Al₂O₃/SiC ウィスカー複合材のウィスカーの形状効果

足利工業大学

渡辺 秀美

大阪大学 産業科学研究所 中平 敦, 新原 皓一

Hidemichi Watanabe, Atushi Nakahira and Koichi Niihara: Shape Effect of Whisker on Al₂O₃/SiC Whisker Composites.

The mechanical properties of 20vol%-SiC whisker reinforced Al₂O₃-matrix composites were investigated. Composites are produced using two types of whiskers with 0.5 μ m and 0.8 μ m in diameter respectively. Also, α and γ alumina were used as starting materials for matrix. The composites were prepared by hot pressing mixtures of alumina powder containing 20vol% SiC whisker. Composites with thick whisker are found considerably toughened compared with those with finer whiskers. The maximum flexural strength reaches 900MPa for the composite with thicker whisker prepared by using γ -alumina as matrix.

Optical microscope observation of the ground surface of the composites and scanning electron microscope observation of the fracture surface of the composite indicate presence of crack deflection and whisker-pullout in toughened composite.

(Received August 1, 1990)

1 緒言

セラミックスは、耐熱性・耐酸化性が大きく高温における構造材料として有望視され各方面で多くの研究がなされている。特にAl₂O₃は、易焼結性で耐蝕性、耐熱性、耐磨耗性に優れ、さらに他のセラミックスと比較して廉価であって工業的にも多方面で広く利用されている。しかし、Al₂O₃も他のセラミックス同様靱性が低く構造材料として用いるには、その応用に限界があった。従って信頼性の高い構造材料として実用化するためには、セラミックス固有の原子結合の様式に起因する脆さの改善が必要不可欠である。セラミックスの靱性の改善法は、単一組織の焼結体に不均質体（第二相、形状・寸法の異なる結晶粒、粒界相、構造欠陥等）を導入し、それらとクラックとの間に生ずる相互作用を利用する高靱化と、その不均質体によって生ずるクラック先端近傍のプロセスゾーンによる外部応力を遮へいすることによる高靱化に大別できる。複合化による高靱化は前者に相当するものであって、第二相の寸法によりマイクロおよびナノ複合体に大別される。ここでマイクロ複合体に着目すると繊維との複合化によりマトリックス単相よりも高靱化する技術が開発・研究されている¹⁻⁴⁾。一方、Becher等⁵⁾はAl₂O₃とSiCウィスカーとの複合により靱性が飛躍的に増加することを示した。これ以降、各方面でこの系の研究が精力的に実施されている⁶⁻⁹⁾。しかしながらAl₂O₃とウィスカーおよび焼結についての最

適条件についていまだに不明な点が多く残されている。従って、ウィスカー強化セラミックスに着目して、その高靱化メカニズムについて調査を行なうものである。特に本報ではSiCウィスカー/Al₂O₃複合体の機械的特性に与える影響の主要因として、ウィスカー形状を取り上げることとした。またウィスカー形状ではその直径を変化させた場合の特性について調査することを目的とする。さらに出発原料の影響としてマトリックスに α -Al₂O₃を用いるとともに γ -Al₂O₃を適用した結果を併せて報告するものである。なお γ -Al₂O₃は約1000°Cで相変態

Fig.1 X-ray diffraction pattern of whiskers.

を起こして α - Al_2O_3 に変化する特性を有する。

2 出発原料および実験方法

マトリックス用の出発原料としては住友化学社製の α - Al_2O_3 (粒径: 0.3–0.5 μm 比表面積: 5–10 (m^2/g)) および旭化成社製の γ - Al_2O_3 (粒径: 0.5 μm 比表面積: 200 (m^2/g)) を使用した。またSiC whiskerは、直径が複合体に及ぼす影響を調査するためにタテホ化学社製の平均直径0.5 μm と0.8 μm の2種類を選択した (以後0.5 μm を細い whisker、0.8 μm を太い whisker と称する)。

図1に whisker のX線回折をしめす。これより太・細両 whisker も β -SiC構造であることが確認された。

これらの原料を次のプロセスに従い複合体を焼結した。所定量の Al_2O_3 にSiC whiskerを20 vol%添加し、エタノールを分散媒として加え超音波による分散を約10分間行なって whisker の凝集塊を解くと共に分散を促進させた。その後、 Al_2O_3 製ボールを使用して1時間湿式混合した後に十分乾燥させ、さらに1時間乾式ボールミルを行なって混合粉末を得た。これらの混合粉末を黒鉛ダイスに充填し、圧力30 MPa下で1700–1800及び1900°Cの各温度で1時間保持して N_2 雰囲気中でホットプレスを行ない、約50 mm ϕ ×5 mmの複合体を焼結した。得られた複合体から試験片をホットプレス軸に対し垂直面が引張面となる様にダイヤモンドブレードで切断する。研削盤により#700まで研磨後さらにダイヤモンドスラリーでラップ仕上げを行なった。なお、試験片はJIS-R1601に準じた寸法(3×4×40 mm)として以下の各測定に供した。焼結体の密度はアルキメデス法によりトルエン中で測定した。機械的特性は、室温3点

Fig.2 Relative Density of 20vol% SiC whisker/alumina composites as a function of hot pressing temperature.

曲げ強度 (クロスヘッドスピード0.5 mm/min)、ピッカース硬度、および破壊靱性値 K_{IC} (IF法)の各試験について評価をおこなった。なお、 K_{IC} はピッカース圧子荷重20 kg・保持時間10 secで押し込み発生したクラック長より算定した¹⁰⁾。また微構造について次の調査を行なった。ホットプレス軸に垂直面及び平行面を鏡面研磨し光学顕微鏡により whisker 分散状態の観察。さらに破面は走査型電子顕微鏡 (SEM) により1800°Cで焼結した複合体についてクラック偏向と whisker プラウトの状況について観察を行なった。

3 結果と考察

密度測定の結果を図2に示す。1700°Cでホットプレスした複合体では緻密化が十分進行せず、相対密度は最高97%程度にしかなかった。一方1800°C以上では98%以上の相対密度が得られている。従って1800°C以上の温度でホットプレスする必要があることが判明した。図3の硬度測定の結果より、1700°Cでホットプレスした試料はバラツキが多く密度の結果と同様に緻密化が十分でないことが示されている。一方、1800°C以上の温度でホットプレスした試料は18 GPa以上の硬度が得られた。この値はほぼ Al_2O_3 単味の硬度に匹敵している。従って whisker 含有率20%の試料では硬度に複合則はあてはまらずマトリックスの硬度が支配的であると

Fig.3 Vickers Hardness of 20vol% SiC whisker/alumina composites as a function of hot pressing temperature.

考えられる。なお密度・硬度にはウィスカー径および α - γ -Al₂O₃の影響は見られない。所定のホットプレス温度で焼結した複合体について破壊靱性値の結果を図4に示す。図4(a)はマトリックスに α -Al₂O₃を用いた場合であって、さらに図4(b)は γ -Al₂O₃の結果である。全ての温度に於いて太いウィスカーを用いた複合体が良好な値を示しており、ウィスカー径の影響が顕著に現れている。破壊靱性値は1800°Cにおいて細いウィスカーが4 MPa·m^{1/2}であってこれに対して太いウィスカーの場合は6 MPa·m^{1/2}の値を示し、大きな差を生じている。しかしここでは出発原料の影響は認められない。曲げ強度試験結果を図5に示す。図5(a)は α -Al₂O₃及び図5(b)は γ -Al₂O₃の結果を示す。破壊靱性値の結果と同様に太いウィスカーを用いた複合体で良好な値が得られている。曲げ強度の場合にはウィスカー径の影響と共に出発原料の影響が明かに現れている。1800°Cに於いて α と γ -Al₂O₃を出発原料とした複合体の結果を比較すると約150 MPa以上の強度の差を生じ、 γ -Al₂O₃を用いた試料では最高値900 MPaが達成された。

Fig.4 Fracture toughness of 20vol% SiC whisker/alumina composites as a function of hot pressing temperature. (a): α -Al₂O₃, (b): γ -Al₂O₃.

つぎに γ -Al₂O₃をマトリックスとして1800°Cでホットプレスを行なった複合体の破面を破面をSEM観察した結果をPhoto. 1に示す。Photo. 1(a)は細いウィスカーを用いた複合体の破面であり、ウィスカープルアウトも少なく、クラック偏向¹¹⁾も顕著には見られず全体に平坦な破面となっていることが示されており、靱性の増加は少ないことが推定される。Photo. 1(b)は太いウィスカーを用いた複合体の破面であってウィスカープルアウトの痕跡が明瞭に現れており、またクラック偏向により凹凸の多い破面となっている。従って、この両者の効果が高靱化に寄与したものと考えられる。また α -Al₂O₃をマトリックスとした場合も太いウィスカーの試料でプルアウトやクラック偏向が観察されている。

Fig.5 Flexural strength of 20vol% SiC whisker/alumina composites as a function of hot pressing temperature. (a): α -Al₂O₃, (b): γ -Al₂O₃.

(a)

(b)

Photo.1 Fracture surfaces of 20 vol% SiC whisker Al_2O_3 /composites containing
(a) fine whisker and (b) thick whisker.

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo.2 Dispersion of SiC whiskers in alumina matrix for composites prepared from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((a): section perpendicular to hot-pressing direction, (b): section parallel to hot-pressing direction) and prepared from $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ((c): section perpendicular to hot-pressing direction, (d): section parallel to hot-pressing direction).

出発原料の相違による機械的特性の差を明らかにするために、 α および γ -Al₂O₃と太いウィスカーを組み合わせ1800°Cでホットプレスした複合体の組織観察を行った結果をPhoto. 2に示す。ここで(a)(C)はホットプレス軸に垂直面の研磨面の光学顕微鏡写真であって、また(b)(d)は平行面である。(a)(b)は α -Al₂O₃、(c)(d)は γ -Al₂O₃の結果を示す。この写真より垂直面(a)(c)はウィスカーのランダム配向が、平行面(b)(d)ではウィスカーの2次元配向が観察された。これは、焼結前の混合粉末のときにランダムな分布をしていたウィスカーがホットプレス焼結中に平面的に配向することを示している。ここで特に注目することは、Photo. 2(a)(b)において α -Al₂O₃を用いた複合体にはウィスカーが排除されたかなり大きな領域が存在していることである。この領域は垂直面(a)だけではなく平行面(b)にも分布しておりこの複合体中にはかなり多く存在していることが予想される。この部分はAl₂O₃の粗大結晶であることが確認されている。この原因としてAl₂O₃微少粒より結晶成長して粗大粒となり、その成長過程でウィスカーを排除してゆくものと考えられる。しかしながら γ -Al₂O₃を出発原料とした複合体にはこれらの組織はまったく観察されず、ウィスカー分散状況は良好である。これらの組織の相違が機械的特性の差となっていると考えられる。

4 結論

20vol% SiCウィスカー/Al₂O₃複合体の機械的特性に影響を及ぼすの要因としてウィスカー直径とマトリックス出発原料について調査した。この結果、太い径のウィスカーを用いると靱性が向上することが示された。これは、クラックの偏向およびウィスカープルアウトに太い

径のウィスカーが有効に機能することを意味している。また現在までにこの系の研究において、マトリックス用出発原料としてすべて α -Al₂O₃が用いられていた。本研究により γ -Al₂O₃を用いても良好な複合体が得られることが判明した。したがって、今後 γ -Al₂O₃もこの系に使用できる可能性が得られた。

文 献

- 1) D.G. Miller, R.H. Singleton, and A.V. Wallance: Am. Ceram. Soc. Bull., 45[5](1966), 513.
- 2) L.A. Simpson and A. Wasylyshyn: Am. Ceram. Soc., 54[1](1981), 56.
- 3) K.M. Prewé and J.J. Brennan: J. Mater. Sci., 15[2](1980), 463.
- 4) E. Yasuda und J. Schlichting: Z. Werkstofftech. 9 (1978), 310.
- 5) P.F. Becher and G.C. Wei: J. Am. Ceram. Soc., 67[12](1984), 267.
- 6) G.C. Wei and P.F. Becher: Am. Ceram. Soc. Bull., 64[2](1985), 289.
- 7) P.F. Becher, T.N. Tiegs, J.C. Ogle, and W.H. Warwick: Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 7. Plenum Press New York, (1986).
- 8) A.H. Chokshi and J.R. Porter: Am. Ceram. Soc., 68[6](1985), 144.
- 9) J. Homeny, W.L. Vaughn and M.K. Ferber: Am. Ceram. Soc. Bull., 67[2](1987), 333.
- 10) 新原 啓一: セラミックス, 20[1](1985), 12.
- 11) K.T. Faber and A.G. Evans: Acta Metall., 31[4](1983), 577.