

ムライト・ジルコニア複合セラミックスの高温特性

西川和美*、宮城靖夫*、塩出敬二郎**

Characterization of Mullite Zirconia

Composite Ceramics at High Temperature

Kazumi NISHIKAWA, Yasuo MIYAGI, Keijiro SHIODE

Abstract

Ceramics has many remarkable properties compared with other materials, for example, high strength at high temperatures, very low thermal conductivity, tribological low wear rate and so on.

However, if ceramics used as a heat insulating material in an internal combustion engine occurs thermal stress problem with its lower ductility.

These point of of view, the characteristics of mullite/3mol%Y₂O₃ zirconia composite ceramics such as bending strength, thermal stability, corrosion resistance and so on were examined at high temperatures.

From the test results of mullite zirconia composite ceramics, the followings are summarized :

- 1) Test results of three-point bending strength shows that the 15% PSZ mass% has higher strength level than 100% mullite at temperatures below 750°C.
- 2) Thermal stability test results shows not any remarkable tendency compered with the test results at room temperatures.
- 3) Hot corrosion test results of 10-15% PSZ mass% with V₂O₅ shows slight mass reduction at temperature of 750°C.
- 4) Creep test results of 15% PSZ mass% shows not any remarkable tendency in elongation and XRD patterns at temperature of 750°C.

As these results, mullite zirconia composite ceramics can be used as a heat insulating material in an internal combustion engine below 750°C, except that the possibility of corrosion occurs by using lower grade fueles.

* 材料加工部

** 機関動力部

原稿受付 平成8年9月9日

審査済 平成10年1月14日

目次

1. まえがき.....14

2. 実験方法と実験装置.....14

 2.1 試験片材料、形状.....14

 2.2 3点曲げ高温強度試験.....15

 2.3 高温安定性試験.....15

 2.4 高温耐食性試験.....15

 2.5 クリープ試験.....16

3. 実験結果及び考察.....16

 3.1 3点曲げ高温強度試験.....16

 3.2 高温安定性試験.....18

 3.3 高温耐食性試験.....19

 3.4 クリープ試験.....20

4. まとめ.....23

 参考文献.....23

1. まえがき

熱機関用セラミックス材料として、これまでにP S Z (部分安定化ジルコニア)、窒化珪素、炭化珪素、アルミナ等の焼結体を試験片による試験¹⁾²⁾や実験用機関で試験を実施してきた。³⁾⁴⁾セラミックス材料をディーゼル機関燃焼室内面のように直接高温ガスにさらされる部分の壁面(消炎層、燃焼条件によっては700℃以上になるといわれている)及びその付近に使用する場合は耐熱性と高温状態での安定性が必要となり、更に断熱機関に使用する場合は断熱性が必要となる。すなわち、断熱性のよいセラミックス部品で燃焼室を囲むことで周囲への熱放散を少なくし、さらに排気ガスエネルギーを有効に利用できれば熱効率の上昇が期待できる。セラミックス材料にはそれぞれ一長一短があり、全ての条件を満たす実用材料は現在のところは得られていない。たとえば、P S Zは熱伝導率は小さく(鋼、アルミ合金の1/10以下)断熱性に優れているが、アルミニウム合金等と比べ密度が大きい(2倍以上)ことと熱衝撃(局所的な温度差による熱応力によるクラック)に弱く、さらに高温の安定性にも問題がある。窒化珪素は強度及び品質の安定性では現在のところセラミックスの中でもっとも優れ、一部実用化もされているが(ターボチャージャーのローターブレード等)、断熱性では劣り(P S Zの5倍以上の熱伝導率)、炭化珪素は高温での強度低下がきわめて少なく、1500℃でも常温強度を維持しているが、熱伝導率が大きく(P S Zの15倍以上、鋼より大)、断熱材料としては適していない。アルミナは強度や熱衝撃の面で窒化珪素や炭化珪素より劣る。純ムライトは比較的良好な断熱性(鋼の1/10以下)、耐食性を有しているが、窒化珪素よりも強度や靱性が不足している。本報でとりあげたムライト・ジルコニア複合セラミックス材料は、この欠点をジルコニアの添加で複合化することにより補い、断熱性、耐食性にも優れたセラミックス材料として、内燃機関燃焼室部材に利用できる可能性がある。そこで試作したム

ライト・ジルコニア複合セラミックス材料について高温強度試験、高温安定性試験、高温耐食性試験及びクリープ特性を調べ、内燃機関燃焼室壁面等の高温排ガス雰囲気中に本材料を適用できる可能性について検討した。

2. 実験方法と実験装置

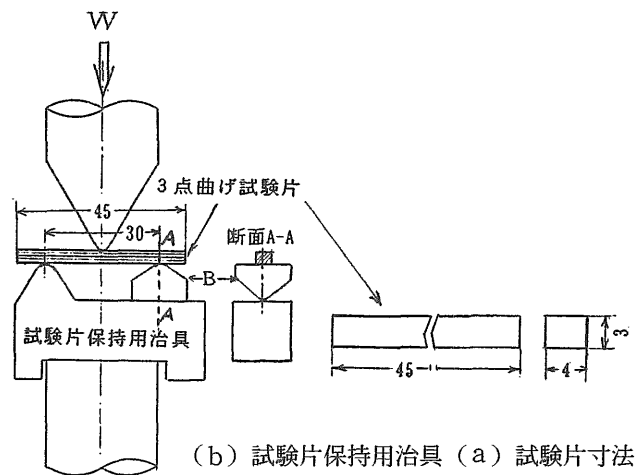
2.1 試験片材料、形状

供試材料の組成、常温での3点曲げ強度及び密度を表-1に示す。このうち、3点曲げ高温強度試験は、純ムライト(3Al₂O₃・2SiO₂、記号M・P0で表示)及び複合セラミックスとして、純ムライトにP S Z(Y₂O₃3mol%添加品)を10、15、20%添加したもの(記号それぞれM・P10、M・P15、M・P20)の4種類について行った。高温耐食性試験ではこれらにさらに、Y₂O₃添加P S Z(記号Y-P)とMgO添加P S Z(記号M-P)の2種類を加えた6種類について試験を行った。高温安定性試験とクリープ試験では、純ムライトにP S Zを10、15、20%添加したもの(M・P10、M・P15、M・P20)3種類について試験を行った。

図-1(a)は試験片の寸法形状を示すが、これはJIS R 1604-1987(ファインセラミックスの高温曲げ強さ試験方法)規定に拠るものである。

表-1 供試材料

記号	組成 (%)		3点曲げ 常温強度 (MPa)	密度 10 ³ kg/m ³
	ムライト	P S Z		
M・P0	100	0	270	3.12
M・P10	90	10	369	3.34
M・P15	85	15	336	3.55
M・P20	80	20	275	3.59
Y-P	Y ₂ O ₃ 添加	100	1,214	6.01
M-P	MgO添加	100	409	5.63



(b) 試験片保持用治具 (a) 試験片寸法
図-1 3点曲げ試験片及び治具

2.2 3点曲げ高温強度試験

3点曲げ高温強度試験では図-1(b)に示すような試験片保持用治具を用いた。試験片の加熱には赤外線ゴールドイメージ炉(最高使用温度1250℃、中心部焦点方式)を用い、試験片中央部に荷重を付加するロッドは最高使用温度でも使用可能な高純度アルミナ製、下部の2支点は試験温度でも常温とほぼ同じ強度をもつ炭化珪素製の治具であり、3点曲げ荷重付加時の下部2支点は試験片にねじり力が加わらないように、線接触で前後左右方向に傾く形状(図-1、B部分)にしてある。

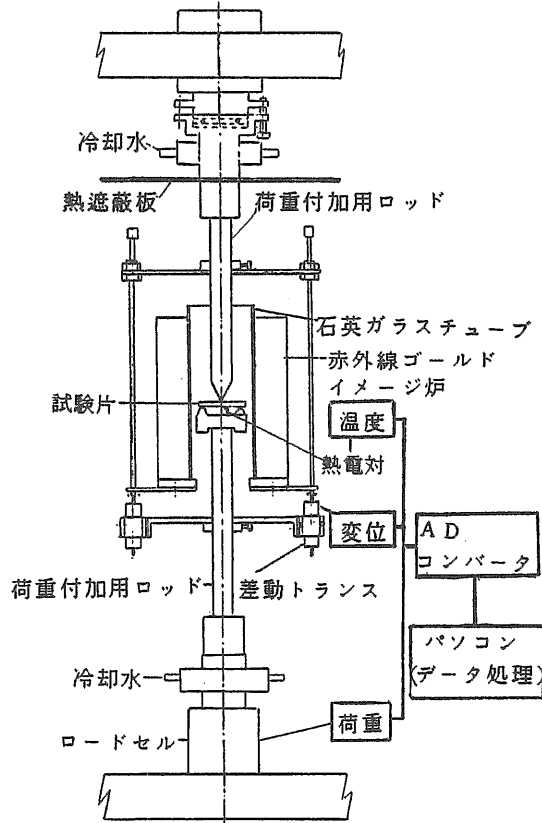


図-2 3点曲げ高温強度試験装置

試験機の概要を図-2に示す。昇温速度を100℃/min.とした。昇温中及び設定温度に達してもしばらくの間は昇温による試験片以外の部分の熱膨張が続くが、試験片に熱膨張による荷重が付加するのをさげ、かつ試験片の定位置からの移動を押さえる必要があるため、ロッドを常に微小移動させてロッドと試験片を接触状態に保つようにした。そしてこの移動が殆んどなくなった定常状態になってから荷重を付加した。試験片への荷重付加時には試験片以外の部分(主として荷重付加用ロッド)の変位を伴うが、これらの変位を荷重に対して予め測定しておき、これを差し引いた値を試験片に生じる真の変位とした。荷重速度は0.05mm/min.とし、温度、荷重、変位をADコンバータを介してパソコンに入力し、データ処理を行った。試験温度は常温、250°、500°、750°、1000°、1250℃とし、それぞれの温度で3本づつ試験し

た。更に試験片はSEM(走査型電子顕微鏡)による観察、X線回折による分析等により組織を調べた。

2.3 高温安定性試験

高温安定性試験は、純ムライト中に強化材として添加しているPSZが加熱冷却を繰り返すことにより相変態(結晶変化)が生じるか否かを調べるため実施した。試験片は小型電気炉により500℃まで加熱し、2時間保持した後に常温まで炉冷(高温暴露試験)を行った。試験は3種類について同一試験条件で3本づつ実施し試験前及び試験後に質量、寸法を計測し、強度試験と結晶観察を暴露回数2、5、10回の3段階について行った。

2.4 高温耐食性試験

ディーゼル機関の燃料は通常重油や軽油であり、このうち軽油では殆ど問題ないと考えられるがA重油にはバナジウム(V)が数十ppm程度以下であるが含有しており、またC重油のような低質油では一般にこれより多くのバナジウムの他にナトリウム(Na)等も混入しており、これらは燃焼により酸素と化合して低融点の共晶化合物(例えばV₂O₅の融点は約670℃、Naが加わると更に低下)となって燃焼室壁面等に付着し、鉄鋼材料の場合これにより腐食が促進される。本複合セラミックス材料は、主として軽油、A重油等の燃料を使用する小型ディーゼル機関燃焼室壁面等の、高温ガス雰囲気への適用を目的としていることから、Naは殆ど問題ないと考えられるためVに対する耐食性を調べた。

供試材は表-1に示す6種類である。試験条件は鉄鋼材料に対する耐蝕性試験の基準として決められている合成灰塗布高温腐食試験学振法³⁾を参考にしてV₂O₅を用いて、表-2に示す条件とした。合成灰塗布は試薬のV₂O₅にアセトンを加えて泥状にし、図-3に示すように、試験片上面に平均20mg/cm²となるように塗布した。暴露温度は500°、750°、1000°、1250℃とし、それぞれの温度で20時間保持した。試験片は同一試験条件でそれぞれ2本づつ試験した。加熱冷却サイクルは所定の温度に保持してある箱型電気炉中に、コウ鉢の中に並べた試験片を炉中央部に挿入し、20時間経過後取り出し、そのまま室温まで放置自然冷却した。試験片は試験後酸洗(NaOH 18% + KMnO₄ 3%水溶液中で煮沸)、中和(10%クエン酸アンモニウム水溶液中で煮沸)及び乾燥した後、質量と寸法(幅、厚さ、長さ)を測定し試験前の値と比較した。

表-2 腐食試験条件

試薬	5酸化バナジウム(V ₂ O ₅)
塗布量	20 mg/cm ²
試験温度	500, 750, 1000, 1250℃
時間	20時間

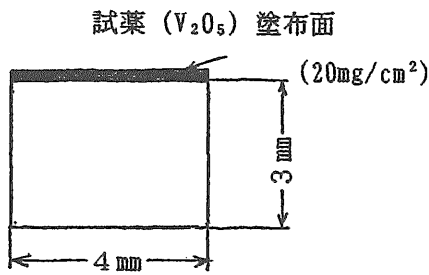


図-3 試験片寸法及び塗布法

質量と寸法の変化は次式で定義する。

$$\text{質量増減: } \Delta W (\%) = (W_c - W_0) \times 100 / W_0$$

但し W₀: 試験前の質量(mg)

W_c: 試験後の質量(mg)

$$\text{厚さ増減: } \Delta H (\mu\text{m}) = H_c - H_0$$

但し H₀: 試験前の厚さ(μm)

H_c: 試験後の厚さ(μm)

また各試験片は高温耐食性試験実施後に、腐食面側を引張力が加わるようにして常温で3点曲げ強度試験を行い、さらに破面や腐食面のSEM観察及びX線回折による分析を行った。

2.5 クリープ試験

本複合セラミックス材料では純ムライトにPSZを添加しているため、耐クリープ特性性は純ムライトのみの場合より低下していることが予想されるためクリープ試験を実施した。供試材は表-1中のM・P10、M・P15、M・P20の3種類を用いた。試験片の寸法形状は図-1(a)と同じである。

実験装置を図-4に示す。荷重付加は3点曲げ方式で行い、試験片中央に加える荷重付加用ロッドと下部2支点は3点曲げ高温強度試験と同じ構造である。試験片を電気炉で昇温し所要温度に達した後、所定の荷重を付加しその後の変位を記録した。試験片位置は、左側支点と右側重錘位置に対して1/5のレバー比の所にある。変位測定は、差動トランスを荷重ロッドをはさんだ位置に2個配置してその平均値とした。さらにレバー右端のレバーの上下方向変位を渦電流式の非接触型微小変位計で記録した。

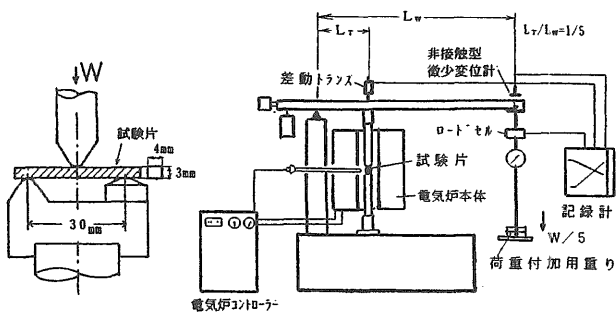


図-4 試験装置概要

試験温度は750°C及び1000°Cとし、荷重保持時間は170時間とした。また付加応力は3点曲げ強度試験で得られた各温度での破断強度(平均値)の90%の応力とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 3点曲げ高温強度試験

図-5~7はそれぞれM・P10、M・P15、M・P20の曲げ強度と温度の関係を示す。図中の破線はM・P0(純ムライト)のデータである。図-8は強度試験時の荷重-変位曲線の直線部分から求めたヤング率である。M・P10、M・P15では、750°C以下で強度がM・P0よりも高く複合化による強化が認められるのに対し、M・P20では500°C以下では殆ど同程度であるが、750°C以上ではM・P0を下まわっている。またM・P10でも750°Cを越えると強度が低下し、M・P0よりも大きく低下する。M・P15では750°C以上ではほぼ純ムライトと同程度の強度であるが、それ以下ではM・P0より高い強度を示し、複合化による強化が最も著しい。

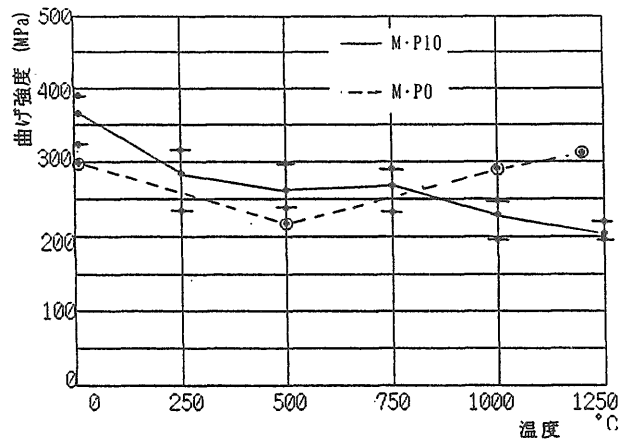


図-5 3点曲げ強度 (M・P10)

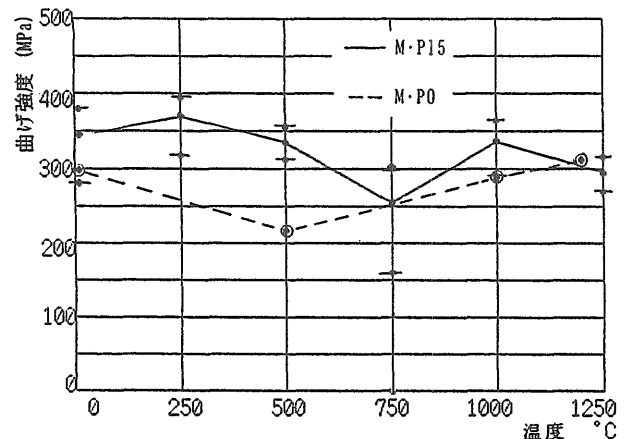


図-6 3点曲げ強度 (M・P15)

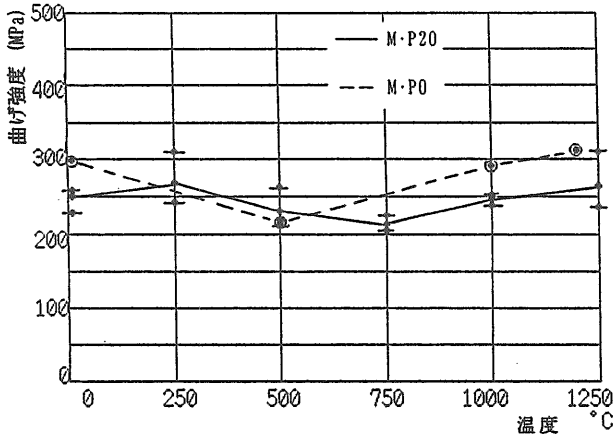


図-7 3点曲げ強度 (M·P20)

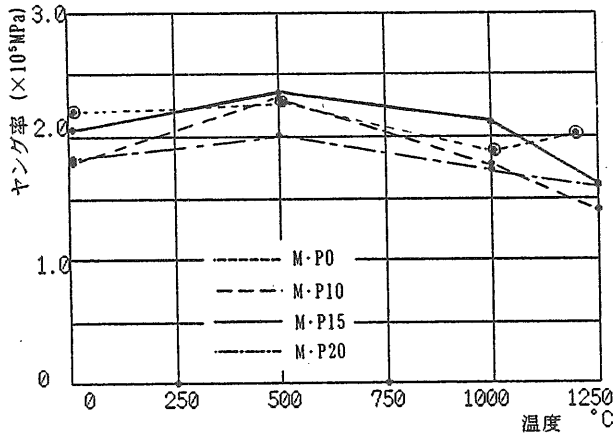


図-8 ヤング率 (PSZ 0-20%)

本材料は、セラミックス材料の強度強化と高靱化の一つの方法と考えられている粒子分散による方法を適用しようとしたものである。本材料の場合、ムライト中にジルコニア微細粒(1 μm以下の球状)を10-20%の範囲で分散させたものである。強度強化される理由は以下のように考えられる。ムライトよりジルコニア粒子の方が熱膨張係数が大きく(ムライト: $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、ジルコニア: $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)ことを利用し、混合焼成温度からの冷却時の収縮量に差があるため、ムライトによってジルコニア粒子の収縮が拘束(粒の縮小量が制限)される。その結果、ムライトより強度の高いジルコニア側に引張力、そしてムライト側にはジルコニア粒子の半径方向に引張力、接線方向に圧縮力が加わった状態となる。外部応力により直線的に進展するクラックは、このような残留応力の存在している粒子周辺では、一般的に、湾曲、偏向あるいはクラックの枝分かかれ等の何れか、あるいは混在が生じる。直線的なクラックの進展よりも、このような形で進展する方が余分にエネルギーが必要(亀裂進展の抵抗力が大きい)であり、従って靱性及び強度も上昇すると説明されているもので、脆性材料であるセラミックス材料の靱性向上の一つの方法となっているのである。

さらにPSZは1117°C以上で安定相である正方晶を焼

成温度からの冷却速度を速くして、常温で安定相である単斜晶と正方晶の混在した組織にしたもので、そしてこの正方晶が外部応力などに対し、そのエネルギーの一部を吸収し、単斜晶化する相変態により高強度、高靱性を得ていると考えられている。従って本供試材の場合もこの効果を期待することが可能であり、後述するように、ムライト素地中に分散されているジルコニアが正方晶と単斜晶の混在した組織となっており、特にジルコニア量の最も少ないM·P10ではジルコニア正方晶の量が単斜晶より多い。

図-9及び表-3は試験片中央破面に近い部分の表面のX線回折分析の結果である。図-9は試験前の3種類の試験片の回折パターンを示す。このパターンの中で、ムライトの最強線(回折強度の最も大きく現れた結晶格子面間隔、D値)は3.38 Å、ジルコニア単斜晶の最強線は3.15 Å、ジルコニア正方晶の最強線は2.96 Åである。(それぞれ矢印表示) 強度試験前の試験片では、M·P10で正方晶が多いがM·P15、M·P20では少ないことがわかる。

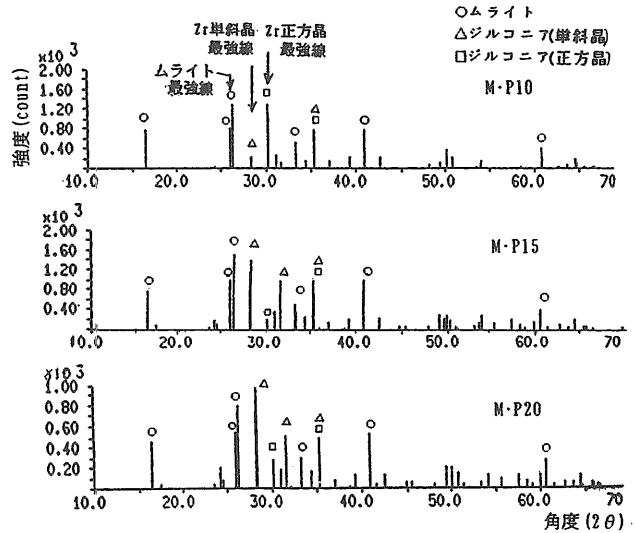


図-9 3種類の試験片のX線回折パターン

表-3は各試験片の回折パターンで最強線で最も強度のあるのを100%として、それぞれを相対的に(I/I_{max})%で示し、高温強度試験後のも含めてまとめた結果を示した。試験温度が室温の場合、3種類共強度試験後でも単斜晶及び正方晶では、試験前の値と比較してその量の変化は殆ど認められなかった。この傾向は試験温度250°、500°、750°Cでもほぼ同様であり、ジルコニアの相変態は殆どないと考えられる。最初から正方晶量が少ないM·P15、M·P20の試験温度750°C付近で曲げ強度が一時低下の傾向がみられたが、表-3で明らかなように、正方晶及び単斜晶の量とは関連性が見られなかった。M·P15、M·P10で、250°~750°付近迄の3点曲げ強度がM·P0より高いことと、強度試験前後とも正方晶が最も少ないM·P15で強化が最も著し傾向が見ること等か

ら、この強化が強度試験時のジルコニアの相変態によるよりも、複合化による影響が大きく現れていると考えられる。

写真-1は常温強度試験後の破断面のSEM写真であるが、上側のマクロ写真でみるとM・P10、M・P15では破断発生位置付近（写真の扇状模様から推測、M・P15、M・P10矢印で表示）が観察できるが、常温の強度が約250MPaで最も低かったM・P20（図-7、参）では、これらに比較して扇状模様が不明瞭で平面的であった。さらにマイクロ観察（下側の写真、発生位置付近）によると、1μm以下のPSZ粒子（写真では白く粒状）の存在が見られる。

表-3 3点曲げ試験片のX線回折結果 (I/I_{max} %)

ジルコニア %	試験温度 °C	I / I _{max} %		
		ムライト% 3.38 Å	ジルコニア% 単斜晶3.15 Å	ジルコニア% 正方晶2.96 Å
10	R. T	100	18	100
	250	100	17	100
	500	96	18	100
	750	82	16	100
	1000	96	18	100
	曲げ試験なし 500°C (10)※	100	18	100
15	R. T	100	91	19
	250	93	100	21
	500	100	97	20
	750	94	100	20
	1000	100	98	18
	曲げ試験なし 500°C (10)※	100	92	15
20	R. T	80	100	26
	250	79	100	25
	500	79	100	26
	750	84	100	27
	1000	82	100	28
	曲げ試験なし 500°C (10)※	83	100	28

※: 高温安定性試験 (暴露条件500°C, 2hr, 10回)

3.2 高温安定性試験

図-10~12はM・P10、M・P15、M・P20の試験片の暴露回数と強度変化の関係である。暴露回数の増加により、M・P15ではM・P10、M・P20と比較してやや強度が高くなる傾向がみられ、M・P10、M・P15では強度の上下限が縮小していく傾向がみられる。しかしいずれの試験片も、質量、寸法とも暴露回数による変化は認められなかった。さらに表-3の暴露10回試験後のX線回折の強度比 (500°C (10)として示す) でも3種類ともそれぞれ殆ど変化はでていない。供試材料中に含まれるPSZの添加量は10-20%であるが、PSZの相変態は起きていないと思われる。本試験において、寸法、重量、組織とも変化がなく、強度の変化もM・P15では暴露回数による変動幅がM・P10、M・P20と比べて幾分大きい傾向があるが、強度低下は見られなかったことから特に安定性に問題はないと思われる。

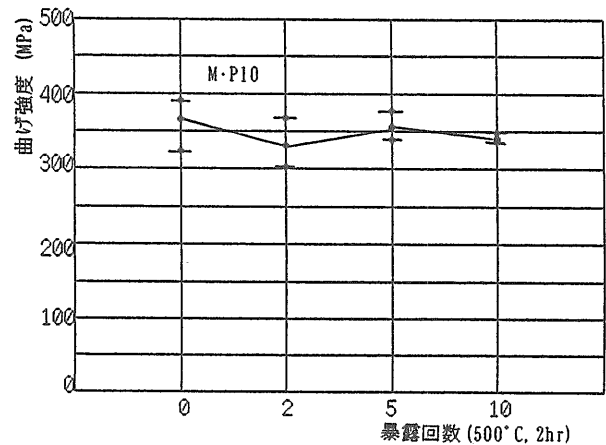


図-10 高温暴露試験後の強度 (M・P10)

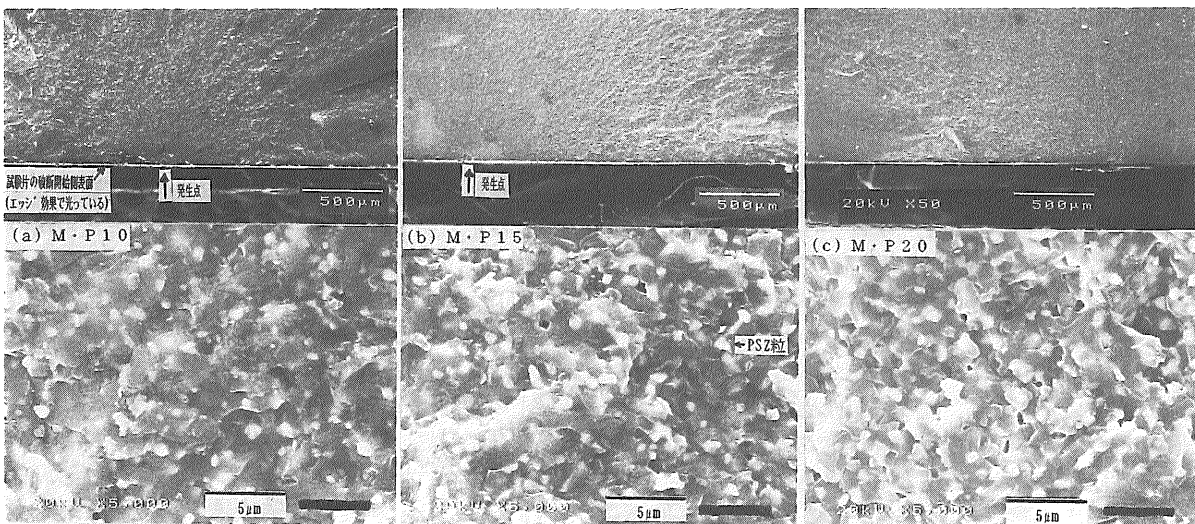


写真-1 3点曲げ試験片の破面 (室温) のSEM写真

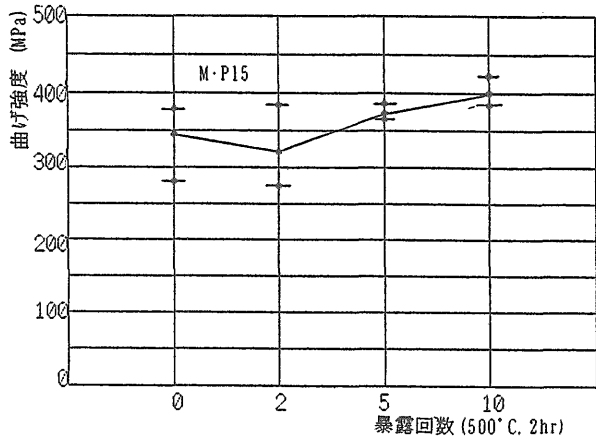


図-11 高温暴露試験後の強度 (M·P15)

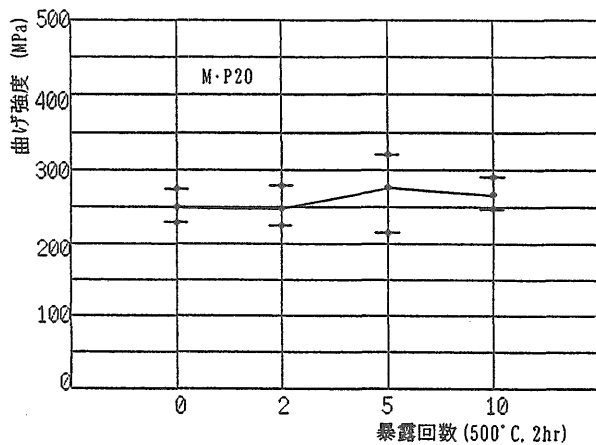


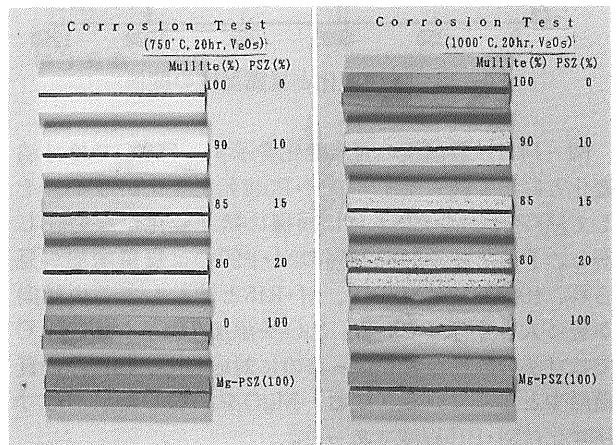
図-12 高温暴露試験後の強度 (M·P20)

3.3 高温耐食性試験

写真-2 (a)、(b) はそれぞれ暴露温度750°Cで20時間保持した後、塗布した試薬を除去するための酸洗及び中和をした試薬塗布面である。目視観察ではムライト100%のM・P0は素材と殆ど変わらず白色であったが、PSZが10-20%と増加するにつれ僅かであるが着色される傾向が見られ、PSZ 100%のY-PとM-Pは濃茶色を呈していた。写真-2 (b) の暴露温度1000°CでPSZ添加率10-20%では薄茶色に変色しているのと、さらに腐食面上には小さな斑点が見られた。

写真-3 は暴露温度750°Cで高温耐食性試験実施後に、常温で3点曲げ強度試験をした試験片の破断面のSEM像で、写真下側 (試薬塗布面側、破断発生側) の試験片

側面 (白線表示) より上側に黒く見える部分があるが、試験片側面と破断面とのエッジ部の欠落によるもので、この部分はPSZを含まないM・P0では殆ど見られないのに対して、10、15、20%と添加率が増加するに従って大きくなる傾向を示し特に20%では顕著であった。この欠落部分は研磨面 (写真-5、参) には殆ど見られないことから、強度試験実施時に生じたと思われる。そして後述するように、PSZ添加率が増加するに従い腐食変質層の厚さが増す (写真-5、参) ことと同傾向を示した。暴露温度500°Cの場合はこれらの4種類ともエッジ部の欠落が殆どなかったことから、750°CではMP20が腐食の影響を最も強くうけていると考えられる。

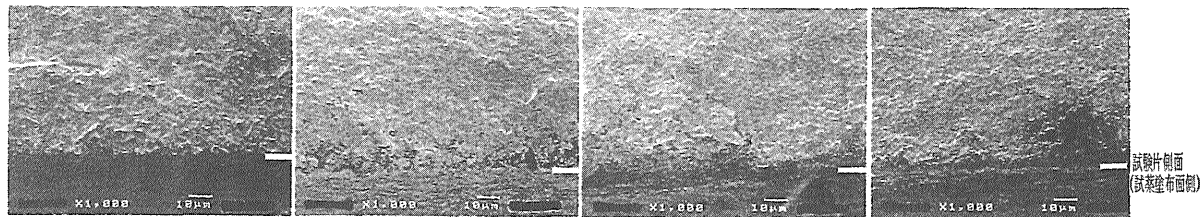


(a) 750°C

(b) 1000°C

写真-2 暴露温度750°C及び1000°Cで20時間腐食試験実施後の腐食面

図-13は試験片の厚さ変化を測定した結果である。500°Cでは殆ど変化がないが、750°Cではわずかであるが変化の傾向がみられる。1000°CではPSZが10、20%と増すにつれて寸法が大きくなる傾向があり、写真-2 (b) の腐食面上に見られる小さな斑点はレーザー顕微鏡観察によると凸状 (高さ30µm以下) で、試験後試薬を除去するため酸洗及び中和後に検出されたものである。3点曲げ強度の低下も大きく、M・P0では殆ど低下が見られないのに対して、M・P10、M・P15M、MP20では約10MPaにまで低下している。(図-15、参) さらに、暴露温度1250°Cではこれら3種類共厚さ寸法が大きくなり、特にPSZ 20%のM・P20でこの傾向が大きくなっていた。



(a) M·P0

(b) M·P10

(c) M·P15

(d) M·P20

写真-3 3点曲げ試験片の破面 (暴露温度750°C) のSEM写真

PS Z100%の場合1000°Cでは写真-2 (b)でもみられるように、Y₂O₃添加のY-Pは大きく減耗しているのに対し、MgO添加のM-Pでは減耗はなかった。

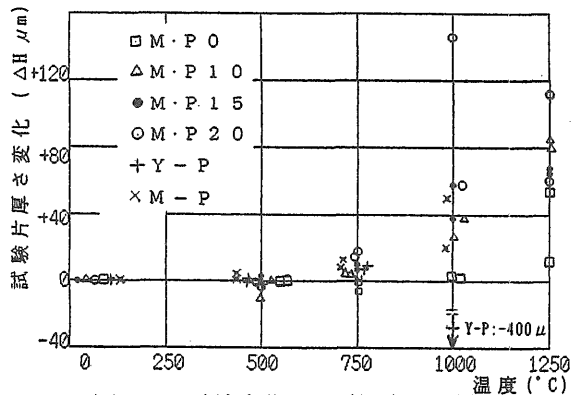


図-13 寸法変化と暴露温度の関係

図-14は試験前後の質量変化を示す。750°Cでは寸法変化と同じく純ムライトのM・P0は殆ど変化がなく、そしてM・P10とM・P15もほぼ同様に殆ど変化がない。しかし、PS Zの添加率20%のM・P20では質量増加が見られ、1000°CではM・P10、M・P15と比較してこの傾向が更に大きくなっている。Y₂O₃を添加したY-Pは1000°Cでは寸法の減耗が著しかったのに対応して、15%程の質量減少となっている。なお、MgOを添加したM-Pは寸法変化はM・P15程度であった。

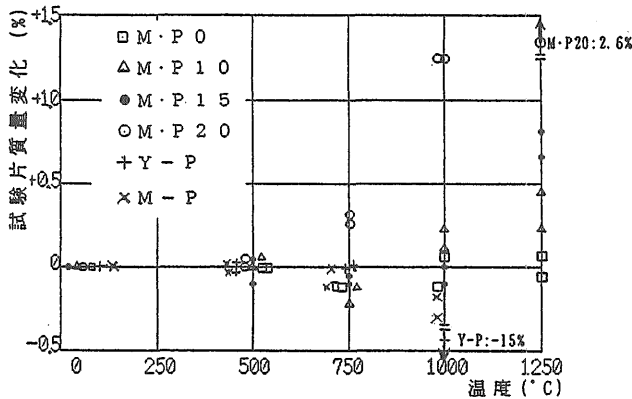


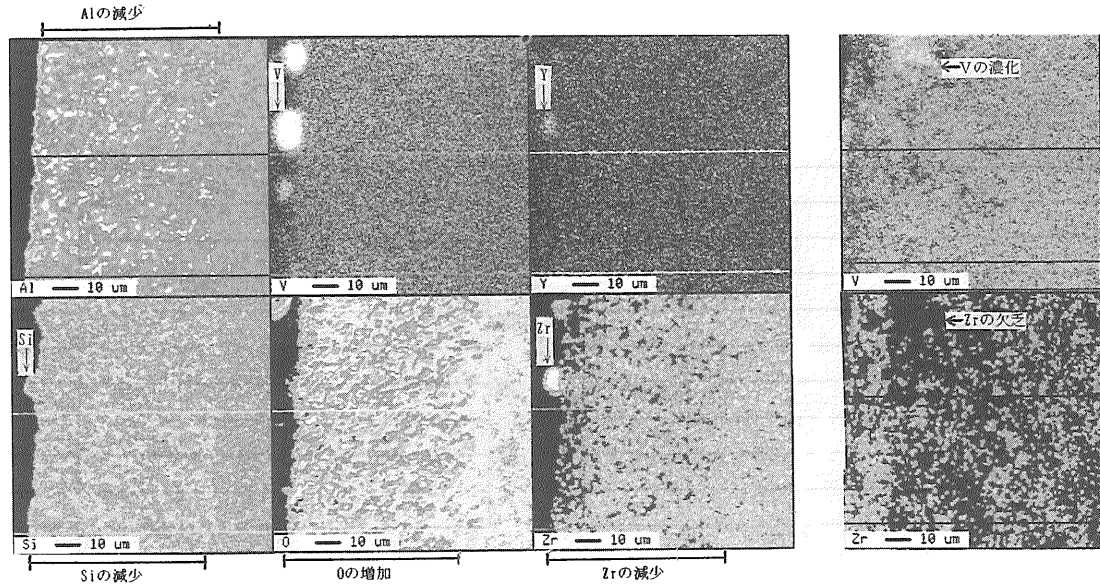
図-14 質量変化と暴露温度の関係

写真-4 (a)、(b)はそれぞれM・P15を暴露温度750°Cで高温耐食性試験実施後に、常温で3点曲げ強度試験後の研磨面(破面に近接した平行面を切断、研磨)及び破面のEPMA面分析結果で、それぞれ写真左側が試薬塗布面(破断発生側)である。(a)の研磨面の6元素の面分析では、表面から約70μmの範囲にZr(ジルコニウム)が減少している層があり、特に表面直下で減少の著しい部分があるのが認められた。そしてこの部分ではAl(アルミニウム)、Si(シリコン)が減少しているのと、O(酸素)の増加傾向が認められる。また表面では試験片成分であるSi、Zr、Y(イットリウム)及び試薬のV(バナジウム)が試験片表面より外側に塊状に凸

出(矢印で表示)しているのが認められるが、ここではAlは見られなかった。(b)の破面(同一面)での面分析ではZrが殆どない所でVの濃化しているのがみられることから、Vは局部的に濃化している部分があることも想定される。写真-5はそれぞれM・P10、M・P15、M・P20を暴露温度750°Cで高温耐食性試験実施後の、研磨面のSEM写真である。研磨のみの面であっても組織の違いがみられる(白く点状のPS Z)と共に、M・P15、M・P20では上部の試薬塗布面側からの変質層が明瞭に見られ、ここでは多くの小孔があり粗面の様相を示した。そしてM・P15の場合この部分の深さは60-70μmで、写真4(a)の面分析でZrが減少している層の厚さとほぼ一致していた。この傾向はM・P15よりZrの少ないM・P10では殆どみられない(10μm以下の層にのみ僅かに見られる)のに対してより多いM・P20でより深く(写真では全面)なっているのが見られ、即ちZrの量に対応している様相を示した。M・P20でVについて深さ方向に線分析(写真-5(C)、矢印方向、上部の試薬塗布面から下方へ約1mmまで)の結果(写真-5(C)下図)、表面から0.8mmの位置でも素材(破線)より多いことからVはこの深さでも拡散浸透しているのが認められた。そして15~20%とZrが増すと変質層のV濃度も濃くなっていく傾向がみられることから、本複合材料ではZr量、則ちY₂O₃を3mol%添加したPS Z量がVの内部への拡散浸透に影響を及ぼす大きな要因となっていることが推定される。

図-15は洗浄後の試料を常温で3点曲げ強度試験をした結果で、試料ごとに示す。図中の◎印で示してあるのは素材の強度である。純ムライトのM・P0は1250°Cまでの試験範囲では殆ど低下は見られず、1000°Cまでは250~300MPaの値を示し、素材強度と変わらなかった。M・P10とM・P15は750°Cまではほぼ素材強度を維持しており、750~1000°Cで極端に強度が低下しているが、M・P20ではこの強度低下が500~750°Cで現れている。またM・P15とM・P20は500°Cでの腐食によって素材強度よりも幾分高くなるという傾向を示したが、破面のSEM観察、腐食面の分析では素材との違いは特に認められなかった。試薬を除去するため酸洗処理時の表面層への影響も考えられるが、これについては今後の検討課題と考える。

PS Z100%のY-Pは素材の強度は高く1200MPaであるが、暴露温度の上昇と共に低下している。1000°Cでは寸法の減耗が約0.4mmと著しい。MgO添加のPS ZであるM-Pは、1000°Cでは寸法、質量の変化が見られるが、寸法の変化は約40μmの増加でM・P15程度の量でY-Pと比較してかなり少なくY-Pより耐食性はかなり良い。素材の強度は400MPaとY₂O₃添加のPS ZであるY-Pの約1/3の程度であるが、暴露温度1000°Cでは250MPaに低下している。



(a) 3点曲げ試験片の研磨面(暴露温度750℃、M・P15) (b) 3点曲げ試験片の破面(暴露温度750℃、M・P15)
 写真-4 3点曲げ試験片の面分析

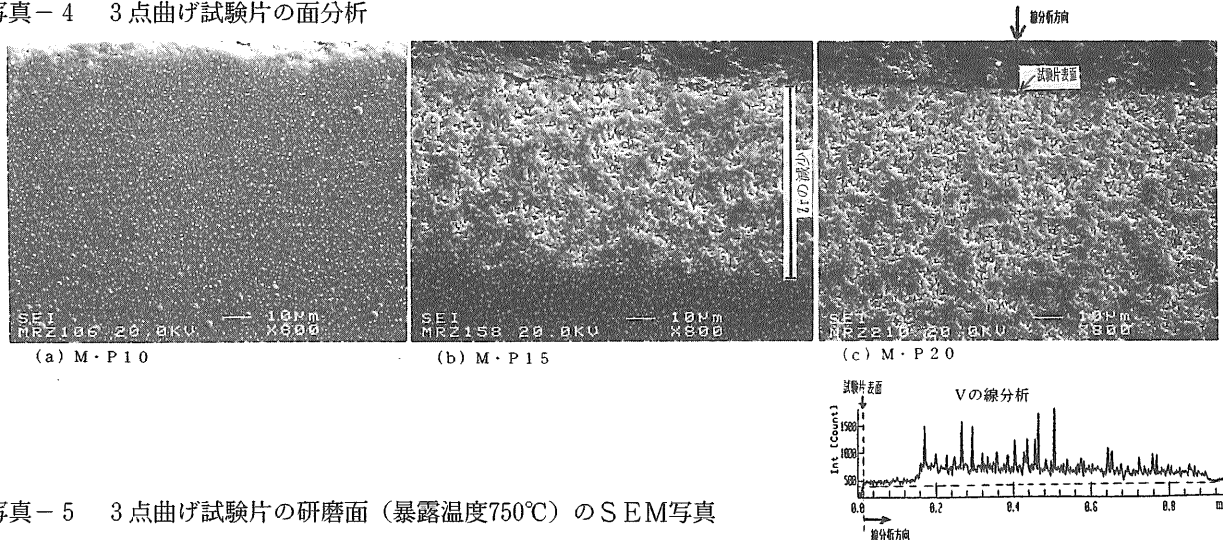


写真-5 3点曲げ試験片の研磨面(暴露温度750℃)のSEM写真

図-16はM・P15の素材(腐食試験前)及び腐食面のX線回折結果を示す。素材と腐食試験温度750℃の回折パターンでジルコニア正方晶とジルコニア単斜晶の最も強度の出ている 2θ (入射角 θ の2倍が 30° 付近、それぞれ Δ 、矢印表示)をみると、750℃では素材よりジルコニア正方晶が減少し1000℃では殆ど見られなくなること、ジルコン($ZrSiO_4$ 、+印で表示)に近いパターンの結晶が現れ、1000℃、1250℃と腐食試験温度が上昇するにつれてジルコンが存在しているのが明瞭にみられたが、この傾向はP S Z添加率の最も高いM・P20において最も著しく、表面ではジルコン層が殆どを占めていた。このジルコン層はM・P15で1000℃の場合表面直下約0.35mmの面では見られなかったことから、それより薄い表面層のみで生成していると思われる。P S Z添加3種類で腐食試験温度750℃の場合寸法増加の傾向(図-13、参)が見られたが、M・P15の場合ジルコン層の生成傾向やジルコニア正方晶の減少傾向が750℃で見られ

ることから、付着物のほかに、組織変化、結晶変化も伴って寸法変化を生じているものと考えられる。

3.4 クリープ試験

750℃のクリープ試験では、M・P10、M・P15、M・P20の3種類いずれも破断強度の90%の応力で24時間の保持時間では、変位は確認できなかった。

1000℃クリープ試験では破断強度の90%の応力(M・P10、M・P15、M・P20でそれぞれ206、302、221MPa)、保持時間を約170時間とした場合、付加応力の最も高いM・P15において変位(40 μ m以下)が認めれた。3点曲げによるクリープ試験のため変位量は微少であり、さらに変位の測定時には、炉温のコントロールによる温度変化、室温の変化等の影響を含むがこれらを考慮にいれても、1000℃ではM・P15で変位が認められることからクリープが生じていると思われる。

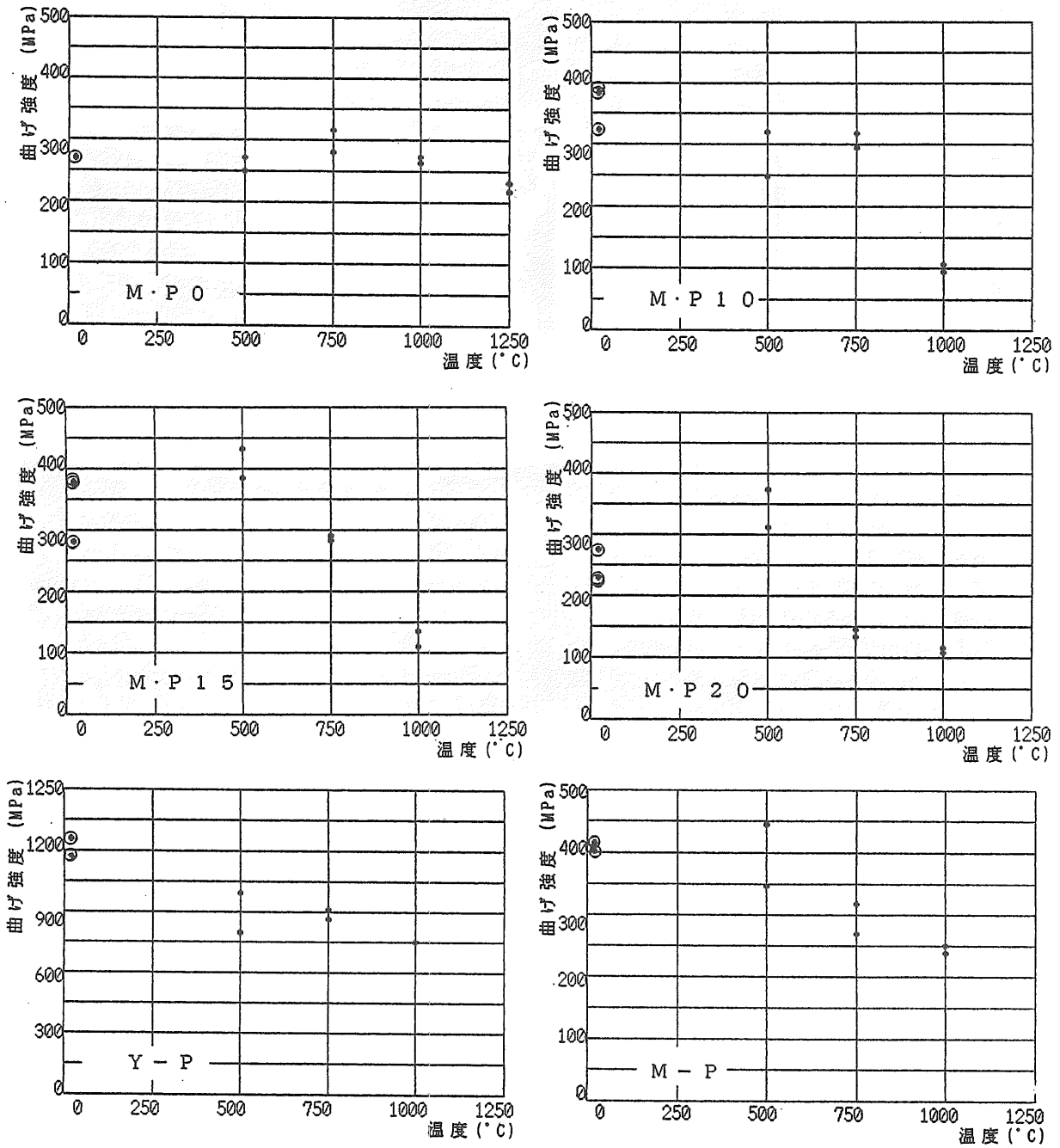


図-15 各試料の強度と暴露温度の関係

図-17はM・P15の場合のクリープ試験（高温破断強度の90%の応力）後の試験片の結晶変化をX線回折により調べたもので、実線は素材（クリープ試験実施前）である。横軸は格子面間隔で、ZrO₂単斜晶の3.15Åの強度を100%とした時の2.96ÅのZrO₂正方晶、3.38Åのムラ

イト相の相対的な強度を表したものである。ZrO₂正方晶と単斜晶についてみると、素材と比べて750°C（24hr）ではZrO₂正方晶が少し減少していたが、1000°C（170hr）では殆ど同じであるという結果を示しクリープ試験後の結晶変化は特に認められなかった。

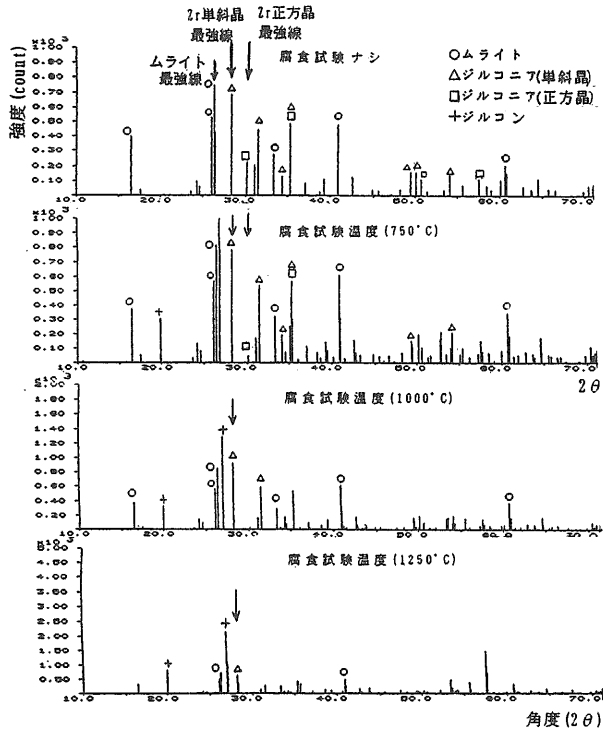


図-16 M・P15の腐食試験後のX線回折パターン

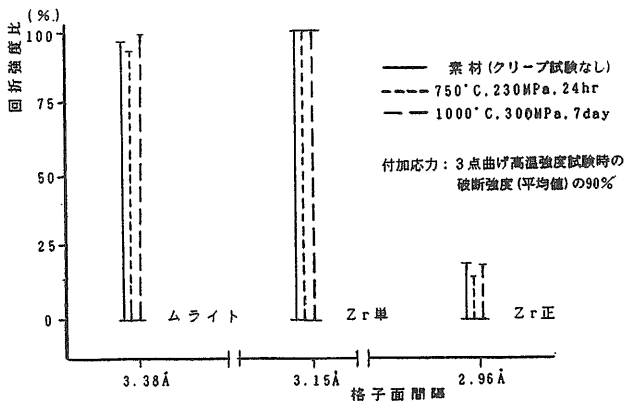


図-17 M・P15のクリープ試験後の結晶変化

4. まとめ

内燃機関燃焼室材料等の高温部品として利用する目的で、断熱性のすぐれた酸化物系セラミックスのムライト・ジルコニア複合材(ジルコニアは Y_2O_3 を3 mol%添加のPSZ)について、高温強度、高温安定性、高温耐食性、クリープ等の特性をしらべた。得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) PSZ添加率10%及び15%の場合、純ムライトよりも常温から750°Cまでの温度範囲では、高温強度が高く複合化による強化が認められる。両者の間ではPSZ添加率15%のほうが強化傾向が高い。
- (2) 高温安定性試験では、PSZ添加率10~20%では、500°C(2hr、10回)暴露後の強度低下はなく、材質の変化も認められなかった。
- (3) V_2O_5 による高温耐食性試験では、PSZ添加率10%~15%では暴露温度750°Cまでは寸法、質量の変化が殆どなく大きな強度低下もない。しかし腐食試薬のバナジウムは試験片内部に拡散浸透し、PSZ添加率15%以上では添加率が増すほど顕著になる。また暴露温度500°Cの場合、添加率15%~20%では素材より幾分強度が上昇している。暴露温度が1000°C以上では、温度上昇と共にそしてPSZ添加率を増すほど、ジルコン(ZrSiO₄)相の生成が多く認められる。
- (4) 3点曲げによるクリープ試験では、PSZ添加率10%~20%について試験し、試験温度750°Cで、その温度での平均破断強度の90%の荷重を付加し、保持時間が24時間では変位は認められなかった。

以上の結果から本ムライト・ジルコニア複合材料では、PSZ15%添加の場合、不純物の比較的小さい燃料を使用する小型ディーゼル機関燃焼室部材等で、750°C以下の使用であれば、セラミックス材料としての特性を発揮できる可能性があると考えられる。

参考文献

- 1 宮城、藤本、比気：熱機関に利用する場合の部分安定化ジルコニアの特性、日本船舶機関学会第35回講演会講演前刷、1984.10、PP67-70
- 2 宮城、藤本：セラミックスの高温耐食性試験、日本船舶機関学会第39回講演会講演前刷、1986.10、PP37-40
- 3 宮城、天田、町田、小田柿、四宮、平野：日本船舶機関学会第37回講演会講演前刷、1985.10、PP91-94
- 4 西川、宮城、塩出：ターボチャージャー付セラミックディーゼルエンジンについて、第53回船舶技術研究所研究発表会講演集、1989.5、pp25-28
- 5 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会第5分科会： $V_2O_5-Na_2SO_4$ 合成灰塗布高温腐食試験学振法、研究報告 Vol.14 No3、1973、pp253-273