

アルミナ長繊維／アルミナマトリックス複合材料の作製と機械的評価

窯業部 神野好孝, 中重 朗, 田畑一郎 機械金属部 浜石和人, 森田春美, 平田好洋*

Preparation and Mechanical Properties of Long Alumina Fiber / Alumina Matrix Composites

Yoshitaka KAMINO, Akira NAKASHIGE, Ichiro TABATA, Kazuto HAMAISHI, Harumi MORITA and Yoshihiro HIRATA*

アルミナ繊維シートの中に水系のアルミナサスペンションを浸透させることによりアルミナ繊維 (22 vol%) / アルミナマトリックス複合材料を作製し, 空气中及び真空中 (0.01 Pa) で1000~1400℃で焼結した。複合材料は1200℃以上で緻密化した。1100℃以下で焼結した低密度の複合材料は非線形破壊の応力-歪み曲線を示し, アルミナマトリックス単体より高強度を示した。焼結温度が上昇するとマトリックス単体及び複合材料ともに強度は上昇するが, 破壊様式は脆性破壊を示した。1300~1400℃で焼結した複合材料の強度はマトリックスの強度より低かった。アルミナ繊維をBN粒子で被覆すると, 1300℃の焼結温度まで複合材料の非線形破壊挙動が引き上げられた。実験結果から非線形破壊挙動を示す高強度の複合材料の作製には以下の要件が必要であることがわかった。(1) マトリックスに比較して繊維の強度が大きいこと, (2) 繊維に応力を転移し, 複合材料の破壊抵抗を増加するために, マトリックスを緻密にすること, (3) 界面の部分的な焼結を防止すること, (4) 界面で破壊の起源とならないように高い密着性を有しながら, かつ繊維の引き抜き効果を発現するために長繊維を化学的に不活性な物質で均質に被覆することである。

1. 緒 言

近年, 高温での高い靱性と延性に基づく高い信頼性を達成する目的で, 連続長繊維で強化されたセラミックスマトリックス複合材料が集中的に研究されている。セラミックス長繊維の中で, Si-C-O繊維やSi-Ti-C-O繊維はリチウムアルミネートガラス¹⁾²⁾, ムライト³⁾, 炭化珪素^{4)~6)}, あるいは窒化珪素マトリックス^{9)~11)}の系でよく研究されている。これらの非酸化物繊維のセラミックスマトリックス複合材料は, 酸化雰囲気に対して耐久性が乏しいので空气中より不活性ガス雰囲気または低酸素分圧雰囲気で使用されている。このため空气中の使用に対して適用できる複合材料は, 酸化物のセラミックス繊維で強化した酸化物セラミックス複合材料で達成できると考えられる。しかし, 非酸化物長繊維を用いた複合材料の研究に比較して, 酸化物繊維/酸化物マトリックス系は, 界面強度の制御が焼結過程で影響を受けるため困難とされ, ほとんど研究なされていない。

この研究ではアルミナ繊維/アルミナマトリックス複合材料の焼結過程を解析することにより酸化物系セラミックス複合材料における非線形破壊挙動の発現を目的とした。アルミナ長繊維 (22 vol%) / アルミナマトリックス複合材料はアルミナ繊維のシートの開気孔部にアルミナサスペンションを注ぎ入れることにより作製し,

空气中または真空中 (0.01 Pa) で1000℃~1400℃で焼成して得た。

2. 実 験

住友アルミ精錬製の高純度アルミナ粉体 (平均粒径0.5 μm, 化学組成99.95 mass% Al₂O₃, 0.05 mass% MgO) を蒸留水とともに3時間ボールミル混合し, 48.7 vol%のサスペンションを作製した。このサスペンションは, 分散剤としてポリアクリル酸アンモニウム (共和産業製, 固形分40 mass%) を0.6 mass%, 結合剤としてアクリル系エマルジョン (三井東圧化学製, 固形分42 mass%) を1.6 mass%加えて作製したが, そのサスペンションのpHは9.1であった。

直径10 μmのα-アルミナ繊維を1000本束ねたフィラメントヤーン (三井鉱山製) を長さ85 mmにそろえ, ポリプロピレン製の枠に糊付けして一軸配向シートを作製した。アルミナ繊維シートをアルミナサスペンションに浸した後, 真空ポンプで吸引脱泡し (1 kPa), 繊維間にサスペンションを含浸させた。

アルミナサスペンションを含浸したアルミナ繊維シートを9枚積層し, 重しとして強度試験機校正用重錘100 Nを2個重ねて加え (17 kPa), 室温で固化

*鹿児島大学工学部応用化学工学科

させた。

アルミナ繊維のBN被覆の場合、このアルミナ繊維シートを2vol%の六方晶窒化ホウ素（電気化学工業製、粒径 $7\mu\text{m}$ 、 $\text{BN}>99.5\text{mass}\%$ ）の水系サスペンションに浸し、繊維表面にBN粉末を付着させた。BNサスペンションは、結合剤としてポリビニルアルコール（和光純薬工業製、重合度約500）を1mass%、アクリル系エマルジョン（三井東圧化学製、固形分42mass%）を0.23mass%加えて作製し、アルミナ繊維はこの中に浸せきした後、空气中で乾燥させた。

その後、 110°C で乾燥し、成形体を作製した。成形体は空气中（アドバンテック東洋製電気炉、KSH-2）及び真空中（0.01Pa減圧下、日本ヘイズ製真空焼結炉、カーボンヒーター）、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ の各温度に1時間保持した。

焼結体の密度は、ケロシンを媒体として用い、アルキメデス法により測定した。焼結体は $3\times 4\times 35\text{mm}$ の直方体に研削し、荷重面を#600のSiC研磨紙で研磨した。この試料の強度はスパン30mm、クロスヘッド速度 $0.05\text{mm}/\text{min}$ の3点曲げ法で測定した（島津製作所製、AG10TA）。5本の試験片の測定値から強度の平均値を算出した。試料の切断面及び破断面は走査電子顕微鏡（日本電子製、JSM-840）を用いて観察した。

3. 結果と考察

図1は空气中と真空中で焼結したアルミナ単体とアルミナ繊維（22vol%）/アルミナマトリックス複合材料の密度を示す。アルミナと複合材料の緻密化は

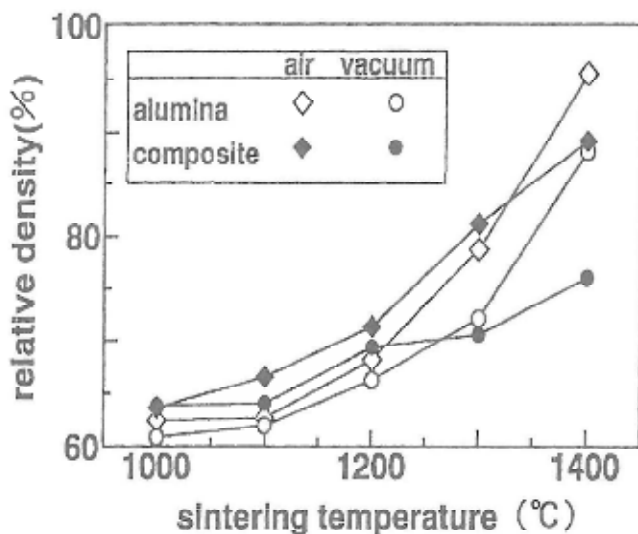


図1 空气中と真空中で焼結したアルミナ単体とアルミナ繊維（22vol%）/アルミナマトリックス複合材料の密度

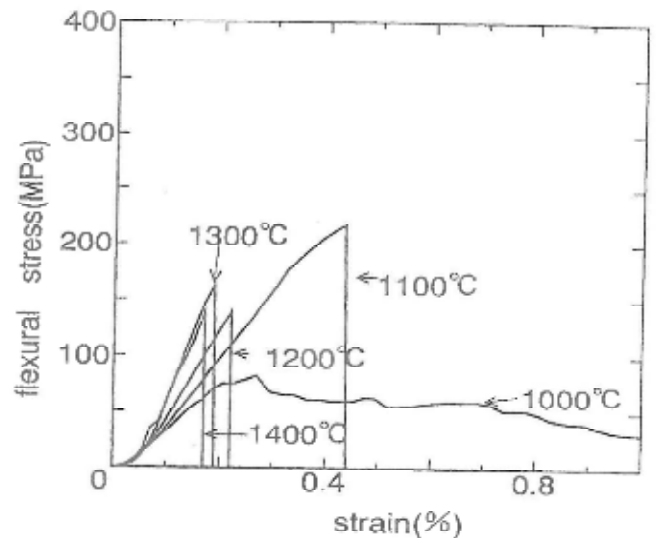


図2 空气中 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ で焼結したアルミナ繊維（22vol%）/アルミナマトリックス複合材料の応力-歪曲線



図3 空气中、 1100°C で焼結したアルミナ繊維（22vol%）/アルミナマトリックス複合材料の破断面

1200°C 以上の温度で生じている。両方の試料とも真空中より空气中の雰囲気焼結性が良い。

図2に空气中 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ で焼結したアルミナ繊維（22vol%）/アルミナマトリックス複合材料の応力-歪曲線を示す。アルミナ繊維/アルミナマトリックス複合材料の破壊挙動と強度は焼結温度につれて変化した。 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼結した低密度の複合材料は多孔質なマトリクス中でのアルミナ繊維の引き抜きに基づく非線形破壊挙動を示す（図3）。焼結温度が 1200°C 以上に上昇すると線形破壊挙動になった。

空气中で焼結した複合材料とアルミナ単体の強度を焼結温度の関数として比較したものを図4（a）に示す。 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 焼結ではアルミナ単体より複合材

料の方が高い強度を示した。以上の結果より次のことがわかった。

- (1) 低密度の複合材料が非線形破壊を示す原因は、アルミナ繊維とマトリックスの界面強度が脆弱なためアルミナ繊維の引き抜き効果が発現したためである。
- (2) 1000~1100℃焼結の複合材料が相対的に高い強度を示す原因は、マトリックスよりアルミナ繊維の強度が高いためである。
- (3) 1200~1400℃で焼結した複合材料が線形破壊を示す原因は、アルミナ繊維とマトリックス間が焼結し、繊維の引き抜きが起こらなくなったためである。
- (4) 1200~1400℃で焼結した複合材料の強度は相当するマトリックスの強度より低い。これは繊維とマトリックスの界面に形成された欠陥の大きさに強度が支配されるためである。

このことから、非線形破壊挙動を示す複合材料の高強度は、

- (1) マトリックスに比較して繊維が高強度である
- (2) 緻密なマトリックスを成形することにより応力を

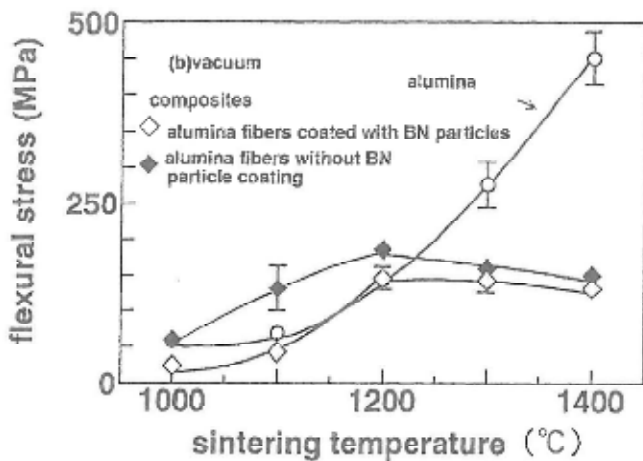
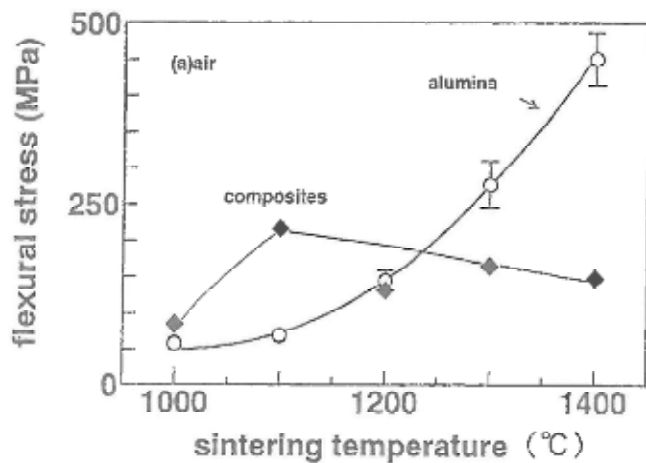


図4 空気中または真空中で焼結したアルミナ及びアルミナ繊維(22vol%) / アルミナマトリックス複合材料の室温曲げ強度

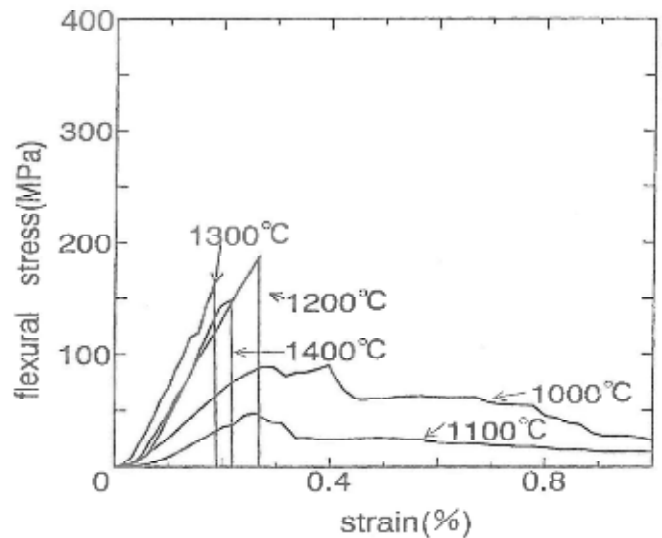


図5 真空中で焼結したアルミナ繊維(22vol%) / アルミナマトリックス複合材料の応力-歪曲線

繊維に負担させる

- (3) 界面強度が弱いと繊維の橋掛けや引き抜きが起こりやすい
- (4) 界面に欠陥が無い

ことで達成されると考えられる。

真空中で焼結した複合材料の破壊挙動は空気中で焼結した複合材料と同様であった。真空中で焼結したアルミナ単体と複合材料の強度を図4(b)に示す。また、その応力-歪曲線を図5に示す。1000~1100℃で焼結した複合材料はアルミナ繊維とマトリックスの界面剥離に基づく非線形破壊挙動を示した。図6にアルミナ繊維の原繊維と1200℃の焼結体の中のアルミナ繊維を示す。1200℃の焼結体の中のアルミナ繊維表面には微小な気孔が観察された。またアルミナ繊維の結晶粒が原繊維に比較して成長していることがわかる。このことから1200℃以上の複合材料の強度低下は、気孔が破壊源となり、かつ粒成長による繊維自体の強度低下も一因と考えられる。

一方、BN粒子で被覆したアルミナ繊維を使用して真空焼結した複合材料の応力-歪曲線を図7に示す。アルミナ繊維をBN粒子で被覆すると1300℃の焼結温度まで破壊挙動の非線形性が向上した。このことはアルミナ繊維とアルミナマトリックスの焼結反応をBN粒子の被覆により防止し、かつBN粒子の滑り効果を発現したものである。図8に真空中、1300℃で焼結したBN粒子被覆アルミナ繊維(21vol%) / アルミナマトリックス複合材料の破面を示す。1300℃で焼結したアルミナマトリックスではBN粒子を伴うアルミナ繊維の短い引き抜きが観察された。BN粒子被覆繊維を

用いた複合材料の強度は被覆のない繊維の場合よりわずかに低かった。

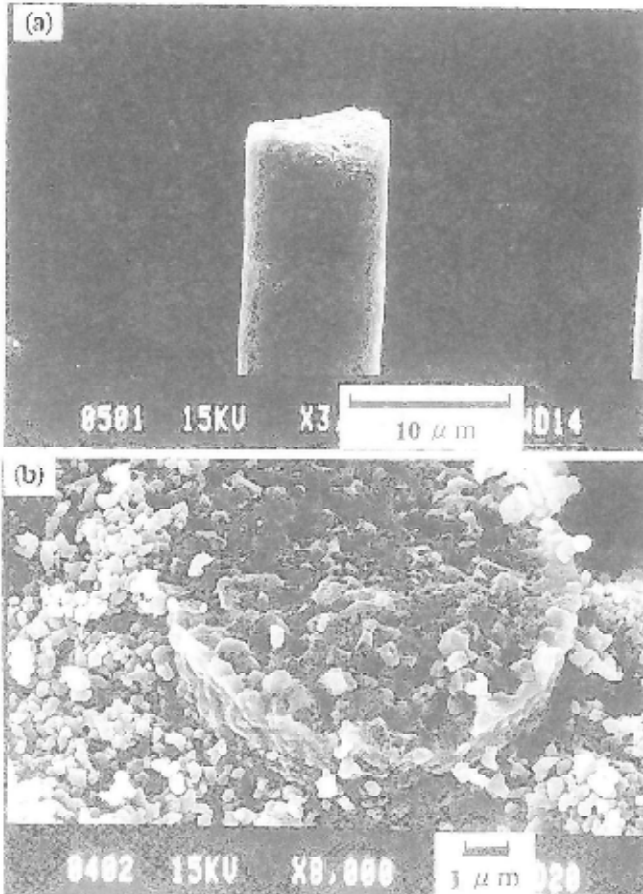


図6 アルミナ繊維の原繊維 (a) と 真空中1200°Cで焼結した繊維の破面 (b)

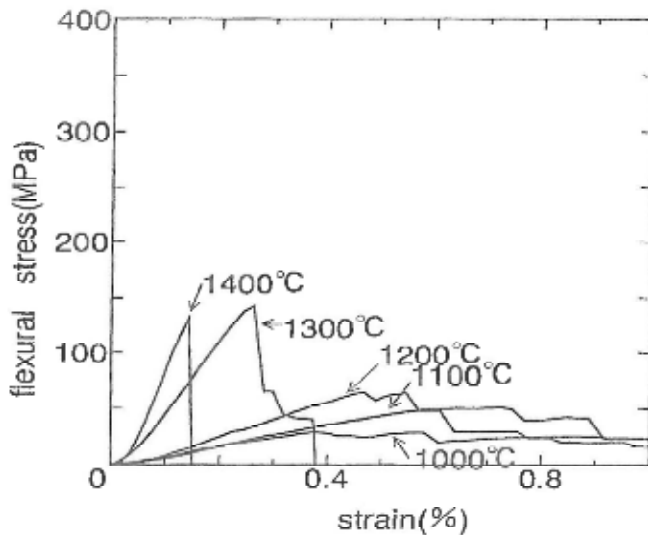


図7 BN粒子で被覆したアルミナ繊維を使用して真空焼結した複合材料の応力-歪曲線

以上の結果をまとめると次のようになる。

(1) BN粒子はアルミナ繊維とマトリックス間の焼結を妨げ、応力に対するアルミナ繊維の橋掛けと引き抜きを高める。

(2) 主亀裂は弱いマトリックスを通過して伝播する。

(3) 焼結温度の上昇はアルミナマトリックスとBN粒子被覆アルミナ繊維の間の焼結を促進し、強固な界面を形成するので、複合材料は脆性破壊となる。

(4) 界面が部分的に焼結することは曲げ強度を支配する欠陥を生成する。

BN粒子被覆アルミナ繊維を用いた複合材料の破壊挙動の解釈より、以下のような結論が導き出される。

(1) 高温で界面の部分的な焼結を防止するために、化学的に不活性な物質を用いて長繊維の全表面を均質に被覆する。

(2) 複合材料の破壊抵抗を増加し、さらに応力を繊維に伝達するためには緻密なマトリックスが必要である。

(3) 界面に破壊起源をつくらないために界面は力学的に密着していなくてはならない。



図8 真空中、1300°Cで焼結したBN粒子被覆アルミナ繊維(21 vol%) / アルミナマトリックス複合材料の破面

4. 結 言

酸化物系セラミックス複合材料における非線形破壊挙動の発現を目的として、アルミナ繊維/アルミナマトリックス複合材料を作製した。成形はアルミナ繊維シートの中に水系のアルミナサスペンションを浸透させる方法を用いた。焼結は空气中及び真空中(0.01 Pa)で1000~1400°Cで焼結した。その結果、複合材料は1200°C以上で緻密化した。1100°C以下で焼結した低密度の複合材料は非線形破壊の応力-歪み曲線を示し、アルミナマトリックス単体より高強度を示した。焼結温度が上昇するとマトリックス単体及び複合材料ともに強度は上昇するが、破壊様式は脆性破壊を示した。1300~1400°Cで焼結した複合材料の強度はマトリックスの強度より低かった。アルミナ繊維をBN粒子で被覆すると、1300°Cの焼結温度まで複合材料の非線形破壊挙動が引き上げられた。

以上の結果から非線形破壊挙動を示す高強度の複合材料の作製には以下の要件が必要であることがわかった。

- (1) マトリックスに比較して繊維の強度が大きいこと、
- (2) 繊維に応力を転移し、複合材料の破壊抵抗を増加するために、マトリックスを緻密にすること、
- (3) 界面の部分的な焼結を防止すること、
- (4) 界面で破壊の起源とならないように高い密着性を有しながら、かつ繊維の引き抜き効果を発現するために、長繊維を化学的に不活性な物質で均質に被覆することである。

謝 辞

本研究は中小企業庁技術開発研究費補助事業（広域共同研究）の援助を受けて行われました。研究を進めるに当たり、有益な助言を賜りました工業技術院九州工業技術研究所無機複合材料部長渡辺忠彦博士及び主任研究官谷英治博士に謝意を表します。

参 考 文 献

1) J. J. Brennan and K. M. Prew: *J. Mater. Sci.*, **17**, 2371 (1982)

2) K. M. Prew and J. J. Brennan: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 305 (1986)

3) Y. Hirata and K. Takeshita: *Mater. Letters*, **17**, 374 (1993)

4) E. Fitzer and R. Gadow: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 326 (1986)

5) A. J. Caputo, D. P. Stinton, R. A. Lowden and T. W. Besmann: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 368 (1987)

6) M. A. Kmetz, J. M. Laliberte, W. S. Willis and S. L. Suib: *Ceram. Eng. Soc. Proc.*, **12**, 2161 (1991)

7) M. Gomina, P. Fourvel and M. H. Rouillon: *J. Mater. Sci.*, **26**, 1891 (1991)

8) D. Shin and H. Tanaka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 97 (1994)

9) J. W. Laughner and R. T. Bhatt: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2017 (1989)

10) H. Bhatt, K. Y. Donaldson, D. P. H. Hasselman and R. T. Bhatt: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 334 (1992)

11) A. Kamiya, K. Nakano, S. Moribe, T. Imura and H. Ichikawa: *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 957 (1994)