

ナノコンポジット化による機能性セラミックスの開発研究 -ZrB₂分散ベータスポジューメン基複合材の作製-

稲垣 順一* , 北岡 諭**

Fabrication of β -Spodumene Based Matrix Composites with ZrB₂ Dispersions

by Jun-ichi INAGAKI and Satoshi KITAOKA

β -Spodumene based matrix composites within 50 vol% of ZrB₂ dispersion were fabricated. Density, resistivity, Young's modulus, Poison's ratio, flexural strength and fracture toughness were evaluated. At 40 vol% of ZrB₂, the resistivity was $3.05 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$. Increasing volume fraction of ZrB₂ dispersion, flexural strength, and fracture toughness and Young's modulus were increased. With thermal residual stress and crack deflection mechanisms, the fracture toughness was estimated. The increase in the fracture toughness was attributed to the both thermal residual stress and clack deflection. At 20 vol% of ZrB₂, the actual measurement was 3.15 MPam^{1/2} and the estimated value was 2.69 MPam^{1/2}.

Key words: composite, registivity, spodumene, ZrB₂

1. はじめに

陶磁器製耐熱食器の一つであるリチア系セラミックスの土鍋は、Hummelら¹⁾の研究が基礎になっている。ペタライト粘土系を焼成してベータスポジューメン固溶体を生成させることにより、熱衝撃抵抗性を向上させている。その熱膨張係数は、600°Cでおよそ $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 程度である。

近年、電力業界では電力需要の平準化等の理由により、オール電化住宅が提唱され、普及が図られているが、その中でガス並あるいはそれ以上の調理能力を持つIHクッキングヒーターが注目されている。IHクッキングヒーターは、誘導加熱の渦電流により導電性の鍋自体を発熱させるもので、導電性のない土鍋では対応できない。そこで、従来の土鍋に金属薄膜を転写あるいは溶射することにより、対応する手段も講じられてきたが、200V、2~3KWの大電力型にはうま

く対応できないでいた。

本研究では土鍋と同様の熱膨張係数を持つベータスポジューメン基に金属導電性のZrB₂を分散させ、誘導加熱で発熱する機能材料の開発をめざして、高導電性、高機械的強度を有する複合材料の開発をおこなった。

2. 実験方法

2. 1 ベータスポジューメンの調整

二酸化珪素、酸化アルミニウムおよび炭酸リチウム(特級試薬)を用い、Li₂O・Al₂O₃・6SiO₂の理論組成になるように調合を行い、白金皿中で1600°C、8時間熔融した後、急冷し、100メッシュ以下に粉砕した。

粉砕したガラスは、ベータスポジューメン結晶化のため1200°C、75時間熱処理²⁾を行い、急冷後、プラスチック製ポットにYSZボール、エチルアルコールを用いて平均粒径が1 μ m以下になるように粉砕した。ベータスポジューメンの真密度は、ガス吸着型のピクノメータで測定した結果、2.40Mg \cdot m³であった。

* 窯業センター・応用技術グループ

** (財)ファイナセラミックスセンター

2. 2 複合材料の作製

複合材料の作製は、ベータスポジウムに対し、容積比で10~50%になるように粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の ZrB_2 を添加し、プラスチック製ポットにYSZボール、エチルアルコールを用いて24時間混合・分散させ、振動流動乾燥後、20メッシュのふるいで造粒を行った。成形は、金型を使用し $50\times 60\times 10\text{mm}$ 、 29.4MPa で一次成形した後、 294MPa 、10分間の条件でCIP成形を行った。

成形体は、カーボンルツボに入れ、カーボンヒータの雰囲気炉を使用し、 0.1MPa のアルゴンガス雰囲気、 1340°C 、1時間の条件で焼成を行い、 ZrB_2 分散ベータスポジウム基複合材を作製した。

焼成体から、 $3\times 4\times 40\text{mm}$ (4×40 面を鏡面研磨)の曲げ試験片、 $3\times 4\times 25\text{mm}$ 、 1.5mm のVノッチを導入した破壊靱性試験片、 $5\times 5\times 30\text{mm}$ の抵抗率測定試験片を作製し、それぞれの試験に供した。曲げ強さおよび破壊靱性の測定は、それぞれ3点曲げ強さ(JIS R1601)、SENB法破壊靱性(ASTM E399)の規格を用いて求めた。ヤング率、ポアソン比の測定には、超音波パルス法(JIS R1602)を用いた。抵抗率は、ガルバナスタットおよびデジタルマルチメータを用い、4端子法で測定を行った。また、破面の組織観察は、SEMで行った。

3. 結果と考察

図1に、 ZrB_2 の容積比と相対密度の関係を示す。相対密度は、 ZrB_2 の増加につれて上昇し、40 vol%で97%になったが、50 vol%では大きく減少した。写真1にそれぞれ、(a)モノリシックベータスポジウム、(b)40 vol% ZrB_2 および(c)50 vol% ZrB_2 のSEM像を示す。写真からも明らかなように、(a)および(c)には、多くの気孔が認められた。

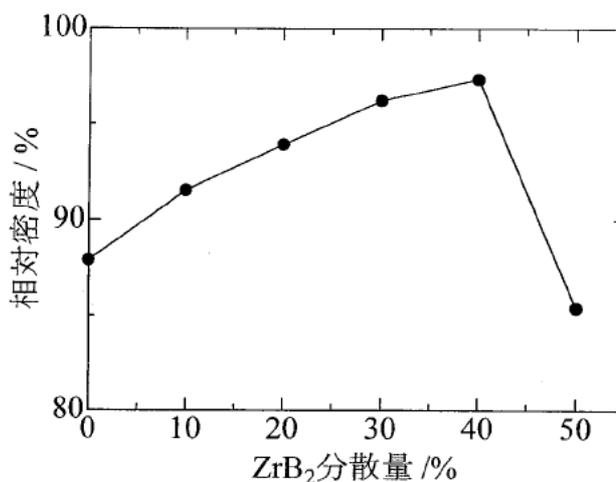


図1 ZrB_2 分散量と相対密度

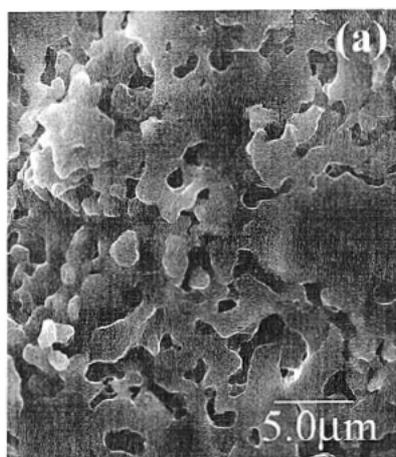


写真1 (a) モノリシックベータスポジウム

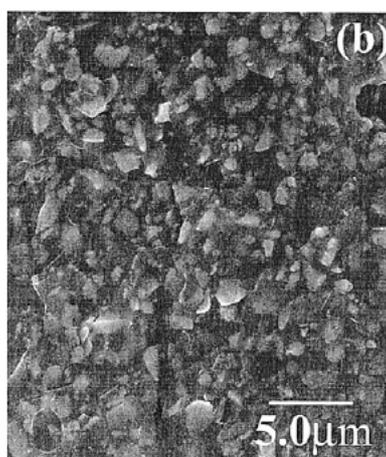


写真1 (b) 40vol% ZrB_2 (fig5b.psd)

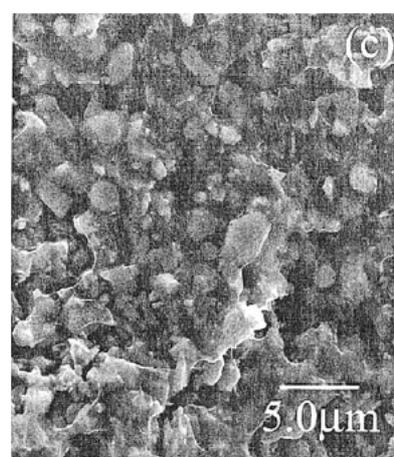


写真1 (c) 50vol% ZrB_2 (fig6s_50.psd)

写真1 (a)モノリシックベータスポジウム

(b)40 vol% ZrB_2

(c)50 vol% ZrB_2

図2に、ベータスポジューメンとZrB₂の熱力学計算結果を示す。この計算結果から、本複合材の焼成温度では、アルゴンガス0.1MPaの条件下でも、ベータスポジューメンおよびZrB₂を各1molずつ反応させた場合、10⁻⁴molのオーダーでZrO₂の生成する可能性が示唆されている。これは、ZrB₂が分解され、生成したホウ素が

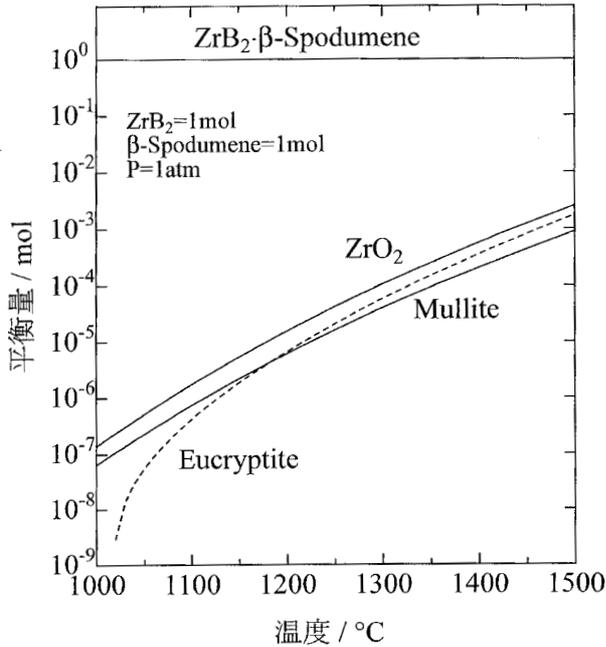


図2 熱力学計算結果

ベータスポジューメンと反応し、ガラス相として析出する可能性があることを意味している。この状態を模式的に表現したものが図3である。

図3に示すように、ZrB₂分散量が10 vol%の場合、ZrB₂同士の接触も少なく、気孔が多く存在する。分散量を40 vol%にすると、ZrB₂の同士の接触が増加するとともに、図2の計算結果でも示したようにZrB₂の分解によるホウ素の絶対量が増加するため、マトリックス相とガラス相が混在した状態になっていると考えられる。その結果、焼結が進み、気孔が減少したものと考えられる。さらに、ZrB₂の分散量を50 vol%に増加させた場合、生成するホウ素の量は増加するが、ベータスポジューメンの量が減少するために、ガラス相の生成が抑制され、逆に気孔が増加に転じたものと考えられる。

抵抗率の測定結果を図4に示す。パーコレーション効果により、導電粒子の容積比が向上するにつれ、抵抗率が指数的に減少し、30 vol%以上添加した場合には、10⁻⁵ · mオーダーになることがわかった。アスペクト比が1に近似される粒子モデルを使った計算結果では、3次元におけるパーコレーション・スレッシュホールド値が約25%³⁾であり、本実験結果ともよく一致している。

ZrB₂の抵抗率が、10⁻⁸ · mのオーダーであることから、気孔の介在および導電粒子同士の接触部分へのガラス相の介在の可能性が示唆された。このような場合、導電効果の実現には、トンネル効果やホッピングによる電子の移動により導電性が確保されている可能性があり、粒界の微構造についても今後検討の必要性があることがわかった。

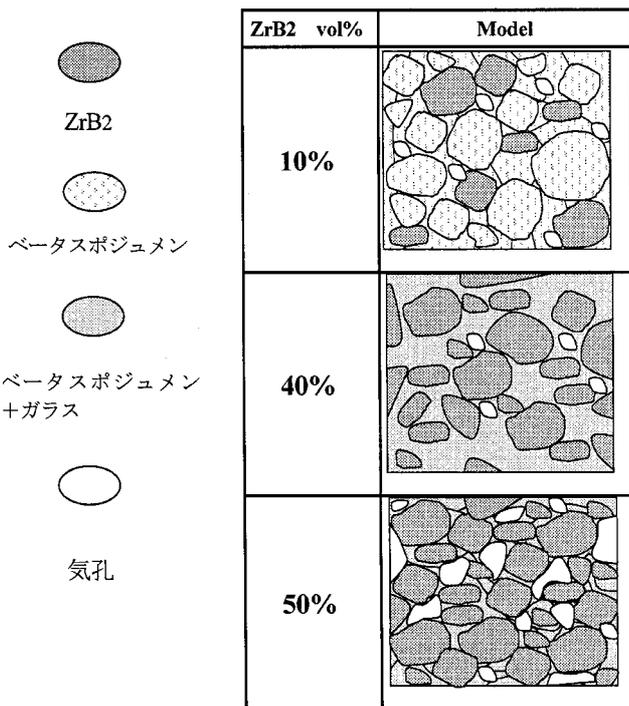


図3 粒子分散模式図

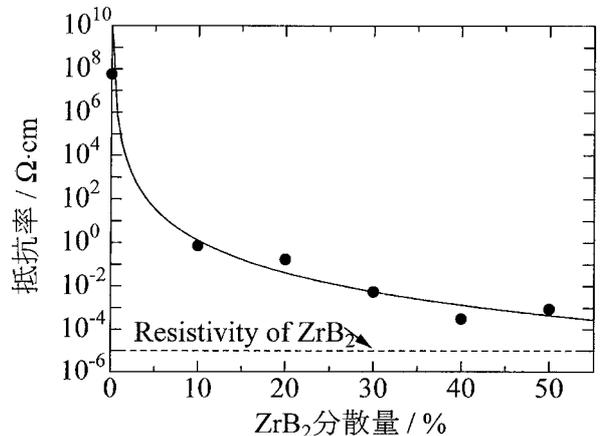


図4 ZrB₂分散量と抵抗率

図5 (a)にヤング率, (b)に3点曲げ強さ, (c)にSENB法による破壊靱性値の測定結果を示す.

ヤング率は, 図1に示した相対密度の増加からわかるように, 気孔の減少にともなって向上することが示されている. 同様に, 3点曲げ強さも, 気孔の減少に伴う破壊起点の減少が強度の向上に大きく貢献していると考えられる.

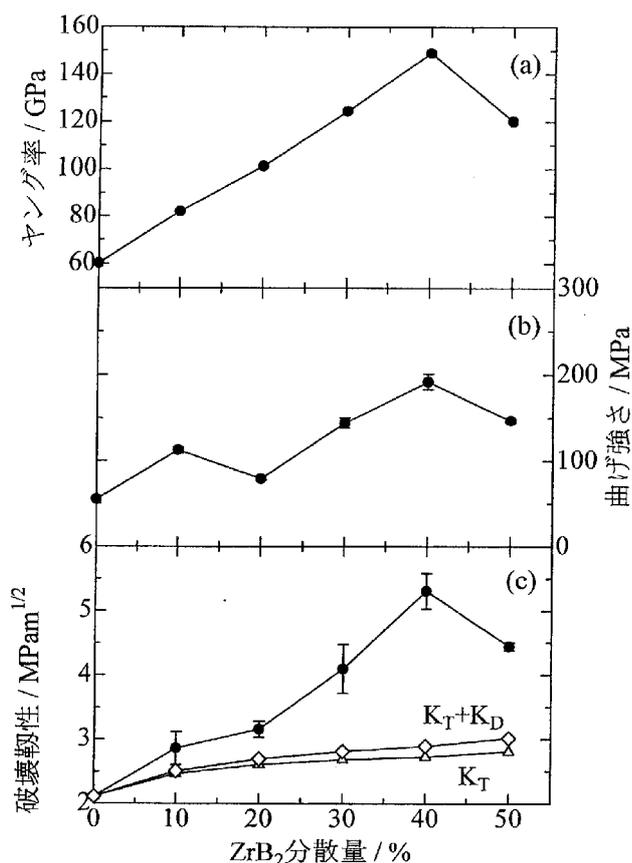


図5 ZrB₂分散量とヤング率, 曲げ強さ, 破壊靱性値

図5 (c)に示すように, 曲げ強さの向上と共に, 破壊靱性値も向上している. 低熱膨張材料であるベータスポジューメンをマトリックスとして, ZrB₂を分散させたため, 熱膨張の差により, 残留応力としてZrB₂分散粒子の界面に引っ張り応力が働き, 破壊靱性値の向上効果が得られたものと考えられる.

写真2に, インデンションを入れ, 発生したクラックの進展する状況を示す. クラックは, ZrB₂粒子(写真上で高輝度)を避けて進展してい

る様子が観察され, クラックの偏向による破壊靱性値向上の効果も寄与していると考えられる.

これらの効果について, Tayaら⁴⁾の方法による熱残留応力(図5(c), K_T)による貢献, Faberら⁵⁾によるクラックの偏向(図5(c), K_D)による貢献を計算した結果を示す. 計算には表1に示す値を利用した. ベータスポジューメンの物性値は実測値, ZrB₂の物性値には文献値⁶⁾を用いた.

残留応力, クラックの偏向による靱性値は, ZrB₂の分散量の増加に従って増加する. また, ZrB₂の分散量が増加するに従って, 計算結果が実測値に比べてかなり低く算出された. 添加量が多い部分で大きなエラーが現れる理由の一つは, ガラス相の存在によると考えられる. また, Tayaらのモデルでは, 分散量が16 vol%という比較的少量の分散粒子について解析され, 分散量が多い場合について検討されておらず, モデル式との整合性についても検討する必要があることがわかった.

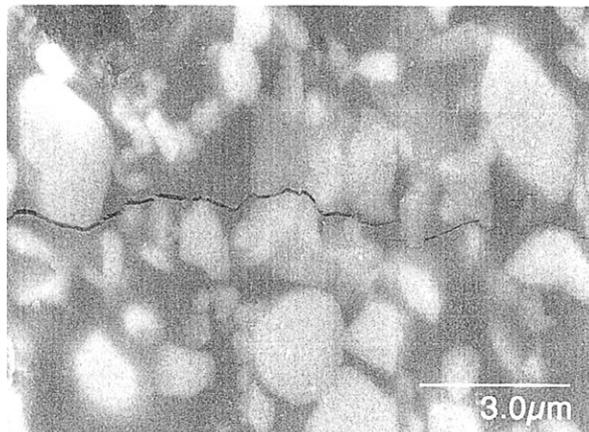


写真2 クラックの偏向 (Clack Deflection.pct)

写真2 クラックの偏向

表1 ベータスポジューメンおよびZrB₂の物性値

物性値	ベータスポジューメン	ZrB ₂
真密度 (g · cm ⁻³)	2.40	6.11
ヤング率 (GPa)	60.2	540
ポアソン比	0.25	0.15
平均粒径 (μm)	1	2
熱膨張係数(X10 ⁻⁶ K ⁻¹)	-0.087	5.9

4. まとめ

本研究で作成したZrB₂分散複合材料は、ZrB₂の分散量を30 vol%程度に調整すると、抵抗率 $10^{-6} \Omega \cdot m$ 程度の抵抗率が得られ、誘導加熱の可能性が示唆された。また、破壊起点の減少による曲げ強さの向上、熱残留応力、クラックの偏向による破壊靱性の向上の効果が得られ、ZrB₂を分散させることにより、強度、靱性の向上効果も得られた。

参考文献

- 1) F. A. Hummel, " Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Materials" , J. Am. Ceram. Soc., 34[8], 235-9(1951).
- 2) W. Ostertag, G.R.Fidcher, and J.P.Williams, " Thermal Expansion of Synthetic β -Spodumene and β -Spodumene-Silica Solid Solutions" , J. Am. Ceram. Soc., 51[11], 651-4(1968).
- 3) E.J.Garboczi, K.A.Snyder, J.F.Douglas, and M.F.Thorpe, " Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids" , Physical Review E, 52[1], 819-28(1995).
- 4) M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi, and H. S. Yoon, " Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual Stress" , J. Am. Ceram. Soc., 73[5], 1382-91(1990).
- 5) K. T. Faber, A. G. Evans and M. D. Drory, " A Statistical Analysis of Crack Deflection as a Toughening Mechanism in Ceramic Materials" ; pp. 77-91 in Fracture Mechanics of Ceramics vol. 6, Measurements, Transformations, and High-Temperature Fracture, Edited by R. C. Bradt, Plenum Press, New York, 1983
- 6) H. Holleck, " Material Selection for Hard Coatings" , J. Vac. Sci. Technol., A4[6], 2661-9(1986).