

論文内容の要旨

氏名 丸岡 大佑

Al_2O_3 は高強度、耐摩耗性に優れた構造用セラミックス材料として知られているが脆性材料であることが挙げられる。製造プロセスや機械加工、実用化で導入される表面き裂によって著しく機械的強度が減少し、セラミックス材料の強度信頼性を損なっている。したがって、表面き裂による強度低下を抑えることが重要である。

表面き裂への対処として、き裂治癒効果の付与が検討されている。セラミックス材料におけるき裂治癒効果は実用レベルの研究はほとんどなかったが、安藤らのグループが SiC を分散材としたセラミックス複合材料において大きな成果を挙げている。セラミックス複合材料におけるき裂治癒効果は、き裂表面に存在する非酸化物分散材の酸化によってき裂が埋まり、機械的強度を回復することで発現している。

本研究においては、ナノサイズの Ni を分散材とした Al_2O_3 ハイブリッド ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) のき裂治癒効果の可能性に着目した。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は熱処理によって分散材の Ni がイオンとなって試料表面へ外方拡散し、表面 NiAl_2O_4 層を形成することが報告されている。そのため、表面 NiAl_2O_4 層の形成によってき裂の消滅、機械的強度の回復が見込まれる。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では表面 Ni の酸化に加えて、Ni イオンの外方拡散による表面 NiAl_2O_4 層の形成の寄与が期待できる。これによって分散材の割合を低く抑えられ、マトリックスの特性を損なうことなくき裂治癒効果を材料設計に組み込むことが可能となる。さらに試料表面に分散材が露出していなくてもき裂治癒効果の発現が予想されるため、同一の場所に複数回き裂が導入されても治癒されると期待できる。ただ表面 Ni の酸化の方がより短い時間で表面 NiAl_2O_4 層を形成できるため、表面 Ni の酸化と Ni イオンの外方拡散による影響のそれぞれを把握し、求められる条件でどちらを重視するか使い分けられるようになることが材料設計上望ましい。

本研究では、Ni をはじめとしたナノ金属粒子分散 Al_2O_3 材料について、様々な条件でき裂治癒効果の発現について検討するとともに、き裂治癒効果を含む材料設計を使用条件、要求強度に合わせて行えるようにすることを目的とした。

具体的には、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のき裂治癒効果の発現を、熱処理条件を変えて把握すると共に、表面 Ni の酸化と Ni イオンの外方拡散によるそれぞれのき裂治癒効果を検討した。き裂治癒効果の長期的な運用をするために、Ni イオンの外方拡散による表面 NiAl_2O_4 層の成長モデルを提案した。応用段階として、高温酸化環境で長時間使用していると試料の内部酸化が起こる。試料の内部酸化はき裂が導入されたときに露出する分散材が無くなってしまうため、抑制することが重要となる。そこで、内部酸化抑制に効果のある機能元素を添加した $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用い、内部酸化抑制とき裂治癒効果の付与の両立を目指した。また、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ で得られたき裂治癒機構の他材料系への適用を検討するため、Co を分散材に用いた $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ でき裂治癒効果の発現を検討した。

5vol% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ において、 NiAl_2O_4 の形成によるき裂の充填によってき裂治癒効果の発現が認められた。初期の NiAl_2O_4 形成過程から、Ni イオンは Al_2O_3 の粒界を通過して拡散していること

を確認した。き裂を導入した Ni/Al₂O₃ を 1000°C, 1h で熱処理した結果、曲げ強度が平滑材と同等以上まで回復していた。き裂断面の組織観察から、導入されたき裂の内部はほとんど NiAl₂O₄ によって埋められていた。通常、脆性材料は最大サイズの欠陥によって破壊するため、導入されたき裂が内因的に存在していた欠陥のサイズを下回り、機械的強度が平滑材と同等以上まで回復したと考えられる。このき裂消滅と機械的強度の回復の関係から、従来考えられていたよりも広い熱処理条件範囲で、き裂治癒が発現可能であると明らかになった。

表面 Ni の酸化と、試料内部からの Ni イオンの粒界拡散による表面 NiAl₂O₄ 層形成の寄与について、Ni 分散量を変えて検討した。その結果、1-5vol%Ni/Al₂O₃ では Ni イオンの粒界拡散による影響が支配的であったが、5vol%Ni/Al₂O₃ を超える試料では表面 Ni の酸化によって十分にき裂の消滅が認められた。き裂が一定量埋まった Ni/Al₂O₃ では曲げ強度は平滑材と同等程度まで回復していた。

Ni イオンの粒界拡散による NiAl₂O₄ の成長については、表面 NiAl₂O₄ 層の成長を取り扱う速度論モデルを構築した。表面 NiAl₂O₄ 層の厚さを実際に測定してモデルとの妥当性を評価したところ、成長速度および Ni 分散量と Al₂O₃ 粒径との関係性は概ね一致した。速度論モデルより導出した表面 NiAl₂O₄ 層の成長速度式は、拡散係数やマトリックスの粒径などの関係性が一般的に記述されているため、他の分散材やマトリックスの変更があっても成長速度式の適用が期待できる。

Al₂O₃ への Y や Si の粒界ドーピングを用いてき裂治癒効果を維持しつつ、高温耐酸化性を高める材料設計を示した。機能元素の粒界添加による成果は、き裂治癒効果と高温耐酸化性を独立に制御できる可能性を示唆するものである。Al₂O₃ のき裂治癒効果を材料設計に組み込む場合、粒界ドーピングが極めて有効な手段であることを示している。

Ni/Al₂O₃ で得られた知見をもとに Co/Al₂O₃ のき裂治癒効果を検討し、Ni/Al₂O₃ と同様にき裂治癒効果の発現に成功した。Co/Al₂O₃ においては、CoAl₂O₄ の形成によってき裂が消滅、機械的強度が回復していた。

以上のことから NiAl₂O₄ の形成による Ni/Al₂O₃ のき裂治癒効果の発現が認められ、き裂治癒効果の発現過程についてモデルを提案した。そして熱処理条件や材料系の変化、高温環境に対応できる材料設計へ道筋をつけた。