論文・Paper

希土類酸化物安定化 ZrO_2 の耐熱衝撃性

渡辺 宏・近崎 充夫

((株)日立製作所 日立研究所)

希土類元素である La, Nd, Ce, Sm, Gd, Dy, Er 及び Yb の酸化物で安定化した ZrO_2 の耐熱衝撃性について検討した。焼結により作製した円板試料を 1100°C に急熱後、室温まで約 $500^\circ\text{C}/\text{min}$ で急冷するサイクルを繰り返すことにより熱衝撃試験を行った。

試験した希土類酸化物安定化 ZrO_2 のうちでは、 Yb_2O_3 安定化 ZrO_2 のみが良好な耐熱衝撃性を示す。特に、立方晶 ZrO_2 からなる ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 では、ジェットエンジン部材のしゃ熱コーティング材として用いられている ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 よりも優れた耐熱衝撃性を示す。 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 の耐熱衝撃性が優れるのは、立方晶 ZrO_2 粒の大きさが、 ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 に比較して小さいためと考えられる。また、 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 に 2 wt% 程度の Al_2O_3 を添加すると耐熱衝撃性が更に向上する。熱衝撃試験においてクラックは主に、マルテンサイト変態する単斜晶 ZrO_2 から発生すると考えられる。 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 では単斜晶 ZrO_2 粒同士が結合して大きな集合体になっているのに対して、 Al_2O_3 添加材では球状の単斜晶 ZrO_2 粒が比較的孤立して存在しており、そのためクラックが発生、進展しにくく耐熱衝撃性が向上するものと考えられる。

(1985 年 3 月 29 日受付)

Thermal Shock Resistance of ZrO_2 Ceramics Stabilized by Rare Earth Oxides

Hiroshi WATANABE and Mitsuo CHIGASAKI

(Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)
(3-1-1, Saiwai-cho, Hitachi-shi 317)

The thermal shock resistance of ZrO_2 stabilized by oxides of rare earth element (La, Nd, Ce, Sm, Gd, Dy, Er, and Yb) has been investigated by subjecting disk-shaped specimens to a heat cycle of $1100^\circ\text{C}/\text{room temperature}$ at a maximum cooling rate of about $500^\circ\text{C}/\text{min}$. Among these ZrO_2 ceramics, only ZrO_2 - Yb_2O_3 system shows improved thermal shock resistance. Especially ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 consisting of monoclinic and cubic phases exhibits thermal shock resistance superior to that of ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 commonly used in the thermal barrier coating for jet engine components. An increase in thermal shock resistance of ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 is considered to have resulted from their smaller cubic phases compared with those of ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 . Furthermore, the addition of 2 wt% Al_2O_3 to the ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 leads to a remarkable thermal shock resistance enhancement. The thermal shock resistance of ZrO_2 ceramics is associated with the volume change during the martensitic transformation of monoclinic $\rightarrow$ tetragonal phase. The improved thermal shock resistance of ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 seems to be attributable to its morphology of small and isolated monoclinic grains in the matrix. On the other hand, ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 with large agglomerated monoclinic grains is assumed to accelerate the initiation and propagation of cracks in the monoclinic grains during the martensitic transformation and consequently results in poor thermal shock resistance.

[Received March 29, 1985]

Key-words: Thermal shock resistance, The martensitic transformation, ZrO_2 stabilized by oxides of rare earth element, Yb_2O_3 -stabilized ZrO_2 , the addition of Al_2O_3 , monoclinic ZrO_2 , Cubic ZrO_2 , Tetragonal ZrO_2

1. 緒 言

ガスタービン入口ガス温度の上昇に伴い、ブレード、

ノズルなどの高温部材表面に、熱伝導率が小さく、高温安定性の高いセラミックスをプラズマ溶射等によりコー

ティングして、メタル表面温度を下げる、いわゆるしゃ熱コーティングが注目されている^{1),2)}。コーティング用セラミックスとしては ZrO_2 が最も有力といわれている³⁾が、純 ZrO_2 では加熱、冷却の際に単斜晶（低温相）⇄正方晶（高温相）のマルテンサイト変態があり、それに伴って急激でかつ大きな寸法変化が生ずるために耐熱衝撃性が劣る⁴⁾。そこで ZrO_2 に Y_2O_3 などの安定化剤を添加して、単斜晶 ZrO_2 と立方晶 ZrO_2 の2相混合組織あるいは立方晶 ZrO_2 単相組織として、変態に伴う寸法変化を緩和させた安定化 ZrO_2 として使用するのが普通である⁵⁾。 ZrO_2 の耐熱衝撃性は安定化剤の添加により改善できるが、 SiC , Si_3N_4 などに比較すればなお劣り⁶⁾、しゃ熱コーティング材として用いるには、更に耐熱衝撃性を向上させることが好ましい。

安定化 ZrO_2 は古くから酸素センサーとしての用途が多く、イオン伝導性に研究の主眼が置かれ^{7),8)}、耐熱衝撃性は二次的に考えられることが多かった。安定化 ZrO_2 を構造用セラミックスとして利用しようとする試みはむしろ最近始まったものであり、強度的な面からの研究は少ない。なお、常温における破壊靱性値が $10 \sim 15 \text{ MNm}^{-3/2}$ と著しく高い、いわゆる高靱性 ZrO_2 が最近注目されている^{9),10)}。しかし高靱性 ZrO_2 は、準安定な正方晶を主体としているために組織的に不安定と考えられ、例えば 300°C , 500 h 程度の加熱により強度及び靱性が低下したという報告もある¹¹⁾。

安定化 ZrO_2 の耐熱衝撃性を向上させるためには、(i) 安定化剤の種類及び添加量を選択する。(ii) 安定化 ZrO_2 に対して更に他のセラミックスを添加するなどの方法が考えられる。

前報¹²⁾では、代表的な安定化 ZrO_2 である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 を取り上げ、 Y_2O_3 添加量と耐熱衝撃性との関係について検討し、 ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 の耐熱衝撃性が優れること、及び ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 に更に Al_2O_3 を添加することにより耐熱衝撃性を向上できることなどを明らかにした。なお、希土類元素の酸化物は安定化剤としての働きがあることが知られているが、希土類酸化物安定化 ZrO_2 の耐熱衝撃性については、まだ十分検討されていない。そこで、本報告では、安定化剤として8種の希土類元素の酸化物を取り上げ、まず希土類酸化物の添加量と耐熱衝撃性との関係について検討し、良好な耐熱衝撃性を示した Yb_2O_3 安定化 ZrO_2 について Yb_2O_3 の最適添加量を明らかにした後、更に Al_2O_3 を添加して耐熱衝撃性の改善を試みた。

2. 実 験

表1に用いた試料の化学組成を示す。なお、 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 については、更に0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%及び4 wt%の Al_2O_3 を添加した試料も作製した。ジル

Table 1. Chemical composition of the ZrO_2 ceramics used (wt%).

	rare earth oxide(wt%) added
ZrO_2 - La_2O_3	12, 21, 29
ZrO_2 - CeO_2	10, 20, 32
ZrO_2 - Nd_2O_3	11, 21, 29
ZrO_2 - Sm_2O_3	9, 18, 25
ZrO_2 - Gd_2O_3	4, 13, 22
ZrO_2 - Dy_2O_3	6, 11, 15
ZrO_2 - Er_2O_3	8, 15, 21
ZrO_2 - Yb_2O_3	4, 6, 8, 10, 12, 15, 21

カー社製 ZrO_2 （粒径約 $0.1 \mu\text{m}$ 、純度98%）、高純度化学製の8種の希土類酸化物（いずれも粒径約 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、純度99.9%）及び采沢化学研究所製 Al_2O_3 （粒径約 $0.3 \mu\text{m}$ 、純度99.99%）の原料粉末を所定量配合し、仮焼（ 1200°C , 2 h）、粉碎、造粒、成形の後に 1500°C の大気中で10 hの無加圧焼結を行い試料を作製した。造粒は3%のパラフィンを加えて行い、また成形圧力は 750 kg/cm^2 とした。作製した焼結体試料について熱衝撃試験、熱膨張測定、破壊靱性値（ K_{IC} ）測定、硬さ（ H_V ）測定、X線回折、組織観察等を行った。

熱衝撃試験は、 $15\phi \times 3 \text{ mm}$ 試料を 1100°C に保持した電気炉中に入れ急熱し、30 min保持後、室温まで衝風冷却するサイクルを10回繰り返した。最大冷却速度は約 580°C/min である。熱膨張の測定は $20 \times 3 \times 3 \text{ mm}$ の試料を用い、室温から約 1200°C まで 20°C/min で昇温し、 10°C/min で室温まで降温して行った。

破壊靱性値（ K_{IC} ）及び硬さ（ H_V ）の測定は、ピッカース硬度計を用い室温で行った。圧痕の大きさから（1）式により硬さを求め、また圧痕先端より発生するき裂長さから、（2）式により破壊靱性値を求めた¹³⁾。

$$\text{硬さ } (H_V) = 0.47 P/a^2 \quad (1)$$

$$\text{破壊靱性値 } (K_{IC}) = 0.073 P/c^{3/2} \quad (2)$$

ここで、

P : 押し込み荷重（今の場合 20 kgf とした）

a : ピッカース圧痕の対角線長さの $1/2$

c : 圧痕中心からのき裂長さ

X線回折は、 $CuK\alpha$ 線を用い加速電圧 35 kV 、フィラメント電流 30 mA 、発散スリット 1° 、分散スリット 1° 、受光スリット 0.3 mm 、走査速度 $2^\circ/\text{min}$ の条件で行った。立方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 の回折線強度から（3）式により単斜晶 ZrO_2 の存在割合（ R_M ）を求めた¹⁴⁾。

単斜晶 ZrO_2 の存在割合 R_M (wt%)

$$= \frac{I(11\bar{1})_m + I(111)_m}{I(11\bar{1})_m + I(111)_m + I(111)_c} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $I(111)_c$: 立方晶 ZrO_2 の(111)回折強度
 $I(111)_m, I(11\bar{1})_m$: 単斜晶 ZrO_2 の(111)及び $(11\bar{1})$ 回折強度

組織観察は透過型電子顕微鏡を用いて加速電圧 200 kV で行った。透過型電子顕微鏡観察用の薄膜試料は研磨後、イオンシニングを行い作製した。

3. 結果及び考察

3.1 希土類酸化物安定化 ZrO_2 の耐熱衝撃性

本節では、希土類元素である La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, 及び Yb の酸化物で安定化した 24 種の安定化 ZrO_2 について、その耐熱衝撃性を検討した。

表 2, 3 に 1500°C, 10 h 焼結により作製した希土類酸化物安定化 ZrO_2 焼結体の熱衝撃試験結果、破壊靱性値、硬さ^{*1)}、(3) 式により求めた単斜晶 ZrO_2 の存在割合、密度及び気孔率^{*2)}をまとめた。熱衝撃試験では 1100°C から室温の急熱急冷サイクルを 10 回繰り返し、表 2, 3 には試験した試料数を分母に、熱衝撃試験後も健全であった試料数を分子に示した。なお、表 2 には、耐熱衝撃性が良好と言われ、しゃ熱コーティング材として用いられている¹⁵⁾ ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 の結果も比較のために示した。La₂O₃ 安定化 ZrO_2 及び Nd₂O₃ 安定化 ZrO_2 では、焼結後の段階で既に割れが発生しており、熱衝撃試験を実施しなかったので表 2, 3 から除外してある。

CeO₂ 安定化 ZrO_2 では、 ZrO_2 -10 wt% CeO₂ が単斜晶 ZrO_2 単相、 ZrO_2 -20 wt% CeO₂ 及び ZrO_2 -32 wt% CeO₂ が立方晶 ZrO_2 単相組織となる。単斜晶 ZrO_2 単相の ZrO_2 -10 wt% CeO₂ では焼結が不十分で、気孔率が 12 wt% 程度と高く、硬さ測定時にピッカース圧子の圧力で破損し、耐熱衝撃性も劣る。 ZrO_2 -32 wt% CeO₂ の耐熱衝撃性が劣るのは破壊靱性値が 2.2 MNm^{-3/2} と著しく低いためと考えられる。 ZrO_2 -20 wt% CeO₂ では、破壊靱性値が約 6 MNm^{-3/2} と ZrO_2 -32 wt% CeO₂ に比較して高い値となり、試験した 5 個の試料のうち、熱衝撃試験後には 1 個の試料が健全であった。Sm₂O₃ 安定化 ZrO_2 では、いずれの組成においても著しくもなく、硬さ測定時にピッカース圧子の圧力で破損し耐熱衝撃性も劣る。立方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 の 2 相混合組織となる ZrO_2 -4, 13 wt% Gd₂O₃ 及び ZrO_2 -6, 11 wt% Dy₂O₃ では、焼結後の段階で既に割れが発生した。また立方晶

Table 2. Thermal shock test result and properties of ZrO_2 ceramics stabilized by rare earth oxides sintered at 1500°C for 10 h.

	thermal shock test result*	Kc (MNm ^{3/2})	Hv (GPa)	R _m ** (wt%)	density (g/cm ³)	porosity (%)
7%Y ₂ O ₃	2/8	6.8	8.6	29	5.4	8.8
10%CeO ₂	0/3	—	—	100	5.3	11.7
20%CeO ₂	1/5	6.1	7.2	0	6.0	7.7
32%CeO ₂	0/3	2.2	7.5	0	6.1	9.5
18%Sm ₂ O ₃	0/8	—	—	24	5.7	7.3
25%Sm ₂ O ₃	0/2	—	—	0	6.1	4.2
22%Gd ₂ O ₃	0/3	1.5	10.6	0	6.0	5.8
15%Dy ₂ O ₃	0/2	4.0	10.8	0	5.9	5.9

*Ratio of No. of non-cracked samples to No. of tested samples.

Test condition: 1100°C ⇌ R.T., 10 cycles.

**The content of monoclinic ZrO_2 phase.

Table 3. Thermal shock test result and properties of ZrO_2 ceramics stabilized by rare earth oxides sintered at 1500°C for 10 h.

	thermal shock test result*	Kc (MNm ^{3/2})	Hv (GPa)	R _m ** (wt%)	density (g/cm ³)	porosity (%)
8%Er ₂ O ₃	0/2	6.1	8.3	58	5.5	7.9
15%Er ₂ O ₃	0/2	6.1	9.6	15	5.8	6.3
21%Er ₂ O ₃	0/2	1.7	9.1	0	5.8	9.1
8%Yb ₂ O ₃	11/16	5.3	8.5	45	5.7	5.0
15%Yb ₂ O ₃	1/2	3.9	9.3	10	5.9	6.0
21%Yb ₂ O ₃	0/2	2.1	10.1	0	5.8	9.4

*Ratio of No. of non-cracked samples to No. of tested samples.

Test condition: 1100°C ⇌ R.T., 10 cycles.

**The content of monoclinic ZrO_2 phase.

ZrO_2 単相組織となる ZrO_2 -22 wt% Gd₂O₃ 及び ZrO_2 -15 wt% Dy₂O₃ では、破壊靱性値が低く耐熱衝撃性は劣る。

表 3 に示した Er₂O₃ 安定化 ZrO_2 では、 ZrO_2 -8 wt% Er₂O₃ 及び ZrO_2 -15 wt% Er₂O₃ が立方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 の混合組織、また ZrO_2 -21 wt% Er₂O₃ が立方晶 ZrO_2 単相組織となる。2 相混合組織の ZrO_2 -8 wt% Er₂O₃ 及び ZrO_2 -15 wt% Er₂O₃ では破壊靱性値が約 6 MNm^{-3/2}、硬さが 8~10 GPa と、 ZrO_2 -7 wt% Y₂O₃ と同程度のかなり高い値を有する。しかし耐熱衝撃性は劣り、熱衝撃試験ですべての試料に割れが発生した。なお立方晶 ZrO_2 単相の ZrO_2 -21 wt% Er₂O₃ では、破壊靱性値が 1.7 MNm^{-3/2} と著しく低く、そのため耐熱衝撃性は劣る。

Yb₂O₃ 安定化 ZrO_2 では、 ZrO_2 -8 wt% Yb₂O₃ 及び ZrO_2 -15 wt% Yb₂O₃ が立方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 の混合組織、また ZrO_2 -21 wt% Yb₂O₃ が立方晶 ZrO_2 単相組織となる。2 相混合組織の ZrO_2 -8 wt% Yb₂O₃ 及び ZrO_2 -15 wt% Yb₂O₃ の耐熱衝撃性は良好で、 ZrO_2 -8 wt% Yb₂O₃ では 16 個のうち 11 個が健全であり、 ZrO_2 -15 wt% Yb₂O₃ では 2 個のうち 1 個が健全である。 ZrO_2 -7 wt% Y₂O₃ では 8 個のうち 2 個が健全であるのに比較して、 ZrO_2 -8 wt% Yb₂O₃ の耐熱衝撃性が優れていることが知られる。 ZrO_2 -8 wt% Yb₂O₃ 及び ZrO_2 -15 wt%

*1) CaO 安定化 ZrO_2 において、曲げ強さと硬さとの間に相関関係があることが報告されており⁶⁾、希土類酸化物安定化 ZrO_2 においても、硬さを測定することにより、ある程度曲げ強さのめやすにできると考えられる。

*2) 密度は熱衝撃試験用に 15 φ×3 mm t の形状に焼結した試料を十分乾燥した後、重量、直径及び厚さを測定して求めた。気孔率は、X 線回折結果から得た格子定数と Zr, O, 及び希土類元素の原子量から理論密度を計算し、実測した密度との差から求めた。ただし単斜晶と立方晶の 2 相混合組織の場合には、単斜晶中に固溶する安定化剤は微量と考えて、安定化剤はすべて立方晶 ZrO_2 中に固溶すると仮定してそれぞれの相の理論密度を概算した。また 2 相の混合割合は、(3) 式より得られた R_m の値を用いた。

Yb_2O_3 の破壊靱性値は約 $4\sim5 \text{ MNm}^{-3/2}$ と $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ の $6.8 \text{ MNm}^{-3/2}$ に比較してやや低く、また硬さは $8.5\sim9.3 \text{ GPa}$ と $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ と同程度の値となる。 $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ の耐熱衝撃性が特に良好な原因は、破壊靱性値や硬さとは直接には関係ないようである。なお、立方晶 ZrO_2 単相の $\text{ZrO}_2\text{-}21 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ では破壊靱性値が $2.1 \text{ MNm}^{-3/2}$ と著しく低く耐熱衝撃性は劣る。耐熱衝撃性には、破壊靱性値、硬さなどのほかに熱膨張係数、相変態に伴う寸法変化等が影響すると考えられる。そこで次に熱膨張を測定した。

図 1 に $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ の熱膨張測定結果の例を示す。約 700°C 以上における直線部の傾きから求めた熱膨張係数は、いずれも約 $9\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と大差はない。一方、単斜晶 ZrO_2 ⇌ 正方晶 ZrO_2 のマルテンサイト変態に伴う収縮 (往) 及び膨張 (復) は、 $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ の方がむしろ大きく、 $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ で耐熱衝撃性が特に優れている原因は、熱膨張からは説明できないようである。

Fig. 1. Linear thermal expansion curves of the $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ sintered for 10 h at 1500°C .

Specimen size: $20\times 3\times 3 \text{ mm}$, Heating speed: $20^\circ\text{C}/\text{min}$, Cooling speed: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

図 2 に $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ の透過型電子顕微鏡観察結果の例を示す。多数の双晶が存在する相が単斜晶 ZrO_2 であり、双晶の認められない相が立方晶 ZrO_2 と考えられる¹⁶⁾。(3) 式より求めた単斜晶 ZrO_2 の割合は、 $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ で 29 wt%, $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ で 45 wt% となる^{*3)}。単斜晶 ZrO_2 については、いずれの試料においても $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の単斜晶 ZrO_2 粒同士が接合して約 $10 \mu\text{m}$ 程度の大きな単斜晶の集合体が形成されている。一方、立方晶 ZrO_2 粒は、 $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ では図 2 (a) に示すように著しく粗大化する傾向であるが、 $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ では粗大化した立方晶 ZrO_2 粒の数は少なく、図 2 (b) に示すように $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の小さな結晶粒のまま比較的孤立して存在する。 $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ で立方晶 ZrO_2 の粗大化が生ずる原因の一つとして、 $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ に比較して立方晶 ZrO_2 の割合が多いことが考えられるが、後述する (表 4 参照) $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ とほぼ等しい単斜晶 ZrO_2 の割合をもつ $\text{ZrO}_2\text{-}10 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ の透過型電子顕微鏡観察でも、やはり立方晶 ZrO_2 の粗大化傾向は、 $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ に比較してかなり少ないことが明らかとなった。前述したように、立方晶 ZrO_2 単相の試料は破壊靱性値が低く、耐熱衝撃性が劣る。したがって粗大化した立方晶 ZrO_2 粒は耐熱衝撃性低下の原因となると考えられる。 $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ の耐熱衝撃性が、 $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ に比較して優れる一因は、著しく粗大化した立方晶 ZrO_2 粒が少ないためと考えられる。

3.2 Yb_2O_3 安定化 ZrO_2 の耐熱衝撃性に及ぼす Al_2O_3 添加の影響

前節において、 Yb_2O_3 安定化 ZrO_2 特に $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ の耐熱衝撃性が優れていることが明らかとなったので、本節では Yb_2O_3 含有量が $4\sim 12 \text{ wt}\%$ の場合の耐

*3) 単斜晶 ZrO_2 の割合を、wt% から vol% に換算した場合、29 wt% は約 30 vol% に、45 wt% は約 46 vol% となり、今の場合、wt% と vol% の差はそれほど大きくない。

Fig. 2. Transmission electron microscopy of $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$.
(a) $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ $R_M=29\%$, (b) $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt}\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ $R_M=45\%$

熱衝撃性について更に検討した。また、前報¹²⁾で 0.5～4 wt% 程度の Al_2O_3 を添加すると ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 の耐熱衝撃性が向上することを述べたが、本節では ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 に 0.5～4 wt% の Al_2O_3 を添加して耐熱衝撃性の改善を試みた。

表 4 に 1500°C、10 h 焼結により作製した ZrO_2 -4～12 wt% Yb_2O_3 焼結体の熱衝撃試験結果、破壊靱性値、硬さ、単斜晶 ZrO_2 の存在割合、密度及び気孔率をまとめた。 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 では 16 個中、11 個が健全であり、やはり単斜晶 ZrO_2 の割合が約 45% となる ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 付近で耐熱衝撃性が良好のようである。単斜晶 ZrO_2 の割合が 69～81% と多い ZrO_2 -4～6 wt% Yb_2O_3 では単斜晶⇌正方晶のマルテンサイト変態に伴う急激でかつ大きな寸法変化、及び硬さの低下のために耐熱衝撃性が劣るものと考えられる。一方、立方晶 ZrO_2 の割合が多くなると相変態による寸法変化は小さく、また硬さは増加する傾向となるが、破壊靱性値が低下する傾向となり、また立方晶 ZrO_2 粒は粗大化する傾向となるために、やはり耐熱衝撃性が低下するものと考えられる。 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 では、相変態による寸法変化は比較的小さく、また破壊靱性値、硬さは比較的大きいために最も良好な耐熱衝撃性を示すものと考えられる。

表 5 に 1500°C、10 h 焼結により作製した ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 -0.5～4 wt% Al_2O_3 の熱衝撃試験結果、破壊靱性値、硬さ、単斜晶 ZrO_2 の存在割合、密度及び気孔率をまとめた。 Al_2O_3 添加材及び無添加材とも、気孔率は 5 wt% 程度である。破壊靱性値は、いずれの組成においても 5～6 $\text{MNm}^{-3/2}$ 程度であり Al_2O_3 添加による影響はほとんど見られない。一方、硬さは無添加材の約 8.5 GPa に対して Al_2O_3 添加材では約 10 GPa となり約 1.5 GPa 程度向上する。また単斜晶 ZrO_2 の割合については、無添加材の約 45 wt% に対して Al_2O_3 添加材では 34～37 wt% と低い値となる。一方、耐熱衝撃性については、 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 では 16 個のうち 11 個が健全であるのに対して、2 wt% Al_2O_3 添加材では 6 個のうち 6 個ともが健全であり、また 1 wt% Al_2O_3 添加材でも 6 個のうち 5 個が健全であり、1～2 wt% 程度の Al_2O_3 添加により ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 の耐熱衝撃性が改善されることが明らかである。 Al_2O_3 添加材では、硬さが向上していることから、曲げ強度も無添加材に比較して向上していると考えられる。曲げ強度が向上すれば、(4) 式により¹⁷⁾耐熱衝撃性も向上すると考えられ、 Al_2O_3 添加材で耐熱衝撃性が向上した一つの原因は、 Al_2O_3 添加により硬さが向上するためと考えられる。

$$\text{耐熱衝撃性パラメーター} = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \quad (4)$$

ここで、 σ ：曲げ強度、 E ：ヤング率、 α ：熱膨張係数、 ν ：ポアソン比

Table 4. Thermal shock test result and properties of Yb_2O_3 -stabilized ZrO_2 sintered for 10 h at 1500°C.

	thermal shock test result*	K _{IC} (MNm ^{3/2})	H _v (GPa)	R _m [†] (wt%)	density (g/cm ³)	porosity (%)
4% Yb_2O_3	1/2	7.1	6.8	81	5.5	5.2
6% Yb_2O_3	0/2	6.6	7.5	69	5.6	3.9
8% Yb_2O_3	11/16	5.3	8.5	45	5.7	5.0
10% Yb_2O_3	2/4	4.4	8.7	30	5.7	6.6
12% Yb_2O_3	2/3	4.1	9.4	17	5.9	6.2

*Ratio of No. of non-cracked samples to No. of tested samples.

Test condition: 1100°C R.T., 10 cycles.

**The content of monoclinic ZrO_2 phase.

Table 5. Thermal shock test result and properties of ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 containing (0.5-4) % Al_2O_3 sintered for 10 h at 1500°C.

	thermal shock test result*	K _{IC} (MNm ^{3/2})	H _v (GPa)	R _m [†] (wt%)	density (g/cm ³)	porosity (%)
ZrO_2 -8% Yb_2O_3	11/16	5.3	8.5	45	5.7	5.0
+0.5% Al_2O_3	4/6	4.7	9.7	34	5.8	4.6
+1% Al_2O_3	5/6	5.9	10.2	37	5.8	4.5
+2% Al_2O_3	6/6	5.5	10.2	34	5.7	5.9
+4% Al_2O_3	4/6	6.4	10.3	36	5.8	4.5

*Ratio of No. of non-cracked samples to No. of tested samples.

Test condition: 1100°C ⇌ R.T., 10 cycles.

**The content of monoclinic ZrO_2 phase.

Fig. 3. Linear thermal expansion curves of the ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 containing 2 wt% Al_2O_3 sintered at 1500°C for 10 h. Specimen size: 20×3×3 mm, Heating speed: 20°C/min, Cooling speed: 10°C/min

図 3 に ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 及び ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 の熱膨張測定結果の例を示す。約 700°C 以上における直線部の傾きから求めた熱膨張係数はいずれも約 $9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と大差なく、また単斜晶⇌正方晶のマルテンサイト変態に伴う膨張収縮の大きさ及び温度領域にも極端な差は見られない。

図 4 に ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 及び ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 の透過型電子顕微鏡観察結果の例を示す。2 wt% Al_2O_3 添加材 (図 4 (b)) では、無添加材 (図 4 (a))

Fig. 4. Transmission electron microscopy of (a) ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 and (b) ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 .

に比較して単斜晶 ZrO_2 粒同士の結合が不十分で、前報¹²⁾で述べた ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 に Al_2O_3 を添加した場合と同様に球状の単斜晶 ZrO_2 粒が比較的孤立して存在していることが分かる。熱衝撃試験の際には、き裂はマルテンサイト変態が生ずる単斜晶 ZrO_2 より発生すると推定されるが、小さな丸い単斜晶 ZrO_2 粒が立方晶 ZrO_2 中に分散して存在する Al_2O_3 添加材の方が、単斜晶 ZrO_2 が集合体を形成している無添加材に比較してき裂が発生しにくいと考えられ、 Al_2O_3 添加材で耐熱衝撃性の向上する原因の一つは球状の単斜晶 ZrO_2 粒が比較的孤立して存在するためと考えられる。

4. 総 括

希土類酸化物 La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , 及び Yb_2O_3 で安定化した ZrO_2 の耐熱衝撃性及び ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 の耐熱衝撃性に及ぼす Al_2O_3 添加の影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , 及び Er_2O_3 安定化 ZrO_2 は、いずれも耐熱衝撃性が著しく劣る。

(2) Yb_2O_3 安定化 ZrO_2 の耐熱衝撃性は良好で、特に単斜晶 ZrO_2 の割合が約 45% となる Yb_2O_3 添加量 8 wt% 付近で最も優れた耐熱衝撃性を示す。この ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 の耐熱衝撃性は、従来からしや熱コーティング材として用いられている ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 よりも、良好である。

(3) ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 の破壊靱性値は ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 に比較してやや低く、また硬さは ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 と同程度の値となる。マルテンサイト変態に伴う収縮及び膨張は、 ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 の方がむしろ大きい。組織は ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 と同様、単斜晶 ZrO_2 と立方晶 ZrO_2 の混合組織となるが、粗大化した立方晶

ZrO_2 粒は、 ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 に比較してかなり少なく、これが ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 の耐熱衝撃性の優れる一因と考えられる。

(4) ZrO_2 -8 wt% Yb_2O_3 に、更に 1~2 wt% 程度の Al_2O_3 を添加すると耐熱衝撃性が向上する。熱衝撃試験において、クラックは主に単斜晶 ZrO_2 から発生すると考えられるが、無添加材では単斜晶 ZrO_2 粒同士が結合して大きな集合体になっているのに対して、 Al_2O_3 添加材では球状の単斜晶 ZrO_2 粒が比較的孤立して存在し、これが Al_2O_3 添加による耐熱衝撃性向上の一因と推定される。

文 献

- 1) S. J. Grisaffe, S. R. Levine and J. S. Clark, NASA, TM-78848(1978).
- 2) S. Stecura, NASA, TM-78976(1979).
- 3) R. J. Bratton and S. K. Lau, "Science and Technology of Zirconia", The Am. Ceram. Soc. (1981) p.226-40.
- 4) A. G. King and P. J. Yavorsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51, 38-42 (1968).
- 5) V. S. Stubican and J. R. Hellmann, "Science and Technology of Zirconia", The Am. Ceram. Soc. (1981) p.25-36.
- 6) 河波ほか 1 名, 工業材料, 30, 100-04 (1982).
- 7) S. P. S. Bandwal, *J. Mater. Sci.*, 18, 3117-27 (1983).
- 8) F. K. Moghadam and D. A. Stevenson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 213-16 (1982).
- 9) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, 17, 247-54 (1982).
- 10) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, 17, 240-46 (1982).
- 11) 正木孝樹, 桑 嵩 宏, 小林啓佑, 昭和 56 年度窯業協会年会講演予稿集 (1981) p.3.
- 12) 渡辺 宏, 近崎充夫, 窯協, 92, 308-14 (1984).
- 13) G. R. Anstis et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 533 (1981).
- 14) Garvie and Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 303-05 (1972).
- 15) S. Stecura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, 1082 (1977).
- 16) W. M. Kyiven, "Science and Technology of Zirconia", The Am. Ceram. Soc. (1981) p.168-83.
- 17) R. W. Davidge, "セラミックスの強度と破壊", 共立出版 (1982) p.134.