ファイバー分散 ZrO_2 多孔体の繰り返し熱衝撃による曲げ強度変化

久留島豊一・石崎幸三*

(株)INAX 基礎研究所, 479 常滑市港町 3-77

*長岡技術科学大学機械系材料設計大講座, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1

Bending Strength Changes of Fiber Dispersed Porous ZrO_2 Ceramics during Repeating Thermal Shock Tests

Toyokazu KURUSHIMA and Kozo ISHIZAKI*

Basic Research Center, INAX Corporation, 3-77, Minato-machi, Tokoname-shi, Aichi 479

*Department of Materials Science and Engineering, School of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

[Received October 5, 1992; Accepted January 29, 1993]

Thermal shock resistant zirconia ceramics reinforced by zirconia fibers have been developed. Two types of fibers, 2.5 and 0.2 mm in average fiber length were studied. Zirconia ceramics were stabilized with 1.5 mol% Y_2O_3 or 10 mol% CaO , and the density was about 82% of the theoretical density. The thermal shock tests involved quenching to room temperature in water with a temperature drop of 600 K, or quenching in air with a temperature difference of 1240 K. The bending strength did not change after 50 quenching tests for the Y_2O_3 stabilized zirconia ceramics reinforced with long fibers.

Key-words: ZrO_2 , ZrO_2 fiber, Porous ceramics, Repeated thermal shock test, Aspect ratio, Stabilizing material, Bending strength

1. 緒 言

ZrO_2 セラミックスは、化学的には高温腐食雰囲気を用いる高温材料として最適であるが、熱衝撃に弱いため使用範囲が限られてしまう。現在、高温腐食雰囲気での使用がなされているものに、鋳鉄の連続鑄造用スライドゲートやノズルがある^{1),2)}。これらは、多孔質体にして見掛けの熱膨張を小さくすることで耐熱衝撃性を向上させているが、機械的強度が小さいため、高い機械的強度を必要とする他の構造材料としては使用することができない。そこで著者らは、更に機械的強度の高い耐熱衝撃性 ZrO_2 セラミックスの開発を行い、 ZrO_2 セラミックスの多孔質化と ZrO_2 ファイバー分散を組み合わせることにより、温度落差 (ΔT) = 600 K の水中急冷においても、ほとんど曲げ強度の低下しない素材を見いだした³⁾。しかしながら、耐熱衝撃性の評価は 1 方法でしか行っておらず、更に詳しい評価が必要であると考えていた。

セラミックスの実用的な耐熱衝撃性を詳しく評価するためには、熱衝撃試験を繰り返して、亀裂の発生状況を顕微鏡観察したり^{4)~8)}、曲げ強度の変化を調べる方法⁹⁾がとられている。 ZrO_2 セラミックスに関しては、芦塚らが $\Delta T = 350$ K の水中急冷を 10 回繰り返し、1 回では半数に、

10 回では全数に亀裂が発生したことを報告している⁴⁾が、 $\Delta T = 600$ K を超える実験報告は見当たらない。また、試料数が膨大になるためか、 ZrO_2 セラミックスの繰り返し熱衝撃による曲げ強度変化を調べた実験も、著者らの知る限り報告されていない。

本研究は、著者らの開発した耐熱衝撃性 ZrO_2 セラミックスの信頼性を見極めることを目的とし、実際の使用条件に近づけることを重視して、できるだけ機械加工なしで試料評価を行った。評価は $\Delta T = 600$ K の水中急冷、及び工業的使用環境に近い $\Delta T = 1240$ K の気中急冷試験を最大 50 回繰り返して曲げ強度変化を調べることにより行い、その挙動に対する熱衝撃試験方法、ファイバー形状、安定化剤の影響等を考察した。

2. 実験方法

2.1 ファイバー分散 ZrO_2 の調製

1.5 mol% の Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 粉末 (日本セラミックス製, CPY-1.5) 88 wt% に、4 mol% の Y_2O_3 で安定化した長さの異なる 2 種類の ZrO_2 ファイバー (品川白煉瓦製, Y7Z 及びこれを切断したもの) をそれぞれ 12 wt% 分散した 2 種類の試料を調製した。更に、10 mol% の CaO で安定化した ZrO_2 粉末 (日本セラミックス製, PC5) 88 wt% に、10 mol% の CaO で安定化した ZrO_2 ファイバー (品川白煉瓦製, C4Z) を 12 wt% 分散した 1 種類の試料を調製した。実験に用いた原料の特性は表 1 に示すとおりである。これらの原料を上記の割合で秤量した後 (表 2 参

Table 1. Characteristics of starting materials.

Starting Material	Average Grain Size or Fiber Diameter / μm	Fiber Length / mm	Stabilizing Material		
			Material / mol%	Additive	Method
① ZrO_2 Powder 1	0.5	—	Y_2O_3 1.5	Sintering	
② ZrO_2 Powder 2	0.5	—	CaO 10	Sintering	
③ ZrO_2 Fiber 1	10	0.2	Y_2O_3 4	Sol-Gel	
④ ZrO_2 Fiber 2	10	2.5	Y_2O_3 4	Sol-Gel	
⑤ ZrO_2 Fiber 3	10	0.2	CaO 10	Sol-Gel	

Table 2. Composition and sintering conditions of ZrO_2 samples from Table 1.

Sample No.	Starting Material / wt%					Sintering	
	①	②	③	④	⑤	Temp./ °C	Time/hr
1	88		12			1350	2
2	88			12		1400	2
3		88			12	1425	2
4	88			12		1600	2

照), ビーカーにエタノールとともに入れ, 超音波ホモジナイザーを用いてファイバーを均一に分散させた. 乾燥及び解砕はホットプレート上で行った.

その後, 得られた調合物を金型に詰め, 20 MPa で単軸プレスし, 更に100 MPa で CIP 処理して, 約 $40 \times 15 \times 6$ mm の成形体を作製した. 焼成は表 2 に示す温度で 2 時間行った. 表 2 の試料 No. 1, 2, 3 はかさ密度をできるだけそろえようとしたものである.

2.2 熱衝撃試験と曲げ強度測定

得られた焼成体の乾燥・水中・吸水重量を測定し, アルキメデス法によりかさ密度を計算した. その後, ダイヤモンドカッターで二分した約 $5 \times 5 \times 30$ mm の焼成体を用い, 625°C の炉内で 1 時間保持してから, 直径 30 cm の円筒型容器内の深さ 25 cm, 温度 25°C の水中 (かくはんなし) へ投入する $\Delta T = 600$ K の水中急冷と, マグネシアるつぼ (直径 40 mm, 深さ 60 mm) に試料を入れ, 1250°C の炉内で 30 分保持してから 10°C の気中に放冷する (るつぼをひっくり返して試料だけを $150 \times 150 \times 10$ mm のアルミナ製耐火物上に乗せる) $\Delta T = 1240$ K の気中急冷による熱衝撃試験を最高 50 回繰り返した. 途中で適時試料を抜きだし, 3 点曲げ試験機を用い曲げ強度の変化を測定した. 測定条件は, 試料の切断面側を 2 点支持にして (他の面は焼き上がりのまま), スパン 25 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min, 本数 5 本で行った.

2.3 XRD 測定

熱衝撃試験を行った試料, 行わなかった試料すべてについて, XRD 測定を行い, ZrO_2 の結晶相の変化を調べた.

3. 結 果

表 3 に焼成体の理論密度比 (かさ密度を理論密度で割った値) を示した. 試料 No. 1, 2, 3 の値は 0.82 ± 0.02 の狭い範囲でおさまっている.

図 1 には試料 No. 1-4 の熱衝撃試験前後の XRD 測定結果を示した. これによると, 試験の前後ではほとんど変化がないことが分かる. また, Y_2O_3 で安定化した試料 No. 1,

Table 3. Fraction to the theoretical density (ρ) of ZrO_2 samples from Table 2.

Sample No.	1	2	3	4
ρ	0.80	0.82	0.84	0.89

Fig. 1. X-ray diffraction spectra of the fiber dispersed ZrO_2 samples from Table 2 before and after two types of thermal shock tests. All the samples have the same crystalline structures before and after thermal shock tests. Stabilized ZrO_2 with 1.5 mol% Y_2O_3 (Nos. 1, 2 and 4) contain more monoclinic crystalline phase than the one with 10 mol% CaO (No. 3).

2, 4 は CaO で安定化した試料 No. 3 に比べて単斜晶の割合が高いことが分かる.

図 2 には $\Delta T = 600$ K の水中急冷試験を 50 回繰り返したときの曲げ強度の変化を示した. 短いファイバーを分散した試料 No. 1, 3 は, 1 回目の熱衝撃で曲げ強度が低下するが, その後は 50 回までほとんど変化がない. また, 長いファイバーを分散した試料 No. 2, 4 は, 5 回から 50 回まではもちろんのこと, 1 回目の熱衝撃でも曲げ強度がほとんど低下していない.

同様に, 図 3 には $\Delta T = 1240$ K の気中急冷試験を 50 回繰り返したときの曲げ強度の変化を示した. 図 2 同様, 長いファイバーを分散した試料 No. 2, 4 は, 50 回までほとんど曲げ強度の低下が見られない. 短いファイバーを分散した試料 No. 1, 3 は, 図 2 のときとは異なり 50 回の熱衝撃で徐々に曲げ強度が低下している. また Y_2O_3 安定化の試料 No. 1 よりも CaO 安定化の試料 No. 3 の方が, 曲げ強度の低下が著しい.

長いファイバーを分散した試料 No. 4 は, 両方の熱衝撃

Fig. 2. The bending strength (σ) as a function of the numbers of water quenching cycles of $\Delta T=600$ K of samples Nos. 1 to 4 in Table 2. The bending strength of all samples hardly changed beyond the 5th water quenching. The solid and open marks indicate the samples with short and long fibers respectively. The bending strength of samples (Nos. 1 and 3) with short fibers decreased remarkably by the first water quenching. Samples No. 2 with long fibers, however, had lower bending strength initially, and did not change much. Samples No. 4 has the same composition as samples No. 2, but sintered at 1600°C , and has higher bending strength initially, i.e., 91 MPa. The bending strength of samples No. 4 did not also change much as samples No. 2.

Fig. 3. The bending strength (σ) as a function of the numbers of air quenching cycles of $\Delta T=1240$ K of samples Nos. 1 to 4 in Table 2. The marks have the same significance as in Fig. 2. The bending strength of samples Nos. 1 and 3 with short fibers decreased by air quenching. Samples Nos. 2 and 4 with long fibers kept almost constant value of the bending strength. On the samples with short fibers, 1.5 mol%- Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (No. 1) had higher thermal shock endurance than 10 mol%- CaO stabilized ZrO_2 (No. 3). Samples No. 4 had highest thermal shock endurance as their bending strength hardly decreased by quenching between 0 and 50 times.

試験を50回繰り返した後でも80 MPa以上の高い曲げ強度を有している。

4. 考察

4.1 耐熱衝撃性に及ぼすファイバーの形状効果

図2と図3によると、短いファイバーを分散した試料 No. 1, 3は、 $\Delta T=600$ K の水中急冷でも $\Delta T=1240$ K の気中急冷でも曲げ強度が低下している。一方、長いファイ

バーを分散した試料 No. 2 はいずれの熱衝撃方法においても曲げ強度低下がほとんどない。試料 No. 2 は試料 No. 1, 3 に比べて初期強度が小さいため、試料 No. 2 と同じ組成のものを 1600°C で焼成した試料 No. 4 でも実験を行ったが、やはり同様の結果が得られた。したがって、耐熱衝撃性はアスペクト比の大きいファイバーを用いた方が高くなるといえる。一般的にアスペクト比の大きいファイバーは、セラミックスの曲げ強度や破壊靱性値を高くすることが知られており^{10),11)}、これらが高い方が耐熱衝撃性に優れる。しかしながら、これらの結果は完全緻密体について言えることであり、本研究の場合はアスペクト比の大きいファイバーを入れることにより緻密体を得ることができず曲げ強度が落ちたので、このこと自体は耐熱衝撃性に関してマイナスに働いている。したがって、ファイバー添加による耐熱衝撃性向上に関しては、曲げ強度の影響ではなく他の因子の影響が考えられる。

著者らは先の報告で、ファイバー分散 ZrO_2 セラミックスの耐熱衝撃性をファイバーの拡散焼結と結びつけて考察を行った³⁾。拡散焼結によりファイバー形状が維持されなくなると耐熱衝撃性が下がり、短いファイバーの方が拡散焼結が起こりやすいというものだが、今回の焼成温度ではすべての試料でファイバー形状は維持されている。したがって、耐熱衝撃性に及ぼすファイバーの形状効果としては、拡散焼結が起こりにくいから長いファイバーを分散した方が良いという結論に加え、拡散焼結が起こる前でも長いファイバーを分散した方が熱衝撃に優れることが確認された。

図2において、No. 1, 3は1回目の水中急冷で曲げ強度が著しく低下しているが、5回目以降はほとんど変化していない。柴田と前川は Al_2O_3 セラミックスを用い、繰り返し水中急冷による残留強度を調べている⁹⁾。結果は、単発の熱衝撃により残留強度が低下する臨界温度差 $\Delta T=220$ K より小さい熱衝撃温度差 $\Delta T=210$ K においても、それらを40回繰り返すことにより残留強度は大きく低下している。単純に比較はできないが、少なくとも $\Delta T=220$ K の繰り返し熱衝撃で残留強度が大きく低下していく Al_2O_3 セラミックスの結果は、本研究の $\Delta T=600$ K の繰り返し熱衝撃でも残留強度が低下しないという結果とは異なる。本研究の結果は、特筆に値するものである。

4.2 耐熱衝撃性に及ぼす安定化剤の効果

安定化剤の効果の比較は、同じ長さのファイバーを用いた試料 No. 1 と No. 3 でできる。図2によると、 $\Delta T=600$ K の水中急冷では差がないと言ってよい。しかし図3によると、 $\Delta T=1240$ K の気中急冷では曲げ強度の低下の度合いに差が見られる。 Y_2O_3 安定化に比べて CaO 安定化した試料の方が、明らかに低下が大きい。

ZrO_2 セラミックスの安定化剤の違いによる、炉内熱サイクル寿命試験では、12 wt%- Y_2O_3 , 3.4 wt%- MgO , 5.4 wt%- CaO で安定化された ZrO_2 セラミックスの順に寿命が長いことが報告されている¹²⁾。また、Curtis は、同じく寿命に関して ZrO_2 セラミックスを完全に安定化するより若干の変態膨脹を残しても、熱膨張係数を小さく押さえ

る方が実用的には得策であると報告している¹³⁾。そこで、図1のXRD測定の結果を比較してみると、試料No. 1はNo. 3に比べて多くの単斜晶の結晶相を有している。定量比較はできないが、試料No. 3の方がNo. 1よりは安定化度が高いと言える。したがって、この差がCurtisの報告どおり¹³⁾、図3における差になって現れ、10 mol%-CaO安定化の方が1.5 mol%-Y₂O₃安定化した試料より $\Delta T=1240$ Kの繰り返し気中急冷に弱いと考えるのが妥当である。

4.3 熱衝撃試験方法による曲げ強度変化の違い

本研究の熱衝撃試験方法の一つ、 $\Delta T=600$ Kの水中急冷は、代表的な高温材料であるSi₃N₄、SIALONセラミックスの性能と比較するためのものであり、これによる曲げ強度低下がないことを目標としている。しかしながら、本研究の耐熱衝撃性ZrO₂セラミックスの使用目標温度は1000°C以上であり、ZrO₂セラミックスには1000°Cから1200°Cにおいて、体積変化を伴う可逆的な転移があることがよく知られている¹⁴⁾。そこで、工業的使用環境に近い $\Delta T=1240$ Kの気中急冷試験方法も併用することにした。図2と図3の結果を比較すると、曲げ強度が低下するとき、 $\Delta T=600$ Kの水中急冷では1回で急激に低下し、その後は変化がないが、 $\Delta T=1240$ Kの気中急冷では徐々に低下している。 $\Delta T=1240$ Kの気中急冷で、特に試料No. 3の曲げ強度が徐々に低下し続ける理由としては、先に示した体積変化を伴う転移と、水中急冷よりも冷却速度は遅いが、熱膨張量は温度が高い分多くなるための二つが考えられる。転移に関しては、全試料をXRD測定により比較したが、結果は図1に示したように熱衝撃試験を行っても挙動は全く同じで、変化が見られなかった。

これまで著者らは、 $\Delta T=600$ Kの水中急冷試験は非常に厳しい試験方法であると考えていたが、ZrO₂セラミックスに関しては、 $\Delta T=600$ Kの水中急冷よりも $\Delta T=1240$ Kの気中急冷の方が厳しい熱衝撃試験になる場合があることが分かった。したがって、セラミックスの耐熱衝撃性を評価するには、使用状況に沿った試験を行う必要がある。

5. 結 論

ZrO₂ファイバーを12 wt%分散したZrO₂多孔体を作製し、温度落差(ΔT)=600 Kの水中急冷と $\Delta T=1240$ Kの気中急冷による熱衝撃試験を50回繰り返す実験中に曲げ強度変化を調べることににより、次のことを結論づけた。

(1) 1.5 mol%-Y₂O₃安定化ZrO₂に、4 mol%-Y₂O₃安定化ZrO₂ファイバー(長さ2.5 mm, 径10 μ m)を分散した多孔体は、水中急冷と気中急冷による熱衝撃試験50回を行っても、曲げ強度の低下がほとんどなかった。特に焼成温度1600°Cの試料は、50回の熱衝撃試験後の曲げ強度80 MPa以上を有している。一方、短い(長さ0.2 mm)ファイバーを分散した試料の曲げ強度は明らかに低下し、アスペクト比の大きいファイバーが熱衝撃に対し効果があることが確かめられた。

(2) ZrO₂セラミックスに対する熱衝撃試験方法としては、 $\Delta T=600$ Kの水中急冷よりも、 $\Delta T=1240$ Kの気中急冷の方が厳しいことが分かった。

文 献

- 1) 飯塚祥治, “ジルコニアセラミックス”, Vol. 8, 内田老鶴圃 (1986) pp. 1-10.
- 2) I. Elstner, P. Jeschke, W. Kroenert and E. Protogerakis, *Sprechsaal*, **115**, 549-56 (1982).
- 3) 久留島豊一, 石崎幸三, 日本機械学会論文誌, 投稿中.
- 4) 芦塚正博, 藤井秀樹, 木村泰之, 窪田吉孝, 窯協, **94**, 1142-48 (1986).
- 5) 前川一郎, 柴田博司, 和田 努, 材料, **39**, 1380-84 (1990).
- 6) 秋山史郎, 木村雄二, 関谷道雄, 材料, **38**, 1415-21 (1989).
- 7) 秋山史郎, 木村雄二, 関谷道雄, 国尾 武, 日本材料学会学術講演会前刷, Vol. 37 (1988) pp. 352-53.
- 8) 木村雄二, 矢ヶ崎隆義, 国尾 武, 日本材料学会学術講演会前刷, Vol. 35 (1986) pp. 298-300.
- 9) 柴田博司, 前川一郎, 日本機械学会全国大会講演会講演論文集, Vol. 68 (1990) pp. 192-94.
- 10) E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi and K. Kobayashi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1454-56 (1985).
- 11) 秋山 勝, 山本元弘, 機能材料, **5**, 10-16 (1984).
- 12) 霜鳥一三, 鈴木隆夫, セラミックス, **16**, 163-69 (1981).
- 13) C. E. Curtis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 180-96 (1947).
- 14) R. F. Geller and P. J. Yavorsky, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **35**, 87-110 (1945).