B₄C-SiC ウィスカー系複合セラミックスの機械的特性

玉利 信幸・小林 博之・田中 隆裕・近藤 功・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 B₄C-SiC Whisker Composite Ceramics

Nobuyuki TAMARI, Hiroyuki KOBAYASHI, Takahiro TANAKA, Isao KONDOH and Saburoh KOSE

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

Composite ceramics of B₄C containing up to 30 vol% SiC whisker were fabricated by hot pressing at 2000°-2200°C under 30 MPa for 30 min. The mechanical properties (bending strength, fracture toughness, hardness, elastic modulus) of the hot pressed bodies were measured. Fully dense B₄C-SiC whisker composite ceramics were obtained at the whisker contents up to 30 vol% at a sintering temperature above 2100°C. These composites had maximum strength at the whisker content of 10 or 20 vol% depending upon the hot pressing temperature. The composite containing 10 vol% SiC whisker, fired at 2100°C, had the highest strength (about 830 MPa), which was 40% larger than that of monolithic B₄C. Slight increase of fracture toughness were obtained in the composites because there was no pull-out of whiskers and no crack deflection in the fracture process. The strength and fracture toughness of the composites containing whiskers with a small diameter were lower than those of the composites with a large diameter, since the whiskers with a small diameter could not maintain their original morphology after sintering. The hardness and elastic modulus were 30 GPa and 430 GPa, respectively, independent of whisker addition.

[Received April 20, 1990; Accepted July 16, 1990]

Key-words : B₄C, SiC whisker, Composite ceramics, Sintering, Mechanical properties

1. 緒 言

炭化ホウ素 (B₄C) セラミックスは、高い熱的安定性及び化学的耐食性を持ち、更に高硬度で、かつ低比重であるため、構造用セラミックスとしての可能性を持つ。しかし、機械的特性は必ずしも満足すべきレベルにないため、加工性が悪い。この機械的特性の改善を目的とした研究は、柳井らによる B₄C に SiC 粒子を分散させた報告があるのみである¹⁾。著者らはこれまでセラミックスの機械的特性の向上を目的として、ウィスカー複合化を試みてきた²⁾⁻⁵⁾。本研究では、B₄C に SiC ウィスカーを複合したホットプレス体を作製し、その機械的特性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

B₄C 粉末 (B/C=3.93) は平均粒径 0.24 μm の白水化学製のものをを用いた。この粉末は不純物として酸素を 1.5 wt%, 鉄を 0.1 wt% 含んでいた。一方、SiC ウィスカーとしては、東海カーボン製の TWS-100 (径 0.5 μm, 長さ 40 μm) 及び TWS-400 (径 1.1 μm, 長さ 45 μm)

を用いた。いずれのウィスカーも β 型で、以下ではそれぞれを W-1 及び W-2 と呼ぶことにする。これらの粉末をエタノール中で 8 時間湿式混合し、乾燥した後、16 メッシュのふるいを通したものを焼結に供した。SiC ウィスカーの添加率は、10, 20, 及び 30 vol% とした。

2.2 焼 結

焼結は、ホットプレス法によって行った。すなわち、上記の混合粉末を黒鉛型枠内に充填し、前もって所定の圧力を負荷した後、昇温速度約 70°C/分で所定の温度まで上げ、ある時間保持した後圧力を解放すると同時に放冷した。焼結条件は、温度 2000°~2200°C, 圧力 30 MPa, 及び保持時間 30 分である。得られた焼結体は、約 20×40×5 mm である。

2.3 焼結体の特性測定

得られた焼結体を #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、#800 のダイヤモンドホイールで引張り面を仕上げた 3×4 mm 角の試験片を用い、スパン 20 mm 及び荷重速度 0.5 mm/分の条件下、3 点曲げにより行った。1000°C での強度測定は空气中、その温度に試

料を 10 分間保持した後に行った。

破壊靱性値は、ホットプレス軸に垂直な試料面を 1 μm のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした後、4.9 N、30 秒の条件下、IF 法により測定し、新原の式⁶⁾を用いて求めた。また、靱性測定の際、ビッカース硬度も測定した。弾性率は、JIS R 1602 に基づき、1×4×40 mm の試験片について曲げ共振法により測定した。

2.4 組織観察

ウィスカーの焼結後の状態を調べるため、得られた焼結体を空气中、1000°C で 1 時間酸化処理した後、蒸留水で洗い、マトリックス中の酸化された B₄C を除去した試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

また、焼結体中のマトリックスの B₄C 粒子を観察するため、10% 水酸化カリウム水溶液中で、陽極に鏡面仕上げた本複合体を、陰極にステンレス板を接続し、直流 6 V の電圧をかけ 5~10 秒間電解エッチングした試料を SEM により観察した。

3. 結果と考察

3.1 焼結性と組織

図 1 に、W-2 を用いた際の本複合体のち密化に対する焼結温度とウィスカー添加率の影響を調べた結果を示す。X 線回折法により、本焼結条件で得られた複合体は、原料の B₄C と β 型 SiC の単純混合体であることが分かった。そこで、ここでの相対密度の値は B₄C と SiC の単純混合体の理論密度に対するかさ密度の比で表した。B₄C 及び β -SiC の理論密度は、それぞれ 2.52 g/cm³ 及び 3.21 g/cm³ である。焼結温度 2000°C においては、B₄C 単体では相対密度 96% で、これにウィスカーを添加していくと添加量とともにち密化の程度は低くなった。一方、2100° 及び 2200°C では本実験範囲のウィスカー添加量 30 vol% まで 99% 以上の相対密度が得られた。また、W-1 を添加した場合も 2100°C でのホットプレスにより 30 vol% までち密な複合体が得られた。

Fig. 1. Effects of sintering temperature and whisker content on relative density.

柳井ら¹⁾の SiC 粒子分散系においては 2200°C でのみ、ち密化が達せられていた。

ところで、Kamiya ら⁷⁾により、TiB₂ に SiC ウィスカー (径 0.5 μm) を添加し、1900°C でホットプレスした際、ウィスカーがその形態を保持できず、焼結体中で丸まってしまうことが報告されている。そこで、本ウィスカー複合体についても焼結後のウィスカーの状態を見るため、2100°C 焼結体について酸化して生じた酸化ホウ素を取り除いて調べた。その結果を図 2 に示す。径の細い W-1 の場合は、ほとんどのウィスカーの長さが 10 μm 以下になり、丸みを帯びた形状に変形していた。一方、径の太い W-2 の場合は、長さは若干短くなっていたが、ウィスカーの形態を保持していることが認められた。したがって、2000°C 以上の高温でのホットプレスによるウィスカー複合体の作製においては、なるべく径の太いウィスカーを用いる必要があることが分かった。以下では、断わらないかぎり、W-2 のウィスカーを用いた場合の測定結果を示す。

3.2 曲げ強度

図 3 に、室温強度の結果を示す。焼結温度 2000°C では、図 1 に示したように密度はウィスカー添加量とともに低下していたが、強度はウィスカー複合化の効果によるためか、複合体の方が B₄C 単体より高いか、あるい

Fig. 2. SEM micrographs of composite surfaces in which boron oxide was removed by oxidation. (A) W-1 whisker composite, (B) W-2 whisker composite.

Fig. 3. Effects of sintering temperature and whisker content on room temperature strength.

Fig. 5. Effects of sintering temperature and whisker content on the strength measured at 1000°C.

Fig. 4. SEM micrographs of electrolytically etched surfaces of densely sintered bodies.
(A) monolithic B_4C ,
(B) 20 vol% SiC whisker- B_4C composite.

は同程度の値を示した。2100°Cではウイスキー添加量10 vol%で、2200°Cでは20 vol%で強度は極大値を示した。ち密な焼結体のこのような強度の変化が、SiC粒子分散系においても認められている¹⁾。また、ウイスキー無添加の場合を除いて、各ウイスキー添加量において2100°C焼結体の強度が2200°C焼結体より高い傾向にあった。W-1を添加した2100°C焼結体の強度は、W-2の場合に比べて各ウイスキー添加量で約200 MPa低い値を示した。これは、図2に示したようにW-1の場合、ウイスキーが焼結後その形態を保持できていないことが

影響していると推察される。

図4に、電解エッチングしたち密な焼結体のSEM写真を示す。これらの写真から B_4C 単体とウイスキー複合体の B_4C 粒子の大きさはほとんど同じであることが分かる。したがって、本複合体の場合においてはSiCウイスキー添加によるマトリックスの B_4C 粒子の粒成長抑制効果は認められなかった。このことから、ウイスキー添加による強度の向上は、マトリックス粒子の粒成長が抑制されたためではなく、SiCと B_4C の結合が強く、曲げ試験時の荷重をSiCウイスキーが負担したためと考えられる。また、ウイスキー添加率が高くなると強度が低下するのは、マトリックスである B_4C の熱膨張係数がSiCウイスキーより大きいため(B_4C : $6.2 \times 10^{-6}/K$, SiC: $4.2 \times 10^{-6}/K$)、焼結後に B_4C マトリックスに引張り残留応力がかかることが影響していると推察される。

図5に、1000°Cでの強度測定の結果を示す。焼結温度2100°と2200°Cの試料の高温強度は、同量のウイスキー量では同じ程度の強度を示し、10 vol%で極大になった。2000°Cでは室温強度と同様に高温強度もウイスキー複合体が B_4C 単体を上まわっていた。高温強度は、いずれの焼結温度の試料でも室温強度より50~250 MPa程度低い値になった。特に、ウイスキー添加量の高いち密な焼結体の場合に大きな強度低下が認められた。高温強度測定後のSEM観察より、ウイスキー添加量20 vol%及び30 vol%のち密な試料では表面に多くのクラックの形成が見られた。 B_4C 単体及び10 vol%添加の試料ではクラックは認められず、ガラス状の被膜が見られた。

3.3 弾性率と硬度

ち密な焼結体(2100°及び2200°C)の弾性率の測定結果を図6に示す。弾性率は、ウイスキー添加量に関係なく、いずれの試料においても約430 GPaであった。

ピッカース硬度の結果を図7に示す。 B_4C 単体及び

Fig. 6. Effects of sintering temperature and whisker content on modulus of elasticity.

Fig. 7. Effects of sintering temperature and whisker content on Vickers hardness.

Fig. 8. Effects of sintering temperature and whisker content on fracture toughness.

複合体における硬度は、2100°及び2200°Cの試料ではウィスカー添加量に左右されず、約30 GPaで一定であった。また、W-1を添加した2100°C焼結体も同じ値であった。これは、B₄CとSiCウィスカーの硬度がほぼ同程度であることを示唆している。2000°Cの試料の硬度は、ウィスカー量の増加とともに密度が低下するため減少する傾向が認められた。

3.4 破壊靱性

焼結温度2100°及び2200°Cの試料について破壊靱性

Fig. 9. SEM micrographs of fractured surfaces, (A) monolithic B₄C, (B) 30 vol% SiC whisker-B₄C composite.

Fig. 10. Crack appearance caused by Vickers indentation.

(A) monolithic B₄C,
(B) 30 vol% SiC whisker-B₄C composite.

を測定した結果を図8に示す。破壊靱性値は、ウイスキー添加量の増加に伴い増大する傾向が認められた。また、2200°Cの値の方が極くわずかではあるが、2100°Cより大きな値を示した。W-1のウイスキーを添加した2100°C焼結体の靱性値は、W-2添加の場合に比べて0.4 MPa・m^{1/2}程度低い値を示した。

図9に、B₄C単体と30 vol% ウイスキー添加の複合体の破断面を示す。両試料の破断面とも粒内破壊を起こし、ウイスキーはマトリックスと同じ面で破壊していた。すなわち、ウイスキーのプルアウトは生じていないことが分かる。したがって、本複合体の靱性の向上はウイスキーのプルアウトによるものではないと考えられる。

図10に、破壊靱性測定時のB₄C単体と30 vol% 添加試料のクラックの進展の様子を示す。B₄C単体の場合、クラックは大きく屈曲しているが、本複合体の場合にはクラックはほぼ直線的に進展している。この結果は、クラックのデフレクションも靱性の向上の原因でないことを示唆している。

このように、ウイスキー複合体の主要な靱性向上の機構であるウイスキーのプルアウトやクラックのデフレクションが本複合体では生じていないため、その靱性の改善はわずかにとどまったものと考えられる。

4. 結 言

B₄CにSiC ウイスキーを添加してホットプレス成形し、それらの焼結性と機械的特性を調べ、次の知見を得

た。

(1) 2100°C以上の焼結温度でウイスキー添加量30 vol%までの緻密な複合体が得られた。

(2) 曲げ強度は、室温及び高温測定ともいずれの焼結温度においても10 vol%あるいは20 vol%で極大値を示した。

(3) 破壊靱性値は、ウイスキーのプルアウトやクラックのデフレクションが起こっていないため、わずかな向上しか見られなかった。

(4) 径の細いウイスキーは焼結後その形態を維持できないため、それらを添加した複合体の強度や靱性は径の太いウイスキーを用いた複合体より低い値を示した。

(5) 緻密な焼結体の弾性率及び硬度は、ウイスキーの添加量に関係なく一定値を示した。

文 献

- 1) 柳井知宏, 新原昭一, 日本セラミックス協会1989年年会講演予稿集, p. 307.
- 2) 玉利信幸, 小倉 透, 木下 実, 樋端保夫, 大工試季報, 33, 129-34 (1982).
- 3) 玉利信幸, 近藤 功, 袖岡 賢, 上野和夫, 樋端保夫, 窯協, 94, 1177-79 (1986).
- 4) 近藤 功, 玉利信幸, 大工試季報, 39, 77-83 (1988).
- 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) “ファインセラミックスの標準化に関する調査報告書”, ファインセラミックス協会 (1984) p. 74.
- 7) A. Kamiya, K. Nakano and A. Kondoh, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 566-68 (1989).