

### ジルコニア基複合材料の高温特性に関するナノ・ミクロ・マクロ連成評価

KUDO, Tomoo / 工藤, 智朗

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

64

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

8

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00026300>

# ジルコニア基複合材料の高温特性に関するナノ・ミクロ・マクロ連成評価

Nono-, Micro- and Macro-scale Coupling Evaluations of High Temperature Characteristics of Zirconia Matrix Composites

工藤智朗

Tomoo KUDO

指導教員 塚本英明

法政大学大学院理工学研究科機械工学専攻修士課程

In the past decades, ceramic matrix composites (CMCs) have been attracting much attention for high-temperature structural applications. Ceramics are characterized by high hardness, high corrosion resistance, high heat resistance, high wear resistance, and low thermal expansion to be used for turbine blades of aircraft engines and others. It is important to not only improve fracture toughness but also creep and creep-fatigue resistances for high-temperature structures. In this study, SiC particles, SiC whiskers,  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) particles, Ni particles, Ti powders, and SUS304 powders were prepared and added to partially stabilized zirconia (PSZ) for enhancement of high-temperature strength of the materials through the interaction due to the stress-induced transformation of PSZ and strengthening by the additives. The effects of the additives on the strengthening of PSZ were investigated on nano-, micro- and macro-scale mechanical properties at elevated temperatures. Nano- and micro-scale indentation hardness, elastic modulus and damping properties were evaluated using high-temperature nanoindentation equipment. For macro scale properties, biaxial bending tests were conducted at RT and 300°C. The effect of the additives on mechanical characteristics of PSZ were investigated by a coupling of nano-, micro- and macroscale analysis at elevated temperatures.

**Key Words** : zirconia, creep, discharge plasma sintering (SPS), nanoindentation

## 1. 結論

高温構造への適用を想定した複合材料として傾斜機能材料が注目されている。二層接合系では高温環境下において大きな熱応力が発生し、応力集中や界面剥離が生じるのに対して、傾斜機能材料は耐熱・遮熱性に優れたセラミックスを高温側に、構造用として信頼性のある金属を低温側に配置し、中間領域を両者の組成比が連続的もしくは段階的に変化する複合体で構成するもので、組成分布の最適な傾斜化を通じて発生熱応力を低減し、熱応力割れに対して大きな効力見せる。

しかし、実用化に関して破壊強度の改善が必要不可欠であるのはもちろんだが、高温環境下の使用を想定する場合、使用性能として耐クリープ特性および耐クリープ疲労特性が要求される。本研究では、応力誘起変態という高靱化機構をもつ PSZ(部分安定化ジルコニア)に注目し、PSZに SiC 粒子、SiC ウィスカー、 $\alpha$ -アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、Ni 粒子、Ti 粉末、SUS304 粉末を添加し、PSZ によ

る応力誘起変態機構と強化剤による強化機構との相互作用により更なる材料の高強度化を試みると共に、PSZ の高強度化に及ぼす添加剤の影響を、常温・高温でのナノスケール、ミクロスケール、マクロスケールから調査した。応力誘起変態とは、亀裂進展時に材料の内部組織が相変態し、体積が膨張することで亀裂先端に圧縮応力がかかり進展を抑制するものである。

ナノ・ミクロスケールでは常温・高温ナノインデンテーションによる押し込み硬さ、弾性率、ダンピング特性の評価、マクロスケールでは常温・高温での均等2軸曲げ強度の調査から強化添加剤が PSZ に及ぼす高温環境下での影響、そのメカニズムを検討した。

## 2. 試料作製の手順

### 2.1 強化剤混合粉末の作製

ZrO<sub>2</sub> 粉末には、粒径 62nm の PSZ 粉末（東ソー株式会社, TZ-3Y-E）を用いた。また、添加剤として、Ni 粒子、Ti 粒子、SUS304 粒子、SiC 粒子、SiC 繊維、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を用意した。Ni 粒子には粒径 74μm 以下の Ni 粉末（ニューメット株式会社）、Ti 粒子は粒径 45μm 以下の Ti 粉末（株式会社ニラコ）、SUS304 粒子は粒径 149μm 以下の SUS304 粉末（株式会社ニラコ）を用いた。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には粒径 1μm の粉末（株式会社高純度化学研究所）、SiC については、粒径 2~3μm の SiCp 粉末と SiCw（株式会社高純度化学研究所）を用いた。これらの添加剤と基材（PSZ）の粉末にエタノール（甘糟化学産業株式会社、特級、99.5vol%以上）を入れて混ぜ合わせスラリーとし、これを十分に乾燥させて均一な混合粉末を作製した。

### 2.2 SPS 焼結体の作製

混合粉末を、カーボンウールを巻いた外径 30mm、内径 20.4mm、高さ 50mm の黒鉛製ダイに充填し、SPS チャンバーにセットした。焼結は、SPS（エスエスアロイ株式会社、プラズマキット焼結装置、CSP-KIT-02121）を用いて、圧力 30MPa、焼結温度 1473K、真空度 20Pa で 10 分間行った。サンプルは 2 種類あり、ナノインデンテーション試験用に前述の金型を用いて直径 20mm、厚さ 5mm、円盤曲げ試験用に前述の金型を用いて直径 20mm、厚さ 1mm で作製した。Fig.1 に、内径が 20.4mm のグラファイトダイの詳細および Fig.2 に各焼結サンプルを示す。

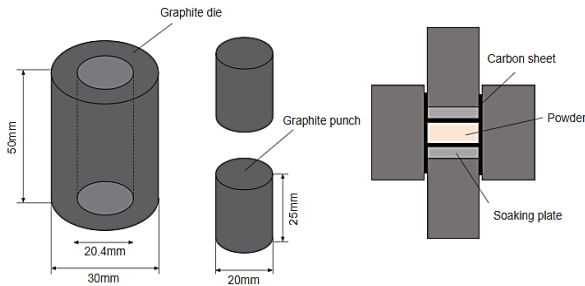


Fig.1 Graphite die set up with dimensions.

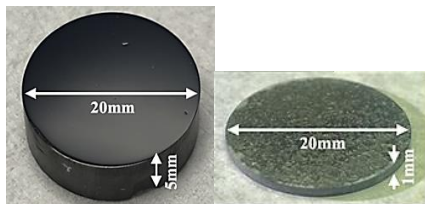


Fig.2 Photos of samples fabricated by SPS.

## 3. 性能評価法

### 3.1 ナノインデンテーション試験

ウルトラナノインデンテーションシステム（株式会社アントンパール・ジャパン, UNHT<sup>3</sup>, UNHT<sup>3</sup> HTV）を使用して、PSZ および Ni, Ti, SUS304 を vol50% 添加した試料に

対して、ビッカース硬さ試験機により圧痕を付与し、25°C（室温）、300°C における圧痕による亀裂近傍に対して押し込み硬さ  $H_{IT}$ 、押し込み弾性率  $E_{IT}$ 、損失正接  $\tan\delta$  を測定した。また、PSZ 試料に対して動的粘弾性測定を行い、活性化エネルギーについて解析した。測定は、真空下で行うものとして、先端形状が Berkovich の WC（タングステンカーバイド）圧子を用いて、鏡面研磨済みサンプル表面に実施した。測定条件は、負荷荷重を 80mN、負荷時間、最大荷重保持時間、徐荷時間を 30, 30, 30 秒とした。以下に使用した式と導出方法を示す。

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (1)$$

$$A_p = C_0 h_c^2 \quad (2)$$

$F_{max}$  は最大試験力 (N)、 $A_p$  は接触投影面積 (m<sup>2</sup>)、 $C_0$  は圧子形状によって決定する係数であり (Berkovich は  $C_0 = 24.5$ )、 $h_c$  は押し込み深さ (nm) を表している [1]。

$$E_{IT} = \frac{1-(\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-(\nu_i)^2}{E_i}} \quad (3)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \times \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (4)$$

$\nu_s$  は試料のポアソン比 (-)、 $\nu_i$  はインデンター圧子のポアソン比 (-)、 $E_i$  はインデンター圧子の弾性率 (GPa)、 $S$  は接触剛性 (N/m)、 $\beta$  はインデンター圧子の形状補正係数 (Berkovich は  $\beta = 1.034$ ) をそれぞれ表している。

動的粘弾性測定はバネとダッシュポッドが直列につながった力学モデル (マクスウェルモデル) で説明することができ、応力が加わったとき以下の式が成り立つ。

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{1}{\tau}\sigma(t) = k\dot{\epsilon} \quad (5)$$

定常流動では以下の式が成り立つ。

$$\sigma(t) = \mu\dot{\epsilon} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (6)$$

$$\tau = \frac{\mu}{k} \quad (7)$$

$\epsilon$  はひずみ、 $k$  はバネ定数、 $\mu$  は粘度、 $\tau$  は緩和時間を表している。また、複素数を用いて表すことができ、以下の式が成り立つ。

$$G = k \frac{\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = G' + iG'' \quad (8)$$

$$G' = k \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9)$$

$$G'' = k \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (10)$$

$$\frac{G''}{G'} = \frac{1}{\omega\tau} = \tan \delta \quad (11)$$

$G$  (複素弾性率) に対し, 実部と虚部をそれぞれ  $G'$  (貯蔵弾性率),  $G''$  (損失弾性率) とすると, 複素平面上において  $G$  と実軸がなす角が  $\delta$  となり,  $\tan\delta$  は損失弾性率と貯蔵弾性率の比を表している[2].

$\omega$  は角周波数であり本研究では 62.8 rad/s で行った.

$$\dot{\epsilon}_c = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (12)$$

$\dot{\epsilon}_c$  は定常クリープひずみ速度,  $A$  は定数,  $n$  (本実験では  $n=1$  とする) は応力指数,  $Q$  は活性化エネルギー,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度を表す. また, 式 (12) は以下のように展開することができる[3].

$$\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_c}{\sigma}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln(A) \quad (13)$$

式 (13) より,  $\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_c}{\sigma}\right)$  と  $\frac{1}{T}$  のグラフの傾きから活性化エネルギーを求めることができる.

### 3.2 微細構造観察・元素分析

走査型電子顕微鏡 (日立ハイテック株式会社, SEM, SU8020) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を使用して, 圧痕周りの組織観察と元素マッピングを実施した. 観察にはナノインデンテーション試験で使用済みのサンプルに炭素蒸着させたものを用いた.

### 3.3 円盤曲げ試験

インストロン型引張試験機 (株式会社島津製作所, オートグラフ AG-10TA) を用いて, サンプルに平衡二軸面応力を発生させる円盤曲げ試験を実施した. 変位速度は 0.05mm/min に設定した. Fig.3 に曲げモーメントを受けるサンプルの様子を, Fig.4 にサンプルにバランスの取れた二軸曲げ応力を生成する円盤曲げ試験用のサンプルホルダー一部分の概略図を示す. 円盤曲げ試験から, 引張面のひずみ  $\epsilon$  は式 (18) を, 最大曲げ応力  $\sigma$  は式 (19) を用いて算出した.

$$\epsilon = \frac{t\omega}{2r_i^2} \quad (14)$$

$$\sigma = \frac{3P}{4\pi t^2} \left\{ \frac{(1-\nu)(r_0^2 - r_i^2)}{R^2} + 2(1+\nu) \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right) \right\} \quad (15)$$

$\epsilon$  は表面ひずみ (-),  $t$  は試験片の厚さ (mm),  $\omega$  はたわみ (mm),  $r_i$  はロッド半径 (mm),  $\sigma$  は最大曲げ応力 (MPa),  $P$  は荷重 (kN),  $\nu$  はポアソン比 (-),  $r_0$  は治具フランジ半径 (mm),  $R$  は試験片半径 (mm) をそれぞれ表している[4].

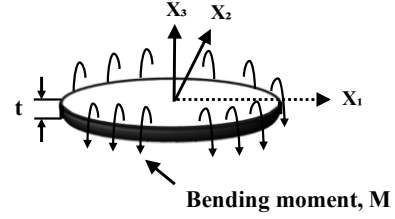


Fig.3 Schematic illustration of the samples subject to bending moment.

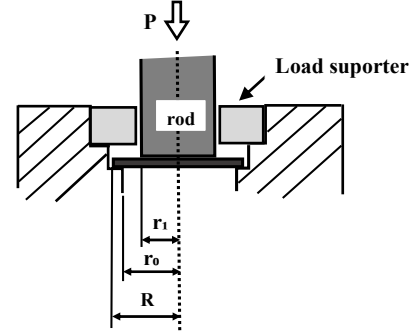


Fig.4 The part of the sample holder for disk bending tests producing balanced biaxial bending stresses in the samples.

## 4. 結果と考察

### 4.1 ナノインデンテーション試験の結果

#### 4.1.1 亀裂付近での測定

Fig.5 (a)に常温(b)に高温での PSZ, (c)に常温(d)に高温での Ni 添加試料, (g)に常温(h)に高温での Ti 添加試料, (k)に常温(l)に高温での SUS304 添加試料のナノインデンテーション, Fig.5(e)に常温(f)に高温での Ni 添加試料, (i)に常温(j)に高温での Ti 添加試料, (m)に常温(n)に高温での SUS304 添加試料の EDX 解析による亀裂付近での圧痕の様子を示す. また, Fig.6 から Fig.8 に常温での, Fig.9 から Fig.11 に高温での EIT, HIT,  $\tan\delta$ ,

Fig.6, Fig.7 より常温での PSZ に関して圧痕なしに比べて圧痕の亀裂付近で測定した EIT, HIT が大きくなった. これは, 式(1), (2), (3), (4)より  $A_p$  (接触投影面積) が小さくなったことが原因と考えられるが, 圧痕付近での  $A_p$  が小さくなった理由としては応力誘起変態による体積膨張が考えられ, この結果から亀裂や圧痕などのある付近では応力誘起変態が起きやすいことも分かった.

また, Fig.9, Fig.10 より高温では PSZ の EIT, HIT が圧痕なしと圧痕の亀裂付近とでほとんど同じ値を示したことから高温環境下では応力誘起変態による体積膨張が起きなかったと考えられる.

画像から添加材付近及び, 添加材を測定している箇所を確認できるが, 添加材を測定している点, PSZ を測定している点に関係なく測定したすべての箇所添加材の影響が出ており, このことから PSZ 内で添加した Ni, Ti, SUS304 は化合物を形成していると考えられる.

Fig.8, Fig.11 より常温に比べて高温では PSZ のダンピ

ング特性が向上しており、ダンピング特性とクリープの関係から高温時に常温に対して荷重が加わった時の変形量は増加することが推測される。また、添加材により  $Tan\delta$  の値が大きくなっており、ダンピング特性の向上が確認できたが、特に Ni を添加した時が最も顕著であった。EDX 画像(e), (f)より(c)の③, ④, (d)の③, ④はそれぞれ PSZ, Ni 部分を測定していることが確認できるが、Fig.7, Fig.10 では Ni を測定している④の硬さが③よりも小さく、Ni の影響が出ており、Fig.8, Fig.11 では Ni を測定している④の  $Tan\delta$  が③より大きくなっていることが確認できる。

また、Ni を添加した場合には  $Tan\delta$  の値が常温・高温共に上昇し、SUS304 を添加した場合は常温に比べて高温では  $Tan\delta$  の値が大きくなっており、反対に Ti を添加した場合は常温に比べて高温での  $Tan\delta$  の値が低下しており、また Fig.6, Fig7, Fig.9, Fig.10 より Ti を添加した試料では EIT, HIT の値が常温・高温共に大きな変化がないことが分かった。また、常温において SUS304 の添加で Ni, Ti 同様に弾性率が低下したが硬さの大幅な減少は見られなかった。そして、EDX 画像(e), (f), (m), (n)より Ni, SUS304 を添加した試料に関しては亀裂が添加材で止まっていたり添加材を避けるように進展しているが、Ti を添加した試料に関しては EDX 画像(i), (j)より亀裂が添加材を跨いで進展していることが確認できた。Ti とは本来耐蝕性に優れた金属であるが、それは Ti が酸素との結合力が強く瞬時に酸化被膜を形成し、それが安定した不働態であり、それ以上酸素を通さないためである。そのため、Ti が焼結時に PSZ の  $O_2$  部分と結合したことが考えられ、(i), (j)の EDX 画像より Ti 内部に PSZ が分散されていることが確認できる。

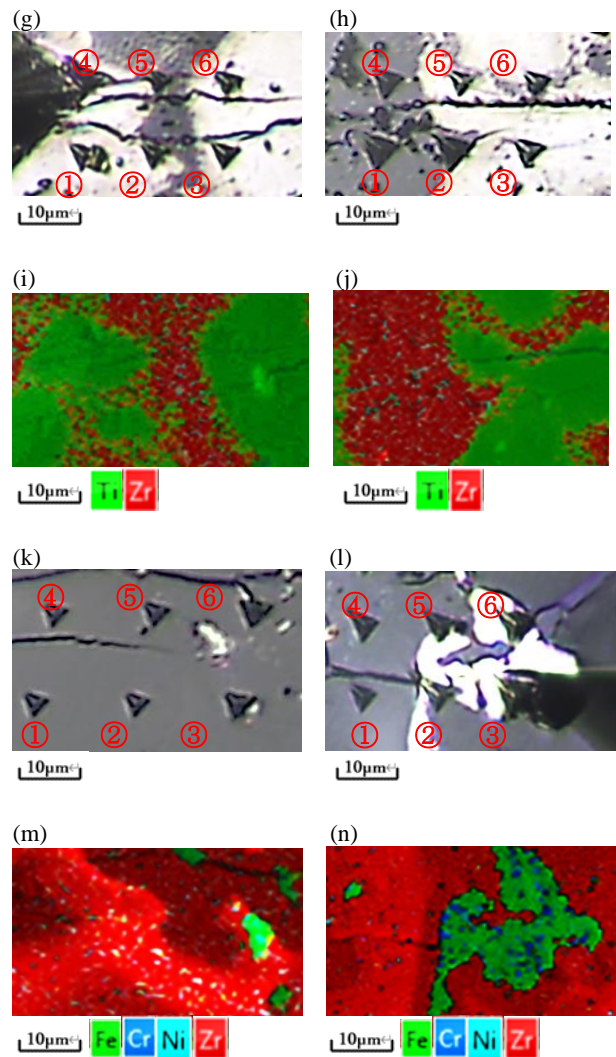
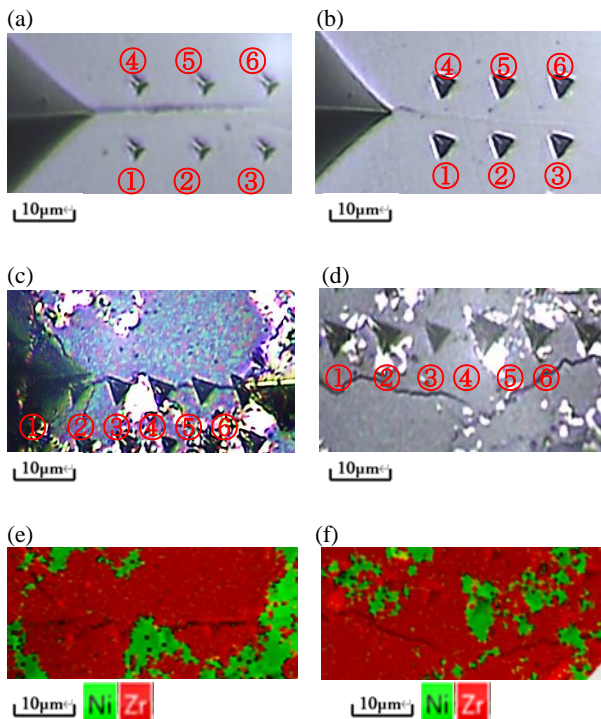


Fig.5 Indentation image and EDX image near the crack

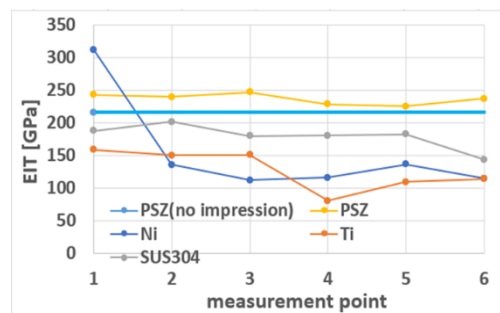


Fig.6 Nanoindentation EIT parameter at room temperature

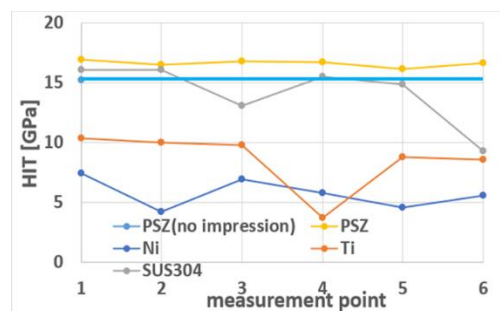


Fig.7 Nanoindentation HIT parameter at room temperature

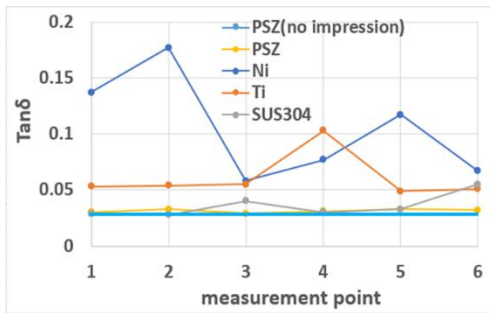


Fig.8 Nanoindentation Tanδ parameter at room temperature

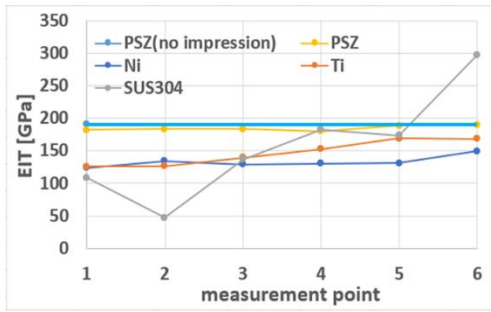


Fig.9 Nanoindentation EIT parameter at high temperature (300°C)

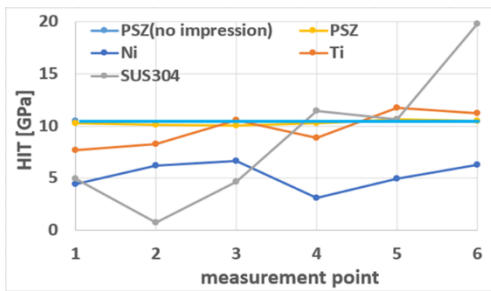


Fig.10 Nanoindentation HIT parameter at high temperature (300°C)

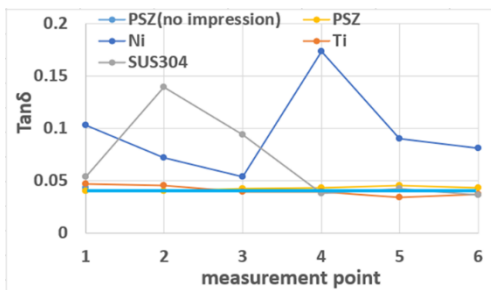


Fig.11 Nanoindentation Tanδ parameter at high temperature (300°C)

#### 4.1.2 動的粘弾性測定による活性化エネルギーの解析

Fig.12 に式 (13) より PSZ の 300, 400, 500, 600°C での動的粘弾性測定から得られた活性化エネルギーを表すグラフ, Fig.13 に各温度での粘度, Fig.14 には円盤曲げ試験の式 (14) より得られるひずみ速度 ( $\dot{\epsilon}$ ), ナノインデントーション試験により得られた粘度 ( $\mu$ ), 緩和時間 ( $\tau$ ) を式 (6) に示すマックスウェルモデルの構成式に当てはめることでナノ・マイクロ・マクロの連成した応力ひずみ線図を示す。

Fig.12 より活性化エネルギーは 14.39kJ/mol となった。活性化エネルギーとは原子の拡散や転位の移動に必要なエネルギーを表しており, ジルコニアなどのセラミックスは転位の存在・移動が容易でなく, 高温環境下における変形は拡散クリープが主であるため今回得られた活性化エネルギーは熱拡散によるものと考えられる。

また, Fig.12 より, 温度が大きくなるとひずみ速度と応力の比が大きくなっており, ひずみ速度と応力の比が粘度の逆数であることから温度が上昇すると粘度が小さくなると考えられる。そして, Fig.13 より温度が大きくなる程粘度が小さくなるのが分かり, Fig.14 より温度が大きくなる程最大応力が低下していることから温度上昇によりひずみ速度が大きくなることは明らかであり, それに伴いひずみも増加することが考えられる。

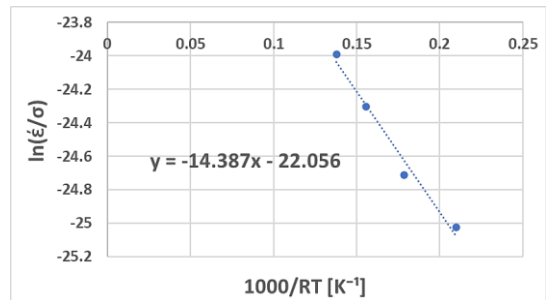


Fig.12 Activation energy determined from DMA

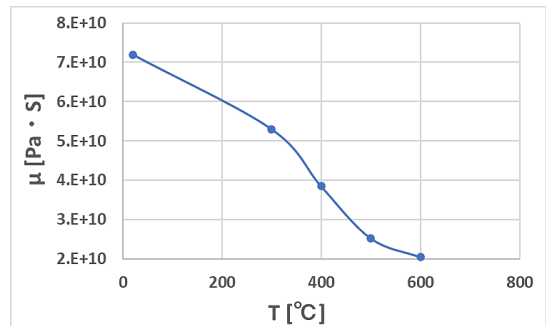


Fig.13 Relationship between viscosity and temperature

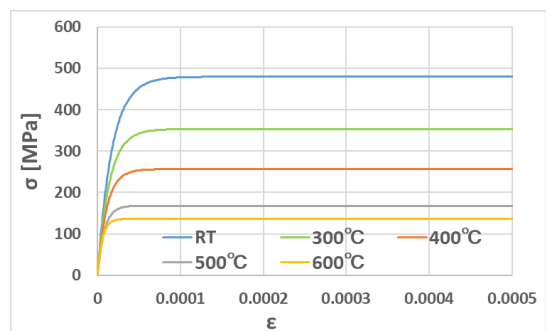


Fig.14 Stress-strain diagrams determined from DMA

#### 4.2 円盤曲げ試験の結果

Fig.15 から Fig.20 に常温, Fig.21 から Fig.26 に高温での試料に面内二軸応力を負荷する円盤曲げ試験にて得られた応力-ひずみ線図を示す。

Fig.15, Fig.16, Fig.17 より添加材として PSZ と同じセ

ラミックスである  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiCp (粒子), SiCw (繊維) を添加すると曲げ応力は低下したが、ひずみが増加することが確認でき、特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の vol5% で大幅にひずみが増加した。また、Fig.18, Fig.19, Fig.20 より添加材として金属である Ni, Ti, SUS304 を添加すると曲げ応力はセラミックスを添加したときと同じく低下し、Ni, Ti でひずみの増加が確認できたが、SUS304 を添加した試料では添加率が增加するほど曲げ応力、ひずみ共に減少した。Vol4%, vol5% では曲げ応力が急激に増加していくことなく破断していることが確認できる。これは添加した SUS304 の粒径が  $149\mu\text{m}$  以下と添加材の中では一番大きく焼結した際に凝集ができやすくなり、添加率が上がるほど応力、ひずみが低下していることから凝集が原因と考えられる。また、ナノインデンテーションでの結果から Ni 添加試料の  $\text{Tan}\delta$  が増加しており、金属添加材の中で Ni を添加したときが最もひずみが増加する傾向になりダンピング特性とひずみの相関性が確認できた。

ナノインデンテーションでの高温試験と常温試験の  $\text{Tan}\delta$  の結果とクリープの関係から高温では常温よりもひずみが増加することが予想され、PSZ 単体では高温時にひずみが増加していることが確認できたが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiCp, SiCw, Ni, Ti, SUS304 添加試料の各応力-ひずみ線図では高温でのひずみが常温でのひずみよりも小さくなるという結果になった。Fig.21 の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加試料では 1vol%, Fig.22 の SiCp 添加試料では 4vol%, 5vol%, Fig.23 の SiCw 添加試料では 1vol%, 2vol%, Fig.24 の Ni 添加試料では 3vol%, 5vol%, Fig.25 の Ti 添加試料では 2vol%, 4vol%, Fig.26 の SUS304 添加試料では 2vol% の最大応力が高温時の PSZ に比べて大きくなることが分かった。

Fig.27, Fig.28, Fig.29, Fig.30 から高温環境下では PSZ に比べて強化剤添加試料ではひずみが小さくなり、最大曲げ応力が大きくなっていることが確認でき、4.1.2 の結果より高温時、PSZ の応力が小さくなりひずみが増加していることは傾向に即しているが、添加材を添加している場合ではひずみが低下し、応力が増加していることから、添加材により拡散が阻害され高温環境下における変形が抑制され応力の増加につながったと考えられる。

また、4.1.1 の結果より常温・高温共にダンピング特性の向上が最も顕著であった Ni の添加では Fig.29, Fig.30 より添加量が増えるほど最大応力が増加し、最大ひずみが減少することが確認できる。 $\text{tan}\delta$  は材料の粘性と弾性の比であり Ni の添加により粘性が増加していることが考えられ、4.1.2 より粘性の増加は最大応力の低下、ひずみの増加につながるということが分かっているが、高温曲げ試験では逆の結果になった。これはジルコニアの応力誘起変態が起因していると考えられ、Fig.29, Fig.30 より Ni のように添加量を増やすほど最大応力が増加する場合と添加量が増えるほど最大応力が低下する場合があります、両者の熱膨張率の差に起因する熱応力が影響すると考えられるが、一概に添加量を増やすことが応力誘起変態を促進するこ

とつながるわけではないことが分かる。

そして、応力誘起変態は相変態による体積膨張によって起きるが、高温環境下では亀裂発生時以外でも相変態が起きてしまうため今後は相変態の制御について検討していく必要がある。

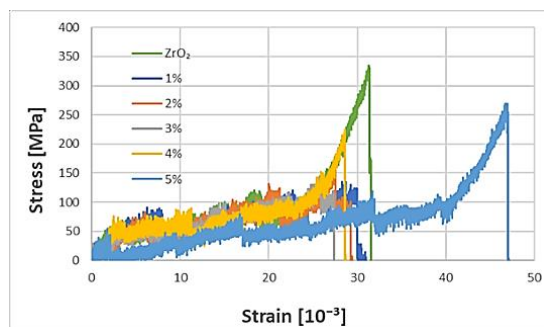


Fig.15 Stress-strain diagrams of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  added sample at room temperature

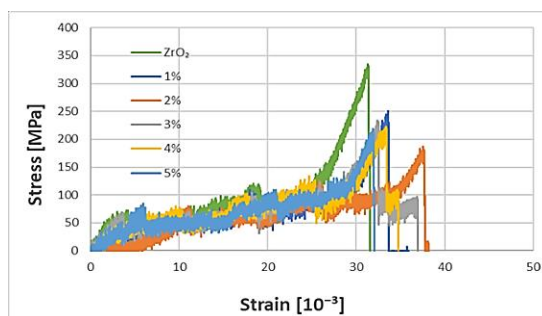


Fig.16 Stress-strain diagrams of SiCp added sample at room temperature

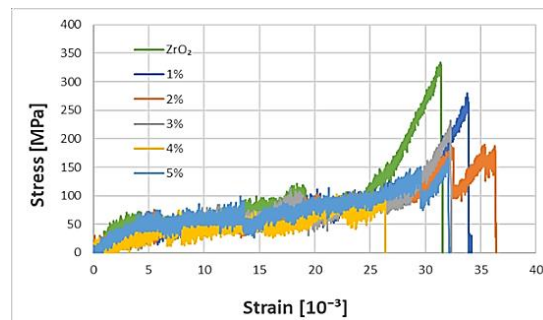


Fig.17 Stress-strain diagrams of SiCw added sample at room temperature

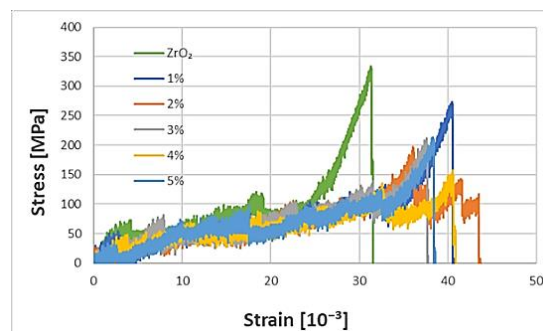


Fig.18 Stress-strain diagrams of Ni added sample at room temperature

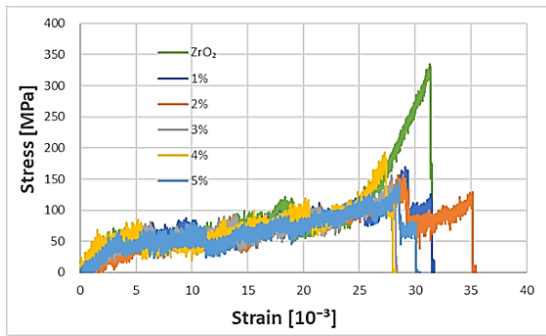


Fig.19 Stress-strain diagrams of Ti added sample at room temperature

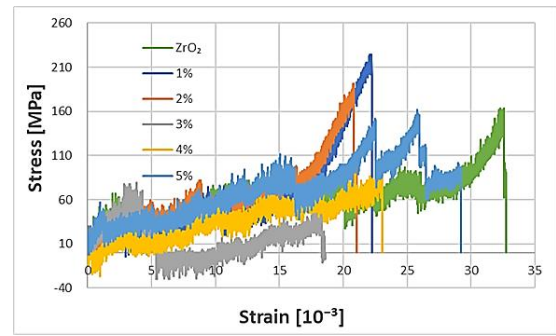


Fig.23 Stress-strain diagrams of SiCw added sample at high temperature(300°C)

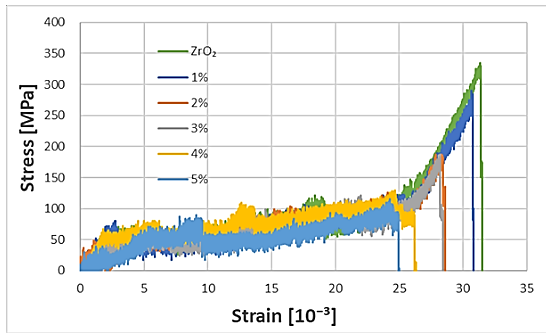


Fig.20 Stress-strain diagrams of SUS304 added sample at room temperature

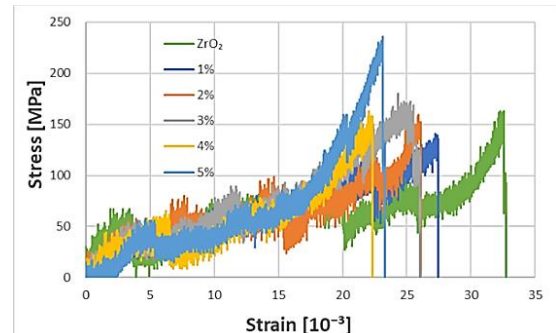


Fig.24 Stress-strain diagrams of Ni added sample at high temperature(300°C)

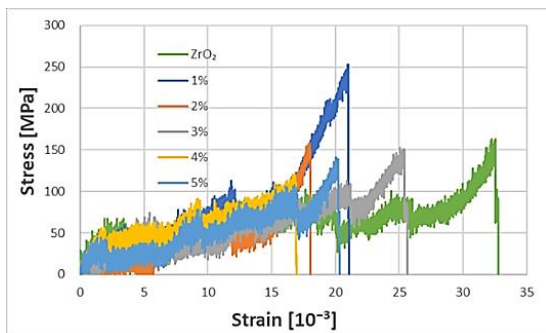


Fig.21 Stress-strain diagrams of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added sample at high temperature(300°C)

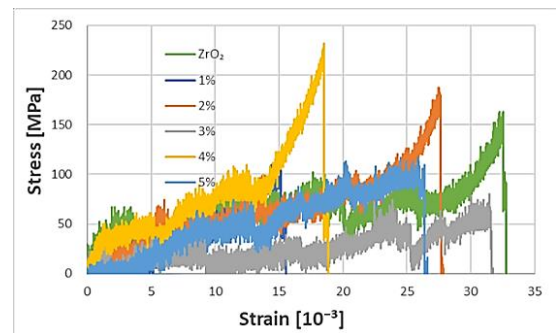


Fig.25 Stress-strain diagrams of Ti added sample at high temperature(300°C)

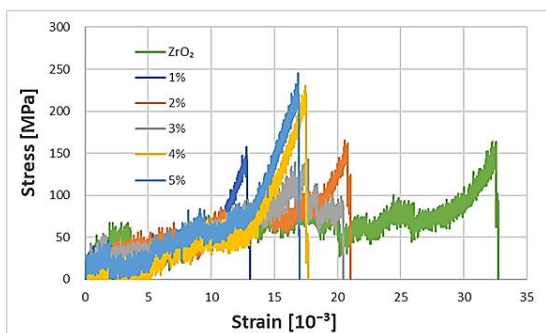


Fig.22 Stress-strain diagrams of SiCp added sample at high temperature(300°C)

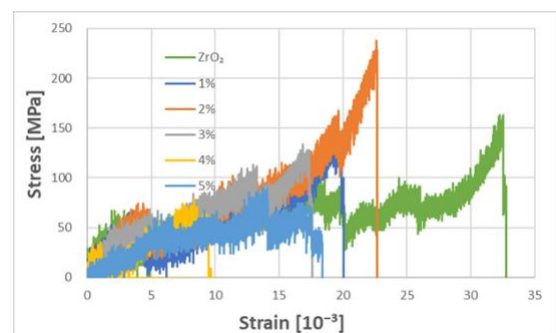


Fig.26 Stress-strain diagrams of SUS304 added sample at high temperature(300°C)



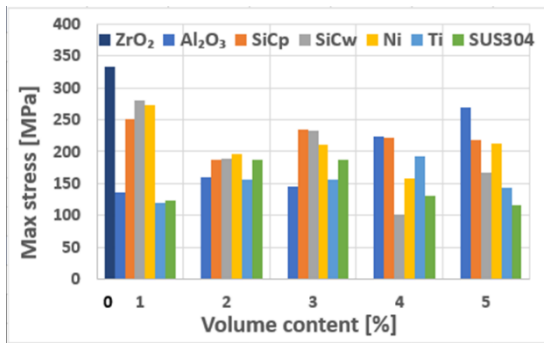


Fig.27 Maximum stress at room temperature

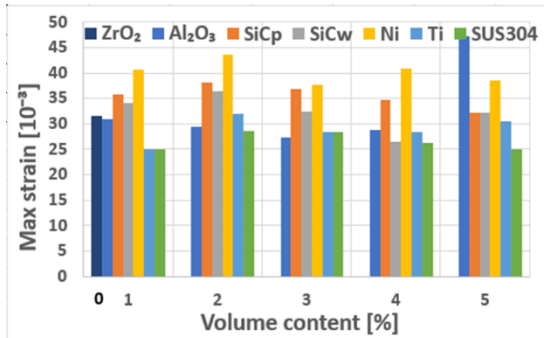


Fig.28 Maximum strain at room temperature

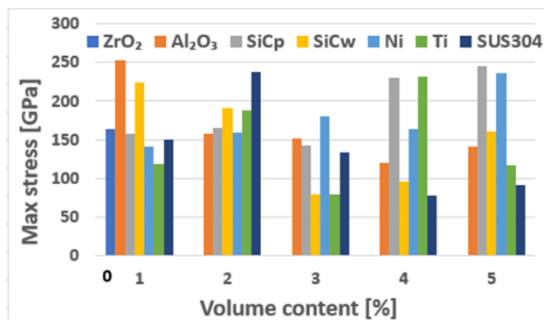


Fig.29 Maximum stress at high temperatures (300°C)

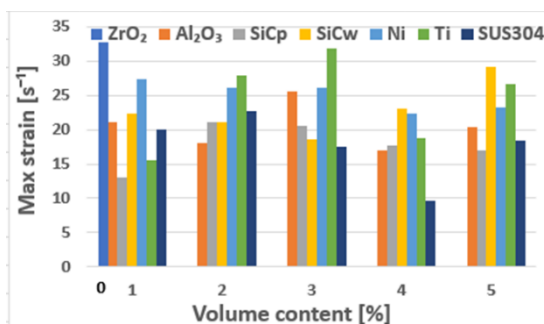


Fig.30 Maximum strain at high temperatures (300°C)

## 5. 結論

本研究では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiCp, SiCw, Ni, Ti, SUS304 を PSZ に添加したときの高温環境下でのクリープ・破壊挙動を調査した。以下に得られた結論を記す。

- ・ナノインデンテーション試験より亀裂や圧痕付近では応力誘起変態による体積膨張が起きやすいことが分かった。
- ・ナノインデンテーション試験より Ni、Ti、SUS304 の添加によりダンピング特性が向上することが分かり、特に Ni を添加した時が最も顕著であった。
- ・動的粘弾性測定よりクリープ及び活性化エネルギーの解析が可能であることが分かった。
- ・添加材により高温環境下での変形が抑制され、最大応力を増加させることが分かった。
- ・添加材の種類や添加量によってクリープ・破壊挙動を制御できることが分かった。

**謝辞:** 本研究を進めるにあたり大変お世話になりました塚本英明教授に深く感謝いたします、また、実験をお手伝いいただきました本学構造・機能先進材料研究室の学部4年の関根大氏、平野治人氏には大変お世話になりました。御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] Erqiang Liu, Hefeng Wang, Gesheng Xiao, Guozheng Yuan, Xuefeng Shu: Creep-related micromechanical behavior of zirconia-based ceramics investigated by nanoindentation, *Ceramics International* 41 (2015) 12939-12944
- [2] 牛尼清治: 塗膜の粘弾性, *塗料基礎講座 (第 VII 講) 色材*, 62[2] (1989) 100-107.
- [3] F.Khodabakhshi, M Zareghomsheh, G Khatibi: Nanoindentation creep properties of lead-free nanocomposie solders reinforced by modified carbon nanotubes, *Materials Science & Engineering A* 797 (2020) 1-14
- [4] T. Ishizuka, Y. Ohta, K. Wakashima: *Functionally Graded Materials* (1996), p.123-130.
- [5] P. M. Sargent and M. F. Ashby, *Materials Science and Technology*, 8 (1992) 594.
- [6] Yoshitaka Kubota, Masahiro Ashizuka, Eiich Ishizuka and Takashi Mitamura: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 102 (1994) 708-712
- [7] J. Japan Inst. Metals, Vol.58, No.7 (1994), p.728-733.
- [8] Anthony C. Fischer-Cripps, Ph.D: *Nanoindentation Second Edition Springer MECHANICAL ENGINEERING SERIES*