

審査の結果の要旨

氏名 永山 仁士

一般にセラミックスは金属材料に比べて硬度、耐熱性、耐食性になどに優れる反面、きわめて脆性であり加工性に乏しいという欠点が材料の実用化を妨げている。これを解決する一つの手段として、超塑性すなわち一定の条件下で多結晶体が巨大な延性を示す現象を利用した加工法の開発が挙げられる。イットリア添加正方晶ジルコニア (Y-TZP) は大きな超塑性特性を示すだけでなく、比較的高い強度および靱性を有する材料である。しかしながら、実用化を視野に入れた場合、更なる延性の向上に加えて、より低温下および高歪速度での超塑性現象の発現が望まれる。本論文は、Y-TZP 多結晶について、不純物制御による特性改善という観点から TZP 超塑性特性に及ぼす個別の添加元素効果の影響を明らかにすると共に、更なる超塑性特性向上に寄与する新しい指針を見出すことを目的としたものであり、全6章より成る。

第1章は序論であり、ジルコニアセラミックスの構造や物性の特徴を述べた後、多結晶材料における超塑性現象についての概要を述べた。また、セラミックスの超塑性変形における主たる変形機構や結晶粒成長機構など、本研究の背景となるこれまでの研究の進展を要約するとともに本研究の目的について述べている。

第2章では、1mol%金属陽イオンを添加した Y-TZP 多結晶における超塑性変形挙動と粒成長挙動を調べ、添加陽イオンが粒成長挙動に及ぼす影響とその超塑性特性との相関について述べている。現象論的解析を用い、超塑性変形における活性化エネルギー、超塑性変形応力、静的粒成長定数各々を、添加陽イオン半径を含む理論式により表し整理した。その結果、拡散に関連する前述のパラメーター各々が互いに相関性を有することを導き出した。これは、超塑性変形の律速過程を議論する上で重要な提言となり得る。

第3章では、極微量の添加元素を添加した Y-TZP 超塑性特性を調べ、粒界に偏析している元素の影響を明らかにしている。本研究により、Y-TZP の超塑性変形挙動が 0.2mol%の極微量の添加元素により大幅に変化することを見出した。また、高分解能電子顕微鏡を用いた微細構造観察および EDS による局所組成分析の結果、添加した金属陽イオンは粒界偏析していることが確認されている。粒界近傍における偏析量と変形初期時の応力の増減挙動が類似していることから、偏析した陽イオンが応力低下に寄与することを明らかにしている。このことは、陽イオン添加 Y-TZP 超塑性特性において、従来の見解とは異なり、固溶している元素よりもむしろ粒界偏析している添加元素が超塑性変形挙動の向上に寄与して

いることを示した新しい知見である。

第4章では、 GeO_2 および TiO_2 の二種類の酸化物を複合添加したY-TZP超塑性変形挙動について述べている。高温引張り試験の結果より、添加量が増加するにつれて変形応力が低下し延性が改善されることが確認され、延性の改善は変形応力の低下によりもたらされることが明らかとなっている。 GeO_2 - TiO_2 複合添加TZPにおいて、 GeO_2 単独添加の応力低下挙動とほぼ一致することから GeO_2 - TiO_2 複合添加における応力低下効果は GeO_2 添加が支配的であることを明らかにしている。特に2mol%の GeO_2 と2mol%の TiO_2 を複合添加した試料は1000%近い大きな伸びを示し、複合添加によるY-TZPの超塑性特性向上の可能性を示唆する新しい指針を与えている。

第5章では、陽イオン添加および複合添加Y-TZPにおける高温延性を、破断粒径との相関性という観点から述べている。Kondo式による破断粒径と破断ひずみの温度依存性における解析を行った結果、実験値である破断粒径および破断ひずみの温度依存性を理論式により記述することに成功している。また、Kondo式において有効拡散係数と破断とを結びつけるパラメーターとして考えられるC値が、超塑性延性の向上に大きく寄与していることを明らかにしている。この値は、第一原理分子軌道計算により得られた原子間の共有結合性の指標として解釈できるBOPと良い相関性を持ち、粒界近傍における結合強度とマクロなパラメーターを結ぶ指標となり得ることを示している。

第6章は本論文の総括である。

以上要するに、本論文は、ジルコニアセラミックスの超塑性特性の向上に関して、微細組織構造における不純物の制御という立場から新しい解析を行ったものである。この中でも、超塑性特性と粒成長挙動および原子間化学結合状態との相関性を明らかにしたことは特筆されることであり、超塑性特性を示すセラミックス材料開発の進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。