研究

SiC ウィスカー強化 Al_2O_3 セラミックスの機械的特性*

山 本 勉**, 浅 野 誠**
上 野 和 夫***, 玉 利 信 幸***

Tsutomu Yamamoto, Makoto Asano, Kazuo Ueno and Nobuyuki Tamari: The Mechanical Properties of SiC Whisker Reinforced Al_2O_3 Composite.

Al_2O_3 composites reinforced with (0-40)mass% SiC whisker were prepared at a temperature range 1673 K~2123 K for 3.6 ks under 40 MPa by hot-pressing and the effects of pretreatment process of SiC whisker and SiC whisker content on the mechanical properties of the composites were mainly investigated. The toughening mechanism of Al_2O_3 by addition of SiC whisker was also discussed.

The results obtained were summarized as follows: The bending strength of the Al_2O_3 -30 mass% SiC whisker composites with SiC whisker pretreated by ultrasonic disperser and filtration was remarkably improved comparing with that of the composites with untreated SiC whisker, then it showing about 1 GPa. The desiccation temperature to get full density of each composite increased with SiC whisker content. The SiC whisker in the composites was preferentially aligned in normal direction to the hot-pressing axis and the directional dependence of the mechanical properties was observed. The mechanical properties at room temperature and the failure resistance of the composites with pretreated SiC whisker increased with SiC whisker content. The toughening mechanism of Al_2O_3 by the addition of SiC whisker was considered to be due to the increase of fracture energy generating suppression against crack growth and crack deflection.

(Received February 27, 1989)

I 結 言

Al_2O_3 セラミックスの脆さを克服する方法としては、繊維強化法、粒子分散強化法あるいは微構造制御法などによって第2相を導入する複合化の手法が提唱され、最近このようなセラミックス複合体の研究^{1~4)}が盛んに行われている。

本研究では、強化繊維に SiC ウィスカーを用いて Al_2O_3 セラミックスの複合強化を試み、得られた複合焼結体の機械的特性に及ぼす SiC ウィスカー前処理の影響および SiC ウィスカー添加量の影響などについて調べた。また、複合焼結体中のクラックの伝播形態を観察し、SiC ウィスカーの導入による高靱化機構についても検討した。

II 試料調整および実験方法

本実験で行った Al_2O_3 -SiC ウィスカー複合焼結体の製造プロセスを Fig. 1 に示す。出発原料には、市販の α - Al_2O_3 粉末 (平均粒径 $0.2\ \mu\text{m}$, 純度99.99%) および β -SiC ウィスカー (平均直径 $0.5\ \mu\text{m}$, 平均長さ $50\ \mu\text{m}$, 以下 SiCw と略記)を用いた。なお、SiCw はマトリックスとの混合前に予め純水中で機械攪拌しながら約 $0.6\ \text{ks}$

Fig. 1 Manufacturing flow chart of Al_2O_3 -SiCw composites. SiCw is used in the states of untreated, ultrasonic treatment and ultrasonic-filtration treatment which means filtration treatment after ultrasonic one.

* 昭和63年5月本協会春季大会にて発表, 平成元年2月27日受理。

** ダイジェット工業(株), 〒547 大阪市平野区加美東2丁目1番18号。

*** 工業技術院大阪工業技術試験所, 〒563 池田市緑ヶ丘1丁目8番31号。

超音波照射したもの (以下 Ultrasonic と呼称), 超音波照射後更に開口径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターを通過させたもの (以下 Filtration と呼称) および未処理のものを用いた。

Al_2O_3 マトリックスと SiCw の混合は純水を混合溶媒として約 43.2 ks のプロペラ攪拌により行い, 乾燥, 整粒後約 0.1 MPa の Ar 雰囲気中, 焼結温度 $1673\sim 2123\text{ K}$, プレス圧力約 40 MPa , 保持時間 3.6 ks の条件下でホットプレス焼結し, 約 $5\times 40\times 50\text{ mm}^3$ の Al_2O_3 - $(0\sim 40)\text{ mass}\%$ SiCw の複合焼結体を得た。焼結体は所定寸法に切断研削加工した後, かさ密度 (水置換によるアルキメデス法), 3点曲げ強度 (JIS-R1601 準拠), ビッカース硬さ (荷重 2.94 N), 弾性率 (曲げ共振法, 試片寸法約 $1.5\times 15\times 45\text{ mm}^3$) および破壊靱性値 (K_{IC}) などの室温物性を測定した。なお, K_{IC} は Indentation Microfracture 法で行い, 本測定条件下 (荷重 294 N , 保持時間 15 s) で生じたクラックが Median Crack 形態を示しかつ $c/a\geq 2.5$ (ただし c : 圧痕中心からクラック先端までの長さ, a : 圧痕対角線長の $1/2$) を満足していたため, Niihara らの Median Crack に対する計算式⁹⁾ $K_{\text{IC}}=0.203H\sqrt{a}(c/a)^{-3/2}$ を用いた。ただし, H はビッカース硬さを表す。

Al_2O_3 - SiCw 複合体を一軸加圧のホットプレス法で焼結した場合, SiCw は Fig. 2 に示すように加圧軸に対して垂直な面に2次元ランダム配向する。よって, 上記の機械的特性の測定は加圧軸に対して垂直な面 (Fig. 2-①) を主体に行い, 必要に応じて平行な面 (Fig. 2-②) についても行った。複合焼結体の組織は SEM により観察した。その他, 加圧軸に対して垂直な面をすくい面として SNGN120408 (ホーニング寸法, $0.2\text{ mm}\times -20^\circ$) を作製して断続旋削試験* を行い, Al_2O_3 - SiCw 複合焼結体の

Fig. 2 Schematic drawing of hot-pressed Al_2O_3 - SiCw composite.

* 被削材, FC25 (軸方向に幅 20 mm の溝 8 ケ所付); ホルダー, $-5, -5, 5, 5, 15, 15, \text{R}0.8$; $v=5\text{ m/s}$; $d=2\text{ mm}$; $f=0.1\text{ mm/rev}$. から始め 400 回衝撃毎に 0.1 mm/rev . づつ送り速度を上げ, 欠損に至るまでの総衝撃回数を求める。

耐欠損性に及ぼす SiCw 添加量の影響を調べた。

III 実験結果

Fig. 3 には, 未処理の SiCw および各種分散処理を施した SiCw をそれぞれ用いてホットプレス焼結した Al_2O_3 - $30\text{ mass}\%$ SiCw 複合焼結体の曲げ強度についてワイブルプロットした結果を示す。なお, 本供試材の焼結条件は $2073\text{ K}\times 40\text{ MPa}\times 3.6\text{ ks}$ であり, すべての試片はほぼ完全に緻密化していた (後述)。未処理の SiCw を用いた複合焼結体の平均曲げ強度 (約 0.47 GPa) は, 分散処理した SiCw を用いた複合焼結体の強度よりも著しく低く, Al_2O_3 単体焼結体の平均曲げ強度 (約 0.6 GPa , 後述) をも下回った。この原因としては, Photo. 1 に示す未処理の SiCw を用いた複合焼結体の破断面から明らかのように, 約数 $10\text{ }\mu\text{m}$ から数 $100\text{ }\mu\text{m}$ にも達する巨大な SiCw の凝集体が破壊の起源⁹⁾ となったためと考えられる。一方, SiCw を Ultrasonic や Filtration などの分散処理を施し, Al_2O_3 マトリックス中に均質分散せしめた複合焼結体の破壊強度は著しく向上した。特に, Filtration 処理した SiCw を用いた複合焼結体では平均値が 1 GPa を越えた。この場合, 破壊の起源としては Al_2O_3 の偏析や SiCw の凝集体などが観察されたが, その寸法は約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。このように Ultrasonic 処理だけよりも更に Filtration 処理を施した方がより高強度を示したのは, 超音波照射でも十分に分散しきれなかった SiCw 凝集体や SiCw 原料中に含まれ

Fig. 3 Weibull plots of bending strength of Al_2O_3 - $30\text{ mass}\%$ SiCw composites with untreated SiCw and pretreated SiCw by ultrasonic treatment and ultrasonic-filtration treatment, respectively. The composites were manufactured by hot-pressing at 2073 K for 3.6 ks under 40 MPa .

Photo. 1 An example of SiCw agglomerate observed on the fracture surface of Al_2O_3 -SiCw composite with untreated SiCw.

Photo. 2 SEM micrographs of Al_2O_3 -30 mass% SiCw composite with surfaces (a) normal and (b) parallel to hot-pressing axis.

ていた粗大な異形ウィスカーやショットなどがフィルターによって除去されたためと考えられる。以上のことから、高強度の複合焼結体を得るためには、 Al_2O_3 マトリックス中への SiCw の均質分散が重要な要因の一つであることが分かる。従って、以下は Filtration 処理した SiCw を含む複合焼結体を用いて調べた結果について示す。

Photo. 2 には、 Al_2O_3 -30 mass% SiCw 複合焼結体の加圧軸に対して垂直な面 (a) と平行な面 (b) の検鏡面組織の SEM 像を示す。これより、複合焼結体の SiCw は加圧軸に対して垂直な面に 2 次元ランダム配向しているのが観察された。このような SiCw の組織的配向性は、複合焼結体の機械的特性に異方性を与えることが予想された。そこで、 Al_2O_3 -30 mass% SiCw 複合焼結体の加圧軸に対して垂直な面と平行な面を測定面として機械的特性の測定を行った。その結果を Table 1 に示す。ビッカース硬さ、曲げ強度および K_{IC} などは、いずれも加圧軸に対して平行な面よりも垂直な面を測定面とした方が高い値を示し、異方性が認められた。このような SiCw の配向性に伴う機械的特性の異方性は、主として熱応力や

Table. 1 Mechanical properties of Al_2O_3 -30 mass% SiCw composites with surface normal and parallel to hot-pressing axis. Hot-pressed at 2073 K for 3.6 ks under 40 MPa.

	Normal to hot-pressing axis	Parallel to hot-pressing axis
Bending strength (GPa)	1.05	0.89
Weibull modulus (n=23)	12.5	10.5
K_{IC} ($\text{MN}/\text{m}^{3/2}$)	5.7	5.0
Hv (GPa)	23.4	22.8

クラックの伸展方向に対するウィスカーの角度などの差に起因した破壊機構（後述）の違いによるものと考えられる。

次に、複合焼結体の諸特性に及ぼす SiCw の添加量の影響について述べる。Fig. 4 には、SiCw 各添加量においてそれぞれの複合体をほぼ理論密度まで緻密化するのに必要なホットプレス温度の変化を示す。 Al_2O_3 単体の場合、約 1673 K ではほぼ完全に緻密化するのに対し、 Al_2O_3 -SiCw 複合体では SiCw の添加量増加に伴ってより高温焼結が必要となることが分かった。このことは、SiCw 添加量増加と共に焼結し難くなることを示す。なお、ここでは詳細を略すが、それぞれの添加量における緻密化温度を大きく越えた過焼結の場合には、 Al_2O_3 マ

Fig. 4 Effect of SiCw content on densification temperature necessary to achieve full density of Al_2O_3 -SiCw composites.

Fig. 5 Effect of SiCw content on bending strength of Al_2O_3 -SiCw composites.

トリックスと SiCw の反応や熱応力によって SiCw が形状変化を示す場合がある。

Fig. 5 には、曲げ強度に及ぼす SiCw の添加量の影響を示す。ここでの供試材は上述した各添加量における最適焼結条件で製作したものをを用いた。Al₂O₃ 単味焼結体の平均強度が約 0.6 GPa であったのに対し、複合焼結体の強度は 30 mass% SiCw まではほぼ直線的に増大して約 1.0 GPa を示し、30 mass%~40 mass% の間は漸増して 40 mass% では約 1.1 GPa を示した。

Fig. 6 には、複合焼結体のビッカース硬さに及ぼす SiCw 添加量の影響を示す。複合焼結体の硬さは SiCw 添加量増加と共にほぼ直線的に増加したことから、SiCw 添加は Al₂O₃ セラミックスの高硬度化に有効であることが分かった。

Fig. 7 には、複合焼結体の K_{IC} に及ぼす SiCw 添加量の影響を示す。複合焼結体の K_{IC} は 30 mass% まで添加量と共に急速に向上したが、30 mass% から 40 mass% までは漸増となった。Al₂O₃-30 mass% SiCw 複合焼結体の K_{IC} は約 5.7 MN/m^{3/2} を示し、Al₂O₃ 単味焼結体の場合と比較して約 1.8 倍であった。また、Fig. 8 には断続旋削試験結果を示す。複合焼結体の耐久損性は、SiCw 添加量増加と共に著しく上昇し、 K_{IC} の結果とほぼ対応する* ことから、SiCw の添加は Al₂O₃ セラミックスの高靱化に極めて有効であることが実用面でも明ら

Fig. 6 Effect of SiCw content on Vickers hardness of Al₂O₃-SiCw composites.

Fig. 7 Effect of SiC whisker content on fracture toughness of Al₂O₃-SiCw composite.

Fig. 8 Number of impact up to failure in interrupted turning tests of Al₂O₃-SiCw composites. Cutting condition is as follows; material, FC25; tool, -5, -5, 5, 5, 15, 15, R0.8; insert, SNGN120408 with 0.1 mmx-25° chamfered; velocity, 5 m/s; depth of cut, 2.0 mm; feed rate, 0.1-1.0 mm/rev.

Fig. 9 Effect of SiCw content on Elastic modulus of Al₂O₃-SiCw composites.

かとなった。

Fig. 9 には、複合焼結体の弾性率に及ぼす SiCw 添加量の影響を示す。SiCw の添加量に伴う弾性率の変化量は小さく、Al₂O₃ 単味焼結体の弾性率が 386 GPa であるのに対し、40 mass% SiCw でも 411 GPa であり緩やかな増加であった。ところで、Al₂O₃-SiCw 複合焼結体の弾性率が線形複合則⁹⁾に従うとして SiCw 単味の弾性率を求めると約 450 GPa が得られ、SiC 焼結体の約 425~480 GPa^{9,10)} とほぼ一致するが、Gac¹¹⁾ らが長い SiCw を用いて測定した結果の約 700 GPa とは大差があった。

IV 考 察

以上の結果の中で、SiCw 添加による Al₂O₃ セラミックスの高靱化効果が特に重要と思われるので、以下は主として Al₂O₃-SiCw 複合焼結体中のクラックの伝播形態を詳しく観察することによりこの高靱化機構について考

* 断続旋削加工における耐久損性は、主として摩擦あるいは熱的、機械的な繰り返し衝撃によって生じた亀裂の成長に対する抵抗値に相当する。従って、切削工具材料の特性値のうち K_{IC} が耐久損性に最も強い影響を及ぼす⁷⁾。

Photo. 3 SEM micrographs of fracture surface of (a) Al_2O_3 -SiCw composite and (b) Al_2O_3 ceramics.

察する。

まず、複合焼結体の破断面とクラックの伝播形態を観察した。Photo. 3 には、 Al_2O_3 -30 mass%SiCw 複合焼結体および Al_2O_3 単味焼結体にビッカース圧子で導入したクラック先端付近の加圧軸に対して平行な破断面のSEM像を示す。複合焼結体中の Al_2O_3 マトリックスの結晶粒径は 2073 K でホットプレス焼結しているにもかかわらず 1673 K でホットプレス焼結した Al_2O_3 単味焼結体の粒径と比較して同等以下であることから、SiCw は Al_2O_3 セラミックスに対して粒成長抑制効果のあることが分かる。SiCw に注目すると、複合焼結体の破断面に対してほぼ垂直な SiCw の大部分は破断面での破壊（矢印①）と極く僅かに SiCw の引き抜け（矢印②）とが観察される。一方、破断面に対してほぼ平行な SiCw は Al_2O_3 マトリックスとの界面で破壊した様子（矢印③）が認められる。

次に Al_2O_3 -30 mass%SiCw 複合焼結体の加圧軸に対して垂直な検鏡面上にビッカース圧子を圧入して生じたクラック先端付近の組織を調べた。Photo. 4 に代表的なクラック先端付近のSEM組織を示す。Photo. 4(a)の組織ではウィスカー／マトリックス界面への優先伝播によるクラックの偏向（矢印①）とウィスカー間でのクラックのねじれ（矢印②）が観察され、Photo. 4(b)の組織ではウィスカーに対してほぼ直交したクラックがウィスカーを直線的に破断しながら伝播した様子が観察される。前者のようなクラックの偏向とねじれは、 Al_2O_3 マトリックスと SiCw の熱膨張係数の違いに基づく熱応力差*から生じる界面の弾性歪エネルギーに起因すると思われる。従って、伸展中のクラックが直線、偏向あるいはねじれのうちどれを選択するかは、主としてクラックの伸展方向に対するウィスカーの角度、ウィスカーの太さおよびウィスカー間の距離などに依存するものと思われる。

* Al_2O_3 -SiCw 複合焼結体において、 Al_2O_3 セラミックスの熱膨張係数は $7.8\sim 8.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ¹⁰⁾ であり、SiC セラミックスは $4.4\sim 5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ¹²⁾ であることから、焼結温度からの冷却過程で Al_2O_3 マトリックスには残留引張り応力が生じ、SiCw には残留圧縮応力が生ずることになる。

Photo. 4 Propagation patterns (a, b) of micro cracking induced by Vickers indenter in Al_2O_3 -30 mass% SiCw composite.

Fig. 10 Effect of SiCw content on the ratio of fracture energy (γ) of Al_2O_3 -SiCw composites to that (γ_0) of Al_2O_3 ceramics.

最後に、Fig. 10 には本実験で得られた Al_2O_3 -SiCw 複合焼結体の K_{Ic} と弾性率から破壊エネルギー γ ($\gamma = K_{Ic}^2/2E$) を算出し、 Al_2O_3 単味焼結体の値 (γ_0) に対する相対値 (γ/γ_0) を SiCw 添加量との関係でプロットした結果を示す。破壊エネルギーの相対値は SiCw 添加量増加と共に上昇していることが分かる。

以上のクラックの伝播形態の観察や破壊エネルギーの変化などから、SiCw の添加による Al_2O_3 セラミックスの高靱化機構としては、クラックの成長抑制とクラックの偏向を伴った破壊エネルギーの増大に起因するものと考えられた。なお、Rice¹³⁾ と Shetty¹⁴⁾ は無機繊維によるセラミックスの高靱化機構として、crack bowing, crack deflection, matrix micro cracking および pull-out が有効であると報告しているが、本実験で得た Al_2O_3 -SiCw 複合焼結体においては SiCw の引き抜け現象は極く僅かにしか観察されなかったことから、pull-out 効果は高靱化機構にあまり寄与していなかったものと思われる。

他方、SiCw の添加による Al_2O_3 セラミックスの高強度化機構としては、SiCw による K_{Ic} の向上と Al_2O_3 マトリックスの粒成長抑制効果が寄与しているものと考えられた。

V 総 括

Al_2O_3 マトリックスに SiCw を添加し、ホットプレス

法 (1673~2123 K×40 MPa×3.6 ks) で得られた Al_2O_3 -(0~40) mass%SiCw 複合焼結体の機械的特性の測定と組織観察を行い, 以下の結果を得た.

- (1) Al_2O_3 マトリックスとの混合前に Ultrasonic 処理および Filtration 処理などの均質分散処理した SiCw を用いた Al_2O_3 -30 mass%SiCw 複合焼結体の曲げ強度は, 未処理の SiCw を用いた場合と比較して著しく向上し, 約 1 GPa を示した. これは, 複合焼結体の破壊起源となりうる SiCw の凝集体を除去したことによる.
- (2) Al_2O_3 -SiCw 複合体の緻密化温度は SiCw 添加量増加に伴って高くなり, 一軸加圧のホットプレス法でほぼ完全に緻密化した.
- (3) 一軸加圧のホットプレス法で得られた複合焼結体中の SiCw は加圧軸に対して垂直に 2 次元ランダム配向し, 複合焼結体の機械的特性には異方性が認められ, 加圧軸に対して垂直面の方が平行面よりも優れた.
- (4) Al_2O_3 -SiCw 複合焼結体の曲げ強度, 破壊靱性, ビッカース硬さおよび弾性率などの室温における機械的特性は, SiCw 添加量増加と共に向上した. また, 複合焼結体の耐欠損性は SiCw の添加量増加に伴って著しく増大した.
- (5) SiCw の添加による Al_2O_3 セラミックスの高靱化機構

としては, クラックの成長抑制とクラックの偏向などを伴った破壊エネルギーの増大に起因すると考えられた.

文 献

- 1) 新原: セラミックス, **21** (1981), 581.
- 2) 玉利, 槌端: 日本複合材料学会誌, **10** (1984), 51.
- 3) 上野: セラミックス, **18** (1983), 1040.
- 4) 勝村, 小林, 小堀, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **35** (1988), 137.
- 5) K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman: J. Mater. Sci. Letters, **1** (1982), 13.
- 6) 鈴木, 林: 日本金属学会誌, **38** (1974), 1013.
- 7) 浅野, 山本, 上野, 玉利: 日本セラミックス協会昭和63年度秋季シンポジウム講演予稿集, 303.
- 8) W. D. Kingery: *Introduction to Ceramics*, (1960), 596.
- 9) G. C. Wei, P. F. Becher: Am. Ceram. Soc. Bull., **64** (1985), 298.
- 10) 今中, 鳴龍: ファインセラミックス利用技術集成, (1982), 43.
- 11) F. D. Gac: *Fossil Energy Material Program Quarterly Progress Report for the Period Ending*, Oak Ridge National Lab. Rept. No. ORNL/FMP-83-2, Oak Ridge, (1983), 325.
- 12) 上野, 袖岡: 窯業協会誌, **94** (1986), 981.
- 13) R. W. Rice: Ceram. Eng. Sci. Proc., **2** (1981), 661.
- 14) D. K. Shetty: *Current Awareness Bulletin*, (1982), 118.

会 告

第 6 回コロイド・界面技術シンポジウム

—機能性微粒子の設計とその構造機能—

主 催: 日本化学会コロイドおよび界面化学部会

協 賛: 粉体粉末冶金協会ほか

会 期: 1990年1月19日(金)

会 場: 東京大学山上会館

(文京区本郷7-3-1 東京大学構内)

参 加 費: (テキスト代を含む)

部会員 5,000円, 学生 3,000円, 日化・協賛学協会会員 7,000円, 非会員 15,000円. ただし, 勤務先がコロイドおよび界面化学部会法人部会員の場合, 参加者自身が非会員でも部会員(部会団体 5,000円), また, 日本化学会維持・特別会員の場合, 参加者自身が非会員でも会員(団体 7,000円)扱いとなります

申込締切: 定員(150名)になり次第

申込方法: 1人1枚官製ハガキまたはハガキ大用紙に「第6回コロイド・界面技術シンポジウム申込書」と標記し, 参加者氏名, 年齢, 勤務先, 会員種別(部会員・学生・日化, 協賛学協会会員・部会団体・団体・非会員), 会員 No., 連絡先(郵便番号・所在地・電話番号: 勤務先か自宅かの別を明記), 参加費支払方法, 参加費支払方法, 参加費金額を明記

支払方法: 1) 当日持参, 2) 現金書留, 3) 郵便振替(東京7-6058, 加入者名: 社団法人日本化学会)この場合必ず裏面通信欄に「コロイド・界面技術シンポジウム」と明記して下さい.

申 込 先: 101 千代田区神田須田町1-9

教信木田ビル

日本化学会コロイドおよび界面化学部会

Tel 03(258)9813