

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760542

研究課題名(和文) 有機相の変形特性に着目したアワビ貝殻の強度・靱性両立機構の解明

研究課題名(英文) Understanding of toughening/strengthening mechanism from viewpoint of deformation behavior of organic phase

研究代表者

垣澤 英樹 (KAKISAWA HIDEKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・主任研究員

研究者番号：30354137

研究成果の概要(和文)：強度・靱性を両立する貝殻真珠層の破壊機構を有機相の役割に着目して調べた。有機相の状態を人工的に変化させ力学特性評価とマイクロ破壊挙動の観察を行った結果、真珠層を構成するアラゴナイトプレートの界面のすべり挙動を有機相が制御し最適化することにより、優れた力学特性が発現することが明らかになった。この挙動をモデル化し定量的に表現することで、強度を低下させずに破壊抵抗を付与するセラミックス複合材料の設計に役立つ指針を得た。

研究成果の概要(英文)：Fracture mechanism of nacre in shell was investigated. The main interest was focused on the role of the organic phase. From evaluation of mechanical properties and observation of microscopic fracture behavior, it was revealed that the sliding behavior at the interface between aragonite plates in nacre was controlled by the organic phase and thereby the excellent mechanical properties were achieved. This behavior was quantitatively understood using a model, which helps obtain a design principle for ceramics composites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合材料

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：貝殻真珠層、高靱化機構、有機相

## 1. 研究開始当初の背景

セラミックス基材料の力学特性に関する研究を整理すると、「強度の向上には材料組織・組成を均一にする」、「破壊靱性の向上には組織を不均一にし破壊機構を複雑にする」という相反する制御が必要であると言える。

例えば、セラミックス繊維は材料組織を極限まで均一化して数GPaという高強度を達成している。一方、セラミックス基複合材料は

複雑な組織によって材料内部にマイクロな破壊を累積させることにより、大きな破壊抵抗を得ている。強度と破壊靱性をともに向上させるために、相反する要求をどのように一つの材料中に実現するべきか、未だに明確な指針は得られていない。

アワビの貝殻真珠層は、図1のように厚さ数百nm、径数～十数 $\mu$ mの多角形板状のアラゴナイト(炭酸カルシウム)プレートと厚さ

数十 nm の有機相が交互に積層された有機/無機ナノ複合材料で、体積の 95% が無機相であるにもかかわらず、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) ベースの材料としては高いレベルで強度と靱性を両立している (引張強度 100–200MPa、ヤング率 60–73GPa、破壊エネルギー数百  $\text{J/m}^2$ )。最近 10 年間、真珠層のサブミクロン以下の領域の破壊のメカニズムや高靱化機構、特に有機相の変形特性に着目した研究が数多く報告された。しかし、ナノレベルの挙動に注目が集まりすぎ、マクロな機械的性質や破壊が挙動と乖離してしまった研究が非常に多い。複合材料という見地で複合材料学や破壊力学を適用し詳細に力学的挙動を検討した研究は数少なく、それらの研究も、有機相の物性や変形特性は考慮していない。現在までの結果を総合的に考察しても強度と破壊靱性の両立に対する答えは導き出せないのが現状である。

この状況を打破するためには、多段階でマルチスケールに生じる複雑な高靱化機構を定量的に評価、解析し、変形破壊過程に対する様々な因子の働きを明らかにする必要があると考えられる。個々の因子が力学特性に及ぼす影響が明確になれば、その結果を反映させたセラミックス材料の組織制御につながり、アワビの貝殻のように強度と破壊靱性を両立させるための指針が得られると考えた。

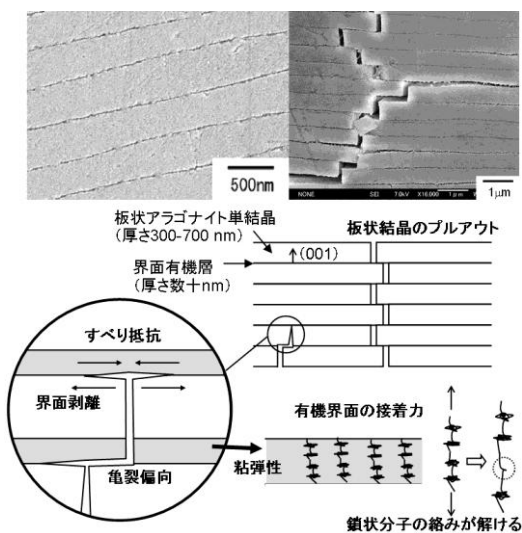


図 1 アワビ貝殻真珠層のミクロな破壊機構。ナノ～サブミクロンオーダーでいくつものスケールの異なるメカニズムが多段階で生じ、強度をほとんど損なわずに靱性を向上させていると考えられている。特に、体積率わずか数%の有機層の役割が注目されている。

高靱化機構の定量的な検討がこれまでなされてこなかった理由として、破壊過程が複雑なことに加え、天然材料であるため、材料の構造パラメータや界面特性を変化させることが難しいことが挙げられる。これまでの結果から考えると、プレート界面の有機相は強度や破壊靱性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。真珠層の乾燥の程度を変化させたり熱処理を施したりして有機相の状態を制御することで、界面の特性を人工的に変化させることができるのではないかと考え、本研究を提案するに至った。

## 2. 研究の目的

貝殻真珠層の力学特性発現における有機相の役割を明らかにし、その影響を定量的に評価する。そのために、有機相の状態を人工的に変化させる手法を確立し、さまざまな有機相の真珠層の力学特性とミクロな破壊挙動を関連付けたモデルを構築し、有機相による高靱化機構を定量化する。

## 3. 研究の方法

有機相の状態を変化させた真珠層を得るため、日本近海産のアワビの貝殻真珠層を用い、以下の処理を施した：

- (a) 人工海水に 1 週間浸漬 (自然下とほぼ同じ状態)、
- (b) 300K のホットプレート上で 1 週間乾燥 (ゲル質の有機相の水分を除去)、
- (c) Ar 雰囲気または  $\text{CO}_2$  雰囲気下で加熱 (有機相を除去)。

(c) の加熱条件を決めるため、293K–1273K で真珠層及びアラゴナイト鉱物の熱重量分析 (TGA) を行った。加熱後の真珠層に対し X 線回折分析 (XRD) と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

(a)–(c) の真珠層に対し、引張試験及び三点曲げ試験を行った。引張試験はプレート長手方向に対して平行に引張負荷を加えた。加熱分解後の真珠層にプレート面に対し垂直な方向の引張試験も実施した。三点曲げ試験はプレート表面が引張面となるよう実施した。全ての試験は荷重速度 0.05mm/min で行った。

## 4. 研究成果

(1) 有機相の状態を変化させる手法の検討  
真珠層およびアラゴナイト鉱物の熱重量分析中の重量減少量と温度の関係を図 2 に示す。Ar 雰囲気下では 900K 付近から、 $\text{CaO}$  への熱分解が始まり顕著な重量減少が見られるのに対し、 $\text{CO}_2$  雰囲気下においては 1200K 付近まで重量減少は 0.2% であった。 $\text{CO}_2$  雰囲気下で加熱を行うことにより  $\text{CaCO}_3$  の熱分解を抑制できることが明らかになった。また、熱示差分析の結果から、720K 付近でアラゴナイトは

カルサイトへと変態すると考えられた。真珠層では、700K以下で有機相の熱分解による重量減少が測定された。以上から、アラゴナイトプレートを変化させることなく有機相を除去するため、熱処理条件を598K、二酸化炭素雰囲気、1200sとした。決定した条件で熱処理を行った真珠層のX線回折SEM観察の結果から、アラゴナイトプレートにダメージを与えず有機相を除去できたことが確認された。

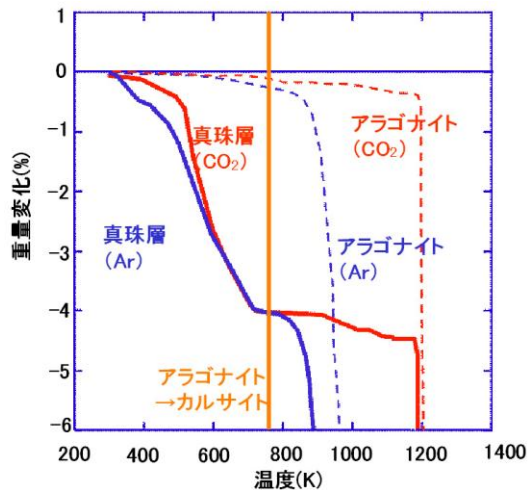


図2 ArおよびCO2雰囲気下での真珠層およびアラゴナイト鉱石の熱重量分析

(2) 真珠層の引張および曲げ破壊挙動

(a)-(c)の真珠層の引張試験および曲げ試験の結果、有機相の状態によって変形、破壊挙動が異なっていた。(a)の湿潤状態の真珠層は、ひずみの増加に従って応力が直線的に増加した後、約60MPaで降伏し、その後も応力が増加する「加工硬化」のような現象が見られた。引張強度は110MPa、破断ひずみは1.7%であった。試験中のマイクロな変形挙動の観察結果から、降伏点からプレートのプリアウトが開始し、負荷の進行に従ってプリアウトが累積して見かけ上伸びを示すことがわかった。最終的な破断はプレートが完全に引き抜けることによって起こっていた。(b)の乾燥真珠層は応力がひずみに対して直線的に増加した後、160MPaで破壊した。破壊はプレートの境界で起こっており、破面では(a)と同様、プレートのプリアウトが観察された(図3)。プレートは負荷中強固にお互いにかみ合っており、最大荷重で瞬時にプレートが引き抜けたと考えられた。(c)の有機相を除去した真珠層は負荷の初期段階で層間はく離により薄片状に裂け、試験を行うことができなかった。

曲げ試験では、(a)、(b)の真珠層の破壊は引張表面から厚さ方向へ進行した。これに対し、(c)の真珠層は、層間強度の弱い材料に特有な破壊挙動を示した。すなわち、試験片の

厚さ方向の中央部で剥離が生じ、破壊が長手方向に進行した。試験後の破面観察の結果、(c)はプレート間で破壊が生じたことがわかった。

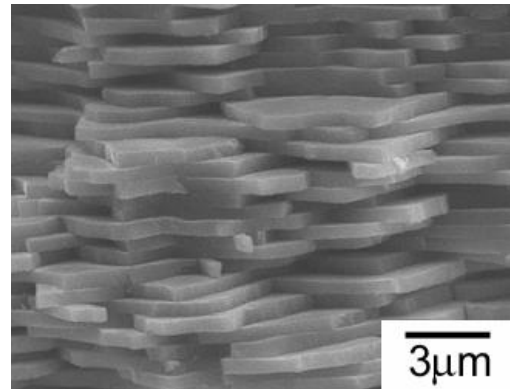


図3 引張試験後の真珠層の破面

(3) プレート界面の力学特性

いずれの機械試験においても破壊は微視的にはプレート界面のせん断破壊で生じていることから、界面の力学特性が材料全体の特性に大きな影響を及ぼしていると考えられた。そこで、プレート界面のせん断強度を求めた。(a)は引張試験の降伏応力、(b)は引張試験の最大応力、(c)は曲げ試験のせん断破壊強度をもとにせん断強度を計算した。結果を表1に示す。自然に近い状態の(a)に比べ、乾燥すると約3倍、有機相を除去すると1/2以下となった。このことから、界面の有機相はプレートを接着する役目を持っており、有機相がないとせん断強度が著しく低下することが明らかになった。また、(b)の真珠層ではせん断強度を超えるとプレートが瞬時に引き抜け破壊に至ったのに対し、(a)の真珠層ではプリアウトが徐々に進行し、この間界面の滑り応力は滑り開始時の24MPaから40MPaまで増加した。大きな伸びと加工硬化挙動を生み出す累積的なプリアウトが生じるためには、滑りの進行に従って滑り抵抗が大きくなる必要がある。このことから、湿潤な有機相は界面の滑り挙動を適切に制御し、巨視的に優れた引張特性を実現させていると考えられた。

表1 有機相の状態とアラゴナイトプレート間の界面せん断強度の関係

有機相の状態	界面せん断強度 (MPa)	プリアウト中の滑り抵抗 (MPa)
(a) 湿潤	72	
(b) 乾燥	24	24→40に増加
(c) 除去	11	

### (3)破壊抵抗の定量化

片側切欠き試験片の引張破壊試験の結果、(a)の湿潤な有機相を持つ真珠層は、最大荷重前から非線形な挙動が観察され、最大荷重後も荷重を負担し続けた後、破壊した。負荷に伴い、亀裂先端からリガメント全体に変色が広がる現象が観察され、応力集中部でプリアウトが累積的に発生することがわかった。変色部の領域の大きさからプリアウトによるエネルギー消費を見積もった結果、数百J/m<sup>2</sup>と考えられ、累積的なプリアウトによって大きな破壊抵抗を生み出すことが確認された。(b)の乾燥状態の真珠層の破壊試験では、荷重が直線的に増加した後、瞬時に破壊に至った。破壊挙動自体は脆性的であるが、最大荷重から計算した臨界応力拡大係数は2.4MPa・m<sup>1/2</sup>であり、単体のアラゴナイトの約10倍の値を示した。破面を観察した結果、亀裂先端近傍の応力集中部においても破壊はプレートのプリアウトによって生じており、通常のセラミックス材料とはまったく異なる破壊機構であった。プレート間のせん断滑り抵抗により傷の先端部でプレートがかみ合う力学モデルを構築し、破壊抵抗が向上するメカニズムを定量的に表現することに成功した。

### 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1件)

Ryo Inoue, Hideki Kakisawa, Taro Sumitomo, Yutaka Kagawa, “Quantitative evaluation of toughening mechanism in abalone nacre,” submitted to Materials letters.

[学会発表] (計5件)

- ① 垣澤英樹、「インデンテーション法を用いた貝殻真珠層の階層構造の力学特性評価」、日本材料学会関東支部セミナー (2010年12月6日)、東京理科大学。
- ② 垣澤英樹、香川豊、「貝殻真珠層内の無機プレートの破壊機構」、日本金属学会2010年秋期大会 (2010年9月27日)、北海道大学。
- ③ Hideki Kakisawa, “Microstructure and Toughening Mechanism of Abalone Nacre,” in 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (Aug. 5, 2010), Cairns Convention Centre, Australia.
- ④ 垣澤英樹、「貝殻真珠層の構造に学ぶ高靱化機構」、第22回バイオエンジニアリング講演会 (2010年1月10日)、岡山

理科大学。

- ⑤ Hideki Kakisawa, Ryo Inoue, Erika Seguchi, Yutaka Kagawa, “Quantitative evaluation of toughening mechanisms by organic matrix in abalone nacre,” in Third International Conference on Mechanics of Biomaterials and Tissues (Dec. 15, 2009), Hilton Clearwater Beach Resort in Florida, USA.

### 6. 研究組織

#### (1)研究代表者

垣澤 英樹 (KAKISAWA HIDEKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・主任研究員  
研究者番号：30354137

#### (2)研究分担者

なし

#### (3)連携研究者

なし