

チタン酸バリウム／安定化ジルコニア複合セラミックスの 分極処理による機械強度変化

Change in Mechanical Strength of Barium Titanate/Stabilized Zirconia Ceramic Composite on Polarization Treatment

瀬 尾 哲 史・岸 本 昭

Satoshi SEO and Akira KISHIMOTO

1. 緒 言

今日の現代社会では環境問題に対する関心が高まっており、工業の世界も例外ではない。環境対策として、なるべく廃棄された製品を回収して分別、分解し、リサイクルすることが求められている。セラミックスは高温、腐食性、摩耗性のような過酷な条件下で用いることができるという長所を持つ材料であるが、しかし一方で、その長所がセラミックスの分別リサイクルを困難にしているとも言える。このことは、環境問題が重要視されている現代社会では大きな欠点である。

セラミックスを再利用するためには強度を低下させ破壊を容易にする必要があるが、例えばジルコニアセラミックスに関しては、以下のようなリサイクル法が提案されている。ジルコニアは200～500°Cにおいて、単斜晶に相転移することによる体積変化が原因で強度が著しく劣化するという^{1), 2)}、このような熱処理に伴う強度劣化特性を利用しようというものである。他に強度が変化する例としては、PZTに分極処理を施した場合の、圧縮強度や引っ張り強度の変化が報告されている^{3), 4)}。これらの強度変化は内部応力の発生に起因すると考えられるが、前者はジルコニアの場合に限られ、後者のような強誘電体単体では構造材料として強度が低すぎる、という問題点がある。

また、セラミックス材料は時として、他の材料を分散させることにより強化を図ることがある⁵⁾。熱膨張率の異なる材料を複合することにより生じると考えられる内部応力は、クラックの偏向のような非線形的な効果を生み出すこともある。しかしこの場合は、マトリックス-分散材の熱膨張率の差によって強度が決定するため、強度の制御はできない。

本研究では、必要な時には材料を強化し、その強化材が不要となった時には容易に廃棄することが出来る強度制御

*東京大学生産技術研究所 第4部

可能な材料を目指しているが、その方法の一つとして、外部からの何らかの因子によって内部応力を制御する方法を提案している。例えば、圧電性セラミックスを非圧電性のマトリックスに分散させた系において、外部から電界を印加した場合、圧電性分散粒子はひずむ一方でマトリックスはひずまないために、内部応力を電界により制御できる可能性がある。今回は絶縁体(8 mol % Ytria Stabilized Zirconia, 8 YSZ)をマトリックスとして強誘電体(BaTiO₃)を分散させた系を用い、分極処理を施すことによって生じる残留分極が機械強度に及ぼす影響について報告する。

2. 実験方法

出発原料として、8 YSZ粉末(トソー製)およびBaTiO₃粉末(セントラル硝子製)を用いた。マトリックスである8 YSZ粉末に、BaTiO₃粉末を所定のモル比になるように添加し、遊星型ボールミルを用いてエタノール中にて2時間湿式混合を行い、700°Cで1時間仮焼して混合粉末を得た。得られた混合粉末を乳鉢で粉碎して目開き75 μmのふるいにかけて後、一軸加圧(100 MPa)、静水加圧(140 MPa)にて成形し、1400°Cで4時間焼成(昇温速度460 °C/h)して焼結体を得た。焼結体のキャラクタリゼーションは、XRDを用いた。

強度を評価する試料については、焼結体を幅2.5 mm、厚さ0.5 mmに切り出して、3点曲げ試験を行った。分極処理後に3点曲げ試験を行う試料に対しては、3点曲げ試験を行う時の上下の面に銀電極を蒸着し、80°Cのシリコンオイル中で分極処理を行った(図1 a)。これらの分極処理を行った試料、行わなかった試料に関して、曲げ強度を比較することにより分極処理による強度変化を評価した。また、分極方向のクラック及びそれと垂直方向のクラックについて、その進展挙動の違いを観察するために、分極処理後にピッカース圧子を圧入してクラックを発生させる実験を行った(図1 b)。クラック長さの観察は光学顕微鏡、

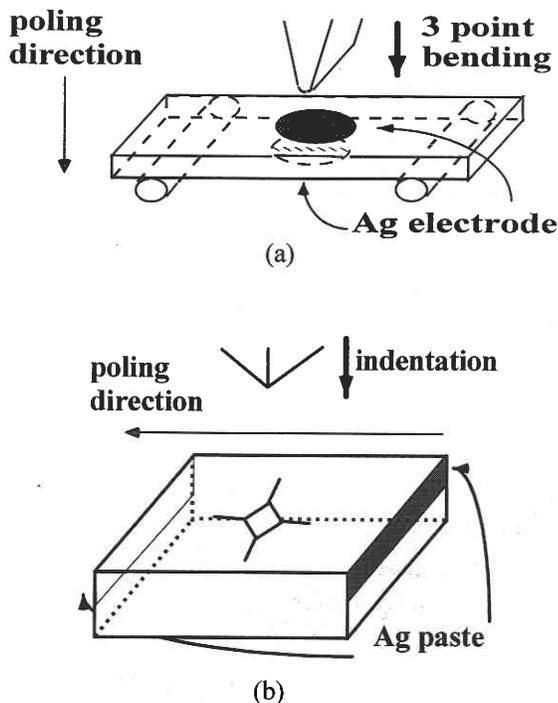


Fig. 1 Schematic view of sample setup; (a) bending test after poling and (b) Vickers' indentation after poling.

クラックの進展挙動の観察はSEMを用いて行った。

3. 結果および考察

得られた焼結体の密度は約95%程度で、XRDの回折パターンからジルコニアとチタン酸バリウムの2相からなる複合体であることがわかった。また、この複合体のD-Eヒステリシスを測定すると強誘電性が現れるという報告もなされている⁶⁾。このことから、電界を印加した場合には、チタン酸バリウムの強誘電性が反映されているものと考えられる。したがって、電界の印加によりチタン酸バリウムがひずみ、内部応力が発生する可能性は十分に考えられる。

そこでまず、チタン酸バリウムをそれぞれ5 mol %, 10 mol %分散した試料について、分極時間を変えた場合の曲げ強度変化を測定した。結果を箱ひげ図にて図2に示す。エラーバーは「(エラーバー) = (平均強度) ± 1.96 × (標準誤差)」で平均強度の95%信頼区間を表し、箱は「(箱の上下) = (平均強度) ± 1.00 × (標準誤差)」で約70%の信頼区間である。数分の短時間の分極処理を行った試料に関しては、分極処理を行わなかったものに比べて急激に平均強度が上昇し、さらに分極時間を長くしてもそれ以上の強度の上昇はあまり観察されなかった。また、分極時間が長くなるにつれてエラーバーの底が上昇してい

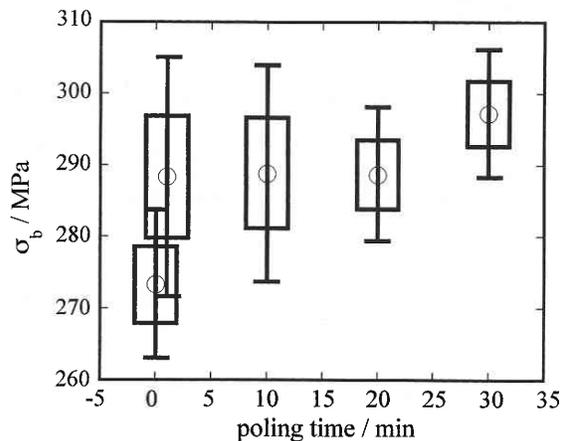


Fig. 2 Poling-time dependence of bending strength in BaTiO₃/8YSZ. The applied electric field is 80 kV/cm.

き、強度のばらつきも小さくなっていく傾向が見られる。0分と30分に分極を比較すると、エラーバーの重なりがなくなるため、完全に有意な差が生じていることもわかる。分極処理によってドメイン自体は短時間で電界方向に配向すると考えられるので、短時間での強度の急激な上昇に関しては、チタン酸バリウムに対する分極処理が影響を及ぼしていると考えられる。チタン酸バリウムは分極方向に関して伸びるのに対し、ジルコニアはひずまないため、分極方向に関しては内部圧縮応力が生じるはずである。この内部応力により材料強度が変化したものと考えられる。しかし、強度のばらつきが分極時間を長くするにつれて小さくなる傾向はこれだけでは説明できない。微細構造的な変化が数十分の分極により起きている可能性もあるが、強度変化率がより大きく出てくる系で観察しなければ、それを突き詰めるのは難しいと思われる。

次に5 mol %のチタン酸バリウムを分散した試料について、曲げ強度変化率の電界強度に対する依存性を調べた。結果は図3のようになる。40~60 kV/cm 辺りで強度変化率は一定となり、それ以上電界強度を上げて強度は変化しないことが判明した。強誘電体に対して分極処理を行い、その後電界を取り去った時には、最終的に残留分極の値しかひずまない⁷⁾。したがって図3の結果は、分極による強度は残留ひずみが影響していることを示唆している。

ここで、上で述べたような強度変化の原因が、電界印加によってチタン酸バリウムがひずみ、内部応力が生じることであるならば、そのひずみを取り去れば強度は元に戻ると考えられる。チタン酸バリウムを分極処理後に強誘電相から常誘電相に相転移させれば、自発分極は消失し、再び強誘電相に戻っても自発分極はランダムに配向して、残留分極は存在しなくなる。これはすなわち残留ひずみの消失

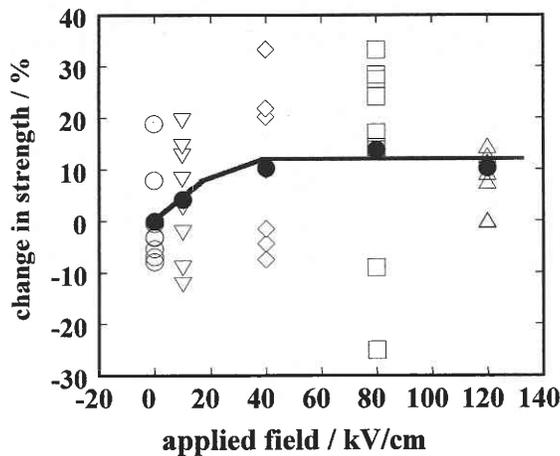


Fig. 3 Dependence of applied electric field in 5 mol% BaTiO₃/8 YSZ.

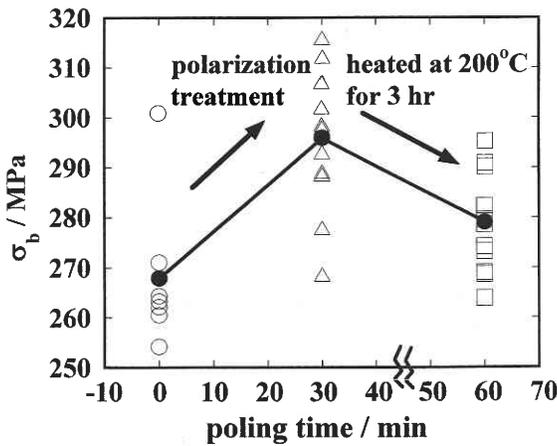


Fig. 4 Change in the strength of 5 mol% BaTiO₃/8 YSZ on polarization treatment and heat-treatment after poling.

を意味する。そこで、図3の結果から考えられるように強化に残留ひずみが効いているならば、強化した試料のチタン酸バリウムを一度常誘電相に相転移させれば強度は元に戻る可能性が考えられるので、次のような実験を行った。チタン酸バリウムが強誘電相から常誘電相へ相転移する相転移温度 T_c は約 120°C なので、分極処理によって強化した試料を 200°C に加熱して自発分極を取り除き、それを再び室温まで戻した試料を作製した。この試料と強化した試料とを比較した結果を、図4に示す。強化された材料は、チタン酸バリウムの T_c 以上に加熱することにより元の強度に戻ろうとする傾向が見られた。このことは、残留分極による残留歪みが強化原因であることを十分に示唆する結果である。ただし、完全に元に戻るかどうかは今回の実験では判断が困難であり、実際、図4では完全には戻って

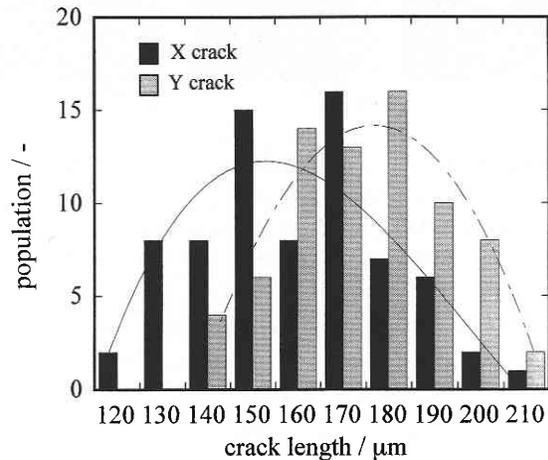
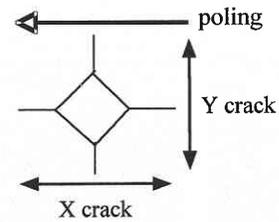


Fig. 5 Distribution of crack length in the parallel and perpendicular direction to poling.

ない。図2においても 10 ~ 30 分の間にわずかな強度上昇が見られているので、分極の配向によるひずみ以外の強度変化要因も考えられるが、その度合いは小さい。

以上の結果から、チタン酸バリウムの残留分極による内部圧縮応力が強化原因であることが示唆されたが、次にこの内部応力がクラックに対してどのような影響を及ぼすのかを調べた。まず図1bに示すように、分極処理を行ったあとピッカーズ圧子をうちこみ、分極方向およびそれと垂直方向に生じたクラックの長さの異方性について観察した。チタン酸バリウム単体については、分極によるクラック長さの異方性が生じるという報告がなされている^{8),9)}。しかし本系においては、強度変化率がせいぜい 10 数パーセントであることが原因と思われるが、大きな異方性は見られなかった。ただ図5のように、試験数を多くして (~80 samples) クラック長さの分布を取ると、分極方向のクラックがやや短くなる方向に分布の山が動いている。そこで、これらのクラックの進展挙動を SEM により観察することにした。

分極処理を行わなかった試料のクラック (A)、分極方向のクラック (B)、分極と垂直方向のクラック (C) の SEM 像を図6に示す。共通点としては、すべての場合において主にマトリックスの粒内を破壊していることである。しかし、分極方向に走るクラック (図6B) の場合に

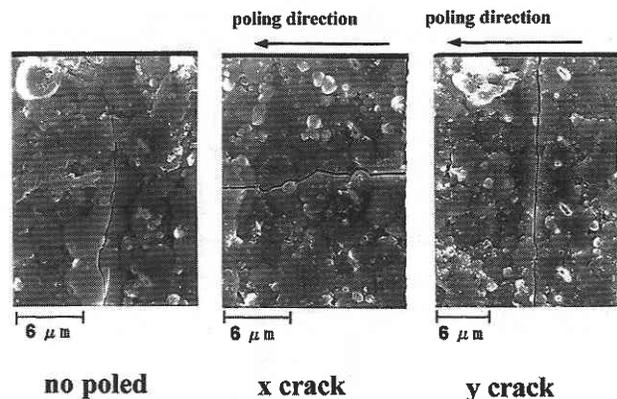


Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation in 10 mol% BaTiO₃/8YSZ; (a) no poled, (b) the parallel direction to poling and (c) the perpendicular direction to poling.

においては、他の二つとの相違点が見られる。それは、マトリックスよりも強度が低いチタン酸バリウム粒子の周囲で、クラックが迂回する現象である。それに対して他の2つのSEM写真では、クラックがチタン酸バリウムの粒内も進展している。分極方向のクラックで必ずクラックの迂回が見られるわけではないが、逆に図6Aや図6Cではクラックの迂回は全く見られない。したがってこの結果は、マトリクス-分散剤界面で分極方向に生じる内部圧縮応力を、示唆する結果と言える。このチタン酸バリウム周辺における分極方向のクラックの迂回が、図2や図3で見られる強化の要因であると考えられる。

4. 結 論

ジルコニアにチタン酸バリウムを分散させた系において、分極方向に関しては強度の上昇が見られた。また、分極処理により強化した試料は、チタン酸バリウムの残留分極を取り除くことにより、強度が再び元の値に戻る結果が得られた。これらの結果は、分極処理によってチタン酸バリウムがひずみ、分極方向に関してチタン酸バリウムがジルコニアを圧縮する形になるために、その内部応力により

強化されることを示唆している。また、本系においては残留ひずみを制御することが可能なので、強度制御が可能であることも示している。

さらに分極処理によるクラック進展の違いを観察したところ、分極方向に対してはチタン酸バリウム周辺においてクラックの迂回がいくつか観察された。分極方向に関しては強化されることから、分極によって生じた内部圧縮応力の影響でクラックが迂回し、その分曲げ強度が上昇したと考えられる。

(11年12月20日受理)

References

- 1) Tsukama, K. & Shimada, M., Thermal Stability of Y₂O₃-Partially Stabilized Zirconia (Y-PSZ) and Y-PSZ/Al₂O₃ Composites. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, 4, 857-861.
- 2) Sato, T., Ohtaki, S. & Shimada, M., Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air. *J. Mater. Sci.*, 1985, 20, 1466-1470.
- 3) Tanimoto, T., Okazaki, K. & Yamamoto, K., Tensile Stress-Strain Behavior of Piezoelectric Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, 32, 4233-4236.
- 4) Lim, J.-H., Cho, S.-H., Saiki, A. & Mizutani, N., Effects of Applied Electrical Field on Piezoelectric Property and Compressive Strength of PZT. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1997, 105, 214-217.
- 5) Navro, L. M., Recio, P., Jurado, J. R. & Duran, P., Preparation and Properties Evaluation of Zirconia-Based/Al₂O₃ Composites as Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cell Systems. *J. Mater. Sci.*, 1995, 30, 1949-1960.
- 6) Kishimoto, A., Ishida, H. & Nakamura Y., Design and Fabrication of a Strength Controllable Ceramic Composite. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1998, 106, 537-538.
- 7) Okazaki, K., *Ceramic Engineering for Dielectrics*, 4th ed., Gakkensya, Tokyo, 1992, 22-24. [in Japanese]
- 8) Yamamoto, T., Igarashi, H. & Okazaki, K., Internal Stress Anisotropies Induced by Electric Field in Lanthanum Modified PbTiO₃ Ceramics. *Ferroelectrics*, 1983, 50, 273-278.
- 9) Okazaki, K., Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, 63, 1150-1157.