

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560705

研究課題名（和文） 強磁場中電気泳動堆積法を用いた配向積層セラミックスにおける亀裂進展制御技術の確立

研究課題名（英文） Control of crack propagation in textured lamination ceramics produced by electrophoretic deposition in a strong magnetic field

研究代表者

鈴木 達（SUZUKI TOHRU）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：50267407

研究成果の概要（和文）：セラミックスにおいて、機能に即した微構造とするために層状構造と結晶方位を組み合わせることは有用である。本研究においては、残留応力の導入と劈開面の方位による亀裂偏向に着眼し、単一組成での靱性などを改善するための微構造組織をデザインすることを目指した。層厚と配向方位により残留応力を制御することで、亀裂の偏向角が制御可能であることを実証した。また、破壊形態が亀裂進行方向に依存して変化することが見出された。

研究成果の概要（英文）：In the microstructure of ceramics the combination of the layered structure and the orientation is very effective for the functionality and mechanical properties, especially crystalline orientation is very important factor. In this study, we focused on the residual stress generated from the different coefficient of the thermal expansion depending on the each crystal axis and the orientation relationship between the crack growth direction and the cleavage direction for analyzing the crack propagation in single component ceramics. The residual stress can be introduced by the layer structure with alternative crystalline orientation, and it can be controlled by the thickness of each layer. The crack is deflected by the residual stress and the fracture mode depended on the crack-growth direction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：コロイドプロセス、強磁場、電気泳動堆積、結晶配向、積層構造、分散制御、サスペンション、亀裂偏向

1. 研究開始当初の背景

自然界においては結晶方位と層状構造を組み合わせるにより必要な機能に適した組織が形成されている。例えば、アメリカン

ロブスターのはさみの微構造組織は層状組織と結晶方位が複雑に組み合わさった構造となっており、その左右の機能性の違いから左右の微構造組織の結晶方位構造も違った

ものとなっていることが報告されている。この様に、層状構造と方位を組み合わせることは微構造組織制御に有用であり、機能に即した構造をデザインするためには結晶方位の制御が重要な因子となる。報告者らは常磁性・反磁性セラミックスでも強力な磁場を用いることによる配向制御が可能であることを見出し、このプロセスを用いれば、複雑形状成形体での任意方向への配向制御が可能となり、アルミナ、炭化ケイ素、酸化チタン等の弱磁性材料への適用が可能であることを世界で初めて示してきた。さらに、報告者らは磁場中電気泳動堆積 (EPD) 法を用いた微構造制御による新規セラミックスの創製を科学研究費補助金 (基盤 C、18 年度最終) において既に遂行しており、アルミナにおいて斬新な微構造を作製出来るプロセスを開発し、結晶方位と積層とを組み合わせた微構造の創製に成功してきている。

2. 研究の目的

本課題においては、これまでに本報告者らが得ている知見を生かし、下記の点に着眼した亀裂進展過程の解析を行う。(1) 熱膨張係数の異方性に依存した残留応力を導入することによる亀裂偏向の制御。(2) 亀裂進展時における亀裂進展方向と劈開面の方位関係の制御。これらの解析から、単一組成 (第二相によらない強靱化) での亀裂偏向や靱性などの機械特性を改善するための微構造組織をデザインすることを目指す。

3. 研究の方法

原料粉末として、六方晶系の結晶構造を持つ α - Al_2O_3 粉末を用いた。原料粉末の平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ である。電気泳動堆積直後の乾燥時における成形体の割れを防ぐために、エタノールと蒸留水を体積比 70 : 30 の割合で混合した溶媒を用いた。分散剤として粉末に対して 0.5mass% のポリエチレンイミンを添加し、スラリー中の粉末の体積分率が 5vol% となるように α - Al_2O_3 粉末を超音波ホモジナイザーにより分散し、酢酸を用いて pH を 6.0~6.5 に調整して、スラリーとした。次に、12T の磁場中で、電極に Pd 基板を用いて、印加電流を 1.2mA 一定とし、所定の時間ごとに基板の角度を変化させて EPD を行った。得られた成形体は CIP 処理し、大気中 1600°C 、2h の条件で常圧焼結した後、研磨を行い、試験片とした。配向度は X 線回折法を、微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) を、層厚は光学顕微鏡を用いて評価した。4 点曲げ試験は、上部支点間距離を 5mm、下部支点間距離を 15mm とし、試験後に亀裂観察と破面観察を行った。

4. 研究成果

以下、磁場方向と電場のなす角度を平行にし

て粒子を堆積させた層を 0° 層、垂直にして堆積させた層を 90° 層とする。磁場方向と電場のなす角度を 5 分毎に変化させ、 0° 層と 90° 層が交互に積み重なった配向積層体を作製した (図 1)。この積層体の 0° 層側の磁場方向に垂直方向の平均粒径を求めた結果、 $5.3\mu\text{m}$ となった。また、図 2 に示すように、それぞれの層毎での層厚の差は少なく、 0° 層と 90° 層の 1 層あたりの平均層厚は、それぞれ $106.1\mu\text{m}$ 、 $102.5\mu\text{m}$ となった。

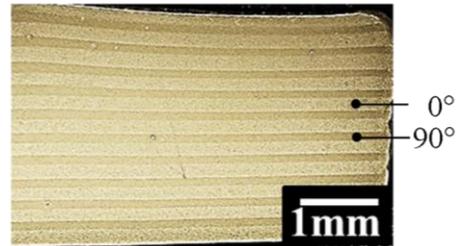


図 1. 配向積層アルミナの断面

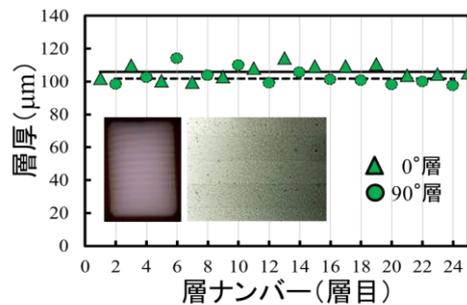


図 2. 配向積層アルミナの各層での層厚

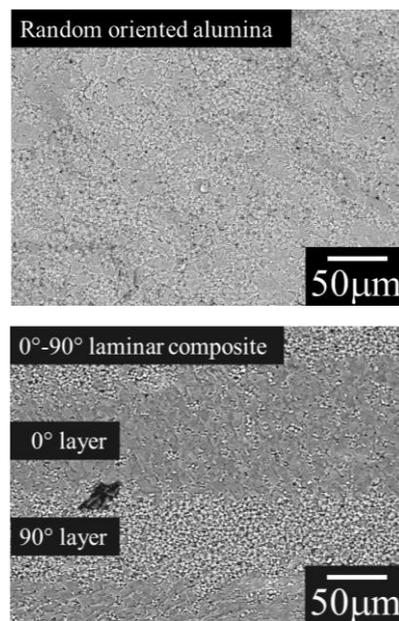


図 3. ランダム体と 0° - 90° 配向積層体の破面

図3に0°-90°配向積層体とランダム体の破面のSEM写真を示す。ランダム体では粒内破壊と粒界破壊が混ざった破面となっているが、0°-90°配向積層体では粒内破壊と粒界破壊が亀裂進展に伴って交互に繰り返される破面となった。試料表面の亀裂観察の結果と対比し、粒内破壊が起きている部分は0°層であり、粒界破壊が起きている部分は90°層であることを確認した。粒内破壊と粒界破壊が繰り返されるのは、0°層ではアルミナの劈開面である(1102)が亀裂進展方向とほぼ平行となるために亀裂が劈開面を通りやすく、90°層では劈開面が亀裂進展方向とほぼ垂直になるために、亀裂が劈開面よりも粒界を進展しやすくなるからだと考えられた。

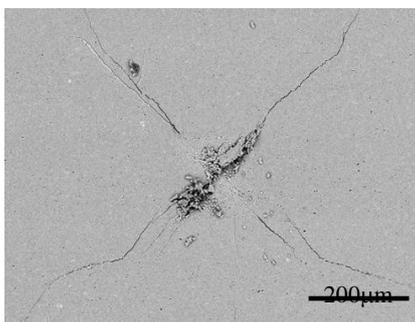


図4. 0°-90°配向積層 Al₂O₃ の亀裂進展

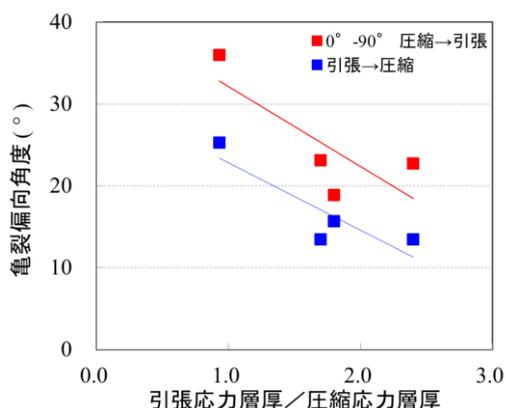


図5. 亀裂偏向角の層厚依存性

図4に0°-90°配向積層 Al₂O₃でのビッカース圧子により導入した亀裂進展の様子を示す。ランダム試料の場合には亀裂は直線的に進展したが、配向積層体の場合には偏向が起きた。理論的な計算より、引張り応力層と圧縮応力層との層厚比が残留応力を支配し、また、引張り応力層が薄い場合に引張り応力が大きく、圧縮応力が小さくなることが分かっている。

図5には、層厚比を変化させたときの偏向角を示す。層厚を制御することにより、残留応力の大きさを変えることが可能であり、引張り応力層が薄いとき、すなわち引張り応力が大きいときに偏向角が大きくなることから、

主に引張り応力の寄与により亀裂の偏向角が制御されることが分かった。さらに、配向方位を変えることによっても残留応力の大きさを変えることが可能で、亀裂偏向角の制御が可能であることを確認した。

これらの手法を炭化ケイ素へも適用を試みた。図6に断面での光学写真を示す。層毎に配向が制御されていることはEBSDを用いることでも確認した。図7には、各層での層厚を示す。アルミナの場合より0層と90層での差が大きいが、それぞれの層では、比較的均一に層厚の制御が可能である。炭化ケイ素においても配向積層制御が可能であることを実証した。

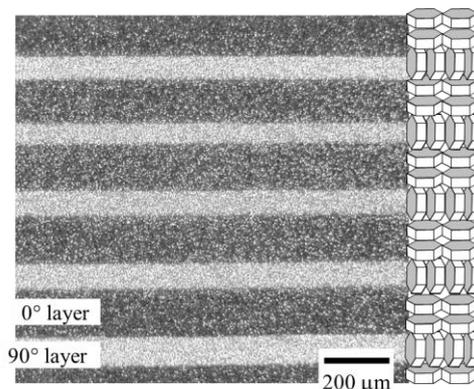


図6. 配向積層炭化ケイ素の断面

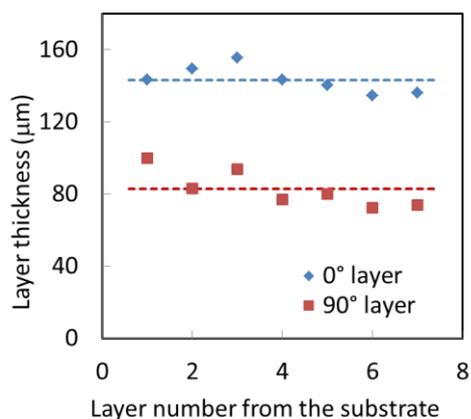


図7. 配向積層炭化ケイ素の各層での層厚

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 25 件)

- ① T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, S. Sakakibara, H. Muto, A. Matsuda and Y. Sakka, "Texture development of surface-modified SiC prepared by EPD in a strong

- magnetic field”, J. Ceram. Soc. Jpn., 119 [8] 667-671 (2011). 査読有
- ② T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Texture development in anatase and rutile prepared by slip casting in a strong magnetic field”, J. Ceram. Soc. Jpn., 119 [5] 334-337 (2011). 査読有
- ③ H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, M. Hozumi, K. Kohama and Y. Sakka, “Fabrication of the oriented LiCoO₂ sheet using a strong magnetic field” J. Ceram. Soc. Jpn., 119 [9] 701-705 (2011). 査読有
- ④ S. Wada, S. Kondo, T. Kita, R. Nakata, I. Fujii, K. Nakashima, N. Miyajima, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, T. Takei and N. Kumada, “Preparation and Dielectric Properties of Dense Barium Titanate Nanoparticle Accumulations by Electrophoresis Deposition Method”, Key Engineering Materials, 485, 35-38 (2011). 査読有
- ⑤ T. Kita, S. Kondo, T. Takei, N. Kumada, K. Nakashima, I. Fujii, S. Wada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Y. Miwa, S. Kawada and M. Kimura, “Preparation and Characterization of Grain-Oriented Barium Titanate Ceramics using Electrophoresis Deposition Method under a High Magnetic Field”, Key Engineering Materials, 485, 313-316 (2011). 査読有
- ⑥ Y. Miwa, S. Kawada, M. Kimura, T. Konoike, H. Takagi, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Textured lead titanate ceramics fabricated by slip casting under a high magnetic field”, J. Ceram. Soc. Jpn., 119 [1] 60-64 (2011). 査読有
- ⑦ 目 義雄, 鈴木 達, 打越 哲郎: “コロイドプロセスの高度化による高次構造セラミックスの創製”, 粉砕, 54, 28-35 (2011). 査読無
- ⑧ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Effect of sintering conditions on microstructure orientation in α -SiC prepared by slip casting in a strong magnetic field”, J. Euro. Ceram. Soc., 30, 2813-2817, (2010). 査読有
- ⑨ X. Zhu, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and S. Kikkawa, “The c-axis texturing of seeded Si₃N₄ with b-Si₃N₄ whiskers by slip casting in a rotating magnetic field”, Acta Materialia, 58 (2010) 146-161. 査読有
- ⑩ K. Keskinbora, T. S. Suzuki, I. O. Ozer, Y. Sakka and E. Suvaci, “Hybrid processing and anisotropic sintering shrinkage in textured ZnO ceramics”, Sci. Technol. Adv. Mater., 6 (2010) 065006. 査読有
- ⑪ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki and Y. Sakka, “Fabrication of c-axis oriented zinc oxide by electrophoretic deposition in a rotating magnetic field”, J. Euro. Ceram. Soc., 30, 1171-1175, (2010). 査読有
- ⑫ L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki and Y. Sakka, “Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD)”, J. Euro. Ceram. Soc., 30, 1187-1193, (2010). 査読有
- ⑬ Y. Miwa, S. Kawada, M. Kimura, Y. Higuchi, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “A Study of Textured PbTiO₃ Based Ceramics by Slip Casting in a High Magnetic Field”, Key Engineering Materials, 421-422, 395-398 (2010). 査読有
- ⑭ C. Matsunaga, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka and M. Matsuda, “Sedimentation classification treatment effect of starting powders in slip casting on magneto-orientation of mordenite zeolite”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 35, 701-703 (2010). 査読有
- ⑮ C. Matsunaga, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka and M. Matsuda, “Determination of Easy Magnetization Axis of Mordenite Zeolite”, Chem. Lett. 39, 347-349 (2010). 査読有
- ⑯ H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T. Sugiyama, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka and F. Munakata, “Electrophoretic Deposition of LDC/LSGM/LDC Tri-layers on NiO-YSZ”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 35, 701-703 (2010). 査読有
- ⑰ C. F. Hu, Y. Sakka, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, B. K. Jang, S. Grasso and G. Suarez, “Synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂ Ceramic Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering”, Key Engineering Materials, 434-435, 165-168 (2010). 査読有
- ⑱ R. Mori, P. Pulpan, H. Hayashi, Y. Nagamori, Y. Yamamoto, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki and S. Wada, “Preparation of Barium Titanate Grain-oriented Ceramics and Their Piezoelectric

Properties”, Key Engineering Materials, 445, 3-6 (2010) 査読有

- ①⑨ S. Shimizu, P. Pulpan, N. Kumada, D. Tanaka, M. Furukawa, Y. Kuroiwa, T. Suzuki, T. Uchikoshi and S. Wada, “Enhanced Piezoelectric Properties of Barium Titanate-Potassium Niobate Solid Solution System Ceramics by MPB Engineering”, Key Engineering Materials, 445, 11-14 (2010) 査読有
- ②⑩ 打越 哲郎, 鈴木 達: “コロイド粒子の電気泳動現象を用いたナノ粒子集積技術”, セラミックス, 45 [2] 88-92 (2010). 査読無
- ③⑪ 目 義雄, 鈴木 達, 打越 哲郎: “アルミナセラミックスの強磁場配向”, 金属, 80 [5] 385-390 (2010). 査読無
- ④⑫ 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄, “強磁場を利用した新規セラミックス配向制御”, セラミックデータブック(2009年版), 37 [91], 117-120 (2009). 査読無
- ⑤⑬ 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄: “強磁場を用いた反磁性セラミックスの配向制御”, まてりあ, 48 [6] 321-326 (2009). 査読無
- ⑥⑭ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Effect of Sintering Additive on Crystallographic Orientation in AlN Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Field”, J. Euro. Ceram. Soc., 29, 2627-2633, (2009). 査読有
- ⑦⑮ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Control of Residual Stress in Multilayered Alumina Composites Prepared Using EPD in a Strong Magnetic Field”, Key Engineering Materials., 412, 233-236 (2009). 査読有

[学会発表] (計 25 件)

- ① T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Control of crystallographic orientation in SiC by EPD in a strong magnetic field” ISASC2012, 2012年3月27日, Koreana Hotel, ソウル (韓国)
- ② M. Sekimoto, T. S. Suzuki, H. Tanaka, T. Nishimura, Y. Sakka, “Milliwave Sintering of SiC with Boron and Carbon additives”, The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 2011年11月24日, 岡山コンベンションセンター (岡山県)
- ③ 川名孝弥, 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄, 阿部修実, “強磁場中電気泳動堆積法で作製したアルミナの配向積層制御”, 粉体粉末冶金協会 研究発表講演 秋季大会, 2011年10月27日, 大阪大学 (大阪府)
- ④ 鈴木 達, 打越 哲郎, 西村 聡之, 目 義雄,

“SPS とコロイドプロセスを用いた助剤無添加炭化ケイ素の緻密化”, 粉体粉末冶金協会 研究発表講演 秋季大会, 2011年10月27日, 大阪大学 (大阪府)

- ⑤ 川名 孝弥, 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄, 阿部 修実, “水/エタノール混合スラリーを用いた磁場中電気泳動堆積法による配向積層アルミナの作製と評価”, 日本セラミックス協会 関東支部研究発表会, 2011年9月29日, 千葉大学 (千葉県)
- ⑥ 鈴木 達, 三輪 恭也, 川田 慎一郎, 木村 雅彦, 打越 哲郎, 目 義雄, “強磁場プロセスを用いた誘電材料の多軸配向制御”, 日本セラミックス協会 秋季シンポジウム, 2011年9月9日, 北海道大学 (北海道)
- ⑦ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Microstructure Development in Textured Ceramics Prepared by a Strong Magnetic Field”, THERMEC2011, 2011年8月4日, Quebec City Convention Centre (カナダ)
- ⑧ T. S. Suzuki, Y. Miwa, M. Kimura, S. Kawada, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Highly controlled orientation on piezoelectric ceramics using both platelet particles and strong magnetic field”, ISAF-PFM-2011, 2011年7月26日, Westin Bayshore Vancouver (カナダ)
- ⑨ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Development of microstructure in textured alumina prepared by slip casting in a strong magnetic field”, 12th International Conference and Exhibition of the European Ceramics Society, 2011年6月21日, City Conference Centre, スtockホルム (スウェーデン)
- ⑩ 鈴木 達, 三輪 恭也, 川田 慎一郎, 木村 雅彦, 打越 哲郎, 目 義雄, “板状粒子と強磁場を用いた $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の多軸配向制御”, 粉体粉末冶金協会 研究発表講演 春季大会, 2011年5月30日, 早稲田大学 (東京都)
- ⑪ T. S. Suzuki, M. Sekimoto, H. Tanaka, T. Nishimura and Y. Sakka, “Microwave Processing for Sintering at Low Temperature”, 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月18日, 大阪国際会議場 (大阪府)
- ⑫ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Control of Microstructure in the Textured Alumina Preparing in a Strong Magnetic Field”, 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月16日, 大阪国際会議場 (大阪府)
- ⑬ 鈴木 達, 打越 哲郎, 目 義雄, “配向積層によるアルミナ中での亀裂偏向” 日本

- 金属学会 秋期大会, 2010年9月27日, 北海道大学(北海道)
- ⑭ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Highly controlled orientation of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ using both template grain and strong magnetic field", 11th International Conference on Ceramic Processing Science, 2010年8月30日, ETH Honggerberg, Zurich (スイス)
- ⑮ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Preparation of Alumina Laminar Composite with Different Oriented Layers by a Strong Magnetic Field", 4th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics, 2010年6月21日, メルパルク横浜(神奈川県)
- ⑯ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Crystallographic Orientation in Alumina Laminate Using EPD in a Strong Magnetic Field", 12th International Ceramics Congress, 2010年6月8日, Palazzo die congressi, Montecatini (イタリア)
- ⑰ T. S. Suzuki, M. Sekimoto, H. Tanaka, T. Nishimura and Y. Sakka, "Micro-structure Control of textured SiC prepared by slip casting in a strong magnetic field", 3rd International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, 2010年6月3日, DEDEMAN Cappadocia Hotel, Cappadocia (トルコ)
- ⑱ 関本 真康、鈴木 達、田中 英彦、西村 聡之、目 義雄, "B-C 系助剤を用いた炭化ケイ素のミリ波焼結", 粉体粉末冶金協会 研究発表講演 春季大会, 2010年5月26日, 早稲田大学 (東京都)
- ⑲ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄, "強磁場中コロイドプロセスを用いた配向アルミナ積層体の作製", セラミックス基礎科学討論会, 2010年1月12日, 沖縄コンベンションセンター (宜野湾市)
- ⑳ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Crystallographic Orientation in AlN Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Field", The 26th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2009年11月25日, つくば国際会議場(つくば市)
- ㉑ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Microstructure in Ceramics by Slip Casting under a Strong Magnetic Field" 4th International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, 2009年11月16日, Hotel SPA Senator ESPAÑA, Madrid, (スペイン)
- ㉒ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Control of Orientation in Alumina

Laminar Composites Using EPD in a Strong Magnetic Field", 7th Composites at Lake Louise, 2009年10月28日, Fairmont Chateau Lake Louise, Lake Louise (カナダ)

- ㉓ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄, "強磁場を利用した炭化ケイ素の配向制御" 粉体工学会 秋期研究発表会, 2009年10月22日, ホテルコスモスクエア国際交流センター (大阪市)
- ㉔ 鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄, "磁場中成形による窒化アルミニウムの配向制御", 日本セラミックス協会 秋季シンポジウム, 2009年9月18日, 愛媛大学(松山市)
- ㉕ T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Texture Development in Aluminum Nitride Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Field", 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramics Society, 2009年6月23日, Auditorium Maximum, Krakow, ポーランド

[その他]

http://samurai.nims.go.jp/SUZUKI_Tohru-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員
研究者番号: 50267407

(2) 研究分担者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー
研究者番号: 90354216

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・ユニット長
研究者番号: 00354217

(3) 連携研究者

なし