アルミナ-窒化ケイ素ウイスカー複合体の焼結と諸特性

玉利信幸・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

Sintering of Alumina-Silicon Nitride Whisker Composites and Their Properties

Nobuyuki TAMARI, Takahiro TANAKA, Isao KONDOH and Saburoh KOSE

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

[Received September 20, 1990; Accepted January 24, 1991]

Composite ceramics of α -alumina mixed with up to 40 vol% β -silicon nitride whisker were fabricated by hot-pressing at 1400–1700°C under 30 MPa for 30 min. The properties (bending strength, fracture toughness, thermal shock resistance, and oxidation resistance et al.) of the hot-pressed bodies were investigated. Dense alumina-Si₃N₄ whisker composite ceramics were obtained in the region of whisker contents up to 30 vol% at the sintering temperatures above 1600°C. The composite mixed with 20 vol% whisker and fired at 1600°C showed the highest bending strength (about 610 MPa), which is lower than the maximum strength of alumina (about 630 MPa). These composites had more excellent high temperature strength, hardness and thermal shock resistance than monolithic alumina. The fracture toughness (about 4.7 MPa·m^{1/2}) of a composite with a whisker content of 30 vol% was 1.7 times as large as that of monolithic alumina. The weight gain by oxidation at 1400°C increased with increasing oxidation time and whisker content, but decrease in strength was not observed after oxidation.

Key-word: Alumina, Silicon nitride whisker, Composite ceramics, Sintering, Properties

1. 緒 言

最近、セラミックスを構造化材として使用する際の最大の課題である靱性の改善策として繊維やウイスカーによる複合化技術の研究が盛んになってきている。アルミナに炭化ケイ素ウイスカーを複合した材料においては強度、靱性などの改善が認められ、切削工具などへの使用が検討されている^{1)~8)}。著者らは先にアルミナに炭化ケイ素ウイスカーの代わりに窒化ケイ素ウイスカーを用いることにより200~300°C低い焼結温度で緻密なウイスカー複合体を得ることができ、20 wt% (25 vol%) 添加で靱性を50%程度改善できることを報告した⁹⁾。

本研究ではこのアルミナ-窒化ケイ素 (Si₃N₄) ウイスカー複合体の緻密化に対する焼結温度やウイスカー添加率の影響及び得られた複合体の諸特性 (機械的特性, 熱膨張, 耐熱衝撃性, 耐酸化性) を調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料及びその調製

アルミナ粉末としては、 α 型の大明化学製のタイミクロン TM-DAR (平均粒径: 0.2 μ m) を用いた。一方、Si₃N₄ ウイスカーは、宇部興産製の SN-WB (β 型, 径: 約 1 μ m, 長さ: 10~30 μ 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原料混合粉とした。ウイスカーの添加率は、10, 20, 30, 及び 40 vol% とした。

2.2 焼 結

焼結は、ホットプレス法により行った。すなわち、原料混合粉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、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。焼結条件は、温度1400~1700°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の板状である。

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、#800のダイヤモンド研磨板で引張り面を仕上げた3×4 mm 角の試験片を用い、スパン30 mm 及び荷重速度0.5 mm/分の条件で、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。

硬度は、98 N, 30秒の条件でビッカース硬度計で測定した。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。

破壊靱性は、JIS R 1607に基づき、試料面を1 μ m のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした後、98N, 30秒の条件でIF法により測定した。

ホットプレスに垂直な方向が長手になるようにして3×4×20 mm に切り出した試料について、アルミナを標準試片に用いて空气中、昇温速度10°C/分で1300°Cまでの範囲で熱膨張測定を行った。耐熱衝撃性は、3×4×40 mm の試験片を用い、所定温度から0°Cの水中へ投下した後、室温で強度測定を行うことにより評価した。耐酸化性の試験は、3×4×40 mm の試料を用いて空气中、1400°Cで行った。

2.4 組織観察

焼結体中のマトリックスのアルミナ粒子を観察するため沸騰リン酸中で30秒間エッチングした試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、焼結体中のウイスキーの配向性を調べるため、試料を沸騰リン酸中で5分間エッチング処理してマトリックスのアルミナ粒子を除去した後、SEMにより観察した。

3. 結果と考察

3.1 焼結性と室温強度

図1に、本複合体のち密化に対する焼結温度とウイスキー添加率の影響を調べた結果を示す。X線回折の結果、本焼結条件下では α -アルミナと β - Si_3N_4 の間では反応は起こらないことが分かった。そこで、ここでの相対密度の値はアルミナと Si_3N_4 の単純混合体の理論密度に対するかさ密度の比で表している。本研究で用いたアルミナ単体の場合は図1に示していないが、1300°Cでのホットプレスでち密体を得られた。焼結温度1400°C及び1500°Cにおいてはウイスキー添加率の増加とともに相対密度は単調に低下した。1600°C及び1700°Cでは30 vol%添加までち密な複合

Fig. 1. Effects of sintering temperature and whisker content on densification of alumina- Si_3N_4 whisker composite.

Fig. 2. Effects of sintering temperature and whisker content on the room temperature bending strength of alumina- Si_3N_4 whisker composite.

体を得ることができ、40 vol%添加でも相対密度97%程度であった。

図2に、図1の試料の室温曲げ強度の結果を示す。焼結温度1400°Cでは強度は密度低下のためにウイスキー添加率とともに単調に低下した。1500°Cでは、図1に示したように密度はウイスキー添加率とともに低下していたが、強度はウイスキーの複合化の効果によるためか、複合体の方がアルミナ単体より高いか、あるいは同程度の値を示した。このような現象は B_4C - SiC ウイスキー系においても見られた¹⁰⁾。1600°C及び1700°Cではウイスキー添加率20 vol%で強度は極大値を示した。特に、1600°Cで焼結した20 vol%添加した複合体が最大の強度値、610 MPaを示した。この値は、前報の25 vol%添加のものとはほぼ同じである⁹⁾。しかし、アルミナ単体で最大強度を示した1300°C焼結体の強度値、630 MPaを上回るには至らなかった。

図3に、エッチング処理した1600°C焼結のアルミナ単体と30 vol%添加した複合体のSEM写真を示す。アルミナ単体の場合はアルミナ粒子は8 μm まで粒成長していたが、複合体ではアルミナ粒子の大きさは3 μm 程度になっていた。これより、ち密な焼結体においてウイスキー添加率とともに強度が増大したのはウイスキー添加によりアルミナ粒の粒成長が抑制されたためと推察される。また、ウイスキー添加率が高くなると強度が低下する傾向にある一因は、マトリックスであるアルミナの熱膨張係数が Si_3N_4 より大きく(アルミナ: $8.1 \times 10^{-6}/\text{K}$, Si_3N_4 : $3.4 \times 10^{-6}/\text{K}$)、焼結後にアルミナ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考えられる。

以下の実験では断らないかぎり1600°Cで作製した焼結

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the chemically etched surfaces of monolithic alumina (A), and alumina-20 vol% Si_3N_4 whisker composite (B), fired at 1600°C.

体の結果について示す。

3.2 高温強度

図4に、1600°C焼結体の高温曲げ強度の結果を示す。アルミナ単体の高温強度は、1100°Cで室温強度の約60%、1300°Cで約40%まで低下した。また、アルミナ単体で最大の室温強度を示した1300°C焼結体も図には示していないが、1100°Cでの強度は室温強度の約45%の290 MPaであった。一方、複合体においては10 vol%添加及び20 vol%添加では1100°Cから若干の強度低下が認められたが、30 vol%添加及び40 vol%添加では1100°Cの強度は室温強度と同程度であった。1300°Cでの強度はウイスキー添加率の高い複合体の方が低いものより高く、30 vol%添加及び40 vol%添加した複合体においては室温強度の約75%の強度値を維持していた。このように複合体の高温強度低下が小さいのは、Niiharaらがアルミナ-炭化ケイ素粉末系において指摘しているように高温でのアルミナの強度低下の原因である粒界のすべりやキャビティの生成及び連結が抑制されSCG（スロークラックグロース）が減少するためと推察される¹¹⁾。

3.3 硬度と弾性率

図5に、1600°C焼結体のビッカース硬度と弾性率に対するウイスキー添加率の影響を示す。ここで、比較のため、図中にアルミナ単体の1300°C焼結体の硬度も併記す

Fig. 4. High temperature bending strength of monolithic alumina and alumina- Si_3N_4 whisker composite.

Fig. 5. Effect of whisker content on the Vickers hardness and elastic modulus.

る。硬度はウイスキー添加率の増加とともに大きくなり、30 vol%で最大値、17.7 GPaになった。この値は、室温強度の場合と同じく1300°Cで焼結したアルミナ単体の値 (17.9 GPa) より若干小さい。一方、弾性率は、 Si_3N_4 がアルミナより低いため (Si_3N_4 : 275 GPa, アルミナ: 385 GPa), ウイスキー添加率ともに小さくなった。

3.4 破壊靱性

図6に、IF法により測定した破壊靱性に対するウイスキー添加率の影響を調べた結果を示す。アルミナ単体の靱性値は、 $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。これにウイスキーを添加していくと破壊靱性値は向上し、30 vol%添加ではアルミナ単体の約1.7倍の $4.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ になった。40 vol%添加では密度が低いためか、靱性値は減少する傾向にある。著者らが、ムライトに本 Si_3N_4 ウイスキーを添加した場合は40 vol%でムライト単体の2倍以上の破壊靱性値になった¹²⁾。

図7に、アルミナ単体と30 vol%ウイスキー複合体のビ

Fig. 6. Effect of whisker content on the fracture toughness.

Fig. 7. Crack propagation from corner of Vickers indentation in monolithic alumina (A), and alumina- Si_3N_4 whisker composite with 30 vol% whisker (B).

Fig. 8. Fractured surfaces of monolithic alumina, (A) and (B), and alumina- Si_3N_4 whisker composites with 20 vol% (C), and 30 vol% (D). Sintering temperature; (A), (C), (D): 1600°C, (B): 1300°C.

ッカーズ圧痕からのクラックの伸展状況を示す。いずれの場合もクラックの偏向が見られるが、アルミナ単体の方が複合体より偏向の程度は大きい。この結果は、ウイスキーによるクラックの偏向が本ウイスキー複合体の靱性向上の原因でないことを示唆している。

図8に、1600°C及び1300°Cで焼結したアルミナ単体と20 vol%添加及び30 vol%添加した複合体の破断面を示す。前報と同じくアルミナ単体ではいずれの焼結温度でもアルミナ粒子は粒界破壊しているのに対して、複合体はウイスキー添加率に関係なく緻密なものではそのアルミナ粒子は粒内破壊している⁹⁾。また、ウイスキー複合体の靱性向上のもう一つの機構としてウイスキーの引き抜きがある。本ウイスキー複合体においてはウイスキーはマトリックスと同じ面で破壊しており、ウイスキーの顕著な引き抜きは見られない。したがって、本複合体の靱性向上はウイスキーの引き抜きによるものでないと考えられる。本複合化により靱性が向上した一因としては、前報で述べたようにアルミナ単体の場合は粒界で破壊が生じているのに対して、複合体ではアルミナ粒子が粒内で破壊しており、その結果アルミナ単体に比べて余分な破壊エネルギーを要するためと考えられる⁹⁾。更に、このアルミナマトリックスの破壊様式の違いに加えて Si_3N_4 ウイスキーの破壊エネルギーが恐らくアルミナ粒子の粒内破壊エネルギーより大きいことも反映してウイスキー添加率の増加とともに靱性が增大したものと推察される。

3.5 機械的特性に対するウイスキーの配向の影響

図9に、沸騰リン酸によりアルミナマトリックスを取り

Fig. 9. Surfaces of alumina- Si_3N_4 whisker composite treated with a boiling phosphoric acid. Normal (A), and parallel (B), to hot-pressing axis.

除いた本複合体のSEM写真を示す。ホットプレス軸に垂直な面では Si_3N_4 ウイスキーはランダムに配向しているが、平行な面ではホットプレス軸に対して垂直な方向に配向しているウイスキーが多く見られる。これは、ホットプレスの際の一軸方向への収縮によりウイスキーがホットプ

レス軸に対して垂直な方向に優先配向するためと推察される。この複合体内部におけるウイスキーの配向性のため、複合体の機械的特性に異方性が認められることがアルミナ-SiC ウイスキー系及びムライト-Si₃N₄ ウイスキー系で報告されている^{4),12)}。そこで、アルミナ-30 vol%Si₃N₄ ウイスキー複合体のホットプレス軸に対して垂直な面と平行な面の機械的特性を調べた結果を表1に示す。本複合体の場合にも曲げ強度、破壊靱性及び硬度とも、ホットプレス軸に平行な面より垂直な面の方が高い値を示した。また、材料の信頼性の目安であるワイブル係数も垂直な面の方が高い傾向にあった。

3.6 熱膨張と耐熱衝撃性

Si₃N₄ ウイスキー添加率 40 vol%までの試料について熱膨張を測定した結果、いずれの試料においても室温から1300°Cまではほぼ直線的な熱膨張曲線が得られた。3.2節に示したように Si₃N₄ の熱膨張係数がアルミナより小さいので、本複合体の熱膨張係数は、図10に示すようにウイスキー添加率の増加とともに小さくなった。

図11に、アルミナ単体と Si₃N₄ ウイスキー添加率30 vol%の複合体の耐熱衝撃試験の結果を示す。アルミナ単体の場合は温度差200 K から強度低下が生じた。一方、複合体では図10に示したようにその熱膨張係数が小さいことや3.4節で述べたように靱性がかなり改善されていることなどが影響して臨界温度差300 K まで向上した。

Table 1. Mechanical properties of alumina-30 vol%Si₃N₄ whisker composites with surface normal and parallel to hot-pressing axis.

	Normal to hot-pressing axis	Parallel hot-pressing axis
Bending strength (MPa)	600	553
Weibull modulus (n=20)	12.3	8.7
K_{IC} (MPa m ^{1/2})	4.7	4.2
H_V (GPa)	17.8	17.3

Fig. 10. Thermal expansion coefficient, α , of alumina-Si₃N₄ whisker composite.

3.7 耐酸化性

本複合体について空气中、1400°Cで耐酸化性の試験を行った。図12(A)にその際の酸化増量の測定結果を、図12(B)に酸化試験後の強度測定の結果を示す。重量増加量は、酸化時間及び Si₃N₄ ウイスキー添加率の増加に伴い増大する。その挙動は初期の12時間までは酸化速度がいずれの複合体においてもやや遅い傾向にあるが、その後は放物線則に従っている。これは、本酸化機構が主に拡散律速に支配されていることを示唆している。いずれの複合体においても酸化試験後ほとんど強度の低下は見られず、かえって酸化前の強度より高い場合も認められた。

図13に40 vol%添加した複合体の24時間及び360時間酸化後の試料表面のSEM 写真を示す。試料表面にはムライト-SiC ウイスキー系の酸化後の様子と同様な液滴状の反応生成物が点在しており、酸化時間が長くなるとともに

Fig. 11. Bending strength of monolithic alumina and alumina-Si₃N₄ whisker composite with 30 vol% whisker after water quenching.

Fig. 12. Weight gain (A), and bending strength (B), of alumina-Si₃N₄ whisker composite after heating at 1400°C in air.

Fig. 13. Appearance of surface of alumina-Si₃N₄ whisker composite with 40 vol% whisker after heating for 24 h (A), and 360 h (B), at 1400°C in air.

その液滴の大きさは大きくなった¹³⁾。液滴の大きさはウイスキー添加率の高いほど大きかった。したがって、この液滴の大きさは酸化後の強度にはほとんど影響していないと思われる。

酸化後の試料表面をX線回折により調べた結果、ウイスキー添加率によらず、いずれの試料においても α -アルミナ及び β -Si₃N₄以外にムライトの大きなピークが認められた。これは、本酸化過程において次式のような反応が生じたためと推察される。

4. 結 語

アルミナ-Si₃N₄ ウイスキー系複合セラミックスのホッ

トプレスによる焼結性と得られた焼結体の諸特性を調べた結果、次の知見を得た。

(1) 焼結温度1600°C及び1700°Cでホットプレス成形することにより、ウイスキー添加率30 vol%まではかなりち密なアルミナ-Si₃N₄ ウイスキー複合体が得られた。

(2) 1600°Cで焼成した20 vol%添加した複合体が最大の室温強度、約610 MPaを示した。この値は、アルミナ単体の最高値(630 MPa)を上回るには至らなかった。

(3) 高温強度はウイスキー添加率30 vol%及び40 vol%の複合体が高く、その低下割合は室温強度の30%程度であった。

(4) 30 vol%添加の複合体の破壊靱性は、破壊過程の違いによりアルミナ単体の約1.7倍の4.7 MPa·m^{1/2}まで向上した。

(5) 酸化増量は酸化時間及びウイスキー添加率とともに増大したが、酸化後の強度低下は認められなかった。

文 献

- 1) G. C. Wei and P. F. Becher, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 298-304 (1985).
- 2) J. Homeny, W. L. Vauchn and M. K. Ferber, *ibid.*, **66**, 333-38 (1987).
- 3) M. Karpman and J. Clark, *Composites*, **18**, 121-24 (1987).
- 4) 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).
- 5) S. Iio, M. Watanabe, M. Matsubara and Y. Matsuo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1880-84 (1989).
- 6) P. F. Becher, P. Angelini, W. H. Warwick and T. N. Tiegs, *ibid.*, **73**, 91-96 (1990).
- 7) J. Homeny and W. L. Vanghn, *ibid.*, **73**, 394-402 (1990).
- 8) P. H. McCluskey, R. K. Williams, R. S. Graves and T. N. Tiegs, *ibid.*, **73**, 461-64 (1990).
- 9) 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).
- 10) 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).
- 11) K. Niihara, A. Nakahira, T. Uchiyama and T. Hirai, "Fracture Mechanics of Ceramics 7", Plenum Press (1986) pp. 103-16.
- 12) 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).
- 13) 中村和雄, 熊沢 猛, 東 伸行, 神崎修三, セラミックス論文誌, **97**, 976-79 (1989).