研 究

Al₂O₃/SiC ウィスカー/ZrO₂ 複合体の熱応力による強度改善

大阪大学 産業科学研究所 高田 寛, 中平 敦,

田中 功, 新原 皓一

(株)リケン

内山 哲夫, 井上 茂夫

Hiroshi Takada, Atsushi Nakahira, Isao Tanaka, Tetsuo Uchiyama and Shigeo Inoue, Koichi Niihara : The Improvement of Fracture Strength of Al₂O₃/SiC Whisker/ZrO₂ Composites by Thermal Stresses.

Al₂O₃ based composites dispersed with both SiC-whisker and ZrO₂ particle were successfully fabricated by hot-pressing. The mechanical properties of these composites were largely improved by the multiple toughening of SiC whisker and ZrO₂. Fracture strength 1060MN/m² and fracture toughness 7.5MN/m^{3/2} were observed for the Al₂O₃/15vol%SiC whisker/15vol%ZrO₂ composites. For these composites, the transient-tensile-thermal stresses by rapid quenching technique into water were applied to promote the tetragonal-monoclinic transformation of ZrO₂ without increasing the surface flaw. As results, the strength improvement over 30% was realized by the compressive stress associated with the tetragonal-monoclinic transformation of ZrO₂ at the near surface which was accelerated by thermal stresses with water quenching after the light grinding with diamond wheel.

(Received August 21, 1990)

1 緒言

アルミナセラミックスの機械的性質は、最近の精力的な研究によりSiCウィスカーやZrO₂粒子のような第二相を添加することにより大幅に改善可能であることが明らかになった¹⁾²⁾。著者らも、Al₂O₃にSiCウィスカーとZrO₂ (3wt%Y₂O₃) 粒子を同時に分散させ、双方の高靱化メカニズムを組み合わせるマルチタフニングを具現することを試み、高靱性で高強度のAl₂O₃系複合セラミックスの開発に成功した³⁾⁴⁾。本研究の目的は、このSiCウィスカーとZrO₂で強化したAl₂O₃系複合セラミックスを更に強化することである。

表面近傍に存在する構造欠陥や加工傷から破壊することの多いセラミックスの破壊強度は、一般に表面に残留圧縮応力を導入することにより改善可能である。この圧縮応力は表面を熱的、化学的、機械的に処理することにより導入可能である⁵⁾⁶⁾⁷⁾。特に、ZrO₂を含むセラミックスでは研削を施して表面のZrO₂粒子を正方晶から単斜晶に相変態させることによって圧縮応力の導入が可能であると報告されている⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。しかしながら、この手法は研削中に表面付近で局所的な引張り応力を発生させるため、大きな破壊源が生じやすく逆に強度が低下する場合があるという問題点を有している。従って、本研究では表面欠陥を増大させない範囲の軽い表面研削で、Al₂O₃/SiC/ZrO₂複合体中の表面近傍に、正方晶ZrO₂粒子が単斜晶ZrO₂粒子に相変態する核を作り、そこに水中急冷により瞬間的な引張り応力を働かせ、この変態を促進し表面に残留圧縮応力を導入する手法を取った。

2 実験方法

γ-Al₂O₃ (昭和軽金属社製：平均粒径<0.3 μm)

に分散相としてのSiCウィスカー (タテホ化学社製：直径0.15~0.75 μm, 長さ3~50 μm) とY₂O₃を3wt%固溶した正方晶のZrO₂ (トーソ社製：平均粒径<0.3 μm) を、それぞれ15vol% 加えエタノール中で湿式ボールミル混合した。混合後、スラリー状の溶液を十分に乾燥し、さらに乾式ボールミル混合を実施し成形粉末とした。この粉末をアルゴン雰囲気、28 MPa、1400~1800°Cの条件下でホットプレス焼結した。また、比較のためにAl₂O₃/SiCウィスカー、Al₂O₃/ZrO₂複合体も同じ様な条件下で作製した。得られた50mm径の円盤状焼結体は、ダイヤモンドカッターで3×4×36 mmの試験片に切断加工し、その後に160 μmのダイヤモンドホイールを用い、1回の切込み量を10 μm及び50 μmに、またホイールの速度を20 mm/min及び50 mm/minに設定し表面研削を施した。その平面研削条件をTable 1に示す。Table 1に示した条件で研削した表面状態の異なる4種類の試料以外に、1 μmのダイヤモンドペーストで鏡面研磨した試料も準備した。また、結晶相の同定は、X線回折法およびレーザーラマン分光法を用いて行った。単斜晶ZrO₂含有率X_m は、X線回折法によるピーク強度か

Table 1 Various grinding conditions for the Al₂O₃/15vol%SiC whisker/15vol%ZrO₂ composites

Grinding Condition No.	Removing Depth one pass (μm)	Grinding Speed (mm/min)
1020G	10	20
1050G	10	50
5020G	50	20
5050G	50	50

Table 2 Mechanical properties and monoclinic ZrO₂ fraction for Al₂O₃, Al₂O₃/15vol%SiC whisker and Al₂O₃/15vol%ZrO₂, Al₂O₃/15vol%SiC whisker/15vol%ZrO₂ composites

	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiC-w*	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	Al ₂ O ₃ /SiC-w*/ZrO ₂
Fracture Toughness (MN/m ^{3/2})	3.27±0.18	5.50±0.43	5.25±0.43	7.49±0.92
Fracture Strength (MN/m ²)	355±24	633±58	796±112	1058±66
Critical Crack Size (μm)	24.1	11.1	13.9	14.4
Monoclinic ZrO ₂ Fraction** (%)	-	-	8.0	8.2

* : SiC-whisker, ** : Monoclinic ZrO₂ fraction on the fracture surfaces

ら下記に示す式を用いて計算した。

$$X_m = I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1}) / I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1}) + I_t(111)$$

ここで、 X_m は単斜晶ZrO₂含有率、 $I(hkl)$ は(hkl)面の回折積分強度、 m と t はそれぞれ単斜晶と正方晶を表す⁹⁾。また、破壊強度は三点曲げ試験法(スパン: 30mm、クロスヘッドスピード: 0.5 mm/min)、破壊靱性(K_{Ic})はビッカース硬度計を用いた微小圧子圧入破壊(IM)法で測定し、熱応力は高温から水中に急冷する方法で印荷した。

3 結果と考察

X線回折法により、作製したAl₂O₃/SiCウィスカー/ZrO₂複合材料の構成相は α -Al₂O₃、 β -SiCとZrO₂であり、ZrO₂は大部分が正方晶であるが一部単斜晶に相変態していることが確認された。このAl₂O₃/SiCウィスカー/ZrO₂の破壊靱性、強度をAl₂O₃/SiCウィスカー、Al₂O₃/ZrO₂各複合体と比較してTable 2に示す。なお、これらのデータは表面が鏡面まで研磨された試料で観察された値である。このTable 1より明かなように、SiCウィスカーとZrO₂の添加はAl₂O₃の破壊靱性と強度を大幅に改善し、その破壊靱性は7.5 MN/m^{3/2}に、強度は1060 MN/m²にも達しており、単相のAl₂O₃の約2.3~3.0倍にまで向上していることが認められる。また、破壊靱性と強度値から計算した本複合体の臨界クラックサイズは約14.4 μmであり、単相のAl₂O₃の24.1 μmよりも著しく減少しているが、しかしAl₂O₃/SiCウィスカーやAl₂O₃/ZrO₂複合体の臨界クラックサイズとは同程度である。このことから明かなように、本複合体ではSiCウィスカーによる高靱化とZrO₂による高靱化が互いに阻害することなく作用し、マルチタフニングが具現されていることが分かる。なお、本Al₂O₃/SiCウィスカー/ZrO₂複合体での高靱化機構としては、破面で観察されたZrO₂の相変化量、クラックとSiCウィスカーとの相互作用の観察結果から、SiCウィスカーによるクラック先端の偏向、クラックのブリッジング、ウィスカーの引抜きによる

高靱化とZrO₂の応力誘起相変態による高靱化が考えられることが分かった^{3) 4)}。

Table 1に示した研削条件で表面加工した後の、強度の変化とZrO₂の変態量について調べた結果、No.1020Gの条件で表面研削した試料で最もZrO₂の相変態が多く、また高い強度が観察された。従って、以下にはNo.1020Gの条件で表面加工した試料と鏡面まで仕上げた試料に関する実験結果のみを報告する。

Fig.1にAl₂O₃/SiCウィスカー/ZrO₂複合体の表面をNo.1020Gの条件で研削した試料と、表面を鏡面まで仕上げた試料を、水中に急冷した後の強度変化を示す。この図より、研削を施すことにより破壊強度は1060 MPaから1160 MPaへと約10%増大するが、この試料に更に熱衝撃破壊が生じる臨界温度差 ΔT_{lc} 以下の温度から水中に急冷することにより引張り熱応力を表面に印荷すると、全体で約30%も強度が増加し、1370 MPaの高強度

Fig.1 The effect of rapid quenching into water on fracture strength for the Al₂O₃/15vol%SiC whisker/15vol%ZrO₂ composites with the mirror-like surface (A) and with the surface ground mechanically under 1020G condition (B).

が達成されていることが分かる。また、この強度向上に伴い、熱衝撃臨界温度差 ΔT_c も $30 \sim 40^\circ\text{C}$ も増大していることがわかる。

Fig.2 に鏡面研磨した試料と研削後熱衝撃を加えた試料のX線回折パターンを示す。単斜晶の(111)面と(1 $\bar{1}\bar{1}$)面のピーク強度は、研削し熱衝撃を与えることによって増加していることが認められた。また、このX線回折により表面の研削は ZrO_2 の変態を誘起し、この変態は熱衝撃を加えることにより更に加速されることが確認された。さらに、レーザーラマン分光法によっても、試料表面の ZrO_2 の結晶相の変化を調べた。本来、単斜晶 ZrO_2 は、 180 cm^{-1} 、 190 cm^{-1} 付近に固有のピークを有している。本測定においても、Fig.3 で明らかなように、鏡面研磨した試料に比べ 180 cm^{-1} 、 190 cm^{-1} 付近のピーク強度が強くなっており、この手法においても単斜晶 ZrO_2 の含有率が増加していることが確認された。

以上の結果から、本複合体の強度が表面を研削することにより向上したのは、表面付近に存在する ZrO_2 の正方晶が単斜晶に相変態し、表面近傍に圧縮応力が生じたためと理解できる。また、その研削を施した試料に ΔT_c 以下で熱衝撃を与えると、更に強度が向上するのは、表面研削により変態しきれなかった ZrO_2 の正方晶から単斜晶への相変態が熱衝撃によって表面近傍に生じる引張り応力によって促進されるためであると考えられる。

4 結論

Al_2O_3 セラミックスの破壊靱性、強度は、SiC whiskerと ZrO_2 のマルチタフニングによって大幅に改善された。この $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ whisker/ ZrO_2 複合体の強度は、表面研削で約10%、研削と熱衝撃の組合せで、約30%以上も向上することが分かった。これは研削あるいは高温からの熱衝撃で表面近傍に生じる引張り応力により、 ZrO_2 粒子の正方晶から単斜晶への相変態が促進され表面近傍に圧縮応力が生じるためと考えられる。

文献

- 1) P. H. Becher and M. G. Wei, J. Am. Ceram. Soc., 67(1984), C287-9.
- 2) N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 59(1976), 49-51.
- 3) S. Inoue, K. Niihara, T. Utiyama and T. Hirai, Proc. of 2nd Int. Symp. on Ceram. Mater. & Components, Lubeck, FRG, (1986), pp.609-617.
- 4) 井上茂夫、内山哲夫、新原皓一、粉体および粉末冶金、37(1990), 161-167.
- 5) R. M. Gruver and H. P. Kirchner, 56(1973), 21-4.
- 6) H. P. Kirchner, R. M. Gruver and R. E. Walker, Trans. Brit. Ceram. Soc., 70(1971), 215-9.
- 7) T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., 13(1980), 117.
- 8) J. S. Reed and A. Lejus, Mat. Res. Bull., 12(1977), 949-54.
- 9) M. V. Swain, J. Mater. Sci. Lett., 15(1980), 1577-9.
- 10) H. Hasegawa, J. Japan Inst. Metal, 50(1986), 1109-15.
- 11) R. C. Garvie and P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 55(1972), 303-5.

Fig.2 X-ray diffraction patterns for $\text{Al}_2\text{O}_3/15\text{vol}\% \text{SiC}$ whisker/ $15\text{vol}\% \text{ZrO}_2$ composite. (A): on the mirror-like surface before quenching into water, (B): on the surface quenched into water after mechanical grinding under 1020G condition.

Fig.3 Raman spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3/15\text{vol}\% \text{SiC}$ whisker/ $15\text{vol}\% \text{ZrO}_2$ composites. (A): on the mirror-like surface before quenching into water, (B): on the surface quenched into water after mechanical grinding under 1020G condition.