

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18878

研究課題名（和文）ディフェクトエンジニアリングにより光塑性効果を引き出す強靱化セラミックスの実現

研究課題名（英文）Realization of tough ceramics with photoplastic effect induced by defect engineering

研究代表者

安藤 大輔（ANDO, Daisuke）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50615820

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、セラミックスの光塑性効果を意図的な二次元欠陥を調質するディフェクトエンジニアリングで達成し、セラミックスは脆いという固定概念を打ち破る挑戦を行った。その結果、Cr添加Al₂O₃膜は多数の積層欠陥を生じながら塑性変形が可能であることが明らかになった。一方で、その塑性変形量はわずかであったので、他のAlベースの酸化物を探索したところ、蛍光体で有名なアルミン酸ストロンチウム（SrAl₂O₄）が双晶界面を移動させることで擬弾性変形できることを論文検索から知り、Ba添加することで相安定性を制御することでその性能をさらに向上させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SDGsが提唱する低炭素社会は熱機関の高温化で成し遂げられる。次々世代の耐熱材料は高融点で耐酸化性が良いセラミックスでしか成し遂げられない。しかし、高温で高強度な材料は室温で脆くて壊れやすいという欠点を持つ。この欠点を克服した軽量セラミックス創製に挑戦した。結果、Cr添加Al₂O₃膜は多数の積層欠陥を生じながら塑性変形が可能であることが明らかになった。一方で、その塑性変形量はわずかであったので、他のAlベースの酸化物を探索し、蛍光体で有名なアルミン酸ストロンチウム（SrAl₂O₄）が双晶界面を移動させることで擬弾性変形し、Ba添加することで相安定性を制御することでその性能をさらに向上させた。

研究成果の概要（英文）：This study challenges the stereotype that ceramics are brittle by achieving the photoplastic effect in ceramics through defect engineering, in which intentional two-dimensional defects are tempered. As a result, it was found that Cr-doped Al₂O₃ films can be plastically deformed while producing numerous stacking defects. However, since the amount of plastic deformation was slight, we searched for other Al-based oxides and found that strontium aluminate (SrAl₂O₄), which is famous as a phosphor, can be quasi-elastically deformed by moving the twin interface, and we further improved its performance by controlling the phase stability by adding Ba. The performance was further improved by controlling the phase stability with the addition of Ba.

研究分野：金属組織学

キーワード：セラミックス 光塑性効果 双晶界面 相変態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1970年代に光塑性効果としてセラミックスも塑性変形しうることが示唆されたが、その方法がバンドギャップを超える波長の光の照射もしくは遮断であったために、物理現象としては非常に興味深い、これまでにセラミックスの脆性改善方法としては考えられず、忘れ去られていた。ごく最近、ZnSが暗闇中では塑性変形し、かつその外観の変化から塑性変形に伴いバンドギャップが狭くなることが報告された。セラミックスも塑性変形するポテンシャルを持つ物理的事実は目からウロコではあるが、実際に構造材料として使用するうえで、常に光を照射したり、暗闇にしたりするのは現実的ではない。また、この論文では、暗黒下で転位すべりが可能になり塑性変形したとあるが、申請者はバンドギャップの変化は説明できないと考えた。自らのパワー半導体デバイスの研究経験を基に、積層欠陥の入り方で多形体を示すSiCはその積層周期によりバンドギャップが異なることから、外力で内在する転位が部分転位化して拡張した積層欠陥や双晶の形成が容易に生じることができるとすれば、セラミックスが本来持っているはずの延性を引き出せるのではないかと考えた。

その理由のひとつとして、同様に塑性加工が難しい金属であるMg合金において元素添加による積層欠陥エネルギー制御により高延性化させた研究経験がセラミックスの光塑性効果に酷似しているという考えがある。申請者はこれまでMg合金の変形・破壊機構の解明とそれを利用した高機能化に関する研究を行ってきた。Mg合金は実用合金で最も軽量だが、延性(破壊靱性)が低い。それは稠密六方構造のMg合金は変形中に双晶という面欠陥が生じるからだと推測されてきた。1960年代に提案されたこの仮説は、明確な証拠はないが経験的事実として認識され、立証実験が困難なために概念的な理解に留まっていた。筆者はこの難関テーマに対し、生じる双晶には複数のタイプがあることに着目し、双晶タイプ毎の役割を緻密な実験を何度も何度も繰り返し実施して、疑念の余地の無い結果を提示するに至った。その結果、単独の双晶は応力集中の緩和機構として働き、むしろ高延性化に有効であった。一方で、二重双晶化すると双晶内部に変形が集中して早期破壊の起点になる著しい表面起伏・クラックを形成することを明らかにした。この成果は同研究分野で広く引用され、高延性Mg合金には適度に双晶を入れて応力集中の緩和機構としつつ、破壊的な二重双晶形成を抑制する合金設計、組織設計が必要という指針を与えた。また、最近では、マルテンサイト変態を利用した機能性Mg合金の研究を進め、室温で既存の超弾性合金並みの約8%の超弾性回復する形状記憶合金を創製した。これまでに形状記憶合金分野でも、Mg分野でも、Mg合金のマルテンサイト変態については議論されたことすらなく、この世界初の発見は学術的にも大きな意義を与えた。上記のように、申請者は立証実験が困難で概念的な理解に留まる課題を丹念に調査すること、誰もが不可能だろうと考えて議論すらされない課題に果敢に挑戦してきた。

そこで、本課題では、セラミックスは脆いという固定観念を打ち破る挑戦がしたいと考えた。Mgは稠密六方晶で、すべり系が少なく、破壊的な双晶が形成され金属の中では脆い。一方で、SiCや $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等の構造用セラミックスは六方晶系結晶構造を呈して、すべり変形をしがたく脆い、加えて破壊時に双晶が形成されているという共通点がある。Mgの高延性化には、元素微量添加によって積層欠陥エネルギーや稠密六方晶の軸比(c/a)を変化させることで、応力集中を緩和する双晶の形成促進、破壊的な局所変形をする二重双晶の形成抑制が有効であった。純Mgへのイットリウム(Y)微量添加による高延性化とセラミックスの光塑性効果が非常によく似ていることが分かり、破壊的な双晶の形成を抑制して、セラミックスにおいても元素添加により積層欠陥エネルギー等を調質して、二次元欠陥を多量に導入するディフェクトエンジニアリングにより、意図的にこの「変形しやすい状態」に出来るのではないかと考えた。さらに、その観点で申請者が過去に行ったコーティング材の研究を振り返ると、柔らかい膜、摩耗してしまう膜として研究対象外にしたセラミックスコーティングに塑性変形能を生じさせる微視的構造のカギが隠されていると考えた。

2. 研究の目的

本提案では、ナノインデンテーションで硬度の組成依存性を調査、塑性変形しうる組成のTEM観察によって、セラミックス強靱化のカギとなる微視的組織を探る研究を行い、セラミックス、特に Al_2O_3 に元素添加することで二次元欠陥を多量に導入するディフェクトエンジニアリングが、光塑性効果に対応する「変形しやすい状態」を生み出すことができるかという挑戦を検討する。

3. 研究の方法

本研究では、2種類の試料作製方法を用いた。ひとつは本申請提案でもあったRFマグネトロンスパッタリング法である。本手法は工具の表面コーティングにも用いられるが、今回はSi基板上に $1\mu\text{m}$ の厚さでスパッタすることで、コーティング特性およびナノインデンテーション直下の組織をTEM観察することで変形機構について調査した。もうひとつの手法は、粉末焼結およびそのアーク溶解によりバルク状の試験片を作製して調査した。特に、蛍光体で有名なアルミン酸ストロンチウム(SrAl_2O_4)が双晶界面を移動させることで擬弾性変形できることを論文検索から知り、Ba添加し、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ とすることで相安定性を制御することを試みた。

4. 研究成果

申請者が過去に行ったコーティング研究の中でコーティングとしては軟らかく、研究対象外としていた Cr 添加 Al_2O_3 の変形能調査を行った。ここで、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 はともにコランダム構造 (α 型) を有し、高温では任意の組成割合で混晶してコランダム型 $\text{Al}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ となるが、ある Cr_2O_3 濃度 では欠陥スピネル構造を持つ γ 型 $\text{Al}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ が形成される事がわかった (図 1)。コランダム型構造では、高温スパッタ成膜後の冷却過程で脆性的に膜が割れてしまうが、欠陥スピネル構造の場合には割れが生じなかった (図 2)。これは Si 基板の熱膨張 (収縮) に膜が追従したことを意味しており、膜自体に塑性変形能があることが示唆された。また、 α 型、 γ 型で摩擦・摩耗形態が異なっていた。特に α 型の摩耗痕は大きくなることから硬質膜コーティングには不適と考える。一方で、膜自体が塑性変形したと考え、塑性変形部の断面 TEM 観察 (図 3) を実施した。この膜の結晶組織は幅 50nm ほどで高さ 800 μm の微細柱状晶を呈するが、摩擦摩耗によってコーティングが破壊されることなく、大きなせん断帯を伴って塑性変形していることがわかった。 γ 型欠陥スピネル構造のままで結晶粒を粗大化 (900 $^\circ\text{C}$, 12h の熱処理) させ、ビッカースで 25g の荷重を与えて、その直下の断面 TEM 観察を行った結果を示す (図 4)。基板に用いた Si は割れて歪んでいるが、コーティング膜はその変形に追従しており、その変形組織はセラミックスというよりも金属の様相を示し、転位組織や双晶が見られた。また、多くの結晶粒は 相のままであったが、一部に α 相を示す制限視野回折パターンが得られたので、転位や双晶の活動以外に相変態も生じた可能性が示唆された。

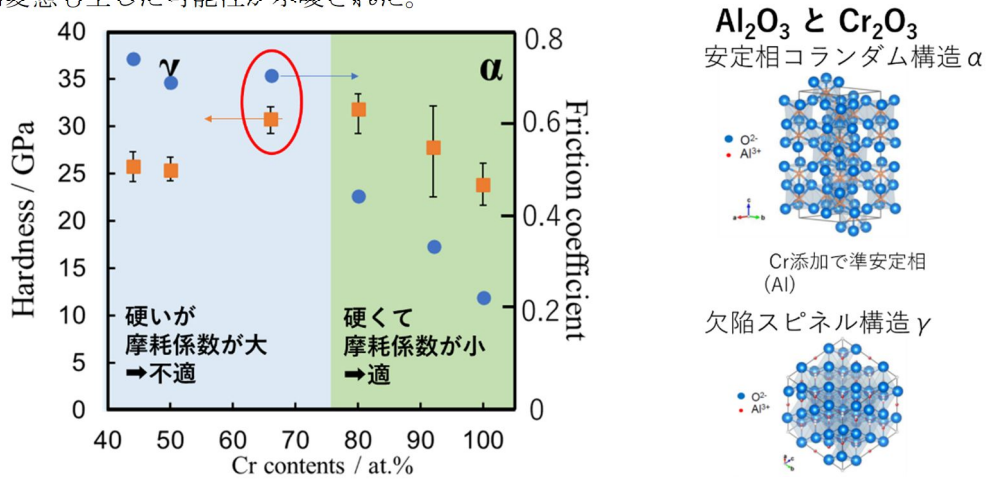


図 1 $\text{Al}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ 組成と結晶構造 (右図参照) と硬さ・摩耗係数の関係

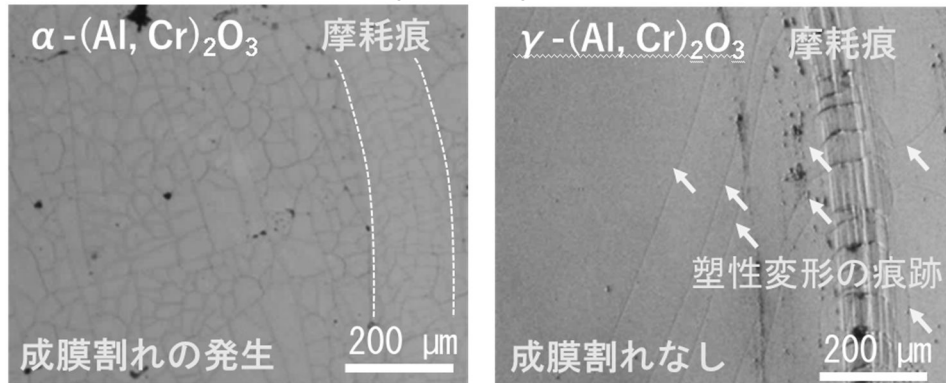


図 2 α 型コランダム構造膜と γ 型欠陥スピネル構造の成膜後および摩耗試験後の割れ

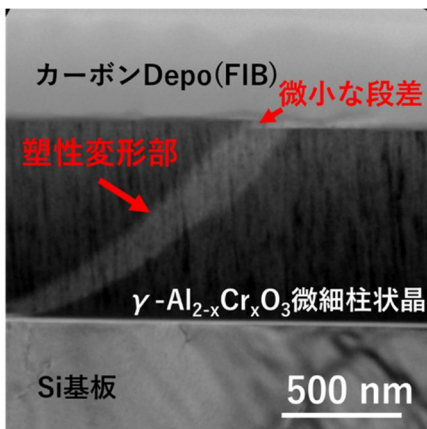


図 3 摩耗部の断面観察結果

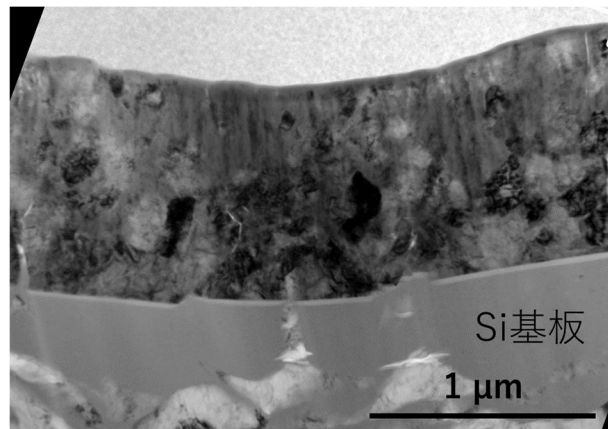


図 4 ビッカース痕直下の断面 TEM 観察結果

以上の結果より、Cr 添加 Al_2O_3 膜は多数の積層欠陥を生じながら塑性変形が可能であることが明らかになった。一方で、その塑性変形量はわずかであったので、他の Al ベースの酸化物を探索したところ、蛍光体で有名なアルミン酸ストロンチウム (SrAl_2O_4) が TEM レベルの微小サンプルではあるが、荷重の負荷・除荷過程で双晶界面を移動させることで擬弾性変形できることを論文検索から知り注目した。また、Ba 添加することで相安定性を制御することでその性能をさらに向上させることができた。 SrAl_2O_4 は 650 という高温下でマルテンサイト変態することも知られている。ここで、同じ結晶構造をとる BaAl_2O_4 のマルテンサイト変態温度がより高温に存在することから Ba 添加し、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ とすることで相安定性を制御することが可能ではないかと考えた。実際に原料粉末から焼結体を製造し、その後アーク溶解でバルク体を得た。XRD 測定から Ba 添加量を増やすと高温相が安定になってくることが明らかになった (図 5)。また、アーク溶解し試料の表面を観察した結果、すべての組成の試料で表面起伏をともなった相変態挙動がみられた。特に低温相、高温相の相境界近傍でその起伏は激しくなったが、高温相単相材でも同様の起伏が観察されたことから、1500 よりも高い温度域に別の結晶相が存在することが示唆された (図 6)。10Ba 材を研磨して試料表面を平滑に研磨し、ピッカース痕部の顕微鏡観察を行った (図 7 左上)。ピッカース後にほぼ割れは存在しておらず、きれいなピッカース痕が観察できる。さらに、ピッカース痕の周りには円形に組織が観察できる領域が現れた。これは応力影響部で塑性変形が行われ、結晶粒 (マルテンサイト) の形状が明らかになったことが示唆された。断面 TEM 観察を行うと、応力影響部 (図 7 左下) では、マルテンサイト相がみられ、内部には転位コントラストが観察できる。一方で、圧痕直下部では離れたところに一部クラックがみられるが、ピッカース圧子形状にきれいに塑性変形していることが明確にみてとれる。また、内部には同様に転位コントラストもみられるが、黄色の点線内で制限視野回折パターンを取得すると、双晶が形成されていることがわかった。この塑性変形はこの双晶変形によりなされた可能性が示唆された。

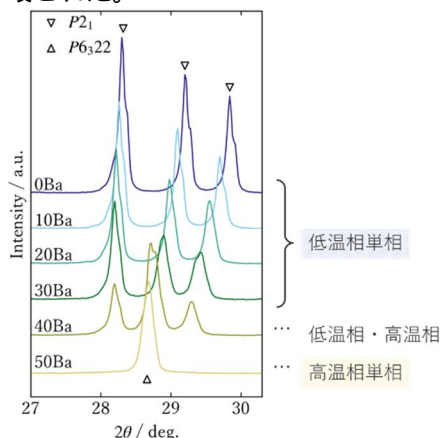


図 5 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ の結晶構造解析

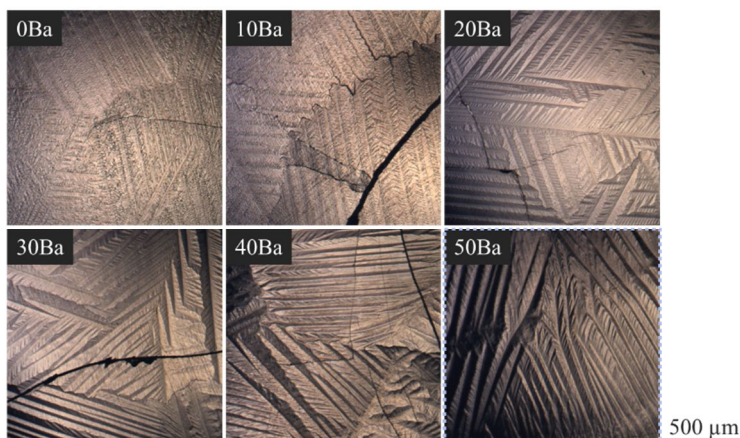


図 6 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ のアーク溶解後の表面組織観察

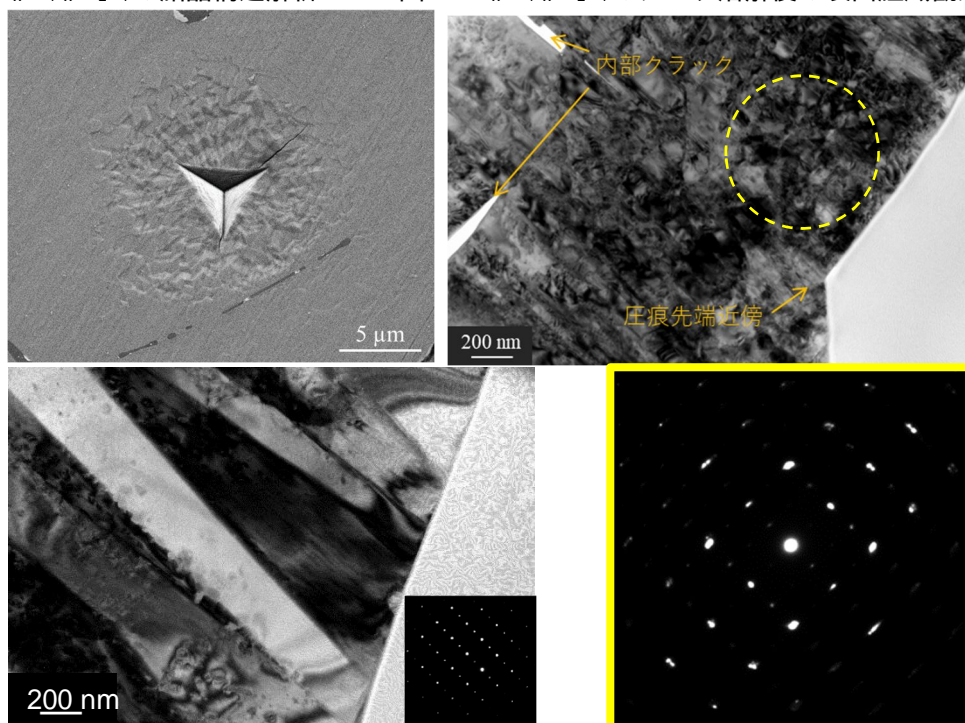


図 7 10Ba 材のピッカース痕の組織観察結果 (左上圧痕、左下応力影響部断面、右上圧痕直下断面、右下圧痕直下の制限視野回折パターン)

また、ビッカース硬さは組成によらず 500 - 600Hv の値をとった。ここで、ビッカース硬さ試験機(島津製微小硬さ試験機)でビッカース痕を形成し、レーザー顕微鏡でその深さを測定した後に、相変態温度まで加熱して形状記憶効果を調査した。その結果を図 8 に示す。深さが明らかに浅くなっており、形状記憶能を発現した可能性が示唆された。特に 30Ba では 40%以上深さが浅くなっていた。また、超弾性能を球形圧子のナノインデンテーションにより評価した。塑性変形し形成された圧痕が小さくなり、 $Ba_xSr_{1-x}Al_2O_4$ が擬弾性的な挙動を示したことが明らかになった。一方、この擬弾性的な挙動は相変態または双晶変形が可逆的に起きたと考えられるが、現時点ではその理由は明らかになっておらず、今後さらなる研究が必要である。

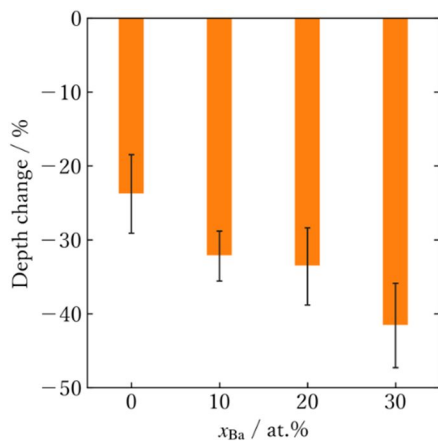


図 8 $Ba_xSr_{1-x}Al_2O_4$ の形状回復能調査結果

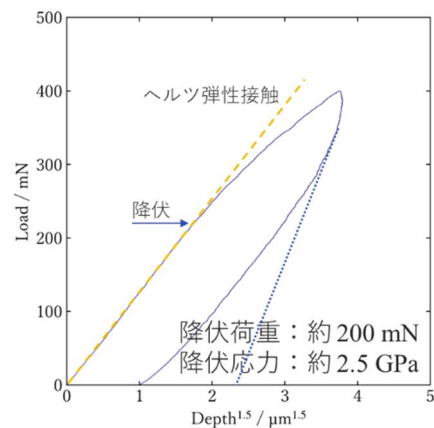


図 9 $Ba_xSr_{1-x}Al_2O_4$ の超弾性能調査結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------