スピネル-炭化ケイ素ウイスキー複合体の機械的性質

近藤 功・岡山秀人・田中隆裕・玉利信幸・小瀬三郎

大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘 1-8-31

Mechanical Properties of Spinel-Silicon Carbide Whisker Composites

Isao KONDOH, Hideto OKAYAMA, Takahiro TANAKA, Nobuyuki TAMARI and Saburoh KOSE

Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi 563

[Received July 31, 1991; Accepted September 19, 1991]

Spinel composite ceramics reinforced with 0-40 vol% β -silicon carbide whiskers were prepared by hot-pressing at 1800°C under 30 MPa for 30 min. The mechanical properties (bending strength, hardness, modulus of elasticity, fracture toughness) of the hot-pressed bodies were measured. Fully dense composites were obtained in the whisker content up to 30 vol%. The composite mixed with 30 vol% whiskers showed the highest room temperature bending strength (about 440 MPa), which was about two times as large as that of monolithic spinel. These composites had more excellent high temperature strengths than monolithic spinel. The hardness and modulus of elasticity of dense sintered bodies increased with an increase in whisker content. The fracture toughness increased monotonously with increasing whisker content and showed maximum values ($3.5\text{--}4.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) at 40 vol%, which were 2.1-2.7 times as large as those of monolithic spinel due to crack deflection and pull-out of whiskers.

Key-words : Spinel, Silicon carbide whisker, Composite ceramics, Sintering, Mechanical properties

1. 緒 言

セラミックスは高温強度が大きく、耐酸化性に優れているため高温構造材料として注目されているが、他方機械的及び熱的衝撃に対する抵抗が小さく、脆性破壊を生じやすい。著者らはこのセラミックスのアキレス腱である脆さの改善を目的にセラミックウイスキーの複合化の研究を進めてきている^{1)~8)}。本研究においては、アルミナより融点が高く (2135°C)、化学的耐食性に優れた Al_2O_3 と MgO のモル組成比が 1:1 のスピネルに炭化ケイ素 (SiC) ウイスキーを複合し、得られたホットプレス焼結体の機械的性質を調べたのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 原料及びその調製

SiC ウイスキーとしては、東海カーボン製、TWS-100 (径: $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 長さ: $40\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。マトリックスのスピネル粉末としては、岩谷化学製の SP-12 (平均粒径: $0.31\text{ }\mu\text{m}$) を使用した。

上記両原料をエタノール中で24時間湿式ボールミルに

より混合分散し、乾燥した後、16メッシュ (開口径: 1 mm) のふるいを通したものを焼結に供した。 SiC ウイスキーの添加率は10, 20, 30及び40 vol%とした。

2.2 複合体の作製

焼結は、ホットプレスにより行った。すなわち、窒化ホウ素を塗布した黒鉛型枠内にウイスキー混合粉を充填し、前もって所定の圧力を負荷した後、昇温速度約 $70^\circ\text{C}/\text{min}$ で所定の温度まで上げ、所定の時間保持した後圧力を解放すると同時に放冷した。焼結は、特に断わらないかぎり、温度 1800°C 、圧力30 MPa 及び保持時間30分の条件下で行った。

2.3 焼結体の特性測定

得られた焼結体は#200のダイヤモンドホイールで研削し、水中浸漬法によりかさ密度を測定した。

強度試験は、JIS R 1601に準じて#800のダイヤモンド研磨板で引張り面を仕上げた $3\times 4\text{ mm}$ 角の試験片を用い、スパン30 mm 及び荷重速度 $0.5\text{ mm}/\text{min}$ の条件下で3点曲げにより行った。また、高温での測定は、空气中、試験片をその温度に10分間保持した後に行った。試験片の数は8本とした。

硬度は、98 N, 30秒の条件下でビッカース硬度を測定した。弾性率は、JIS R 1602に基づき、 $1\times 4\times 40\text{ mm}$ の試験片について曲げ共振法により測定した。

破壊靱性は、JIS R 1607に基づき、IF 法とSEPB 法により測定した。IF 法の測定は、試料面を $1\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした後、98N, 30秒の条件下で行った。SEPB 法の測定は、 $4\times 3\text{ mm}$ 角の試験片に予き裂を入れ、スパン30 mm 及び荷重速度 $0.5\text{ mm}/\text{min}$ の条件下で3点曲げにより行った。

3. 結果及び考察

3.1 焼結性と室温曲げ強度

図1に、密度と室温曲げ強度に対するウイスキー添加量の影響を示す。X線回折の結果、本焼結条件下ではスピネルと $\beta\text{-SiC}$ のピークしか見られなかった。よって、ここでの相対密度値はスピネルと $\beta\text{-SiC}$ の単純混合体の理論密度に対する測定したかさ密度の比を表している。スピネル及び $\beta\text{-SiC}$ の理論密度は、それぞれ $3.56\text{ g}/\text{cm}^3$ 及び $3.21\text{ g}/\text{cm}^3$ である。密度はウイスキー添加量とともに若干低

Fig. 1. Effect of whisker content on the relative density and bending strength of spinel-SiC whisker composite fired at 1800°C.

下傾向にはあるが、30 vol%までは99%以上の値が得られた。40 vol%添加では97%程度の密度を示した。一方、室温曲げ強度はアルミナやマグネシア単体の場合、低温で密化した方が粒成長抑制のため高い値を示した^{4),8),9)}。しかし、本スピネル単体の場合はち密化が生じた1500°Cから1800°Cでは焼結温度によらず200 MPa程度の強度を示した。これにウイスキーを添加していくと強度は増大する傾向が認められ、30 vol%で単体の2倍以上の440 MPaを示した。40 vol%ではち密化が不十分のため強度も低下した。

3.2 高温強度

図2に、スピネル単体とウイスキー添加量30 vol%の複合体の高温曲げ強度の結果を示す。スピネル単体の場合、高温になると強度が大きく低下し、1200°Cでは室温値の1/2になった。一方、複合体の場合、マグネシア-SiC粉末系において見られたように1000°C及び1100°Cでは室温値より強度が高くなった⁹⁾。これは、恐らく高温になるとスピネルとSiCの熱膨張差による残留引張り応力が緩和されることが影響していると考えられる。スピネル及びSiCの熱膨張係数は、それぞれ $7.9 \times 10^{-6}/K$ 及び $4.8 \times 10^{-6}/K$ である。そのほかに、ヒーリング効果も作用していると思われる。試験温度が高くなるにつれて強度は低下したが、1200°Cでも室温値の70%程度の300 MPaの強度が得られた。この値は、スピネル単体の3倍以上であり、

Fig. 2. High temperature bending strength of monolithic spinel and spinel-SiC whisker composite with 30 vol% whiskers.

高温ほど強度に対するウイスキー添加の効果が大きいことが分かる。

図3に、スピネル単体とウイスキー添加量30 vol%の複合体の室温及び1200°Cでの曲げ試験後の破面を示す。スピネル単体は室温では貝殻状に粒内破壊しているが、高温になるとかなり粒界破壊の発生が多くなっている。この粒界破壊が、スピネル単体では図2に示した高温での強度低下を招いたと推察される。一方、複合体ではアルミナ-窒化ケイ素ウイスキー系において認められたように単体に比べてスピネルマトリックスの粒成長が抑制されていることが分かる⁸⁾。これより、図1に示したようにち密な焼結体においてウイスキー添加量とともに強度が増大したのはウイスキー添加によりマトリックス粒子の粒成長が抑制されたためと推察される。また、高温においては室温に比べてウイスキーのプルアウトが多く見られ、これは高温ではウイスキーとマトリックスの結合が若干弱くなり、その結果強度が低下したことを示唆している。更に、複合体の高温強度の低下が小さいのは、アルミナ-窒化ケイ素ウイスキー系で述べたと同様に高温でのスピネルの強度低下の原因である粒界すべりやキャビティの生成及び連結が抑制され、その結果SCG（スロークラックグロース）が減少するためと考えられる⁸⁾。

3.3 硬度と弾性率

図4に、硬度と弾性率に対するウイスキー添加量の影響を示す。硬度は、強度と同じようなウイスキー依存性を示し、スピネル単体で11.6 GPaであったが、ウイスキー添加量ともに大きくなり、30 vol%では16.3 GPaになった。40 vol%添加ではち密化していないため硬度も小さくなり、10.5 GPaであった。弾性率は、SiCがスピネルより大きい（SiC: 430 GPa, スピネル: 260 GPa）ため、ち密な焼結体においてはウイスキー添加量の増加とともに増大した。

3.4 破壊靱性

図5に、破壊靱性に対するウイスキー添加量の影響を調べた結果を示す。スピネル単体の破壊靱性値は、ち密化が

Fig. 3. Fractured surfaces of monolithic spinel, (A) and (B), and spinel-SiC whisker composites with 30 vol% whiskers, (C) and (D). Testing temperature; (A),(C) : R. T., (B),(D) : 1200°C

Fig. 4. Effect of whisker content on the Vickers hardness and modulus of elasticity of spinel-SiC whisker composite.

達成された1500~1800°C焼結体においてはIF法による測定では焼結温度に関係なく $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。また、SEPB法による測定では図5に示すように $1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値が得られた。これにウイスキーを添加していくと破壊靱性値は、強度や弾性率の場合と異なり、添加量の増加とともに単調に大きくなり、40 vol%においてはIF法で $4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、SEPB法で $3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ まで向上した。

図6に、ビッカース圧痕からのクラックの進展状況を金属顕微鏡で観察した結果を示す。スピネル単体はほぼ直線的にクラックが走っているが、ウイスキーを添加するとクラックのデフレクションが見られ、そのデフレクションの度合いは添加量が多くなるにつれて大きくなっていることが認められる。また、図3に見られたように複合体においてはウイスキーのプルアウトが起これ、この頻度もウイスキー添加量が増すにつれて高い傾向が認められた。したがって、本ウイスキー複合体において顕著な靱性の向上が生じたのは、Weiらのアルミナ-SiCウイスキー系やムライト-SiCウイスキー系と同様にクラックのデフレクション並びにウイスキーのプルアウトが起これいるためと結論できる¹⁰⁾。

4. まとめ

スピネルにSiCウイスキーを複合して1800°Cでホットプレス成形し、それらの機械的性質を調べ、次の知見を得

Fig. 5. Effect of whisker content on the fracture toughness of spinel-SiC whisker composite.

た。

- (1) ウイスキー添加率30 vol%まで密な複合体が得られた。
- (2) 室温曲げ強度は30 vol%でスピネル単体の約2倍の440 MPaになった。1200°Cにおける複合体の強度低下は小さく、スピネル単体の3倍以上の強度値を示した。
- (3) ち密な焼結体の硬度の及び弾性率はウイスキー添加量の増加に従って大きくなった。
- (4) 破壊靱性はクラックのデフレクションやウイスキーのプルアウトの影響により、ウイスキー添加量とともに大きくなり、40 vol%ではスピネル単体の2倍以上になった。

文 献

- 1) 玉利信幸, 小倉 透, 木下 実, 樋端保夫, 大工試季報, 33, 129-34 (1982).
- 2) 玉利信幸, 近藤 功, 袖岡 賢, 上野和夫, 樋端保夫, 窯協, 94, 1177-79 (1986).
- 3) 近藤 功, 玉利信幸, 大工試季報, 39, 77-83 (1988).
- 4) 近藤 功, 朝比奈正通, 玉利信幸, セラミックス論文誌, 97, 1424-27 (1989).
- 5) 山本 勉, 浅野 誠, 上野和夫, 玉利信幸, 粉体および粉末冶金, 36, 859-64 (1989).
- 6) 玉利信幸, 小林博之, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎, セラミックス論文誌, 98, 1159-63 (1990).
- 7) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎, セラミックス論文誌, 99, 89-93 (1991).
- 8) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎, セラミックス論文誌, 99, 370-75 (1991).
- 9) 玉利信幸, 近藤 功, 松浦広隆, 木下 実, セラミックス論文誌, 97, 79-84 (1989).
- 10) G. C. Wei and P. F. Becher, *Am. Ceram Soc. Bull.*, 64, 298-304 (1985).

Fig. 6. Crack propagation from corner of Vickers indentation in monolithic spinel (A), and spinel-SiC whisker composite with 20 vol% whiskers (B) and 40 vol% whiskers (C).