SiC/Al₂O₃ 複合体の機械的特性における SiC 粒子サイズの影響渡辺 秀美^{☆1}, 木村 修^{☆2}^{☆1} 足利工業大学機械工学科, 〒326 足利市大前町268-1.^{☆2} 湘南工科大学材料工学科, 〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25.Size Effect of SiC Particle on the Mechanical Properties of SiC/Al₂O₃ CompositeHidemi Watanabe^{☆1} and Osamu Kimura^{☆2}^{☆1} Dept. of Mechanical Engineering, Ashikaga Institute of Technology, 268-1 Omae, Ashikaga 326.^{☆2} Dept. of Materials Science and Ceramic Technology, Shonan Institute of Technology,
1-1-25 Nishikaigan Tsujidou, Fujisawa 251.

Received July 27, 1995

SYNOPSIS

Recent approaches to toughening of ceramics are mainly carried out by incorporation of fillers such as particles, whiskers and fillermments into ceramics matrix. In this study, three types of SiC fillers, namely, thin or thick whiskers, or rod like particle are used to fabricate composites. The diameters of fillers were 0.3, 0.7 and 2.5 μm , respectively. The toughening behavior and micro-structures of these composites are examined in relation to the size effect of these fillers. Since fracture strength and fracture toughness were both measured for specimens, fracture mechanical analysis was used to determine size of critical flaws.

KEY WORDS

Al₂O₃, SiC-whisker, Composite, Mechanical properties,

1 緒 言

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利用されている。しかし、Al₂O₃も他のセラミックス同様に靱性が低く構造材料として用いるには限界があった。近年Becher等¹⁾によりSiCウイスキーとAl₂O₃との複合により靱性が飛躍的に向上することが示された。これ以後、各方面でこの系の研究が精力的に実施されてきた²⁻⁴⁾。現在この複合体は旋盤のバイト⁵⁾として実用化されている。しかし、高靱化・高強度化機構および分散粒

子の最適形状についての情報はかならずしも多くない。従って、これらの調査を行なうことが必要となっている。特に本報では分散粒子形状が複合体の特性に及ぼす影響について調査することを目的とした。まず実験的調査として3種類の直径の異なる粒子を用いてSiC/Al₂O₃複合体を製作して機械的特性の評価を行なう。この結果より靱性、強度の要因について考察を行なう。さらに分散粒子を破壊き裂源とみなして破壊力学手法を導入して靱性値—強度—等価き裂の関係を調査する。これらより、大型粒子は複合体の高強度化に繋がらないことを明らかにする。

2 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 -Al₂O₃ (粒径: 0.3–0.5 μ m 比表面積: 5–10 (m²/g)) を使用した。

また、分散用微粒子として平均直径 0.3 μ m と 0.7 μ m の 2 種類の SiC ウィスカーと平均直径 2.5 μ m の棒状 SiC 粒子を用いた。以後、0.3 μ m を細いウィスカー、0.7 μ m を太いウィスカーと称する。Photo.1 にウィスカーと棒状粒子の SEM 写真を示した。ウィスカーは鋭い針状を呈しているが、棒状粒子はやや丸みをもった形となっている。Table.1 にウィスカーと棒状粒子の主な諸元を示す。なお細および太いウィスカーはタテホ社製。また棒状粒子は東海カーボン社製の SiC 異型粒子を用いた。

これらの原料を次のプロセスにより混合させ、複合体を焼結した。所定量の Al₂O₃ に各 SiC 粒子を 20 vol% 添加、エタノールを分散媒として加え超音波分散を 10 分間行った。この際ジエチルアミンを加え溶液を pH 12 に調整した。この操作により粒子の表面に電荷を発生させ静電反発力により粒子分散を促進させた。その後ボールミル混合を 1 時間行った。次に十分乾燥させ、さらに 1 時間乾式ボールミルを行って Al₂O₃-SiC 粒子混合粉末を得た。

(A) Whisker

(B) Rod like particle

Photo.1 SEM photographs of whisker and rod like particle.

Table 1 Parameters of SiC fillers

filler type	diameter (μ m)	length (μ m)
thin whisker	0.3	5–15
thick whisker	0.7	20–30
rod like particle	2.5	15

また複合体の焼結はホットプレス法を用いた。詳細は以下のとおりである。混合粉末を黒鉛ダイスに充填し、N₂ ガス中でホットプレス (圧力 30 MPa) を行なって 50 mm ϕ $\times$ 5 mm t の大きさの複合体を焼結した。なお焼結温度として 1700・1800・1900℃を選定した。また焼結温度保持時間はすべての試料で 45 min とした。

得られた複合材から試験片をホットプレス軸に対し垂直面が引張方向となる様にダイヤモンドブレードにより切断する。さらに研削盤によりダイヤモンドホイールで #1000 まで研磨仕上げを行なった。なお試験片寸法は JIS-R1601 に準じ、この試験片について以下の各機械的特性の測定を行なった。

密度はアルキメデス法によりトルエン中で測定した。強度は室温 3 点曲げ (クロスヘッドスピード 0.5 mm/min) 法で、硬度はビッカース硬度計で評価した。破壊靱性値 K_{IC} は IF 法⁶⁾ により評価を行ない、クラック発生条件はビッカース圧子荷重 10 Kg、保持時間 10 sec とした。さらに微構造の調査として 1800℃で焼結した複合体の試験片破面について SEM によりクラック偏向、粒子プルアウトの状況について観察を行なった。

3 結果と考察

3.1 実験結果

密度測定の結果をFig. 1に示す。1700℃でホットプレスした複合材では緻密化が十分進行していない。一方1800℃以上では99%以上の相対密度が粒子タイプに関係なく得られている。Fig. 2に硬度の結果を示す。ここで棒状粒子の複合体の値はウィスカー複合体のものよりもやや低い値を示した。

Fig. 1 Relative density vs. sintering temperature.

Fig. 2 Hardness vs. sintering temperature.

Fig. 3に曲げ強度の結果を示した。太いウィスカー複合体の強度は約750MPaに達している。これに対して棒状粒子複合体の強度はAl₂O₃単味の2倍以上の値となっている。Fig. 4に破壊靱性値の測定結果を示した。太いウィスカーと棒状粒子複合体は6.6MPa·m^{1/2}の値が得られている。

Fig. 3 Bending strength vs. sintering temperature.

Fig. 4 Fracture toughness vs. sintering temperature.

ウィスカー複合体の強度および靱性値の結果は 1800℃で最大値を示し、1900℃では低下している。この原因として1900℃の高温焼結においてSiCの反応・分解等による劣化が考えられる。また靱性値において細いウィスカーの複合体では約4 MPa m^{1/2}の値となった。Al₂O₃単味の値が3.5 MPa m^{1/2}であるから殆ど靱性値の向上が見られていない。繊維強化型の高靱化機構であるクラックデフレクションやプルアウトが十分に発揮されていないことに起因する。したがって靱性の増加には強化粒子の十分な大きさが必要であることが判明した。このことは次の破面観察からも説明される。

複合体の破面をSEM観察した結果、太いウィスカー複合体ではウィスカープルアウトの痕跡が明瞭に現われており、またクラック偏向により凹凸の激しい破面となっている。同様に棒状粒子複合体でもこの様子が観察されている。従って靱性の増加には分散粒子によるプルアウトおよびクラック偏向が大きく寄与していると言える。さらに粒子径の大きいもの程この傾向が明瞭となった。なお破面観察の詳細は前報⁷⁾で報告している。また、Photo. 2に太いウィスカーのプルアウトのSEM写真を示す。

3.2 破壊靱性値

Fig. 4において1800℃での結果が最良の値を示した。この温度で各SiC粒子による複合体のK_{IC}を比較する。Fig. 5にK_{IC}—粒子径の関係を示した。横軸は粒子径の1/2乗とし、単位は(μm^{1/2})である。図中でAl₂O₃単味は粒子径=0, K_{IC}=3.5 MPa m^{1/2}として表示した。

Photo. 2 Typical whisker-pull out of SiC/Al₂O₃ composite.

Becher等⁸⁾が提唱しているように

$$K_{IC} \propto d^{1/2} \quad d: \text{粒子径}$$

の関係がよく現われている。したがって靱性増加には粒子径の増加が有効であると言える。

3.3 強度

靱性と同様に曲げ強度を粒子径の1/2乗(μm^{1/2})に対してプロットした図をFig. 6に示した。ここで複合材と比較のために掲載するAl₂O₃単味の値は複雑な値となっている。これはAl₂O₃の強度が種々な要因で大幅なバラツキを示すことは周知のことである。0.3 GPaの値を通常焼結材の強度として採用した。さらに0.55 GPaをホットプレス焼結材、0.9 GPaを特殊泥しよう鋳込法⁹⁾、1.5 GPaをナノ複合材¹⁰⁾、2.0 GPaをAl₂O₃繊維の値¹¹⁾として採用して図中に表示した。この結果より、Al₂O₃強度は分散粒子径が小さいかあるいは含有していない場合も高い値を有していることが分かる。従って強度と粒子径との直接的な関係は見られない。さらに棒状粒子複合材では強度の向上はなく、ほぼ通常焼結材と同程度の強度しか有していない。

- Thin whisker
- Thick whisker
- Rod like particle

Fig. 5 Fracture toughness of Al₂O₃ and SiC/Al₂O₃ composites as a function of square root of SiC diameter.

このことは大きな棒状粒子を分散させるとあたかも破壊原因となる欠陥寸法が増加しているものとみなせる。ここでさらに欠陥寸法と K_{Ic} と強度との関係を破壊力学の手法を用いて考察を試みる。

3. 4 破壊力学的考察

Fig. 7に示すように、一様引張り応力下で無限板の表面に楕円き裂が存在する時 K_{Ic} と応力の関係は次式¹²⁾で表される。

$$K_{Ic} = \frac{\sigma \sqrt{\pi a} M_r}{\phi_o} (\sin^2 \beta + \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \beta)^{1/4} \quad (1)$$

Fig. 6 Comparison of strengths of monolithic Al₂O₃ and SiC/Al₂O₃ composites as a function of square root of SiC diameter. (A): Slip casted Al₂O₃. (B): Hot pressed Al₂O₃ (our data). (C): Normally sintered Al₂O₃.

ここで

$$\phi_o = \int_0^{\pi/2} (1 - \frac{c^2 - a^2}{c^2} \sin^2 \theta)^{1/2} d\theta$$

円形き裂は $a = c$ であるから

$$K_{Ic} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma \sqrt{a} M_r \quad (2)$$

となる。

表面き裂に対して上式の補正係数¹³⁾ $M_r = 1.12$ を用いると

$$K_{Ic} = \frac{2 \cdot 2.4}{\pi} \sigma \sqrt{\pi a} \quad (3)$$

を得る。

a : 等価き裂長さ (equivalent crack length)
 ここで $3.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ をアルミナ単味として、 $7 \text{ MPa m}^{1/2}$ を SiC/Al₂O₃ 複合体の K_{Ic} の値として (3) 式に代入して σ_c と a の関係を調べた。

(A) semi-elliptical crack in a plate.

(B) The coordinate system for crack front.

Fig. 7 Semi-elliptical surface flawed tension plate.

Fig.8 Relationship between equivalent crack length and fracture strength for Al₂O₃ and composites.

この関係を Fig. 8 に示した。なお、細いウィスカー複合体の K_{IC} は $4 \text{ MPa m}^{1/2}$ のためアルミナ単体の線に乗せた。

通常の Al₂O₃ 単体の a の値は約 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。一方複合材では $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、Al₂O₃ 単体より大きい値となっている。Al₂O₃ 繊維やナノ複合材では $3 \mu\text{m}$ 以下となっている。

4 まとめ

複合体の破壊靱性値の向上のためには分散粒子の寸法の増加が有効な手段となる。しかし強度では、分散粒子寸法との明瞭な関係は得られなかった。さらに大きな粒子では著しい強度の低下を示し、その等価き裂長さは $200 \mu\text{m}$ にも及んでいる。

文献

- 1) P. F. Becher and G. C. Wei: J. Am. Ceram. Soc., 67[12](1984), 267.
- 2) G. C. Wei and P. F. Becher: Am. Ceram. Soc. Bull., 64[2](1985), 289.
- 3) P. F. Becher: Fracture mechanics of Ceramics, Vol. 7. Plenum Press New York, (1986).
- 4) A. H. Chokshi and J. R. Porter: Am. Ceram. Soc., 68[6](1985), 144.
- 5) H. Tanaka: Proceeding of 1st International Symposium on the Science of Engineering Ceramics (1991), 565.
- 6) K. Niihara, R. Morena and D. P. Hasselman: J. Mater. Sci. Lett., 1(1982), 13.
- 7) H. Watanabe and O. Kimura: Advanced Materials, 93, III, B, 853.
- 8) P. F. Becher, C. Hsueh, P. Anglini, and T. N. Tiegs: Am. Ceram. Soc., 71[12](1988), 1050.
- 9) 大明化学 K. K. カタログ
- 10) 新原皓一: 例えば セラミクス, 99(1991)
- 11) Catalog of ICI Co, Ltd.
- 12) Irwin, G. R.: Trans. ASME, J. app. Mech., 29(1962), 651.
- 13) 例えば宮本 博: 破壊の力学—精密工学講座 3, コロナ社(1973).