

氏 名	山 田 葉 子
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工学専攻
学 位 論 文 題 目	マイクロメカニクスによる焼結複合材料の熱・機械的 性質の解析
指 導 教 官	東北大学教授 渡辺 龍三
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 進藤 裕英 東北大学教授 伊達 和博

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

焼結複合材料は耐熱性・耐食性・耐摩耗性に優れ、高強度という特徴があり、航空宇宙材料等への応用が期待されている。この焼結複合材料は原料粉末の組み合わせが比較的多様であるため、通常の複合材料に比べ組織制御や材料機能制御、形状付与の自由度が大きいことから材料設計に最も適した材料といえる。材料設計を行うための解析理論としては、これまで線形複合則を基本として、様々な複合材料強度推測のための理論が提唱されてきた。本論文では、このうち複合材料の解析理論として 3 次元弾性問題を扱える Eshelby の等価介在物法に着目した。本法はマイクロメカニクスのアプローチであり、分散相を回転楕円体で近似するために、球形粒子から長繊維まであらゆる形状の分散相を網羅できる。さらに、マトリックスと分散相の界面剥離やポアなどの欠陥や構成相の相互固溶、形状記憶効果のある分散相が引き起こすマトリックス中の残留応力、分散相の異方性等についても扱えることから、複合材料の熱・機械的性質解析に対する広範な応用分野をもつ。本研究では作製した複合材料の詳細な組織観察結果に基づきこれらの効果を取り入れたモデルをたて、Eshelby 法を用いて様々な欠陥および分散相の挙動が焼結複合材料の熱・機械的性質に及ぼす影響を解析した。そして実際に作製した焼結複合材料の熱・機械的性質の測定値と比較することにより理論解析結果の妥当性を示し、本解析方法による材料設計の可能性を明らかにした。

第2章 ジルコニア／ステンレス鋼系焼結複合材料のヤング率に対する相界面剥離の影響

ジルコニア／ステンレス鋼系焼結複合材料は、航空宇宙材料として実用化が目指されているPSZ／SUS系傾斜機能材料の構成相として重要な材料である。しかしヤング率の組成依存性が、PSZに富む組成で線形複合則から大きく偏奇することが従来の実験からわかっている。このようなヤング率の異常低下の原因は、検鏡面調製時に粒子の欠落が見られることから、両相間の界面結合の弱さが原因ではないかと考えられる。本章では、粒子分散型複合材料のマトリックスと粒子の界面剥離を含むモデルを用いてヤング率を理論解析し、作製した試料の測定値と比較することにより、得られた試料のマトリックスと粒子の界面剥離の割合を理論的に推定することを目的としている。

まず、組成による界面剥離の割合が異なる原因を調べるために、試料を焼結温度から冷却する際にマトリックスと分散粒子の熱膨張係数差により界面に発生する熱応力を解析した。その結果、PSZがマトリックスになる組成では界面の応力が引張になるため界面剥離は生じやすくなるが、SUSがマトリックスになる組成では界面の応力が圧縮になるために、外部から引張応力を与えても界面剥離がほとんど生じないことがわかった。また、原料粉末の粒径の組み合わせが異なる3種の複合材料のヤング率を測定したところ、同組成でもヤング率の値は大きく異なり、とくに原料粉末の粒径が大きい場合にヤング率の低下が著しかった。Weibull分布を用いて粒径の違いがヤング率に及ぼす影響を理論的に考察したところ、その原因は分散粒子が大きいほど低応力で界面剥離が起こる確率が高いことであることがわかった。また、PSZとSUSの含有率がほぼ等しい組成では、両方の粒子が互いに連結したネットワーク構造になるため、界面応力が引張でもヤング率低下は抑制されることがわかった。以上より、分散粒子の粒径および本材料系特有の組成変化に伴う組成の形態遷移が界面剥離に及ぼす影響、ひいてはヤング率の挙動に及ぼす影響を理論的に説明することができた。

第3章 ホットプレス法で作製したMo／PSZ系焼結複合材料の熱・機械的性質の異方性

ホットプレス法で作製した材料は、焼結時に一方向荷重を受けるため、焼結組織に配向性が生じる。ここではこのような複合材料の熱膨張係数、熱伝導率およびヤング率に着目してその異方性を理論解析し、実験結果と合わせて比較検討した。解析には、マトリックス中に扁平楕円体の粒子が分散する組織モデルを用いた。分散粒子の扁平度および配向性は、それぞれ粒子のアスペクト比およびホットプレス方向に対する配向角度の分布により表し、光学顕微鏡組織を画像処理することによりそれらのパラメータを決定した。特に配向性に関しては、得られた配向分布関数を多項式に近似することにより、従来用いられてきたコサイン関数や正規分布関数などによる近似に比べ、より実験値に近い値を得ることができた。得られた組織パラメータを用いてEshelby法により複合材料の熱膨張係数、ヤング率および熱伝導率を解析し実験値と比較した結果、両者は定性適に一致し、本解析法の有効性が実証された。

第4章 TiNi 粒子あるいは繊維の形状記憶効果による金属基複合材料の強化

複合材料の強化方法の一つとして、マトリックス内部に残留応力を発生させて強化する方法がある。その代表的なものとしてマトリックスと分散相の熱膨張係数差を利用したものや、PSZの応力誘起変態による体積膨張を利用したものがある。しかし、これらは得られる形状変形量が小さく、また発生させる残留応力の大きさを制御できない。本研究では形状記憶効果のあるTiNi粒子または繊維を金属マトリックス中に分散させることにより、その形状変化を利用してマトリックス中に応力を発生させて材料を強化する方法を提案した。本法では、分散相の形状変化が形状記憶効果に依存していることからその大きさや方向を容易に制御でき、目的に応じた応力を発生させることができるという特徴がある。ここでは、このような複合材料の応力-ひずみ線図を理論解析し、形状記憶効果による複合材料の強化および材料設計の可能性を示唆した。

応力-ひずみ線図を解析するために、まず形状記憶合金の形状変化により発生する残留応力を解析した。その結果、球状粒子分散型複合材料では形状記憶処理後の引張加工により球形粒子が扁長楕円状に変形した場合、および圧縮加工により扁平楕円状に変形した場合に、マトリックス中に発生する残留応力はそれぞれ回転軸方向および回転軸に垂直方向に圧縮になることがわかった。そこで、複合材料が強化されていると予測されるこれら圧縮残留方向の応力-ひずみ線図を解析したところ、予ひずみ量の増加に伴い複合材料の降伏応力は増加し、さらにTiNi粒子の体積分率が増加するとヤング率、降伏応力、加工硬化のすべてが向上することがわかった。一方、長繊維整列型複合材料では、繊維整列方向への引張加工により変化した繊維が逆マルテンサイト変態により予ひずみ分だけ縮んだ場合、マトリックス中に発生する残留応力は回転軸方向に圧縮、それに垂直方向に引張になることが理論解析により示された。この圧縮残留方向の応力-ひずみ線図を理論解析したところ、粒子分散型と同様に予ひずみ量の増加に伴い降伏応力、そしてTiNi繊維の増加に伴いすべての性質が向上することが明らかになった。

第5章 SiC/AIN系複合セラミックスのヤング率および破壊靱性値

本系複合材料は軽量高温材料として期待されているが、SiCとAINが相互固溶し、またAINがSiCの焼結を促進することから、固溶化によるマトリックス強化および混合複合化による靱性改善を指向した高靱性複合セラミックスとして開発が進められている。しかし本セラミックス複合系における組織は、SiCに富む組成では、SiCにAINが固溶したマトリックス中に、AINにSiCが固溶した相が分散する分散組織を呈する。一方AINに富む組成では、マトリックスはAINに富む固溶体、分散粒子はSiCに富む固溶体になり、マトリックスと分散相が逆転したような分散組織を呈する。しかしこのようにマトリックスと分散相が相互固溶する複合材料は、その組織のモデル化が困難であることから、機械的性質の理論解析はこれまで行われていなかった。そこで本研究では、組織観察結果に基づいて相互固溶のある本系複合セラミックスのマイクロ組織の特徴を幾何学的に単純化したモデルを考案した。そしてこのモデルを用いてヤング率と破壊靱性値をEshelby法を用いて計算することにより本複合材料の高靱化機構を解析し、実測値との比較を行った。その結果、ヤング率を推定する際に、SiCマトリックスへのAINの固溶によるヤング率の変化を考慮すること

により、計算値と実験値が良く一致することがわかった。また、Eshelby法によりSiCに富む組成領域における焼結合成時に発生する熱残留応力を解析し、Evansの理論を併用してこの残留応力がクラック進展挙動に及ぼす影響を考察したところ、実測された破壊靱性値の挙動をよく説明することができ、この種のセラミックス複合材料の強度設計の可能性を示した。

第6章 ハイドロキシアパタイト／ジルコニア系生体適合性複合材料の機械的性質

HAp/PSZ系焼結複合材料は、HApの生体親和性およびPSZの高強度、高靱性を併せ持つ材料として注目されており、人工歯根や人工骨などへの実用化が期待されている。このような生体材料は、生体適合性の更なる向上を指向して材料内、特に材料表面へのポアの導入が検討されているが、この場合強度低下が問題となる。そこでHAp中に分散したPSZおよび複合材料中のポアが機械的性質に及ぼす影響を調べるために、PSZを0～100%含む全組成について、HIP条件を変えることにより、ポアの含有量が異なる複合材料を作製し、その機械的性質を測定した。本研究では特に実用化のために重要となるヤング率と、マトリックス中のクラック進展の難易度である見かけ上の破壊靱性値について理論解析を行い実験結果と比較した。ヤング率の解析には分散粒子とポアを含む複合材料のモデルを用いた。ポアの含有量は、PSZの体積分率および作製した試料の相対密度の測定結果から算出し、これらの値を入力した。その結果、緻密化した試料では実験値と理論値はよく一致したが、5～10vol%ポアを含む試料では解析モデルにポアの効果を検討したにもかかわらず、解析結果より低い値を示した。これは試料作製時の焼結温度が十分に高くなかったため、PSZ粒子間の拡散が十分に進まず、PSZ相のヤング率それ自体が低下していることが原因であると考えられた。そこで低下したPSZのヤング率をEshelby法で逆算することにより求め、この値を改めて入力データとして与えて再解析したところ理論値は実験値とよく一致した。一方破壊靱性値については、マトリックス中の残留応力がクラック進展挙動に及ぼす影響を調べるため、焼結後冷却時にHApとPSZの熱膨張係数差のためにマトリックス中に発生する熱残留応力を計算したところ、PSZマトリックスになる組成では、ポアの含有量増加に伴い複合材料の残留応力はクラック進展を妨げる状態になるが、HApがマトリックスになる組成では逆にクラック進展を促進することがわかった。そこで各組成で得られたマトリックス中の熱残留応力をEvansの式に代入して見かけ上の破壊靱性値の増加量を解析したところ、5～10vol%程度のポアの存在により発生する残留応力は破壊靱性値を僅かに増加させるが、その大きさは極めて小さいことがわかった。これよりむしろHApまたはPSZ粒子分散そのものによる効果の方が破壊靱性値に対して支配的であることが明らかになった。

第7章 総括

本研究で得られた成果を各章ごとに総括し、Eshelby法により焼結複合材料の熱・機械的性質解析の妥当性および本法を用いた複合材料設計の可能性を示した。

審査結果の要旨

焼結複合材料は素材の組み合わせが多彩であり、また、多様な組織制御が可能であることからこれからの高性能材料への応用が期待されている。

本論文は焼結複合材料の熱的および機械的性質に関わる諸問題をマイクロメカニックスの手法、主として等価介在物法を用いて解析検討したものであり、全編7章より成る。

第1章は序論であり、本研究の背景、研究目的および解析法について述べている。

第2章は、ジルコニア/ステンレス鋼系焼結複合材料にみられるヤング率の異常低下を、分散相とマトリックス間の相界面剥離の観点から検討しており、分散相の粒径が大きい場合、界面に引張り応力が作用するセラミックマトリックス領域で約50%の相界面剥離が起り、それがヤング率の低下をもたらすと結論している。

第3章では、ホットプレスで作製した Mo/PSZ 系焼結複合材料の熱膨張係数の異方性について検討している。ホットプレス焼結体はホットプレス軸と垂直方向に分散粒子が伸長して配向する傾向を示すが、その粒子配向性を考慮して等価介在物法により熱膨張係数の異方性の予測を行い、実測値をうまく説明している。

第4章では、TiNi 形状記憶合金粒子あるいは同繊維の形状記憶効果による Al マトリックスの強化の提案とその理論的裏付けについて述べている。形状記憶処理、予変形を与えた分散相の形状回復と発生する内部応力、その効果によりもたらされるヤング率と降伏強度の増加、ならびに加工硬化係数の増加を等価介在物法により予測している。

第5章では、SiC/AlN 系複合セラミックのヤング率と破壊靱性について検討している。本材料系は相互に固溶度を有し中間組成では分散複合組織を呈する。組成に伴う組織変化をモデル化しそれに基づいて解析を行い、実測値をよく説明している。

第6章では、生体材料としての応用が期待されているハイドロキシアパタイトについて、そのジルコニア粒子分散による強化と靱性改善あるいは残留気孔の影響を等価介在物法により解析して実測値と比較し、両者の間によい一致をみている。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は、焼結複合材料の熱・機械的性質に関わる諸問題を理論的に解析してそれぞれに解答を与え、この種の材料の設計に対する指針を示したものであり、材料加工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。