

KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> セラミックスの耐熱衝撃性

片桐成人・服部泰久\*・太田敏孝\*\*・山井 巖\*\*

リンナイ(株), 454 愛知県名古屋市中川区福住町 2-26

\*ジャパンセラミックス(株), 509-02 岐阜県可児市谷迫間姫ヶ丘 2-101

\*\*名古屋工業大学工学部附属セラミックス研究施設, 507 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Thermal Shock Resistance of KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Ceramic

Naruhito KATAGIRI, Yasuhisa HATTORI\*, Toshitaka OTA\*\* and Iwao YAMAI\*\*

Rinnai Co., Ltd., 2-26, Fukuzumi-cho, Nakagawa-ku, Nagoya-shi, Aichi 454

\*Japan Ceramics Co., Ltd., 2-101, Himegaoka, Yabasama, Kani-shi, Gifu 509-02

\*\*Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi, Gifu 507

[Received July 9, 1993; Accepted October 7, 1993]

Thermal-shock fracture behavior of low-thermal-expansion KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (KZP) ceramic was evaluated by the water-quenching test. KZP ceramic was prepared by sintering at 1200°C to 1400°C with MgO. The linear thermal expansion coefficient of the sintered ceramic changed from  $-1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  for the addition of 1 wt% MgO to  $+3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  for the addition of 10 wt% MgO. The critical quenching temperature difference decreased from ca. 1000°C to ca. 700°C with increasing thermal expansion coefficient. The strength of KZP ceramic sintered with 2 wt% MgO did not decrease after quenching from 800°C into water was repeated 10 times.

**Key-words:** Thermal-shock, Thermal-expansion, Potassium-zirconium-phosphate, Water-quenching

## 1. 緒言

セラミック材料は、その優れた耐火性及び化学的安定性のため、ガス器具用部材として利用され、ガストープ用の燃焼プレート及びガスコンロ用のバーナーヘッドなどとして商品化されている。これらは通常、急熱急冷条件下で使用されるため、高い耐熱衝撃性が要求される。一般に、急熱急冷条件下の熱衝撃に耐えられる最大温度差  $\Delta T_{\max}$  は(1)式で与えられる<sup>1),2)</sup>。

$$\Delta T_{\max} = \{S \cdot (1 - \mu) / E \cdot \alpha\} \cdot f(\beta) \quad (1)$$

ここで、 $S$  は強度、 $\mu$  はポアソン比、 $E$  はヤング率、 $\alpha$  は線熱膨張係数である。また、 $f(\beta)$  は急熱急冷条件を示すパラメーターでビオ係数  $\beta$  の関数である。 $\beta$  は(2)式によって表される。

$$\beta = r_m \cdot h / k \quad (2)$$

ここで、 $r_m$  は試料の代表的大きさ、 $h$  は外界から試料表面へ単位時間、面積、温度に移動する熱量を表す表面熱伝達係数、 $k$  は熱伝導度である。激しい急熱急冷の場合は  $\beta = \infty$  に相当し、通常、 $\beta > 5$  であれば  $f(\beta) = 1$  とおける<sup>1)</sup>。一般に、セラミックスの強度とヤング率は正の相関があり、(1)式において  $S/E$  はほぼ一定となり、 $\Delta T_{\max}$  を大きくする方法としては  $\alpha$  を小さくする方法が取られる。すなわ

ち、 $\alpha$  をゼロに近づけることにより  $\Delta T_{\max}$  は大きくなるので、耐熱衝撃性セラミックスには低熱膨張性の物質が用いられる。

現在用いられているガス器具用セラミックスは、熱膨張係数が  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の  $\beta$  スポジューメン系結晶あるいはコーディエライト結晶を主成分として作製され、また、亀裂の進展を抑制するため、そのほとんどは多孔質体として用いられている。そのため、強度が弱く欠けやすいこと、汚れの付着によりガスが不均一に燃焼して局部的に過熱されること、水を含んだまま加熱した場合弾け飛ぶことがあるなどの問題がある。これらの点を改善するため、緻密質でかつ、より低熱膨張性で耐熱衝撃性に優れたセラミックスの開発が望まれている。

著者らは、今までにリン酸ジルコニウム系化合物の熱膨張を調べ<sup>3)</sup>、その熱膨張係数が、室温から1300°Cまで  $a$  軸が  $-4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $c$  軸が  $+7.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  で平均  $-0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  と、ほとんどゼロとなる KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (KZP) 結晶を見だし、これを用いた低熱膨張性セラミックスの作製について報告した<sup>4)</sup>。本研究では、緻密質でかつ、より低熱膨張性の KZP セラミックスの開発を目的に、その耐熱衝撃性について詳細に検討した。

## 2. 実験方法

KZP は (ZrO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (日本セラミックス製) と KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (和光純薬工業製) を所定の割合で混合し、1400°Cにて4時間焼成することにより合成した。これをボールミルにより平均粒径約 3  $\mu\text{m}$  に粉碎した。得られた KZP 粉末に焼結助剤として MgO を 1~10 wt% 添加し、16 mm 径の円板に 50 MPa で成形し、1200~1400°Cにて所定時間焼結を行った。そして、得られた焼結体の大きさ、重さを測定し、かさ密度を計算した。

焼結体の熱膨張は、約 10 mm の長さに切り出した試料を石英ガラス製押し棒式熱膨張計 (島津製作所製, TMA, DT-30) を用いて 800°C まで、昇温速度 10°C/min で測定した。焼結体の強度は、5×5×60 mm の直方体に成形し、焼結した試料 5 本について、オートグラフ (島

津製作所製, S-500改良型)を用いて, 荷重印加速度0.5 mm/min, スパン長20 mm で3点曲げ試験により測定した. また, 走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-T20, JSM6100及びJED2001) により微構造の観察及び元素分析を行った. 粒径は, SEM 写真より line-intercept 法にて算出した.

熱衝撃試験としては一般によく用いられる水中急冷法を用いた<sup>5)~8)</sup>. 試料を所定温度で10分間保持した後, 水中へ急冷し, その強度を測定した. KZP セラミックスの熱伝導度はレーザーフラッシュ法により測定した結果, 約 1.7 W/m/K であり, 本実験条件下におけるピオ係数は, 試料の大きさを  $r_m=2.5$  mm, 熱伝達係数を  $h=0.1\sim 1.0$  cal/s/cm<sup>2</sup>/°C<sup>9)</sup> とすると  $\beta=6\sim 60$  と計算され, 十分に激しい急冷条件と考えられた.

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 セラミックスの作製

はじめに, 合成した KZP 粉末原料について, MgO 添加量, 温度, 時間など焼結条件の検討を行った. 結果は, 以前報告した試薬 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) から合成した KZP 粉末の焼結の場合<sup>4)</sup> とほぼ同様であった. しかし, 同じ条件下で焼結した試料を比較した場合, 本実験で得られた試料の方がより短時間で緻密化し, また, 図 1 に示すように粒はより大きく成長した. KZP の焼結はリン酸塩ガラスを形成する ZnO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの添加により促進される<sup>4)</sup>. 本実験では焼結助剤として加えた MgO のほかに原料合成に用いた (ZrO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの不純物が含まれており, これらが MgO とともに液相

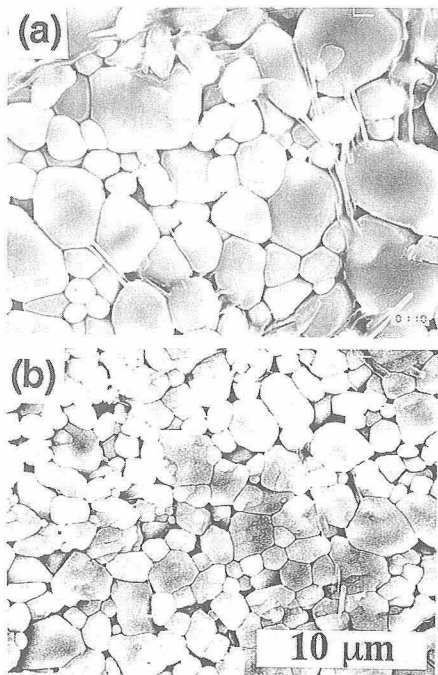


Fig. 1. SEM photographs of polished and thermal-etched fracture surfaces of KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ceramics sintered at 1300°C with 2 wt% MgO from KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powder synthesized using (a) industrial-grade chemicals, and (b) reagent-grade chemicals.

を形成して, より早い緻密化及び粒成長をもたらしたと考えられる.

KZP セラミックスの作製において, 長時間の焼成により粒成長した場合, 結晶軸の熱膨張異方性のためマイクロクラックが発生し, 強度が低下する<sup>4)</sup>. その臨界粒径は 5.5 μm である<sup>10)</sup>. 図 2 は, 本実験における KZP セラミックスの密度及び強度の焼結時間による代表的な変化を示す. MgO を 5 wt% 添加して 1200°C で焼成した場合, 焼結時間 2 時間ではその平均粒径は 4.2 μm で強度は 100 MPa ~ 150 MPa の高い値を示したが, 4 時間以上では 5.5 μm を超え, マイクロクラックが発生し, 強度が低下した.

以上のような結果をもとに, 耐熱衝撃性の実験に用いる試料の焼成条件を, 各 MgO 添加量に対し表 1 のように決定した. これらの条件にて作製したセラミックスの相対密度は 95~97%, 強度は 70~120 MPa, また, 粒径は 4.0~

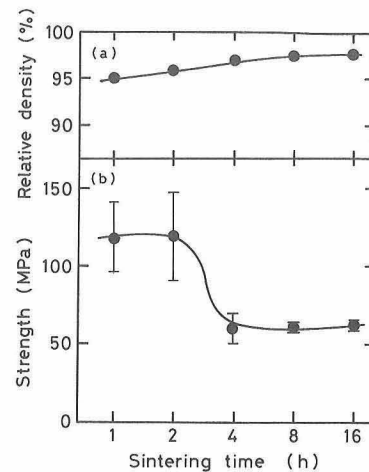


Fig. 2. Variation of density and strength with sintering time; sintering temperature 1200°C; MgO 5 wt%.

Table 1. Optimum Sintering Conditions for KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Ceramics and Their Properties

MgO (wt%)	sintering temperature (°C)	time (min)	relative density (%)	strength (MPa)	grain size (μm) (x10 <sup>-6</sup> /°C)	TEC
1	1400	60	95.5	90	4.1	-1.0
2	1300	120	96.6	120	4.1	-0.2
5	1200	120	96.3	120	4.2	0.7
10	1200	50	96.0	70	4.0	3.0

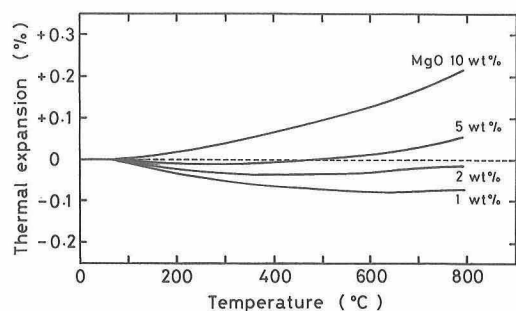


Fig. 3. Thermal expansion curves of KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ceramics.

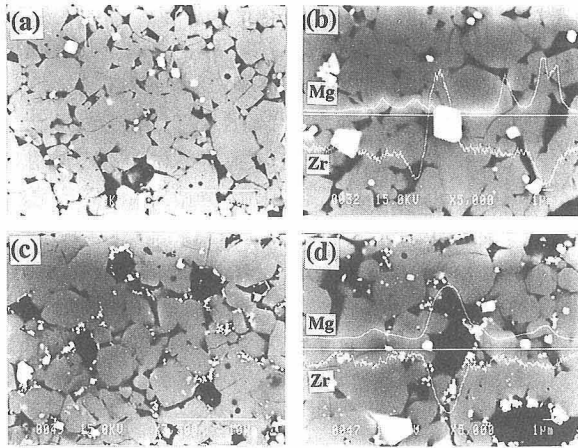


Fig. 4. SEM photographs and X-ray microanalysis of polished fracture surfaces of  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$  ceramics sintered (a) and (b) at  $1400^\circ\text{C}$  with 1 wt% MgO, and (c) and (d) at  $1200^\circ\text{C}$  with 5 wt% MgO.

$4.2\ \mu\text{m}$  の範囲であった。熱膨張係数は、図3に示す熱膨張曲線から室温から $800^\circ\text{C}$ までの平均の値として計算した。その値はMgO添加量の増加とともに $-1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ から $+3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ まで変化した。以上のように、熱膨張以外の性質についてはほぼ同様な性質を示す試料を作製して熱衝撃試験を行った。

なお、MgO 5 wt%以上添加した場合、その粉末X線回折図形に微小の単斜晶  $\text{ZrO}_2$  ピークが検出された。また、図4は、MgOを1 wt%及び5 wt%添加した試料の研磨面のSEMによる反射電子像及びMg, Zr元素の線分析を示す。1 wt%添加試料((a)及び(b))に比べ5 wt%添加試料((c)及び(d))は黒い部分が多く観察され、その周りに白い微粒子が見られた。黒い部分にはPとMg、白い部分にはZrが検出された。これは、MgOがKZPと反応してリン酸マグネシウム系のガラスを形成し、その分解生成物である $\text{ZrO}_2$ が周りに析出したためと考えられる。これらガラス相及び $\text{ZrO}_2$ 相の熱膨張は、例えば $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ ガラスが約 $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\text{ZrO}_2$ も約 $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と大きいため、これらの生成によりKZPセラミックスの熱膨張は増加した。

### 3.2 熱衝撃試験

図5は、得られた試料の水中急冷法による熱衝撃試験の結果である。 $\text{ZrO}_2$ <sup>5,6)</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>7)</sup>などと比べ、非常に優れた耐熱衝撃性を示した。MgO 1 wt%添加試料では $1100^\circ\text{C}$ からの水中急冷に対しては、強度が約1/2に低下したが、 $1000^\circ\text{C}$ からの水中急冷に対しては、用いた5本の試料すべて強度低下を示さなかった。MgO添加量が多い試料においては、強度低下する温度は低下し、2 wt%添加試料では $1000^\circ\text{C}$ 、5 wt%添加試料では $900^\circ\text{C}$ となった。10 wt%添加試料においては、 $800^\circ\text{C}$ からの急冷ですべての試料に強度低下が観測されたが、 $700^\circ\text{C}$ からの急冷に対しては強度低下する試料としない試料の両方の場合があった。以上のMgO添加量による $\Delta T_{\text{max}}$ の差は主に熱膨張係数の違いによるものと考えられるが、前節で述べたガラス相及び

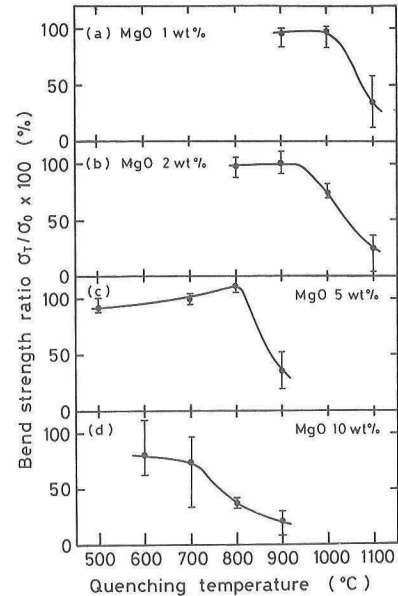


Fig. 5. Strength changes as a function of quenching temperature difference.

$\text{ZrO}_2$  相の存在も多少影響しているかも知れない。

なお、前報では試薬から合成した原料を用いてMgOを2 wt%添加し、 $1300^\circ\text{C}$ で2時間焼結したKZPセラミックスが $1300^\circ\text{C}$ からの水中急冷に対して強度低下を生じなかったと報告した<sup>4)</sup>。本実験においては $1000^\circ\text{C}$ からの急冷によって強度低下を生じており、この違いの原因については、両者の密度、強度及び熱膨張係数の差はほとんどないので、恐らく不純物の量(第2相の存在)及び粒径の違い(図1)の影響と考えられる。

更に実用上の観点から上記の水中急冷による熱衝撃試験を繰り返し行った。MgOを2 wt%添加した試料の結果を図6に示す。 $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ では、1回の熱衝撃では強度は約3/4に低下しただけであったが、2回、3回と繰り返した場合、更に強度は低下して1/2以下になった。 $\Delta T=900^\circ\text{C}$ においては熱衝撃の回数が2回までは5本の試料すべて強度は低下しなかったが、3回以上の熱衝撃により強度低下が観測され、熱衝撃の回数の増加とともに徐

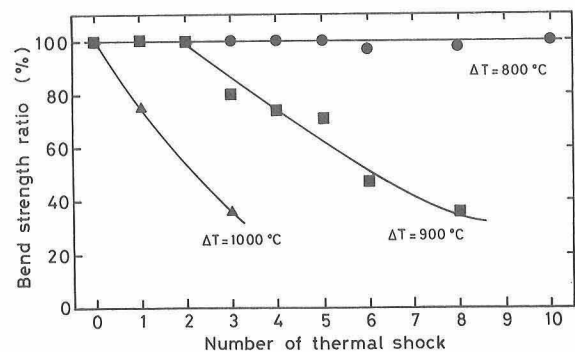


Fig. 6. Strength changes as a function of repeated thermal shock quenches. Specimens were prepared by sintering at  $1300^\circ\text{C}$  with 2 wt% MgO.

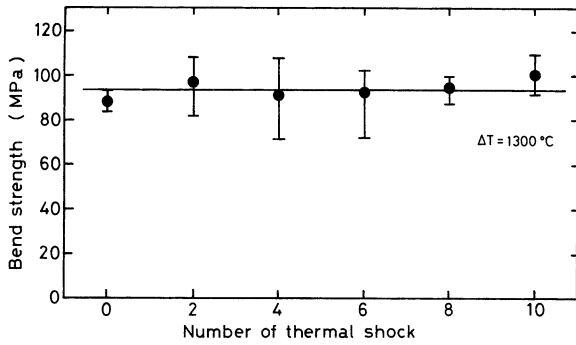


Fig. 7. Strength changes as a function of repeated thermal shock quenches. Specimens were prepared by sintering at 1300°C with 2 wt% MgO from KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powder synthesized using reagent-grade chemicals.

々に強度は低下していった。ΔT=800°Cでは10回までの繰り返し試験によっても全く強度は低下しなかった。なお、図7は試薬から合成した原料を用いて作製した焼結試料の熱衝撃試験の結果を示す。この場合、ΔT=1300°Cにおいて10回の熱衝撃を繰り返した後も強度低下はなく、本実験に用いた原料からもより耐熱衝撃性に優れたセラミックスを得るため、粒径を制御した実験などを現在検討中である。

#### 4. 総括

KZP セラミックスを作製し、その耐熱衝撃性を水中急冷法により評価した。特に、焼結助剤として用いた MgO 添加量により熱膨張係数を変化させ、その違いによる耐熱

衝撃性の変化を検討した。MgO 添加量の増加、すなわち、熱膨張係数の増加とともに ΔT<sub>max</sub> は低下し、MgO 5 wt%以下の添加試料において従来にない800°Cという高温からの水中急冷による熱衝撃に耐えることが分かった。したがって、これらの KZP セラミックスは、その使用条件が800°C程度の温度差に対しては十分使用できると考えられた。また、微構造等の検討により耐熱衝撃性のさらなる向上が可能と考えられた。なお、熱衝撃を繰り返した場合、1回の熱衝撃には耐えられた試料においても、ある回数から強度低下が生じる場合が観察されたので、実用に期するためには更に回数を重ねた試験が必要であると考えられる。すなわち、繰り返し熱衝撃を受けたときのセラミックスの熱疲労挙動の検討、熱疲労寿命の予測が今後の課題である。

#### 文 献

- 1) 中山 淳, セラミックス, **8**, 343-49 (1973).
- 2) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの機械的性質”, 窯業協会 (1979) pp. 69-75.
- 3) T. Ota and I. Yamai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 1-6 (1986).
- 4) 太田敏孝, 山井 巖, 窯協, **95**, 531-37 (1987).
- 5) 芦塚正博, 木村泰之, 藤井秀樹, 阿部浩市, 窪田吉孝, 窯協, **94**, 577-82 (1986).
- 6) 岡本 貴, 伊熊泰郎, 嶋岡光孝, 白鳥 司, 小松和藏, セラミックス論文誌, **97**, 812-17 (1989).
- 7) 荒戸利昭, 中村浩介, 祖父江昌久, セラミックス論文誌, **97**, 803-11 (1989).
- 8) 翠川雅士, 井関孝善, 窯協, **94**, 141-45 (1986).
- 9) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, Wiley-Interscience (1975) p. 822.
- 10) I. Yamai and T. Ota, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 487-91 (1993).