

Toughening of Ceramics Using a Nano-Composite Structure

Hideo AWAJI, Seong-Min CHOI, and Takuya MATUNAGA

1 緒 言

セラミックスの原子結合は、共有結合、イオン結合、またはこれらの混合様式となるために、転位の生成は室温では通常はかなり難しい。その結果、き裂前方損傷域 (frontal process zone, FPZ) 寸法は極端に小さく、き裂伝播挙動は脆性的となり、従って、破壊靱性は鋼よりもひと桁以上も小さくなる。反面、共有結合やイオン結合は本質的に強い原子結合であることから、耐熱性・耐食性などの原子結合に強く依存する特性に優れることとなる。このようなセラミックスを構造材料として用いるためには、破壊靱性を高めることが不可欠である。

ここでは、ナノ複合構造という新しい材料設計概念¹⁾に基づいて、セラミックスを高靱化することを試みる。また、その高靱化機構は転位の活動によるものであることを明らかにする。また、この機構に基づいて、アルミナセラミックスに数%のニッケル粒子を分散したナノ複合材料を作製し、焼結後適度の熱処理によって、アルミナの破壊靱性の2倍となる高靱性アルミナを作製できたことを示す。

2 セラミックスの高靱化

2.1 セラミックスの破壊靱性 セラミックスの FPZ 寸法は極めて小さいことから、Griffith-Irwin のエネルギー平衡式は広範囲のき裂長さに対して有効となり、破壊靱性は次のように表される。

$$K_{IC} = \sqrt{2\gamma_1 E'} \quad (1)$$

ここに、 γ_1 : 単位き裂面積あたりの破壊エネルギー、 $E' = E$ (平面応力状態)、 $E' = E/(1-\nu^2)$ (平面ひずみ状態)、 E : ヤング率、 ν : ポアソン比である。式(1)から、破壊靱性を高めるためには E' または γ_1 を大きくすればよいこととなる。しかし、ヤング率は原子結合様式に強く依存する組織鈍感な値であり、また、セラミックスのヤング率は鋼よりも十分に大きい値を有していることから、材料設計によってセラミックスのヤング率を高めることは困難である。そこでここでは、 γ_1 を高めるような材料設計を考える。

ここで、セラミックスの FPZ はどのように形成されるかについて考える。Hoagland ら²⁾、および Evans ら³⁾は、脆性セラミックスの FPZ はマイクロき裂によって形成されると考え、microcrack mechanism を提案している。しかし、なぜマイクロき裂ができるのかという機構については明らかにしていない。筆者らの研究によると、通常の緻密質セラミックスの臨界 FPZ 寸法 r_0 は 10 ミクロン以下であることが得られており⁴⁾、そのような損傷域

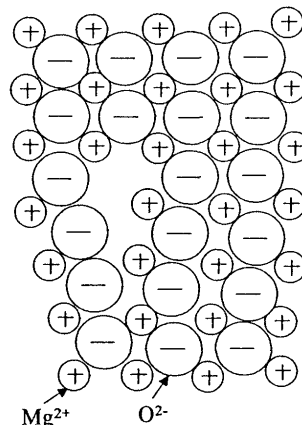


Fig. 1 Model of edge-dislocation in MgO.

内に多数のマイクロき裂ができるとすれば、そのき裂寸法はナノ寸法でなければならないことになる。それでは、ナノき裂を生成する機構は何か、および、ナノき裂を生成するための材料設計はどうあるべきかを以下において考える。

2.2 セラミックスの転位 セラミックスの転位モデルを描くことは一般に困難であるので、ここでは結晶構造の単純なマグネシア (MgO) について、刃状転位を描いた図を Fig. 1 に示す⁵⁾。これより、構造用セラミックスの中で最も塑性変形しやすい材料である MgO においても、転位構造は金属に比べるとかなり大きくなり、転位生成の困難さが理解される。

つぎに、 α -アルミナの臨界分解せん断応力 (Critical Resolved Shear Stress, CRSS) について考える。 α -アルミナ単結晶の CRSS は Lagerlöf ら⁶⁾により測定されており、その温度依存性は、底面すべりに対して

$$\ln \tau_{cb} = \ln \tau_0 - 0.0052T \quad (2)$$

柱面すべりに対して

$$\ln \tau_{cp} = \ln \tau_0 - 0.0026T \quad (3)$$

と表されている。ここに、 τ_{cb} と τ_{cp} はそれぞれ底面すべりと柱面すべりの CRSS、 τ_0 は定数であり、底面すべりに対して 109 GPa、柱面すべりに対して 9 GPa、 T は絶対温度である。例えば、室温付近でよりすべりやすいプリズム面の CRSS を室温 (20°C) について式(3)より計算すると、 $\tau_{cp} = 4.2$ GPa となり、室温において転位は不動転位となることがわかる。

2.3 残留応力による転位の生成 ここで、アルミナ粒内

にニッケルナノ粒子を分散した粒内ナノ複合構造（マトリックス粒内に第2相粒子のある構造）について、焼結後の残留応力を計算した結果を示す⁷⁾。簡単のために、球状のアルミナの中央に球状のニッケル粒子があるとして、1,500℃で焼結したときの、焼結後の冷却過程における温度と残留応力の関係を解析した。その結果を Fig. 2 中に太い実線で示す。ここで、図中の τ_{cb} , τ_{cp} はそれぞれ式(2), (3)に示す CRSS を示したものの、 τ_{res} はニッケル粒子表面に現れる残留応力の最大せん断応力成分である。実際には τ_{res} は若干の温度依存性を示すのであるが、直線で近似しても大差のないことを確認している⁸⁾。

Fig. 2 より、約 600℃以上の高温では残留応力の方が CRSS よりも大きくなるのがわかる。よって、このような高温領域ではナノ複合構造のアルミナマトリックス内に転位が生成されうることになる。

実際に、ここで作製したアルミナ・ニッケル系について、アルミナマトリックス内に分散されるニッケル粒子はほぼ 20 μm 程度となった⁹⁾。従って、ナノ寸法の粒子のまわりの残留応力分布はその程度の広がりとなるので、転位はナノ粒子のごく近傍に形成されることになる。そのため、転位をマトリックス内に分散させるためには、適度の熱処理が必要となる。

2.4 ナノ複合材料の高靱化機構

ナノ粒子のまわりの転位がマトリックス内に分散している組織が得られたものとして、その組織内を主き裂が伝播することを考える。セラミックスの転位は金属と比較すると比較的大きな構造となること (Fig. 1), および、主き裂先端は高い引張り応力場となることから、主き裂先端が転位に近づくと、転位はナノき裂の核となるものと考えられる。そのモデルを Fig. 3 に示す。これより、転位が核となって多数のナノき裂を生成するとすれば、臨界 FPZ 寸法は大きくなり、従って破壊靱性は改善されることになる。

3 実験結果

ここでは溶液浸漬法¹⁰⁾によって γ -アルミナ凝集粒内にナノ寸法のニッケルを埋め込んだ粉末をつくり、その粉末を焼結することによって、アルミナ・ニッケル粒内ナノ複合材料を作製した。ニッケル分散量は約 3 vol% であった。焼結を容易にするために α -アルミナを 10vol% 種結晶としていれ、パルス通電法により 1350℃で焼結した。その結果、破壊靱性は 5.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となった。破壊靱性の測定は SEVNB(single-edge V-notched beam)法によった。さらに、その焼結体を 800℃5 分間熱処理したものは、7.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ というアルミナの破壊靱性のほぼ 2 倍の値を示した。

4 結論

脆性材料であるセラミックスを高靱化するために、粒内ナノ複合構造という新しい材料設計手法に基づいて、その高靱化機構を考えた。また、実験により実際にアルミナの破壊靱性をほぼ 2 倍にまで高めることができた。

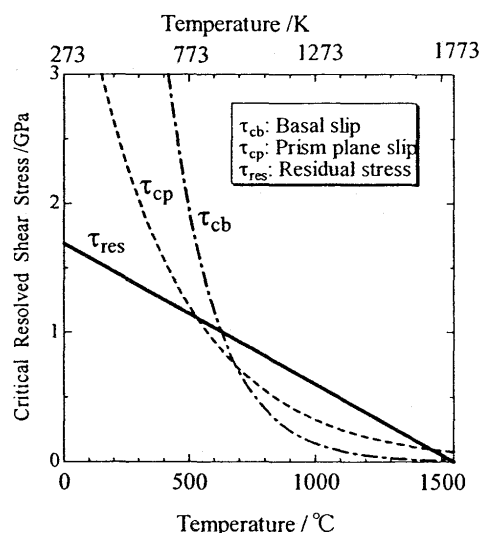


Fig. 2 Comparison residual stresses with CRSS.

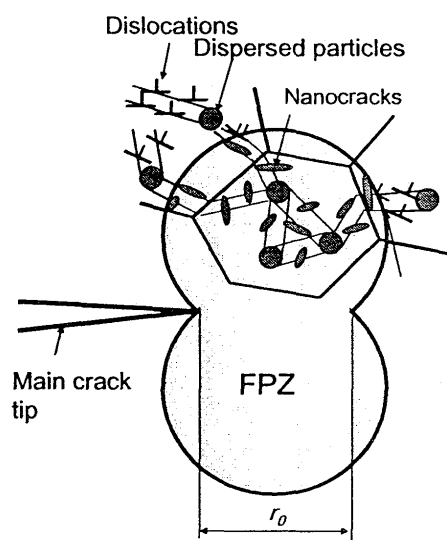


Fig. 3 Toughening mechanism of nanocomposites.

参考文献

- 1) K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., 99, 974 (1991).
- 2) R. G. Hoagrand and J. D. Embury, J. Am. Ceram. Soc., 63, 404 (1980).
- 3) A. G. Evans and K. T. Faber, J. Am. Ceram. Soc., 64, 394 (1981).
- 4) 淡路, 崔, 陳, 岸, 材料, 53, 1012 (2004).
- 5) 淡路, 材料強度学, コロナ社 (2001).
- 6) K. P. D. Lagerlöf, A. H. Heuer, J. Castaing, J. P. Rivière, T. E. Mitchell, J. Am. Ceram. Soc., 77, 385 (1994).
- 7) H. Awaji, S.-M. Choi, and E. Yagi, Mech. & Mat., 34, 411 (2002).
- 8) 八木, 名古屋工業大学物質工学専攻修論(2002).
- 9) 松永, U. Leela-adisorn, 小林, 崔, 淡路, J. Ceram. Soc. Jpn., 113, 123 (2005).
- 10) U. Leela-adisorn, T. Matsunaga, Y. Kobayashi, S.-M. Choi, and H. Awaji., Ceramics Int. (in press).