セラミックウィスカーの繰返し引張強さ*

奥 野 政** 三 浦 維 四**

Osamu Okuno and Ishi Miura: The Repeatedly Tested Tensile Strength of Some Ceramic Whiskers and Surface Flaws. This investigation was concerned with the tensile strength of α - Al_2O_3 whisker fragments and β -SiC whisker fragments which remained after tensile testing of these whiskers. Outer surfaces and fracture surfaces of whiskers were observed by SEM. And relations between flaws and strength were discussed. The results obtained are as follows:

(1) The repeatedly tested tensile strength of α - Al_2O_3 whiskers and β -SiC whiskers were found to be 1.5~4 times as high as the initial tensile strength of these whiskers.

(2) The remarkable increase of the repeatedly tested strength suggests that the stress concentration at surface flaws may cause fracture nucleation.

(3) Many types of surface flaws which may affects the strength of whisker were observed by SEM. Among these surface flaws, "step" was the highest in number.

(4) When an ideal interface between whisker and matrix can be obtained, the strength of whisker in a composite may be higher than in the air, because the stress concentration at surface flaws of whisker may be decreased in the composite.

(Received May 23, 1975)

I. 緒 言

セラミックウィスカーは高比弾性率、高比強度あるいは高耐熱性などの利点から金属の強化材として最適である。このため、セラミックウィスカーの引張強さに関しては多数の報告がみられる^{(1)~(8)}。しかし、ウィスカーを引張破断させたのちにのこる破片の強さに関する報告は過去になされていないようである。

我々は短繊維強化合金の組織と機械的性質について微視力学的解析を進めてきた⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。このような観点からウィスカー強化合金の引張強さを考えてみると、複合体内部でのウィスカーの引張強さをどう評価するかが重要であり、このためにはウィスカーの引張強さと共に、破断しなかった部分の引張強さなどウィスカーの強さについて十分検討することが必要となった。また、破断片の引張強さを調べることはウィスカーの破壊機構などを考える上にもきわめて興味深いものと思われる。

このようなわけで、本研究はセラミックウィスカーを引張破断させた後に残存する破片の引張強さを求めセラミックウィスカーの引張強さについて検討することを目的とした。また、この繰返し引張強さと走査型電子顕微鏡によるウィスカーの表面観察結果からセラミックウィスカーの強さと表面欠陥の関係についても言及した。

II. 方 法

実験に用いたセラミックウィスカーは径が2~20 μ 、長さ3~15 mm の α - Al_2O_3 ウィスカー (GE 社製) および径

が1~7 μ 、長さ3~10 mm の β -SiC ウィスカー (諏訪精工舎製) の2種である。これらのウィスカーの両端をアルミニウム板に瞬間接着剤で接着し引張試験を行なった。引張試験機はウィスカーの引張試験用に開発したインストロン型の微小引張試験機を用いた⁽¹¹⁾。これはウィスカーの軸方向と試験機の引張軸方向を顕微鏡で見ながら正確に合せられるように工夫したものである。ウィスカーの表面および引張試験後の破面は走査型電子顕微鏡で観察した。ウィスカーの断面積は走査型電子顕微鏡写真から測定した。

III. 結 果

1. ウィスカーの引張破断形態

ウィスカーの引張による破断形態はおよそ3つに分類された。すなわち、(1) 単に2つに切断されるもの、(2) 切断が2箇所以上で起こり一部が飛散するもの、(3) つかみ部分を除いてすべて飛散してしまうもの、以上の3種である。これら各破断形態の出現割合を Table 1 に示す。(2) の破断形態を示すものが最も多く41~50%を占めた。(1) および(3) の破断形態を示すものはほぼ同率で23~32%であった。また破断の位置はテーパのついたものでも必ずしも細いところとはかぎらなかった。(1) および(2) の破断形態を示したウィスカーについて残存部分の引張試験を行ない繰返し引張強さを求めた。

2. 引張強さ、繰返し引張強さ

Fig. 1 は α - Al_2O_3 と β -SiC ウィスカーの引張強さおよび繰返し引張強さを断面積に対して示したものである。

** 東京医科歯科大学医工用器研究所(Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

* 1975年4月金属学会東京大会に発表; 金属組織と機械的性質の関係について(第30報)

Table 1 Fracture features of α - Al_2O_3 whiskers and β -SiC whiskers.

Feature of fracture	α - Al_2O_3 whisker	β -SiC whisker
(1) Failure occurs at single point	27 (%)	23 (%)
(2) Failures occur at two or more points and leave some parts	41	50
(3) Leave nothing except grips	32	27

ウィスカーの引張強さは細いものほど強く α - Al_2O_3 ウィスカーでは数十 kg/mm^2 から千数百 kg/mm^2 に分布した。また、 β -SiC ウィスカーは α - Al_2O_3 ウィスカーよりやや径の細いものが多く、強さは全般に高めで多くは 400 $\text{kg}/$

Fig.2 Increase of strength for repeat.

(a) α - Al_2O_3 whisker, (b) β -SiC whisker Fig.1 Tensile strength and repeatedly tested tensile strength of α - Al_2O_3 whiskers and β -SiC whiskers.(a) α - Al_2O_3 whiskers, (b) β -SiC whiskers

mm^2 から数千 kg/mm^2 の間に分布した。

一方、ウィスカーの繰返し引張強さに注目してみるとこれは最初の強さよりかなり高くなっていることがわかる。この繰返し引張強さが最初の強さに対してどのくらい上昇するかを示したのが Fig.2 である。ウィスカーは繰返して引張ることによりはじめの強さの 1.5~4 倍と大幅に上昇し、しかも、3 度目の引張試験においても 2 度目とはほぼ同じ割合で上昇することが見出された。このように、 α - Al_2O_3 および β -SiC ウィスカーの引張破断後に残存する破片の強さはきわめて高いことがわかる。

3. 応力-ひずみ曲線と弾性率

Fig.3 は α - Al_2O_3 および β -SiC ウィスカーの応力ひずみ曲線を示す。ウィスカーの破断に近いところで直線からのずれが存在する。これは多分つかみに用いた接着剤の影響と思われる。これらの曲線の立上り部分から各ウィスカーの弾性率を求めるとほぼ bulk のものに等しく α - Al_2O_3

ウィスカーでは 39300~52000 kg/mm^2 , β -SiC ウィスカーでは 63200~69600 kg/mm^2 であった。

4. 表面の観察

次に走査型電子顕微鏡でウィスカーの表面を観察した。Photo.1 に観察された代表的な α - Al_2O_3 ウィスカーの表面欠陥を示す。 α - Al_2O_3 ウィスカーの表面にはステップ(step)、穴(hole)、ヤスリ目状のしわ(ripple)、枝(branch)や 3 万倍程度ではじめて観察される微細な亀裂(fissure)が発見された。また、ウィスカーの生長欠陥ではないが、生長後に何らかの機械的なこすれ合いで

入ったものと思われる欠け(crack)も見られた。

また、Photo.2 に示すように β -SiC ウィスカー表面にも α - Al_2O_3 ウィスカーと同様に分類される欠陥が見出された。(a)はステップであり、 α - Al_2O_3 のものとはほぼ同じ形態である。しかし(c)のしわは α - Al_2O_3 とは異なりかなり丸味を帯びたものであった。写真に示すしわはかなり極端な例であり、一般的には不鮮明なものが多い。また、 α - Al_2O_3 ウィスカーと同様の微細な亀裂も見出された。

以上のようなウィスカーの表面欠陥の数をかぞえこれらの欠陥の存在する割合をまとめたものが Table 2 である。これは、 α - Al_2O_3 では 40 本、 β -SiC ウィスカーでは 30 本について各々の一つの面を長さ約 100 μ に渡って表面欠陥を数え、単位面積あたりの表面欠陥の平均個数を求めたものである。なお、個数の数え難いしわ、亀裂についてはこれらの欠陥を持ったウィスカーの本数を示してある。Table 2 から、各ウィスカーともにステップ状の表面欠陥が一番多いことがわかる。このステップは多くのウィスカ

Fig. 3 Stress strain curves for whiskers.
(a) α - Al_2O_3 whisker, (b) β -SiC whisker

β -SiC ウィスカーの断面は丸味を帯びた正三角形であり欠け難いためと思われる。

微細な亀裂は各ウィスカーとも 1 例を見たにすぎない。このような亀裂は一部にかたまって存在するものであった。

また、枝はいずれも小さいもので未発達のものが多かった。

IV. 考 察

1. 繰返し引張強さの上昇

Fig. 2 に示したように α - Al_2O_3 および β -SiC ウィスカーの強さは繰返し引張りにより 1.5~4 倍とかなり大きくな

Photo. 1 Surface flaws of α - Al_2O_3 whiskers.
(a) step, (b) hole, (c) ripple, (d) branch, (e) fissure, (f) crack

ーに発見された。たとえば断面が平行四辺形の微細な α - Al_2O_3 ウィスカーで径を 1μ 長さを 5 mm とするとステップは 90 個以上もあることになる。 β -SiC の断面は丸味を帯びた正三角形であるが、径を 1μ と同様の計算を試みるとステップの数は 30 となる。このようにウィスカーには多数のステップが存在すると考えられる。

また、しわは α - Al_2O_3 ウィスカーより β -SiC ウィスカーに多く存在した。このしわはウィスカーの側面全域に渡って存在するものであった。一方、欠けは α - Al_2O_3 ウィスカーにのみ見出された。これは、 α - Al_2O_3 ウィスカーは断面が平行四辺形のものが多く角が欠けやすいのにくらべ

る。このような繰返し引張試験では引張りを繰返すごとに必然的に標点距離が小さくなり、このため強さが上昇することが考えられる。しかし、その上昇はボロン繊維を例にとっても標点距離が $1/10$ に減少したとき強さがせいぜい平均で 2 割強くなる程度である⁽¹²⁾。したがって、この繰返し引張強さの上昇に関しては別の理由、すなわち、ウィスカーの破断直後に入る 2 次的な応力について検討する必要がある。

高強度の脆性材料の引張破断直後には大きな除荷波が発生することが知られており、Miklowitz⁽¹³⁾ や Phillips⁽¹⁴⁾ らにより解析されている。

Photo.2 Surface flaws of β -SiC whiskers.

(a) step, (b) hole,
(c) ripple, (d) branch,
(e) fissure

Table 2 Probability for surface flaws on α - Al_2O_3 whiskers and β -SiC whiskers (40 α - Al_2O_3 whiskers and 30 β -SiC whiskers were observed by SEM).

Surface flaw	α - Al_2O_3 whisker (number/ μ^2)	β -SiC whisker (number/ μ^2)
Step	4.3×10^{-3}	1.9×10^{-3}
Ripple	6 whiskers out of 40 possess ripple	14 whiskers out of 30 possess
Hole	1.2×10^{-3}	0.7×10^{-3}
Crack	0.1×10^{-3}	Not observed
Fissure	Observed at only one whisker out of 40 whisker	One whisker out of 30 possess
Branch	0.08×10^{-3}	0.5×10^{-3}

脆性材料の破断は材料の中心から対称的に広がらず、表面など偏心した位置から始まるから破壊の進行と共に材料内部に Fig.4 に示すようなモーメントが働くようになる。このようなモーメントは材料の破断と同時に曲げの応力波となり周期的に材料に伝わる。曲げ応力は材料表面で最大となるが中心にはほとんど影響を与えない。一方、材料の破断と同時に材料が元の長さに戻ろうとするから破断応力にはほぼ絶対値の等しい縦方向の圧縮応力波が発生する。これはつかみ部分で反射され引張応力に変わり材料内部を縦

Fig.4 Stress around the tip of running crack for brittle fracture of solid.
 $F(t)$: force acting on the intact area
 $M(t)$: moment developed at the initial fracture section
 $R(t)$: eccentricity of $F(t)$

方向に往復する。このような曲げと縦方向応力波が一瞬のうちに発生し重なり合うと破断応力よりかなり高い応力が材料表面に働くことになる。この応力値は材料の弾性率や破壊の速度により異なるがガラス棒では破断応力の約 1.5 倍といわれている⁽¹³⁾。

この除荷波はガラスやボロンの繊維の引張破断の際に発生することが観察されており⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、当然、セラミックウィスカーの破断においても発生しているものと考えられる。

このような除荷波の存在を考えるとウィスカーの破断後に残存する破片の表面は破断応力よりかなり高い応力に耐え残った部分であると思われる。ここで、もしウィスカーの強さが表面欠陥に依存するものであるとすると残存破片の強さは破断応力よりきわめて高くなるはずである。一方、もし内部欠陥の依存性が高ければ繰返しによる強さの上昇はごくわずかに留まるはずである。すなわち、Fig.2 に示

のような繰返し引張強さの大きな上昇は α - Al_2O_3 および β -SiC のいずれのウィスカーも表面欠陥から破壊している可能性がきわめて高いことを示していると思われる。

一方、Photo.3 はウィスカーの破断面の SEM 像の例である。ここで、この α - Al_2O_3 ウィスカーは表面欠陥による破壊面を示している。脆性材料の破面は破壊速度の違いから破壊起点に近い方が滑らかな面となり、やがて凹凸の激しい面となることが知られているが⁽¹⁷⁾、この α - Al_2O_3 ウィスカーの破面の左上部分が滑らかな破面を示しており、この部分の表面から破壊が始まったことを物語っている。

Photo.3 Fracture surface of whiskers : (a) shows the ordinary morphology of brittle fracture which initiated at surface flaw. (a) α - Al_2O_3 whisker, (b) β -SiC whisker

2. 表面欠陥と強さ

次に、このようにウィスカーの強さに影響すると考えられる表面欠陥について検討してみた。前述のように α - Al_2O_3 ウィスカー、 β -SiC ウィスカーともに表面欠陥としてステップの存在が最も多く、ステップはほとんどのウィスカーにかなりの数含まれていると考えられる。

SEM で観察されるステップのうち、その高さや角度が比較的測定しやすかった 26 個について応力集中率を Marsh らの求めた結果⁽¹⁸⁾から推定した。理論強さを $E/20$ (E :弾性率)とすれば⁽¹⁸⁾、これらステップの存在する α -

Al_2O_3 ウィスカーの強さは $60 \sim 400 \text{ kg/mm}^2$ となる。これは Fig.1 の α - Al_2O_3 ウィスカーの強さ分布の範囲内にある。

ステップの次にしわも多く、とくに α - Al_2O_3 ウィスカーにはヤスリ目状のしわがある。これについて、ステップの場合と同様の計算を試みると強さは $20 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ となる。強度の低いウィスカーはこのような表面欠陥を持っている可能性が高い。

β -SiC ウィスカーでも同様で表面欠陥のうちステップの占める割合が多かった。 α - Al_2O_3 ウィスカーの場合と同様に 6 例のステップから β -SiC ウィスカーの強さを推定すると $200 \sim 1000 \text{ kg/mm}^2$ となり Fig.1 の強さ分布に近いものである。一方、 α - Al_2O_3 ウィスカーに比べ β -SiC ウィスカーにはしわのあるものがきわめて多い。しかし、 β -SiC ウィスカーのしわはかなり丸味を帯びたうすいものが多く角度や高さは測定できなかったが応力集中は比較的低いと思われた。

いずれにしてもこれらセラミックウィスカーの表面欠陥ではステップが最も多く、またその応力集中率もきわめて高いなど、ステップ部分よりウィスカーの破壊が開始される確率が高いと考えられる。

3. 複合体内でのウィスカーの強さ

このように α - Al_2O_3 ウィスカーや β -SiC ウィスカーの破壊は表面欠陥から開始される可能性が高いとすると、ウィスカーの強さは単独の引張試験結果より複合体内の方がかなり高くなる可能性がある。理想的な界面結合が得られれば、マトリックス金属はウィスカーによく濡れ表面欠陥部分にも入り込み結合する。この金属マトリックスは、外力によりウィスカーの表面欠陥の広がるのに抵抗し、最大応力集中を減少させるように働く。このため、空气中でウィスカーを引張試験したときより、複合体内でのウィスカーは表面欠陥部の応力集中の減少分だけ強くなると考えられる。この複合体内でのウィスカーの応力集中の減少を厳密に理論計算することはきわめて難しい。そこで、応力条件が類似と考えられる円形でん充物が含まれている無限板が引張力を受ける場合の応力集中に関する Goodier による弾性計算式⁽¹⁹⁾をこれにあてはめて計算を試みた。計算式は複雑となるので省くが、Fig.5 はこの結果で、表面欠陥の形状を半円形としたとき、ウィスカーとマトリックスの剛性率比に対するウィスカーの表面欠陥部の最大応力集中とマトリックスの最大応力集中を示した。 α - Al_2O_3 ウィスカーや β -SiC ウィスカーを剛性率の比較的高いニッケルマトリックスに複合すれば応力集中は剛性率比 0 のときの半分近くに減少することがわかる。もし応力集中が $1/2$ となればウィスカーの強さは 2 倍になることになる。また、弾性率の低いアルミニウムマトリックスに各ウィスカーを複合してもかなりウィスカーの強さが上昇することが見込まれる。

Fig. 5 Stress concentration of whisker and matrix around surface flaws of whisker in composite under uniaxial tension.

V. 総 括

α - Al_2O_3 ウィスカーおよび β - SiC ウィスカーを引張破断させた後にこの破片の強さについて検討し次の結論を得た。

(1) α - Al_2O_3 ウィスカーおよび β - SiC ウィスカーの引張破断片の強さは最初の強さの 1.5~4 倍と大幅に上昇することが見出された。

(2) 引張破断片の強さが上昇する現象は表面欠陥からウィスカーが破断している可能性が高いことを示しているものと考えられた。

(3) ウィスカーの強さに影響すると思われる表面欠陥としてステップ (step), 穴 (hole), しわ (ripple), 枝 (branch), 亀裂 (fissure), 欠け (crack) などが走査型電顕で観察された。このうち、ステップの存在割合が最も高かった。

(4) もし、理想的な界面結合が得られるならば、ウィス

カーの表面欠陥の応力集中は空气中よりも複合体内の方が小さくなる。したがって、ウィスカーの強さは複合体内の方が空气中より大きくなることを推論した。

終わりに、ウィスカーを御提供下さった General Electric 社 Dr. W.H.Sutton (現在 Special Metals Corp.), 諏訪精工舎、富田忠治氏に深く感謝致します。また、御討論いただきました東京工業大学、長倉繁磨教授、走査型電子顕微鏡観察に御協力下さいました東京医科歯科大学、紫満生氏に謝意を表します。

文 献

- (1) R.L.Mehan and E.Feingold : J.Materials, **2** (1967), 239.
- (2) P.J.Soltis : J.Materials, **2**(1967), 300.
- (3) R.H.Kelsey and R.H.Krock : J.Materials, **2** (1967), 146.
- (4) S.S.Brenner : J.Appl.Phys., **33**(1962), 33.
- (5) P.D.Bayer and R.E.Cooper : J. Materials Science, **2**(1967), 333.
- (6) A.J.G.Ophet Veld and J.D.B.Veldkamp : Fiber Science Technol., **2**(1970), 269.
- (7) J.D.B.Veldkamp : J.Materials Science, **6**(1971), 1486.
- (8) Edited by A.P.Levitt : *Whisker Technology*, John Wiley & Sons, Inc., (1970), 157.
- (9) 三浦維四, 奥野 政 : 金属学会誌, **34**(1970), 1201.
- (10) 三浦維四, 奥野 政 : 金属学会誌, **37**(1973), 1031.
- (11) 奥野 政 : 医用器材研究所報告, **4**(1970), 75.
- (12) H.W.Herring, R.M.Baucom and R.A.Pride : SAMPE, **10**(1966), B 21.
- (13) J.Miklowitz : J. Appl. Mech., **20**(1952), 122.
- (14) J.W.Philips : Int. J. Solids Structure, **6**(1970), 1403.
- (15) 兵藤申一 : 材料, **23**(1974), 1027.
- (16) 森田幹郎 : 金属学会誌, **37**(1973), 376.
- (17) Edited by H.Liebowitz : *Fracture*, Academic Press, (1972), 13.
- (18) D.M.Marsh : *Fracture of Solids*, Interscience, (1963), 119.
- (19) J.N.Goodier : Applied Mechanics, **55**(1933), 39.

高磁界用超電導材料としての V-Hf-Zr 系 Laves 相化合物の研究

井 上 廉* 太刀川 恭 治*

Kiyoshi Inoue and Kyōji Tachikawa : Superconducting Properties of Laves Phase Compounds in the V-Hf-Zr Ternary System. Superconducting transition temperature T_c , upper critical field H_{c2} and low temperature specific heat have been measured for Laves phase compounds, $\text{V}_2\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}$ in the V-Hf-Zr ternary system. In this alloy system, the highest H_{c2} (4.2 K) of 240 kOe and the highest T_c of 10.1 K are achieved for the composition of $\text{V}_2\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}$ and $\text{V}_{2.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$, respectively. H_{c2} (4.2 K) of this material is higher than that of commercially

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)