

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	破壊誘起アモルファス化機構によるナノ多結晶スティショバイトの高靱化
Title(English)	
著者(和文)	吉田貴美子
Author(English)	Kimiko Yoshida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10519号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:若井 史博,赤津 隆,尾中 晋,曾根 正人,矢野 豊彦,吉田 克己
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10519号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 28 年度 学位論文

破壊誘起アモルファス化機構による
ナノ多結晶ステイショバイトの高靱化

東京工業大学大学院 総合理工学研究科

材料物理学専攻

吉田 貴美子

目 次

第1章 序 論.....	1
1-1 緒 言.....	1
1-2 スティショバイト.....	2
1-2-1 状態図.....	2
1-2-2 結晶構造及び諸特性.....	3
1-2-3 スティショバイトの合成.....	4
1-3 ナノ多結晶スティショバイト.....	5
1-4 破壊靱性評価.....	6
1-5 本研究の目的.....	7
1-6 本論文の構成.....	7
第2章 ナノ多結晶スティショバイトの R-曲線評価.....	19
2-1 緒 言.....	19
2-2 実験方法.....	20
2-2-1 供試材.....	20
2-2-2 微小試験片の作製.....	21
2-2-3 微小曲げ試験.....	23
2-2-4 R-曲線評価.....	25
2-2-5 コンプライアンス法の妥当性評価.....	27
2-3 結 果.....	27
2-3-1 サイドグループの効果.....	27
2-3-2 荷重－変位曲線.....	28
2-3-3 R-曲線.....	29
2-3-4 試験片寸法と R-曲線.....	30
2-3-5 微小試験による R-曲線評価.....	31

2-4 考 察	32
2-4-1 破壊誘起アモルファス化機構による NPS の高靱化	32
2-4-1-1 スティショバイトのアモルファス化	32
2-4-1-2 き裂先端の応力場によるアモルファス化	33
2-4-1-3 アモルファス化による高靱化	34
2-4-1-4 アモルファス化機構と R-曲線	35
2-4-2 相変態層幅 h の推定	37
2-4-3 相変態層幅 h と R-曲線	38
2-4-4 R-曲線の関数近似	39
2-5 結 言	40
A1. 高圧合成実験の手順	42
A2. クロストーク及び校正係数の補正	44
第 3 章 ナノ多結晶スティショバイトの強度評価によるアモルファス化臨界応力の推定	72
3-1 緒 言	72
3-2 実験方法	73
3-2-1 供試材	73
3-2-2 微小強度試験	74
3-2-3 破壊強度評価	74
3-3 結 果	75
3-3-1 荷重－変位曲線	75
3-3-2 試験片寸法と破壊強度	75
3-3-3 初期欠陥長さの推定	77
3-4 考 察	78
3-4-1 破壊強度とアモルファス化臨界応力	78
3-4-2 R-曲線による強度向上	79
3-5 結 言	81

第4章 ナノ多結晶スティショバイト微細組織が機械的特性に及ぼす影響	95
4-1 緒言	95
4-2 実験方法.....	96
4-2-1 合成条件による格子ひずみ量制御.....	96
4-2-2 微細組織観察.....	96
4-2-3 格子ひずみ量評価	97
4-2-4 IF法による破壊靱性評価.....	98
4-2-5 R-曲線評価.....	100
4-2-6 破壊強度評価.....	100
4-3 結果	101
4-3-1 合成温度と微細組織.....	101
4-3-2 IF法により評価した破壊靱性.....	102
4-3-3 R-曲線	103
4-3-4 破壊強度.....	103
4-4 考察	104
4-4-1 アモルファス化のエネルギー障壁.....	104
4-4-2 微細組織が核生成に与える影響	106
4-4-3 高压合成実験中の転位密度変化	107
4-5 結言	108
第5章 ナノ多結晶スティショバイトのき裂偏向特性評価.....	122
5-1 緒言	122
5-2 実験方法.....	123
5-2-1 供試材.....	123
5-2-2 ビッカースき裂の導入.....	123
5-2-3 偏向角度分布評価	124
5-2-4 フラクタル次元解析.....	124

5-3 結果	126
5-3-1 破面及びき裂形状観察	126
5-3-2 IF 法による破壊靱性評価	127
5-3-3 偏向角度分布	127
5-3-4 フラクタル次元	127
5-4 考察	130
5-4-1 偏向角度積算分布曲線	130
5-4-2 解析手法とフラクタル次元	130
5-4-3 フラクタル次元と破壊靱性	132
5-4-4 架橋効果の検討	134
5-5 結言	134
第6章 総括	155
6-1 本論文の総括	155
6-2 本論文の意義	158

第1章 序 論

1-1 緒 言

セラミックス材料は、硬く、化学的に安定であり、磨耗しにくく、高温環境でも使用できるといった優れた機械的特性を有する。その一方で、脆く、強度が材料中に潜在するマイクロスケールの微小な欠陥に支配されるために信頼性が低く、工業用途での使用は限られている。セラミックス材料の長所を活かした活躍の場を拓げるには部材としての信頼性の確保が重要であり、そのためには微小欠陥に対する損傷抵抗性を向上させ、破壊靱性を向上させることが不可欠である。実際に、1970年代から90年代にかけて、高靱性ジルコニア[1,2]、構造制御窒化ケイ素[3]、セラミックス系複合材料[4]、ナノコンポジット[5]等が開発され、セラミックスの破壊力学は大きく進歩し、さまざまな高靱化機構が明らかにされてきた。しかしながら、セラミックス材料の応用範囲をさらに拡大するためには、さらなる高強度・高靱性材料の開発が求められる。

岩石や砂の主成分であり地殻の60%を占めるシリカ（二酸化ケイ素， SiO_2 ）は、最も身近なセラミックス材料の1つである。ケイ酸塩を主成分とする粘土を練り固めて焼いた陶磁器は古代から現在に至るまで人類の生活必需品であるし、シリカ単体としても、乾燥剤のシリカゲル、研磨剤のコロイダルシリカ等、さまざまな姿で我々の生活に深く関わっている。中でもシリカガラスはその硬さと透明性ゆえに、窓ガラス、耐熱ガラス器具、光ファイバー等に広く使用されているが、他のセラミックス材料と同様に脆く割れやすいことが最大の欠点である。しかしながら、このシリカガラスから高圧合成されたナノ多結晶スティショバイト（NPS : Nano-Polycrystalline Stishovite）が、出発物質であるシリカガラスの15倍、単結晶スティショバイトの8倍に相当する高靱性を示すことが2012年にNishiyamaらにより報告された[6]。スティショバイトは二酸化ケイ素（ SiO_2 ）の9 GPa以上の高圧相であり、シリカガラスの約2倍に相当する高密度（4.28 g/cm^3 ）と酸化物最高の硬さ（ $H_V = 30$ GPa）を有する高圧鉱物である。一般に、硬い材料ほど塑性変形が起きにくいため破壊靱性は低下することから、Fig.1-1に示すように

硬さと靱性はトレードオフの関係をもつ。しかしながら、NPSは30 GPaの高硬度と10 MPa·m^{1/2}を超える高靱性を併せもつことから、構造用材料として優れた特性を備えているといえる。

セラミックスのような脆性材料の破壊靱性は、き裂先端の応力集中を低減させる応力遮蔽効果を導入することにより向上させることができる。Fig.1-2に示すように応力遮蔽効果は、1) き裂前方におけるプロセスゾーンの形成(塑性変形, マイクロクラッキング, 相変態等), 2) き裂後方に破面に沿って残留するウェイク領域(相変態領域), 3) き裂架橋部位(破面架橋, 繊維架橋, 引き抜き)によりもたらされる [7,8]。また、き裂の偏向, 蛇行, 湾曲も有効であるとされている [9]。しかしながら、NPSの圧痕及びそこから伸びるき裂周辺のマイクロラマン分光からは他の結晶相への相変態は観察できず、また、粒径の粗大化に伴って靱性の低下が見られる [6] ことから、架橋機構の寄与も考えにくい。このことから、NPSは従来の高靱化理論では説明できない新しい機構によって高靱化していると考えられる。

本研究では、微小試験を用いて NPS の特殊な破壊挙動を微視的に解析することにより、優れた機械的特性をもたらす未知の高靱化機構の解明を目的とする。NPSの高靱性発現の起源を明らかにすることは、新たな高靱性材料設計の指針を与えるとともに、ステショバイト以外の材料系への展開の可能性を拓げうる。また、これまでの理論に当てはまらない新しい高靱化機構を明らかにすることは、ジルコニアの応力誘起相変態強化機構の発見以来、長く停滞してきたセラミックス材料の破壊力学分野に一石を投じるものであると考える。

1-2 ステショバイト

1-2-1 状態図

Fig.1-3にSiO₂の状態図を示す。SiO₂は常温常圧下で石英(Quartz)を安定相として存在し、3 GPa以上の高圧下でコーサイト(Coesite)、さらに高圧の9 GPa以上でステショバイト(Stishovite)へと相変態する [10,11]。SiO₂は地球上で最もありふれた物

質のひとつであり、地表では石英、地下 100~300 km のマントル上部ではコーサイト、地下 300 km 以深のマントル内部ではスティショバイトとして存在していることになる。このマントルは地下約 600 km で上部マントルと下部マントルに分類され、20 GPa を超える下部マントルでは、かんらん石 (Olivine)、輝石 (Pyroxene)、柘榴石 (Garnet) といったケイ酸塩鉱物が 6 配位 Si のペロブスカイト型構造で存在しているとされている。スティショバイトは 6 配位 Si 構造をもつ最も基本的な結晶であり、その特性を理解することは地球深部における現象の解明に不可欠であるといえる。

1-2-2 結晶構造及び諸特性

SiO₂ の低圧相である石英やコーサイトが SiO₄ の正四面体を基本構造 (Fig.1-4 (a)) とするのに対し、スティショバイトは Fig.1-4(b) に示すようなルチル型の結晶構造 (空間群: P_4/mnm) をもち、1 つの Si 原子が 6 つの O 原子と隣接する SiO₆ 正八面体を基本構造とする [12]。この 6 配位 Si の高密度構造により、スティショバイトは他の SiO₂ 相の約 2 倍に相当する高い密度 (4.28 g/cm³) を有する [13]。

微小なスティショバイト単結晶から測定された弾性定数をもとに Voigt-Reuss-Hill 平均として計算された多結晶集合体の体積弾性率は、306~316 GPa、剛性率は 220~228 GPa と極めて高い値を示す [14,15]。多結晶スティショバイトの硬さは 33 GPa と報告されており [16]、これは酸化物では酸化チタンの高圧相 (Cotunnite 型 TiO₂) の 38 GPa [17] に次ぐ硬さである。ただし、この Cotunnite 型 TiO₂ は常温・常圧では不安定であり極低温でしか存在できないことから、常温常圧下においてはスティショバイトが最も硬い酸化物であるといえる。一方で、Toroid 式対向アンビル装置により合成された長径 3 mm のスティショバイト単結晶から測定された破壊靱性は $K_{IC} = 1.6 \pm 0.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり [18]、Fig.1-1 にも示すように単結晶スティショバイトは硬いけれども極めて脆い材料であるといえる。

1-2-3 スティショバイトの合成

SiO_2 が地球内部のような高圧環境下においてルチル構造で存在するであろうことは、アメリカの地球科学者である Birch により 1952 年に予言されていた[19]. この約 10 年後の 1961 年 10 月, この SiO_2 高圧相の合成成功が, モスクワ大学 (MGU: Moscow State University) 大学院の学生であり, ソ連科学アカデミー (USSR Academy of Sciences) で高圧合成実験を行っていた Stishov と同研究所スタッフであった Popova によって報告された[10]. このわずか 3 ヶ月後の 1962 年 1 月に, アメリカの地質学者である Chao ら[20]によって, アリゾナ州の隕石衝突クレーターからの採集物の中にこの SiO_2 高圧相が存在することが報告されるとともに, この SiO_2 高圧相は「スティショバイト (Stishovite)」と命名された. なお, スティショバイトの微小結晶はその後, アリゾナ州以外でも南アフリカの隕石衝突クレーターにおいても発見されている[21].

最初の合成者である Stishov らは Chechevitsa 式の対向アンビル装置を用いて出発物質の石英粉末を圧すると針状結晶が現れることを発見し, 高圧実験を繰り返すことで 16 GPa (後に 12 GPa に修正), 1200 ~ 1400°C の条件で現れるこの新相物質がルチル構造をもち, 4.25 ~ 4.35 g/cm³ という高密度を有することを明らかにした. 当時の詳細な状況は, 約 30 年後の 1995 年に Stishov 自身により回想録としてまとめられている[22].

スティショバイトはその後さまざまな方法で合成が試みられてきた. 1996 年, Léger ら[16] はアモルファスシリカを出発物質として 20 GPa, 1100°C で多結晶スティショバイトを合成し, アルミナや酸化ホウ素を上回る硬さを有することを報告した. 1998 年, Cordier と Sharp[23]は α -石英から 15 GPa, 1200°C の合成条件で平均粒径 1 μm 程度のスティショバイト多結晶体を合成し, TEM により粒内に多くの転位が存在することを観察した. 2001 年に Lityagina ら[24]は天然石英粉末を出発物質として水熱合成法によりミリメートルオーダーの単結晶を合成し, この単結晶から Brazhkin ら[18]はマイクロビッカース硬さの異方性 (c 軸に平行な硬さは $H_{V\parallel} = 31.8 \pm 1.0$ GPa, 垂直な硬さは $H_{V\perp} = 26.2 \pm 1.0$ GPa) について報告した. 2009 年には Mohanty ら [25] が, メソポー

ラスシリカをマルチアンビル装置を用いて 12 GPa で圧することで、400°Cの低温で 200 ~ 400 nm のナノ結晶スティショバイト微粒子が合成されたことを報告している。このように、スティショバイトはさまざまな条件で合成が試みられてきたが、高压合成プロセスでは困難な粒成長の抑制に成功し、平均粒径 300 nm 以下の微小粒径多結晶体が合成されたのは 2012 年の Nishiyama ら [6] による報告が初めてである。

1-3 ナノ多結晶スティショバイト

Nishiyama ら[6]は、バルク体のシリカガラスをカワイ式のマルチアンビル装置を用いて 15 GPa の高压下で 800 ~ 1800°Cに加熱することで、スティショバイトの微小粒径多結晶体、ナノ多結晶スティショバイト (NPS : Nano-Polycrystalline Stishovite) を合成した。高压合成プロセスにより得られた直径数 mm の微小な NPS 試料は白色半透明な外観を有し、30 GPa 近いビッカース硬度とともに、最も高い靱性を示す 1200°C合成試料においては IF (Indentation Fracture) 法により単結晶[18]の約 8 倍に相当する 13 MPa·m^{1/2} の高靱性を示すことが報告された。

1600°C以下の比較的低温で合成された NPS 試料は、高靱性を示すとともに Fig.1-5(a)(b)に示すような特徴的な微細組織を呈する。Fig.1-5(a)に示す破面からは個々の粒子を識別することはできず、滑らかな破面上に直径数十 nm、長さ数百 nm の“いも虫状”の構造が観察された。Fig.1-5(b)に示す TEM 観察像から測定された平均粒径は 127 nm であり、転位 (Fig.1-5(b)の赤三角) や転位が高密度に堆積していると考えられる暈の目状の模様 (Fig.1-5(b)の黄矢印) を含む複雑なコントラストが観察された。XRD スペクトルから Williamson-Hall 法により解析された格子ひずみは、1200°C合成試料で 0.39 %と非常に大きく、TEM 観察像に見られるコントラストは転位により多くの格子ひずみが生じているために観察されたものと考えられる。

この NPS の微細組織は合成温度とともに大きく変化し、Fig.1-6(a)に示すように 2000°Cの高温で合成した NPS 試料は典型的な粒界破壊破面を呈する[26]。Fig.1-6(b)に示すように、合成温度の上昇に伴って粒径は数十µm まで粗大化し、XRD スペクトルよ

り測定される格子ひずみ量は減少する。このとき、合成温度の上昇とともに破壊靱性値も大幅に低下する (Fig.1-6(c)) [6]。このように NPS の靱性は粒径の増大に伴って低下し、架橋強化機構によって粒径の増大とともに靱性が向上するアルミナ[27]や窒化ケイ素[3]とは逆の傾向を示す。また、ビッカース圧痕及びそこから伸びるき裂周辺のマイクロラマン分光結果には差異が見られず、ジルコニアのような相変態強化機構の存在も確認できない。これらより、NPS の高靱性は従来の高靱化理論では説明することのできない、全く新しい高靱化機構によって硬さと靱性を両立する優れた機械的特性を発現していると考えられる。

1-4 破壊靱性評価

き裂が進展し始めるときの応力拡大係数の臨界値を示す破壊靱性は、き裂の進展開始とともに脆性的に破壊に至るセラミックス材料の強度を支配する重要な特性の 1 つであるといえる。この破壊靱性 K_{IC} を簡便に測定する手法として、試料表面に圧子を圧入することにより生じるき裂の長さから K_{IC} を算出する IF (Indentation Fracture) 法がある。この IF 法は、Evans ら [28] によってその基本方程式が示されて以来、様々なセラミックス材料に適用され、その応用範囲を拡げてきた。しかしながら、現在広く用いられている Anstis の式 [29]、Miyoshi の式 [30]、Niihara の式 [31]をはじめとして、30 種類以上の相異なる計算式が存在する等、普遍的な材料特性評価法とするには多くの課題が残されているといえる。Quinn と Bradt [32] は、国際標準物質 (SRM : Standard Reference Materials) の規格化された K_{IC} と IF 法による測定値が一致しないことを実験的に示した上で、圧子圧入により試料内部に複雑な応力場が生じるために、IF 法は従来の破壊力学に基づいた評価法と同様に議論することはできないとしている。Kruzic ら [33] もまた、IF 法は類似した材料間の相対的な比較に限定すべきであり、破壊靱性値の定量的な評価法として用いることはできないとしている。

このように、IF 法は新奇材料の破壊特性を定量的に議論するには不適切であり、より

信頼性の確立された手法による破壊靱性値の評価が必要であるといえる。

1-5 本研究の目的

微小な欠陥から脆性的に破壊してしまうセラミックス材料の機械的特性は、き裂進展ごく初期の破壊抵抗性に支配される。この微小領域の破壊挙動を従来の破壊力学に則って精確に評価することは、セラミックス材料の信頼性を議論する上でも重要な要素となりうる。

本研究では、微視的な機械的特性をマイクロスケールの微小試験により解析することで、従来の高靱化理論には当てはまらない NPS の新しい高靱化機構を明らかにすることを目指した。硬さと靱性を両立する NPS の高靱化機構を解明することは、高圧合成による新しい構造用セラミックス材料設計の指針となりうるとともに、セラミックス材料の最大の課題である脆性の克服に貢献しうるものであると考える。

1-6 本論文の構成

本論文は、本章を含めた 6 章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

本章では、スティショバイト及びナノ多結晶スティショバイト (NPS) の諸特性を整理し、本研究の目的を述べた。

第 2 章「ナノ多結晶スティショバイトの R-曲線評価」では、FIB により作製したマイクロカンチレバー試験片の微小曲げ試験により、数 μm のき裂進展における微視的な R-曲線挙動を評価した。

第 3 章「ナノ多結晶スティショバイトの強度評価によるモルファス化臨界応力の推定」では、微小試験により破壊強度を評価し、NPS 試料のアモルファス化に要する臨界応力の大きさ及び破壊源となった初期欠陥長さについて考察した。

第 4 章「ナノ多結晶スティショバイト微細組織が機械的特性に及ぼす影響」では、合成条件の異なる NPS 試料の R-曲線及び破壊強度を評価し、試料の微細組織が機械的特性に与える影響について検討した。

第 5 章「ナノ多結晶ステイショバイトのき裂偏向特性評価」では、NPS 試料のき裂偏向特性をき裂偏向角度とフラクタル次元により定量的に評価し、高靱性発現への寄与を考察した。

第 6 章「総括」では、第 2 章から第 5 章までの内容を総括し、結論を整理した。

【文 献】

- [1] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic steel?, *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
- [2] R.H. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 461-487 (2000).
- [3] P.F. Becher, E.Y. Sun, K.P. Plucknet, K.B. Alexander, C-H. Hsueh, H-T. Lin, S.B. Waters, C.G. Westmoreland, E-S. Kang, K. Hirao, M.E. Brito, Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I Effects of grain shape and size, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2821-2830 (1998).
- [4] P.F. Becher, Microstructural design of toughened ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 255-269 (1991).
- [5] K. Niihara, New design concept of structural ceramics – ceramic nanocomposites –, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujyutsu Ronbunshi*, **99**, 974-982 (1991).
- [6] N. Nishiyama, S. Seike, T. Hamaguchi, T. Irifune, M. Matsushita, H. Ohfuji, Y. Kono, Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high toughness, *Scripta Mater.*, **67**, 955-958 (2012).
- [7] A.G. Evans, Perspective on the development of high-toughness ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 187-206 (1990).
- [8] E. Launey, R.O. Ritchie, On the fracture toughness of advanced materials, *Adv. Mater.*, **21**, 2103-2110 (2009).
- [9] K.T. Faber, A.G. Evans, Crack deflection processes – I. Theory, *Acta metall.*, **31**, 565-576 (1983).
- [10] S.M. Stishov, S.V. Popova, A new dense modification of silica, *Geochemistry*, **10**, 923-926 (1961).

- [11] J. Zhang, B. Li, W. Utsumi, R.C. Liebermann, In situ X-ray observations of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics, *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 1-10 (1996).
- [12] W. Sinclair, A.E. Ringwood, Single crystal analysis of the structure of stishovite, *Nature*, **272**, 714-715 (1978).
- [13] M. Sugiyama, S. Endo, K. Koto, The crystal structure of stishovite under pressure up to 6 GPa, *Mineral. J.*, **13**, 455-466 (1987).
- [14] D.J. Weidner, J.D. Bass, A.E. Ringwood, W. Sinclair, The single-crystal elastic moduli of stishovite, *J. Geophysical Research*, **87**, 4740-4746 (1982).
- [15] F. Jiang, G.D. Gwanmesia, T.I. Dyuzheva, T.S. Duffy, Elasticity of stishovite and acoustic mode softening under high pressure by Brillouin scattering, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **172**, 235-240 (2009).
- [16] J.M. Léger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petit, A.S. Pereira, J.A.H. da Jornada, Discovery of hardest known oxide, *Nature*, **383**, 401 (1996).
- [17] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, The hardest known oxide, *Nature*, **410**, 653-654 (2001).
- [18] V.V. Brazhkin, M. Grimsditch, I. Guedes, N.A. Bendeliani, T.I. Dyuzheva, L.M. Lityagina, Elastic moduli and the mechanical properties of stishovite single crystals, *Physics-Uspekhi*, **45**, 447-448 (2002).
- [19] F. Birch, Elasticity and constitution of the earth's interior, *J. Geophys. Res.*, **57**, 227-286 (1952).
- [20] E.C.T. Chao, J.J. Fahey, J. Littler, D.J. Milton, Stishovite, SiO₂, a very high pressure new mineral from meteor crater, Arizona, *J. Geophys. Res.*, **67**, 419-421 (1962).

- [21] J.E.J. Martini, Coesite and stishovite in the Vredefort Dome, South Africa, *Nature*, **272**, 715-717 (1978).
- [22] S.M. Stishov, Memoir on the discovery of high-density silica, *High Pressure Res.*, **13**, 245-280 (1995).
- [23] P. Cordier, T.G. Sharp, Large angle convergent beam electron diffraction determinations of dislocation Burgers vectors in synthetic stishovite, *Phys. Chem. Minerals*, **25**, 548-555 (1998).
- [24] L.M. Lityagina, T.I. Dyuzheva, N.A. Nikolaev, N.A. Bendeliani, Hydrothermal crystal growth of stishovite (SiO₂), *J. Cryst. Growth*, **222**, 627-629 (2001).
- [25] P. Mohanty, D. Li, T. Liu, Y. Fei, K. Landskron, Synthesis of stishovite nanocrystals from periodic mesoporous silica, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2764-2765 (2009).
- [26] N. Nishiyama, F. Wakai, H. Ohfuji, Y. Tamenori, H. Murata, T. Taniguchi, M. Matsushita, M. Takahashi, E. Kulik, K. Yoshida, K. Wada, J. Bednarcik, T. Irifune, Fracture-induced amorphization of polycrystalline SiO₂ stishovite: a potential platform for toughening in ceramics, *Sci. Rep.*, **4**, 6558 (2014).
- [27] B. Mussler, M.V. Swain, N. Claussen, Dependence of fracture toughness of alumina on grain size and test technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 566-572 (1982).
- [28] A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture toughness determinations by indentation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
- [29] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533-538 (1981).
- [30] 三好俊郎, 佐川暢俊, 佐々正, 「構造用セラミックスの破壊じん性評価に関する研究」, 日本機械学会論文集 (A 編) 51 巻 471 号(1985)2489-2497

- [31] K. Niihara, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 221-223 (1983).
- [32] G.D. Quinn, R.C. Bradt, On the Vickers indentation fracture toughness test, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 673-680 (2007).
- [33] J.J. Kruzic, D.K. Kim, K.J. Koester, R.O. Ritchie, Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues, *J. Mech. Behav. Biomater.*, **2**, 384-395 (2009).

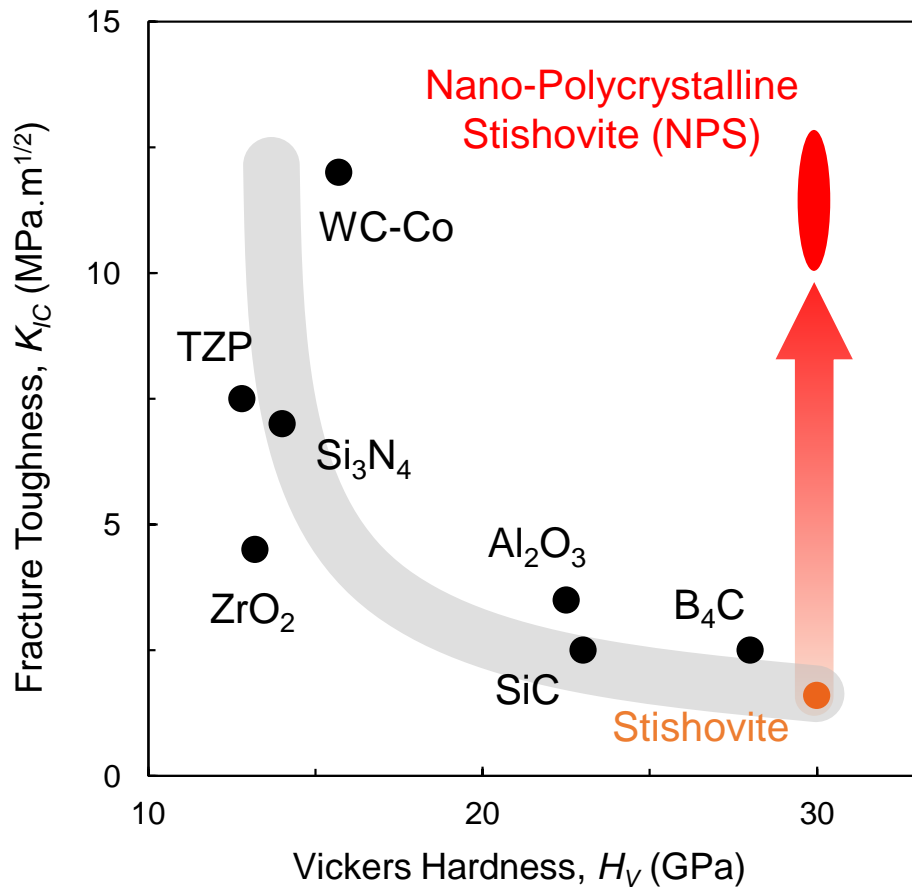


Fig.1-1 各種材料の破壊靱性と硬度の関係

一般に硬さと靱性はトレードオフの関係にあり，ステイショバイト単結晶（●）は硬くて脆いが，ナノ多結晶ステイショバイトNPS（●）は高硬度かつ高靱性を示す。

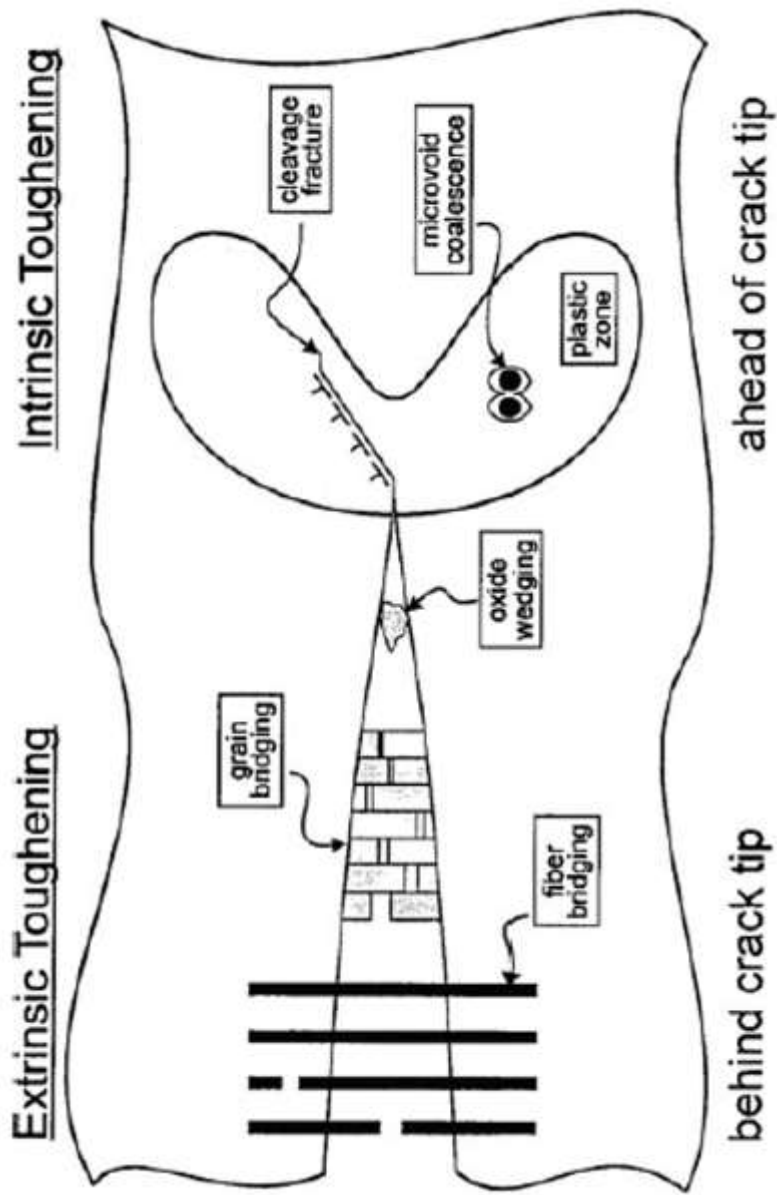


Fig.1-2 き裂前方及び後方における高靱化機構 [8]

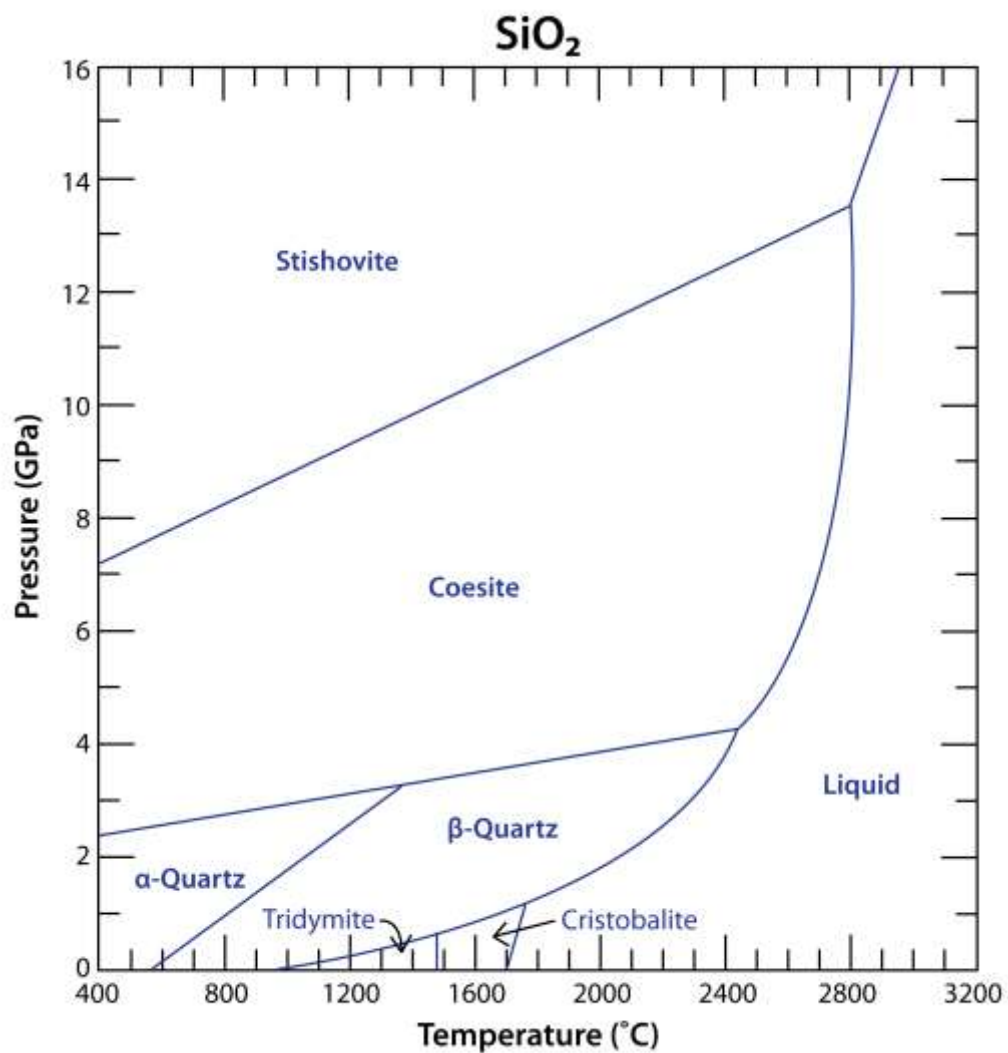
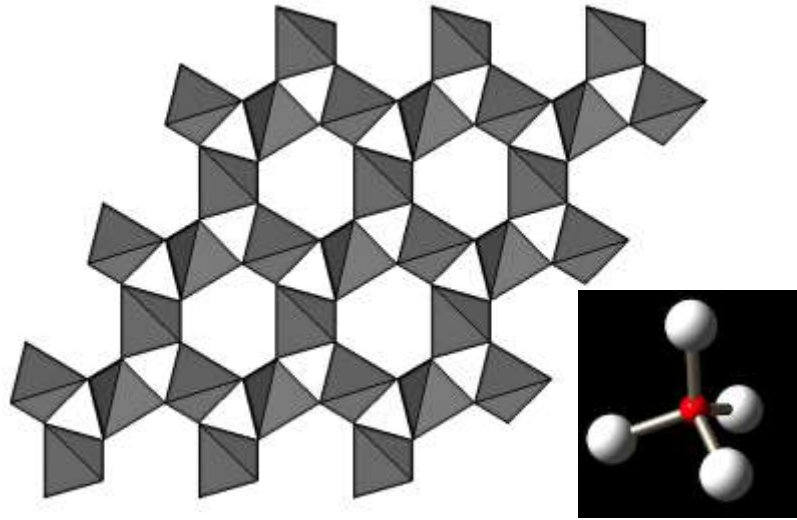
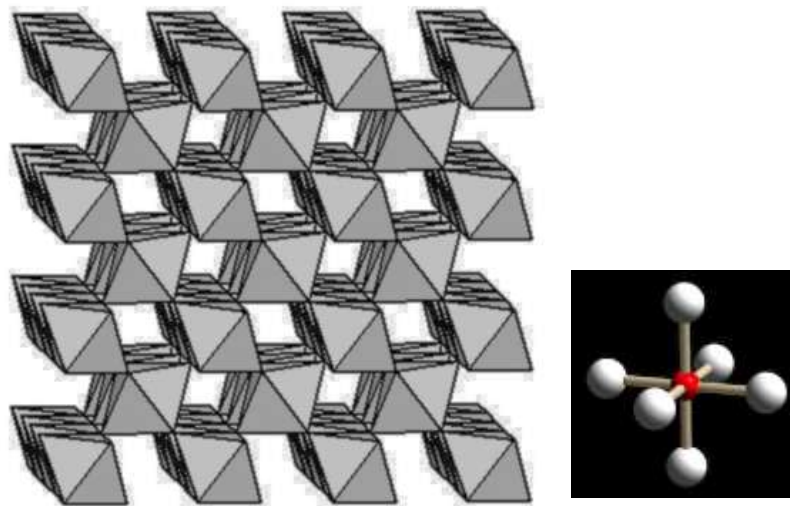


Fig.1-3 SiO₂ 状態図

SiO₂は常圧下で石英(Quartz)を安定相として存在し、3 GPa以上でコーサイト(Coesite)、9 GPa以上でスティショバイト(Stishovite)へと相変態する。



(a) 石英



(b) スティショバイト

Fig.1-4 石英及びスティショバイトの結晶構造

(a) 石英は SiO_4 正四面体を基本とする隙間の多い構造をとるのに対し、(b) スティショバイトは SiO_6 正八面体を基本とする高密度構造をとる。

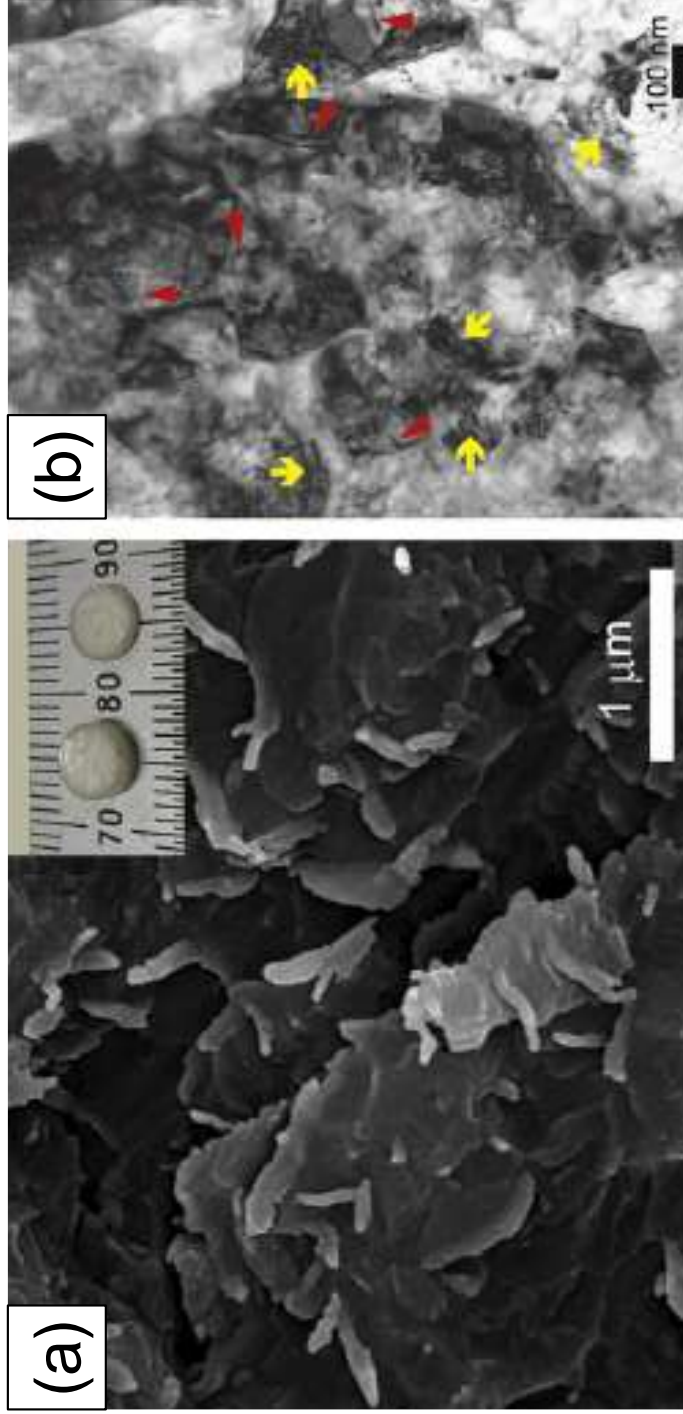


Fig.1-5 1200°C合成NPS試料の破面及び微細組織[6]

- (a) いも虫状の構造物が散在する破面 (SEM)
- (b) 転位 (赤三角) 及び転位が堆積した暈の目状の様相 (黄矢印) が観察される微細組織 (TEM)

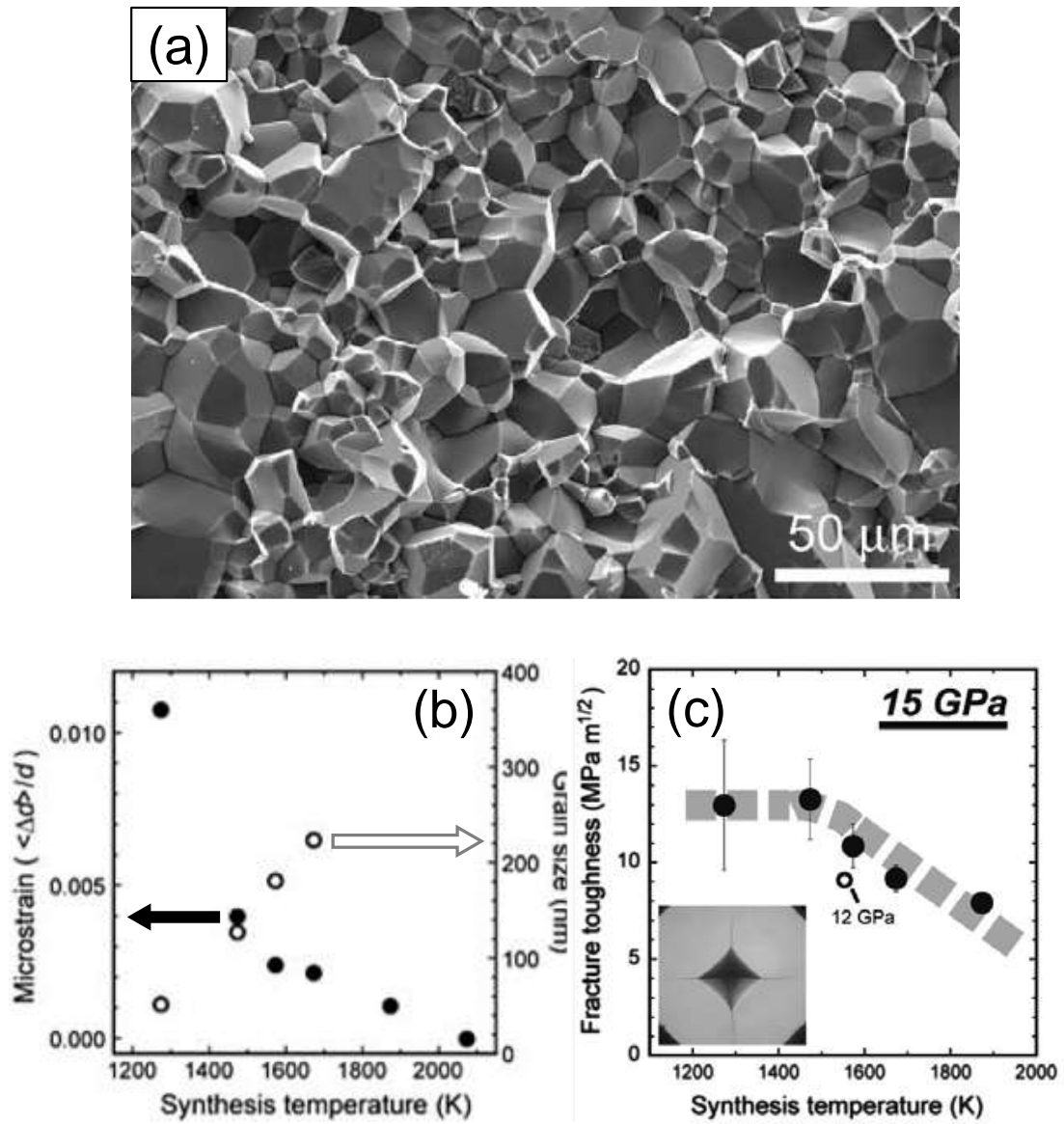


Fig.1-6 NPS試料微細組織の合成温度依存性

(a) 2000°C合成試料破面 (SEM) [26]

(b) 格子ひずみ量及び粒径の合成温度依存性[6]

(c) 破壊靱性の合成温度依存性[6]

第2章 ナノ多結晶ステイショバイトの R-曲線評価

2-1 緒言

セラミックス材料は、高い硬度、耐摩耗性といった優れた機械的特性を有する一方で、微小な潜在欠陥から脆性的に破壊してしまうことから信頼性が低い。このため、工業的な応用範囲の拡大には、損傷抵抗を高めて信頼性を向上させることが不可欠である。アルミナ[1-3]、窒化ケイ素[4]、ジルコニア[5-7]など、いくつかのセラミックス材料において、き裂の進展に伴って破壊抵抗値が向上する現象が知られており、このような上昇型の破壊抵抗曲線（R-曲線）を示す材料は、破壊抵抗が向上しない材料に比べて高い強度を示す。

この R-曲線の形状は試験法及び試験片寸法に依存し、巨視的な切り欠きを導入した試験片からは材料中に潜在する数十 μm の微小欠陥からの破壊挙動を解析することはできないとされている [8]。しかしながら、き裂進展ごく初期の R-曲線挙動は試験片寸法に依らず材料に固有の性質である[9]とされることから、このような微視的な R-曲線挙動を解析することは、微小き裂から脆性的に破壊してしまうセラミックス材料の信頼性評価において重要であるといえる。ここで、従来、R-曲線は数十 mm の長径をもつ試験片により評価されてきた。これらの手法では Fig.2-1[10]に示すように数 mm のき裂進展における巨視的な R-曲線挙動しか評価できず、数 μm のき裂進展における微視的な R-曲線挙動を詳細に解析することは困難であるといえる。

微小領域の機械的特性を評価する手法として、マイクロスケールの試験片を用いた各種微小試験があり、使用機器の微小化が進む IT や医療分野において薄膜や MEMS (Micro Electro Mechanical System) デバイスの破壊靱性評価に用いられつつある。試験法は多岐にわたるが、大別すると、1) 薄膜に対して圧子を押し込み、荷重-変位曲線から機械的特性を評価するナノインデンテーション試験法 [11,12]、2) MEMS 作製プロセスを用いて同一基板上に試験片と可動式のアクチュエータ、さらに計測用のセンサを作製して試験を行う on-chip 試験法 [13,14]、3) on-chip 試験法に対し、試験片を独立した試験機に固定して試験を行う off-chip 試験法 [15-20] の3つに分類できる。この off-

chip 法の 1 つにマイクロカンチレバー試験がある。この試験法は、通常の曲げ試験片の 1/1000 スケールの微小片持ち梁型試験片を用いて微小曲げ試験を実施するもので、片持ち梁の固定端近傍に切り欠きを導入することにより破壊靱性値を評価することができる。これまでに、Ni-P アモルファス合金メッキ膜 [15]、単結晶 Si [16,17]、各種薄膜 (SiO₂, SiON, Si₃N₄) [18]、Ni-Al 単結晶 [19]、Si₃N₄-β 相粒界[20]等の破壊靱性測定に応用されている。

本章では、材料中の潜在欠陥に相当する数十μm の長さの切り欠きを導入したマイクロカンチレバー試験片を用いて、き裂進展数μm の微視的な R-曲線挙動の評価手法を提案し、ナノ多結晶ステイショバイト (NPS) の破壊抵抗がわずかに数μm のき裂進展で急激に増大することを見出した。この特徴的な R-曲線挙動をもとに、ごく短いき裂進展で大幅な高靱化を発現するナノ多結晶ステイショバイト (NPS) の破壊誘起アモルファス化高靱化機構について議論する。

2-2 実験方法

2-2-1 供試材

NPS 試料は、透明石英ガラス (株式会社ニラコ製, T-4040) を出発物質として、ドイツ電子シンクロトロンの高圧発生装置を用いて 15 GPa, 1200°C の合成条件で合成した。高圧合成法の実験手順は本章末尾に付録 A1 として示す。この条件で合成した NPS 試料の超音波法により測定された体積弾性率 299.9 ± 1.9 GPa は弾性定数から計算されたステイショバイトの単結晶の体積弾性率 308 GPa[21]とよく一致した。また、アルキメデス法により測定した密度は 4.28 ± 0.03 g/cm³ であり、X 線構造解析により得られた理論値 4.28 g/cm³ [22]とよく一致している [Supplementary data of 23]。仮に出発物質のシリカガラス (密度 2.20 g/cm³) が高圧合成後試料に 1.5 vol.% 残存しているとすると測定密度は 4.25 g/cm³ となることから、本研究で用いた NPS 試料は標準偏差を考慮しても残存するガラスは 1.5 vol.% 以下であると考えられる。

比較のために、ジルコニア多結晶体 (3Y-TZP)、アルミナ多結晶体 (Al₂O₃) 及び NPS

の出発物質であるシリカガラス (SiO_2 glass) のマイクロサイズ試験も行った。3Y-TZP 試料は、3%イットリア添加安定化ジルコニア微粉 (東ソー株式会社製, TZ-3Y) を、SPS を用いて 50 MPa, 1400°C で焼結したもの、 Al_2O_3 試料は、 α -アルミナ微粉 (大明化学工業株式会社, TM-DAR) を、SPS を用いて 80 MPa, 1150°C で焼結したものを用いた。 SiO_2 glass 試料は NPS の出発物質に用いた透明石英ガラスを用いた。

2-2-2 微小試験片の作製

試験片については片持ち梁型形状の試験片を採用した[15]。試験片加工法及び荷重負荷方式は Koyama ら [16,17] により詳細に述べられている。以下に試験片作製方法を示す。

まず、試料を株式会社マルトー製の研磨盤 (ML-150P) と同社製のダイヤモンドディスク盤を用いて厚さ 30 μm の薄板状に加工する。表面は同社製のポリシングクロスのパフ上に 3 μm , 1 μm のダイヤモンドペーストを塗布してパフ研磨し、両面とも鏡面に仕上げた。

次に、薄板状の試料を Fig.2-2 に示す試験片ホルダーに固定する。この試験片ホルダーは Koyama らによって開発され、ホルダーを 90°回転させることで直方体形状の試験片作製が可能であり、さらに FIB 加工した試料をホルダーに固定したまま材料試験機に設置できるようになっている。このホルダーに固定した試料から、集束イオンビーム加工観察装置 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製, FB-2100) を用いて Fig.2-3 に示すマイクロサイズ片持ち梁型試験片を作製した。試験片は切り欠きから負荷点までの距離 (L): 幅 (B): 厚さ (W): 固定端から切り欠きの距離 (H) の比が 3:1:1:1 となるようにした。破壊の起点となる切り欠きの初期長さ (a_0) の試験片厚さ (W) に対する割合を α_0 ($= a_0/W$) とし、 $\alpha_0 = 0.4$ または 0.5 となるように切り欠きを導入し、荷重負荷位置には十字型の目印をつけた。NPS 試料からは異なる 3 種類の寸法で試験片を作製し、それぞれ試験片厚さ (W) の数値を用いて 20W, 40W, 60W と表記するものとする。

試験片は NPS から 4 本, その他の試料から 1 本ずつ作製し, SiO₂ glass を除く試験片にはき裂をまっすぐに進展させる役割を担うサイドグループを導入した. Fig.2-3 にマイクロサイズ試験片の(a)SEM 観察像, (b)切り欠き, (c)切り欠き先端の拡大像, (d)サイドグループの拡大像, 及び(e)FIB 加工時のイオンビーム方向の模式図を示す. 切り欠き先端の SEM 観察像 Fig.2-3(c)より, 切り欠きの先端半径 ρ は約 50 nm と読み取れる. サイドグループの先端角度は 90°とし, 試験片の残り幅 (B_N) が試験片幅 (B) の 80 % ($B_N/B = 0.80$) となる深さまで導入した.

FIB は高エネルギーの Ga イオンを試料表面に衝突させ, 試料の構成原子をはじき出すことにより試料を加工するが, 打ち込まれた Ga イオンの残留や構成原子どうしの衝突により加工面には結晶構造の崩れたダメージ層が形成される. このダメージ層の厚さはイオンビームの加速電圧, 照射量, 入射角度により決まり, これらの条件を設定したモンテカルロ・シミュレーションにより推定することができる. Fig.2-4 に解析ソフト Ion Scattering Monte Carlo Simulation (ver. 2.46)を用いて計算した, ステイショバイト試料 (SiO₂, 密度: 4.28 g/cm³) への Ga イオンビーム (加速電圧 40 kV) 打ち込みのシミュレーション結果を示す. 入射角度 0°の垂直打ち込み (Fig.2-4(a)) の場合, 入射イオンは最大で 50 nm 程度の深さまで侵入する. 一方, 入射角度 89°の平行打ち込み (Fig.2-4(b)) の場合の侵入深さは 20 nm 以下であり, ダメージ層厚さは垂直打ち込みの場合の 1/3 程度となることがわかる. 本研究では, イオンビームによるダメージを局限するため, Fig.2-3(e)に示すように加工面と平行にイオンビームを照射して加工した. この加工により加工面に生じるダメージ層の厚さは 20 nm 以下と推定され, 20 × 20 μm²の断面を有する試験片の破壊試験結果への影響は無視できると考えられる.

なお, 上述の試験片寸法は加工時の目標値であり, 実際の試験片寸法は加工条件によって試験片ごとに異なる. 正確な測定値を得るために, 全ての試験片について FIB 加工後に SEM 観察により試験片寸法を測定した. SEM 観察には株式会社日立ハイテクノロジー製の電界放射型走査型電子顕微鏡 (S-4500) を用いた. 各試験片の材料及び寸法

を Table.2-1 にまとめた.

Table.2-1 各試験片の材料及び寸法

Specimen	Material	L (μm)	B (μm)	B_N (μm)	W (μm)	a_0 (μm)
NPS-20W-1	NPS	60.6	18.0	14.9	19.7	9.6
NPS-20W-2	NPS	60.6	18.4	15.0	20.8	8.2
NPS-40W	NPS	119.8	33.2	24.7	44.5	22.0
NPS-60W	NPS	179.2	51.7	40.5	61.7	30.5
3Y-TZP	3Y-TZP	63.4	21.6	17.3	22.3	10.7
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	61.2	18.7	15.0	19.3	9.5
Glass	SiO ₂ glass	54.0	16.2	—	18.8	9.5

2-2-3 微小曲げ試験

マイクロサイズ曲げ試験は、Higo ら [15] によって開発された微小材料試験機を用いた。試験機の基本構成を Fig.2-5 に示す。この試験機の仕様は、通常の試験片寸法の 1/1000 スケールである数十 μm オーダーの試験片を用いたマイクロサイズ試験を想定して決定されている。

荷重を負荷する際は、制御 PC から A/D コンバータを通して送られた変位情報に基づいて、 piezo コントローラが piezo アクチュエータに電圧を印加する。このとき、 piezo アクチュエータは、内部の静電容量式変位センサにより測定した実際の変位量を piezo コントローラに送り、変位量が正確に保たれるようにフィードバック制御を行う。 piezo アクチュエータから送られた変位情報は同時に A/D コンバータを通して制御 PC へ送られる。荷重は、分解能 0.01 mN の圧電型ロードセルにより電圧として検出され、アンプで増幅された後に A/D コンバータで数値変換されて制御 PC へ送られる。あるレン

ジ x ($=1/1, 1/2, 1/5$ 等) において、電圧 (V) を荷重 (P) に変換するための変換係数を α とすると、

$$P = \alpha V / x \quad (2-1)$$

となり、この α は定期的に錘を用いて校正される。この A/D 変換の過程で、ロードセルと変位センサからの信号が同一の A/D コンバータに入力されるため、荷重・変位の両チャンネル間でクロストークが起きる。すなわち、実際の変位量 u' は PC に表示される変位量 u'' と異なり、荷重チャンネルへの入力電圧 V の影響を受けると考えられる。この変位量のクロストーク補正及び校正係数 α の補正については本章末尾に付録 A2 として示す。

試験片の荷重負荷位置への位置合わせは、装置上部（試験片側方）及び装置側面（試験片正面）に取り付けられた CCD カメラで同時に 2 方向から観察しながら、精度 $0.1 \mu\text{m}$ の X-Y-Z 三軸微動ステージを用いて行った。荷重を負荷する圧子はダイヤモンド製の球状圧子（曲率半径、 $5 \mu\text{m}$ ）を用い、荷重負荷位置に点荷重を負荷した。

この微小材料試験機を用いて、室温（約 23°C ）、大気環境下で曲げ試験を行った。試験片はホルダーに取り付けたままで試験機に固定し、2 台の CCD カメラで 2 方向から観察しながら圧子先端を荷重負荷位置直上に合わせた後、一定変位速度（ $0.01 \mu\text{m/s}$ ）で荷重を印加した。荷重値及び変位値は 0.1 s 間隔で測定され、試験片破断後は試験プログラムを停止し、 $-0.01 \mu\text{m/s}$ で除荷した。

このような微小試験の場合、試験機系の剛性を表すマシンコンプライアンスが負荷荷重に対する試験片の応答性を示す試験片コンプライアンスの値と近くなると、試験結果に影響を与えてしまう。この影響を排除するために本研究では、同試料の試験片の付け根部分に圧子を押し込むブランク試験を行い、マシンコンプライアンスを測定した。ブランク試験の試験条件は曲げ試験と同条件とし、試験片ごとに曲げ試験の直後に実施した。このブランク試験の荷重－変位曲線の傾きの逆数として得られるマシンコンプライアンスの平均値は $0.00886 \mu\text{m/mN}$ となり、この分の傾きを曲げ試験の荷重－変位曲線から差し引いてから R-曲線解析を行った。具体的な計算過程については、2-2-4 に示す。

2-2-4 R-曲線評価

R-曲線は、微小曲げ試験により得られた荷重-変位曲線からコンプライアンス法を用いて導出した。コンプライアンス法とは、き裂長さが大きくなるほど試験片コンプライアンスが大きくなることを利用し、荷重-変位曲線の傾きの逆数として得られる試験片コンプライアンスからき裂進展長さ Δa を、さらにそのときの荷重値から応力拡大係数 K_I を計算する手法である。試験片コンプライアンスとき裂進展長さ Δa との関係は拡張有限要素解析 (XFEM : extended finite element method) により求めた。ソルバーは Abaqus 6.13 を用い、サイドグループを導入したマイクロカンチレバー試験片型の等方弾性体モデルのき裂先端における応力分布を解析した結果、き裂先端における破壊モードはモード I が支配的であり、モード II の寄与は 5 % 以下であった。以下、コンプライアンス法による R-曲線の具体的な導出手順を示す。

- (1) マイクロカンチレバー試験片の付け根部分に荷重 (最大試験荷重の 1/3 程度の荷重負荷が好ましい) を印加し、マシンコンプライアンス $C_{machine}$ を測定する。

$$u' = C_{machine} P \quad (2-2)$$

- (2) 変位速度一定試験により $P-u'$ 曲線を測定する。ここで、 u' は付録 A2 に示した手法によりクロストークの影響を補正した変位である。
- (3) $P-u'$ 曲線が直線的に立ち上がる部分 ($u' = C_{initial} P + u_0'$) を線形近似して試験片コンプライアンス $C_{initial}$ と u_0' を求める。 $C_{initial}$ から次式により初期き裂長さ α_0 ($= a_0/W$) に対応する試験片コンプライアンス $C'(\alpha_0)$ を求める。

$$C'(\alpha_0) = C_{initial} - C_{machine} \quad (2-3)$$

- (4) 試験片寸法とヤング率から、初期き裂長さ α_0 に対応する理論的な試験片コンプライ

アンス $C_{calc}(\alpha_0)$ を求める。ここで、 $L:W:B:H=3:1:1:1$ 、20%サイドグループ ($B_N/B=0.8$) を導入した片持ち梁型試験片の試験片コンプライアンスは次式で与えられる。

$$C = \frac{8}{E\sqrt{BB_N}} \left(\frac{L}{W}\right)^2 f_c' \left(\frac{a}{W}\right) \quad (2-4)$$

ここで、形状係数 $f_c'(a/W)$ の近似式は以下のとおりである。

$$f_c' \left(\frac{a}{W}\right) = 2.2258 + 0.2022/(1-a/W) + 1.9324/(1-a/W)^2 \quad (2-5)$$

(5) 補正係数 $\gamma = C_{calc}(\alpha_0)/C'(\alpha_0)$ を計算する。この際、 $\gamma \approx 1$ であることを確認し、解析の妥当性を確認する。

(6) $(u_0', 0)$ を試験開始点とする $P-u'$ 曲線が、直線からはずれて非線形性を示し始める点 (u_i', P_i) をき裂進展の開始点とみなす。荷重 P を負荷されたマイクロカンチレバー試験片の真の変位 u は以下の式により求められる。

$$u = u' - u_0' - C_{machine}P \quad (2-6)$$

(7) $P-u'$ 曲線のある荷重 P における試験片コンプライアンス $C(\alpha)$ は補正係数 γ を用いて次式で与えられる。

$$C(\alpha) = \gamma \frac{u}{P} \quad (2-7)$$

(8) (2-7)式で求められた $C(\alpha)$ を(2-4)式に代入して形状係数 f_c' を計算し、さらに次式に基づいて a/W を計算する。

$$\frac{a}{W} = 0.8866 + 0.9617b - 17.585b^2 + 53.382b^3 - 62.495b^4 \quad (2-8)$$

ここで、 $b = 1/\sqrt{f_c'}$ である。

(9) き裂長さ a と荷重 P より，次式に基づいて応力拡大係数 K_I を求める．

$$K_I = \frac{PL}{\sqrt{BB_N} W^{3/2}} f'(a/W) \quad (2-9)$$

$$f'\left(\frac{a}{W}\right) = 2.2996 + 7.6061\left(\frac{a}{W}\right) + 61.404\left(\frac{a}{W}\right)^2 - 193.33\left(\frac{a}{W}\right)^3 + 229.22\left(\frac{a}{W}\right)^4 \quad (2-10)$$

(10) (u_i', P_i) 以後について， K_I と Δa ($=a-a_0$) をプロットすることで R-曲線を導出する．

2-2-5 コンプライアンス法の妥当性評価

2-2-4 でマシンコンプライアンスの影響を補正した荷重－変位曲線 ($P-u'$ 曲線) の傾きから実験的に得られた試験片コンプライアンス $C'(\alpha_0)$ と，試験片形状から(2-4)式により理論的に求められる試験片コンプライアンス $C_{calc}(\alpha_0)$ とは完全には一致しない．本研究では，両者の比を γ ($=C_{calc}(\alpha_0)/C'(\alpha_0)$) とし，(2-7)式により試験片コンプライアンス値を補正した上で，き裂進展長さ Δa 及び応力拡大係数 K_I を計算した．

ここで，各試験片について求めた $C'(\alpha_0)$ と $C_{calc}(\alpha_0)$ の誤差は $\pm 5\%$ の範囲に収まっており，これは SEM による試験片寸法の測定誤差，ヤング率 (531 ± 9 GPa) やポアソン比 (0.21 ± 0.01) 等の物性値の計測誤差に由来するものと考えられる．このように，実験値 $C'(\alpha_0)$ と理論値 $C_{calc}(\alpha_0)$ の値がよく一致したことから，XFEM 近似式を用いた 2-2-4 の一連の操作による R-曲線解析は，妥当なものであると考えられる．

2-3 結果

2-3-1 サイドグループの効果

本研究では，コンプライアンス法を用いてき裂先端の応力拡大係数を算出しているため，き裂を切り欠き方向に沿って直進させる必要がある．Fig.2-6 にサイドグループの有

無による試験片破断面の違いを示す。サイドグループの無い試験片では Fig.2-6(a)のようにき裂が固定端側に曲がり、破断面が湾曲してしまうことがわかる。これに対し、試験片厚さの 20 %に相当するサイドグループを導入した試験片では Fig.2-6(b)のようにき裂をまっすぐに進展させることができた。

き裂を一樣に進展させて平坦に破断させるには、き裂先端を平面ひずみ状態に制御する必要がある。サイドグループを導入しない場合、平面応力状態となる試験片側面よりも平面ひずみ状態となる試験片内部の応力拡大係数が大きくなるため、き裂面先端は中央が張り出すように湾曲する。このき裂面先端全体の応力拡大係数がほぼ一樣となればき裂を直進させることができ、このためには試験片幅の 25 %に相当するサイドグループの導入が理想的とされている [24,25]。本研究では試験片幅の 20 %に相当するサイドグループを導入したところ、ほぼ平坦な破断面が得られたことから、この 20 %サイドグループを基準としてマイクロカンチレバー試験片を作製した。

2-3-2 荷重－変位曲線

Fig.2-7 に各試料の 20W 試験片より得られた荷重－変位曲線を示す。SiO₂ glass 及び Al₂O₃ は、負荷荷重の増加に比例して変位が直線的に増加する弾性変形挙動の後に、き裂の進展開始と同時に試験片が破断する、典型的な脆性破壊挙動を示した。このように、荷重がある一定の値に達した瞬間にき裂が高速で進展する破壊は不安定破壊と呼ばれる。これに対し、NPS と 3Y-TZP の場合は荷重値の増大に伴ってき裂が徐々に進展する安定破壊挙動と不安定破壊挙動を交互に繰り返す、準安定破壊挙動を示した。安定破壊の場合、き裂の進展に伴って試験片コンプライアンスが大きくなるため、荷重－変位曲線の傾きは徐々に小さくなりながら緩やかなカーブを描き、最大値をとった後に破断に至る。安定破壊挙動の荷重－変位曲線からは、き裂進展に伴う破壊抵抗値の変化、すなわち R-曲線の解析が可能となる。Fig.2-7 中の×印はき裂が瞬間的に進展する不安定破壊の開始点を示しており、本研究ではこの×印までの荷重－変位曲線を R-曲線解析に用いた。

ここで、Fig.2-7 の荷重－変位曲線の最大荷重値から求めたシリカガラス及びアルミナ

の破壊靱性値は $0.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 及び $2.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。DCB (Double Cantilever Beam) 試験により測定したシリカガラスの破壊靱性値は、窒素ガス中で $0.80 \pm 0.023 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [26]、水中で $0.45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [27]と報告されている。本研究の曲げ試験は空気中で実施したが、乾燥時と同等の破壊靱性値が得られたといえる。また、ビッカースき裂を導入した曲げ試験により測定した微小粒径アルミナ多結晶体の破壊靱性は、 $3.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を中心に $\pm 1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度大きくばらつくことが報告されている[28]。本研究で得られたアルミナの破壊靱性値は、やや低いものの巨視的な試験片を用いた評価値に近い値が得られているといえる。

2-3-3 R-曲線

x 軸にき裂進展長さ Δa , y 軸に応力拡大係数 K_I をプロットすると、応力拡大係数は負荷応力の増大に伴って y 軸に沿って増大し、き裂進展を開始する点から y 軸を離れる。この時の応力拡大係数が K_0 であり、き裂進展が開始する瞬間の破壊靱性値に相当する。破壊抵抗値がき裂長さに依存しない材料は、応力拡大係数が一定となる平坦な R-曲線を示す。これに対し、高靱化機構をもつ材料は破壊抵抗値が増大する上昇型の R-曲線を示すが、ある程度き裂がのびると破壊抵抗値が一定となる。この R-曲線の飽和値を $K_{plateau}$ とすると、この値は巨視的な手法により測定された破壊靱性値に相当すると考えられる。

Fig.2-8 に 20W 試験片から導出された NPS 及び 3Y-TZP の R-曲線を、窒化ケイ素の R-曲線[29]と併せて示す。窒化ケイ素の R-曲線は巨視的な試験片により測定されたものだが、切り欠き先端半径の影響を補正することでき裂進展数 μm の R-曲線挙動を評価している[29,30]。いずれの試料も破壊抵抗値の増大する上昇型の R-曲線を示しているが、NPS が他のセラミックス材料より明らかに高靱性であることがわかる。また、NPS の破壊抵抗はわずか $1 \mu\text{m}$ のき裂進展で $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ から $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ まで急激に増大している。NPS の R-曲線の初期勾配は約 $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\mu\text{m}$ であり、これは 3Y-TZP の初期勾配 (約 $0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\mu\text{m}$) の 30 倍に相当する急勾配であり、NPS の R-曲線が非常に急峻

な立ち上がりを示すことがわかる。微小試験により評価できるき裂長さは数 μm と短い
が、き裂進展開始時の K_0 及びき裂進展 $1\ \mu\text{m}$ 以下のごく初期の R-曲線勾配を詳細に解析
することができる。このき裂進展ごく初期の R-曲線挙動は、微小欠陥が破壊源となるセ
ラミックス材料の強度と靱性を支配する最も重要な要素であるとされており [9]、本研究
で用いたマイクロカンチレバー試験片微小曲げ試験はこの特性を明快に評価しうる有効
な手法であるといえる。

2-3-4 試験片寸法と R-曲線

Fig.2-9 に NPS の寸法の異なる 4 本の試験片 (20W-1, 20W-2, 40W, 60W) から得ら
れた NPS の R-曲線を示す。本研究では、試験片コンプライアンスの変化から、き裂進
展長さ及び応力拡大係数を計算するコンプライアンス法を用いて R-曲線を導出している。
試験片コンプライアンスはき裂長さ a の増大とともに増加することから、荷重-変位曲
線の傾きの逆数として得られるコンプライアンス値からき裂長さを推定することができ
る。この試験片コンプライアンスは、試験片厚さに対するき裂長さの割合を示す相対き
裂深さ (a/W) が 0.7 を超えると急激に増大する。このため、き裂が $a/W > 0.7$ となる
長さまで進展すると、コンプライアンス法では正しい評価ができなくなる [31]。つまり、
試験片厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、初期相対き裂深さ $a_0/W = 0.5$ の試験片の場合、 $\Delta a < 4\ \mu\text{m}$ のき裂進
展領域しか R-曲線を評価できないことになる。Fig.2-9 に示すように、 $a_0/W = 0.4$ とし
た試験片や大寸法の試験片を用いると、より長いき裂進展領域まで R-曲線を評価でき
ることがわかる。最も大きな 60W 試験片から得られた R-曲線では、破壊抵抗値が一定と
なる飽和領域が観察され、NPS の R-曲線飽和値 $K_{plateau} = 10.9\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ は IF 法により
評価した破壊靱性値 ($10 \sim 13\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) [23] とよく一致した。

き裂進展時の破壊抵抗値の変化を示す R-曲線は、本来ならば破壊靱性値と同様に材料
固有の値をとると考えられる。しかしながら実際には、試験方法や試験片形状、特にき

裂進展の起点となる切り欠きの先端半径の影響を受けやすく、これらの試験条件により R-曲線形状は大きく異なることが知られている[8]. これに対し、Kruzic ら[9]は、窒化ケイ素の R-曲線が 100 μm 以下のき裂進展で鋭く立ち上がることを示し、材料中に潜在する微小欠陥からのき裂進展による R-曲線形状は試験片形状に依存せず、十分に鋭い切り欠きを導入した試験片を用いて測定したき裂進展初期の R-曲線形状は試験片寸法の影響を受けにくいとしている. 本研究では、長さ数十 μm 、先端半径 50 nm 以下の鋭い切り欠きからのき裂進展挙動を評価し、Fig.2-9 のようにき裂進展 10 μm 以下の領域において NPS の R-曲線が試験片寸法に依らずよく似た形状となることを示した. これは、微小試験で評価できるき裂進展長さ ($\Delta a \sim 10 \mu\text{m}$) の範囲に限定されるものの、Kruzic ら[9]の主張を実験的に支持するものであるといえる.

2-3-5 微小試験による R-曲線評価

Fig.2-10 に NPS-60W 及び 3Y-TZP 試験片から得られた R-曲線を、巨視的試験より得られた窒化ケイ素[29]と 2Y-TZP[7]の R-曲線とともに示す. 微小試験で R-曲線を評価できるき裂長さは巨視的な試験に比べて非常に短いですが、NPS が他の材料に比べて明らかに高靱性であることがわかる.

Eichler ら[7]はさまざまな粒径 (150 ~ 500 nm) の 2Y-TZP 試料の R-曲線を CT (Compact Tension) 試験片を用いて真空中及び大気中で評価しており、R-曲線飽和値は粒径の増大とともに向上し、また、真空中では大気中より 30 ~ 40 %高くなることを報告している. 本研究で得られた 3Y-TZP の破壊抵抗値は Eichler らの測定値に比べて低いですが、これは大気中の水蒸気による応力腐食が原因と考えられる. 新しい破面を形成するき裂進展開始時の破壊抵抗値 K_0 は水蒸気の影響を受けていないとすれば、3Y-TZP の K_0 は $1.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、Eichler らの 2Y-TZP (粒径 150 nm) の真空中で測定した R-曲線飽和値を $K_{\text{plateau}} = 4.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ とすれば、ジルコニアの高靱化幅 ($\Delta K =$

$K_{plateau} - K_0$) は $2.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となる。同様に計算すると、NPS、窒化ケイ素の ΔK はそれぞれ $7.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、NPS は破壊誘起アモルファス化によりごく短い裂進展で大幅に靱性が向上していることがわかる。

2-4 考 察

2-4-1 破壊誘起アモルファス化機構による NPS の高靱化

微小曲げ試験の結果、NPS は安定破壊挙動を示し、その R-曲線は $1 \mu\text{m}$ 以下のき裂進展で急峻に立ち上がった。このことから、NPS はナノスケールではたらく何らかの機構によって高靱化していると考えられる。Nishiyama ら[32]は NPS の高靱化機構として破壊誘起アモルファス化機構を提唱した。以下、破壊誘起アモルファス化による靱性強化機構について述べるとともに、R-曲線挙動との関係について考察する。

2-4-1-1 スティショバイトのアモルファス化

スティショバイトは常圧下では約 600°C の加熱でアモルファス相へ相変態することが知られている[33-35]。このような液相を経ないアモルファス化はスティショバイトに限らず、同じく SiO_2 の高圧相であるコーサイトやヒスイ ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) についても確認されており、また、ケイ酸塩ペロブスカイトの CaSiO_3 も減圧によりアモルファス化することが報告されている。このアモルファス化 (vitrification) は熱力学的には結晶の融解とみなすことができる。ここで、アモルファス化はガラス転移点以下、融解はガラス転移点以上の温度で起こる現象として区別する。この現象を示す物質の圧力-温度状態図を模式的に示すと Fig.2-11 のようになる。融解曲線とガラス転移曲線がある圧力 P_i で交わり、常温常圧の状態 (Fig.2-11 の●) から加熱 (上向きの矢印) または減圧 (左向きの矢印) により、液相を経ることなくアモルファス化が起きる[36]。

Fig.2-12 に SiO_2 の各固相と液相 (あるいはガラス相) とのギブス自由エネルギー差 ΔG を表した図を示す[36]。石英やクリストバライトは、 $\Delta G = 0$ となる融点が液相のガ

ラス転移温度 $T_g = 1480$ K よりも高いため、それぞれ融点において安定融解する。一方、コーサイトは $\Delta G = 0$ となる温度 875 K が T_g よりも低く、 $875 \sim 1480$ K の温度域ではガラス相に直接転移しうる。スティショバイトはコーサイトよりもさらに熱的に不安定であり、 0 K においても $\Delta G = 44$ kJ/mol となることから、あらゆる温度域においてガラス相への直接転移が起こりうる。実際のスティショバイトの転移速度は、室温付近では極めて遅いが 600°C 以上では短時間でアモルファス化が進行する。

2-4-1-2 き裂先端の応力場によるアモルファス化

材料中を進むき裂の先端近傍には、き裂先端からの距離 r の平方根に反比例する引張応力 σ が生じる。

$$\sigma = K_{IC} / \sqrt{2\pi r} \quad (2-11)$$

この引張応力を負の圧力、すなわち Fig.2-11 における減圧と同等とみなせば、き裂先端において局所的なアモルファス化が誘起されうると考えられる。

Nishiyama ら[32]は、X線吸収端近傍構造解析 (XANES) を用いて NPS 試料破面の Si 原子の配位数を調べた。Fig.2-13(a)に合成温度の異なる NPS 試料、石英、及びシリカガラスの各 XANES スペクトルを示す。左側は全電子収量 (TEY: Total Electron Yield) スペクトルで表面から深さ約 10 nm までの構造情報を示し、右側は部分蛍光収量 (PFY: Partial Fluorescence Yield) スペクトルで表面から深さ約 1 μm までの構造情報を示している。Si 原子の配位数はスペクトル中のピーク位置として表れる。Fig.2-13(a)に示した垂直な破線のうち、赤で示した高エネルギー側のものがスティショバイトの 6 配位構造 (CN=6)、青で示した低エネルギー側のものがスティショバイト以外の低圧相の 4 配位構造 (CN=4) を表す。これらのピークに注目すると、TEY スペクトル中のスペクトル番号 vi ~ ix で示される $1300 \sim 1800^\circ\text{C}$ で合成された NPS 試料の破面において、CN=4 ピークの出現したことがわかる。このピーク強度は合成温度の上昇とともに小さくなり、 2000°C 合成試料のスペクトル (x) では確認できないことから、高靱性を示す低温合成試

料にのみ 4 配位構造が出現したことがわかる。また、同じ 1300°C 合成試料であっても、破面 (vi) には現れる CN=4 ピークが合成まま面 (v) には現れないことから、4 配位構造は破壊により生成したといえる。さらに、より深部の構造情報を含む PFY スペクトルには CN=4 ピークの出現が見られないことから、4 配位構造はごく表面近傍においてのみ生成していることがわかる。

この破面近傍を TEM により観察すると Fig.2-13(b)に示すような細長い構造物が表面を覆うように分布している様子が観察される。この構造物に対して、制限視野電子回折及び元素分析をしたものが Fig.2-13(c)である。EDS 元素分析 (Fig.2-13(c)中の EDS) 結果より、構造物の構成元素は Si と O のみであることが確認された。ここで、カーボン (C) と銅 (Cu) のピークは TEM グリッドに由来するものである。制限視野電子回折結果より、破面から飛び出た細長い構造物 (Fig.2-13(c)中の ED1 及び ED2) はハローパターンのみ、試料にかかる部分 (Fig.2-13(c)中の ED3) ではハローパターン及び回折点が観察されたことから、低温合成 NPS 試料の XANES スペクトルに現れた CN=4 ピークはアモルファス相であると考えられる。なお、これらの TEM 観察及び制限視野電子回折は照射電流 50 ~ 100 pA, EDS 元素分析は 50 pA 以下の非常に弱い電子線を用いており、電子線照射損傷によるアモルファス化の防止に配慮している。

2-4-1-3 アモルファス化による高靱化

ジルコニアは、き裂先端で準安定相の正方晶から安定相の単斜晶へと局所的な相変態が起きる応力誘起相変態強化機構により高靱化することが知られている。NPS のアモルファス化による高靱化についても、ジルコニアと対比させることにより説明できる。

相変態強化機構の模式図を Fig.2-14(a)に示す。き裂先端に相変態領域が形成されると、き裂先端直近の応力場は相変態領域がない場合に比べて低くなる。相変態領域の外側遠方における応力拡大係数を K_{∞} 、き裂先端直近の応力拡大係数を K_{tip} と表すと

$$K_{tip} < K_{\infty} \quad (2-12)$$

となる。この応力遮蔽効果により、観測される応力拡大係数 K_C は材料本来の破壊靱性値 K_0 よりも高くなり、次の関係が成り立つ。

$$K_C = K_0 + \Delta K \quad (2-13)$$

$$\Delta K = K_\infty - K_{tip} \quad (2-14)$$

材料に負荷をかけると、き裂先端には変態領域（プロセスゾーン）が形成され、この相変態は不可逆であることから、相変態領域はき裂の周辺に残存してプロセスゾーン・ウエイク領域が形成される。き裂の進展に伴ってウエイク領域が拡大し、き裂の進展を妨げる効果が累積することにより、破壊抵抗 K_R が増大する。

2-4-1-4 アモルファス化機構と R-曲線

R-曲線の模式図を Fig.2-14(b)に示す。き裂周辺に残存した相変態領域であるウエイク領域の幅 h は次式で表される[37]。

$$h = \frac{\sqrt{3}(1+\nu)^2}{12\pi} \left(\frac{K_\infty}{\sigma_c} \right)^2 \quad (2-15)$$

ここで、 σ_c は相変態に要する臨界応力、 ν はポアソン比を表す。XANES により NPS のアモルファス化領域の幅 h は数十 nm と測定されており、これはジルコニアの数 μm とされる相変態層幅よりも非常に薄いといえる。(2-15)式より、ごく薄いアモルファス層の生成により高靱化する NPS のアモルファス化には、ジルコニアの 2 ~ 3 GPa とされる相変態臨界応力 σ_c よりもはるかに大きな応力が必要と考えられる。

さらに、相変態による破壊靱性の増加分 ΔK_C は次式のように表される[37,38]。

$$\Delta K = \eta E V_f \varepsilon_{ii}^T \frac{\sqrt{h}}{1-\nu} \quad (2-16)$$

ここで、 η は相変態領域の形状に依存する係数であり定常状態では 0.22 となる。 E はヤング率、 ε_{ii}^T は相変態に伴うひずみテンソルの対角成分の和、 V_f は幅 h の領域内で実際に

相変態した領域の体積分率を表す (Fig.2-15(a)). ひずみテンソルの各対角成分を ε_{11}^T , ε_{22}^T , ε_{33}^T とすると, 相変態に伴う体積変化 $\Delta V/V$ は次のように展開される.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V} &= (1 + \varepsilon_{11}^T)(1 + \varepsilon_{22}^T)(1 + \varepsilon_{33}^T) - 1 \\ &= \varepsilon_{11}^T + \varepsilon_{22}^T + \varepsilon_{33}^T + \varepsilon_{11}^T \varepsilon_{22}^T + \varepsilon_{11}^T \varepsilon_{33}^T + \varepsilon_{22}^T \varepsilon_{33}^T + \varepsilon_{11}^T \varepsilon_{22}^T \varepsilon_{33}^T \end{aligned} \quad (2-17)$$

ジルコニアの正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態のように体積変化が十分に小さい場合は, ひずみテンソルの各対角成分が十分に小さい (ε_{11}^T , ε_{22}^T , $\varepsilon_{33}^T \ll 1$) ことから, 体積変化 $\Delta V/V$ は高次項を無視して対角成分のみの和として近似でき, Einstein の規約により次のように記述できる.

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \varepsilon_{11}^T + \varepsilon_{22}^T + \varepsilon_{33}^T = \varepsilon_{ii}^T \quad (2-18)$$

ここでは, 高次項まで含めた体積ひずみ ε^T を

$$\begin{aligned} \varepsilon^T &\equiv (1 + \varepsilon_{11}^T)(1 + \varepsilon_{22}^T)(1 + \varepsilon_{33}^T) - 1 \\ &= \varepsilon_{11}^T + \varepsilon_{22}^T + \varepsilon_{33}^T + \varepsilon_{11}^T \varepsilon_{22}^T + \varepsilon_{11}^T \varepsilon_{33}^T + \varepsilon_{22}^T \varepsilon_{33}^T + \varepsilon_{11}^T \varepsilon_{22}^T \varepsilon_{33}^T \end{aligned} \quad (2-19)$$

と定義し, (2-16)式に当てはめた次式を用いるものとする.

$$\Delta K = \eta E V_f \varepsilon^T \frac{\sqrt{h}}{1-\nu} \quad (2-20)$$

ステイショバイト単位セルを等方的に膨張させる分子動力学シミュレーションによると, 単位セルの密度が初期の 4.1 g/cm³ から 3.2 g/cm³ まで低下したときにアモルファス化が起きる [39]. このときの体積変化 $\Delta V/V$ は約 28% であり, 通常のシリカガラス (2.2 g/cm³) へ相変態する場合の体積変化 (95%) よりはるかに小さい体積変化でアモルファス化が起きうるといえる. このアモルファス化後のセル内には 15 GPa 程度の圧縮応力が生じており, この値がアモルファス化に伴う体積変化を 28% にとどめるために外部から与えなければならない応力に等しいと考えられる. Fig.2-15(a) のモデルを用いると, この 15 GPa はアモルファス相変態領域とステイショバイト母相の境界に発生する.

XANES により測定された相変態領域の厚さは数十 nm と非常に薄く、この中に分布するアモルファス相変態領域はさらに微小であるとする、15 GPa の圧縮応力下でもステイショバイト母相の変形は弾性変形の範囲内に収まると考えられる。また、実際には周囲の母相部分も弾性変形するため、ウェイク領域との境界に発生する応力は 15 GPa よりも小さくなると考えられる。いま、シリカガラスのヤング率を $E = 72 \text{ GPa}$ とすると、フックの法則 ($\sigma = E\varepsilon$) より 15 GPa の応力がかかったときの弾性ひずみは約 21 % となる。同様にステイショバイト ($E = 530 \text{ GPa}$) について考えてみると弾性ひずみは約 2.8 % となり、アモルファス相変態領域周辺のステイショバイト母相の変形は微小ひずみの範疇で議論できると考えられる。

アモルファス領域の分散する幅 h のウェイク領域内に一様に応力が分布するモデル (Fig.2-15(b)) を仮定すると、相変態領域がき裂の開口を妨げようとする応力もウェイク領域の境界に発生する応力に等しいと考えられる。分子動力学シミュレーション結果から、アモルファス化が起きうる臨界体積膨張率は約 30 % と、通常のシリカガラスへ相変態する場合の体積変化 (95 %) の 1/3 程度ではあるものの、ジルコニアの正方晶から単斜晶への体積変化である約 4 % よりもはるかに大きいといえる。この大きな体積変化によりき裂開口を妨げる応力が発生し、(2-20)式より ΔK はジルコニアよりも大きな値となることにより、Fig.2-8 に表されるような大幅な靱性の向上がもたらされたと考えられる。

2-4-2 相変態層幅 h の推定

相変態強化機構をもつ 2Y-TZP の相変態層幅 h は、平均粒径 4 μm の試料で 900 nm, 2 μm の試料で 140 nm と報告されている [7]。R-曲線は、き裂進展長さ Δa が相変態層幅 h の 5 倍程度に達するときに飽和するとされている [37]。Fig.2-8 に示すように NPS の R-曲線はわずかなき裂進展で急峻に立ち上がることから、NPS の相変態層は 3Y-TZP の相変態層よりも非常に薄いと考えられる。Nishiyama らは、XANES スペクトルに現れ

るピーク強度からアモルファス相部分の体積分率 $V_f = 0.45$, IF 法により評価したステイショバイト単結晶と NPS の破壊靱性差を高靱化幅 $\Delta K = 8.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ とし, 通常のシリカガラス ($\varepsilon^T = 95\%$) または高密度シリカガラス ($\varepsilon^T = 60\%$) と同程度の密度を有するアモルファス相への相変態を仮定して NPS の相変態層幅 h を計算した. 得られた値 $h = 20 \sim 50 \text{ nm}$ は, XANES 測定で破面表面に観察されたアモルファス層の厚さとよく一致した[32]. いま, Nishiyama らと同じくアモルファス相部分の体積分率 $V_f = 0.45$ と, R-曲線により測定された高靱化幅 $\Delta K = 7.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を用いて, (2-20)式より h を計算すると, 通常のシリカガラスへの相変態 ($\varepsilon^T = 95\%$) では 16 nm , 高密度シリカガラス ($\varepsilon^T = 60\%$) への相変態では 45 nm , さらに, 分子動力学シミュレーション結果よりアモルファス化が起きうる体積ひずみの臨界値 $\varepsilon^T = 28\%$ では 160 nm となる. アモルファス相の厚さは数十 nm とする XANES 測定結果を考慮すると, き裂先端近傍に生成するアモルファス相は通常のシリカガラスよりも高密度な構造を有していると考えられる.

2-4-3 相変態層幅 h と R-曲線

ジルコニアの応力誘起相変態強化理論のモデルでは, R-曲線は相変態層幅 h の 5 倍のき裂進展 ($\Delta a \sim 5h$) で飽和するとされている[37,38]. しかしながら, 実験により得られた R-曲線は必ずしも $\Delta a \sim 5h$ で飽和しない. Eichler ら[7]は, 微小粒径 2Y-TZP の相変態層幅 h 及び真空中での R-曲線を測定し, 粒径 150 nm ($h \sim 2 \mu\text{m}$) 及び粒径 500 nm ($h \sim 3 \mu\text{m}$) の 2Y-TZP 試料の R-曲線が, それぞれ $\Delta a \sim 50 \mu\text{m}$ 及び $\Delta a \sim 100 \mu\text{m}$ 程度で飽和することを報告している. Mg-PSZ についても, 相変態層幅 h は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ と報告されている[40]が, R-曲線の飽和には $1 \sim 2 \text{ mm}$ のき裂進展を要する[10]. このように, ジルコニア系材料においても h の 25 ~ 100 倍に相当するき裂進展領域まで上昇を続ける R-曲線が観察されている. Evans と Cannon[37]は, このように長いき裂進展領域における高靱化は, マイクロクラッキングやき裂の枝分かれのような相変態以外の高靱化機構によるものであると説明している. また, X 線回折, 光学・電子顕微鏡観察, ラマン分光

等を用いた相変態層幅 h の測定 [41,42] は h の範囲内全てが相変態していることを前提としていることから、Fig.2-15(a) のように h の範囲で体積分率 V_f だけ相変態したとするモデルよりも h を過小評価してしまうために、R-曲線の飽和に h の 5 倍よりもはるかに長いき裂進展を要するように見えるとも説明しており、相変態層幅 h は R-曲線形状から推定する方が適切であるとしている。

NPS の場合、ビッカースき裂の TEM 観察においてマイクロクラッキングやき裂の枝分かれは観察されていない[32]。一方、XANES によりき裂周辺に形成される相変態層の幅 h は数十 nm、この範囲で実際に相変態している体積分率 V_f は 0.45 と解析されているが、ラマン分光等と同様に h を過小評価している可能性は否定できない。体積分率 V_f が実際には 0.45 よりも小さく、 h がより大きな値をとりうるとすれば、NPS の R-曲線の飽和には 5 ~ 7 μm のき裂進展を要しうると考えられる。

2-4-4 R-曲線の関数近似

R-曲線形状はさまざまな関数を用いて近似が試みられてきた[8]。本研究ではべき関数[43]と \arctan 関数[8,44,45]を用いて微視的 R-曲線形状の近似を試みた。各関数の近似式を以下に示す。

$$K_R = Aa^n + K_0 \quad (2-21)$$

$$K_R = K_0 + 2(K_{\max} - K_0) \tan^{-1}[\Delta a / \lambda] / \pi \quad (2-22)$$

ここで、(2-21)式の a はき裂長さ、 K_0 はき裂進展開始時の破壊抵抗値 (R-曲線の初期値) であり、 A 、 n 、 K_0 をパラメータとして最小二乗法によりフィッティングした。また、(2-22)式の K_{\max} は R-曲線の飽和値であり、 K_{\max} 、 K_0 、 λ をパラメータとして同じく最小二乗法によりフィッティングした。

Fig.2-16 に NPS の R-曲線とべき関数及び \arctan 関数で近似した曲線を示す。き裂進

展が 10 μm 以上の領域では、 \arctan 関数の方が良好に近似できるが、き裂進展初期の急峻な立ち上がりは \arctan 関数では表現できず、 K_0 の値も過大評価されてしまうことがわかる。これに対し、べき関数は NPS の R-曲線の急峻な立ち上がりを良好に近似できているといえる。

Fig.2-17 に 3Y-TZP の R-曲線と各近似曲線を示す。き裂進展 3 μm 以下の破壊抵抗値については本研究のマイクロカンチレバーの測定結果を用い、それ以上のき裂進展領域については Eichler ら[7]の平均粒径 150 nm の 2Y-TZP 多結晶体のデータを用いて、最小二乗法により近似した。3Y-TZP についてもき裂進展の大きな領域では \arctan 関数の方が良好に近似できており、これは相変態強化機構をもつ材料の R-曲線は \arctan 関数により表現できるとする Evans[44]の主張と一致する。しかしながら、き裂進展初期の立ち上がり部分については \arctan 関数でも十分に近似できているとはいえず、 K_0 を過大評価してしまっている。一方で、べき関数による近似では K_0 の値を過小評価してしまい、こちらも良好な近似ができていないといえない。3Y-TZP のき裂進展初期の R-曲線形状を良好に近似するには、他の関数系を検討する必要があると考えられる。

NPS の 4 本の試験片 (20W-1, 20W-2, 40W, 60W) から得られた R-曲線をそれぞれ(2-21)式のべき関数により近似すると、係数パラメータ A 、指数パラメータ n 、R-曲線の初期値 K_0 の平均値はそれぞれ 5.1 ± 0.22 、 0.22 ± 0.015 、 2.6 ± 0.22 であり、標準偏差はそれぞれ 3.8 %、6.6 %、8.4 %であった。試験片寸法が変わってもほぼ同形状の R-曲線が再現性よく得られており、これはき裂進展初期の R-曲線形状が試験片寸法の影響を受けにくいとする Kruzic ら[9]の主張を支持するものであるといえる。

2-5 結 言

本章では、数十 μm の切り欠きを導入したマイクロカンチレバー試験片を用いて、き裂進展数 μm の微視的 R-曲線を評価した。ナノ多結晶スティショバイト (NPS) 及びジル

コニア (3Y-TZP) はき裂が徐々に進展する準安定破壊挙動を示したことから、コンプライアンス法により R-曲線を導出した。NPS の R-曲線はき裂進展開始とともに鋭く立ち上がり、破壊抵抗値はき裂進展開始時の $K_0 = 3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ からわずか $1 \mu\text{m}$ のき裂進展で $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ まで急激に増大し、その後 $10 \mu\text{m}$ 以下のき裂進展で $10.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ まで増大した。このき裂進展初期の鋭い立ち上がりはべき関数により良好に近似でき、寸法の異なる試験片から得られた R-曲線の近似パラメータがよく一致することから、き裂進展初期の R-曲線形状はよく似通っているといえる。

NPS はき裂先端近傍で巨大な体積膨張を伴うアモルファス化が起きる、破壊誘起アモルファス化機構により高靱化していると考えられる。ジルコニアの応力誘起相変態強化機構との対比から推定したアモルファス層の厚さは $16 \sim 160 \text{ nm}$ となり、NPS は非常に薄いアモルファス層によって大幅な高靱化を達成していると考えられる。

また、本研究で用いたマイクロカンチレバー試験片による微視的 R-曲線評価は、き裂進展初期にナノスケールで作用する新たな高靱化機構を探索する有効な手段となりうるといえる。

A1. 高圧合成実験の手順

NPS 試料の合成には、ドイツ電子シンクロトロン (DESY : Deutsches Elektronen-Synchrotron) 所有の Voggenreiter 社製マルチアンビル超高压発生装置 (mavo press LPR 1000-400/50) を使用した。この装置は Walker 式の加圧方式を採用している。実験手順の概略図を Fig.A1-1 に示す。

まず、Fig.A1-1(a)に示すようなサンプルカプセルを作製する。出発物質及びサンプルカプセルのパーツは、合成準備の直前まで 150 °C の電気炉内で加熱して水分を除去しておく。正八面体形状の酸化マグネシウム (MgO) 製圧力媒体の中に、抵抗発熱体に包まれた出発物質の透明石英ガラス (株式会社ニラコ製, T-4040) を収容する。サンプルカプセルの両端には、加熱のためのモリブデン (Mo) 製電極を配している。このサンプルカプセルを 8 つの超合金製アンビルで囲み、立方体型に組み立てる (Fig.A1-1(b))。この際、サンプルカプセルとアンビルの接合部分には粘土鉱物 (パイロフェライト, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) のガスケットを挟む。このガスケットは、加圧時に塑性変形し、サンプルカプセルとアンビルのすき間を埋めることで、サンプルカプセル全体により均等に圧力がかかるようにする役割を担う。次に、立方体型に組み上げたアンビルの 6 面を押さえるように、ウェッジと呼ばれる超合金製ブロックで囲み (Fig.A1-1(c))、同じく超合金製のリング中にはめ込む (Fig.A1-1(d))。この際、加熱のための電極部を除いて、アンビルーウェッジ間及びウェッジーリング間は、絶縁板及び絶縁シートにより電氣的に絶縁されている。

このリングを油圧式加圧装置内に設置し、Fig.A1-1(d)の矢印方向に圧力を印加する。合成プロセスにおける温度及び圧力の時間変化を Fig.A1-2 に示す。また、合成プロセスの圧力・温度履歴を SiO_2 状態図上に表したものを Fig.A1-3 に示す。まず、125 MPa/min で合成圧力である 15 GPa まで加圧し、その後に所望の温度まで加熱する。温度は事前に校正された温度ー電力レートに基づいて電力値により制御し、600°C までは約 200°C/min で昇温、核生成領域とみなされる 600°C から 1000°C までは約 400°C/min で急加熱した後、1000°C から合成温度まで約 200°C/min で昇温、合成温度で 30 分保持した。そ

の後、500°Cまで降温するとともに、3時間かけて徐々に減圧し、圧力が7.5 GPaに達した時点から約-5°C/minで室温まで除冷した。

A2. クロストーク及び校正係数の補正

Fig.2-3 微小材料試験機の基本構成図に示すように、荷重値はロードセルで電圧として測定され、アンプで増幅された後に A/D コンバータで数値に変換される。あるレンジ x ($= 1/1, 1/2, 1/5$ 等) において、電圧 V を荷重 P に変換するための係数を α とすると次式が成り立つ。

$$P = \alpha V / x \quad (\text{A1})$$

このとき、 piezoアクチュエータから piezoコントローラを経由した変位量の電圧信号とロードセルからの電圧信号が同一の A/D コンバータに入力されることでチャンネル間のクロストークが起きる。結果、数値変換されて PC に表示される変位量 (u'') は荷重チャンネルへの入力電圧 (V) の影響を受けており、実際の変位量 (u') とは異なると考えられる。

$$u' = u'' - \delta V \quad (\text{A2})$$

ここで荷重信号の影響係数 δ はロードセル校正係数 α やロードセルアンプのレンジによらず一定と考えられる。

実験的には、実際の変位量 u' は荷重 P との間に

$$u' = u'' - x\delta P \quad (\text{A3})$$

の関係が成り立つと仮定し、最小二乗法により係数 δ を設定して推定される。(A1)式と(A3)式より、

$$u' = u'' - \alpha\delta V \quad (\text{A4})$$

(A2)式と(A4)式より、 δ と δ' の間には次式の関係が成立する。

$$\alpha\delta = \delta' = \text{const.} \quad (\text{A5})$$

ここで、ロードセル校正係数 α は定期的に錘を用いて校正され、校正時期、ロードセ

ルアンプの使用レンジにより差異を生じる。このうち後者のレンジによる α 値の差異は、ロードセル出力の非線形性、あるいはアンプの増幅率の誤差によるものと考えられる。前者の校正時期による差異の原因は明らかではないが、ロードセルの何らかの経年変化により、ある校正時期における校正值 α_1 と係数 δ_1 がそれぞれ α_2 , δ_2 になったとする。このとき、(A5)式より、

$$\alpha_1 \delta_1 = \alpha_2 \delta_2 \quad (\text{A6})$$

となることから、仮に校正值 α_2 が正確でなかったとしても、(A3)式の手続きによりクロストークによる影響を補正することはできる。しかしながら、係数 δ の値から正しい校正值 α を決定することはできない。

試験片の付け根部分に負荷を加えるブランク試験により測定したマシンコンプライアンスを $C_{machine}$ とすると、

$$u' = C_{machine} P \quad (\text{A7})$$

(A7)式に(A3)式を代入して整理すると、

$$C_{machine} = (u'' - x\delta P)/P = u''/P - x\delta \quad (\text{A8})$$

(A8)式に(A1)式と(A5)式を代入すると、

$$C_{machine} = \left(\frac{u''}{V} - \delta' \right) \frac{x}{\alpha} \quad (\text{A9})$$

ある校正時期において、校正值 α_1 をもとに(A6)式で計算したマシンコンプライアンスが $C_{machine}$ であったとする。(A9)式の括弧内を A とおくと、

$$C_{machine} = Ax/\alpha_1 \quad (\text{A10})$$

ロードセルの経年変化によって、同じ校正値 α_1 を使って (A8)式で計算した値が

$$C'_{machine} = A'x/\alpha_1 \quad (A11)$$

になったとする。マシンコンプライアンスは一定であるはずだから正しい校正値 α' を使えば次式が成立する。

$$C_{machine} = A'x/\alpha' \quad (A12)$$

したがって、(A11)式と(A12)式より、正しい校正値 α' は以下の式を用いて決定できる。

$$\alpha' = \frac{C'_{machine}}{C_{machine}} \alpha_1 \quad (A13)$$

【文 献】

- [1] B. Mussler, M.V. Swain, N. Claussen, Dependence of fracture toughness of alumina on grain size and test technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 566-572 (1982).
- [2] P.L. Swanson, C.J. Fairbank, B.R. Lawn, Y-W. Mai, B.J. Hockey, Crack-interface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics: I, Experimental study on alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 279-289 (1987).
- [3] Y-W. Mai, B.R. Lawn, Crack-interface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics: II, Theoretical fracture mechanics model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 289-294 (1987).
- [4] P.F. Becher, E.Y. Sun, K.P. Plucknett, K.B. Alexande, C-H. Hsueh, H-T. Lin, S.B. Waters, C.G. Westmoreland, Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, Effects of grain shape and size, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2821-2830 (1998).
- [5] F.F. Lange, Transformation toughening Part 3 Experimental observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 system, *J. Mater. Sci.* **17** 240-246 (1982).
- [6] P.F. Becher, M.V. Swain, Grain-size-dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 493-502 (1992).
- [7] J. Eichler, M. Hoffman, U. Eisele, J. Rödel, R-curve behaviour of 2Y-TZP with submicron grain size, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 3575-3582 (2006).
- [8] D. Munz, What can we learn from R-curve measurements?, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1-15 (2007).
- [9] J.J. Kruzic, R.L. Satet, M.J. Hoffmann, R.M. Cannon, R.O. Ritchie, The utility of R-curves for understanding fracture toughness - strength relations in bridging ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 1986-1994 (2008).

- [10] R.H. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 461-487 (2000).
- [11] X. Li, D. Diao, and B. Bhushan, Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation, *Acta Mater.*, **45**, 4453-4461 (1997).
- [12] J. Chen, Indentation-based methods to assess fracture toughness for thin coatings, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 1-14 (2012).
- [13] R. Ballarini, R.L. Mullen, Y. Yin, H. Kahn, S. Stemmer, H. Heuer, The fracture toughness of polysilicon microdevices: A first report, *J. Mater. Res.*, **12**, 915-922 (1997).
- [14] H. Kahn, N. Tayebi, R. Ballarini, R.L. Mullen, A.H. Heuer, Fracture toughness of polysilicon MEMS devices, *Sens. Actuators*, **A 82**, 274-280 (2000).
- [15] Y. Higo, K. Takashima, M. Shimojo, S. Sugiura, B. Pfister, and M. V. Swain, Fatigue properties for micro-sized Ni-P amorphous alloy specimens, *Proc. MRS*, **605**, 241-246 (2000).
- [16] S. Koyama, K. Takashima, Y. Higo, Evaluation of the fracture toughness of micro-sized single crystal silicon wafers, *IEEJ Trans. SM*, **125**, 302-306 (2005).
- [17] 小山 聡, in *ミクロンサイズ試験片による MEMS 用微小材料の機械的性質に関する研究*, 平成 18 年度博士論文, 東京工業大学 (2007).
- [18] K. Matoy, H. Schönherr, T. Detzel, T. Schöberl, R. Pippan, C. Motz, G. Dehm, A comparative micro-cantilever study of the mechanical behavior of silicon based passivation films, *Thin Solid Films*, **518**, 247-256 (2009).
- [19] F. Iqbal, J. Ast, M. Göken, K. Durst, In situ micro-cantilever tests to study fracture properties of NiAl single crystals, *Acta Mater.*, **60**, 1193-1200 (2012).
- [20] J. Tatami, M. Katayama, M. Ohnishi, T. Yahagi, T. Takahashi, T. Horiuchi, M. Yokouchi, K. Yasuda, D.K. Kim, T. Wakihara, K. Komeya, Local fracture toughness of Si₃N₄ ceramics measured using single-edge notched

- microcantilever beam specimens, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 965-971 (2015).
- [21] F. Jiang, G.D. Gwanmesia, T.I. Dyuzheva, T.S. Duffy, Elasticity of stishovite and acoustic mode softening under high pressure by Brillouin scattering, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **172**, 235-240 (2009).
- [22] M. Sugiyama, S. Endo, K. Koto, The crystal structure of stishovite under pressure up to 6 GPa, *Mineral. J.*, **13**, 455-466 (1987).
- [23] N. Nishiyama, S. Seike, T. Hamaguchi, T. Irifune, M. Matsushita, H. Ohfuji, Y. Kono, Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high toughness, *Scripta Mater.*, **67**, 955-958 (2012).
- [24] C.F. Shih, H.G. deLorenzi, W.R. Andrews, Elastic compliances and stress-intensity factors for side-grooved compact specimens, *Int. Journ. Fracture*, **13**, 544-548 (1977).
- [25] H.G. deLorenzi, C.D. Shih, 3-D elastic-plastic investigation of fracture parameters in side-grooved compact specimen, *Int. Journ. Fracture*, **21**, 195-220 (1983).
- [26] S.M. Wiederhorn, Fracture surface energy of glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 99-105 (1969).
- [27] S.M. Wiederhorn, L.H. Bolz, Stress corrosion and static fatigue of glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 543-548 (1970).
- [28] W. Yao, J. Liu, T.B. Holland, L. Huang, Y. Xiong, J.M. Schoenung, A.K. Mukherjee, Grain size dependence of fracture toughness for fine grained alumina, *Scripta Mater.*, **65**, 143-146 (2011).
- [29] S. Fünfschilling, T. Fett, M.J. Hoffmann, R. Oberacher, H. Jelitto, G.A. Schneider, M. Härtelt, H. Riesch-Oppermann, Bridging stresses from R-curves of silicon nitrides, *J. Mater. Sci.* **44** 3900-3904 (2009).

- [30] T. Fett, S. Funfschilling, M.J. Hoffmann, R. Oberacker, H. Jelitto, G.A. Schneider, R-curve determination for the initial stage of crack extension in Si_3N_4 , *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3638-3642 (2008).
- [31] 逆井基次, 3章 破壊力学特性, 日本セラミックス協会 (編), セラミック先端材料 - 強度と微構造, オーム社 (1991).
- [32] N. Nishiyama, F. Wakai, H. Ohfuji, Y. Tamenori, H. Murata, T. Taniguchi, M. Matsushita, M. Takahashi, E. Kulik, K. Yoshida, K. Wada, J. Bednarcik, T. Irifune, Fracture-induced amorphization of polycrystalline SiO_2 stishovite: a potential platform for toughening in ceramics, *Sci. Rep.*, **4**, 6558 (2014).
- [33] B.J. Skinner, J.J. Fahey, Observations on the inversion of stishovite to silica glass, *J. Geophys. Res.*, **68**, 5595-5604 (1963)
- [34] F. Datchile, R.J. Zeto and R. Roy, Coesite and Stishovite: Stepwise Reversal Transformations, *Science*, **140**, 991-993(1963).
- [35] M. Grimsditch, S. Popova, V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, Temperature-induced amorphization of SiO_2 stishovite, *Phys. Rev. B*, **50**, 12984 (1994).
- [36] P. Richet, Superheating, melting and vitrification through decompression at high-pressure minerals, *Nature*, **331**, 56-58 (1988).
- [37] A.G. Evans, R.M. Cannon, Toughening of brittle solids by martensitic transformations, *Acta Metall.*, **34**, 761-800 (1986).
- [38] R.M. McMeeking, A.G. Evans, Mechanics of transformation-toughening in brittle materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 242-246 (1982).
- [39] M. Misawa, E. Ryuo, K. Yoshida, R.K. Kalia, A. Nakano, N. Nishiyama, F. Shimojo, P. Vashista, F. Wakai, Picosecond amorphization of SiO_2 stishovite under tension, *submitted to Science Advances*.
- [40] M.V. Swain, Inelastic deformation of Mg-PSZ and its significance for strength-toughness relationship of zirconia toughened ceramics, *Acta Metall.*, **33**, 2083-

2091 (1985).

- [41] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, M.V. Swain, X-ray analysis of the transformed zone in partially stabilized zirconia (PSZ), *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 437-440 (1982).
- [42] M.V. Swain, R.H. Hannink, R.C. Garvie, The Influence of precipitate size and temperature on the fracture toughness of calcia – and magnesia – partially stabilized zirconia, in *Fracture Mechanics of Ceramics*. **6**, Edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange. Plenum Press, New York, 339-354 (1983).
- [43] K. Kendall, N. McN. Alford, S. R. Tan, J. D. Birchall, Influence of toughness on Weibull modulus of ceramic bending strength, *J. Mater. Res.*, **1**, 120-123 (1986).
- [44] A.G. Evans, Toughening mechanisms in zirconia alloys, in *Advances in Ceramics*, **12**, *Science and Technology of Zirconia II*. Edited by N. Claussen, M. Ruehle, A.H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 193-212 (1984).
- [45] D.K. Shetty, Jr-S. Wang, Crack stability and strength distribution of ceramics that exhibit rising crack-growth-resistance (R-curve) behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1158-1162 (1989).

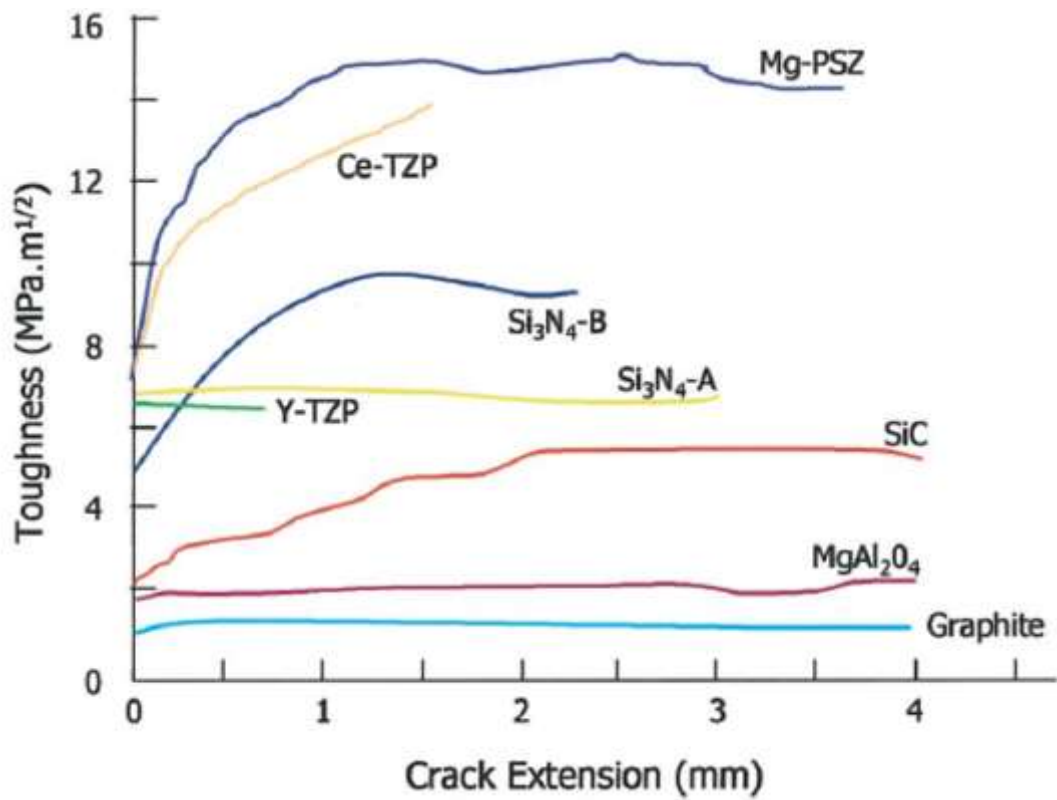


Fig.2-1 CT試験片により測定されたR-曲線[10]

従来の試験法では、き裂進展数mmのR-曲線挙動しか評価することができない。

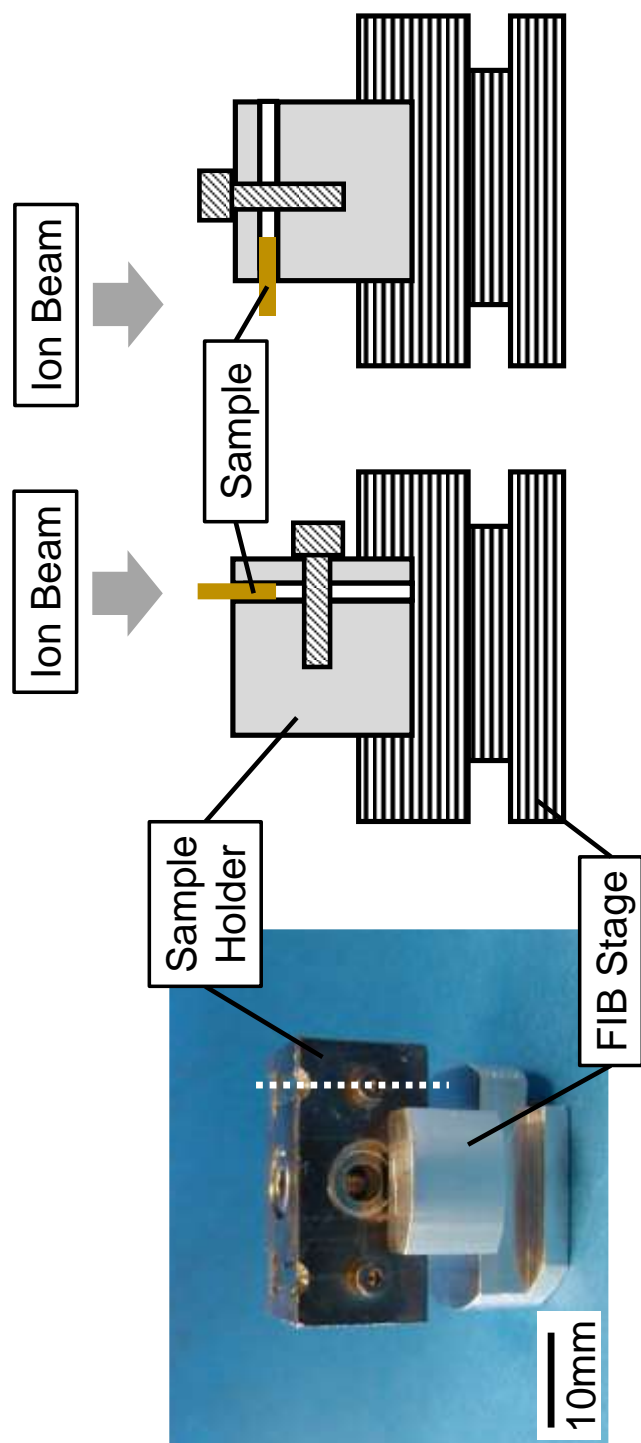


Fig.2-2 FIB加工用試料ホルダー
ホルダーを90°回転させることで直方体形状の試験片作製が可能.

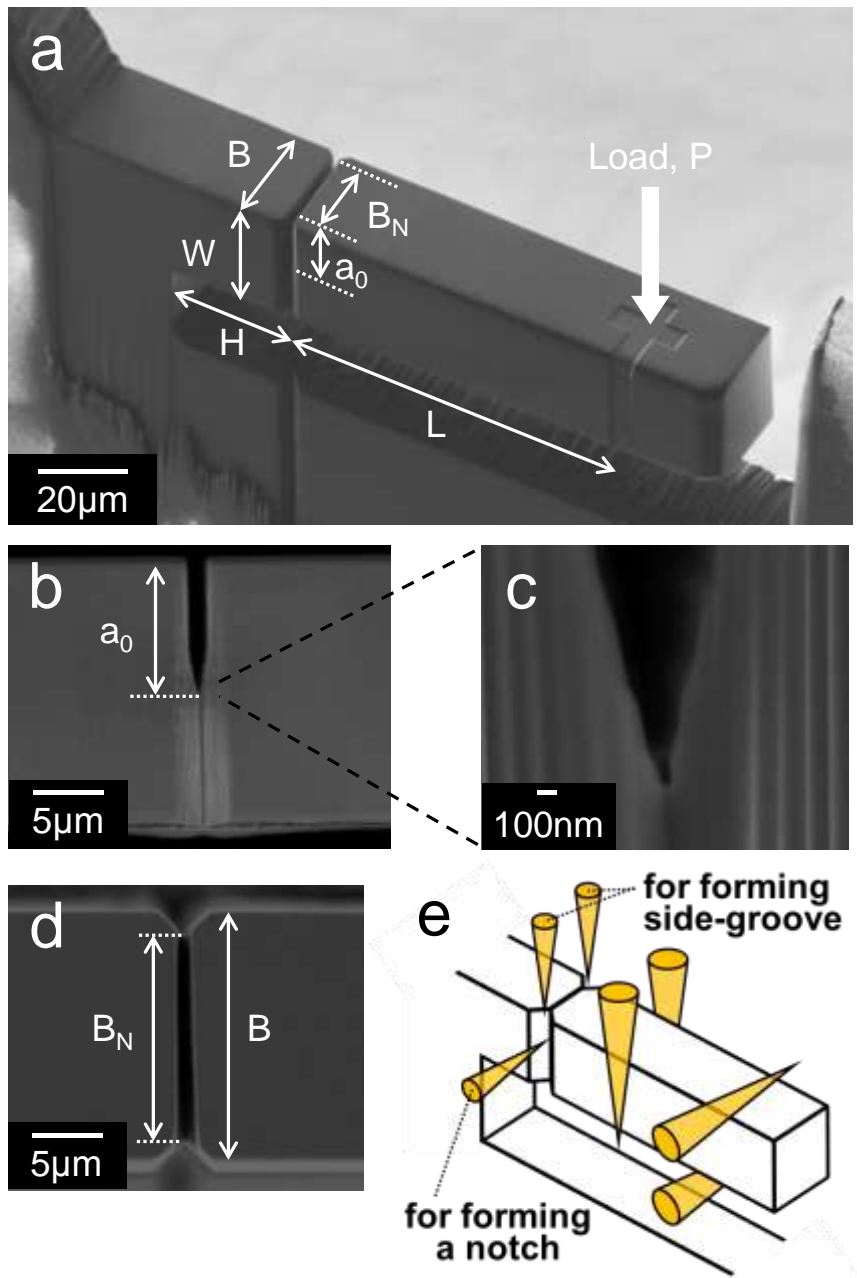
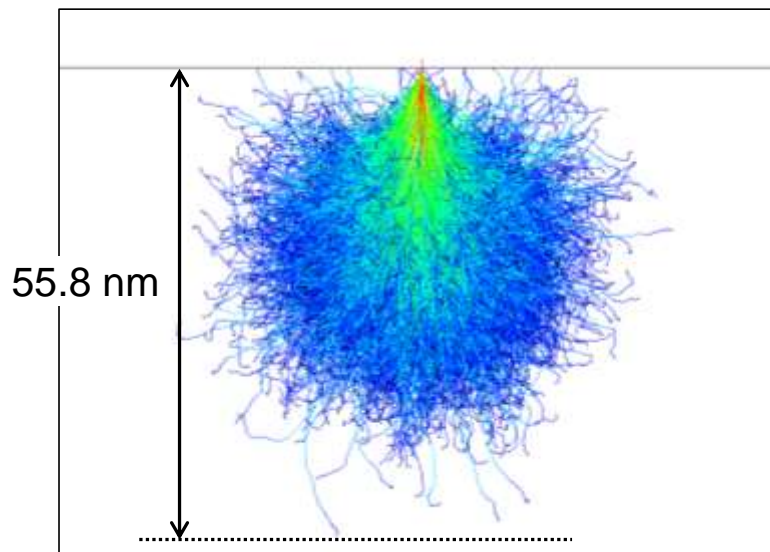
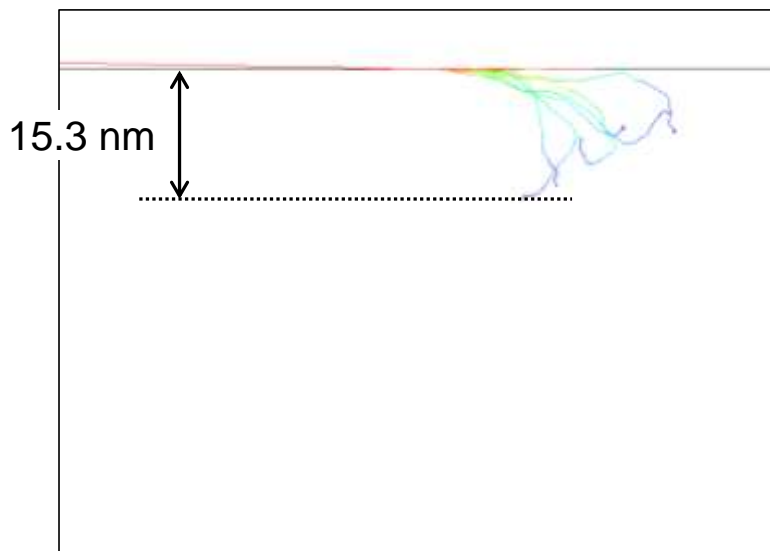


Fig.2-3 マイクロサイズ片持ち梁型試験片

- (a) 全体像, (b) 切り欠き, (c) 切り欠き先端,
 (d) サイドグループ, (e) FIB加工時のイオンビーム方向



(a) 垂直打込み（入射角 0° ）



(b) 平行打込み（入射角 89° ）

Fig.2-4 シミュレーションによるFIBダメージ層厚さの推定
 平行打ち込み時のダメージ層厚さは垂直打ち込み時の
 1/3程度に局限される。

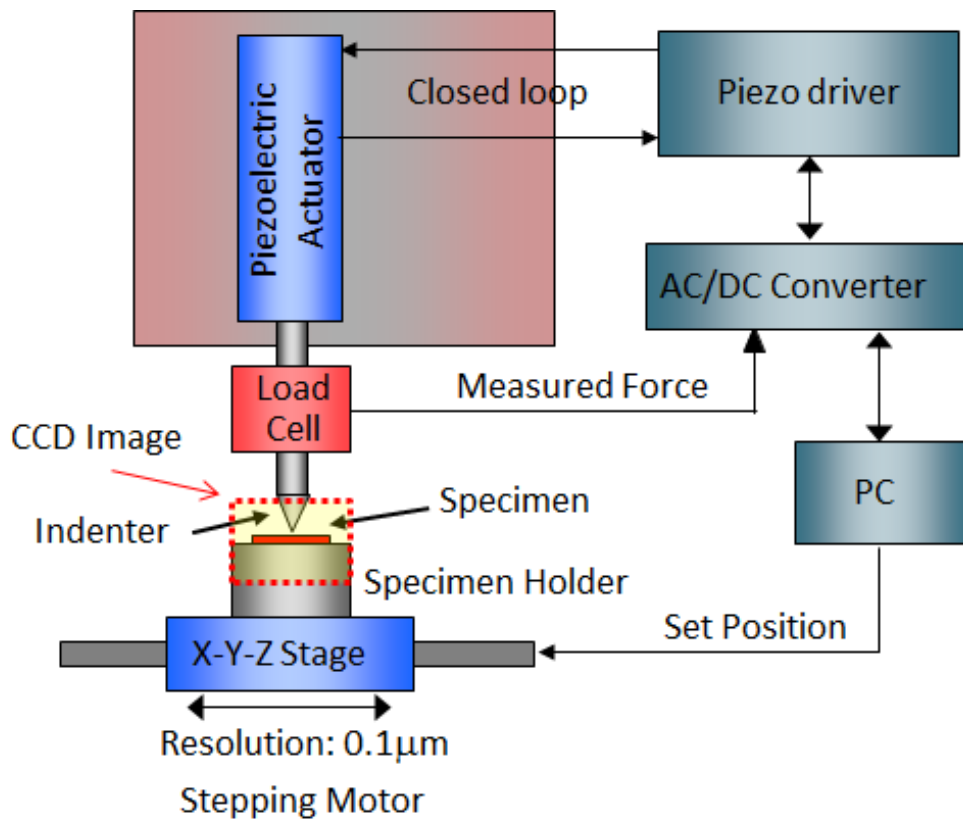


Fig.2-5 微小材料試験機の基本構成

通常の1/1000スケールのマイクロサイズ試験を想定して設計されている。

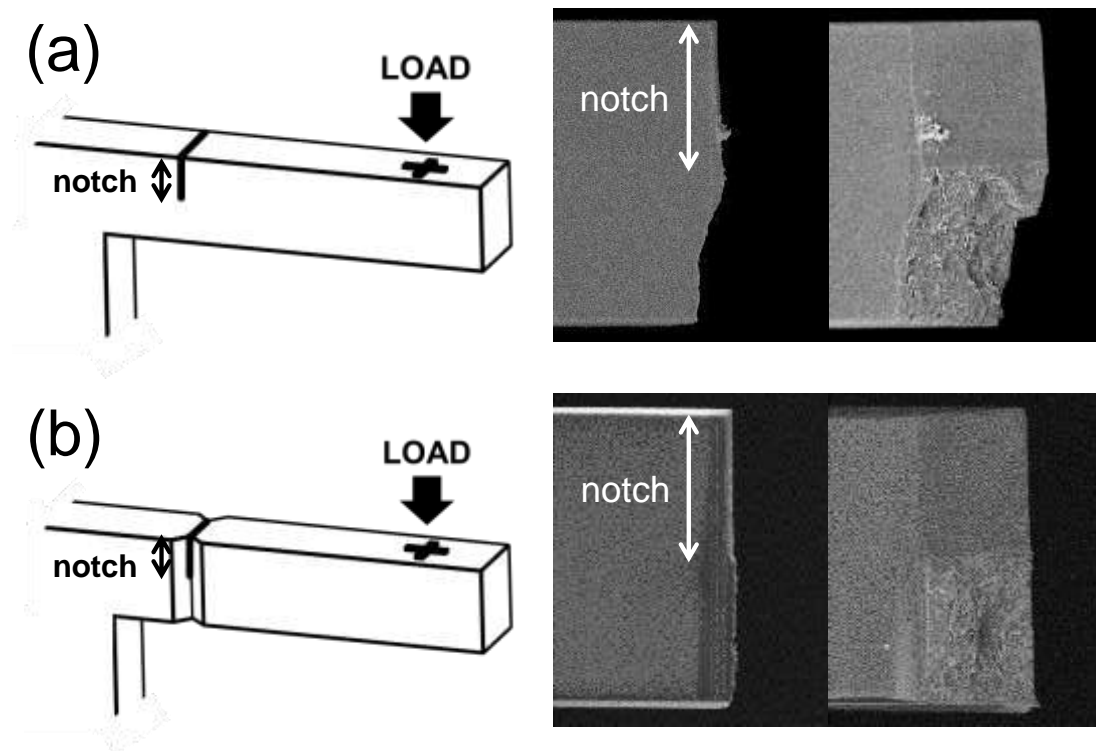


Fig.2-6 サイドグループの有無による試験片破断面の違い

(a) サイドグループの無い試験片では破面は固定端側に湾曲したが、(b) サイドグループの有る試験片ではき裂が直進して平坦な破面が得られた。

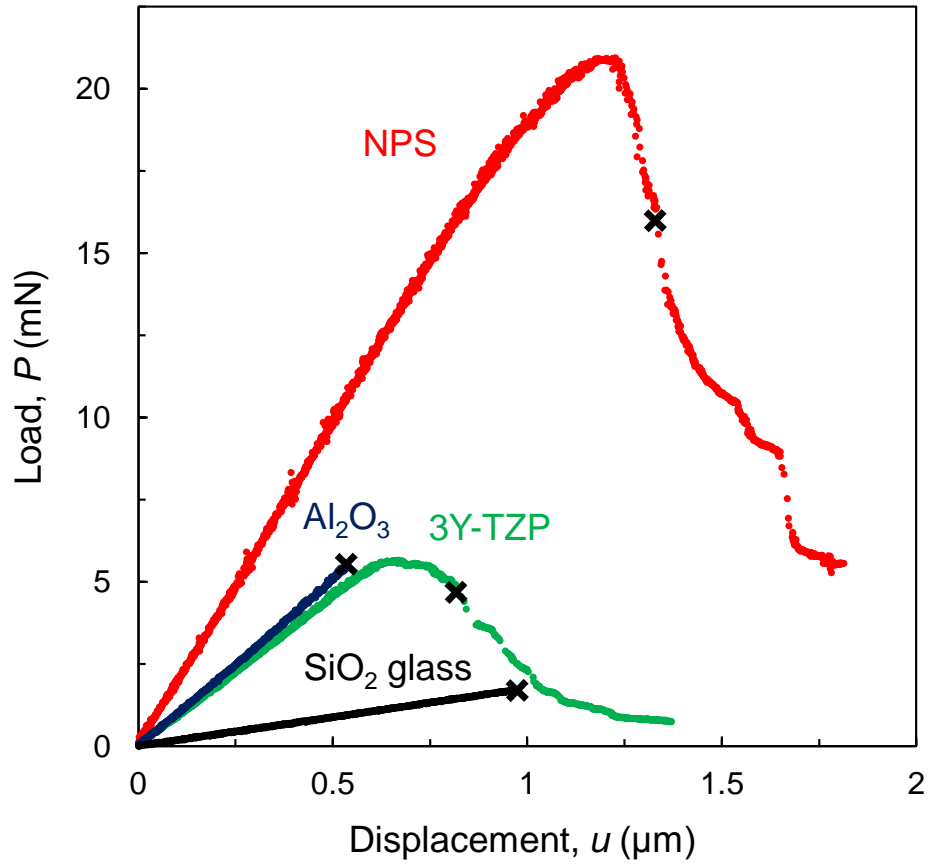


Fig.2-7 マイクロカンチレバー試験片(20W)の荷重-変位曲線
 Al_2O_3 と SiO_2 glassは不安定破壊, NPSと3Y-TZPは準安定破壊挙動を示した. ×印は不安定破壊開始点.

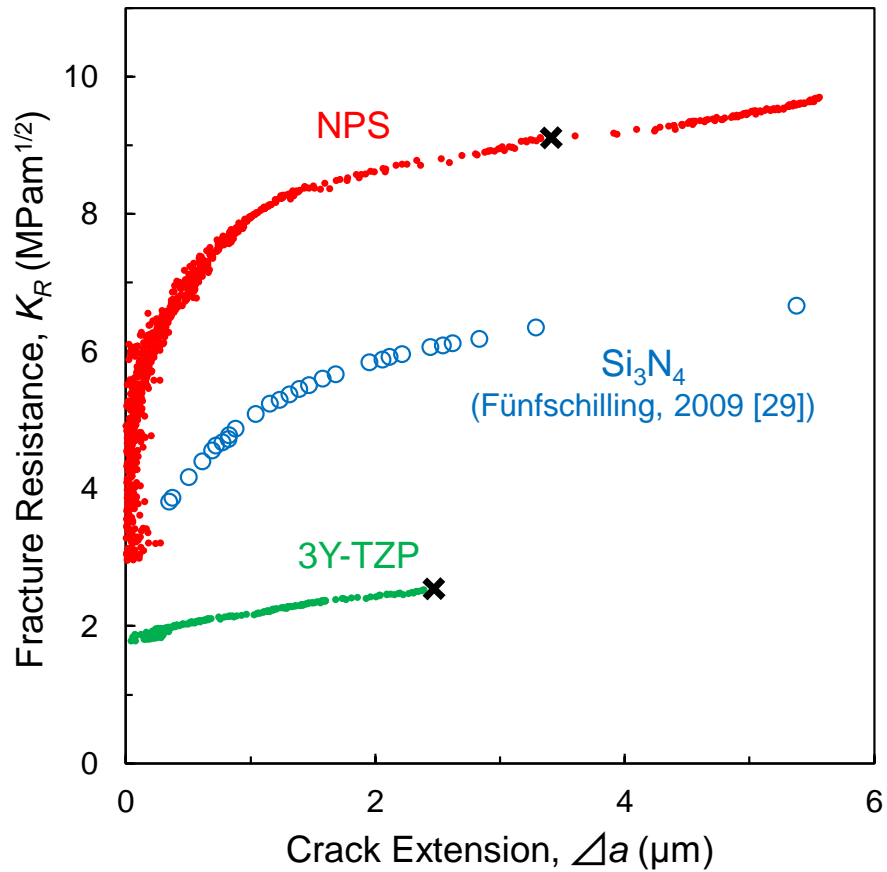


Fig.2-8 マイクロカンチレバー試験片(20W)から得られたR-曲線
 NPSの破壊抵抗値は1 μm のき裂進展で急激に増大し, 他のセラミックス材料より高靱性を示す. Si_3N_4 のR-曲線は[29]

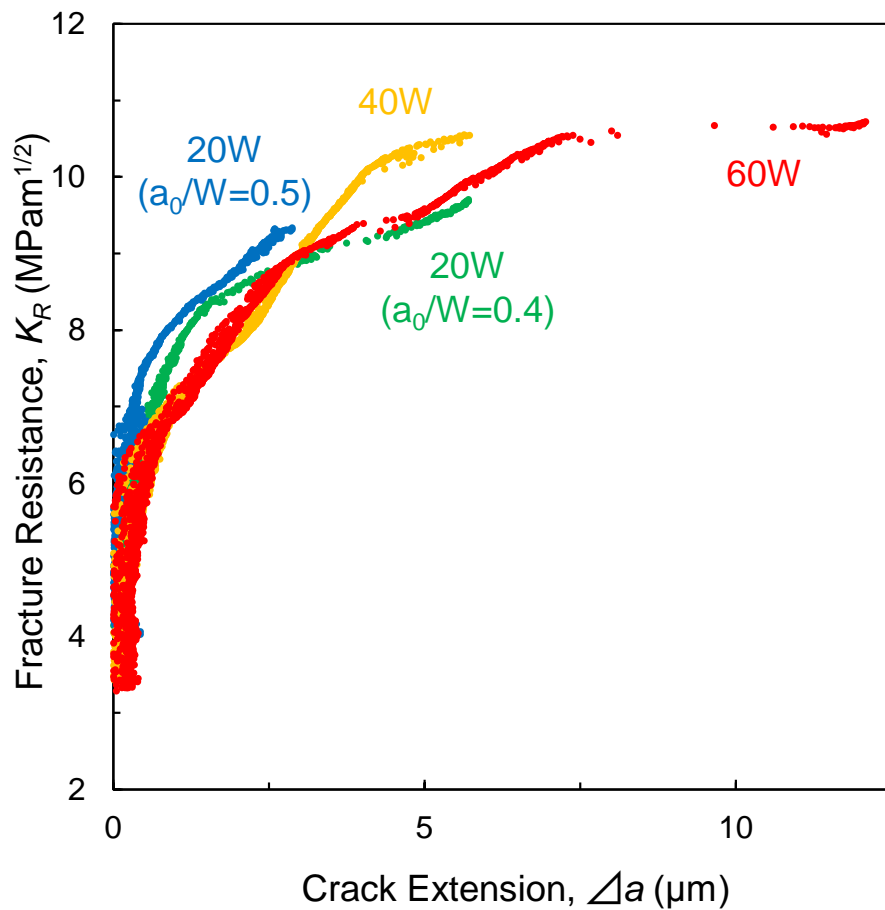


Fig.2-9 寸法の異なる試験片から得られたNPSのR-曲線

試験片寸法が異なってもR-曲線立ち上がり部分の形状はよく似通っている。

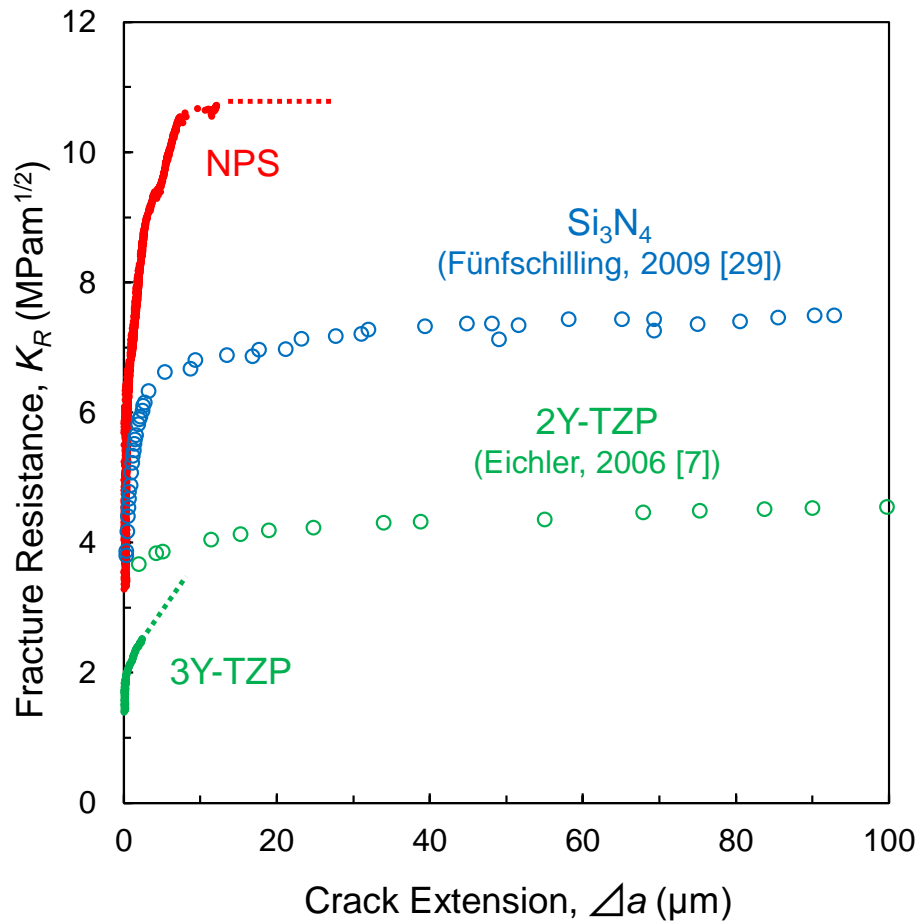


Fig.2-10 巨視的なR-曲線挙動の推定

NPSは他の材料より明らかに高い靱性を示す.
 Si₃N₄のR-曲線は[29], 2Y-TZPは[7].

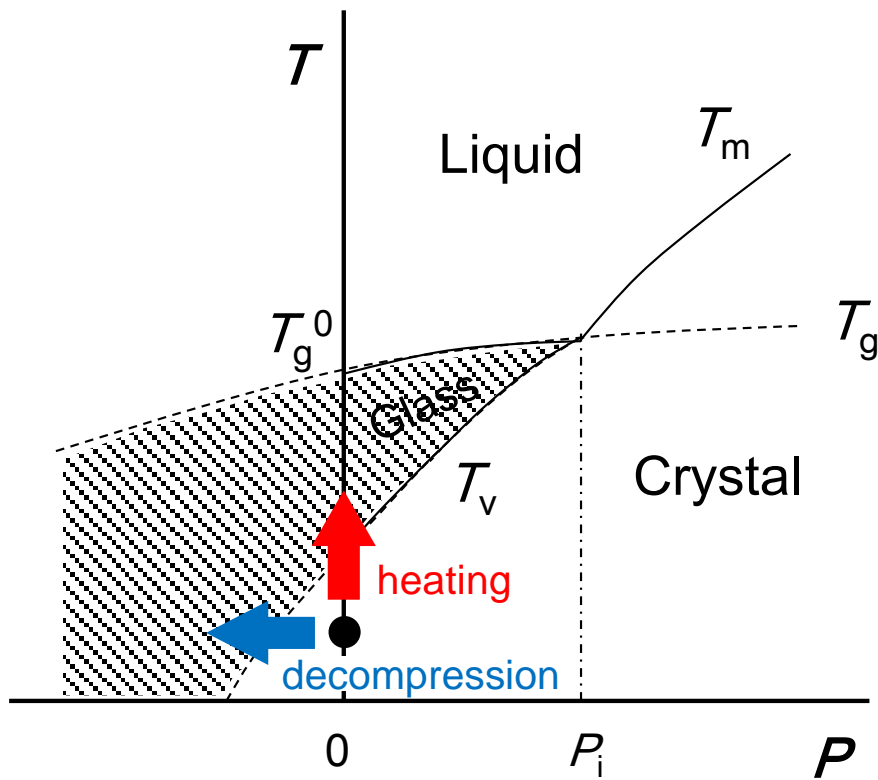


Fig.2-11 ガラス転移曲線 (T_g) と融解曲線 (T_m) がある圧力 P_i で交差する圧力-温度状態図 [36]

常温常圧状態 (●) から加熱または減圧することで、液相を経ることなくアモルファス化が起きる。

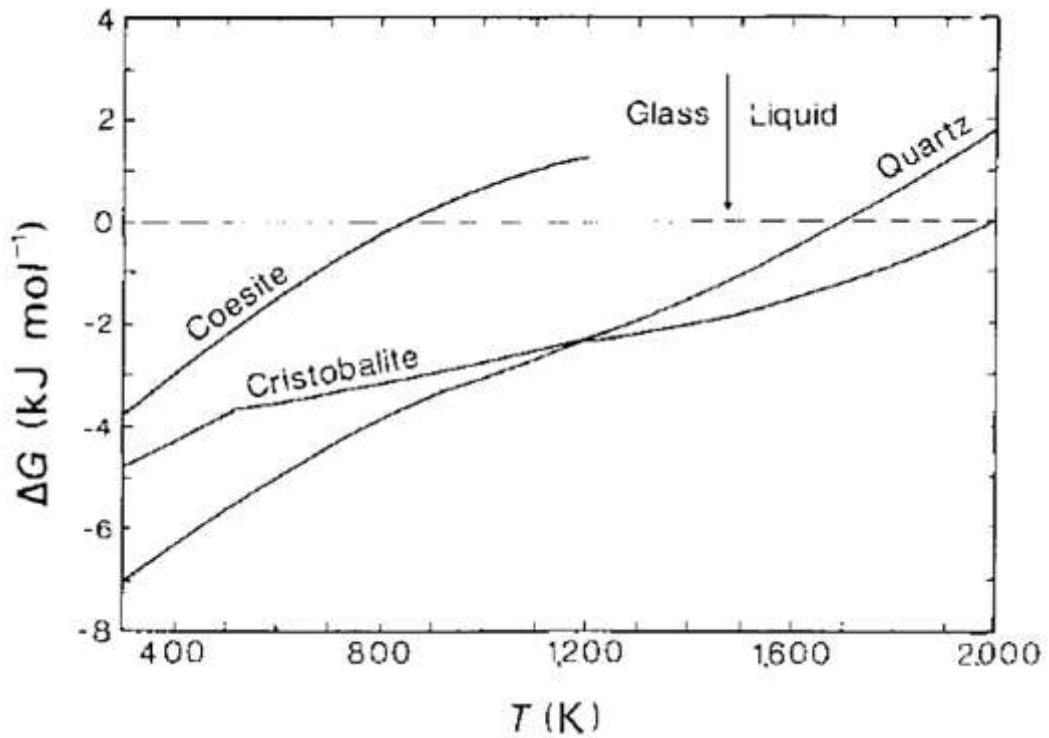


Fig.2-12 SiO_2 の各固相と液相（あるいはガラス層）とのギブス自由エネルギー差 ΔG [36]

$\Delta G=0$ （融点）が液相のガラス転位温度 T_g （1480 K）より高いと安定融解，低いとアモルファス化が起きる．ステイショバイトは0 Kで $\Delta G = 44 \text{ kJ/mol}$ であり，あらゆる温度域でアモルファス化が起こりうる．

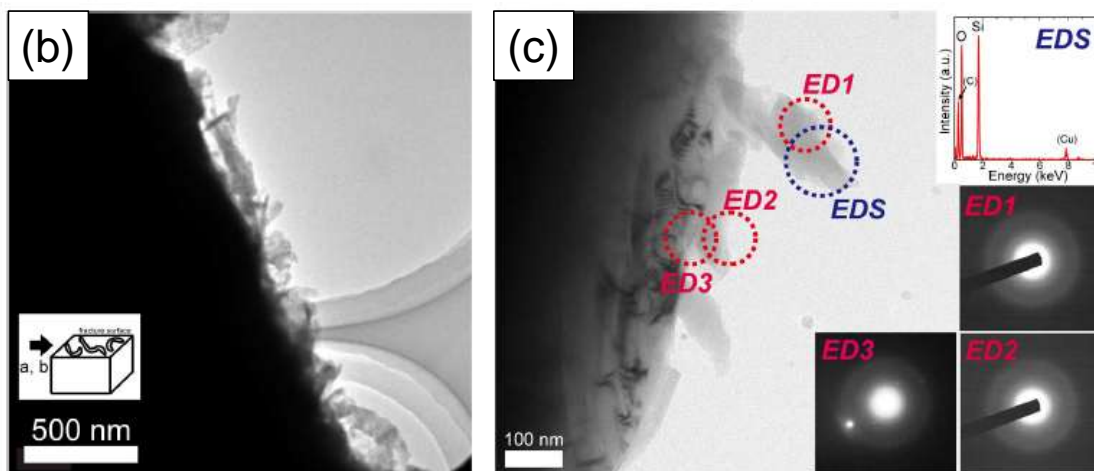
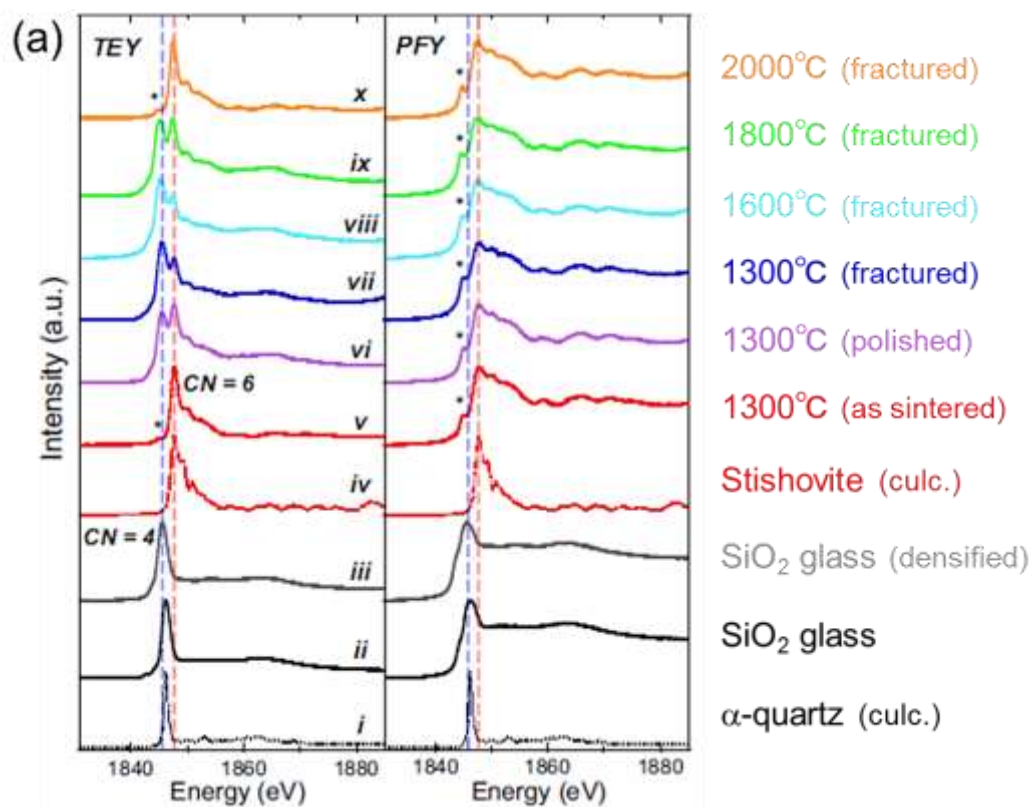


Fig.2-13 NPSの破壊誘起アモルファス化[32]

(a) NPSのXANESスペクトル. 1300~1800°C合成試料の破面にはSiの4配位構造 (CN=4) が現れ, (b) (c)TEMを用いた電子回折によりアモルファス相であることが確認された.

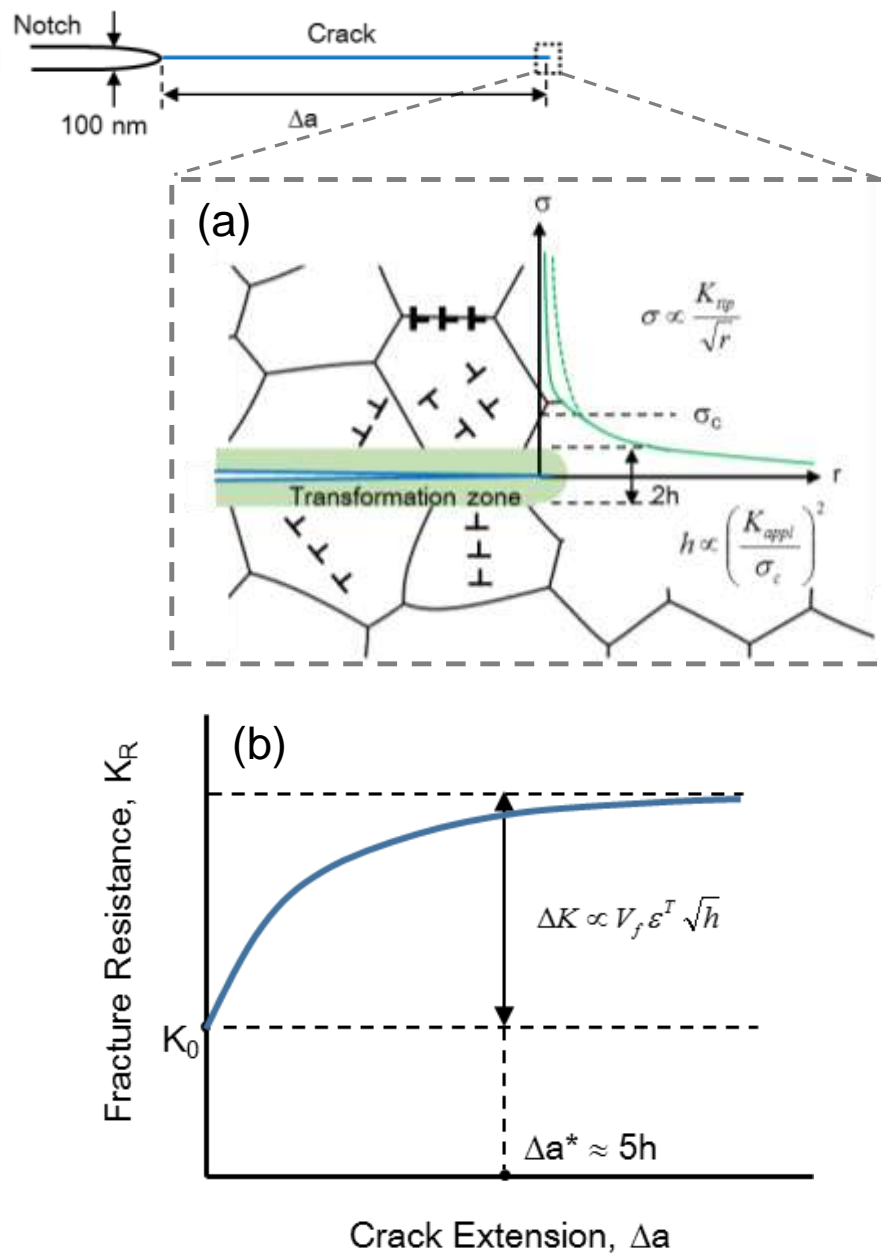


Fig.2-14 相変態強化機構の模式図

- (a) 相変態によりき裂先端の応力拡大係数 K_{tip} が小さくなる.
- (b) 強化機構による靱性の向上幅 ΔK は体積ひずみ ϵ^T 及び相変態領域幅 h に依存する.

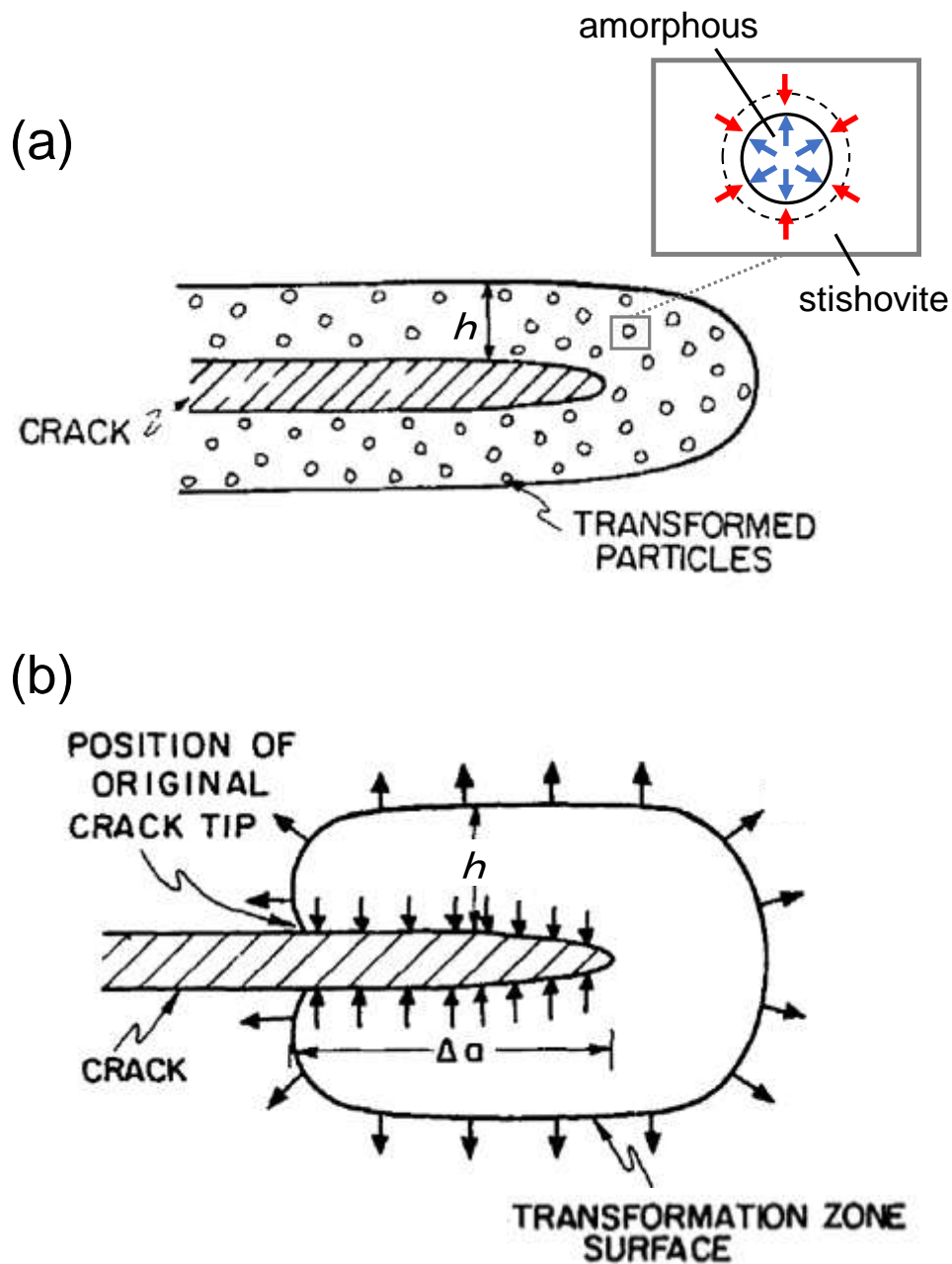


Fig.2-15 き裂周辺の相変態領域[38]

- (a) 幅 h のウェイク領域内に相変態領域が体積分率 V_f で存在.
 (b) ウェイク領域内に一様な応力が分布すると仮定すると, ウェイク領域の境界に生じる応力とき裂開口を妨げる応力は等しい.

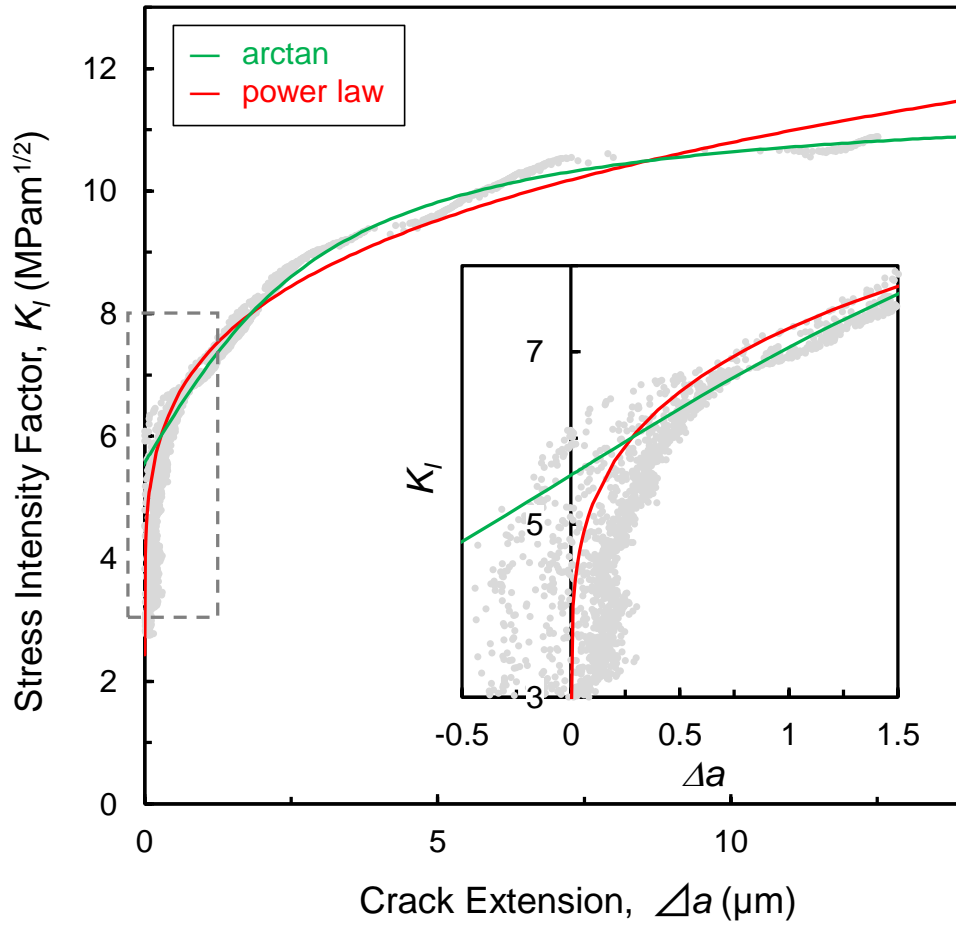


Fig.2-16 NPS試料R-曲線の関数近似

き裂進展初期の鋭い立ち上がりは、べき関数により良好に近似できる。

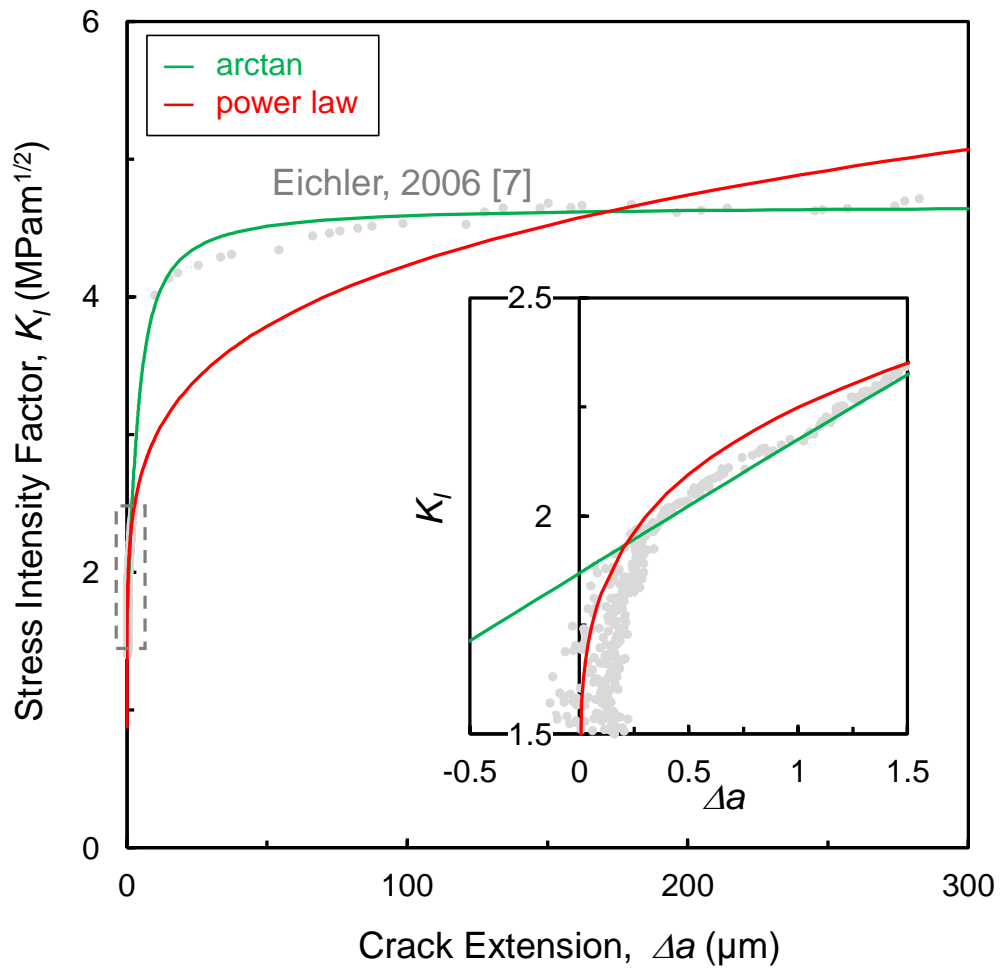


Fig.2-17 3Y-TZP試料R-曲線の関数近似

arctan関数により良好に近似できるが、き裂進展初期の立ち上がり部分では K_0 を過大評価してしまう。

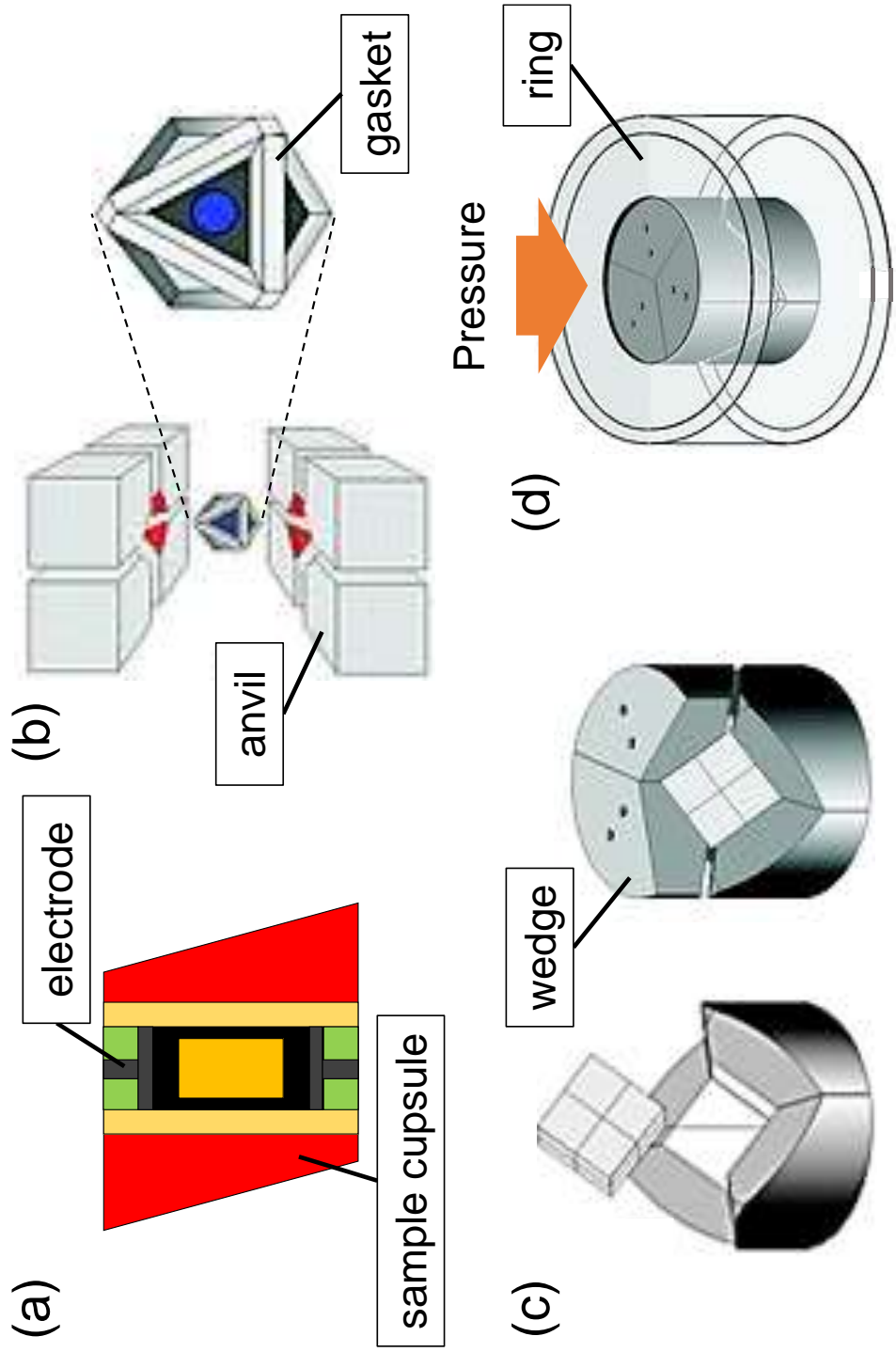


Fig.A1-1 高压合成実験手順の概略図

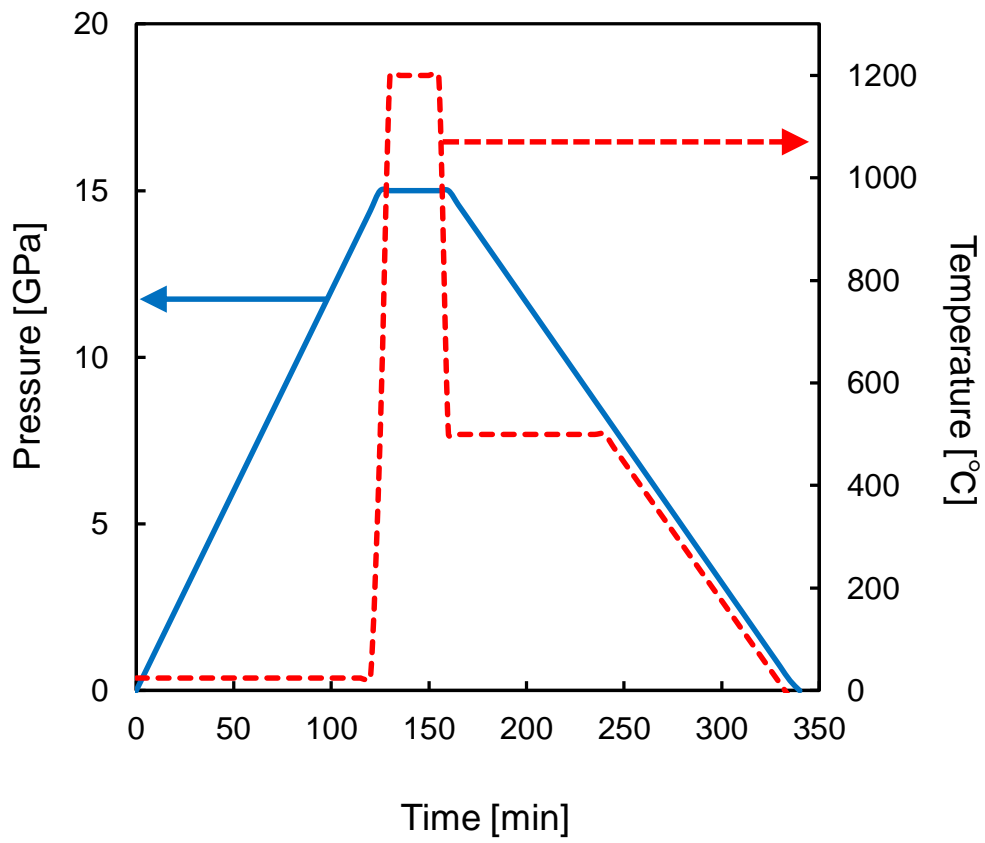


Fig.A1-2 NPS試料中の圧力及び温度の時間変化

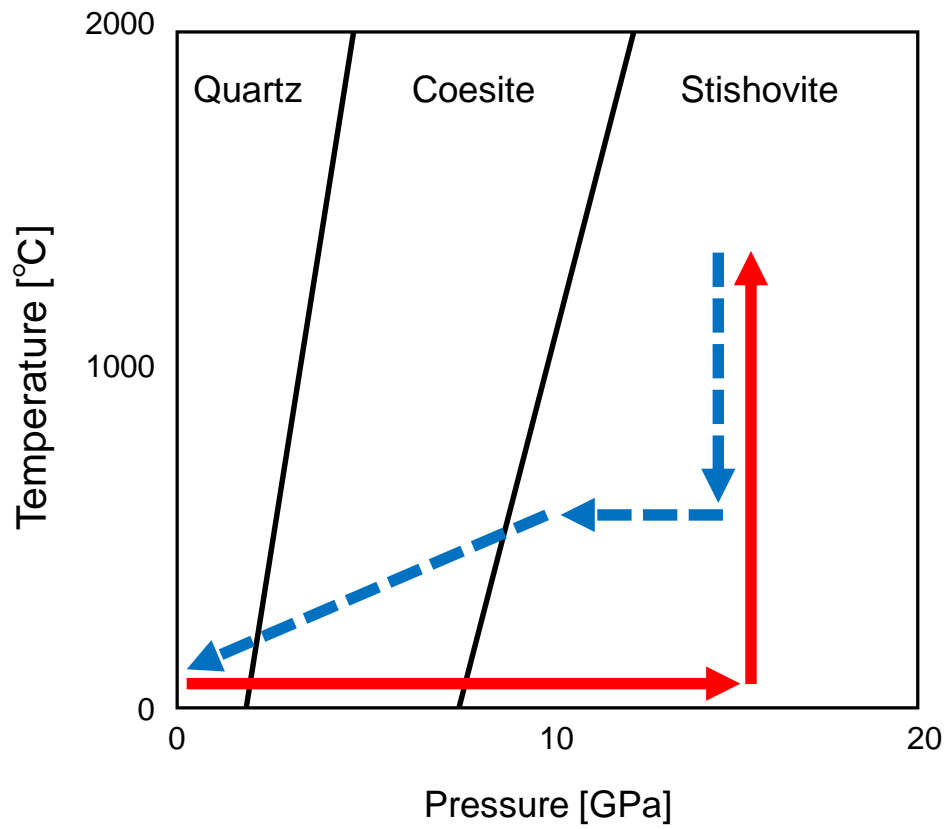


Fig.A1-3 SiO₂状態図とNPS試料合成間の圧力及び温度履歴

第3章 ナノ多結晶ステイショバイトの強度評価によるアモルファス化臨界応力の推定

3-1 緒言

材料中の微小な欠陥から脆性的に破壊に至るセラミックス材料の破壊強度は、き裂が進展を開始する臨界値である破壊靱性に大きく左右され、一般に靱性の高い材料は強度も高くなる。さらに、同程度の靱性を有する材料の場合、き裂の進展に伴って破壊抵抗値の増大する上昇型の R-曲線を示す材料の方が、破壊抵抗値の変わらない平坦な R-曲線を示す材料に比べて強度が向上する。この理由は、Fig.3-1 に示す R-曲線と応力拡大係数曲線の関係により説明される[1]。一定の応力 σ を印加したときの長さ c のき裂先端における応力拡大係数 K_{appl} は Griffith の関係式より次式で定義される。

$$K_{appl} = Y\sigma\sqrt{c} \quad (3-1)$$

ここで、 Y は破壊源となる初期欠陥の形状に依存する係数であり、半円形き裂からの破壊を仮定すると、 $Y = 2/\sqrt{\pi}$ となる。(3-1)式より応力拡大係数 K_{appl} は Fig.3-1 中の破線のように表され、その傾きは応力の増大に伴って増大していく。Fig.3-1 中に実線で示された R-曲線はき裂進展に伴う破壊抵抗値の推移を表し、これはすなわち、そのき裂長さにおける破壊靱性値に相当する。応力拡大係数が破壊靱性を上回るときに不安定破壊が起きるが、材料が Fig.3-1 に示すような上昇型の R-曲線を有する場合、き裂進展に伴って破壊靱性が向上することで不安定破壊が食い止められる。いま、大きさ c_0 の初期欠陥から発生したき裂は、応力拡大係数と破壊靱性の均衡を保ちながら、R-曲線に沿って安定成長する。応力拡大係数曲線と R-曲線の 2 曲線が交点をもたなくなるときに不安定破壊が起きることから、2 曲線が接する条件を満たす臨界応力 σ^* が破壊強度 σ_f に相当する。このように、強度は R-曲線の飽和値ではなく立ち上がり部分の形状に依存し、鋭く立ち上がる R-曲線をもつ材料ほど高い強度を示す。第 2 章で示したようにナノ多結晶ステイショバイト (NPS) はわずかなき裂進展で急峻に立ち上がる R-曲線をもつことから、高い強度を示すと考えられる。

ジルコニアのような相変態強化機構をもつ材料の破壊強度 σ_f は、相変態に要する臨界応力 σ_c に依存し、Fig.3-2 のような関係をもつ[2]。 σ_c が十分に大きい領域では、

$$\sigma_f \propto K_c / \sqrt{a} \quad (3-2)$$

$$\Delta K_c \propto \varepsilon^T / \sigma_c \quad (3-3)$$

が成り立ち、破壊強度 σ_f は相変態臨界応力 σ_c が小さいほど大きくなる。ここで、 K_c は破壊靱性、 ΔK_c は相変態強化機構による靱性の増分、 ε^T は相変態に伴う体積ひずみを表す。ジルコニア系の材料の場合、微量の酸化物を固溶するなどして臨界応力 σ_c を低下させることで強度を向上させることが、材料設計の一指針となっている。一方で、臨界応力 σ_c が小さくなり過ぎると、相変態による変形が降伏応力を与えるために、破壊強度 σ_f は臨界応力 σ_c に制限される。

$$\sigma_f \leq \sigma_c \quad (3-4)$$

このように、臨界応力 σ_c は常に破壊強度 σ_f を上回ることから、 σ_f は σ_c の下限値を与えるといえる。

本章では、微小曲げ試験を用いて NPS 試料の破壊強度を評価し、アモルファス相への相変態に伴う巨大な体積膨張によってジルコニアよりもはるかに大きな値を示すであろう NPS 試料の相変態臨界応力について考察した。

3-2 実験方法

3-2-1 供試材

2-2-1 と同様の 4 種類の試料、すなわち、15 GPa、1200°C で高压合成した NPS、SPS 焼結したジルコニア多結晶体 (3Y-TZP)、アルミナ多結晶体 (Al_2O_3) 及び NPS の出発物質であるシリカガラス (SiO_2 glass) を用いた。

3-2-2 微小強度試験

強度試験片は 2-2-2 と同様の作製手順で Fig.3-3 のように作製した。試験片形状は、固定端から負荷点までの距離 (L'):幅 (B):厚さ (W) の比が 4:1:1 となるようにし、切り欠き及びサイドグループは導入していない。NPS 試料からは異なる 3 種類の寸法で作製し、各試験片はそれぞれの試験片厚さ (W) の数値を用いて 5W, 20W, 60W と表記するものとする。各試験片の材料及び SEM (日立ハイテクノロジーズ製, S-4500) により観察した寸法を Table.3-1 にまとめた。

Table.3-1 各試験片の材料及び寸法

Specimen	Material	L' (μm)	B (μm)	W (μm)	V (μm^3)
NPS-5W-1	NPS	20.2	5.83	6.35	748
NPS-5W-2	NPS	20.2	5.85	6.15	727
NPS-20W	NPS	81.2	16.4	20.0	26634
NPS-60W	NPS	237.7	53.2	57.1	722066
3Y-TZP	3Y-TZP	78	18.9	21.8	32138
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	80.4	17.7	21.3	30312
Glass	SiO ₂ glass	78.9	22.6	21.6	38516

微小強度試験については、2-2-3 と同様の微小材料試験機を用いて同条件で実施した。

3-2-3 破壊強度評価

マイクロカンチレバー試験片の最大曲げ応力は、固定端の引張り面側に表れ、Euler-Bernoulli の梁理論より次の式を用いて表される [3].

$$\sigma = \frac{Mz}{I} = \frac{6PL'}{BW^2} \quad (3-5)$$

ここで M は最大曲げモーメント， z は中間軸と表面間の距離を表し，これは試験片厚さ W の半分に等しい． I は長方形断面の慣性モーメント， P は荷重， L' は固定端と荷重点間の距離， B は試験片の幅を表す．

ここで，セラミックス材料の破壊は材料内部の潜在欠陥が破壊源となり，最大応力点以外の箇所で試験片が破断してしまうことがある．この場合でも，破断時に最大応力点には破断点よりも大きい応力が発生していたと考えられることから，本研究では試験片の実際の破断位置に依らず，上述の(3-5)式の P に試験片破断時の最大荷重値を当てはめて破壊強度を評価した．

3-3 結果

3-3-1 荷重－変位曲線

Fig.3-4 に各試料の 20W 試験片の荷重－変位曲線を示す．いずれの試料も負荷荷重の増大に伴って変位が直線的に増加する弾性変形の後には，瞬時に試験片が破断した．

3-3-2 試験片寸法と破壊強度

Fig.3-5 各試料の破壊強度 σ_f と試験片体積 V の関係を，先行研究の Si 単結晶及び多結晶の微小強度報告値[4-7]と併せて示す．ここで試験片体積は，片持ち梁型試験片であれば固定端から応力印加点までの距離，3 点曲げ試験片であれば支点間距離に試験片断面積をかけた値，すなわち $V = L' \times B \times W$ とした．本研究で得られた破壊強度値は，先行研究の報告値と矛盾せず，微小強度試験結果として妥当な範囲に分布しているといえる．

Fig.3-5 において試験片寸法の減少に伴って強度が向上する傾向が見られる．これは，試験片寸法が小さくなるほど破壊源となりうる粗大欠陥が試験片内部に含まれる可能性が低下する，試験片寸法効果によるものと考えられる[8]．NPS 試料の最も小さな試験片 (NPS-5W-2) からは 6.3 GPa の破壊強度が得られた．これに対し，NPS-5W-1 試験片

は試験片体積が小さいにも関わらず低い破壊強度を示した。これは、NPS-5W-1 試験片中に大きな欠陥が存在したためと考えられ、潜在欠陥の大きさに強度を支配されるセラミックス材料の特性を顕著に表しているといえる。寸法効果の影響を受けやすい微小強度試験では、試験片寸法の等しい試験片どうしの強度を比較する必要がある。同寸法の20W 試験片で測定した破壊強度値を比較すると、NPS 試料が他のセラミックス材料より高い強度を有することがわかる。

ここで、脆性材料の破壊確率 F は次式で表される。

$$F = 1 - \exp\left\{-\frac{\sigma^m}{\alpha} V_E\right\} \quad (3-6)$$

ここで、 σ は負荷応力、 α は定数、 V_E は試験片の有効体積である。 m は、脆性破壊材料の強度分布を統計的に議論する際に用いられるワイブル係数であり、一般に m の大きい材料ほど強度のばらつきが小さく信頼性が高いといえる。(3-6)式の F を一定とすると、破壊強度 σ_f と有効体積 V_E の間に次式の関係が成り立つ。

$$\sigma_f \propto \left(\frac{1}{V_E}\right)^{1/m} \quad (3-7)$$

有効体積 V_E は試験片形状により異なるが、試験片が相似形るとき試験片体積 V と有効体積 V_E は比例することから、ワイブル係数 m の推定が可能となる。

Fig.3-5 の縦軸を対数に変換したものを Fig.3-6 に示す。Ding ら[6]が寸法の異なるマイクロカンチレバーを用いて測定した多結晶 Si 薄膜の強度値より導かれたワイブル係数は $m = 7.5$ であったが、Fig.3-6 に示した近似曲線の傾きから推定したワイブル係数は $m = 5.7$ となり、Ding らの評価値よりも低い値となった。Namazu ら[5]は単結晶 Si の強度をナノスケールからミリスケールまでのさまざまな寸法の試験片を用いた 3 点曲げ試験により測定し、試験片の一辺が $1 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな試験片におけるワイブル係数は $m = 4 \sim 7$ と報告している。Fig.3-6 のプロットのうち、試験片の一辺が $1 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな試験片強度値の近似曲線より求めたワイブル係数は $m = 5.9$ であり、3

点曲げ試験の場合は試験片体積 V からでもワイブル係数 m を良好に推定できているといえる。NPS 試料の破壊強度値のうち、明らかに粗大欠陥を有していたと考えられる NPS-5W-1 試験片を除いて近似曲線を引くと、ワイブル係数は $m = 21.3$ と推定され、NPS 試料は Si 単結晶及び多結晶より高いワイブル係数を示しうると考えられる。

3-3-3 初期欠陥長さの推定

緒言で述べた R-曲線と K_{appl} 曲線の関係を用いて、破壊源となった初期欠陥の大きさを推定することができる。NPS 試料の初期 R-曲線に接するように、(3-1)式で表される K_{appl} 曲線を引くと、初期欠陥長さ c_0 が x 切片として得られる [9]。ここで、形状係数 Y は半径 c_0 の半円形き裂からの破壊を仮定して、 $Y = 2/\sqrt{\pi}$ とした。NPS 試料の R-曲線のべき関数近似曲線 (2-4-4 参照) に対して、5W 試験片の破壊強度 $\sigma_f = 6.3$ GPa の応力拡大係数曲線を引いた解析例を Fig.3-7 に示す。この場合、破壊源となった初期欠陥の大きさ c_0 は約 550 nm と推定され、また、2 曲線の接点から、き裂は約 200 nm 安定成長し、破壊抵抗値が $6.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ まで上昇したときに不安定破壊が起こって破断したと考えられる。Table.3-2 に NP 試料の各試験片の破壊強度より推定された初期欠陥長さ c_0 の値をまとめると。

Table.3-2 NPS 試験片の破壊強度 σ_f 及び初期欠陥長さ c_0

Specimen	σ_f (GPa)	c_0 (μm)
NPS-5W-1	3.93	2.008
NPS-5W-2	6.33	0.550
NPS-20W	5.26	0.909
NPS-60W	4.55	1.348

3-4 考 察

3-4-1 破壊強度とアモルファス化臨界応力

緒言で述べたように、相変態臨界応力 σ_c は常に破壊強度 σ_f を上回る。このことから、NPS 試料のアモルファス化臨界応力 σ_c は、少なくとも今回得られた破壊強度 6.3 GPa よりも高いと考えられる。スティショバイトと同じく SiO_6 正八面体構造を有する MgSiO_3 ペロブスカイトは、分子動力学シミュレーションにより 18 GPa の引張応力下でアモルファス化するとされており [10]、NPS 試料のアモルファス化臨界応力もこれに相当する高い値をとりうると推測される。実際に、スティショバイトについても同様に分子動力学シミュレーションを行った結果、アモルファス化臨界応力 σ_c は約 30 GPa と解析され、かつ、1 ps 以下の短時間で瞬時にアモルファス化が完了することがわかった [11]。ジルコニアの場合、無拡散マルテンサイト変態が瞬時に起きることにより数 km/s の高速で進展するき裂先端においても相変態強化機構が発現する。ここで、km/s というき裂進展速度は nm/ps に相当する。1 ps 以下の短時間でアモルファス化が起こるということは、高速で進展するき裂先端にアモルファス化が追従し、高靱化機構が有効に機能しうることを示すものであるといえる。このシミュレーションに用いられた解析モデルは、格子欠陥のない完全結晶であり、空孔、転位、粒界、格子ひずみ等の格子欠陥を含む実際の多結晶体の臨界応力はこれより小さくなる可能性もあるが、NPS 試料のアモルファス化臨界応力 σ_c は MgSiO_3 ペロブスカイトと同様に十数 GPa という高い値を十分にとりうるといえる。

Swain [12] は、組成の異なるジルコニア系材料の破壊強度と破壊靱性の関係を Fig.3-8 のようにプロットし、破壊靱性ととも向上した破壊強度が、あるピーク値をとった後に低下することを示した。これらの材料のピーク値を結ぶと、図中の σ_f^c で示される右下がりの相変態臨界応力曲線が現れる。それぞれのピーク強度から Mg-PSZ, Y-PSZ, $\text{Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ -PSZ の相変態臨界応力 σ_c はそれぞれ 0.8 GPa, 1.6 GPa, 2.4 GPa と読み取れ、

(3-4)式の関係よりこの曲線がジルコニア系材料の強度限界といえる．アモルファス化機構により高靱化する NPS 試料についても、破壊強度と破壊靱性の間に同様の関係が成り立つと考えられ、NPS 試料のアモルファス化臨界応力が十数 GPa の非常に高い値をとるとすれば、NPS 試料はジルコニア系材料よりもはるかに高い強度を示しうると考えられる．

3-4-2 R-曲線による強度向上

K_{appl} 曲線と R-曲線の関係は、初期欠陥の大きさ c_0 によって Fig.3-9(a)に示す 3 通りに分類できる．すなわち、①R-曲線の初期値である K_0 が 2 曲線の接点となる場合、②R-曲線上に接点をもつ場合、③R-曲線と飽和領域との境界点が接点となる場合の 3 通りである [13]．このうち①と③、すなわち R-曲線上に接点をもたない場合は、 K_0 または K_{max} で破壊抵抗値が一定の場合に等しく、Fig.3-9(b)に破線で示すように破壊強度 σ は初期欠陥長さ c_0 の $-1/2$ 乗に比例して低下する．一方で、②のように R-曲線上に接点をもつ場合は、 K_{appl} 曲線と R-曲線の 2 曲線が接する条件から σ と c_0 の関係が変化する．R-曲線が 2-4-4 で示したように次式のべき関数で近似できるとする．

$$K_R = Aa^n + K_0 \quad (3-8)$$

ここで、 K_{appl} 曲線と R-曲線の 2 曲線が接する条件は次式で表される．

$$K_{appl} = K_R \quad (3-9)$$

$$\frac{dK_{appl}}{dc} = \frac{dK_R}{dc} \quad (3-10)$$

この微分方程式を解くと σ は c_0 の $(n - 1/2)$ 乗に比例し、Fig.3-9(b)に実線で示すように、欠陥寸法の増大に伴う破壊強度の低下は緩和される．ここで、 n は(3-8)式で近似したときの指数パラメータである．この結果、②以降の領域では R-曲線の作用により材料の破

壊強度は向上する．例えば，材料が Fig.3-9(b)に示す大きさ c' の初期欠陥をもっていたとすると，破壊抵抗値が K_0 から増大しない場合は▲の位置の破壊強度を示すが，上昇型の R-曲線を示す材料の場合は△の位置まで破壊強度が向上すると考えられる．

Fig.3-9(b)を両対数グラフに直すと， Fig.3-9(c)のように初期欠陥長さ c_0 と破壊強度 σ の関係は直線で表される． $-1/2$ の傾きを持つ 2 本の平行な破線は，①と③，すなわち破壊抵抗値が K_0 または K_{\max} で一定の場合を表しており，これらより傾きの小さい実線が②，すなわち R-曲線が作用する場合の強度変化を表している．それぞれの直線の交点を c_{\min} 及び c_{\max} とすると，この間が R-曲線により強度が向上する範囲であり，材料の破壊強度は太い矢印で示したように R-曲線の作用する実線部分を介して高靱性側の強度曲線に乗り換えるように推移すると考えられる．

Fig.3-10 に，本研究で得られた R-曲線から推測される NPS 試料の破壊強度 σ_f と初期き裂長さ c_0 との関係を示した．先行研究より，La または Lu を微量添加した窒化ケイ素の R-曲線から推測される強度曲線[9]を併せて示す．NPS 試料については，60W 試験片の R-曲線及び(3-8)式を用いたべき関数近似曲線から $K_0 = 3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ， $K_{\max} = 10.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ， $n = 0.22$ とした．初期き裂長さに応じて NPS 試料の破壊強度は太い矢印で示したように変化すると考えられる．NPS 試料の各曲線の交点より， c_{\min} は 147 nm， c_{\max} は 120 μm である．破壊強度は初期き裂が大きいほど低下するが， c_{\min} から c_{\max} の範囲では R-曲線の効果により，強度低下の勾配が緩やかになる．すなわち，初期き裂長さのばらつきが破壊強度のばらつきに及ぼす影響が小さくなり，強度信頼性の向上が期待できる．

Fig.3-10 の下部に示した La または Lu を微量添加した窒化ケイ素の強度曲線は，R-曲線形状を関数近似せずに(3-7)及び(3-8)式の関係を満たすように R-曲線に接線を引いて

導出されたものであり[9], $c_0 = 10 \mu\text{m}$ 付近の湾曲は, R-曲線により強度低下が緩和される範囲を介して K_{max} 曲線に乗り換える経過を示していると考えられる. 実際に, R-曲線の飽和値 $K_{\text{max}} = 5.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の強度曲線を引くと, R-曲線から推定された強度曲線の直線部分とよく一致した. この R-曲線から推定された強度曲線と K_0 曲線及び K_{max} 曲線との交点の間を R-曲線により強度が向上する範囲とすると, NPS 試料の R-曲線が窒化ケイ素より非常に微小な欠陥領域で作用し, 数 GPa の大幅な強度向上をもたらすことがわかる.

本研究で微小試験により得られた破壊強度を Fig.3-10 中に●で示した. いずれも R-曲線の作用する直線上に分布していることから, 試験片寸法効果による破壊強度の向上は小さかったものの, 初期欠陥長さの増大に対する強度低下は緩やかであったと考えられる.

Fig.3-10 を用いると, 微視的に求められた R-曲線から巨視的な強度値の推定が可能となる. 例えば, JIS 規格の曲げ試験片中に一般的なセラミックス材料中に潜在するとされる $30 \sim 70 \mu\text{m}$, すなわち Fig.3-10 中で色を付けて示した大きさの初期欠陥が存在すると仮定すると, この欠陥領域においても NPS 試料の強度曲線は 1 GPa より高い位置にあることがわかる. これより, NPS 試料は巨視的な強度試験においても 1 GPa 以上の破壊強度を保持しうると考えられる.

3-5 結 言

本章では, マイクロカンチレバー試験片を用いてセラミックス材料の破壊強度を評価した. わずかなき裂進展で鋭く立ち上がる R-曲線を示す NPS 試料は, 同寸法の試験片で測定した他のセラミックス材料よりも高い破壊強度を示し, $5 \times 5 \times 20 \mu\text{m}^3$ 寸法の微小試験片曲げ試験により 6.3 GPa の高強度を示した.

相変態強化機構をもつ材料の強度 σ_f は相変態臨界応力 σ_c の低下に伴って向上するが,

相変態臨界応力が小さくなり過ぎると相変態による降伏が起きるために強度は常に相変態臨界応力を下回る。この関係から、強度 σ_f は相変態臨界応力 σ_c の下限値を与え、NPS 試料のアモルファス化臨界応力は少なくとも微小強度試験により得られた破壊強度 6.3 GPa より高いと考えられ、この値は、1 ~ 3 GPa とされるジルコニア系材料の相変態臨界応力より非常に大きい。

また、応力拡大係数曲線と R-曲線の接する条件から破壊強度と欠陥長さの関係を推定することができる。上昇型の R-曲線は初期欠陥長さの増大による強度低下を緩和することで、破壊抵抗値の変化しない材料より高い破壊強度を示す。この R-曲線により破壊強度が向上する欠陥範囲を推定すると、NPS 試料の R-曲線が 120 μm 以下の微小な欠陥に作用し、数 GPa の大幅な強度向上をもたらしていることがわかった。さらに、数十 μm の潜在欠陥が存在するような巨視的な試験片を用いた強度試験においても、NPS 試料は 1 GPa 以上の強度を保持していると考えられる。

【文 献】

- [1] D.B. Marshall, Strength Characteristics of Transformation-Toughened Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 173-180 (1986).
- [2] A.G. Evans, R.M. Cannon, Toughening of brittle solids by martensitic transformations, *Acta Metall.*, **34**, 761-800 (1986).
- [3] E. Camposilvan, O. Torrents, M. Anglada, Small-scale mechanical behavior of zirconia, *Acta Mater.*, **80**, 239-249 (2014).
- [4] C.J. Wilson, A. Ormeggi, M. Narbutovskih, Fracture testing of silicon microcantilever beams, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2386-2393 (1996).
- [5] T. Namazu, Y. Isono, T. Tanaka, Evaluation of size effect on mechanical properties of single crystal silicon by nanoscale bending test using AFM, *J. Microelectromech. Syst.*, **9**, 450-459 (2000).
- [6] J.N. Ding, Y.G. Meng, S.Z. Wen, Specimen size effect on mechanical properties of polysilicon microcantilever beams measured by deflection using a nanoindenter, *Mater. Sci. Eng. B*, **83**, 42-47 (2001).
- [7] Y. Takahashi, H. Kondo, H. Niimi, T. Nokuo, T. Suzuki, Fracture strength analysis of single-crystalline silicon cantilevers processed by focused ion beam, *Sens. Actuators A*, **206**, 81-87 (1998).
- [8] T. Klünsner, S. Wurster, P. Supancic, R. Ebner, M. Jenko, J. Glätzle, A. Püschel, R. Pippan, Effect of specimen size on the tensile strength of WC-Co hard metal, *Acta Mater.*, **59**, 4244-4252 (2011).
- [9] J.J. Kruzic, R.L. Satet, M.J. Hoffmann, R.M. Cannon, R.O. Ritchie, The utility of R-curves for understanding fracture toughness-strength relations in bridging ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 1986-1994 (2008).
- [10] M. Hemmati, A. Chizmeshya, G.H. Wolf, P.H. Poole, J. Shao, C.A. Angell, Crystalline-amorphous transition in silicate perovskites, *Phys. Rev. B*, **51**,

14841-14848 (1995).

- [11] M. Misawa, E. Ryuo, K. Yoshida, R.K. Kalia, A. Nakano, N. Nishiyama, F. Shimojo, P. Vashista, F. Wakai, Picosecond amorphization of SiO₂ stishovite under tension, *submitted to Science Advances*.
- [12] M.V. Swain, Inelastic deformation of Mg-PSZ and its significance for Strength-toughness relationship of zirconia toughened ceramics, *Acta Metall.*, **33**, 2083-2091 (1985).
- [13] D. Munz, What can we learn from R-curve measurements?, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1-15 (2007).

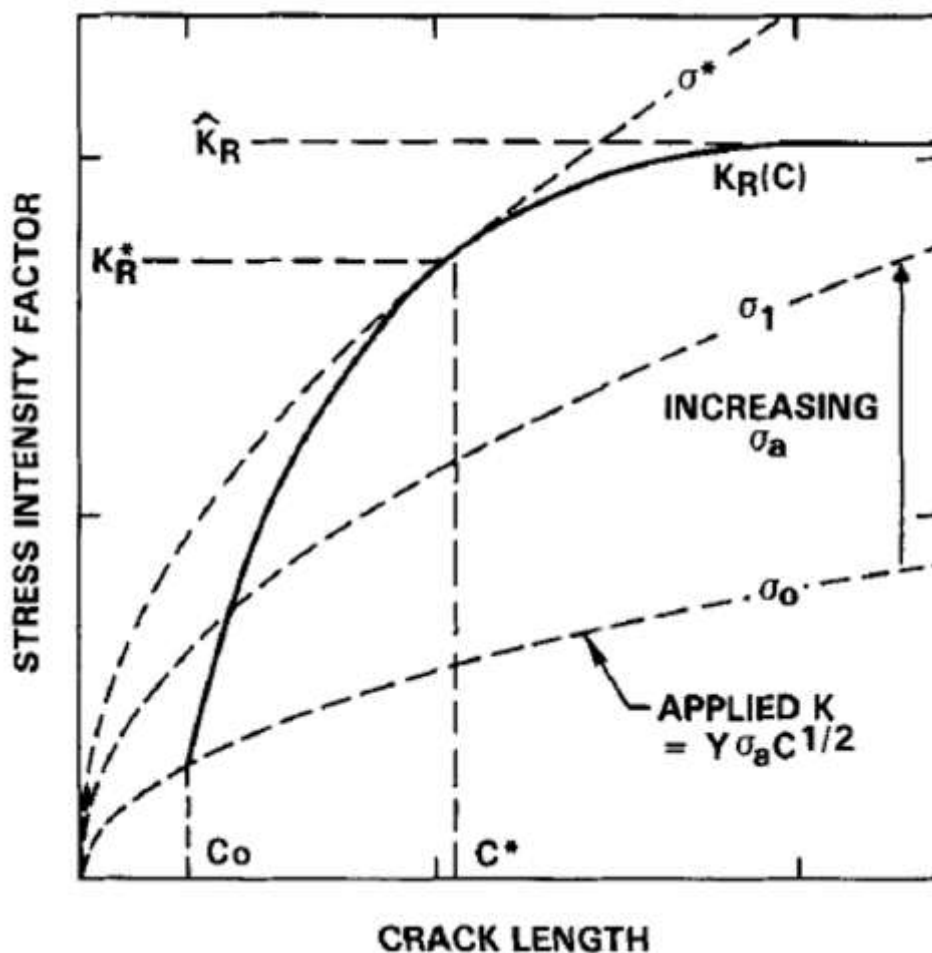


Fig.3-1 応力拡大係数とR-曲線[1]

破線の応力拡大係数曲線が実線のR-曲線と交点をもたなくなるときに不安定破壊が起きる。大きさ c_0 の初期欠陥から発生したき裂はR-曲線に沿って c^* まで安定成長し、臨界応力拡大係数 K_R^* に達したときに臨界応力 σ^* で不安定破壊する。この σ^* が破壊強度に相当する。

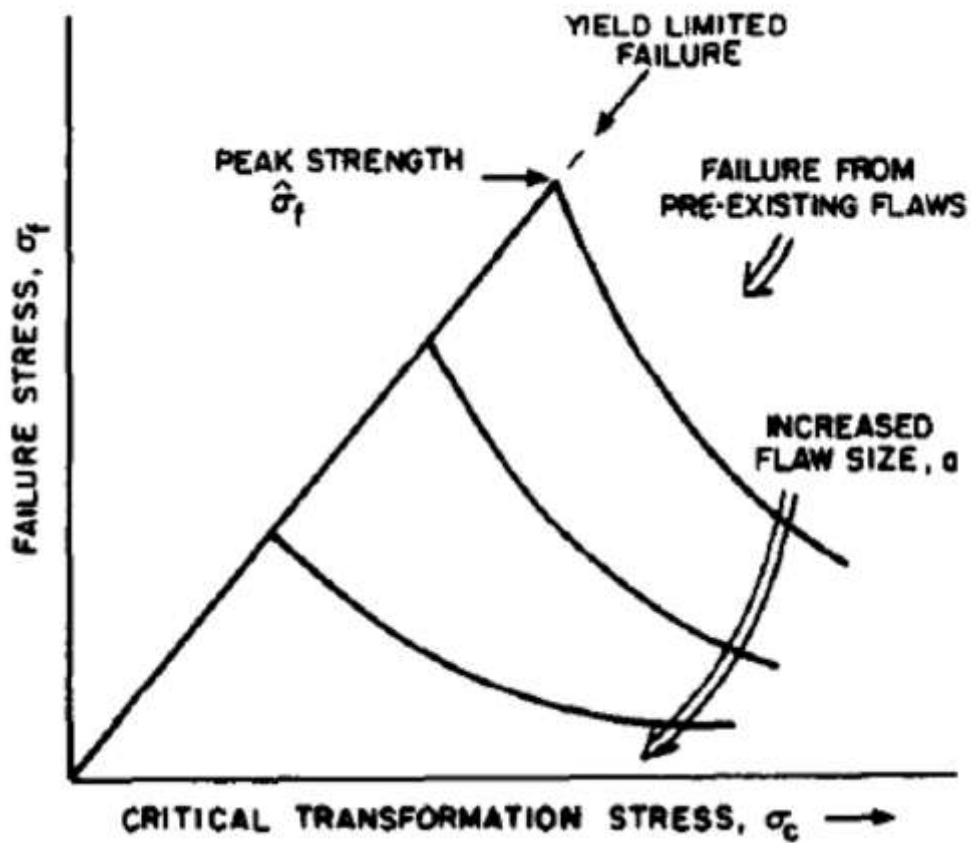


Fig.3-2 ジルコニアの相変態臨界応力 σ_c と破壊強度 σ_f の関係[2]

σ_c が十分に大きいときは破壊強度 σ_f は欠陥長さ a に支配され、 σ_c の増大とともに低下する。 σ_c が小さくなると相変態による降伏が起きるため、 σ_f は σ_c に制限される。

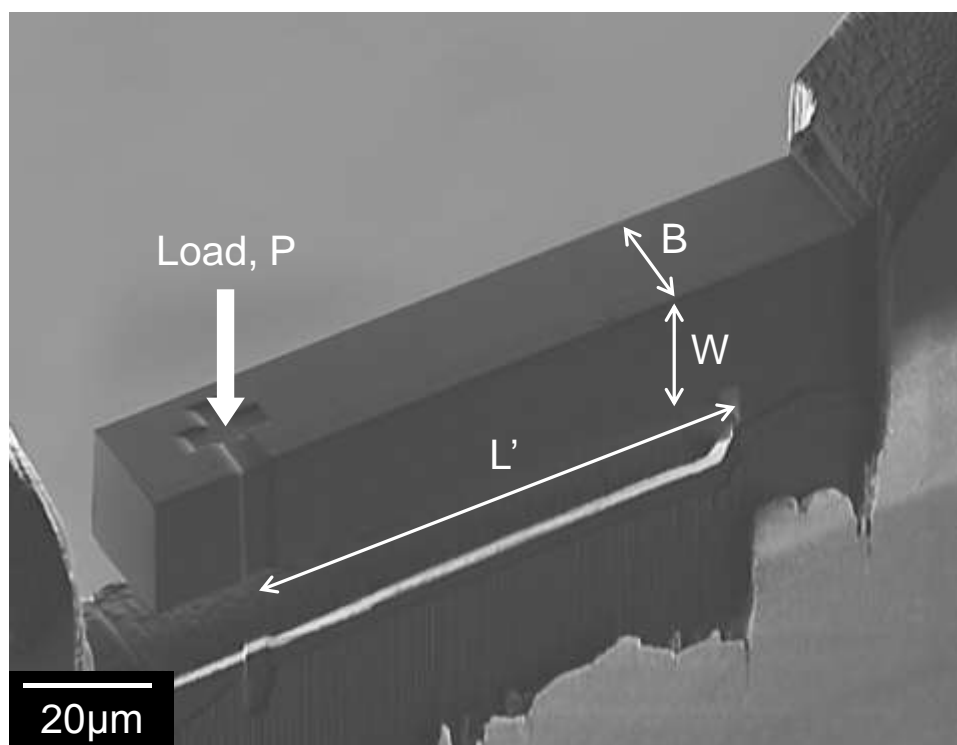


Fig.3-3 切り欠き無しマイクロカンチレバー試験片

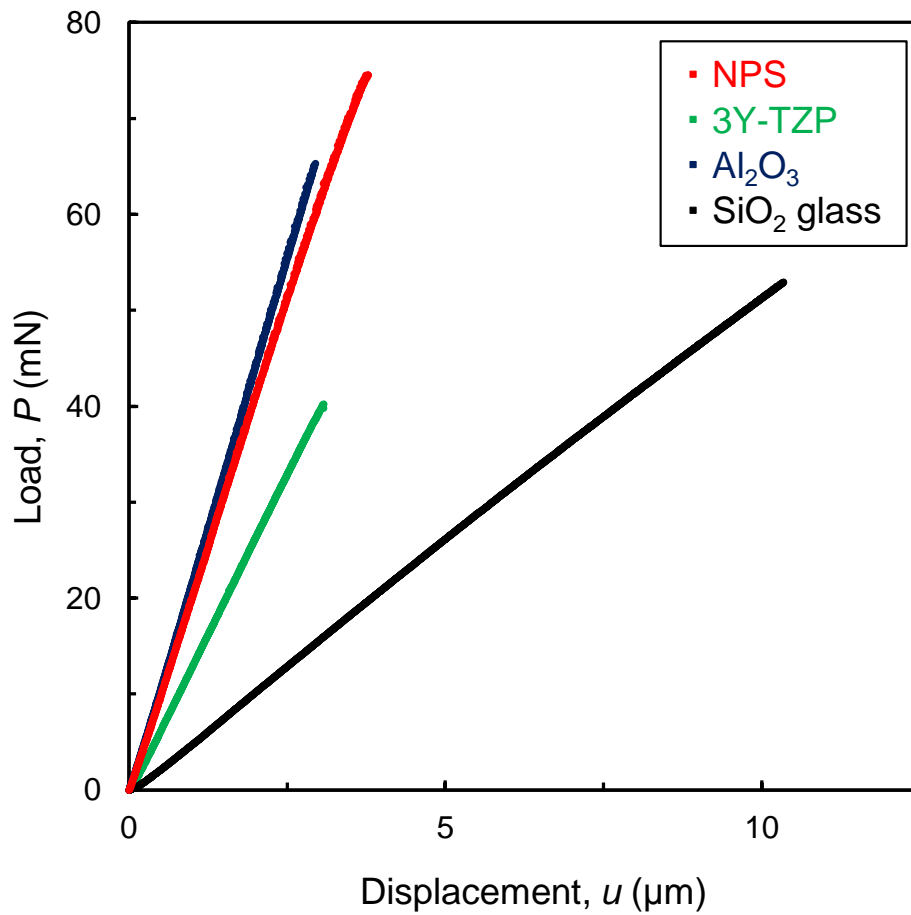


Fig.3-4 荷重－変位曲線

いずれの試料も弾性変形後に試験片が破断した。

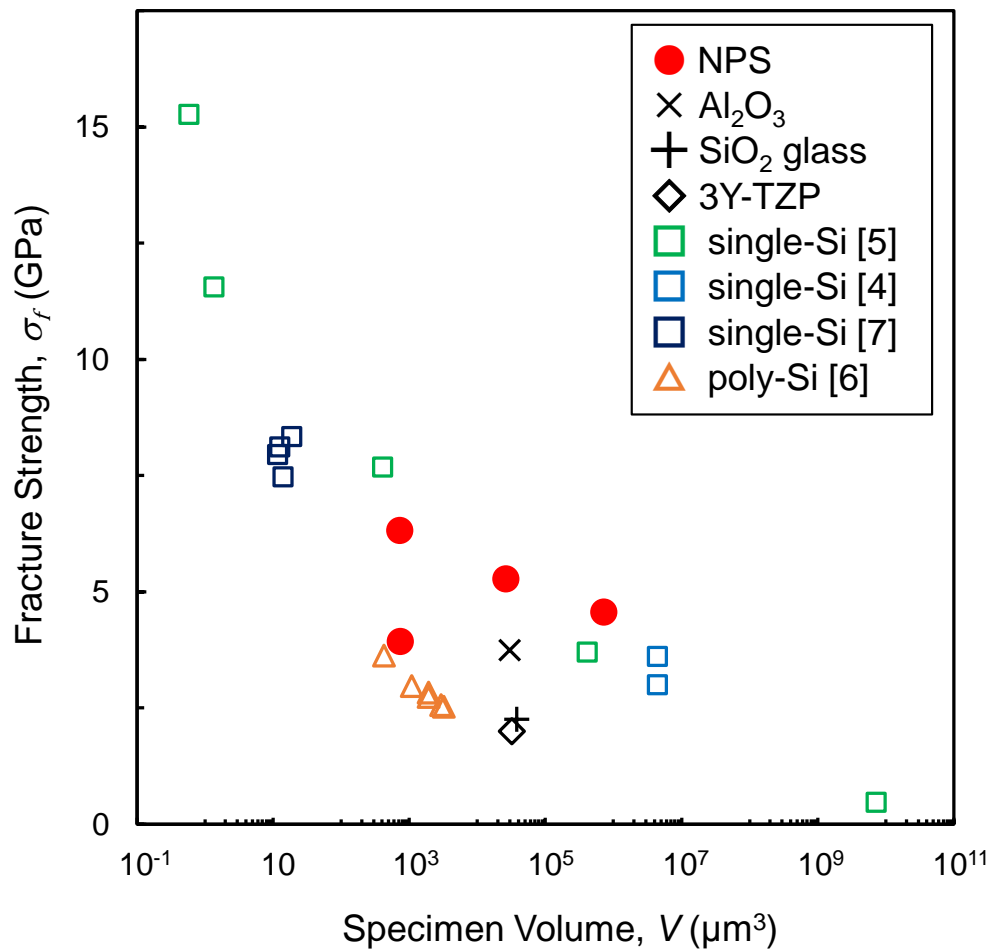


Fig.3-5 試験片体積と破壊強度

試験片寸法効果により，試験片寸法が小さくなるほど強度は向上する．同寸法の試験片の強度値を比較すると，NPS試料は他材料より高強度を示した．

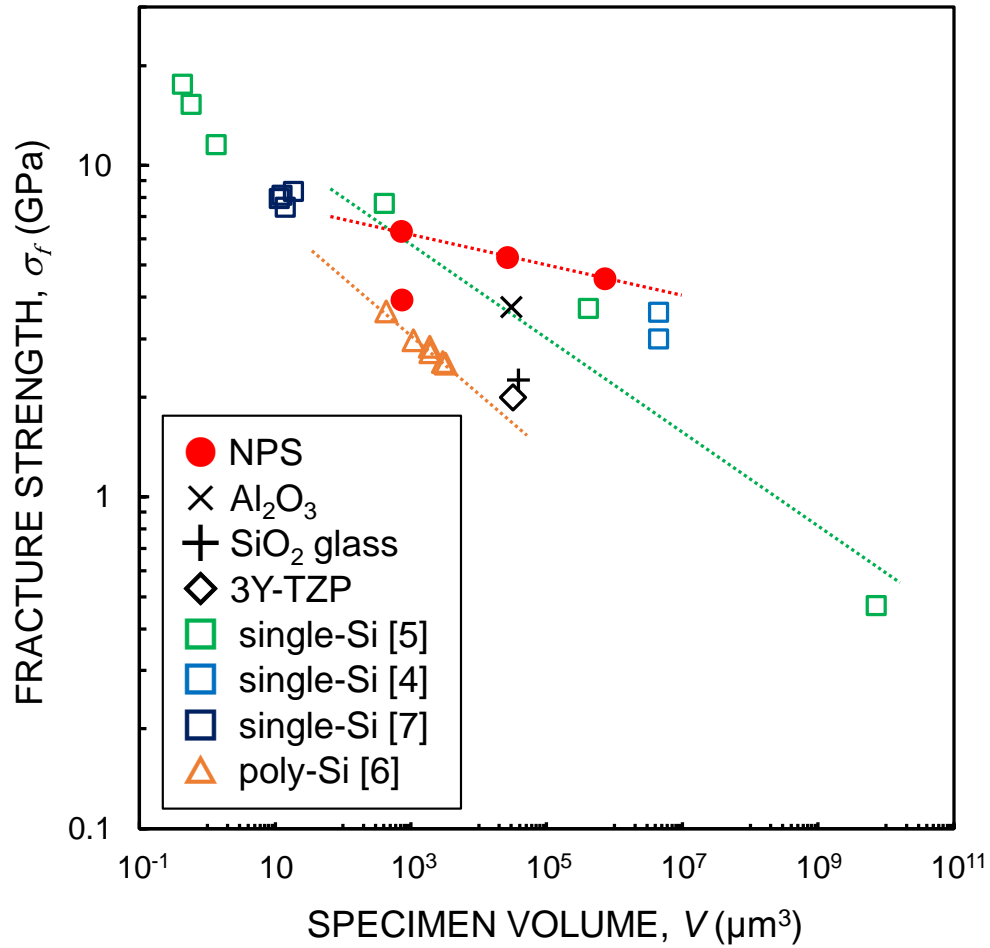


Fig.3-6 試験片体積と破壊強度の両対数プロット

NPS試料はSi単結晶及び多結晶より高いワイブル係数 m を示しうる.

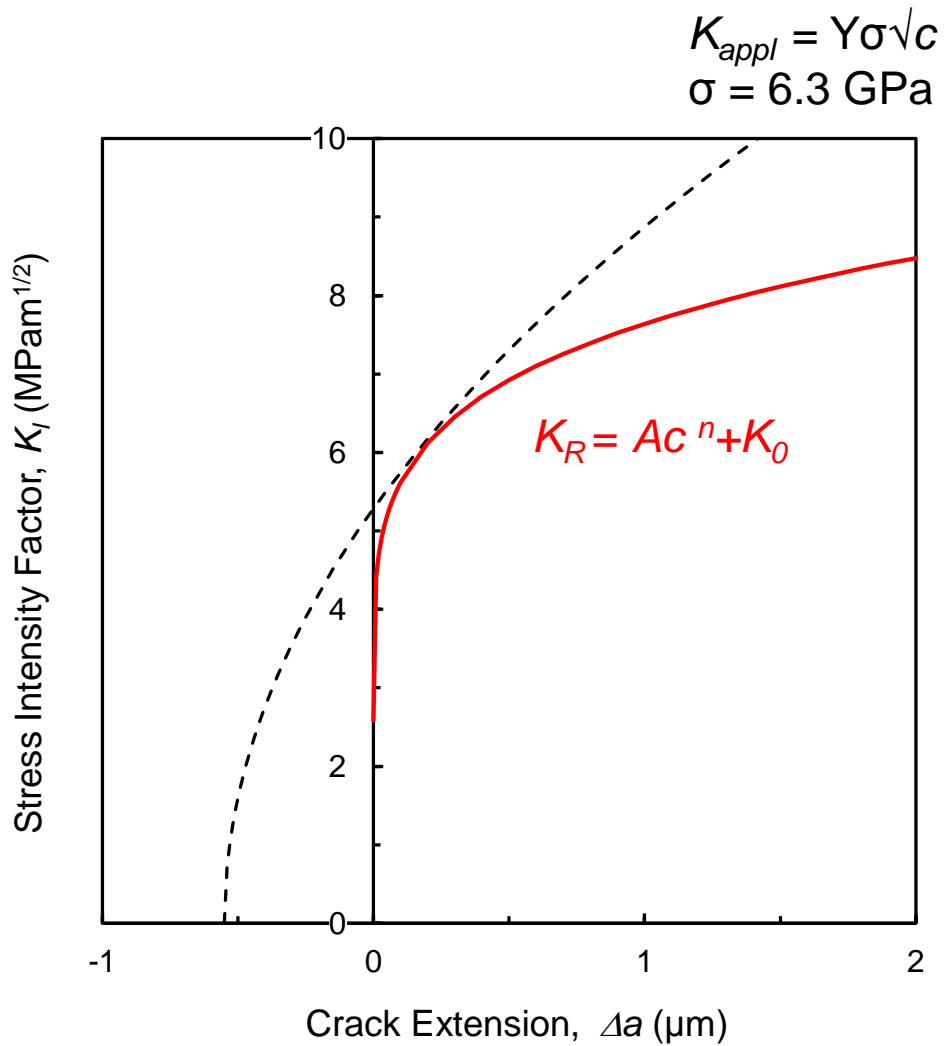


Fig.3-7 初期欠陥長さの解析例

初期R-曲線に接するように応力拡大係数曲線を引くと、初期欠陥長さ c_0 がx切片として得られる。

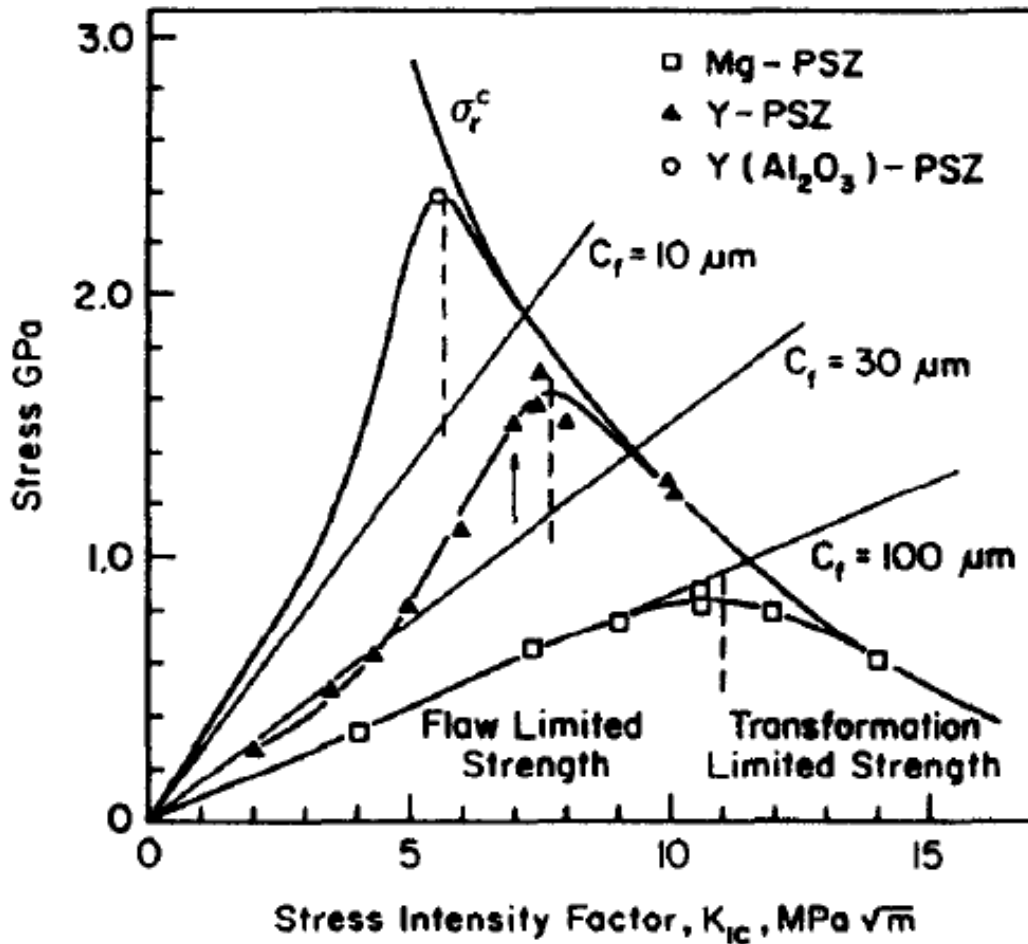


Fig.3-8 ジルコニア系材料の破壊強度と破壊靱性の関係[12]

ジルコニア系材料の破壊強度は破壊靱性ととも向上するが、ピーク強度以降は低下する。各ピーク強度を結ぶ相変態臨界応力曲線 σ_r^c がジルコニア系材料の強度限界となる。

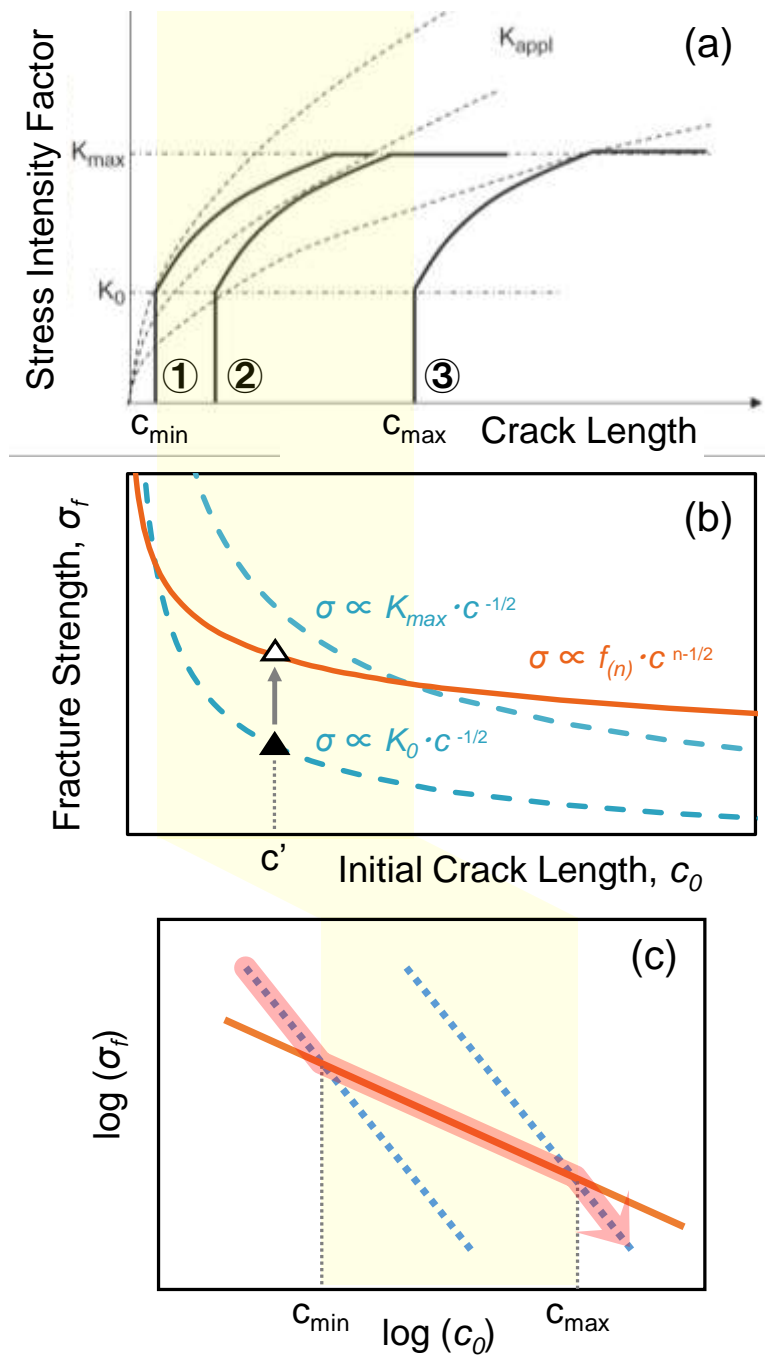


Fig.3-9 R-曲線的作用による破壊強度の向上[13]

着色部分ではR-曲線的作用によって破壊強度が向上する。

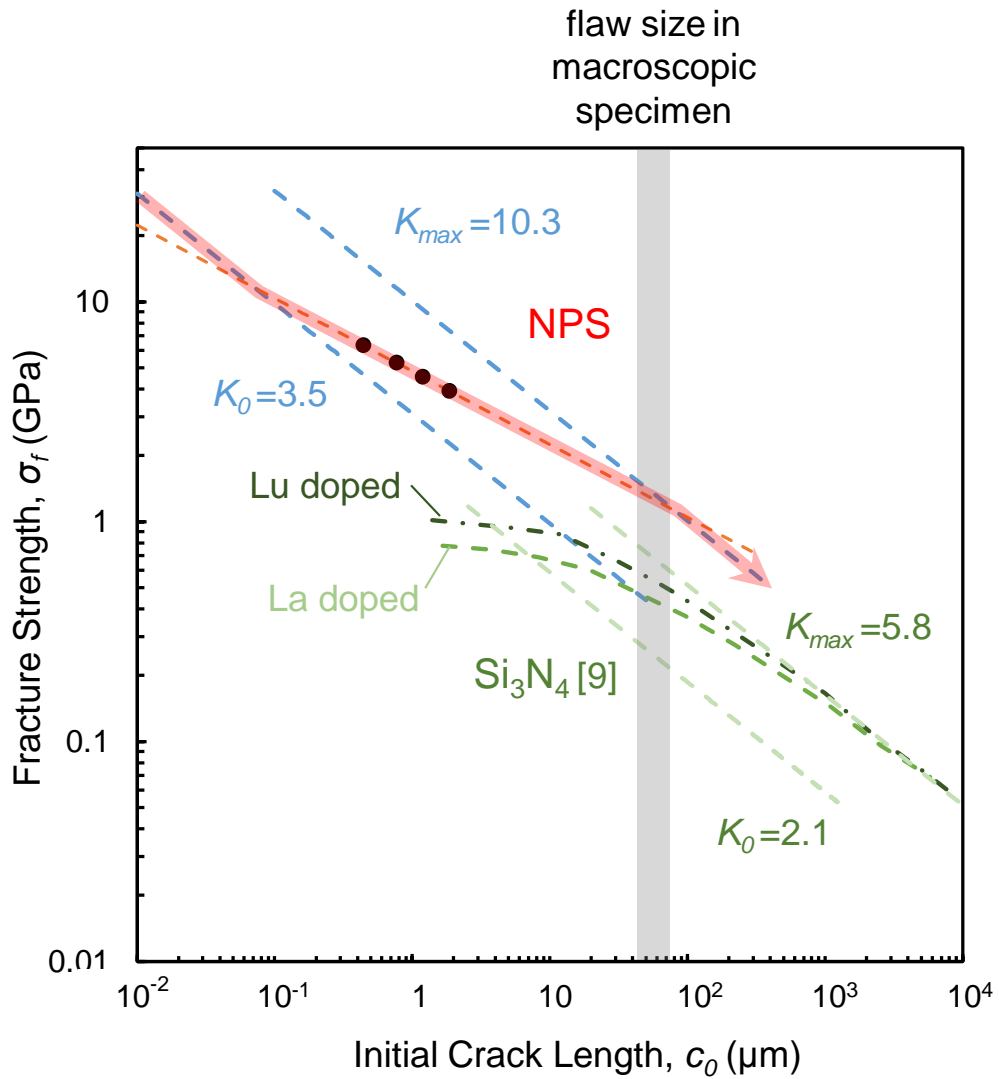


Fig.3-10 破壊強度の欠陥長さ依存性

破壊強度はR-曲線が作用する範囲を介して高靱性側の曲線に乗り換えるように推移する．NPS試料のR-曲線は Si_3N_4 より微小な欠陥領域で作用する． Si_3N_4 は[9]．

第4章 ナノ多結晶ステイショバイト微細組織が機械的特性に及ぼす影響

4-1 緒言

マルチアンビル装置を用いて 1200°C, 15 GPa の高温・高圧下で合成されるナノ多結晶ステイショバイト (NPS) は, 平均粒径 200 nm 以下の微小粒径の多結晶体材料であり, 酸化物としては最高の 30 GPa の硬さと 10 MPa·m^{1/2} を超える高靱性, 6 GPa 以上の高強度といった優れた機械的特性を示す. しかしながら, この NPS の破壊靱性は合成温度の上昇とともに低下してしまい, 2000°C 合成試料の破壊靱性はアルミナ多結晶体と同程度の 3~4 MPa·m^{1/2} となる. この際, 試料の微細組織も大きく変化し, 合成温度の上昇とともに粒径は粗大化, 試料内部の格子ひずみ量は減少する [1].

この NPS 試料は, き裂の先端近傍において巨大な体積膨張を伴うアモルファス相への相変態が起きる破壊誘起アモルファス化機構により大幅に靱性が向上し, 数 μm のごく短いき裂進展で急激に破壊抵抗値が増大する特徴的な R-曲線を示す. 同じくき裂先端において正方晶から単斜晶への相変態が起きる相変態強化機構により高靱化するジルコニアの場合, 相変態領域の幅 h は相変態臨界応力 σ_c の二乗に反比例する [2].

$$h \propto \left(\frac{K_{\infty}}{\sigma_c} \right)^2 \quad (4-1)$$

ここで, K_{∞} は相変態領域の外側遠方における応力拡大係数を表し, さらに, マルテンサイト相変態に伴う靱性の向上幅 ΔK は h の平方根に比例する [3].

$$\Delta K \propto \varepsilon^T \sqrt{h} \quad (4-2)$$

ここで, ε^T は相変態に伴う体積ひずみを表す. (4-1) 及び (4-2) 式より次式が成立する.

$$\Delta K \propto \varepsilon^T / \sigma_c \quad (4-3)$$

アモルファス化に伴う体積変化 ε^T は合成温度に依らず一定と考えられることから, アモルファス化臨界応力 σ_c が微細組織から何らかの影響を受けることで靱性の向上幅 ΔK が変化し, NPS 試料の破壊靱性を変化させていると考えられる.

本章では、高圧合成条件を変えることで、微細組織、特に試料内部の格子ひずみ量を制御したモデル試料を合成し、その R-曲線挙動及び破壊強度を評価することで、NPS 試料の微細組織がアモルファス化臨界応力 σ_c 、さらには NPS 試料の機械的特性に及ぼす影響について考察した。

4-2 実験方法

4-2-1 合成条件による格子ひずみ量制御

緒言に述べたように、合成温度を変化させると NPS 試料の粒径と格子ひずみ量は同時に変化してしまう。ここで格子ひずみとは、多結晶試料内部の格子面間隔が結晶子ごとに異なる現象を指すものとする。この格子ひずみ量と粒径がアモルファス化機構に与える影響を分離して評価するために、合成温度ではなく合成温度保持時間を変えた試料を合成した。高靱性を示す小粒径・大ひずみ試料は、15 GPa の高圧下で 1200°C の合成温度に 0.5 h 保持して合成される。この合成条件を基に、合成温度は 1200°C のまま低温合成で粒成長を抑制しつつ、保持時間を 10 倍の 5 h とすることで格子ひずみの緩和を狙い、小粒径・小ひずみ試料の合成を目指した。合成温度保持時間以外の合成条件及び合成手順は、第 2 章の付録 A1 と同様とした。

4-2-2 微細組織観察

合成条件の異なる NPS 試料の微細組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。TEM 観察用試料は集束イオンビーム加工観察装置 (FIB) を用いたピックアップ法により作製した。FIB 装置は、日本電子株式会社製の JIB-4500 を用いた。まず、ビーム径約 140 nm のイオンビームにより試料の一部を厚さ約 1 μm の薄片状に加工した。この薄片を、Omniprobe 社製の TEM 試料作製装置 (Auto Probe 300) を用いて日新 EM 製の FIB 用モリブデングリッド上に移動させ、タングステン・デポジションにより固定した後、より細かいビーム (ビーム径: 約 20 nm) のイオンビームを用いて厚さが 100 nm 以

下になるまで薄膜化した。得られた TEM 試料は両面にカーボン蒸着を行い，日本電子株式会社製の JEM-2100F を用いて加速電圧 200 kV で TEM 観察した。

1200°C-0.5h, 1200°C-5h, 1600°C-0.5h 試料については，TEM 観察像から粒径を評価した。具体的には，画像解析ソフト Image J を用いて TEM 観察像中の識別可能な粒子の外周を囲み，囲まれた面積 S と等しい面積をもつ円の直径 d を次式により算出した。

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (4-4)$$

本研究ではこの円相当径 d を粒径とし，この操作を各試料につき約 200 個の粒子について行うことで平均粒径を求めた。

4-2-3 格子ひずみ量評価

合成条件の異なる NPS 試料内部の格子ひずみ量を Williamson-Hall 法[4]により評価した。Williamson-Hall 法とは，XRD スペクトルのピーク半値幅に表れる結晶子サイズと格子ひずみ量の影響を分離解析する手法である。XRD スペクトルのピーク半値幅は結晶子サイズが小さいとき，また，格子ひずみが大きいときに広がる。これよち，観測されるピークの半値幅 β は，結晶子サイズの効果による広がり β_i と格子ひずみの効果による広がり β_i' の和に等しいとする。

$$\beta = \beta_i + \beta_i' \quad (4-5)$$

このうち，結晶子サイズの効果による広がり β_i は次式で示される。

$$\beta_i = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (4-6)$$

この式は Scherrer の式とも呼ばれ， K は形状因子， λ は X 線の波長， D は結晶子サイズを表す。形状因子 K は結晶子の形状によって変化するが，本研究では結晶子が一辺 D の立方体形状と仮定する Scherrer の定数 $K = 0.94$ を採用した。

一方で、ひずみテンソルの対称成分の値 (e_{hh}) が 0 から最大値 (e_{hh})_{max} まで等しく分布すると仮定すると、格子ひずみの効果による広がり β_i' は次式で示される [5].

$$\beta_i' = 4(e_{hh})_{\max} \tan \theta \quad (4-7)$$

本研究ではこのひずみテンソルの対称成分の最大値 (e_{hh})_{max} を格子ひずみ量 ε として扱うものとする。(4-6)(4-7)式を(4-5)式に代入して変形すると、

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{K}{D} \quad (4-8)$$

(4-8)式の関係から、y 軸に $4 \sin \theta / \lambda$ 、x 軸に $\beta \cos \theta / \lambda$ をプロットしたときの近似曲線の傾きから格子ひずみが、切片の逆数から結晶子サイズが評価できる [6]。本研究では、理学電機製の RINT2000 を用いて Table.4-1 の条件により取得した各試料の XRD スペクトルから、半値幅 β 及び回折角 θ を X 線粉末回折パターン解析ソフト PD Indexer を用いて測定した。

Table.4-1 XRD 測定条件

項 目	測定条件
管 球	Cu-K α
管球電圧	40 kV
管球電流	100 mA
走査範囲 (2θ)	25° ~ 80°
走査速度	0.5°/sec
ステップ角度	0.01°

4-2-4 IF 法による破壊靱性評価

ビッカース圧子圧入試験は、株式会社アカシ製のビッカース硬さ試験機 (AVK-C2) を

用いて行った。保持時間は 15 sec とし、1200°C-0.5h 試料に対して 10 kgf, 20 kgf, 30 kgf, 1200°C-5h 試料に対して 5 kgf, 10 kgf, 20 kgf の 3 通りの荷重値でそれぞれ 2 ~ 3 点測定した。試験面は株式会社マルトー製の研磨盤 (ML-150P) と同社製のダイヤモンドディスク盤 (#2000) を用いて表面出しした後、同社製のポリッシングクロスのパフ上に 3 μm, 1 μm のダイヤモンドペーストを塗布してパフ研磨することで鏡面に仕上げた。

ビッカース硬度は JIS-R1610[7]に基づいて評価した。ビッカース硬度 H_v は、正方形を底面とする四角錐形状 (頂角 136°) のビッカース圧子を試料表面に押し付けたときの圧痕表面積により定義され、Fig.4-1(a)に示す圧痕の対角線長さ d と押し込み荷重 P から次式により算出される。

$$H_v = 0.1891 \frac{P}{d^2} \quad (4-9)$$

破壊靱性値は JIS-R1607[8]に基づいて評価した。ビッカース圧子を試料表面に押し付けると、試料内部には Fig.4-1(b)に示すような半球状の塑性変形域と、それをとりまく弾性変形域が形成される。この応力場によって、荷重負荷時に圧子から真下へ延びるメディアークラックが、除荷時に圧痕の四隅から放射状に伸びるラジアルクラックが生じる。破壊靱性値 K_{IC} は、このラジアルクラックの対角線長さ (Fig.4-1(a)) から次式により算出される。

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (4-10)$$

ここで、 E は試験材料のヤング率、 H_v はビッカース硬度、 P は押し込み荷重、 c は Fig.3-1(a)に示すようにき裂の対角線長さの半分である。 α は係数であり、JIS-R1607 では 0.018 と規定されている。ヤング率は先行研究の報告値より 530 GPa を用いた[1]。

なお、JIS R-1607 では「圧痕の対角線長さとき裂長さを試験機附属の顕微鏡、金属顕微鏡などを用いて、押し込み後 10 分間以内に測定する」と規定されているが、本研究では試験機附属の顕微鏡像でのき裂観察が困難であったため、圧痕の対角長さ及びき裂長さ

を SEM により測定した。このため、得られた破壊靱性値は JIS 規格には適合しない。

4-2-5 R-曲線評価

2-2-4 と同様に、切り欠きを導入した微小試験片の曲げ試験により得られた荷重－変位曲線からコンプライアンス法により R-曲線を評価した。試験片は、1200°C-0.5h 試料及び 1200°C-5h 試料からそれぞれ 20W, 60W の 2 種類の寸法で試験片を作製した。各試験片の SEM により測定した寸法を Table.4-2 にまとめた。

Table.4-2 各試験片の寸法

Specimen	L (μm)	B (μm)	B_N (μm)	W (μm)	a_0 (μm)
0.5h-20W	60.6	18.4	15.0	20.8	8.2
0.5h-60W	179.2	51.7	40.5	61.7	30.5
5h-20W	58.7	20.8	16.5	22.7	11.4
5h-60W	145.7	45.3	37.1	55.8	27.7

4-2-6 破壊強度評価

3-2-2 と同様に、切り欠きの無い微小試験片の破断時の最大応力値を破壊強度として評価した。試験片は、0.5h 試料及び 5h 試料からそれぞれ 5W, 20W, 60W の 3 種類の寸法で試験片を作製した。SEM により測定した各試験片の寸法を Table.4-3 にまとめた。

Table.4-3 各試験片の寸法

Specimen	L' (μm)	B (μm)	W (μm)	V (μm^3)
0.5h-5W-1	20.2	5.83	6.35	748
0.5h-5W-2	20.2	5.85	6.15	727
0.5h-20W	81.2	16.4	20.0	26634
0.5h-60W	237.7	53.2	57.1	722066
5h-5W-1	20.0	4.6	4.6	423
5h-5W-2	19.7	3.8	5.3	397
5h-20W	79.5	21.9	18.7	32558
5h-60W	237.8	57.8	65.1	894789

4-3 結果

4-3-1 合成温度と微細組織

Fig.4-2 に(a)1200°C-0.5h 試料, (b)1200°C-5h 試料, 及び(c)1600°C-0.5h 試料の TEM 観察像を示す. 1200°C 合成試料は 0.5h 試料, 5h 試料とも複雑なコントラストを示しており, 格子ひずみ量の多い組織になっていると考えられる. 1200°C-0.5h 試料及び 5h 試料の平均粒径は, それぞれ 128 ± 59 nm 及び 164 ± 58 nm であり, 保持時間の延長によってやや粒成長はしているものの, 微小粒径を保っているといえる. また, 1200°C-5h 試料には 1600°C-0.5h 試料に散見されるような異常成長粒は見られず, 粒径の揃った均質な組織となっている.

Fig.4-3 に各試料の Williamson-Hall プロットを示す. 各プロットに対する近似曲線の傾きは明確に異なっており, 合成温度の上昇に伴って格子ひずみ量が減少することがわかる. このプロットの傾きから得られた格子ひずみ量を, 同じく NPS 試料の格子ひずみ量を測定した Nishiyama ら [1] の報告値とともに Fig.4-4 に示す. 本研究の解析値は Nishiyama らの報告値と矛盾せず, 妥当な解析結果であると考えられる. 1200°C-0.5h

試料及び 5h 試料の格子ひずみ量はそれぞれ 0.34 %及び 0.24 %であり、保持時間を長くすることで微小粒径を保持しつつひずみ量の減少した組織が得られた。

Fig.4-3 に示す Willamson-Hall プロットの近似曲線の切片から(4-6)式 (Scherrer の式) を用いて推定した各試料の結晶子サイズ D を、TEM 微細組織観察により得られた平均粒径 d とともに Table.4-4 に示す。

Table.4-4 結晶子サイズ D と平均粒径 d

Sample	crystallite size D (nm)	grain diameter d (nm)
1200°C-0.5h	171	128 ± 59
1200°C-5h	162	164 ± 58
1600°C-0.5h	135	236 ± 93
2000°C-0.5h	89	18200 ± 6900

低温合成で微小粒径の 1200°C 合成試料においては、 D と d は良い一致を示すが、1600°C 以上の高温合成試料では差異が大きくなる。ここで、Scherrer の式により推定できる結晶子サイズは 100 nm 以下とされている。これは、結晶子サイズの増大に伴って XRD ピーク幅が減少すると、結晶子サイズに由来する広がり装置由来の回折線幅やバックグラウンドの影響とを明確に見分けることができなくなるためである [6,9,10]。本研究で扱った NPS 試料はいずれも平均粒径 100 nm 以上であることから、Scherrer の式による粒径の推定は不適切であると考えられる。

4-3-2 IF 法により評価した破壊靱性

IF 法により評価した NPS 試料の破壊靱性値 K_{IC} は、1200°C-0.5h 試料で 10.01 ± 0.45 MPa·m^{1/2}, 1200°C-5h 試料で 9.02 ± 0.55 MPa·m^{1/2} であった。4-2-4 でも述べたようにこの値は JIS 規格に適合するものではないが、格子ひずみ量の少ない 5h 試料の方が 1

MPa·m^{1/2} 程度靱性が低下する傾向が見られた。

4-3-3 R-曲線

Table.4-2 に示した各試験片から得られた R-曲線を Fig.4-5 に示す。いずれの試験片からも、数 μm のき裂進展で破壊抵抗値が急激に増大する、急峻な R-曲線が得られた。き裂進展開始時の破壊抵抗値 K_0 は約 3.5 MPa·m^{1/2} でほぼ同程度の値を示すが、その後は 0.5h 試料の R-曲線の方がより急峻に立ち上がり、0.5h 試料及び 5h 試料の 60W 試験片の飽和値はそれぞれ 10.8 MPa·m^{1/2} 及び 10.0 MPa·m^{1/2} となった。0.5h 試料は全体に 5h 試料より 1 MPa·m^{1/2} 程度高靱性な傾向を示しており、これは IF 法による測定結果と一致する。

各試料において R-曲線の形状は 20W、60W 試験片でよく類似しており、き裂進展ごく初期の R-曲線形状は試験片寸法の影響を受けにくいとする Kruzic ら[11]の主張を実験的に支持するものであるといえる。

4-3-4 破壊強度

Table.4-3 の各試験片、及び 20W 試験片で評価したジルコニア (3Y-TZP)、アルミナ (Al_2O_3)、シリカガラス (SiO_2 glass) の試験片体積と強度の関係を Fig.4-6 に示す。異なる寸法の試験片を用いて測定した NPS 試料の強度値からは、試験片体積の減少とともに強度が向上する試験片寸法効果が見られた。最も小さな 5W 試験片から得られた最大強度は、0.5h 試料で 6.3 GPa、5h 試料で 6.1 GPa であった。20W 試験片から得られた各試料の強度値を比較すると、NPS 試料は他のセラミックス材料より高い強度を示し、また、NPS 試料どうしを比較すると、0.5h 試料は 5h 試料よりも高強度な傾向を示すことがわかる。

4-4 考 察

4-4-1 アモルファス化のエネルギー障壁

Fig.4-7 にスティショバイト相とアモルファス相のエネルギー図を模式的に示す。スティショバイトは常温常圧環境下で熱力学的に不安定であり、そのギブス自由エネルギーは 0 K 以上の全温度域でシリカガラスのそれよりも高い。しかしながら、両者の間にエネルギー障壁が存在するために自発的なアモルファス化が妨げられ、実際にアモルファス化を起こすには加熱等の外的な操作によってエネルギー障壁を乗り越えさせる必要がある。

加熱によるスティショバイトのアモルファス化はラマン分光[12]や NMR[13]を用いたその場観察により確認されており、600°C程度からアモルファス化が始まり、800°Cで完全にアモルファス化することが報告されている。Brazhkin ら[14]は、平均粒径 10 ~ 40 μm のスティショバイト多結晶体を異なる昇温速度で DTA 分析することによってアモルファス化を定量的に評価し、アモルファス化の転移熱が $Q = 41 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ 、活性化エネルギーが $\Delta G = 220 \sim 280 \text{ kJ/mol}$ 、Avrami 指数が $n = 1$ となることを報告している。ここで Avrami 指数とは相変態中の結晶化過程の特性を表す指数であり、固相変態の変態率 f を

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4-11)$$

と表したときのべき指数 n として求められる。Avrami 指数 $n = 1$ は、アモルファス相の核生成が相変態の律速過程となることを示している。この核生成のエネルギー W は古典核生成理論では次式のように表される。

$$W \approx \frac{\sigma^3}{(\Delta F - \Delta F^*)^2} \quad (4-12)$$

ここで、 σ は界面張力、 ΔF は結晶相とガラス相の間の自由エネルギー差、 ΔF^* は母相の中に核が生成した際の弾性ひずみエネルギーを表す。スティショバイト母相中にアモルファス相の核が生成する場合、 ΔF^* は約 50 kJ/mol となる。また、常温常圧下で準

安定ステイショバイトと安定相との自由エネルギー差も約 50 kJ/mol である。σ を 1 J/m³ と仮定すると、W は約 10 eV (= 964 kJ/mol) となり、これは実験により得られた活性化エネルギー (ΔG = 220 ~ 280 kJ/mol) よりはるかに大きい。Brazhkin らは、実際のアモルファス核生成が表面や粒界といった欠陥から起きることにより、均一核生成を仮定した場合の理論値よりも低い活性化エネルギーでアモルファス化が起きたとしている。

ここで、多数の核が同時に生成する場合には核の配置のエントロピー効果を考慮する必要があるため、孤立した 1 つの核の生成を対象とした古典理論による核生成エネルギーの推定は、厳密には適切ではない。しかしながら、き裂進展時のアモルファス核生成挙動の詳細な解析は困難であることから、本章では古典理論による議論のみにとどめた。

き裂先端に生じる引張応力によるアモルファス化の閾値は、応力誘起相変態理論から推定することができる。応力誘起相変態に要する単位体積あたりの仕事 U は相変態に伴う体積ひずみ ε^T と印加応力 σ を用いて次式により表される[15]。

$$U = \sigma \varepsilon^T \quad (4-13)$$

いま、高密度ガラスに準ずる構造をもつアモルファス相への相変態を仮定して ε^T = 0.60 とすると、σ = 1 GPa のときに U = 6 × 10⁸ J/m³ となる。SiO₂ の分子量は 60.08、ステイショバイトの密度が 4.28 g/cm³ であるから、印加応力の相変態駆動力への寄与は -8.42 kJ/mol/GPa となる。つまり、大きな応力を印加するほど相変態に要する駆動力は低下させることができる。第一原理計算により得られたステイショバイトのアモルファス化臨界応力 30 GPa[16]を当てはめた場合、相変態駆動力への寄与は -253 kJ/mol となり、Brazhkin らによる活性化エネルギーの測定値 (ΔG = 220 ~ 280 kJ/mol) [14]とよく一致した。

4-4-2 微細組織が核生成に与える影響

NPS 試料の破壊靱性は微小粒径の試料ほど、また、格子ひずみ量の大きい試料ほど向上する[1]ことから、破壊誘起アモルファス化の発現はこれらの微細組織の影響を受けていると考えられる。すなわち、点欠陥や転位、粒界といった格子欠陥が不均一核生成サイトとしてはたらくことで核生成エネルギーを低下させ、アモルファス化を促進したと考えることができる。

Luo ら[17]は分子動力学計算により加熱によるスティショバイトのアモルファス化挙動を評価し、 SiO_2 ユニットを 720 個含むスティショバイト超格子中からいくつかの SiO_2 ユニットを取り去るとアモルファス化が促進されるかを調べた。結果、50 個の SiO_2 ユニットを取り去るまではアモルファス化挙動に大きな変化は見られないが、100 個の SiO_2 ユニットを取り去ると劇的にアモルファス化が促進され、アモルファス化開始温度も完全結晶の 4700 K から 1300 K まで大きく低下することを示した。しかしながら、これは全体の 14 %もの SiO_2 ユニットを取り去ることに相当することから密度も明らかに変化し、完全結晶モデルの 4.35 g/cm^3 から 3.45 g/cm^3 まで低下する。本研究で用いた NPS 試料の密度は 4.28 g/cm^3 [1]であり、X 線構造解析により得られた理論値[18]とほぼ一致している。このことから、NPS 試料は劇的にアモルファス化が促進されるほどの大量の点欠陥を有してはいないと考えられる。

Luo らは同じく分子動力学計算により、スティショバイト多結晶体の粒径が 5 nm 以下になるとアモルファス化が起きることを示した[19]。本研究で用いた NPS 試料の平均粒径は小さなものでも 128 nm であり、5 nm もの微細粒組織ではないが、局所的には微小粒が集中し、粒界の占有密度が高くなる領域も形成されうると考えられる。しかしながら、XANES によりアモルファス相の生成が観察されたのは粒内破壊破面を示す微小粒径 NPS 試料のみであり、粒界破壊破面からは検出されなかった。これより、粒界も NPS 試料の主要なアモルファス化サイトとはなり得ないと考えられる。

XRD スペクトルから Williamson-Hall 法により算出された NPS 試料の格子ひずみは $1200^\circ\text{C}\cdot 0.5\text{h}$ 試料で 0.34 %、 $1200^\circ\text{C}\cdot 5\text{h}$ 試料で 0.24 %であり、これらはヤング率を $E =$

530 GPa とすると、フックの法則 ($\sigma = E\varepsilon$) よりそれぞれ 1.8 GPa, 1.3 GPa の内部応力が生じうると考えられる。この内部応力がアモルファス核生成に要するエネルギーを低下させるとすれば、局所的にアモルファス化が起きやすくなると考えられる。

Fig.4-8 に NPS 試料のアモルファス化臨界応力 σ_c と破壊強度 σ_f の関係を模式的に示す。破壊強度が潜在欠陥の大きさに支配されるとき、破壊強度 σ_f は臨界応力 σ_c が小さくなるほど向上する。いま、試料内部の格子ひずみ量がアモルファス化臨界応力 σ_c を低下させるとすれば、格子ひずみ量の大きい 0.5h 試料の方が 5h 試料より高い強度を示したことは理に適っているといえる。

ここで Fig.4-8 は、微細組織を最適化することでアモルファス化挙動をより促進することができれば、さらに高強度かつ高靱性な試料を合成することが可能であることを示しているといえる。また、本研究で明らかになった破壊誘起アモルファス化機構の発現に寄与すると考えられる諸要素、すなわち、1) アモルファス相よりも高い自由エネルギーを有する高压相であること、2) 多くの格子ひずみと高い転位密度を有すること、3) 微小粒径の多結晶体であること、という 3 つの要素は、強度と靱性を両立する新たなセラミックス材料の設計指針となりうると考えられる。

4-4-3 高压合成実験中の転位密度変化

本研究で用いた低温合成の NPS 試料中には、多くの転位とそれらが堆積した畳の目状の組織が観察されている[1]。 α -石英から高压合成された平均粒径 1 μm 程度のスティショバイト多結晶中には $1 \sim 5 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 程度の高密度の転位が観察され、これらの転位は主に出発物質からスティショバイトへの相変態時及び冷却時に生じたと推定されている[20]。高压合成試料中の高密度の転位はオリビン ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_3$) [21,22]やガーネット ($\text{Mg}_3(\text{Fe,Al, Si})_2(\text{SiO}_4)_3$) [23]においても報告されており、これらはマルチアンビル装置を用いた高压合成時に応力の偏差成分、すなわちせん断応力により導入されたと考えられている[24]。Ando ら[25]は、5 GPa の圧力下において 1400°C で 0~6 時間加熱し

た単結晶オリビン中の転位密度を測定することにより、加熱開始前の加圧段階における塑性変形により試料中の転位密度が急速に増大し、その後は合成温度での保持時間に依らず大きく変化しないことを示した。これに対し Karato ら[26]は、同じくオリビンをより高温・高圧の 10 GPa, 1500°Cで圧すると、転位の上昇運動が促され転位密度の減少が起きることを報告している。オリビンの高温高圧下（1300～1900 K, 11～15 GPa）における低ひずみ速度（ $10^{-4} \sim 10^{-5}$ /sec）大変形試験により得られたせん断ひずみプロットが、応力指数 $n=5$ の転位クリープ曲線とよく一致する[27]ことも示されており、高圧合成時の高温・高圧環境下で試料のクリープ変形が起これ、試料内部のせん断応力が減少したために転位密度が減少したと考えられる。

Fig.4-9に高圧合成実験中に推定される NPS 試料内部の転位密度変化を模式的に示す。NPS 試料合成においても、高圧合成初期の塑性変形に高密度の転位が導入され、高温保持間のクリープ変形によりその一部が回復し、冷却時に急激な熱収縮による変形を緩和するために再び多くの転位が生じると考えられる。転位周辺の結晶格子はひずむため、スティショバイト多結晶中に高密度に分布する転位は試料内部に複雑なひずみ場を形成する。Karato ら[22]は、高圧合成したオリビン（ $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_3$ ）多結晶中に 10^{14} m^{-2} 程度の高密度な転位を観察し、これにより約 1 GPa の内部応力が生じうるとしている。NPS 試料の Williamson-Hall プロットに現れる 3%を超える大きな格子ひずみも高密度の転位に由来するものと考えられ、Fig.4-9 のように長時間高温保持した 1200°C-5h 試料の方が転位の回復が進み、合成試料中の格子ひずみ量が減少したと推測される。

4-5 結 言

本章では、微細組織を制御した NPS のモデル試料を合成し、その R-曲線挙動及び破壊強度をマイクロカンチレバー試験片により評価した。

合成温度保持時間を 0.5h から 5h に延長することで、微小粒径を保ち、格子ひずみ量の減少した NPS 試料が得られた。格子ひずみ量の異なる NPS 試料からはいずれも上昇型の R-曲線が得られたが、格子ひずみ量の大きい 0.5h 試料の方が $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度高い

靱性を示し、この傾向は IF 法でも確認された。同じく微小試験により評価した破壊強度も、0.5h 試料の方が高い値を示した。

スティショバイト相とアモルファス相にはエネルギー障壁が存在するが、実験により得られた活性化エネルギーが理論値を大きく下回ることから、アモルファス相は格子欠陥を起点として不均一核生成すると考えられる。NPS 試料の場合は、高圧合成間に導入された高密度の転位と、その周囲の格子ひずみにより生じる 1 GPa を超える内部応力が、核生成エネルギーを低減させることでアモルファス化が促進されたと考えられる。

本研究により明らかになった格子欠陥の効果は、微細組織の最適化による NPS の機械的特性向上の可能性を示唆するとともに、他の高圧合成材料における破壊誘起アモルファス化機構の発現条件を示し、強度と靱性を両立する新しい材料設計の指針を与えるものであると考えられる。

【文 献】

- [1] N. Nishiyama, S. Seike, T. Hamaguchi, T. Irifune, M. Matsushita, H. Ohfuji, Y. Kono, Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high toughness, *Scripta Mater.*, **67**, 955-958 (2012).
- [2] A.G. Evans, R.M. Cannon, Toughening of brittle solids by martensitic transformations, *Acta Metall.*, **34**, 761-800 (1986).
- [3] R.M. McMeeking, A.G. Evans, Mechanics of Transformation-toughening in brittle materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 242-246 (1982).
- [4] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall*, **1**, 22-31 (1953).
- [5] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson, The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates –I, *P. Phys. Soc.*, **56**, 174-181 (1944).
- [6] 中井泉, 泉富士夫 (編), *粉末 X 線回折の実際 第2版*, 朝倉書店 (2009).
- [7] JIS R 1610 Test methods for hardness of fine ceramics. Japanese Standards Association, Tokyo, 2003.
- [8] JIS R 1607 Testing methods for fracture toughness of fine ceramics. Japanese Standards Association, Tokyo, 1995.
- [9] U. Hoizwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the ‘Debye–Scherrer equation’, *Nat. Nanotech.*, **6**, 534 (2011).
- [10] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD, *World J. Nano Sci. Eng.*, **2**, 154-160 (2012).
- [11] J.J. Kruzic, R.L. Satet, M.J. Hoffmann, R.M. Cannon, R.O. Ritchie, The utility of R-curves for understanding fracture toughness-strength relations in bridging ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 1986-1994 (2008).

- [12] M. Grimsditch, S. Popova, V.V. Brazhkin, R. N. Voloshin, Temperature-induced amorphization of SiO₂ stishovite, *Phys. Rev. B*, **50**, 12984 (1994).
- [13] X. Xue, J.F. Stebbins, M. Kanzaki, A ²⁹Si MAS NMR study of sub-T_g amorphization of stishovite at ambient pressure, *Phys. Chem. Miner.*, **19**, 480-485 (1993).
- [14] V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, S.V. Popova, The kinetics of the transition of the metastable phases of SiO₂, stishovite and coesite to the amorphous state, *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, 241-248 (1991).
- [15] J.R. Patel, M. Cohen, Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation, *Acta Metall.*, **1**, 531-538 (1953).
- [16] M. Misawa, E. Ryuo, K. Yoshida, R.K. Kalia, A. Nakano, N. Nishiyama, F. Shimojo, P. Vashista, F. Wakai, Picosecond amorphization of SiO₂ stishovite under tension, *submitted to Science Advances*.
- [17] S.N. Luo, L. Zheng, O. Tschauner, Solid-state disordering and melting of silica stishovite: the role of defects, *J. Phys. Condens. Matter.*, **18**, 659-668 (2006).
- [18] M. Sugiyama, S. Endo, K. Koto, The crystal structure of stishovite under pressure up to 6 Gpa, *Mineral. J.*, **13**, 455-466 (1987).
- [19] S.N. Luo, L. Zheng, O. Tschauner, Spontaneous disordering of nm-grain-sized polycrystals and clusters of silica stishovite, *Solid State Commun.*, **136**, 71-75 (2005).
- [20] P. Cordier, T.G. Sharp, Large angle convergent beam electron diffraction determinations of dislocation Burgers vectors in synthetic stishovite, *Phys. Chem. Minerals*, **25**, 548-555 (1998).
- [21] Y. Wang, R.C. Liebermann, J.N. Boland, Olivine as an in situ piezometer in high pressure apparatus, *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 493-497 (1988).

- [22] S. Karato, C. Dupas-Bruzek, D.C. Rubie, Plastic deformation of silicate spinel under the transition-zone conditions of the Earth's mantle, *Nature*, **395**, 266-269 (1998).
- [23] V. Voegelé, P. Cordier, F. Langenhorst, S. Heinemann, Dislocations in meteoritic and synthetic majorite garnets, *Eur. J. Mineral.*, **12**, 695-702 (2000).
- [24] D.C. Rubie, Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments, *Phase Transit.*, **68**, 431-451 (1999).
- [25] J. Ando, T. Irifune, T. Takeshita, K. Fujino, Evaluation of the non-hydrostatic stress produced in a multi-anvil high pressure apparatus, *Phys. Chem. Minerals*, **24**, 139-148 (1997).
- [26] S. Karato, D.C. Rubie, H. Yan, Dislocation recovery in olivine under deep upper mantle conditions: Implications for creep and diffusion, *J. Geophys. Res.*, **98**, 9761-9768 (1993).
- [27] S. Karato, D.C. Rubie, Toward an experimental study of deep mantle rheology: A new multianvil sample assembly for deformation studies under high pressures and temperatures, *J. Geophys. Res.*, **102**, 111-122 (1997).

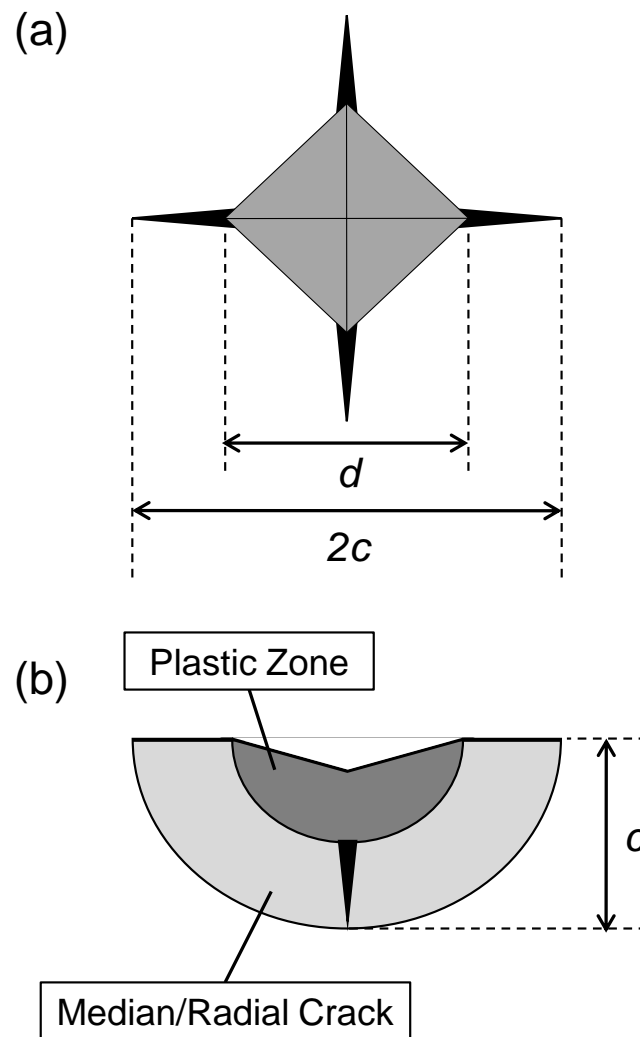
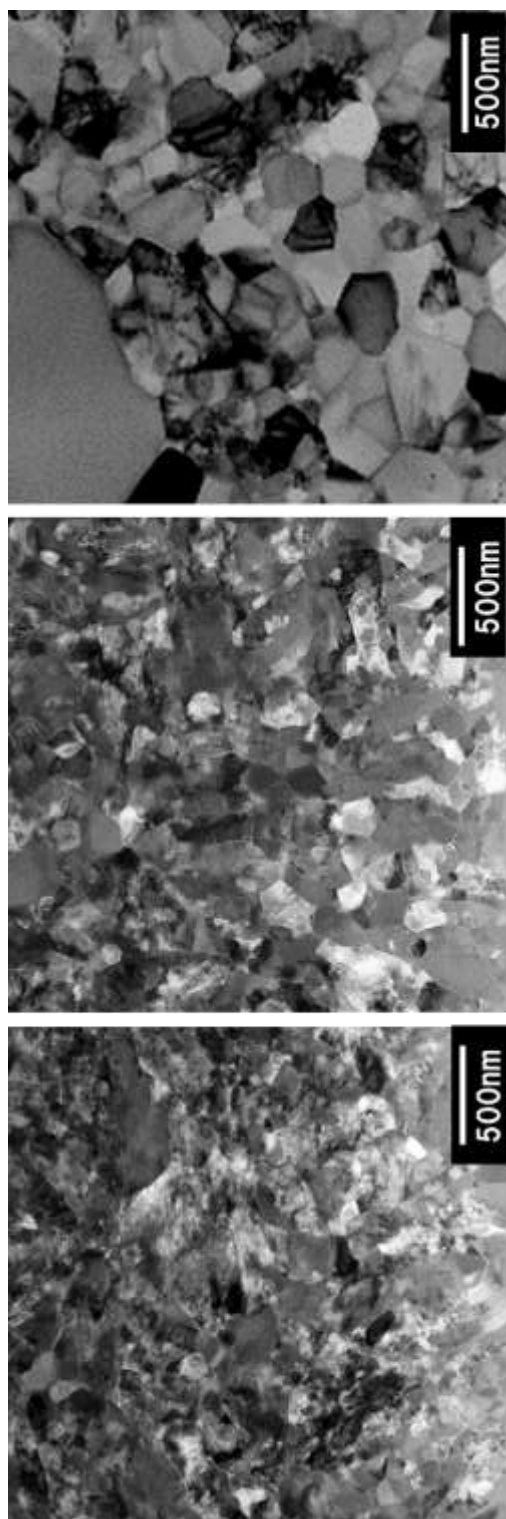


Fig.4-1 ビッカース圧痕の概略図

圧子の接触部には塑性変形域とそれを取りまく弾性変形領域が形成され，除荷時に圧痕の四隅からラジアルクラックが生じる．



(a) 1200°C-0.5h

(b) 1200°C-5h

(c) 1600°C-0.5h

Fig.4-2 合成条件の異なるNPS試料の微細組織

1200°C-5h合成試料は微小粒径を保ち、異常成長粒のない均質な組織となっている。

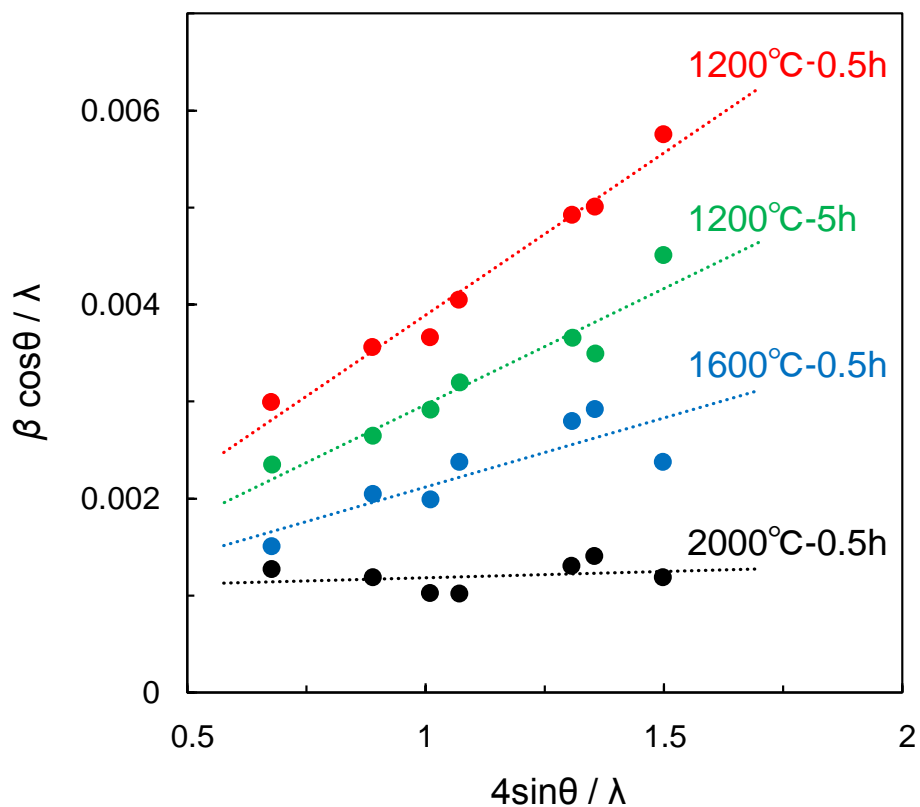


Fig.4-3 合成条件の異なるNPS試料のWilliamson-Hallプロット
 近似曲線の傾きが格子ひずみ量を表す．合成温度の上昇に伴って格子ひずみ量は増大し，1200°C-5h合成試料は0.5h試料より格子ひずみ量が減少した．

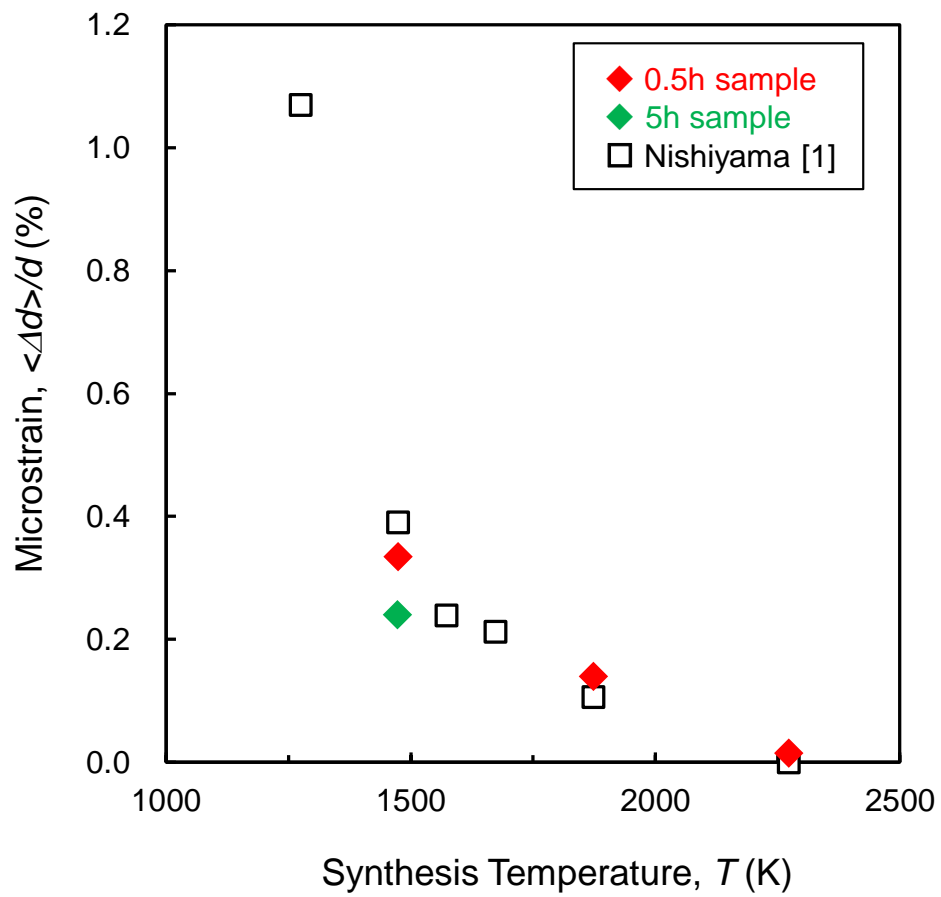


Fig.4-4 NPS試料の格子ひずみ量

1200°C-5h試料は0.5h試料より格子ひずみ量が減少した.

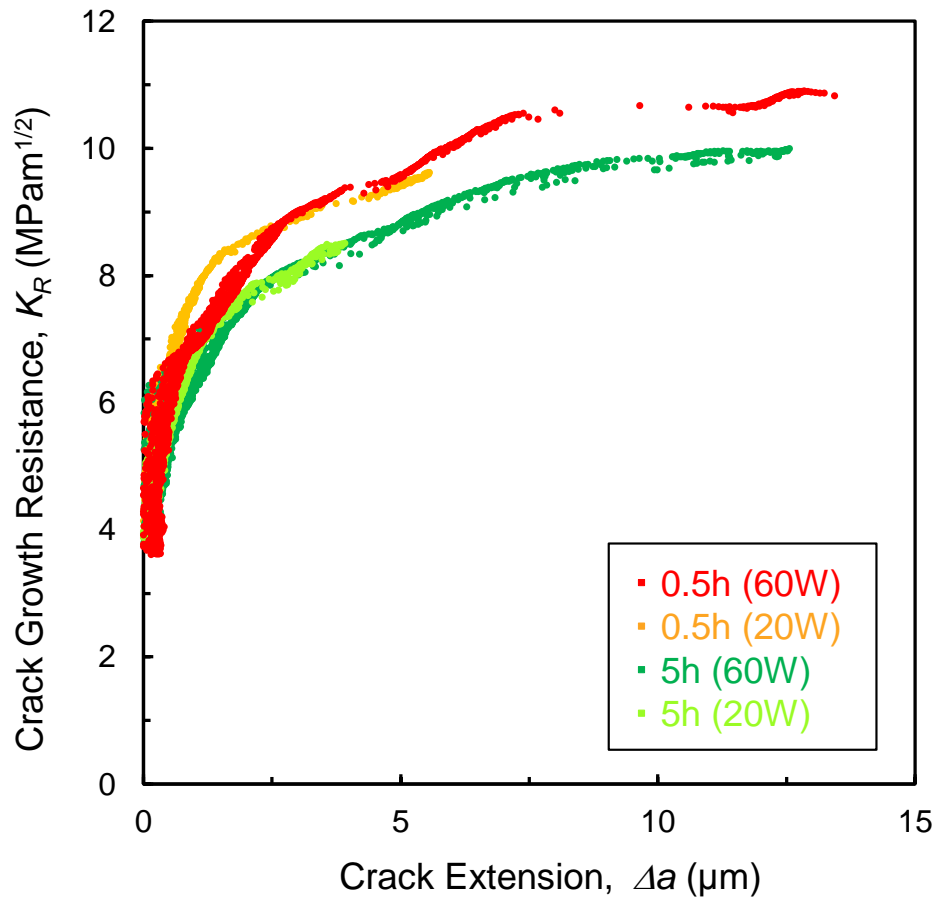


Fig.4-5 1200°C-0.5h試料及び5h試料のR-曲線

格子ひずみ量の大きい0.5h試料のほうが1 MPa·m^{1/2}程度高靱性な傾向を示した。

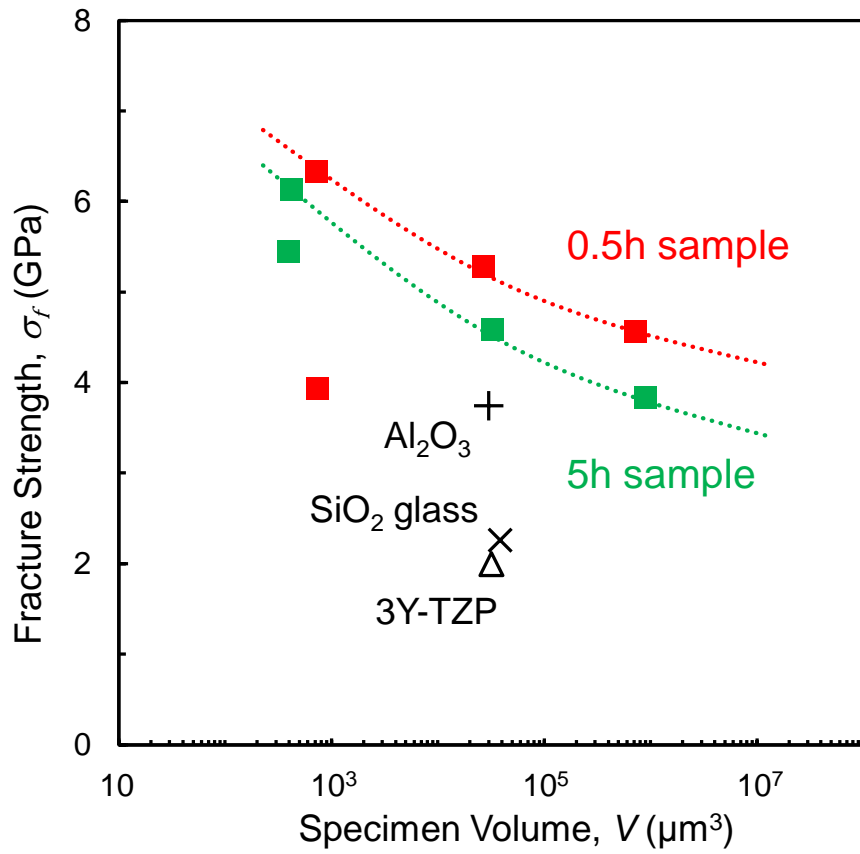


Fig.4-6 1200°C-0.5h試料及び5h試料の破壊強度
 格子ひずみ量の大きい0.5h試料の方が高い強度を示した.

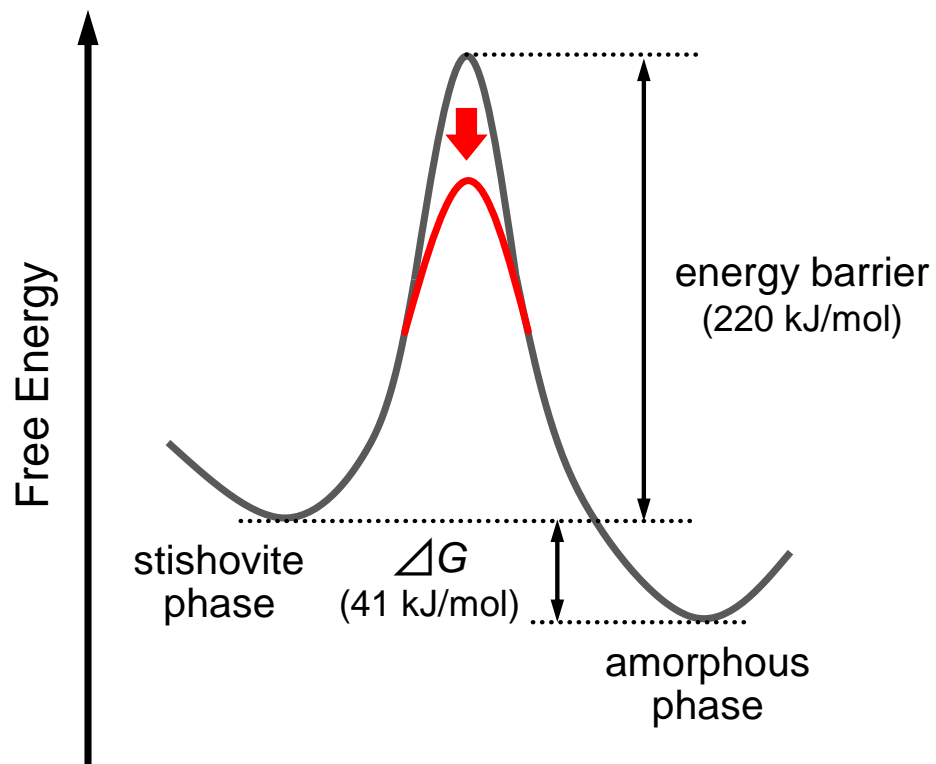


Fig.4-7 NPS試料アモルファス化のエネルギー障壁

格子欠陥から不均一核生成することでエネルギー障壁が低下し、アモルファス化が促進される。

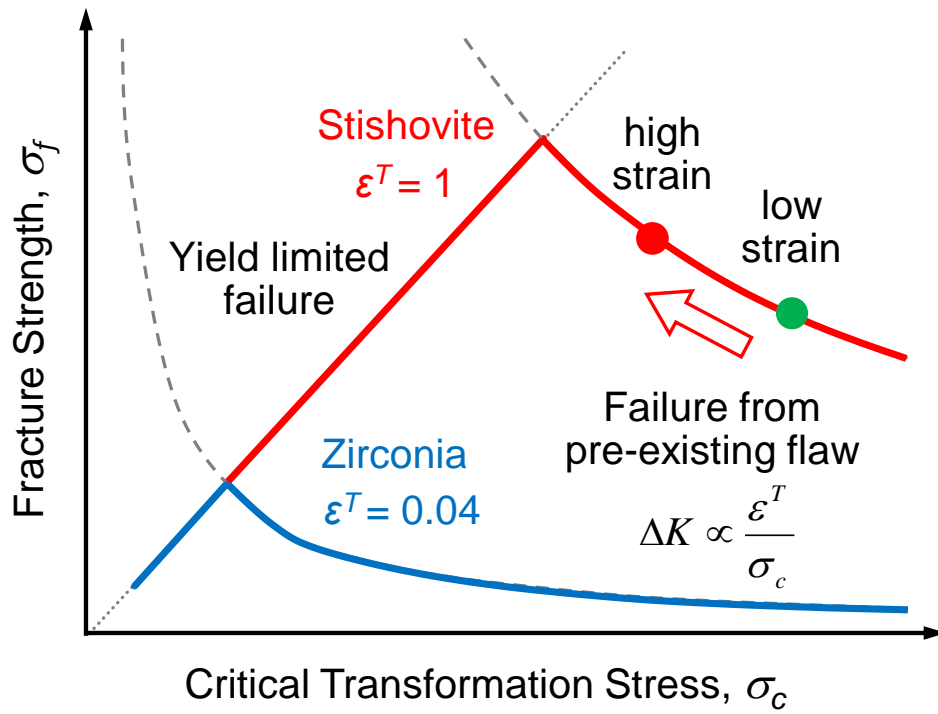


Fig.4-8 格子ひずみ量による相変態臨界応力 σ_c と破壊強度 σ_f の変化
格子ひずみが σ_c を低下させることで、強度 σ_f が向上した。

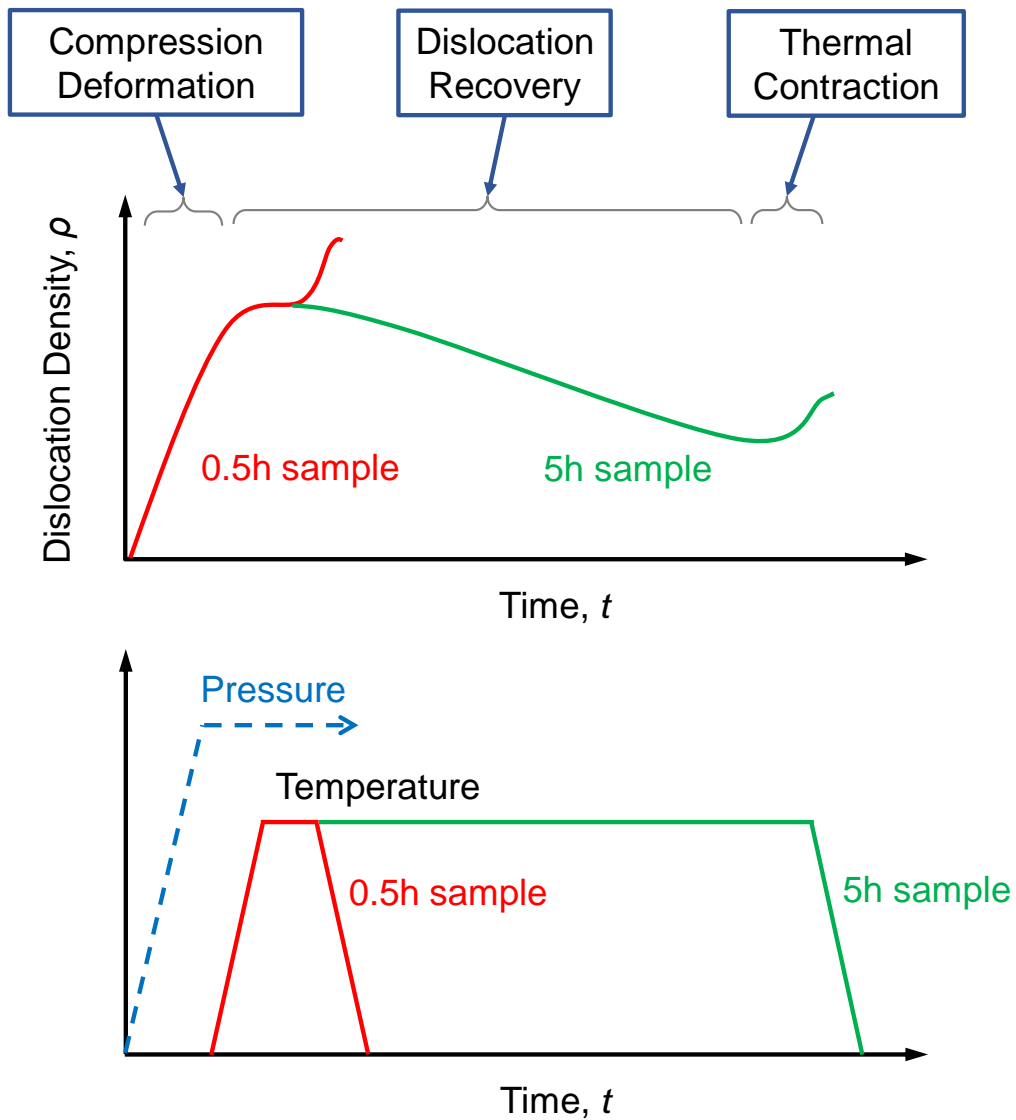


Fig.4-9 高压合成実験中の転位密度変化

圧力印加時及び熱収縮時に転位が導入され，高温保持間に転位の回復が起きる。

第5章 ナノ多結晶ステイショバイトのき裂偏向特性評価

5-1 緒言

セラミックスの高靱化機構には、き裂先端近傍で体積膨張を伴う相変態が起きる相変態強化機構、繊維や異方性をもつ第2相粒子の架橋・引き抜けによりき裂進展が阻害される架橋強化機構、粗大粒子そのものが架橋効果を示す破面架橋機構、さらに、き裂偏向やマイクロクラックの発生などがあり、これらの機構のうちのいずれか、もしくはいくつかの機構が複合的にはたらくことで靱性が向上するとされている。ナノ多結晶ステイショバイト (NPS) は、き裂先端で巨大な体積膨張を伴う局所的なアモルファス化が起きることにより破壊抵抗値が増大する、破壊誘起アモルファス化機構により高靱化していると考えられる[1]。しかしながら、多結晶化することで単結晶の8倍に相当する破壊靱性値を示すNPS試料の高靱化には、破壊誘起アモルファス化機構以外の機構も寄与している可能性がある。これより本研究では、NPS高靱化におけるこれらの機構の寄与、特にき裂偏向の効果を定量的に評価することを目指した。

き裂偏向とは、試料内部に分布する内部応力の不均一性や粒界・界面との相互作用により、き裂が材料中を直進せずにジグザグに進展する現象である。これにより、き裂の進展によって形成される破面の表面積が増大するとともに、き裂先端での応力場が混合モードになることによって破壊靱性が向上するとされている[2]。セラミックスの破壊におけるき裂偏向は、大きく2つの手法により評価されてきた。1つ目は、き裂の進展経路を線図で表し、各線分の長さや偏向角度からき裂のジグザグの程度を評価する手法である。FaberとEvans[3,4]は窒化ケイ素材料のビッカースき裂を観察し、そのき裂形状から偏向角度分布を調べ、形状異方性の大きい介在物を含む試料ほど靱性が向上することを実験的に証明した。2つ目はき裂経路もしくは破面のフラクタル次元を評価する手法である。フラクタル次元とは、1975年にMandelbrot[5]により提唱された概念であり、複雑形状をその自己相似性により特徴付けるものである。自己相似性とは、「ミクロな部分」が「マクロな全体」と相似である状態を指し、フラクタル次元を評価することは、無秩序に見える複雑形状の中にスケールに依存しない規則性を見出すことに相当する。フ

フラクタル次元はユークリッド空間を表す各整数次元の間の値をとる非整数次元となる。曲線の自己相似性を表すフラクタル次元は 1 ~ 2 の間、曲面の自己相似性を表すフラクタル次元は 2 ~ 3 の間の値をとり、それぞれの少数部分である D^* が形状の不規則性を示すとされ[6]、この D^* と破壊靱性 K_{IC} の間には次の関係が成り立つことが多くの材料において報告されている[7-12]。

$$K_{IC} = K_0 + AD^{*0.5} \quad (5-1)$$

この式は、フラクタル次元の大きい、すなわち不規則で複雑な破面を呈する材料ほど高靱性を示すことを表しており、フラクタル次元と機械的特性の相関性を示すものであるといえる。

本章では、NPS 試料及びジルコニア多結晶体のビッカースき裂形状からき裂偏向角度分布及びフラクタル次元を求め、これらの材料のき裂偏向特性を定量的に評価することで、高靱化への寄与の有無を検討した。

5-2 実験方法

5-2-1 供試材

1200°C で高圧合成した NPS 試料及び SPS 焼結したジルコニア多結晶体 (3Y-TZP) 試料を用いた。試料合成方法の詳細については 2-2-1 と同様である。

5-2-2 ビッカースき裂の導入

圧子圧入面は、各試料の表面を株式会社マルトー製の研磨盤 (ML-150P) と同社製のダイヤモンドディスク盤 (#2000) を用いて表面出しした後、同社製のポリシングクロス of バフ上に 3 μm 、1 μm のダイヤモンドペーストを塗布してバフ研磨することで鏡面に仕上げた。この鏡面研磨面に対し、株式会社アカシ製のビッカース硬さ試験機 (AVK-C2) を用いて NPS は 20 kgw、3Y-TZP は 2 kgw の負荷荷重によりビッカース圧子を圧入した。得られたビッカース圧痕から、4-2-4 と同様に IF 法により破壊靱性値 K_{IC} を評価し

た。この際、先行研究と条件を揃えるために、(4-10)式の α を0.016とするAnstisの式[13]を用いた。

5-2-3 偏向角度分布評価

Faber と Evans[4]は、Fig.5-1のように、き裂経路を構成する各線分の長さ l とき裂進展方向に対する偏向角度 θ を測定し、 θ に対する l の分布を調べることで、粒径の異なる窒化ケイ素材料のき裂偏向特性を評価した。本研究では、NPS と 3Y-TZP 各試料のビッカースき裂経路について同様の解析を試みた。各試料のビッカースき裂形状は SEM (S-4500) を用いて 3000 倍の倍率で観察し、これらの SEM 観察像からき裂経路を導出し、得られたき裂経路を構成する各線分について、画像解析ソフト Image J を用いて長さ l とき裂進展方向に対する偏向角度 θ を測定した。

5-2-4 フラクタル次元解析

フラクタル次元解析にはいくつかの評価手法が提案されている。本研究では次に挙げる 3 つの手法を用いて、それぞれビッカースき裂のき裂経路、破面形状、き裂形状を対象としたフラクタル次元を解析した。以下にそれぞれの手法の基本原理及び解析手順を示す。

(i) き裂経路のフラクタル次元解析

不規則曲線のフラクタル次元は、Mandelbrot により次式のように提唱された[5]。

$$L(\eta) = L_0 \eta^{-(D-1)} \quad (5-2)$$

ここで、 L は測定された不規則曲線の長さ、 L_0 は定数、 η は計測単位長さ、 D は曲線のフラクタル次元を表す。Fig.5-2 に示すように、 η が小さくなるほど真の曲線形状に近づくため、 L は大きくなる。 D の小数部分を D^* ($=D-1$) とすると、式(5-2)の両辺の対数をとって、

$$\ln L(\eta) = \ln L_0 - D^* \ln \eta \quad (5-3)$$

これより、 $\ln L(\eta)$ と $\ln \eta$ の関係を両対数プロットした Richardson プロットの直線の傾きから、 D^* が求められる。本研究では、計測単位長さ η を10 nm から10 μm まで変化させたときの曲線長さ L を測定し、両対数プロットの傾きから D^* を求めた。

(ii) 破面形状のフラクタル次元解析

材料破面のフラクタル次元を解析する手法として、SIA (Slit Island Analysis) 法と FPA (Fracture Profile Analysis) 法がある[6,8]。SIA 法は、Fig.5-3 に示すように破断後の試料を樹脂埋めした後に破面と平行に徐々に研磨していき、研磨面に現れた試料の“島”の面積と外周長さからフラクタル次元を評価する手法である。破面の凹凸の程度によって現れる島の数、形状、大きさ等が異なり、外周長さと面積を両対数プロットすることで現れる直線部の傾きが $2/D$ (D :フラクタル次元)に相当するとされている。一方、FPA 法は、Fig.5-4 に示すように試料を破面と垂直に切断したときの断面に現れる破面の輪郭を波形とみなし、フーリエ変換することでフラクタル次元を評価する手法である。具体的には、フーリエ変換して得られた振幅を2乗した値を波数の高い側から積算し、現れた曲線の平坦部分の傾き B' が $6-2D$ に相当するとしてフラクタル次元 D を導出する。SIA 法と FPA 法は解析方向が 90° 異なるにも関わらず、それぞれの手法により得られたフラクタル次元 D はよく一致することが報告されている[8]。

本研究では、き裂の輪郭が破面の輪郭形状を反映しているとみなし、ビッカースき裂輪郭に対して FPA 解析を適用した。具体的な手順としては、まず、画像解析ソフト Image J を用いて SEM 観察したビッカースき裂の輪郭を抽出し、上辺または下辺のみをグラフ数值読み取りソフト Graphcel を用いて(x,y)座標に変換する。この数值変換された線形を表計算ソフト Origin の FFT 機能を用いてフーリエ変換し、振幅の2乗値を波数の高い側から積算した積算曲線を得た。ここで、個々のき裂に固有の形状の影響を局限するため、異なる4本のき裂から取得した積算曲線を平均化した後に、平坦部分を線形近似

して傾き B' を求めた.

(iii) き裂形状のフラクタル次元解析

不規則形状のフラクタル次元解析手法としてボックスカウント法がある. これは, Fig.5-5 に示すようにある形状を覆うために必要なボックスの個数 N とボックスの一辺の長さ r によって次式で定義される.

$$N(r) = N_0 r^{-D} \quad (5-4)$$

ここで, N_0 は定数, D はフラクタル次元を表すが特にボックス次元とも呼ばれる.

本研究では, 画像解析ソフト **Image J** を用いてビッカースき裂の SEM 観察像を二値化し, 同ソフトの **Fractal Box Count** 機能を利用してボックスの一辺のピクセル数を 2 から 64 まで変化させることでフラクタル次元 D を求めた.

5-3 結果

5-3-1 破面及びき裂形状観察

Fig.5-6 に各試料の破面の SEM 像を示す. NPS 試料は粒内破壊していると考えられ, その破面は Fig.5-6(a)に示すように, へき開面のような滑らかな平面が連なる中に, 矢印で示すような細長い“いも虫状”の組織が散見される複雑な破面を示し, 個々の粒子を判別することができない. このようないも虫状組織は Nishiyama らによっても報告されている[14]. 4-1 でも述べたように NPS の微細組織及び機械的特性は合成温度により大きく変化するが, 破面形状も同様に変化し, 高靱性を示す低温合成試料は Fig.5-6(a)のような粒内破壊破面, 低靱性を示す高温合成試料は粒界破壊破面を示す. いも虫状組織は高靱性を示す低温合成試料の粒内破壊破面においてのみ観察されることから, 破壊誘起アモルファス化の過程で生じたものと考えられている. これに対し, 3Y-TZP 試料は Fig.5-6(b)に示すように典型的な粒界破面を示す.

Fig.5-7 に各試料のき裂の SEM 観察像及びき裂経路線図を示す. NPS 試料のき裂は

Fig.5-7(a)に示すように、破面に見られる平面部分を反映した直線部分と、カーブを描くような鈍角の屈曲部分で構成されており、全体に滑らかな曲線に見える。これに対し、Fig.5-7(b)に示す 3Y-TZP 試料のき裂は細かく屈曲しており、粒界破壊が支配的であることがわかる。

NPS 試料のき裂の線分長さ l の平均値は $1.73 \mu\text{m}$ であった。き裂の屈曲が高靱化に寄与しているならば、少なくとも最初の屈曲以降に高靱化効果が現れるはずであることから、 $1 \mu\text{m}$ 以下のき裂進展で破壊抵抗値が急激に増大する NPS の特徴的な R-曲線挙動には、き裂偏向は寄与していないと考えられる。一方で、3Y-TZP 試料の l の平均値は $0.32 \mu\text{m}$ であった。これは、試料の平均粒径 450 nm と同程度の値であり、SEM により観察された粒界破壊が支配的な破面の特徴と矛盾しないといえる。

5-3-2 IF 法による破壊靱性評価

IF 法 (Anstis の式) により評価した NPS 試料及び 3Y-TZP 試料の破壊靱性値は、それぞれ $10.1 \pm 1.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $4.2 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。

5-3-3 偏向角度分布

Fig.5-8 に各試料の偏向角度ごとの頻度分布を示す。本研究で評価した NPS 試料及び 3Y-TZP 試料の頻度分布は、窒化ケイ素に比べて低角度側に分布が集中しており、 60° 以上の高角度のき裂偏向はほぼ見られない。特に NPS 試料は $0 \sim 10^\circ$ の頻度分布が 40% を超えており、き裂進展方向に対してほとんど偏向することなくき裂が進展していると考えられる。

5-3-4 フラクタル次元

(i) き裂経路のフラクタル次元

Fig.5-9(a)に計測単位長さ η と、その η により計測されたビッカースき裂経路長さ L の関係を、先行研究の報告値[15]と併せて示す。いずれの材料においても、計測単位長さ η

が小さくなるほど測定長さ L が大きくなる傾向が観察された。ここで、Tanaka の $\eta > 10 \mu\text{m}$ のデータに見られるように、 η がき裂の投影長さほど大きくなるとデータ点のばらつきが大きくなる。さらに、 η が粒径に相当する値まで小さくなると L はき裂の真の長さに近づき、一定となる。このため、フラクタル次元を評価できる η の範囲は、き裂投影長さに相当する η_{\max} から粒径に相当する η_{\min} の間に制限される。Fig.5-9(a)に示す NPS 試料及び 3Y-TZP 試料のプロットについては良好に線形近似できていることから、この制限範囲で評価できていると考えられる。近似曲線の傾きから求められるフラクタル次元 D は、NPS 試料が 1.035、3Y-TZP 試料が 1.058 であり、3Y-TZP 試料の方がやや大きな値となったが、いずれの値も Tanaka の計測値と大きく矛盾せず、妥当な解析が行えていると考えられる。

Fig.5-9(b)にき裂経路解析により得られたフラクタル次元の少数部分 D^* の平方根と IF 法により得られた破壊靱性 K_{IC} の関係を示す。WC-8%Co を除く脆性材料については (5-1)式で表されるような線形関係がやや認められ、3Y-TZP はこれらと近い傾向を示しているといえる。Tanaka は WC-8%Co は Co 結合層の塑性変形により延性的な破壊挙動を示す[16]ために、(5-1)式の脆性材料の線形関係には当てはまらないと説明している。NPS 試料は他の材料よりも D^* が小さいにも関わらず高靱性を示しており、WC-8%Co と同じく (5-1)式の線形関係からは大きく外れることがわかる。

(ii) 破面形状のフラクタル次元

Fig.5-10 に FPA 解析の一例として、NPS 試料の (a)ビッカースき裂の SEM 観察像から抽出した輪郭、(b)き裂の下辺をフーリエ変換して得た振幅スペクトル、(c)振幅の 2 乗値を波数の高い側から積算した積算曲線を示す。ここで Fig.5-10(c)に示す曲線は 4 本の異なるき裂から得られた積算曲線を平均化したものである。Fig.5-10(c)に破線で示した近似曲線の傾きから得られたフラクタル次元 D は、NPS 試料で 2.42、3Y-TZP 試料で 2.32 であり、NPS 試料の方がやや大きな値となった。

Fig.5-11 に破面形状解析により得られた NPS 試料及び 3Y-TZP 試料のフラクタル次元の少数部分 D^* の平方根と破壊靱性 K_{IC} の関係を示す。併せて、ガラスセラミックスとアルミナのフラクタル次元を SIA 法もしくは FPA 法により評価した Mecholsky ら[8]のデータと、アルミナ-ジルコニア複合材料及び繊維強化窒化ケイ素のき裂経路図から求めたフラクタル次元を平面解析に拡張した Celli ら[10,12]のデータを示した。Celli らのデータは SIA 法や FPA 法のような破面形状を解析したものではないが、き裂経路を解析したフラクタル次元 n を破面解析フラクタル次元 n_s に拡張することで、SIA 法や FPA 法により求めた D^* と同様に扱えるようにしたものである。Fig.5-11 に示す先行研究の報告値には、(5-1)式で表される線形関係が明確に認められ、繊維強化窒化ケイ素とアルミナ-ジルコニア複合材料の一部から成る高靱性側の直線グループと、ガラスセラミックス、アルミナ、アルミナ-ジルコニア複合材料の一部を含む低靱性側の直線グループの 2 つのグループが確認できる。本研究で得られた 3Y-TZP 試料のプロットはこの低靱性側のグループの直線上に乗っており、先行研究と矛盾しない妥当な解析結果が得られていると考えられる。一方で NPS 試料は、同程度の D^* を示す繊維強化窒化ケイ素やアルミナ-ジルコニア複合材料の約 2 倍に相当する高靱性を示しており、(5-1)式の線形関係からは大きく外れることがわかる。

(iii) き裂形状のフラクタル次元

Fig.5-12 にボックスカウント法による解析の一例として、(a)NPS 試料のビッカースき裂の SEM 観察像から抽出したき裂形状、(b)NPS 及び 3Y-TZP のボックスの一辺の長さ r を変化させたときのボックス数 N の変化を示す。いずれも r の減少に伴って N が増大する傾向が観察され、近似曲線の傾きから求められるフラクタル次元 D は、NPS が 1.45、3Y-TZP が 1.33 であり、NPS の方がやや大きな値となった。

5-4 考 察

5-4-1 偏向角度積算分布曲線

Faber と Evans[3]は、棒状介在物のアスペクト比の変化による高靱化理論を説明している。この理論によると、介在物のアスペクト比が大きくなるほどき裂偏向の程度は大きくなり、積算頻度を表す曲線は高角度側に伸びるとされている。Fig.5-13 は、Fig.5-8 の頻度分布を低角度側から積算した積算頻度分布曲線を示している。本研究で得られた 3Y-TZP 試料の積算分布曲線は、同じく 3Y-TZP について調べた先行研究の測定結果[12] とほぼ一致しており、妥当な解析が行えていると考えられる。NPS 試料の積算分布曲線は低角度側で急激に上昇しており、き裂偏向の程度はリチウムアルミノシリケートガラスとジルコニアやアルミナ等のセラミックス多結晶材料との中間程度であることがわかる。平均粒径 67 nm のハイドロキシアパタイト (HAp) の積算曲線は 100°を超える高角度側まで伸びており、このき裂偏向の効果によって大粒径試料より靱性が 74 %向上したと報告されている[17]。一方で、高アスペクト比のタングステンカーバイド粒子を成長させた WC-18%Co は極めて高い靱性 ($24.96 \pm 1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) を示すが、積算曲線はアルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素と同程度であることがわかる。この材料の場合、き裂が主に Co 相を進展し、WC 粒子の粒内・粒界破壊の割合が 10 %程度に過ぎないことから、き裂偏向の効果が破壊靱性にほぼ反映されなかったと説明されている[18]。このように、偏向角度分布はき裂偏向の程度を客観的に評価できるが、個々の材料の破壊靱性値と直接的に結びつけて議論することはできないと考えられる。

5-4-2 解析手法とフラクタル次元

3つの異なる手法により得られたフラクタル次元の小数部分 D^* を Table.5-1 にまとめる。

Table.5-1 異なる解析手法により導出された D^*

Material	$L-\eta$	FPA	Box
NPS	0.034	0.42	0.45
3Y-TZP	0.057	0.32	0.33

FPA 法により求めた破面形状の D^* とボックスカウント法により求めたき裂形状の D^* の値はよく一致している。このように、破面スペクトルの解析値とボックスカウント法の解析値がよく一致することは、コンクリートのき裂解析においても報告されている [19]。一方で、 $L-\eta$ 法により求めたき裂経路解の D^* はこれらの約 1/10 の値となり、NPS 試料及び 3Y-TZP 試料の大小関係も逆転した。このように、 $L-\eta$ 法の D^* が SIA 法または FPA 法により得られた D^* の 1/10 程度の値となることは Hill ら [20] によっても報告されており、これは脆性材料破面の自己アフィン性によるものと説明されている。自己アフィン性とは、縦と横のスケールを等倍すると同一形状が現れる自己相似性に対し、例えばはるかかなたにほぼ直線上に見える山並みが近づくにつれて凹凸が強調されて険しい山並みに見えるように、縦横の変化の度合いが観察スケールにより異なる性質を指す。Hill らは、脆性材料の破面がこの自己アフィン性をもつために、き裂経路を用いたフラクタル次元解析は不適切であるとしている。本研究でも $L-\eta$ 法により求められた D^* と FPA 法により求められた D^* の間に Hill らと同程度の差異が現れたことから、 $L-\eta$ 法の解析結果は自己アフィン性の影響を受けており、FPA 法の方がより正しい解析が行えていると考えられる。

一方で、Fig.5-11 によると FPA 法により導出された NPS 試料のフラクタル次元は、繊維強化窒化ケイ素材料と同程度の高い値を示している。これは、FPA 法で解析対象としたき裂輪郭の凹凸が反映されたためと考えられる。Fig.5-7 に示した NPS 試料及び 3Y-TZP 試料のビッカースき裂 SEM 観察像を比較してみると、3Y-TZP 試料のき裂輪郭が直線的であるのに対し、NPS 試料のき裂輪郭は平坦に見える部分でも細かく波打つような

凹凸が見られる．この微視的な凹凸がフーリエ変換に反映されたために，NPS 試料のフラクタル次元は 3Y-TZP 試料のそれよりも高くなったと考えられる．

5-4-3 フラクタル次元と破壊靱性

破面形状からフラクタル次元を解析した Fig.5-11 において，フラクタル次元の増大に伴って靱性が向上する傾向が見られる．このような破壊靱性とフラクタル次元の間に(5-1)式のような線形関係が成立することは，岩石[7]，ガラスセラミックス[8,9,11]，エンジニアリングセラミックス[10,12]等の脆性破壊材料において広く議論されている．ここで，(5-1)式における比例定数 A が等しい，すなわち Fig.5-11 で同一直線上に乗り，同じグループに分類される材料は，材料の微細構造または破壊時の振る舞いが類似するとされている[12]．本研究で得られた 3Y-TZP 試料のプロットが属している低靱性側の直線は，ガラスセラミックスやアルミナ等の粒界破壊が支配的な脆性破壊材料のグループであり，相変態強化機構をもつ 3Y-TZP が属するのは不適當と考えられる．しかしながら，アルミナ-ジルコニア複合材料のフラクタル次元を調べた Celli ら[12]の先行研究においても，3Y-TZP 単相材料はこのグループに属することが報告されており，これは，正方晶ジルコニア多結晶体が実は主に粒界破壊し，多くの粒子が単斜晶に相変態することなく正方晶のまま残存するためとされている[21,22]．

NPS 試料のプロットはこれらの線形関係から明らかに乖離しており，同程度のフラクタル次元をもつ材料より高い靱性を示す．Tanaka[15]は破壊靱性 K_{IC} とフラクタル次元 D の間には次式の関係が成り立つとしている．

$$\ln K_{IC} = \frac{1}{2} \left\{ \ln \left[2\Gamma \frac{E}{1-\nu^2} \right] - (D-1) \ln \eta_L \right\} \quad (5-5)$$

ここで， Γ は高靱化機構がはたらかない状態での単位面積あたりの破面形成エネルギー， E はヤング率， ν はポアソン比， η_L はフラクタル次元が評価できる範囲の上限を η_{\max} ，下限を η_{\min} としたときの両者の比 $\eta_{\min} / \eta_{\max}$ を表す．この式に依ると，右辺第 2 項のフラ

クタル次元による効果，すなわち，複雑な破面を形成することで靱性が向上するとする
き裂偏向による高靱化効果の他に，第 1 項の破面形成エネルギー Γ もまた高靱化に寄与
する．

Celli ら[10,12]は，き裂経路から求めたフラクタル次元 n を SIA 法や FPA 法のような
面解析によるフラクタル次元 n_s に拡張する手法を提案し，この手法によりアルミナージ
ルコニア複合材料及び繊維強化窒化ケイ素のフラクタル次元を解析した．これにより得
られたフラクタル次元を用いて導出される微視的な破面形成エネルギー γ_c と，破壊靱性
値から推定される巨視的な破壊エネルギー γ_F を，次式により計算した．

$$\gamma_c = \frac{a_0 D^*}{2} E \quad (5-6)$$

$$\gamma_F = \frac{K_{IC}^2}{2E} \quad (5-7)$$

ここで， a_0 は(5-1)式の傾きを $A = E(a_0)^{1/2}$ として，Fig.5-11 の直線の傾きから決定され
る．それぞれ(5-6)(5-7)式により算出された γ_c 及び γ_F の値は，Fig.5-11 の低靱性側の直
線に属するグループ(ガラスセラミックス，アルミナ，3Y-TZP 等)ではよく一致するが，
高靱性側の直線に属するグループ(繊維強化窒化ケイ素 等)では γ_c の方が小さくなる．
この差分が(5-5)式の第 1 項に相当するとすれば，高靱性側の直線に属するグループは，
き裂偏向による高靱化効果に加えて架橋機構のような別の高靱化機構が機能した結果，
破面形成エネルギーが大きくなって低靱性側の直線のグループより靱性が向上したと考
えられる．

Traini ら[23]は，Y-TZP (ZrO_2 : 87 ~ 95 %， Y_2O_3 : 4 ~ 6 %， HfO_2 : 1 ~ 5 %， Al_2O_3 :
0 ~ 1 %) のフラクタル次元を，3次元形状を覆う立方体の数と一辺の長さの相関からフ
ラクタル次元を解析する 3次元ボックスカウント法により求めた．これらのデータを
Fig.5-11 に含めたものを Fig.5-14 に示す．Traini らのプロットは繊維強化窒化ケイ素を
含むグループよりもさらに高靱性側に位置しており，これはフラクタル次元として現れ

るき裂偏向の効果に加えて相変態強化機構による高靱化効果が現れたためと考えられる。NPS 試料についても同様に考えてみると、き裂偏向の効果に加えて破壊誘起アモルファス化機構がはたらくことで、他の材料グループの線形関係から大きく乖離した高靱性を示したと解釈することができる。

5-4-4 架橋効果の検討

セラミックスの破壊抵抗は、相変態強化機構、架橋強化機構、破面架橋機構等の他、き裂偏向やマイクロクラッキングの発生等により向上するとされており、これらの高靱化機構は試料の微細組織、特に粒径の影響を大きく受けることが知られている。Fig.5-15 に各セラミックス材料における破壊靱性の粒径依存性を示す。ジルコニアはき裂先端で準安定な正方晶から単斜晶へ相変態することで高靱化し、破壊靱性は $1\ \mu\text{m}$ 程度の臨界粒径で極大値をとり、粒径が小さくなるほど靱性は低下する (Fig.5-15(a)) [24-27]。アルミナは、粗大粒試料ほどき裂分岐及び破面架橋の効果が大きくなることで、粒径の増大に伴って破壊靱性は増大する (Fig.5-15(b)) [28-32]。また、窒化ケイ素は、細長い β 相粒子による架橋及び引き抜け現象により R-曲線挙動を示し、 β 相粒子が大きいほど靱性は向上するとされている [33]。このように従来の高靱化理論によると、粒径が小さくなるほど破壊靱性は低下する。

これに対し、NPS 試料は大粒径で粒界破壊が支配的となる高温合成試料ほど靱性は低下し、Fig.5-15(c)に示すように微細粒試料ほど高靱性を示す [14]。また、マイクロカンチレバー試験片による R-曲線解析結果より、NPS 試料の破壊抵抗値は $1\ \mu\text{m}$ 以下のき裂進展で急激に増大することから、NPS 試料の高靱化機構は粒径程度のサブミクロン領域で作用していると考えられる。以上より、NPS 試料の高靱化において粗大粒アルミナ試料のような破面架橋機構の寄与は小さいと考えられる。

5-5 結 言

本章では、ビッカースき裂の経路及び形状から NPS 及び 3Y-TZP 試料のき裂偏向特性

を評価した。き裂経路線図から導出した NPS 試料の偏向角度分布は低角度側に集中しており、き裂偏向の程度は他のセラミックス材料よりも小さいと考えられる。き裂経路、破面形状、き裂形状について、それぞれ異なる手法で解析したフラクタル次元は、線図解析と破面解析で 1 桁異なる値を示し、これは、脆性破壊破面の自己アフィン性によるものと考えられる。破面形状解析によるフラクタル次元と破壊靱性の間には線形関係が見られ、本研究で得られた 3Y-TZP 試料のデータはこの傾向とよく一致したが、NPS 試料のプロットはこの関係から大きく外れた。これは、NPS 試料の高靱化にはき裂偏向の効果に加えて別の機構が寄与することで破面形成エネルギーが大きくなったためと考えられる。また、NPS 試料の破壊靱性は微小粒径試料ほど向上することから、破面架橋機構の寄与は小さいと考えられる。

以上より、NPS 試料の高靱化においてき裂偏向、架橋機構の寄与は小さく、R-曲線に現れる大幅な高靱化は、主に NPS 試料固有の高靱化機構である破壊誘起アモルファス化によりもたらされたものと考えられる。

【文献】

- [1] N. Nishiyama, F. Wakai, H. Ohfuji, Y. Tamenori, H. Murata, T. Taniguchi, M. Matsushita, M. Takahashi, E. Kulik, K. Yoshida, K. Wada, J. Bednarcik, T. Irifune, Fracture-induced amorphization of polycrystalline SiO₂ stishovite: a potential platform for toughening in ceramics, *Sci. Rep.*, **4**, 6558 (2014).
- [2] 香川豊, 八田博志, セラミックス基複合材料, アグネ承風社 (1990).
- [3] K.T. Faber, A.G. Evans, Crack deflection processes – I. Theory, *Acta metall.*, **31**, 565-576 (1983).
- [4] K.T. Faber, A.G. Evans, Crack deflection processes – II. Experiment, *Acta metall.*, **31**, 577-584 (1983).
- [5] B.B. Mandelbrot, *Fractal: Form, Chance and Dimension*, W.H. Freeman, San Francisco (1977).
- [6] B.B. Mandelbrot, D.E. Passoja, A.J. Paullay, Fractal character of fracture surfaces of metals, *Nature*, **308**, 721-722 (1984).
- [7] J.J. Mecholsky, T.J. Mackin, Fractal analysis of fracture in Ocala chert, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 1145-1147 (1988).
- [8] J.J. Mecholsky, D.E. Passoja, K.S. Feinberg-Ringel, Quantitative analysis of brittle fracture surfaces using fractal geometry, *J. Am. Soc.*, **72**, 60-65 (1989).
- [9] J.Y. Thompson, K.J. Anusavice, B. Balasubramaniam, Effect of microcracking on the fracture toughness and fracture surface fractal dimension of Lithia-based glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3045-3049 (1995).
- [10] A. Celli, A. Tucci, L. Esposito, Quantitative evaluation by fractal analysis of indentation crack paths in Si₃N₄-SiC_w composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 441-449 (1999).
- [11] T.J. Hill, J.J. Mecholsky, K.J. Anusavice, Fractal analysis of toughening behavior in 3BaO 5SiO₂ glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 545-552 (2000).

- [12] A. Celli, A. Tucci, L. Esposito, C. Palmonari, Fractal analysis of cracks in alumina–zirconia composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 469-479 (2003).
- [13] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533-538 (1981).
- [14] N. Nishiyama, S. Seike, T. Hamaguchi, T. Irifune, M. Matsushita, H. Ohfuji, Y. Kono, Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high toughness, *Scripta Mater.*, **67**, 955-958 (2012).
- [15] M. Tanaka, Fracture toughness and crack morphology in indentation fracture of brittle materials, *J. Mater. Sci.*, **31**, 749-755 (1996).
- [16] H. Iizuka, M. Tanaka, Fracture toughness measurement with fatigue-precracked single edge-notched beam specimens of WC-Co hard metal, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4394-4398 (1991).
- [17] J. Wang, L.L. Shaw, Nanocrystalline hydroxyapatite with simultaneous enhancements in hardness and toughness, *Biomaterials*, **30**, 6565-6572 (2009).
- [18] L.L. Shaw, H. Luo, Y. Zhong, WC-18 wt.% Co with simultaneous improvements in hardness and toughness derived from nanocrystalline powder, *Mater. Sci. Eng. A*, **537**, 39-48 (2012).
- [19] L.T. Dougan, P.S. Addison, W.M.C. McKenzie, Fractal analysis of fracture: a comparison of dimension estimates, *Mech. Res. Commun.*, **27**, 383-392 (2000).
- [20] T.J. Hill, A.D. Bona, J.J. Mecholsky, Establishing a protocol for measurements of fractal dimensions in brittle materials, *J. Mater. Sci.*, **36**, 2651-2657 (2001).
- [21] M.S. Kaliszewski, G. Behrens, A.H. Heuer, M.C. Shaw, D.B. Marshall, G.W. Dransmann, R.W. Steinbrech, A. Pajares, F. Guiberteau, F.L. Cumbreira, A. Dominguez-Rodriguez, Indentation studies on Y₂O₃-stabilized ZrO₂ : I, Development of indentation-induced cracks, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1185-1193

- (1994).
- [22] S.J. Glass, D.J. Green, Mechanical properties of infiltrated alumina-Y-TZP composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2227-2236 (1996).
- [23] T. Traini, E. Gherlone, S. F. Parabita, S. Caputi, A. Piattelli, Fracture toughness and hardness of a Y-TZP dental ceramic after mechanical surface treatments, *Clin. Oral Invest.*, **18**, 707-714 (2014).
- [24] F.F. Lange, Transformation toughening Part 3 Experimental observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 system, *J. Mater. Sci.* **17** 240-246 (1982).
- [25] J. Wang, M. Rainforth, R. Stevens, The grain size dependence of the mechanical properties in TZP ceramics, *Zirconia '88*, S. Meriani, C. Palmonari (1989) 337-366.
- [26] P.F. Becher, M.V. Swain, Grain-size-dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 493-502 (1992).
- [27] J. Eichler, M. Hoffman, U. Eisele, J. Rodel, R-curve behaviour of 2Y-TZP with submicron grain size, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 3575-3582 (2006).
- [28] C.C. Wu, S.W. Freiman, R.W. Rice, J.J. Mecholsky, Microstructural aspects of crack propagation in ceramics, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2659-2670 (1978).
- [29] B. Mussler, M.V. Swain, N. Claussen, Dependence of fracture toughness of alumina on grain size and test technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 566-572 (1982).
- [30] P.L. Swanson, C.J. Fairbank, B.R. Lawn, Y.W. Mai, B.J. Hockey, Crack-interface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics: I, Experimental study on alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 279-289 (1987).
- [31] Y.W. Mai, B.R. Lawn, Crack-interface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics: II, Theoretical fracture mechanics model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 289-294 (1987).

- [32] W. Yao, J. Liu, T.B. Holland, L. Huang, Y. Xiong, J.M. Schoenung, A.K. Mukherjee, Grain size dependence of fracture toughness for fine grained alumina, *Scripta Mater.*, **65**, 143-146 (2011).
- [33] P.F. Becher, E.Y. Sun, K.P. Plucknett, K.B. Alexande, C-H. Hsueh, H-T. Lin, S.B. Waters, C.G. Westmoreland, Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, Effects of grain shape and size, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2821-2830 (1998).

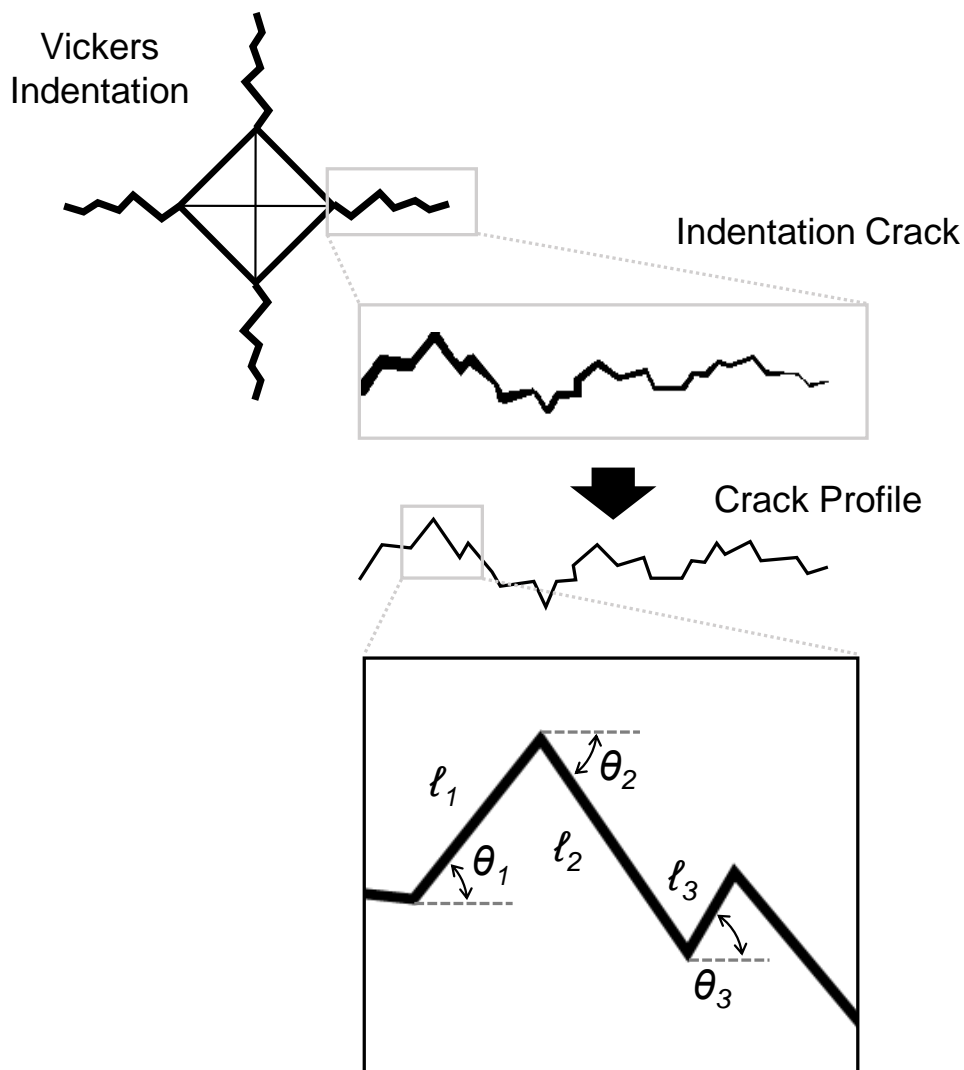


Fig.5-1 偏向角度 θ 及び線分長さ l の測定

き裂経路を構成する各線分に対し、き裂進展方向に対して成す角 θ と線分長さ l を測定する。

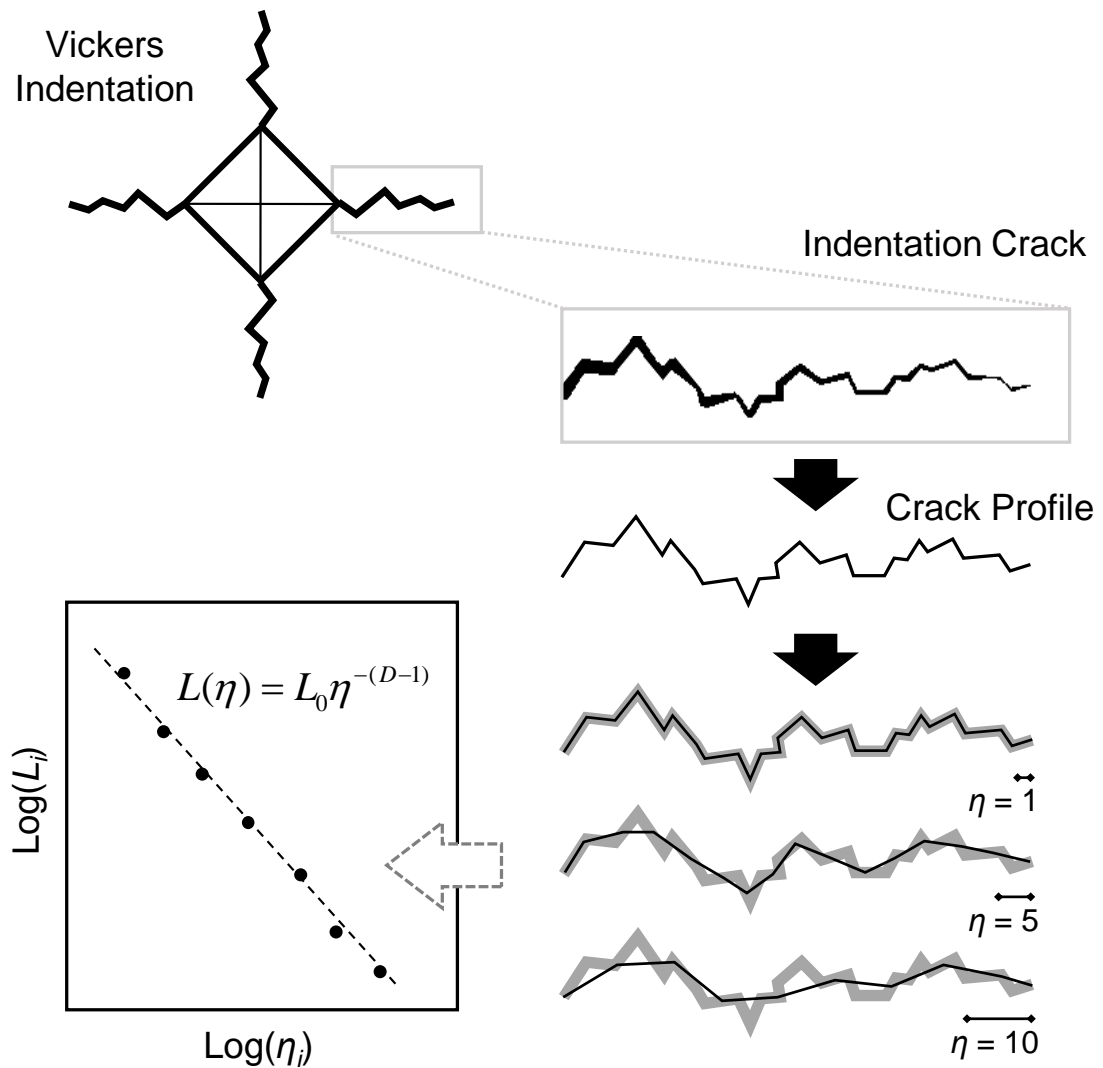


Fig.5-2 異なる計測単位 η による不規則曲線の測長
 き裂経路を異なる計測単位 η で測定した長さ L を両対数
 プロットした傾きが $-(D-1)$ に相当する.

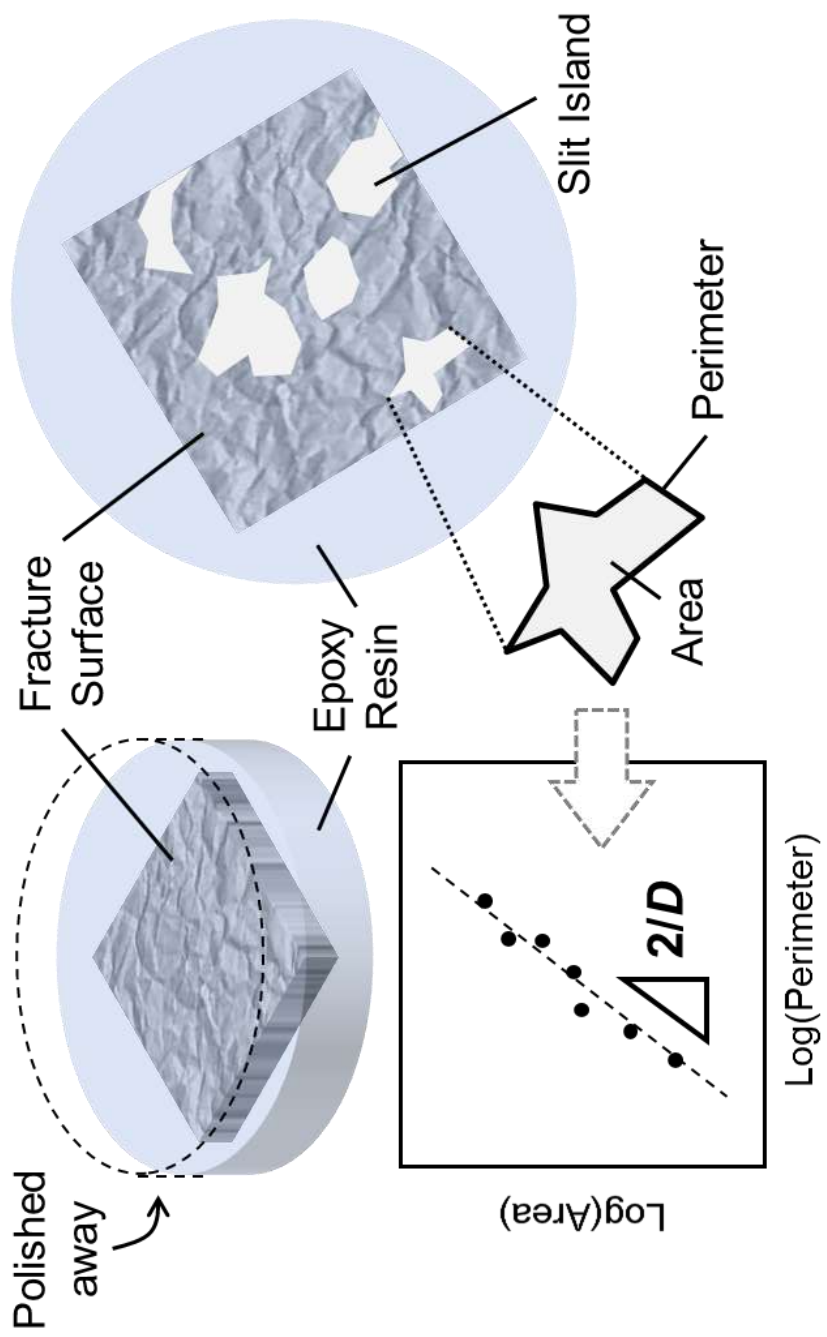


Fig.5-3 SIA(Slit Island Analysis) 解析手順

樹脂埋めした破面を徐々に研磨していくと破面の凸部が“島”として現れる。この島の面積と外周を計測し両対数プロットした近似曲線の傾きが、 $2/D$ となる。

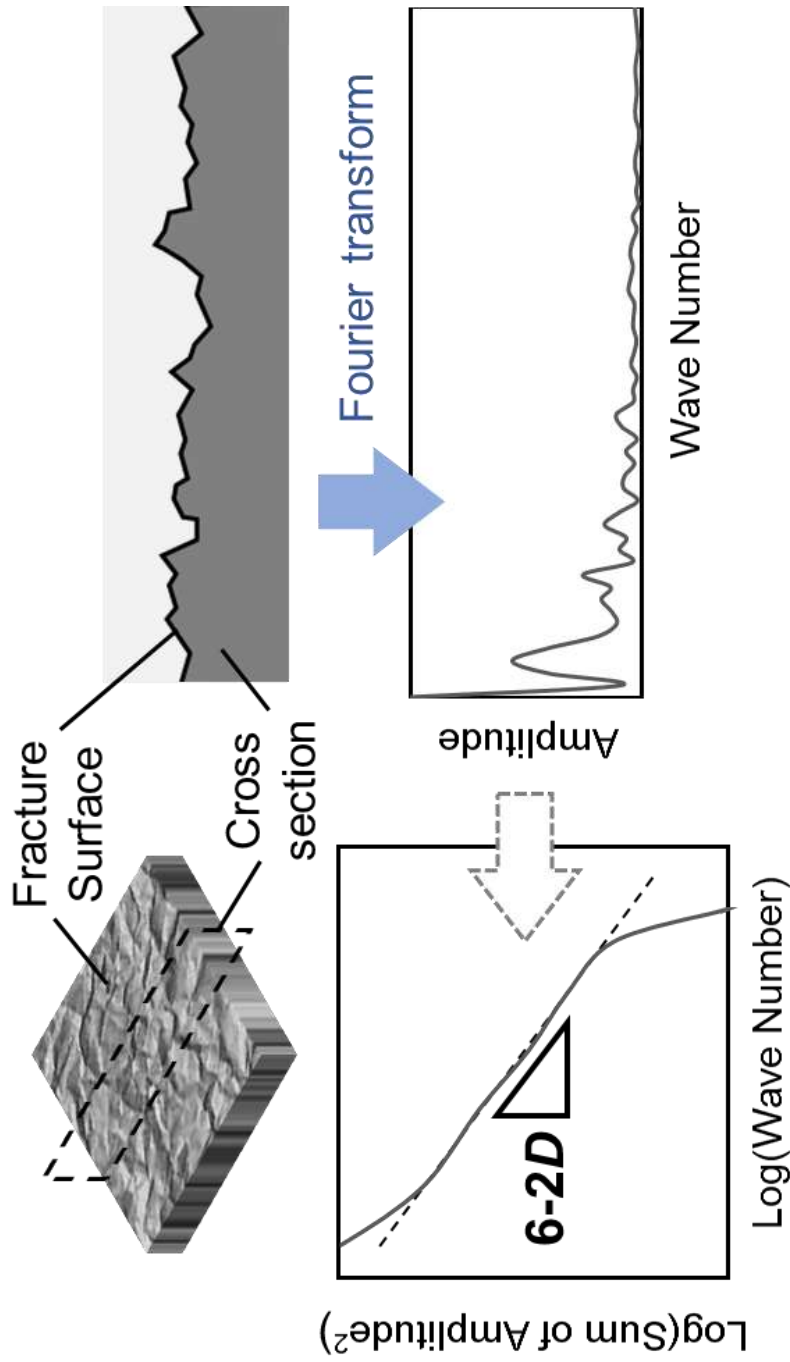


Fig.5-4 FPA(Fracture Profile Analysis) 解析手順

破面と垂直な断面に現れる破面の表面形状をフーリエ変換する。得られた振幅を波数の高い側から積算した値と波数を両対数プロットした曲線の平坦部分の傾きが $6-2D$ に相当する。

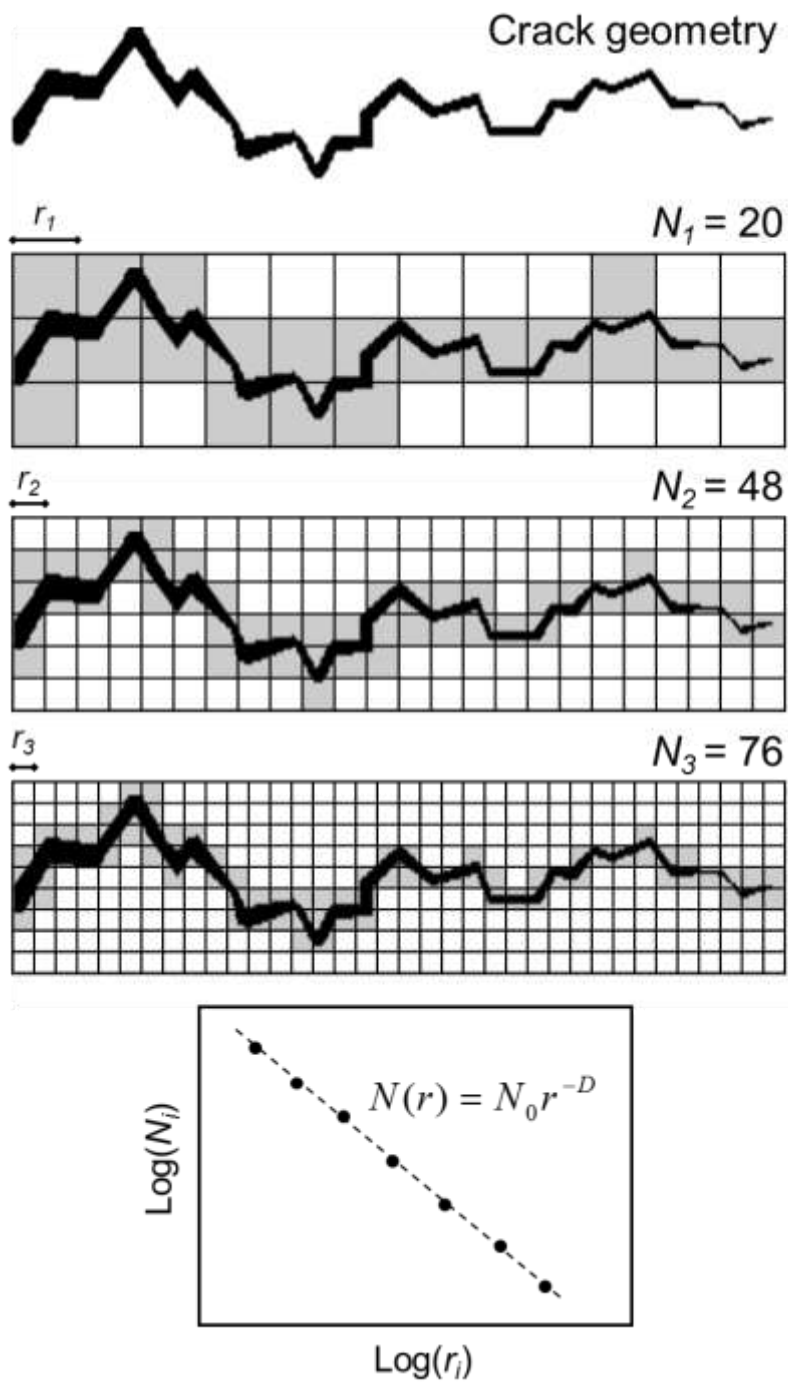
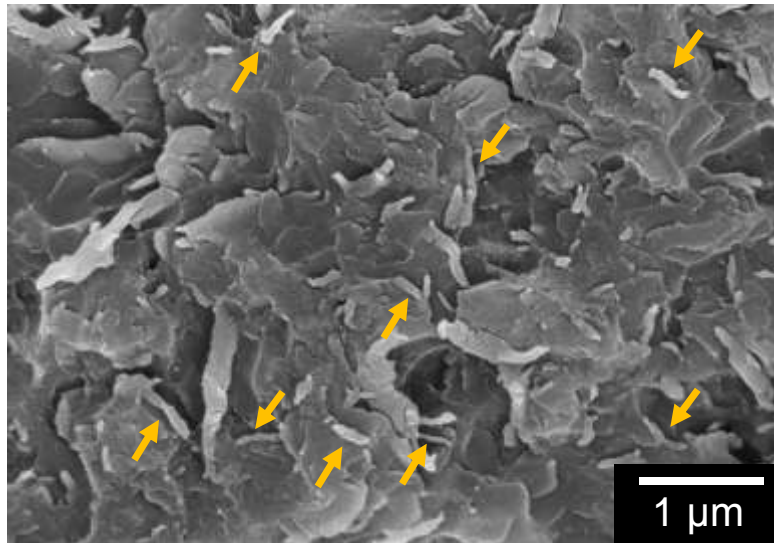
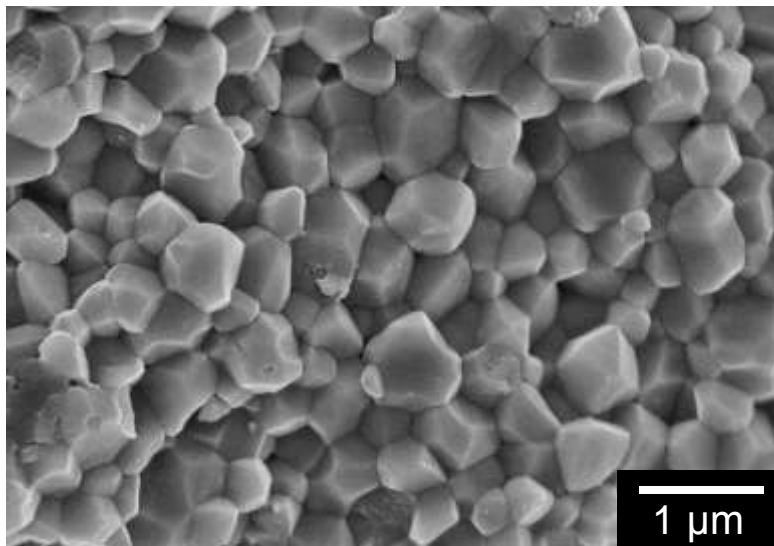


Fig.5-5 ボックスカウント法によるフラクタル解析

ある形状を覆うために必要なボックス数 N とボックスの一辺の長さ r の両対数プロットの傾きが $-D$ となる。



(a) NPS



(b) 3Y-TZP

Fig.5-6 各試料の破面のSEM観察像

(a) NPS試料の“いも虫状”組織が散見される複雑な破面

(b) 3Y-TZP試料の典型的な粒界破壊破面

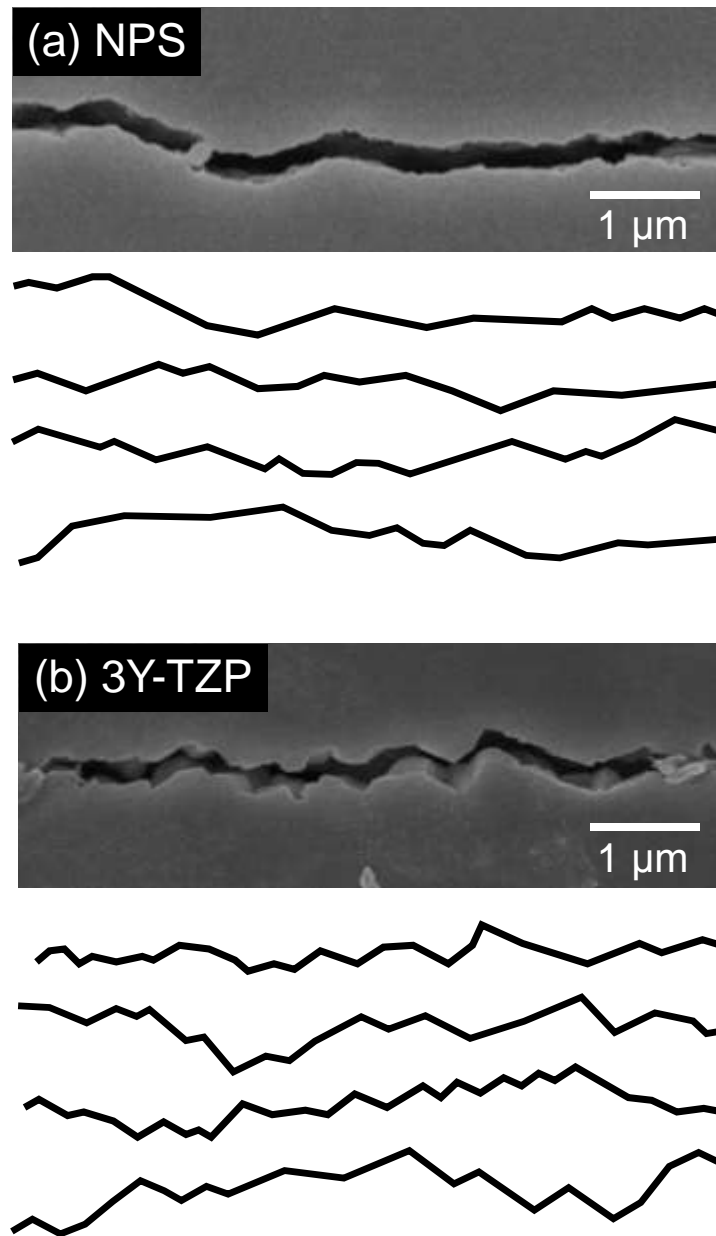


Fig.5-7 各試料のき裂形状のSEM観察像及びき裂経路線図

(a) NPS試料のき裂は滑らかにカーブしている.

(b) 3Y-TZP試料のき裂は細かく屈曲している.

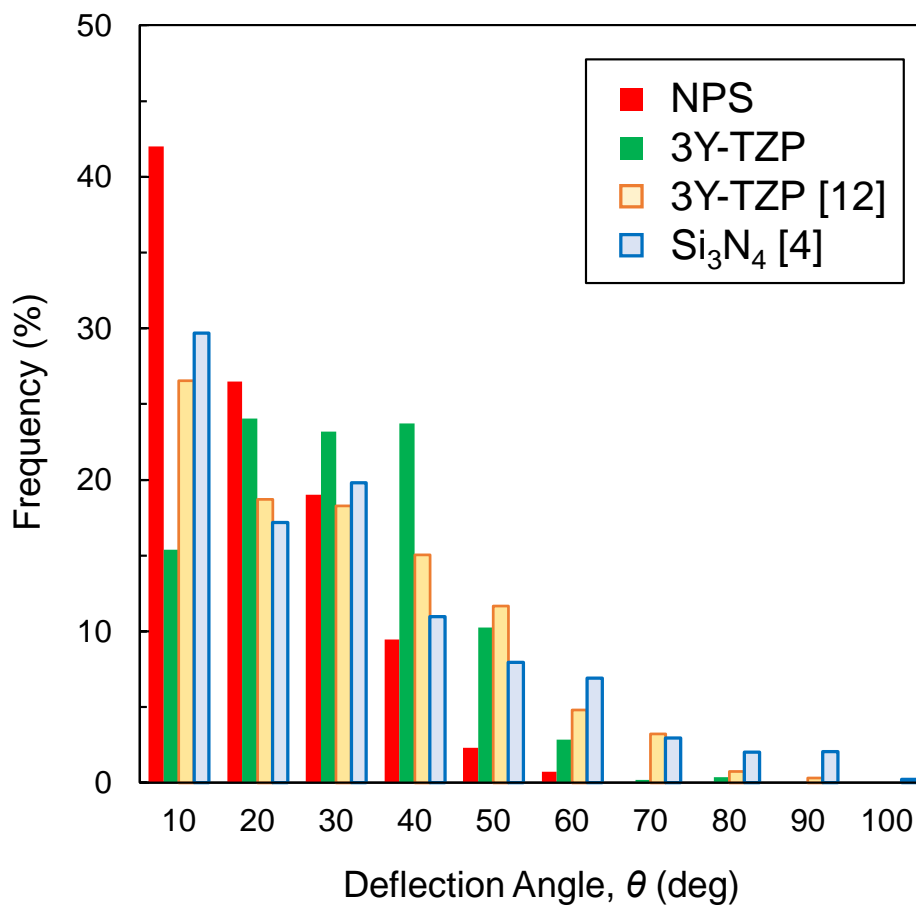


Fig.5-8 偏向角度頻度分布

NPS試料の頻度分布は低角度側に集中しており、き裂進展方向に対してほとんど偏向していない。

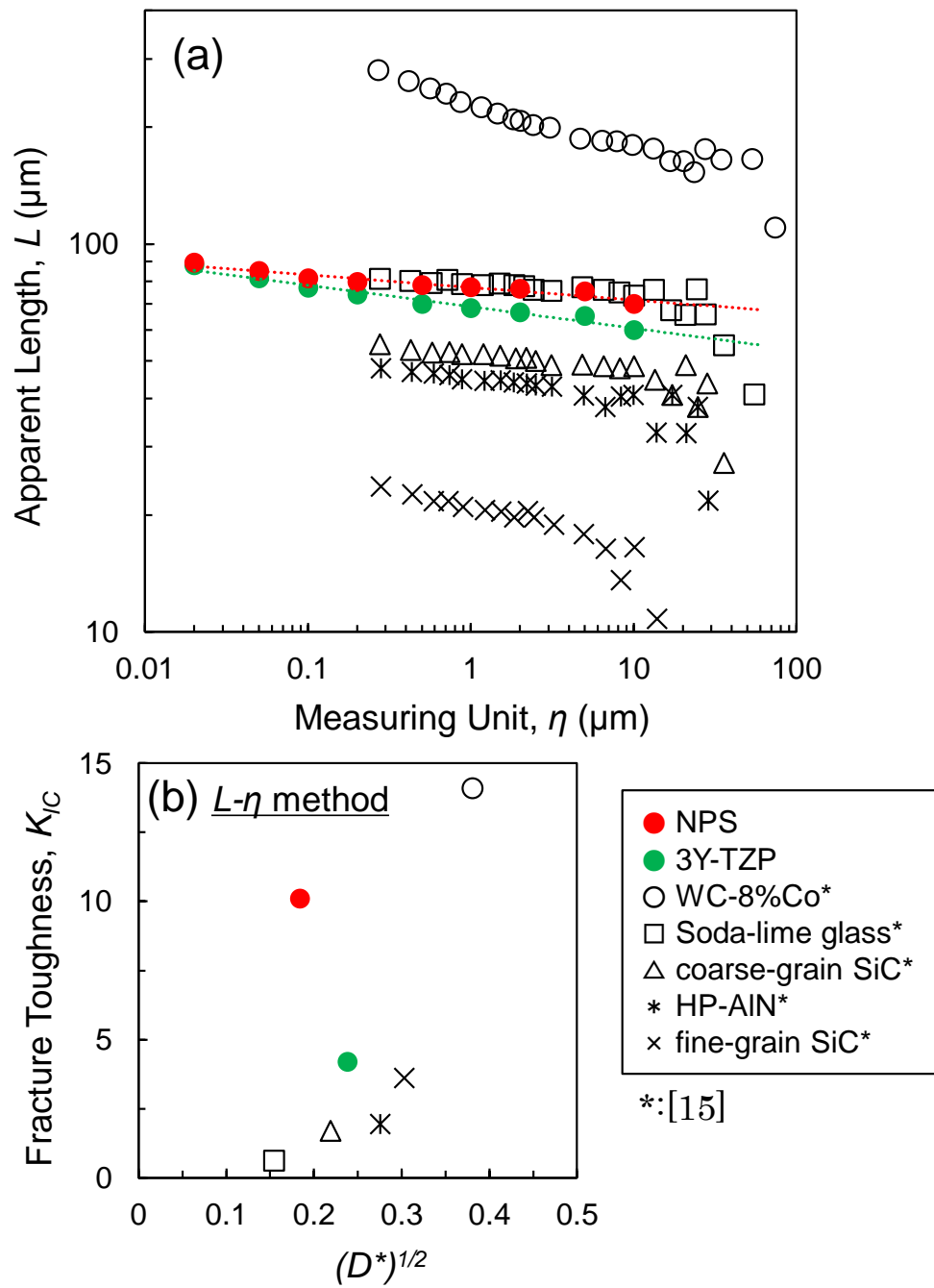


Fig.5-9 き裂経路のフラクタル解析 ($L-\eta$ 法) (*:[15])

- (a) 測定長さ L の計測単位長さ η 依存性
 (b) 破壊靱性 K_{IC} のフラクタル依存性

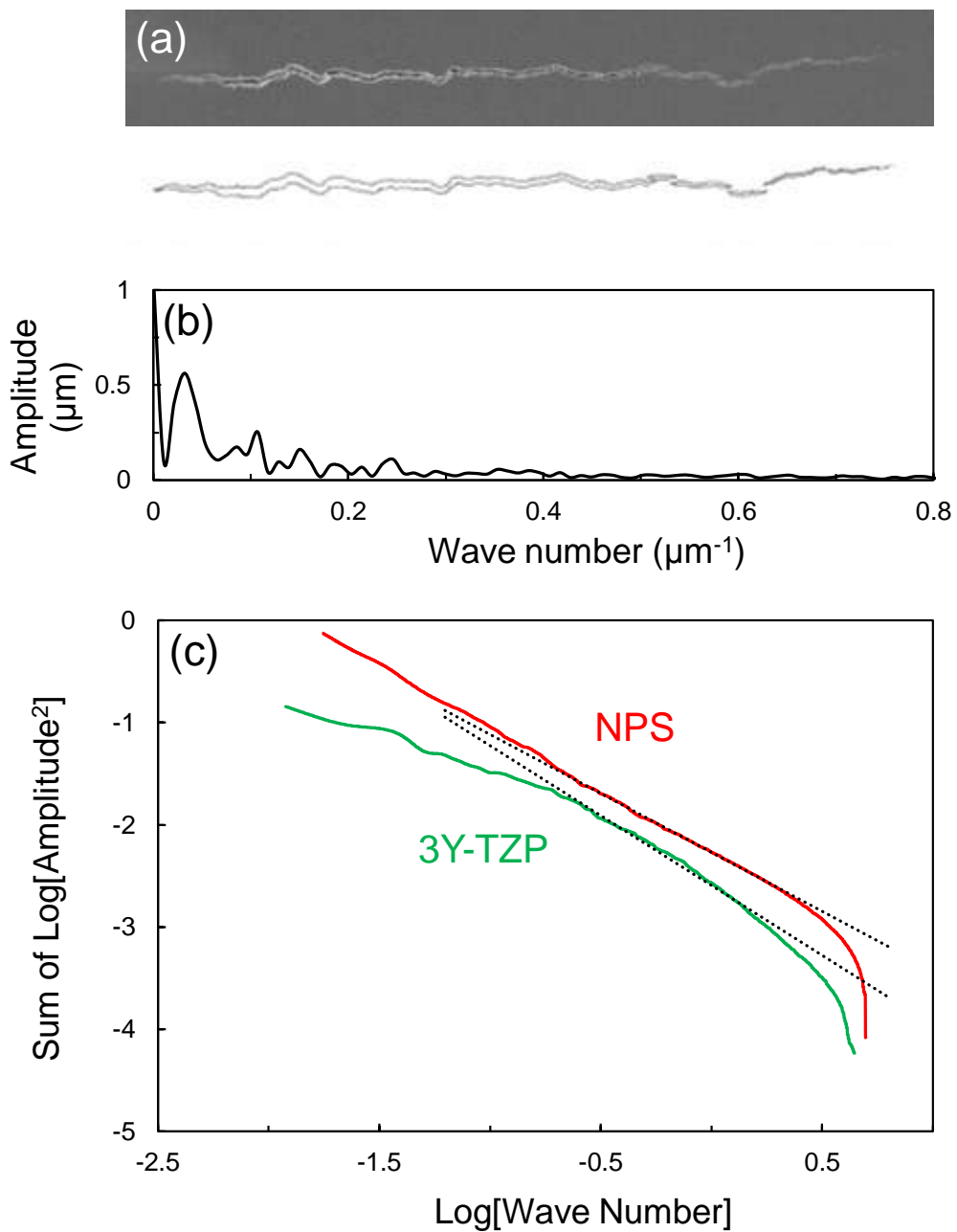


Fig.5-10 破面形状のフラクタル次元解析 (FPA法)

(a) き裂の輪郭抽出, (b) 振幅スペクトル
(c) (振幅)²の積算曲線

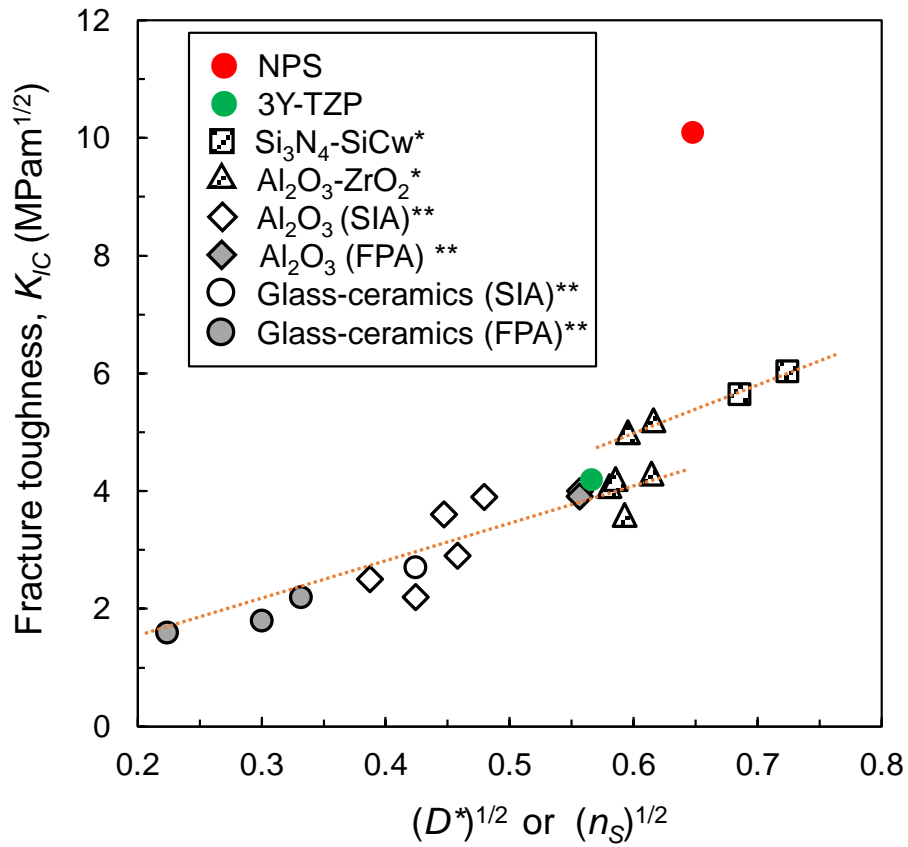


Fig.5-11 破壊靱性 K_{IC} の破面形状フラクタル依存性(*:[12], **: [8])

白抜きはSIA法，塗りつぶしはFPA法により求めた D^* ，斜線は経路解析を破面解析に拡張した n_S 。 $(D^*)^{1/2}$ または $(n_S)^{1/2}$ と破壊靱性 K_{IC} の間には線形関係が見られるが，NPS試料のプロットはこの関係に当てはまらない。

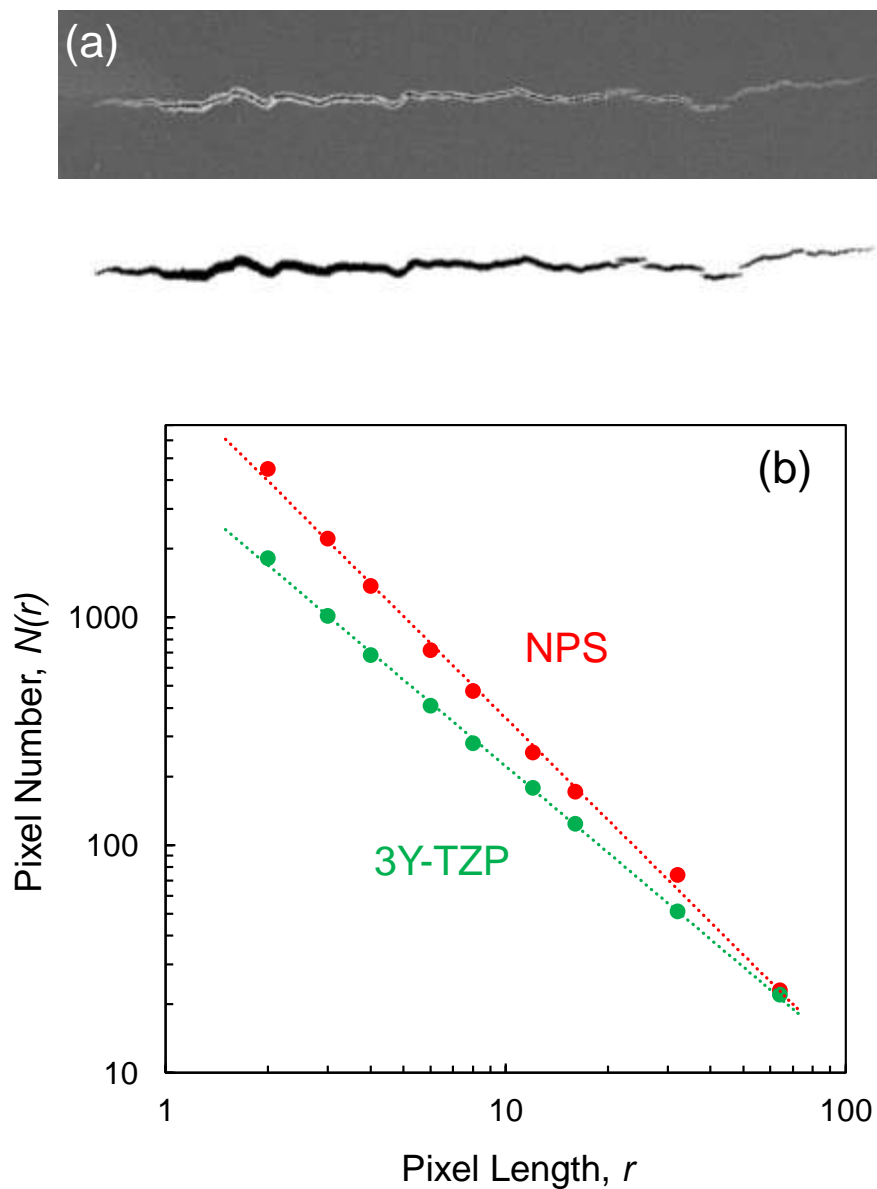


Fig.5-12 き裂形状のフラクタル次元解析（ボックスカウント法）

(a) き裂の形状抽出

(b) ボックスの一辺の長さ r を変化させたときのボックス数 N の変化

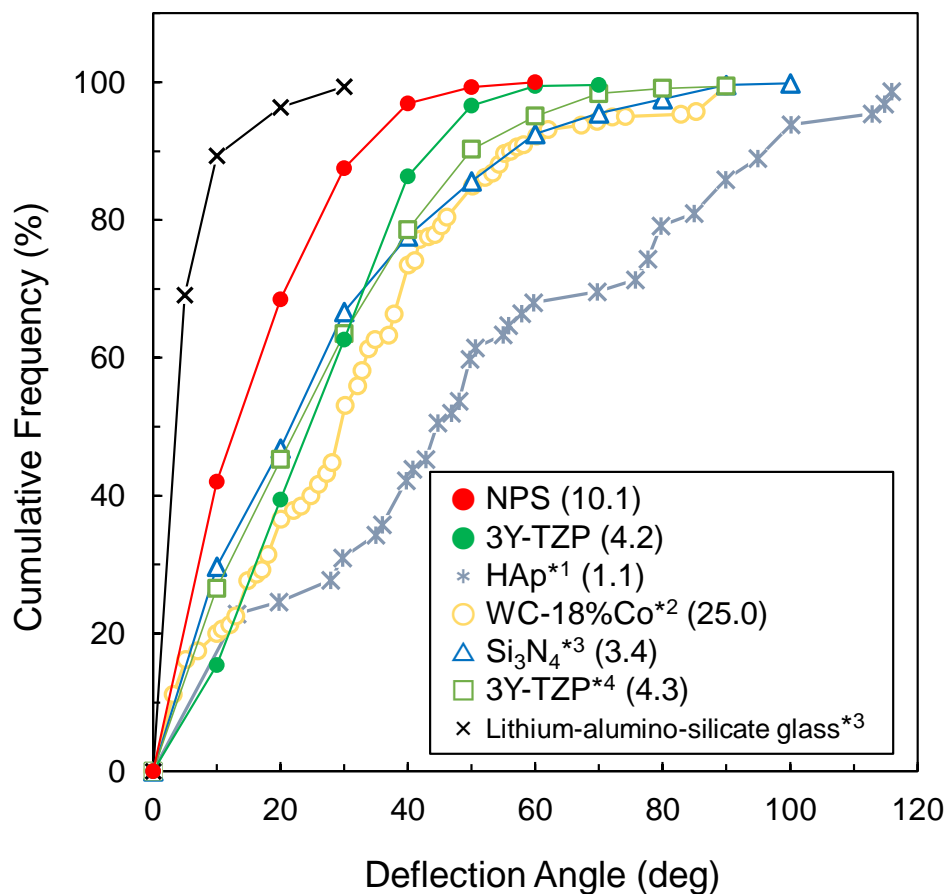


Fig.5-13 偏向角度積算頻度分布曲線(*1:[17], *2:[18], *3:[4], *4:[12])

NPS試料の積算曲線は低角度側で急激に上昇しており、き裂偏向の程度はガラスと他のセラミックス材料の中間程度といえる。凡例の()内は破壊靱性値 (単位: $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

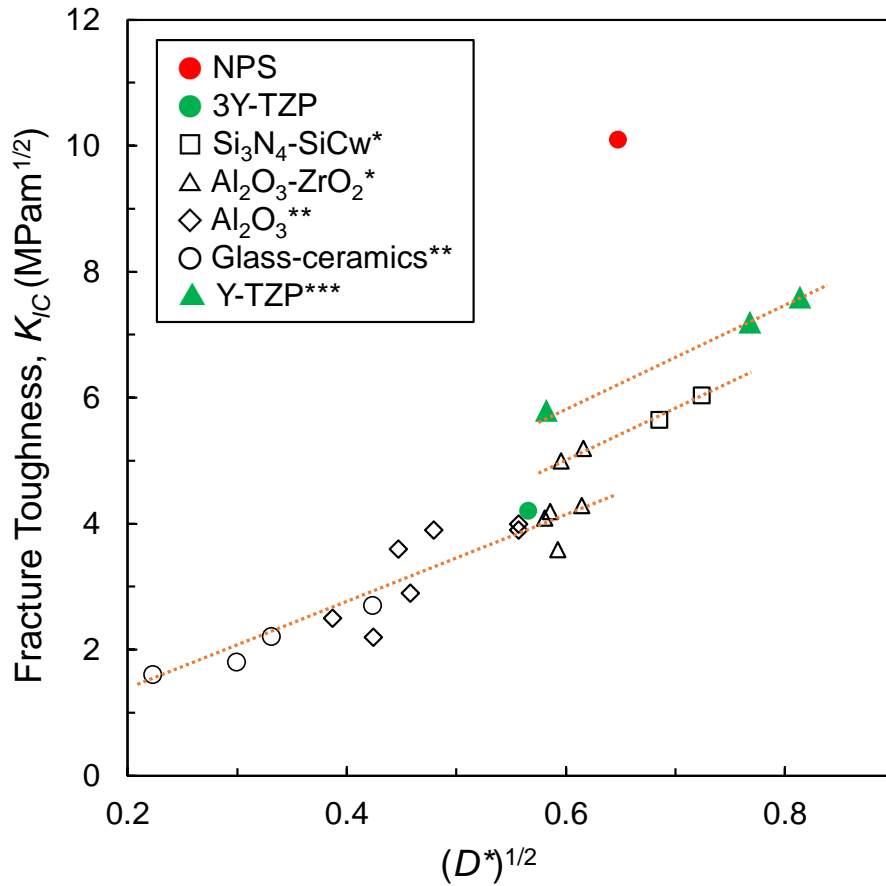


Fig.5-14 破壊靱性 K_{IC} の破面形状フラクタル依存性

3次元ボックスカウント法により得られたY-TZPのプロットは相変態強化機構により高靱性側に現れる.
 (*:[12], **: [8], ***:[23])

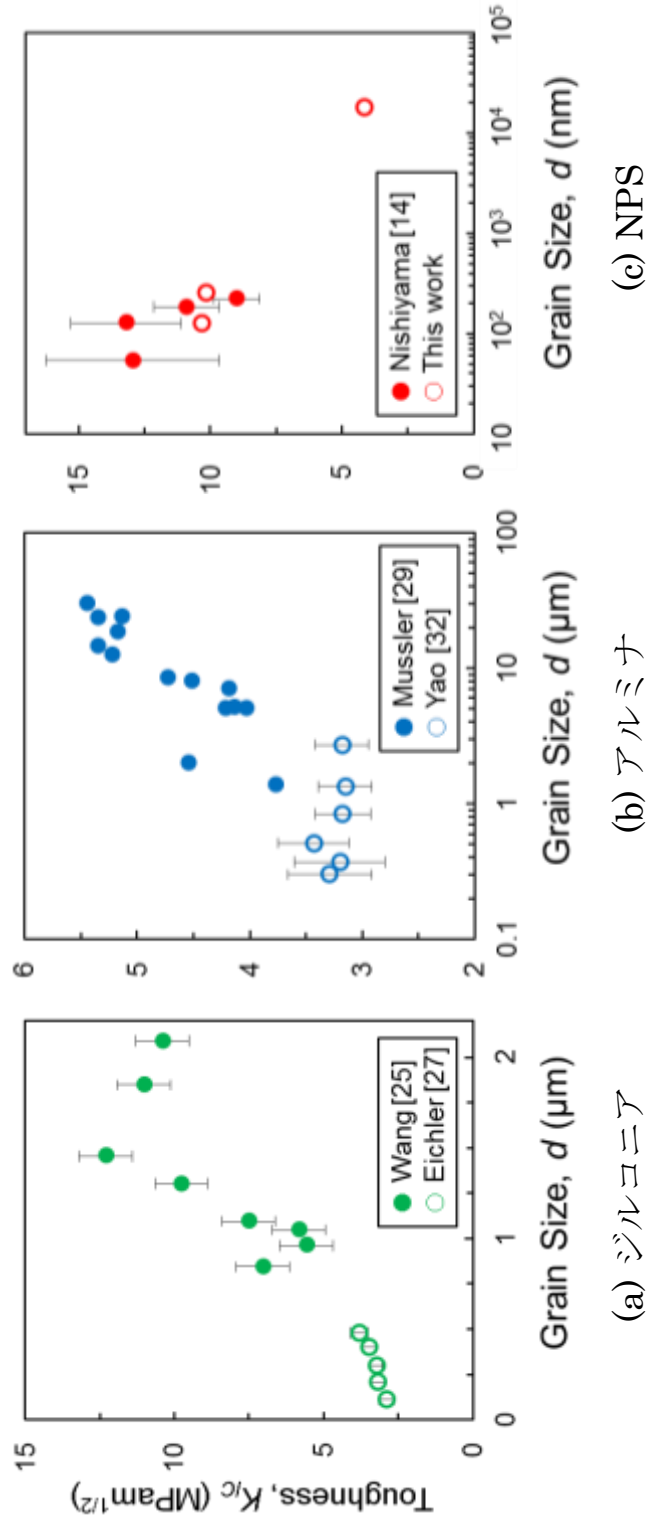


Fig.5-15 破壊靱性の粒径依存性

NPSは微小粒径試料ほど靱性が向上し、ジルコニアやアルミナと逆の粒径依存性を示す。

第6章 総括

6-1 本論文の総括

二酸化ケイ素の高圧相であるスティショバイトの微小粒径多結晶体，ナノ多結晶スティショバイト（NPS）は 30 GPa の硬さと $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を超える破壊靱性を併せもつ．この NPS は，進展するき裂の先端近傍で局所的にアモルファス相への相変態が起きる破壊誘起アモルファス化により高靱化する．このとき生成するアモルファス層の厚さが数十 nm と非常に薄いものであることから，NPS の高靱化はミクロスケールで起きていると考えられる．この微視的な高靱化機構の解明には，同じく微視的な機械的特性の評価が必要と考えられることから，本研究では微小試験を用いて微視的な破壊挙動を評価することで，NPS の優れた機械的特性の起源である破壊誘起アモルファス化機構のより詳細な解明を目指した．

第1章「序論」では，スティショバイト及びナノ多結晶スティショバイト（NPS）の諸特性を示し，本研究の目的を説明した．

第2章「ナノ多結晶スティショバイトの R-曲線評価」では，数十 μm の切り欠きを導入したマイクロカンチレバー試験片を用いて，き裂進展数 μm の微視的 R-曲線を評価した．NPS の R-曲線はき裂進展開始とともに鋭く立ち上がり，破壊抵抗値はき裂進展開始時の $K_0 = 3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ からわずか $1 \mu\text{m}$ のき裂進展で $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ まで急激に増大し，その後 $10 \mu\text{m}$ 以下のき裂進展で $10.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ まで増大した．このき裂進展初期の鋭い立ち上がりはべき関数により良好に近似でき，寸法の異なる試験片から得られた R-曲線の近似パラメータがよく一致することから，き裂進展初期の R-曲線形状はよく似通っているといえる．

NPS はき裂先端近傍で巨大な体積膨張を伴うアモルファス化が起きる，破壊誘起アモルファス化機構により高靱化していると考えられる．ジルコニアの応力誘起相変態強化

機構との対比から推定したアモルファス層の厚さは 16 ~ 160 nm となり、NPS は非常に薄いアモルファス層によって大幅な高靱化を達成していると考えられる。

また、本研究で用いたマイクロカンチレバー試験片による微視的 R-曲線評価は、き裂進展初期にナノスケールで作用する新たな高靱化機構を探索する有効な手段となりうるといえる。

第 3 章「ナノ多結晶ステイショバイトの強度評価によるアモルファス化臨界応力の推定」では、マイクロカンチレバー試験片を用いてセラミックス材料の破壊強度を評価した。わずかなき裂進展で鋭く立ち上がる R-曲線を示す NPS 試料は、同寸法の試験片で測定した他のセラミックス材料よりも高い破壊強度を示し、 $5 \times 5 \times 20 \mu\text{m}^3$ 寸法の微小試験片曲げ試験により 6.3 GPa の高強度を示した。

相変態強化機構をもつ材料の強度 σ_f は相変態臨界応力 σ_c の低下に伴って向上するが、相変態臨界応力が小さくなり過ぎると相変態による降伏が起きるために強度は常に相変態臨界応力を下回る。この関係から、強度 σ_f は相変態臨界応力 σ_c の下限値を与え、NPS 試料のアモルファス化臨界応力は少なくとも微小強度試験により得られた破壊強度 6.3 GPa より高いと考えられ、この値は、1 ~ 3 GPa とされるジルコニア系材料の相変態臨界応力より非常に大きい。

また、応力拡大係数曲線と R-曲線の接する条件から破壊強度と欠陥長さの関係を推定することができる。上昇型の R-曲線は初期欠陥長さの増大による強度低下を緩和することで、破壊抵抗値の変化しない材料より高い破壊強度を示す。この R-曲線により破壊強度が向上する欠陥範囲を推定すると、NPS 試料の R-曲線が 120 μm 以下の微小な欠陥に作用し、数 GPa の大幅な強度向上をもたらしていることがわかった。さらに、数十 μm の潜在欠陥が存在するような巨視的な試験片を用いた強度試験においても、NPS 試料は 1 GPa 以上の強度を保持していると考えられる。

第4章「ナノ多結晶スティショバイト微細組織が機械的特性に及ぼす影響」では、微細組織を制御した NPS のモデル試料を合成し、その R-曲線挙動及び破壊強度をマイクロカンチレバー試験片により評価した。合成温度保持時間を 0.5h から 5h に延長することで、微小粒径を保ち、格子ひずみ量の減少した NPS 試料が得られた。格子ひずみ量の異なる NPS 試料からはいずれも上昇型の R-曲線が得られたが、格子ひずみ量の大きい 0.5h 試料の方が $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度高い靱性を示し、この傾向は IF 法でも確認された。同じく微小試験により評価した破壊強度も、0.5h 試料の方が高い値を示した。

スティショバイト相とアモルファス相にはエネルギー障壁が存在するが、実験により得られた活性化エネルギーが理論値を大きく下回ることから、アモルファス相は格子欠陥を起点として不均一核生成すると考えられる。NPS 試料の場合は、高圧合成間に導入された高密度の転位と、その周囲の格子ひずみにより生じる 1 GPa を超える内部応力が、核生成エネルギーを低減させることでアモルファス化が促進されたと考えられる。

本研究により明らかになった格子欠陥の効果は、微細組織の最適化による NPS の機械的特性向上の可能性を示唆するとともに、他の高圧合成材料における破壊誘起アモルファス化機構の発現条件を示し、強度と靱性を両立する新しい材料設計の指針を与えるものであると考えられる。

第5章「ナノ多結晶スティショバイトのき裂偏向特性評価」では、ビッカースき裂の経路及び形状から NPS 及び 3Y-TZP 試料のき裂偏向特性を評価した。き裂経路線図から導出した NPS 試料の偏向角度分布は低角度側に集中しており、き裂偏向の程度は他のセラミックス材料よりも小さいと考えられる。き裂経路、破面形状、き裂形状について、それぞれ異なる手法で解析したフラクタル次元は、線図解析と破面解析で 1 桁異なる値を示し、これは、脆性破壊破面の自己アフィン性によるものと考えられる。破面形状解析によるフラクタル次元と破壊靱性の間には線形関係が見られ、本研究で得られた 3Y-

TZP 試料のデータはこの傾向とよく一致したが、NPS 試料のプロットはこの関係から大きく外れた。これは、NPS 試料の高靱化にはき裂偏向の効果に加えて別の機構が寄与することで破面形成エネルギーが大きくなったためと考えられる。また、NPS 試料の破壊靱性は微小粒径試料ほど向上することから、破面架橋機構の寄与は小さいと考えられる。

以上より、NPS 試料の高靱化においてき裂偏向、架橋機構の寄与は小さく、R-曲線に現れる大幅な高靱化は、主に NPS 試料固有の高靱化機構である破壊誘起アモルファス化によりもたらされたものと考えられる。

このように、わずかなき裂進展で破壊抵抗値が急激に増大する破壊誘起アモルファス化機構がマイクロスケールの微小欠陥に有効に作用することにより、NPS は優れた機械的特性を発現する。この新しい高靱化機構の発現には試料の微細組織が影響を及ぼすと考えられ、微細組織の最適化による機械的特性のさらなる向上とともに、他の材料系への応用が期待される。

6-2 本論文の意義

ナノ多結晶スティショバイト (NPS) は、極めて薄い巨大な体積膨張を伴うアモルファス層を生成する破壊誘起アモルファス化機構が微小欠陥に有効に作用することで大幅に高靱化する。本研究の結果より、この機構の発現条件として、1) き裂先端でアモルファス化する熱力学的不安定性、2) 相変態に伴う巨大な体積膨張、3) 内部ひずみ・格子欠陥を多く含む微細組織が必要と考えられ、機構発現の結果として屈曲の少ないならかな破面が現れると考えられる。このうち、1)と 2)は高圧鉱物において同時に満足される可能性が高く、また、3)を満足するには高い拘束下で試料を合成する高温・高圧合成が有望であると考えられる。

本研究で扱った NPS は常温常圧環境における不安定性から、その優れた機械的特性にも関わらず工業的応用は困難であるといえる。しかしながら、スティショバイトより熱的安定性が高く、かつ、上述の条件を満たす他の高圧合成材料において破壊誘起アモル

ファス化が発現すれば、硬さと靱性を両立する夢のセラミックス材料となりうる。

以上より本研究は、破壊誘起アモルファス化機構による高圧合成セラミックス材料の機械的特性向上の基礎を明らかにし、これらの材料の工業的応用の可能性を示したものであると考える。

謝 辞

本研究は東京工業大学 総合理工学研究科 材料物理学専攻 若井・赤津研究室において行われたものであり、研究の全期間を通してご指導を賜りました若井史博教授，赤津隆准教授，篠田豊助教に心より感謝申し上げます。

本論分の審査を快くお引き受けいただき，適切なお助言を賜りました東京工業大学 総合理工学研究科 材料物理学専攻 尾中晋教授，曾根正人准教授，先導原子力研究所 矢野豊彦教授，吉田克己准教授に心より感謝申し上げます。

貴重なナノ多結晶スティショバイト試料の提供並びに研究方針に関する多くのお助言を賜りましたドイツ電子シンクロトロン研究員 西山宣正氏，ドイツでの試料合成実験を支援くださった Eleonora Kulik さん，マイクロサイズ試験片の加工について多くのお助言を賜るとともに公私にわたり私の研究生活を支えてくださった産業技術総合技術研究所 名越貴志氏，困難の多い微小試験に共に取り組んでくれた若井研究室修士学生 關根理沙子さん，緻密な分子動力学計算によりスティショバイトアモルファス化における数々の新たな事実を明らかにしてくださった南カリフォルニア大学 中野愛一郎教授，熊本大学 下條冬樹教授，三澤賢明くん，他，さまざまな形で本研究に携わり多くのご指導とご協力を賜りました皆様に心より感謝申し上げます。

若井・赤津研究室において，研究生活を送るにあたり，ご指導とご協力を賜りました卒業生及び在校生の皆様に心より感謝申し上げます。

一度は社会人となった私が再び学究の場に戻り研究に取り組むことに理解を示し，物心両面で私の研究生活を支えてくださった両親に心より感謝申し上げます。

最後に，5年間という長期にわたる大学院研修の機会を与えてくださった陸上自衛隊に心より感謝の意を表し，この論文を捧げます。

平成 29 年 3 月

吉田貴美子