研 究

対称的に組成傾斜したアルミナ系高次機能セラミックスの製造と性質

宮本 欽生, 栗 振思, 康 燕生, 谷畑 公昭

大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1.

Fabrication and Properties of Alumina-Based Hyperfunctional Ceramics
with Symmetrically Compositional Gradient Structures

Yoshinari Miyamoto, Zhensi Li, Yan-Sheng Kang and Kimiaki Tanihata

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received February 7, 1995

SYNOPSIS

Hyperfunctional Al_2O_3 ceramics with symmetrically graded structures of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ were fabricated by SHS/HIP. The SHS/HIP is both a new sintering process of such heterogeneous materials with different sintering temperatures and a recycling process using a chemical oven of Si waste in zinc smelting. Strong residual compressive stress of 200–800 MPa were produced in the outer Al_2O_3 layers mainly due to the thermal expansion mismatch between the outer Al_2O_3 and inner cermet layers. The compressive stress acted to enhance intrinsic toughness and hardness of Al_2O_3 . Moreover, the local stress change produced by the surface damage reached to the opposite side through disturbance of the internal stress balance of compression/tension/compression designed in these materials. This effect is potentially available to give a damage detectable function.

KEY WORDS

SHS/HIP, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$, symmetrically graded structure, residual compressive stress, hyperfunction.

1 緒言

セラミックスの靱性や強度を上げるために、粒子分散やウイスキー、繊維との複合化が行われている。しかし両特性を同時に上げるのは難しく、複合化が欠陥を導入し強度劣化を起こす例も多い。また、均質的な複合化では靱性や強度を独立に制御するのは難しく、機能を相互に分担、補強できる非均質的な構造制御が望まれる。本研究では、 Al_2O_3 とTiC-Niや Cr_3C_2 -Niなどのサーメット層を対称的に傾斜組成化することによって、靱性、強度、硬度の同時向上や損傷の自己検知など、 Al_2O_3 固有の特性を越える高次機能化を図った。

2 実験方法

Table 1に示す3種の組成粉末を、外層を Al_2O_3 、中間層をTiC- Al_2O_3 -Niもしくは Cr_3C_2 - Al_2O_3 、中心層をTiC-Ni- Mo_2C もしくは Cr_3C_2 -Niにしてそれぞれ5層対称的に積層し、CIP成形後、ガラス容器にBN粉末を介して封入した。つづいてFig. 1に示すSHS/HIP装置により、100MPaの窒素圧下、約2000℃、数分で焼結した。

SHS/HIPはHIP中にてSHSが起こり、反応と同時に焼結が完了するものをいい、本実験では、Si粉末の窒化燃焼の反応熱と窒素圧によって瞬間焼結するもので、原料を半溶融状態にすると同時に拡散が進行しないう

Table 1 Powder compositions of a green body.

Sample Layer	(A)	(B)
Outer	Al ₂ O ₃ , MgO(0.8)	Al ₂ O ₃ , MgO(0.8)
Intermediate	TiC, Al ₂ O ₃ (45), Ni(5)	Cr ₃ C ₂ , Al ₂ O ₃ (37)
Center	TiC, Ni(30), Mo ₂ C(10)	Cr ₃ C ₂ , Ni(25)

(wt%)

Fig.1 Schematic of SHS/HIP equipment.

ちに緻密化するため、各部で焼結温度が異なる傾斜組成材料を容易に作製することができる¹⁾。熱源に用いたSiは、亜鉛精練時に残渣として大量に産出したものを再利用しており、燃焼後は β -Si₃N₄となり耐火物や研磨剤としてさらに利用することも可能である。原料成形体の寸法は $\phi 36 \times 8 \sim 9$ mmで、Si量は30~40gである。焼結体は、SEM-EDXによる組織観察と組成分析、Al₂O₃層表面部の $\sin^2 \psi$ - 2θ 法によるX線応力測定（Al₂O₃のヤング率：400GPa、ポアソン比：0.23とした）、インデンテーション法で評価した局所的な靱性²⁾、および3点曲げ強度試験（スパン15mm、層に垂直に荷重を印加）等で評価した。

3 結果

1) 構造と組織

得られた焼結体は、 $\phi 30 \times 5 \sim 6$ mmで、十分緻密化しており体積収縮率は約40%であった。Fig.2にAl₂O₃/TiC/Ni/TiC/Al₂O₃系（以下材料(A)とする）の組成分布を示す。表面から1mm程は、Al₂O₃セラミックスであり、中心層に行くに従って、TiCおよびNi相が増えていく様子がわかる。NiはAl₂O₃層に侵入することはなかった。

Fig.2 Compositional profiles of the Al₂O₃/TiC/Ni/TiC/Al₂O₃ (material (A)).

これは両者の濡れ性が良くないことによるものと考えられる³⁾。

Photo.1に破面組織を示す。(a)は表面Al₂O₃層、(b)はAl₂O₃/TiC-Al₂O₃の界面付近、(c)はTiC-Al₂O₃層、(d)はTiC-Al₂O₃/TiC-Niの界面付近、(e)は中心部のTiC-Ni層である。いずれも数 μ m以下の微細な粒子で構成されているが、一部Niのプールが見られた。また外層ではAl₂O₃粒子の直接結合が、中間層域ではAl₂O₃同志及びAl₂O₃-Tiの直接結合が、中心層ではTiC-Niの液相焼結による粒子結合が支配的であると考えられる。焼結助剤として添加したMgOはAl₂O₃粒子の微細化に、またMo₂Cは炭素の析出防止とTiCの微細化に威力を発揮した⁴⁾。Al₂O₃/Cr₃C₂/Ni/Cr₃C₂/Al₂O₃系（材料(B)）では、Photo.2に示すようにCr₃C₂-Ni層中のCr₃C₂は柱状に発達した粒子となった。

2) 機械的特性

Table 2に、得られた焼結体の機械的特性を示す。比較のため、同じ方法で作製したAl₂O₃焼結体の特性値もあわせて示す。Al₂O₃セラミックスの靱性は通常3~4MPam^{1/2}であるが、それに比べて材料(A)の表面では6MPam^{1/2}、(B)では11MPam^{1/2}と高い値を示す。Niを含有する中心部はいずれも15MPam^{1/2}とインデンテーション法で評価できる限界に近い高い値となった。Al₂O₃表面の硬度も単体Al₂O₃に比べ、10~20%高くなっているのが認められる。中心部はNiを含むため11GPaと

Photo. 1 SEM image of the fractured surface of the material (A)
(a) outer Al_2O_3 layer, (b) interfacial region of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ layers, (c) $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ layer,
(d) interfacial region of $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}-\text{Ni}$ layers, (e) center $\text{TiC}-\text{Ni}$ layer.

Photo.2 SEM image of the center $\text{Cr}_3\text{C}_2-\text{Ni}$ layer of the material (B).

Table 2 Mechanical properties of hyperfunctional Al_2O_3 ceramics and a monolithic Al_2O_3 .

Property	Sample	(A)	(B)	Al_2O_3
Kc ($\text{MPam}^{1/2}$)	surface	6.0	11.0	4.0
	center	15.0	15.0	
Hv (GPa)	surface	20.0	22.0	18.0
	center	11.0	9.0	
Flexural strength (MPa)		900	900	400
Residual stress (MPa) by X-ray analysis		-220	-845	0

低くなる。局所的な靱性値や硬度は、Fig.3に例を示すように、表面から中心部へと傾斜的に変化した。強度も単体 Al_2O_3 に比べると2~3倍高い値を示した。材料(A), (B)とも Al_2O_3 表面にはそれぞれ220MPa, 845MPaの圧縮応力が認められ、このような大きな残留応力が材料の強化につながったものと考えられる。

Fig.3 Profiles of Kc and Hv measured on the cross section of the material (A) by indentation technique.

4 考察

1) 残留応力の推定

対称的に組成傾斜した材料の熱応力を推定するため、Fig. 4のように外と内で熱膨張率の異なる単純化した3層対称構造を仮定し、発生する熱応力をはりの弾性モデルによって計算してみた。すなわち、組成1と2が等しく収縮するとする(1)式と、両者にかかる応力が釣り合ってモーメントがかからないとする(2)式より、それぞれに生じる熱応力 σ_1 , σ_2 が(3), (4)式で表される。但し、ポアソン比はいずれも同じで($\nu=0.23$)、 $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ とした。Table 3に計算に使用した各層

α : thermal expansion coefficient, E : Young's modulus, ν : Poisson's ratio, A : cross section area, t : thickness of layer, P : force

Fig.4 A trilaminate model for calculation of thermal stress.

$$\alpha_1 L \Delta T + \frac{P_1 L (1 - \nu)}{A_1 E_1} = \alpha_2 L \Delta T + \frac{P_2 L (1 - \nu)}{A_2 E_2} \quad \dots \dots (1)$$

$$2P_1 + P_2 = 0 \quad \dots \dots (2)$$

$$\sigma_1 = P_1 / A_1 = \frac{-E_1 E_2 \Delta \alpha \Delta T}{(1 - \nu) [E_2 + 2E_1 (t_1 / t_2)]} \quad \dots \dots (3)$$

$$\sigma_2 = P_2 / A_2 = \frac{E_1 E_2 \Delta \alpha \Delta T}{(1 - \nu) [E_1 + E_2 (t_2 / 2t_1)]} \quad \dots \dots (4)$$

Table 3 Thermal expansion coefficient and Young's modulus of each layer.

Material	TiC+Ni	Cr ₃ C ₂ +Ni	Al ₂ O ₃
Properties			
Thermal expansion coefficient (1/°C)	8.8×10^{-6}	9.9×10^{-6}	8.2×10^{-6}
Young's modulus (GPa)	350	360	400

の熱膨張率, ヤング率を示す. 中心層の熱膨張率は Al₂O₃層を研削除去して測定した. 熱応力が生じる温度差は, 1000°Cに於いて低荷重域では塑性変形を示さなかったことから, $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$ と仮定した.

その結果, 材料(A)で $\sigma_1 = -200\text{MPa}$, $\sigma_2 = 100\text{MPa}$ ($t_1 / t_2 = 0.25$), (B)で $\sigma_1 = -650\text{MPa}$, $\sigma_2 = 210\text{MPa}$ ($t_1 / t_2 = 0.16$)となった. 両材料とも計算された Al₂O₃層の残留応力は実測値と比べやや低くなったことから, 残留応力には熱応力以外に, 焼結収縮率差などのプロセス要因も寄与していることが考えられる. 中心層の引っ張り応力は, 外層の厚みを相対的に減らすことに

よって下げることができる.

2) 残留応力と靱性および強度の関係

Al₂O₃層表面の靱性は, 強力な残留応力が存在する状態で評価したもので, Al₂O₃固有の靱性ではない. その限りでは応力に影響された見かけの靱性になるが, この材料を対称的な傾斜組成構造と内部応力の分布を有した一つの機能系と考えると, いわば見かけの靱性が本性になった材料とみることができよう. このような非均質材料の諸特性をどう定義し適切に評価するかは新たな課題であるが, ここに示す靱性は, 線形破壊力学に基づく従来の方法で評価したもので, いわば実効的な靱性といえる. 硬度も実効硬度であり, 組成変化と配置による内部応力の分布に影響される. その結果, 外面は Al₂O₃そのものであっても, 本来の Al₂O₃とは異なる, より高次的な性質や機能を示す.

応力 σ_R が残留している試験片に, 圧子打ち込みによってメジアン型の亀裂を導入した時の靱性は次式で与えられる³⁾.

$$Kc = Kc^0 - 2\pi^{-1/2} \cdot \sigma_R \cdot C^{1/2} \quad (5)$$

ここで Kc^0 は Al₂O₃固有の靱性, C は亀裂長さである. Fig. 5 に圧子荷重, 49, 98, 196Nで測定した靱性値と亀裂長さの関係を示す.

点線は(5)式に Al₂O₃の固有靱性値 $4\text{MPam}^{1/2}$ と X線応力測定から求めた応力値を代入したものを示している. いずれも荷重 19.6Nまでは亀裂が殆ど生じなかった. 材料(A)では, 実測した Kc と亀裂長さの関係が理論とよ

Fig.5 Local toughness at the center of the surface Al₂O₃ layer vs crack length $C^{1/2}$.

く一致しているが、材料(B)では、Kcの実測値は(5)式の関係からずれる。これは残留圧縮応力が845MPaと高く、亀裂が測定に用いた圧子荷重の範囲でバウムクビスト型にとどまり、半円形のメジアン型まで発達しないため、(5)式の関係が成立しないものと考えられる。図より196N以上の荷重では直線上に乗るものと推測される。いずれにしても、残留圧縮応力が、表面亀裂の発生を抑制し、実効的な靱性の向上に寄与している結果を示している。

残留応力 σ_R の存在する試験片の引っ張り面中央に圧子を打ち込んだ時の曲げ強度 σ_f には次の関係が成り立つ^{6, 7)}。

$$\sigma_f = -\sigma_R + AP^{-1/3} \quad (6)$$

ここで、 $A=0.419Kc^{4/3}\chi^{-1/3}$ 、 χ は比例定数、Pは圧子荷重である。Fig. 6に試料(A)について、強度の圧子荷重依存性を単体 Al_2O_3 のそれとともに示す。材料(A)の破断面観察から、19.6N以上の場合、破壊は導入した初期亀裂から生じているのに対して、 $P=0$ や4.9, 9.8Nの場合は Al_2O_3 層と内層の界面付近から発生しているように思われる。 Al_2O_3 の場合、 σ_f は $P^{-1/3}$ に対して原点近くを通る直線となり、(6)式において、 $\sigma_R=0$ の場合を表し、Kcを $4MPa\cdot m^{1/2}$ とすると、 χ は0.20と求まる。材料(A)も19.6N以上で直線関係を示し、その勾配は Al_2O_3 のそれとほぼ等しく、Fig. 6のy切片から求めた σ_R はX線応力測定で得た値に一致した。このことから、対称的に組成傾斜した材料(A)で残留応力がない場合、

靱性は Al_2O_3 のそれとほぼ同等である。これらの結果より、材料(A)に19.6N以上で圧子を圧入した場合、破壊は表面から発生し、その特性は Al_2O_3 に支配される。又、中心層は Al_2O_3 層に圧縮応力を印加する役割を果たすものの、破壊に対して有効な抵抗となり得ていないことが分かる。

一方、 $P=9.8$ N以下の場合、強度は19.6N以上に比較して著しく高く、この差は自然欠陥と残留応力の寄与だけでは説明できない。そこで、焼結時に界面付近にNiのプールからなる比較的大きな欠陥が存在したと仮定すると、曲げ荷重を増していった時、 Al_2O_3 表面の小さい欠陥より先に、内部の大きい欠陥から亀裂が成長する。この場合、 Al_2O_3 表面側へ成長した亀裂は600MPa程度の応力で不安定成長するが、中心層へ向かう亀裂は高い靱性のため安定成長の状態で保持し、材料全体は破壊せず、さらに荷重を増加した時に破壊に至る。すなわち、状況によって表面と内部の2種類の欠陥の競合が生じている可能性が考えられる。

よって、圧子荷重9.8N以下で材料(A)の強度が殆ど低下しないのは、初期亀裂が圧縮応力によって抑制され自然欠陥の程度にしか成長せず、 $P=0$ と同じく破壊の起源と成り得ないことによるものと考えられる。この材料をSHS/HIPが終わった後、そのまま同HIP中で1150℃、30分保持すると、無荷重の強度は1200MPaに上昇した。このアニールによって、残留応力が約10%減少することから、 Al_2O_3 層と内層との界面近傍の引張り応力場が多少緩和することや、粒子同士の結合がより強固になることが考えられる。このように、圧縮応力を有する傾斜材料は Al_2O_3 層表面に少々の損傷が生じていても破壊には至らず、表面損傷に不敏感な強度の高次機能をもたらすことができる。

Virkar, Catlerらは、 $AlN-SiC$ 固溶系や ZrO_2 系で、組成の異なるセラミックス同士を対称的に三層積層した材料を作製し、表面セラミックスの欠損許容的な性質を報告している^{6, 8)}。セラミックスと金属を対称的に傾斜組成化することで、より強化した材料にすることができる。材料(A)、(B)が比較的高い曲げ強度を呈するのは、中心部のサーメット層によるものである。ちなみに $TiC+30wt\%Ni+10wt\%Mo_2C$ の均一複合材では1700MPaの強度を示した。

細長く加工した曲げ試験片(2×6×23mm)の引っ張り面中央に圧子荷重を打ち込んだ時、Photo. 3に見られるように亀裂が長手方向に進展するが、短手方向に

Fig.6 Flexural strength vs indentation load $P^{-1/3}$.

Photo.3 Anisotropic crack propagation at the Al_2O_3 surface of a bar specimen cut from the material (A).

は進展しにくい異性が観察された。これは試料を矩形に切断したことによって残留応力に異性が生じたためで、竹のように縦には亀裂が走るが横には入りにくいユニークな亀裂進展の異性が見られた。

3) 亀裂の自己検知

組成を対称的に傾斜配置することで、材料内部に圧縮／引っ張り／圧縮の応力がバランスした状態が出現する。この場合、もし表面に亀裂が入り局所的に応力が開放されると、それが裏面に歪変化となって転写されることが考えられる。Fig. 7に示すように、材料(A)の Al_2O_3 層表面にダイヤモンドカッターで、巾と深さが0.5mmの切り込みを入れる前後で、裏面の応力変化を測定した。その結果、切り込みに直角方向では数十MPaの応力減少が見られたが、切り込みに沿う方向で

Fig. 7 Schematic of x-ray stress measurement at the back side of the material (A), after introducing a cut line on the opposite surface.

は顕著な変化は見られなかった。また切り込みを2本に増すと応力はさらに減少した。このような現象を利用し、裏面に歪センサーをとりつけておくと、表面での損傷の大きさや方向が検知できるインテリジェント機能も期待できよう⁹⁾。

5 結言

セラミックスと金属を対称的に傾斜組成化した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系焼結体をSHS/HIPによって作製し、その構造と機能の関係を調べた。得られた結果を以下に要約する。

- 1) SHS/HIPはセラミックス／金属組成が対称的に傾斜化した構造を持つような非均質材料の作製に有効で、かつ亜鉛精練時の残渣Siを熱源に再利用し、燃焼後も Si_3N_4 として利用できるリサイクルプロセスとして有望である。
- 2) 外層の Al_2O_3 層と内層のサーメット層の熱膨張率差や焼結収縮率差に起因して、数百MPaの残留圧縮応力が Al_2O_3 層に生じ、 Al_2O_3 の靱性や硬度を実質的に高め、亀裂発生を抑制する機能をもたらした。
- 3) 内層のサーメット層によって高い強度を有した。
- 4) 圧縮／引張／圧縮の内部応力のバランスの変化を通じて、表面亀裂を裏面で検知できる可能性が示された。
- 5) 対称的な傾斜組成構造にすることによって材料固有の特性を越える多様な高次機能が確認された。

文献

- 1) Y. Miyamoto, K. Tanihata, T. Kawai and K. Nishida: Proc. Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing '93, Antwerp, (1994) 275.
- 2) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman: J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C116.
- 3) J. E. McDonald and J. G. Eberhart: Trans. Metal Soc. AIME, 233 (1965) 512.
- 4) 鈴木, 林, 松原: 日本金属学会会報, 22(1983)312
- 5) D. B. Marshall and B. R. Lawn: J. Am. Ceram. Soc, 60 (1977) 86.
- 6) R. Sathymoorthy, A. V. Virkar and R. A. Cutler: J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992) 1136.
- 7) D. B. Marshall, B. R. Lawn and P. Chantikul: J. Mat. Sci. 14, (1979) 2225.
- 8) J. J. Hansen, R. A. Cutler, D. N. Shetty and A. V. Virkar: J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992) 1136.
- 9) Y. Miyamoto, K. Tanihata, Z. Li, Y. S. Kang and A. Murakawa: Proc. 8th CIMTEC Conf. Florence, 1994, in printing.