

機関番号：13102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245041

研究課題名（和文） 破壊力学への速度論の適用によるセラミックスの機能覚醒

研究課題名（英文） New developments of the structured ceramics by the time dependent concept for fracture mechanics

研究代表者

新原 皓一 (KOICHI NIIHARA)

長岡技術科学大学・学長

研究者番号：40005939

研究成果の概要(和文)：本研究はセラミックス構造材料に対して時間軸の概念を適用し、これを実験的に検証することによって、セラミックスの有する潜在的な機能の覚醒をもたらすものである。これを実証するために、本研究では、セラミックスの生産、利用、リサイクルのライフサイクルを考慮した材料設計およびプロセスの実証と、セラミックスの特性発現における時間依存性、種々の時間におけるセラミックスの現象解析と新規機能性の発掘を行った。

研究成果の概要(英文)：This study applies the concept of structural ceramic materials for the duration, which experimentally verified. Spoke with a potential functional ceramics. The ceramics material design and processing were demonstrated in consideration of the life cycle. Time-dependent expression was verified by the characteristics of ceramics research. Analysis and new functionality was obtained at various time behavior of ceramics.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費       | 合計         |
|--------|------------|------------|------------|
| 2008年度 | 18,600,000 | 5,580,000  | 24,180,000 |
| 2009年度 | 11,900,000 | 3,570,000  | 15,470,000 |
| 2010年度 | 7,900,000  | 2,370,000  | 10,270,000 |
| 年度     |            |            |            |
| 年度     |            |            |            |
| 総計     | 38,400,000 | 11,520,000 | 49,920,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：セラミックス、ナノコンポジット、ビーズミル、ナノインプリント、パルスエネルギー、ナノ秒解析、アルミナ、多機能調和

## 1. 研究開始当初の背景

過去にセラミックスにおいて時間の概念を導入した事例としては、焼結過程における物質移動論などが、また、クリープ特性測定による寿命予測の試みなど多くの例が存在する。これらは比較的長い時間での物質移動現象などに着目していることが多く、特に、構造材料セラミックスの分野においては、アコースティック・エミッション法による破壊亀裂挙動解析など一部の分野においては、短時間挙動に関する注目はあったものの、ナノ秒レベ

ルでの現象やその利用について着目された研究例は主流ではない状況にあった。

## 2. 研究の目的

本発明においては、構造用セラミックスの分野において、そのプロセス、破壊挙動、利用方法など様々な面において、速度や時間をパラメタとして捉えた研究を行うことを目的とした。特に、セラミックスの生産、利用、リサイクルのライフサイクルを考慮した材料設計およびプロセスの実証と、セラミックスの

特性発現における時間依存性、特に極短時間におけるセラミックスの現象解析と新規機能性の発掘を行う事を研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

(1)セラミックスのライフサイクルを考慮した材料設計とプロセスを実証することを目的とし、あらかじめ粗粉碎された粉末に対し、ウォータージェット対向型粉碎システム(図1)とビーズミルシステムを併用することによって粗粉末からの単分散ナノ粒子合成を行い、こうして得られた粉末に対してナノ金型を適用することでナノインプリントプロセスを適用し、従来にない微細な構造を有した構造用セラミックスの合成プロセスの実証研究を行った。

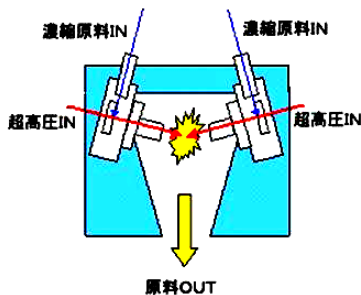


図1. ウォータージェット対向型粉碎システムの模式図

(2)ナノ秒パルス電源、マイクロ秒温度計、高サンプリングレートオシロスコープ、ナノ秒ハイスピードカメラなどの装置を用い、パルス細線放電法によるセラミックスナノ粒子合成プロセス時のメカニズム解析を行い、セラミックスにおけるナノ秒現象の適用を行った。(3)ナノ秒パルス電源の有する高い電場エネルギーを巧みに用いることによって、有機無機ハイブリッド材料中のフィラー配向性を制御する実験も同時に行った。本実験の概要を下記図2に記す。

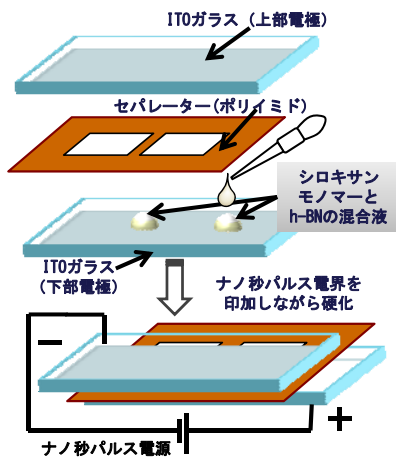


図2. ナノ秒パルス電源によるフィラー配向実験の模式図

### 4. 研究成果

(1)セラミックスの中でも特にリサイクル性に問題のあるナノコンポジットに注目し、当該材料の新規なリサイクルを考慮した材料設計とプロセスを確立することを目指す。このために導入したウォータージェット対向型粉碎システムとビーズミルシステムを併用することによって粗粉末からの単分散ナノ粒子合成が可能となった。さらに、こうして得られた単分散ナノ粒子スラリーを用いることで、これをナノインプリントの技法と組み合わせることによって、サブミクロンレベルで表面微細構造を制御したセラミックス焼結体の合成に成功した。この際、金型材料としてはシリコン、石英の他に、カーボンをナノレベルで加工した物を利用し、これら金型を微細なセラミックス粉末に押し当てることで、図3に示すとおり、ナノレベルの成型体の合成に成功した。さらにこれを焼結することによって、ナノレベルの微細構造を有する焼結体の合成に成功している。特に、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛などの氧化物系セラミックスに対して、同手法を適用し、それぞれの材料の焼結挙動とナノ構造との間に相関性があることを見いだした。



図3. ウォータージェット対向型粉碎システムとナノインプリントプロセスを併用することで得られた微細構造制御型アルミナのSEM像

(2)これまで殆ど検討されてこなかった、パルスのエネルギー印加場とセラミックスとの相互作用を近年の計測技術の進歩によりナノ秒オーダーでの計測が可能となった各種短時間計測手法で測定した。特に、セラミックスの粉末を合成するための新手法である、パルス細線放電法のプロセスの課程をマイクロ秒オーダーで次のようなパラメタ、例えば、電流、発光分光スペクトル、プラズマ温度、ガス温度のパラメタを測定する手法を確立した。

(3)加速機を利用した高エネルギー場のナノ利用技術を更に拡張展開し、細線放電法によ

るセラミックス微細フィラーの合成プロセスを完成させた。別途、当該研究から着想し、より低電流・高電圧なパルス場を利用する事でセラミックスおよび、有機無機ハイブリッド材料の内部構造をナノ秒で制御するための新しいプロセスを開発し、実証研究を行った。本研究において構築したナノ秒パルス電源の回路図を図 4 に、また、その電源写真を図 5 に示す。

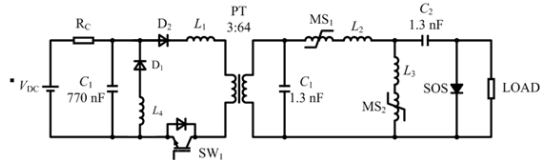


図 4. 本研究で新規に構築されたナノ秒パルス電源の回路設計図

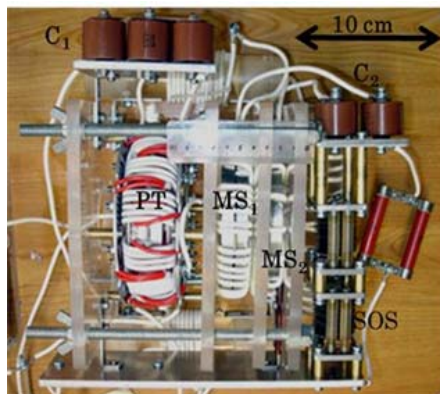


図 5. 図 4 の回路設計図に基づき構築されたナノ秒パルス電源の外観写真

構造異方性を有する窒化ホウ素や、構造異方性の殆ど無い、ダイヤモンドのナノ粒子に対して、パルス幅 50 ナノ秒、印加電圧 40kV 以上から成るナノ秒パルス場を与えることで、その配列構造などの微細構造を制御出来る事を明らかとし、微細構造と熱および電気伝導率の制御が可能と成ることを見いだした。ナノ秒パルス電源によって配向制御された BN/ポリシリコン複合材料の SEM 像を図 6 に示す。

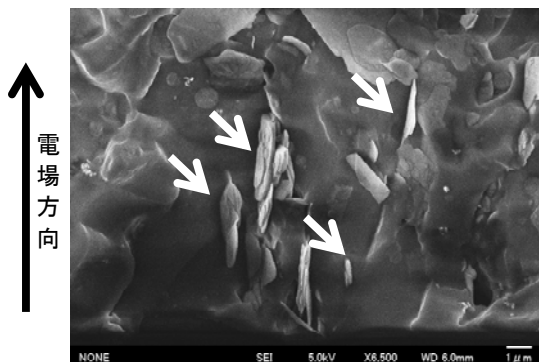


図 6. ナノ秒パルス電源によって配向制御された BN/ポリシリコン複合材料の SEM 像

更に、当該手法とナノインプリントプロセスを併用することにより、一段のセラミックス機能の向上が達成できることを明らかとした。本研究の結果、ナノ秒パルス電源を用いる異方構造制御手法は、以下の点において特徴を有していることを見いだした。

- ① ナノ秒パルス電源では、絶縁破壊が発生する前に電流を遮断出来るため、通常の絶縁耐圧以上の電圧を印加しても素子やサンプルが絶縁破壊しない。
- ② 従って、通常の直流や交流電圧による電界印加手法に比較して格段に大きな電圧で配向させる事が出来る。
- ③ ナノ秒パルス電源では 1 パルス当たりのエネルギーは極めて大きいですが、間欠運転を行うので、単位時間当たりの消費電力は極めて低い。特に、本研究のように高電圧、低電流のパルス電源の場合、消費電力は多くても 10 W/hr 程度である。
- ④ ナノ秒パルス電源による異方構造制御手法においては、パルス間隔や印加時間を制御することによって、構造制御を途中で打ち切ることが可能となるため、多様な構造が形成出来る。
- ⑤ ナノ秒パルス電源を用いる電場配向は、リモートかつ非破壊で材料内部の異方構造制御を行う事が出来る。

(4) 時間軸を利用したセラミックス科学に基づく材料機能発現の検証 長期間の安定性と信頼性の要求される原子力発電の压力容器として期待される次世代金属材料内部に存在する第 2 相セラミックス粒子の構造用材料としての機能性を検証し、金属材料の長期信頼性に与える第 2 相セラミックスの役割について検証を行った。特に、世界でこれまで未だ注目していなかった  $Y_2Ti_2O_7$  相(図 7 参照)の機械的特性並びに信頼性について検証を行った。以上の結果をまとめることにより、セラミックスの構造材料の合成ならびに利用に対して時間軸の概念を加える設計を行う事により、新たなセラミックスの利用方法を拡張展開することに成功した。

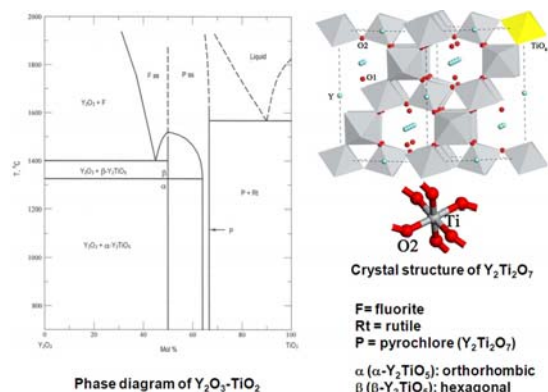


図 7. イットリアーチタニア系の相図と  $Y_2Ti_2O_7$  相の結晶構造図形

表 1. Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相の機械的特性一覧表

| Property                                | TiO <sub>2</sub>                          | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                              |
|---|---|--|--|
| H <sub>v</sub> (GPa)                    | 11 (5 N)                                  | 6.9-9.1  | 12.1 ± 0.1 (9.8 N)   |
| E (GPa)                                 | 270 ± 12 <sup>a</sup><br>266 <sup>e</sup> | 188.0 <sup>b</sup>   | 253 <sup>c</sup><br>265 <sup>d</sup><br>262 <sup>b</sup>                   |
| G (GPa)                                 | 109 <sup>e</sup>                          | 72.6 <sup>b</sup>  | 101 <sup>c</sup><br>104 <sup>d</sup><br>103 <sup>b</sup>                   |
| B (GPa)                                 | 158 <sup>e</sup>                          | 152.5 <sup>b</sup>   | 170 <sup>c</sup><br>192 <sup>d</sup><br>190 <sup>b</sup>                   |
| v                                       | 0.22 <sup>e</sup>                         | 0.294 <sup>b</sup>   | 0.25 <sup>c</sup><br>0.27 <sup>d</sup><br>0.27 <sup>b</sup>                |
| K <sub>IC</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> ) | 6.08 ± 0.23<br>2.8 ± 0.2 <sup>e</sup>     | 1.2 ± 0.1 <sup>c</sup><br>1.3 ± 0.1 <sup>f</sup><br>1.7 ± 0.1 <sup>g</sup><br>1.3-2.1 <sup>e</sup> | 1.0 ± 0.1 <sup>c</sup><br>1.0 ± 0.1 <sup>f</sup><br>1.9 ± 0.1 <sup>g</sup> |
| σ (MPa)                                 | 426                                       | 219  | 206 ± 33   |

<sup>a</sup> Bending test.

<sup>b</sup> Ultrasonic method.

<sup>c</sup> Resonance method.

<sup>d</sup> Cube resonance method.

<sup>e</sup> Evans's equation.

<sup>f</sup> Anstis' equation.

<sup>g</sup> Niihara's equation.

## 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 31 件)

- ① H. D. Kim, T. Nakayama, J. Yoshimura, K. Imaki, T. Yoshimura, H. Suematsu, T. Suzuki, K. Niihara: "Fabrication of the finestructured alumina materials with nanoimprint method" *Journal of the Ceramic Society of Japan* **117**, 534-536 (2009).
- ② Yu Kusaka, Tsuneo Suzuki, Ariyuki Kato, Takashi Yunogami, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara: "Development of a simultaneous dual-ablation apparatus and preparation of compositionally gradient (Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films" *Review of Scientific Instruments* **80**, 076105-1-3 (2009).
- ③ L.F. He, J. Shirahata, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu, I. Ihara, Y.W. Bao, T. Komatsu, and K. Niihara: "Mechanical Properties of Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>" *Scripta Mater.* **64**, pp.548-551 (2011).

[学会発表] (計 45 件)

- ① K. Niihara, T. Nakayama, H. Suematsu: "Innovative Sintering Processing of Nanocomposite Ceramics with Multifunctionality" International Conference on Sintering. (20090907-20090911). Kiev, Ukraine.
- ② K. Niihara, T. Nakayama, H. Suematsu: "New Nanocomposite Materials with Multi Functionality" 8<sup>th</sup> Pasific Rim

Conference on Ceramic and Glass Technology. (20090531). British Columbia, Canada.

- ③ T. Nakayama, S. Suzuki, M. Terauchi, T. Sekino, T. Yoshimura, T. Suematsu, K. Niihara: "Fabrication of the TiO<sub>2</sub> nanotube/metal nanoparticle systems with multifunctionality" The 2<sup>nd</sup> International Congress on Ceramics. (20090318). イタリア、ペローナ市

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 表面に微細凹凸パターンを有したセラミックス焼成体及びその製造方法

発明者: 新原 皓一, 中山 忠親, 末松 久幸, 鈴木 常生, 金 弘大

権利者: 長岡技術科学大学

種類: 特許

番号: 特願 2008-222954

出願年月日: 2008 年 8 月 30 日

国内外の別: 国内

名称: 金属担持窒化ホウ素ナノ構造体及びその製造方法

発明者: リーフエン ヘー, 中山 忠親, 新原 皓一, 末松 久幸, 鈴木 常生

権利者: 長岡技術科学大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-012911

出願年月日: 2011 年 1 月 25 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://etigo.nagaokaut.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

新原 皓一 (KOICHI NIIHARA)

長岡技術科学大学・学長

研究者番号: 40005939

### (2) 研究分担者

末松 久幸 (HISAYUKI SUEMATSU)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号: 30222045

鈴木 常生 (TSUNEO SUZUKI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号: 00313560

中山 忠親 (TADACHIKA NAKAYAMA)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号: 10324849

関野 徹 (TOHRU SEKINO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 20226658