

# 金属粒子の高温酸化を利用した 自己治癒セラミックスの研究開発

丸岡大佑\*

## 1. はじめに

この度はこのような寄稿の機会を頂き、大変光栄に存じます。また第28回日本金属学会奨励賞を戴き、関係者の皆様に感謝申し上げます。

本報では金属粒子分散セラミック複合材料における自己治癒機能について述べております。本研究でご紹介する自己治癒機能は材料の高温酸化現象を利用しており、本学会の趣旨である『金属およびその関連材料分野の学術および科学技術の振興』に対して本報がその一助になれば幸いです。

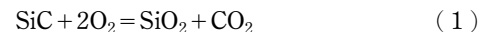
## 2. 自己治癒セラミックスの研究動向

構造用セラミックスは一般的に金属よりも高温強度、耐摩耗性に優れ、軽量な材料である。一方で脆性材料であり、強度信頼性が金属材料と比べて著しく低いことが、構造用セラミックスの社会実装が制限される要因の1つとなっている。

構造用セラミックスの強度信頼性を担保する手法の1つとして繊維強化機構<sup>(1)</sup>が提案されており、SiC繊維強化複合材料がジェットエンジンのタービン部材に使用される<sup>(2)</sup>など、社会実装に向けて一定の成果が挙げられている。繊維強化機構では、材料設計時点で強化機構を組み込み、使用環境において劣化が進行しながら設計寿命を全うすることが想定されている。自己治癒機能も材料設計時に発現機構を組み込むものの、使用環境において、き裂の発生といった強度低下要因が発生した際に、自発的に損傷を修復する機能を発現させることが特徴的である。

セラミックスにおける自己治癒現象は1970年代初頭から

報告されているが<sup>(3)-(5)</sup>、当時は粒成長や粒子の再焼結によってき裂が消滅する現象について調査されており、工学的なアプローチではない。その後、モノリシックセラミックスの酸化反応を利用する手法が提案されている<sup>(6)(7)</sup>。一方、セラミック複合材料が大气中の熱処理後に強度が上昇する現象が認められ<sup>(8)</sup>、同時期に強度回復現象に着目した研究が報告されるようになり<sup>(9)</sup>、複合材料における自己治癒セラミックスの検討が進められた。自己治癒セラミックスに表面き裂が発生した場合、雰囲気中に曝露された非酸化物分散材(自己治癒エージェントとも呼ばれる)が高温酸化によって体積膨張を伴って酸化される。この酸化反応によってき裂が充填され、材料の機械的強度が回復する。非酸化物分散材としてはSiCが広く研究されており<sup>(10)</sup>、SiCの高温酸化により以下の式(1)の反応が起こっているとされている。



他にTiC<sup>(11)</sup>やNiAl<sup>(12)</sup>といった分散材の高温酸化を利用した材料が報告されている。近年では、自己治癒機能を有する繊維強化複合材料の開発<sup>(13)</sup>や、MnO等の第3相を『治癒活性相』として添加し、自己治癒機能発現の低温化、短時間化に成功した報告がある<sup>(14)</sup>。また自己治癒セラミックスの治癒過程に関するシミュレーションも検討されている<sup>(15)</sup>。

## 3. 金属粒子分散自己治癒セラミックスの自己治癒効果

本報で紹介する金属粒子分散自己治癒セラミックも、構造用セラミックと自己治癒機能を担う金属粒子との複合材料である<sup>(16)(17)</sup>。特に200–300 μm程度のNi粒子をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>母相中に均一分散した複合材料(Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、従来からナノコンポジットの1つとして知られている<sup>(18)(19)</sup>。Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\* 東北大学大学院 環境科学研究科先端環境創成学専攻; 助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) Research and Development of Self-Healing Ceramics Applying High-Temperature Oxidation of Metallic Particles; Daisuke Maruoka (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: self-healing ceramics, high-temperature oxidation, alumina, internal oxidation, nickel, nanocomposite, additive element  
2020年5月8日受理[doi:10.2320/materia.59.533]

では、式(2)に示す Ni と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との酸化反応により複酸化物が生成する。



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Ni イオンの粒界拡散係数は比較的大きいため<sup>(20)</sup>、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では雰囲気中に曝露した Ni 粒子の酸化以外にも、試料内部の Ni 粒子がイオンとなって試料表面へ拡散することで酸化物を生成する。図 1 (a)および(b)に 5 vol% の Ni を分散させた Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における熱処理後表面 SEM 像を示す。600°C、1 h で大気中熱処理した試料表面には粒子状の酸化物が認められ、表面に存在した Ni 粒子および周辺の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が、高温酸化により NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成したと考えられる。一方、1000°C、1 h で大気中熱処理した場合には網目状の酸化物が生成している。網目の直径は約 1 μm であり、マトリックスの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径とほぼ等しい。そのため、網目状酸化物は試料内部から Ni イオンが試料表面へ粒界拡散し、周辺の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とともに NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成したと考えられる。以上の結果を踏まえ、これまでに図 2 のような Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の自己治癒

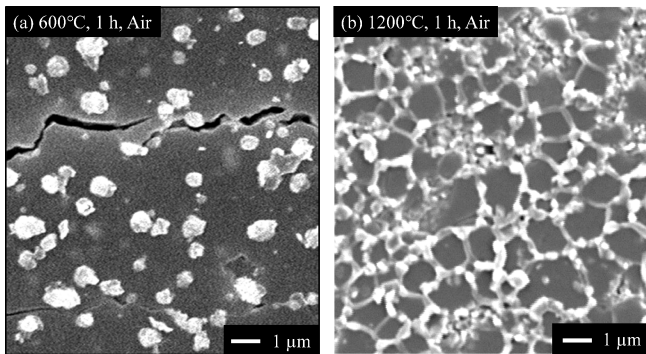


図 1 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における大気中熱処理後の試料表面 SEM 像；(a) 600°C, 1 h, (b) 1000°C, 1 h

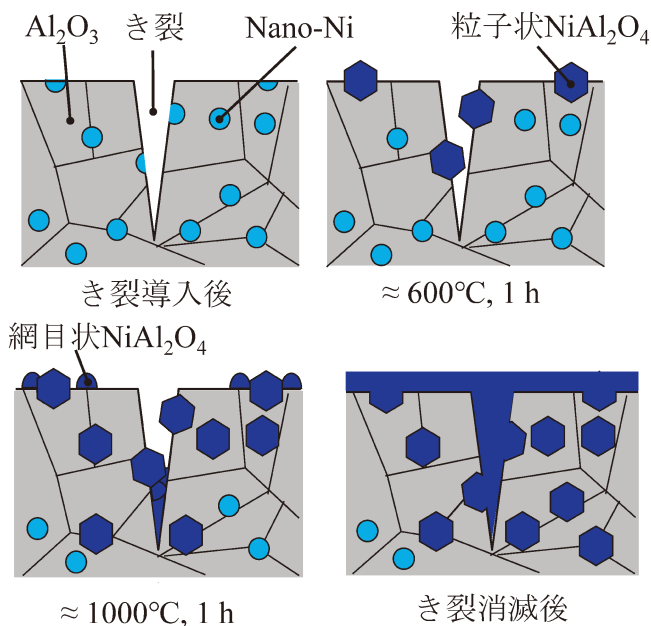


図 2 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における自己治癒発現過程の模式断面図。

発現過程の断面模式図を提案している<sup>(16)</sup>。本研究成果は試料表面に Ni が存在しない状態であっても自己治癒機能が発現することを示唆しており、比較的大規模なき裂が導入された場合においても、時間は必要であるものの治癒可能であると期待される。

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の自己治癒機能に対する調査で得られた知見より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との複酸化物を生成することで自己治癒機能が得られると予想されたため、Co 粒子を分散させた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料 (Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の自己治癒機能についても調査した<sup>(21)</sup>。図 3 (a)-(c) に示すように、ビッカース試験機によってき裂を導入した試料を大気雰囲気下で熱処理した場合は、酸化物によりき裂が消滅している。一方、平衡酸素分圧の低い Ar-1% H<sub>2</sub> 気流中では、導入したき裂が残存している。図 4 に示した各 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の X 線回折パターンでは、熱処理した試料には複酸化物である CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成が認められる一方で、Ar-1% H<sub>2</sub> 気流中で熱処理した試料では平滑材 (As-polished) と同じ相が同定されている。各 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試験片の室温 3 点曲げ試験結果を図 5 に示す。As-polished では 710 MPa の曲げ強度を示すが、ビッカース試験機によってき裂を導入した試料 (As-cracked) では 159 MPa まで低下している。き裂導入した後 1200°C、6 h、大気中で熱処理した試料の曲げ強度は 636 MPa まで上昇しており、As-polished に存在していた表面き裂が、熱処理による酸化物の生成で治癒されたと考えられる。一方、Ar-1% H<sub>2</sub> 気流中で熱処理した試料では 241 MPa の曲げ強度を示し、As-cracked と比較してわずかに上昇したのみである。これは熱処理によるき裂先端での応力緩和によるものと考えられる<sup>(22)</sup>。曲げ試験後の試料表面 SEM 像を示した図 6 (a)-(f) においても、強度回

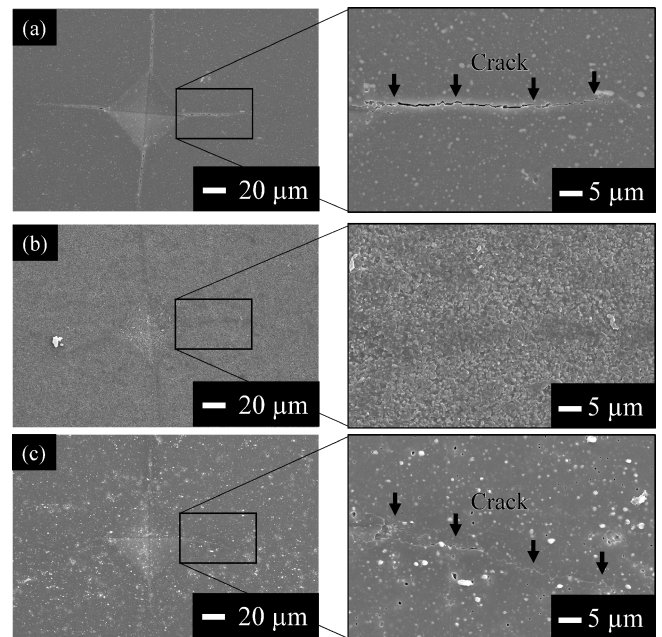


図 3 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における試料表面 SEM 像；(a) As-polished, (b) 1200°C, 6 h, Air and (c) 1200°C, 6 h, Ar-1% H<sub>2</sub><sup>(21)</sup>

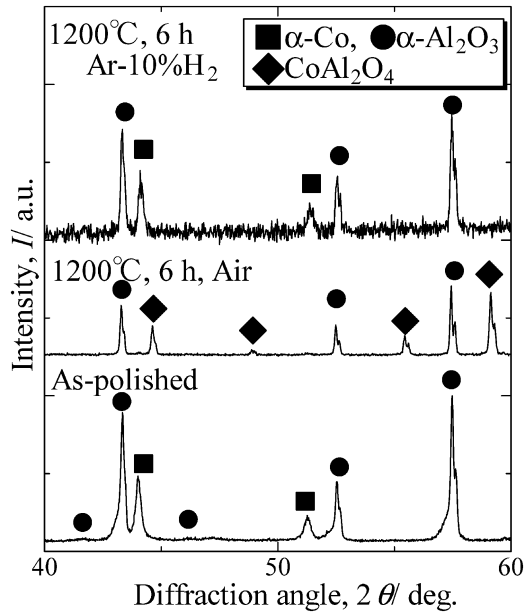


図4 各 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の X 線回折パターン.

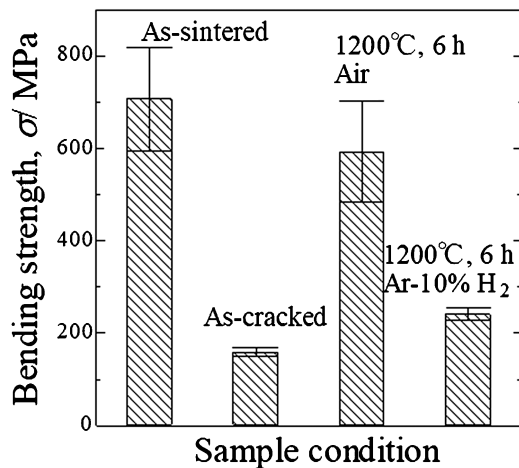


図5 各 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の室温 3 点曲げ強度<sup>(21)</sup>.

復した試料ではき裂を導入した部分以外から破断しており、き裂部の強度が回復していることが示唆される。したがって、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においても CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成に起因するものと考えられる。

他に Fe 粒子を分散材とした Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の調査を行い、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成により強度回復することを明らかにしている<sup>(23)</sup>。

#### 4. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> 添加による Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の耐内部酸化性向上

自己治癒セラミックスを高温酸化環境で長時間使用する場合、非酸化物分散材の内部酸化が問題となる。すなわち、雰囲気中の酸素が、酸素イオンとして試料内部へ拡散し、材料

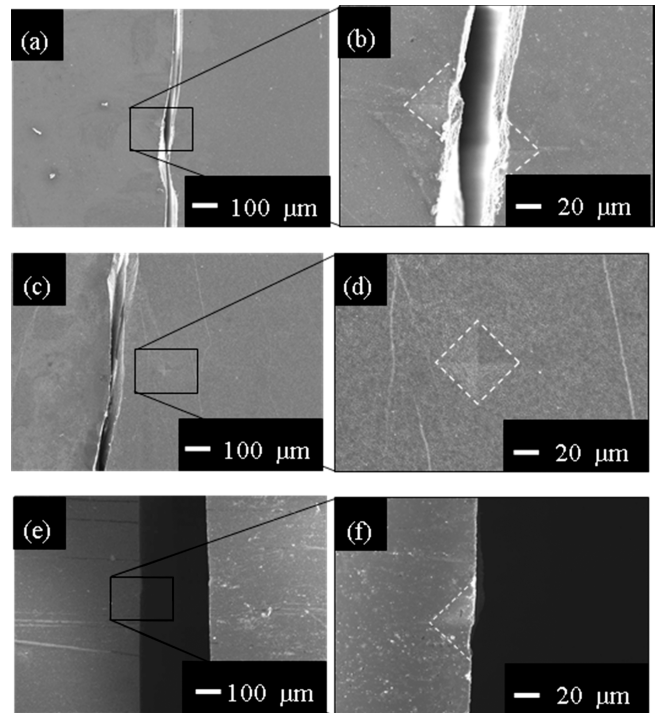


図6 曲げ試験後の Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の試料表面 SEM 像；(a), (b) As-cracked, (c), (d) 1200°C, 6 h, Air and (e), (f) 1200°C, 6 h, Ar-10% H<sub>2</sub><sup>(21)</sup>

中の非酸化物分散材が酸化されることが懸念される。図7(a)に示すように、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、1300°C, 24 h の大気中熱処理により、約 105 μm の内部酸化層が生成している<sup>(22)</sup>。内部酸化層は NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とマトリックスの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなり、放物線則に従って成長している。なお試料表面に薄層の NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 層が生成しており、この酸化層がき裂の消滅に寄与している。

き裂発生時に曝露される非酸化物分散材がすでに内部酸化されていると自己治癒機能の発現を阻害するため、耐内部酸化性の向上が重要となる。本研究では、酸素イオンの粒界拡散を低減するために Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や SiO<sub>2</sub> 等の機能元素添加に着目した<sup>(24)(25)</sup>。これまでに、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは SiO<sub>2</sub> を少量添加した材料 (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y および Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si) では Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較して内部酸化層の成長が抑制されることを見出している (図7(b))。また Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y および Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si における 3 点曲げ試験結果では、き裂導入後、熱処理を行うことで Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に強度回復が認められた<sup>(26)</sup>。以上のように、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や SiO<sub>2</sub> 等を添加することで、耐内部酸化性を向上させつつ、自己治癒機能を発現させる自己治癒セラミックスを開発した。

#### 5. おわりに

今回、金属ナノ粒子を分散させたセラミック複合材料の自己治癒機能について述べた。最近では、自己治癒セラミック

