Al₂O₃/TiC/ZrO₂ 複合材料の微細組織と機械的性質

松木 竜一^{☆1}, 竹之内武義^{☆1}

中平 敦^{☆2}, 新原 皓一^{☆2}

^{☆1} 三菱マテリアル(株)セメント研究所, 〒330 大宮市北袋町1-297.

^{☆2} 大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1.

Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃/TiC/ZrO₂ Composites

Ryuichi Matsuki^{☆1}, Takeyoshi Takenouchi^{☆1}

Atsushi Nakahira^{☆2} and Koichi Niihara^{☆2}

^{☆1} Cement Research Institute, Mitsubishi Materials Co., Ltd., 1-297 Kitabukuro-cho, Omiya 330.

^{☆2} The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received July 6, 1994

Effects of TiC and three kinds of ZrO₂ (unstable, 2mol%Y₂O₃ doped, 3mol%Y₂O₃ doped) dispersions on the microstructure, fracture strength and toughness were investigated for Al₂O₃/TiC/ZrO₂ composites. These composites were fabricated by hot-pressing the mixture of Al₂O₃, TiC and ZrO₂ powders. X-ray diffraction analyses revealed that all composites were composed of α -Al₂O₃, TiC, t-ZrO₂ and m-ZrO₂, and another reacting phases were not detected. Transmission electron microscopic observation indicated that ZrO₂ particles were located mainly at the grain boundaries of Al₂O₃ matrix and most of TiC particles were homogeneously dispersed not only at the grain boundaries of Al₂O₃ but also within Al₂O₃ and ZrO₂ grains. The fracture strength and toughness of these composites were greatly enhanced by incorporating the TiC and ZrO₂ particles. The strengthening and toughening mechanisms of Al₂O₃/TiC/ZrO₂ composites were discussed.

1 緒 言

セラミックスの機械的特性を複合化により改善する試みは、これまで数多く実施されてきたが¹⁻³⁾, その特性改善には限界があった. 近年、マトリックス結晶粒内に微細な第2相を分散させるナノ複合化により飛躍的な特性改善が可能となり注目されている⁴⁻⁶⁾. 著者らも Al₂O₃粒内に微細な TiCを分散した Al₂O₃/TiCナノ複合材料を作製し、Al₂O₃の機械的特性が大幅に改善されることを報告した⁷⁾. しかし Al₂O₃/TiCナノ複合材料の破壊靱性は、TiCの添加量

が少ない組成では Al₂O₃の1.2倍程度で構造材料としては十分でない. また、緻密な Al₂O₃/TiCナノ複合材料を得るためにはホットプレス焼結で1600℃の焼結温度が必要であり、常圧焼結による作製を考慮すれば易焼結化が望まれる. そこで本研究は、破壊靱性の改善と焼結性の向上を目的に Al₂O₃/TiCナノ複合材料と3種類のZrO₂の複合化を試みた. 本報告では Al₂O₃/TiC/ZrO₂複合材料の微細構造、構成相、機械的性質について述べ、添加したZrO₂がこれらに及ぼす影響のついて考察する.

2 試料および実験方法

出発原料として Al₂O₃粉末は住友化学社製の α -Al₂O₃ (平均粒径0.4 μ m), TiC粉末は白水化学社製 (平均粒径0.2 μ m), ZrO₂粉末はトーソー社製の部分安定化ZrO₂ (3mol%Y₂O₃-ZrO₂, 2mol%Y₂O₃-ZrO₂: 平均粒径0.3 μ m, 以下3YZ, 2YZと略記) および未安定化ZrO₂ (平均粒径0.3 μ m, 以下MZと略記) を使用した. Al₂O₃粉末に 5vol%のTiC粉末と 5~30vol%のZrO₂粉末 (3YZ, 2YZ, MZのいずれか1種) を所定の割合に配合し, エタノールを分散媒として24hrの湿式ボールミル混合を行い, 乾燥後, 乾式ボールミルで24hr混合解砕して試料粉末を得た. 得られた試料粉末は黒鉛ダイスに充填し, ホットプレス焼結炉 (富士電波工業社製) で焼結した, 焼結条件は, 焼結温度1400~1600℃, 1hr保持, プレス圧30MPa, Ar雰囲気とした. 得られた円板状の焼結体は, #100のダイヤモンドホイールで表面を研削した後, 角柱状に切り出した. この試料の表面を#400, 1000のダイヤモンドホイールで研削し, 10, 3, 1 μ mのダイヤモンド砥粒で研磨して3×2.5×25mmのサイズに仕上げた. さらに引張面のエッジ部に約 45°の面取りをして各種特性の測定用試験片とした.

得られたAl₂O₃/TiC/ZrO₂複合材料の構成相はX線回折法で同定し, 密度はアルキメデス法により測定した. 単斜晶ZrO₂の割合は, 正方晶と単斜晶の回折ピークの高さから決定した⁹⁾. また, 破断後の試料中の単斜晶の割合は, 破壊強度の測定で得られた破断面から同様に求めた. 微細組織は, 走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した. TEM観察用の試料は, 焼結体を約50 μ mの厚さまで研削し, 超音波加工器で2.3mmφのサイズに打ち抜いた後, ディンプリング加工, イオンシンニング処理により作製した. 破壊強度は3点曲げ試験法 (スパン20mm, 荷重速度 0.5mm/min) により測定用試験片を用いて評価した. 破壊靱性値はIF法 (荷重49N, 保持時間10秒) で測定した.

3 実験結果および考察

3.1 密度および構成相

十分に緻密な Al₂O₃/TiCナノ複合材料を得るためには, 1600℃の焼結温度が必要であった⁷⁾. 一方, Al₂O₃/TiC/ZrO₂複合材料では, 3YZ, 2YZ, MZのいずれを添加しても焼結温度1400℃において理論密度の99%以上の焼結体を得られた. この結果から, ZrO₂を添

Fig.1 Effect of sintering temperature on ratio of monoclinic ZrO₂ phase on fracture surface after bending test.

加することにより Al₂O₃/TiCナノ複合材料の焼結性が改善されることが分かった. 得られた複合材料の研磨面をX線回折により同定したところ, いずれのZrO₂を添加した場合も主な構成相は, α -Al₂O₃, TiC および正方晶ZrO₂であり, 焼結温度が高く, ZrO₂添加量が増加するにつれて単斜晶ZrO₂が検出されたが他の相は認められなかった. したがって本複合材料は, 焼結時に各相が反応することなく緻密化が達成されていることが分かった. また, 検出された単斜晶ZrO₂の割合は, 添加するZrO₂の種類によって異なり, 2YZ, 3YZを添加した焼結体では焼結温度1400~1600℃, ZrO₂添加量 5~30%の範囲で95%以上の正方晶を保持していた. Fig. 1に MZを10vol%添加した時の焼結温度による単斜晶の割合の変化を示す. この組成においては, 焼結温度1600℃で正方晶を十分に保持できなくなり, 約19%の単斜晶が検出された. これは粒成長の影響だけでなく, 2YZ, 3YZがY₂O₃で部分安定化されているのに対して, MZは主にAl₂O₃マトリックスとの熱膨張差による拘束で正方晶を保持しているためと考えられる.

3.2 微細組織

Al₂O₃/TiCナノ複合材料は, TiCの添加により組織が微細化され, Al₂O₃の粒径は添加量5vol%の1600℃焼結体で1.5 μ mであった. Photo. 1に MZを10vol%添加した複合材料(a)および2YZを30vol%添加した複合材料(b)のTEM観察の結果を示す. いずれの焼結体も, Al₂O₃/TiCナノ複合材料の組織がZrO₂の添加によって, さらに微細化されているのが分かる. また写真の組織を比較すると Al₂O₃の粒径がかなり異な

(a) 10vol% MZ : Prepared at 1500°C

(b) 30vol% 2YZ : Prepared at 1600°C

Photo.1 Transmission electron micrographs for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{ZrO}_2$ composites

5vol%

10vol%

20vol%

30vol%

Photo.2 Scanning electron micrographs of fracture surface for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{ZrO}_2$ composites prepared at 1500°C.

っているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{ZrO}_2$ 複合材料では Al_2O_3 の粒径は焼結温度に依存しており、焼結温度1400°C、1500°Cではほとんど粒成長せず0.5 μm 、1600°Cでは0.8~1 μm であった。Photo.2に2YZを添加した1500°C焼結体の破断面のSEM観察結果を示す。 ZrO_2 の添加量が5~30vol%の範囲で Al_2O_3 の粒径に大きな変化は見られず、同様の傾向は3YZ、MZを添加した複合材料でも観察された。したがって、本複合材料中の Al_2O_3 の粒径は、添加する ZrO_2 の種類や量にはあまり影響を受けないことが分かった。一方、 ZrO_2 粒子は種類によらず、いずれも粒界を主体として凝集することなく Al_2O_3 中に分散していた。 ZrO_2 の粒径は、焼結温度1400°C~1600°Cの範囲では添加量の増加に伴っ

て増大し、添加量が5~10vol%で0.3 μm 、20~30vol%では粒成長して0.5 μm となっていた。またPhoto.1(a)の試料中には双晶を伴った ZrO_2 粒子が多数観察されたが、研磨面のX線回折の結果では、この試料中の単斜晶の割合は約5%だったことから、変態は観察用試料の加工時に起こったものと考えられる。 TiC 粒子は、焼結温度1400°C~1600°Cでは粒成長せず Al_2O_3 の粒内を主体に均一に分散していたが、 ZrO_2 粒内に分散した場合も観察された。したがって、本複合材料はサブミクロンの ZrO_2 粒子が主に Al_2O_3 マトリックスの粒界に分散し、さらにナノオーダーの TiC 粒子が Al_2O_3 粒内および ZrO_2 粒内にナノ複合化した組織を有していることが分かった。

3.3 機械的性質

Al₂O₃/5vol%TiCナノ複合材料の破壊靱性値は、TiC粒子によるクラック偏向の効果で、Al₂O₃単相の1.2倍の3.6MPa^{1/2}に向上した。Al₂O₃/TiC/ZrO₂複合材料の破壊靱性値は、ZrO₂の添加により3YZ, 2YZ, MZのいずれにおいてもさらに向上し、添加量に強く依存して変化した。Fig. 2, 3に3YZおよび2YZの添加量による破壊靱性値の変化を示す。3YZ, 2YZのいずれでも添加量の増加に伴って破壊靱性値は向上し、添加量30vol%において3YZ添加で4.9MPa^{1/2}, 2YZ添加で6.4MPa^{1/2}の値を示した。また、ほとんどの組成において3YZよりも2YZを添加した複合材料の方が高い値を示した。Langeら⁹⁾によれば、ZrO₂の添加に伴う破壊靱性値の増加は、次式で表される。

$$K_{I0} = \{(2\gamma + UvD)E\}^{1/2} \dots (1)$$

ここで、 γ は表面エネルギー、 U はZrO₂の正方晶から単斜晶への変態エネルギー、 v は正方晶の体積分率、 D はプロセスゾーンの大きさ、 E はヤング率である。

したがって、(1)式によれば同量のZrO₂を添加した場合、破断時の正方晶から単斜晶への変態量が多いほど破壊靱性は増加することになる。Fig. 4に3YZおよび2YZを添加した複合材料の破断面の単斜晶の割合を示す。いずれの添加量でも2YZの単斜晶の割合が3YZの2倍以上になっていた。この結果から2YZを添加した複合材料が高い破壊靱性値を示したのは、(1)式で予想されたとおり変態量が多かったためと考えられる。尚、破断時の3YZの変態を抑制した因子としては、室温で3YZが正方晶を保持できる臨界粒径は約1 μ mである¹⁰⁾が、本複合材料中のZrO₂粒子が0.3~0.5 μ mと臨界粒径以下であったこと、これらの粒子が熱膨張差によりマトリックスのAl₂O₃から拘束を受けていたこと等が挙げられる。また、3YZを30vol%添加した複合材料は、他の添加量の場合とは異なって、焼結温度によって得られる破壊靱性値が大きく変化した。1600℃で特に高い値を示した。ZrO₂を他のセラミックスに分散した場合、マトリックスの粒径が小さいと外部からの応力は結晶粒間の相互作用で均一化されるためマトリックスの粒内に分散したZrO₂の変態は抑制される¹¹⁾が、粒径が大きくなるにつれてマトリックスの結晶粒自身の変形による応力の均一化が生じ、結果として粒内分散したZrO₂の変態が起こり易くなる¹²⁾。TEM観察の結果で

Fig.2 Variation in fracture toughness with 3YZ content for Al₂O₃/TiC/ZrO₂ composites.

Fig.3 Variation in fracture toughness with 2YZ content for Al₂O₃/TiC/ZrO₂ composites.

Fig.4 Change in ratio of monoclinic ZrO₂ phase on fracture surface after bending test with 2YZ and 3YZ content.

は本複合材料の1600℃焼結体の Al_2O_3 粒径は1400℃～1500℃焼結体の約2倍に粒成長していた。これらのことから1600℃焼結体が高い破壊靱性値を示したのは、 Al_2O_3 の粒径の増大による Al_2O_3 粒内の ZrO_2 の変態量の増加による考えられる。Fig. 5にMZの添加量による破壊靱性値の変化を示す。3YZ, 2YZを添加した場合とは異なる傾向を示し、添加量10vol%において $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を示し、20vol%以上では低下した。未安定化 ZrO_2 は添加量が5～10vol%では破壊靱性の向上に効果があるが、さらに添加量が増加すると冷却中に発生したマイクロクラックの連結により破壊靱性や破壊強度の低下を引き起こす¹³⁾ことが報告されており、MZの添加量20vol%以上での破壊靱性値も同様にマイクロクラックの連結によって低下したと考えられる。

Al_2O_3 /5vol%TiCナノ複合材料の破壊強度は、添加したTiC粒子による組織の微細化とサブグレインバウンダリーの生成等の効果により Al_2O_3 単相の2倍以上の1050MPaに向上した。 Al_2O_3 /TiC/ ZrO_2 複合材料の破壊強度は、破壊靱性値と同様にいずれの ZrO_2 の添加によっても向上した。Fig. 6, 7に3YZおよび2YZの添加量による破壊強度の変化を示す。3YZを添加した複合材料は、添加量10～20vol%で1300MPaを示し、30vol%では低下した。一方、2YZを添加した複合材料では、添加量の増加にしたがって強度は向上し、添加量30vol%で1400MPaを示した。これらの複合材料の破壊強度の向上は、 ZrO_2 の添加による組織の微細化と破壊靱性値の増加との相乗効果であると考えられる。また、3YZの添加量30vol%で破壊強度が増加し

Fig. 5 Variation in fracture toughness with MZ content for Al_2O_3 /TiC/ ZrO_2 composites.

Fig. 6 Variation in bending strength with 3YZ content for Al_2O_3 /TiC/ ZrO_2 composites.

Fig. 7 Variation in bending strength with 2YZ content for Al_2O_3 /TiC/ ZrO_2 composites.

Fig. 8 Variation in bending strength with MZ content for Al_2O_3 /TiC/ ZrO_2 composites.

なかった理由としては、焼結温度1400°, 1500°Cでは破壊靱性値の増加が十分でなかったこと、1600°CではAl₂O₃の粒成長によると考えられる。Fig. 8にMZの添加量による破壊強度の変化を示す。図からわかるとおり、得られた破壊強度の変化は破壊靱性値の変化に対応して添加量10vol%で1250MPaを示し、さらに添加量が増加すると急激に低下した。この強度低下は前述のマイクロクラックの連結によって説明するできる。また、添加量10vol%においても1600°C焼結体の強度は約800MPaを示したが、これはFig. 1の単斜晶の割合から考えて、この焼結体中에서도添加量20~30vol%の焼結体と同様にマイクロクラックの連結が起こっていると推測され、これに起因した強度低下であると考えられる。

4 まとめ

Al₂O₃/TiCナノ複合材料に3mol%Y₂O₃-ZrO₂, 2mol%Y₂O₃-ZrO₂, 未安定化ZrO₂を添加したAl₂O₃/TiC/ZrO₂複合材料をホットプレス法により作製し、微細組織と機械的特性を調べた結果、つぎの知見が得られた。

- (1) 本複合材料は、焼結温度1400°~1600°C、ZrO₂添加量5~30vol%の範囲で、いずれも緻密な焼結体が得られ、ZrO₂の添加がAl₂O₃/TiCナノ複合材料の焼結性を改善することが分かった。
- (2) 本複合材料の構成相は、 α -Al₂O₃, TiC, ZrO₂であり、焼結時に各相が反応することなく緻密化が達成されていた。また、部分安定化ZrO₂を添加した複合材料ではいずれの添加量においても95%以上の正方晶を保持していたが、未安定化ZrO₂を添加した複合材料では添加量10vol%で約19%の単斜晶が認められた。
- (3) 本複合材料の破壊靱性値は、添加したTiC粒子およびZrO₂粒子によるクラックの偏向と相変態にの効果が向上し、部分安定化ZrO₂の3mol%Y₂O₃-ZrO₂, 2mol%Y₂O₃-ZrO₂では添加量30vol%で各々4.9, 6.4MPa $\cdot$ m^{1/2}を示した。また、未安定化ZrO₂

では添加量10vol%で6.0MPa $\cdot$ m^{1/2}を示した。

- (4) 本複合材料の破壊強度は、破壊靱性値の向上と組織の微細化により、いずれのZrO₂の添加によっても向上し、3mol%Y₂O₃-ZrO₂では添加量10~20vol%で1300MPa, 2mol%Y₂O₃-ZrO₂では添加量30vol%で1400MPa, 未安定化ZrO₂では添加量10vol%で1250MPaを示した。

文 献

- 1) G. C. Wei, P. F. Becher: Am. Ceram. Soc. Bull., 64 (1985), 298.
- 2) N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc., 51 (1978), 85.
- 3) F. F. Lange: J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973), 445.
- 4) K. Niihara, A. Nakahira: Proc. of MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo, (1988), in press.
- 5) K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirano: Proc. of US seminar on the Processing of Advanced Ceramics, Seattle, (1988), in press.
- 6) K. Niihara, A. Nakahira, H. Ueda, H. Sasaki: Proc. 1st Int. SAMPE Symp., Chiba, (1989), in press.
- 7) 松木, 上田, 竹之内, 中平, 新原: セラミックス協会基礎科学討論会予稿集, (1992), 168.
- 8) R. C. Garvie, P. S. Nicholson: J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972), 303.
- 9) T. K. Gupta, F. F. Lange, J. H. Bechtold: J. Mater. Sci., 13 (1978), 1464.
- 10) 色川秀勇, 小田功, 山本登: 最新技術構造用ファインセラミックス, 日本ファインセラミックス協会編, (1987), 159.
- 11) S. Miyazaki, K. Shibata, H. Fujita: Acta Met., 27 (1979), 855.
- 12) 小松正雄, 藤田広志: セラミックス論文誌, 96 (1988), 41.
- 13) 例えば, N. Claussen, J. Steeb, R. F. Pabst: Am. Ceram. Soc. Bull., 56 (1977), 559.