

報告番号	甲 第 14226 号
------	-------------

# 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 系複合セラミックス材料における異相界面の構造と機械的特性 (Atomic Structures and Mechanical Properties of Hetero Interfaces in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC composites)**

氏 名 西 智 広

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、新興国市場の経済発展やグローバルな人・物の移動の活発化に伴い、自動車産業や航空機産業における加工需要が急増している。自動車産業では、鋼材料の高速加工化を実現し、生産性の向上が望まれている。また、航空機産業では、難切削材料である次世代耐熱合金材料への加工対応が求められている。こうした加工は、工具材料にかかる熱や負荷が現行の加工条件よりも著しく増加するため、高強度、耐摩耗性および耐熱性を兼ね備えた新規工具材料の開発が必要とされている。耐摩耗性および耐熱性に優れるアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)母材中に強靱な炭化タングステン(WC)微粒子を分散させて強化した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料は、新規工具材料として期待されている。異種粒子の高分散化によって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒成長を抑制し、組織の微細化を図る Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料は、材料中に含まれる異相界面の比表面積が大きく、その機械的特性が異相界面の特性に大きく影響を受ける材料である。本研究では、この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料中に含まれる異相界面に着目し、その界面の原子構造と機械的特性の関係について調査した。本論文は第 1 章から第 6 章で構成され、以下にその概要を示す。

第 1 章は序論であり、工具用複合セラミックス材料における既往の研究と基本物性について概説した。また、新規工具材料として期待される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料の開発背景と求められる物性、異相界面を制御した材料開発の重要性について過去の研究例とともにまとめた。さらに、本研究で重要な異相界面の構造解析手法として、第一原理計算および走査透過型電子顕微鏡(STEM)について概説し、本研究の目的を述べた。

第2章では、高強度な  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料の開発を目的として、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )の微量添加を検討し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面への偏析現象を利用することで界面の機械的特性の向上を試みた。 $\text{ZrO}_2$ を0 – 20 vol%添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料を作製し、材料の基本的な機械的特性を評価した。また、X線回折(XRD)測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、STEM観察およびエネルギー分散型X線分光(EDS)分析に供して、 $\text{ZrO}_2$ 添加の影響を詳細に分析した。STEM-EDS分析から、5vol%の微量  $\text{ZrO}_2$ を添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料において、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面に集中した Zr 偏析層が形成されることが明らかとなった。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の STEM-高角散乱環状暗視野像 High-Angle Annular Dark Field (HAADF) 像から、W 原子カラムよりも輝度の低い原子層領域が界面の WC 側の最外層に存在しており、この領域に Zr が偏析していることが示唆された。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面に Zr 偏析層を有する  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料の機械的特性は、2000 MPa を超えるほどの材料強度を示し、従来材料の 1000 MPa から飛躍的に向上した。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の Zr 偏析層の形成が、材料強度向上に大きく寄与することが推察された。

第3章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面に形成された Zr 偏析層と材料の高強度化の関係について明らかにすることを目的とし、第一原理計算に基づく  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の原子構造を解析した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面における Zr 偏析層の熱力学安定性について議論し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の結合強化機構について調査した。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面モデルは、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材中の最頻出界面として報告されている  $(0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (0001)_{\text{WC}}$ ,  $[10\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{WC}}$  の界面方位に基づいて作製した。各結晶面における終端構造の組み合わせを考慮して界面の安定構造を検討した結果、WC(0001)の W 終端と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)の O 終端から構成される  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面が、熱力学的に最も安定であることが分かった。このモデル中の各種カチオンサイトにおける Zr の欠陥形成エネルギー  $\Delta E_f^{\text{Zr}}$  を算出し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面で Zr 原子の偏析しやすいサイトを調べた。他のサイトと比較して界面を形成する WC 側の終端面である W 原子サイトで、 $\Delta E_f^{\text{Zr}}$  が極めて低い値を示し、この W サイトに Zr が偏析することが明らかになった。これは、第2章で観察された  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  界面における STEM-HAADF 像の低輝度 W 原子カラム層が Zr の偏析に由来した原子層であることを支持する結果である。また、この界面 W サイトの 1/3 以上を Zr 原子に置換することで、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面がより安定な原子構造へ変化することを見出した。界面を構成するカチオン原子(W もしくは Zr)と周囲の第一近接アニオン原子(O 原子および C 原子)との配位構造から定義した界面構造ユニットは、Zr の偏析に伴い、4 配位四面体構造から 6 配位八面体および三角柱構造へと変化した。化学的に安定で高融点を有する  $\text{ZrO}_2$  および炭化ジルコニウム( $\text{ZrC}$ )中の Zr が周囲のアニオン原子と 6-7 配位構造をとることから、界面で O 原子および C 原子と 6 配位構造を形成した Zr は、安定で強い結合を有していると推察される。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の理論密着強度は、Zr 偏析に伴い増加し、Zr 偏析前の界面と比較して 1.5 倍の値を示した。界面に偏析した Zr による 6 配位の結合形成が  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の結合を強化し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$

WC 複合セラミックス材料の機械的強度向上に大きな役割を果たしたといえる。

第4章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の構造と高温の機械的特性の関係について明らかにすることを目的として、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料の高温における機械的特性を評価し、 $\text{ZrO}_2$  微量添加の影響を調査した。室温から  $1400^\circ\text{C}$  における3点曲げ試験の結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料の強度は、 $\text{ZrO}_2$  を微量添加することで向上していることが分かった。このことから、Zr 偏析による  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面の結合強化機構は、高温においても維持されているといえる。また、 $1400^\circ\text{C}$  における高温曲げ試験において、 $\text{ZrO}_2$  を添加していない通常の  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料は、3%程度のひずみ量で脆性的な破壊を示すのに対し、 $\text{ZrO}_2$  を微量添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料は、10%以上のひずみ量でも破壊に至らず、延性を示すことが明らかとなった。この時の最大曲げ応力は  $400\text{ MPa}$  であり、通常の  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料が破壊に至った  $300\text{ MPa}$  よりも  $100\text{ MPa}$  程高い値であった。高温変形後の SEM 観察および電子後方散乱回折(EBSD)分析の結果から、微小クラック、個々の結晶粒の伸長および粒成長といった組織変化は確認されなかった。また、高温変形機構の判別に用いられる経験的指標のひずみ速度感受性指数( $m$  値)を評価した結果、 $m = 0.31$  であり、超塑性変形で見られる粒界/界面のすべり変形が支配的な変形機構( $m = 0.3 - 0.5$ )であることが示唆された。このような高温変形機構は、 $\text{ZrO}_2$  を微量添加することによって発現するため、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面に偏析した Zr 層が高温延性に大きく関与していると考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面のすべり変形挙動に Zr の偏析層が与える影響について、第一原理計算を用いて解析した。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  異相界面をすべり面として想定し、すべり面上のせん断変位に要するエネルギー曲面( $\gamma$ -surface)を計算することで、Zr 偏析有無の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  界面の安定なすべり経路を探索した。各界面における安定なすべり経路上のエネルギー曲線から算出した活性化エネルギー、 $1400^\circ\text{C}$  における最大曲げ応力の値および Arrhenius 式を用いてすべり運動速度を評価した結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  界面のすべり運動速度は、Zr 偏析によって3桁上昇することが明らかとなった。Zr 偏析により運動速度が上昇した  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$  界面は、実験の変形速度に追従できる速さで界面すべりが進行し、界面に集中した応力の緩和機構として機能する。この応力緩和機構が高温延性の起源であると考えられる。

第5章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  複合セラミックス材料とコーティング材料から形成される異相界面の構造と密着特性の関係を明らかにすることを目的として、第一原理計算と実証実験から基材/コーティング材料界面の密着強度について調査した。コーティング材料は、耐摩耗性および耐酸化性に優れた切削工具材料で最も広く利用される窒化チタン(TiN)を選択した。第一原理計算で計算対象とした界面は、実験的に報告例のある  $\text{TiN}(001)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 、 $\text{TiN}(001)/\text{WC}(0001)$ 、 $\text{TiN}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  および  $\text{TiN}(111)/\text{WC}(0001)$  界面を選択した。第一原理計算の結果、 $\text{TiN}(001)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  および  $\text{TiN}(001)/\text{WC}(0001)$  界面は、格子ミスフィットが大きく整合性の悪い界面であるため、界面サイトに依存して配位環境や結合長が異なる多様な界面原子結合対が存在し、低配位数の歪んだ界面構造ユニットが形成されていた。一方、

TiN(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)と TiN(111)/WC(0001)界面は、TiN(001)の界面と比較して格子ミスフィットが小さく稠密面どうしの組み合わせであることから、界面を構成する原子は一様な配位環境となっており、全ての界面原子は 6 配位三角柱構造の特徴的な界面構造ユニットを形成していることが分かった。このような特徴的な界面構造を有する TiN(111)界面の理論密着強度は、TiN(001)界面と比較して大きく向上することが明らかとなった。この結果に基づき、アーカイオンプレーティング法を用いて、実際の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料上に TiN コーティングの配向膜を作製した。製膜時の基材側に印加するバイアス電圧を増加することで、TiN コーティング膜が(111)面への優先配向を示すことを XRD および EBSD 分析から明らかにした。また、基材/コーティング材料界面における STEM-EDS 分析の結果、隣接する TiN 結晶粒と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および WC 結晶粒の間に明確な拡散層や化合物層といった中間層は無いことを確認した。こうした界面の場合、その密着特性は異相界面の原子構造および結合によって決定されていると考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料上に作製した TiN コーティング材料の密着強度をスクラッチ試験によって評価した結果、TiN(111)面の配向度の上昇に伴い、密着強度が向上する結果が得られた。第一原理計算と実験に基づき、TiN コーティング材料の(111)面への配向制御により、TiN コーティングと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料界面の密着性を向上させることに成功したといえる。

第 6 章では総括として、工具用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC 複合セラミックス材料に存在する異相界面の構造と物性の関係について、本研究で得られた知見をまとめる。