

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18560673

研究課題名(和文) ナノ有機層を用いたセラミックスの力学特性のハイパフォーマンス化手法

研究課題名(英文) Use of nano-layered organic materials to achieve high performance ceramics in mechanical properties

研究代表者

劉 玉付(Liu Yufu)

東京大学 先端科学技術研究センター 客員准教授

研究者番号： 80354223

研究成果の概要：

日本沿岸産のメガイアワビを用い、貝殻真珠層の積層面に垂直な方向に引張試験、引張破壊試験を行い、基礎的な力学特性データを取得した。引張破壊試験のその場電子顕微鏡観察を行い、破壊が板状アラゴナイトの破断ではなく、板状アラゴナイトの引き抜けによって生じることを確認した。このことから、積層面に垂直な方向に引張荷重を加えた際の主要な高靱化メカニズムは板状アラゴナイトのプルアウトであることを明らかにした上、アワビの殻の有機層が破断後の粘弾性変形が回復可能できることも証明し、そのメカニズムは蛋白質の水和反応による伸張ならびに収縮によるものと考えられる。また、ナノメートルオーダーでの観察には変形や損傷が生じた部分の TEM 用試験片を切り出し、詳細に観察したことにより、有機物層の微視変形と破壊挙動がアワビの殻の巨視的力学挙動との関連性を得た。

アワビの殻の変形・破壊過程をシミュレートするため、界面ではなく離現象に着目した力学モデルを開発し、はく離エネルギーを評価した。また、セラミックス層の単結晶を模倣したサファイアが曲げ負荷の分子動力学シミュレーションを行い、表面のナノサイズのスクラッチから応力集中を生じ、ナノサイズの表面欠陥でも破壊に及ぼす影響が大きいことが明らかになった。アワビの殻の多層組織を模倣するための材料合成プロセスとして、アルミノケイ酸ガラスフレークにマトリックス材料をコーティングし焼結で得られた材料の 3 点曲げ試験では、ガラス単体の数百倍の破壊仕事を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,600,000	0	1,600,000
2007 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,400,000	540,000	3,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：強度、靱性、破壊、バイオ材料、積層材料、有機無機

1. 研究開始当初の背景

歯、骨、アワビの殻のような自然界に存在するバイオ材料は優れた強度と破壊抵抗を示すことが知られている。例えば、アワビ(鮑)の殻の破壊挙動は構成材料である有機層、無機層および有機層-無機層の界面がナノメートルスケールからミクロンメートルとミリオーダーの破壊現象が同時に進行し、強度と破壊抵抗の両立に寄与している。すなわち、外力の大きさや方向により、最も破壊しにくいような構造が自然に出来上がっている。この材料は CaCO_3 層(厚さ: 数百 nm)と有機材料層(厚さ: 約 5nm)からなり、高靱性のセラミックス材料でも耐えられないくらいの外部負荷に対して破壊を生じないことが知られている。わずか 5nm の厚さの有機材料層があることにより、材料の大部分はセラミックスであるにもかかわらず圧子の角からクラックが生じておらず、逆に、金属材料で見られるような滑り線や塑性変形に似た挙動が観察される。しかし、ナノ~巨視オーダーでの現象の相関性は不明である。アワビの殻に見られる、優れた力学特性を人工的に発現させることが可能であれば CaCO_3 の例から明らかのようにセラミックス材料自体の強度と靱性の向上が限界に達している現状を打破できる可能性。このような材料の力学特性に関する研究は巨視的な破壊試験あるいはナノ変形のように研究報告はあるものの、「材料全体」としての破壊を対象にしたものではなく、限られたスケールでの側面を捉えているにすぎない。

有機-無機積層材料という分野で、既存の材料特性を向上させるために組み合わせ方、組織を変えることにより行う。また、バイオ材料の持つ優れた諸特性を利用した材料開発を行うという考え方は古くからあり、バイオミメティクスという分野の研究も行われている。しかし、特定のディメンジョンでの特性発現機構解明、自己組織化などナノスケールでのプロセス研究などに細分化されており、特性発現を統一的に解釈する手法はない。

2. 研究の目的

バイオ材料の持つ、有機-無機の層状材料の特有な巨視的変形・破壊現象を定量的に理解する。それをもとに、高強度、高靱性材料の材料設計やプロセスにフィードバックできる手法を開拓する。これらをもとに、既存の人工的な材料では実現し得ない強度と靱性を兼ね備えたセラミックス-高分子材料積層材料を得るための方法論を提案する。対象と

するバイオ材料としてはアワビの殻とする。殻から力学試験に用いる試験片を切り出し、バイオ有機-無機の層状材料の基本破壊メカニズムをマルチスケール、マルチタイムで調べて、解析と比較・検討できる変形・破壊モデルを作製し、原子・分子モデル計算に必要な原子間・分子間ポテンシャルを構築し、層状材料の一層をなすイオン結合性の無機材料の単結晶ナノ層の変形と破壊のシミュレーションを行う。バイオ有機-無機の層状材料のフルスケールの変形と破壊シミュレーションを行い、パラメトリクスタディにより、変形・破壊現象に及ぼす組織の影響を評価し、バイオ有機-無機の層状材料の高靱性化機構を明らかにする。

3. 研究の方法

日本近海で採取されるアワビの殻の破壊モデルならびに同じマルチスケール破壊を工業的に重要な材料系でシミュレーションするための基礎を確立する。透過型電子顕微鏡における引張り試験をその場観察を行い、有機層が無機層に強く接合しつつ、変形する現象を詳細に調べる。アワビの殻の有機層が破断後の粘弾性変形が回復可能であることを明らかにし、そのメカニズムは蛋白質の水和反応による伸張ならびに収縮を明確にするため、その場観察を用いる。アワビの殻の巨視力学特性評価と解析を進めるため、押し込み試験と曲げ試験を行う。ナノ~ミクロ特性を評価・解析するため、アワビの殻の組織観察と相の同定、強度及び破壊靱性の測定、アワビの破壊過程のその場観察ならびに破壊部分の TEM 観察、シミュレーションによる変形・破壊の判定基準の構築を融合し組織を横断して行う。

アワビの殻の多層組織を模倣するための材料合成プロセスとして、アルミノケイ酸ガラスフレークにマトリックス材料をコーティングし焼結した。この複合材料の変形・破壊過程を調べた。この系では、構成素材及び界面の状態が理解しやすい利点を有している。

4. 研究成果

(1) 貝殻真珠層の積層面に垂直な方向に引張り試験、引張り破壊試験後の破面の走査型電子顕微鏡観察を行い、破壊が板状アラゴナイトの破断ではなく、板状アラゴナイトの引き抜けによって生じることを確認した。このことから、積層面に垂直な方向に引張荷重を加えた際の高靱化メカニズムは板状有機物のアラゴナイトのプルアウトと確認できた。

(2) 板状有機物のアラゴナイトの間のみならず、同一アラゴナイト板内でも、ナノメートルスケールの高靱化メカニズムが生じることが透過型電子顕微鏡の観察を用いて認められた。これらの板内の高靱化メカニズムは、有機層と無機層の分離、せん断変形およびブリッジングの役割を果たしている。

(3) 透過型電子顕微鏡における引張り試験をその場観察を行い、有機層が無機層に強く接合しつつ、変形中にき裂をブリッジングする現象を詳細に調べた。アワビの殻の有機層が破断後の粘弾性変形が回復可能であることを明らかにし、そのメカニズムは蛋白質の水和反応による伸張ならびに収縮と考えられる。このようにナノメートルオーダーでの観察には変形や損傷が生じた部分の TEM 用試験片を切り出し、詳細に観察したことにより、有機物層の微視変形と破壊挙動がアワビの殻の巨視的力学挙動との関連性を得た。

また、セラミックス層の単結晶を模倣したサファイアが曲げ負荷の分子動力学シミュレーションを行い、表面のナノサイズのスクラッチから応力集中を生じ、ナノサイズの表面欠陥でも破壊に及ぼす影響が大きいことが明らかになった。

(4) 天然アワビの構造を模倣する材料合成を行い、サブミクロンオーダーの積層構造を持つバルク複合材料の新しい技術を開発し、その材料力学特性を評価した。また、界面ではく離現象に着目した力学モデルを開発し、はく離エネルギーを評価するための理論的枠組みを作り上げた。

(5) アルミノケイ酸ガラスフレークにマトリックスをコーティングし焼結した材料の3点曲げ試験では、ガラス単体の数百倍の破壊仕事を得た。

(6) セラミックス積層構造材料の変形・破壊現象とシミュレーションの対比研究により得られる計算機科学の手法を用いて、押し込み試験のシミュレーションを行い、これらの材料の中からアワビの殻のようなナノスケールの組織が材料の非線形挙動に与える影響を定量的に評価した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

(1), T. Sumitomo, H. Kakisawa, Owaki, Y, et al, In situ transmission electron microscopy observation of reversible deformation in nacre organic matrix, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH Vol.23, pp. 1466-1471, 2008.

(2), Yufu Liu, Y. Kagawa and A.G. Evans, Analysis of a "barb test" for measuring the mixed-mode delamination toughness of coatings, ACTA MATERIALIA, Vol.56, pp. 43-49, 2008.

(3), T. Sumitomo, H. Kakisawa, Owaki, Y, et al, Transmission electron microscopy observation of nanoscale deformation structures in nacre, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, Vol23, pp. 3213-3221, 2008.

[学会発表](計6件)

(1)、白木 啓一郎、劉 玉付、長谷川 誠、香川 豊、セラミックスの破壊に及ぼすナノクラックの影響、日本金属学会 2006 年秋季(第139回)大会、2006年9月16日-9月18日、新潟大学五十嵐キャンパス。

(2)、劉 玉付、白木 啓一郎、香川 豊、イオン結合セラミックスの表面ナノ欠陥による破壊の MD シミュレーション、日本金属学会 2006 年秋季(第139回)大会、2006年9月16日-9月18日、新潟大学五十嵐キャンパス。

(3)、井上 遼、垣澤 英樹、他3名、アワビの貝殻真珠層の破壊抵抗に及ぼす界面有機層の影響、日本金属学会 2008 年秋季(第143回)大会、2008年9月23日-9月25日、熊本大学黒髪キャンパス。

(4)、垣澤 英樹、住友 太郎、他2名、サブミクロンオーダーの積層構造を持つバルク複合材料の開発、日本金属学会 2008 年秋季(第143回)大会、2008年9月23日-9月25日、熊本大学黒髪キャンパス。

(5)、YF Liu, Y Kagawa, K Shiraki, Nano-scratching-induced damages and their effect on Fracture Properties of a Single Crystal Sapphire、5th China International Symposium on Tribology、

2008年9月24 - 27、北京。

6、Y. Tanaka, J.-M. Yang, Y.-F. Liu, Y. Kagawa, Surface Nano-Deformation of Gum Metal by In-Situ AFM Observation, 138th TMS Annual Meeting, 2009.

〔図書〕(計 0 件)
該当なし

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)
該当なし

取得状況(計 0 件)
該当なし

〔その他〕
該当なし

6. 研究組織
(1)研究代表者
劉 玉付(Liu Yufu)
東京大学 先端科学技術研究センター 客員
准教授
研究者番号： 80354223

(3)連携研究者
田中 義久 (Tanaka Yosihisa)
独立行政法人物質材料研究機構 主幹研究員
研究者番号： 60343844

垣澤 英樹 (Kakisawa Hideki)

独立行政法人物質材料研究機構 主幹研究員
研究者番号： 30354137

(4)連携研究者
住友 太郎、大脇 悠介