セラミックス複合体のナノ構造制御と機械的性質

大阪大学 産業科学研究所 新原 皓一

Koichi Niihara: Nanostructure Design and Mechanical Properties of Ceramic Composites.

Structural ceramic composites can be divided into three categories: microcomposites, nanocomposites and nanocomposites combined with microcomposites. In the microcomposites, the second-phase micrometer-size dispersions such as particulates, platelets, whiskers and fibres are dispersed at the grain boundaries of the matrix, while in the nanocomposites the second-phase nanometer-size dispersions such as particulates and whisker are incorporated within the matrix grains. The main advantage of the microcomposites is to improve the fracture toughness (and then fracture strength). On the other hand, the nanocomposites such as $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, MgO/SiC and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, in which the second phase particulate dispersions are dispersed within Al_2O_3 , MgO and Si_3N_4 matrix grains, were recently developed in our laboratory. In these nanocomposites, the fracture toughness and strength were approximately 2-4 times improved by dispersing the nano-size second phase particles into the matrix grains. The remarked improvement of hardness and strength were also observed even at high temperatures. In this paper, the toughening and strengthening mechanisms of various nanocomposites will be reviewed briefly, and the possibility of the nanocomposites combined with microcomposites for developing the strong and tough ceramics even at high temperatures will be also discussed.

(Received January 31, 1990)

1. 緒言

脆性破壊を示すセラミックスを構造材料に適用しようとする場合、その脆さの克服がまず緊急の課題となる。セラミックスの脆さは、工学的手法と材料開発（プロセッシングを含む）の両面から検討する必要がある¹⁾。工学的アプローチとしては、応力集中を大幅に軽減できる機械設計、破壊の統計的処理技術、非破壊検査技術、寿命予測技術等の確立が重要である。一方、材料面からは破壊源の寸法、バラツキの抑制、破壊靱性の向上、遅れ破壊の制御などが重要な課題となる。今までは、これらの問題点はプロセス及び微細組織の改善と結びつけられてきた。しかし、この従来の手法では上記の材料面の問題点を同時に全て克服することは非常に困難である。そのために、著者らセラミックスの上記の問題点を解決する糸口を見いだすために、数年前からセラミックス材料をモノリシック材料、マイクロ複合材料、ナノ複合材料、マイクロとナノのハイブリッド複合材料に分類して研究してきた。

以下では、まずセラミックナノ複合材料の最近の進歩を紹介し、次にナノ分散粒子の役割について検討し、最後に高温まで高靱性で高強度の材料を開発することを目的にしたナノ複合材料とマイクロ複合材料のハイブリッド材料の可能性について考察する。

2. ミクロ複合材料とナノ複合材料

セラミックス材料はモノリシック（単一相）材料と複合材料に分類でき、また複合材料はTable 1 およびFig. 1に示すようにマイクロ複合材料とナノ複合材料に大別できる。マイクロ複合材料は従来型の

複合材料であり、ミクロンレベルの粒、ウイスキーあるいは長繊維が複合化されており、それらの主たる目的は言うまでもなくセラミックスの強靱化（タフニング）である¹⁾。また、この延長線上には種々のタフニング機構を同時にお互いを阻害する事なく有効に働かせるマルチタフニングがある。この分野の研究は、粒子分散型からウイスキー強化へと移り、最近是最も高靱化が可能な長繊維強化が注目されており、世界中で精力的に研究され始めている²⁾。この分野に関しては、著者らも同じ方向で研究を進めている。

一方、ナノ複合材料はセラミックスの最小構成単位と考えられてきた結晶粒の内部にナノレベルの粒やウイスキー（或は構造欠陥）を分散させたもので、結晶粒そのものが複合化された材料である。著者らは、この種のナノ複合材料が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 MgO/SiC 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ などの系で実現可能であり、この全く新しい材料設計により機械的特性、熱機械的特性が大幅に改善されることを確認した³⁻⁹⁾。Table 2 および Fig. 2にナノ複合化による機械的特性の改善例を示す。ナノ複合化により破壊靱性は約2～4倍、強度は2～3倍も改善されている。また、脆性破壊から延性破壊への転位温度（高負荷での最高使用温度）が400～700℃も向上している。それ故、このナノ複合化により高温でのクリープ抵抗も大幅に改善可能であると考えられる。

これらのナノ複合材料で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 MgO/SiC などの酸化物基ナノ複合材料は、市販の微細な粉末を出発原料とし通常の固相焼結で製造可能である。一方、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナ

Table 1 Design concept of the structural ceramics

Fig.1 Schematic drawings of micro (a) and nano-composites (b). In the microcomposites, the micro-size particulates, whiskers or fibres are dispersed at the grain boundaries.

Table 2 Improvement of the mechanical properties observed for the ceramic nanocomposites

Composite Systems	Toughness (MPa ^{1/2})	Strength (MPa)	Max. operating temperature (°C)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	3.5→4.8	350→1520	800→1200
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	3.5→4.7	350→850	800→1300
MgO/SiC	1.2→4.5	340→700	600→1400
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	4.5→7.5	850→1400	1200→1500

ノ複合材料の場合は、 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH-NH}_3\text{-N}_2]$ 系の化学気相反応(CVD)で合成した非晶質のプレカーサ複合粉末をホットプレスあるいは常圧焼結法で焼成する方法で製造可能である。

3. ナノ粒子の役割

最近の酸化物基ナノ複合材料に関する研究を基にすると、セラミックスのナノ複合化は次のような効果をもたらすと考えられる^{3,9)}。

1) 組織の微細化、異常粒成長の抑制、粒形の制御：強度、そのバラツキを改善する。

2) 粒内に分散した微粒子によるクラック先端の偏向、結晶粒内でのマイクロクラックの生成：破壊靱性を1.5~4倍改善する。

3) 粒内に発生した局所応力によるサブ粒界の生成：粗大粒の成長・組織の不均質化による強度の減少・バラツキを抑制する、破壊源を減少させ強度を改善する、高温強度を改善する。

4) 粒内に分散した粒子の回りに生じる局所応力によつて粒内破壊が誘導される：粒内に分散したナノ粒子に起因するクラック先端の偏向による高靱化を効率よく達成し、また高温での遅れ破壊を抑制する(すなわち高温強度の改善)。

5) 粒内に分散した硬い粒子による高温での転位の移動のピンギング：高温硬度、高温強度、疲労、クリープ抵抗、脆性/延性転移温度(高負荷での最高使用温度)の改善をもたらす。

6) ヤング率、熱膨張率、熱伝導度の制御：強度、靱性の改善と連携して熱衝撃抵抗を改善する。

酸化物基ナノ複合材料では、上記の複合効果がほとんど実現可能である。しかしながら、非酸化物基ナノ複合材料、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料におけるSiC粒子の役割は酸化物基ナノ複合材料の場合とは異なり、マトリックスの Si_3N_4 粒の形状制御と界面の構造制御の役割が重要である³⁾。

4. ミクロとナノのハイブリッド複合材料

セラミックス材料は要求される性能に応じて、モノリシック材料、ミクロ複合材料、ナノ複合材料の形で使用されると考えられるが、最も厳しい条件に耐えるための高温まで強靱なセラミックスは、Table 1に示したようにミクロ複合材料とナノ複合材料の組合せで実現できると予想される。Fig.3とFig.4は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol}\%\text{SiC}$ ナノ複合材料に $\text{ZrO}_2(3\text{Y}_2\text{O}_3)$ を分散させた ZrO_2 強化 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ナノ複合材料の破壊靱性と強度の変化を示している¹⁰⁾。 $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol}\%\text{SiC}$ ナノ

Fig.2 Temperature dependence of the fracture strength for the oxide based nanocomposites.

Fig.3 Variation of the fracture toughness with the volume fraction of ZrO_2 for the Al_2O_3 -5vol%SiC/ ZrO_2 composites.

複合材料の破壊靱性と強度は、 ZrO_2 の応力誘起相変態高靱化機構により、それぞれ約30%、約70%も改善されている。

この実験結果は、ミクロとナノのハイブリッド複合材料が実際に実現可能であることを示している。著者らは、最も高性能の構造材料はこの分野で開発可能であり、今後は ZrO_2 強化ナノ複合材料以外に、ウイスキー強化ナノ複合材料、長繊維強化ナノ複合材料が重要になると考えている。

5. 参考文献

- 1) 新原皓一：セラミックス，21[7] (1985)，581.
- 2) 新原皓一：工業材料，37 [17] (1989)，78.
- 3) 新原皓一、中平敦、菅沼克昭：ニューセラミックス，2 (1989)，1-6.
- 4) K. Niihara and A. Nakahira: Proc. of MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo, 1988, pp.129-134.
- 5) 中平敦、新原皓一、大木島純、平井敏雄，粉体および粉末冶金，36 [2] (1989)，239-242.
- 6) K. Niihara, A. Nakahira, H. Ueda and H. Sasaki: Proc. 1st Int. SAMPE Symp., Chiba, (1989)，1120-1125.
- 7) K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Ojima, K. Izaki and T. Kawakami: Proc. of MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo, 1988, pp.107-112.
- 8) 新原皓一、平野剛、中平敦、菅沼克昭、伊崎寛正、川上たか正：粉体および粉末冶金，36 [2] (1989)，243-246.
- 9) 新原皓一：セラミックス，25 [1] (1990)，17-18.
- 10) 中平敦、福島由晃、新原皓一：粉体および粉末冶金，36 [6] (1989)，746-750.

Fig.4 Variation of the fracture strength with the volume fraction of ZrO_2 for the Al_2O_3 -5vol%SiC/ ZrO_2 composites.