モリブデン/ジルコニア系ホットプレス 複合焼結体における熱膨張係数の異方性

江 莞[†] 渡辺 龍三
山田 葉子 川崎 亮

東北大学工学部材料加工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 1 (1996), pp. 50-55

Anisotropy of Thermal Expansion Coefficient in Hot Pressed Mo/PSZ Composites

Wan Jiang[†], Ryuzo Watanabe,
Yoko Yamada and Akira Kawasaki

Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-77

The anisotropy of the thermal expansion coefficient in hot pressed particulate composites of molybdenum/partially stabilized zirconia was measured over a whole composition range by the laser speckle photography that had been specifically designed for the determination of regional thermal displacement in a sintered compact. On the presumption that the anisotropy is closely related to the microstructural orientation resulted from the uniaxial loading of hot pressing, the flattening and preferred orientation of the dispersed particles were quantified using the concept of equivalent ellipsoids and also with an anisotropic parameter, i.e. the deviation angle distribution. The definite anisotropy in the thermal expansion coefficients has been found; the thermal expansion coefficient parallel to the hot pressing direction is larger than that in the normal direction. It has been found that the difference in the thermal expansion coefficient is dependent on the composition with the largest difference at around 60 vol%PSZ. The anisotropy (difference in the thermal expansion coefficient between the two directions) is linearly related to the anisotropic parameter that represents the particle orientation. The dependence of thermal expansion coefficient on the oriented particle distribution has been discussed by the Eshelby's theory. The experimental trend has been well explained by the present prediction.

(Received August 24, 1995)

Keywords: molybdenum, partially stabilized zirconia, hot pressing, thermal expansion coefficient, anisotropy, laser speckle photography, functionally graded materials

I. 緒 言

著者らは傾斜機能材料の機能設計⁽¹⁾⁽²⁾のための基礎データとして種々の金属/セラミックス複合系について熱膨張係数の組成依存性の測定を継続している⁽³⁾⁻⁽⁸⁾。前報⁽⁸⁾において1473 Kまでの熱膨張係数およびその試料内分布を決定できるレーザー-speckle測定⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾システムの構築とその測定条件、および当システムを用いたMo/PSZ系焼結複合材料の熱膨張係数の実測について報告した。それによれば、上記測定法は非接触で感度・精度ともに良好でしかもゲージ長が十分に短く、焼結複合材料の熱膨張係数の試料内分布を測定する方法としては最適な方法の一つであることがわかった。

本研究は、ホットプレスで作製したモリブデン/ジルコニア

(以下Mo/PSZ)系焼結複合体に対して、その焼結組織の配向性を起因する熱膨張係数の異方性を明らかにする目的で実施した。前記レーザー-speckle測定システムにより種々の混合比を有するMo/PSZ系焼結複合材料のホットプレス方向およびそれと垂直な方向の熱膨張係数を実測し、本系複合材料における熱膨張係数の異方性と焼結組織の配向性との関連あるいは組成依存性について検討した。

II. 実 験 方 法

1. 焼結複合体の作製

原料粉末として平均粒径3 μm のMo粉末と、平均粒径0.07 μm の3 mol%Y₂O₃添加ZrO₂粉末を用いた。両粉末を湿式ボールミルにより36 ks混合し20, 40, 60, 80 vol%PSZの混合粉を調製した。得られた混合粉を内径30 mmの金型により150 MPaで圧縮成形し、直径30 mm、高さ約12 mmの圧粉体を

[†] 東北大学大学院生、現在：(株)リケン(Graduate Student, Tohoku University. Present address: Riken Co. Ltd., Tokyo)

作製し、さらに金型成形に伴う密度の不均一の除去のために 200 MPa で静水圧加圧処理を施した。圧粉体を内径 30 mm の黒鉛型に装填し、1773 K、30 MPa、60 min の条件でホットプレスした。Table 1 にアルキメデス法で求めたホットプレス焼結体の相対密度を示す。Mo 単体と 80 vol%Mo の組成の相対密度はそれぞれ 96.86 および 95.84% と、やや低い、他の組成は 100% あるいは 100% に近い密度になっている。焼結体から 5 mm × 5 mm × 10 mm のブロックを切り出して熱膨張係数測定用の試料とした。

2. 組織配向性の定量

焼結組織の配向分布を定量化するため、分散相のアスペクト比とその配向性を汎用の画像解析装置により測定した。Fig. 1 に示したように、まず任意の分散相粒子に対して、その粒子重心のまわりの慣性モーメントを求めそれと等価の楕円の長軸と短軸の比(アスペクト比)を粒子の伸張度の目安とした。ついで、ホットプレス荷重方向に対する楕円粒子の長軸の偏向角度を定義し、顕微鏡断面上で 1000~1200 個の分散相粒子につい

Table 1 Relative densities for the HIPed and hot-pressed compacts (1773 K, 30 MPa, 1 h, in vacuum 7 kPa).

Composition	Relative density (%)
Mo	96.86
Mo+10 vol%PSZ	—
Mo+20 vol%PSZ	95.84
Mo+30 vol%PSZ	—
Mo+40 vol%PSZ	98.95
Mo+60 vol%PSZ	99.60
Mo+80 vol%PSZ	99.87
PSZ	100.0

Fig. 1 Schematic drawing of the determination of the aspect ratio and orientation of a particle. The particle projection, A, is represented with an equivalent ellipse, B. The aspect ratio is given as the ratio of long and short diameters, b/a . Y is the hot pressing direction. The particle orientation is presented by the angle between Y axis and the direction of the main axis of the equivalent ellipse.

て偏向角度を測定し、配向分布を求めた。分散相の配向の程度を平均的に表すために Taya ら⁽¹³⁾により提案された式(1)で表される分散粒子配向パラメータ ϕ を用いた。

$$\phi = -\sum \cos 2\theta_i / N \quad (1)$$

ここで、 θ_i は Y 軸に対する i 番目の粒子の相当楕円の長軸の偏向角度、 N は測定対象となった粒子の総数である。この場合、 $\phi=1$ の場合はすべての粒子が Y 軸と垂直な方向に配向、 $\phi=0$ の場合はランダム配向をしていることを表す。

3. 熱膨張係数の測定⁽⁸⁾

本研究に用いたレーザースペックル撮影装置と画像解析システムは前報⁽⁸⁾と全く同様である。熱膨張係数の測定は、まず試料を 573 K から 773 K まで昇温させて出発温度と最高温度で、スペックル写真を同一写真乾板上に二重露光撮影した。各温度での撮影は設定温度になってからそこで 30 min 保持した後にいった。得られたスペックル像について、画像解析システムにより、順次以下の三つのステップにより熱膨張係数を求めた。第一ステップではスペックル写真から注目する方向の熱変位の分布をポイントバイポイント法により測定する。第二ステップではカーブフィッティングにより熱変位分布の近似関数を求めその微分係数としての熱ひずみ分布を求める。第三ステップでは熱ひずみ分布と測定温度から熱膨張係数を算出する。

試料のホットプレス方向とそれに垂直な方向の変位分布を求めるために、撮影写真乾板上で試料の縦横両方向の中心軸に沿ってレーザービームを再照射し、ヤングの干渉縞を再生してそれから試料表面における各点の絶対変位量を決定した。ここで、レーザービームの移動距離は 0.25 mm、再生レーザービーム径は前報同様 0.2 mm とした。得られた各点の変位量は直径 0.2 mm の領域内の平均変位量である。

III. 結果および考察

1. 組織配向性の定量化

Fig. 2 にホットプレスで得られた焼結複合体の光顕組織写真を示す。観察面はホットプレス荷重に平行な切断面である。写真において白い部分は Mo 相、黒い部分は PSZ 相である。ホットプレス方向(図の縦方向)と垂直方向(図の横方向)に分散粒子が扁平状になり、配向分布しているのがわかる。各組成に対する組織を見ると、20 vol%PSZ の組成では PSZ 相は細かく枝分かれの多いクラスター状の粒子の分散組織となっており、配向性は見かけ上はそれほど顕著ではないが、やや PSZ 粒子が横方向に配向しているのが認められる。40 vol%PSZ の組成では Mo および PSZ の両相のネットワーク組織⁽¹⁴⁾になっており、この場合は配向性は規定できない。60 および 80 vol%PSZ の組成ではホットプレス方向に垂直方向に伸長した Mo 相が PSZ マトリックス中に配向分散する組織である。以上の組織観察により、分散相粒子は焼結の際に一方向加圧のた

Fig. 2 Optical microstructures of sintered Mo/PSZ composites. The cross sections parallel to the hot-pressing direction. (a) Mo-20 vol%PSZ, (b) Mo-40 vol%PSZ, (c) Mo-60 vol%PSZ, (d) Mo-80 vol%PSZ.

め扁平状になり、ホットプレス方向と垂直な方向に配向することがわかる。

Fig. 3 に20, 60および80 vol%PSZにおける分散相のアスペクト比の分布を示す。同図(a)はPSZ相, (b)および(c)はMo相についての結果である。なお, Mo-40 vol%PSZ 試料については, すでに述べたようにネットワーク組織の発達が著しいためアスペクト比は測定していない。Table 2 に分散相粒子のアスペクト比の平均値を示す。一般に分散相粒子の平均アスペクト比は1より大きい, Mo分散粒のアスペクト比の方がPSZ相分散粒より大きくMo分散粒のホットプレスによる扁平化が大きいことがわかる。

Fig. 4 に分散相のホットプレス方向に対する配向分布の測定結果を示す。ここで, 横軸は分散相粒子のホットプレス方向に対する偏向角度で, すでに述べたように $\theta=0^\circ$ のときホットプレス方向に平行, $\theta=90^\circ$ のときホットプレス方向に垂直であることを表す。縦軸はそれぞれの方向に配向した粒子の数である。どの組成においてもホットプレス方向と垂直な方向の分布頻度がそれと平行な方向の分布頻度より高い。しかもこの傾向はMo分散の場合の方がPSZ分散の場合より顕著である。

Fig. 5 に式(3)で定義された配向パラメータを示す。60 vol%PSZでもっとも強い配向性を示す。一方, PSZ分散で特徴づけられる20 vol%PSZ組成では, それと対応する分散相とマトリックスが逆転する80 vol%PSZに比べて, 分散粒の配向性は弱い。これはホットプレス時の加圧による物質輸送促進効果がMo相により強く現れることを意味しており, この

Fig. 3 Distribution of the aspect ratio of dispersion particles in hot-pressed Mo/PSZ composites. ((a) 20 vol%PSZ, (b) 60 vol%PSZ, (c) 80 vol%PSZ).

種の複合材料の組織制御上興味ある点である。

2. 熱膨張係数の異方性

前項で述べたようにホットプレスで作製したMo/PSZ系複合体は一方向加圧のため, 明らかに組織に配向性が生じていることがわかった。**Fig. 6**にこのような複合体について, 573 Kから773 Kの温度範囲で測定したホットプレス方向に垂直および平行な方向の熱変位の分布を示す。図の横軸は試料の底面から測定点までの距離, 縦軸は試料の底面から積算された各点の変位量である。図中 $X=0$ における変位量は, 試料台の膨張量である。本図からいずれの組成においても変位量は測定位置に対して直線的に変化しており, 垂直および水平の両方向とも

Fig. 4 Orientation distributions of dispersed particles in hot-pressed Mo/PSZ composites. ((a) 20 vol%PSZ, (b) Mo-60 vol%PSZ, (c) Mo-80 vol%PSZ, Loading direction of hot-pressing: $q=0$).

Fig. 5 Anisotropic parameter of hot-pressed Mo/PSZ composites as a function of the volume fraction of PSZ.

Fig. 7 Relation between thermal expansion coefficient and composition for hot-pressed Mo/PSZ composites. Temperature range: 573~773 K.

Fig. 6 Thermal displacement distributions of hot-pressed Mo/PSZ composites. ((a) Mo-20 vol%PSZ, (b) Mo-40 vol%PSZ, (c) Mo-60 vol%PSZ, (d) Mo-80 vol%PSZ, —●—: parallel and —○—: normal to the direction of hot pressing, Temperature range: 573~773 K).

に熱変位は均一であることがわかる。つまり、本測定精度内で各焼結体の密度あるいは組織の均一性は保証されているといえよう。Fig. 6のそれぞれの図中に、積算変位データの距離 X に対する変化を最小二乗法により直線近似し、それらの直線の勾配から求めた熱ひずみを示した。いずれの組成においてもホットプレス方向の熱ひずみはそれと垂直な方向の熱ひずみより大きいことがわかる。

Fig. 7に熱ひずみを測定温度範囲、 $\Delta T=200$ K、で除して求めた熱膨張係数を示す。MoとPSZ単体の熱膨張係数はそれぞれ 6.5×10^{-6} と $10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、熱膨張の異方性は生じていないが、混合焼結体のどの組成においてもホットプレス方向の熱膨張係数はそれと垂直な方向の熱膨張係数より大きい。また、組成の変化によって両方向の熱膨張係数の差、すなわち異方性の程度も異なることがわかる。Fig. 8に、ホットプレス方向とそれに垂直な方向の熱膨張係数の差を組成に対して示す。これより、熱膨張係数の異方性は明らかに組成に依存していることがわかる。PSZマトリックスの組成側では、

Fig. 8 Difference in thermal expansion coefficients between parallel and normal directions to hot pressing as a function of volume fraction of PSZ. ($\alpha_{//}$ and $\alpha_{\perp}$ are the thermal expansion coefficients parallel and normal to hot pressing directions, respectively).

Fig. 9 Relation between the anisotropic parameter and the difference in thermal expansion coefficient ($\alpha_{//} - \alpha_{\perp}$) for hot-pressed Mo/PSZ composites. ($\alpha_{//}$ and $\alpha_{\perp}$ are the thermal expansion coefficients parallel and normal to hot-pressing directions, respectively)

Mo 分散相の体積分率の増加に伴い、熱膨張係数の差は急に大きくなる。Mo マトリックスの組成側では、PSZ 分散相の体積分率の増加による熱膨張係数の差の変化は PSZ マトリックスの組成側より小さい。ネットワーク組織を呈する 40 vol% PSZ の組成では熱膨張係数差は一般的傾向よりは低く抑えられているように見える。これら熱膨張係数差はすでに Fig. 5 に示した配向性パラメータの変化とよく類似している。両者の関係を明確にするため、熱膨張係数差を配向性パラメータに対してプロットすると、Fig. 9 に示したような直線関係が得られる。本図は熱膨張係数の異方性が組織配向性に一義的に依存していることを示している。

3. 異方性の微視力学的意味

本系複合材料の熱膨張係数の異方性を、分散組織を呈する組成についてマイクロメカニクスにより理論的に考察する。解析は Eshelby の等価介在物法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾で行い、モデルは Fig. 10 に示すように、扁平楕円状粒子がホットプレス方向に垂直に整列しているものを用いた。実際には III.1 で述べたように分散粒子の配向性には分布がある。しかしここでは計算の簡略化のために、粒子は整列配向しているものとする。

複合材料全体の熱膨張係数 α^c は微量温度変化当たりに発生する平均ひずみであるから、温度変化 ΔT およびひずみの体積平均 γ^D を用いて $\alpha^c = \gamma^D / \Delta T$ のように表される。ここで γ^D は次式のようになる⁽¹⁷⁾。

$$\gamma^D = \alpha^m \Delta T + \frac{1}{V_D} \int_{\Omega} e^* dV \quad (2)$$

ここで α^m はマトリックスの熱膨張係数、 V_D は複合材料の体積、 Ω は分散相領域である。また、 e^* は等価介在物の eigen ひずみであり、マトリックスと分散相の熱膨張係数差により熱応力が発生した場合には、次式に示すような Eshelby 法によ

Fig. 10 Analytical model for the calculation of thermal expansion coefficient for the hot pressed Mo/PSZ composites.

り導かれる分散相内部の応力とひずみの関係式から次式が得られる⁽¹⁸⁾。

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijkl}^f (\bar{e}_{kl} + e_{kl} - e_{kl}^T) \\ &= C_{ijkl}^m (\bar{e}_{kl} + e_{kl} - e_{kl}^*) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで C_{ijkl}^m と C_{ijkl}^f はそれぞれマトリックスと分散相の弾性定数、 σ_{ij} と e_{kl} はそれぞれ分散相の存在によって乱される応力とひずみの乱れ分、 $\bar{e}_{kl}$ はマトリックス中の平均弾性ひずみ、 e_{kl}^T はマトリックスと分散相の熱膨張係数差により発生する eigen ひずみである。 e_{kl} と e^* は Eshelby テンソル S_{ijkl} を用いて $e_{ij} = S_{ijkl} e_{kl}^*$ のような関係で結ばれており、この S_{ijkl} 中に分散粒子の形状因子であるアスペクト比が含まれている。式(3)で求めた e^* を式(2)に代入すると複合材料全体の熱膨張係数が求まる。単相 Mo と PSZ のヤング率はそれぞれ実測値である 317 MPa および 200 MPa、ポアソン比はそれぞれ 0.35 および 0.30 を用いた⁽¹⁹⁾。分散粒子のアスペクト比は Table 2 に示した平

Table 2 Elongation ratios of dispersed particles in hot-pressed Mo/PSZ composites.

Composition	20 vol%PSZ	40 vol%PSZ	60 vol%PSZ	80 vol%PSZ
Dispersed phase	PSZ	Network structure	Mo	Mo
Aspect ratio	4.22	—	5.04	4.74

Fig. 11 Comparison of the experimental data and the prediction by Eshelby's method for the thermal expansion coefficients of the hot pressed Mo/PSZ particulate composites.

均値を用いた。なお計算の詳細は文献18を参照されたい。

Fig. 11の曲線は、ホットプレス荷重方向に平行および垂直方向の熱膨張係数の解析結果である。分散粒子が扁平楕円体の場合には、ホットプレスに平行方向の熱膨張係数が、垂直方向より大きくなり、この傾向は実験値とよく一致している。すなわち分散粒子の扁平化および配向が複合材料の熱膨張係数の異方性にも影響を与えることが理論的にも示された。しかし、60 vol%PSZ組成では、実験値は計算値より大きな値を示している。この原因の一つとして、本解析では一方向に整列している組織を仮定したが、Ⅲ.1でも述べたように実際の組織は配向分布を有しているため、その配向分布が熱膨張係数に影響を与えたと考えられる⁽²⁰⁾。さらに、もう一つの原因として、熱膨張係数がクラックやポアなどの欠陥にも敏感であることから、特に、界面剥離⁽⁴⁾などが生じていて熱膨張係数の異方性に影響を与えたことも十分に考えられる。

Ⅳ. 総 括

Mo/PSZ系ホットプレス焼結複合体の熱膨張係数をレーザ

ースペックル法により測定し、その異方性を焼結組織の配向性に関連づけて検討した結果以下のことがわかった。

(1) ホットプレスで作製したMo/PSZ系複合体の分散相は明瞭な配向性を有しており、その配向の程度は組成に依存する。PSZ相に比べMo相の配向性はより顕著であり、60 vol%PSZの組成で最大の配向性を示す。

(2) 熱変位の測定結果からみて、ホットプレス方向およびそれと垂直な方向の熱ひずみ分布は均一であり、測定方向および測定領域内における熱膨張係数の不均一はないことが確認された。

(3) ホットプレス方向の熱膨張係数はそれと垂直な方向より大きい。この異方性は焼結組織における配向性に一義的に依存し、本試料系においてはMo相分散の60 vol%PSZの組成付近で最も大きい熱膨張係数の異方性を示す。

(4) 本複合材料の熱膨張係数の異方性と組織の配向性の関係はEshelbyモデルにより説明される。

文 献

- (1) 川崎 亮, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **51**(1987), 525.
- (2) R. Watanabe: MRS Bulletin/January, **20**(1995), 32.
- (3) 渡辺龍三, 川崎 亮, 村橋紀昭: 素材物性学雑誌, **1**(1988), 36.
- (4) 山田葉子, 川崎 亮, 李 敬鋒, 田谷 稔, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **9**(1992), 1078.
- (5) 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **37**(1994), 253.
- (6) 李 敬鋒, 西尾典幸, 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 653.
- (7) R. Watanabe, A. Kawasaki and H. Takahashi: *Proc. the Fourth International MECAMAT Seminar on Mechanics and Mechanisms of Damage in Composites and Multi-Materials*, held at Sant Etienne, France, Ed. by D. Babbiste, Mechanical Engineering Publication Ltd., London, (1991), 285.
- (8) 江 亮, 川崎 亮, 伊達和博, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **58**(1994), 835.
- (9) E. Archbold, J. M. Burch and A. E. Ennos: *Opt. Acta*, **17**(1970), 885.
- (10) E. Archbold and A. E. Ennos: *ibid*, **19**(1972), 253.
- (11) 川崎 亮, 渡辺龍三, 島田平八, 鈴木英夫: 日本金属学会誌, **50**(1987), 525.
- (12) 鈴木英夫, 太田純一, 島田平八, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **33**(1986), 418.
- (13) M. Taya, K. Muramatsu, D. J. Lloyd and R. Watanabe: *JSME Int. J., Series I*, **34**(1991), 198.
- (14) R. Watanabe, J. Takahashi and A. Kawasaki: *Proc. 3rd International Symp. Structural and Functional Gradient Materials*, Lausanne, (1994), Ed. by B. Ilshner and N. Cherradi, Presses Polytechniques et Universitaires romandes, (1994), p. 3.
- (15) J. D. Eshelby: *Proc. Roy. Soc., London*, **A252**(1959), 561.
- (16) J. D. Eshelby: *Proc. Roy. Soc., London*, **A241**(1957), 376.
- (17) T. Mura: *Micromechanics of Defects in Solids*, Second, Revised Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1987), 388.
- (18) Y. Takao and M. Taya: *Transactions of the ASME*, **52**(1985), 806.
- (19) 江 亮, 川崎 亮, 渡辺龍三: 投稿準備中.
- (20) 山田葉子, 渡辺龍三, 江 亮: 粉体および粉末冶金, **42**(1995), 1400.