WC/Co をドーブした $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系傾斜機能材料の機械的特性[†]

谷 畑 公 昭* 覃 繼 寧* 林 君 山* 宮 本 欽 生**
山 本 雅 章*** 鎗 居 俊 雄*** 田 中 良 平***

Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ FGMs Doped with WC/Co

by

Kimiaki TANIHATA*, Jining QIN*, Junshan LIN*, Yoshinari MIYAMOTO**

Masafumi YAMAMOTO***, Toshio YARI*** and Ryohei TANAKA***

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}$ FGMs with a symmetrically graded structure were fabricated by SHS/HIP. It is possible to induce the strong residual compressive stress in the outer ceramic layers of the ceramic/metal/ceramic symmetric FGMs due to the thermal expansion mismatch between the outer and inner layers. The doping of WC-Co into the outer Al_2O_3 layers further increased the residual stress comparing with the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system. The toughness and the strength of the outer layer increased to $13.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and 950MPa by doping 20vol% of WC-Co, respectively. Stress analysis was carried out for the macro and micro structures of FGMs by means of X-ray diffraction method and finite element method. The correlation between the surface stress and the mechanical properties was discussed.

Key words: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}$, Symmetrically graded structure, Residual compressive stress, WC-Co dopants, Stress analysis by FEM

1 緒 言

高硬度、耐熱性に優れたセラミックスは熱機械的な耐衝撃性に劣り、それを克服するために組織改良や粒子、ウィスカー、繊維を添加する方法がとられてきた。いずれもマトリックス自体の特性を改質するものではなく、添加粒子等によるき裂伝ばの偏向や架橋効果を期待したものであった。

このようなぜい性材料であるセラミックスの従来強化法に対し、傾斜機能材料はセラミックスから金属へと自然地に組成を変化させることにより、耐熱性とじん性を併わせ持ち、しかも両者の熱応力を緩和させる巧みな手法である。しかしながら、熱衝撃や熱疲労に対する抵抗性は表面セラミックス層の特性に支配されるため、単純な傾斜組成のみでは熱応力は緩和できても、セラミックスそのものの特性を向上させることにはあまり有効ではない。

一方、対称型傾斜機能材料は「セラミックス/サーメット/セラミックス」のように組成を対称的に傾斜させることにより、主として外層と内層の熱膨張率差を利用して材料自身に「圧縮/引張り/圧縮」の残留応力を安定的に誘起させ、表面セラミックス層を圧縮強化することができる。例えば表面層の組成を Al_2O_3 とし、内部に行くに従い TiC-Ni 層へと次第に変化した後、反対側ではまた Al_2O_3 層に戻るもので、 Al_2O_3 層の硬度、じん性、強度を同時に向上させることが可能となる【1】。このよう

な非均質複合化による材料強化の新しい概念に、よく知られた強じん化法である粒子添加法を組み合わせることにより、更にじん性を向上させ耐熱衝撃性に優れた材料の創製が期待できる。

2 実 験

本研究では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系対称型傾斜機能材料を基本にして、表面層 Al_2O_3 中に熱膨張率のより低い WC-Co 系を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}$ 系を選択した。以後、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系傾斜機能材料については《 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM》、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}$ 系傾斜機能材料については《 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM》と記す。

セラミックス/サーメット/セラミックスのような対称型傾斜組成を有する材料は表面層に残留圧縮応力を誘起し、その応力は基本構造であるセラミックス/サーメット/セラミックスの組成分布と各成分の熱膨張率、ヤング率、ポアソン比等の物理定数に依存する。表面セラミックス層に第 2 相として WC-Co 系を添加した場合、各部の残留応力は更に変化する。後に示す応力解析の結果より、Fig. 1 に示すような傾斜構造と組成を選択した。表面層への WC-Co 系の添加については組成を WC-15mass% (23.7vol%) Co, WC-25mass% (36.9vol%) Co の 2 種類、添加量を 10, 20, 30vol% の 3 種類とし、合計 6 種類の試料を作製した。試料の区別は表面組成で表

† 原稿受理 平成 8 年 9 月 6 日 Received Sep. 6, 1996

* 大阪大学産業科学研究所 〒567 茨木市美穂ヶ丘, Inst. of Sci. and Ind. Res., Osaka Univ., Mihogaoka, Ibaraki, 567

** 正 会 員 大阪大学接合科学研究所 〒567 茨木市美穂ヶ丘, Joining and Welding Res. Inst., Osaka Univ., Mihogaoka, Ibaraki, 567

*** 超高温材料研究所 〒755 宇部市大字沖宇部, Japan Ultra High Temperature Material Res. Inst., Okiube, Ube, 755

す。組成は vol% で示すが、WC-Co 系については慣用により mass% で示す。

2・1 傾斜機能材料の作製

原料は市販の Al₂O₃、TiC、Ni、WC-Co 粉末、それに助剤として Mo₂C 粉末を用いた。Table I に原料粉末の特性を示す。Al₂O₃、TiC、Ni の各粉末と WC-15mass%Co、WC-25mass%Co および助剤 Mo₂C を秤量し、湿式混合を経て乾燥後、Fig. 1 に示すような異なる 3 種類の組成粉末を 5 層対称的に積層し、金型成形の後、200MPa で CIP 成形した。助剤 Mo₂C は中心層 TiC-Ni 系における TiC の粒成長抑制と炭素の析出防止に有効である。CIP 後の成形体形状は概ね φ36 × 9mm であった。試料はガラス容器に BN 粉末を介して封入し、SHS/HIP を行なった【1】。

得られた傾斜機能材料は表面研磨の後、X線回折による試料表面中央部の残留応力評価 (sin²ψ-2θ 法)【2】、ビッカース硬度とじん性を測定し、SEM による微細組織観察を行なった。また積層方向に切断した試験片は曲げ試験に供した。

2・2 熱応力解析

対称型傾斜機能材料は傾斜組成によって材料内部に残留応力を誘起させることにより、材料の強化や新たな機能の発現をねらったもので、内部応力は物理的・機械的特性と強い相関関係を示す。本研究では傾斜機能材料の作製に先だって、Fig. 2 に示す単純な対称型〈Al₂O₃-WC-Co/TiC-Ni/Al₂O₃-WC-Co〉3 層構造モデルを仮定し、有限要素法による応力解析を行なった。この場合、表面

層の構成要素 Al₂O₃ と WC-Co が均一に分布し、熱膨張率等の物理定数が体積分率による平均値で表されるような表面をもつ系として表面層にかかるマクロな応力を解析した。Table II に解析に用いた物理定数を示す。解析ソフトは Nippon MARC 社製 MARC で、温度差は 1 000℃、弾性模型とした。

また、実際の傾斜機能材料の表面層では、Al₂O₃、WC、Co が均一に分布しているのではなく、Co が WC の周囲を包む形になって Al₂O₃ 中に島状に存在する微細組織を呈した。このような微細組織における局所的な応力分布を調べるために、Fig. 3 に示すような半径 100 μm の Al₂O₃ 円柱の中心に Co に包まれた半径 37.5 μm の WC 球が存在する系を仮定し、円柱側面に圧力 P_R が作用するとした。P_R は傾斜構造によって発生した残留応力が局所的な Al₂O₃-(WC-Co) を圧縮する応力に相当する。内部応力の局所解析では、弾塑性模型を用い、Co の降伏応力 (150MPa) を考慮した。

2・3 機械的特性

傾斜機能材料の機械的特性として、ビッカース硬さ、じん性 (IF 法)【3】、曲げ強さの測定を行なった。ビッカース硬度とじん性は圧子押し込み荷重 9.8~490N で試料表面の中央部で実施し、曲げ強さ (3 点曲げ、スパン 18mm) は円盤状試料を積層方向に切り出した試験片を用いた。

Fig. 1. Arrangement of graded compositions.

Fig. 2. Model structure with symmetric three layers for stress analysis.

Fig. 3. Stress analysis model consisting of a sphere in a rod subjected to radial compressive stress.

Table II. Physical properties used for stress analysis.

	E (GPa)	α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	ν
Al_2O_3	400	8.2×10^{-6}	0.23
WC	530	4.0×10^{-6}	0.22
Co	210	12×10^{-6}	0.31
TiC-Ni	350	8.8×10^{-6}	0.23

3 結果および考察

3・1 Al_2O_3 -WC-Co/TiC/Ni 系 FGM

焼結後の試料はおよそ $\phi 30 \times 6\text{mm}$ である。得られた焼結体は充分緻密化していたものの、表面層へ添加した WC-Co 系に起因して、Co の含有率の相対的に高い試料について反りが見られた。Co の添加量は表面層で概ね 7 vol% 以内が望ましい。

3・2 X 線応力回折による残留応力測定

傾斜機能材料の試料面中央部で X 線回折による残留応力を測定した。回折ピークは Al_2O_3 (416), WC (301) である。Fig. 4 に WC について、WC-Co 系添加量に対する残留応力の変化を表面層の熱膨張率（計算値）と併せて示す。WC について検出した残留応力値は WC-Co 添加量と一定の相関が見られるが、 Al_2O_3 については回折ピークが広がり誤差の大きい結果となった。

3・3 有限要素法による内部応力解析

応力解析の結果を Fig. 5 (a), (b) に示す。横軸の t は表面層の厚さ、 d は中心層の半分の厚さを表す。表面中央部の応力値を中心層と表面層の厚さの相対比によって表したもので、相対的に表面層の厚さが薄くなると圧縮応力が高くなり、また WC-Co 添加量が多くなると高くなる。WC-15mass%Co 添加では 300~600MPa、WC-25mass%Co 添加では 250~450MPa となり、同じ WC-Co

(a)

(b)

Fig. 5. Analyzed residual stress vs. thickness ratio $t/(t+d)$, (a) addition of WC-15mass%Co to the surface, (b) WC-25mass%Co to the surface.

Fig. 4. Residual compressive stress on WC vs. WC-Co content.

量でも WC-15mass%Co 添加の方が WC-25mass%Co より高いことが分かる。

Fig. 6 に「 Al_2O_3 (マトリックス) : Co (中間層) : WC (球)」系における応力分布を示す。Fig. 7 は傾斜構造による圧縮 (-300MPa) が作用する場合の応力分布である。周方向と半径方向成分が全領域で圧縮方向に約 300MPa 移行したのに比べ、軸方向成分は WC 球の中心と Al_2O_3 円柱の側面においてはほぼ元の値を保持しているが、Co 層 ($37.5\text{--}42.5\mu\text{m}$) を境にして圧縮 (WC) から引張り (Al_2O_3) へ大きな変化が見られた。 Al_2O_3 マトリックスの応力は Co 層との界面から離れるにつれ急速に外部から作用する応力に近づく。

対称傾斜構造によってマクロな圧縮応力が $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-WC}$ 層に印加した場合、他の成分は圧縮に転ずるものの、軸方向の成分が Al_2O_3 側界面付近でより強い引張りに転ずる計算結果が出ている。

3・4 機械的特性評価

傾斜機能材料の表面中央部において押し込み荷重 196N でビッカース硬さを測定した。Fig. 8 に WC-Co 添加量に対する変化を示す。WC/Co を添加しない場合は以前に測定した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM の表面に 220MPa の圧縮応力が残留する時のビッカース硬さ 20GPa を用いた【4】。ビッカース硬さは、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM の表面応力が圧縮応力に比例して増加するのに反して、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM では WC-Co の添加量に応じて減少し、WC-15mass%Co よりも WC-25mass%Co の減少が大きいことから、この複合系の硬

さは応力よりも Co の含有量により大きく影響されているものと思われる。

傾斜機能材料の表面中央部において IF 法（押し込み荷重 49～490 N）でじん性を評価した。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30vol\% (WC-15mass\%Co)}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系以外の試料は押し込み荷重 490 N の圧子押し込みでは圧痕が崩れ、測定できなかった。Fig. 8 に押し込み荷重 196 N におけるじん性値を WC-Co の添加量に対して示している。WC-Co を添加しない場合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM の表面に 220MPa の圧縮応力が残留する時のじん性値 $6.8\text{MPa m}^{1/2}$ を用いた【4】。じん性は WC-Co 添加の増加に従って増加し、およそ 20vol% で飽和したように見える。この理由として、WC-Co 添加によって表面圧縮応力は増加し、応力の効果として表面じん性は増加傾向を示すが、同時に添加した WC-Co は Al_2O_3 と弱い結合界面を生じ【5】、かつ引張応力を界面に生成するため、添加量が増加するとともに応力の寄与を打ち消すように作用するものと思われる。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ 系は濡れ性に乏しいため焼結が難しい。WC-Co を Al_2O_3 に添加した場合、Co は Al_2O_3 に排除されて濡れ性の良い WC に集まる傾向にあり、WC-Co 同士が合体し Al_2O_3 母材中に島状に点在する。この微視的な二重構造組織（dual microstructure）は巨視的な傾斜構造による残留圧縮応力によって緻密化し安定化される。Fig. 9 (a), (b) に押し込み荷重 196N によって $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30vol\% (WC-15mass\%Co)}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM の表面に発生したき裂先端付近の SEM 写真を示す。Fig. 9 (a) は下方より伝ばしたき裂が大きな WC-Co 系粒子に到達して進路が偏向し、左上方の WC-Co 系粒子と Al_2O_3 の境界に沿って進展した後、途中で止まったところを示す。Fig. 9 (b) は下方からのき裂伝ばが大きな WC-Co 系粒子に到達した近傍を拡大したもので、Co 金属相がき裂を架橋している様子が見える。

Fig. 6. Stress distribution for the model structure analyzed by FEM.

Fig. 7. Stress distribution for the model structure analyzed by FEM under the radial pressure.

Fig. 8. Fracture toughness and Vickers hardness vs. WC-Co content.

Fig. 9. SEM image at the surface of the outer layer, (a) arresting by island near the crack tip, (b) enlarged.

応力 σ_R が残留している試験片に圧子押し込みによってメジアン型のき裂を導入した時のじん性 K_c は次式で与えられる [6].

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

ここで, K_c^0 は材料固有のじん性, C はき裂長さである.

Table III に式 (1) から求めた応力値と測定値 (WC), および有限要素法によって求めた表面応力, そして式 (1) から得た固有のじん性に相当する計算値と測定値を併せて示す. Fig. 10 に以前に測定した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM の結果と併せて示す [4, 7]. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM の表面じん性が極めて高いことが分かる.

残留応力 σ_R の存在する試験片の引張面中央に圧子を押し込んだ時の曲げ強度 σ_f には次の関係式が成り立つ [8, 9].

$$\sigma_f = -\sigma_R + AP^{-1/3} \quad (2)$$

ここで, $A = (K_c^0)^{4/3} \chi^{-1/3}$, K_c^0 は材料固有のじん性, χ は比例定数, P は押し込み荷重である. 式 (2) は残留応力が存在する時, 材料強度は残留応力と導入した初期き裂に関する因子を重ね合わせた形で示され, 第 1 項の y 切片と第 2 項の比例項より $P^{-1/3}$ に対して単調な直線関係になる.

Table III. Fracture toughness and residual stress of various samples.

Sample No.	K_c ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)		σ_R (MPa)		
	measured (19.6N)	K_c^0	measured (WC)	analyzed by FEM	calculated (eq. (1))
A1	9.3	5.5	-413	-280	-267
A2	10.6	6.6	-328	-240	-283
A3	13.1	7.8	-465	-350	-383
A4	12.4	7.2	-403	-280	-381
A5	12.8	5.4	-696	-420	-546
A6	11.1	6.5	-480	-320	-331

A1 : Al_2O_3 -10vol%(WC-15mass%Co), A2 : Al_2O_3 -10vol%(WC-25mass%Co)

A3 : Al_2O_3 -20vol%(WC-15mass%Co), A4 : Al_2O_3 -20vol%(WC-25mass%Co)

A5 : Al_2O_3 -30vol%(WC-15mass%Co), A6 : Al_2O_3 -30vol%(WC-25mass%Co)

Fig. 10. Fracture toughness vs. crack length $C^{1/2}$ for WC doped FGM in comparison with other FGMs.

Fig. 11 に曲げ強さの結果を示す. $P^{-1/3} = 0.8$ の値は押し込み荷重 0 N における曲げ強さを用いた. Fig. 11 中の直線の傾きは式 (2) より材料固有のじん性 K_c^0 に関係する比例定数 A に対応し, その y 切片は残留応力 ($-\sigma_R$) に対応する. WC-Co を添加した系の傾きは一般に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM より大きい勾配を示し [7], 強度が表面き裂に影響されやすい傾向を示している. 試料 A3 の場合, 式 (2) より, Table III に示す $K_c^0 = 7.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を代入して $\chi = 0.5$ を得る. また, 直線の切片は約 300 MPa となり, Table III 中の有限要素法による解析で求めた巨視的な応力 (-350 MPa) や圧子押し込み法から求めた応力 (-383 MPa) より少し低いもののほぼ近い値を示す. 試料 A1, A3, A5 の WC-15mass%Co 系では, いずれも傾きはほぼ同じ値を示すものの, 切片の値は $300 \sim 450 \text{ MPa}$ と変化した. 残留応力の値そのものは解析方法に依存して若干異なるが, 結果はほぼ同様の傾向を示した.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}$ 系 FGM の強度特性は以前に測

Fig. 11. Flexural strength vs. indentation load $P^{-1/3}$.

定した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC/TiC/Ni}$ 系 FGM や $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/TiC/Ni}$ 系 FGM に見られたような押し込み荷重 9.8~19.6 N での顕著な不連続が現れなかった。これは傾斜機能材料の破壊起源が、 Al_2O_3 系や TiC, SiC 添加系では押し込み荷重 19.6 N 以上で試料表面から起こり、押し込み荷重 9.8 N 以下では外層と内層の界面付近から発生するようになるのに対し【7】、WC-Co 添加系では荷重全域において、表面から起こっていることを示唆する。この理由として、高荷重では破壊は明らかに圧子によるき裂が支配的となるが、低荷重でも表面層が微視的に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ 間の弱い結合面を有することから、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ 間の弱い界面が微小圧痕の程度、もしくは圧痕を越えて支配的になるものと考えられる。

4 結 言

本研究では材料系として $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/TiC/Ni}$ 系を基本にして表面層 Al_2O_3 中に WC-Co 系を添加した対称型 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co/TiC/Ni}$ 系 FGM の機械的特性を評価するとともに、微細組織の観察および有限要素法による応力解析を行なった。結果の要約を以下に示す。

(1) X線回折による WC における残留応力の測定値は WC-Co 添加量、熱膨張率と良い相関を示すことから、表面応力は基本傾斜構造と表面層における Al_2O_3 および添加した WC-Co との「平均的な熱膨張率」に依存することが分かった。

(2) Co で包まれた WC 粒子が Al_2O_3 中に存在するような $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-WC}$ の模型に外部圧縮応力が作用すると、周方向と半径方向成分が全領域で圧縮方向に外部圧力だけ移行したの 비해、軸方向成分は Co 層を境にして圧縮 (WC) から引張り (Al_2O_3) へ大きな変化が見られた。

(3) SEM による組織観察から、応力下で WC-Co 粒子が Al_2O_3 中に分散した系は WC-Co と Al_2O_3 間の弱い界面結合、Co 金属相によるき裂先端の鈍化と架橋、圧縮応力等による相乗的な効果によって強化されたものと考えられる。

(4) 表面じん性は表面層に WC-Co 系を添加するに従って大きく増加し、対称傾斜構造による圧縮応力と局所的な引張応力が釣り合うと思われる約 20vol% で飽和する。

本研究は、NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) 研究基盤施設活用型先導的基礎研究調査“傾斜組成手法を応用した高耐熱衝撃性セラミックスに関する研究”の一環として、(株)超高温材料研究所が NEDO の委託を受けて実施したものである。ここに記して感謝します。

(平成 8 年 7 月 3 日 日本材料学会第 81 回セラミック材料部門委員会 (公開) にて講演)

参 考 文 献

- 1) Z. Li, K. Tanihata and Y. Miyamoto, Proc. 3rd Int. Sympo. on Structural and Functional Gradient Materials, p.109 (1995).
- 2) 日本材料学会編, “X線応力測定法”, p.54 (1981) 養賢堂.
- 3) K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc., **65**, C116 (1982).
- 4) 宮本欽生, 栗 振思, 康 燕生, 谷畑公昭, 粉体および粉末冶金, **42**, 933 (1995).
- 5) J. E. McDonald and J. G. Eberhart, Trans. Metall. Soc. AIME, **233**, 512 (1965).
- 6) D. B. Marshall and B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., **60**, 86 (1977).
- 7) 谷畑公昭, 栗 振思, 宮本欽生, 材料, **45**, 599 (1996).
- 8) R. Sathymoorthy, A. V. Virkar and R. A. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 1136 (1992).
- 9) D. B. Marshall, B. R. Lawn and P. Chantikul, J. Mat. Sci., **14**, 2225 (1979).