MgO-SiC ウィスカー複合セラミックスの破壊エネルギー†

西田 俊彦* 塩野 剛司**

山内 博之** 西川 友三*

Fracture Energy of MgO-SiC Whisker Composite Ceramics

by

Toshihiko NISHIDA*, Takeshi SHIONO**, Hiroyuki YAMAUCHI**
and Tomozo NISHIKAWA*

In order to develop MgO base ceramics having higher thermal shock resistance for MHD plant use, ceramic composites of MgO reinforced with 15 and 20 wt% of SiC whisker were fabricated by the hot-pressing at 1800°C and 1900°C under 200 kg/cm² for 30 min. The effective fracture energy (γ_{eff}) of the hot-pressed composites and MgO were measured by work of fracture technique using chevron notched specimens over the range from room temperature to 1400°C. Up to 1000°C, the γ_{eff} values of the composite ceramics were slightly larger than those of the hot-pressed MgO. At temperatures above 1000°C, the γ_{eff} values of the composites increased remarkably, and were about 3~7 times higher than those of hot-pressed MgO at 1400°C.

The mechanism of the increase in γ_{eff} values were discussed on the basis of the load-deflection behavior in bending fracture, the chemical reaction of SiC whisker with MgO matrix and the fracture surface morphology.

キー・ワード：マグネシア，セラミックウィスカー，複合材料，破壊エネルギー，高じん性化

1 緒 言

耐熱性を備えた高じん性セラミックスを作製する目的で，セラミック焼結体中にセラミックウィスカー（または繊維）を分散させ複合化する試みが，これまでも数多くなされてきた。しかし，複合化によってセラミックスの飛躍的な高じん性化が達成されたという例をまだ聞かない。この原因としては，ウィスカー混合系セラミックスの密化が難しく，あえて高温焼成を行うと，ウィスカーとマトリックスとの反応が生じてしまうこと（複合焼結体の製造化学的条件），ならびにぜい性材料同士の組合せとなるので，破壊に際してウィスカーの切断が優先してしまい，マトリックスからのウィスカーの引き抜き効果が充分発揮され難いこと（機械的条件），などが挙げられよう。

本研究で取り上げた MgO 焼結体は，電磁流体直接発電（MHD 発電）において，燃焼ガス中にシード剤として添加される K イオンに対する化学的耐食性を備えた絶縁壁用耐火材料であるが，この材料には発電チャネル内での激しい温度変化によって生じる熱衝撃損傷をなるべく少なくするため，耐食性に加えて高じん化が要求されている。筆者らは先に，高純度 MgO 焼結体が，アルカリ熔融塩に対して極めて優れた耐食性

を示すことを報告した²⁾。本研究ではこの高純度 MgO 粉末に SiC ウィスカー（以下 SiC_(w)）を混合し，ホットプレスした焼結体において，高温域における破壊エネルギーが著しく向上することを認めたので，その結果と破壊エネルギー向上の機構について報告する。

2 実験方法

ウィスカー強化型複合セラミックスを作成するための原料としては，岩谷化学社製の粒径 0.5 μ m 以下，純度 99.99% の高純度 MgO 微粉末（MJ-30）と，タテホ化学社製の SiC ウィスカー（SCW #1）を使用した。SiC ウィスカーの電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。このウィスカーは SiO₂ を還元して得られる SiO と CO との気相反応によって合成された β -SiC で，直径が 0.05~0.2 μ m，長さ 10~40 μ m 程度の円柱状（実際には円筒状のものも多い）をしており，同社のカタログには，密度 3.18 g/cm³，強度 2100 kg/cm²，モース硬度 9，熱膨張係数 4.5 $\times 10^{-6}$ /°C，耐熱温度 2000°C 以上という基本的特性が示されている。

複合焼結体の良好な特性を期待しようとする，両者の原料粉末の均一な混合が不可欠である。ウィスカーの損傷をなるべく抑えて，しかも充分な混合効果を発揮させるために，本研究では以下の手順による混合

† 原稿受理 昭和61年4月21日 Received Apr. 21, 1986

* 正会員 京都工芸繊維大学工学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町，Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

** 京都工芸繊維大学工学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町，Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

Fig. 1. SEM photograph of SiC whisker.

操作を行った。すなわち MgO 粉末に15ないし 20 wt %の SiC_(w)を加え、直径約 5 mm のプラスチックボールと共にポリビンに入れ、メタノールを分散媒として約 100 hr 湿式で回転混合した。そして混合後のスラリーからメッシュでボールを除き、原料粉末の比重差による分離が生じないように、エバポレータ中で回転を与えて混合を継続しながらすみやかに減圧乾燥させた。予備実験では種々の方法による混合を試みたが、以上のべた方法が SiC_(w)の損傷を少なくする点で最も優れていた。しかしそれでも、混合操作後のウイスキーを電子顕微鏡で観察したところ、もとの長さの半程度までに破損しているようであった。

得られた混合原料粉末約 20 g を黒鉛製のモールドに移し、1800℃ならびに 1900℃、200 kg/cm²、30 min の条件で高周波加熱によるホットプレス焼結を行い、35×35×5 mm の角板状焼結体を得た。

この焼結体の熱衝撃損傷に対する抵抗性は、ワーク・オブ・フラクチャー試験³⁾によって得られる有効破壊エネルギー(r_{eff})によって評価した。すなわち、ホットプレス体より切り出した 4×4×35 mm の角柱状試片の中央部に、Fig. 2 に示すように、試片断面の一边を底辺とし、頂角 120° の二等辺三角形が残るようにシェブロンノッチを入れ、この試片を一定変位速度下

Fig. 2. The three point bend specimen with chevron notch angle of 120° for work of fracture test.

で安定破壊させたときに、荷重-変位曲線が変位軸と囲む面積に相当する仕事量(U)を、破面の投影面積(A)の 2 倍で除して、次式で r_{eff} を算出した。

$$r_{eff} = \frac{U}{2A} \quad (1)$$

r_{eff} 測定の際、荷重点変位速度(本研究の場合には試験機のカロスヘッド速度)が速すぎると、ノッチ先端部からのクラックのポップインが遅れて不安定破壊となりやすく、また遅すぎると、高温測定時に試片の

クリープ変形の影響⁴⁾によって見掛け上 r_{eff} を過大評価する恐れがある。本研究では、安定破壊が可能でしかもクリープ変形の影響が含まれにくい条件として、クロスヘッド速度を 1000℃以下で 0.005 mm/min、1000~1200℃で 0.01 mm/min、1200℃以上で 0.1 mm/min とした。

なお、ホットプレスのような一軸加圧焼結では、ウイスキーの配向が生じ、焼結体の機械的性質に異方性が現れることも予想される。それ故、 r_{eff} の測定時の曲げ破壊荷重の印加方向は、ホットプレス時の加圧軸と同一となるよう統一した。

室温での r_{eff} の測定は金属製の 3 点曲げ治具を用いて行った。いっぽう高温域での測定は、SiC 発熱体を用いた電気炉中で、アルミナ質の治具を用い大気雰囲気中で行った。

3 実験結果と考察

原料混合組成、ホットプレス条件、ならびに得られた焼結体の平均的な相対密度を Table I に示す。相対密度は、原料粉末同士の反応が生じないものと仮定して、MgO-SiC_(w)混合体の理論計算密度基準で算出している。また比較のために、ウイスキーを添加しない MgO 単体のホットプレス体も作製した。

Table I. Compositions and densities of hot-pressed MgO-SiC whisker composite.

No.	Composition (wt%) MgO SiC _(w)		Hot-pressing temperature (°C)	Density (%)
1	85	15	1800	94~96
2	85	15	1900	95~97
3	80	20	1800	92~95
4	80	20	1900	94~96
5	100	0	1700	≒100

SiC_(w)を混合すると、MgO 焼結体のち密化がかなり困難になることが分る。MHD 発電用材料としてのアルカリ耐食性を考慮すると、焼結助剤の添加は好ましくなく、ち密化のためにはさらにホットプレス温度を高くすることになるが、表に見られるように 1900℃の高温ホットプレスにおいても 3~4% の気孔が残留している。これは SiC_(w) 自身が極めて難焼結性素材であるということと共に、後に Fig. 7 に示すように、本研究で採用したウイスキーが、製造工程上の理由から中空になっているものが多いことにもよるようである。この点を考慮すれば、ホットプレス温度上昇によるち密化の効果も、これ以上期待し難いであろうとも考えられる。

Fig. 3 に MgO-SiC_(w) 複合焼結体の r_{eff} 測定時に見られた、典型的な荷重-変位関係を模式的に示す。室温と 500℃における破壊挙動は、Fig. 3 の A のよう

Fig. 3. Typical load-deflection curves of hot-pressed MgO-SiC whisker composites stably fractured in bending.

な典型的な安定破壊曲線を与え、シェブロンノッチ試片において、リガメント部の破壊開始から試片の分断までがほぼ一定の K_{Ic} 値 (あるいは K_{Ic} 値) で安定的にクラック進展したことを示唆していた。このような破壊挙動から求めた γ_{eff} を Irwin の関係 ($K_{Ic} = \sqrt{2E'\gamma_{eff}}$) にあてはめると、得られた K_{Ic} 値は破壊の開始から完了までの平均的なクラック先端の応力状態を代表すると考えられる⁴⁾。

温度が 1000℃ 付近に上昇すると、Fig. 3 の B の曲線のように、最高荷重が上昇すると共に、急激な破断とクラックの停止が何回も繰り返され、階段状の破壊挙動を示すようになった。この現象は、温度上昇による熱的な物質移動の効果や雰囲気との反応の効果で、クラック速度の小さいときないしは停止時に、クラック先端が鈍化を起すことによって生じるもので、非酸化物セラミックスの高温破壊や水に溶けやすいガラスの γ_{eff} 測定に際して、これまでも観察されている⁵⁾。ただしこのときの破壊では、階段状になった荷重-変位関係の変位増加中の試片のコンプライアンスは、次の急激な破壊を開始するまでは一定に保たれており、変位の増加中にクラックの緩やかな成長やウィスカーの引き抜きが生じていないことを示唆している。

1200℃ 付近の破壊曲線は、Fig. 3 の C の曲線のように、最高荷重の上昇傾向が続くと共に階段の数はいくつもあった。しかもこのときの破壊挙動においては、各階段の変位増加中に試片のコンプライアンスが増加し続ける傾向があり、クラックは完全に停止せず、ゆっくりと進展を継続しているように見えることが特徴である。いずれにしても、BやCの曲線のように不安定破壊の要素が優勢になっている場合には、測定された γ_{eff} 中にかなりの量の動的なエネルギーを含むことを覚悟しなければならない。セラミックスのように本質的に破壊エネルギーの小さい材料において、このような動的なエネルギーの混入は、材料固有の γ_{eff} 評価のためには好ましくないと考えられる⁴⁾。しかし Fig. 3 の

A の曲線のような典型的な安定破壊に際しても、活発な AE の発生があり、クラックフロントでは、微細構造と対応したオーダーで局所的に不安定破壊が継続していると理解されていること⁶⁾、ならびに階段状の破壊が、この測定温度条件下における材料固有の破壊挙動であるとみなせること、などを考慮して、本研究では破壊曲線と変位軸とが囲む面積を使って γ_{eff} を求められるものとした。

温度が 1400℃ に上昇すると、Fig. 3 の D の曲線のように、再び完全に安定破壊の様相を示すようになった。C の曲線において見られたゆっくりとしたクラックの進展挙動がより顕著になったものと考えられる。

Fig. 4, Fig. 5 には、以上のような荷重-変位曲線が

Fig. 4. Change in effective fracture energy of hot-pressed MgO-SiC whisker (15 wt%) composite with temperature.

Fig. 5. Change in effective fracture energy of hot-pressed MgO-SiC whisker (20 wt%) composite and hot-pressed MgO with temperature.

ら求めた r_{eff} の温度変化を, それぞれ SiC_{CW} 混合量 15 wt% ならびに 20 wt% について示す. 測定点は 3~8 本の試片についての平均値であり, ばらつきは標準偏差にして 15~25% 程度であった. Fig. 5 には, 比較のために MgO 単味のホットプレス体, ならびに先に報告した高純度 MgO の普通焼成体の r_{eff} 測定値も記入してある.

MgO 単味のホットプレス体の r_{eff} は, 室温では約 30 J/m^2 であり, 1000°C 付近で 50 J/m^2 程度まで上昇し, その後 1400°C までほぼ一定の値を維持する. 一般に多結晶セラミックスの r_{eff} は, 室温では $10\sim 30 \text{ J/m}^2$ 程度と測定されており, MgO 焼結体の値は比較的高い部類に属するようである. また r_{eff} は昇温とともに幾分上昇する傾向を示し, これは熱膨張異方性を有する結晶粒子より成る多結晶体の挙動に近い. MgO のような立方晶系セラミックスにおける r_{eff} の昇温による上昇傾向の原因については, 今のところ良く分らないが, 多分 MgO 結晶中の転位の動き, とくに室温からすべりが可能とされている $\{110\}\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$ すべりの影響であろうと考えられる.

いっぽうこれに較べて, ウィスカーを 15 wt% ならびに 20 wt% 混合した複合焼結体の r_{eff} は, 室温付近で幾分高い r_{eff} を示すと共に, 1000°C 以上から MgO 単味の値との差が明確になり, その差は温度上昇と共に拡大する傾向を示した. また焼結体のホットプレス温度に注目すれば, 1800°C ホットプレス品の方が 1900°C ホットプレス品よりも約 2 倍 r_{eff} が大きいという結果が得られた.

Fig. 6 にはホットプレス前の $\text{MgO-SiC}_{\text{CW}}$ 20 wt%

(a) Powder mixture before hot-pressing.
(b) After hot-pressing at 1800°C under 200 kg/cm^2 for 30 min.
(c) After hot-pressing at 1900°C under 200 kg/cm^2 for 30 min.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of MgO-SiC whisker (20 wt%) composite.

の原料混合物, ならびにそれを 1800°C と 1900°C , 200 kg/cm^2 , 30 min の条件でホットプレスして得た焼結体についての粉末X線回折図形を示す. ホットプレス前後の SiC と MgO の各回折線には明確な差は見られず, ある程度良好な複合化が維持されていることが分る. ただし見方によっては, 1900°C ホットプレス品の SiC 回折線強度は幾分低下しているともみなせる. SiC と MgO の反応生成物として予想される Mg_2SiO_4 (フォルステライト) からの強い (131) と (112, 200) 回折線は, それぞれ $2\theta = 35.8^\circ$ と 36.7° にあり, これらは SiC や MgO の回折線と重複するので, X線分析だけではその生成を明確にすることはできない. しかし 1900°C ホットプレス品において, SiC の回折線強度に幾らかの低下が起っていること, ならびに Mg_2SiO_4 からの回折線と重複する SiC や MgO の回折線の形がややくずれていることを考慮すると, ホットプレス温度が高い場合には, 原料物質同士の反応が生じている可能性も充分考えられる. 先に Fig. 4, 5 で, 1900°C ホットプレス品の r_{eff} が 1800°C ホットプレス品の約半分となってしまうことを述べたが, この原因は, ホットプレス温度を高くしたときの SiC_{CW} の化学反応による損傷によっているのかも知れない.

Fig. 7 には, 高温における r_{eff} が一番大きくなった SiC_{CW} 20 wt% 添加, 1800°C ホットプレス焼結体の, 室温と 1400°C における破面の比較を示す. 室温破面では, 複合焼結体中に分散させた SiC_{CW} が破面上に点在して見られる (製造プロセスに由来した中空のウィスカーが見付けやすい) が, それらはいずれも破面とほぼ同一平面上で切断されており, ウィスカーの引き抜きはほとんど生じていないことを示している. しかし一方 1400°C の破面では, ウィスカーが破面上に沢山突出しており, クラックの進展に際してウィスカーの引き抜きが活発に行われたことを物語っている. このような引き抜き効果が発揮されるためには, マトリックス相とウィスカーの弾性率にある程度の差が生じ, しかも両者間の結合力に適度な緩和が導入される必要がある. 本研究で示した $\text{MgO-SiC}_{\text{CW}}$ の系では, MgO が示す高温での塑性的な挙動と, MgO-SiC 間の反応によって生成する Mg_2SiO_4 あるいはその組成に近い非晶質相が, 両者の界面で高温時に潤滑効果を発揮し, ウィスカーの引き抜きを容易にしたものと考えられる.

r_{eff} を向上させるもう一つの効果として, クラックの折れ曲りや分岐による破壊経路の増大がある.⁴⁾ Fig. 8 には Fig. 7 と同じ試料のリガメント部左半分の低倍率破面写真を室温破面ならびに MgO 単味ホットプレス体の 1400°C での破面と比較して示す. MgO

Fig. 7. Fracture surface of hot-pressed MgO-SiC whisker (20wt%) composite.

Fig. 8. Lower magnification photographs of hot-pressed MgO-SiC whisker (20 wt%) composite and hot-pressed MgO.

単味の高温破面ならびに $\text{SiC}_{(\text{W})}$ を分散させた複合焼結体の破面は巨視的にも平坦な様相を呈しているのに対して、 $\text{SiC}_{(\text{W})}$ を分散させた複合焼結体の 1400℃の破面にはクラックの分岐を示唆する特徴的な凹凸が見られる。このことはぜい性なセラミックスの破壊に際して、ある温度域でウィスカーの混合がクラックの分岐を促し、 r_{eff} の向上にある程度寄与していることも教えるものである。

以上述べたような種々の機構によって、MgO に対する $\text{SiC}_{(\text{W})}$ の複合化は、1000℃以上の高温域における r_{eff} を増大させることが分った。材料のぜい性破壊に対する抵抗性（クラック先端の K_{Ic} 値）はヤング率（ E ）と r_{eff} の相乗平均で表される。本研究で取扱っているような高温域における E の直接測定は、現状では技術的に困難であるが、 E は本質的には、複合体を構成する各相の E についての加算則が成立する物性値であり、高い E を有する $\text{SiC}_{(\text{W})}$ の混合によって向上を期待できよう。このことを考慮すると、MgO 焼結体の高温域における高じん性化は、 $\text{SiC}_{(\text{W})}$ の複合化によって達成可能であることを示唆できたものと考えられる。

4 総 括

アルカリ熔融塩耐食性に優れ、しかも耐熱衝撃抵抗性に備えた MHD 発電用絶縁壁材料を開発する目的で、MgO に 15 および 20 wt% の SiC ウィスカーを分散させた複合焼結体を作製した。これらの焼結体の有効破壊エネルギー（ r_{eff} ）を広い温度範囲にわたって測定したところ、1000℃以上で MgO 単味の焼結体に比較して r_{eff} の明確な向上が認められ、1400℃では最高約 7 倍に達した。このような r_{eff} の向上の原因につ

いて、焼結体の破壊挙動、試料の X 線分析、ならびに破面観察からの考察を加えた。

セラミックスの高じん性化を達成するための一手段として、セラミックマトリックス中にセラミックウィスカーを分散して複合化させることが検討されているが、本質的にぜい性材料同士の組合せによって、室温から高温までの広い温度範囲にわたって、高じん性化を期待することは難しい。しかし、構成相の弾性率の温度変化、ウィスカーとマトリックス界面での反応相の挙動をうまく組合せれば、ある特定の温度域において高じん性化を達成できる可能性のあることを、本研究の結果は示唆していると考えられる。

本研究を進めるにあたり、文部省科学研究費補助金（エネルギー特別研究 60040049）の援助をいただいた。記して感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 例えば、I. W. Donald and P. W. McMillan, *J. Mater. Sci.*, **11**, 949 (1976); 上野和夫, セラミックス, **18**, 1040 (1983); 上野 力, F. C. レポート, **3**, 23 (1985).
- 2) 西田俊彦, 吉藤信行, 西川友三, 粉体および粉末冶金, **33**, 257 (1986).
- 3) J. Nakayama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 583 (1965); H. G. Tattersall and G. Tappin, *J. Mater. Sci.*, **1**, 296 (1966).
- 4) 西田俊彦, 西川友三, セラミックス, **20**, 26 (1985).
- 5) 西田俊彦, 河端利夫, 大西一市, 西川友三, 昭和57年窯業協会年會講演予稿集, p. 210 (1982).
- 6) 塩野剛司, 曾我直弘, 第22回窯業基礎討論会講演要旨集, p. 24 (1984).
- 7) 岸 輝雄, セラミックス, **20**, 870 (1985); 若井史博, 松野外男, セラミックス, **20**, 879 (1985).
- 8) R. W. Rice and S. W. Freiman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 350 (1981).
- 9) R. J. Stokes, T. L. Johnston and C. H. Li, *Phil. Mag.*, **4**, 920 (1959); **6**, 9 (1961).