酸化誘起型自己治癒セラミックスの 有効温度域および使用寿命の予測手法

吉岡 俊介^{*1}, 中尾 航^{*2}

Estimation methodology of available temperature region and life time of oxidation induced self-healing ceramics

Shunsuke YOSHIOKA^{*1} and Wataru NAKAO^{*2}^{*1,2} Yokohama National Univ. Dept. of Engineering
Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa, 240-8501 Japan

Oxidation Induced Self-healing Ceramic (Oi-SHC) can improve brittleness due to self-healing and is expected apply to the high temperature use structural materials. Self-healing of Oi-SHC is induced by the oxidation of non-oxide self-healing agent, so that self-healing phenomena is strongly influenced by surrounding temperature. On the other hand, there is huge variety of high temperature structural material and each has own operation temperature. Therefore, eligible self-healing agent has to be prepared for each temperature region. In order to develop self-healing agent in a systematic way, the present authors established the two simple methodologies for evaluating ability of self-healing agent. One is methodology for estimating the lower limit temperature of self-healing and which derived from oxidation rate of self-healing agent. The other is methodology for estimating life time, and which is deducted from oxygen diffusion in the matrix.

Key Words : self-healing, ceramics, structural materials, oxidation, TG-DTA, diffusion, life-time

1. 緒 言

酸化誘起型自己治癒セラミックス(Oxidation Induced Self-healing Ceramics, Oi-SHC) は、脆性を大幅に改善可能な高信頼性セラミックスとして次世代高温構造材料への応用が期待されている。Oi-SHC は、図 1 に示すように自己治癒発現物質(自己治癒エージェント)の高温酸化によりき裂を治癒し、構造健全性を確保している。そのため、自己治癒の発現には周辺温度が大きく寄与している。一方、高温構造材料は多様な稼働温度域での使用が想定される為、Oi-SHC の実用化には各稼働温度域に対応する多種の自己治癒エージェントを整備する必要がある。そこで、著者らは自己治癒エージェントの系統的な開発を行っていく為に、各自己治癒エージェントを複合した Oi-SHC が有効な治癒を発現する温度域(自己治癒発現温度域, T_H)を簡便に評価する手法を提案する。

本発表では、 T_H の下限界温度(T_{H-low})及び上限界(T_{H-high})の具体的な評価手法を議論する。

図 1 自己治癒セラミックスの自己治癒発現機構

^{*1} 学生員, 横浜国立大学 工学府 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

^{*2} 正員, 横浜国立大学

E-mail: yoshioka-shunsuke-tg@ynu.ac.jp, wnakao@ynu.ac.jp

2. 自己治癒下限界温度 (T_{H-low}) の評価手法

Oi-SHC の自己治癒性が有効であるためには、いずれの温度域においてもき裂の進展速度に対し十分に早い自己治癒速度を発現することが要求される。その為には、自己治癒エージェン트가その温度域において活発な高温酸化を生じる必要がある。そこで系統的に一定昇温速度中での熱分析を行うことで、自己治癒エージェン트의酸化反応速度が最大となる温度 T_p を調査した。結果を反応速度論に基づいて図2のように解析することで、自己治癒エージェン트의酸化反応速度とその温度依存性を評価した。ここで、自己治癒発現が自己治癒エージェン트의高温酸化反応によって一義的に決定すると仮定すると、図2において、ある特定の反応速度定数 $\ln(\beta/T_p^2)$ に対応する T_p から T_{H-low} を予測することができる。例えば、mullite/ $TiSi_2$ 型自己治癒セラミックスにこの手法を適用すると、 $T_{H-low,1h} = 577^\circ\text{C}$ であることが予測できる。この値は実験値 (600°C) とよく一致している。図3に示すように、先行研究で提案されている自己治癒エージェン트⁽¹⁾ や、他の熱処理時間 t においても予測値と実験値の誤差は最大でも $\pm 37^\circ\text{C}$ であり、よい一貫性が見られた。以上より、本提案手法の有用性が示されたと言える。

図2 酸化挙動の解析手法

図3 予測値と実験値の一致性

3. 自己治癒上限界温度 (T_{H-high}) の評価手法

Oi-SHC は、高温腐食環境下での長時間稼働においても自己治癒発現能を失わないことが求められる。しかしながら、高温腐食環境下では母材内部の酸素拡散によって自己治癒エージェン트가経時劣化を引き起こすことが考えられる。そこで、図4のような拡散モデルを基に自己治癒エージェン트의劣化を模擬し、 T_{H-high} を算出する。

図4 自己治癒エージェン트의劣化モデル

なお、拡散モデルを構築する上で以下の仮定を用いた⁽²⁾⁽³⁾。

- 内部酸化層中の電子伝導はイオン伝導よりも十分速いとし、内部酸化層中を通る酸素イオンの拡散が内部酸化層の成長を律速している。
- 酸素イオンは体積拡散している。
- 内部酸化層では、酸素イオンの体積拡散係数およびモル濃度は一定である。

X : 内部酸化層厚さ V_{matrix} : 母材の体積
 f_{agent} : 自己治癒エージェン트의分散量
 D_0 : 母材中の酸素の拡散係数
 C_0 : 酸化層における酸素濃度
 $P_{O_2 I, II}$: 各界面における酸素分圧
 $a_{\text{Ti or Si } I, II}$: 各界面における Ti, Si の活量

- ・ 界面 I, II においては, 自己治癒エージェントの酸化反応が熱力学的に平衡している
ここで, 酸素イオンの拡散を考える。Fick の第一法則より,

$$J_0 = -\frac{D_0 C_0}{RT} \cdot \ln \left(\frac{P_{O_2 II}}{P_{O_2 I}} \right) \quad \dots(1).$$

さらに, 流入酸素イオンがすべて酸化反応に消費されるとすると,

$$J_0 = \frac{f v_{\text{agent}}}{v_{\text{matrix}}} \cdot \frac{dX}{dt} \quad \dots(2).$$

(1),(2)式を連立し, 整理することで,

$$X^2 = \frac{v_{\text{matrix}}}{f v_{\text{agent}}} \cdot D_0 C_0 \cdot \ln \left(\frac{P_{O_2 I}}{P_{O_2 II}} \right) \cdot t \quad \dots(3)$$

が得られる。ここで, D_0 が温度に関する関数 $D_0 = D(T)$ であることを考慮すると, (3)式は内部酸化層厚さ X を温度 T と時間 t の関数として表していることがわかる。この関数に任意の物性値を代入することで, 自己治癒エージェントの劣化を簡便に模擬することが可能であると期待できる。

4. 結 言

自己治癒エージェントの系統的な開発を行っていく為に, 各自己治癒エージェントを複合した Oi-SHC が有効な治癒を発現する温度域 (自己治癒発現温度域, T_H) を簡便に評価する手法を提案した。本発表では, T_H の下限界温度 (T_{H-low}) 及び上限界 (T_{H-high}) の具体的な評価手法を議論した。

T_{H-low} は, 自己治癒エージェントが有効な自己治癒を発現する際に必要とされる酸化速度を指標として導出した。具体的には, TG-DTA を用いて各温度での酸化反応速度を測定し, その結果をアレニウスの式を用いて整理することで予測値の算出が可能となる。予測値と実験値を比較したところ良い一致性がみられ, 本手法の有用性が証明された。

T_{H-high} は, 高温大気中における母材内の酸素拡散による自己治癒エージェントの消耗を指標として導出した。具体的には, 母材内の酸素拡散モデルを構築し, いくつかの仮定の下で解くことで, 任意の温度と時間における内部酸化層厚さについての関係式を導出した。この関係式に任意の物性値を代入することで, 自己治癒エージェントの劣化を簡便に模擬することが可能であると期待できる。

文 献

- (1) Nakao, W., Abe, S. "Enhancement of self-healing ability in oxidation induced self-healing ceramic by modifying the healing agent" Smart Materials and Structures, 21, (2):25002 (2012)
- (2) 丸岡大祐, "ナノ金属粒子分散 Al_2O_3 ハイブリッドにおける高温酸化によるき裂治癒効果", 長岡技科大学, 博士論文 (2013)
- (3) Paul G. Shewmon 原著, 笛木和雄, 北澤宏一共訳, "固体内の拡散", コロナ社, 10 版 (2012), pp. 2-6, 153-168.