

# インテリジェント構造材料に関する研究

1 9 9 6

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第94号

無機材質研究所研究報告書第94号正誤表

頁	訂 正 位 置	誤	正
1	追加 右欄 上から 39行目	(SEM) で “その場” するため	(SEM) で “その場” 観察するため

# 目 次

1. 研究の概要および構成	1
2. インテリジェント構造材料用原料および複合材の合成	3
2.1. 擬似アルコキシド法による易焼結性ジルコニア粉末の合成	3
2.2. ジルコニア粉末中塩素の焼結への影響	6
2.3. 高韌性複合材料の焼結	8
3. 亀裂の成長およびその場観察	13
3.1. 亀裂破壊のシミュレーション	13
3.2. SEMによる表面観察技術	17
3.3. 亀裂先端の微視的構造の観察	20
4. インテリジェント機能発現の駆動力	27
4.1. ジルコニアの熱現象	27
4.2. 高温型O <sub>2</sub> -HIP装置の試作	31
4.3. ジルコニア系セラミックスの接合	34
5. インテリジェント構造材料	37
5.1. 亀裂診断型インテリジェント材料	37
5.2. 構造材料の亀裂修復	41
6. 残された問題と将来の展望	46
7. 研究成果（投稿，編著書，特許・実用新案，受賞）	47

# 1. 研究の概要および構成

## 1.1 研究概要

構造材料とはセラミックスの強度、耐熱性、硬度、耐食性等に優れた性質を利用して、各種の機械に適用するものである。従って、まず強度や破壊靱性が高いことが要求される。セラミックスの脆性破壊のため、強度には大きな分布が生ずる。一般には、どんなに平均強度が大きくても、同じ条件で作った材料で極端に低強度のものが含まれる。そこで、いかに所定の条件で所定の期間破壊しない材料を提供するかが問題となっている。つまり、材料の信頼性確保である。現在は、非破壊検査が十分なレベルではないので、自動車部品等は全数検査している。これでは発展性に限界がある。そこで、いかに材料の段階で信頼性を確保するかが、緊急の課題となっている。破壊はある意味で確率の問題であり、従来行われてきた平均強度を上げるような高性能化では根本的な解決にはならない。そこで、今までの研究とは異なるアプローチが必要である。

材料の高性能化・複雑化が必ずしも安全性を高めることには直結しないことに着目し、科学技術庁の諮問機関である航空・電子等技術審議会は、世界に先駆けて平成元年に「インテリジェント材料」の概念を提唱した。航空機のように高い安全性が要求されるシステムでは、設計概念として「フェールセーフ」が用いられている。これは、1つの部品または部分が故障しても他の部分でその機能を補い、事故の発生を予防する方法である。この方法は、要求が高度化すればする程、安全性を確保するシステムが複雑になる問題がある。また、予期しない故障には対策の施しようがない。明らかに最近の事故例では、安全のためのシステムが複雑化し、専門家にとってもブラックボックスがあることが原因となっている場合が多い。

「インテリジェント材料」とは、(1) 材料自身に環境変化を検知し、(2) それに対する対策を考え、(3) その影響を打ち消すように作用を行う、材料である。それぞれ、(1) センサ、(2) プロセッサ、および (3) アクチュエータ、の機能を材料自身に備えることである。機能材料では機能そのものがインテリジェント性に基づいている。例えば、セラミックヒーターに使われる PTC サーミスターは、所定の温度で電気抵抗が数桁増加する。そこで、電流がほとんど止まるため温度は

低下する。そして、ある温度より低くなると電気が再び流れる。このように、発熱体素子のみでセンサー、ヒーター、スイッチの役割を果たすインテリジェント材料である。ところが、構造材料の研究では外部環境の変化に依存せず、常に機械的性質を維持する材料が目標であった。しかし、すでに述べたように、このような方向性には問題点がある。そこで、構造材料にインテリジェント性を付与する研究が重要と考えられる。構造材料では、必ずしも全てのインテリジェント機能を持つことを意味しないが、複数の機能を兼ねることが要求される。インテリジェント材料が開発できれば、安全のためのシステムを用意する必要がなく、材料つまり現場で対策が自動的に施されることになる。当研究所では、平成3年に「インテリジェント材料の研究開発」に着手し、最初に本課題の「インテリジェント構造材料に関する研究」を取り上げた。

インテリジェント構造材料とは、破壊に対するインテリジェント性を持つ材料と定義できる。破壊は亀裂が材料中を進行することにより起こる。そこで、本課題ではインテリジェント性の3つの機能を、亀裂進行に対していかに発現させるかを検討することにした。亀裂進行に対して抵抗を持つ材料は高靱性材料である。具体的な研究テーマとして、1) 高靱性材料の合成、2) 破壊の素過程の理解、そして3) インテリジェント構造材料の検討、とした。

第2章では、高靱性を持つことが知られている部分安定化ジルコニアに関する研究を中心に報告している。安定化剤の均一分散法として、簡便で効果的な粉末合成方法を開発した。そのプロセスの特徴として不可避免的に導入される不純物塩素の焼結に及ぼす影響についても検討した。さらに、高靱性が期待される複合材料についても、炭化ケイ素ウイスキー強化窒化ケイ素を例として取り上げ、ウイスキーの配向と焼結や破壊靱性の異方性の相互関係を明かにし、インテリジェント性発現の方策を検討した。

第3章では、炭化ケイ素をモデルに亀裂の進行についてのコンピュータシミュレーションを行い、外力に対する亀裂周辺の応答を予測した。そして、実際の亀裂を走査型電子顕微鏡 (SEM) で”その場”するための技術開発を行った結果を述べてある。さらに、亀



裂進行の現象を原子レベルで測定するために、高分解能電子顕微鏡で亀裂先端付近の観察を行った。試料としては、共有性の高いサイアロンとイオン性の高いジルコニアを用い、亀裂先端の構造や応力緩和の可能性を検討した。

第4章では、インテリジェント機能発現の駆動力について調べた。ジルコニア粉末における結晶化、溶解、相転移に伴う熱の測定を行い、焼結体の高靱性化機構との対応を検討した。また、酸素雰囲気下のHIP（熱間静水圧焼結）装置によりジルコニアの接合を試み、自己修復についての予備的な知見を得た。

第5章では、当所で開発した組織制御法で製造した高靱性窒化ケイ素の破壊抵抗と亀裂進展の関係を明かとした。その結果、この材料は亀裂の進行を異常成長粒子が検知し、亀裂が進行すればするほど破壊に対する抵抗性が増すことを示した。この結果、これらの材料は亀裂診断型インテリジェント材料であることを明かとした。さらに、これら液相焼結高靱性材料は亀裂先端が極めて活性であり、焼結温度以下で亀裂の修復が可能であることを世界で最初に明かにした。これは使用途中で適当な熱処理を行えば強度回復が可能になることを示し、従来のような高性能をめざす研究とは異なる方法で信頼性が保証できる新たな道を提供できる成果である。

このインテリジェント構造材料に関する研究の結果、高靱性材料の組織や粒界の制御により、1) 亀裂に進行に対してセンサー役を持ち、2) 高い破壊抵抗としてアクチュエータ役を持つ、インテリジェント構造材料の展望が開けてきた。さらに、亀裂修復性を持たせることにより新たな信頼性確保の手法が提供できた。

## 1.2 研究構成員

### 総合研究官

三友 護（平成3年4月－平成8年3月，平成4年4月から総合研究官）

池上 隆康（平成3年4月－平成8年3月，平成5年4月から総合研究官）

三橋 武文（平成3年4月－平成8年3月，平成4年4月から総合研究官）

白崎 信一（平成3年4月－平成5年3月）  
主任研究官

松田 伸一（平成3年4月－平成8年3月）

井上善三郎（平成3年4月－平成6年1月，平成7年4月－平成8年3月）

上村揚一郎（平成3年4月－平成8年3月）

板東 義雄（平成3年4月－平成8年3月）

田中 英彦（平成4年4月－平成8年3月）

渡辺 明男（平成3年4月－平成8年3月）

### 研究員

斉藤 紀子（平成6年4月－平成8年3月）

西村 聡之（平成6年4月－平成8年3月）

## 1.3 執筆分担

第1章：三友 護

第2章：2. 1. 池上隆康，2. 2. 斉藤紀子，  
2. 3. 三友 護

第3章：3. 1. 上村揚一郎，3. 2. 池上隆康，  
3. 3. 板東義雄

第4章：4. 1. 三橋武文，4. 2.，4. 3. 渡辺明男

第5章：5. 1. 三友 護，5. 2. 西村聡之

第6章：三友 護

## 謝 辞

本研究は航空・電子等審議会により提唱された「インテリジェント材料」の概念に基づくものであり、提唱者であるイオン工学研究所長高木俊宜先生，東京大学教授柳田博明先生に感謝する。

研究の遂行に当たっては所内外の多くの方々に協力と討論をいただいた。また、第1グループのSTAフェローV. スリカンス博士，第3グループの客員研究官広崎尚登博士（日産自動車），日韓財団フェローY. W. キム博士（現韓国ソウル市立大学教授）には研究の一部を分担していただいた。

## 2. インテリジェント構造材料用原料および複合材の合成

### 2.1 擬似アルコキシド法による易焼結性ジルコニア粉末の合成

#### 2.1.1 はじめに

セラミックス材料が有する物性を最大限利用するには、優れた焼結性を有する原料粉の合成が必要不可欠といえる。この意味で、セラミックスの分野では、易焼結性粉末の合成技術開発が精力的に進められてきた。当所でも、これまで弗化物添加法<sup>1)</sup>、ソーダ灰法<sup>2)</sup>、多段湿式法<sup>3)</sup> 開発により透明焼結体や高機能性電子セラミックスの製造に成功した。インテリジェント機能は、これまで材料に期待されていた機能とは比べられないほど優れた機能であるので、粉体合成の更なる技術開発が望まれる。

#### 2.1.2 擬似アルコキシドの特徴

近年開発された粉体合成法のなかで、アルコキシド法は、優れた焼結性を発現し、しかも汎用性の広い合成法である。この方法は、まず

金属+アルコール→金属アルコキシド→金属アルコキシド+脱イオン化した蒸留水→水酸化物沈澱（易焼結性）

の過程で最終的に水酸化物を生成することを基本としている。一般に金属アルコキシドはそれほど安定な物質でなく水と容易に反応する。このため、金属アルコキシドを合成するには特殊な装置と厳密な管理が必要である。

一方、従来法は

金属イオン+塩基イオン（水溶液）→水酸化物  
（しばしば硬い塊の乾燥体、難焼結性）

の過程で水酸化物を生成する。この方法は、特に厳密な管理を必要としないので実用的には有利な方法である。しかしながら、沈澱を乾燥すると硬い塊となり、それを仮焼すると強固な2次粒子ができる。このため、この従来の湿式法により生成した水酸化物由来の水酸化物は焼結性が悪い物質が多い。アルミナが有名な例<sup>3)</sup> であるが、ジルコニアの場合も、その典型的な物質の一つである。以上の説明から分かるように化学組成的には同じ水酸化物であっても、焼結性という視点からは従来法とアルコキシド法では、根本的に異なる水酸化物であるといえる。

ここで紹介する易焼結性粉体合成の技術開発は、従来法の実用的に有利な方法でしかもアルコキシド法由来の優れた焼結性を有する粉末合成の確立を目指したものである。これにより焼結性を十分に改善して機能発現のための合成条件の選択の幅を広くすることで、インテリジェント機能を付与できる材料創製の基盤の技術開発を行なった。

#### 2.1.3 実 験

水1リットルに対してジルコニウムが0.2モルになる量のオキシ硝酸ジルコニウムを溶解する。これにジルコニアに対して3モル%のイットリアに相当する硝酸イットリウムを加える。1Nのアンモニウム水溶液を加えて水酸化ジルコニウムを沈澱させ、加熱して1時間沸騰させる。ろ過したのち、ビーカーに入れて室温で窒素ガスを吹き込みながら乾燥させる。

上記の過程で、予めアンモニウム水溶液に種々の量の硫酸を加えてから水酸化ジルコニウムを沈澱させる。同様に、沸騰処理したのち、ろ過し、沈澱の5～6倍量の容積のイソブチルアルコールに分散する。10分ばかり軽く沸騰させたのち、窒素ガスを吹き込みアルコールの蒸発を促進し、沈澱を乾燥させる。乾燥した水酸化物の塊はアルミナ乳鉢で軽くほぐす。硫酸イオンの添加量が多い場合、塊は脆弱で、粉体が空气中に舞う程度に細かくほぐすことができた。しかしながら、無添加の試料やその添加量が少ない場合、乾燥後の塊は硬く、手で触って粒状感をなくすには長い時間ほぐす必要があった。ほぐした粉体は種々の温度で2時間酸素気流中で仮焼する。再び、上記の乳鉢で軽くほぐしたのち、内径が6 mm φの金型を用いて30MPaで一次成形し、200MPaの静水圧でプレスする。10℃/minの速度で昇温して、上記圧粉体の長さ変化を測定する。

#### 2.1.4 結 果

図2.1は、硫酸イオンの添加量と800℃で仮焼した試料の緻密化挙動の関係を示す。図1の試料に比べ仮焼温度が低いので、収縮量も大きい。N<sub>2</sub>-dryは風乾試料である。アルコール処理を施すと、硫酸イオンの有無に係わらず焼結性を促進する。しかしながら、硫

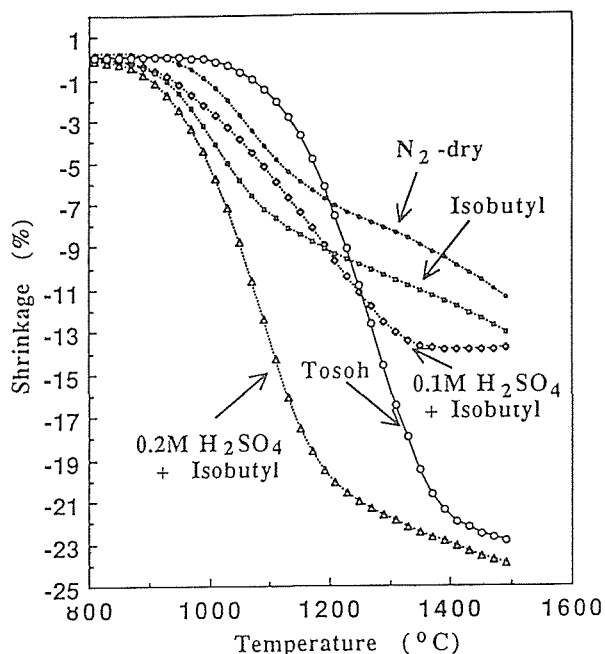


図2.1 アルコール及び硫酸イオン処理後、800 °Cで仮焼した試料の緻密化挙動

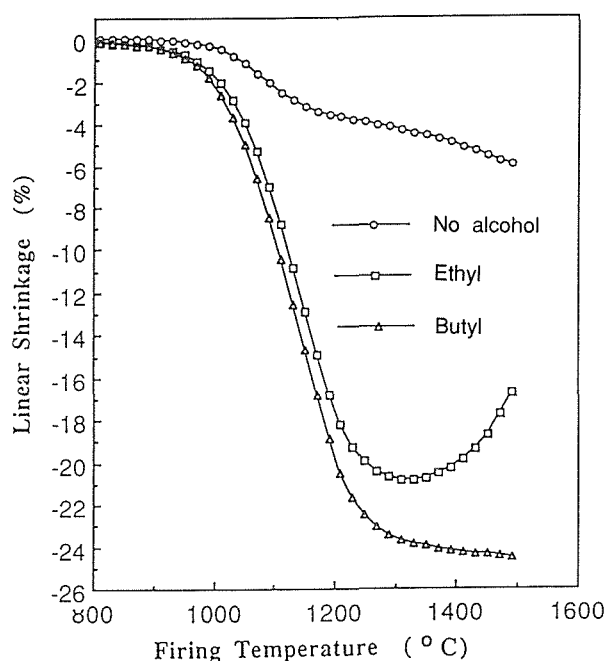


図2.2 無処理及びエチル、ブチル各アルコール処理して900 °Cで仮焼した試料の緻密化挙動

酸イオンを添加すると、焼結性は大幅に改善される。0.2モル硫酸イオンを加えると、易焼結性ジルコニアとして現在スタンダード的な市販の試料よりも低い温度で緻密化する。しかしながら、最終的密度は市販の試料の方が大きい。これは、粉体の製造技術開発が不十分であり、粉体の充填が不均一なためと考えられる。表2.1はタッピング密度である。風乾試料のタッピン

表2.1 アルコールや硫酸イオン処理による高密度 (g/cc) の低下

処理条件	高密度	処理条件	高密度
N <sub>2</sub> -dry	1.23	イソブチル	0.96
0.1SO+イソブチル	0.38	2SO+イソブチル	0.36

N<sub>2</sub>-dry: 窒素気流中で風乾、イソブチル: イソブチルアルコール分散処理  
0.1SO+または0.2SO+イソブチル: 各モル比の硫酸イオン水溶液で沈澱を生成し、イソブチルアルコールで分散処理を

グ密度は大きい。これに対して、ブチルアルコール処理すると約3割ばかり密度が低下する。これは、密に集合した凝集粒子が少ないためであろう。硫酸イオンを加えると高は風乾試料のそれよりも3~4倍も大きくなる事が分かる。

アルコールの種類による沈澱粒子の抑制効果を検討するため、無添加および上記の条件でエチルアルコールやブチルアルコールで処理したのち900 °Cで仮焼したジルコニア粉体の等速昇温における緻密化を調べた。その結果を図2.2に示す。この図で、No alcohol

は、硫酸イオン無添加で風乾した試料を表す。EthylとButylは、0.4モルに相当する硫酸イオンを添加してから、それらの有機溶剤で分散処理した試料を表す。3試料ともほぼ同じ温度で緻密化が始まる。しかしながら、風乾した試料は1500 °Cまで昇温しても約5%しか収縮しない。これに対して、エチルアルコール処理した試料は1000 °C~1250 °Cの温度領域で急激に緻密化した。1300 °C以上では逆に膨張が起こった。ブチルアルコール処理した試料はエチルアルコール処理試料よりも焼結性がよくしかも、1300 °C以上の膨張は認められなかった。以上の結果を基に、本研究では主にブチルアルコールの緻密化促進効果を検討した。

図2.3に、硫酸イオンの添加量で異なる沈澱の凝集状態を示す。無添加の試料では微細な粒子が多数集合して大きい凝集粒子を形成する。添加量を増やすと凝集の大きさは小さくなる。しかしながら、硫酸イオンを0.4モル以上加えても、添加効果は殆ど向上しない。

図2.4は、A: 風乾したのち800 °Cで仮焼したジルコニア、後の3つは0.4モルの硫酸イオンを添加してB: 900 °C, C: 1000 °C, D: 1200 °Cで仮焼して得たジルコニアのSEM写真を示す。Aの試料は仮焼温度が低いので微細な粒子も含むが、それらが密に集合して硬い凝集を形成している。Bの試料は仮焼温度が100 °C高いので、結晶子は多少大きくなっている。結晶子間には隙間が多く、また密に集合した大きい凝集粒子は認められなかった。硫酸イオンとアルコール処

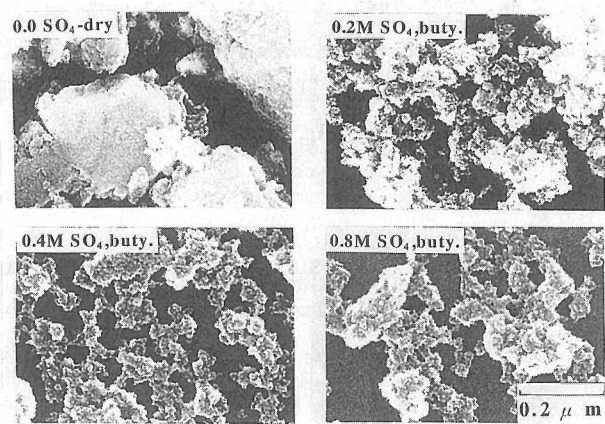


図2.3 硫酸イオンを添加したことによる沈澱粒子の形態変化

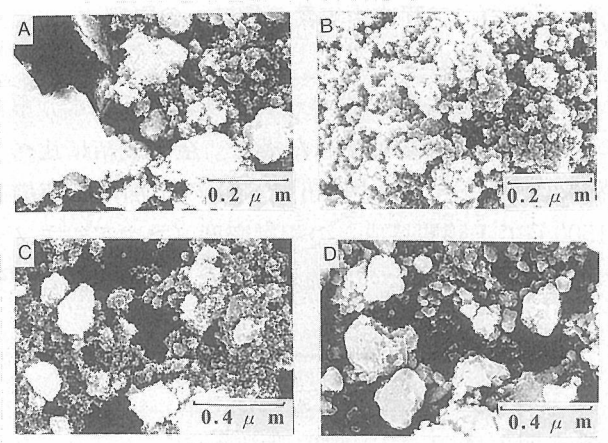


図2.4 0.4モルの硫酸イオンを添加してアルコール処理して800°, 900°, 1000°, 1200°Cで仮焼した試料SEM写真

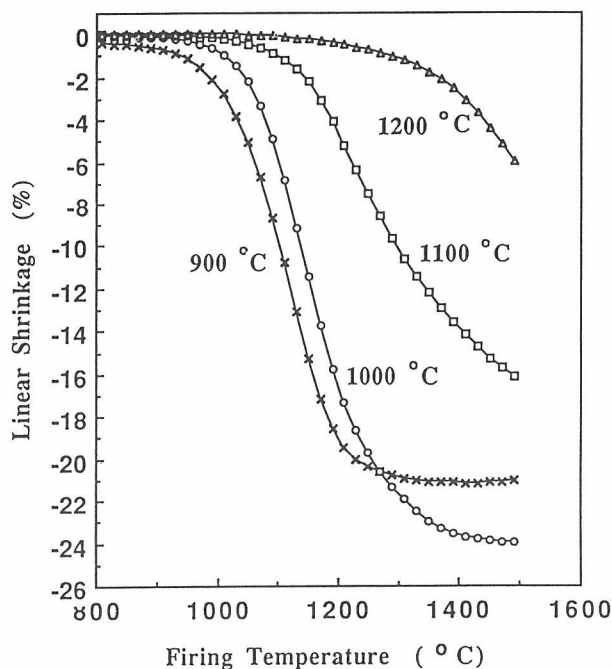


図2.5 0.4モルの硫酸イオンを添加してアルコール処理して900°, 1000°, 1100°, 1200°Cで仮焼した試料の等速昇温における収縮曲線

理した試料でも仮焼温度が1000°Cになると、密に集合した大きい凝集粒子が出現する。仮焼温度が高くなるほどこの傾向は顕著になり1200°C仮焼 (D) では、内部に殆ど空隙を含まない大きい凝集粒子が認められた。

図2.5は、0.4モルの硫酸イオンを加えたアンモニア水で沈澱した試料の仮焼温度と緻密化曲線の関係を示す。仮焼温度が高くなるほど収縮曲線も温度の高い方に移行する。特に、仮焼温度が1000°C以上になると緻密化は急激に悪化する。仮焼温度が1200°Cでは、1500°Cまで焼成しても、約4%しか収縮しない。

### 2.1.5 考 察

これまで重用してきた水溶液反応で生成した水酸化物の中には、水酸化マグネシウムや水酸化カルシウム等の沈澱のように、結晶質で比較的大きい粒子ばかり

でなく、水酸化アルミニウムや水酸化チタン、水酸化ジルコニウムの沈澱のようにアモルファスあるいは結晶質であってもきわめて微細なものもある。一般に、粒子間の結合力は粒子が細くなるほど強固になる。そのため、従来法で生成した水酸化物であっても、前者のように沈澱粒子が大きいと、乾燥してもそれほど強固な塊とはならない。それに対して、後者の水酸化物は微細なため強固な塊となる。それと同時に、乾燥過程で一次粒子が規則的に再配列して緻密で硬い凝集粒子を形成することが多い。このような硬い凝集構造は仮焼によりさらに強調されたかたちで残るので、結晶質的には微細でも、実質的には形骸粒子が粉体の種々の性質を決める基本粒子となる。すなわち、焼結性などは凝集粒子の大きさや流動性、充填性などに支配される。水酸化アルミニウム由来のアルミナや水酸化ベリリウム由来のベリリア等の焼結性が悪いのは、水酸化物沈澱の乾燥過程における再配列による。

一方、アルコキシド法により沈澱させた水酸化物は、ジルコニウムやアルミニウムの水酸化物のように微細であっても、焼結性はきわめて良い。これは、それらのアルコキシドに蒸留水を作用させて水酸化物を沈澱させても、それほど強固な凝集粒子を形成しないためである。従来法では、沈澱粒子は再配列するので、水にはその再配列を抑制する効果は無いと考えられる。

この事は、アルコールが粒子の再配列は抑制したことを示唆する。アルコキシド法は、上記のような長所を有するが、アルコールと金属間の反応性は弱く、アルコキシドを生成するには特殊な装置を必要とする欠点があった。

ここで提案した擬似アルコキシド法は、上で例示したアルコキシド法の長所を生かして、その短所を避けることができる。すなわち、取扱が容易な従来法で予め水酸化物沈澱を生成して、その沈澱をイソブチルアルコール等の有機溶剤に分散し、そのうちアルコールや微量の水を蒸発させるという、操作がきわめて簡単な方法である。また、水酸化アルミニウムや水酸化チタンなどの難焼結性となる水酸化物を易焼結性にできる汎用性の広い方法でもある。

しかしながら、水酸化物の表面は有機溶剤よりも水の方が親和性が強い。このため、水酸化物の沈澱を単に有機溶剤に分散したのみでは、乾燥過程における粒子の再配列を抑制する効果はあまり強くなく、図2.1から分かるように硫酸イオンの再配列防止効果を併用する必要があった。

硫酸塩は沈澱物の凝集剤として有名で、水溶液に硫酸塩を加えると、沈澱の沈降が早くなり、ろ過性も向上する。これは、硫酸イオンが水中の沈澱粒子同志の凝集を促進して、見掛上微細な沈澱から大きい沈澱粒子に成長したことによる。この凝集粒子は嵩高いが、一次粒子間の個々の結合は比較的強く、乾燥過程で水が離脱するときに起こる粒子の再配列は抑制されると考えられる。この抑制効果は表2.1から、アルコール処理だけではタッピング後の嵩が3割程度しか大きくならないが、硫酸イオンの添加とアルコール分散処理の効果を併用すると、3倍～4倍も大きいことから分かる。

図2.1から分かるように、本研究で開発した粉体合成法は、現在スタンダードとなっている市販の易焼結性ジルコニアよりも焼結性はよい。この事は、インテリジェント機能発現のための種々の添加物を加えても、緻密な焼結体を製造できる可能性が大きいことを示唆する。

### 2.1.6 おわりに

構造材料に、インテリジェント機能を付与するという材料開発は、現在の技術水準ではよい意味では野心的、一般的には無謀な試みと見られていた。しかしながら、高い目標を設定したおかげで、擬似アルコキシド法という、インテリジェント構造材料の合成ばかり

でなく、他の多くの酸化物セラミックスの易焼結性粉体合成に利用できる粉体合成法が開発できた。この意味では、粉末合成という視点からは、本プロジェクト研究は成功したといえよう。

## 引用文献

- 1) T. Ikegami, S. Matsuda and H. Suzuki, J. Am. Ceram. Soc., 57 (11) 507 (1974)
- 2) 無機材質研究所報告書第50号, "酸化亜鉛に関する研究", p. 54 (1987)
- 3) 無機材質研究所報告書第73号, "複合ジルコニウム酸化物に関する研究" p.24 (1993)
- 4) 加藤修三, セラミックス, 11, 1101-08 (1976)

## 2.2 ジルコニア粉末中塩素の焼結への影響

### 2.2.1 はじめに

$Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ 粉末(東ソー製:塩化物の加水分解法により合成)を真空焼結した場合、空気焼結に比べて焼結度が低下する。図2.6に $Y_2O_3$ の添加量と焼結体(1500℃で1時間焼成)の相対密度(水中アルキメデス法により測定)との関係を示した。真空焼結と空気

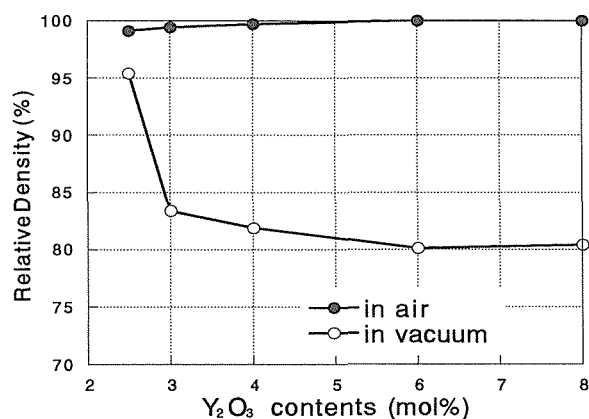


図2.6  $Y_2O_3$ の添加量と焼結体の相対密度

●: 空气中焼結, ○: 真空中焼結

焼結との差は $Y_2O_3$ の添加量が多いほど大きく、8 mol%添加した場合の密度差は約20%であった。しかし、 $Y_2O_3$ の代わりに $MgO$ を添加した $ZrO_2$ 粉末(東ソー製)やアルコキシド由来 $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ 粉末(北興化学工業製)の場合には、このような雰囲気による焼結度の差は現われない。

その原因として考えられるのは粉末中に残った原料の塩化イットリウムである。塩化イットリウムは他の塩類に比べて熱分解温度が高く、900℃でも完全に熱

分解しないため、仮焼温度が低い場合には粉末中に未分解塩化物が残りやすい。真空焼成ではこの残留塩化物が高温まで分解されず、焼結に影響を及ぼした可能性がある。

本研究では、塩化物由来 $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ 粉末の真空中での焼結度低下についてその対策と原因解明を目的とし、熱処理による焼結性の改善と塩素添加が焼結に及ぼす影響について検討した。

### 2.2.2 実験

原料粉末には東ソー製の3 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$  (TZ-3 Y)、及び8 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$  (TZ-8 Y)を用いた。これらの粉末には、それぞれ100ppm, 900ppmの塩素が含まれていた。まずこの塩素を取り除くために、空气中で1時間、1200℃での熱処理を行った。次にエタノール中でボールミル粉碎を行い、加熱によって凝集した2次粒子を粉碎した。さらに、粉碎に用いたエタノールを蒸発乾燥させた後、空气中で5時間、600℃で焼成した。粉末中の残留塩素量は塩化銀の比色分光法によって分析した。また、ボールミル時のエタノールにオキシ塩化ジルコニウムと塩化イットリウムを溶解し、塩素添加試料も調製した。塩化物の添加量は酸化物換算で、 $ZrO_2$ 粉末の2 mol%とした。

これらの粉末を200MPaの静水圧下で $6\phi \times 3$  mmのペレット状に成形し、1500℃で1時間、真空中焼成した。昇温速度は毎分10℃とし、昇温中の線収縮量をリガク製のTMA装置によって測定した。また、焼結体の表面を研磨し、1400℃でサーマルエッチした後、SEMで微構造観察を行った。

### 2.2.3 結果と考察

熱処理を行った粉末の焼結性は改善され、真空中焼成でも緻密な焼結体が得られた。図2.7 (a), (b)に焼結体のSEM写真((a): 3 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ , (b): 8 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ )を示した。また、粉末中の塩素量は50ppmの検出限界値以下であった。

一方、熱処理後に塩素を添加した粉末の焼結性は低下した。図2.7 (c), (d)に塩素を添加した場合の焼結体のSEM写真((c): 3 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ , (d): 8 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ )を示した。図2.7 (a), (b)に比べて空孔が目立ち、空孔の大きさは粒子の大きさと同程度まで成長していた。図2.8に塩素を添加した試料と無添加の試料(8 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ )の線収縮量の温度変化を示した。1300℃までは両試料の焼結に差はなかったが、1300℃からは無添加試

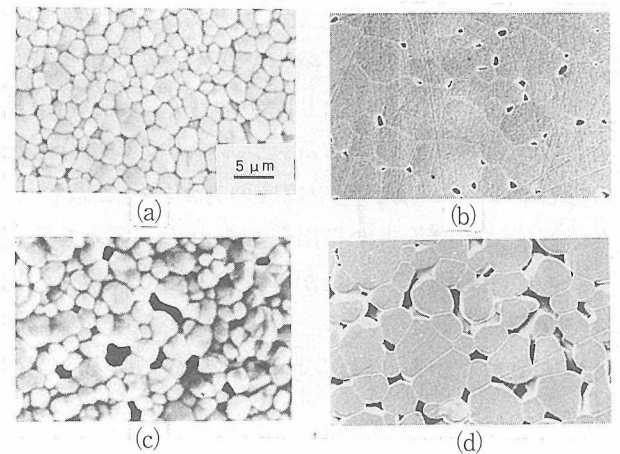


図2.7 1500℃で焼成した焼結体のSEM写真

- (a) : 塩素無添加 3 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ ,
- (b) : 塩素無添加 8 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ ,
- (c) : 塩素添加 3 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ ,
- (d) : 塩素添加 8 mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$

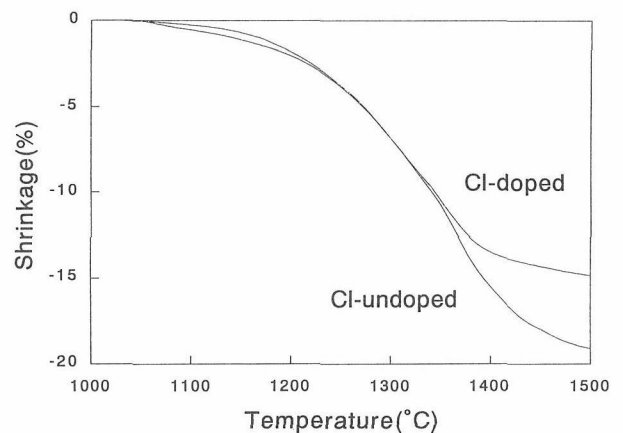


図2.8 8mol %  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ の線収縮量の温度変化

料がさらに収縮するのに対し、塩素を添加した試料の収縮は約1400℃で急に止まり、1500℃までに密度にして約20%の違いが生じた。

以上より、粉末に添加した塩素が1300℃からの焼結段階において空孔の成長を促進し、緻密化を阻害することが分かった。この結果から、塩化物由来の $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ 粉末の真空焼結での焼結度が低下した原因は、粉末中に残留していた未分解塩化イットリウムであると結論できる。実際、東ソー製 $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ 粉末には100~1000ppmの塩素が含まれていたのに対し、焼結度の低下が起らなかった他粉末中の塩素量は50ppm以下であった。 $Y_2O_3$ の添加量が多いほど焼結度の低下した実験結果も、残留塩化イットリウム量が原因であると説明できる。また、この未分解塩

化物が空气中焼成では影響しなかったのは、影響温度の1300℃までに熱分解したためと考えられる。

一般に真空中焼成は、窒素を含んだ空气中よりも最終焼結段階での気孔が取り除かれ易く、高緻密焼結体を合成するのに有効である。ジルコニアの場合も塩素の影響がなければ、真空中焼成の方が好適と思われる。本研究では市販粉末から出発したため、塩素を除去するための熱処理を行ったが、この方法では粉末の均一性や反応性を低下させる。粉末合成から塩素量制御を見直すことで、より緻密な焼結体が得られると期待される。

#### 2.2.4 まとめ

- (1) 塩化物由来 $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ 粉末の真空焼成での焼結度低下の原因は、粉末中に含まれていた塩化物が真空中では高温まで分解されずに残り、1300℃からの空孔の成長を促進したためである。
- (2) 真空焼結で緻密焼結体を得るには、原料粉末中の塩素を除去する必要がある。
- (3) 塩素除去の方法の1つは、1200℃で熱処理し、粉砕することである。

### 2.3 高韌性複合材料の焼結

#### 2.3.1 緒言

構造材料は、破壊の予測が困難なことが重大な欠点となっている。そこで、破壊に対するセンサーと強化材としてアクチュエーターの役割を果たす材料を加えた複合材料が注目されている。本研究では、窒化けい素をマトリックスとし、高強度である炭化けい素ウイスキーを強化材とする複合材料の焼結と微構造に関する研究を行った。

一般に高強度材料を複合化させると、材料の強度や破壊韌性が向上する。しかし、強化効果の大きなウイスキーや繊維は焼結性を低下させる。そこで、マトリックスがセラミックスの場合には、ホットプレスや熱間静水圧焼結(HIP)のような加圧焼結が利用される<sup>1-4)</sup>。このため、実用的な複合材料はごく一部である。

パーコレーション理論<sup>5)</sup>からウイスキーの配向が3次元→2次元→1次元と変化するに従い、焼結性が上がることが予測される。そこで、本研究ではスリップキャスト法を利用して、ウイスキーを1次元に配向させ、焼結性や焼結体の特性との関係を検討した<sup>6)</sup>。

#### 2.3.2 実験方法

##### (1) 原料

窒化けい素粉末は日本重化学製(8S)を用いた。炭化けい素ウイスキーは東海カーボン製(TWS100)である。焼結助剤は8重量%の $Y_2O_3$ 、5重量%の $Al_2O_3$ および2重量%のコーゼライトとした。ウイスキーの窒化けい素量に対する添加量は0、10、20重量%とした。分散剤を添加し、水に固形分約70%を加え、ボールミルで46時間処理した。この処理によりウイスキーの平均アスペクト比は28から22に低下した。スリップの粘性は約40mPasで、縦に置いた石膏型に流し込んで成形体とした。乾燥後、約10x10mm(厚さ8mm)の試料に切り、焼結に用いた。

##### (2) 焼結

窒素中で行い、雰囲気圧は1750℃の焼結では0.1MPa、1825℃では1.0MPaとした。昇温速度は25℃/分と固定し、デイトメーターで昇温中の収縮挙動を測定した。ウイスキーの配向との関係を検討するために、測定は3方向とも行った。

##### (3) 微構造および物性の測定

焼結前後の微構造、特に、ウイスキー配向の観察は光学顕微鏡(光顕)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。また、透過型電子顕微鏡(TEM)を利用して、ウイスキーおよびその周辺との関連を観察した<sup>7)</sup>。

破壊韌性はヴィッカーズ圧子を10kgで押しつけ、生じた亀裂長さから測定した。

#### 2.3.3 結果と考察

##### (1) 焼結挙動

表2.2に示すように、成形体の密度はウイスキー10%添加で上昇し、20%添加では少し低下する。成形体の微構造は図2.9のSEM写真で示すように、スリップの流れに平行に配向している。10%ウイスキーを添加し、1750℃で1時間加熱した後の微構造をス

表2.2 成形体密度、焼結体密度および収縮の異方性

焼結温度 (℃)	時間 (h)	H <sub>2</sub> (Mpa)	ウイスキー (重量%)	相対密度(%)		線収縮率(%)		
				成形体	焼結体	x	y	z
1750	1	0.1	0	64.1	97.4	14.0	13.5	14.3
1750	1	0.1	10	67.1	94.3	5.9	10.3	14.2
1750	3	0.1	10	67.2	98.0	7.5	12.0	16.3
1750	1	0.1	20	66.2	86.9	4.9	7.3	14.5
1805	1	1.0	20	66.7	92.7	6.1	8.8	16.1
1825	3	1.0	20	66.4	96.4	7.3	10.4	18.1



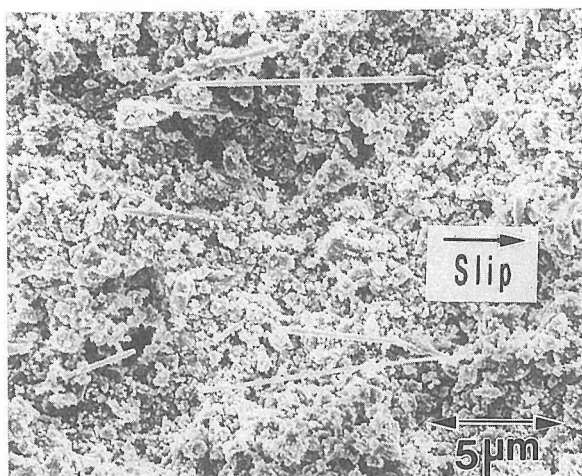


図2.9 成形体の微構造（スリップの流れ方向とウイスキーの配向の関係）

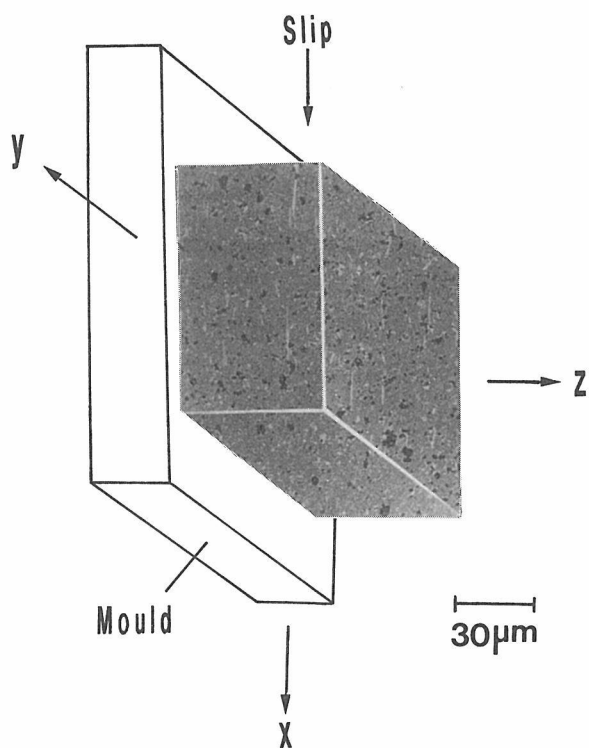


図2.10 10wt%ウイスキーを添加し、1750℃に1時間焼結後の試料の微構造と石膏面およびスリップの方向の関係

リップの流れ方向との関連で図2.10に示す。明らかにウイスキーがスリップの流れの方向に配向している。

10%添加系で1750℃まで加熱し、1時間保持している間の収縮挙動は図2.11である。図のx, y, zの方向は図2.10で示してある。スリップの流れ方向(x)は最も小さく、型に垂直なz方向は最大である。y方向はその中間である。z方向の収縮挙動をウイスキー

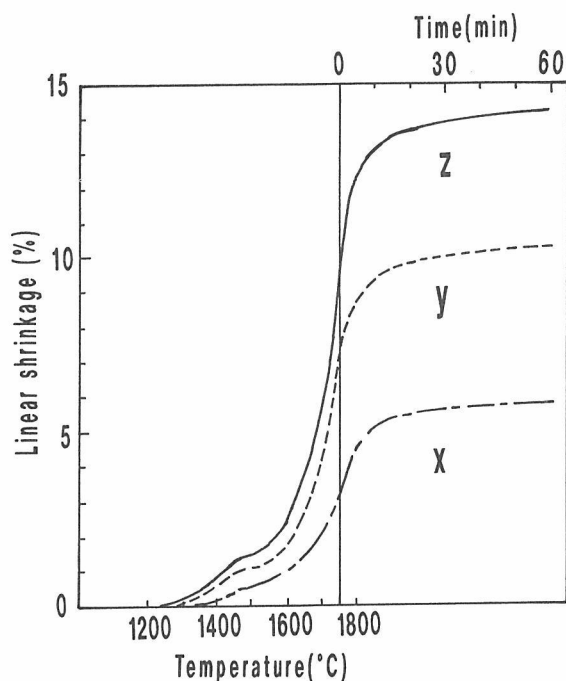


図2.11 10wt%ウイスキーを添加し、1750℃まで加熱および1時間保持の間の収縮の異方性

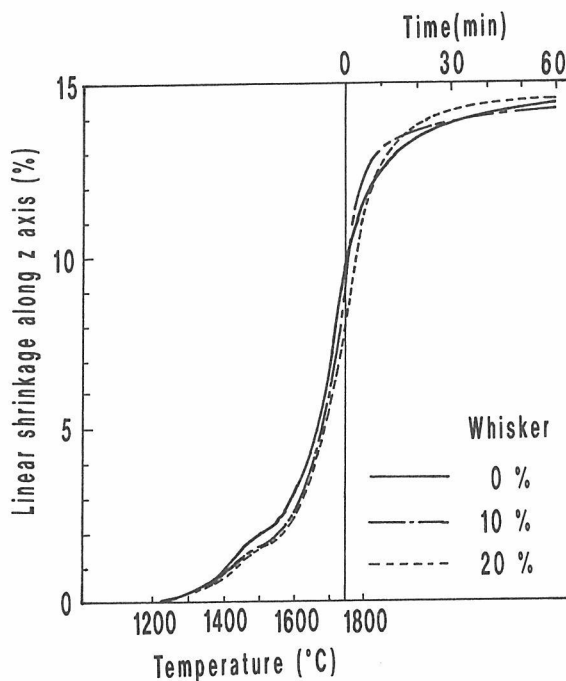


図2.12 z軸方向の収縮挙動とウイスキー添加量の関係

量を変えて測定したのが、図2.12である。この方向の焼結性にはウイスキーの存在が全く影響しないことが解る。この事はウイスキーが型の表面に平行に配向していることを意味する。配向が完全に2次元であれば、xとy方向の収縮は等しくなる。一方、完全に1次元であれば、yとz方向は等しくなるはずである。



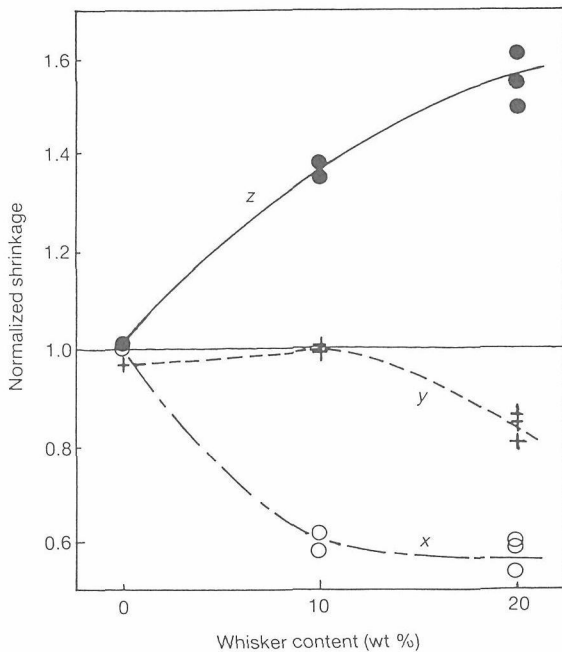


図2.13 ウィスカー添加量と規格化した収縮率の関係

本研究の結果はその中間であることを示す。實際上、ウィスカーの配向を定量的に把握することは困難であるが、この収縮異方性から配向性を評価できる。

ホフマン等<sup>8)</sup>は収縮の異方性を表すパラメーターを下の式で求めた、

$$S_n = \frac{1 - (L_s/L_0)}{1 - (V_s/V_0)^{1/3}} \quad (1)$$

ここで、 $L$ と $V$ はそれぞれ成形体(0)と焼結体(S)の長さと同体積を示す。 $S_n$ の値は等方的な収縮の場合に1となる。収縮率が平均値より高い場合は $S_n > 1.0$ 、低い場合は $S_n < 1.0$ となる。本研究の結果は図2.13の通りである。ウィスカー量が増加するに従い、 $z$ 軸方向の収縮率は大きくなり、 $x$ 軸方向は小さくなる。 $y$ 軸方向の値は、1次元配向の場合は $z$ 軸の値と同じ、2次元配向では $x$ 軸と同じになるはずである。本実験の結果は、10%添加の場合は1.5次元であり、20%になると2次元に近づいていることを示す。いずれにしても、これらの結果は、ウィスカーが石膏型およびスリップの流れの方法に配向していることを意味する。 $z$ 軸方向の値が高くなっているのは、 $x$ 軸方向の収縮が阻害されたため、見かけ上のものである。ウィスカーの添加によって焼結性が向上している訳ではない。

成形体中に存在する焼結性のない(寸法の変わらない)ウィスカーの焼結阻害効果について、焼結の不均一に基づく歪みであるとの理論<sup>9)</sup>と粒子の物理的接触が原因であるとするパーコレーション理論<sup>5)</sup>が提案さ

れている。液相焼結では焼結中に物理的歪みは解放されるはずである点と、ウィスカーが配向している $x$ 軸方向の収縮が阻害されている点、から後者の理論が当てはまる。

## (2) 微構造

窒化ケイ素は焼結中に柱状の粒子が異常成長し、破壊靱性を上げることが知られている。10%ウィスカーを添加した材料をSEMで観察した微構造は図2.14である。ウィスカー無添加に比べ、粒子の大きさが均

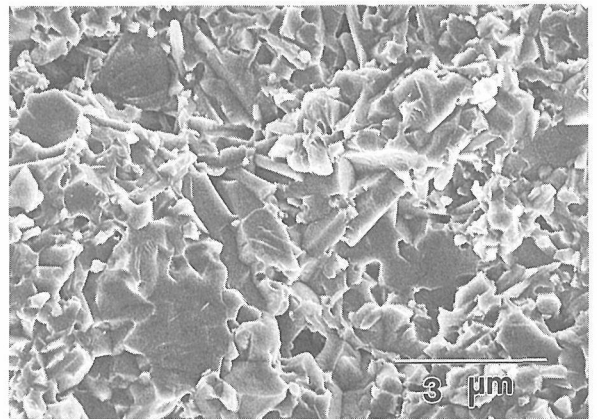


図2.14 10wt%ウィスカーを添加した焼結体の微構造

一になっている。明かにウィスカー添加が異常粒成長の抑制に効果があるが、どの粒子が炭化ケイ素ウィスカーであるか決めることは困難である。

そこで、TEMによる微構造観察を行った<sup>7)</sup>。図2.15は低倍率の観察結果の例である。炭化ケイ素ウィスカー(SC)は $\beta$ 型で(111)方向に針状に伸びているが、成長方向に垂直に多数の積層欠陥が観察される。これは、焼結中に生じたものでなく、原料のウィスカーに

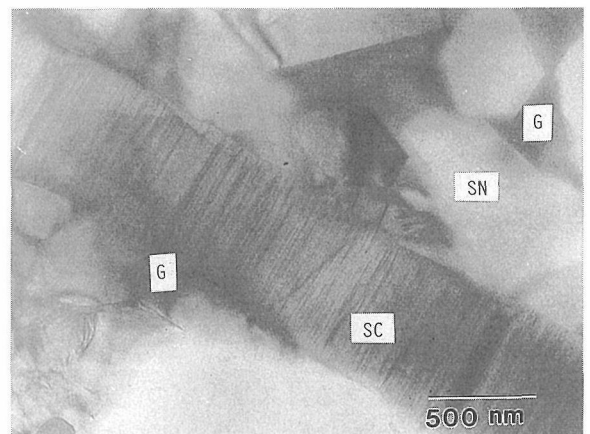


図2.15 複合材料のTEMによる低倍の観察

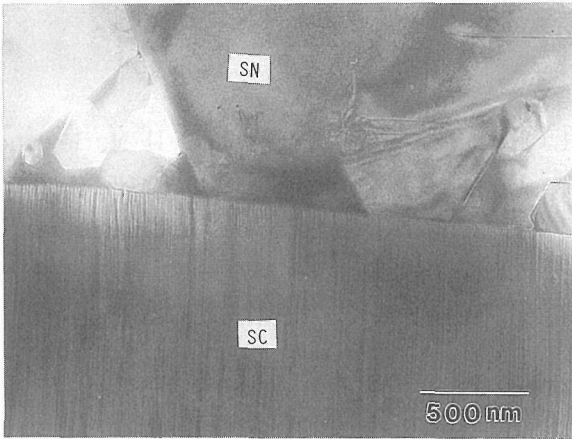


図2.16 ウィスカー周辺の微構造

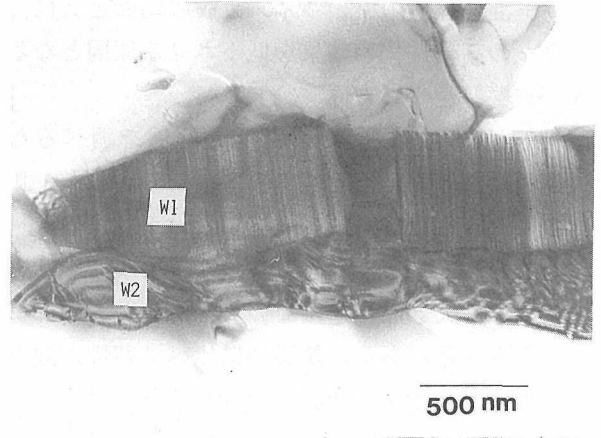


図2.18 2本のウィスカーの共存状態。一方が切断し、他方に大きな歪みが生じている。

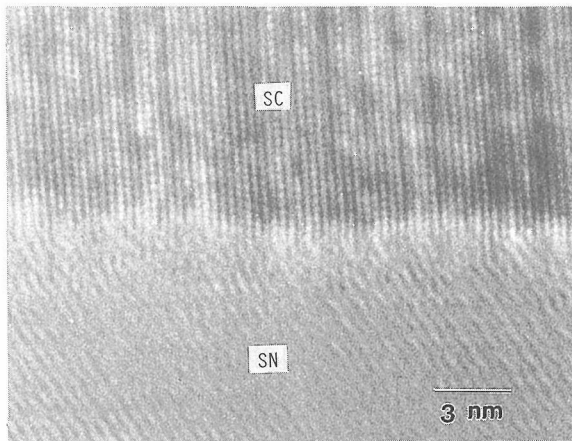


図2.17 窒化ケイ素と炭化ケイ素の直接結合の例

炭化ケイ素ウィスカーが2本ペアになっている例を図2.18に示す。W1は積層欠陥が多く観察され、一部では切断していることが解る。一方、W2は積層欠陥より転位が多く観察される。このように、ウィスカーが切断し、その周辺の粒子が歪んだ例は多く観察されている。高温で液相が存在する条件では、不均一な応力は緩和されると考えられる。従って、これらの応力集中は冷却中に生じた収縮の不均一に基づくと推定される。LI等<sup>10)</sup>はSiCの $\beta$ 相と $\alpha$ 相の熱膨張率がそれぞれ $5.1 \times 10^{-6}/K$ および $4.8 \times 10^{-6}/K$ とその差が小さいにもかかわらず、高温から冷却すると大きな残留応力が発生すると計算している。本研究のウィスカーと粒界相またはマトリックスの窒化ケイ素では更に大きな差がある。従って、多数の粒子と接触するウィスカーの一部で冷却中に応力集中が発生し、ウィスカー

すでに存在している。窒化ケイ素粒子(SN)は0.1-1ミクロンの範囲である。窒化ケイ素粒子間あるいは炭化ケイ素ウィスカーとの間にガラス(G)が存在する。これは焼結助剤が液相生成後、冷却に伴いガラスとして固化したものである。

更に倍率を上げて観察したのが、図2.16である。ウィスカー近傍に存在する窒化ケイ素粒子が、六方晶系に基づく六角柱状の自形を持つことが解る。ここで観察されるように、一般には炭化ケイ素ウィスカーと窒化ケイ素粒子の間には、極めて薄いガラス相が存在する。格子像観察の結果から、粒界の厚さはほぼ1ナノメートルであった。まれには、図2.17のように窒化ケイ素と炭化ケイ素が直接結合し、粒界相が存在しない場合もある。これは両者がトポタクチックな関係にあることを示すもので、液相焼結過程で窒化ケイ素粒子の溶解-析出反応が進む際に、炭化ケイ素ウィスカーが成長の核になったことを示すものと推定される。

表2.3 破壊靱性の異方性

焼結温度 (°C)	時間 (h)	ウィスカー (重量%)	圧子圧入 面 方向	破壊靱性 (MPa · m <sup>1/2</sup> )
1750	1	0		4.5
1750	1	10	x y	4.4
			z	4.5
			x y	3.4
			z	5.0
			z x	4.6
			y	6.0
1825	3	20	x y	3.8
			z	4.8
			y x	4.3
			z	5.6
			z x	4.8
			y	5.7

が破断したものと考えられる。この現象は、粉末とウイスキー混合操作中でのウイスキーの切断と共に、ウイスキーの高靱性化の効果を低下させる原因となる。

### (3) 破壊靱性の異方性

破壊靱性とウイスキーの配向の関係を調べるために、3面における破壊靱性の異方性を検討した。比較のために測定した無添加の試料の値は $4.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。結果を表2.3に示してある。10%と20%で、添加量による大きな相違はない。しかし、方向によりかなり大きな差がある。無添加に比べて靱性が向上しているのは、y面のz方向と、z面のy方向である。これはウイスキーの配向が一次元と仮定した場合、ウイスキーを切断して亀裂が進行する方向である。破壊靱性の異方性の観点からは、ウイスキーが多少とも二次元的配向をしている証拠はない。ウイスキーの配向方向への亀裂成長は、無添加の場合より低い靱性値を与える。これは、ウイスキーと窒化ケイ素粒子または粒界のガラス相の熱膨張差によって、大きな引っ張り応力が生じたためと推定される。

実際に使用する部品には、基本的には三次元の応力が加わる。多くの場合、一次元方向の応力が最大で他の方向は破壊が問題になる値ではない。従って、破壊に対する抵抗である破壊靱性にておいても、一方向の値が問題となる。本研究により、ウイスキーを配向させることにより、破壊に対する安全性を高めることが可能になった。ウイスキーの配向は、スリップの流れ

方向に支配されるので、スリップの流れを制御すれば、機械的性質を制御できることを示唆する。

### 参考文献

- 1) P. D. Shalek, J. J. Petrovic, G. H. Hurley and F. D. Gac, Am. Ceram. Soc. Bull. 65, 351 (1986).
- 2) S. J. Buljan, J. G. alsoni and M. L. Huckabee, Am. Ceram. Soc. Bull. 66, 347 (1987).
- 3) J. P. Singh, K. C. Gorella, D. S. Kupperman, J. L. Routbort and J. F. Rhodes, Adv. Ceram. Mater. 3, 357 (1988).
- 4) T. Kandori, S. Kobayashi and O. Kamigaito, J. Mater. Sci. Lett. 6, 1356 (1987).
- 5) E. A. Holm and M. J. Cima, J. Am. Ceram. Soc. 72, 303 (1989).
- 6) M. Mitomo, S. Saito, T. Matsuda and T. Yonezawa, J. Mater. Sci. 28, 5548 (1993).
- 7) M. E. Brito, Y. Bando, M. Mitomo and S. Saito, J. Mater. Sci. 29, 250 (1994).
- 8) M. J. Hoffmann, A. Nagel, P. Greil and G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc. 72, 765 (1989).
- 9) C. H. Hseuh, A. G. Evans, R. M. Cannon and R. J. Brook, Acta Metall. 34, 927 (1986).
- 10) Z. Li and R. C. Bradt, in "Proceeding of the silicon carbide 1987 symposium", Am. Ceram. Soc. 1989, p. 313.

### 3. 亀裂の成長およびその場観察

#### 3.1 亀裂破壊のシミュレーション

インテリジェント構造材料においては、その破壊過程における原子の動きを理解することが重要である。この原子レベルでの理解へのアプローチとして理論面からのものと、実験手段によるものがあるが、ここではまず、原子モデルに立脚した、理論的なアプローチについて、研究した結果について報告する。

我々は既に共有結合性結晶の破壊過程を原子レベルで取り扱うための計算モデルを構築し、典型的共有結合性結晶であるダイヤモンドに適用した結果を報告してきた<sup>1, 2)</sup>。ここではこのモデルをインテリジェント構造材料の一つとして期待されている炭化珪素に適用した結果について報告する。炭化珪素がダイヤモンド結晶と異なるのは、その構成原子が2種類であること、及び多くの多形を持つことである。この節では簡単に共有結合性結晶の破壊過程を取り扱うための計算モデルを紹介し、結晶破壊過程については、炭化珪素を持つ多形の影響を中心にして述べることにする。

##### 3.1.1 計算モデル

このシミュレーションはダイヤモンド型結晶構造の(111)方向、六方晶の炭化珪素においてはc軸方向、に一軸性の応力を与えた場合の原子の動きを取り扱うものである。また内部に欠陥を持たない完全結晶の他に、中心部に点空孔を有する結晶の破壊過程における振る舞いについても、それを原子レベルで理解することができるようにモデルを構築した。

この計算モデルでは強結合近似を基本とした2体間ポテンシャル法を採用した。この近似は原子間結合における方向性と局在性の顕著な共有結合性結晶についての議論をするのに適している。モデルの詳細については文献(1, 2)を参照して頂くこととし、ここではその主な特徴についての概略を簡単に説明することとする。

我々の計算モデルには三つの特徴がある。

第一の特徴は2体間ポテンシャルに関するものである。従来から提案されているポテンシャルは無限遠でなければ二つの原子間の結合は切れず不對結合が生成しない。しかし共有結合性結晶の破壊においては、この不對結合の生成が重要な役割を演じていると考えら

れることから、有限の原子間距離と結合角で不對結合が生成するように、強結合近似ポテンシャルの改良を行なった。これにより2原子間の結合エネルギーが、有限の距離と結合角で独立原子の混成軌道エネルギーより大きくなり、結合が切れて不對結合が生成するようなモデルを構築することが出来た。

第二の特徴は緩和過程の取り扱い方法にある。共有結合性の特徴はその強い方向性と局在性にあることから、各原子の位置に $sp^3$ 混成軌道の作る正四面体を考え、それが形を変えることなく、空間的な三次元の変位と、剛体としての三次元回転の計6次元の自由度で移動させることで、対象としている全ての原子を平衡位置に緩和させようとするものである。このようなモデル化によって計算のパラメータを思い切って減少させ、スーパーコンピュータを使用しなくても非常に多くの原子を含む集団を対象とすることが出来る。

第三の特徴は境界条件に関するものである。一般に行われている緩和計算あるいは分子動力学法では、境界条件として周期境界条件を設定することが多い。あるいは対象とする結晶を、原子レベルで取り扱う領域と連続体として扱う領域に分割し、その境界にいろいろな工夫を行い、より大きな結晶を対象にできるような努力をしている。我々は緩和計算を単純化することでパラメータの数を減らし、対象とする原子集団領域をかなり大きく取れることを可能としたことから、その対象を一個の結晶と見なして取り扱うこととした。そこで、境界条件は結晶の方向により、もっともらしい条件を別々に設定した。すなわち、応力をかける方向(ダイヤモンド構造の[111])の境界面上の原子は完全に固定されているとした。次にそれと垂直面内の二方向のうち、一方、 $[1\bar{1}0]$ 方向、は結晶自身の持つ周期性を反映して周期境界条件を採用し、もう一方、 $[11\bar{2}]$ 方向、は完全に自由端とした条件設定を行った。これから述べる計算結果は、対象とする原子数が約4,000個の場合であるが、計算時間を問題にしなければ、1ギガ程度のメモリーを有するワークステーションで約100,000個程度の原子を含む結晶を対象とすることも、この計算方法においては可能である。

### 3.1.2 計算結果

計算の当初において、各原子に応力ではなく一様な初期歪みを与えることから、計算が開始される。この歪み量が小さく、結晶が破断に至らない程度のときは、有限の繰り返し緩和計算の後、[111]方向の界面上の固定された原子を除く全ての原子に働く力は殆ど零になり、結晶は平衡状態に達する。境界面上の原子は固定されているため緩和出来ないことから、有限の力を残存することになる。これらの力の[111]方向の成分は、初期歪みを与えるために外部から加えられた力とバランスしているものと考えられる。したがって、種々の初期歪み量に対してこの力を求めることで、応力と歪みの関係を得る事が出来る。

初期歪み量を次第に増加させていき、ある値を越えると、平衡状態に緩和できなくなり不對結合を持つようになる原子が出現し始める。内部に空孔のある結晶ではその近傍から、空孔のない結晶では[112]方向の界面近傍から、このような原子群が出現し、繰り返し計算回数の増加とともに、亀裂となって結晶全体に伝搬していく。このように初期歪みあるいは初期応力のある臨界値を境にして結晶の振る舞いは大きく異なる。この臨界応力を結晶の破壊強度と対応させることが出来、結晶が破壊する場合とそうでない場合を別々に議論することとする。また空孔についてここでは炭素が欠損した場合の結果についてのみ報告するが、シリコンが欠損した場合も殆ど結果は同じであった。

#### (1) 応力が小さい場合

破壊強度の値は引っ張り応力と圧縮応力の場合とでかなり異なる。また炭化珪素には種々の多形が存在し、

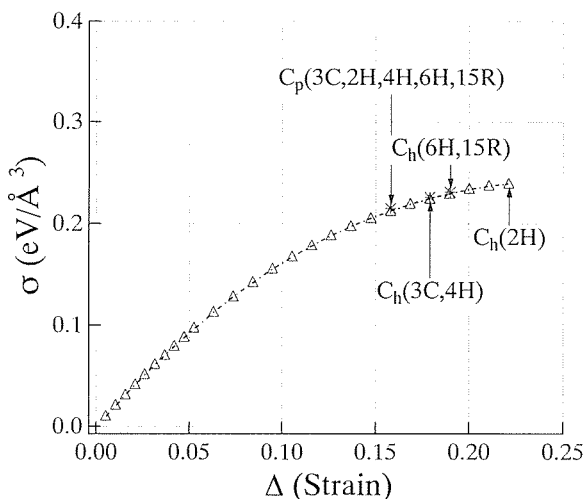


図3.1 引っ張り応力下における応力-歪み曲線。Ch, Cpはそれぞれ完全結晶及び点空孔を含む結晶の破壊強度を示す

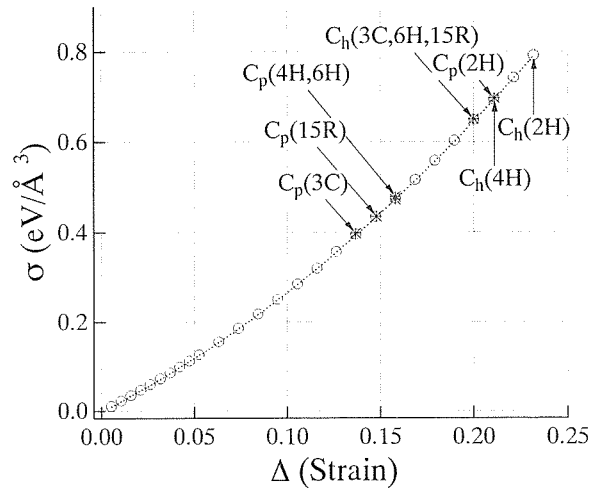


図3.2 圧縮応力下における応力-歪み曲線。Ch,Cpはそれぞれ完全結晶及び天空孔を含む結晶の破壊強度を示す。

それによっても破壊強度に差があることが結論された。図3.1には内部に点空孔を含む結晶及びそれを含まない完全結晶に引っ張り応力を作用させたときの応力-歪み曲線と各多形の破壊強度を示した。また図3.2には同様の結晶に圧縮応力を作用させた場合の応力-歪み曲線を示した。これらの関係は何れの場合も、応力が歪み量の三次の多項式で良く近似された。すなわち

引っ張り応力下では

$$\sigma = 2.1 \Delta - 5.6 \Delta^2 + 3.8 \Delta^3$$

一方圧縮応力下では

$$\sigma = 2.1 \Delta + 5.7 \Delta^2 - 0.1 \Delta^3$$

ここで $\sigma$ ,  $\Delta$ はそれぞれ応力と歪みを表している。

これらの式からわかるように、一次の係数の絶対値が等しいことから、歪み量が小さくそれらの関係が一次式で近似される場合は弾性論的取り扱いが可能となることが理解される。しかしそれらの関係式において三次の係数の符号が反対であることから、歪み量が大きくなるにつれて破壊強度の差が大きくなる傾向が観測された。

図3.1から内部に空孔を持つ結晶の引っ張り応力下での破壊強度は、多形によらず一定で約30GPa程度であった。また完全結晶においては破壊強度に幾分の多形依存性が見られた。

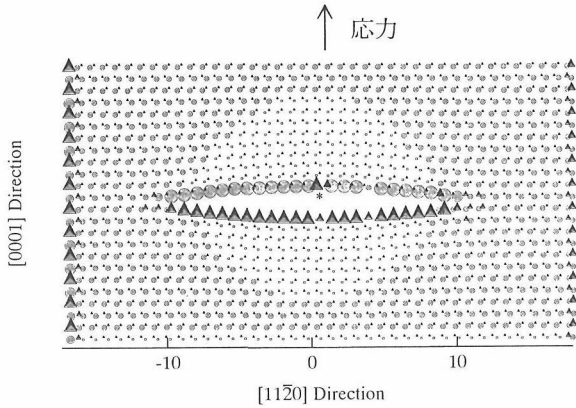


図3.3 天空孔を含む2H-炭化珪素に初期歪み0.169を与えたときの引っ張り応力下での亀裂の進展。

一方圧縮応力下においては完全結晶と同様空孔を含む結晶においても、多形の依存性が見られた。ダイヤモンドと同じ構造を持つ3Cが最も小さい破壊強度を示したが、これは3Cは立方晶であり、(111)面を劈開面とする劈開亀裂が存在するためである。その強度の値は約60GPaであった。炭化珪素の単結晶に対する破壊強度の実験値は殆ど報告されていない。最近CVDによる方法で作られた多結晶の3C炭化珪素の圧縮強度に関する実験結果として約1.5GPaの値が報告されている<sup>3)</sup>。理論値の方が一桁以上大きい、これは計算が理想状態の結晶を対象としており、しかもこのモデルでは結晶粒界についてはなんら考慮していないことからこの結果は当然かもしれない。一方点空孔を有する結晶の場合、3Cを除いてc軸方向の周期が短いほど破壊強度が増加する傾向があり、2Hが最も大きな破壊強度、約110GPaの値を示している。

(2) 応力が大きい場合

上で述べた破壊強度以上の応力に対応する初期歪み量を与えると、結晶は平衡状態に達することが出来なくなり、亀裂が伝搬して結晶破壊が起こる。点空孔を含む結晶の引っ張り応力による破壊過程は多形にはよらなかったことから、ここでは一例として点空孔を持つ2Hの炭化珪素における破壊の状況を図3.3に示した。図の中で\*印は空孔、○はシリコンそして△は炭素原子の位置を示しており、それらの大きさはその原子の持つエネルギーの大きさに対応している。この図では原子間結合が破断し不対結合を生成することにより、そのエネルギーが大きくなった原子群が空孔近傍に出現し、繰り返し計算回数の増加に伴い応力方向と

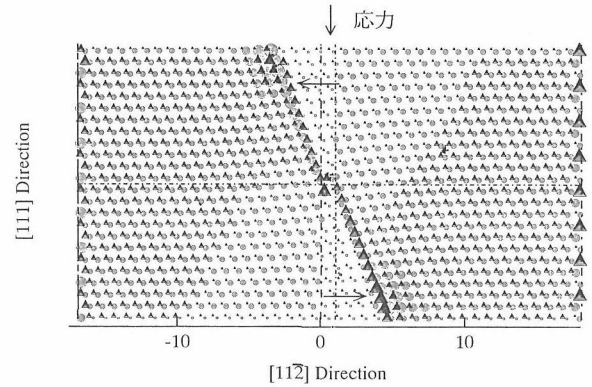


図3.4 天空孔を含む3C-炭化珪素に初期ひずみ料として-0.148を与えたときの圧縮応力下での亀裂の進展。初期歪み量のマイナス符号は圧縮応力に対応しており、図中の矢印は刃状転位の位置を示している。

垂直な(0001)面に沿った亀裂が[1120]方向に伝搬していることを示している。

次に点空孔を含む炭化珪素結晶を大きな圧縮応力下に置いた場合の結果について報告する。3Cはダイヤモンドと同様、応力方向と約20度傾いた、(111)面に沿った劈開亀裂による破断を示した(図3.4)。この場合の亀裂進展においては、図3.4に矢印で示したように亀裂の先端近傍に刃状転位が存在し、この転位の移動が亀裂を進展させているように見える。この劈開亀裂による結晶破壊が生じることが、3Cの炭化珪素の破壊強度が、他の六方晶形のものに比べて小さいことの原因となっている。そこで最も破壊強度の大きい2Hの炭化珪素結晶に非常に大きな初

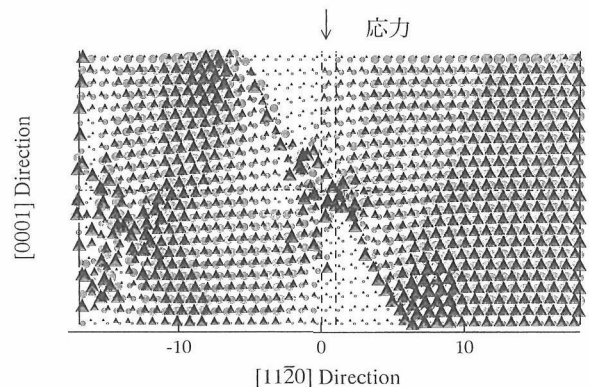


図3.5 天空孔を含む2H-炭化珪素に初期歪み量-0.242を与えたときの圧縮応力下での結晶破戒状態。



期歪み量 $-0.242$ （マイナス符号は圧縮応力に対応している）を加えた場合の原子の動きを調べた。繰り返し計算回数が11000回での原子位置を図3.5に示した。図3.3と同様、大きい○及び△の原子は大きなエネルギーを持つ原子の位置を示している。計算回数が大きくなっても結晶全体が不安定で大きなエネルギーを持った原子が数多く存在している。この場合、あまり明確ではないが、図3.4における3Cの劈開亀裂と同様の方向に向かった結晶の破断が、空孔を出発点として存在しているように見える。ただし六方晶形にはc軸に対し約20度傾いた(111)面に相当する結晶面は存在せず、従ってこの破壊も劈開によるものではない。この2H結晶に臨界歪みを越えない程度の大きな初期歪みを与えた場合、原子は興味ある動きを示した。すなわち、繰り返し計算の比較的初期段階では結合が切れて不對結合を持った原子が出現する。しかしその亀裂はある程度進展したところで停止し、その後の計算において不對結合を有したままでそれらの原子は緩和して、結晶全体が平衡状態に到達した。この場合の典型的な例として、初期歪み量 $-0.211$ を与えて結晶が平衡状態に達したときの原子配置を図3.6に示す。空孔近傍には結合が破断して大きなエネルギーを持った幾つかの原子が見られる。しかし2H結晶構造におけるc軸方向の原子列の折れ曲がりにより、その破断の影響が次の層の原子の破壊に結びつかず、一種のクエンチ状態が出現しているように見える。このような事情が、c軸方向の周期の短い多形ほど破壊強度が増加している原因と考えられる。

### 3.1.3 結 論

この節では共有結合性の結晶における破壊の問題を

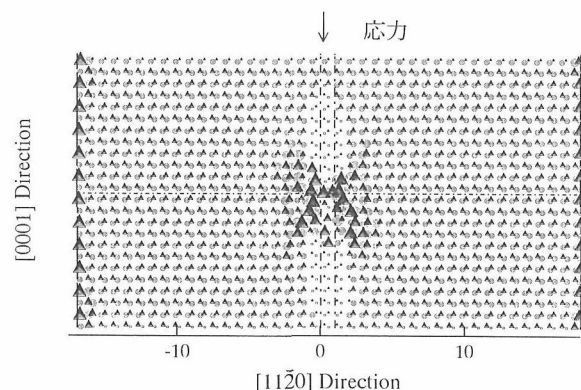


図3.6 天空孔を含む2H-炭化珪素に初期歪み量 $-0.211$ を与えたときの平衡状態における原子配置。空孔近傍に多くの不對結合を持った原子が存在しているが、全ての原子に働く力は緩和し結晶は平衡状態に達している。

原子レベルで理解するための計算モデルを紹介し、炭化珪素における破壊の過程を検討した結果を報告した。空孔を含む2Hの結晶に臨界的な初期歪みを与えた場合、欠陥近傍の原子は興味ある振る舞いを示したが(図3.6)、この情報は結晶の破壊強度を増加させたり、あるいは結晶の破壊を局所的なものにとどめて、インテリジェント的な働きを持たせる可能性を研究する上で非常に重要なものであろう。例えば立方晶形の3C結晶においても、適当なスタッキングフォルトを挿入することで劈開亀裂の進展を阻止し、強度の増加や靱性を発現できる可能性がある。もちろん構造材料セラミックスの破壊は結晶内部の割れだけでなく、粒界での割れの問題も議論する必要がある。しかし方位の異なる結晶接合境界での破壊の伝達の仕方とか、幾つかの空孔を分布させたときの結晶の破壊過程のシミュレーション等をモデル化するためには、対象とする結晶の大きさ、あるいは考慮すべき原子の数を飛躍的に増大させる必要がある。また空孔を集団的に取り扱うことで、有名なグリフィスの巨視的理論と我々の微視的理論との接点を議論するのもインテリジェント構造材料を研究する上では重要なことであろう。現在このような問題へのアプローチを図るべく計算プログラムの改良を検討している。

### 参考文献

- 1) Y.Uemura, "Atomistic model for the evaluation of the stability of diamond under uniaxial tensile force", Phys. Rev. B49 (1994) 6528
- 2) Y.Uemura, "Atomistic simulation of the behavior of diamond under compressive stress", Phys. Rev. B51 (1995) 6704
- 3) L. M. Ivanova, I. M. Kop'ev, and L. R. Botovina, "Mechanical Properties of Polycrystalline 3C-SiC Deposits", Inorg. Mater. 31 (1995) 1101

### 口頭発表

上村揚一郎「炭化珪素の一軸性応力下での破壊過程」

日本物理学会第51回年会 (1996)

### 3.2 SEMによる表面観察技術

#### 3.2.1 はじめに

SEM<sup>1)</sup>は非常に汎用性の広い形態観察機器であり、セラミックスばかりでなく金属や薬剤、微生物などの多くの分野で重用されている。インテリジェント機能発現材料創製の基盤技術開発の一環として、SEMを利用したインテリジェント機能発現現場のその場観察技術開発を行なった。SEMは、電子ビームを試料表面上で走査して、表面で発生した2次電子を検出して画像を描かせる構造になっている。構造用セラミックス材料は一般に電氣的に絶縁体であるので、通常の技術では電子ビームで試料表面がチャージアップして、表面観察が実際上できないと考えられてきた。そこで、試料表面に白金や金などの電気良導体を薄くコーティングして、チャージを逃がす工夫をしている。それらのコーティングは試料表面を汚すことに他ならないので、1~2kVのように電子の加速電圧を下げる方法<sup>2)</sup>や、試料を傾斜する方法<sup>3)</sup>などのコーティングフリーの方法が開発された。しかしながら、前者ではSN比が低下して鮮明な画像を得ることが難しいことや、後者では像が歪むという欠点があった。また特殊な方法<sup>4)</sup>として、観察試料室の真空度を低下させて、試料表面に蓄えられる電子を雰囲気中のガス分子に放出させてチャージアップを避けるという機構を有する装置も提案された。

通常のSEMを用いて、3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ZrO<sub>2</sub>セラミックスの破壊現場を観察<sup>5)</sup>している最中に、試料を少し加熱するとチャージアップさせることなく生地の試料表面を鮮明に観察できることを発見したので報告する。

#### 3.2.2 実験

① 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ZrO<sub>2</sub>(東ソー, TZ3Y), ② Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(無機材研), ③ 六方晶BN(無機材研), ④ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(大明化学, タイミクロンTM-DAR)の4種の試料を用意した。観察に使用したSEMは日本電子(株)製の加熱ステージ, JSM-41120, 付きのJSM-6400である。SEMのワークディスタンスは39mmであった。また、EDAX(株)社製のX線分散エネルギー解析装置, PV-9900fを付属したABT(株)社製のSEM, DS-130, で鏡面研磨したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶表面のX線のエネルギー分散スペクトルを測定して、チャージの程度を評価した。

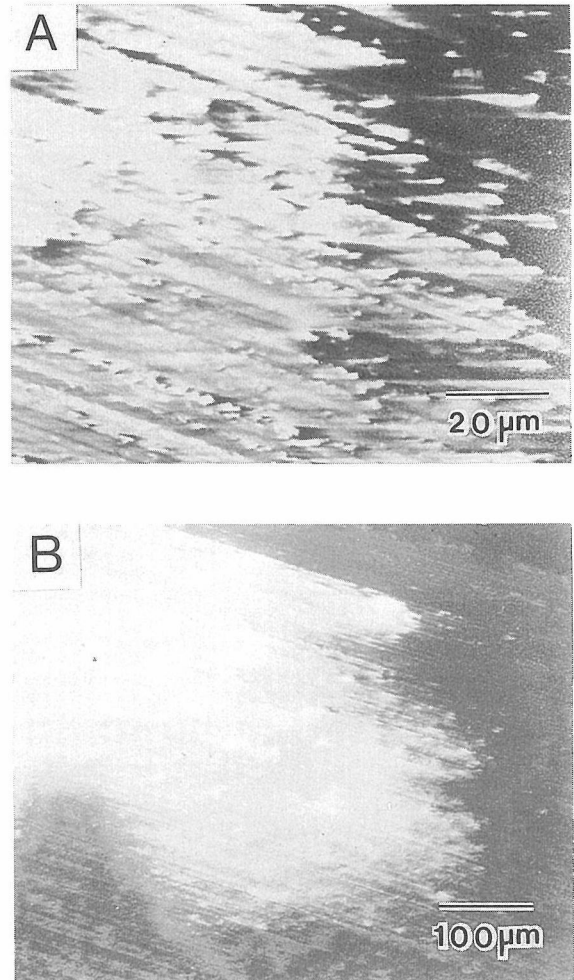


図3.7 典型的なチャージ現象。試料はイットリア添加ジルコニア。加速電圧が少し(A: 3.1kV, B: 4.0kV)増加してもチャージの領域は非常に広がる。

#### 3.2.3 結果と考察

図3.7(A)と(B)に典型的なチャージアップ現象を示す。チャージは加速電圧, Bv, に強く依存して、僅かに高くしても激しくチャージするようになる。倍率を高くしてもチャージは進むが、その程度は加速電圧ほどではない。試料を加熱すると、チャージは次第に消える。試料の化学的な性質に依存するが、ある温度以上になると20kVとかなり高い加速電圧でもチャージアップは完全に消える。図3.8のAに示すように3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ZrO<sub>2</sub>の場合、チャージ現象はわずか150℃でも消えた。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(図3.8B)やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のチャージが消える温度は400℃であり、六方晶BNのそれは500℃とさらに高い温度が必要であった。試料を上記の温度以上に加熱すると、図3.9に示すように39mmとワークディスタンスが長いにも係わらず、1



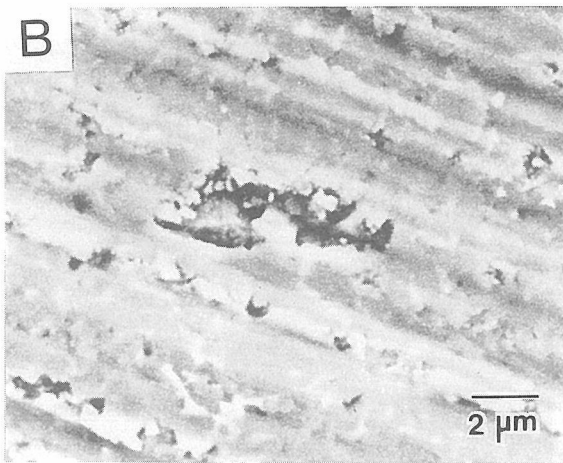
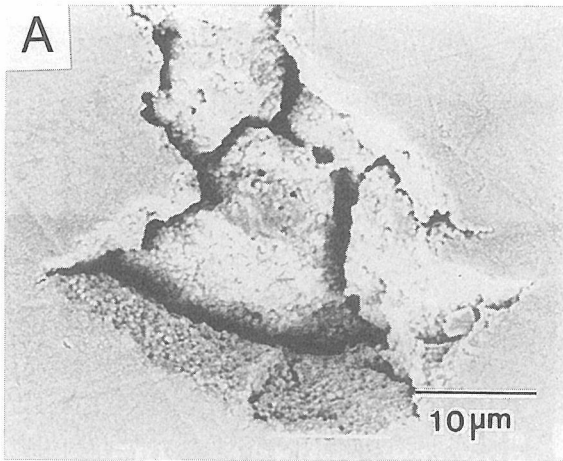


図3.8 (A) 150°Cでのイットリア添加ジルコニア SEM像, Bv : 7 kV, (B) 400°CでのシリコンナイトライドのSEM像, Bv : 25kV.

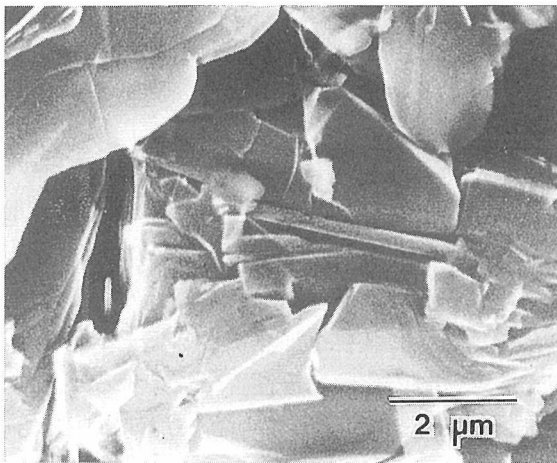


図3.9 六方晶BNの500°CでSEM像。Bv : 20kV.

万倍という非常に高倍率で鮮明な像が観察できる。

現研究で使用した試料の化学組成に近い試料に関する報告された電気伝導度のデータを図3.10に示す。

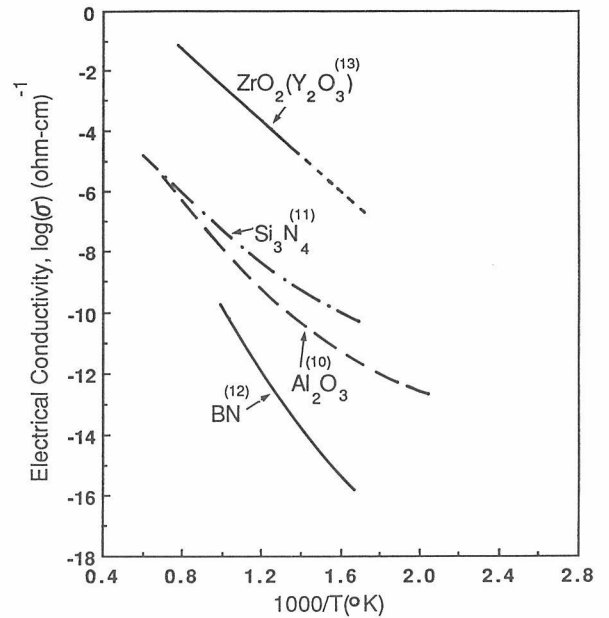


図3.10 ここで観察した試料に近い組成を有する報告された電気伝導度。

同図から、電気伝導度大きくなるほど上記のチャージが消える温度は低くなるのが分かる。

図3.11 (A) は鏡面研磨した単結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のSEM像である。場所によっては同心円が多数集まった場所が観察された。倍率を上げて詳しく観察すると、円は微細な粒子が集まった場所で、特に同心円の中心に微細粒子が集まっていた。その微細粒子は、チャージアップしているため、図3.11 (B) に示すように異常に白く輝いていた。一方、平滑平面では輝いた場所はなく、チャージ現象は不明であった。図3.12に、図3.11に示した (a) マトリックス, (b) 同心円の中心, さらに (c) 試料表面を白金コーティングした表面のSi(Li) 検出器を用いたX線のエネルギースペクトルを示す。Bvは15kVまたは20kVであった。当然、チャージは試料に侵入しようとする電子を反発しようとする力を発生させるので、試料に侵入した電子の電圧は電子の加速電圧よりもチャージの電圧分だけ低くなっている。前者の電圧は、X線エネルギースペクトルの最高電圧であるので、チャージによる照射電子の電圧降下はBvと該最高電圧の差で評価できる。試料表面に白金をコーティングすると、電圧降下は認められず、チャージはないことが分かった。これに対して、(a) の場所の電圧降下は3kV, (b) では7kVであった。以上のデータから、チャージは異常に輝いていた場所よりも、マトリックスの方が激しいことが分かった。一般に、異常に輝く場所はチャージしている場所と見なされること

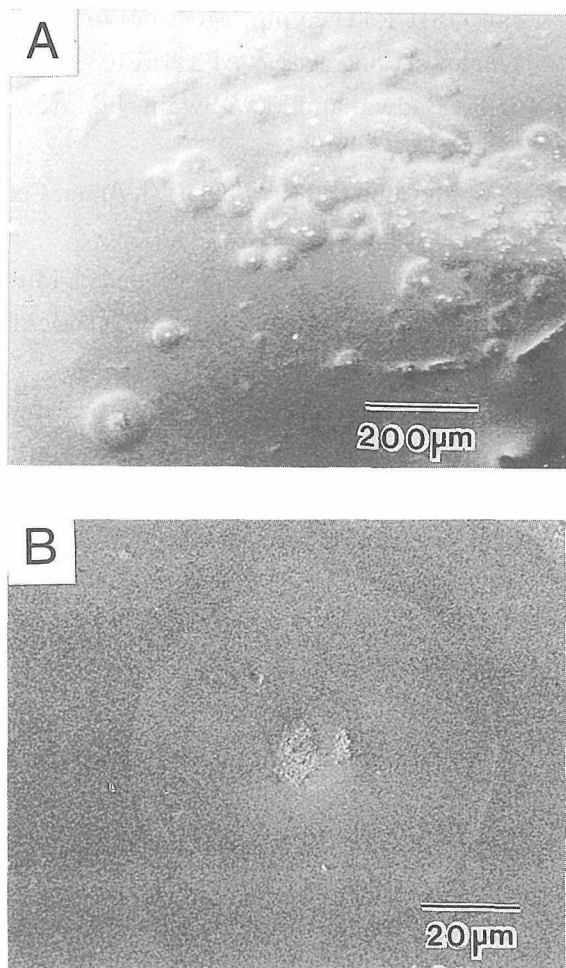


図3.11 (A) コーティングなしの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶鏡面研磨面のSEM像。(B) 金でコーティングしたことにより消えたチャージ。場所は(A)で最も白く光った同心円部。

が多い。しかしながら、以上のデータから、見掛上のチャージは、チャージの程度が急激に変化する場所であるといえる。こうして、見掛のチャージ現象は、観察場所の微細構造に強く依存することが分かる。これは、多くの経験則に一致する。

20kVのように電子ビームの加速電圧が高いと、電子は試料表面から内部まで拡散して侵入する。このため、電子が侵入した場所が電氣的に絶縁状態であると、そこでチャージングが起こる。実験データによると、電気絶縁体に電気良導体をコーティングすると電気のチャージングが発生しない。これは、電子が侵入した場所が電気良導体になっていることを意味する。この電気良導体的な性質は、試料内に侵入した照射電子が、試料内の原子から電子をたたき出すなどの方法で電子的欠陥を生成して電気絶縁性から電気伝導性へと変化させながら拡散するためと考えられる。それ故、電子のチャージング現象は、表面近傍の電氣的性質や微細

構造などに依存する。

通常、電気絶縁物質からのチャージング効果の消失は2つの場合が考えられる。MuCuneとWynblatt<sup>10)</sup>は $\text{MgO}$ のオージェ電子の解析から、 $900^\circ \sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲でチャージ現象が消失することを発見した。 $900^\circ\text{C}$ という温度は、 $\text{MgO}$ の表面から熱電子を十分に放出するには低すぎる。これに対して、試料を加熱するために用いたヒーターチップは上記の温度以上に昇温しているので、熱電子は十分に発生しているであろう。彼らはこの熱電子がチャージ現象をなくしたと説明している。

高橋ら<sup>15)</sup>は真空雰囲気での $\text{ZrO}_2$ セラミックスから発生してくる熱電子の量を測定した。それによると、 $500^\circ\text{C}$ 以下では、 $3 \times 10^{-17}\text{A}$ の暗電流があり、温度がそれ以上になると、電流は指数関数的に増加することを見いだした。後者の電流の急激な増大は熱電子放射に

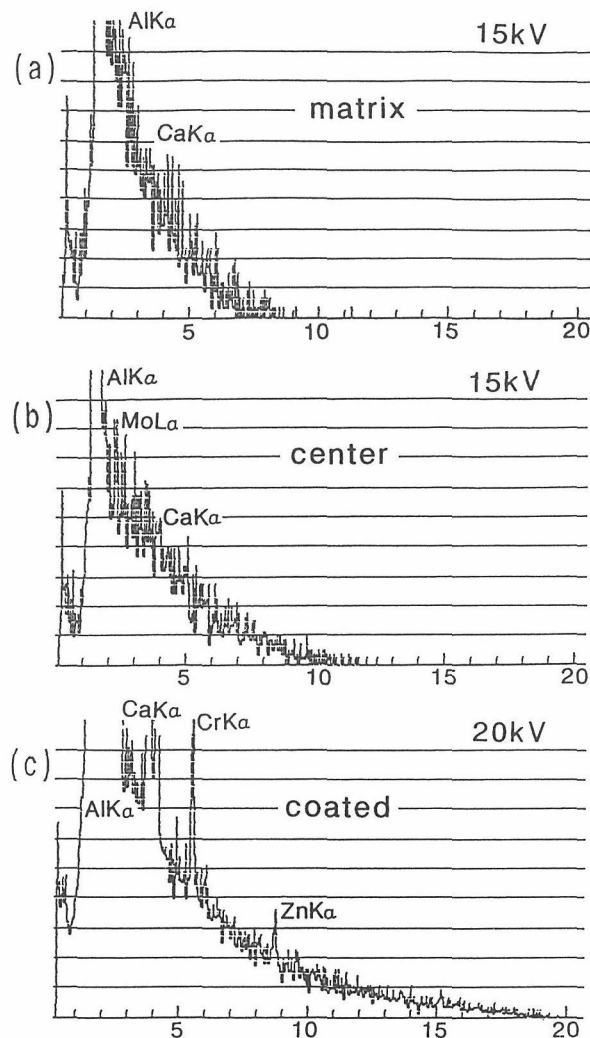


図3.12 Si(Li)検出器で検出し(a):マトリックス, (b):白く光った同心円の中心部, (c)コーティングした表面。

よると説明されている。

本研究で発見した帯電の消失は、温度が高くなるほど顕著になるので、温度によらず電流値が一定である暗電流で説明することは困難である。また、帯電の消失は試料の温度のみに依存し、加熱用のヒーターに通電しても、また通電を切っても、帯電の消失現象は同じであった。ヒーターに通電しない場合、ヒーター温度よりも試料温度の方が高い。この事は、ヒーターからの熱電子放出が帯電の消失の主原因でないことを意味する。また、ZrO<sub>2</sub>の場合、150℃という低い温度でも帯電は消えるので、試料からの熱電子放出も考え難い。以上の結果から、帯電が消えた主原因は(ii)の可能性が最も高い。また、帯電が消失する温度T<sub>c</sub>は固体の電気抵抗値に比例して高くなる。これらの関係は、照射電子により活性化された表面領域の電気伝導度が、内部の内因的な電気伝導度に比例することを示唆する。

固体表面上の帯電は、表面観察機器による観察に際してしばしば経験する。例えば、SAMによるAuger電子分光の解析に際しても問題となる。一方、通常のAuger分光装置による表面分析では、帯電は殆ど問題にならない。この差は、前者の解析に必要とする電流が他方の方法よりもはるかに大きいためであろう。

## 引用文献

- 1) J. I. Goldstein, H. Yakowith and D. E. Newburg, "Practical Scanning Electron Microscopy," Ed. J. I. Goldstein, H. akowith, D. E. Newburg, E. Lifshin, J. W. Colby and J. R. Coleman, Plenum Press, New York (1975) Chap. 1, p. 1.
- 2) D. E. Newburg and H. Yakowith, "Practical Scanning Electron Microscopy," Ed. J. I. Goldstein, H. Yakowith, D. E. Newburg, E. Lifshin, J. W. olby and J. R. Coleman, Plenum Press, New York (1975) Chap. 1, p. 1.
- 3) D. McMullan, "Scanning Electron Microscopy., Ed. by P. R. Thornton, Chapman and Hall Ltd., London, (1968) p. 204
- 4) R. J. Harniman, Catalogue of Electroscan (1993)
- 5) 池上隆康, "JEOLつくばセミナー;最新のSEM," つくば市, (1993)
- 6) J. A. Champion, Br. J. Appl. Phys., 15, 633-38, (1964).
- 7) M. Mitomo, and Y. Uemura, J. Mater. Sci., 16 552-54 (1981).
- 8) P. C. Li, A. J. Capriulo and M. P. Lepie, Proc. of

the OSU-RTD Symp. on Electromagnetic Windows, Contract No. AF33615-1080 (1964)

- 9) S. P. . Badwal and M. V. Swain, J. Mater. Sci. Lett., 4, 487-89 (1985).
- 10) R. C. MuCune and P. Wynblatt, J. Amer. Ceram. Soc., 66 111-17 (1983).
- 11) E. Takahashi, S. Iijima, M. Sone, and H. Mitsui, "Proceedings of Japan Society of Electric (1992) p. 3-77.
- 12) H. L. Marcus, J. M. Harris and F. J. Szalkowski, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol.1, Ed. by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press, New York (1974) pp. 387-98.

## 3.3 亀裂先端の微視的構造の観察

### 3.3.1 はじめに

セラミックスの欠点は金属に比べて脆いことである。セラミックスでは、破壊が起こるとき、微細な亀裂が結晶の中を伝播してゆくが、この際亀裂先端は応力の集中によって塑性変形を起こさないと考えられている。このため、亀裂の進行には新しい表面の形成以外のエネルギーを必要とせず、破壊のエネルギーは小さく、この結果セラミックス材料は非常に脆いとされている。窒化ケイ素や炭化ケイ素などの非酸化物やジルコニアや酸化マグネシアなどの酸化物等のセラミックス構造材料のインテリジェント性の発現は材料中に存在する微細な亀裂の分布、進展や自己修復に強く依存している。このため、これら構造材料に存在する亀裂の形状や分布状態さらには亀裂の進展のプロセスあるいは亀裂の修復のプロセスなどを直接観察することは極めて重要である。しかし、技術的にはセラミックス材料中に存在する微細な亀裂を観察することは容易ではない。これまで、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、亀裂の表面形状を観察した報告はあるが、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、亀裂の先端の微細構造や亀裂の伝播を観察した報告は極めて少ない<sup>1-6)</sup>。

すでに我々は次世代産業基盤技術開発「ファインセラミックス」の研究の中で、破壊機構の解明に関する一連の研究を行った<sup>7)</sup>。この研究では、主にTEMを用いて亀裂の先端の微視的構造を原子レベルで観察することに力点を置き、特に非酸化物構造材料であるサイアロン<sup>8)</sup>、SiCやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の亀裂の格子像観察を行った。図3.13は15R-SiAl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>の粒子中の微細な亀裂のTEM像(aが低倍率像、bが亀裂先端部の格子像)であ

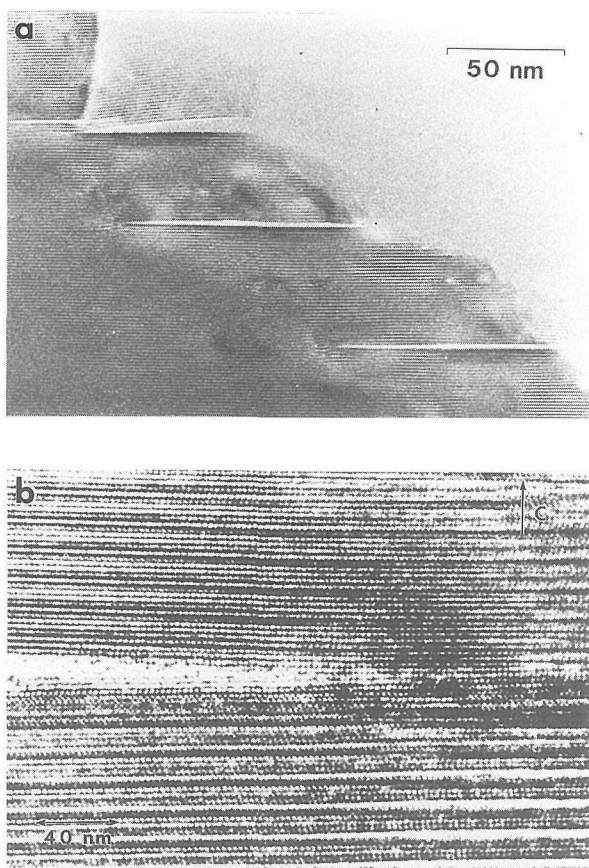


図3.13 15R-Sialon( $\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_4$ ) 粒子中に発生した亀裂(a)とその先端近傍の格子像(b)。亀裂先端に転位は発生せず、先端の曲率は原子レベルで鋭い。

る。粉碎した粒子の中に、微細な亀裂がc軸に垂直に伝播している。亀裂先端部を見ると、亀裂は格子のオーダーで鋭く、転位が亀裂先端の周りに発生していないことが分る。即ち、2つの亀裂面は接するようにして亀裂先端で閉じ、亀裂はc面を劈開し、格子面を結ぶ結合ボンドを切断しながら進展したと考えられる。今回観察された亀裂はDugdale-Barenbalttモデル(図3.14)で説明できる<sup>9)</sup>。即ち、このモデルでは亀裂面に結合力が働いて亀裂先端の無限大の応力を解消し、亀裂先端は楕円でなく、亀裂面が接するように閉じているとみなせる。観察された亀裂長さ $a=51\text{nm}$ 、亀裂中央の開口 $\phi=2\text{nm}$ 、ダクトルゾーン $R=3.5\text{nm}$ 、弾性率 $E=300\text{GPa}$ 、ポアソン比 $=0.25$ 等を近似すると、破壊エネルギー値 $4.8\text{J/m}^2$ が求められた。この値は反応焼結のサイアロンや高性能 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の各々1/4, 1/20程度の値を持つ。これらの考察から、サイアロンの亀裂は格子間隔まで鋭く、亀裂伝播は原子結合を一つ一つ切断していく過程とみなされ、亀裂先端で応

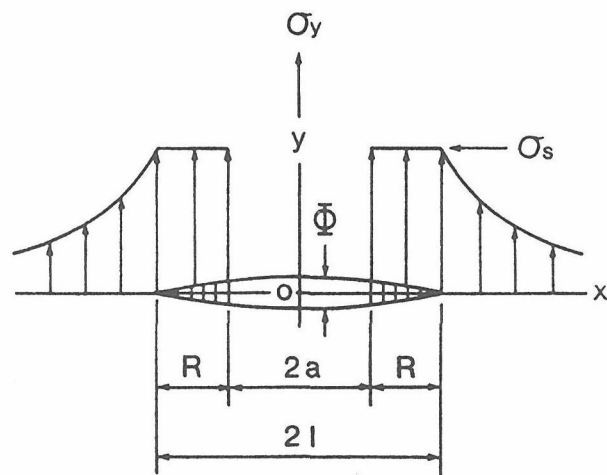


図3.14 Dugdale-Barenblattモデル。y軸方向に $\sigma_y$ の応力を受ける、無限大にy軸に垂直に貫通亀裂がある。この先端Rに凝集力 $\sigma_s$ が働く。このときは、亀裂の先端で応力は発散しなくてもよく、2つの亀裂面は接するように閉じること出来る。lは亀裂の長さ、 $\phi$ は亀裂中央の開口。

力の緩和はないと考えられる<sup>10)</sup>。同様な観察は共有結合物質であるSiやSiCにおいても観察された、これらの共有結合物質において特徴的なことは亀裂の先端は原子レベルで鋭く、亀裂の先端領域は金属に見られるような塑性変形(転位の発生)を起こさないと結論できた。

本研究では、これまでの研究成果を踏まえ、特に化学結合の違いによる亀裂先端の形状と塑性変形に着目してTEM観察を行う。ZrO<sub>2</sub>やMgOなどのイオン結合性の強い酸化物構造材料については亀裂先端の詳細なTEM観察が少ないので、以下に亀裂の先端形状と微細構造のTEM観察結果について報告する。

### 3.3.2 MgOの亀裂と転位

MgOは室温でも塑性変形を起こすセラミックスとして知られている。MgOはNaCl型の面心構造を持つ(空間群, Fm3m, 格子定数 $a=0.4213\text{nm}$ )。変形は $\{110\}$ 面のすべりによるもので、 $\{100\}$ 面に劈開がある。

TEM観察のための試料作成は、電融MgO単結晶を(001)面に平行に機械研磨により平板を作成後、化学研磨によりTEM観察用の薄片試料を作成した。試料作成時、(100)または(010)面方向に亀裂が生じていた<sup>11)</sup>。

図3.15はMgO中に発生した亀裂のTEM像である。



亀裂の方向は(001)面を[100]方向に伝播している。亀裂の発生点では亀裂面はほぼ[001]平行だが、先端領域では亀裂が偏向して見掛け上重なって見える。図から明らかなように、亀裂の周りには無数の転位が観察され、亀裂が伝播していくと転位は亀裂面に付着する。特に注意すべきことは、亀裂の先端近傍に一群の亀裂が約数ミクロンの領域において観察され、これは亀裂先端で起こった塑性変形のウェイクである。

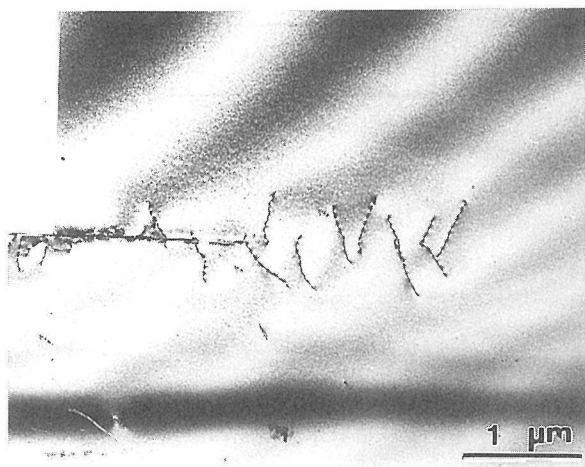


図3.15 MgO単結晶中の(010)面を伝播する亀裂とその先端に発生した転位。

亀裂先端に発生した転位のバーガースベクトルを決定するために暗視野像の観察およびトレース法の解析を行った(図3.16a, b, c)。001晶帯軸に属する反射 $g=220, g=020, g=\bar{2}20, g=200$ において、 $g=200$ 反射において転位像が消失した。MgOは上述のように面心立方格子なので、転位のバーガースベクトル $b$ は $a/2\langle 110 \rangle$ であることから、観察された転位のバーガースベクトルの符号は $b=a/2[011]$ または $b=a/2[01\bar{1}]$ であった。さらに、 $g=111, g=1\bar{1}1$ 反射では各々その半数の転位が消失した(図3.16b)。このことから、図3.16aの転位の内、番号1,2,3,7,9,11は $b=a/2[011]$ 、番号4,5,6,8,10,12は $b=a/2[01\bar{1}]$ であると結論できる。また、MgOのすべり面は $\{110\}$ なので、バーガースベクトル $b=a/2[011]$ および $b=a/2[01\bar{1}]$ に対応するすべり面は各々 $(01\bar{1})$ と $(011)$ であった。さらに、図3.15の転位線はバーガースベクトルと平行にあるので、観察された転位はらせん成分を持つ。図3.17(a,b)は2種類のすべり面と亀裂および転位との関係を示したものである。表3.1はMgO単結晶の亀裂先端に発生した転位の種類と応力緩和の関係を示したものである。観察された転位は図3.15と3.16のらせん転位のほかに

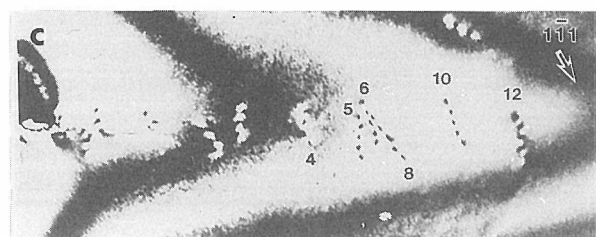
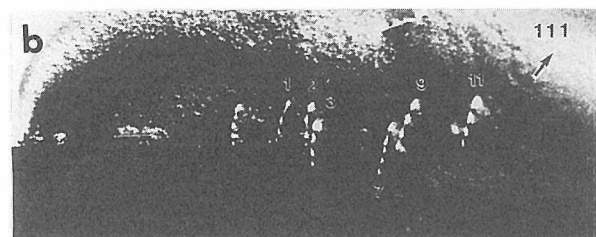
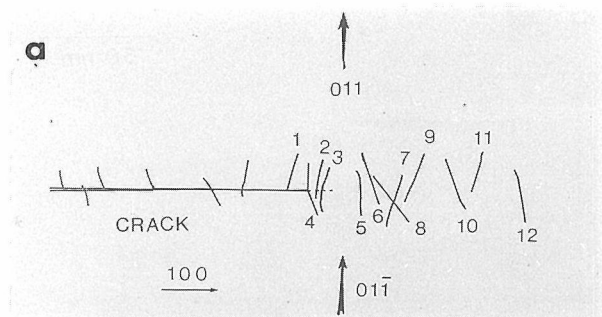


図3.16 図3の明視野像に見られる転位のスケッチ(a)と対応した暗視野像。(b)が111反射、(c)が $1\bar{1}1$ 反射の暗視野像。

刃状転位も観察された。

図3.18は上記の転位に対応したの3つの破壊モードを示したものである。表1のAタイプのらせん転位はモード(1)の応力緩和を、Bタイプの刃状転位はモード(II)、Cタイプのらせん転位はモード(III)の応力の緩和が発生する。図4に見られた亀裂の先端周辺はモード(1)の歪みを緩和していることになる。

NaCl型のバルク結晶では一般にhinge-type(亀裂の進展方向に対して45度の方向に転位が発生する)、即ち刃状転位の作る応力場が亀裂先端を遮断すると考えられている。しかし、今回の観察ではらせん転位が主であった。これは、破壊の拘束条件、即ち本観察で用いたような薄膜試料では平面応力状態で破壊が進行するため、変形帯は亀裂の真正面に広がると考えられる。

転位の作りだす変位場はバーガースベクトルの総和から計算でき、その値は $B=20a[010]$ ( $a$ は格子定数)となる。これは、亀裂の方向が亀裂面に対して垂直で、

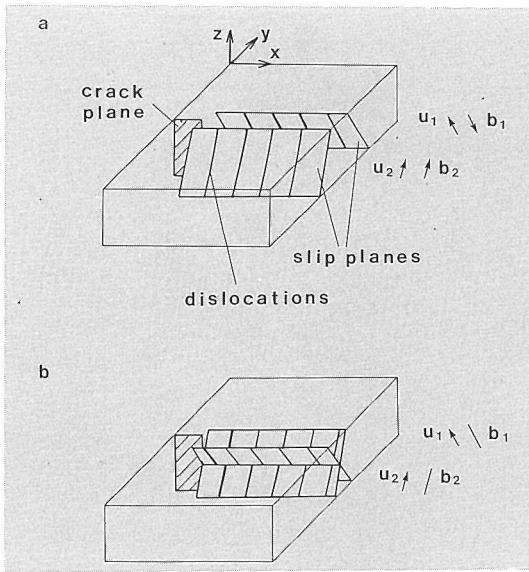


図3.17 亀裂と転位との幾何学的な関係。  
(a)  $(011)[0\bar{1}1]$ , (b)  $(0\bar{1}1)[011]$ 。

モード(I)の破壊により導入された転位と結論できる。また、転位は亀裂を閉じる方向に作用し、亀裂の先端では  $B = 20a = 8.4 \text{ nm}$  の大きさのブランチングが生じている。従って、転位による応力場と亀裂先端での曲率半径の増大の2つの効果により亀裂の進展が抑制されると考えられる。

上記のように、SiC, サイアロン等の共有結合性の亀裂は結晶格子面を劈開するように進展し、その破壊は完全に脆性的であると考えられる。亀裂先端の電子顕微鏡観察から、亀裂先端は原子レベルで鋭く、また

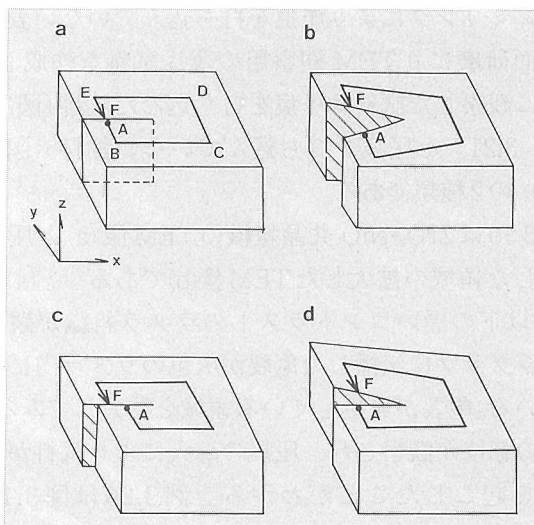


図3.18 破壊における3種類の応力の緩和モード。  
(a) 完全結晶, (b) 応力緩和モード(I), 転位ベクトルAFがy軸に平行な場合, (c) モード(II), x軸に平行な場合, (d) モード(III), z軸に平行な場合。

表3.1 MgO単結晶の亀裂先端に発生した転位と応力緩和の関係。

転位群	型	b	u	すべり	応力緩和
A	ら旋	$a / 2[0\bar{1}\bar{1}]$	$[0\bar{1}1]$	[010]	モード I
		$a / 2[011]$	$[011]$		
B	刃状	$a / 2[110]$	$[001]$	[110]	I と II
C	ら旋	$a / 2[0\bar{1}\bar{1}]$	$[0\bar{1}1]$	[001]	III
		$a / 2[011]$	$[011]$		

b : バーガースベクトル  
u : 転位線ベクトル

転位の発生は認められなかった。一方、MgOの様なイオン性材料の破壊は完全塑性を示す金属材料と良く似ており、亀裂の先端には転位が発生し、それによる応力の遮断が行なわれている。即ち、(110)面上の単純な転位の組み合わせによって、亀裂先端はすべての応力場のモードにより応力緩和されていることが明らかとなった<sup>12)</sup>。

### 3.3.3 NiO-ZrO<sub>2</sub>の微構造と亀裂

NiO-ZrO<sub>2</sub>やNiO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は共晶組織をとる物質である。

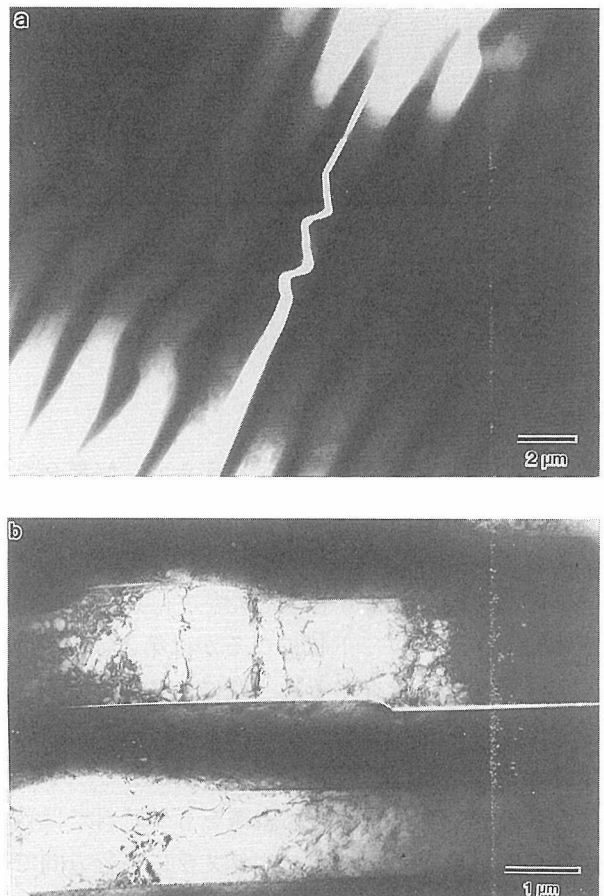


図3.19 ZrO<sub>2</sub>-NiOのラメラ組織(共晶組織)(a)と圧痕を打ち込んだ領域のTEM像(b)。

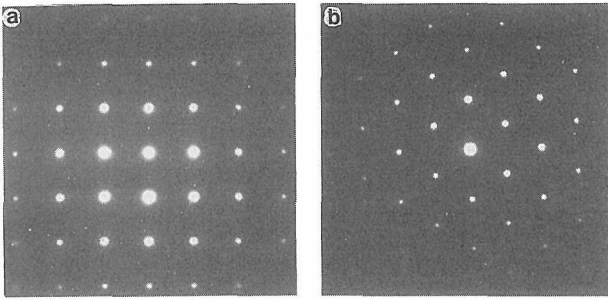


図3.20 図3.19の各々ラメラ組織の電子回折図形。(a)が黒いコントラストをしたラメラで、正方晶のZrO<sub>2</sub>, (b)は灰色(明るい)ラメラで、NiO。

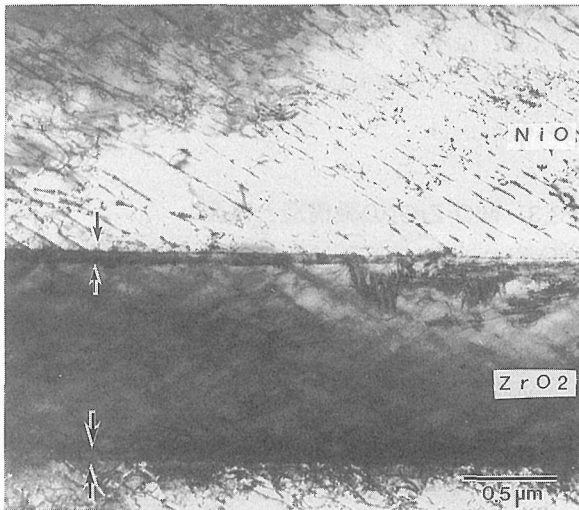


図3.21 圧痕直下のラメラ組織。界面に数十ナノ程度の界面層(単斜晶のZrO<sub>2</sub>)が生成している。転位線は[200]方向で、NiO, ZrO<sub>2</sub>共に観察される。

亀裂の異方性と界面構造を調べるうえで、好都合なモデル物質である。

試料はZrO<sub>2</sub>(3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-70mol%NiO組成で、ゾーンメルト(FZ法)により合成した<sup>13, 14)</sup>。共晶組織がラメラ状になるか、ロッド状になるかは第2構成相(少量)の体積分率に依存する。一般に、体積分率が0.28を越えるとラメラ状になるとされている。今回の試料ではZrO<sub>2</sub>の体積分率が0.44であることから、ラメラ状になると予想される。共晶組織をもつ試料では靱性値は強い異方性を示す。即ち、ラメラに平行方向でのK<sub>1c</sub>は3.64, 垂直方向で9.49であった。靱性値はZrO<sub>2</sub>単結晶の1.1, NiO単結晶1.16, ZrO<sub>2</sub>-NiO焼結体の5.14に比べて大きい値をもつ。

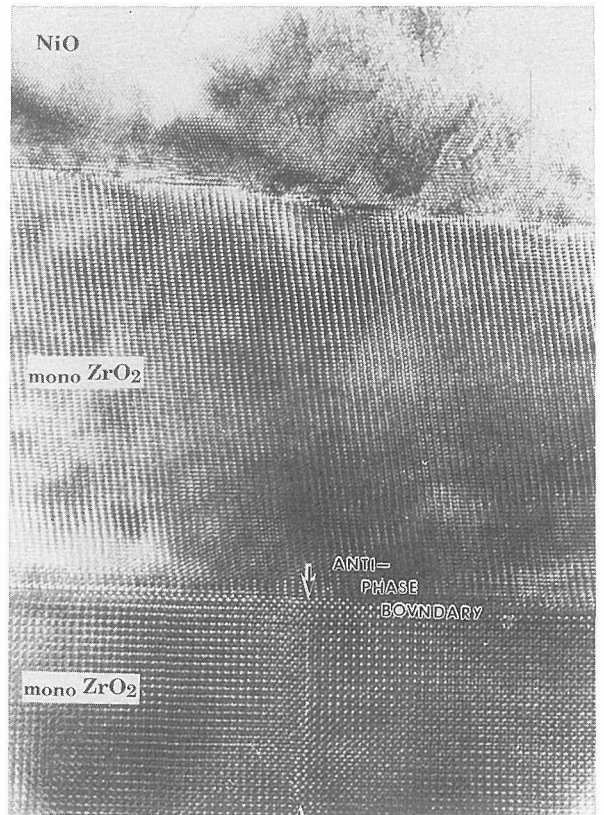


図3.22 ラメラ組織の格子像。NiOと単斜晶のZrO<sub>2</sub>の界面。

配向凝固した試料をNiOの{110}成長軸に垂直に切断し、機械研磨とイオンリング法の併用によりTEM試料とした。試料の一部には圧痕を打ち込んだ。約100マイクロンに機械研磨した試料の片面にピッカー硬度計により約500gの荷重で打ち込んだ。その後、イオンリングにより圧痕を打ち込んでいない表面から片面研磨によりTEM観察用の薄片試料を作成した。以下に観察した試料は圧痕を打ち込んだ試料(図3.19, 3.20, 3.21)と圧痕を打ち込んでいない試料(図3.22以下)の2種類である。

図3.19はZrO<sub>2</sub>-NiO共晶組織のTEM像(a)と圧痕を導入した領域の拡大したTEM像(b)である<sup>15)</sup>。(a)で約1μm以下の黒いコントラストのラメラ組織が観察され、ジグザグに伝播した亀裂が灰色のラメラ内に発生している。亀裂が発生している領域を拡大してみると、多数の転位が観察され、圧痕の導入により試料が塑性変形を起こしたことがわかる。図3.20は図3.19の各々のラメラからの電子回折像で、その結果で黒いラメラが正方晶のZrO<sub>2</sub>, 明るい(灰色)のラメラがNiOであることがわかった。図3.19の(b)に見られるように、亀裂はNiOのラメラからのみ発生し、ZrO<sub>2</sub>ラメラ中には観察されなかった。この結果、NiO中に



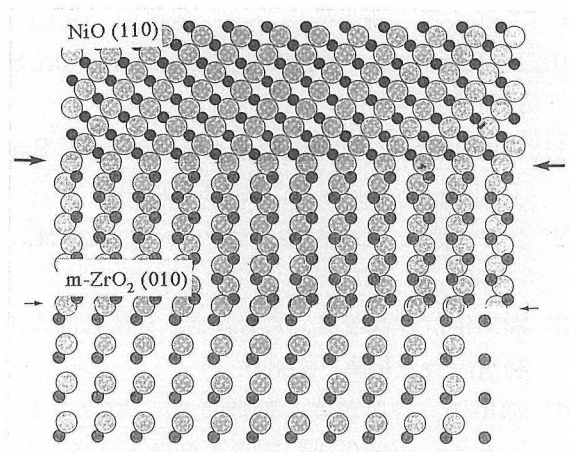


図3.23 NiO (110)と単斜晶 (m) ZrO<sub>2</sub>(010) の原子配モデル。図中で大きな丸は酸素、小さな丸は金属原子、矢印は界面位置。

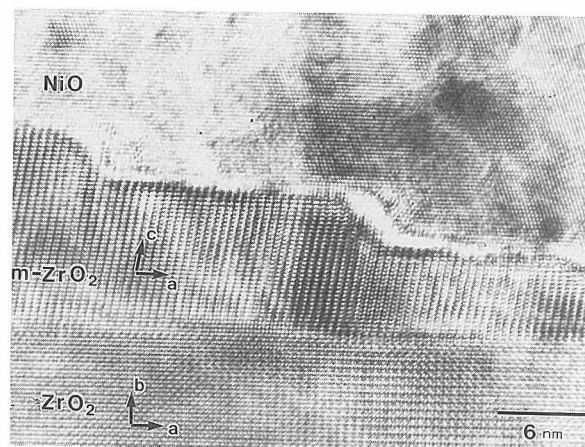


図3.24 ファセットを形成したNiOとm-ZrO<sub>2</sub>の界面の格子像。

発生した亀裂はZrO<sub>2</sub>界面で偏向しながら、ラメラ方向に沿って伝播する様子が良くわかる。この事実は亀裂の伝播に異方性があることを示すもので、バルク結晶における破壊靱性値の異方性とよく対応する。また、圧痕領域に見られる転位線は[200]方向に平行で、界面でこれらの転位はtangleしている様子がわかる。これは界面に応力が集中しているためと考えられる。

図3.21は圧痕近傍のラメラ組織の中倍率像である。転位線はNiO中だけでなく、ZrO<sub>2</sub>中にも観察される。特徴的なことはNiOラメラに接したZrO<sub>2</sub>ラメラの両端に数十ナノ程度の薄いバンド状の界面層（図中の矢印の領域）の存在が認められる。

図3.22はラメラ組織の界面領域の格子像である。界面の近傍には単斜晶のZrO<sub>2</sub>が生成している。これは図3.21で見られた薄いバンド状の界面層に対応するものである。メルトから冷却した試料が固化し、結晶成長する際に、NiOとZrO<sub>2</sub>の熱膨張率の差により発生した熱歪み（熱応力）は界面に集中し、その結果、応力誘起効果により正方晶から単斜晶に相変態したためと考えられる。この結果、NiOと単斜晶ZrO<sub>2</sub>の界面の方位関係は

成長方向：[110] NiO // [001] ZrO<sub>2</sub> (単斜晶)

界面：(111) NiO // (100) ZrO<sub>2</sub> (単斜晶)

となる。写真のように界面層にはしばしば単斜晶の微細な双晶ができていている場合が多い。

図3.23はNiO (110)とm-ZrO<sub>2</sub> (010)の界面の原子配列モデルで、単斜晶の双晶も示されている。両者の界面は酸素面を共有した構造を持ち、格子不整転位は存在していない。多くの界面は図3.23のように平坦でな

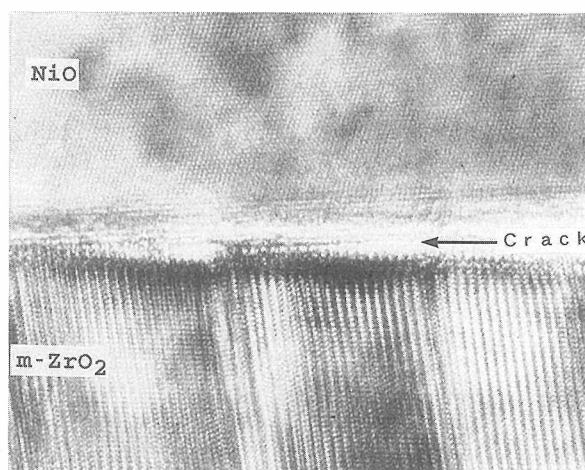


図3.25 界面を伝播した亀裂先端の格子像。亀裂によりm-ZrO<sub>2</sub>中に微細な双晶が形成されている。

く、原子レベルのファセットを作り、両者の格子間の格子定数の違いによる歪み（格子不整）を出来るだけ少なくするように配列している（図3.24）<sup>16)</sup>。図3.25は界面に沿って伝播した亀裂先端の近傍の高分解能写真である。亀裂はZrO<sub>2</sub>の界面にそって伝播し、数十ナノ程度の微細な双晶ラメラを形成していることがわかる。

### 3.4.4 まとめ

1) MgO単結晶中の亀裂の先端に発生した転位のバーガスベクトルを決定することにより、亀裂先端での応力の緩和モードを明らかにした。

2) ZrO<sub>2</sub>-NiOのラメラ組織を持つ共晶物質の界面構造を観察し、亀裂の分布と界面構造との関係を明らか



にした。

参考文献

- 1) B. J. Hockey and B. R. Lawn, *J. Mater. Sci.*, 10, 1275 (1975)
- 2) H. M. Chan and B. R. Lawn, *J. Amer. Ceram.*, 71, 29 (1988)
- 3) B. S. Majumdar and S. J. Burns, *Scripta Metallurgica*, 14, 653 (1980)
- 4) Y. Bando, S. Ito and M. Tomozawa, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, C36 (1984)
- 5) R. H. Hannik, Y. Bando, H. Tanaka and Y. Inomata, *J. Mater. Sci.*, 23, 2093 (1988)
- 6) H. Tanaka, Y. Bando, Y. Inomata and M. Mitomo, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71, C32 (1988)
- 7) 田中英彦, 板東義雄, “ファインセラミックス—次世代研究開発の軌跡と成果” ファインセラミックス技術研究組合, p1277 (1993)
- 8) Y. Bando, M. Mitomo, Y. Kitami and F. Izumi, *J. Microscopy*, 142, 235 (1986)
- 9) 岡村弘之, “線形破壊力学”, 培風館 (1976) p73
- 10) H. Tanaka and Y. Bando, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73, 761 (1990)
- 11) Y. Takahashi, H. Tanaka, T. Suga and Y. Bando, *J. Electron Microsc.*, 40, 325 (1991)
- 12) 田中英彦, 板東義雄, セラミックス, 24, 305 (1992)
- 13) 瀬川優, 香取茂美, 菅野隆志, “第34回人工鉱物物討論会予稿集”, (1989)
- 14) 瀬川優, 香取茂美, 菅野隆志, “ファンセラミックス—次世代研究開発の軌跡と成果”, ファインセラミックス技術組合, p1578 (1993)
- 15) D. P. Dravid, C. E. Lyman and M. R. Notis and A. Revcolevschi, *Ultramicroscopy*, 29, 60 (1989)
- 16) M. E. Brito, Y. Bando, H. Tanaka, S. Katori and Y. Segawa, *Proc. 3rd European Ceramic Society Congress*, (1993)

## 4. インテリジェント機能発現の駆動力

### 4.1 ジルコニアの熱現象

#### 4.1.1 はじめに

ジルコニアは正方晶相 ( $t\text{-ZrO}_2$ ) が破壊進行時にクラック先端の応力集中で単斜晶 ( $m\text{-ZrO}_2$ ) にマルテンサイト変態を起こすことにより高い靱性を持つことが良く知られている<sup>1)</sup>。これらの系の高靱化は相転移またはマイクロクラックの導入によって機械的衝撃エネルギーを如何に吸収させるかに依存する<sup>2)</sup>。その際、高温相は粒子が小さくなるほど安定化するので、 $t$ -相の微粒子化が必要となる。一方、Mg-TZP系では、 $t$ 相 $\leftrightarrow$  $m$ 相転移が圧力によって可逆的に起こることが見出された<sup>3)</sup>。この報告は、環境応答によるインテリジェント機能発現としての自己修復性の熱力学的可能性を示している。

我々は、以上の視点から、また靱性の支配要因である粒径を制御をするために、出発物質である粉体粒子の結晶化の動力学的解析を行った。更に、転移の駆動力を熱化学的立場から定量的に評価し、自己修復性の可能性を検討した。

#### 4.1.2 ジルコニア系ゲルの結晶化に関する研究<sup>5)</sup>

##### 4.1.2.1 はじめに

$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系焼結体の焼結特性は出発原料の状態に強く依存する。松田等は共沈法により組成変動が非常に小さい粉体合成法を開発した<sup>5)</sup>。これに関連した

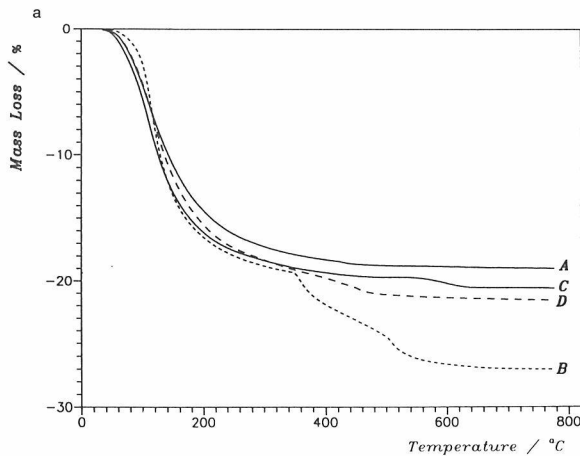


図4.1 4種類の方法で調整した $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (3mol%)ゲルA, B, C, DのTG曲線, 5K/min, 窒素雰囲気

幾つかの共沈プロセスとそれらのゲルの結晶化で得られた粉体の特性の間には、強い相関が認められたので、本研究では、高い靱性効果を発揮する3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 固溶ジルコニアゲルの結晶化反応の解析に焦点を絞り、粉体特性との関係を調べた。

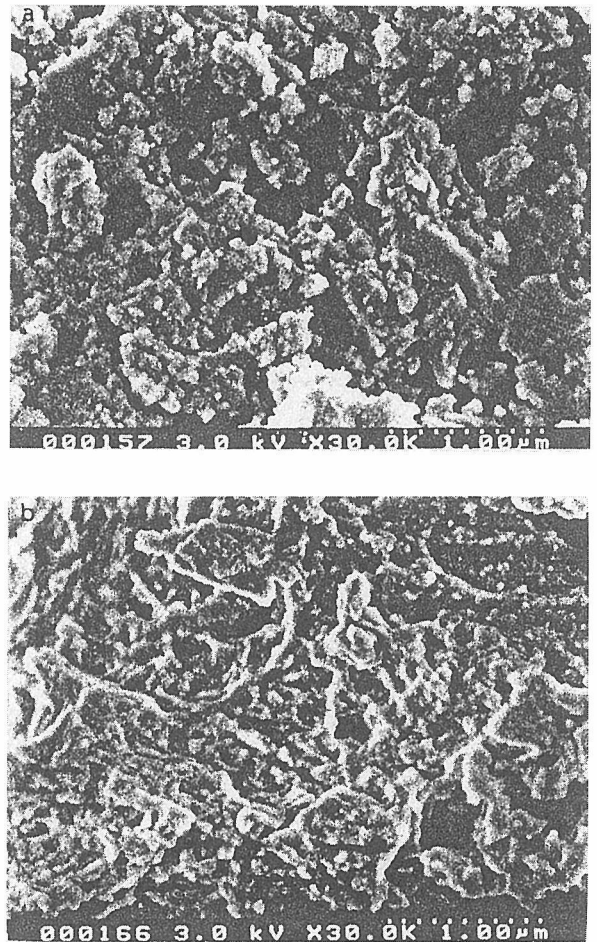


図4.2 ゲルA及びBのSEM像

##### 4.1.2.2 実験

###### ゲルの調整

3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 固溶ジルコニア (3YZ) ゲルを0.1モル濃度のZrとY溶液から次の4種類の方法で調整した。

(A) 通常の $\text{NH}_4\text{OH}$ による共沈

(B) Zrイオンを $\text{H}_2\text{O}_2$ でマスクングした後に、Yイオンを添加し、70–100℃で尿素による均一共沈

(C) Zrイオンを $\text{H}_2\text{O}_2$ でマスクングした後に、Y

表4.1 The kinetic parameters of crystallization process

Sample	$-\Delta H/Jg^{-1}$	$E/kJ mol^{-1}$	M	N	$\ln[A(s^{-1})]$
A	$124 \pm 13$	$285 \pm 5$	$1.13 \pm 0.03$	$1.4 \pm 0.1$	$43.30 \pm 0.07$
B	$60 \pm 7$	$285 \pm 5$	$0.5 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.1$	$38.5 \pm 0.2$
C	$102 \pm 5$	$327 \pm 2$	$0.66 \pm 0.05$	$1.39 \pm 0.08$	$46.5 \pm 0.1$
D	$104 \pm 3$	$312 \pm 5$	$0.86 \pm 0.05$	$1.44 \pm 0.01$	$46.0 \pm 0.1$

イオンを尿素と共に添加し、 $NH_4OH$ と硫酸で、凝集効果を高めた共沈

(D) Zr イオンを $H_2O_2$ でマスキングした後に、Y イオンを添加し、 $NH_4OH$ で共沈

得られたゲルは蒸留水で5回洗浄され、ろ過後に、室温、真空中で3日間乾燥された。XRD, SEM, TG-DTAを用いて、各種試料の構造変化、形態、熱的変化を調べた。DSCによる結晶化動力学的測定はAl容器に10mgの試料を充填し、窒素雰囲気中で行われた。非等温DSC曲線は25–600℃の温度範囲、2–20K/minの加熱速度で得られた。

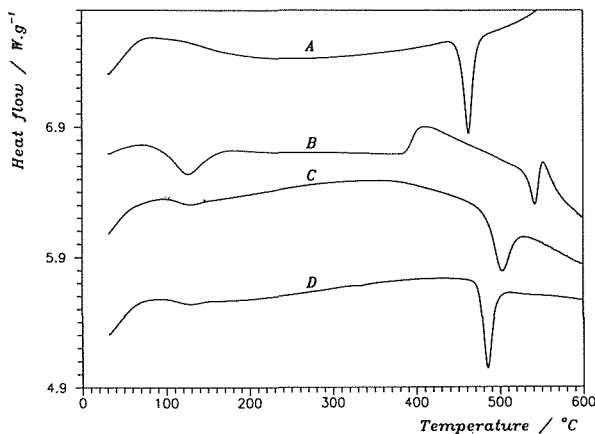


図4.3 ゲルA, B, C, DのDSC曲線 5K/min, 窒素雰囲気

#### 4.1.2.3 結果と考察

ゲルA, B, C, Dの5K/minの加熱速度におけるTG曲線を図4.1に示す。試料A, C, Dの挙動は良く類似しているが、試料Bはかなり異なった変化を示した。即ち、前者のグループの重量減量は18-21W%であるのに対し、試料Bでは、340-520℃に新たな減量プロセスが観測され、全体で27%の重量減少を示した。図4.2に、室温乾燥ゲルのSEM像を示す。試料A, C, Dは写真1と類似の形態を持ち、0.1 $\mu$ m程度の微粒の集合体である。一方、試料Bは、写真2に示すように、微粒子が結合し、滑らかな表面形態を持っている。

図4.3に各種ゲルのDSC曲線(5K/min)を示す。450–600℃で結晶化の発熱ピークが観測されている。表1に示すように、結晶化のエンタルピーは試料A, C, Dでは、102–124J/gであったが、試料Bでは60J/gと大幅に小さい値を示した。又、2, 5, 10,

15, 20K/minの加熱速度のDSC曲線から求められた活性化エネルギーの結晶化率 $\alpha$ 依存性を図4.4に、又、 $0.3 < \alpha < 0.7$ の平均値を表1に示す。Malek等による動力学的解析手法によれば、これらの試料の結晶化反応はこれまでに提案された反応モデルでは説明出来なかった。しかし、図4.5及び4.6に示すように、シエスターカーバーグレンの経験式(SBモデル)にフィットした。これは、一定の数の核が成長するのではな

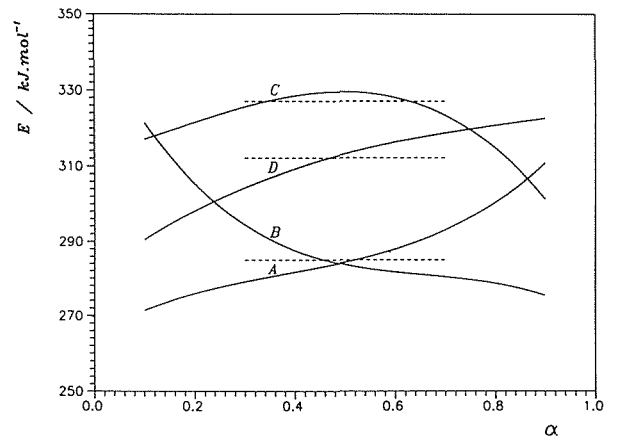


図4.4 結晶化率と活性化エネルギーの関係

表4.1の活性化エネルギーは点線の範囲の平均値

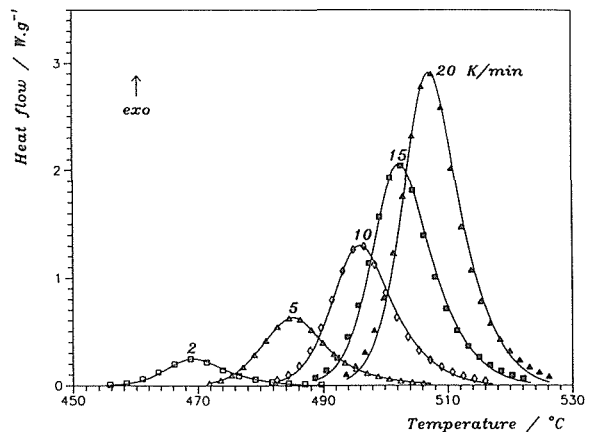


図4.5 各種加熱速度におけるゲルDの結晶化のDSC曲線の測定値(シンボル)とSBモデルによる計算値(実線)の比較

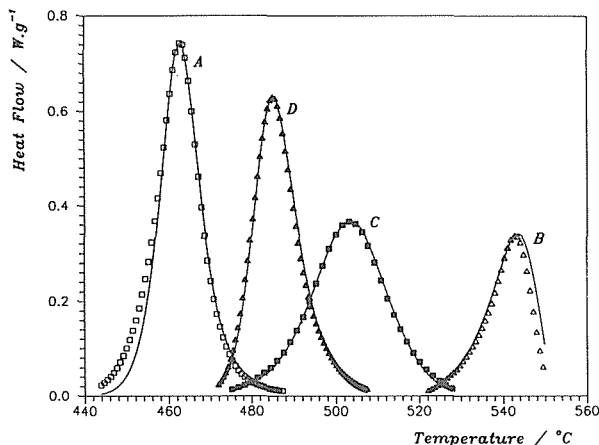


図4.6 ゲルA, B, C, Dの結晶化のDSC曲線の測定値と計算値 加熱速度：10K/min

く、水が除去された後に、正方晶粒子の成長と核発生が同時に進行すると解釈される。松田等のXRDの分析によれば、結晶化後の組成分布の変動は、 $B < C$ ,  $D < A$ の順であった。又、SEMの結果によれば、異常粒成長の頻度は、 $C, D < A, B$ の順に大きくなった。以上の事柄から以下の結論が得られた。

#### 4.1.2.4 結論

何れの共沈プロセスでも、典型的な反応モデルには従わないが、BSモデルには概ね（試料C, Dでは十分に良く）従うこと、結晶化のエンタルピーは100 – 125J/g、活性化エネルギーは270 – 310kJ/molの値をとることが明らかになった。

結晶化反応が短時間で完結するほど異常粒成長が著しく、活性化エネルギー（E）が大きい程、異常粒成長が押さえられる傾向が見いだされた。

結晶化のエンタルピーの大きさは組成の不均一性と相関があり、エンタルピーが小さいほど組成不均一性が小さくなることを見出された。

以上の事柄から、結晶化反応の熱分析は $ZrO_2 - Y_2O_3$ 系の粉末特性の簡便なモニタリング技術になり得ることが示された。

### 4.1.3 ジルコニア固溶系の熱化学的研究<sup>6) - 9)</sup>

#### 4.1.3.1 はじめに

低温相と高温相間の転移の駆動力（ギブスの自由エネルギー）は相転移熱と全温度領域での比熱のデータから求められる。一方、溶解熱は転移熱と同時に固溶効果を含む試料の全エンタルピーを反映し、固溶体の安定関係に関する知見を与える。我々は、 $ZrO_2 - Y_2O_3$

系及び $ZrO_2 - CeO_2$ 系固溶体の相転移熱を高温DSC法で測定し、前者の溶解熱を測定した。

#### 4.1.3.2 実験

$ZrO_2 - Y_2O_3$ 系原料粉末TZ-Y(TOSOH)を970Kで2時間熱処理を行い、蒸発成分を除去し、m相とt相の量比をXRDで評価した後に、溶解熱測定を行った。これらの試料のt相の割合（ $Y_2O_3$ の固溶比）は以下のようであった；85% (2mol% $Y_2O_3$ )、95% (2.5mol%)、95% (3mol%)、100% (4, 6, 8mol%)。 $Na_2ZrO_3$ は池上等によって合成された。熱量計は当所で設計、試作したカルベ型熱量計を用いた。溶媒として $3Na_2OMoO_3$ を用い、30 – 50mgの試料を用いて970Kで溶解実験を行った。又、DSC測定用試料として東工大吉村研で合成したアークメルトによる $ZrO_2 - YO_{1.5}$ 及び1650°C焼成による $ZrO_2 - CeO_2$ 系固溶体試料を用いた。これらの試料は粉碎後1300°Cまで3回昇降温を繰り返した。相転移熱の測定は数百mgの試料を用いて昇降温速度5K/minで高温DSC（セトラム社製）により測定した。

#### 4.1.3.3 結果と考察

溶解熱の測定結果を図4.7に示す。これから計算した固溶体生成のエンタルピーの結果を図4.8に示す。合成に長時間を要した化学量論組成の $Na_2ZrO_3$ は16kJ/molの生成のエンタルピーを示し、970Kでは安定な化合物であることが明らかになった。図4.9にDSCによる転移熱の測定結果を示す。通常、これらの系では熱履歴により転移温度が異なるが、十分に粒成長させ、熱サイクルで歪みを除去した試料では、再現性の良い転移曲線が観測された。これらの試料の転移エンタルピーを図4.10に示す。共に、X( $YO_{1.5}$ ,  $CeO_2$ の固溶比)の増加と共に、転移のエンタルピーと転移温度は比例的に減少することが明らかになった。特徴的なことは、転移のエンタルピーの変化において、CeよりYの添加効果の方が大きい。関連するイオンのイオン半径は、それぞれ0.79 ( $Zr^{4+}$ )、0.94 ( $Ce^{4+}$ )、0.92 ( $Y^{3+}$ )、0.66Å ( $Mg^{2+}$ )である。

$Ce^{4+}$ イオンと $Y^{3+}$ イオンのイオン半径はほぼ同じなので、添加効果の違いは主に電荷数に依存すると思われる。この観点からは、 $Mg^{2+}$ イオンは $Y^{3+}$ イオンより添加効果が大きいと推定される。即ち、Mgイオンを添加すると、比較的少量の添加量でも転移温度が大きく低下し、転移のエントロピーも小さくなるはずである。Mg-TZPが圧力によって、可逆的に転移したとの報告

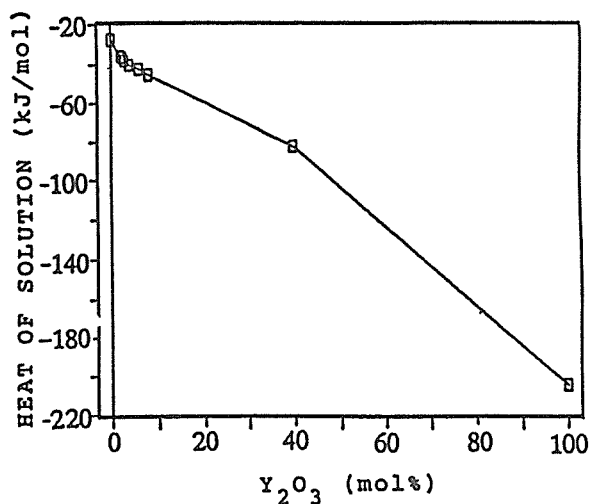


図4.7 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系粉末試料の溶媒3Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>MoO<sub>3</sub>への970Kにおける溶解のエンタルピー

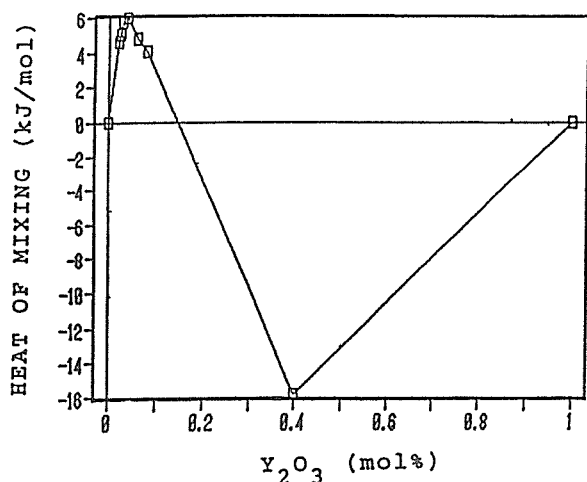


図4.8 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体の970Kにおける生成エンタルピー(端成分を基準)

は、転移のエンタルピーが小さいことによって可能になったと推定される。従って、上記の熱力学的観点からすれば、自己修復性の可能性はZr<sup>4+</sup>イオンより電荷数やイオン半径の差が大きい添加剤を用いる方が自己修復性の可能性が大きくなると予想される。

次に、溶解熱のデータをt相100%に換算したときの混合のエントロピーを図4.11に示す。

ここで、正方晶の混合のエンタルピーH<sub>mix</sub>は次式から計算した。

$$H_{mix} = H_{s,s} - (1-x)H_{ZrO_2,t} - H_{YO_{1.5},c}$$

尚、t相とm相のエンタルピー差H<sub>t-m</sub>はデータ集<sup>10)</sup>

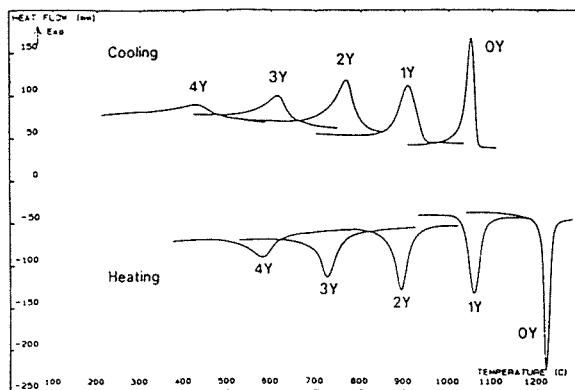


図4.9 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体の転移のDSC曲線

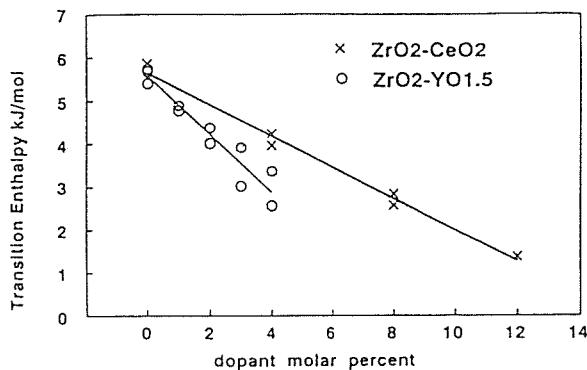


図4.10 ジルコニア固溶体の転移エンタルピーと添加量の関係

から引用し、組成依存性はないと仮定した。得られた混合のエンタルピーはxが0.07-0.08で極大を有するように見える。

一方、混合のエントロピーS<sub>mix</sub>は立方晶固溶体の式で近似すれば、次式で与えられる<sup>11)</sup>。

$$S_{mix} = -R \{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + 2 \left[ (1-x/4) \ln(1-x/4) + x/4 \ln x/4 \right] \}$$

温度Tにおける混合の自由エネルギーG<sub>mix</sub>は、

$$G_{mix} = H_{mix} - TS_{mix}$$

によって計算される。970Kにおける混合の自由エネルギーを図4.12に示す。測定精度と比較してエネルギー的な差は小さいので明確な結論は得られないが、x=0.03-0.09の範囲で相分離が生じる可能性が高いことを示唆している。

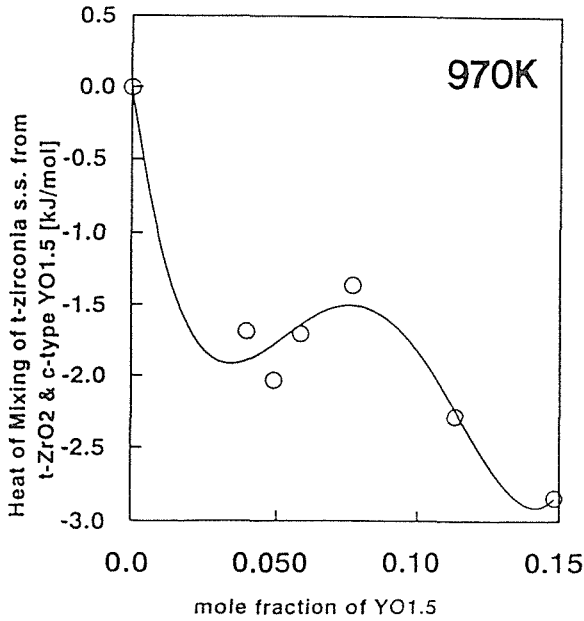


図4.11 正方晶 $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ 固溶体の混合エンタルピー

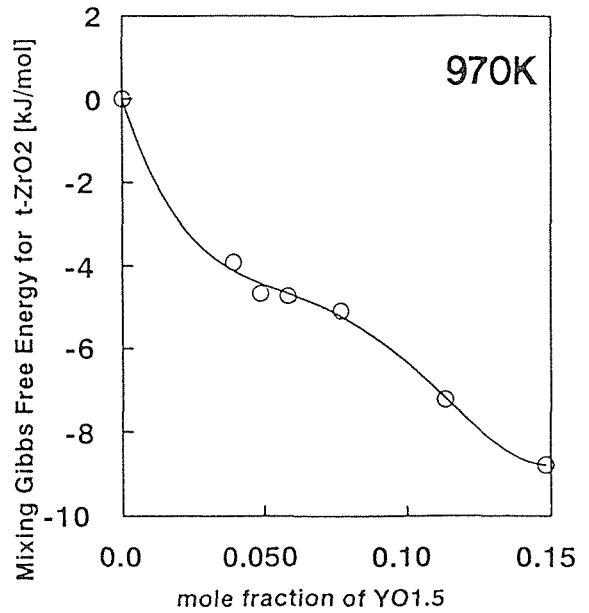


図4.12 正方晶 $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ 固溶体の混合自由エネルギー

#### 4.1.3.4 結論

$ZrO_2$ - $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系に関して、添加量と相転移の相関性がDSCによって検討された。その結果、転移温度と転移のエンタルピーは添加量の増加と共に、比例的に小さくなることが明らかにされた。これらの変化の度合いは、 $Zr^{4+}$ と電荷数の差が大きいほど顕著になると思われる。この事柄は、熱力学的視点から自己修復性をもたらすための重要な指針になると思われる。

又、溶解熱の測定から、 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系の固溶体の安定性が検討され、970Kに置いて、1.5J-4.5mol%の固溶体は相分離する可能性が示された。

#### 参考文献

- 1) R. C. Gravie et al., Nature, 258 (1975) 703
- 2) N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976) 49-51
- 3) R. R. Lee and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 71, 694 (1984)
- 4) T. Mitsuhashi et al., J. Am. Ceram. Soc., 57, 97 (1974)
- 5) J. Malek et al., Thermochim. Acta, 267, 181 (1995)
- 6) T. Mitsuhashi et al., Proc. 1st Int. Conf. Intelligent Materials, 155 (1992)
- 7) 八島正知他, 日本金属学会1992年秋季大会講演要旨集
- 8) 八島正知他, 日本セラミックス協会1993年秋季大会講演要旨集

- 9) M. Yashima et al., J. Am. Ceram. Soc., 8, 2225 (1995)
- 10) I. Barin & O. Knake, Thermochemical properties of inorganic substances, 1973, p. 916
- 11) S. A. Degtyarev and G. F. Voronin, 12, 73 (1988)

## 4.2 高温型 $O_2$ -HIP装置の試作

### 4.2.1 はじめに

ジルコニアは正方晶相( $t$ - $ZrO_2$ )が破壊進行時にクラック先端の応力集中で単斜晶( $m$ - $ZrO_2$ )にマルテンサイト変態を起こすことにより高い靱性を持つことが良く知られている。したがって高靱性を得るためには高温相である $t$ - $ZrO_2$ が室温まで安定に保持されることが必要である。 $t$ - $ZrO_2$ から $m$ - $ZrO_2$ への変態は大きな体積増加を伴うものであり、セラミックスマトリックス中で $t$ - $ZrO_2$ の粒径が十分に小さいと室温まで $t$ - $ZrO_2$ が保持できる<sup>1)</sup>。たとえば $Y_2O_3$ を1.75~3.5mol%含む高強度 $t$ - $ZrO_2$ ではその粒径は $1\mu m$ 以下であることが知られている<sup>2)</sup>。

また、構造材料においては材料中の残留気孔の存在は材料強度を低下させることも良く知られている。

こうした材料系についてはHIPは過度の粒成長を起こさずに理論密度近くまで緻密化できるため有効な焼結方法であり、実際にY-TZPではHIPにより強度が上昇することが良く知られている<sup>3)</sup>。

ジルコニアのHIPはすべてポストHIPと呼ばれる

方法で行われており、これは原料粉体を相対密度約95%以上に予備焼結した後に、高温高ガス圧下で処理する方法であるが、材料が圧力媒体ガスと直接接触するために化学反応を起こす可能性がある。通常、圧力媒体には化学的に不活性なArが使用されているが、加熱源にグラファイトを使用しているため炉内は強い還元雰囲気下にある。

ジルコニアやその他の酸化物ではHIPにより試料が還元され黒化することが良く知られている。また、空气中で再酸化をすると体積が膨張することがある。先にHIPによりY-TZPが強度の上昇すると述べたが、その一方で再酸化により若干の品質低下をすることも報告されている<sup>4)</sup>。

一方、Mg-PSZではMgOのような低原子価の化合物の存在により還元作用が促進される<sup>5)</sup>。また、Ce-TZP系ではCeO<sub>2</sub>が還元でCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となってしまう<sup>6)</sup>。こうした材料系のさらなる研究のためには雰囲気を制御したHIPを使用して粒径の制御や残留機構の除去が不可欠である。そこで本特別研究においては2000℃まで使用できる高温型のO<sub>2</sub>-HIP装置を試作した。

#### 4.2.2 高温型O<sub>2</sub>-HIP装置の構造

##### (1) 加熱源

HIP装置の加熱源は工業的には通常はグラファイトまたはモリブデンが使用されているが、先にも述べたようにグラファイトによる還元反応で炉内の酸素分圧がかなり低くなっている。モリブデンも酸素雰囲気では使用できない。

酸素雰囲気で使用可能な加熱源にはFe-Cr-Al, SiC, Pt-Rhおよびジルコニアがある。

Fe-Cr-Alは大型化は容易ではあるが、最高使用温度が1200℃とかなり低い。SiCは最高使用温度は1400℃、Pt-Rhは最高使用温度は1600℃である。最近の超伝導材料の研究で使用されるO<sub>2</sub>-HIP装置ではPt-Rhヒータを使用している。ジルコニアについてもこの装置を使用した研究例もある<sup>7)</sup>。

酸化雰囲気ですら高温まで使用できる加熱源は少なく、本装置ではジルコニアを使用した。

ジルコニアは高温では伝導性を示すものの低温では絶縁体であるために、ある程度の温度まで予熱する必要がある。本装置では予熱用の加熱源には白金を使用した。加熱源の写真を図4.13に示す。

高压容器という限られた大きさの空間の中に配置するために白金の予熱ヒータの上部にジルコニアのヒ-

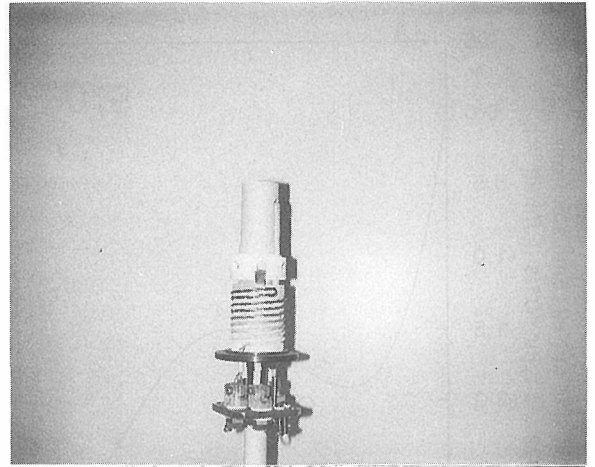


図4.13 ジルコニア加熱装置

タを配置した。

そのため、本装置の高压容器は従来よりも縦に長い設計となっている。

また、空間的な制限から、加熱空間の大きさがかなり小さいものとなっている。通常のO<sub>2</sub>-HIP装置の場合、この大きさの圧力容器(内径100mm φ x 350mmH)では加熱空間の大きさが50mm φ x 60mmHであるのに対して本装置では34mm φ x 25mmHである。

##### (2) 温度測定

温度測定については白金系の熱電対ではPR20-40が最高温度1800℃まで使用が可能であるが、それ以上の高温で使用可能な適当な熱電対がないことから放射光による温度測定を行った。

放射光を利用した温度測定は高周波を加熱源とした電気炉などで広く利用されているが、HIPでの使用例は少なく3000℃までの超高温用のHIP装置に適用されていることが報告されている<sup>8)</sup>。

光による温度測定の原理図を図4.14に示した。测温装置は閉端管、集光レンズ、光ファイバ、変換器により構成される。

閉端管は黒体の役割で、测温位置の放射光を得るために設置される。熱源に隣接した閉端管先端の放射光を集光レンズを通して光ファイバにより系外へ伝達される。

こうした従来とは異なる方法による温度測定は、従来法との対応が明確となっていなければならない。本装置では従来温度測定法である熱電対での測定もPR20/40の限界である1800℃まで可能な設計とし、光测温と熱電対测温の結果を比較した。

表4.2にAr雰囲気下で、熱電対により1800℃に温



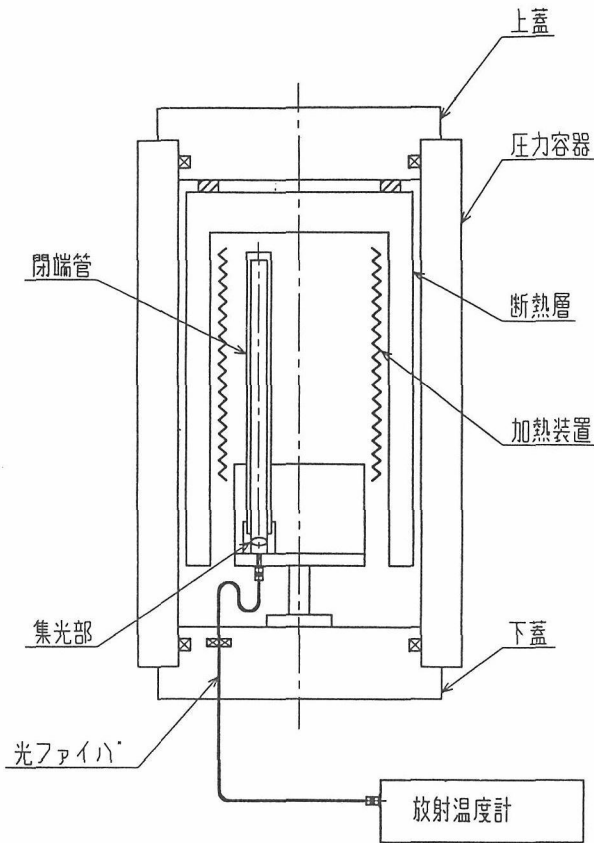


図4.14 光による温度測定の実験原理図

表4.2 圧力を変化させたとき光測温値の変化

圧力(MPa)	温度(°C)
98	1795
147	1794
196	1795

度を保持したときの各圧力における光測温の結果を示す。光による温度測定は圧力によらずほぼ一定であった。図4.15に圧力を一定にしたときの光測温と熱電対測温の比較を示した。測定条件は雰囲気ガスとしてAr, Ar+O<sub>2</sub>10%, Ar+O<sub>2</sub>20%の3種類。圧力は98MPa, 測定温度範囲1600~1800°Cとした。測定の結果は、熱電対の指示に対して常に光測温では温度が低く表示される。この点は、装置の構造あるいは放射光温度計の校正の問題もあるが、注目したいのは純ArとAr+O<sub>2</sub>混合ガスとで指示温度がかなり異なっており、その差は高温になるに連れて大きくなっている点である。少なくともHIP処理を行うに当たってはガスの種類・濃度が異なると光測温では同一の温度条件となっていないことに留意する必要がある。

(3) 高温型O<sub>2</sub>-HIP装置の利用

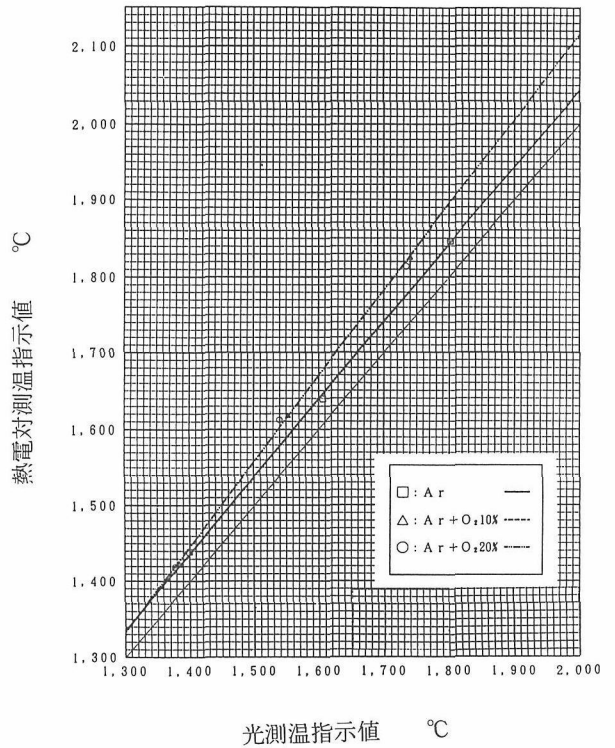


図4.15 光測温値と熱電対測温値の比較

本装置はインテリジェント特別研究で試作した装置であったが本特別研究の期間は調整や試運転を主として行っていたためまだ十分な結果は出ていない。現在は主としてZrO<sub>2</sub>系, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系についてHIP処理を行っている。

図4.16に本装置を使用してHIPしたZrO<sub>2</sub>系の試料の一部を示す。HIP条件はAr+O<sub>2</sub>20%の雰囲気中で1800°C, 96MPaで1時間である。これはCeO<sub>2</sub>-TZPをHIP処理したところ透光性の焼結体が得られたものである。この様に従来ではHIPが難しいとされていたCeO<sub>2</sub>-TZPについても本装置を使用することで高温で

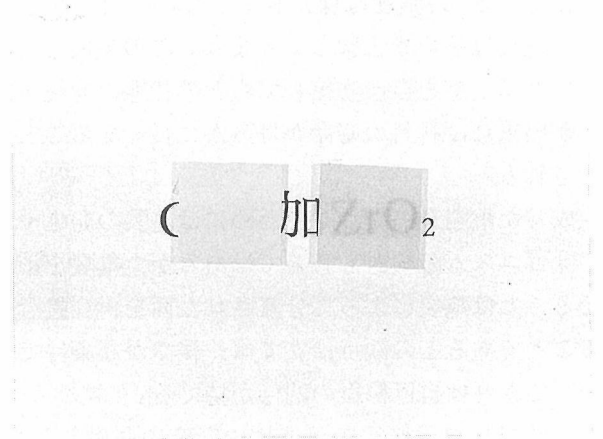


図4.16 Ce添加ZrO<sub>2</sub>のHIP処理前と後



のHIPが可能となっており、従来にはない結果が期待できる。

## 参考文献

- 1) 「セラミックスの変態強化」 宗宮重行監修  
内田老鶴圃(1992) pp9-13
- 2) V. Gross et al., J. Aust. Ceram. Soc.,  
22 (1986)1
- 3) K. Tsukuma et al., Am. Ceram. Soc. Bull.,  
64 (1984) 310-13
- 4) T. Masaki, J. Am. Ceram. Soc.,  
69 (1986) 519-522
- 5) 「新素材焼結」 田中紘一・石崎幸三編  
内田老鶴圃 (1987) pp47-55
- 6) 「セラミックスの変態強化」 宗宮重行監修  
内田老鶴圃 (1992) pp197-199
- 7) T. Masaki et al., J. Mat. Sci. Lett.,  
5 (1986) 1115-1118
- 8) 石井孝彦他, 神戸製鋼所技報  
40 (1990)12-15
- 9) 坂下由彦他, 神戸製鋼所技報  
40 (1990)16-19

## 4.3 ジルコニア系セラミックスの接合

### 4.3.1 はじめに

構造材料のインテリジェント性としては破壊に対する自己診断性、予知性あるいは生成した傷を癒す修復性など等が期待される。

ジルコニアは相転移によって機械的な強度を高めることが知られている。これはジルコニアがストレスを受けたときに発生した亀裂の伝播を相転移することによって阻止したり<sup>1)</sup>、ストレスを受けたときに微小亀裂を発生してストレスを吸収する<sup>2)</sup>ためである。

しかしながら、強度は保たれるものの一度発生した微小な亀裂はそのまま残ってしまう。この生成したマイクロクラックを自己修復してもとの状態に回復することが出来れば材料の寿命がはるかに長くなることが期待される。

生成した亀裂を消失させるためには亀裂の発生や進展のメカニズムの検討も必要ではあるが、亀裂を消失させることは亀裂によって分離された面を再び接合させることであるとの観点に立てば、緩やかな条件で再接合ができれば自己修復の期待が持てる。

本実験では自己修復の可能性の研究の基礎として、ジルコニア系について亀裂により生成した面ではな

く、鏡面に研磨した面を使用して焼結体と単結晶の接合を行ない、再接合の可能性について検討するとともに接合界面のキャラクタリゼーションを行なった。

### 4.3.2 実験

接合の試料には東ソー製の透明ジルコニア焼結体( $Y_2O_3$  7.2%,  $TiO_2$  10% 含有)とアースジュエリー製のジルコニア単結晶( $Y_2O_3$  12% 含有)を使用した。試料とする焼結体および単結晶は10x 10x 1mmの形状に切りだした後、その表面を鏡面に研磨した。これらの試料の研磨した面を合わせて白金線で固定した。ここで接合対の組合せには透明焼結体同士・焼結体と単結晶・単結晶同士の3種類の組み合わせを試みた。

この対になった試料を白金ルツボ(15φx7x0.1mmt)に入れ、脱気せずにルツボに封入した。この白金ルツボをHIP装置に入れて2時間加圧処理した。接合に当たっては、まず1000℃まで加熱して白金を軟化させる。次いで加圧し、さらに再び加熱して所定の温度圧力とする。処理温度は1100℃および1300℃とし、圧力は130MPaで行なった。

### 4.3.3 結果と考察

脱気を行なわなかったものの、この条件により試料はよく加圧された。また、この加圧によって1100℃の処理試料は接合されなかったが、1300℃での処理試料はいずれも接合された。

図4.17に接合された透明焼結体の写真を示す。本図で試料は黒くなっているが、これは、HIPによりTi成分が還元されたもので、1000℃でアニールすることによって容易に再酸化される。

図4.18に接合された透明焼結体を熱エッチングした写真を示す。接合後の試料では接合界面が明確にある(図4.18a)。修復にはこの界面が消失すること、さらに界面での強度が周辺と同じ強度になることが必要

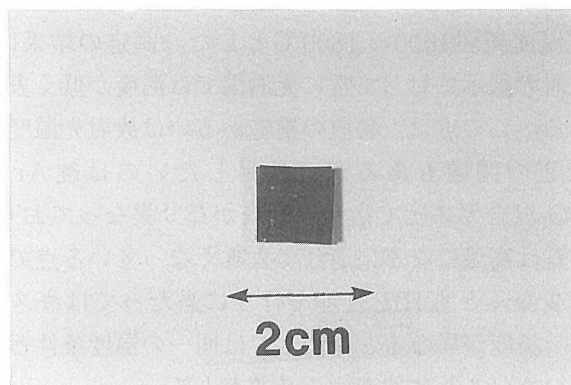
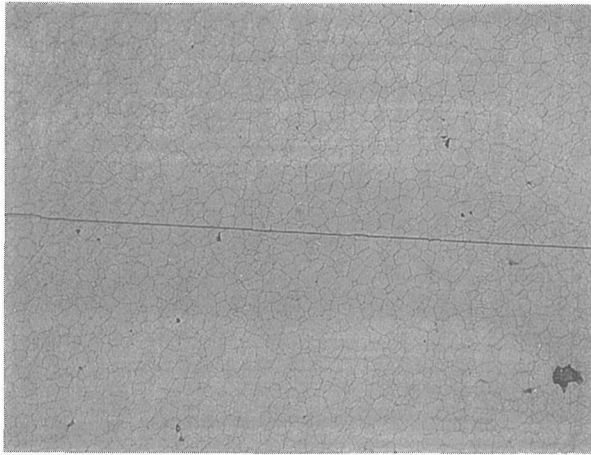


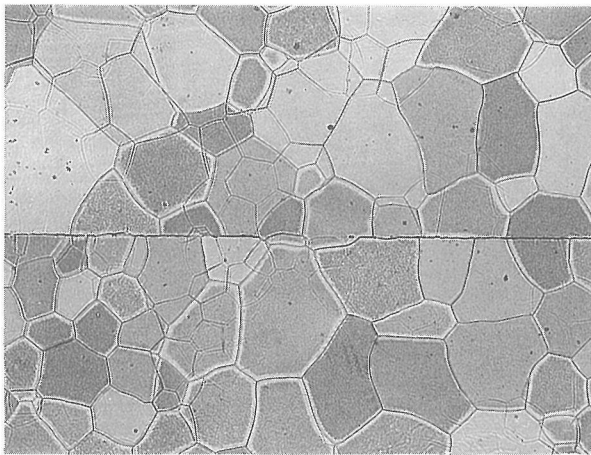
図4.17 接合された透明焼結体

である。図4.18bには1700℃で2時間熱処理した試料の写真を示す。粒成長によって界面が消失しはじめている。

図4.19に接合された焼結体と単結晶の組み合わせの



(a)

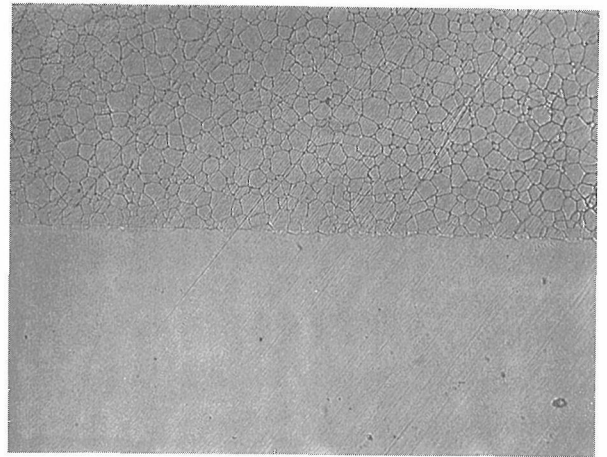


(b)

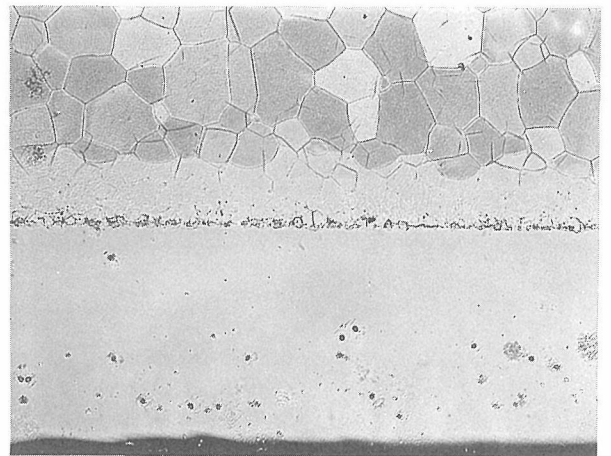
図4.18 接合された透明焼結体の界面  
アニール前 a と後 b

試料の熱エッチングした写真を示す。接合後の試料では接合界面が明確ではない(図4.19a)。一方、この試料を1700℃で2時間熱処理した試料(図4.19b)では接合界面近傍に転位などによる欠陥が集中している。これは単結晶と焼結体で組成が異なるために熱膨張率の違いや陽イオンの拡散によって生じる歪みを接合界面で吸収しているものと推定される。

図4.20に接合された焼結体と単結晶の組み合わせの試料の接合界面近傍のSIMSによる分析結果を示す。図中深さ100μmが接合界面である。界面より左側が単結晶、右側が焼結体である。また、Lowは接合直後の結果、Highは1700℃アニール後の分析結果を示している。接合直後の試料ではY,Tiの両成分とも界面



(a)



(b)

図4.19 接合された単結晶・焼結体の界面  
アニール前 a と後 b

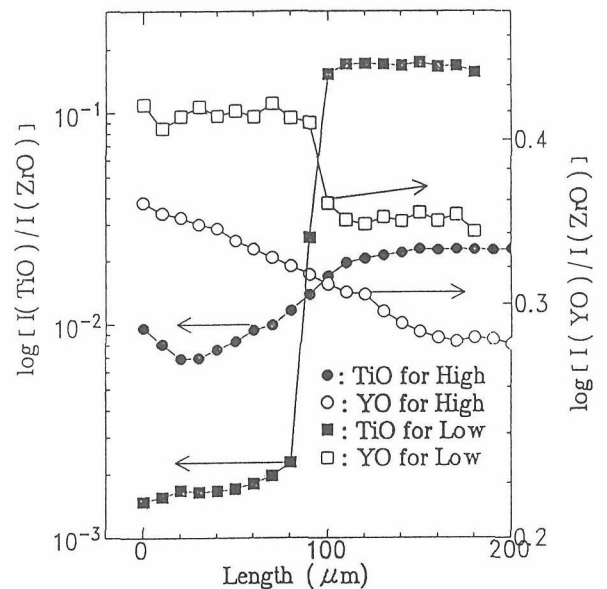


図4.20 接合界面近傍の陽イオンの分布

で急峻に組成が変化しているが1700℃アニール試料では、単結晶中のY成分の量は変化しないが、Ti成分の量が急速に増加している。これはジルコニア中のTiの移動速度が早いことを示しており、このことがジルコニア系での接合に寄与しているものと推定される。

#### 参考文献

- 1) R. C. Gravie'et al., Nature, 258 (1975) 03
- 2) N. laussen, J. Am. Cerm. Soc., 59 (1976) 49-51

## 5 インテリジェント構造材料

### 5.1 亀裂診断型インテリジェント材料

#### 5.1.1 緒言

構造用セラミックスを使用する場合、最も問題となるのは信頼性である。材料は時間の経過と共に強度が低下するが、これは内在した欠陥から亀裂が成長したためである。そして、亀裂の大きさが臨界に達すると急激に破壊する。臨界の大きさは一般に100ミクロン以下であり、検出するのが困難である<sup>1)</sup>。破壊にいたる時間には大きな分布があり、セラミックスは材料としての信頼性が低い。これは、材料強度が亀裂寸法に敏感であることが原因であり、従来行ってきた材料の高性能化では簡単に解決できない問題である。そこで、我々は材料の亀裂敏感性を改良してインテリジェント性を発現させる観点から、亀裂と破壊抵抗に関する研究を進めた。

#### 5.1.2 実験方法

##### (1) 試験材料

比較的破壊靱性の高い2種の窒化ケイ素焼結体を用いた。材料特性は表5.1に、その微構造を図5.1に示す。A試料はファインセラミックスセンター（JFCC）

表5.1 材料特性

材料	ヤング率 GPa	曲げ強度 MPa	破壊靱性 MPam <sup>1/2</sup>
A	290	880	7.0
B	290	678	8.0

から市販されている標準品（リファセラムSN）である。B試料はβ粉末をガス圧焼結したものである<sup>2, 3)</sup>。図5.1は試料を切断・研磨後、CF<sub>4</sub>のプラズマでエッチングした。粒子が優先的にエッチされ、粒界のガラス相が残るので粒子がSEMで観察できる。

微構造は共に小さな粒子の間に大きな柱状粒子の発達した自己複合化組織である。大きな粒子と小さな粒子の分離は、2重の粒度分布の谷の部分で行った。この方法で強化材に相当する大きな粒子と、マトリックスの相当する小さな粒子を別に評価し、それぞれの平均粒径や形状因子であるアスペクト比（長軸/短軸比）

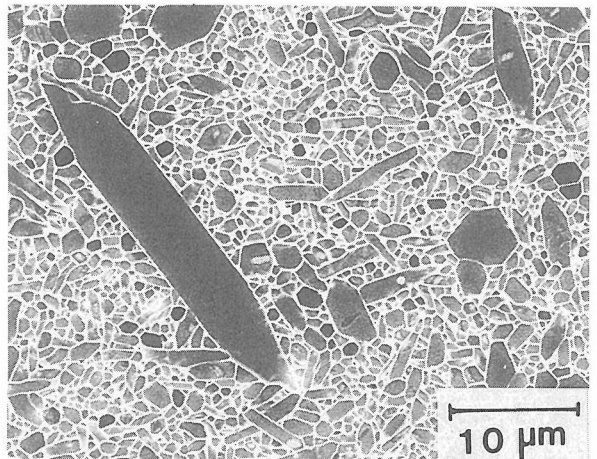
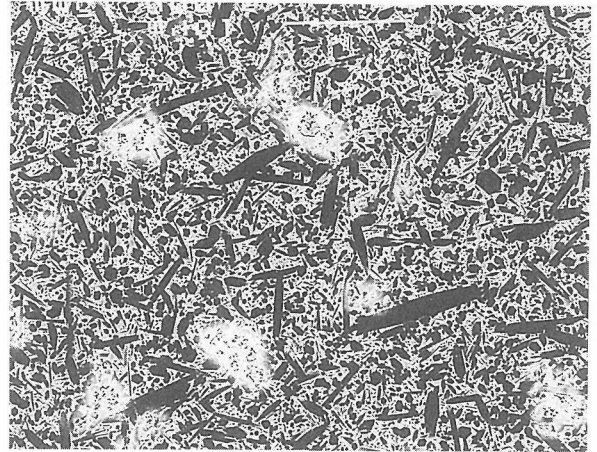


図5.1 試料の微構造，(a) A，(b) B

が得られる<sup>4-6)</sup>。そして、複合材料をモデルとする高靱性化機構<sup>7, 8)</sup>と対比し、最も大きく影響する因子を決定することにより、さらに高靱性化のために制御すべきパラメーターが決定できる。画像解析を利用して統計的および定量的に評価した強化粒子の大きさや形状に関する結果は表5.2である。そして、その粒度分布の結果は図5.2である。B試料の方が強化材となっている粒子が大きいことが示されている。

表5.2 強化粒子の平均形状

材料	平均粒径 (ミクロン)	平均アスペクト比	平均粒子長 (ミクロン)
A	0.95	5.6	5.3
B	2.01	5.9	11.9

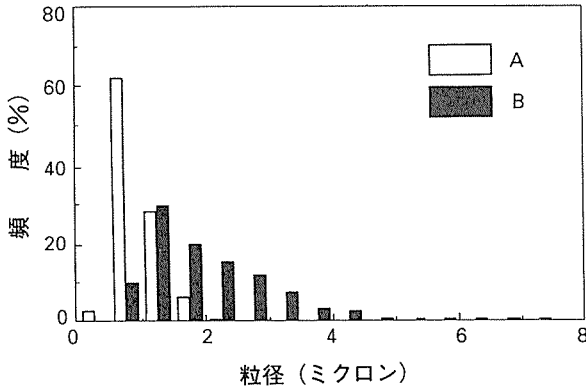


図5.2 画像解析による強化粒子の粒径分布

(2) 試験方法

試料は約3x4x40mmの柱状に研磨し、一面(引っ張り面)を1ミクロンのダイヤモンド砥粒で仕上げた。ヴィッカース硬度計で2.94-490Nの範囲内の所定荷重で試料に人工亀裂を導入した。亀裂を導入した面が引っ張り応力下になるように試験機に取付け、外スパン30mm、内スパン10mmの4点曲げ、クロスヘッド速度0.5mm/minで測定した。この試験により、材料の亀裂感受性が評価される。強度低下が小さい材料は、亀裂進行による効果を打ち消すようなインテリジェント性を材料が持っていることになる。

次いで、亀裂進行に伴う亀裂抵抗の変化を示すR曲線を測定するために亀裂成長実験を行った。亀裂を導入した試料にクロスヘッド速度0.03mm/minで所定応力を加えた後、生じた亀裂の大きさを測定し破壊抵抗(K<sub>T</sub>)を求めた<sup>9-11)</sup>。K<sub>T</sub>は曲げ応力破壊抵抗(K<sub>b</sub>)と残留応力による値(K<sub>r</sub>)の和である。その値は

$$K_T = K_b + K_r$$

$$= \sigma Yc^{1/2} + \alpha (E/H)^{1/2} (P/c^{3/2})$$

ここで、Yは亀裂の形状因子(1.174)<sup>12)</sup>、αは材料の荷重応答性に関するパラメーター(0.016)<sup>10)</sup>、σ、c、E、Hはそれぞれ外部応力、亀裂の大きさ、ヤング率、ヴィッカース硬度である。

ヴィッカース圧痕から生じた亀裂が、下の式が満たされる条件下では、外力によって初期亀裂の大きさ(c<sub>0</sub>)の2.5倍に安定に成長する<sup>9-11)</sup>。

$$\frac{dK_T}{dc} < \frac{dK_R}{dc}$$

そして、K<sub>T</sub>=K<sub>R</sub>になると亀裂進行は止まる。そこで、次々と大きな応力を加えてそれに対応する亀裂の大きさを測定すれば、上記の式から破壊抵抗K<sub>R</sub>(=K<sub>T</sub>)が求められる。このプロットにおいて、亀裂成長の初期

の値は残留応力の影響を受けるので除いた。

5.2.2 実験結果と考察

曲げ強度とヴィッカース荷重の関係を図5.3に示す。両方とも一定な荷重まで強度が低下せず、それよ

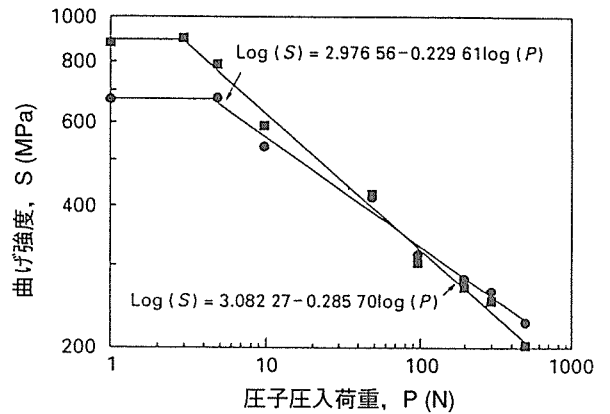


図5.3 強度(s)とヴィッカース圧入荷重(P)の関係。試料Aは■，試料Bは●で示す。

り増加すると直線的に強度が低下する。強度と荷重の関係は

$$\text{Log}S = \text{Log}S_0 - a \text{log}P$$

で示される。ここでS<sub>0</sub>、Pは初期強度と荷重である。破壊靱性が亀裂に依存しないグリフィス材料では強度は原点から低下しはじめ、傾斜(a)が1/3の一定値で急激に低下する。亀裂修復の項(5.2.)で比較材料として用いた高強度アルミナは微細で均一な粒子から成っている。これは典型的なグリフィス材料で、小さな傷の導入によって強度が急激に低下する。多くの構造材料の実用化において、摩擦摩耗や腐食あるいは周期的応力下で亀裂が成長する。従って、組織を小さく(欠陥寸法を小さくして)高強度化を図る方向は、材料の信頼性向上に結びつかないことになる。

後で述べるように今回の実験に用いた試料は破壊靱性が一定でなく、亀裂の進展と共に増加するR曲線挙動を持つ。そして、組織が大きいため臨界の欠陥寸法が大きい。これが一定荷重まで強度が低下しない理由である。A試料の方が低荷重では強度が大きい、高荷重になると強度が逆転する。これはB試料の方が亀裂寸法依存性が低いことを意味する。傾き(a)が1/3より小さいほど、亀裂依存性が低いと言える。図からAでは0.285、Bでは0.229であった。このように破壊靱性の高い材料は亀裂が成長しても強度低下が小さいので、高い信頼性を確保できる。亀裂に対する抵抗性は構造材料のインテリジェント性の一つなので、aの



値が小さいほど優れていることを意味する。

これらの試料のR曲線を図5.4に示す。図5.4 (c)が最小2乗法で求めた値である。亀裂が大きくなるにしたがい破壊抵抗が大きくなっている。この特性のために、亀裂が成長してもグリフィスの式から予想されるより大きな強度を維持する。これは亀裂の先端が成長した後でも、大きな柱状粒子が亀裂間をつなぎ、先端における集中応力を低下させるからである。

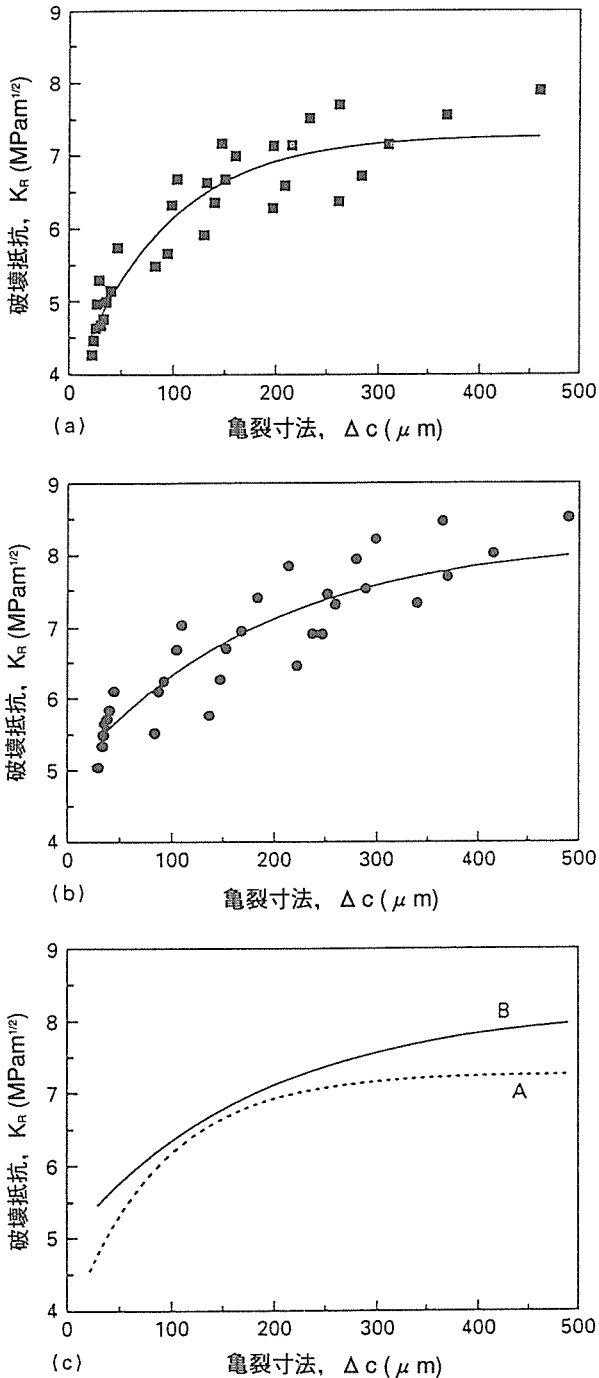


図 5.4 R 曲線挙動。(a) は A 試料の測定データ、(b) は B 試料の測定データ、(c) は最小 2 乗法による平均値

グリフィス式

$$S = K_{IC} / Y(c)^{1/2}$$

を前提にした強度—亀裂寸法の関係は図5.5の点線になる。破壊靱性値によって異なるが、いずれも傾きが  $1/2$  で直線的に強度が低下する。ところが、R 曲線挙動を持つ本研究の材料は図のように、亀裂が大きくなると共に破壊抵抗が上昇している。

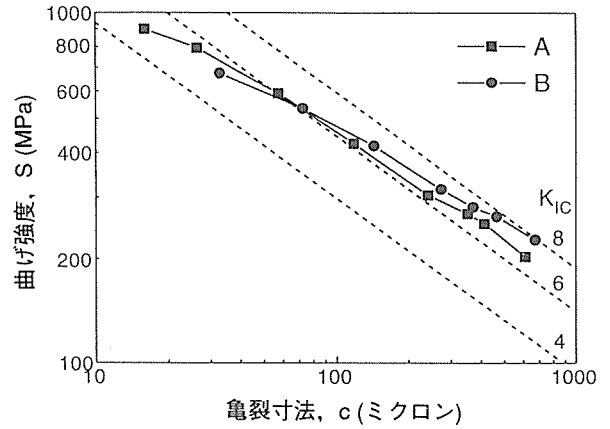


図5.5 強度 (S) と亀裂寸法 (c) の関係。点線はグリフィス式に基づく計算値

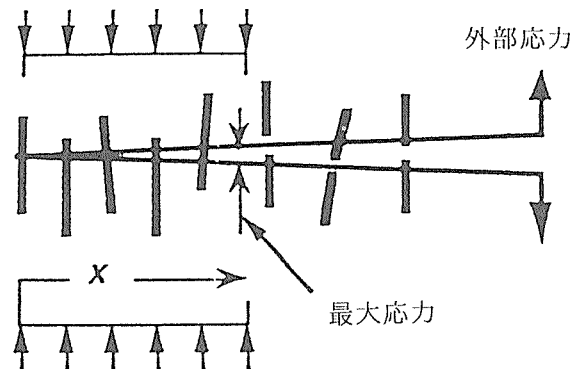


図5.6 ウィスカー強化複合材料の高靱性化モデル

ウィスカー強化複合材料における高靱性化のモデルは図5.6で示される<sup>7)</sup>。外部応力によって亀裂は進展するが、亀裂に対して垂直に配向したウィスカーは亀裂の進行を妨害する。図の左端が亀裂先端であるが、亀裂がすでに進行した後の部分 (クラックウェイク) でもウィスカーは切断せず架橋構造を保つ。そしてある程度進むと、ウィスカーは切断してしまう。亀裂先端が通過してウィスカーが切断するまでの区間 (図の  $x$  に対応) では、ウィスカーが外部応力を吸収するので、先端における応力を低下させる。これが亀裂進展

と共に破壊抵抗が向上するR曲線挙動のメカニズムである。

実際に破壊した面の観察を図5.7に示す。破面が複雑な形状になっており、柱状粒子が高靱性化に寄与し

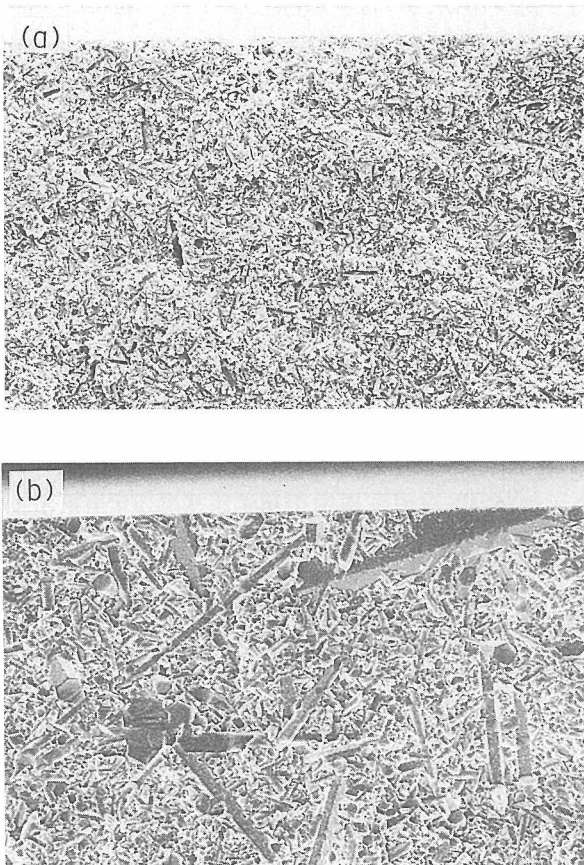


図5.7 SEMによる破面観察, (a)A試料, (b)B試料

たことがわかる。亀裂の進行状況を組織との関連で示したので図5.8である。A試料が細かく屈折して破壊が進行しているのに対し、Bでは複雑な破壊挙動である。明らかにBでは、大きな粒子が架橋によって破壊していることがわかる。このため、図5.4のように、Bの方がすべての亀裂寸法の範囲で高い破壊抵抗を持つ。

ここで述べたR曲線挙動は、亀裂の検知（センサー）とその強度への影響を低減させる働き（アクチュエーター）の観点から説明できる。大きな粒子は亀裂が進行して来ると、架橋構造を形成することによって外部応力を吸収する。つまり、亀裂が通過後破壊するまでの粒子は、センサーとアクチュエーターの作用を同時に行うことになる。これは材料自身が亀裂の進展を検知し、高亀裂進展抵抗として反応していることを示す。従って、この種の材料は亀裂診断型インテリジェント材料である<sup>13, 14)</sup>。

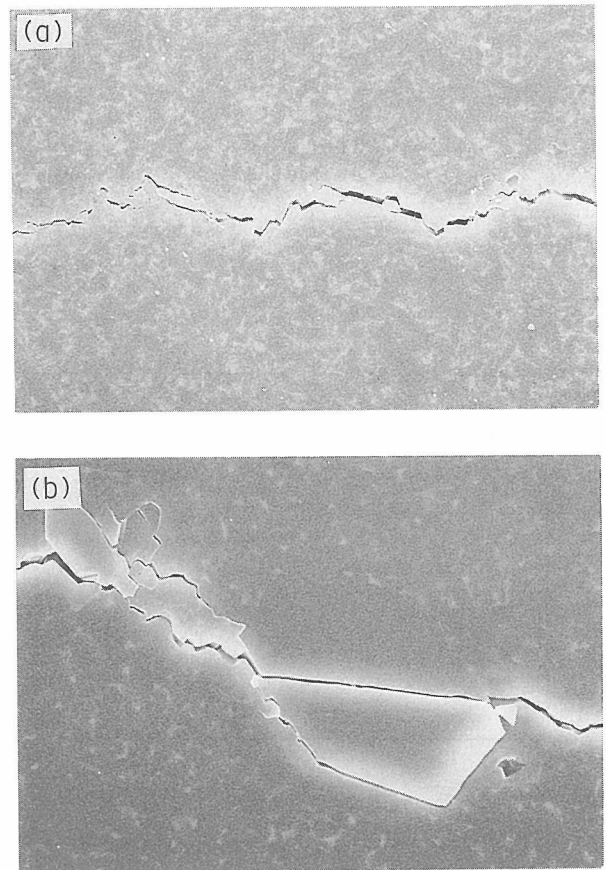


図5.8 亀裂進行挙動と組織の関係。(a)A試料, (b)B試料

今後微構造をさらに精密に制御し、亀裂が小さい範囲でも高破壊抵抗を示すようにR曲線を制御する研究が重要であると考えられる。そのためには現状におけるレベルを比較・検討する必要がある。図5.9は破壊抵抗を大きな柱状粒子の平均長さで規格化し、亀裂長さとの関係でプロットしたものである。B試料の方が少ない強化材粒子で、破壊靱性向上の効果が上がっていることが理解される。これがBの方がインテリジェ

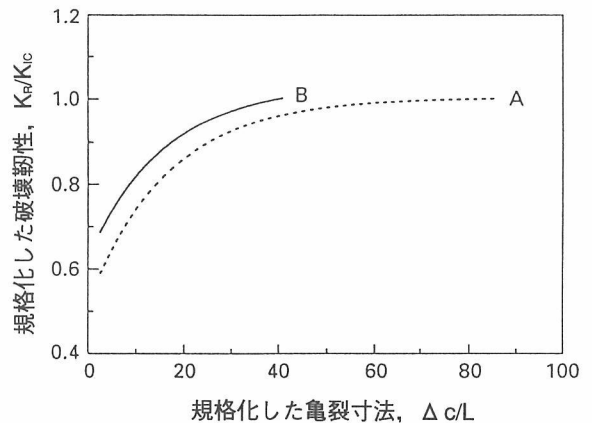


図5.9 規格化した破壊抵抗と亀裂寸法の関係

ント性が高い理由である。

## 参考文献

- 1) A.G.Evans, J. Am. Ceram. Soc. 65, 127 (1982).
- 2) Y. W. Kim, M. Mitomo and N. Hirotsuki, J. Mater. Sci. 30, 4043 (1995).
- 3) Y. W. Kim, M. Mitomo and N. Hirotsuki, J. Mater. Sci. 30, 5178 (1995).
- 4) N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, Mat. Res. Sym. Proc. 287, 405 (1993).
- 5) 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友護, セラミックス論文誌 101, 1239 (1994).
- 6) N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1093 (1994).
- 7) P. F. Becher, C. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, J. Am. Ceram. Soc. 71, 1050 (1988).
- 8) K. T. Feber and A. G. Evans, Acta Metall. 31, 565 (1983).
- 9) D. B. Marshall and B. R. Lawn, J. Mater. Sci. 14, 2001 (1979).
- 10) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 64, 533 (1981).
- 11) P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 64, 539 (1981).
- 12) R. F. Krause, J. Am. Ceram. Soc. 71, 338 (1988).
- 13) 三友護, 池上隆康, "インテリジェント構造材料", セラミックス 28, 554 (1993).
- 14) 三友護, "亀裂診断型インテリジェント材料", セラミックス 29, 341 (1994).

## 5.2 構造材料の亀裂修復

亀裂修復とは、亀裂を含む材料を熱処理することにより、亀裂が変形・収縮し、強度が回復する現象をいう。この亀裂修復は、材料自身が亀裂を検知し、高温下でその亀裂を修復するように物質移動が起こり、亀裂が変形・収縮し、強度が回復する現象ととらえることができる。これはインテリジェント機能の一つである自己修復である。ここでは構造材料の亀裂修復特性の基礎的検討を行った。

### 5.2.1 構造材料の亀裂修復の予備的検討

セラミックスの強度( $\sigma$ )はその内部に存在する亀裂の大きさ( $c$ )に依存し、(1)式で表される。

$$\sigma = K_{Ic} / Y(c)^{1/2} \quad (1)$$

ここで $Y$ は亀裂の形状に関する定数、 $K_{Ic}$ は破壊靱

性値である。実際の材料には製造プロセス中に導入された様々な亀裂が存在する。構造部材として用いられている場合、材料には常に応力が負荷されている。たとえその応力が低く、材料が破壊しない場合であっても、疲労により亀裂が徐々に成長する。(1)式からわかるように亀裂サイズが増加すると強度は減少する。すなわち亀裂が成長するにしたがい、その材料が耐える応力は低下し、最終的には破壊に至る。しかし、ここで亀裂が内在したセラミックスを熱処理すると、その亀裂が変形あるいは収縮し(微構造の修復)、強度が回復する。この現象が亀裂修復である。

亀裂修復の研究はこれまで酸化物のセラミックス、ガラスについて行われてきた<sup>1,4)</sup>。ダイヤモンド圧子の圧入や熱衝撃により人工亀裂を導入し、熱処理による亀裂の変形過程の観察、強度の熱処理条件依存性から亀裂修復挙動が検討された。多結晶アルミナの場合、修復の初期段階では亀裂面の部分的な結合により亀裂が平行な円柱状の気孔に変わり、さらに進むと連続した球状気孔になる。気孔が消滅する場合もある。亀裂の収縮に伴い強度は回復する<sup>1,2)</sup>。ガラスの場合は亀裂先端で鈍化が起こり、この段階では亀裂の大きさにほとんど変化はないが、強度はかなり回復する<sup>3,4)</sup>。

ここでは窒化けい素とアルミナの亀裂修復特性の予備的検討を行った。アルミナについてはこれまでに報告があるが、比較のため検討した。

前節で用いたガス圧焼結窒化けい素<sup>5)</sup>を実験に供した。アルミナ(SSA-999W, (株)ニッカトー, 大阪)は平均粒径が約 $1 \mu\text{m}$ 、微細で均一な微構造をもつ。平均強度は593MPa、破壊靱性値は $4.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ で、亀裂長さによらずほぼ一定である。

試料は $3 \times 4 \times 40\text{mm}$ の角柱状で、 $4 \times 40\text{mm}$ 面の一面は鏡面となるまで研磨した。その面のほぼ中央にビッカース圧子を圧入することにより人工亀裂を導入した。圧入荷重は亀裂の大きさがどちらの材料も約 $200 \mu\text{m}$ となるように設定した。実用材料にこのような大きな亀裂が初めから存在するわけではないが、疲労により亀裂進展が起こり、このような大きさの亀裂に成長することは十分考えられる。また予備的検討では亀裂修復の可能性の有無を明確にするため、大きな亀裂を導入した。

熱処理は、窒化けい素の場合、窒素雰囲気中 $1800^\circ\text{C}$ で1時間、アルミナの場合は大気中 $1400^\circ\text{C}$ で1時間行った。その後亀裂を導入した面が引っ張り側になるようにしてスパン $10\text{mm} - 30\text{mm}$ の4点曲げで強度を測定した。すべての試料は圧痕を起点として破壊

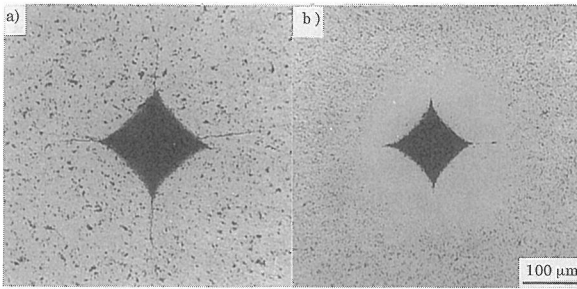


図5.10 窒化けい素の人工亀裂の変化 ((a) 熱処理前, (b) 熱処理後)

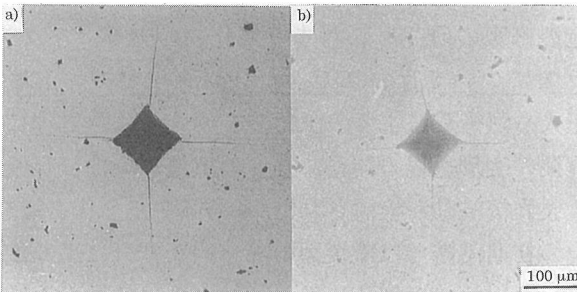


図5.11 アルミナの人工亀裂の変化 ((a) 熱処理前, (b) 熱処理後)

していた。

図5.10に窒化けい素の熱処理前後の人工亀裂を示す<sup>6)</sup>。熱処理前は正方形の圧痕の四隅から亀裂が四方に伸びている(図5.10(a))。亀裂は材料内部に半円状に拡がっており、立体的には半円状の亀裂が圧痕の中心で直交していることになる。熱処理後は右に伸びている短い亀裂が残っているものの他の三隅には亀裂は観察されず、修復されていることがわかる。圧痕もわずかに収縮している(図5.10(b))。図5.11にアルミナの熱処理前後の人工亀裂を示す。熱処理前は窒化けい素と同様、圧痕の四隅から人工亀裂が伸びている(図5.11(a))。熱処理後は亀裂の長さが短くなっているものの、窒化けい素の場合ほど修復は進んでいない(図5.11(b))。

強度の測定結果を図5.12に示す<sup>7)</sup>。横軸は亀裂サイズ、縦軸の強度は材料の元の強度に対する比で示してある。亀裂長さによらず亀裂進展抵抗が一定なアルミナと比較すると、亀裂進展抵抗の強い窒化けい素の場合、亀裂サイズが大きくなっても強度の低下は低くなっている。窒化けい素の強度は熱処理前には41.9%であったものが熱処理後は85.1%まで回復しているのに対し、アルミナの場合は20.9%であったものが44.5%まで回復しているにすぎない。これは窒化けい素の亀裂がほぼ修復したのに対し(図5.10)、アルミ

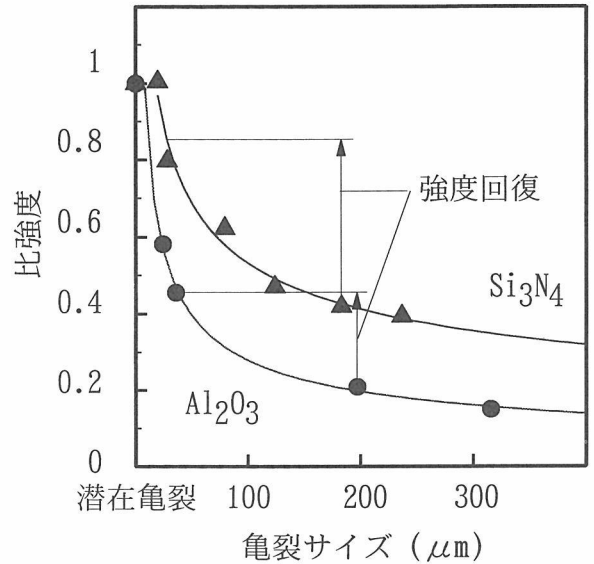


図5.12 窒化けい素とアルミナの強度回復の比較

ナの場合は亀裂長さの縮小にとどまったこと(図5.11)と対応している。

Gupta<sup>1)</sup>は熱衝撃により多結晶アルミナ表面に亀裂を導入し、その亀裂修復挙動を検討した。1400℃で1時間熱処理した場合、亀裂なしの材料の強度の30%まで低下していた強度が40%まで回復した。亀裂修復の過程は亀裂面が部分的に結合し、平行に並んだ円柱状の気孔が形成され、さらに結合部が増加すると円柱状気孔は球状気孔へと変化し、その気孔の収縮にともない強度が回復していくと報告している。曲げ試験後のアルミナの破面上には、亀裂が修復した部分に残留気孔が観察され(図5.13)<sup>6)</sup>、Guptaの結果と一致した。しかし今回の場合の方が強度の回復は大きい。これは今回用いたアルミナの方が小粒径であり、亀裂の開口が狭く、亀裂の修復が容易であったためと考えられる。

図5.14に熱処理後の窒化けい素の破面を示す<sup>6)</sup>。写真上下にある三角形の頂点を結んだ線は圧痕の中心から試験片内部におろした垂線上にあり、熱処理前に亀裂が存在した位置を示す。残留気孔は観察されず、ほぼ完全に微構造が修復していることがわかる。これはアルミナの結果とは異なる点である。窒化けい素の亀裂修復の進行が速い理由として液相の関与が考えられる。1800℃では窒化けい素中の粒界相は液相となっている。そのため物質移動の速度が速いものと考えられる。

以上の結果から窒化けい素で亀裂修復が起こることが確認された。その修復挙動はアルミナと比較した場合に速く、修復過程に液相が関与しているものと考察された。

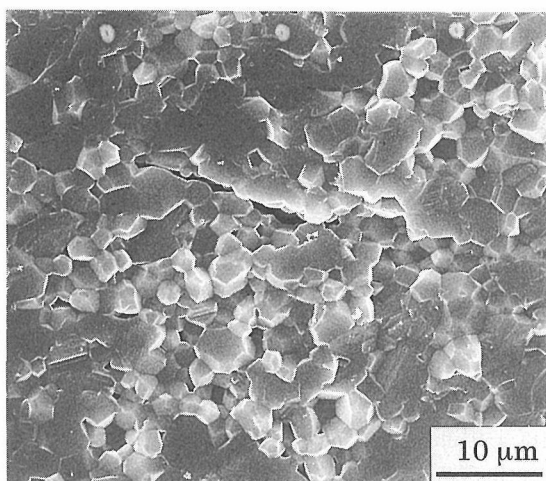


図5.13 熱処理後のアルミナの破面に見られる残留気孔

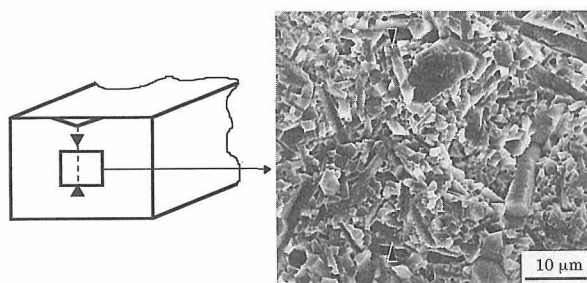


図5.14 窒化けい素の亀裂修復

### 5.2.2 窒化けい素の亀裂修復挙動

前項では窒化けい素の亀裂修復はアルミナと比較した場合に速く進行し、その理由として液相の関与が示唆された。窒化けい素の亀裂修復についてはChoiら<sup>8)</sup>が酸化雰囲気中の熱処理により検討した結果が報告されているのみである。亀裂部の酸化により強度が回復するとしているが、これは微構造が修復したわけではないので、亀裂修復とはいえない。そこでここでは2種類の窒化けい素を用い、亀裂修復挙動をより詳細に検討する。

実験には前節で用いた常圧焼結窒化けい素（以後窒化けい素Aと呼ぶ）とガス圧焼結窒化けい素（以後窒化けい素Bとする）を用いた<sup>5)</sup>。実験手順は前項と同様である。ビッカース圧子の圧入荷重は196N、亀裂の大きさはAでは約190 $\mu$ m、Bでは180 $\mu$ mとなった。熱処理は窒素雰囲気中1600～1900 $^{\circ}$ Cで30分間行った。

強度の熱処理温度依存性を図5.15に示す<sup>9)</sup>。強度は元の材料の強度に対する比で示してある。Aの強度は熱処理温度の上昇に従い1800 $^{\circ}$ Cまでは増加するが、1800 $^{\circ}$ Cと1900 $^{\circ}$ Cではほぼ同じである。Bでは1600 $^{\circ}$ C

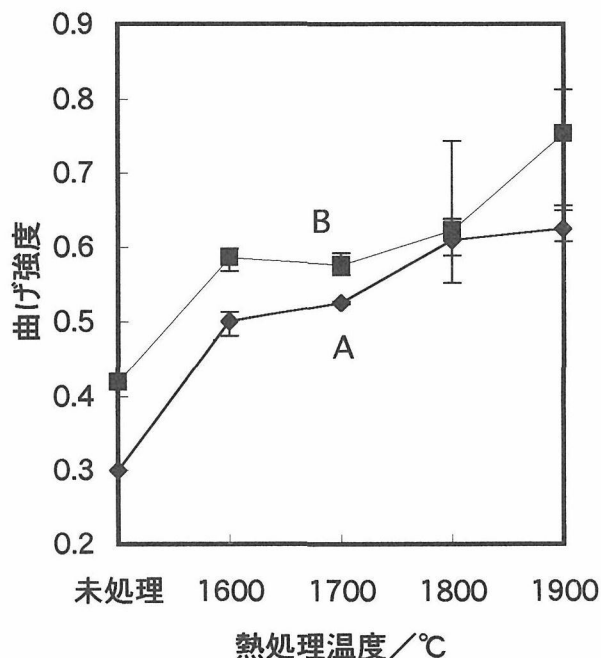


図5.15 強度の熱処理温度依存性

と1700 $^{\circ}$ Cでは強度は回復しているがその程度はほぼ同じである。1700 $^{\circ}$ C以降は熱処理温度の上昇に従い増加する。

微構造の修復を検討するため、曲げ試験後の破面と、圧痕付近を走査型電子顕微鏡で観察した。典型的な破面を図5.16に示す。写真上側が引っ張り面で、ほぼ中央にわずかにくぼんだ部分が圧痕である。等軸状粒子と引き抜けたような柱状粒子が観察される。自己複合組織をもった材料の典型的な破面である。柱状粒子に沿って亀裂が偏向するため、凹凸に富んだ破面となっているが、圧痕の下に圧痕の頂点を中心として半円状の比較的平坦な部分が観察される。この部分は微構造の修復が十分に進行せず、他の部分とは異なる組織

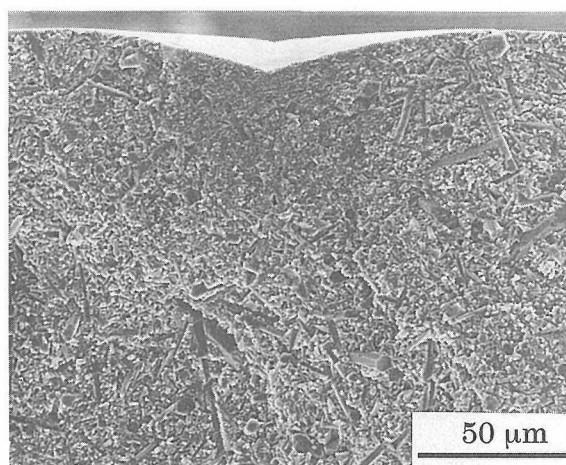


図5.16 熱処理後の試料の破面（圧痕直下に半円状の平坦な部分が見られる）



になったものと考えられる。図5.16と同じ試料の圧痕近傍を図5.17に示す。写真上側に破面があり、縁の部分が明瞭ではないが、下向きの二等辺三角形が半分になった圧痕である。圧痕内部と角部に残留亀裂が見られる。図5.10では角部の残留亀裂はほとんど修復していたが、この試料では修復は不十分である。こ

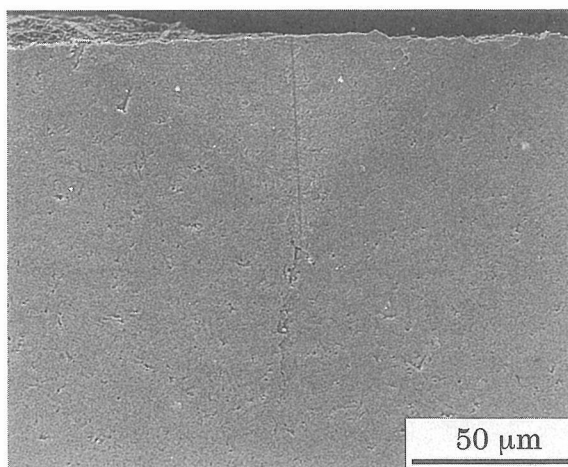


図5.17 熱処理後の圧痕と残留亀裂

の試料は1700℃で熱処理したもので、熱処理条件によりこの残留亀裂の長さが異なることがわかる。

残留亀裂の長短により見かけの微構造の修復を知ることができる。また破面上に観察される平坦部も微構造の修復の程度がその他の部分とは異なり、熱処理条件依存性、強度の回復との相関を検討する必要がある。

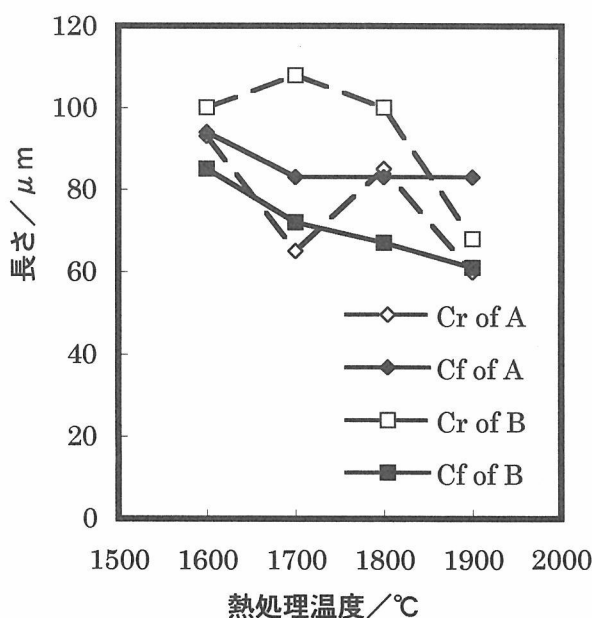


図5.18 平坦部のサイズ(Cf)と残留亀裂長(Cr)の熱処理温度依存性

そこで平坦部のサイズと残留亀裂長さの熱処理温度依存性を図5.18に示す。破面上の平坦部は材料内部に拡がっているが、引っ張り面から平坦部の端部までの長さを平坦部のサイズとして測定した。また残留亀裂長さは、引っ張り面上で破面から残留亀裂の端部までの長さを測定した。平坦部のサイズや残留亀裂長さはいずれも熱処理温度の上昇に伴い減少するが、その絶対値は異なる。

強度回復と微構造の修復の関係を検討するため、前項(1)式を基に図5.15と併せて考えると、Aの強度回復は平坦部のサイズの減少傾向に対応するが、Bの強度回復の傾向は残留亀裂長さの減少傾向に対応している。このように窒化けい素の亀裂修復では見かけの微構造の修復と強度の回復は必ずしも一致しない。この点は今後さらに検討する必要がある。

窒化けい素の亀裂修復挙動は次のように進行すると考えられる。図5.19に模式的に示す。通常、窒化けい素は液相焼結法により作製される。焼結中に生じた液相は冷却過程で固化し、主に粒界相として窒化けい素粒子間に存在する。この粒界相は熱処理中に再び液相となる(図5.19(a))。この液相が毛細管力により亀裂内に浸入する。約100μmの人工の球状気孔を導入した窒化けい素を窒素加圧中で加熱すると、その気孔が消滅すると報告されている<sup>10)</sup>。今回導入した亀裂の開口変位は前述の人工の気孔と比較すればはるかに狭いので、液相は容易に浸入しうると考えられる。液相を介して物質移動が起こり、亀裂間の結合形成、粒成長など微構造の修復が行われる(図5.19(b))。これに伴い、強度が回復すると考えられる(図5.19(c))。

常圧焼結法で作製された窒化けい素Aの焼結温度はガス圧焼結法で作製されたBと比較すると低いため、液相生成温度もAの方が低いはずである。図5.15で、Aの強度が1800℃以上ではほぼ一定となり、Bの強度は1700℃以上の温度で増加したという回復挙動の違いは液相生成温度の違いと考えられる。すなわちAでは低温から液相が生成し、亀裂への浸入、物質移動が起こる。熱処理温度が高くなるに従い液相の粘度が低下し、物質の移動速度が速くなるため、それに伴い強度が増加するが、1800℃ではこれらの現象が短時間で起こったため、1900℃との差が見られなかったものと考えられる。Bでは液相生成温度が高いため、1600, 1700℃では修復の進行が遅く差が見られないが、1700℃を越えると温度の影響が顕著に現れたものと考えられる。



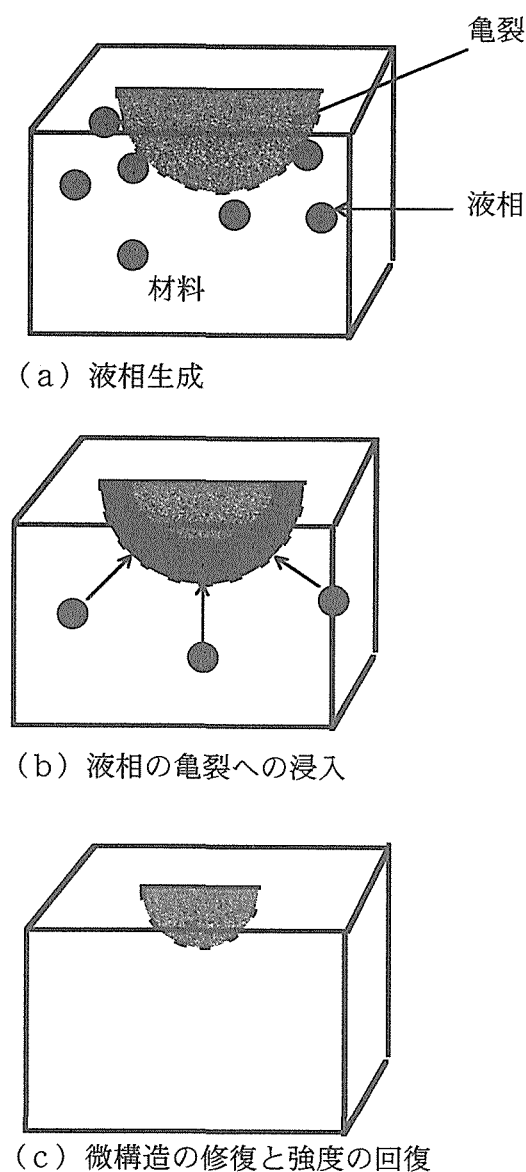


図5.19 窒化けい素の亀裂修復挙動の模式図

図5.15, 5.18を併せて検討すると必ずしも微構造の修復と強度の回復の熱処理温度依存性が一致しない。この原因として修復した部分の亀裂進展抵抗が元の材料の値まで回復していないことが考えられる。また強度が回復する割合はAの場合元の強度の60%にとどまるが、Bでは70%以上となっている。これは焼結助剤の組成の差による粒界相の特性の差が原因と考えられる。これらの点については今後さらに検討を進めていく必要がある。

今回の結果から構造材料として応用が期待されている窒化けい素にも亀裂修復が起こることが確認された。この知見の応用について考察する。一般に金属材料と比較した場合、セラミック材料は信頼性が低い。したがって信頼性を確保するためには極めて高い品質が要求され、さらに実際に用いられる部材は生産品の

内、スクリーニングテストを通過したごく一部になってしまう。その結果コスト上昇が避けられず、これが実用が進まない理由の一つになっている。しかし今回の結果から適切な条件で熱処理を行えば亀裂修復により強度が保証される可能性があることが示唆された。この応用として例えば、これまで強度が1万時間保証されなければならなかった部材に、5000時間に一度熱処理を施すことを前提として5000時間保証の部材を用いることができるようになる。現在ではかなり精密な応力解析が可能となっているので、実際の部材で応力条件が厳しい部分は特定できる。したがって部材を取り出し全体を熱処理する必要はなく、応力条件の厳しい部分にレーザーを照射する等の方法で熱処理は可能である。これまでの材料開発は材料自身の特性を実用化に十分なレベルまで向上させるという考え方を基に行われてきた。今回の結果から、材料自身に過剰な特性を要求するのではなく、その材料の弱点を補う技術を確立することにより、既存の材料を実用化していく道が広がっていくものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. 59, 259 (1976).
- 2) A. G. Evans, E. A. Charles, Acta Metal., 25, 919 (1977).
- 3) K. Hirao, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 70, 43 (1987).
- 4) P. Hrma, W. T. Han, A. R. Cooper, J. Non Crystalline Solids, 102, 88 (1988).
- 5) Y. W. Kim, M. Mitomo, N. Hirotsuki, J. Mater. Sci., 30, 5178 (1995).
- 6) M. Mitomo, T. Nishimura, M. Tsutsumi, J. Mater. Sci. Lett. 印刷中.
- 7) M. Mitomo, T. Nishimura, Y.-W. Kim, Extended abstracts of the 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials & the 4th Symposium on Intelligent Materials, 19 (1995).
- 8) S. R. Choi, V. Tikare, Scripta Metallurgica et Materialia, 26, 1263 (1992).
- 9) T. Nishimura, M. Mitomo, Y.-W. Kim, Extended Abstracts of the 5th Symposium on Intelligent Materials & UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, 44 (1996).
- 10) S.-J. L. Kang, P. Greil, M. Mitomo, J. H. Moon, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1166 (1989).

## 6. 残された問題と将来の展望

構造材料にいかにインテリジェント性を付与するかが本研究の課題であった。我々は構造材料の高靱性化が、材料の破壊に対するインテリジェント性の発現になると考え、材料合成に関する研究、微視的破壊機構に関する研究、インテリジェント性に関する研究、に分けて行った。

材料合成関係では、高靱性が期待されるジルコニア系の粉末合成についての成果を上げた。しかし、焼結についての研究を始めた時点で、研究期間が終了した。

今後、焼結体の組織、相転移、温度、外部応力の相互関係を解明すれば、インテリジェント化が可能と期待される。特に、低温相から高温相への逆転移および亀裂修復の条件が明らかになれば、亀裂修復と同時に元の組織に復帰できる可能性がある。そうすると、亀裂検知→マルテンサイト変態→高破壊抵抗→残留応力→加熱→亀裂修復・逆転移、と亀裂と外部エネルギーの関係により破壊に対するインテリジェント性が期待できる。また、ウイスキー強化窒化ケイ素では完全に一次元配向の材料が開発できれば、ウイスキーをセンサーとして亀裂を検知すると同時に、架橋構造によって破壊抵抗性を有するインテリジェント材料となるはずである。パーコレーション理論から、そのような成形体では焼結が容易と予測される。このため成形に関する研究がきわめて重要である。

微視的破壊機構に関する研究では、まず亀裂進展の原子モデルを計算機を用いてシミュレーションを行った。今後、モデルの精密化により実際の材料に近い条件下でのシミュレーションが課題になると予測される。また、実際の亀裂先端の高分解能電子顕微鏡による観察では、亀裂付近の原子配列についての情報が得られた。しかし、当初の目的であった亀裂進展のその場観察は、今後の課題として残った。また、亀裂修復のその場観察はまだ検討された例がなく、表面拡散や焼結との関連でも興味あるテーマである。

インテリジェント性に関する研究では、亀裂進行に対する材料の応答であるR曲線挙動と組織の関係についてある程度解明できた。ただし、R曲線の形状を制御する研究には手が届かなかった。亀裂修復については、従来公表されていない貴重な成果が得られた。この成果をうまく利用すれば、高性能を追求しなくても材料の信頼性が確保できる。今後この方面の研究が活発になると考えられる。

インテリジェント構造材料に関する当所の研究は終了したが、インテリジェント材料に関する研究は継続している。日本独自の概念である「インテリジェント材料」は、実際の研究成果によって真の意味が確立する。構造材料を含め、この方面の研究がますます進展することを期待する。

## 7. 研 究 成 果

### 7.1 投 稿

- 池上隆康, 三橋武文, 白崎信一, 渡辺明男, 松田伸一, “インテリジェント ZrO<sub>2</sub>”, ニューセラミックス 5, 60 (1992).
- 田中順三, 池上隆康, “無機系インテリジェント構造材料の研究動向”, 金属 62, 61 (1992).
- T. Ikegami, V. Srikanth, H. Haneda, and T. Mitsuhashi, “Direct observation of uncoated surface of insulators with scanning electron microscopy from 150 °C and 500 °C”, J. Ceram. Soc. Jpn. 102, 972 (1994).
- V. Srikanth, H. Satou, J. Yoshimoto, J. H. Kim and T. Ikegami, “Synthesis and crystal structure study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high pressure polymorph”, Cryst. Res. Technol., 29, 981 (1994).
- 池上隆康, “無機マテリアルの中期焼結モデル(その1)”, 無機マテリアル 3, 41 (1995).
- 池上隆康, 斉藤紀子, “水酸化物沈殿のアルコール中分散による易焼結性アルミナ粉末調整 2”, 日本セラミックス協会論文誌 104, 469 (1996).
- M. Mitomo, S. Saito, T. Matsuda and T. Yonezawa, “Sintering anisotropy in slip-cast SiC-whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-powder compacts”, J. Mater. Sci. 28, 5548 (1993).
- N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, “Microstructural design by selective grain growth of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287, 405 (1993).
- M. A. Einarsrud and M. Mitomo, “Mechanism of grain growth of  $\beta$ -sialon”, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1624 (1993).
- N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, “Effect of grain growth of  $\beta$ -silicon nitride on strength, Weibull modulus and fracture toughness”, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1892 (1993).
- 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友護, “自己複合化窒化ケイ素焼結体の微構造の定量的評価”, セラミックス論文誌 101, 1239 (1993).
- M. E. Brito, Y. Bando, M. Mitomo and S. Saito, “Microstructural features of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-whiskers composites: mechanical integrity of whiskers”, J. Mater. Sci. 29, 250 (1994).
- A. Shiranita, K. Ishizawa, N. Ayuzawa, M. Takai, M. Yoshikawa and M. Mitomo, “Microstructural characterization of Yb- $\alpha$ -sialon prepared by post sintering HIP”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 907 (1994).
- M. Mitomo and N. Hirotsuki, “Processing design for the fabrication of high-performance silicon nitride ceramics”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 863 (1994).
- 広崎尚登, 谷村誠, 岡本裕介, 秋宗淑雄, 三友護, “ $\beta$ 型窒化ケイ素焼結体のコア/リム構造の電子顕微鏡観察”, セラミックス論文誌 102, 875 (1994).
- N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, “Microstructure characterization of gas-pressure-sintered  $\beta$ -silicon nitride containing large  $\beta$ -silicon nitride seeds”, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1093 (1994).
- M. A. Einarsrud and M. Mitomo, “Grain growth mechanism of  $\beta$ -sialon”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 837 (1994).
- M. Mitomo, T. Nishimura and Y. W. Kim, “Fracture resistance of engineering ceramics”, Extended abstracts of the 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials, p. 19-21 (1995).
- Y. W. Kim, M. Mitomo and N. Hirotsuki, “R-curve behaviour of sintered silicon nitride”, J. Mater. Sci. 30, 4043 (1995).
- Y. W. Kim, M. Mitomo and N. Hirotsuki, “R-curve behaviour and microstructure of sintered silicon nitride”, J. Mater. Sci. 30, 5178 (1995).
- H. Suematsu, Y. Bando, K. Kurashima and M. Mitomo, “Plasma etching technique for TEM observation of grain boundary phase in silicon nitride”, Proceedings of the 2nd NIRIM International Symposium on Advanced Materials, Edited by Y. Bando, M. Kamo, H. Haneda and T. Aizawa, 1995, p. 131.
- M. Mitomo and G. Petzow, “Recent progress in silicon nitride and silicon carbide ceramics”, MRS Bulletin 20, 19 (1995).
- M. Mitomo, N. Hirotsuki and H. Hirotsuru, “Microstructural design and control of silicon nitride ceramics”, MRS Bulletin 20, 38 (1995).
- N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, “Sintering and microstructural control of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, Proceeding

- of 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics, p. 353 (1995).
- M. Mitomo, T. Nishimura and M. Tsutsumi, "Crack healing in silicon nitride and alumina ceramics", J. Mater. Sci. Lett. 印刷中.
- 三友護, "窒化けい素の焼結と粒成長", 炭化ケイ素と窒化ケイ素及びセラミックス繊維強化 (ティー・アイ・シー, 1992) p. 229.
- 三友護, "構造用セラミックスの組織制御", セラミックデータブック (工業製品技術協会, 1993) p. 39.
- 三友護, 池上隆康, "インテリジェント構造材料", セラミックス 28, 554 (1993).
- 三友護, "構造用セラミックスの高信頼性化", 先端技術ハイライト, 124, 4 (1994).
- 三友護, "焼結と微構造制御", 先進セラミックス (日本学術振興会第124委員会編, 日刊工業, 1994) p. 82.
- 三友護, "窒化珪素系セラミックスの現状と展望", 熱処理 34, 119 (1994).
- 三友護, "自己複合化材料創製のための科学", ニューセラミックス 7, 33 (1994).
- 三友護, "亀裂診断型インテリジェント材料", セラミックス 29, 341 (1994).
- 三友護, "窒化ケイ素セラミックスの組織制御", FCレポート 12, 310 (1994).
- 三友護, "セラミックスの高強度化", 科学技術ジャーナル3月号, p. 19 (1995).
- 三友護, "耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性-窒化けい素", 耐火物47, 100 (1995).
- 三友護, "耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性-サイアロン", 耐火物47, 149 (1995).
- 三友護, "窒化ケイ素の液相焼結", セラミックス 30 (5), 395 (1995).
- 三友護, "自己修復材料の現状と将来", 科学技術ジャーナル3月号, p. 18 (1996).
- Y. Takahashi, H. Tanaka, T. Suga and Y. Bando, "High Voltage Electron Microscopy of Crack Tip Dislocation in MgO", J. Electron Microscopy, 40, 325 (1991)
- T. Kawasaki, Q. Xin Ru, T. Matsuda, Y. Bando and A. Tonomura, "High-resolution holography observation of H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", J. J. Appl. Phys. 30, L1830 (1991)
- H. Takahashi, M. Kikuchi, T. Suga, S. Suzuki and Y. Bando, "Mechanical polishing silicon carbide single crystal with chromium (III) oxide abrasive", J. Am. Ceram. Soc. 75, 189 (1991)
- C. Ohtsuki, T. Kokubo, M. Neo, S. Kotani, T. Yamamura, T. Nakamura and Y. Bando, "Bone-bonding mechanism of sintered beta-3CaO. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", Phosphorus Research Bulletin 1, 191 (1991)
- M. Neo, S. Kotani, Y. Fujita, T. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Bando, C. Ohtsuki and T. Kokubo, "Differences in ceramic-bone interfaces between surface active-ceramics and resorbable ceramics: A study by scanning and transmission electron microscopy", J. Biomedical Materials Research 26, 255 (1992)
- M. Neo, S. Kotani, Y. Fujita, T. Nakamura, T. Yamamoto, C. Ohtsuki T. Kokubo and Y. Bando, "A comparative study of ultrastructure of the interface between four kinds of surface-active ceramic and bone", J. Biomedical Materials Research 26, 1419 (1992)
- C. Ohtsuki, Y. Aoki, T. Kokubo, Y. Bando, M. Neo, T. Yamamura and T. Nakamura, "Characterization of apatite layer formed on bioactive glass-ceramic", Bioceramics 5, 87 (1992)
- T. Onda, Y. Bando, T. Ohba and T. Otsuka, "Electron microscopy study of twins in martensite in a Ti-50at% -Ni alloy", Mater. Trans. JIM 33, 354 (1992)
- H. Shimomura, J. Koizumi, K. Saito, T. Suzuki, K. Daifuka, K. Mizukami and Y. Bando, "Fine structural and morphometric investigation of muscle mitochondria in case of mitochondria encephalomyopathy", J. Clinical Electron Microsc. 25, 9 (1992)
- H. Shimomura, Y. Okada, H. Matsumoto, M. Kawabe, Y. Kitami and Y. Bando, "Reduction mechanism of dislocation density in GaAs films on Si substrates", J. J. Appl. Phys. 32, 632 (1993)
- Y. Bando, Y. Kitami, T. Honda, T. Tomita and Y. Ishida, "A newly developed 300kV field emission analytical transmission electron microscope", J. J. Appl. Phys. 32, L1704 (1993)
- M. E. Brito, Y. Bando, T. Minegishi, H. Ichinose and Y. Bando, "Infiltration of nickel into silicon nitride during bonding", Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. on Advanced Materials, p.15 (1993)
- T. Onda, M. Piao, Y. Bando, K. Otsuka, "Chemical analysis of Ti<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Nb<sub>20</sub> eutectic alloy by analytical electron microscopy, Trans. Mat. Res. Soc. 18B, 1089 (1993)
- Y. Bando, Y. Kitami, K. Kurashima, "Ultra high spatial resolution analysis with a 300kV field emission analytical transmission electron microscope", JEOL

- News 316, 17 (1994)
- Y. Bando, S. Suematsu and M. Mitomo, "Grain boundary phase analysis of silicon nitride by a newly developed 300kV field emission electron microscope", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 346, 733 (1994)
- Y. Bando, "Subnanometer level analysis of 300kV FE-ATEM", *Proc. ICEM 13-Paris*, p. 591 (1994)
- Y. Bando, Y. Kitami, K. Kurashima, T. Tomita, T. Honda, Y. Ishida, "Development and application of a 300kV field emission analytical transmission electron microscope", *Microbeam Analysis* 3, 279 (1994)
- N. Uchida, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "High resolution electron microscopy of homologous compounds  $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ", *J. Electron Microsc.* 43, 146 (1994)
- N. Uchida, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, "Structure determination of homologous compounds  $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ " *Proc. ICEM 13-Paris*, p. 891 (1994)
- B. Cao, H. Ichinose, M. Mori, Y. Ishida and Y. Bando, "Observation of defects in deformed and hydrogen-charged iron by electron microscopy", *Phys. Rev.* B50, 5886 (1994)
- T. Onda, M. Piao, Y. Bando, H. Ichinose and K. Otsuka, "Electron microscopy study of the eutectic structure in  $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}$  alloy" *Mater. Trans., JIM* 36, 23 (1995)
- Y. Bando, "Ultra high spatial resolution analysis by a 300kV field emission analytical electron microscope", *Proc. 2nd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials*, p. 39 (1995)
- Y. Bando, "Ultimate elemental analysis of advanced materials with a 300kV FE-ATEM", *Pro. Inter. 6th Beijing Con. on Instrumental Analysis*, A27 (1995)
- H. Suematsu, Y. Bando and M. Mitomo, "Plasma etching of TEM samples for observing grain boundaries in silicon nitride", *J. Electron Microscopy* 44, 159 (1995)
- Y. Bando, "Microstructural analysis of advanced ceramics by high-resolution analytical electron microscopy", *J. Electron Microsc.* 44, 115 (1995)
- Y. Bando, K. Kurashima and S. Nakano, "Modern applications of a new 300kV field emission transmission electron microscope to the study of advanced materials", *J. Euro. Ceram. Soc.* 16, 379 (1996)
- Y. Bando, S. Nakano and K. Kurashima, "A new cubic B-C-N compound revealed by high resolution analytical electron microscopy", *J. Electron Microsc.* 45, 135 (1996)
- 田中英彦, 板東義雄, 原子レベルまで鋭いセラミックスの亀裂先端, *セラミックス* 27, 305 (1992)
- 板東義雄, ナノ領域での分析技術の新展開; 超伝導材料, *セラミックス*, *ぶんせき* 10, 809 (1993)
- 板東義雄, 電子ビーム励起X線分光法: エネルギー分散型X線分光法, *半導体計測評価辞典*, p.105 (1994)
- 板東義雄, 超微細領域の分析のポイント, *電子顕微鏡, 基礎技術と応用1994*, 第5回電子顕微鏡サマースクール実行委員会編, p. 180 (1994)
- 板東義雄, 透過電子顕微鏡, 表面分析図鑑, 表面化学会編 (共立出版) p. 10 (1994)
- 板東義雄, "電子顕微鏡による局所構造解析", *材料科学* 31, 205 (1995)
- 板東義雄, "電子顕微鏡で元素を見る - 300kV電界放射型分析電子顕微鏡の応用", *セラミックス* 31, 89 (1996)
- Y. Uemura, "Atomistic model for the evaluation of the stability of diamond under uniaxial tensile force", *Phys. Rev.* B49, 6528 (1994).
- Y. Uemura, "Atomistic simulation of the behavior of diamond under compressive stress", *Phys. Rev.* B51, 6704 (1995).
- T. Nishimura, M. Mitomo, Y.-W. Kim, "Crack healing of silicon nitride ceramics", *Extended Abstracts of the 5th Symposium on Intelligent Materials & UK-Japan Seminar on Intelligent Materials*. (1996) p. 44
- A. Watanabe, H. Haneda, T. Ikegami, J. Tanaka and T. Mitsuhashi, "Direct bonding of zirconia system without any fillers - basic research for self-healing", *Proceedings of the First International Conference on Intelligent Materials*, 159 (1992)
- T. Mitsuhashi, T. Ikegami, A. Watanabe, M. Matsuda, "Thermodynamics of zirconia system with a possibility of intelligent characters", *Proceedings of the First International Conference on Intelligent Materials* 155 (1992)
- M. Yashima, T. Mitsuhashi, H. Takashina, M. Kakihana, T. Ikegami, and M. Yoshimura, "Tetragonal-monoclinic phase transition enthalpy and temperature of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  solid solutions", *J. Am. Ceram. Soc.* 78,

2225 (1995).

J. Malek, S. Matsuda, A. Watanabe, T. Ikegami, and T. Mitsuhashi, "Crystallization kinetics of zirconia-yttria gel", *Thermochimica Acta* **267**, 181 (1995)

## 7.2 編著書

藤木良規, 三友護 (著): 「ウイスキー」(産業図書, 1994)

M. Mitomo and G. Petzow (編): "Silicon-based ceramics", *MRS Bulletin*. Vol. 20, No.2, Mater. Res. Soc., U.S.A. (1995).

## 7.3. 特許・実用新案

池上隆康, 渡辺明男, 三橋武文, 松田伸一, "機器保管器", 実用新案申請中

池上隆康, 斉藤紀子, "結晶構造作製装置", 特許申請中

池上隆康, 斉藤紀子, "簡易ゾルーゲル法による易焼結性アルミナの合成法", 特許申請中

池上隆康, 斉藤紀子, "凝集を抑制した超微細粉末の製造方法", 特許申請中

三友護, 広崎尚登, 安藤元英, "窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法", 特願平 5-247123 (出願日 平成5年10月1日)

三友護, 広津留秀樹, "窒化ケイ素質焼結体およびその製造法", 特願平 6-92957 (出願日 平成6年4月5日)

三友護, 西村聡之, "窒化ケイ素質焼結体およびその製造法", 特願平 6-93102 (平成6年4月5日)

渡辺明男, 三橋武文, "酸化マグネシウムまたは酸化セリウムを添加した酸化ジルコニウムの透明焼結体の製造法", 特許申請中

## 7.4 受賞

西村聡之, 三友護, セラモグラフィック賞銀賞 (日本セラミックス協会) 平成7年4月



---

発行日 平成8年11月28日

無機材質研究所研究報告書第94号

## インテリジェント構造材料に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番  
電話 0298-51-3351  
F A X 0298-52-7449

---