

東北大学金属材料研究所 新原皓一

最近、セラミックス材料が先端技術の開発に関連して金属材料や高分子材料にかわる新しい第3の素材として多くの工業分野で注目されている。これはセラミックスが金属材料や高分子材料にはない優れた諸特性を持っているからである。しかしながら、セラミックスの場合はその特性を生ずるが非常に難しい。それはセラミックスが典型的な脆性材料であり非常に脆いためである。したがって、セラミックスを構造材料として広範囲に実用化する為には、その脆性を克服することが必要不可欠である。セラミックスの破壊は、材料の表面または内部に存在する $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の微小クラックが伝播することによって生じる。それ故、セラミックスの脆性破壊を克服する為には、その破壊の本質を正しく理解し、破壊源となる微小クラックを極度にコントロールするとともに、また可能な限りその破壊靱性を改善する材料設計が必要となる。

セラミックスの靱性の改善は、その重要を故に今まで多くの人々によって研究され、いくつかの重要な高靱化機構が見出されているが、その機構は大別して2つに分類することが出来る。その1つは、オース相（ここでは結晶粒界の不純物相、または同一材料でも寸法・形状の異なる結晶粒などもオース相と表現している）を導入することによってクラック先端近傍にプロセスゾーンを形成させ、伝播するクラックを外部応力から遮へいすることによる高靱化であり、(1)  $\text{ZrO}_2$ の正方晶から斜方晶への結晶変態を利用する Stress-induced Transformation Toughening、(2) 熱膨張率及びヤング率の相違または異方性を利用する Microcrack Toughening、(3) 繊維やワイサーを利用する Pull-out Tougheningなどの機構が知られている。他の1つはクラック先端とオース相との相互作用を利用する高靱化であり、(4) Crack Bowing、(5) Crack Deflection、(6) Crack Tip Twistingなどの機構が知られている。ここに紹介した例からも明らかのように、セラミックスの高靱化は一般に微細組織を不均質化することによって達成される。したがって、セラミックスの高靱化を高強度化に結びつけ強靱なセラミックスを得る為には、オース相の導入、すなわち組織の不均質化によって生じる破壊源となる微小クラックの拡大を防ぐことが重要である。

著者らは、ここ数年、上記の機構による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等のセラミックスの高靱化・高強度化を達成する為に次のような複合系のセラミックスを焼結法又は化学気相析出(CVD)法で合成し、その高靱化機構に関する基礎研究を進めてきた。

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -板状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系複合材料

平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の微粒 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に径 $16 \mu\text{m}$ と $41 \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板(アスペクト比 $5 \sim 10$ )を分散させた複合材を合成し、組織の不均質化による靱性及び強度の向上に関する基礎的知見を得ることを目的としている。 $16 \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板を5 vol%分散させることにより、靱性と強度が約30%向上した。

(b)  $\text{SiC}$ -板状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系複合材料、 $\text{SiC}$ -繊維状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系複合材料

(c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -粒状 $\text{SiC}$ 系複合材料

平均粒径 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ に粒径 $2 \mu\text{m}$ と $8 \mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ を分散させた複合材料。 $\text{SiC}$ を約5 vol%分散させることにより、靱性と強度が20~50%向上することが判った。また、 $2 \mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ を5 vol%分散させると $\text{Al}_2\text{O}_3$ の高温における遅れ破壊(キャビテイの生成・連結及び粒界の迂りによって生じると思われる)の抑制が可能であり、高温硬度及び高温強度を著しく向上させることが判明した。

(d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -部分安定化 $\text{ZrO}_2$ -粒状 $\text{SiC}$ 複合材料

ZrO<sub>2</sub>分散粒子による相変態高靱化、SiC分散粒子によるマイクロクラック高靱化及び高温における遅れ破壊抑制が同時にお互いに独立して働くかをチェックすることを目的としている。

(e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-部分安定化ZrO<sub>2</sub>-SiC whisker系複合材料

この系では、ZrO<sub>2</sub>による相変態高靱化とSiC whiskerによる荷重転移効果、Whiskerの引きめきとクラックの偏向による高靱化・高強度化が期待できる。本研究の目的は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の靱性、強度、耐熱衝撃性、高温での強度低下を大中に改善し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やSiCなどの非酸化物セラミックスに匹敵する高温材料にすることである。表1に本系で達成された強度と靱性値の一部を紹介する。

Table 1 Fracture strength and fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15 vol% SiC whisker, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15 vol% ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15 vol% ZrO<sub>2</sub>/15 vol% SiC whisker composites

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC whisker	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiC whisker
Fracture strength (MN/m <sup>2</sup> )	633	796	1181
Fracture toughness (MN/m <sup>3/2</sup> )	4.87	6.12	9.26

(f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sialon、Sialon-SiC系複合材料

これらの系の研究は現在進行中である。以上紹介した複合系は、いずれも結晶粒やWhiskerなどを分散させた、すなわちミクロンレベルの構造を制御した複合材料である。著者らはこの他に、多結晶体の構成単位である結晶粒自身を複合化した、すなわち、オングストロームレベルの結晶粒内の超微細組織を制御した複合材料の合成を試みている。以下にその概略を簡単に紹介する。

(g) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-粒状TiN系複合材料

α型結晶構造を持つSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒内に、粒径が約50 ÅのTiNを分散させた複合材料である。この系の複合材料はSiCl<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、TiCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>を出発原料とした化学気相析出(CVD)法で合成に成功した。

(h) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Whisker状TiN系複合材料

β型結晶構造を持つSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶粒内に平均径が約50 ÅのWhisker状TiNを一方に成長させた複合材料である。この複合材料は前記のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-粒状TiN複合材料と同じCVD系で合成に成功した。

(i) 残留応力によるSiCの高靱化

今までCVD法で合成した材料の最大の問題点であった、CVDプロセス中に材料内に蓄積される内部残留応力を制御し、それを逆に材料の高靱化に利用しようとする研究である。SiCl<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>を出発原料としたCVD法で合成したSiC中の残留応力をC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の流量及び炉内の全ガス圧力などのCVD条件を変えることにより制御し、その残留応力と外部応力によってクラック先端のプロセスゾーン内にマイクロクラックを生成させ、SiCの靱性を約1.5倍改善することが可能であることを見出している。

(j) 構造欠陥によるSiCの高靱化

β-SiC中に積層欠陥を約50 Åの間隔で導入し、この積層欠陥とクラック先端の相互作用により、SiCの靱性を改善することを試みている。β-SiCはCVD法で合成し、積層欠陥密度は特定のCVD条件を変化させることにより、制御した。室温~1200℃での微小圧子圧入法で導入したクラックの伝播状況を高分解能電顕で観察した結果、クラック先端は確かにSiC結晶粒内に導入した積層欠陥と相互作用を持ちクラックの進行方向が変わること、また条件によってはクラック先端が積層欠陥により、ピン止めされることなどが明らかになった。現在、この積層欠陥による高靱化と前記の内部残留応力を利用したマイクロクラッキングによる高靱化を組み合わせることにより、SiCの靱性が約2倍以上改善できることが明らかになっている。

以上紹介したセラミックスの高靱化・高強化(強靱化)に関する研究の中で、講演では(a)、(c)、(e)、(j)に関する研究成果について詳しく紹介する予定である。