SiC-Yb₄Al₂O₉ 複合材料

大森 守, 小出 太郎, 平井 敏雄

東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

SiC-Yb₄Al₂O₉ Composite

Mamoru Omori, Taro Koide and Toshio Hirai

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aobaku, Sendai 980.

Received February 17, 1992

The fine powder of β -SiC (50 mass%) and 50 mass% of oxide powders, 2 mole of Yb₂O₃ and 1 mole of Al₂O₃, were mixed and sintered at 1825°C in N₂ gas. A dense composite can be obtained. The composite is constituted of β -SiC and Yb₄Al₂O₉ mainly. It is not clear whether the Yb₄Al₂O₉ matrix makes a martensitic transformation. The strength is more than 500 MPa. The thermal expansion coefficient is $6.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

1 緒 言

セラミックスに対しては金属やプラスチックにない特性が期待できることから、近年多くの関心を集めてきている。セラミックスは単相でも特性を発揮させることができるが、それだけでは性能に限界があり、最近では複合化の方向への研究に力がそそがれている。

SiCは耐熱性や耐酸化性にすぐれ、高温でも強度が低下しないなどの特性を有している。この特性を一段と発揮させるためSiCでも多くの複合化の試みが行われている。SiCと他のセラミックスとを複合化させるためにはHIP、ホットプレス、無加圧焼結法の三つの方法が存在している。このうち無加圧焼結法は工業的に最も重要である。SiCと無加圧下での焼結によって作られている複合材料には次のようなものがある。すな

わちSiC-Al₂O₃^{1,2)}, SiC-multilite^{3,4)}, SiC-multilite-ZrO₂^{5,6)}, SiC-multilite-Al₂O₃-ZrO₂^{7,8)}, およびSiC-Y₂O₃-Al₂O₃⁹⁾である。このうちY₂O₃-Al₂O₃はSiCと高温で焼結し、緻密で強度の大きい複合材料を得ることができるため、ガスタービン等で使用される高温構造材料として有望視されているものである。またこの系の酸化物のうち、Y₄Al₂O₉はマルテンサイト変態することが報告されている⁹⁾。この変態を利用すればジルコニアセラミックスと同様に靱性の大きい材料の開発も可能になると期待される。

本論文においては、Y₂O₃の代わりにYb₂O₃を用いてSiC-Yb₂O₃-Al₂O₃複合材料を合成し、その性質を測定した結果につ

いて報告する。

2 実験方法

β -SiC (イビデン製、平均粒径0.2 μ m) を50 mass %と、50 mass %の2モルのYb₂O₃ (日本イットリウム製、99.9 %) と1モルのAl₂O₃ (旭化成製、99.99 %) の混合原料を、ポリエチレン製容器とポリエチレンを被覆した鋼球ボールを用い、アルコールを使った湿式ボールミル法で72時間混合した。混合終了後、アルコールを除去した粉体を5 % ポリエチレングリコール水溶液に入れて混合し乾燥した。この乾燥粉体を水を飽和したデシケーターに入れて加湿した。加湿粉体を5 x 12 x 35 mm³の金型に詰め、10 MPaの圧力で一軸プレスを用いて成形し、次いで静水圧プレスを使い、120 MPaの圧力で成形して生成形体を得た。この生成形体を高周波炉を用いて、1825℃で5分間加熱し複合材料を合成した。合成した試料にはボアが存在しているため3 MPaのアルゴンガス圧下で30分間、1700℃で処理した。

表面の組織は走査型電子顕微鏡 (アカシ製、AIPHA-30) を用いて調べた。内部組織は透過型電子顕微鏡 (日本電子製、2000EX) で観察した。結晶構造については板状の試料を使いX線回折装置 (リガク製、RAD-B) によって調べた。表面を鏡面研磨した試料については、強度をオートグラフ (島津製、DSS-500) を

用い、スパン20 mm、クロスヘッド速度

0.005 cm/minで測定した。複合材料の熱膨張の測定は、超高温熱機械分析装置 (リガク製、1700℃TMA) を用い、不活性ガス中で10℃/minの昇温速度で行った。破壊靱性値の測定は荷重98 Nとするインデンテーション法によった。ビッカース硬度は高温硬度計 (ニコン製、QM) を用いて室温から1200℃まで真空中で測定した。

3 結果および考察

β -SiCを50 mass %と、50 mass %のYb₄Al₂O₉組成のYb₂O₃とAl₂O₃粉から合成した複合材料のX線回折の測定結果を図1に示す。 β -SiC以外の主たる回折ピークはYb₄Al₂O₉によるものである。それ以外に、Yb₃Al₅O₁₂の存在がわずかに認められる。Yb₂O₃とAl₂O₃との間には、Yb₃Al₅O₁₂、YbAlO₃およびYb₄Al₂O₉の3種類の化合物が存在している。原料の混合組成は2 Yb₂O₃・Al₂O₃であり、Yb₃Al₅O₁₂の生成によってYb₂O₃が余るはずであるが、X線回折図にはその存在が認められない。 β -SiCにYbが固溶して不足するためYb₃Al₅O₁₂が生成するのか、あるいはSiの存在によってYb₃Al₅O₁₂が生成しやすくなり、余ったYb₂O₃はYb₄Al₂O₉、Yb₃Al₅O₁₂および β -SiCに固溶する

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of composite.

Fig. 2 SEM image of composite.

ためと推定される。

図2には複合材料の研磨面の走査型電子顕微鏡写真を示す。黒い粒子は β -SiCであり、白いマトリックスは酸化物を示している。SiC粒は出発原料の大きさからほとんど成長せず、かつその分散はよくない。この分散の悪い理由として次のことが考えられる。すなわち、 $Y_4Al_2O_9$ -SiC複合材料では、SiCと $Y_4Al_2O_9$ が相互に焼結する条件でありSiC粒は成長し均一に分散している⁹⁾。 $Yb_4Al_2O_9$ -SiC系の本実験では、SiC粒がほとんど粒成長しないで焼結していることから、 $Yb_4Al_2O_9$ のみが成長する条件であり、それ故SiC粒は排除された結果として集まっている。図3に示される透過電子

Fig. 3 TEM image of composite.

顕微鏡写真中の白い粒はSiCであり、黒いマトリックスは酸化物である。SiC粒は小さいが、マトリックスの酸化物には境界が観察されずかなり大きく粒成長している。この酸化物には双晶が

Fig. 4 Thermal expansion curve of composite.

観察される部分は存在せず、複合材料中の $Yb_4Al_2O_9$ がマルテンサイト変態しているかどうかは不明である。

図4には複合材料の熱膨張の温度変化を示す。 $Y_4Al_2O_9$ -SiC複合材料⁹⁾と $H_2O_4Al_2O_9$ 焼結体¹⁰⁾で観察されているマルテンサイト変態による熱膨張の不連続な変化は、ここでは全く認められない。この複合材料中の $Yb_4Al_2O_9$ がマルテンサイト変態しているかどうかは、この熱膨張の測定の結果からも確かめることができなかった。今後、 $Yb_4Al_2O_9$ のみについて熱膨張、高温X線、高温比熱を測定し、この化合物がマルテンサイト変態するかどうか

Fig. 5 Variation of Vickers hardness of composite.

かを確かめる必要がある。室温から1500℃までの熱膨張係数は $6.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、SiCのそれよりは $(4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 大きくなっている。

複合材料の機械的性質を表1に示す。強度は500MPa以上あり実用的水準に達している。

Table 1. Properties of composite

Strength (MPa)	Toughness (MPa·m ^{1/2})	Density (g/cm ³)
550±50	3	5.2

SiCの分散が悪くマトリックスの粒が大きいことから、焼結条件を最適化し粒成長を抑制することができれば、強度をさらに大きくすることが可能と考えられる。破壊靱性値は小さい。この理由としてYb₄Al₂O₉マトリックスの粒径が大きいことを上げることができる。焼結条件を変え酸化物の粒成長を抑制すれば靱性の大きい試料が得られる可能性がある。密度は 5.2 g/cm^3 と市販のSiC焼結体より60%ほど大きくなっている。ピッカース硬度の温度変化を図5に示した。硬度は室温では17GPaあり、温度が高くなってもその減少が小さく1200℃でも9GPa以上を維持している。

3 結 論

1. β -SiC 50 質量%と、Yb₄Al₂O₉組成のYb₂O₃とAl₂O₃とを焼結し、緻密な複合材料を得ることができた。
2. 複合材料は主として β -SiCとYb₄Al₂O₉で構成されている。
3. 強度は500MPa以上あり実用的な水準に達しているが、酸化物マトリックスの粒成長を抑制できれば靱性と強度を向上出来るものと思われる。
4. 室温から1500℃までの熱膨張係数は $6.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金〈重点領域研

究「無機系先端材料強度の向上と評価」：課題番号No. 01647006および創成的基礎研究：課題番号03NP0501)の支持のもとに行われた。ここに深謝する。 β -SiCを提供し、複合材料の熱膨張を測定していただきましたイビデン株式会社、Yb₂O₃を提供して頂きました日本イットリウム株式会社、ならびにAl₂O₃を提供して頂きました旭化成株式会社の各社に心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) H. M. Jang, W. E. Rhine and H. K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989)948.
- 2) H. M. Jang, W. E. Rhine and H. K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989)954.
- 3) M. I. Osendi, B. A. Bender and D. Lewis III: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989)1049.
- 4) M. I. Osendi: J. Mater. Sci., **25** (1990)3561.
- 5) C. Baudin and J. S. Moya: Silic. Ind., **53**(1988)147.
- 6) J. S. Moya, PP.495-508 in Ceramic Transactions, Vol.6, International Conference in Mullite. Edited by R. F. Davis, J. A. Pask and S. Somiya. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- 7) C. Baudin and J. S. Moya: Sci. Ceram., **14**(1988)831.
- 8) C. Baudin and J. S. Moya: J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990)1417.
- 9) M. Omori, A. Sakuma and T. Hirai, pp.1327-35 in Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics. Edited by P. Vincenzini, Elsevier Publ., The Netherlands, 1991.
- 10) M. Omori, Z. Chen T. Koide and T. Hirai, pp.515-520 in Science of Engineering Ceramics. Edited by S. Kimura and K. Niihara. Ceram. Soc. Japan, Tokyo, 1991.