OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高機能性アルミナ/金属ナノ複合材料の開発研究
Author(s)	関野, 徹
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129336
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

高機能性アルミナ／金属ナノ複合材料の開発研究

1997年

関野　徹

3305

高機能性アルミナ／金属ナノ複合材料の開発研究

(Development of High Performance Alumina/Metal Nanocomposites)

1997 年

関野　徹

目次

序　章　緒論 ―― 1
　　文献 ―― 6

第１章　アルミナ単結晶の微視的変形機構 ―― 7

　第１節　はじめに ―― 7
　第２節　球形圧子の有効せん断応力モデルとその計算 ―― 9
　　2-1　基礎モデル ―― 9
　　2-2　数値解析 ―― 12
　第３節　極微小圧子圧入試験 ―― 17
　　3-1　試料及び圧子圧入方法 ―― 17
　　3-2　圧痕の観察 ―― 18
　第４節　結果と考察 ―― 19
　　4-1　圧入試験結果 ―― 19
　　4-2　変形の理論的モデル ―― 22
　　4-3　$(10\bar{1}0)$ 面の変形挙動 ―― 23
　　4-4　(0001) 面の変形挙動 ―― 24
　　4-5　サファイア単結晶の変形メカニズム ―― 25
　第５節　まとめ ―― 27
　　文献 ―― 28

第２章　粉末冶金的手法によるAl_2O_3/金属複合材料の微細構造制御とその特性 ―― 30

　第１節　はじめに ―― 30
　　文献 ―― 31
　第２節　Al_2O_3/W複合材料の作製と微細組織及び機械的特性 ―― 32
　　1．緒言 ―― 32
　　2．実験方法 ―― 32
　　2-1　焼結体の作製 ―― 32
　　2-2　焼結体の同定及び微細組織観察 ―― 33
　　2-3　機械的特性の評価 ―― 33
　　3．結果と考察 ―― 34
　　3-1　構成相及び密度変化 ―― 34
　　3-2　微細組織 ―― 35
　　3-3　硬度、弾性率に及ぼすW添加量の影響 ―― 39
　　3-4　破壊強度、破壊靭性に及ぼすW添加量の影響 ―― 41
　　3-5　機械的性質と作製プロセスの相関 ―― 45
　　4．まとめ ―― 49
　　文献 ―― 50
　第３節　小括 ―― 52

第３章　還元・焼結法によるAl_2O_3/金属ナノ複合材料の作製と機械的性質 ―― 53

第１節　はじめに ―― 53
文献 ―― 55
第２節　WO_3粉末を原料として用いたAl_2O_3/Wナノ複合材料 ―― 56
1. 緒言 ―― 56
2. 実験方法 ―― 56
2-1　混合粉末の作製と還元挙動の解析 ―― 56
2-2　還元・焼結による複合材料の作製 ―― 57
2-3　微細組織観察及び機械的特性の評価 ―― 58
3. 結果と考察 ―― 58
3-1　混合によるWO_3粒度の変化 ―― 58
3-2　還元による構成相の変化と構造 ―― 60
3-3　焼結体構成相及び密度 ―― 64
3-4　微細組織及びWの分布状態 ―― 66
3-5　機械的特性 ―― 69
4. まとめ ―― 74
文献 ―― 75
第３節　溶液化学的手法による粉末の製造とAl_2O_3/Wナノ複合材料の作製 ―― 76
1. 緒言 ―― 76
2. 実験方法 ―― 76
2-1　混合粉末及び焼結体の作製 ―― 76
2-2　粉末及び焼結体の評価 ―― 77
3. 結果と考察 ―― 78
3-1　還元による構成相及び形態変化 ―― 78
3-2　焼結体の微細組織 ―― 80
3-3　機械的性質に及ぼすプロセスの影響 ―― 82
4. まとめ ―― 84
文献 ―― 85
第４節　還元・焼結法によるAl_2O_3/Niナノ複合材料の作製と機械的性質 ―― 86
1. 緒言 ―― 86
2. 実験方法 ―― 87
2-1　２種類の方法による混合粉末の作製 ―― 87
2-2　還元・焼結法による試料の作製 ―― 87
2-3　微細組織観察と機械的特性の評価 ―― 87
3. 結果と考察 ―― 88
3-1　混合及び還元粉末の構成相及び形態 ―― 88
3-2　焼結体の密度変化 ―― 95
3-3　Niの分散状態とサイズに及ぼす作製プロセスの影響 ―― 95
3-4　機械的特性と組織・プロセスの相関 ―― 99
4. まとめ ―― 104
文献 ―― 105
第５節　小括 ―― 106

第４章　セラミックス／金属ナノ複合材料の組織形成過程と界面構造 ―― 107

第１節　はじめに ―― 107
文献 ―― 108
第２節　ナノ複合化組織形成過程の高温その場観察 ―― 109
1. 緒言 ―― 109
2. 実験方法 ―― 110
2-1　装置の構成 ―― 110
2-2　実験に供した粉末と高温その場観察の方法 ―― 112
3. 結果と考察 ―― 113
3-1　直接加熱による混合粉末の形態変化とWナノ結晶の生成 ―― 113
3-2　直接加熱に伴うナノ複合体組織の形成 ―― 115
4. まとめ ―― 120
文献 ―― 121
第３節　Al_2O_3-金属異相界面の構造 ―― 122
1. 緒言 ―― 122
2. 実験方法 ―― 123
2-1　界面構造の高分解能電子顕微鏡観察 ―― 123
3. 結果と考察 ―― 123
3-1　Al_2O_3/ナノサイズ金属粒子界面 ―― 123
3-2　Al_2O_3/ミクロサイズ金属粒子界面 ―― 131
3-3　異種材料界面と特性の相関 ―― 134
4. まとめ ―― 136
文献 ―― 137
第４節　小括 ―― 138

第５章　セラミックス／金属ナノ複合材料における機能調和 ―― 139

第１節　はじめに ―― 139
文献 ―― 140
第２節　ナノ複合化によるAl_2O_3/金属複合材料の高温特性改善 ―― 141
1. 緒言 ―― 141
2. 実験方法 ―― 141
2-1　高温強度測定 ―― 141
2-2　高温硬度評価 ―― 142
3. 結果と考察 ―― 142
3-1　焼結体の高温強度 ―― 142
3-2　焼結体の高温硬度 ―― 144
4. まとめ ―― 147
文献 ―― 147
第３節　Al_2O_3/Niナノ複合材料の磁気特性 ―― 148
1. 緒言 ―― 148
2. 実験方法 ―― 149
2-1　磁化曲線の測定 ―― 149

2-2 磁化の温度依存性 149
3. 結果と考察 149
3-1 磁化応答性 149
3-2 残留応力と磁区構造との相関 151
3-3 応力の保磁力への寄与 152
3-4 磁化の温度依存性 153
3-5 保磁力に及ぼす焼結温度の影響 154
4. まとめ 156
文献 157
第4節 小括 158

第6章 新規な炭素ナノボール及びその複合材料の作製 159

第1節 はじめに 159
文献 160
第2節 Wナノ結晶包含カーボンボールのその場合成と観察 161
1. 緒言 161
2. 実験方法 162
2-1 試料の調整 162
2-2 加熱実験の方法 162
3. 結果と考察 162
3-1 カーボンナノボールの生成 162
3-2 W単結晶包含カーボンナノボールの生成と構造 165
3-3 動的観察結果 169
4. まとめ 171
文献 172
第3節 ナノ結晶包含カーボンボール分散Al_2O_3焼結体のその場合成と組織 173
1. 緒言 173
2. 実験方法 174
2-1 試料の作製 174
2-2 組織及び特性評価 174
3. 結果と考察 175
3-1 構成相 175
3-2 微細組織 177
3-3 反応機構と組織形成過程 182
4. まとめ 183
文献 183
第4節 小括 185

第7章 総括 186

著者論文のリスト 189

謝 辞 193

序章　緒　論

セラミックス材料はその優れた機械的特性や熱的特性、電気・磁気・光学的特性を活かして幅広く利用されている。この様な用途拡大に関しては、セラミックスの微細組織や各種特性発現メカニズムの解明、およびそれらの相関関係の理解など科学の進歩と、原料の高純度化、作成プロセスの最適化や新しい合成方法の開発などの技術の発達が同時に果たした役割は大きい。例えば構造用のセラミックス材料の場合、高純度の原料粉末を用いて焼結温度や雰囲気、ヒートパターンを制御して焼結を行なうことで、セラミックスを構成する個々の結晶粒を微細に、且つ均質に制御したファインセラミックスが作成され、材料の高強度化、またその信頼性の向上が図られた。

しかしながら、セラミックスの応用分野が拡大するにつれ、より高強度・高信頼性でなお且つ苛酷な環境下（例えば高温下）での使用が要求されている[1]。このような要求を満たすために、上述のようなモノリシック（単相）セラミックスの組織制御の他に、使用するセラミックス材料に第２相あるいは第３相を複合化する研究が進められている。

一般的な複合化は、母相（マトリックス）中に異なる第２相のセラミックスなどを分散させ、マトリックスと分散相の持つ機能の線形和として発現するであろう機能を期待するものである。この場合の分散相としては、数マイクロメーター（μm）から数ミリメーター（mm）のサイズを持つ粒子、ウィスカー、プレートレット、長繊維などが用いられ、この意味においてこれら複合材料は“ミクロ複合材料”と呼ばれる。ミクロ複合化により第２相の特性を複合材料中で具現することにより特性の改善が可能である。しかし、第２相の分散状態、マトリックスとの界面の整合性や構造などの制御が不適切な場合に、複合化により別の特性が低下する場合も多い[2,3]。

この様な特性の低下の問題を解決するためには、従来のミクロ複合化理論を越えた新しい概念の導入が必要となる。こうした背景をふまえて、セラミックス基複合材料において、従来までのミクロレベルでの組織制御や界面制御を、一歩踏み込んでナノレベルで行うナノ複合化技術[4]が開発され、ナノ構造制御による特性改善の研究が盛んに行われてきた。その結果、簡単な焼結法によるAl_2O_3/SiC, Si_3N_4/SiC, MgO/SiCなどのセラミックス基ナノ複合材料が開発された[5-15]。これらの材料は、従来セラミックスの最小構成単位と考えられてきた個々の結晶粒子内やその粒界部分に、ナノメータサイズの第２相粒子やウィスカーを分散させたり、熱処理などの操作によって第２相や構造欠陥などを析出・分散させた材料であり、いずれの複合材料でも100nm以下の微細な分散粒子がマトリックスであるAl_2O_3やSi_3N_4などの結晶粒子内部や粒界に分散したナノ複合組織を示していることが示されている。従ってナノ複合化では、こうした材料の特性や物性発現の原点となるマトリックス結晶粒自体、或いは粒界の性質を制御することとなる。この結果、ナノサイズの各種分散相をセラミックスに導入するナノ複合化技術により、破壊強度や靭性などの機械的特性は２～４倍の改善が達成されているなど、室温及び高温での機械的特性が著しく向上す

ることなどが見いだされた。

第２相ナノ粒子の分散形態によって分類されるナノ複合体の微構造（即ちナノ構造）の模式図をFig.1に示す[7]。分散相をマトリックス粒内に配した粒内ナノ複合材料では、主としてマトリックスと分散相との弾性率や熱膨張率の差に起因して、分散粒子の周囲や内部に発生する局所残留応力や分散ナノ粒子そのものを有効に利用する。たとえば焼結後の冷却過程で発生する転位がナノ粒子によりピン止めされることでサブ粒界（転位のネットワーク）が形成され、これによりマトリックス粒そのものが再分割化されて破壊源寸法の減少による高強度化が達成される[5]。粒界ナノ複合型の材料（Fig.1.B）では、ナノサイズの粒子はマトリックスの粒界部分に分散することにより、主として高温下での粒界での転位の移動を阻害したり、クリープ変形などに伴う粒界滑りを阻止することに寄与し、従って高温下での機械的特性の著しい改善を可能とする[7,8]。粒内／粒界ナノ複合型の材料は両者の微細組織を合わせ持つため、上述の粒内及び粒界ナノ複合型材料の持つ特性が共に実現されることとなる。一方、ナノ／ナノ型複合材料（Fig.1.D）では、マトリックス及び分散粒子ともにナノメータサイズに制御され、結果として材料に超塑性変形能や快削性といった新機能を付与することが可能となる［7,9,10］。

これらの多くは、セラミックスにセラミックスを分散させた系であるが、材料の実用化に重要な破壊靭性をより向上させる目的でセラミックスに塑性変形能に優れた金属を複合化させようとする研究がなされている。しかしながら、これまでのセラミックス／金属複合材料の多くは、粒子状の粗大な金属を分散させたミクロ複合材料や、サーメットや傾斜機能材料のように金属を結合相として用いたものが主である[16-22]。この様な材料では粗大なミクロサイズ金属相の存在によって、破壊時の亀裂進展のエネルギーが吸収させることで破壊靭性値の向上が報告されている[20,22-25]。しかしながら、同時に材料中に生成する初期亀裂サイズも大きくなるため強度低下を招いたり、金属相が多量に存在するためセラミックスの特徴である優れた高温での機械的特性が損なわれる場合が多い。

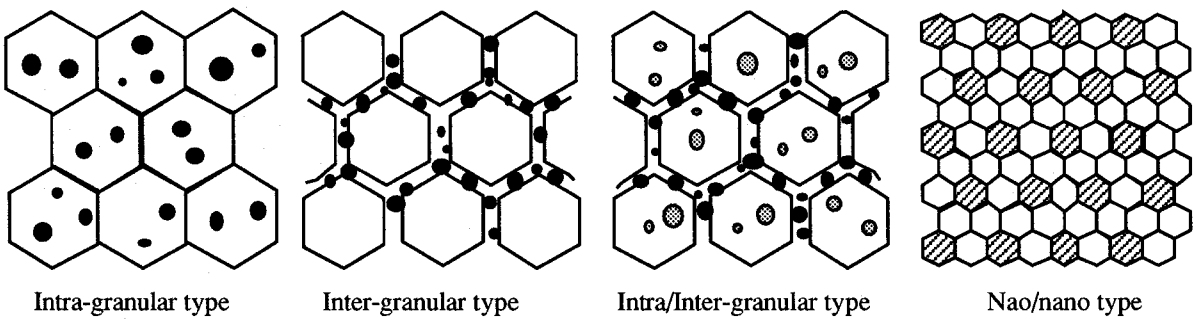


Fig.1 Schematic illustration of various nanostructures realized in the ceramic-based nanocomposites.

この様なセラミックスと金属の複合材料に本質的に存在する欠点を克服するために、本論文では上述のセラミックス／セラミックス系ナノ複合材料で得られた成果を踏まえて、第２相分散相として金属をナノメーターサイズの粒子状態として複合化させた、「セラミックス／金属系ナノ複合材料」の開発を試みた。

これまでの研究で、Tuanら[26]はNi粒子を0.5μm程度と微細化させてアルミナに分散した場合に、強度が改善されることを報告している。この事実は、分散相が軟らかい金属であってもナノメーターサイズで複合化させることにより破壊強度の改善が可能であることを示している。一方、セラミックス／金属ナノ複合材料では、金属粒子がナノサイズでセラミックス中に孤立分散する特徴的な微細組織を持つため、金属のサイズ敏感な物性、例えば磁気的性質などはバルク金属と大きく異なること期待される。

以上のことから本系では、セラミックス／セラミックス系ナノ複合材料で示された高強度、高靭化機構による複合材料の機械的特性改善のみならず、金属の持つ延性による高靭化や、また、ナノサイズの金属に起因する機能を付与した新しい材料、即ち「機能性構造材料」の創製が期待できる。

本論文は以上のことを背景とし、セラミックスのナノ複合化技術を用いて材料の微細組織を積極的に制御し、優れた機械的性質と機能性を同時に兼ね備えた金属粒子分散アルミナ基ナノ複合材料の開発と、それを更に展開することで新規な構造・形態の複合材料を開発することを目的として行われた一連の研究成果をまとめたものである。本研究で材料開発を行うための基本的な戦略は、ナノメーターサイズを有する各種金属の粒子を反応させることなく酸化物セラミックスであるアルミナ（Al_2O_3）中に分散させた微細組織を構築することにより、高性能なセラミックス／金属ナノ複合材料を具現化することである。これを実現するために本研究では、種々の粉末調製手法や焼結法を開発・適用し、アルミナ／金属（金属；タングステン、ニッケルなど）ナノ複合材料を作製してその微細組織を電子顕微鏡を中心として詳細に検討すると共に、室温及び高温機械的特性の評価、磁気応答特性の評価（Al_2O_3/Niナノ複合材料）などを行い、作製プロセス／微細組織／機能の相関関係について考察した。また、上述の研究内容に関連してマトリックスとして用いたアルミナの単結晶状態での微視的破壊挙動について評価・解析すると共に、高分解能電子顕微を用いてのナノ複合組織形成過程のその場観察やセラミックス／金属異種界面構造の観察を行い、考察した。加えて、炭素と金属との新しい形態の材料創製及びそのセラミックスとの複合化について検討し、その概要を述べた。

以上の目的に従って本論文は以下のように構成されている。

第１章では、マトリックスとして用いるアルミナ結晶粒そのものの微視的変形機構を解明するために、アルミナ（サファイア）単結晶の異なる結晶面について球形ダイヤモンド圧子圧入法でその弾塑性変形挙動（応力－変形曲線）を直接測定し、その特徴を臨界せん断応力モデルを用いて新たに提案したサファイア変形挙動に関する数値計算結果と合わせ

て考察した。その結果、サファイアの塑性変形は弾性変形に引き続き急激に発生し、そのトリガは双晶形成であることが理論的・実験的に示された。またこの弾塑性変形遷移はかなり高い応力レベルで発生していることから、サファイア単結晶、即ちアルミナ結晶粒中に大きな局所応力を導入可能であることが示され、ナノ複合化概念の基礎となる第2層粒子のマトリックス粒内分散によりこの様な局所応力を導入した積極的なマトリックスの物性制御が充分可能であることが明らかになった。

第2章では、結合様式が全く異なる金属をセラミックスと複合化できるかを検証するために、従来幅広く用いられてきた粉末冶金的な手法を応用して、Al_2O_3/W複合材料の作製を行った。得られた材料はサブミクロン～ナノメーターサイズの金属W がAl_2O_3結晶粒子中に一部分散したナノ組織を有しており、セラミックス／金属系へのナノ複合化の適用が十分可能であることを明らかにした。本材料の硬度や弾性率の金属分散量依存性は、従来の複合則で予測される値から大きくずれて向上した。これはナノ構造が形成されたことにより、母相と分散相の熱膨張ミスマッチにより誘引される局所応力が有効に作用し、Al_2O_3結晶粒自体の物理的性質が変化したためであると説明された。

第3章では、Al_2O_3/金属ナノ複合材料の特性をより改善するために、焼結中にW及びNi金属ナノ粒子をその場（In-Situ）析出させる作製方法を開発した。このプロセスは、金属酸化物とアルミナの粉末を簡便なボールミル法により混合する方法により、或いは金属溶液とアルミナを混合、空気中仮焼することでAl_2O_3/酸化物複合粉末を調製し、これを還元雰囲気下で焼結することによって目的酸化物のみを還元し金属をアルミナセラミックス中に“その場”析出・分散させる方法である。本プロセスにより数10nmと非常に微細な金属WをAl_2O_3マトリックス中に多数析出分散させることに成功し、破壊強度をAl_2O_3セラミックス基材料としては非常に高いレベルまで改善することに成功した。

さらに、この手法をAl_2O_3/Niナノ複合材料の開発に応用した場合、20～40nmのNiOナノ結晶がAl_2O_3一次粒子表面に均一に析出した複合粉末の作製が可能となり、その結果焼結体では100nm程度のNi金属がAl_2O_3と反応することなく分散した組織のナノ複合材料が作製された。本材料ではソフトなNi金属を分散させているにも関わらず、破壊強度が1.1GPaと通常の単相アルミナセラミックスに比較して約1.6倍も改善可能であることが示された。これは、ソフトな金属でもナノメーターサイズで均一に分散させることで、材料の破壊強度に影響することなく粒成長の抑制と組織の均質化を図ることが可能であることを示しており、ナノ複合化手法の有効性が改めて示された。

第4章では、近年開発された高分解能電子顕微鏡中で粉末を直接加熱する方法により、Al_2O_3/Wナノ複合材料の組織形成過程をその場観察し、還元中期から焼結初期段階で金属Wの一部が気相を介した物質移動メカニズムで析出することで数10nmのナノ結晶が生成することを見出した。また、析出したWナノ結晶がAl_2O_3粒子表面で非常に高速に移動し成長する過程を連続的に観察し、その成長過程の解明を組織観察の結果と合わせて行った。

さらに、本研究で新たに開発されたAl_2O_3/W及びAl_2O_3/Niナノ複合材料に関して、高分解能電子顕微鏡を用いて分散金属粒子の形態やセラミックスと金属の異種材料界面の構造について検討した。この結果、アルミナ結晶粒内に分散したナノ粒子の場合、多くはファセット面を有する等軸状の多角形を示し、これらのファセット界面には明確な反応層は認められず、原子レベルでアルミナと直接結合いること、及びマトリックスであるアルミナの低エネルギー結晶格子面により形成されることが明らかとなった。一方、分散した金属が数μmで且つマトリクスの結晶粒界に存在する場合、界面構造は大きく乱れていることが明らかになった。これは異種界面で生じる結晶格子不整合や熱膨張ミスマッチなどにより生じる弾性歪みを緩和するために乱れた構造を示したものと解釈できた。

第５章では、開発されたアルミナ／金属ナノ複合材料の機能調和性の検証を目的とし、その高温機械的特性について検討した結果、金属を分散させたにも関わらず、高温強度や硬度が改善可能であることを示した。これは、含まれる金属がナノメーターサイズであるため、アルミナの高温変形を効果的に抑制できたためと説明された。また、本研究で開発されたAl_2O_3/Niナノ複合材料ではNiの強磁性が保持されると共に、その保磁力がNi単体のそれと比較して約３桁大きな値を示すことを確認した。この特性向上は、分散した強磁性Niが100nm程度と小さく単磁区構造に近づいていること、両相の熱膨張係数差による残留熱応力が存在するため、大きな磁壁移動エネルギーが必要となり高保持力が得られたものと考察した。以上の結果から、セラミックスと金属をナノレベルで複合化させることで、複数の優れた機能（機械的性質と磁気特性など）を同時に兼ね備えた材料が実現可能であることが示された。

第６章では、ナノメーターサイズの複合化を更に進めることで新規な炭素－金属（或いは金属間化合物）複合体をその場合成・観察する手法とその特徴的な組織、構造及び振る舞いについて調べた。これはカーボンナノボール中に金属ナノ結晶が含まれたもので、近年開発された電子顕微鏡中高温その場観察法を応用することで実現できた。また、この様な金属結晶包含カーボンナノボールを反応焼結法を用いてその場合成し、アルミナセラミックスとの複合化が可能であることを示した。

第７章では、本研究を総括し、主要な結果、成果についてまとめた。即ち、種々の方法で得た混合粉末を雰囲気・加熱プログラムを制御した条件で焼結することで、ナノサイズの金属タングステン或いはニッケルが分散したアルミナ基ナノ複合材料を作製した。これらの手法を用いた積極的な微細組織制御の結果、優れた室温及び高温での機械的特性の改善に成功すると共に、Al_2O_3/Ni系材料では磁気的性質も同時に兼ね備えた機能調和型のセラミックス／金属ナノ複合材料の実現を可能とした。

文献

1 阿知波清次、“構造用ファインセラミックス”、日本ファインセラミックス協会、195(1987)
2 枯植章彦、セラミックス、**18**、205(1993)
3 新原晧一、エレクトロニクスセラミックス、**31**, 31(1991)
4 新原晧一、セラミックス、21、621(1986)
5 A. Nakahira and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japn., **100**, 448 (1992)
6 新原晧一、中平敦、関野徹、粉体工学会誌、**30**、870(1993)
7 K.Niihara, J. Ceram. Soc. of Jpn., **99**, 974 (1991)
8 A. Nakahira and K. Niihara, J. Soc. Mat. Sci., Japan, **42**, 502(1993).
9 F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, Nature, **344**, 421(1990)
10 菅沼克昭、佐々木元、藤田輝昭、奥村正利、中沢昭、新原晧一、粉体および粉末冶金、**38**、374(1991)
11 K. Niihara et. al., Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics, (Edited by K. Ishizaki, K. Nihara, M. Isotani and R. G. Ford, Elsevier Applied Science, London, 1992), pp.103-111.
12 A. Nakahira and K. Niihara, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.9, (Edited by R. C. Bradt et al., Plenum Press, NY), pp.165-178, (1992).
13 A. Nakahira and K. Niihara, Advanced Structural Inorganic Composites, edited by P. Vincenzini, (Elsevier Science Publishes, 1991), pp.637-644
14 T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira, and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 33(1996)
15 E.Yasuda, Q.Bao, Y.Tanabe and K.Niihara, in Proc. 1st Int. Symp. Sci. of Eng. Ceram., Edited by S. Kimura and K. Niihara, (The Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1991), pp. 431-436 .
16 A.K.Khaund and P.S.Nicholson : J. Mater. Sci., **15**, 177(1980)
17 セラミックス材料技術集成、産業技術センター、(1979), p.851.
18 新野正之、平井敏雄、渡辺龍三：日本複合材料学会誌、**13**, 257(1987),.
19 新野正之：粉体および粉末冶金、**37**, 241(1990).
20 P. Hing, Science of Ceramics, **10**, 521 (1980).
21 P. Hing, ibid. **12**, 87 (1984).
22 C.O. McHugh, T.J. Whalen and M. Humenik,Jr., J. Am. Ceram. Soc., **49**, 486 (1966).
23 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **6**, 31-37(1990)
24 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 95-100(1992)
25 E. Breval, Z. Deng, S. Chiou and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 1464-1468(1992).
26 W.H. Tuan, H.H. Wu and T.J. Yang, J. Mater. Sci., **30**, 855-859(1995)

第1章　アルミナ単結晶の微視的変形機構

第1節　はじめに

Al_2O_3（サファイア）単結晶の変形機構については、Wachtmanと Maxwell [1-3]、及びKronberg [4]の最初の研究以来、その結晶構造の精密化の研究[5-9]、弾性定数[10-12]、すべり系[13-23]、双晶形成とその同定[23-28]及び、α -Al_2O_3の破壊[29-30]に関する研究などが長年にわり行われて来た。その後、Lagerlöf, Pirouz, Heuerとその共同研究者ら[31-38]により、サファイアの転位構造の本質とその動力学に関する研究により新しい見解がもたらされた。また、今日の急速な電子技術の発達により、サファイアの電子部品への応用が進むにつれ、材料としてのより詳細な基礎的な物性の解明が望まれる様になった。この結果、サファイア単結晶の電気伝導メカニズム[39]、純粋なAl_2O_3単晶体の変形メカニズム[35-38]、また、結晶へのイオン注入による表面近傍での構造[40]に関して、多くの知見が新たに得られるようになった。

一方、材料の硬さ試験方法の一つであるダイヤモンド圧子圧入方法に関して、その圧子圧入の深さ方向変化が測定可能になったことと極微小荷重での圧子圧入試験方法、即ち“ナノインデンテーション”方法が近年開発され、本手法のサファイア結晶への応用も試みられている[41,42]。Pageら[42]はTEM、SEMによる変形部分の観察とナノインデンテーション法を組み合わせ、サファイアの(0001)面への三角錐（Berkovich）圧子圧入により得られる荷重変位曲線での圧入深さ変化の不連続性について検討した（Fig.1.1）。彼らはここで得られる不連続性（ポップイン）が、圧子直下の接触部分において圧子圧入の初期過程でサファイア中に形成される最初の不連続な転位ループによるものと結論した。

さらにNowakとSakai[43,44]は、様々な結晶方位のサファイア単結晶へシャープなBerkovich圧子を圧入した結果から、その表面変形に及ぼすサファイアの異方性変形機構の問題について提起すると共に、結晶学的な要素を考慮してすべりや双晶形成のエネルギーバランスを用いてその硬度について議論した[45]。上記の手法はBerkovichインデンターを用いた場合にAl_2O_3単結晶に生成されるクラックパターンのみならず、異なる結晶面に異なる配向で圧入された場合の硬度の差を定性的に説明できる利点がある。

この様な手法を用いて代表的なセラミックスであるアルミナ（サファイア）の微視的変形挙動を解析することは、その複合材料、特にナノメーターサイズで複合化されたナノ複合材料の設計や物性の理解のために極めて重要である。そこで本章では、サファイア単結晶に圧入されたボール圧子圧入により得られる荷重変位曲線について、詳細な測定と臨界剪断応力モデルを用いた理論解析を行い、その微視的変形メカニズムを明らかにすることを目的とした。

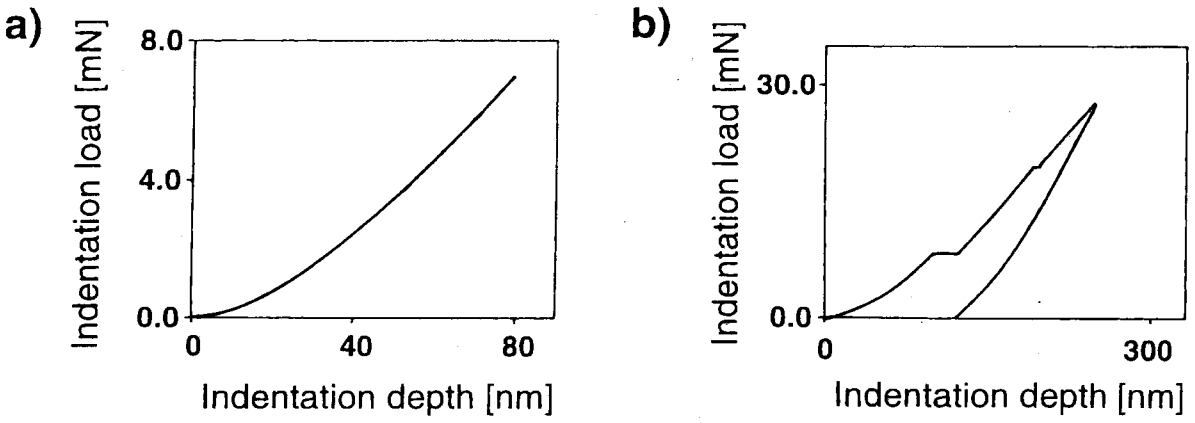


Fig.1.1. Schematic representation of the indentation hysteresis loops registered by Page at al. [42], being typical for nano-indentation experiments on plane (0001) of sapphire crystals. The curves show the entire elastic response of the crystal (a), and multiple pop-ins due to plastic deformation in the loading cycle (b).

サファイアへ圧子圧入を行った場合、その荷重変位曲線上に急激な圧入深さの変化に伴う不連続性が認められた。この現象はBerkovich型圧子を用いたナノインデンテーションにおいてPageら[42]が報告した「ポップイン」と類似の挙動であるが、彼らの報告に比較して極めて高い荷重での圧子圧入時に認められた。この特徴的なポップイン挙動（Fig.1.1c）は、これまで高荷重のVickers及びKnoop圧子圧入によっても確認されている[40,46]。しかしながら、この様な高荷重での不連続性は、Pageらにより提唱された変形初期での転位形成[42]や結晶の急激な塑性変形[40]では説明できない。即ち、この問題を解決するためには、サファイア変形機構に対する新たなモデルの提案が必要であると考えられる。

本章では、シャープな三角錐（Berkovich）型圧子を用いた場合に生じる圧子圧入方向と結晶方位との配向性の違いによって引き起こされる異方性の効果を除くために、ボール型のダイヤモンド圧子を用いてサファイア（Al_2O_3）単結晶への精密な圧子圧入試験を行い、得られた結果について述べる。これまで、等方性弾性固体のヘルツ問題と応力集中に関しては充分な解析が行われているが（例えばref. [47-48]）、本研究で取り扱うような異方性弾性体に対する点荷重印加に伴う荷重点変位と印加応力の問題については解析的には行われていない[49]。そこで本研究では、サファイアのすべり変形時における転位の活動と双晶形成モデル[31-38]を基礎として、球形圧子圧入に伴う変形モデルを新たに導入しその理論解析を行うとともに、単結晶面（(0001)及び$(10\bar{1}0)$面）の変形挙動を極微小圧子圧入法により調べることで、α-Al_2O_3単結晶の微視的変形機構について考察した。

第２節　球形圧子の有効せん断応力モデルとその計算

2-1　基礎モデル

移動している圧子と材料の相互作用のため、たとえ完全な異方性弾性体であってもその球形圧子表面に垂直に発生する応力成分を正確に計算することは非常に難しい[49]。即ち、圧子圧入された結晶の表面変形過程の機構に関する有用な情報が得られるであろう簡単なモデルを用いることが必要である。

本研究では、この為の基礎として従来知られている有効臨界せん断応力（ERSS）モデル[44]を用いた。これはサファイア単結晶のそれぞれの結晶面にBerkovich圧子を圧入したときに形成される残留圧痕近傍での欠陥形成を良好に現すことが出来るものである。このモデルはDanielsとDunn[50]によりヌープ型圧子圧入に対するモデルとして提案され、その後、Brookesら[51]によって、或いはPospiechとGryziecki [52]によって展開された。ERSSモデルは、多面体圧子の表面が角度μで結晶に接している場合に、それをパラメーターとして圧痕表面直下ですべり或いは双晶が形成される確立$Ti(\mu)$を与える広範囲で新しい式を提案した[44]。

$$T_i(\mu) \propto \frac{\cos\lambda_i \cos\phi_i}{\tau_{CRi} / \min_i \tau_{CRi}} \cos\omega_i \cos\delta_i \qquad (1.1)$$

ここで、λ_i、ϕ_i、ω_i及びδ_iは共にμに依存したパラメーターである。ここのパラメーターの定義をTable.1.1に示す。

$T_i(\mu)$とBerkovich圧子で測定された硬度Hとの関係は次式で示される。

$$H(\mu) \propto 1 / \sum_{i=1}^{3} \max_i [T_i(\mu)] \qquad (1.2)$$

これらERSSモデルに重要な２つの式は、球形圧子を結晶に圧入した場合にも展開が可能であると考えられる。球形圧子の場合、ERSSモデルの基礎（すべり／双晶形成の確立の計算）そのものは有効であるものの、用いる圧子の球形対称性のためωそのものもλの変数となり、上式のμパラメーター（即ち、圧子表面と結晶面との角度であり、圧子と結晶との配向性を示す）のみをT_iの変数として用いた取り扱いは不可能となる。

そこで本研究では圧子表面が結晶に及ぼす力（F）を直接用いて解析する手法を採用した[52]。この場合、力Fはボール圧子表面の微小面積（$d\mu \times d\psi$）に垂直に結晶面へ及ぼす力として定義される（Fig.1.2）。この微小面積の位置、即ちFベクトルの作用点は、角度μ（ｘ軸と微小面積の法線方向（F方向）とがなす角度の水平成分）と角度ψ（ｚ軸とFベクトルとがなす角度）を用いて表すことが出来る（Fig.1.2参照）。この微小面積部分は平面

として近似（$d\mu \rightarrow 0$、$d\psi \rightarrow 0$）できるため、これまで解析されたERSSモデル[44]を本系に適用することが出来る。即ち、本法を用いると圧子表面と結晶との相互作用により発生する応力によって結晶中に誘引されるすべり或いは転位の発生確率を現す式(1.1)を、ボール圧子を連続的に圧入したモデルへと展開可能となる。

Table 1.1 Symbols used in the ERSS model for sharp diamond indenter [44].

Symbol	Description
μ	angle determining the orientation of the indenter facet on the surface of the crystal
$T_i(\mu)$	parameter estimating the probability of activating the *i*th slip system under the indenter facet oriented to angle μ
τ_{CRi}	critical shear stress for the *i*th slip system
$\boldsymbol{F}$	vector of the force acting under the indenter-perpendicular to the indenter facet
$\boldsymbol{n}_i$	unit vector normal to the *i*th slip plane
$\boldsymbol{g}_i$	unit vector determining the slip direction of the *i*th slip system
λ_i	angle between the vector $\boldsymbol{F}$ and the direction $\boldsymbol{n}_i$
ϕ_i	angle between the vectors $\boldsymbol{F}$ and $\boldsymbol{g}_i$
$\boldsymbol{G}$	unit vector along the projection of the pyramidal axis of the symmetry onto the indenter facet
ω_i	angle between the intersection of the plane determined by the vectors $\boldsymbol{n}_i$, $\boldsymbol{g}_i$ with the plane of indenter facet and vector $-\boldsymbol{G}$
δ_i	angle determined by the vectors $-\boldsymbol{G}$ and $\boldsymbol{g}_i$
H	calculated hardness value

シャープな多面体圧子を用いた前モデルとボール圧子を取り扱う本モデルとの違いは、即ち、パラメーターλ_i、ϕ_i、ω_i及びδ_iは共にμだけでなくψの関数にもなる（従って$T_i = T_i(\mu, \psi)$）という点である。

以上のことから、式(1.2)は以下の形で表現できる。

$$H \propto 1 / \int_{\mu} \int_{\psi} \max_i [T_i(\mu, \psi)] \, d\mu \, d\psi \qquad (1.3)$$

ここで、積分範囲は$0 < \mu \leq 2\pi$、$0 \leq \psi \leq \alpha$であり、αは印加荷重Lで圧子圧入深さhの時に得られるψの最大値（ψ_{max}）に相当し、幾何学的に求められる（Fig.1.3）。式(1.3)は即ち、シャープな多面体圧子圧入で見られた圧子の単結晶に対する方位の違いによる寄与が無いことを示している。しかし異なる結晶面に圧子圧入した場合、その硬度は結晶面に依存して異なることとなる。本式は加えて、αの定義（$=\psi_{max}$）より、$T_i(\mu)$及びHの圧子圧入荷重（L）或いは深さ（h）を取り扱うことが可能となり、これは本研究で用いた連続圧

子圧入による荷重（深さ）変化を測定する実験手法で得られた結果と対比する場合に非常に都合がよいこととなる（Fig.1.3）。

圧子圧入荷重Lの増大は圧痕直下の圧力p（$=L/\pi a^2$）の増加をもたらし、そのことは直接すべり／双晶の発生確率T_Iの増加に関連するとみなすことが可能である。この荷重依存性を$T_i(\mu,\psi)$式に含めると次式で表現可能である。

$$T_i(\mu,\psi,p) \propto p\frac{\cos\lambda_i\cos\phi_i}{\tau_{CRi}/\min_i \tau_{CRi}}\cos\omega_i\cos\delta_i \qquad (1.4)$$

以上をまとめると、法線方向の力Fは微小面積（$d\mu$ x $d\psi$）に接した結晶中において、変形を引き起こすための応力を表現している。圧子周囲でのこうした変形を取り扱うために、Fの角度成分μ及びψ依存性を用いることが必要である。すなわちこれにより、剪断応力が荷重-変位（押し込み深さ）のみに依存するため、このモデルは単に幾何学的に決定されるものであるため、本モデルは最大押し込み荷重でのすべり／双晶系が活性化されることを推算する（α一定の条件）ばかりではなく、圧子押し込み荷重Lが増加したとき、即ち圧子が連続的に圧入された場合、どの双晶／すべり系が影響を受けるかを推測する（αを変数とした場合）ことも可能となった。

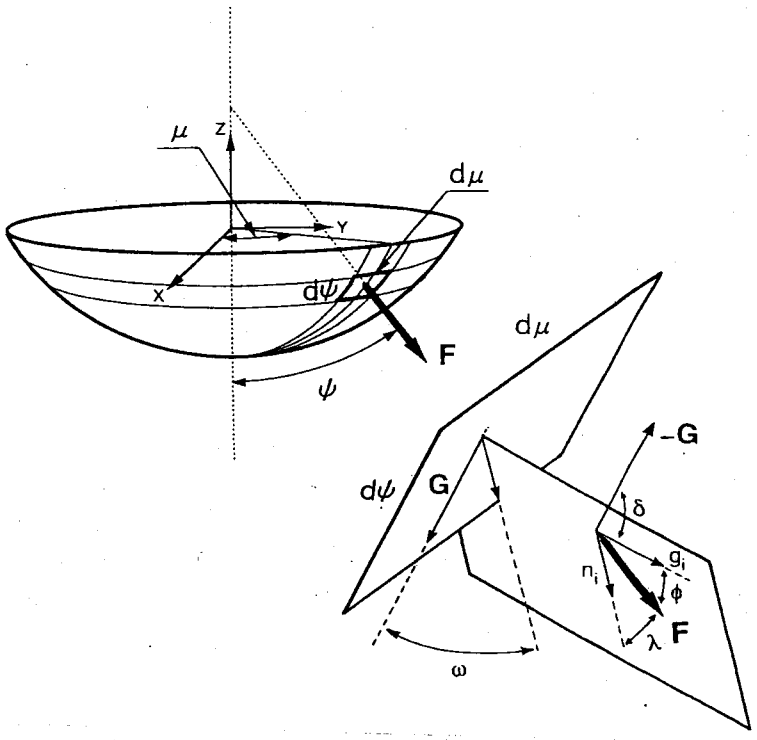


Fig.1.2 A geometric relationship between a spherical indenter and ith slip system denoted by normal to the slip plane ($\mathbf{n}_i$) and slip direction ($\mathbf{g}_i$). F is the force perpendicular to the selected grid ($d\mu\ d\psi$), G determines the intersection line between the plane of symmetry of an indenter and the plane tangent to a grid ($d\mu\ d\psi$). The angular coordinates μ and ψ denote the position of the grid (and hence the vector **F**).

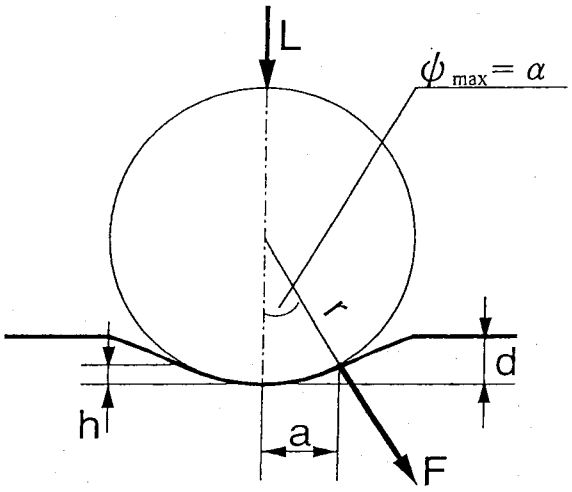


Fig.1.3 The geometry of the elastic-plastic indentation contact of a spherical rigid indenter of radius r loaded by the force **L**. The contact area is a function of its radius a , the angle Ψ_{max}, indentation depth h and the total indentation depth d , which is affected by a surface deflection.

2-2 数値解析

ダイヤモンド圧子がサファイア結晶に圧入されたときに活性化されるすべり及び双晶系を決定するために、ψ が0から α の範囲にある場合の$T_i(\mu, \psi)$を$0<\mu\leqq 2\pi$ の範囲で計算した。数値計算は、力ベクトル$\mathbf{F}(\mu, \psi)$に関してスリップ方向$\mathbf{g}_i$及びスリップ面$\mathbf{n}_i$の分布が、完全に剛体のボール圧子をサファイアの(0001)基底面（C面）及び$(10\bar{1}0)$プリズム面（M面）へ圧入した幾何学関係に対応したときに、それぞれの角度（μ、ψ）を1度刻みで変化させて行った。ψは最大圧入深さh、接触面積の半径a 及び圧子に加えられた荷重**L**に関連しているため、ψの変化の最大値を理論的に計算することが可能であり、$\psi_{max}=\alpha$となる。

本研究の計算では、実際の単結晶に対するインデンテーションを表現するこれらのパラメーター（**L**、a 及びψ_{max}）相互の関係を求めるため、元来塑性変形能を持つ金属に対して用いられたメイヤー則[53]を拡張し、球形圧子を用いたAl_2O_3を含む固い脆性材料への弾-塑性インデンテーションに関するMeyaer則をより広範囲の材料に適用することを可能としたAdlerの式[54]を用いた。

$$\frac{L}{\pi a^2}=K\left(\frac{a}{2r}-\frac{(1-\nu^2)(2\pi-4)L}{\pi^2 a^2 E}\right)^m \tag{1.5}$$

ここで、K及びmは実験的に決定される物質定数であり、E、νはそれぞれ弾性特性を示すヤング率とポアソン比であり、K及びmは塑性特性を示すパラメーターである。厳密には式(1.5)においてダイヤモンド圧子の弾性定数（E、νなど）を考慮する必要があるが、ダイヤ

モンドは非常に固く高弾性率なためこれらを無視できる。また、サファイア単結晶のK及びmはこれまで全く報告されていないため、Al_2O_3多結晶について報告された値であるK=18.7GPa及びm=0.12[54]を用いた。なお、サファイアのE値はそれぞれの結晶面について$E_{(0001)}$=465 GPa及び$E_{(10\bar{1}0)}$=430 GPa を用い、νとして0.22を採用した[12]。

Table 1.2 The values of ymax-angle, maximum indentation load L, and related radius of indentation contact area a (see Fig.1.3), calculated according to (1) Meyers low-eqn. [53] and (2) Adler's formula-eqn. 1.5, for indentatiation contact between rigid spherical indenter (radius of 5 mm) and the surface of sapphire crystal.

$y_{max} = \alpha$ [deg]	Maximum load L(eqn.5) [mN]	Radius a of the contact area [nm]	Maximum load L (eqn.6) [mN]	Mean pressure [GPa]
1	0.3	90	0.1	3.9
5	7.7	436	7.0	11.7
10	33	878	32	13.2
15	77	1290	75	14.3
20	139	1720	137	14.7
25	218	2110	214	15.3
30	311	2500	307	15.6
35	416	2870	411	15.9
39	506	3146	501	16.1

Table 1.3 Twinning and slip systems concidered in the model calculations. The indices are referred to the structural unit cell (c/a=2.73)

Symbol	Twinning/slip system	Description	Critical shear stress [GPa]	Reference
1	$\eta_1\langle 0\bar{1}11\rangle$ $K_1\{01\bar{1}2\}$	Rhombohedral twinning	0.111	24, 26-28, 36,37, 58
2	$\eta_1\langle\bar{1}100\rangle$ $K_1(0001)$	Basal twinning	0.148	24, 35, 37-38
3	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ $\{01\bar{1}2\}$	Rhombohedral slip	3	35, 37
4	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ (0001)	Basal slip	17	19, 35, 37-38
5	$\{10\bar{1}0\rangle$ $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$	Prismatic slip	1.2	18, 20-23
6	$\langle 10\bar{1}1\rangle$ $\{\bar{1}101\}$ $\langle 10\bar{1}1\rangle$ $\{\bar{1}012\}$ $\langle 10\bar{1}1\rangle$ $\{\bar{1}\bar{1}23\}$	Pyramidal slip	18	18, 35, 37

以上の値を用いて計算されたψmaxなどの値をTable.1.2に示す。曲率半径5μmの固いボール圧子をサファイアに500mNで圧入した場合のψmaxは39° と求められ、これは非常に満足のいく結果であった。この値は以降のすべり／双晶の活性化確立の数値計算の結果に用いられた。$T_i(\mu, \psi)$の計算はサファイア単結晶中で活動可能なすべてのすべり／双晶系について行われた。これらの中からの系の選択と臨界せん断応力の見積（Table 1.3）は、既報の

ERSS計算で提案されたものに従った[44]。これと同時に、本研究ではサファイアのプリズムすべりのパイエルス応力及び臨界せん断応力は基底面滑りのそれに比較して10倍以上大きいとする最近の研究結果[38]も考慮して計算を行った。

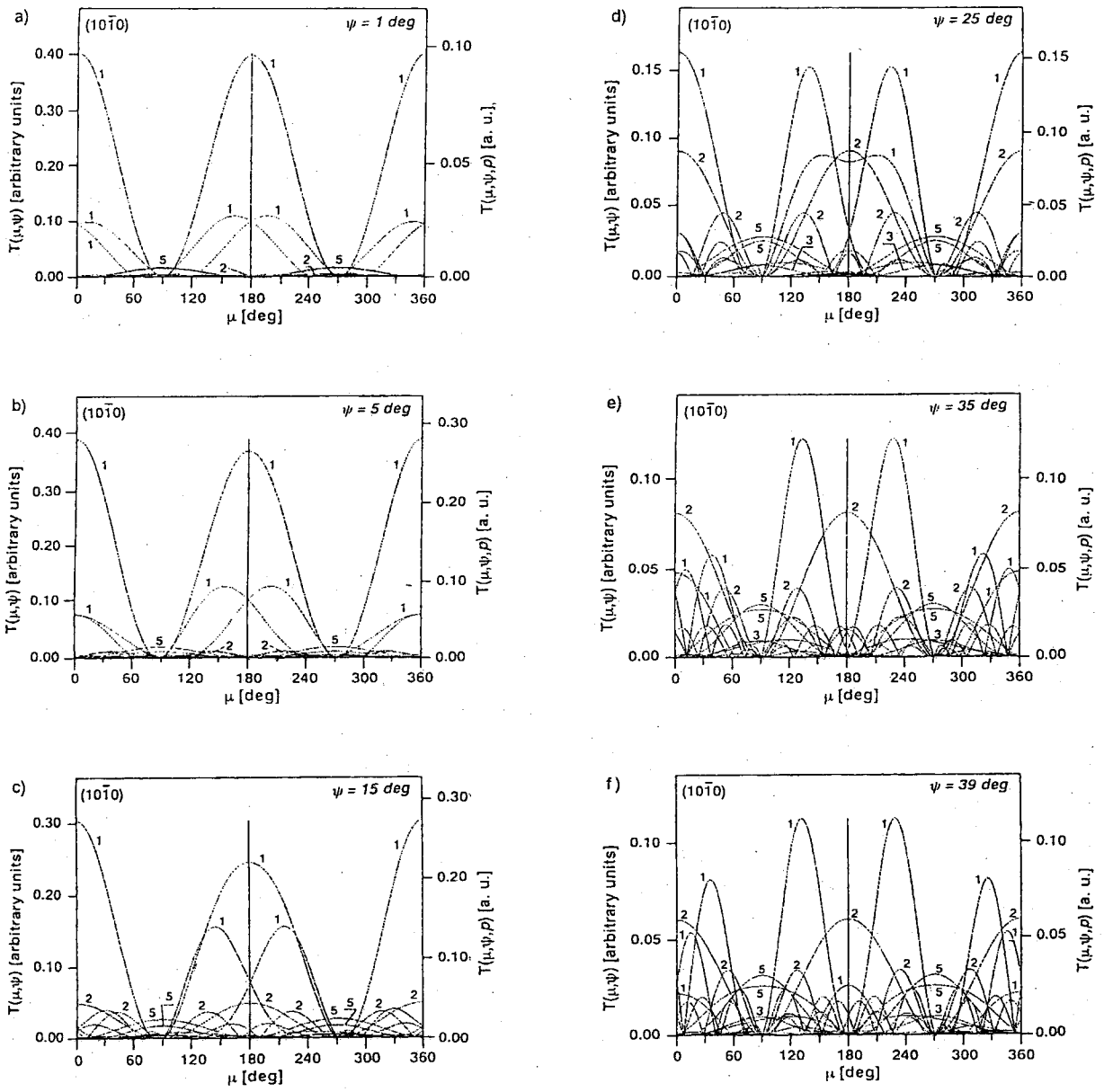


Fig.1.4 T-parameter for various directions (μ) around the spherical indentation on the (10$\bar{1}$0) plane of sapphire, calculated for selected values of ψ-angle (see eqn. 1.1). The numbers of the respective curves define the slip twinning systems according to the convention introduced in Table 1.3. The right-hand scale refers to the T-parameter calculated according to eq. 1.4.

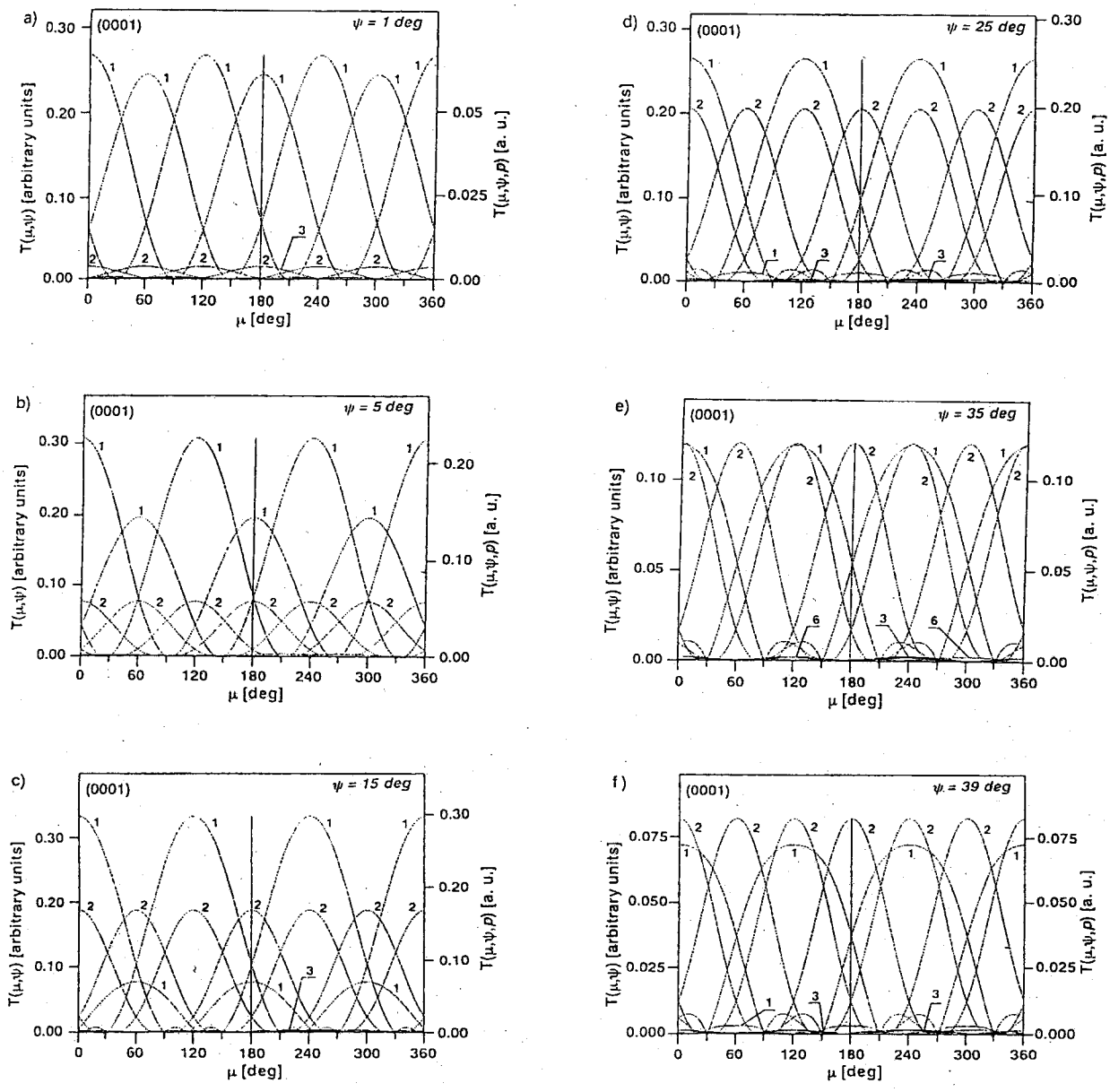


Fig.1.5. T-parameter for all possible directions (μ) around the spherical indentation on the (0001) plane of sapphire, calculated for selected values of ψ-angle (see eqn. 1.1). The numbers of the respective curves define the slip twinning systems according to the convention introduced in Table 1.3. The right-hand scale refers to T-parameter calculated according to equation 1.4.

すべり系及び双晶系の活性化確立の変化は、ψを一定に保った上でμを変数として計算されプロットされた。$(10\bar{1}0)$面及び(0001)面に対して計算された結果をFig.1.4及び1.5に示す。この図より、結晶方位が異なる面では異なった変形過程を経ていることが予測される。さらに、本結果より$T_i(\mu, \psi)$にpをかけることで、圧子圧入の任意の段階（式(1.4)を参照）で活性化される変形システムについての解析が可能となる（Table 1.3及びFig.1.4と1.5の右軸に計算結果を示す）。

最後に、サファイア単結晶の室温でのすべりと、特に双晶形成の臨界応力に関する文献には未だ議論が残っているため、それらの変形システムに働いているせん断応力の計算を、臨界せん断応力の違いを無視して同時に行った。この結果をFig.1.6に示す。以上、得られた計算結果についての詳細な考察は後の節で述べる。

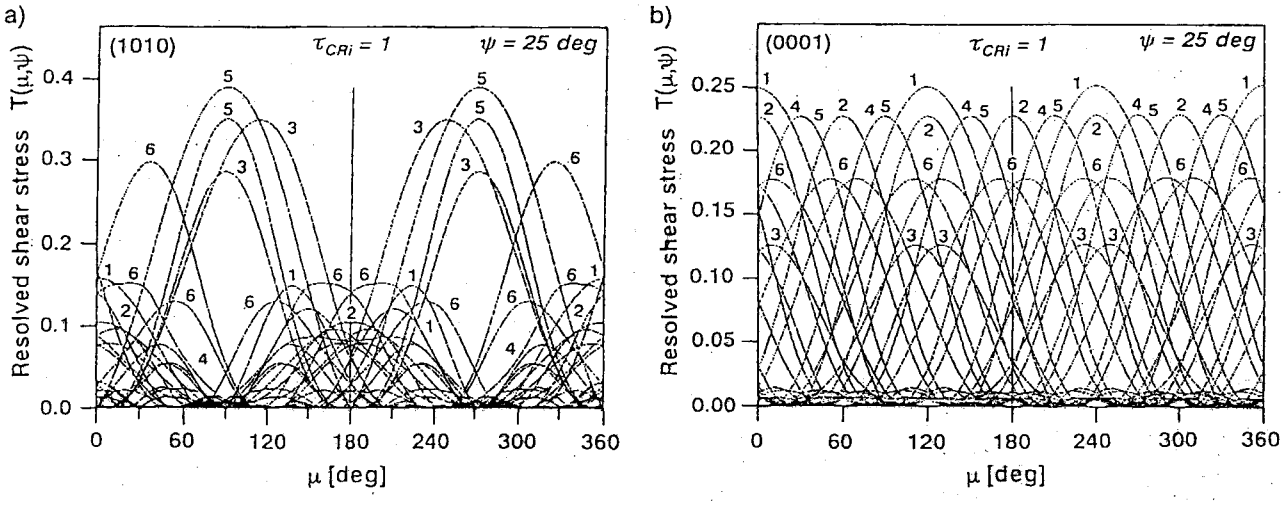


Fig.1.6 T-parameter for various directions (μ) calculated for the indentation on the $(10\bar{1}0)$ plane (a) and on the (0001) plane (b) of sapphire, when ψ = 25deg. The critical shear stress values are assumed to be unit. The numbers of the respective curves define the slip/twinning systems according to the convention introduced in Table 1.3.

第３節　極微小圧子圧入試験

3-1　試料及び圧子圧入方法

本研究ではサファイアの変形機構を測定するために、光学研磨、アニールを行い非常に低レベルの欠陥密度を持つ超純度の α -Al_2O_3単結晶（Kyocera社製）を用いた。Table 1.4に熱エッチングにより認められたエッチピットから求めた各面での転位密度を示す。今回の研究では(0001)基底面（c面）及び$(10\bar{1}0)$プリズム面（M面）を対象としてボール圧子圧入試験を行った。これら結晶表面の方位はラウエX線回折法で確認し、表面の完全度は高エネルギー電子線回折反射法(RHEED)により、加工研磨で導入される歪みや残留応力が無いことが確認されている[44]。

Table 1.4 Dislocation density of α-Al_2O_3 (sapphire) single crystal used in this experiment.

plane	dislocation density ($1/cm^2$)
(0001) Basal (C) plane	1.8×10^4
$(10\bar{1}0)$ prism (M) plane	3.9×10^4

ボール型ダイヤモンド圧子圧入法による荷重－変位曲線の測定は極微小荷重圧子圧入試験システム（UMIS-2000、CSIRO製）を用いて行った。用いたダイヤモンド圧子はボール型でその半径は５μmのものを用いた。予め表面を清浄した被検結晶片（4×4×2.5mm）を専用ホルダーに特殊ワックスを用いて貼り、これを装置にセットした。用いた装置の構成をFig.1.7に示す。

試料ホルダーをステップモーター駆動のX-Yステージ上に置き、光学顕微鏡で位置合わせを行った後、圧子直下へ移動した。この状態でダイヤモンド圧子をピエゾ圧電素子を用いて試料表面へ圧入した。この時の印加荷重及び圧入深さ（クロスヘッド変位）を線形可変差動トランス（LVDT）を用いて検出しコンピューターでその変化を記録した。なおすべての測定条件設定及び制御はこのコンピューターを用いて行った。なお、クロスヘッドロッドが持つコンプライアンスなどの装置定数は、予め硬度弾性率が既知の試料（溶融シリカ、ステンレス鋼）を用いて検定した。

インデンテーション試験は、最大印加荷重100及び500mNとし、圧子圧入に伴う残留応力が充分に解放されるよう0.25mN/secの非常に低い荷重負荷及び除荷速度で行った。１回の負荷徐荷サイクルにおいて、圧子圧入開始から最大荷重までを200分割し、各点毎に圧子圧入荷重（L）及び圧入深さ（h）を記録して負荷－除荷曲線を得た。圧子の圧入はそれぞ

れの結晶面、最大荷重毎に20から50点で測定を行った。また、圧入圧痕周囲に形成される残留応力場による相互作用[57]を防ぐため、各圧入点は50μm以上離して行った。

なお、本装置の荷重及び変位の分解能はそれぞれ0.01mN、1nmである。この為測定は試料温度、或いは周囲の振動などの影響を受けやすいので、装置全体を恒温恒湿条件（温度22±0.2℃、湿度55±1%）に保つと共に、測定は夜間にかけて行った。

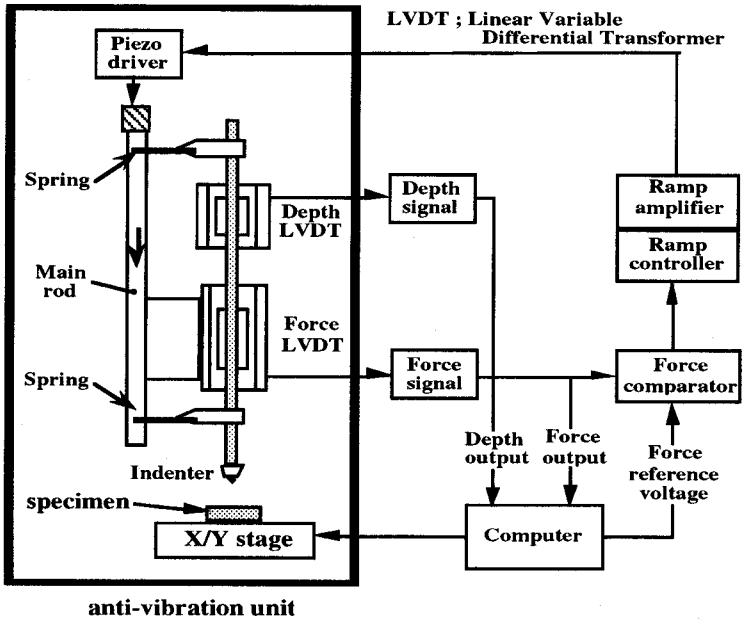


Fig.1.7　Schematic diagram of the ultra-micro indentation system (UMIS-2000)

3-2　圧痕の観察

ボール圧子圧入後の結晶表面に形成された圧痕の観察は、超高分解能走査型電子顕微鏡（HITACHI, S-5000 FE-SEM）を用いて行った。表面の汚染等を防ぐため、圧子圧入試験終了後直ちに試料をSEMステージにセットし、表面での帯電を防ぐため、金属をスパッタリングした。像観察は加速電圧15～20kVで行った。

第4節　結果と考察

4-1　圧入試験結果

ボール圧子をサファイアに圧入して得られた負荷／徐荷曲線は、測定した結晶面ごとに非常に異なる結果を与えた。サファイア$(10\bar{1}0)$面への圧子圧入結果をFig.1.8に示す。最大荷重が100mNの場合、完全な弾性変形であった（Fig.1.8(a)）一方、最大荷重が200mN（Fig.1.8(b)）及び500mN（Fig.1.8(c)）の場合、弾塑性変形に特有なヒステリシスが得られた。これらの場合、荷重の印加曲線の途中に特徴的な“ステップ”が認められ、このステップはある荷重範囲内で僅かずつ異なるレベルの印加荷重で認められた。

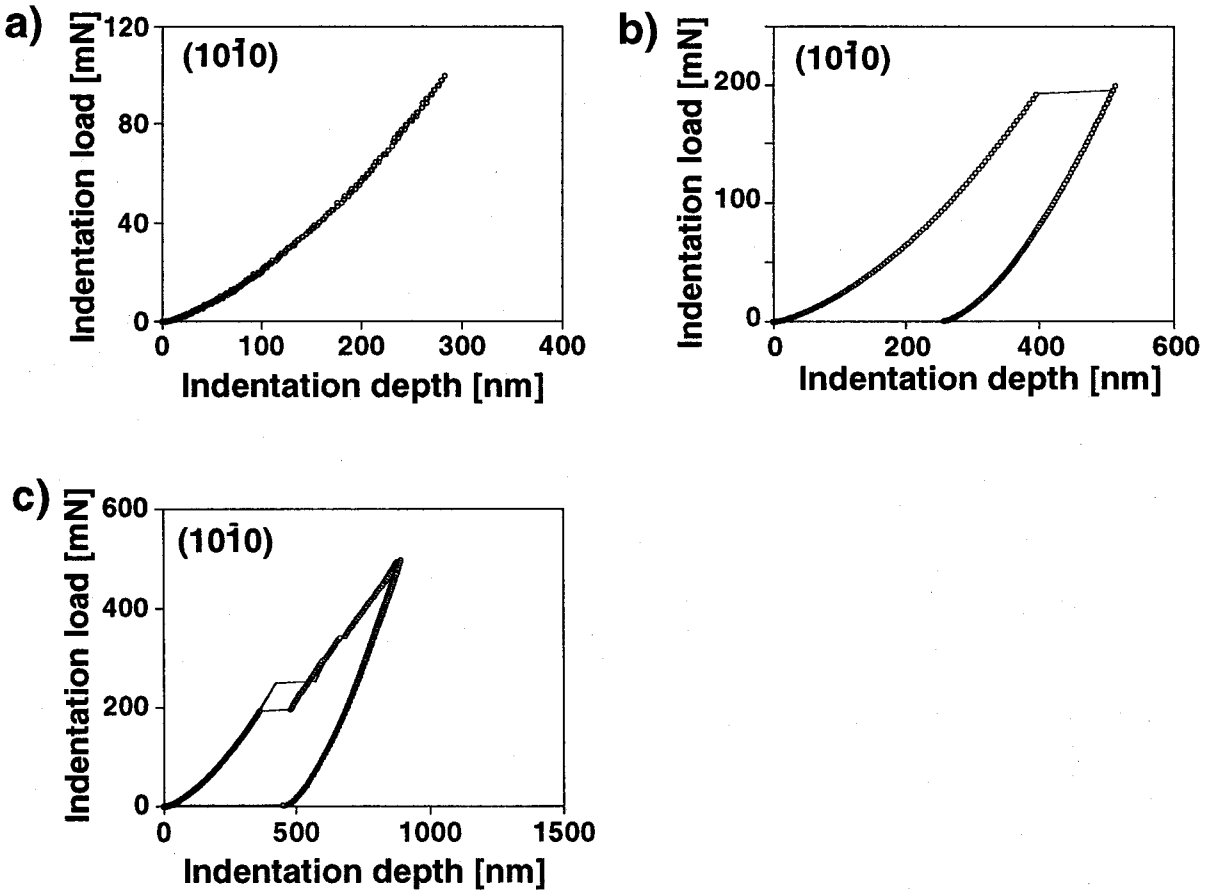


Fig.1.8　Typical indentation load-depth hysteresis loops for ball indentation of the $(10\bar{1}0)$ plane of sapphire obtained under the maximum load P_{max} = 100 mN (a) , P_{max} = 200 mN (b), and P_{max} = 500 mN (c).

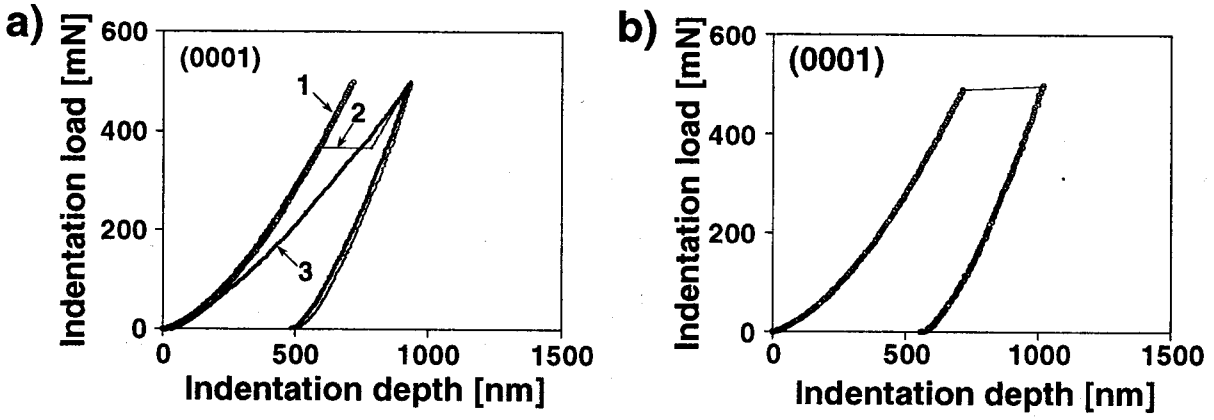


Fig.1.9 Typical indentation load-depth hysteresis loops for ball indentation of the (0001) plane of sapphire obtained under the maximum load Pmax = 500 mN. The curve s denoted by numbers 1, 2 and 3 show perfectly elastic, elastic-plastic and transition-type deformation of sapphire, respectively (a). The combination of perfectly elastic and perfectly plastic responses exhibits hysteresis (b).

圧子圧入が(0001)基底面へ最大荷重500mNの条件で行われた場合（Fig.1.9）、そのテスト数の約1/4（26%）において完全な弾性変形であった（Fig.1.9(a)、カーブ1）。負荷中でのステップインは、これより高い確率（約65%）で発生した。このステップインはFig.1.9(a)のカーブ2の様に比較的高荷重で発生し、一部は最大荷重点（500mN）で発生することもあった（Fig.1.9(b)）。また、ごく一部の場合、Fig.1.9(a)カーブ3に示すような、通常の材料への連続圧子圧入試験で認められる、ステップインの無い連続的なヒステリシスカーブも確認された。

(0001)面への低荷重（100mN）の圧子圧入では、$(10\bar{1}0)$で得られた場合と、或いは500mNの一部の例（Fig.1.9(a)、カーブ1）と同様に完全な弾性変形のみが確認された。これら完全弾性変形の場合、超高分解能FE-SEMを用いた観察でも圧子圧入点には全く圧痕が認められなかった。

500mN及び200mNの$(10\bar{1}0)$面へのボール圧子圧入によって、結晶表面には明確な圧痕が認められた（Fig.1.10(a)及びFig.1.11）。同様に(0001)面への荷重500mNでの圧入により得られた圧痕の代表的なSEM写真をに示す。また、各圧痕部分での変形ゾーンの拡大写真をFig.1.10(b), (c)及びFig.1.12(b)に示した。なお、Fig.1.10～1.12中のSEM写真の周囲に示された矢印と角度は各面での結晶方位の判別を容易にするためのものであり、各結晶面内で統一した表記とした。これらはまた、数値計算で用いられたμに対応するものであり、モデル解析の結果との比較を容易にするために用いられる。

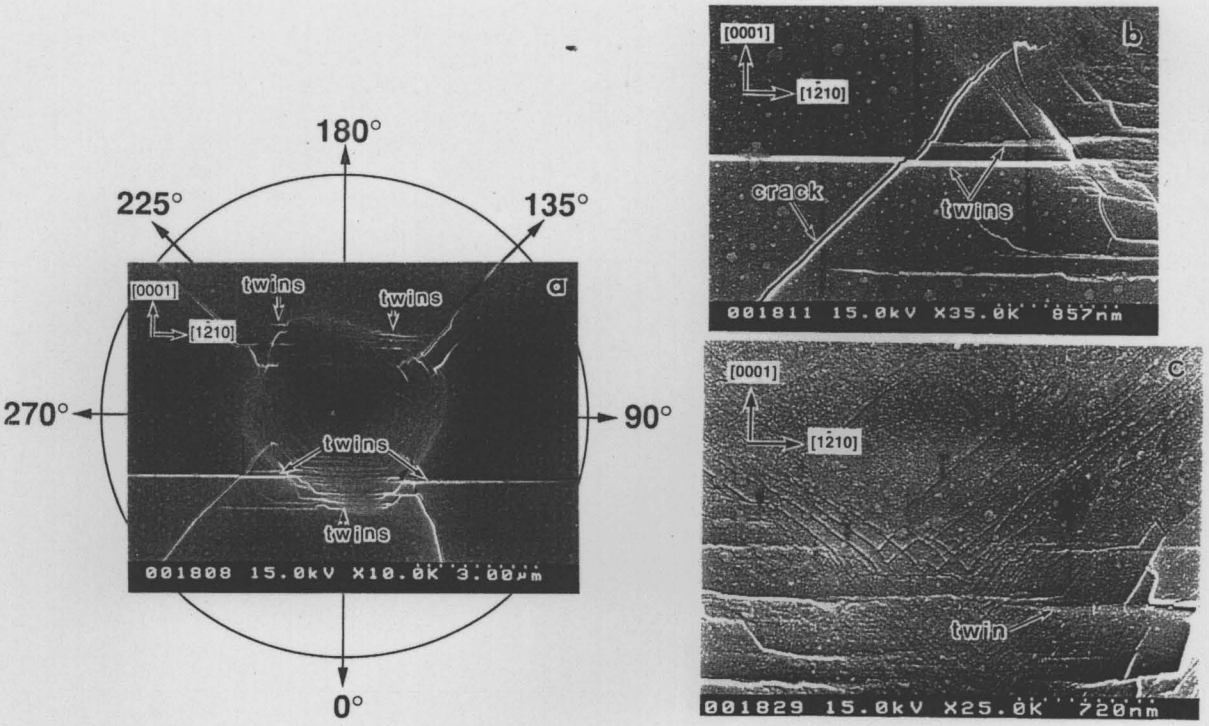


Fig.1.10 Typical FE-SEM micrographs of the indentation impressions on plane $(10\bar{1}0)$ of sapphire obtained under the maximum load P_{max}= 500 mN (a). The details of surface features near the twinned area are shown in micrographs (b) and (c).

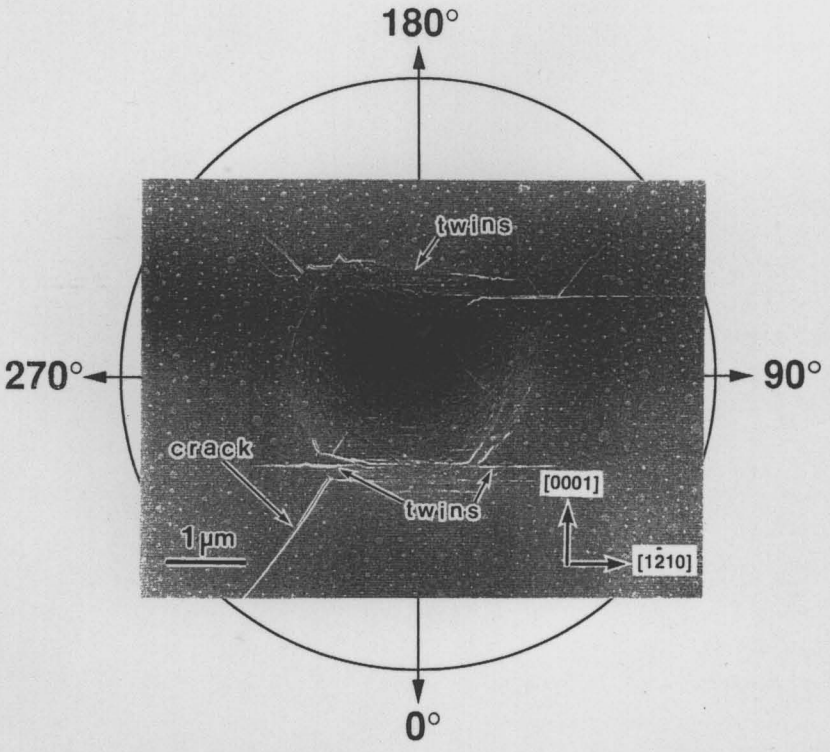


Fig.1.11 The FE-SEM micrograph of the indentation impression on the $(10\bar{1}0)$ plane of sapphire obtained under the maximum load P_{max} = 200 mN.

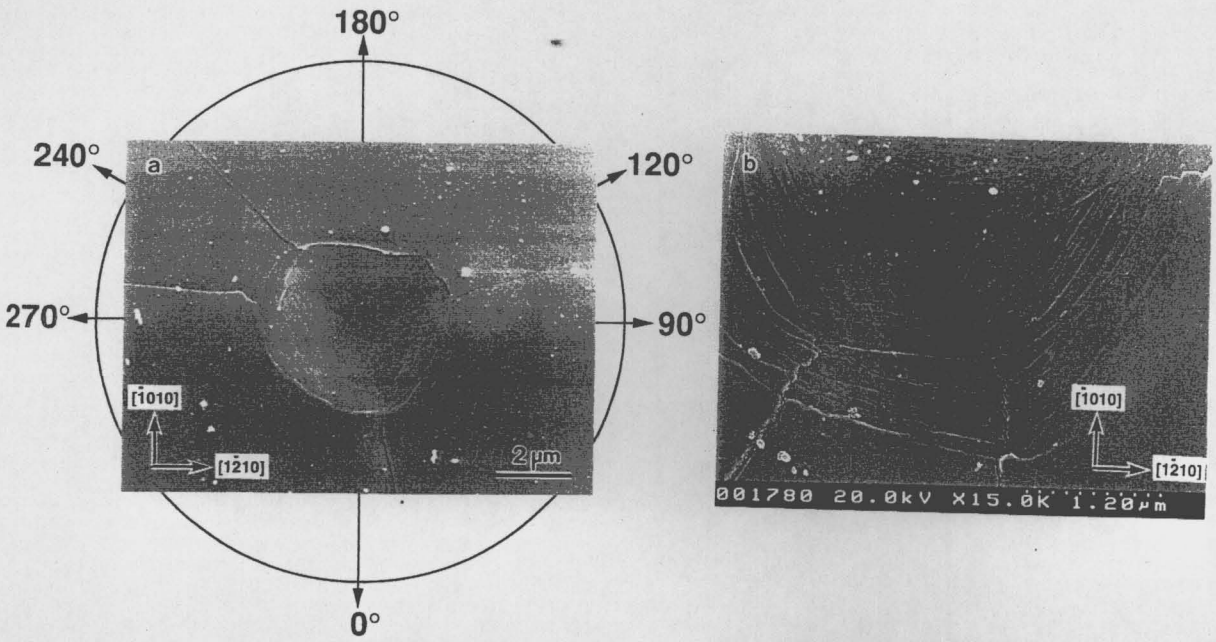


Fig.1.12 Typical FE-SEM micrograph of the spherical indentation impression on the (0001) plane of sapphire obtained under the load of P_{max} = 500 mN (a). The details of surface deformation in the region of the impression are shown in the micrograph (b).

4-2 変形の理論的モデル

ヌープ圧子の結晶に対する異方性を議論するためのERSS型モデルはこれまでにArnell [59]或いはHirschら[60]により多く論じられている。特に後者の研究では“束縛係数（constraint factor）”と呼ばれるパラメーターを含まない、新しい硬度の異方性の包括的なモデルを提案している。ヌープ型の圧子によって引き起こされる応力を推算するために、彼らはNadai[61]によって提案された扁平角柱状圧子を圧入したときにその直下に形成される応力状態を定義する式を用いた。このモデルは、異方性結晶の硬度の違いを表現することは十分に成功した[60]が、平面圧子と等方性半球圧子の間に存在する接触の問題に対してNadaiの解析を採用することにはなお多くの議論がある。更に、このモデルは立方対称性を持つ結晶以外には応用されておらず、このことは非常に難しい問題である。

前述のような異方性固体の圧子圧入に伴う接触問題のため、本研究ではより単純なモデルを採用した[62-64]。即ち、活性化されたすべり系による最小の変形仕事として理論的に導かれる束縛係数（$\cos\omega_i \times \cos\delta_i$、式(1.4)）を用い、更に結晶の異方性を、すべり系の配向に加えて異なる臨界せん断応力の値τ_i（Table 1.3）を表すベクトル（$\mathbf{g}_i$及び$\mathbf{n}_i$）を用いることで考慮した。すべり系に対する臨界せん断応力値が報告されていない場合、最近報告されたパイエルス応力の値[37]を用いた（Table 1.3）。

以上の様に解析を単純化して行ったが、本モデルは固いボール圧子を結晶に圧入した場合に活性化されるすべり／双晶系の特徴を示すことが可能であった。また、すべり／双晶系の活性化確率を現す式(1.4)への平均圧力 p の導入は、異なる最大荷重での結果の比較と同時に、インデンテーション変形の動力学的な議論を可能にし、このことは本研究のような圧入深さ測定法による圧子圧入過程の解析を容易にする利点を有している。

4-3 $(10\bar{1}0)$ 面の変形挙動

$(10\bar{1}0)$面への500mNのボール圧子圧入の数値計算の結果、配向 μ=0及び μ=180° 付近で且つ ψが25° 以下の場合に菱面双晶（$\eta_1<01\bar{1}1>K_1\{01\bar{1}2\}$）の活性化確率$T_1$ が大きくなり、この結果より菱面双晶が圧子圧入初期において活性化される変形メカニズムであることが示唆された（Fig.1.4、左側軸）。このことから、双晶領域は接触面の結晶表面近傍で発生し、[0001]及び[000$\bar{1}$]方向、即ち、μ=0或いは180° の方向に沿って進展するであろう。

より高荷重、即ちFig.1.4(d)～(f)で ψが大きい場合、菱面双晶が最も高いTを与え、次いで ψ＝25° で μ=180° 付近（Fig.1.4.(e)）、或いは ψ＝35° 或いは39° で μ=0° に近い場合（Fig.1.4.(e)及び(f)）、基底面双晶（$\eta_1<1\bar{1}00>K_1\{0001\}$）が次に高い発生確率を与える。このことから、$\mu$が0に近い領域では、基底面及び菱面双晶が最も顕著に活動しやすいことが予想される。加えてこの時（ψが25° 以上）、菱面双晶は方位が μ＝0° よりも μ=135°（120° ≦ μ ≦150° ）及び μ=225° （210° ≦ μ ≦240° ）に近い場合に活性化されやすいことが予測される（Fig.1.4(d)-(f)）。サファイア$(10\bar{1}0)$面への高荷重のボール圧子圧入によって得られた圧痕の微視的観察により認められた双晶ラメラ（Fig.1.10(a)）の分布は、ラディアルクラック（Fig.1.10(b)）の発生による応力場の局所的な変動のためにモデルで予測された方向とは僅かにずれてはいるものの、これら双晶によるラメラ構造は基本的に μ＝0、135及び225° 付近に形成されており、上述の計算結果と良く一致することが確認できる。また、菱面双晶は特に μ＝0° 付近に集中的に発生している。これは、基底面双晶、或いは基底面すべり（$<1\bar{2}10>(0001)$）によって発生する変形と同時に発生し、結果的に特徴的な表面の形状を与えるものと解釈される（Fig.1.10(b)及び(c)）。

以上のこととは逆に、μ=90° 及び270° の近傍では基底面及び菱面双晶のTは常にその最小値に達しており、基底面及び菱面双晶が全く発生しないのとは対称的に、プリズム$<10\bar{1}0>\{\bar{1}2\bar{1}0\}$及び菱面$<2\bar{1}\bar{1}0>\{01\bar{1}2\}$すべりの活動が卓越することを示している（Fig.1.4(e)、(f)）。プリズムすべりは全ての ψ値に対して上述のような配向（μ＝90及び270° ）で活性化されることが期待される（Fig.1.3）。即ち、すべり変形と双晶変形はお互いにほぼ独立した状態で発生するものと考えられる。

Fig.1.10(c)に示された双晶ラメラを横切る特徴的なラインパターンは、プリズムすべり（Fig.1.6(a)）あるいは菱面に沿ったクラックによるものであると判断され、これはサファイアの劈開に影響を受けやすいものとして報告されている[12]。これは、室温でのサファイアの変形はクラックと双晶により顕著に発生すると報告しているFaberら[33]によるサファ

イアピラミッド面(11$\bar{2}$3)への圧子圧入の結果と一致している。しかし、圧子直下の特定の面では、発生した応力は転位を移動させるのに充分高いことが報告されている[42]。

μが90及び270°に近い領域では、変形は弾性的に、或いはすべりにより生じていた。Fig.1.10(a)と本研究のモデル計算の結果（Fig.1.4及び1.6(a)）からも明らかなように、この領域では双晶の形跡は認められなかった。一方、印加荷重が低い場合、圧子圧入の初期（ψ<25°）においては、μ=0及び180°の方向で菱面双晶が対称的に活性化される傾向にある（Fig.1.4）。上述の現象は特に低荷重側、P_{max}=200mN（Fig.1.11）で認められる双晶ラメラがμ=0及び180°付近に対称的に生成している結果を裏付けている。

4-4 （0001）面の変形挙動

サファイア(0001)面への圧子圧入の計算で得られた$T_i(\mu, \psi)$曲線は、基底面の3回軸対称性（空間群R3cの対称性）を示している（Fig.1.5及び1.6(b)）。小さなψ角度に対して、このシステムの活性化確率は非常に高い値であり（Fig.1.5の左軸）、これは圧痕直下の結晶の特性を示している。最も大きなTの値は菱面及び基底面双晶に対して得られた。即ち、菱面双晶は方位μ=0、120及び240°付近で活性化され、一方、基底双晶は方位μ=60、180及び300°付近で発生することが予測される（Fig.1.5(c),(d)）。

ψが大きい場合、基底双晶が最も発生しやすいように考えられる。しかしながら、異なるψ値に対して計算された基底面双晶の発生予想確率は、同様に求められた菱面双晶よりも大幅にに小さい値を与えている（Fig.1.5(e)及び(f)）。

基底面(0001)への圧子圧入では多くの場合その変形は弾性的であるため、ERSSモデルをこの面へ用いての連続圧子圧入の数値解析はあまり重要ではないように思われる。事実、急激な塑性変形が圧入荷重が最大に近い領域で発生している（Fig.1.9）。しかしながら、最も高い菱面或いは基底面双晶の発生確率が特有の段階（15°<ψ<35°）において得られていることに注目すべきである（Fig.1.5(c)及び(d)の右軸）。また、各すべり及び双晶システムに対して計算された有効せん断応力（Fig.1.6）から、(0001)面においては基底面、プリズム面、さらにはピラミッド面のすべり系が2次的に活性化されることを示唆している。

μの特定の周期毎にTの最大値を持つようなすべり及び双晶系がすべて活性化された場合、変形したゾーンは6回対称性を示すことが予測される（Fig.1.5及び1.6(b)）。圧痕のSEM観察の結果（Fig.1.12(b)）は、理想的な発生の様子から僅かにずれているものの、上述の予測を指示している。このずれは、破壊した領域で認められるものであり、[1$\bar{2}$10]に平行な僅かな亀裂は、サファイアに典型的な劈開[12]である{1$\bar{2}$10}面で発生した破壊によって生じたものと考えられる。

圧痕の異方的な形状は、[$\bar{1}$010]方向（μ=180°）よりも[10$\bar{1}$0]方向（μ=0°）においてより変形が進行したことを示している。このことは本研究のモデルによる計算結果（Fig.1.5(a)-(d)及びFig.1.6(b)）から予測されると共に、(0001)面への圧子圧入に伴う異方的な変形の状態とも一致している[44]。更に、基底面への圧子圧入点近傍に生じた塑性域の構

造を詳細に検討したFaberらの結果[34]も、本研究の結果と良く一致している。彼らは“基底面”の圧痕周囲では転位副構造が非常に異方的であることを見出している。また、彼らの行ったエッチングされた変形領域の形状は、本研究で(0001)面へ圧子圧入して得られた圧痕の結果と大筋においては一致している。さらに、彼らは室温近傍の低温では、双晶と亀裂発生が塑性領域での主な現象であるとしており、それらは本研究での理論的解釈及び実験により得られた結果によって裏付けられたものと考えられた。

本研究の圧子圧入試験は、中間領域の荷重（200-500mN）及び非常に遅い荷重速度（0.25mN/sec）で行われているため、その精度は非常に高いものである。その為、通常の2Nでのビッカース圧子圧入により導入された圧痕をエッチ処理してTEMで観察するというFaberらの手法[33-34]に比較すると、圧子圧入に伴う過程を直接観察する本研究の手法はより望ましいものであると考えられる。

4-5 サファイア単結晶の変形メカニズム

第1節でも述べたように、サファイアへの圧子圧入の負荷曲線ではその特異性、即ち急激な圧子押し込み深さの変化が認められた（Fig.1.1、1.8(b),(c)、及びFig.1.9）。同様の現象は非常に低い荷重での圧子圧入試験によっても確認されており、鋭い多面体圧子が用いられた場合に観察された“ポップイン”（Fig.1.1）と圧子直下での転位ループの初期発生との直接的な関連について指摘されている[42]。以下では本実験で得られた、より高い荷重でのこうした挙動について述べる。

サファイアへボール圧子を圧入した場合、その押し込み過程初期においては純粋な弾性変形が顕著である（Fig.1.8(a)）。特定の面（例えば[0001]方向に沿った圧子圧入）では、印加速度が非常に遅い場合、かなり高い荷重まで純粋な弾性的挙動が認められた（Fig.1.9(a),(b)のカーブ1）。荷重印加過程でのこの弾性変形は、しばしば急激な塑性変形の開始、即ちステップインで中断される。これらステップインは、$(10\bar{1}0)$面へのボール圧子圧入の場合およそ200mN程度の荷重レベルで（Fig.1.8(b)及び(c)）、また、(0001)面の場合には400或いは500mNで発生した（Fig.1.9(b)及び(c)のカーブ2）。

以上のような大きなステップイン、即ち、急激な圧子押し込み深さの変化（Fig.1.8(b),(c)及び1.9）は、亀裂のカタストロフィックな発生のような急激なサファイアの変形に対応した現象のようにも考えられる。しかしながら、本研究ではこうしたステップインが亀裂の形成と相関がないことを確認した。このことは$(10\bar{1}0)$プリズム面及び(0001)基底面へのボール圧子圧入の場合、いずれも双晶形成が支配的に発生するというERSSモデルによる解析結果とも矛盾しない。

このことを確認するために、圧子圧入過程で確認されたステップインの荷重と、それぞれの圧痕で観察された最大の双晶ラメラの圧痕中心からの距離との関係をSEM観察により求めてまとめ、Fig.1.13に示した。この図より、ステップインと双晶の形成に相関関係があることが明確である。即ち、ステップイン荷重が低いほどはじめに形成される双晶が圧痕

中心に近い結果が得られた。以上の結果より、サファイア(10$\bar{1}$0)面の場合、観察された急激な押し込み荷重の変化（ステップイン）は、圧子圧入に伴う初期双晶の急激な形成に伴う現象下あることが明らかとなった。

基底面(0001)の場合はその表面に明確な双晶の痕跡は認められていない。しかしながら、負荷過程で観察された大きなステップイン（Fig.1.5及び1.6(b)）は、ERSSモデルによる解析の結果とFaberら[33-34]、或いはKollenberg[65]の報告の結果を合わせて考えると、(10$\bar{1}$0)面と同様に双晶形成によるものであると考えられる。しかしながら、複雑な圧痕形状（Fig.1.9(a)）及び微視的観察の結果（Fig.1.9(b)）から、菱面及びプリズムすべり変形を含む種々の変形メカニズムが副次的に関与しているものと推察された。

特別な例として、双晶が圧子直下の結晶のごく限られた領域で圧子圧入の非常に早い段階で発生し、ごく僅かなステップを伴って広がる可能性もある。Fig.1.9(a)のカーブ３に示したような仮想的にスムースな負荷曲線はこの場合に相当すると考えられる。このことは、大きなステップインを伴う曲線と上記の曲線が、最大荷重で同一の最大圧入深さを与える（Fig.1.9(a)のカーブ２及び３）ことで確認され、このことは両者の場合ともに同一体積の結晶が双晶へと転移したためであると考えられた。

本研究ではサファイア単結晶の微小領域の変形機構を実験的・理論的に解析し、外部からの応力印加によって双晶形成が塑性変形のトリガになることを確認した。また、この時の応力レベルは結晶面（方位）によって非常に高いとともにその異方性が顕著に現れることを明らかにした。このことは、ナノ複合材料において第２相分散粒子をAl_2O_3結晶中に配する場合、非常に高い応力レベルを結晶粒中に保持可能なことを示すとともに、結晶異方性の変形に対する寄与を考慮した取り扱いが必要であることを示している。

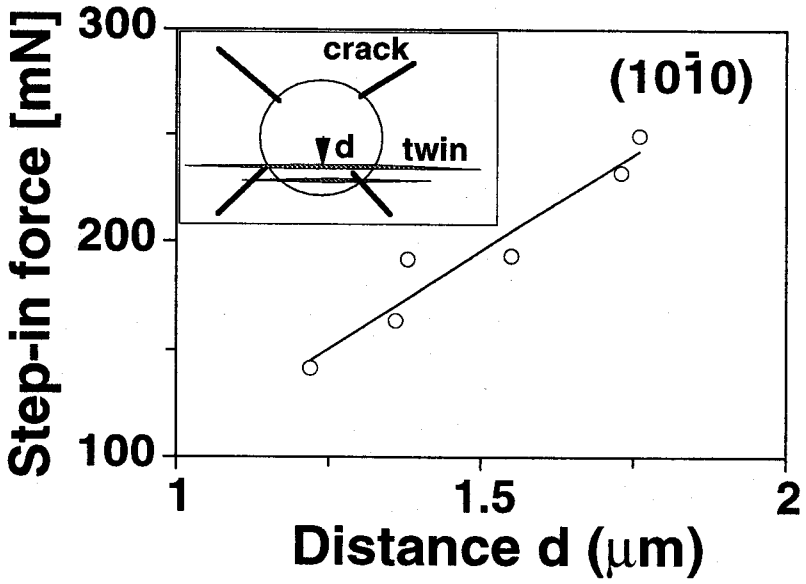


Fig.1.13 Relationship between the step-in force and the location of the first twin lamellae produced under spherical indenter acting on the (10$\bar{1}$0) plane.

第5節　まとめ

本章では、サファイア（アルミナ、Al_2O_3）単結晶の$(10\bar{1}0)$プリズム面及び(0001)基底面へボール型ダイヤモンド圧子を圧入したときに得られた負荷曲線で認められた特徴的な「ステップイン」変形について、その原因を考察した。

1）本研究で用いた実験的な変形挙動解析手法の結果を説明するために、ERSSモデルを基礎とし、これを結晶への球形圧子圧入過程の連続深さ測定試験方法へ初めて適用してサファイア単結晶のすべり／双晶変形を考慮した新たな理論的モデルを構築し、その妥当性を確認した。

2）加えて本モデルが異方性単結晶の連続的な変形挙動を充分に解析できる初めてのモデルであることを実験的にも確認した。これらの解析の結果、サファイア単結晶の$(10\bar{1}0)$面及び(0001)面共に、ボール圧子を用いた変形初期においては双晶形成が支配的な変形メカニズムであることを明らかにした。

3）すべり系は結晶学的に特有な方向に近い部分で活性化されることも数学的に解析した。このモデル計算の結果は、FE-SEMを用いて観察されたサファイア表面への圧子圧入に伴う圧痕近傍の異方性を反映した変形状態を良く再現していることも確認した。

4）実験的な圧子圧入による負荷-徐荷曲線の測定から、結晶方位（面）によって非常に高レベルの弾性エネルギーを球形圧子圧入によって蓄積可能なことが示された。このことはサファイア単結晶中への粒子分散により大きな応力場を形成できることを示している。

5）圧子圧入時の負荷曲線に認められた大きなステップイン挙動は、圧入された圧子直下での菱面双晶の形成によるものであることが理論的及び実験的に明らかになった。しかしながら、圧痕の状態観察より、副次的な各種のすべり変形もサファイアの微視的変形に深く関与しており、これらは圧子圧入の後期過程において菱面双晶に引き続いて発生するものと考えられた。

文献

1. J.B. Wachtman and L.H. Maxwell, J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954), pp. 291-230
2. J.B. Wachtman and L.H. Maxwell, J. Am. Ceram. Soc., **40** (1957), pp. 377-385
3. J.B. Wachtman and L.H. Maxwell, J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959), pp. 432-433
4. M.L. Kronberg, Acta metall. mater., **5** (1957), pp. 507-524
5. R. Schuplein and P. Gibbs, J. Am. Ceram. Soc., **43** (1960), pp. 458-472
6. R. Schuplein and P. Gibbs, J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), pp. 439-452
7. T.A. Voruz, R.P. Jewett and O.E. Accountius, J. Am. Ceram. Soc., **46** (1963), pp. 459-460
8. D.J. Barber and N.J. Tighe, Philos. Mag., **11** (1965), pp. 877-889
9. J.B. Bilde-Sorensen, A.R. Thölen, D.J. Gooch and G.W. Groves, Philos. Mag., **33** (1976), pp. 877-889
10. J.B. Wachtman, W.E. Teft, D.G. Lam and R.P. Stinchfield, J. Res. Nat Bur. Stand., 64A (1960), pp 213-228
11. J.H. Gierske and G.R. Barsch, Phys. Stat. Sol. (a), **29** (1968), pp. 121-131
12. R.C. Bradt and W.D. Scott, Mechanical properties of alumina, in: Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, ed. LeRoy D. Hart, (Am Ceram. Soc. Inc., Westerville, Ohio, 1990), pp. 23-39
13. P.D. Bayer and R.E. Cooper, J. Mater. Sci., **2** (1967), pp. 301-302
14. M.V. Klassen-Nekludova, V.G. Govorkov, A.A. Urusovskaya, N.N. Voinova and E.P. Kozlovskaya, Phys. Stat. Sol. (a), **39** (1970), pp. 679-688
15. D.J. Gooch and G.W. Grooves, J. Am. Ceram. Soc., **55** (1972), p. 105
16. V.G. Govorkov, E.P. Kozlovskaya and N.N. Voinova, Phys. Stat. Sol. (a), **11** (1972), pp. 411-420
17. D.J. Gooch and G.W. Grooves, Philos. Mag., **28** (1973), pp. 623-637
18. J.D. Snow and A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **56** (1973), pp. 153-157
19. B.J. Pletka, T.E. Mitchell and A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **57** (1974), pp. 388-393
20. J. Cadoz, D. Hokim, M. Meyer and J.P. Riviere, Revue Phys. Appl., **3** (1977), pp. 473-481
21. D.M. Kotchick and R.E. Tressler, J. Am. Ceram. Soc., **64** (1980), pp. 429-434
22. J. Castaing and J. Cadoz, J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981), pp. 504-511
23. J. Cadoz, J. Castaing and J. Philibert, Revue Phys. Appl., **16** (1981), pp. 135-144
24. A.H. Heuer, Philos. Mag., **13** (1966), pp. 379-393
25. W.C. Levengood, Crystal growth, ed. H.S. Preiser, (Pergamon Press, New York, 1967), 93-97
26. O.P. Bhandari, R.L. Bertolotti and W.D. Scott, Acta Metall. Mater., **21** (1973), pp. 1515-1521
27. W.D. Scott, Comm. Am. Ceram. Soc., **66** (1983), pp. C161-C162
28. W.D. Scott and K.K. Orr, J. Am. Ceram. Soc., **66** (1983), pp. 27-32
29. S.M. Widerhorn, B.J. Hockey and D.E. Roberts, Philos. Mag., **28** (1973), pp. 783-796
30. S.S. Smith and B.J. Pletka, Indentation fracture of single crystal and polycrystalline aluminum oxide, in: Fracture Mechanics of Ceramics, ed. R.C. Bradt, A.G. Evans and D.P.H. Hasselman, (Plenum Press, New York, 1983), pp. 189-209
31. K.P.D. Lagelöf, T.E. Mitchell and A.H. Heuer, Acta metall. mater., **37** (1989), pp. 3315-3325

32. K.P.D. Lagelöf, T.E. Mitchell and A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), pp. 2159-2171
33. B.Y. Farber, S.Y. Yoon, K.P.D. Lagelöf and A.H. Heuer, Z. Metallkd., **84** (1993), pp. 426-430
34. B.Y. Farber, S.Y. Yoon, K.P.D. Lagelöf and A.H. Heuer, Phys. Stat. Sol. (a), **137** (1993), pp. 485-498
35. P. Pirouz and P.M. Hazzledine, Sol. Stat. Phenomena, **35-36** (1994), pp. 183-216
36. T. Geipel, K.P.D. Lagelöf, P. Pirouz and A.H. Heuer, Acta metall. mater., **42** (1994), pp. 1367-1372
37. K.P.D. Lagerlöf, A.H. Heuer, J. Castaing and J.P. Rivière, J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994), pp. 585-597
38. K.P.D. Lagerlöf, in press
39. F.G. Will H.G. deLorenzi and K.H. Janora, J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992), pp. 295-304
40. M.E. O'Hern, C.J. McHargue, C.W. White and O.C. Farlow, Nucl. Instr. Meth. Phys., **B46** (1990), pp 171-175
41. R.F. Cook and G.M. Pharr, J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), pp. 787-807
42. T.F. Page, W.C. Oliver and C.J. McHargue, J. Mater. Res., **7** (1992), pp. 450-475
43. R. Nowak and M. Sakai, J. Mater. Res., **8** (1993), pp.1068-1078
44. R. Nowak and M. Sakai, Acta Metall. Mater., **42** (1994), pp. 2879-2891
45. M. Sakai, Acta Metall. Mater., **41** (1993), pp. 1751-1758
46. R. Nowak, K. Ueno and M. Kinoshita, in Fracture Mechanics of Ceramics, ed. by R.C. Bradt et al., Vol. 10, (Plenum Press, New York, 1992) pp. 155-174
47. H. Leipholz, Theory of elasticity, Noordhoff Intern. Publ., (1974), pp. 272-287
48. M. Dahan and J. Zarka, Int. J. Solid Structures, **13** (1977), pp. 229-238
49. J. R. Willis, J. Mech. Phys. Solids, **14** (1966), pp. 163-176
50. F.W. Daniels and C.G. Dunn, Trans.Am. Soc. Metals, **41** (1949), pp. 419-438
51. C.A. Brookes, J.B. O'Neill and A.W. Redfern, Proc. R. Soc., **A322** (1971), pp. 73-88
52. J. Pospiech and J. Gryziecki, Arch. Hutn., **XV** (1970), pp. 267-283
53. E. Meyer, Z. Dtsch. Ing., **52** (1908), pp. 645-654
54. T.A. Adler, J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994), pp. 3177-3185
55. N. Sawides and T.J. Bell, J. Appl. Phys., 72 (1992), pp. 2791-2796
56 E.R. Weppelmann, J.S. Field and M.V. Swain, J. Mater. Res., **8** (1993), pp. 830-840
57. C.P. Ostertag, L.H. Robins and L.P. Cook, J. Europ. Ceram. Soc., **7** (1991), pp. 109-116
58. J.W. Chung and K.K. Orr, Proc. 6th Japanese-Korean Seminar on Ceramics, Osaka, (1989), pp. 521-530
59. R.D. Arnell, J. Phys. D; Appl. Phys. , **7** (1974), pp. 1225-1232
60. P.B. Hirsch, P. Pirouz, S.G. Roberts and P.D. Warren, Phil. Mag., **52B** (1986), pp. 759-784
61. A. Nadai, Plasticity, (McGrew-Hill, New York, 1931), p. 247
62. R. Hill, B. Storåkers and A.B. Zdunek, Proc. R. Soc. Lond., **A423**(1989), pp.301-330
63. B. Storåkers and P.L. Larsson, J. Mech. Phys. Solids, **42**(1994), pp.307-332
64. S. Biwa and B. Storåkers, Royal Institute of Technology, Stockholm 1994, Report 168
65. W. Kollenberg, J. Mater. Sci., **23**, 3321(1988)

第２章

粉末冶金的手法によるAl_2O_3/金属複合材料の微細構造制御とその特性

第１節　はじめに

高強度で耐熱性に優れたセラミックスの利用分野を更に広げるために、モノリシックセラミックスの組織制御や、第２相あるいは第３相を複合化させることによる材料の高靭化、高強度化或いは耐熱性の改善に関する研究が行われている。複合化による特性改善では、粒子、ウィスカー、ファイバーなどを分散させて、破壊靭性などの機械的特性を向上させる試みが実施されている。

同様にセラミックスの機械特性、特に破壊靭性値を向上させる目的でセラミックスと金属の複合化も広範囲に行われている。従来知られているセラミックス／金属の複合材料は、サーメットや傾斜材などに代表されるような金属を結合相として用いたもの、或いは金属粒子をセラミックス中に分散したものが主であり幅広く研究されている[1-4]。この様な材料ではミクロメーターサイズの金属が複合化されている組織的な特徴から“ミクロ複合材料”と呼ばれている。セラミックス／金属ミクロ複合材料の例としては、Al_2O_3をマトリックスとし、金属相としてW[5,6]、Mo[7,8]、Ni[9-11]、Cr[12,13]或いはTi[14]などがある。しかし、この様に比較的サイズの大きい分散相が存在する場合、しばしば破壊源寸法の増大を招き、結果として材料の破壊強度が低下する場合がある。即ち、セラミックス／金属複合材料をより広い範囲に応用するためには、更に特性を改善することが望まれている。そのためには、より高度な組織制御や界面制御が必要となる。

そこで、近年セラミックス／セラミックス複合材料で用いられてきたナノ複合化を、セラミックス／金属の複合材料に適用することを目的として、代表的な酸化物セラミックスであるアルミナ（Al_2O_3）をマトリックス材料として選定し、これに高融点金属であるタングステン（W）をナノレベルで分散した材料の作製とその評価を行った。

ナノ複合化はこれまでに、Al_2O_3／SiC、Al_2O_3／Si_3N_4、MgO／SiCなどの酸化物／非酸化物系や、Si_3N_4／SiCなど非酸化物系で報告され、ナノメーターレベルでの組織制御、界面制御の結果、複合材料の破壊強度、破壊靭性、耐熱衝撃性や耐クリープ性などの各種特性の顕著な向上が報告されている[15-21]。これら材料の多くは、微細な原料粉末を混合・焼結するという粉末冶金的な手法で比較的簡単に実現できる。本章では、この様な簡便な作製技術を用いて分散金属相として高融点金属であるWがAl_2O_3に分散した複合材料を作製し、その組織上の特徴や機械的性質、また作製プロセスや組織と特性の相関について考察を行って、セラミックス／金属ナノ複合材料の実現の可能性を探った。

文献

1 A.K.Khaund and P.S.Nicholson : J. Mater. Sci., **15**, 177(1980).
2 セラミックス材料技術集成、産業技術センター、(1979) p.851.
3 新野正之、平井敏雄、渡辺龍三：日本複合材料学会誌、**13**, 257(1987).
4 新野正之：粉体および粉末冶金、**37**, 241(1990).
5 P. Hing, Science of Ceramics, **10**, 521 (1980).
6 P. Hing, *ibid.*, **12**, 87(1984).
7 C.O. McHugh, T.J. Whalen and M. Humenik,Jr., J. Am. Ceram. Soc., **49**, 486(1966).
8 D.T. Rankin, J.J. Stiglich, D.R. Petrak and R. Ruh, *ibid.*, **54**, 277(1971).
9 E. Breval, G. Dodds, and C.G. Pantano, Mat. Res. Bull., **20**, 1191(1985).
10 W.H. Tuan and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 95.(1992)
11 E. Üstündag, R. Subramanian, R. Dieckmann and S. L. Sass, Acta. Metall. Mater., **43**, 383 (1995).
12 S.A. Cho, M. Puerta, B. Cols and J.C. Ohep, Powder Metall. Int., **12**, 192(1980).
13 C.S. Morgan, A.J. Moorhead, and C.G. Pantano, Ceram. Bull., **61**, 974(1982).
14 Y. Naerheim, Powder Metall. Int., **18**, 158(1986).
15 K. Niihara, Electronic Ceramics, **9**, 44(1988).
16 K. Niihara, A. Nakahira, G. Sasaki and M. Hirabayashi in Composites, Corrosion/Coating of Advanced Materials, edited by M. Doyama, S. Somiya and R. Chang (Proc. of MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mater. 4, Tokyo, Japan, 1988), p.129.
17 K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Ojima, K. Izaki, and T. Kawakami, in Structural Ceramics, Fracture Mechanics, edited by M. Doyama, S. Somiya and R. Chang (Proc. of MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mater. 5, Tokyo, Japan, 1988), p.107.
18 新原晧一、粉体および粉末冶金、**37**, 348(1990).
19 K. Niihara, K. Izaki and A. Nakahira, J. Japan Soc. of Powder and Powder Metall., **37**, 352 (1990) .
20 K. Niihara, A. Nakahira, H. Ueda and G. Sasaki, in Proc. 1st Japan SAMPE Symp. (Chiba, Japan, 1989) p.1120.
21 K. Niihara, J. Ceram. Soc. of Japan, **99**, 974(1991).

第2節　Al_2O_3/W複合材料の作製と微細組織及び機械的特性

1. 緒言

通常のセラミックス基複合材料の作製方法として、従来より粉末冶金的な手法が知られている。これは原料としての粉末をボールミルなどの方法で均一に混合し、これを成形・焼結して複合体を得る方法である。この手法は比較的簡便に焼結体を得られるという利点がある。本研究ではマトリックスとして、ナノ複合材料への応用研究例の多いアルミナ（Al_2O_3）を用い、分散金属としては高融点であり工業的にも重要な金属であるタングステン（W）を選択し、これを粉末冶金的な手法を用いて焼結し、その特性を調べた。

これまで、Hing[1,2]は異なる粒度のWを分散相として用いてAl_2O_3/W複合体を焼結法で作製し、その機械的性質などを評価し、破壊強度がW添加量の増加と共に向上し、最大で450MPaの強度の複合体を得ている。また、セラミックス粒子を金属を結合相として固めたサーメットや、段階的に組成を変化させた傾斜機能材なども近年精力的に研究されている[3-6]。しかしながら、これら材料では分散したW金属のサイズが数～数十ミクロンと大きくこれらが破壊源となるために、工業的な応用を考えた場合その機械的特性は必ずしも充分に改善されているとは言えない。

本節では、分散させるW金属相組織をより微細にして、これをナノ複合化することで材料の機械的特性の向上を目指した。まずAl_2O_3/Wナノ複合材料の粉末冶金的手法、すなわち、原料となる粉末を混合し、これをホットプレス法にて焼結することで緻密な複合材料を作製するプロセスについて検討した。ついでこの複合体の機械的特性（破壊強度、硬度、靭性など）を評価し微細組織との関連、及びプロセスと特性・組織との相関について考察を行った。

2. 実験方法

2-1　焼結体の作製

焼結体の出発原料として、高純度のα-Al_2O_3（住友化学工業㈱製、AKP-30、平均粒径；0.4μm)、γ-Al_2O_3（旭化成㈱製，平均粒径<0.4μm）及びW（日本タングステン㈱製，平均粒径；0.6μm）を用いた。これをAl_2O_3に対してWが2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20及び30 vol%となるように所定量混合し、エタノール溶媒中でアルミナボール（99.5%、直径5mm）を用いて24時間湿式ボールミル混合した。これをロータリーエバポレーターを用いて減圧下60℃で充分加熱乾燥した。この粉末をアルミナボールを用いて更に24時間乾式ボールミル混合した。なお、湿式・乾式混合は、W金属の酸化を防ぐ目的でポット中をArガスで置換して行った。この様にして得られた混合粉末を角形黒鉛製ダイス（試料サイズ、30mm×40mm）に充填し、ホットプレス装置（富士電波工業（株）、ハイマルチ5000）を用いて高純度

Ar気流中1400、1500及び1600℃で、１軸加圧力30MPaで1時間焼結した。

得られた焼結体は表面を粗研削した後にダイヤモンドカッターにて3.5×4.5×37mmの角柱状試験片に切り出した。これら試験片はダイヤモンド砥石で研削し、さらに9μm、2μm及び0.5μmのダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨を行い各種試験に供した。最終的な試験片サイズはJIS（R1601）に準じて3×4×37mmとした。

2-2　焼結体の同定及び微細組織観察

焼結体の密度測定は、トルエンを溶媒として用いてアルキメデス法にて測定した。なお、複合体の理論密度はその構成相について報告されているＸ線理論密度（$d_{Al_2O_3}$ = 3.987g/cm^2、d_W = 19.37g/cm^2）を用いて、体積分率を用いた加成則にて求めた。構成結晶相の同定は、CuKα線を用いてＸ線回折法（RAD-C、リガク社製）にて行った。

焼結体の破断面、微細組織及びクラックの伝播状況の観察は、走査型電子顕微鏡（SEM、S-2150, S-5000、HITACHI）を用いて行った。なお表面での帯電を防ぐ目的で金を蒸着して観察を行った。また、材料の微細組織の詳細な観察は透過型電子顕微鏡（TEM、H-8100、HITACHI）により行った。150μmまで薄く加工したサンプルを直径3mmに打ち抜き、さらにダイヤモンドペーストで薄片とした。最後にアルゴンイオンシニング装置（Model600N型、GATAN）で中心に微細孔が開くまで加工してTEMサンプルとした。また、帯電を防ぐためにカーボンを厚さ約20nm蒸着した。得られた試料のマトリックス平均粒径は観察された組織写真からインターセプト法で求めた。Al_2O_3/5vol%W複合材料中でのWの分散状態（粒度分布及び平均粒径）は、TEM観察により得られた複数の写真から画像解析法により求めた。この時にカウントしたW粒子数は200個程度であった。

また分散したW金属に及ぼす焼結温度の影響を調べる目的で、各焼結温度で作製されたAl_2O_3/10vol%W複合体についてX線光電子分光（XPS, Type-650B、島津製作所製）によりW_{4f}電子の結合エネルギーの測定を行った。鏡面研磨した試料を装置予備排気室内でAr^+イオン照射により表面を十分に清浄にした後に、MgK$\alpha_{1,2}$線(hν = 1253.6 eV)を用いて測定を行った。なお比較のためイオン照射を行わない試料の測定も行った。すべてのピークは吸着したフリーカーボンのC_{1s}エネルギー、284.6 eVを用いて補正した。

2-3　機械的特性の評価

得られた複合材料のヤング率は曲げ共振法により測定した。試験片を振動させる方法として静電気力を利用し、試料表面に導電性を持たせるためカーボンを塗布した。試験片は両端から0.224 x lの２点で支え、１次共振周波数を求めてヤング率を計算した。試料の破壊強度は３点曲げ試験法（AG-10TC、島津製作所製、ロードセル500kg）により、スパン長さ30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件下で行った。各組成の試料について5～7本

の試験を行い、その平均を求めた。

破壊靭性試験は種々の方法が提唱されているが、本研究では簡便且つ再現性のある圧子圧入破壊法（IF法）を採用した。鏡面研磨した試験片にビッカース硬度計（MVH-15、アカシ製）を用いてダイヤモンド圧子を荷重144N、保持時間15secの条件で圧入し、得られた圧痕の寸法を測定することで破壊靭性を求めた[7]。なお、複合材料のビッカース硬度はIF法と同時に荷重49Nの条件で圧子圧入した時の圧痕サイズを測定することで求めた。

3. 結果と考察

3-1 構成相及び密度変化

マトリックスの出発原料にγ及びα-Al_2O_3を用いたときのAl_2O_3/5vol%W焼結体のX線回折図形をFig.2.1に示す。γ-Al_2O_3を用いて1400℃で焼結した場合の構成相は、α-Al_2O_3、Wに加えて、副生成物として$AlWO_4$と未知相が確認された(Fig.2.1a)。焼結温度が1500℃以上になると(Fig.2.1b)、$AlWO_4$の生成は認められなくなるが未知相は存在した。この未知相の回折線はかなり単純であり、面間隔の関係から立方晶系の生成物であると考えられた。

一方α-Al_2O_3を出発原料として用いた場合、X線回折の結果からはいずれの焼結温度でも反応相は確認されず、構成相はα-Al_2O_3と金属Wのみであった(Fig.2.1c)。

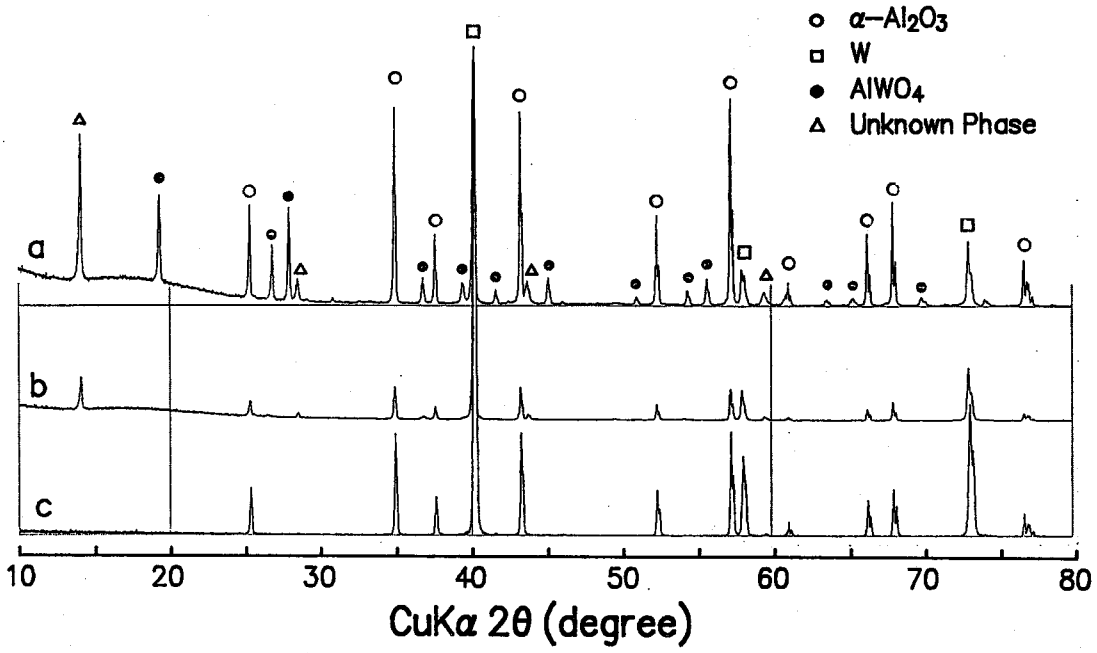


Fig.2.1 Variation of X-ray diffraction patterns with starting materials and sintering temperature for Al_2O_3/5vol%W composites (a: γ-Al_2O_3, 1400°C. b: γ-Al_2O_3, 1500°C. c: α-Al_2O_3, 1500°C.)

複合体密度の焼結温度による変化を調べるために、Al_2O_3/W複合体を焼結温度を1400から1800℃まで変化させて作製した。Fig.2.2に、焼結体密度の焼結温度依存性を示す。γ-Al_2O_3を出発原料として用いた場合、焼結温度の上昇に伴って密度は低下し、1600℃焼結の場合で94%程度となった。これはより低密度の反応相の生成によるものと考えられる。これに対しα-Al_2O_3を用いた場合には、1400℃以上では5～15vol%のいずれの試料においても全て相対密度98.5%以上とほぼ理論密度まで緻密化した試料が得られた。しかし、W添加量が多い場合にはそれに伴って密度が僅かに低下する傾向が見られた。

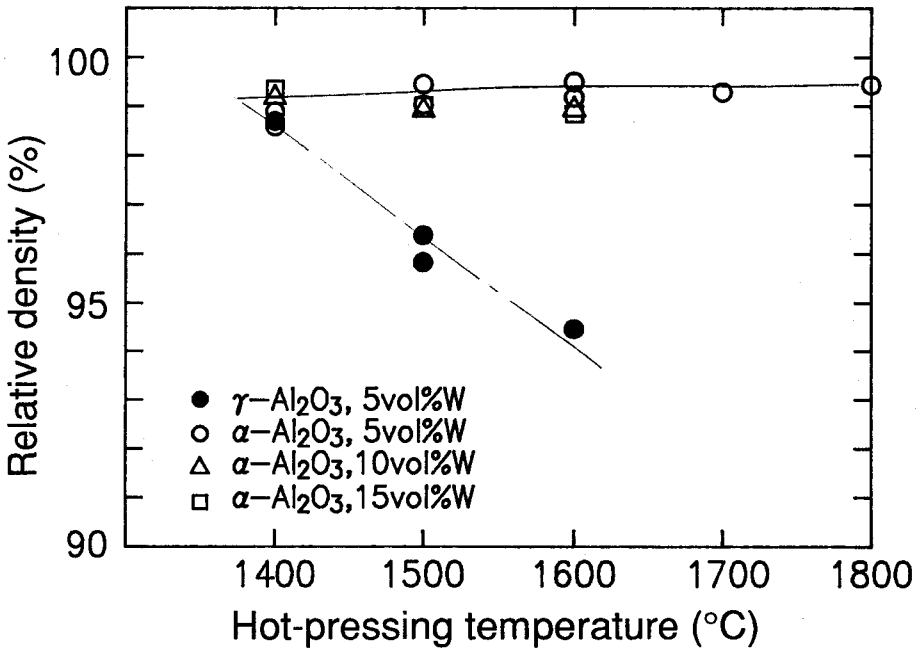


Fig.2.2 Variation of relative densities with sintering temperature and crystalline phase of Al_2O_3 starting powder (γ-Al_2O_3 and α-Al_2O_3) for Al_2O_3/W composites.

3-2 微細組織

γ-Al_2O_3を用いて作製した焼結体破断面のSEM写真をFig.2.3に示す。この焼結体はかなり脆く、容易に割れるものであった。マトリックスはかなり粗大に粒成長し、数10μmとなっていた。分散粒子であるWはこのマトリックスの粒界及び粒内に存在しているが、反応により生成したと思われる角柱状あるいは板状の粒子も確認された。マトリックス粒界に存在するW粒子とマトリックスであるAl_2O_3との接合性は良好とは言えず、粒子の周囲には一部キャビティが認められた。

粒界には液相が関与したと考えられる部分もみられた。Al_2O_3-WO_3系では、1230℃及び1190℃に共融点をもつ複酸化物を形成することが報告されており[8]、本系で見られた液相

もこうした低融点の複酸化物が関与しているものと考えられた。γ-Al_2O_3を用いた場合にAl-W-O複酸化物が生成するのは、分散したW粒子自体もサブミクロンサイズと非常に微細で反応性に富むこと、そしてγ-Al_2O_3自体の一次粒径が数10nmと非常に細かく大きな比表面積を有し、化学的に活性であるため、吸着した水酸基等が焼結初期にも残存し、これによりWの酸化反応が起こるためであると考えるのが妥当である。

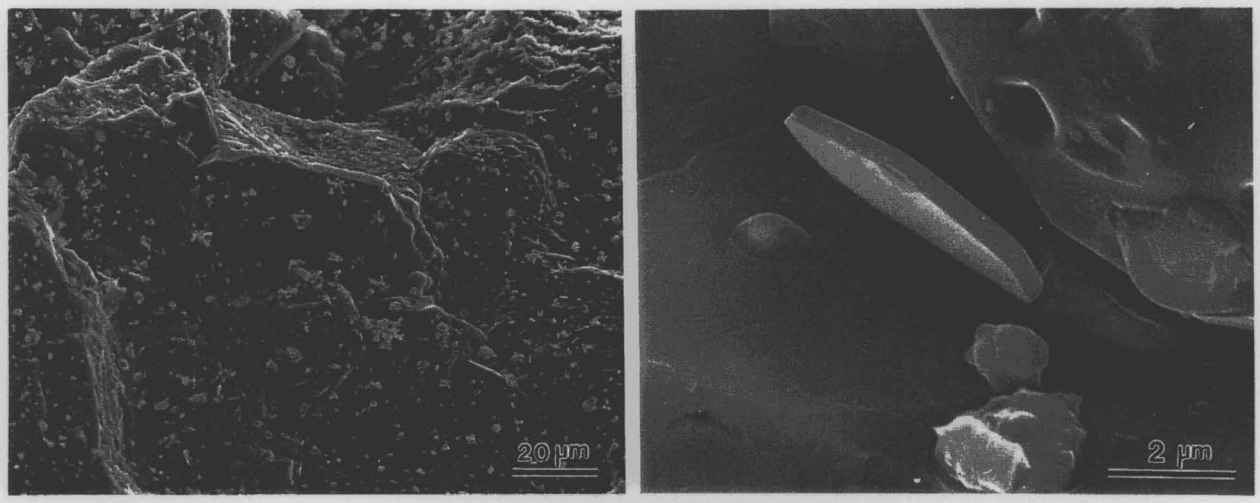


Fig.2.3 Fracture surfaces for Al_2O_3/10vol%W composite hot-pressed at 1600°C using γ-Al_2O_3 as a starting powder.

以上の結果から、γ-Al_2O_3を用いる場合、反応生成相のAl-W-O複酸化物が生成し、これが微粒子あるいは粒界相として存在することが、得られた焼結体が脆く、十分に緻密な焼結体が得られない原因であると考えられる。そこで、以下では出発原料粉末としてα型のAl_2O_3を用いて作製した複合材料に着目した。

α-Al_2O_3を出発原料として用いて1400℃及び1600℃で焼結した材料のTEM写真をFig.2.4に示す。1400℃で焼結した試料ではAl_2O_3マトリックスは約1μm程度と微細であり、同一条件で作製したAl_2O_3単相と比較して微細であったことから、Wの分散によりマトリックス粒成長が抑制されたものと考えられた。一方、 1600℃で焼結した試料ではAl_2O_3マトリックスが大きく成長し、3～4μmであった。また、γ-Al_2O_3を用いたときに見られたような、反応による粒界相などは確認されなかったが、Al_2O_3/W/Al_2O_3の粒界３重点には一部気孔の存在が確認された。

1400℃焼結体では、添加したW金属のうち数10～数100nmと微細なものはAl_2O_3マトリックスの結晶粒内及び粒界に分布しており、ナノ複合構造[9]をとることが確認された。しかし、1～2μmと比較的大きなW粒子も存在し、これらは粒界に位置していた。以上のことから、粉末冶金的手法で作製したAl_2O_3/W複合体はミクロ構造とナノ構造の複合した微細組織を示すものであることが確認された。

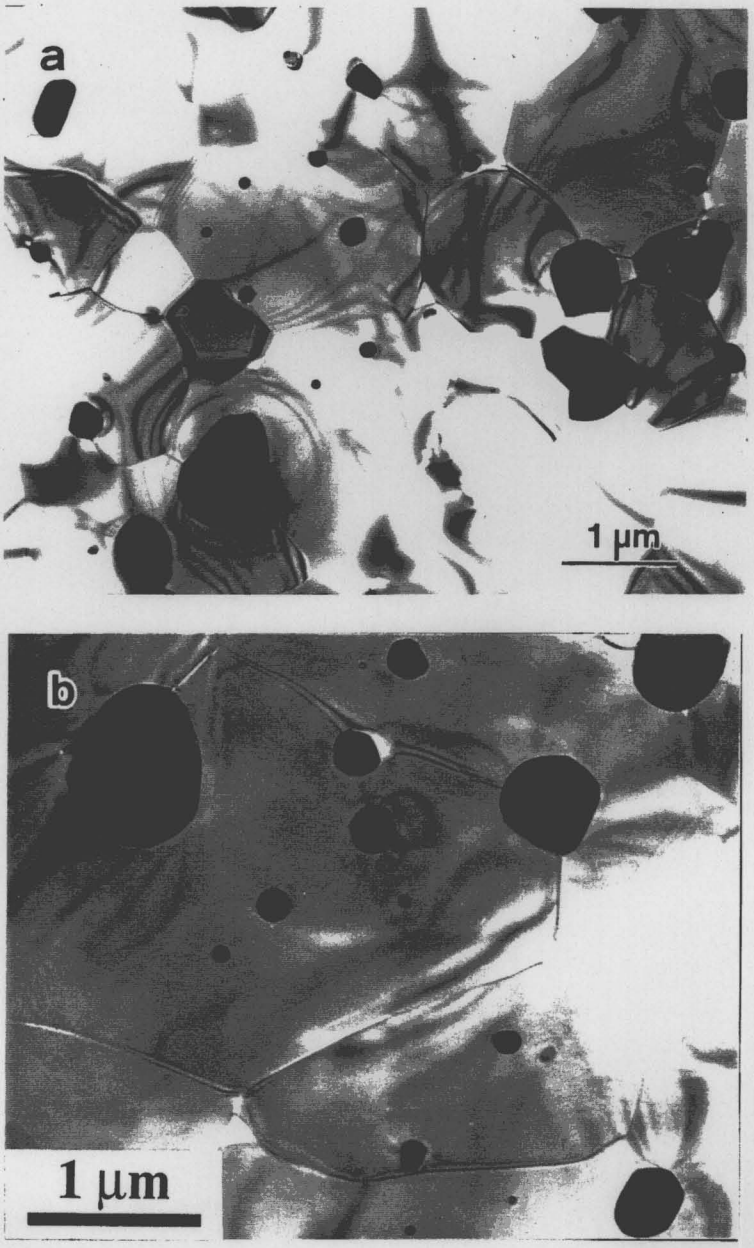


Fig.2.4 TEM micrograph of Al_2O_3/5vol%W composites fabricated using α-Al_2O_3 as a starting powder. Hot-pressing temperatures were a) 1400°C and b) 1600°C.

一方、焼結温度が1600℃と比較的高い試料では、W粒子が成長し数ミクロンの大きさをもっていることが認められる（Fig.2.4b）。また、これら粗大なW粒子は等軸状の形態を持っており、このことは凝集したW粒子同士が1600℃という比較的高温で等温保持されている過程で粒成長したことを示しているものと考えられた。しかしながら、本研究と同様の手法で作製されたAl_2O_3/Moナノ複合材料の場合は、凝集成長したMoが柱状に成長することが報告されており[10]、Al_2O_3/Wとは異なった組織となっている。これは、Al_2O_3/Mo系では焼結過程で一部液相が生成し、これによりMoが柱状に成長しやすいのに対し、Al_2O_3/W系ではこうした反応が無いためであると考えられた。

微細組織の特徴をより明確にする目的で、1400℃で焼結したAl_2O_3/5vol%W複合材料のTEM観察の結果から、画像解析によりWの粒度分布及び粒内/粒界での存在割合を求めた結果をFig.2.5に、またその平均粒子径をTable 2.1にまとめた。この結果より焼結体中にはサブミクロンの微細なWと共にミクロンサイズの大きな粒子も存在していることが明確であり、微細なものほどAl_2O_3マトリックスの結晶粒内に存在していることが分かる。加えて、焼結体中でのWの粒度分布は原料として用いたW粉末の粒度分布を反映したものとなった。

また、分散したW粒子のうち約17%（個数基準）が結晶粒内に存在し、その平均粒子径は約140 nmであったのに対し、残りの83%が結晶粒界に存在しており平均粒径は340 nmであることが明らかとなった。このことは本複合体が分散相が主に結晶粒界に存在する「粒界型ナノ複合型」[9]であることを示している。

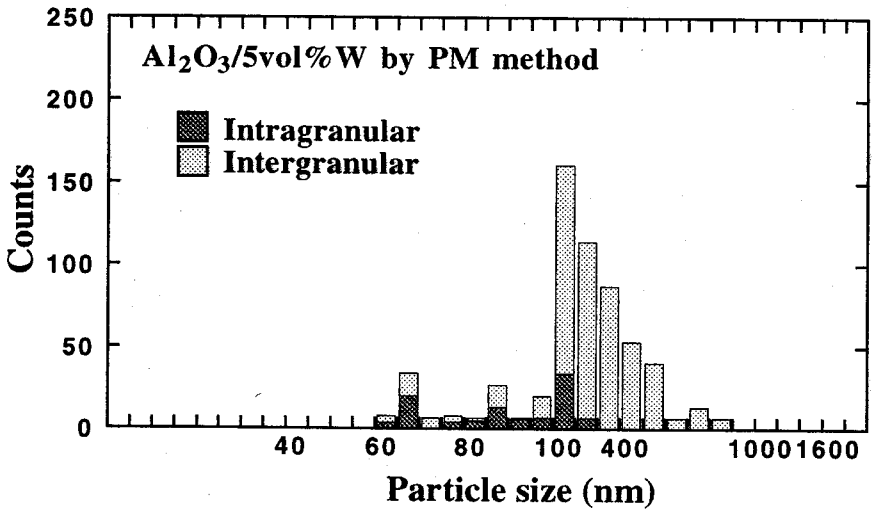


Fig.2.5 Particle size distribution of the W in the Al_2O_3/5vol.%W nanocomposites fabricated by hot-pressing α-Al_2O_3 and W powder mixture at 1400°C.

Table 2.1. Fraction and average particle size of the intra- and intergranular W particles in the Al_2O_3/5vol%W composite sintered at 1400°C.

	W particle dispersion		Al_2O_3
	Intragranular	Intergranular	matrix
Fraction in number (%)	16.6	83.4	—
Average particle size (nm)	137	340 306*	960

** averaged particle size for all W dispersion in the composites.*

3-3 硬度、弾性率に及ぼすW添加量の影響

得られたAl_2O_3/W焼結体は通常のセラミックス基複合体と比較した場合、非常に鏡面研磨がしにくいものであり、研磨途中で粒子が抜け落ち易い傾向にあった。これは、より高温で作製してマトリックス粒径が大きくなったものほど顕著であった。このため、充分な鏡面が得られた試料についてのみ、評価を行った。Fig.2.6にビッカース硬度のW添加量依存性を示す。本実験では単相Al_2O_3焼結体の硬度は18.1GPaであった。一般に複合材料の硬度はその構成相が持つ硬度の加成則で予想されると考えられている。そこで作製した材料の理論硬度を予測するためにAl_2O_3単相で得られた値と純粋なバルクW金属（NIRACO, 99.99%）の硬度4.9GPaを用いて加成則により計算した結果を図中実線で示した。

複合材料の硬度はW添加量及び焼結温度により大きく変化した。特に焼結温度が1400及び1500℃の時、金属分散量に対する変化は線形加成則には従わずW量が増すにつれ硬度は上昇し、5～7.5vol%で最大値に達した。10vol%以上ではW添加量が増すにつれ低下し、その変化はほぼ加成則に従った。一方、焼結温度が1600℃の場合は硬度変化がより複雑なものとなり、5vol%以下の添加量では約15GPa程度と非常に低い硬度となった。

複合材料のヤング率のW添加量依存性をFig.2.7に示す。硬度と同様に単相Al_2O_3から得られた値（389GPa）と単相W金属から得られたヤング率405GPaを用いて予想されるヤング率のW添加量に対する理論値を加成則から求め実線で示した。尚単相Wで得られたヤング率は過去に報告されたものと良い一致を示した[11]。

Al_2O_3及びWの弾性率は共にほぼ400GPa程度のため、加成則[12]からは複合材料のヤング率変化は小さいことが予想される。ところが図からも明確なように1400℃焼結体では添加量が10vol%以上では加成則で示される値よりも高い弾性率を示した。また、1500℃で焼結した場合も7.5vol%添加量で理論値よりも高い値を示すという非線形な添加量依存性を示した。この事実は特定の条件（すなわち焼結温度が低い、あるいは添加量が少ない）で作製したAl_2O_3/W複合材料では通常の線形弾性論では取り扱えない機構が働いていることを示し

ている。詳細な議論については第２章第２節3-5で行う。

一方、焼結温度が1600℃と高い場合、単相Al_2O_3の場合にはヤング率385GPaであったのに対し、W添加量が増すにつれヤング率が低下し、Al_2O_3/15vol%Wで364GPaとなった。

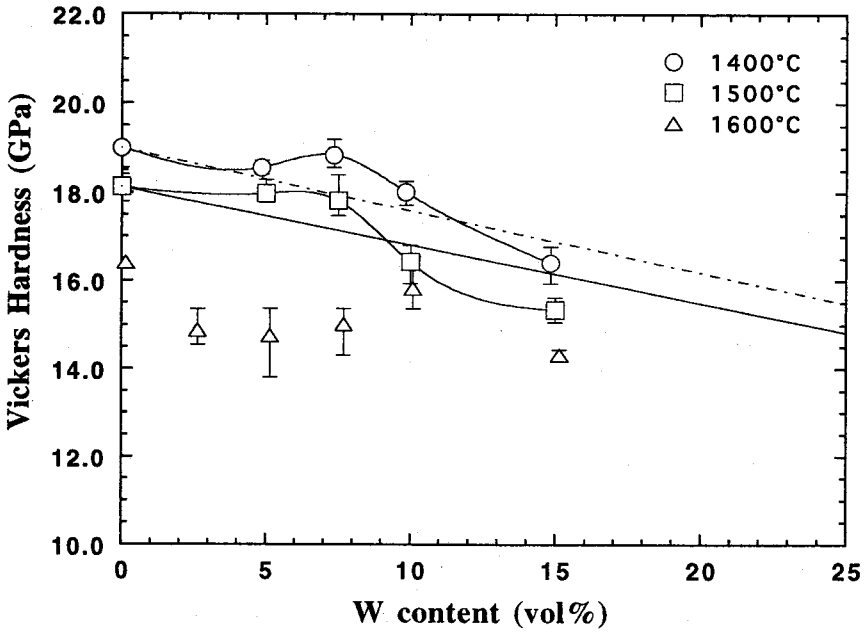


Fig.2.6 Variation of the Vickers hardness with the W content for the Al_2O_3/W composites. The dashed and solid lines show the theoretical values calculated by assuming a linear relation of the hardness between Al_2O_3 and W.

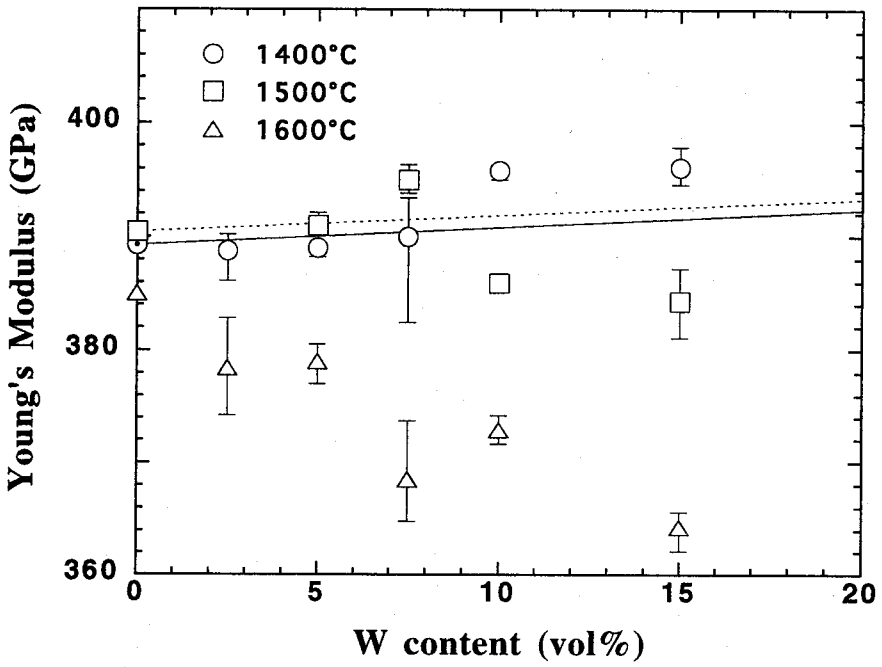


Fig.2.7 The dependence of Young's modulus on W content for the Al_2O_3/W composite. The solid and dashed lines indicate the theoretical values calculated using the rule of mixture.

3-4 破壊強度、破壊靭性に及ぼすW添加量の影響

Al_2O_3/W複合体の室温での3点曲げ強度の焼結温度と添加量による変化をFig.2.8に示す。1400℃で焼結した複合体の場合、添加量の増大につれて強度は上昇し、10vol%で最大強度831MPaとなった。この値は同一条件で作製した単相Al_2O_3の値（528 MPa）に比較してほぼ1.6倍に達した。1500℃焼結では5vol%で一度強度は上昇するがその後低下した。一方、焼結温度が1600℃と高い場合には、強度の改善は認められず、添加量に関係なくほぼ300MPaの値となった。

過去に報告されているAl_2O_3/W複合体の破壊強度は、最大でも450MPaであり[1,2]、本研究で作製した複合体は作製条件によりこれよりも大きく改善されている。これは用いたW原料粉末の粒度が微細であり焼結後も破壊の起点となりうる分散相の凝集が認められないこと、マトリックス粒成長がW分散により抑制され材料が緻密化したためであると考えられた。

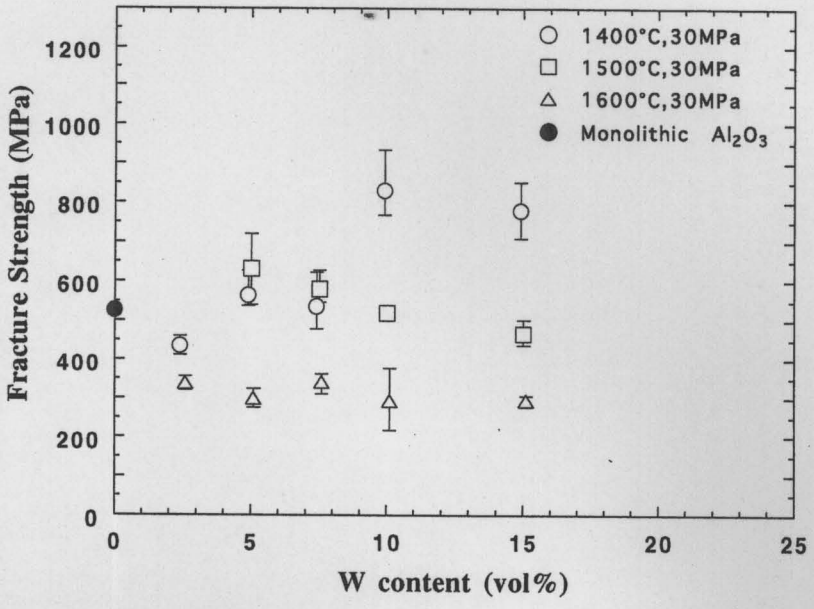


Fig.2.8 Variation of the fracture strength with the hot-pressing temperature and W volume fraction for the Al_2O_3/W composites.

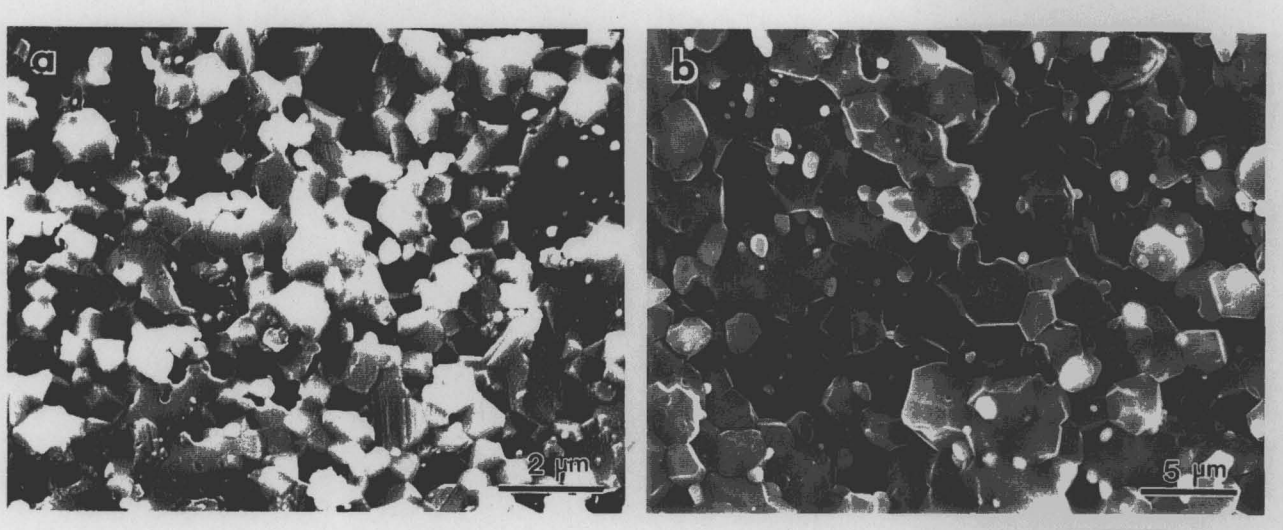


Fig.2.9 SEM micrographs of the fracture surfaces for the Al_2O_3/10vol%W composite hot-pressed at 1400°C (a) and 1600°C (b).

Fig.2.9に1400℃及び1600℃でホットプレス焼結したAl_2O_3/10vol%W複合体破断面のSEM写真を示す。いずれの温度でもマトリックス粒子サイズは揃っており、均一な粒子から形成されていた。しかし高い破壊強度を示した1400℃での複合体（Fig.2.9a）では、粒内破壊と

粒界破壊が混在した破面を呈しているのに対し、1600℃で焼結した複合体ではマトリックスが粒成長し、破壊は全て粒界で発生していた（Fig.2.9b）。

従来報告されているAl_2O_3/SiCナノ複合材料では、マトリックス粒内及び粒界にナノメーターレベルのSiCを多数存在させることで、粒内にサブグレインバウンダリーが形成され、またAl_2O_3とSiCはファセット状の界面を形成することなどのナノ複合効果のために、マトリックスが粒成長しても高い破壊強度が保持されることが示されている[13-15]。本系では、Al_2O_3/SiC系と異なり、高温で焼結し粒成長したものほど強度が低く、粒径と強度の関係は従来のミクロ分散系の挙動[16,17]にほぼ対応したものとなった。低い焼結温度の複合体で強度が向上したのは、微細なWを分散した結果、マトリックスの粒成長が抑制された効果が大きいものと考えられる。このことは逆により均一に微細なWを分散させることができ、充分にナノ複合効果を発現させることが可能となれば、更に強度が向上することが期待できることを示している。

得られた焼結体の破壊靭性値の焼結温度と金属添加量に対する変化をFig.2.10に示す。この図では1600℃で焼結したAl_2O_3/15vol%W複合材料の場合、IF法で評価するのに必要な充分な鏡面が得られなかったため、本図では値を示していない。

焼結温度が低い場合、W添加量が7.5vol%以下ではほぼ同様の靭性値を示したが、それ以上では分散相の添加に従って靭性値は徐々に増加し、10vol%添加で1500℃焼結の試料で最大値（4.1 $MPam^{1/2}$）となった。

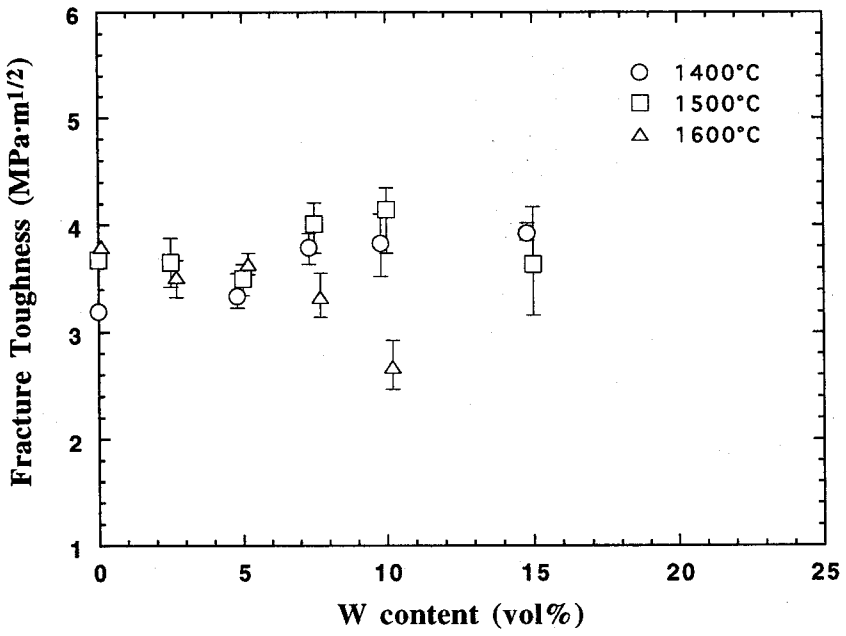


Fig.2.10 The dependence of fracture toughness on the W content and the hot-pressing temperature for the Al_2O_3/W composites.

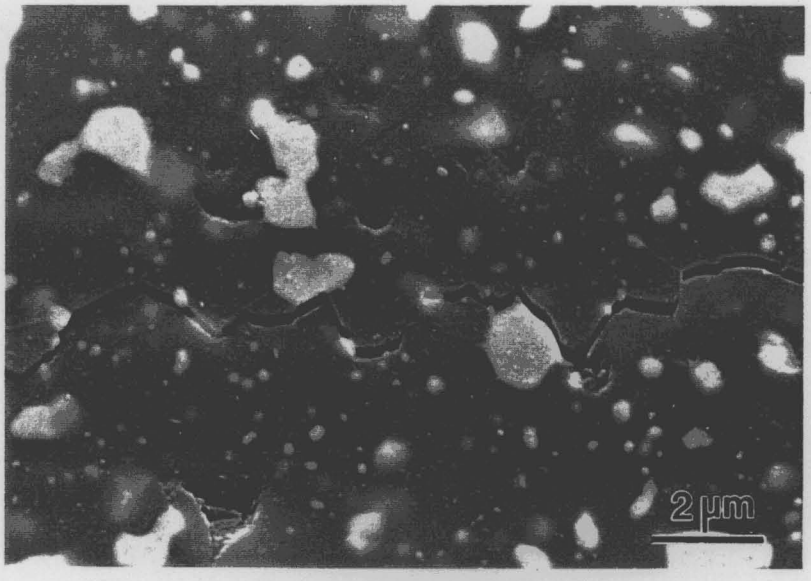


Fig.2.11 SEM micrograph of the indentation crack on the surface of the Al_2O_3/10vol%W composite hot-pressed at 1500°C.

Fig.2.11にビッカース圧痕によってAl_2O_3/10vol%W複合体表面に導入されたクラック伝播のSEM写真を示す。Al_2O_3単相に比較して、クラックはAl_2O_3-Al_2O_3粒界或いはAl_2O_3-W界面をデフレクトしながら進行していた。また、粒界に存在する1μm程度のW粒子に対して、クラックの迂回や偏向、インターロックブリッジングあるいはW粒子の引き抜きといった相互作用[18-20]が一部に見られる。即ち、W添加量に伴う靭性の向上は主としてこの様なクラック-分散粒子の相互作用[21]によるものと考えられた。しかし、相互作用が認められるのにもかかわらず、Al_2O_3/Mo複合材料などで認められている金属相の塑性変形による高靭化への寄与[10]は認められなかった。これは、本系では分散するW粒子が等軸状であるために、ブリッジングなどが充分に発現せず、塑性変形するのに十分な応力がW分散粒子に伝達されずに破壊が進行しているためであると考えられた。

一方、焼結温度が1600℃と高い試料では、5vol%以上の添加量で破壊靭性が低下した。また15vol%添加の試料では靭性特定のための鏡面が研磨により得られず、測定不可能であった。また、この様な試料では分散したW金属が容易に脱落し、弱いものであった。

以上、本実験で得られた材料では破壊のクラックが主に界面を進行すること、または、分散したW粒子が抜け落ち易いことなどを考え合わせれば、Al_2O_3とW粒子との接合性・結合性は、必ずしも良好ではなく、この複合体のマトリックス界面及びマトリックス-分散相界面は充分に制御されているとは考えられない。この現象は特に高い焼結温度で作製され、W添加量の多い複合体で顕著であった。

粉末冶金的手法で作製したAl_2O_3/W複合材料では、微細なW粒子がナノ複合化しているのにもかかわらず靭性の大幅向上が認められなかったのは、上述のような理由により、

Al_2O_3/SiC系ナノ複合材料などで報告されたようなナノ複合化によるクラックの粒内への引き込みなどの効果[13-15]、が充分に発現されていないためと考えられる。

3-5 機械的性質と作製プロセスの相関

焼結温度を低く制御した場合、微小なW粒子（数100nm）が粒内や粒界に分散しており、5～10vol%程度のW金属分散量で機械的性質の改善が認められた。

しかし、焼結温度の上昇に伴ってマトリックス平均粒径は粒成長のため大きくなる。インターセプト法により求めたAl_2O_3マトリックスの平均粒径をFig.2.12に示す。焼結温度が1400℃の場合、Al_2O_3の平均粒径は約1 μm、1600℃では約4μmとなり、1800℃では約8μmとなった。しかしながら、いずれの温度でも複合体のマトリックスの粒径はAl_2O_3単相のそれ（例えば1400℃では2.6μm）よりも小さく抑制されている。これは微細なW粒子を複合化させたためにマトリックスの粒成長が阻害された効果であると考えられる。

即ち、少量のWを添加し、かつ焼結温度が1400℃程度と低い場合に破壊強度の向上が見られたのは、微細な金属を分散させた結果、マトリックス粒子の成長が抑制され破壊源寸法が減少したためであると考えられた。

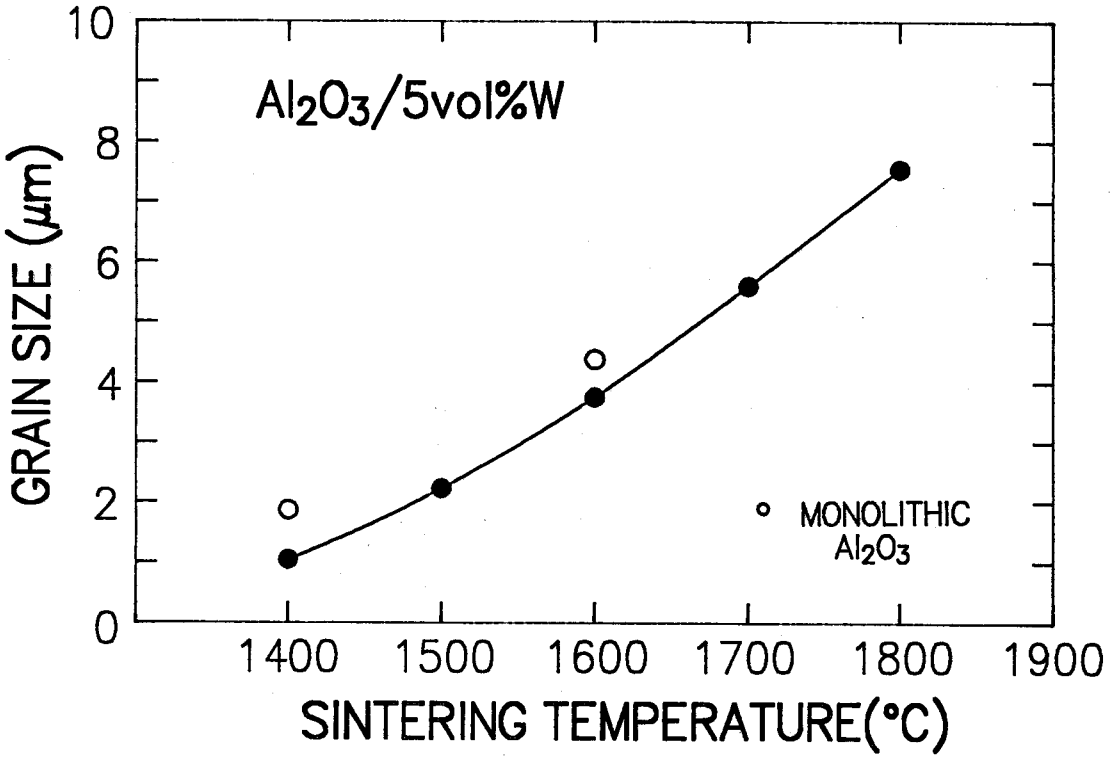


Fig.2.12 Variation of averaged matrix grain size with the sintering temperature for Al_2O_3/5vol%W composites.

一方、複合体の硬度やヤング率は加成則で予測される値よりも向上したが（Figs.2.6, 2.7）、これはマトリックス粒径の微細化のみでは説明が出来ない。この向上の理由として、マトリックスと分散相の間の熱膨張率差に起因する局所応力の存在が考えられる。この様な効果は、Al_2O_3/SiCやAl_2O_3/Mo系ナノ複合材料でも認められている。本材料系、即ちAl_2O_3/W系では分散したW粒子の周囲に発生する局所応力はSelsingのモデル[22]を用いると以下の式で評価できる。

$$\sigma_r = -\sigma\left(\frac{r_0}{r}\right)^3 \tag{2.1}$$

$$\sigma_\theta = \frac{1}{2}\sigma\left(\frac{r_0}{r}\right)^3 \tag{2.2}$$

$$\sigma = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \tag{2.3}$$

ここで、α, ν, E及びΔTはそれぞれ熱膨張率、ポアソン比、ヤング率及び冷却過程での温度差であり、m及びpはそれぞれマトリックスと分散相の値を示す。σ_r及びσ_θは分散粒子を球形と仮定した場合のその中心から距離rの点での法線方向及び接線方向に存在する応力を示しており、r_0はその分散相の半径である（Fig.2.13）。即ち、$r = r_0$でのσ_rは局所的に存在する応力の最大値を示している。

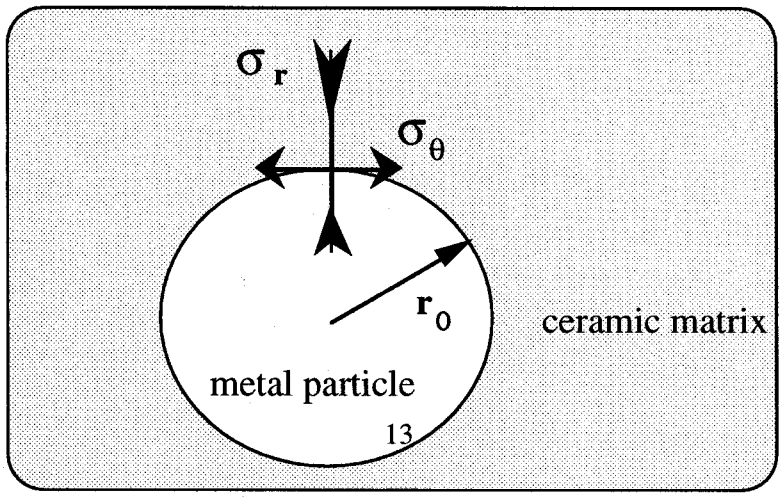


Fig.2.13 Schematic drawing of the locarized stress developtment by the Selsing model.

本系では、$\sigma_r(r=r_0)$は圧縮応力となり温度差ΔTを1000℃と仮定すると、その値は約1420MPaと計算された。X線残留応力測定の結果から、Al_2O_3/10vol%W複合材料では304MPaの残留マクロ応力が測定された。この事実は材料中には上式で計算される熱膨張ミスマッチに起因する圧縮応力が生じていることを強く示唆しており、この様な内部応力が発生することで材料の硬度やヤング率が上昇したものと考えられる。

同様の効果は、サファイア単結晶への金属イオン注入の研究においても指摘されており、微量の注入により表面層にナノサイズの析出物が生じ、これと共に表面が硬化することが報告されている[23-25]。第2相金属のサイズや形態などは本研究とは異なるものの、ナノサイズの分散相が単結晶内に存在することで硬度などの物性が向上しており、本研究で得られ結果、即ち、微細な粒子をアルミナマトリックス結晶粒内に分散したナノ構造の場合、マトリックス粒子そのものの物性が変化する事を示唆しているものと考えられた。

一方多結晶セラミックスでは、それを構成する結晶粒子の異方性に起因する熱膨張率差が界面に内部応力を生じさせ、粒界での微視的破壊挙動に大きな影響を与えることが指摘されている[26,27]。即ち、界面に垂直方向に引っ張り応力が発生する場合、粒界にマイクロクラッキングを生じ[27]、結果として強度が低下することが知られている。逆に本材料系では、上述のように界面に大きな圧縮応力が発生しており、このことが粒界や界面を強化しているものと考えられ、低添加量で低い焼結温度で作製した緻密な複合材料において強度が向上した理由の一つと考えられた。

以上示したとおり、複合材料の作製プロセスを最適に選べば複合材料の機械的特性は向上することが明らかとなった。ところが焼結温度が高い場合、特に1600℃以上の場合には強度や靭性などの特性が劣化することが分かった。高温での焼結により、Al_2O_3マトリックスとW分散粒子が共に成長した。粗大な粒子は材料中で破壊源寸法を増加させることから、これらの存在が強度低下などの原因であると考えられる。

しかしながら、この様な材料では分散したWとAl_2O_3の界面が弱く、加工中に容易に粒子が脱落するといった現象が認められた。このことは界面が機械的に弱くなる何らかの反応が生じていることを示唆しているように思われる。事実、Al_2O_3にミクロンサイズのTiを分散させた複合体では異相界面やマトリックス界面にごく微量な反応相が形成されてることが示されている[28]。本研究ではXRD回折やTEM観察からは明確な反応相は認められていないが、Wの一部が反応して、即ち酸化されていることが考えられる。

そこで異なる焼結温度で作製したAl_2O_3/10vol%W複合体及びWO_3について、XPSを用いてW(4f)の結合エネルギーを測定した。Fig.2.14に得られた結果を示す。純粋なWの場合、4f準位は$W(4f_{7/2})$と$(4f_{5/2})$の2つのピークを示すことが知られており、それぞれ31.2及び33.4 eVと報告されている[29]。Fig.2.12aに示したWO_3では2本のピークが35.0 eVと37.6 eVに認められる。これはWが酸化された結果、W(4f)準位が化学シフトしたことを示しており、報告されたW^{6+}での$4f_{7/2}$と$4f_{5/2}$の結合エネルギー値35.5、37.6 eV[29]とよく一致した。

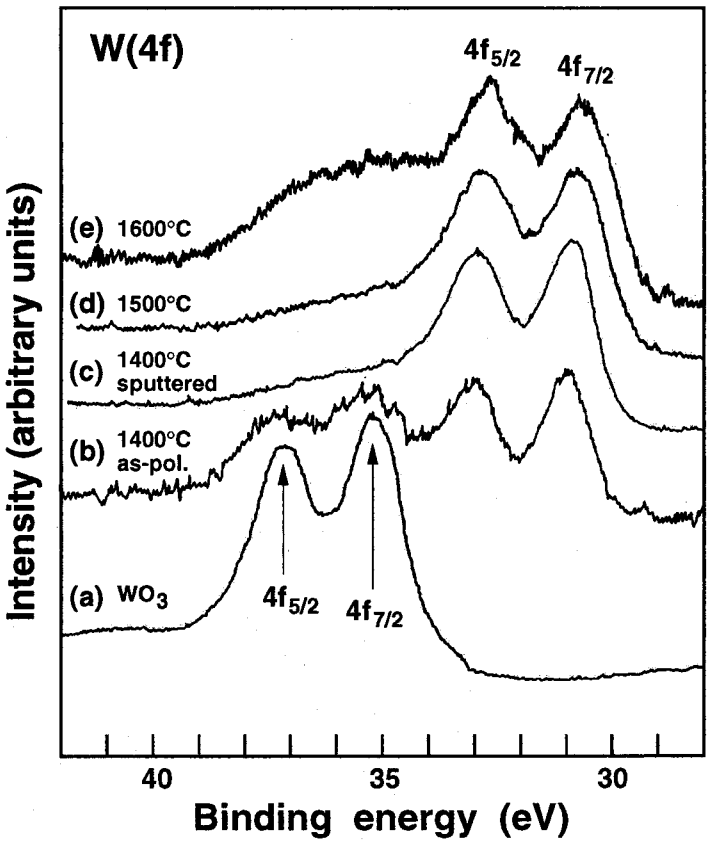


Fig.2.14 X-ray photoemission spectra of W(4f) for WO_3 powder (a), Al_2O_3/10vol%W composites hot-pressed at 1400°C (b and c), at 1500°C (d) and at 1600°C (e). The spectra (b) was obtained from as-polished surface and (c), (d) and (e) were measured for the sputter-cleaned surfaces by Ar^+-ion bombardment for 1 hr.

1400℃で焼結したAl_2O_3/10vol%Wでは、イオンエッチング前には4本のピークが観察された（Fig.2.14b）。このうち30.7と32.8eVの2本は金属Wの2つの4f準位を示している。また、高エネルギー側の2本は複合材料表面のWが、鏡面研磨などの試料加工後に酸化されたことによるW^{6+}のピークであると思われる。事実この試料をArイオンにより表面エッチングを行うことによってこのピークは消失した（Fig.2.14c）。このことは1500℃で焼結した試料でも同様に認められ、イオンエッチング後には酸化されたWからのシグナルは認められなかった。

一方、1600℃で焼結した試料に関しては、充分長時間のエッチング後でも36 eV付近にあるピークが完全に消失せずに残った（Fig.2.14e）。このピークは酸化状態のWを示しており、また、これがピークが試料加工後のW表面の酸化に因るものとは考えられない事を示している。即ち、この材料にはホットプレス焼結時に直接酸化或いはAl_2O_3との反応により

酸化された微量のWが存在するものと考えられる。

以上のことから、より高い温度（1600℃）で焼結した複合材料では、極微量のW^{6+}が存在することが明らかとなった。本章第2節3-2でも述べたようにAl_2O_3-WO_3系では低融点の反応相が存在し[8]、この様な複酸化物は力学的にも弱い。α-Al_2O_3を用いた場合、いずれの条件でもXRD分析などからは反応相は確認されなかった。しかし、本材料では焼結温度が高い場合、焼結プロセス時に異相界面でごく僅かな反応が原子レベルで生じ、Al_2O_3-W界面の強度を低下させると共に、界面破壊エネルギーが小さくなり局所的な破壊靭性が低下しているものと考えられる。加えて高温での焼結により分散粒子やマトリックス粒自体も粒成長しており、この様な場合界面が弱いことで破壊源寸法の増大を助長する。以上の結果として高温で焼結したAl_2O_3/W複合材料の場合、その破壊強度や靭性が向上しなかったものと考えられる。

4. まとめ

微細なセラミックスと金属粉末を原料として粉末冶金的な手法で緻密なAl_2O_3/W複合材料が作製でき、以下の知見を得た。

1）γ-Al_2O_3を出発原料とした場合、反応生成相として、Al-W-O複酸化物が生成し、焼結体の強度は低下した。それに対し、α-Al_2O_3を用いた場合は、いずれも相対密度98.5％以上に緻密化し、X線回折では反応生成物は確認されなかった。

2）複合体の微細組織は、5vol%Wが分散した材料で、マトリックスAl_2O_3の粒内に平均140 nm微細なタングステンが分散しナノ構造を有していた。これより、セラミックス／金属の系でもナノ複合材料を作製できることが示された。しかしながら、粒界部分にも1μm程度までのWが分散し、本材料はミクロ構造とナノ構造の複合したものとなった。

3）焼結温度が高い場合、マトリックスと分散粒子の両方が粒成長すると共に、W^{6+}の生成を伴う僅かな反応がXPS分析により認められた。その結果Al_2O_3-W或いはAl_2O_3-Al_2O_3界面が弱くなり、複合材料の強度・靭性などの機械的性質は低下した。

4）W添加量と焼結温度を制御することで、複合材料の高強度化が達成され、Al_2O_3/10vol%Wの曲げ強度は平均831MPaとなった。これは同一条件で作製したAl_2O_3単相の約1.6倍である。この強度向上は、主として微細な分散粒子によるマトリックスの粒成長の抑制によるものと考えられた。

5）硬度や弾性率は加成則からの予測とは異なった変化を示した。これはマトリックス

と分散相間の熱膨張ミスマッチにより導入された局所応力によるAl_2O_3マトリックス自身の特性変化の結果であると考えられた。

6）クラック経路上では、タングステン粒子によるクラック偏向や引き抜きなど、クラックと分散粒子間の相互作用も確認された。しかし、マトリックス間あるいはマトリックスと分散粒子間の界面の接合強度は必ずしも強いものではなく、金属をナノ複合化させた効果は充分に発現されているとは言えない。即ち、より複合体の機械的特性を向上させるためには、分散金属粒子を更に微細に粒界や粒内にナノ複合化させると共に、界面反応の抑制や制御などを行うことが必要である。

文献

1 P.Hing : Sci. Ceram., **10**, 521(1980).
2 P.Hing : Sci. Ceram., **12**,87 (1984).
3 A.K.Khaund and P.S.Nicholson : J. Mater. Sci., **15**, 177(1980).
4 セラミックス材料技術集成、産業技術センター、(1979),p. 851.
5 新野正之、平井敏雄、渡辺龍三：日本複合材料学会誌、**13**, 257(1987).
6 新野正之、粉体および粉末冶金、**37**, 241(1990).
7 K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett., **1**, 13(1982).
8 J.L.Warning :J. Am. Ceram. Soc., **48**, 494(1965).
9 K. Niihara, J. Ceram. Soc. of Japan, **99**, 974(1991) .
10 M. Nawa, T. Sekino and K. Niihara, J. Mater. Sci., **29**, 3185(1994) .
11 G. Simmons and H. Wang, in Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties, 2nd ed. (MIT Press, Cambridge, MA, 1971) p.290.
12 香川、八田、セラミックス基複合材料（アグネ承風堂、東京、1990）
13 K.Niihara and A.Nakahira : Proc. of MRS Int. Meeting on Advanced Materials,Tokyo, (1988), p.129.
14 新原晧一：粉体および粉末冶金、**37**, 348.(1990)
15 K. Niihara, K. Izaki and A. Nakahira, J. Japan Soc. of Powder and Powder Metall., **37**, 352(1990) .
16 S.C.Carniglia : J. Am. Ceram. Soc., **55**, 243(1972).
17 H.H.Bache: J. Am. Ceram. Soc., **53**, 654(1970).
18 K.T.Faber and A.G.Evans : Acta Metall., **31**, 565 (1983).
19 A.G.Evans and T.G.Langdon, in Progress in Materials Science, vol.21, (Plenum Press, NY, 1976), p.275.
20 S.Wiederhorn: Ann. Rev. Mater. Sci., **14**, 373(1984).
21 P.L. Swanson, C.J. Fairbanks, B.R. Lawn, Y.W. Mai and B.J. Hockey, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 279(1987) .
22 J. Selsing, J. Am. Ceram. Soc., **44**, 419(1961).

23 M.E. O'Hern, C.J. McHargue, C.W. White and G.C. Farlow, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **B46**, 171 (1990) .
24 S.J. Bull and T.F. Page, J. Mater. Sci., **23**, 4217(1988) .
25 R. Nowak, K. Ueno and M. Kinoshita, in Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.10, edited by R. C. Bradt (Plenum Press, NY, 1992) p.155.
26 A.G. Evans, Acta. Metall., **26**, 1845 (1978) .
27 Y. Fu and A.G. Evans, ibid., **33**, 1515 (1985).
28 Y. Naerheim, Powder Metall. Int., **18**, 158 (1986).
29 R.J. Colton and J.W. Rabalais, Inorg. Chem., **15**, 236(1976).

第3節　小括

本章では、結合様式が全く異なるタングステン金属を酸化物であるAl_2O_3セラミックスと複合化できるかを検証するために、従来幅広く用いられてきた粉末冶金的な手法を応用して、Al_2O_3/W複合材料の作製を行い、以下の知見を得た。

1）得られた材料はその焼結条件により、サブミクロン～ナノメーターサイズの金属WがAl_2O_3マトリックス中に分散し、その一部は結晶粒子中に位置したナノ組織を有することが示された。

2）材料の破壊強度は、W添加量と焼結条件とを最適に選ぶこと（5～10vol%W添加及び1400℃焼結）で、単相Al_2O_3に比較して改善された。これは、微細な金属が分散したことでマトリックス粒成長が抑制され破壊源寸法が減少したためであると説明された。

3）本材料の硬度や弾性率の金属分散量依存性は、従来の複合則で予測される値から大きくずれて向上した。これはナノ構造が形成されたことにより、母相と分散相の熱膨張ミスマッチにより誘引される局所応力が有効に作用し、Al_2O_3結晶粒自体の物理的性質が変化したためであると考えられた。

4）複合材料の特性は、焼結温度や金属添加量に依存して変化した。特に、分散Wが高添加量の場合、または高温度で焼結した場合、アルミナと金属タングステン間の結合が弱くなり、結果として破壊強度等の機械的特性が低下した。

5）以上の研究から、セラミックス／金属系へのナノ複合化の適用は十分可能であり、微細組織の最適化により機械的特性が改善できることが明らかにされた。しかしながら、その微細組織は必ずしも十分に制御されているとは言えず、更に組織制御することで機械的特性の改善が可能であるものと考えられた。

第３章

還元・焼結法によるAl_2O_3/金属ナノ複合材料の作製と機械的性質

第１節　はじめに

セラミックスに金属やガラスなどをナノメーターサイズで分散させたナノコンポジットは、その特異な構造故に様々な特性の改善が期待される。これまで構造用材料として研究がされたセラミックス／セラミックス系ナノコンポジットは、主として微細な粉末を混合して焼結するといった粉末冶金的な手法で作製されてきた（例えばRef.1）。この手法をセラミックス／金属系へ展開した研究について第２章で述べてきた。しかし、最終的な分散金属のサイズなどは用いた金属微細粉末の粒度分布やサイズ、或いは焼結条件で規定され、より特性を改善するためには更に細かい金属を均一に分散させる必要がある。

この様な目的を達成するためにはそのプロセスの開発が必要となる。本系で取り扱っているAl_2O_3セラミックスに金属が分散した系では種々の作製プロセスが考えられ、それをまとめた模式図をFig.3.1に示す。このうち、金属酸化物を原料としてこれを還元し金属を生成させる方法は、条件の選定により金属が析出する反応を利用できる[2-8]。即ち、このプロセスではより微細なナノサイズの金属分散相を得ることができると考えられる。

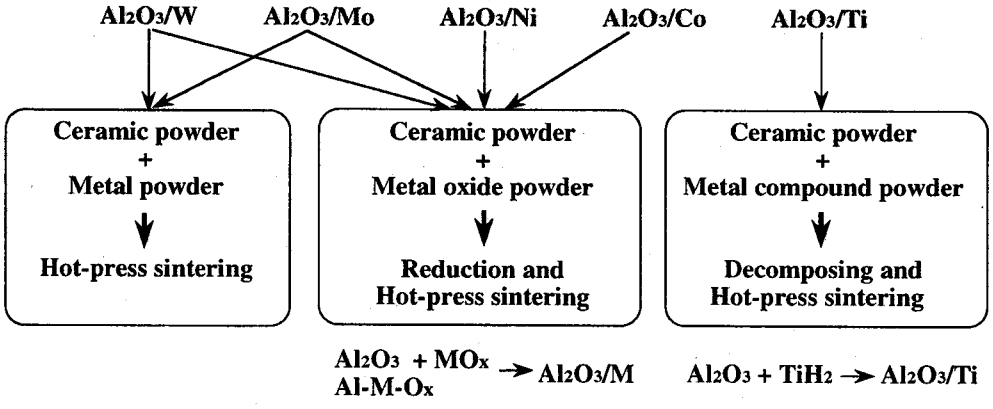


Fig.3.1　Schematic diagram of several fabrication processes for the alumina/metal composite systems.

即ち、本研究で取り扱うような材料系－熱力学的に安定なAl_2O_3セラミックスに金属を分散した材料系－に適した作製方法として、還元法とそれに引き続いて焼結を行う複合的な材料作成方法を考えた。本法は、金属担持触媒の作成方法として良く用いられており、熱力学的な安定性の異なる2種類以上の酸化物を還元処理することでマトリックス相は酸化物として残し、一方分散相は金属酸化物から還元により生成させるプロセスである[7,8]。

この方法は試料作成中に“in-situ”に金属を生成させられるので、そのサイズや量を制御するのに非常に有利である。特に共沈法やゾルゲル法といった溶液化学的手法で原料粉末を作製した場合、最終的な構成相元素をナノレベルから原子レベルまで均一に混合した粉末が作製できるため、これを用いて還元焼結するプロセスは微細組織制御を目的とした場合に大きなメリットを有する。

Royら[5,6]はこの方法を用いて、ガラス／金属やセラミックス／金属などの“ナノコンポジット”の開発を行い、種々の材料を作製し、そのプロセスの優位性を示した。この考えを更に展開して、これまでにAl_2O_3/Cr or Fe[9-12]、Al_2O_3/Ni[13-16]系などで本プロセスを用いたセラミックス／金属複合材料の作製が行われている。しかしながら、これらは比較的軽い元素（Ni、Crなど）で応用されいるのみであり、WやMoなどの高融点金属への応用は未だない。また、得られた複合体の機械的特性や組織、或いはプロセシングとの相関も十分に解明されているとは言えない。

そこで、前章で示されたAl_2O_3/W複合材料と比較する為に、まず、分散金属として高融点のWを用いたAl_2O_3/Wナノ複合材料を還元・焼結法を用いて作製し評価した。はじめに、Al_2O_3/WO_3混合粉末を作製し、これを原料として水素還元に引き続いてのホットプレス焼結法によりAl_2O_3/Wナノ複合材料の作製を試みた。また、こうして得られた材料の微細組織や機械的性質を詳細に検討し、粉末冶金的な手法で作製した場合（第2章）との比較を行った。また、金属源となるWを溶液状態でAl_2O_3粉末に添加し、これを仮焼して複合Al_2O_3/WO_3粉末の作製を行い、同様に焼結体の作製と評価を行った結果を第3節に示す。第4節では、溶液法による原料粉末の作製と還元・焼結法を組み合わせてAl_2O_3にソフトなNi金属が分散したAl_2O_3/Niナノ複合材料の作製方法について検討し、プロセスと微細組織の相関や力学的特性について検討した。

文献

1 K.Niihara, J.Ceram.Soc.of Japan, **99**, 974(1991).

2 A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera, J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1, vol.**79**, 127(1983)

3 S. Takasaki, H. Suzuki, H. Takahashi, S. Tanabe, A. Ueno, Y. Kotera, J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1, vol.**80**, 803(1984)

4 田丸謙二、表面の科学、（学会出版センター、東京、1988）pp.325

5 R. A. Roy and R. Roy, Mat. Res. Bull., **19**, 169-177(1984)

6 R. Roy, Science, **238**, 1664-1669(1987)

7 T. Sekino, A. Nakahira, M. Nawa and K. Niihara, in Proc. of the International Ceramic Conference Australia 1992, Edited by M.J. Bannister (CSIRO Pub. Melbourne, Australia, 1992), pp.745-750

8 K. Niihara, T. Sekino, A. Nakahira, New Functionality Materials, Vol.C, (Elsevier Science, Tokyo, 1993), pp.751-756

9 X. Devaux, C. Laurent, M. Brieu and A. Rousset, Proc. of the International Conference on Advanced Materials - ICAM 91(North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1992), pp.209-14

10 X. Devaux, Ch. Laurent, M. Brieu, A. Rousset, J. Alloys Compd, vol.**188**, 179-81(1992)

11 C. Laurent, J.J. Demai, A. Rousset, ,K.R. Kannan and C.N.R. Rao, J. Mater. Res., vol.**9**, 229-35(1994)

12 C. Laurent, A. Rousset, Key Eng. Mater., vol.**108-110**, 405-22(1995)

13 E. Breval, G. Dodds, and C. G. Pantano, Mat. Res. Bull., **20**[10], 1191-1205(1985).

14 E. Breval and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 5463-5469(1992).

15 E. Breval, Z. Deng, S. Chiou and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 1464-1468(1992).

16 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 95-100(1992)

第2節　WO_3粉末を原料として用いたAl_2O_3/Wナノ複合材料

1. 緒言

機械的性質に優れたAl_2O_3/W複合材料を作製するためには、微細なWを均一に分散させることが必要であるが、従来の粉末冶金的手法での作製には限界があることが前章で示された。そこで、Al_2O_3マトリックス中にナノサイズの金属Wを分散させるために出発原料として酸化タングステンを用い、これを焼結初期の段階で還元しWを析出させ、その後ホットプレス法で焼結し緻密な複合材料を作製する方法を検討した。酸化タングステンは比較的脆く、ボールミルにより容易に粉砕され非常に微細な一次粒子径を得られるというメリットがある。このことは還元によりWO_3の微細粒子径が保持されれば、工業的に得られる粉末よりも細かいWをAl_2O_3中に分散可能であると考えられる。これと同様の手法、即ちセラミックスと金属酸化物の混合物或いは化合物を原料として用い、還元法により金属を生成させセラミックスに複合化する研究は、これまでも金属担持触媒の調製[1]やゾルゲル法などによる材料開発[2-5]、または高靭化を目的とした研究[6,7]などで報告されている。

一方、本研究で対象とするタングステンに関しては、酸化タングステンの水素還元による金属Wの生成について調べられており、還元温度の上昇に伴って2段階に還元が進行し、この時WO_3の形状に依存してスケルトン（形骸化）構造をとることが知られている[8-10]。しかしながら、WO_3と他の化合物と混合した状態での還元挙動に関しては$CuO-WO_3$系で調べられている[10,12]ものの、セラミックスとの混合粉末の状態での還元については全く調べられておらず、この方法を用いた複合体の作製に関しても報告はない。

本研究では、ナノサイズの金属Wが分散した材料作製のための還元・ホットプレス焼結法をAl_2O_3/WO_3混合粉末に応用するために、その還元挙動の解析を行って条件の最適化を図ると共に、Al_2O_3/W複合材料を作製して本法によるセラミックス／金属系材料の組織制御の可能性について検討した。また、得られた材料の微細組織、機械的特性を調べ、作製プロセスとの相関関係を明らかにし、より優れた材料作製の指針を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2-1　混合粉末の作製と還元挙動の解析

マトリックスとなるAl_2O_3の出発原料にはα-Al_2O_3（住友化学(株)製、AKP-53、平均粒径0.2μm）を用い、金属源として酸化タングステン（WO_3、ﾅｶﾗｲﾃｸｽ(株)製、平均粒径70μm）用いた。WO_3を最終的な焼結体中での金属W量で2.5から10vol%となるよう秤量し、Al_2O_3粉末に添加した。これをエタノールを分散媒とし、アルミナボール（99.9%、直径5mm）を用いて60時間湿式ボールミル混合した。得られたスラリーをロータリーエバポ

レーターにて60℃で乾燥し、さらに、アルミナボールを用いて24時間乾式ボールミル混合した。ボールミルによるWO_3の粉砕効果を確認するために、WO_3粉末のみで上記と同様の条件で湿式ボールミルを行い、各時間毎にWO_3の粒度分布を遠心沈降式レーザー粒度分布計（SA-CP3L型、島津製作所）で測定した。

得られたAl_2O_3/WO_3混合粉末に関して、水素気流中での熱分析（Hygrometry）を行いその還元挙動について調べた。本方法は水素気流中試料粉末を加熱し、排出ガスの露点を測定することで水分量（絶対湿度）を算出し、還元反応の進行を測定する手法である[11,12]。測定には5vol%W相当のWO_3を含む混合粉末を用い、10℃/minで1100℃までの加熱、及び20℃/minで900℃まで加熱して1時間保持後、更に20℃/minで1100℃まで加熱する２種類の加熱パターンについて測定した。後者のプログラムは後述の実際の還元焼結パターンに対応したものである。比較のため乳鉢混合したAl_2O_3/WO_3粉末についても測定を行った。混合及び還元粉末の状態についてはTEMにより観察した。

2-2　還元・焼結による複合材料の作製

得られたAl_2O_3/WO_3混合粉末を角形の黒鉛製ダイス（30mm×40mm）に充填し、ホットプレス装置（富士電波工業（株）、ハイマルチ5000）を用いて還元・ホットプレス焼結を行った。この時の焼結プログラムの一例をFig.3.2に示す。初めに黒鉛製ダイスに充填した状態で無加圧のまま水素気流（99.999%）中還元処理を900℃及び1100℃で行った。その後、これに引き続き雰囲気ガスをArに換え、温度1400℃、30MPaの１軸加圧力で1時間焼結処理を行って30×40×5mmの板状試料を得た。なお、加熱の昇温速度は20℃/minとし、冷却速度は10℃/minとした。焼結体は第２章第２節2-1に示した方法に準じて切り出しし、研削・鏡面研磨加工して、最終的に角柱状試験片（3×4×28mm）を得た。

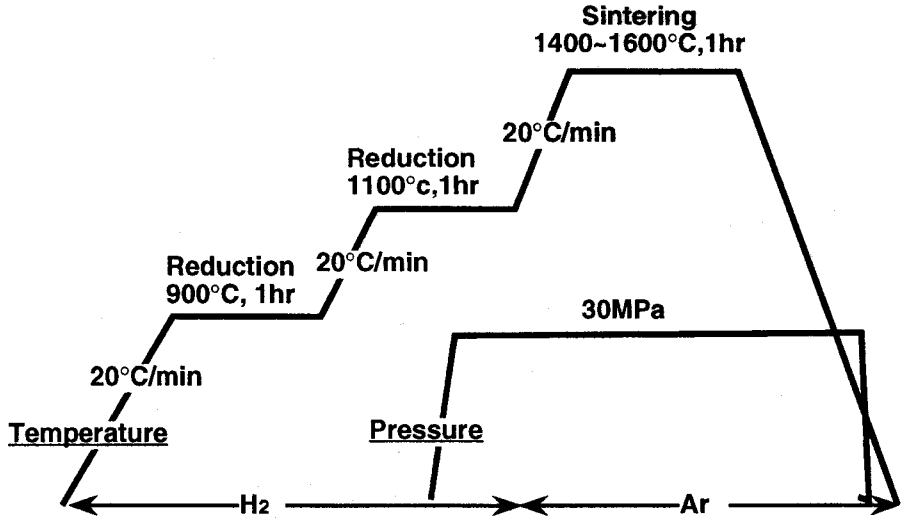


Fig.3.2　Diagram of the reduction and sintering schedule used in this experiments.

2-3　微細組織観察及び機械的特性の評価

得られた焼結体について、アルキメデス法による密度測定、構成相の同定（X線回折法）、焼結体の破断面、微細組織及びクラックの伝播状況の観察を行った。微細組織の詳細な観察は透過型電子顕微鏡により行い、Al_2O_3/5vol%W複合材料中でのWの分散状態を画像解析法により求めた。WO_3の還元反応の進行状況を知るために、還元プログラムの各温度で加熱を停止し、得られた粉末についてXRDによる相同定及びTEMによる観察を行った。混合及び還元粉末のTEM観察は、粉末をエタノール懸濁してカーボンコロジオン膜メッシュに滴下し、乾燥した後に行った。

試料の破壊強度はスパン長さ20mmの条件下で3点曲げ試験法で、破壊靭性及び硬度はビッカース硬度計を用いた圧子圧入破壊法（IF法）で測定した。また同時に圧子圧入破壊法（ISB法）[13,14]によるK_{1C}の評価も行った。即ち、角柱状試験片中央に荷重49Nでビッカース圧子を圧入し、この面を引っ張り面として3点曲げ試験を行いその破断強度（σ_f）を求めた。こうして得られた強度から次式を用いて破壊靭性値を求めた。

$$K_{1C} = 0.59\ (E/H_V)^{1/8}(\sigma_f P^{1/3})^{3/4} \qquad (3.1)$$

ここで、Eはヤング率、Pは圧子圧入荷重である。ISB法で得られた靭性値はIF法で得られたそれと比較的良い一致を示した。なお、評価・測定の詳細は第2章第2節の2に示した。

3.　結果と考察

3-1　混合によるWO_3粒度の変化

ボールミルによるWO_3の粒径の変化を調べた結果をFig.3.3に示す。ボールミル前ではサブミクロンと10μm以上の領域2つに分布のピークが存在するバイモーダルな粉末であった。しかし、ミル時間が延びるにつれミクロンサイズの粉末が減少しそのピークが微細粒径側へとシフトし、ミル時間が18時間以上になるとほぼ1ミクロン以下の微細な状態にまで粉砕された。48時間ではほぼ400nm以下となり、その平均粒径は250nmとなった。以上のことから当初考えられていたように非常に簡単なボールミル混合でサブミクロンサイズのWO_3粉末を得ることが可能であることが明確である。

Fig.3.4にボールミル後のAl_2O_3とWO_3の混合粉末のTEM写真を示す。図中比較的黒いコントラストの粒子がWO_3である。本図からも明確なように、Al_2O_3粉末と同時に混合された場合でもサブミクロンのWO_3が得られていることが明らかである。また、一部には100nm以下と非常に微細な部分も認められたが、これらの形状は明確ではなかった。

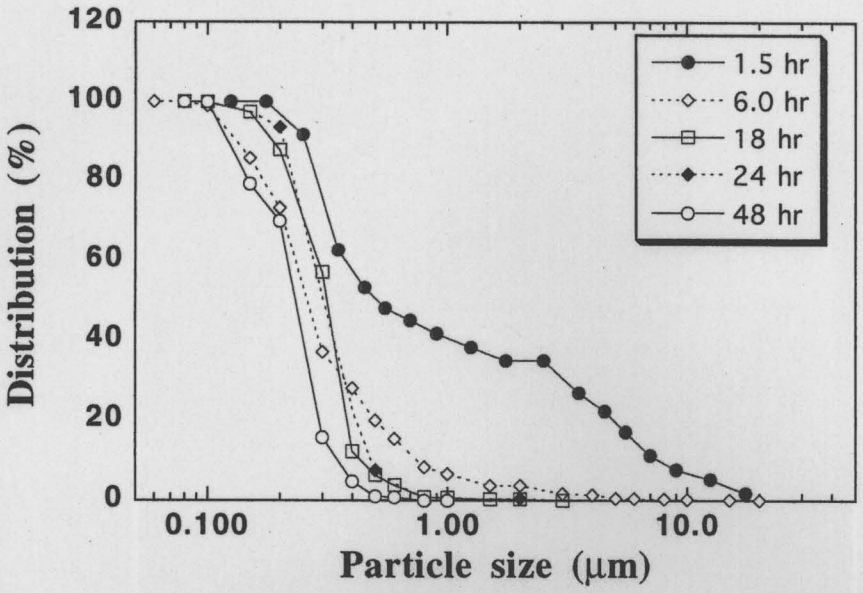


Fig.3.3 Variation of particle size distribution with the milling time for ball-milled WO_3.

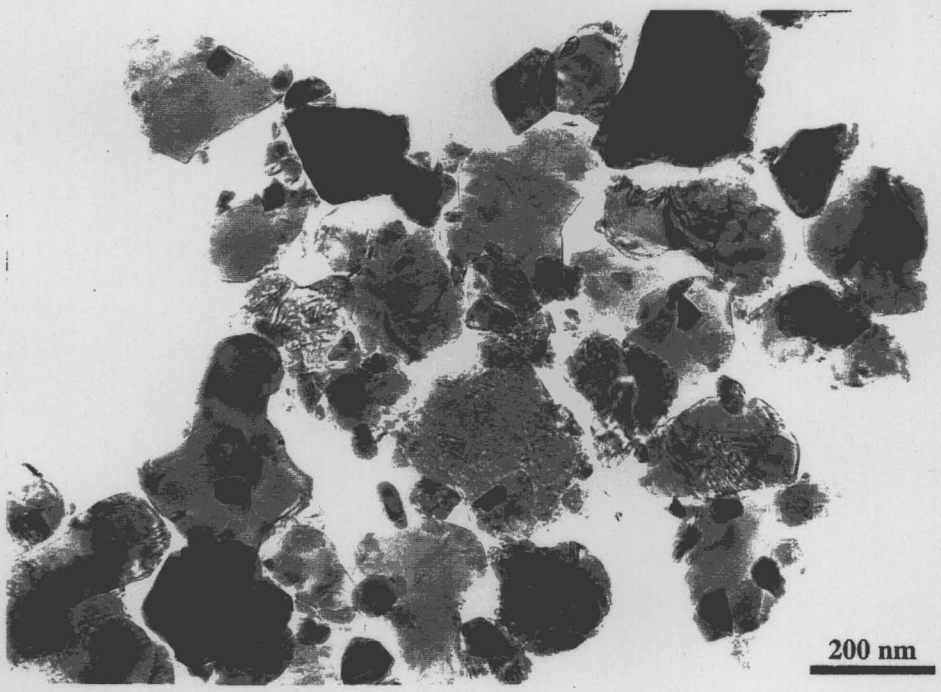


Fig.3.4 TEM micrograph of Al_2O_3/WO_3 mixture after wet- and dry-ball milling.

3-2　還元による構成相の変化と構造

水素還元反応の進行を調べる目的で、Al_2O_3/WO_3混合粉末のHygrometry分析を行った。昇温速度を10℃/minと一定にして1100℃まで加熱した場合の分析結果をFig.3.5Aに、本研究で行った還元焼結する場合に用いた加熱プログラム（Fig.3.2）と同じ条件での分析結果をFig.3.5Bに示す。両者の条件ともにほぼ同様の結果を与えた。

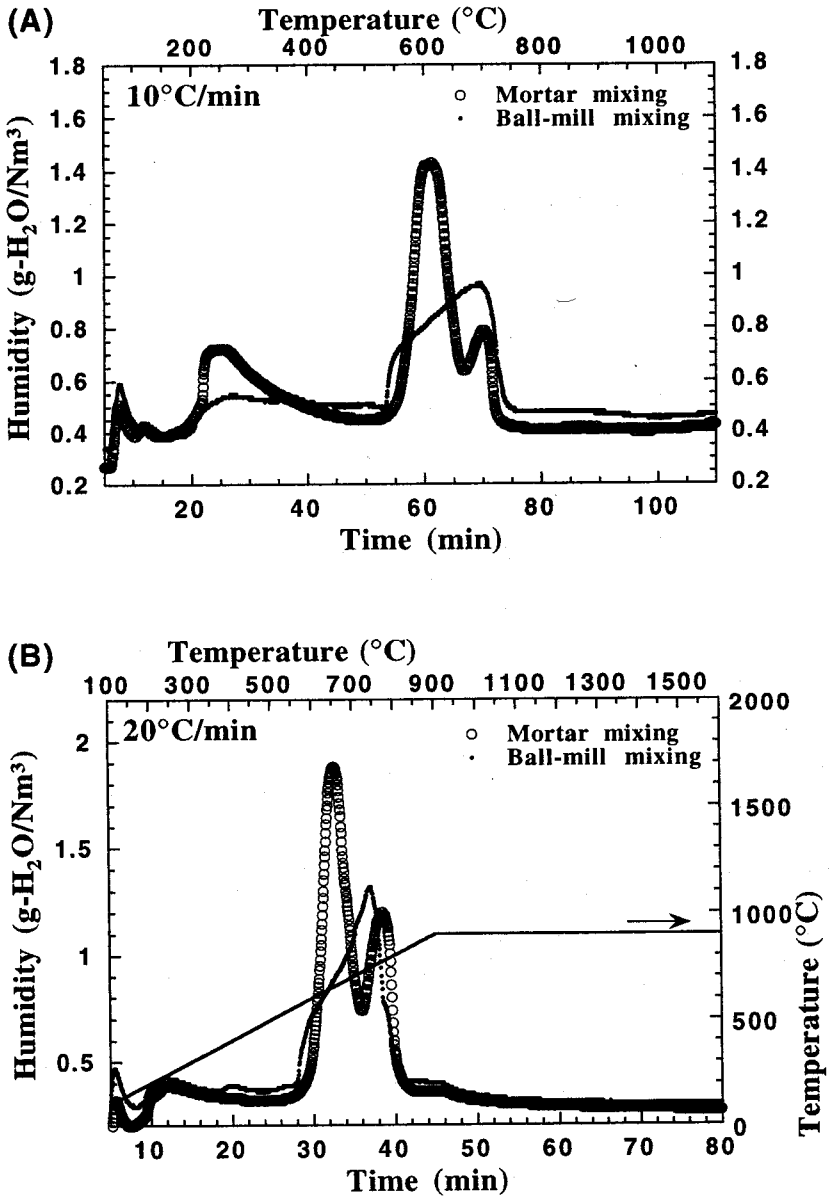


Fig.3.5　Hygrometry analyses for the Al_2O_3/WO_3 mixtures heated at 10°C/min (A) and 20°C/min up to 900°C (B).

乳鉢を用いて簡単に混合したAl_2O_3/WO_3粉末（図中○印）では、600℃及び750℃付近に還元反応の進行に伴うH_2O発生の２本のピークが明瞭に確認される。一方、本研究で用いたボールミル混合のAl_2O_3/WO_3粉末（図中●印）では、同様な２本の還元ピークが存在したものの、共にブロードになり且つオーバーラップしたものとなった。また、そのピーク自体も乳鉢混合粉末に比較して低温側にシフトしており、これは20℃/minで昇温した場合（Fig.3.5B）により顕著であった。また、いずれの条件においても800～820℃で還元反応はほぼ完了していることがわかった。以上の結果から、WO_3はAl_2O_3粉末と混合された状態においても基本的に２段階で還元されることが確認された。ボールミル粉末で還元がより低温で開始されかつオーバーラップしたのは、前節で示したようにボールミルによりWO_3が250nm程度或いはそれ以下に微細化されたため、還元反応の進行が容易になり、より低温で還元が開始されたためと考えられた。

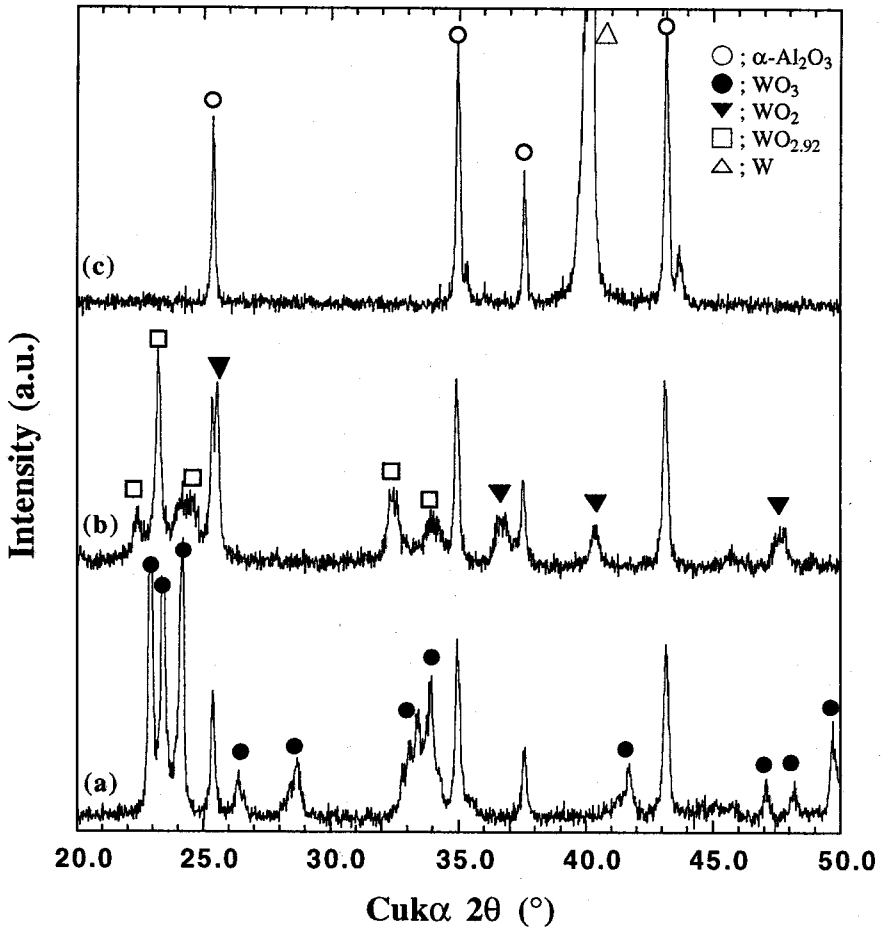


Fig.3.6 Variation of the X-ray diffraction profiles corresponding sequences of the fabrication process for Al_2O_3/W nanocomposite by reduction and hot-pressing method; (a) mixture of α-Al_2O_3 and WO_3 before reduction, (b) after reduction in H_2 at 600°C, for 2 hr, (c) after reduction at 900°C.

以上の分析結果を元に、それぞれの段階での構成相を確認するため、還元前の粉末、1段目の還元が開始される600℃、還元反応が終了していると考えられる900℃で還元処理を行って得られた粉末についてXRD回折を行った結果をFig.3.6に示す。混合後の原料粉末は三斜晶系のWO_3とα-Al_2O_3のみ（Fig.3.6a）であるが、これを600℃で還元処理を行うとWO_2及び酸素欠陥を含む$WO_{2.92}$が確認された（Fig.3.6b）。また、還元前の粉末はWO_3に特有な淡黄色であったが、600℃の還元粉末は濃紫色とWO_2に特有な色であった。更に還元温度を高くするとWO_2は完全に還元され、Fig.3.6cに示すように900℃還元粉末のXRD測定からはα-Al_2O_3と金属Wのみが確認され、未還元酸化物や反応生成物は確認されなかった。これらの結果はHygrometry分析の結果と良く一致しており、また、酸化タングステンの還元反応が酸素分圧の低下、あるいは温度の上昇に伴ってWO_3→WO_2→Wと大きく二段階で進行するという報告[9,10,12]ともよく一致している。

一方、いずれの作製（還元）条件でもAl_2O_3は還元されることはなく、いずれもα型を保っていた。また、還元反応過程においても中間生成物のWO_2及び最終的な金属Wと反応することはなかった（Fig.3.6）。即ち、酸化タングステンとアルミナを混合し、これを水素還元し引き続き焼結するというプロセスにより目的の金属Wが還元生成、分散したAl_2O_3基複合体を焼結法で作製できることが明らかとなった。

Al_2O_3/WO_3混合粉末を600℃及び900℃で還元した粉末のTEMによる観察結果をFig.3.7に示す。600℃で還元した場合、比較的黒くコントラストのついた粒子が還元されたWO_2であるが、これを高分解能観察すると非常に多くの乱れた格子縞が確認される（Fig.3.7b）。酸化タングステンはW_nO_{3n-2}で示されるMagneli相と呼ばれる一連の構造を持つ。これはWO_3から規則的に酸素が抜けることにより生成するためと報告されている[15]。TEM観察で得られた特徴的な格子像は、こうした酸素の周期的な欠損構造を反映したものであると考えられた。900℃で酸化タングステンは完全に還元され金属Wが生成する。これは非常にコントラストの強い黒色粒子として観察された。Wは100～200nm程度の粒子であるが、一部には数10nmと非常に細かい粒子も観察された（Fig.3.7c）。しかしながら、過去に報告されている還元過程でのスケルトン構造の生成[8]はいずれの条件においても確認されなかった。WO_3粉末が還元される際には非常に大きな体積減少（ΔV= -70%）を伴うために、還元生成したWがネットワークを形成してスケルトン構造となると報告されている。即ち、初期粒径が大きな場合にスケルトン化し易くなる。一方、本研究で還元を行った粉末はサブミクロンと非常に微細であるため、粒子全体の還元が比較的容易に生じるため、この様なスケルトン構造を取らなかったものと考えられた。

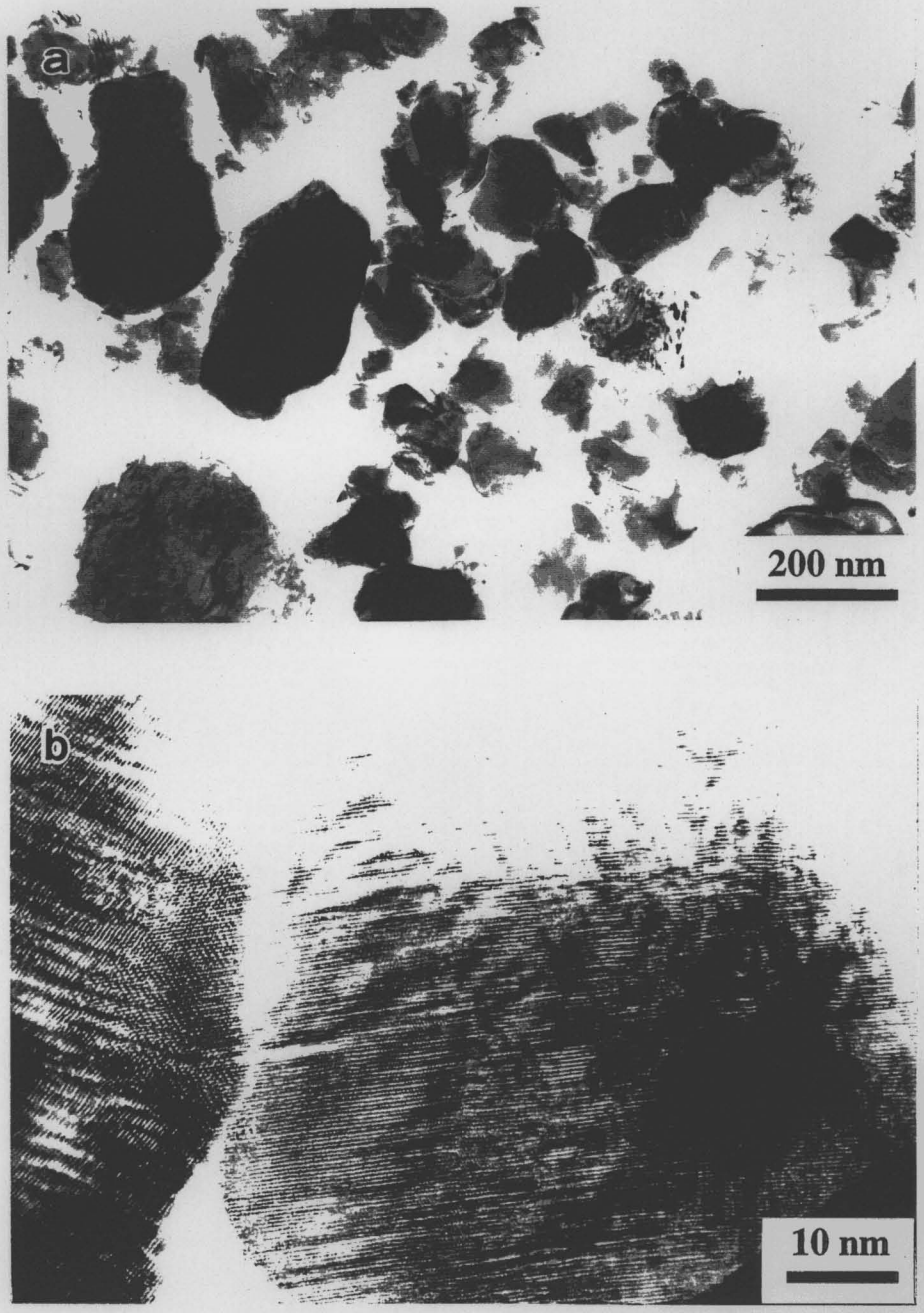


Fig.3.7 TEM micrograph of reduced Al_2O_3/WO_3 mixture by H_2 gas at 600°C (a) and its high magnification image (b), and TEM micrograph of the mixture reduced by H_2 gas at 900°C for 2hr (c).

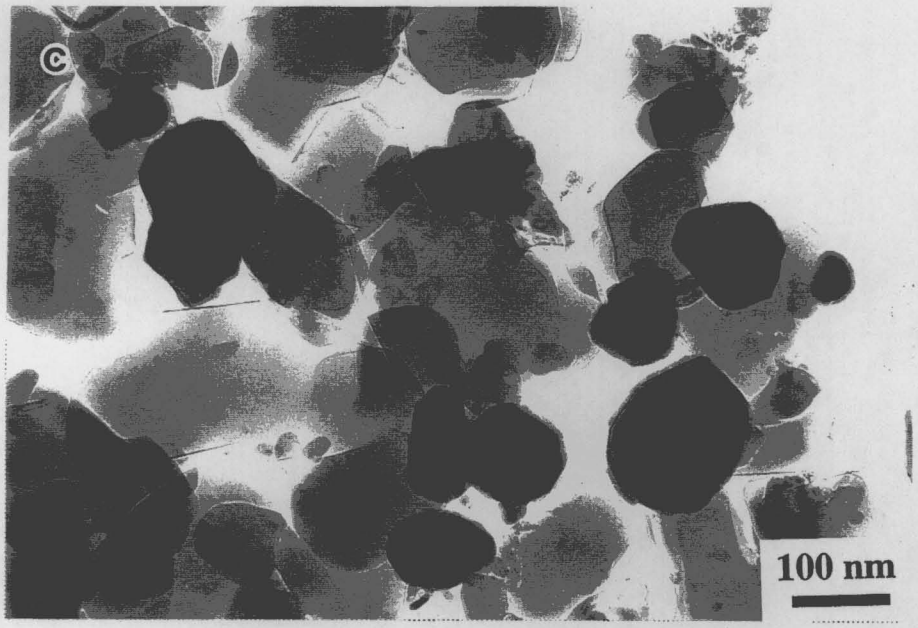


Fig.3.7 continued. (c; Al_2O_3/WO_3 mixture reduced at 900°C)

3-3 焼結体構成相及び密度

調製した混合粉末のhygrometry分析、XRD及びTEM観察から本実験の還元条件はWO_3を金属Wへと還元するのに充分であることが明らかとなった。そこで、調製されたAl_2O_3/WO_3混合粉末を用いてFig.3.2に示す加熱パターンで還元焼結を行った。1400℃の焼結で得られた複合材料のXRD回折パターンをFig.3.8に示す。この図より本焼結スケジュールで目的のα-Al_2O_3とW金属の複合材料が得られることが明確である。また、還元過程で生成した金属は焼結後も保持され、反応によるスピネル等の副生成物は一切認められなかった。

本法により得られた複合材料について、W添加量を変化させた場合の相対密度変化をFig.3.9に示す。添加量が10vol%までは相対密度99%以上が保持され、本法でも緻密な焼結体を得られることが分かった。しかし、これ以上の添加量では焼結性が非常に悪く、各種評価に供することのできる試料が作製できなかった。これはW添加量が多い場合、原料混合粉末中でのWO_3の体積分率が大きくなり、各酸化物粒子同士がパーコレーションにより接触してネットワーク構造を取るため、水素ガス及び還元により生成したH_2Oガスの流通が阻害され、ダイス中での酸化タングステンの還元反応が充分に進行しないためであると考えられた。

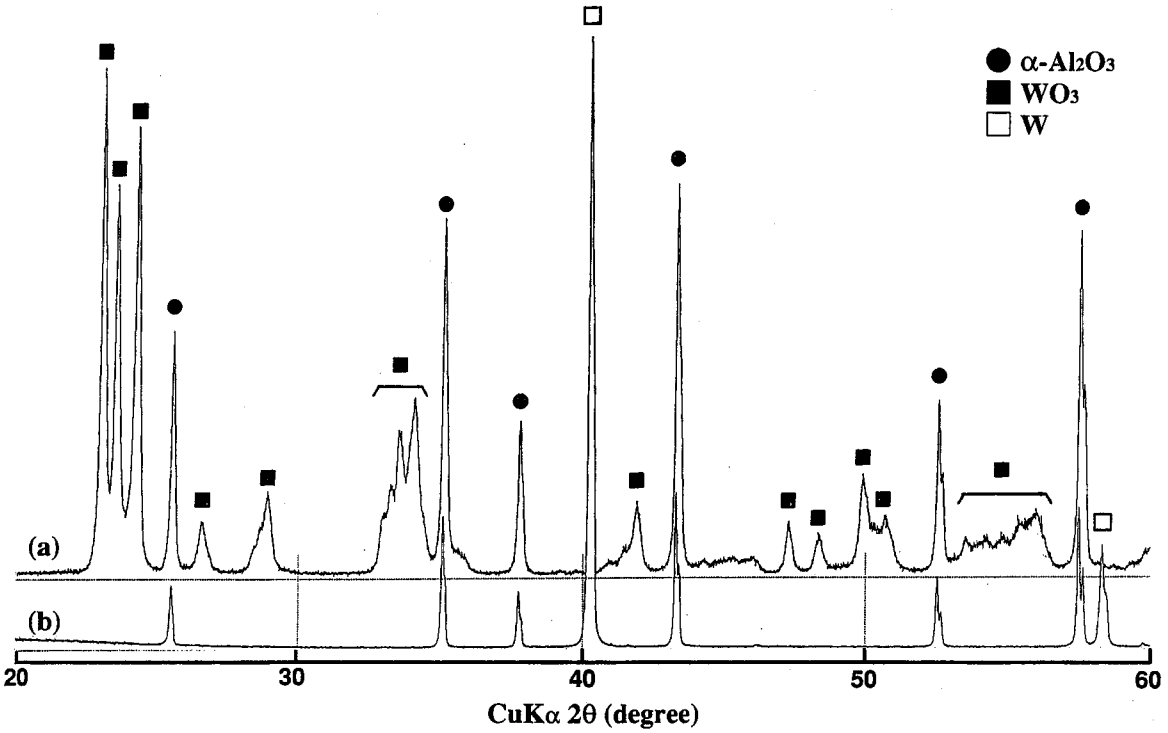


Fig.3.8 XRD patterns of Al_2O_3/WO_3 mixture before sintering (a) and Al_2O_3/W composite obtained by reduction and hot-press sintering (b).

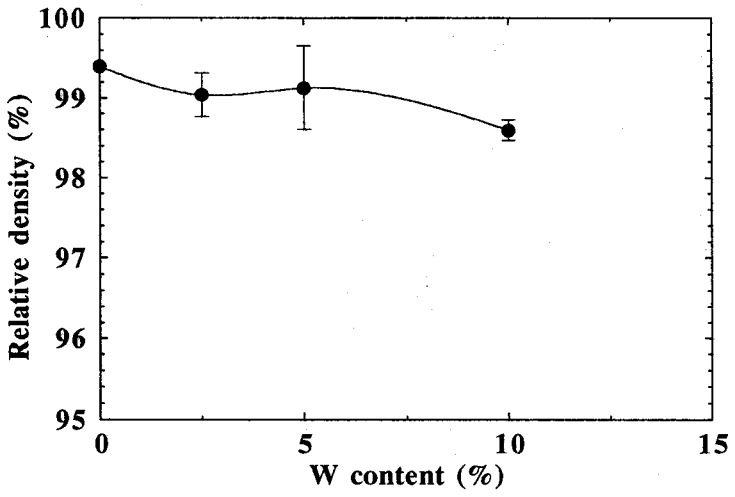


Fig.3.9 Variation of relative density for Al_2O_3/W composites as a function of metal content.

3-4 微細組織及びWの分布状態

同一条件で作製した場合のW分散状態を調べるために、異なるW添加量の焼結体研磨面のSEM観察を行った結果をFig.3.10に示す。添加量が少ないときには1μm以下の細かいWが分散しているが、添加量が増すにつれより大きなWが分散していることが確認された。特にW添加量が10vol%では、分散粒子は数ミクロンに達していた（Fig.3.10c）。

そこで、複合材料の微細組織をより詳細に観察するために、Al_2O_3/5vol%WのTEM観察を行った（Fig.3.11）。この結果、SEM観察で確認された粗大なWは一つの結晶粒ではなく、100~200nmの微細なW一次粒子が多数凝集したものであることが分かった（Fig.3.11a）。また、この凝集体は緻密な固まりではなく、相互にネッキングしネットワーク構造を有する複雑な形状であった。還元焼結前のAl_2O_3/WO_3混合粉末ではWO_3は数100nmの等軸状の微細な粒子である（Fig.3.4及び3.7）ことから、複合材料中で認められるこの様な凝集体は、還元により生成したWが焼結過程で凝集して生成したものであると考えられる。

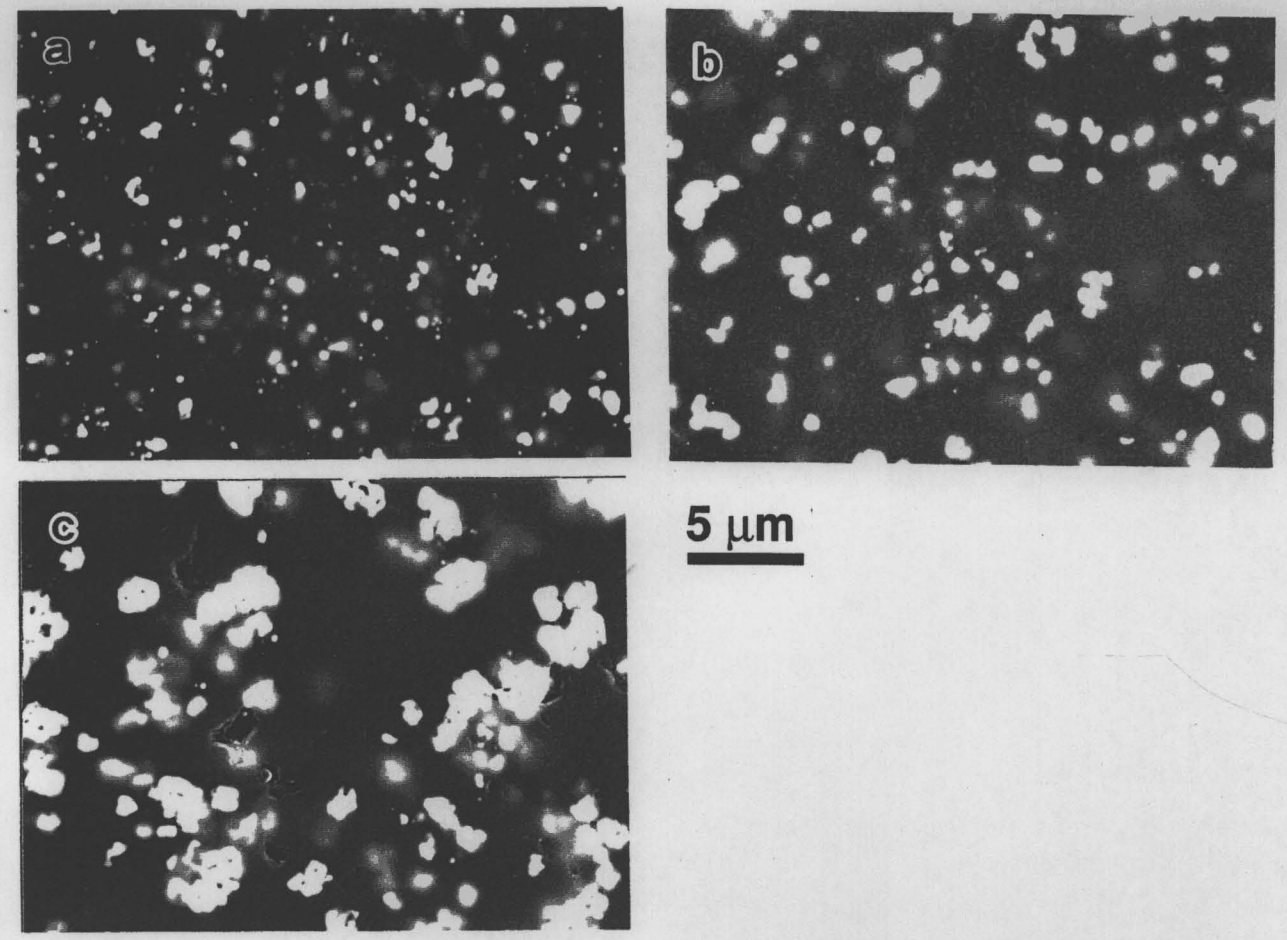


Fig.3.10 SEM images of the polished surfaces of Al_2O_3/W composites fabricated by reduction and sintering method. Tungsten contents of photos (a), (b) and (c) are 2.5, 5 and 10 vol%, respectively.

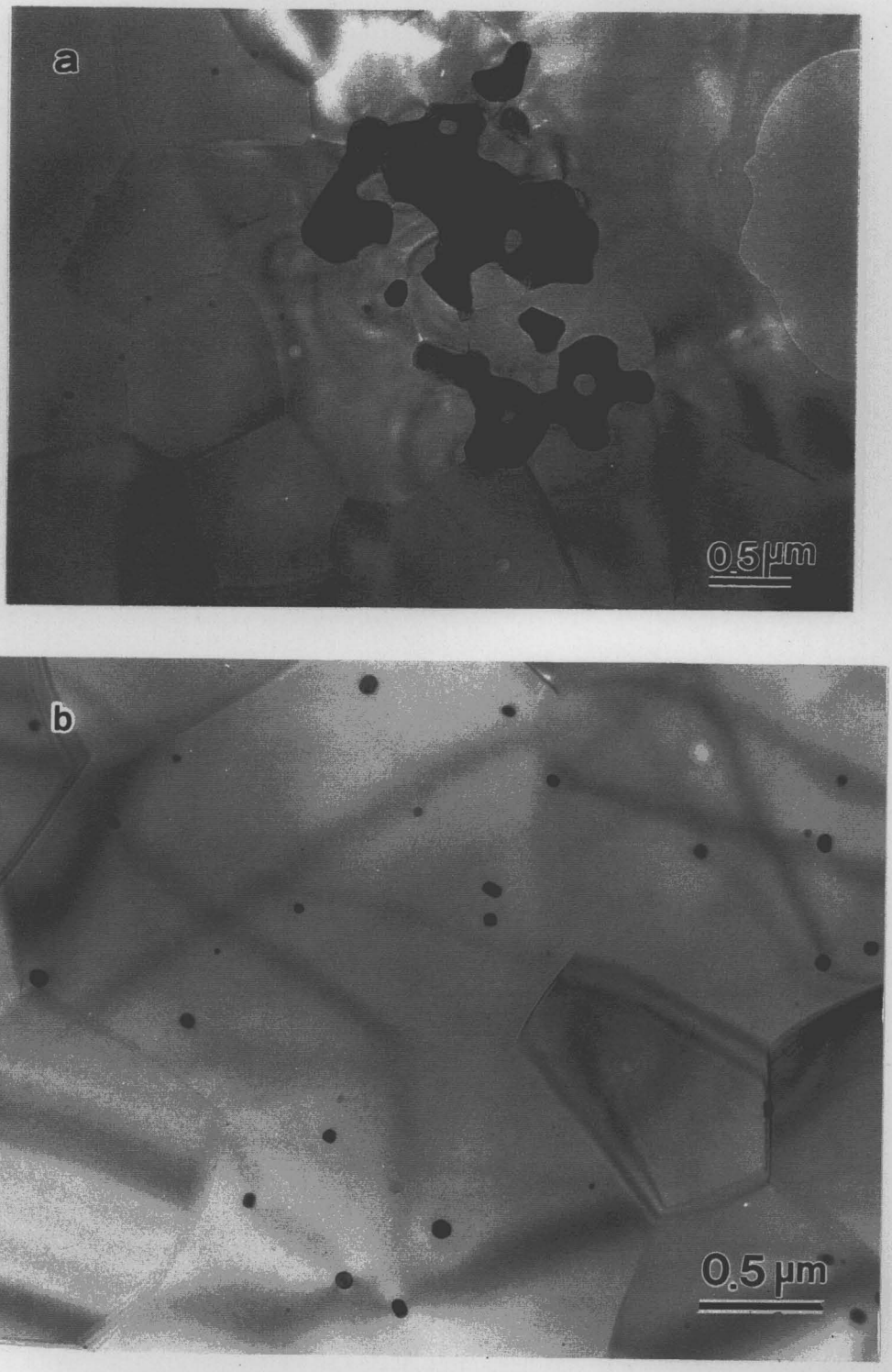


Fig.3.11 Typical microstructures of the Al_2O_3/5vol%W composites fabricated by the reduction and hot-pressing technique:

ところが、焼結体中にはこれらの凝集したミクロンサイズの分散粒子以外に、数10nm程度と非常に微細なWナノ粒子がAl_2O_3マトリックスの結晶粒内や粒界に均一に分散していることが明らかとなった（Fig.3.11b）。

そこで、複合材料中での金属W粒子のサイズや分布を明確にする目的で、TEM写真から金属粒子の粒度分布を画像解析により測定し、これをFig.3.12に、平均粒径とサイズを比較のためW金属を用いて粉末冶金的手法で作製した材料の結果と合わせてTable 3.1に示す。出発原料にW粉末を用いて作製した試料の場合、焼結体中でのWの粒度分布は原料W粉末の粒度分布を反映したものとなった（第２章第２節2-3、Fig.2.5）のに対し、本図からも分かるとおり、WO_3を用いて還元焼結法で作製した試料では数μmの大きなW粒子も存在するために、Wの粒度分布はバイモーダルなものになっているが、10～80nmのナノサイズW粒子が圧倒的に多数を占め、その分布も狭いものであった。

焼結体中に存在するW粒子のうち個数基準で約65％はAl_2O_3の結晶粒内に分散しており、その平均サイズは41nmであった。このことから、粉末冶金的手法を用いた場合（第２章第２節）とは対照的に、本作製方法を用いた場合、多くの分散金属を結晶粒内に配した“粒内ナノ複合型”[6]材料を作製できることが明らかになった。

本研究ではボールミル粉砕・混合した粉末を用いて還元焼結法で複合材料を作製しているが、用いた混合粉末中のWO_3は平均250nm程度であった（本節3-1）。Fig.3.4及び3.5にも示したように数nm程度のWO_3も生成するが、焼結体中に認められた100nm以下の多数の粒子の存在を説明できない。即ち、還元焼結中にこれら微細なWが生成したものと考えられる。詳細については後の第４章第２節で詳しく考察する。

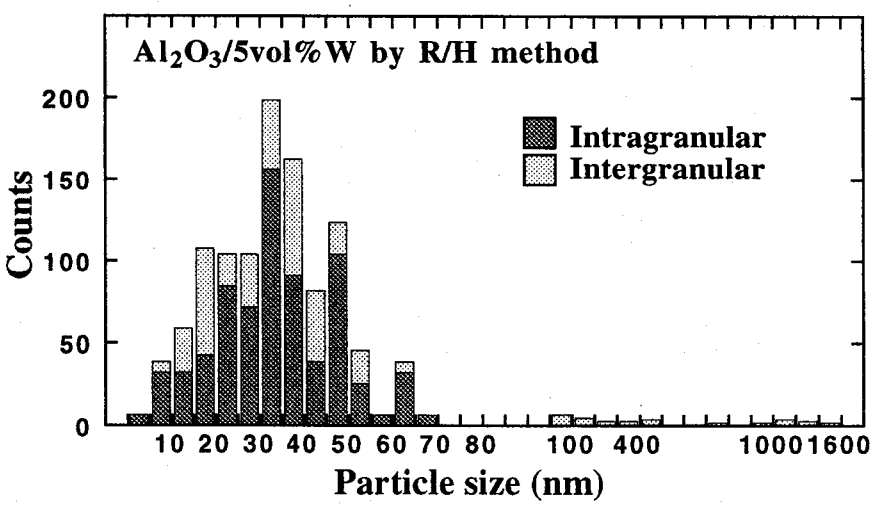


Fig.3.12 Particle size distribution of dispersed W in the Al_2O_3/5vol.%W nanocomposites fabricated by reducting and hot-pressing of α-Al_2O_3 and WO_3 powder mixture.

Table 3.1 Fraction and average particle size of the intra/intergranular metal particles in the Al_2O_3/5vol%W nanocomposite fabricated using different starting materials.

	Dispersed W in composites			Al_2O_3
Starting mixture	Intragranular fraction(%)/size(nm)	Intergranular fraction(%)/size(nm)	Total average size(nm)	Grain size (μm)
Al_2O_3/WO_3	65.3 / 41	34.7 / 107	64	1.2
Al_2O_3/W	16.6 / 137	83.4 / 340	306	0.96

Note ; fraction of the metal dispersion is calculated by the particle number.

3-5 機械的特性

複合材料のビッカース硬度のW添加量依存性をFig.3.13に示す。図中実線は単相Al_2O_3とタングステン金属で得られた硬度から加成則で得られた硬度の予想直線である。本図からも明確なように、2.5及び5vol%のWを添加した試料では、単相Al_2O_3よりも硬度が上昇した。この様な効果は金属Wを出発原料として用いた場合も確認されており（第2章第2節3-3）、微細組織観察の結果と合わせると、ナノサイズのW粒子がAl_2O_3マトリックスの結晶粒内に分散された結果、熱膨張率の差による局所的な応力が生じ、これによりアルミナ結晶粒子自身の硬度が増大したためと考えられる。

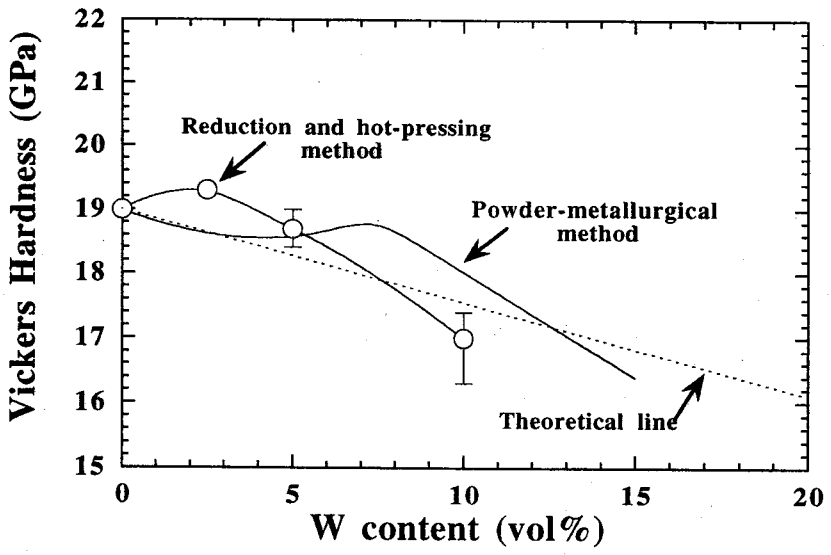


Fig.3.13 Variation of the Vickers hardness with the W content for the Al_2O_3/W composites. The solid lines shows the theoretical value calculated by assuming a linear relationship of the hardness between Al_2O_3 (19.0GPa, hot-pressed at 1400° C in H_2 atmosphere) and W (4.9 GPa).

一方、破壊靭性は添加量の増加とともに僅かに向上した（Fig.3.14）。W添加量の増加につれてWの凝集が認められたことから、K_{1C}の緩やかな向上は主として分散した粗大なWとクラックとの相互作用[16-18]によるものであると考えられた。

ビッカース圧子圧入により試料表面に発生したクラックの伝播状況をSEMにより観察した結果、クラックはほぼ直線的に進展しているが、その経路上でWやAl_2O_3マトリックス粒子のインターロックブリッジングが認められたが（Fig.3.15A）、この観察結果は粉末冶金的手法で作製したAl_2O_3/W複合材料で得られたもの（Fig.2.11）とほぼ同様であった。しかしながら、Fig.3.15Bに示すようにAl_2O_3/5vol%W試料表面に導入したクラックのSEM観察から、ブリッジングしたW粒子のネッキングが一部に認められた。この様なW分散粒子の塑性変形は金属W粉末を原料に焼結体を作製した場合では認めれられていない。この様なネッキング現象はマトリックスと分散金属相の界面強度が充分に強くなければ発現せず、従って、本法で作製した材料では比較的強く良好なセラミックスと金属の異種界面が形成されているものと考えられる。これは、金属の生成と分散を焼結時に同時に行っていることと、還元条件下で複合材料が作製されているため界面でのWの酸化反応などが抑制されたためと考えられる。

金属の破壊靭性はこうした塑性変形によるエネルギー散逸機構のため、一般に脆性材料であるセラミックスに比較して高い値を示す。そのため、セラミックスに金属を添加した場合にも同様の高靭化機構が発現し、炭化タングステンをコバルト金属相で結合したサーメットでは金属結合相の塑性変形によって非常に高い靭性値が得られている[19]。また、Al_2O_3/Mo複合材料でも多量のMoを添加した場合、その破壊靭性値が向上することが報告されている[20,21]。

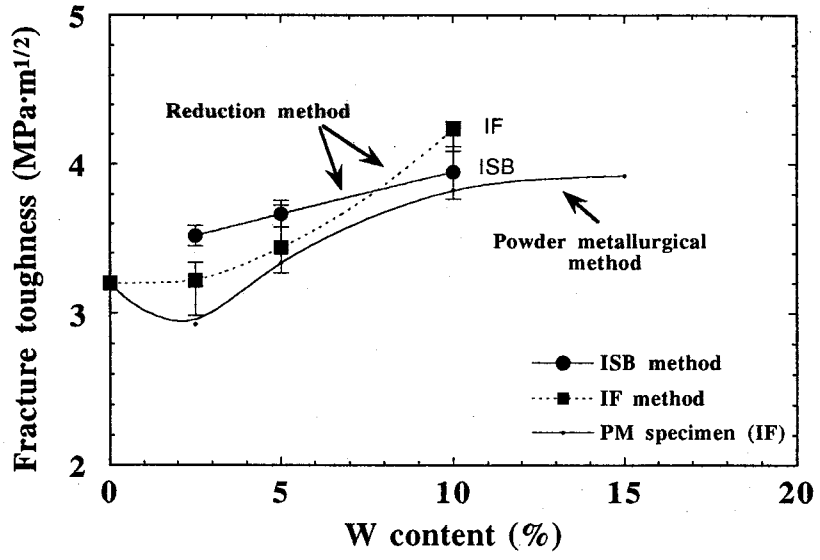


Fig.3.14 The dependence of fracture toughness on the W content for the Al_2O_3/W composites.

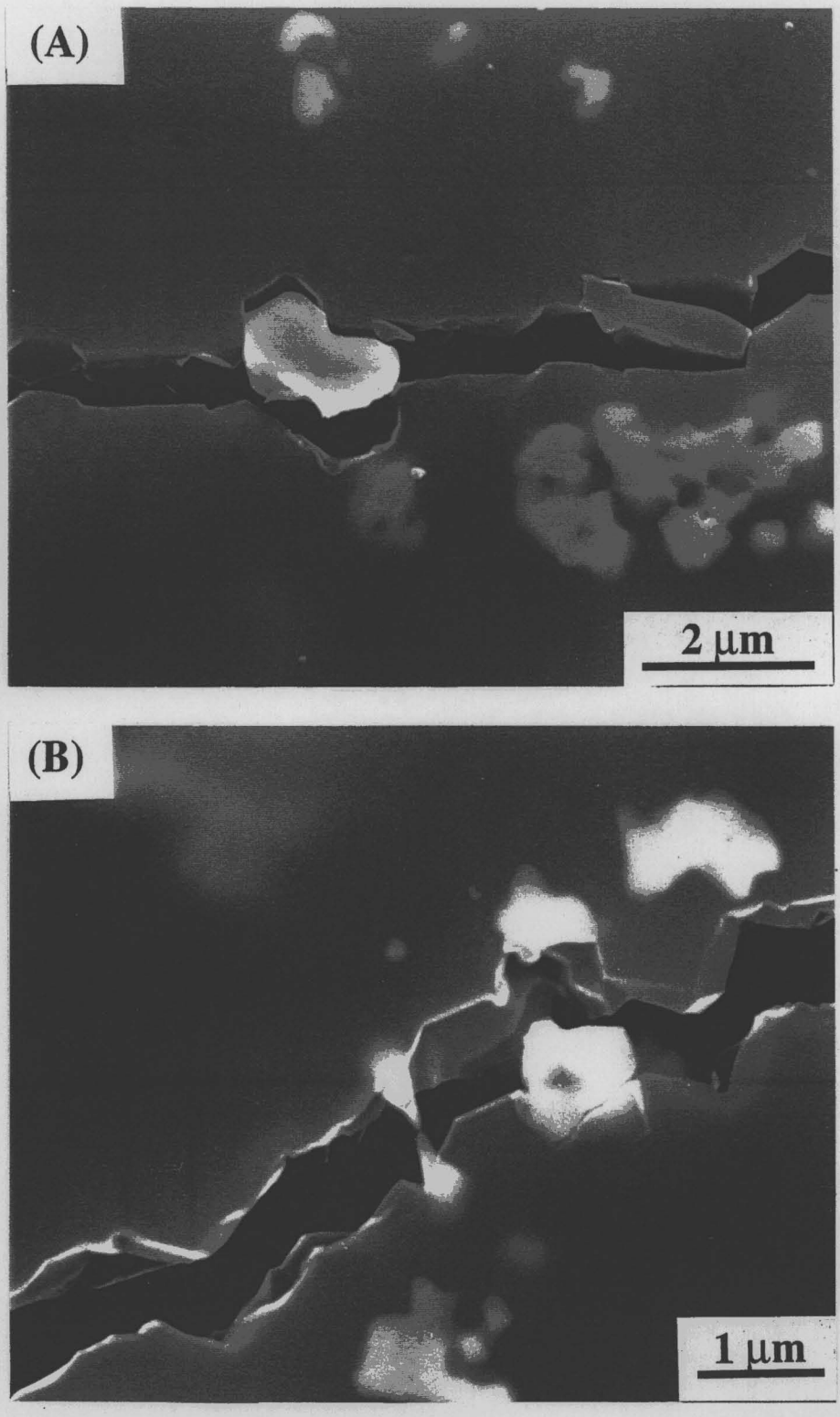


Fig.3.15 SEM micrographs of the indentation crack on the surface of the Al_2O_3/5vol%W composite prepared by the reduction and hot-pressing method.

以上のことと本研究において確認されたW分散粒子の塑性変形の事実から、本系においても破壊靭性値の向上が期待される。しかしながら、Al_2O_3/Mo複合材料で報告されたような顕著な改善は確認されなかった。これは、本研究の範囲で得たAl_2O_3/Wナノ複合材料では、添加した金属の添加量が10vol%以下と少なく、また分散したW粒子の多くが非常に微細であるために、進展したクラックとの相互作用の確率が低く、これらが塑性変形に寄与する割合が少ないためであると考えられた。

Fig.3.16に、本法で作製されたAl_2O_3/Wナノ複合材料の破壊強度の添加量依存性を、粉末冶金的手法で作製した材料のそれと比較して示す。添加量がわずか5vol%と少ないにも関わらず、この時に最大の強度1105MPaが得られた。この値は同一条件で作製したAl_2O_3単相焼結体の破壊強度（528 MPa）に比較して大きく向上したものである。単相Al_2O_3のマトリックス粒径は2～3μm（第2章第2節3-5）であることを考えると、微細なW分散によりマトリックス粒径が抑制され、高強度を示したものと考えられた。しかしながら、金属W粉末を用いて作製したAl_2O_3/Wに比較しても本方法で得た複合材料の強度は高いレベルにある。

そこで、Al_2O_3/5及び10vol%W複合体の強度試験後の破断面のSEM観察を行い、その結果をFig.3.17に示す。本写真からも分かるように破壊モードは共に粒内破壊が主であった。このことは本材料ではマトリックスの界面が充分に強化されていることを示しており、この結果としてAl_2O_3マトリックス粒子そのものの破壊が生じている。本材料では前述のように非常に微細なナノサイズW金属がAl_2O_3結晶粒内に分散したものである。加えてAl_2O_3とWの大きな熱膨張係数差による残留応力[22]が形成されているものと考えられる。この様な内部応力によって、マトリックス結晶粒そのもの及び界面が強化された[23,24]ために粒内破壊が生じたと考えられる。

以上のことから、本材料での強化機構は、Wの分散によりマトリックスの平均粒径が微細化されたことと、数10nmの微細なWが主にAl_2O_3粒内に分散した結果、熱膨張ミスマッチによる残留応力が発生し、これがAl_2O_3界面を強化したためであると考えられた。

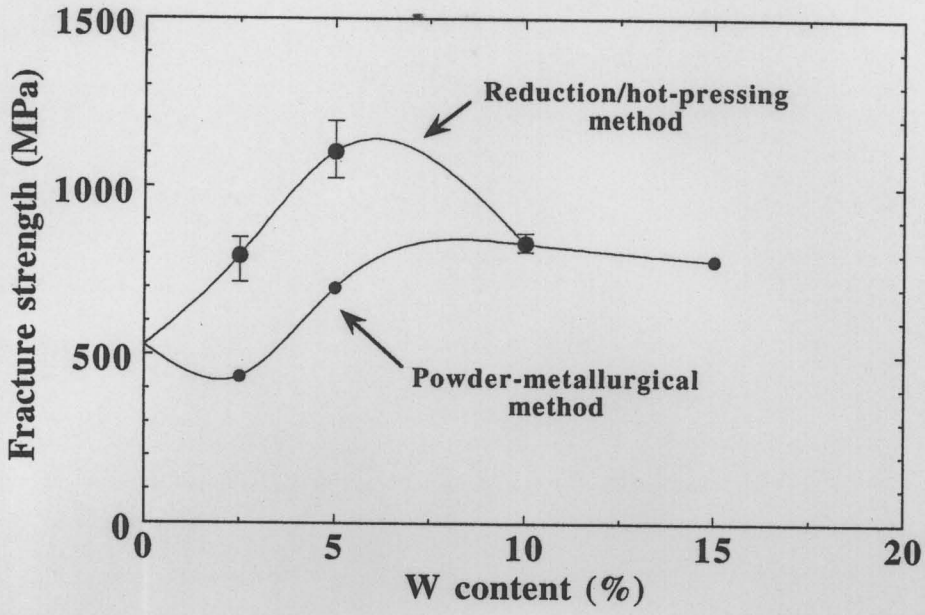


Fig.3.16 Variation of the fracture strength with W volume fraction for the Al_2O_3/W composite fabricated by the reduction and hot-pressing method.

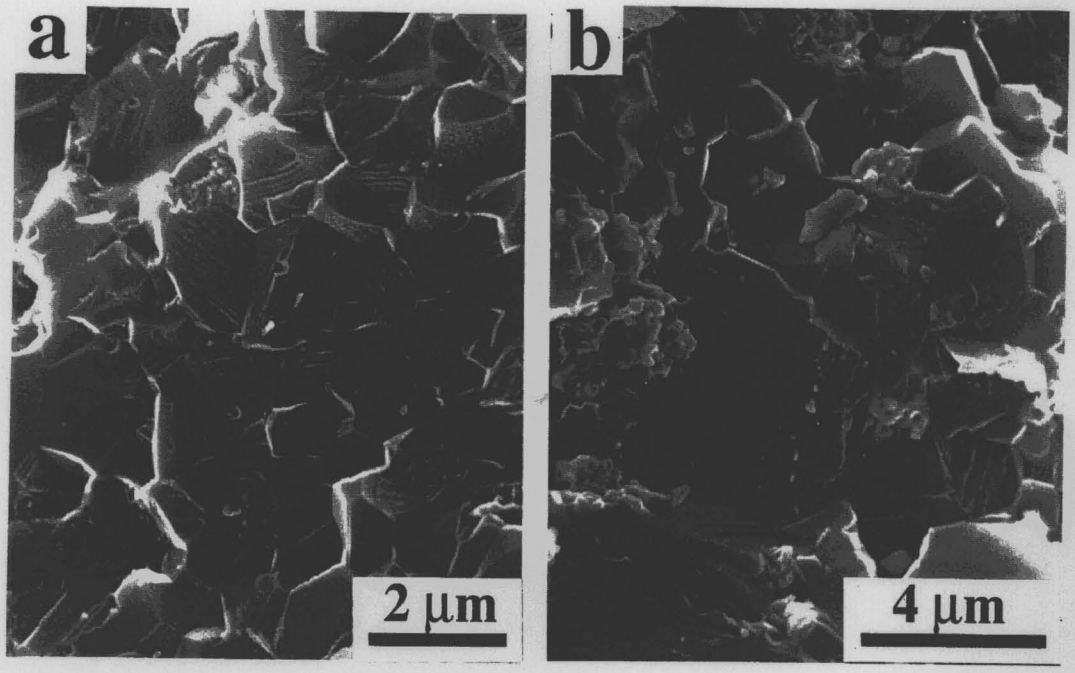


Fig.3.17 SEM micrographs of the fracture surfaces for the Al_2O_3/5vol%W (a) and Al_2O_3/10vol%W (b) composites fabricated by reduction and hot-pressing technique.

4. まとめ

本研究により得られた知見を以下にまとめる。

1）出発原料として市販のα-Al_2O_3とWO_3をボールミル混合することでWO_3の微細粉砕が可能であった。この混合粉末を水素還元し同時にホットプレス焼結する方法を開発し、本法により高融点金属が分散した緻密なAl_2O_3/Wが作製出来ることを示した。

2）添加量の増大にともなって焼結体中でのWの凝集が確認された。しかし、複合材料中では数10nmと非常に微細なWの析出・分散が認められ、バイモーダルなW金属の分散状態が得られた。これらナノメーターサイズタングステン粒子の多くはアルミナマトリックス粒内に分散した粒内ナノ複合型材料であることを明らかにした。

3）クラックと微細組織の相互作用による高靭化が添加量の増加に伴って認められた。また、分散金属Wの塑性変形も認められた。このことは、本材料でのアルミナとタングステンの界面が十分に強いことを示しており、還元焼結法の優位性が示された。しかしこの様な現象があるにも関わらず破壊靭性値の向上は充分ではなかった。これは分散したWが数10nmと非常に微細であり、塑性変形に寄与する確立が小さいためと考えられた。

4）微細組織制御の結果、材料の破壊強度を大幅に改善することができた。これは、マトリックス粒成長の抑制による破壊源寸法の減少のみならず、熱膨張差による内部応力が発生しこれにより材料が強化されたためと考えられた。この効果は、W添加量に対する硬度変化が加成則に従わないという結果としても認められた。

以上のことより、還元による金属析出と焼結を同時に行う手法によってセラミックス／金属ナノ複合材料の作製が可能であり、この手法により機械的特性の大幅な改善が可能であることを示した。

文献

1 A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera, J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1, vol.**79**, 127(1983)
2 R. A. Roy and R. Roy, Mat. Res. Bull., **19**, 169-177(1984)
3 R. Roy, Science, **238**, 1664-1669(1987)
4 E. Breval, Z. Deng, S. Chiou and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 1464-1468(1992).
5 E. Breval and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 5463-5469(1992).
6 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 95-100(1992)
7 E.Üstündag, R. Subramanian, R. Dieckmann and S. L. Sass, Acta Metall. Mater. **43**[1] 383-389(1995)
8 M. Ozasa, J. of Jap. Soc. of Powd. and Powd. Metall., **6**[3], 105-121(1959)
9 H. Yamamoto, K. Ueki and N. Ichiyama, J. of Jap. Soc. of Powd. and Powd. Metall., **15**[4], 174-183(1968)
10 J. S. Lee and T. H. Kim, Nanostruct. Mater, **5**, 691(1995)
11 W. D. Schubert, Intern. J. Refractory Met. and Hard Mater., **2**, 108(1983)
12 J. S. Lee and T. H. Kim, Proc. 4th Nissin Eng. Particle Tech. Int. Sem., (K. Niihara, Ed., Osaka, Japan, Sept. 1995), pp.59-65
13 P.Chantikul, G.R.Anstis, B.R.Lawn and D.B.Marshall, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 539(1981).
14 M.V. Swain and N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **66**, C-27(1983).
15 N. Tsuda, A. Yanase and K. Shiratori, Electronic Conduction in Oxides, (Shuokabo, Tokyo, 1983), pp.7-37
16 K.T.Faber and A.G.Evans : Acta Metall., **31**, (1983), 565.
17 A.G.Evans and T.G.Langdon , "Progress in Materials Science", vol.21, (Plenum Press, NY, 1976), 275.
18 S.Wiederhorn, Ann. Rev. Mater. Sci., **14**, 373(1984).
19 A.K.Khaund and P.S.Nicholson, J. Mater. Sci., **15**, 177.(1980)
20 M. Nawa, T. Sekino, K. Niihara, J. of Mater. Sci., vol.**29**, (1994), pp.3185-3192
21 M. Nawa, T. Sekino and K. Niihara, J. Japan Soc., of Powd. and Powd. Metall., **39**[12] (1992), pp.1104-1108
22 J. Selsing, J. Am. Ceram. Soc. **44**, 419 (1961) .
23 K. Niihara, J. Ceram. Soc. of Japan, **99**, 974 (1991)
24 A. Nakahira and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japn., **100**, 448 (1992)

第3節
溶液化学的手法による粉末の製造とAl_2O_3/Wナノ複合材料の作製

1. 緒言

これまでにも、FeやNiなどの遷移金属、或いはAu、Ptなどの貴金属を酸化物セラミックスやガラスに分散させる目的で溶液化学的手法を用いて粉末を調整し、複合材料を作製する研究例は多い[1-5]。しかしながら、セラミックスと高融点金属との組み合わせに、この様な手法を用いた研究例は報告されていない。

そこで、本節では更に微細にWを分散させるために金属分散相であるWを溶液状態でAl_2O_3に添加し、これを仮焼することでAl_2O_3/WO_3複合粉末を調整することを目的とした。前節までに、出発原料としてAl_2O_3とWO_3の混合粉末をボールミル法で作製し、これを還元焼結法により複合材料を作製するプロセスとその特性について調べ、この方法でAl_2O_3にW金属が分散したナノ複合材料の作成が可能であり、これら材料の機械的特性が改善できることを示してきた。しかし、なお粗大なW粒子の凝集が認められ、分散するWはバイモーダルな分布を有している。材料の力学的特性を改善するためにはより均一に微細なWを分散させることが望ましいと考えられる。

本法は分散させる金属源を溶液状態で供給することで、セラミックス作製のための混合粉末を作成する方法であるため、得られる粉末もより微細なWO_3が析出した「複合」形態を有するものと考えられる。即ち、この様な粉末を用いることで理想的なナノ組織の材料が得られる可能性がある。Al_2O_3/W複合材料の作製は前節で示した還元・焼結方法を用いて行い、そのプロセス因子と微細組織及び特性について検討した。

2. 実験方法

2-1 混合粉末及び焼結体の作製

本研究ではまず、Al_2O_3/Wナノ複合体を作製するためのAl_2O_3/WO_3混合粉末を溶液プロセスを用いて調整した。Fig3.18に本プロセスの実験手順を示す。なおWの添加量は2.5、5及び7.5vol%相当とした。はじめに、所定量のWO_3（約20～50g）を28%NH_3水溶液100mlに添加し、スターラーを用いて室温下撹拌し完全に溶解してタングステン酸アンモニウム水溶液を得た。本条件では、24時間以内にすべてのWO_3は完全に溶解し、無色透明の水溶液を得た。ついでこの溶液にα-Al_2O_3粉末（AKP-53、住友化学(株)、平均粒径0.2μm）を所定量（約120g）添加し、蒸留水を100ml加えた後、ポリエチレン製ポット中でAl_2O_3ボールを用いて24時間湿式ボールミル混合を行った。混合後のスラリーをロータリーエバポレーターで乾燥の後、空気中500℃で3時間仮焼を行った。得られた粉末をアルミナボールをメディ

アとしてエタノール分散媒中24時間の湿式ボールミルを、さらに乾燥の後に環式ボールミルを行った。最終的に得られた混合粉末は250メッシュのふるいで分級した。

焼結は第3章第2節2-2で示した還元・焼結方法を採用した。なお、還元温度は900℃及び1100℃で各1時間行い、その後30MPaの加圧下1450℃で1時間Arガス中で焼結を行った。得られた焼結体はダイヤモンドカッターで切断の後、研削・鏡面研磨加工して角柱状試験片（3×4×38mm）を得た（第2章第2節2-1参照）。

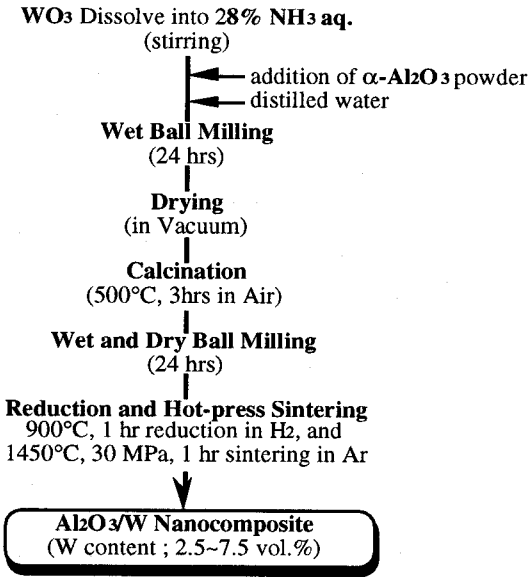


Fig.3.18 Schematic diagram of the preparation process of Al_2O_3/W nanocomposites fom chemically derieved mixed powders.

2-2 粉末及び焼結体の評価

粉末作製の各プロセス及び焼結体の構成相の同定はX線回折法で行い、密度測定はトルエン中アルキメデス法にて行った。ヤング率は曲げ共振法で測定した。破壊強度の測定は室温下3点曲げ強度試験（ｽﾊﾟﾝ：30mm,ｸﾛｽﾍｯﾄﾞｽﾋﾟｰﾄﾞ：0.5mm/min）で、また、硬度はビッカース硬度計で荷重：49N、保持時間：15秒の条件で行った。破壊靭性はIF法（荷重：49N）あるいはISB法[6,7]（荷重：49N,3点曲げ）で評価した。

得られた混合粉末及び複合粉末はTEM（H-8100、HITACHI）により観察し、また、Wの定性分析はエネルギー分散型X線分析（EDX, PV9800、超薄膜ウインドウ検出器、EDAX）により同定した。複合材料中での金属相の分散状態、微細組織観察はTEMにより行った。

3. 結果と考察

3-1 還元による構成相及び形態変化

得られた粉末と焼結体のXRDパターンをFig.3.19に示す。WO_3を溶解したアンモニア水溶液にアルミナ粉末を添加し、ボールミル混合・乾燥した後の粉末のXRD回折からは、パラタングステン酸アンモニウム（APT, $5(NH_4)_2O.12WO_3.nH_2O$）と原料のα -Al_2O_3が確認された（Fig.3.19a）。このことはWO_3が完全にアンモニアに溶解し乾燥過程でAPTが析出したことを示している。この粉末を500℃で空気中仮焼した場合、APTはすべて酸化され酸化タングステンが再び生成していた（Fig.3.19b）。一方、アルゴン気流中で熱処理した場合（Fig.3.19c）、構造中に水を取り込んでいる$WO_3.nH_2O$の生成が認められた。これは雰囲気中の酸素分圧が低く、APTの熱分解・酸化が充分進行しなかったためと考えられた。

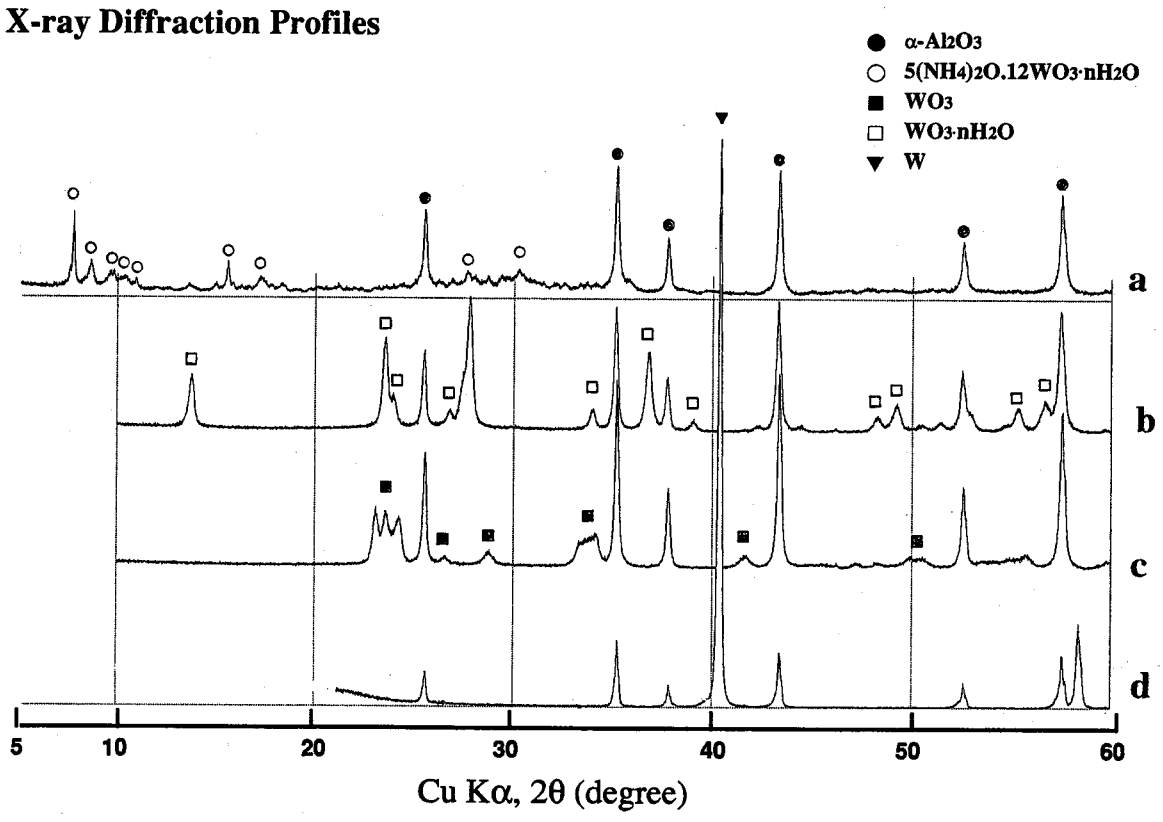


Fig.3.19 XRD patterns of the mixed powder before calcination (a), calcined in air (b) and in Ar (c), and sintered composite (d).

仮焼により得られた粉末のTEM写真とEDX分析の結果をFig.3.20に示す。この図より、数10nmと非常に微細で自形の不定形な粒子がAl_2O_3表面に析出していることが分かる。EDX分析の結果、この微細粒子はWとOを含んでいる（Fig.3.20B）ことから、仮焼により生成したWO_3であることが明確である。即ち、溶液状態から出発して作製した混合粉末の場合、溶液からの乾燥過程でAl_2O_3表面にごく細かい酸化物粒子を析出分散させることが可能であり、これは単にWO_3とAl_2O_3粉末をボールミルで混合した場合と異なった形態の“複合粉末”であることが分かった。しかしながら、これら以外にも100～200nm程度で明瞭な形態を持つ孤立WO_3粒子も同時に確認された。

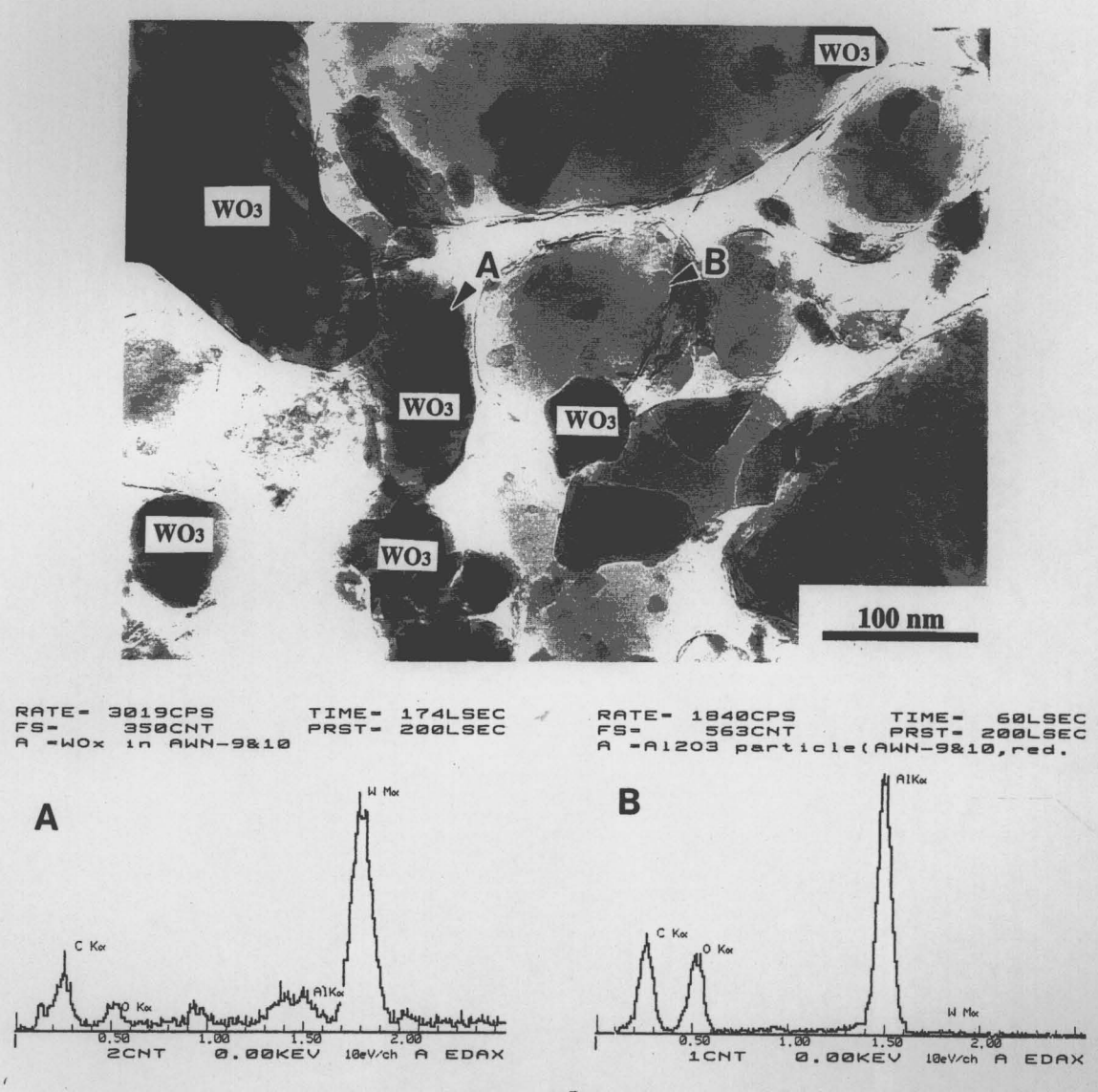


Fig.3.20 TEM micrograph of the calcined mixture and EDS spectra corresponding to the analytical point A and B.

この様にして得られたAl_2O_3/WO_3複合粉末を用いて還元焼結法で複合材料を作製した。XRD回折（Fig.3.19d）からは目的の金属W（体心立方）とα-Al_2O_3以外の反応相や残留の酸化物などは確認されなかった。焼結体密度はWO_3を直接還元焼結して得た複合材料と異なり、Wの添加量に従って僅かに低下した。特に7.5vol%添加量ではばらつきが大きくなった（Fig.3.21）。しかし、いずれの条件でも相対密度98%以上の焼結体が得られた。

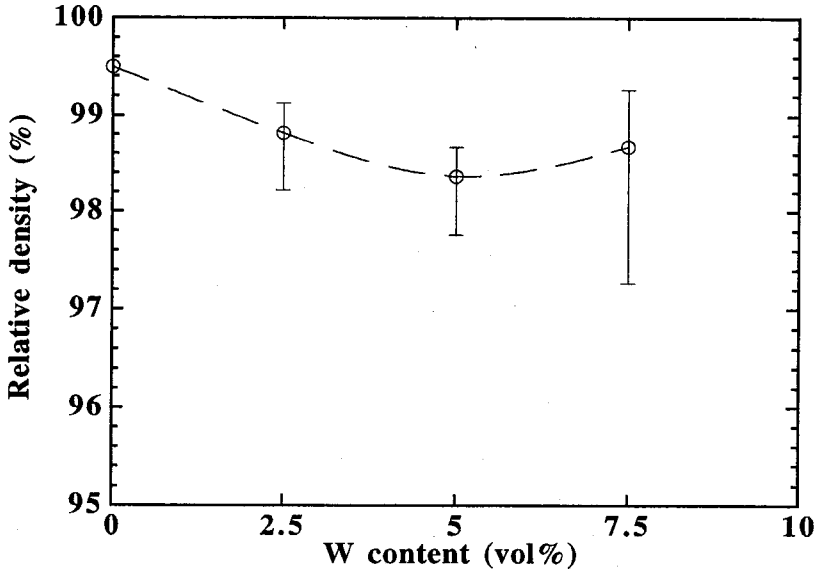


Fig.3.21 Variation of relative density for Al_2O_3/W composites fabricated by reduction and hot-pressing of chemically prrepared mixture.

3-2 焼結体の微細組織

本プロセスで得られたAl_2O_3/W複合材料の微細組織のTEM写真をFig.3.22に示す。本法で得られた焼結体のAl_2O_3マトリックス粒径は比較的幅広い分布を有しており、1～2μmのAl_2O_3粒子と共に、数100nm程度の微細な結晶粒が凝集した領域（Fig.3.22中矢印）も存在した。この様な部分は十分に焼結反応が進行しなかった領域であると考えられた。

この様に、マトリックス粒径の分布はWO_3を直接還元焼結して得た複合材料（Fig.3.11）と比較して均一でないのは、本プロセスで得たAl_2O_3/WO_3複合粉末は溶液から作製したものであり、粉末調整プロセスで何らかの不純物或いはアンモニウム塩などが残り、これが均一な焼結反応の進行を阻害したためであると考えられた。

また、W分散相も比較的広い分布を有しており粗大なものは1μmを越えていた。しかしながら、Al_2O_3粒子の中には数10nmのWが析出分散しており（Fig.3.22b）、比較的はっきりとした多角形を示していた。このことは粒内のWとマトリックスAl_2O_3の界面の整合性が良いことを示していると考えられた。詳細については後の章で議論する。

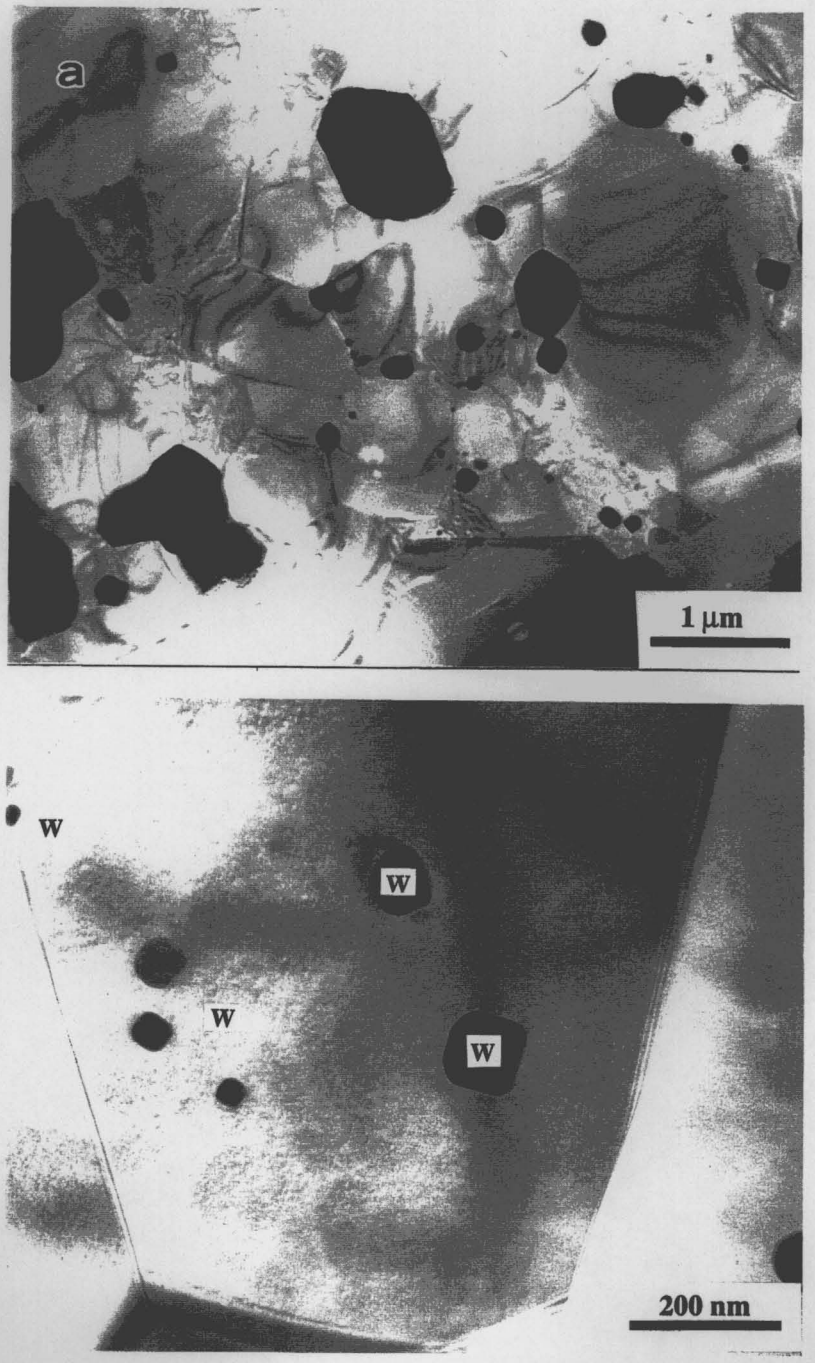


Fig.3.22 TEM picture for the Al_2O_3/5vol%W composite prepared using chemically derived Al_2O_3/WO_3 powder mixture (a) and its high magnification image (b).

3-3　機械的性質に及ぼすプロセスの影響

試料のヤング率及びビッカース硬度の組成依存性をFig.3.23に示す。粉末冶金的手法及びAl_2O_3/WO_3混合粉末の還元焼結法により得られた複合材料と同様に、W添加量が少ない場合、硬度及びヤング率は加成則に従わず、予測値よりも高い価を示した。

弾性率の複合則は通常上限と下限が示され、最も簡単な場合はそれぞれVoigtモデル、Reussモデルとして次式で示される。

$$E = V_f E_f + (1-V_f) E_m \tag{3.3}$$

$$1/E = V_f / E_f - (1-V_f) / E_m \tag{3.4}$$

ここでE_f、E_mはそれぞれ分散相とマトリックスのヤング率で、V_fは分散相の体関分率である。Fig.3.23に示した直線は(3.3)式の関係を示しており、通常のミクロ複合体ではこの2つの加成則によって規定される範囲内に収まり、上限を上回ることはない[8,9]。加えて、通常ヤング膣は材料の相対密度に敏感であることが知られており、空孔率をfとした場合、次式で示される[10]。

$$E = E_0 (1-1.9 f + 0.9 f^2) \tag{3.5}$$

空孔率が1.5%程度の時（本系で5vol%Wの複合材料）、上式からはヤング率が約3%程度小さくなる事が予想されるが、実験結果は逆にAl_2O_3/5vol%WでE= 412 GPaと単相Al_2O_3のヤング率（389 GPa）よりも高い値を示した。即ち、得られた複合体の相対密度を補正した場合、よりヤング率が高くなるという結果になる。

しかしながら式(3.3)や(3.4)で示される複合則はそれぞれ一様歪み場、一様応力場を仮定している。すなわち、この場合分散相とマトリックス間には局所的な応力や相互作用などの影響が考慮されていない。本研究で得られた材料ではAl_2O_3結晶粒の内部に第2相が分散した構造を一部有しており、Selsingのモデル[11]で予想されるような熱膨張係数差に起因する大きな局所応力が発生していると考えられる（第2章第3節3-5）。これによると、温度差1000℃を仮定する場合、アルミナ中に分散したタングステン粒子の周囲にはその接線方向に710 MPaの引っ張り応力が、法線方向には1420 MPaの圧縮応力が発生することとなる。実際には冷却過程において塑性変形などの寄与により応力が緩和され、これより小さな残留応力となる[12]と考えられる。しかし、この様な応力緩和を想定してもなお数100MPaの残留応力が予想され、複合体の弾性に影響するものと考えられる。この為に本研究で得られたAl_2O_3/W複合材料で、VoigtやReussらの複合則モデルからずれたヤング率変化を示したものと考えられた。また、硬度の変化も同様に材料中に発生した残留応力によってAl_2O_3そのものが硬化されたためと考えられた。

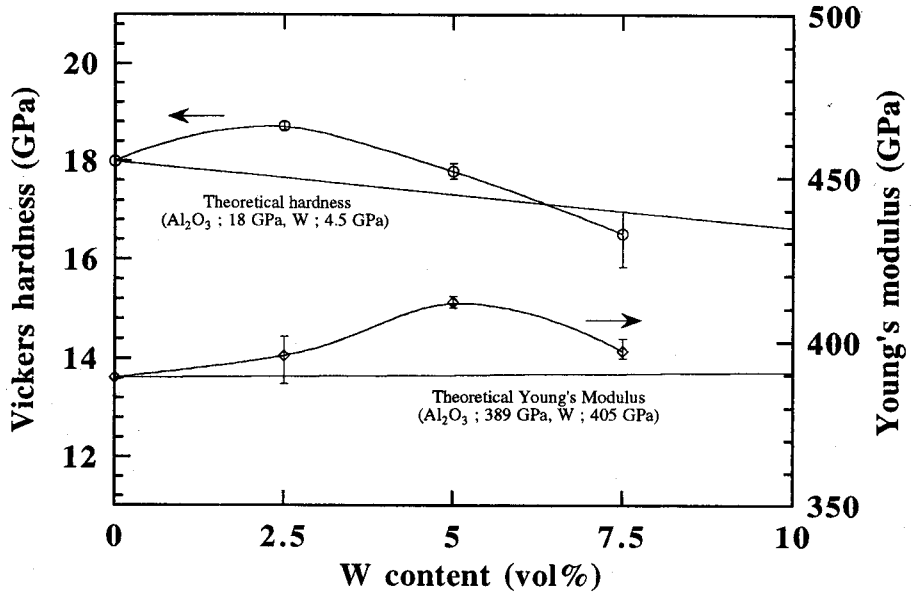


Fig.3.23 The dependences of the Young's modulus and the Vickers hardness on W content for the Al_2O_3/W composite. The solid lines are the theoretical values calculated by assuming the rule of mixture (Voigt model) of $Al_2O_3$and W.

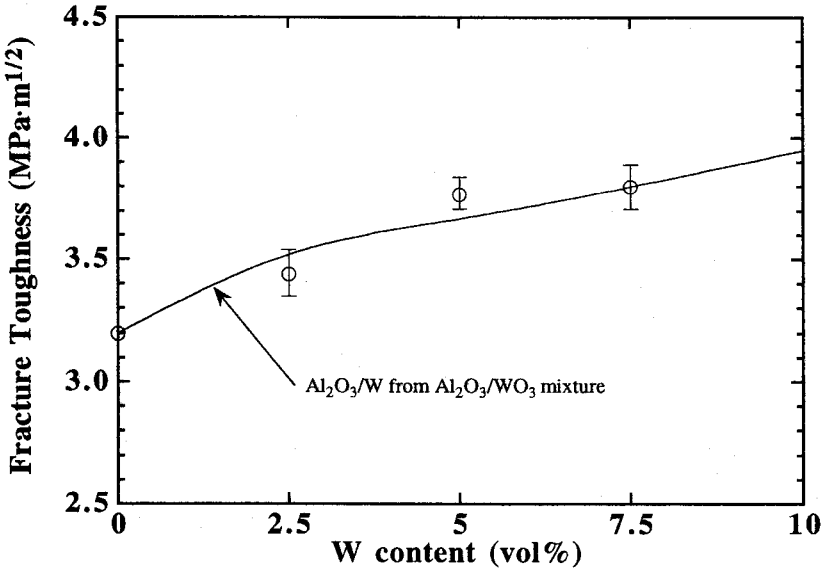


Fig.3.24 Variation of the fracture toughness with W fraction for the Al_2O_3/W composites.

Fig.3.24に得られた焼結体の破壊靭性値をAl_2O_3/WO_3粉末から作製した材料の靭性と比較して示す。W水溶液を原料として作製した本材料の場合でも、W金属の添加に従って靭性が向上することが確認された。しかし、その変化は図からも分かるとおりWO_3から作製したものとほぼ同様（第2節3-4）となった。このことは低添加量のWを含むAl_2O_3/Wナノ複合材料の破壊靭性値は作成方法にあまり依存せず、ほぼ同様の値を持つことを示している。従って、本材料系でより高靭化を目的とする場合には、より多量のW分散相を添加するか或いは他の第3分散相（例えばウィスカーや長繊維、またはより軟らかく塑性変形能に優れた材料）を添加する事が必要であると考えられる。

一方、本プロセスで作製した場合、破壊強度の充分な改善は認められず、添加量に依存せずほぼ650MPa程度の値となった（Fig.3.25）。これは本材料でも微細なナノサイズのWがAl_2O_3マトリックス中に分散したにも関わらず、マトリックスAl_2O_3結晶粒の発達が不均一であり、焼結が充分進行していない部分が残ったため（Fig.3.22）、これらが破壊源となって強度の向上が達成されなかったためと考えられた。

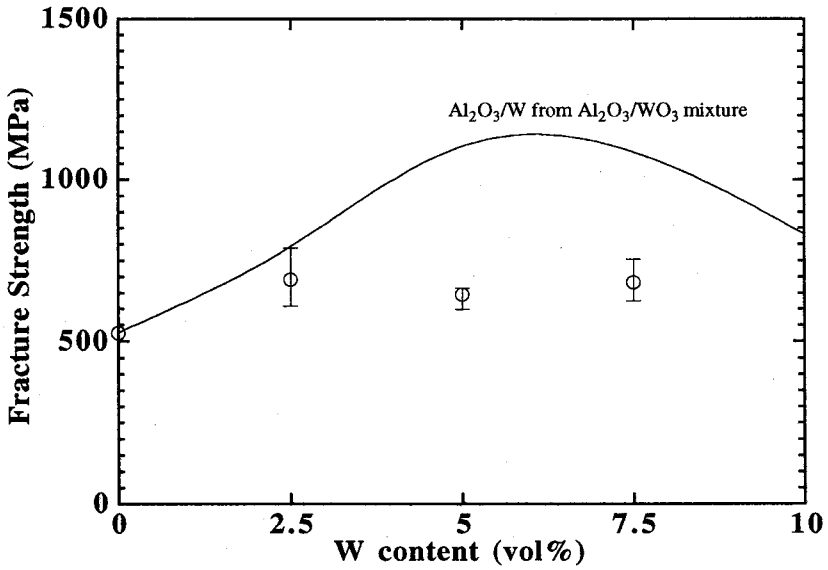


Fig.3.25 Variation of the fracture strength with W volume fraction for the Al_2O_3/W composite fabricated using chemically prepared Al_2O_3/WO_3 mixtures.

4. まとめ

1）分散する金属源として溶液状態のパラタングステン酸アンモニウムを用いて、これをAl_2O_3粉末と混合・仮焼するプロセスにより、Al_2O_3/WO_3複合粉末の作製が可能であることを示した。この粉末は数10nmと非常に微細なWO_3がAl_2O_3粒子表面に析出した複合形態を持つものであった。

2）この混合粉末を用いて還元・焼結を行うことで、Al_2O_3/W複合材料を得ることができた。得られた材料はほぼ緻密化し、また組織観察から数10nmのWがAl_2O_3結晶粒内に分散したナノ構造を持っていることが示された。

3）硬度や弾性率は、他の方法で作成したAl_2O_3/Wナノ複合材料と同様に複合則には従わずに予測値よりも向上した。これは局所的な応力が生じていることから発現するものと考えられた。

4）材料中には数ミクロン程度のWが粒界に存在するとともに、Al_2O_3マトリックスの組織の発達は不均一であり、焼結が阻害されたと思われる領域も確認された。このため、複合材料の微細組織を十分に制御し機械的性質を改善しているとは言えない。これは、溶液からの析出条件や仮焼条件などが未だ十分に制御されていないためであると考えられ、より最適化を図ることで更に特性が改善できるものと考えられる。

文献

1 S. Takasaki, H. Suzuki, H. Takahashi, S. Tanabe, A. Ueno, Y. Kotera, J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1, vol.**80**, 803(1984)
2 R. A. Roy and R. Roy, Mat. Res. Bull., **19**, 169-177(1984)
3 R. Roy, Science, **238**, 1664-1669(1987)
4 E. Breval, G. Dodds, and C. G. Pantano, Mat.Res.Bull., **20**[10], 1191-1205(1985).
5 E. Üstündag, R. Subramanian, R. Dieckmann and S. L. Sass, Acta Metall. Mater., **43**[1] , 383-389(1995)
6 P.Chantikul, G.R.Anstis, B.R.Lawn and D.B.Marshall, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 539(1981).
7 M.V. Swain and N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **66**, C-27(1983).
8 R. R. Shaw and D. R. Uhlman, J. Non-Cryst. Sol., **5**, 273(1971)
9 R. L. Coble and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., **29**, 377(1956)
10 J. K. MacKenzie, Proc. Phys. Soc., **B63**, 2 (1950)
11 J. Selsing, J. Am. Ceram. Soc., **44**, 419(1961).
12 Y.H. Choa, T. Ohji, K. Niihara, Acta. Metall., *in contribution*

第4節　還元・焼結法によるAl_2O_3/Niナノ複合材料の作製と機械的性質

1. 緒言

前節までに、酸化物を還元・焼結する方法でAl_2O_3セラミックス中に高融点金属であるWをナノメーターサイズで分散した材料作製に関して述べ、この方法がアルミナセラミックスの微細組織制御と機械的特性の改善に有効であることを示してきた。本節では、この方法を比較的融点が低く柔らかい金属であるNiをナノメーターサイズでAl_2O_3と複合化したAl_2O_3/Niナノ複合材料の作製へ応用することを検討し、得られた結果について示す。

Al_2O_3/Ni系材料はこれまでに、その微細組織制御法の開発研究対象として[1-8]、セラミックス／金属2元系の熱力学的な見地から[9-11]、また、ソフトなNiによるアルミナセラミックスの高靭化の目的で広く研究されてきた[12-16]。特に多量のNi相を連続相として添加した場合、その靭性はNiの塑性変形のため著しく向上することが確認されている[12-14]。強度の観点からすると、ソフトな分散相をセラミックスに添加することは一般に不利であると考えられている。しかし、Tuanら[16]は0.5μm程度の細かいNiがアルミナに分散した場合、そのマトリックス粒径の微細化により強度が改善されることを報告している。彼らの報告とこれまで本論文に示してきたセラミックスへの金属のナノ複合化の成功例から、Niをナノメーターサイズでアルミナに導入した場合、強度などの機械的特性がより大幅に改善される可能性が大きいものと考えられる。

そこで本研究では、優れた特性を有するAl_2O_3/Niナノ複合材料の開発を目的として、その微細組織、特に分散するNiをナノメーターサイズに制御するのに有効な作製プロセスの開発と、得られた材料の組織評価及び機械的特性の相関について検討を行った。作成方法については前節までに得られた知見を基に、Al_2O_3とNiOの混合粉末を還元・ホットプレス焼結する方法を採用した。混合粉末の作製は通常の混合法、即ちAl_2O_3とNiO粉末をボールミル混合する方法と、Ni源として硝酸塩溶液を用いた溶液化学的方法の二通りについて検討した。特に溶液プロセスを用いて調整した場合、非常に均一な原料の混合状態を得ることが出来る[3]ため、ナノ複合材料の組織形成には有利であると考えられる。本章では、両者の調整方法で得られた粉末を元に複合材料を作製し、その微細組織・特性の比較検討を行うと共に、柔らかい第2相分散相が特性に与える影響について考察した。

2. 実験方法

2-1 2種類の方法による混合粉末の作製

Al_2O_3/Niナノ複合材料の作製には、Al_2O_3/NiO粉末を用いた還元・焼結法で作製した。Al_2O_3/NiO粉末の調整は以下に示す2つの方法で行った。なお、これらの作製手順の比較をFig.3.26に示す。

1）複合材料のNi源として酸化ニッケル（NiO、ナカライテクス、平均粒径70 μm）を選んだ。金属Ni添加量として5から20vol%相当のNiOを α-Al_2O_3（AKP-53、住友化学、0.2 μm）に混合し、エタノールを分散媒としてAl_2O_3ボール（直径5mm、99.5%）を用いて60時間湿式ボールミル混合を行った。エバポレーターを用いて乾燥の後、凝集体を粉砕する目的で再び乾式ボールミル混合を24時間行った。得られた粉末は25 μmのふるいで分級した。本方法で得られた混合粉末を用いての複合材料作製プロセスを以後Aとする。

2）より微細な金属の分散を得るためにNiを溶液の状態でAl_2O_3に混合するケミカルプロセスを採用した。即ち、硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2.6H_2O$、和光純薬工業、純度99.9%以上）をNi源として選んだ。プロセスAと同様に5から20vol%Ni相当の硝酸ニッケルを約60℃に加熱したn-butanol約150mlに加え、30分間攪拌し完全に溶解させた。この溶液に α-Al_2O_3を所定量混合し、Al_2O_3ボールを用いて24時間湿式ボールミル混合を行った。この様にして得られたスラリーを電磁加熱装置（電子レンジ）を用いて2時間乾燥させ、更に50℃の乾燥器にて48時間完全に乾燥させた。得られた混合粉末を大気中450℃で2時間仮焼を行った。この後再び湿式及び環式ボールミルをプロセスAと同じ条件で行いAl_2O_3/NiO複合粉末を得た。以後本プロセスをBとする。

2-2 還元・焼結法による試料の作製

異なる2種類の方法で得られた混合粉末を用いて、水素還元とホットプレスの2段階焼結法[17,18]により複合材料を作製した（Fig.3.2参照）。還元温度は700℃、1時間としその後1050℃にて一軸加圧30MPaを加えた後、1450℃で1時間の条件でホットプレス焼結を行った。焼結時の昇温速度は20℃/minとして行った。なお試料温度が焼結温度（1450℃）に到達した時点で、雰囲気ガスを水素からアルゴンへと切り替えて以降の焼結を行った。得られた30 x 40 x 5mmの焼結体は前節までと同様の手順で切断、研削・鏡面研磨加工して角柱状試験片（3×4×38mm）を得た。

2-3 微細組織観察と機械的特性の評価

粉末作製の各プロセスでの混合粉末及び焼結体構成相はX線回折法で同定し、混合状態

や微細組織はTEM（H-8100、HITACHI）及びSEM（S-5000、HITACHI）で観察した。また、混合粉末中のNiの同定はFE-TEM（H-600FE、HITACHI）を用いたマイクロプローブ法でEDX分析（Micro-X 7000, Kevex社）により行った。また、Hygrometry分析（本章第2節2-1）により混合粉末中のNiOの還元状態について調べた。還元焼結により得られた複合材料の密度測定はトルエン中アルキメデス法で、ヤング率は曲げ共振法で測定した。破壊強度測定は室温下3点曲げ強度試験（ｽﾊﾟﾝ：30mm,ｸﾛｽﾍｯﾄﾞｽﾋﾟｰﾄﾞ：0.5mm/min）で、また、硬度はビッカース硬度計（荷重：49N、保持時間：15秒）で行った。破壊靭性の評価はIF法（荷重：49N）で行った。

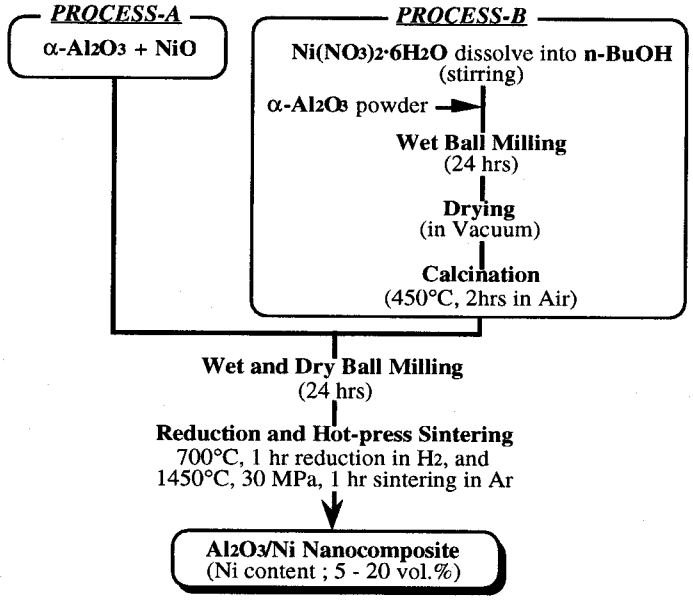


Fig.3.26 Schematic diagram of th powder preraration of Al_2O_3/NiO mixtures and their reduction and sintering processes for Al_2O_3/Ni nanocomposites.

3. 結果と考察

3-1 混合及び還元粉末の構成相及び形態

本研究の、特にプロセスBを用いた作成方法では粉末の調整が重要な役割を占める。Fig.3.27にプロセスBによる粉末調整の各段階におけるXRD回折パターンを示す。仮焼前の段階では、α-Al_2O_3と$Ni(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (n = 4 or 6)のみのピークが観察されたが、450℃での空気中仮焼により硝酸ニッケルは完全に分解し、NiOとα-Al_2O_3のみのピークが認められる（Fig.3.27a, b）。また仮焼では$NiAl_2O_4$スピネルなどの生成は全く認められず、この温度で目的のAl_2O_3/NiO混合粉末が得られることが示された。一方、プロセスAで作製した場合、原料として用いたα-Al_2O_3とNiOのみが確認された。

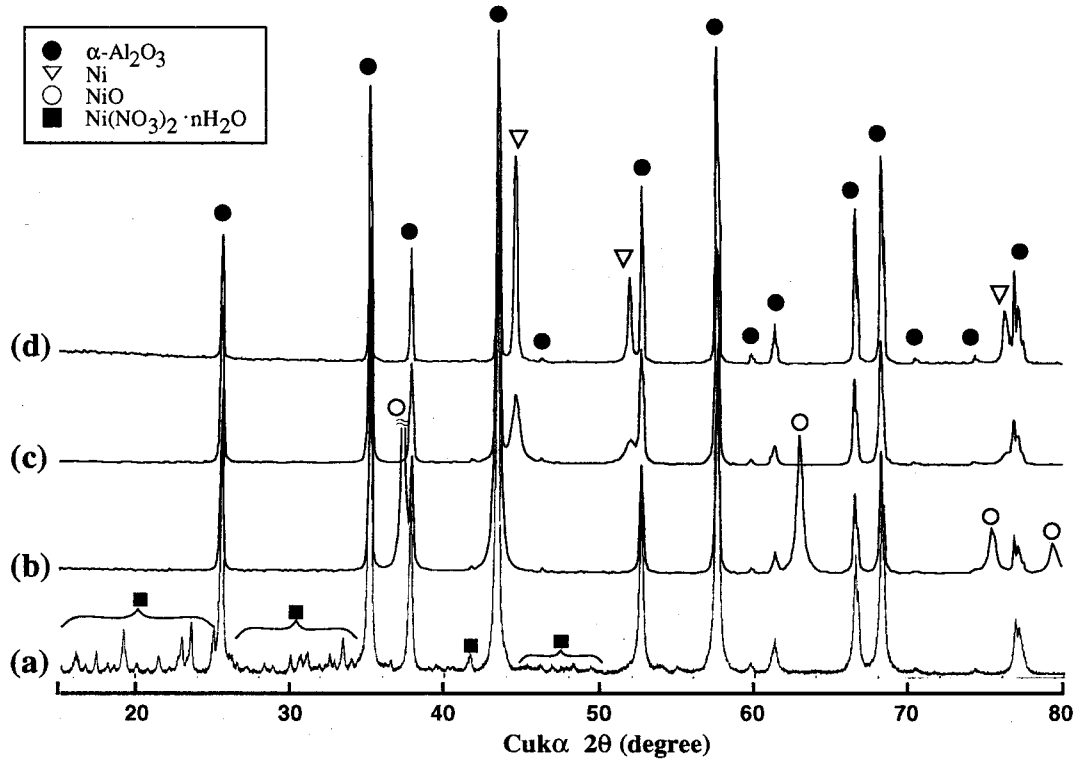


Fig.3.27 X-ray diffraction profiles for the starting mixtures prepared by the different processing; (a) mixture of α-Al_2O_3 and $Ni(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ before calcination, (b) after calcination in air at 450°C, for 2 hr and (c) after hydrogen reduction at 700°C. The profile (d) represents the Al_2O_3/5vol%Ni composite hot-pressed at 1450°C, 30 MPa for 1 hr (process B).

混合粉末中でのNiOの還元状態を調べるために、プロセスAとB及び乳鉢で混合した３種類のα-Al_2O_3/NiO混合粉末のHygrometry分析を実際の還元と同一条件（水素気流中20℃/min、700℃で1時間保持後、再び20℃/minで1050℃まで加熱）で行った結果をFig.3.28に示す。

乳鉢で単純に混合した粉末は、360℃付近に鋭い還元のピークが確認された。WO_3の場合と異なりNiOの還元は一段階で進行した。NiOとAl_2O_3粉末をボールミル混合した粉末でも同様に鋭い一段階の還元ピークが認められたが、乳鉢混合粉末と比較して40℃程度低温で還元か進行していた。これはボールミル混合により非常に微細に粉砕されたため、低温でより容易に還元が開始されたものと考えられた。一方、硝酸ニッケルを用いて調製したプロセスBではこれらと大きく異なる湿度曲線を与え、320℃付近から還元が開始し、そのピークは440℃付近にあるブロードな曲線を与えた。この粉末は硝酸ニッケルを溶解・析出させたものを酸化処理して得ているため、XRD回折からは残存の硝酸塩や不純物相は確認されなかった（Fig.3.27b）が、十分に分解されなかった硝酸基等が僅かに残ったため、NiOを用いた粉末に比較してより高い還元温度が必要となったものと考えられた。しかしなが

ら、いずれの混合粉末においても600℃までに完全に還元反応は終了しており、本研究で設定した還元温度700℃は充分な条件であるものと考えられた。

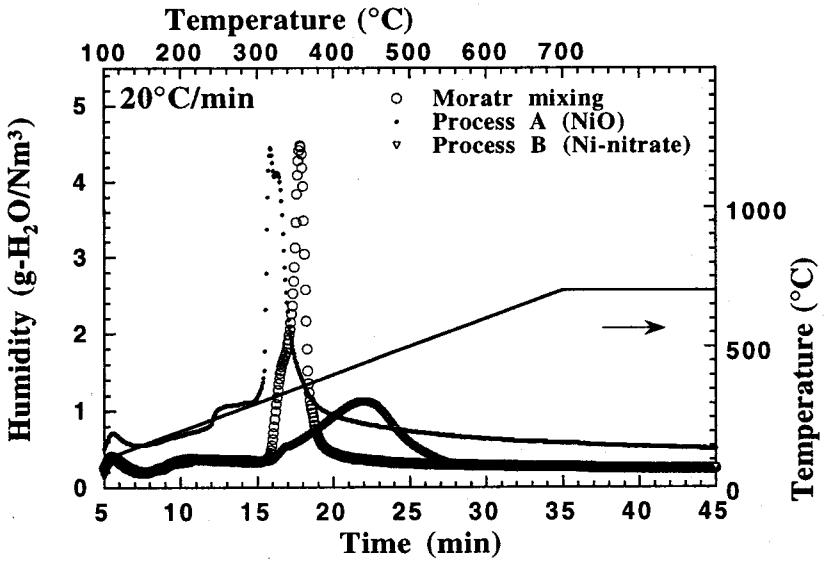


Fig.3.28 Hygrometry analysis for the Al_2O_3/NiO mixtures prepared by the different processes (heating at 20°C/min upto 700°C).

本研究では、NiOとAl_2O_3の共存下での還元反応によるNiの生成が重要な点となる。そこで、この反応の熱力学的な検証を行った。

NiOとNiの平衡反応；

$$2\,Ni + O_2 = 2\,NiO \qquad (3.6)$$

の熱力学的平衡条件より、温度T = 900 - 1400 K（627-1127°C）の範囲でのNi/NiO共存のための平衡酸素分圧（P_{O_2}）は次式で示される[9]。

$$P_{O_2} = \exp\{(-56{,}330 \pm 130) / T + 20.42\}\ (atm) \qquad (3.7)$$

即ち、雰囲気中の酸素分圧が(3.7)式以下になる条件でNiOの還元が進行する。700℃（973 K）での平衡酸素分圧は、$P_{O_2} = 5.3 \times 10^{-17}$ atmと計算される。しかし、本研究の実際の条件ではAl_2O_3粉末がNiOと共存している。この場合、

$$2\,Ni + O_2 + 2\,Al_2O_3 = 2\,NiAl_2O_4 \qquad (3.8)$$

のスピネル相の反応も考慮しなければならない[7,9,10]。即ち、反応(3.8)の平衡条件を考慮した場合、その平衡酸素分圧は

$$P_{O_2} = \exp\{(-58{,}240 \pm 480) / T + 17.94\} \text{ (atm)} \qquad (3.9)$$

と表現される。即ち本式より700℃では$P_{O_2} = 6.3 \times 10^{-19}$ atmと計算され、Ni-NiO平衡条件よりも低酸素分圧が、即ちより強い還元条件が必要であることが示される。

本研究では、乾燥した高純度水素を使用して還元処理をおこなっている。この場合、水素ガスの露点-75℃より飽和蒸気圧が1.2×10^{-6} atmと求められるため、$2H_2+O_2=2H_2O$の平衡条件より700℃での酸素分圧P_{O_2}が10^{-47} atmと求められる。このことは、本研究で用いた実験条件が式3.6及び3.8に示された反応の平衡条件よりも十分に低い酸素分圧を与え、従ってNiOを還元すると共にスピネルなどの反応相の生成を抑制するのに充分な還元条件であることが示された。実際に、700℃で還元反応を行った場合のXRD回折からはα-Al_2O_3とNi金属のみが確認され、NiOの残留や$NiAl_2O_4$スピネルの生成などは認められなかった（Fig.3.27c）。

還元に引き続くホットプレス焼結はアルゴン気流中1450℃で行った。しかしながら、黒鉛製のダイス及び発熱体を用いた焼結炉にて作製しているため、炉内の正確なCO_2-CO-O_2平衡条件を見積もることができない。その為、本作製条件での正確な酸素分圧が推察できず、焼結が前述の還元条件を満足しているかが予測できなかった。にもかかわらず、得られた複合体のXRD回折（Fig.3.27d）からは目的の２相以外の反応相などは確認されなかった。従って、実際の焼結条件は、式(3.9)で計算される1450℃でのスピネル生成の平衡酸素分圧、10^{-7} atm以下であるものと考えられた。

プロセスAで得られた混合粉末のTEM写真をFig.3.29に、またプロセスBで作製された仮焼前、仮焼後及び700℃での還元後の粉末の写真をFig.3.30に示す。ボールミル法で作製したAl_2O_3/NiO混合粉末（Fig.3.29）では、数100nmのNiO粒子が分散していることが分かる。これは原料として用いた粉末が数10μmであり、ボールミルによる粉砕限界に達していることを示している。

一方、プロセスBで得た仮焼前の混合粉末では、α-Al_2O_3の一次粒子の周囲を形状の明確でない膜状の不定形層が取り囲んでいることが分かった（Fig.3.30a）。この相のEDX分析の結果、Niに加え窒素が検出されたことから、乾燥により析出した硝酸ニッケルであることが分かった。この混合粉末を450℃で仮焼すると非常に微細な20nm程度の粒子がAl_2O_3表面に析出していることが確認され（Fig.3.30b）、さらにこれを還元した場合でも、その形状・サイズや分散状態がほとんど変化せず、20～40nmのナノ粒子が均一にAl_2O_3表面を被覆するように析出していることが、Fig.3.31から明らかとなった。EDX分析によりこの析出ナノ粒子にはNiが含まれていることが示されたことから、還元生成したNi金属であることが分かった。

以上の電子顕微鏡観察結果とXRDによる粉末の相同定の結果を合わせて、プロセスBの各段階での粉末状態の変化をFig.3.32にまとめた。まず、硝酸ニッケルのアルコール溶液と

Al_2O_3の混合粉末を乾燥した段階でAl_2O_3表面に硝酸塩が均一に析出し、これを仮焼することにより数10nmのNiOナノ粒子がアルミナ一次粒子表面に析出する。さらに700℃の水素還元では、この粒子の形態及びサイズはほとんど変化することなく金属Niに還元され、Al_2O_3粉末と“金属ナノニッケル粒子”との“複合粉末”を形成することが明らかとなった。

このようなプロセスAとBによる混合粉末の形態の大きな違いは、焼結の進行と最終的に得られる焼結体の微細組織の差違を生じると考えられ、このことは複合体の機械的特性にも大きく影響するものと考えられる。これらの詳細に関しては後節で詳しく考察する。

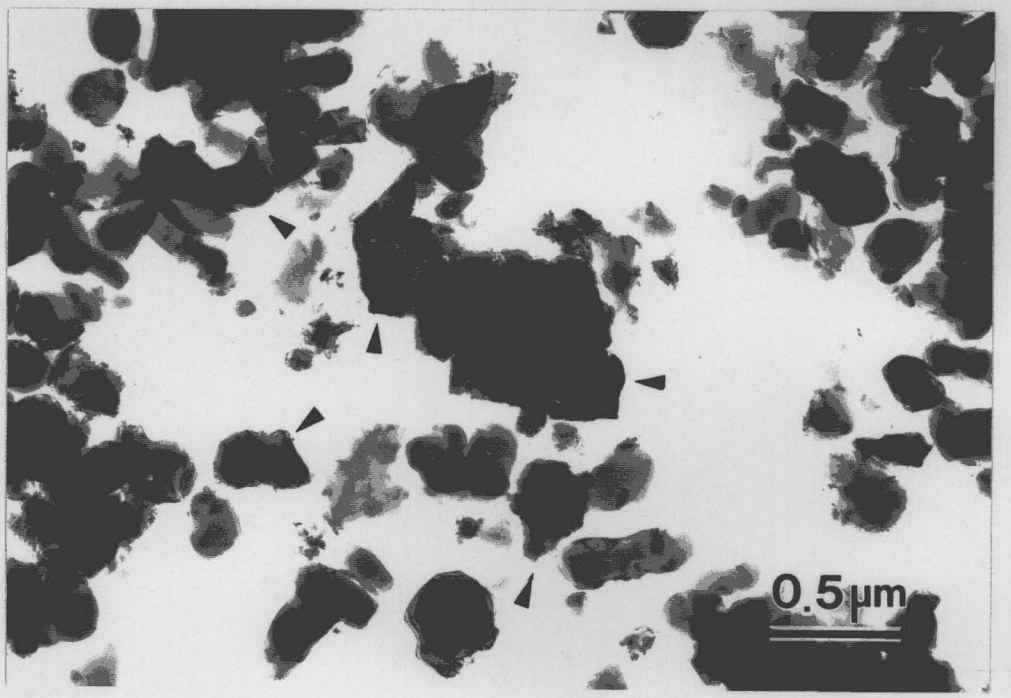


Fig.3.29 TEM micrograph of the ball milled α-Al_2O_3 and NiO mixture (process A). Arrows indicate NiO particles.

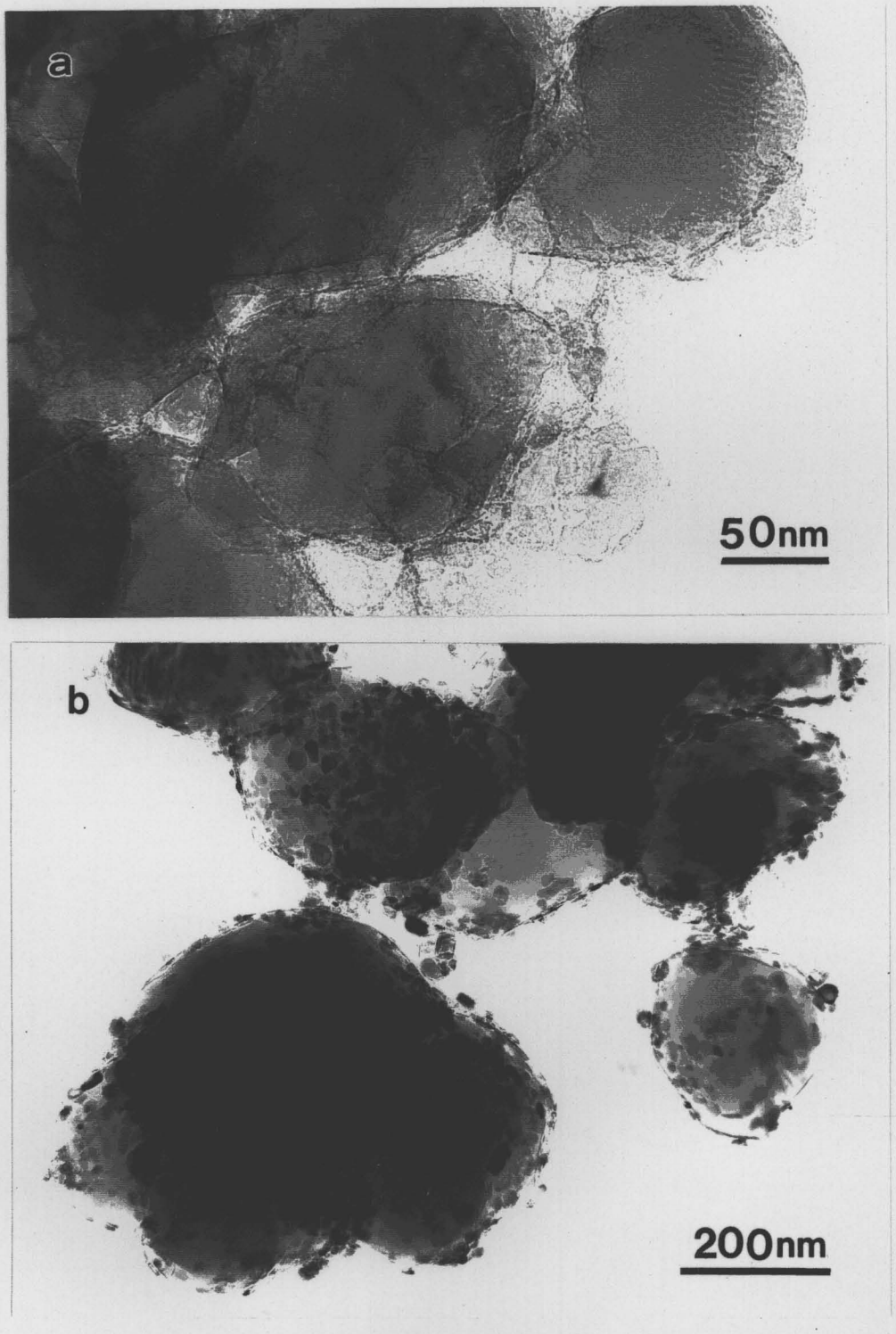


Fig.3.30 TEM images of the mixtures corresponding to a sequence of the powder preparation for process B. α-Al_2O_3 and $Ni(NO_3)_2$ nH_2O mixture before (a) and after (b) calcining at 450°C for 1hr in Air.

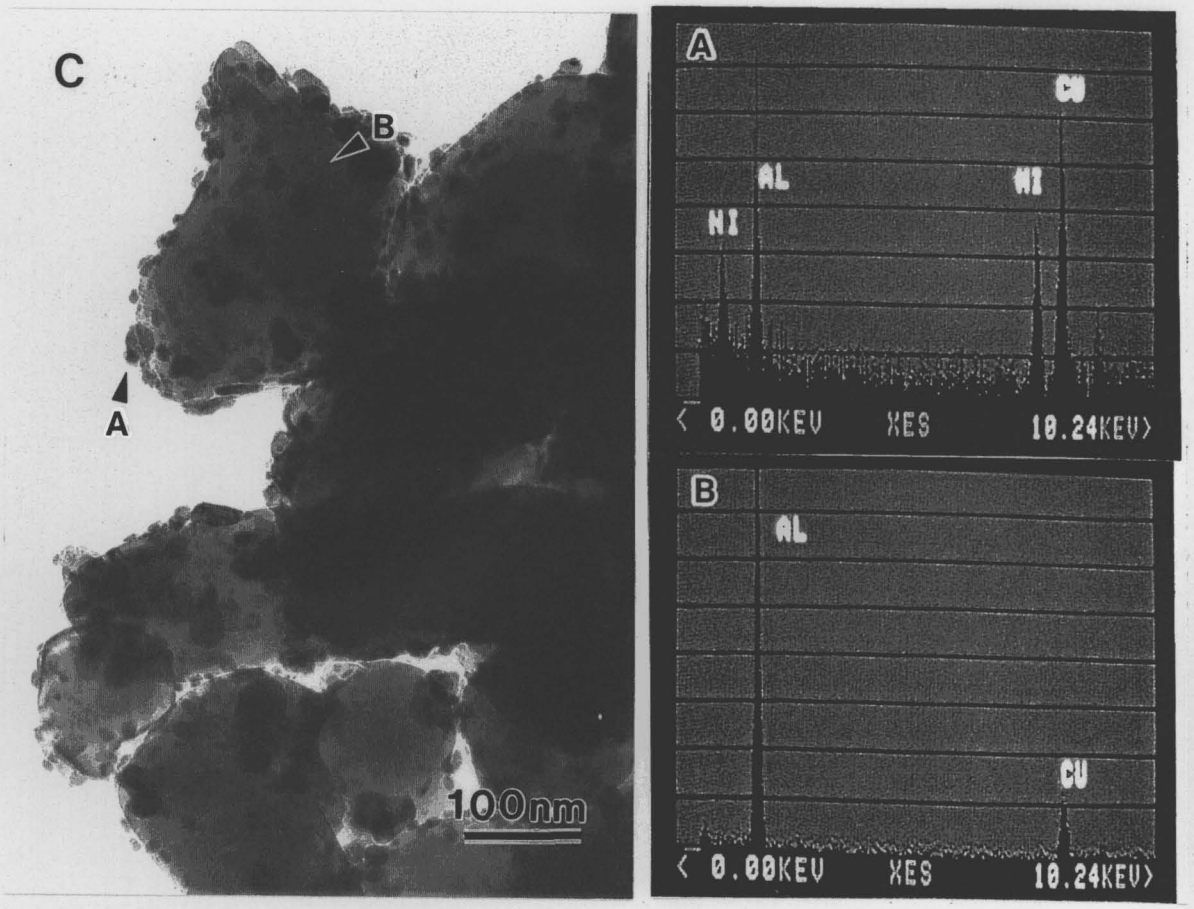


Fig.3.31 TEM image of the powder mixture rduced by hydrogen at 700°C, and EDS spectra corresponding to the analytical points of (A) and (B) .

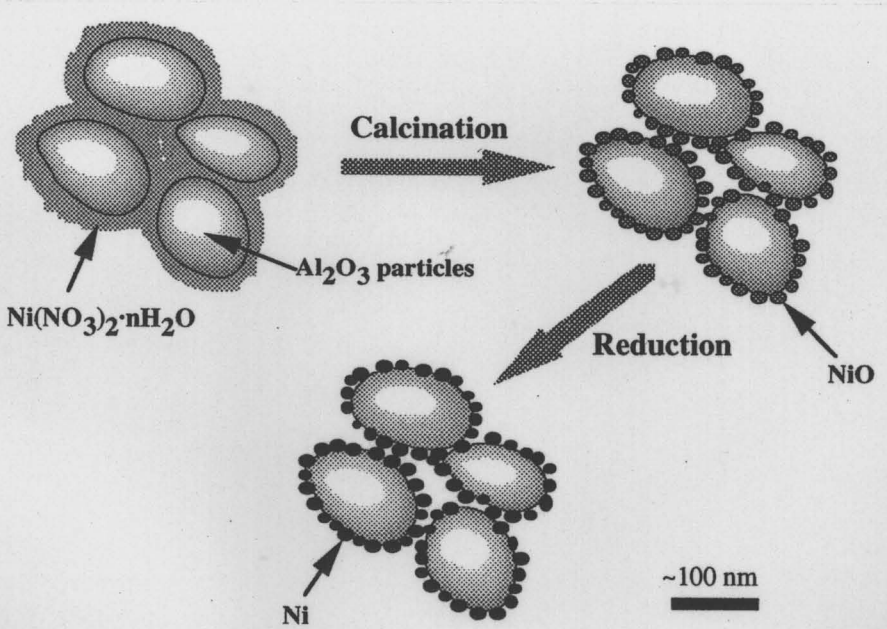


Fig.3.32 Schematic diagram of formation of " nanometer-sized composite powder" for Al_2O_3/Ni in process B.

3-2　焼結体の密度変化

相対密度のNi添加量依存性をプロセスAとBを比較してFig.3.33に示す。NiOを出発原料として用いた場合、添加量の増大と共に相対密度は低下し、20vol%Niの場合は96%となった。ところが、硝酸塩を用いたプロセスBで作製した場合は、添加量が15vol%まで相対密度が99%以上と緻密化が達成された。

この差は、Aで作製した粉末では、プロセスBの時よりも比較的大きなNiが分散された結果、添加量が増すにつれ緻密化が阻害された結果であると考えられた。通常の粒子分散系セラミックス複合材料では、第2相分散相が微細化するほど焼結密度の上昇は抑えられる、即ち緻密化が阻害されることが知られている。しかしながら、本系でこうした挙動とは逆の結果を得たのは、焼結温度が分散相であるNi金属の融点（1453℃）に極めて近く、その粘性がかなり低下しているため、もはや固い固体としての挙動を示さずに焼結自体が液相焼結的に進行しているためであると考えられた。

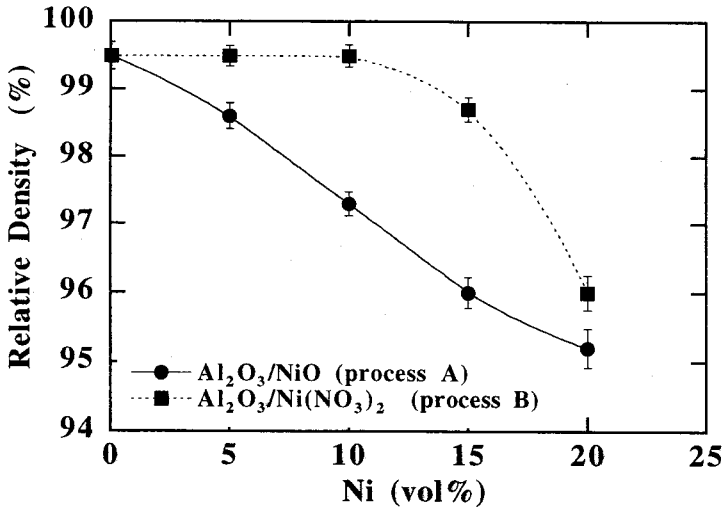


Fig.3.33　Variation of relative density for Al_2O_3/Ni composites as a function of nickel content.

3-3　Niの分散状態とサイズに及ぼす作製プロセスの影響

出発原料を酸化ニッケル及び硝酸ニッケルとして、異なるプロセスで作製したAl_2O_3/NiO混合粉末を用いて還元・焼結法で作製したAl_2O_3/5vol%Ni複合材料の代表的なTEM組織写真を比較してFig.3.34に示す。プロセスAで作製した場合、分散したNiのうち100nm以下の細かいものは一部マトリックス粒内に取り込まれていたが、1μm程度のNiは粒界に存在していた（Fig.3.34a）。

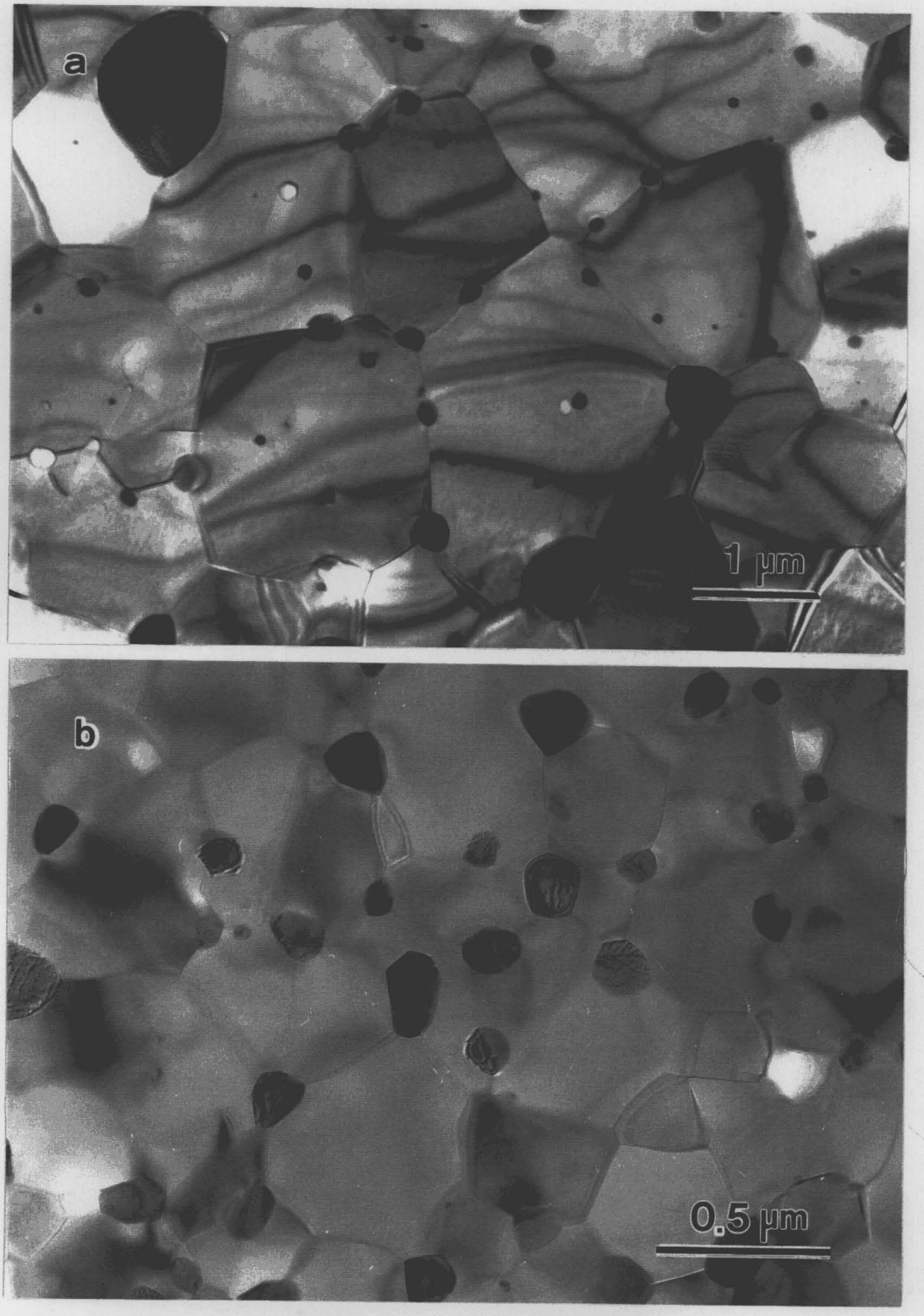


Fig.3.34 Typical microstructures of the Al_2O_3/5vol%Ni composites fabricated by the reduction and hot-pressing technique: Al_2O_3/NiO powder mixtures used were prepared by process A (a), and process B (b), respectively. The sintering was performed under the same condition (1450°C, 30 MPa for 1 hr) for both composites.

一方、硝酸塩を用いて作製した材料ではNi粒子のサイズは比較的均一で、その多くがAl_2O_3マトリックスの粒界及び三重点に位置していた（Fig.3.34b）。また、マトリックスAl_2O_3の粒径も同一の焼結条件で作製したにも関わらず異なり、プロセスBの試料ではAに比較して微細化されていた。

以上のTEM観察で得られた結果から、焼結体中に分散するNiの粒度分布を画像解析により求めて比較した結果をFig.3.35に示す。本図中、粒内及び粒界に存在したNi粒子数を各粒度毎に示した。また、これより得られた平均粒径と粒内／外での存在割合をまとめてTable.3.2に示す。プロセスBで作製した複合材料では、存在するNiの粒度分布は狭く、最大でも400nm程度であった。本材料でのNiの平均粒径は96 nmであった。また、本材料では多くのNi分散粒子（個数基準で約82%）はマトリックス結晶粒界に存在していることから“粒界ナノ複合型”[19]であることが明確となった。一方、NiOを出発原料として作製した材料（プロセスA）では、500nmを越えるNi粒子も確認され、すべてのNi粒子の平均粒径は190nm程度であった。加えて、硝酸塩から作製した材料と異なり、約1/3の粒子が粒内に取り込まれ、その平均粒径は100nm程度であった（Table 3.2）。

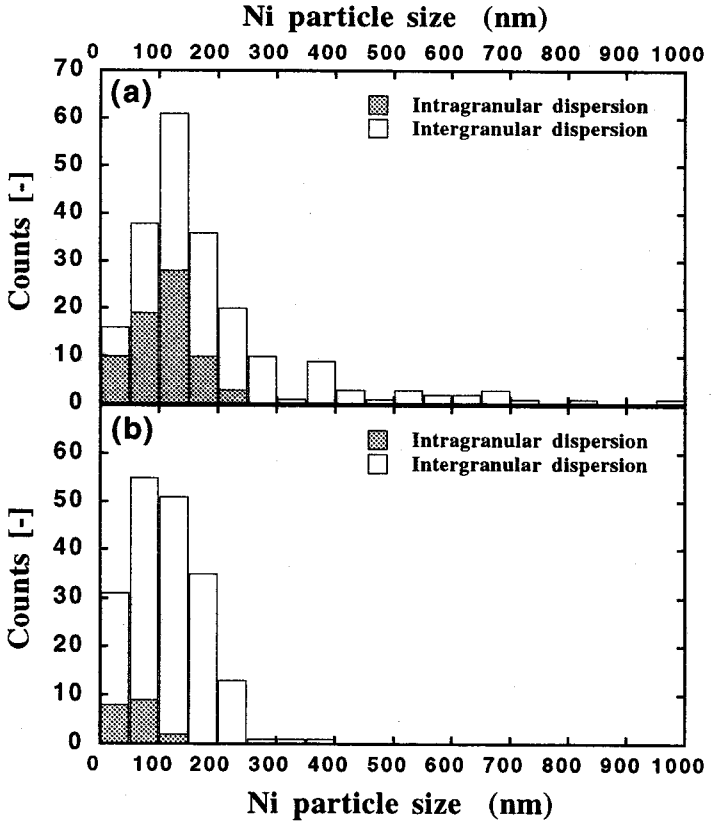


Fig.3.35 Particle size distribution of Ni in the Al_2O_3/5vol%Ni composites fabricated from Al_2O_3/NiO mixtures: (a) prepared by process A and (b) from process B . Approximately 200 particles were counted for each specimen.

Table 3.2 The particle size and the intra/intergranular dispersion ratio of Ni-metal in the Al_2O_3/5vol%Ni composites.

Starting material	Intragranular-Ni fraction(%)/size(nm)	Intergranular-Ni fraction(%)/size(nm)	Average size of Ni particle(nm)
Al_2O_3/NiO	33.7 / 101	66.3 / 224	185
Al_2O_3/$Ni(NO_3)_2$	17.9 / 49	82.1 / 130	96

Note; The fraction of the Ni dispersion is in number.

Table 3.3 The average and maximum grain size of matrix in the Al_2O_3/5vol%Ni composites.

Starting material	Average grain size* (μm)	Maximum grain size* (μm)
Al_2O_3/NiO	0.96	~2.3
Al_2O_3/$Ni(NO_3)_2$	0.64	~0.9
monolithic Al_2O_3	1.2	~3.4

* The average grain size was estimated by the linear intercept method from the etched surfaces (1400°C for 1 hr under a vacuum ~$3x10^{-3}$ Pa), and the maximum values were estimated from the largest grains presented in the pictures.

Table 3.3にAl_2O_3/8vol%Niナノ複合材料のマトリックス平均粒径を示す。最も微細なNiが分散したプロセスBで作製された複合体が最も細かいマトリックス平均粒径を与えたのに対し、NiOを用いたものは約1μm、単相Al_2O_3では1.2μmとなった。このことは材料中で観察されたマトリックスの最大粒径を比較した場合も適用でき、B法で得たものがその最大粒径が最も細かいことが明らかとなった。

この様に、Al_2O_3とNiOの混合粉末から同一の還元・焼結条件により作製したにも関わらず、微細組織の特徴は異なっていた。これは用いたAl_2O_3/NiO混合粉末の形態の違いに因るものと考えられた。

前述したように、硝酸塩を用いて作製した場合、仮焼後に得られた粉末では数10nmのNiO粒子が均一にAl_2O_3一次粒子表面を覆った状態にあり、このサイズと形態は700℃の還元処理後でも保持されていた（Fig.3.30～3.33）。即ち、この後の焼結過程においてNi粒子そのものが粒成長したとしても、初期のNiサイズが小さい場合には。比較的微細なままで残されるものと考えられる。加えて、同一体積分率（5vol%）のNi添加量であっても、焼結進行前のNi粒子サイズが小さいため（Fig.3.31）、プロセスBの試料中に存在する単位体積当たりのNi粒子数はプロセスAのそれよりも多く、従って焼結過程でのマトリックスAl_2O_3の結晶粒子成長をより阻害したために、マトリックス粒径の差が生じたものと推察される。

一方、NiOをボールミルして得た混合粉末では、その状態でのNiO粒径の分布幅が広く、

数100nm程度のNiO粒子も確認される（Fig.3.29）ことから、焼結中にこれらが更に成長するため、最終的な複合材料で大きなNi分散相の粒径分布を示すものと考えられた。このことは特にNi添加量が多い場合には顕著であり、15vol%以上では1μmを越えるNiの凝集粒子も確認された。

以上、Al_2O_3とNiO混合粉末を還元焼結することで、微細なNiが均一に分散したAl_2O_3/Niナノ複合材料が得られる事が示された。特に、硝酸ニッケルを原料として用いて溶液法でAl_2O_3/NiO混合粉末を作製して用いた場合により微細で均一なNi分散が得られ、この方法がAl_2O_3/Niナノ複合材料を作製するために非常に有効な手段であることが示された。

3-4 機械的特性と組織・プロセスの相関

得られた複合材料のビッカース硬度及びヤング率の組成依存性をFig.3.36に示す。硬度、弾性率共にAl_2O_3/Wで得られたような複合則から期待される値以上の向上はほとんど確認されず、15vol%Ni添加量程度まで複合則により予想される上限値にほぼ一致した（図中直線）。しかし、15vol%以上のNi添加量では、複合則の理論値よりも低下し、20vol%Ni添加で、Hv = 12.7（プロセスA）及び13.5 GP（プロセスB）、E = 345.6 GPa（プロセスA）及び342.6 GPa（プロセスB）となった。これは、共にNi添加量の多い領域では緻密化が阻害され、相対密度が低下したためであると考えられる。

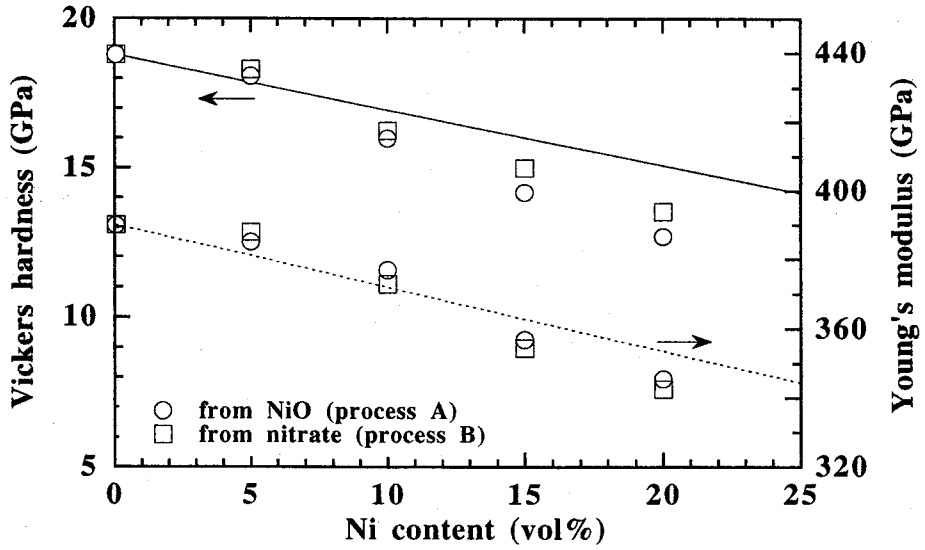


Fig.3.36 The effect of volume fraction of Ni dispersion on the Vickers hardness and Young's modulus for Al_2O_3/Ni composites fabricated by using NiO and nickel nitrate as raw materials. The straigh lines indicate the theoretical values calculated by assuming the rule of mixture.

以上、本系で複合則以上の特性向上が認められなかったのは、Al_2O_3/Ni系複合体ではAl_2O_3/W複合材料と逆にマトリックスの熱膨張係数が分散相であるNiより小さく、従って、第2章第2節3-5及び第3章第3節3-3で議論したような熱膨張ミスマッチによる局所応力は、分散相粒子の法線方向に引っ張り応力が発生することとなる。したがって、マトリックス粒内の内部応力によるAl_2O_3粒自信の硬化は顕著に現れないためと考えられた。

得られた複合材料の破壊強度のNi添加量依存性をFig.3.37に示す。いずれの方法で作成した場合も、添加量が5vol%の時に最大の破壊強度を示した。特に硝酸ニッケルを用いた場合、平均1090MPaという高強度が得られた。添加量が7.5vol%以上では徐々に強度の低下が見られ、20vol%Ni添加ではいずれの試料とも700MPa程度の強度値まで低下した。しかしながら、この値はなおも同一条件で作製した単相Al_2O_3と同程度の強度である。この様な強度低下は、Niの添加量増大に伴い、（1）相対密度の低下、及び（2）Niの凝集による破壊源寸法の増大、によるものと考えられる。

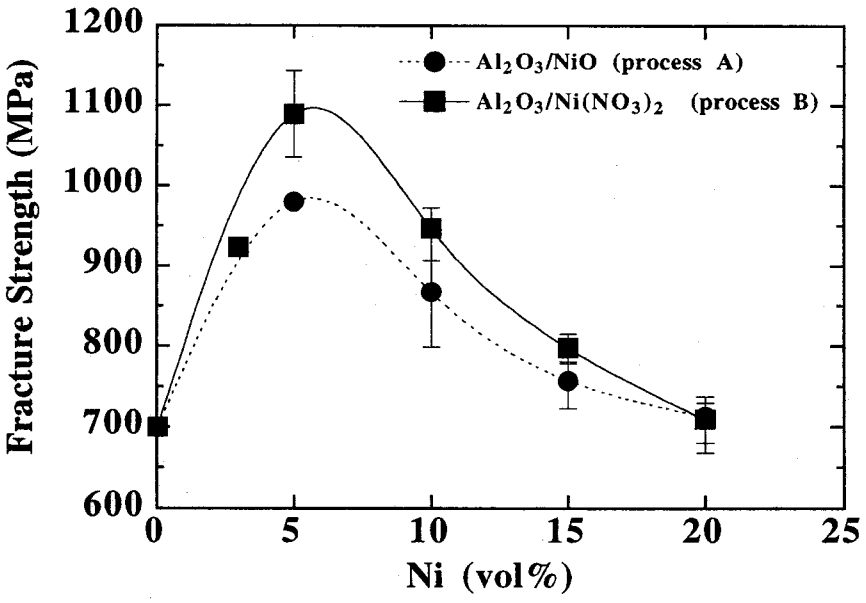


Fig.3.37 The effect of volume fraction of Ni dispersion on the fracture strength for Al_2O_3/Ni nanocomposites fabricated using NiO and nickel nitrate as raw materials. The error bars covered the extremes in the obtained values.

本研究では、プロセスAとBのいずれの場合でも5vol%のNi添加量で強度が最大となった。この同一添加量の複合材料を比較した場合、Niの粒径とマトリックス平均粒径が共に異なることは前節で述べた（Table 3.2及び3.3）。即ち、複合体の破壊強度の違いもこうした組織の差で説明できるものと考えられる。

一般に脆性材料であるセラミックス多結晶体の破壊強度は、以下の式で示され、

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{1C}}{c^{1/2}} \qquad (3.10)$$

ここでK_{1C}、c及びYは破壊靭性、初期亀裂の1/2の長さ、及び亀裂形状で決まる幾何学的定数である。多結晶体ではcは通常結晶粒径dと等価と考えることができる。即ち、本式はセラミックスの結晶粒径を小さくすることで破壊強度を改善できる事を示している。本研究で作製されたAl_2O_3/Niナノ複合材料では微細なNiが均一に分散した結果、プロセスBで与えられた複合体ではマトリックス粒径が微細に制御され、この為に高い破壊強度（1GPa以上）が得られたものと考えることができる。式3.10は、2つの多結晶体の破壊源の形状が同一で（即ち、同じ形状因子Yを持つ場合）、破壊靭性値がほぼ同一ならば、その強度の比は粒径dの比で規定されることを示している。

$$\frac{\sigma_{f,2}}{\sigma_{f,1}} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{0.5} \qquad (3.11)$$

本研究で得られたAl_2O_3/5vol%Ni複合体及び単相Al_2O_3の破壊靭性はほぼ3.5 MPa·$m^{1/2}$と同じであることから（後述）、この様な取り扱いができる。即ち、Table 3.3で示されたマトリックスの平均粒径比から推察すると、Al_2O_3単相に対してプロセスAの材料では強度向上の予測値が12%、プロセスBの材料では同様に37%が得られる。実際の強度比は$\sigma_{f,NiO} / \sigma_{f,Al_2O_3}$ = 43%及び$\sigma_{f,Nitrate} / \sigma_{f,Al_2O_3}$ = 60%となり、3.11式ではこれらの強度向上を十分説明できない。しかし、ここで平均粒径ではなく、材料中で認められた最大粒径を3.11式に適用した場合、プロセスA及びBの材料の強度予測値はそれぞれ22%及び94%となる。これは、材料の平均粒径だけではなくその最大粒径により破壊強度特性が説明できることを示しており、実際の強度向上をより良く説明できる。

以上のことから、溶液化学法で金属の原料を添加した場合は、微細なNi粒子を分散することが可能であり、このためマトリックスの平均粒径を抑制すると共に最大粒径も抑制され、Al_2O_3マトリックス粒度分布を狭くすることが可能である。この様に本プロセス、特に溶液法を用いて作製した場合、材料にとって望ましい微細組織を得ることができ、この結果材料の破壊強度が顕著に改善できたものと考えられた。

破壊靭性（K_{1C}）のNi添加量による変化をFig.3.38に示す。共に添加量が10vol%まで、K_{1C}の変化はほとんど認められず、単相Al_2O_3とほぼ同様の値（3.5 MPa·$m^{1/2}$）を示した。しかし、これ以上の添加量ではK_{1C}の向上が認められ、20vol%Ni添加のプロセスAの試料では4.5 MPam$^{1/2}$、プロセスBでは4.0 MPa·$m^{1/2}$となった。K_{1C}はNi添加量が多くその粒子サイズが大きいほど高い値を示した。

これまでのAl_2O_3/Ni複合材料の破壊靭性に関する研究では、Niの塑性変形能が高靭化に寄与していることが報告されている[6, 12-16]ことから、本研究で作製したAl_2O_3/Niナノ複合材

料でもこうした効果が期待される。そこで、プロセスA及びBで作製したAl_2O_3/15vol%Ni試料表面に導入したクラックの伝播状況をSEMにより観察し、その写真をFig.3.39に比較して示す。

NiOを用いて作製した試料（Fig.3.39a）ではクラックは主にマトリックス粒界やAl_2O_3とNiの界面を偏向しながら伝播している。また、Ni添加量の多い場合、偏向したクラックと破面とのインターロックブリッジング[20]などの相互作用も確認された。この相互作用が比較的大きなNi粒子との間で生じる場合、Niが塑性変形した兆候が一部に認められたものの、その様な変形は本材料中においては顕著な現象ではなかった。一方、硝酸塩を用いて作製した試料では、クラックは主として直線的に伝播しており（Fig.3.39b）、ディフレクションやブリッジングはプロセスAにより得た複合体に比較して顕著ではなかった。

マトリックス中の第2相分散相の塑性変形能を有効に利用するためには、外部からの印加応力を分散相に伝播する必要があり、そのためにはマトリックスと界面の結合が強いことが条件となる。本Al_2O_3/Ni系では前にも示したようにAl_2O_3マトリックスに比較してNi分散相の熱膨張係数は大きく、従って作製プロセス中にNi/Al_2O_3界面の垂直方向（半径方向）に引っ張り応力が生じる（Fig.2.13）。このことはセラミックス／金属界面は物理的に強くないことを示唆しており、クラックの伝播観察の結果を矛盾なく説明できるものと考えられる。異種界面構造とこうした特性の相関については第4章第3節3-3で詳しく考察する。

以上のことから、本系の靭性向上メカニズムは主としてクラックと組織の相互作用に伴うものであり、ソフトなNiの塑性変形による高靭化は顕著ではない。これは、分散したNiが特にプロセスBで作成した試料で微細であるため、進展クラックとNi粒子の相互作用による塑性変形でのエネルギー吸収が十分に生じないためであると考えられた。

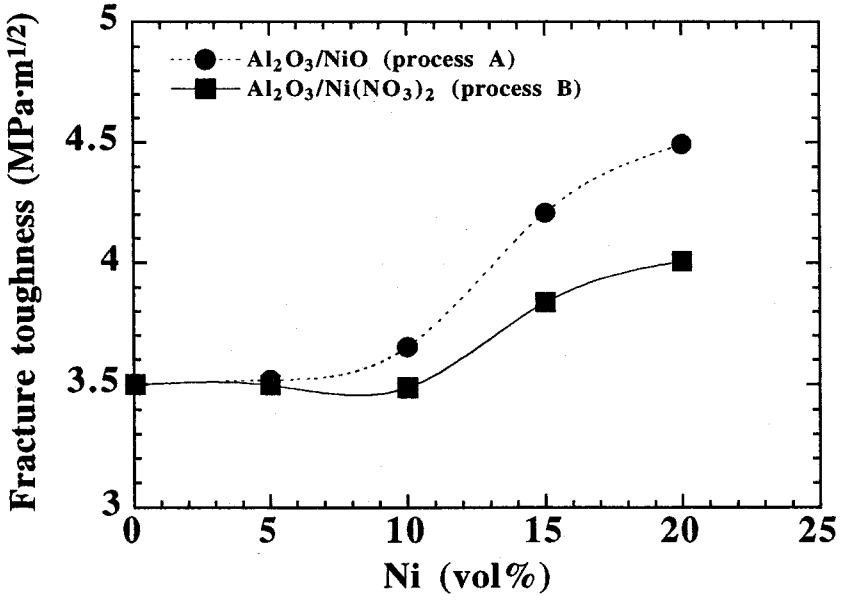


Fig.3.38 The dependence of fracture toughness on Ni content for the Al_2O_3/Ni composites.

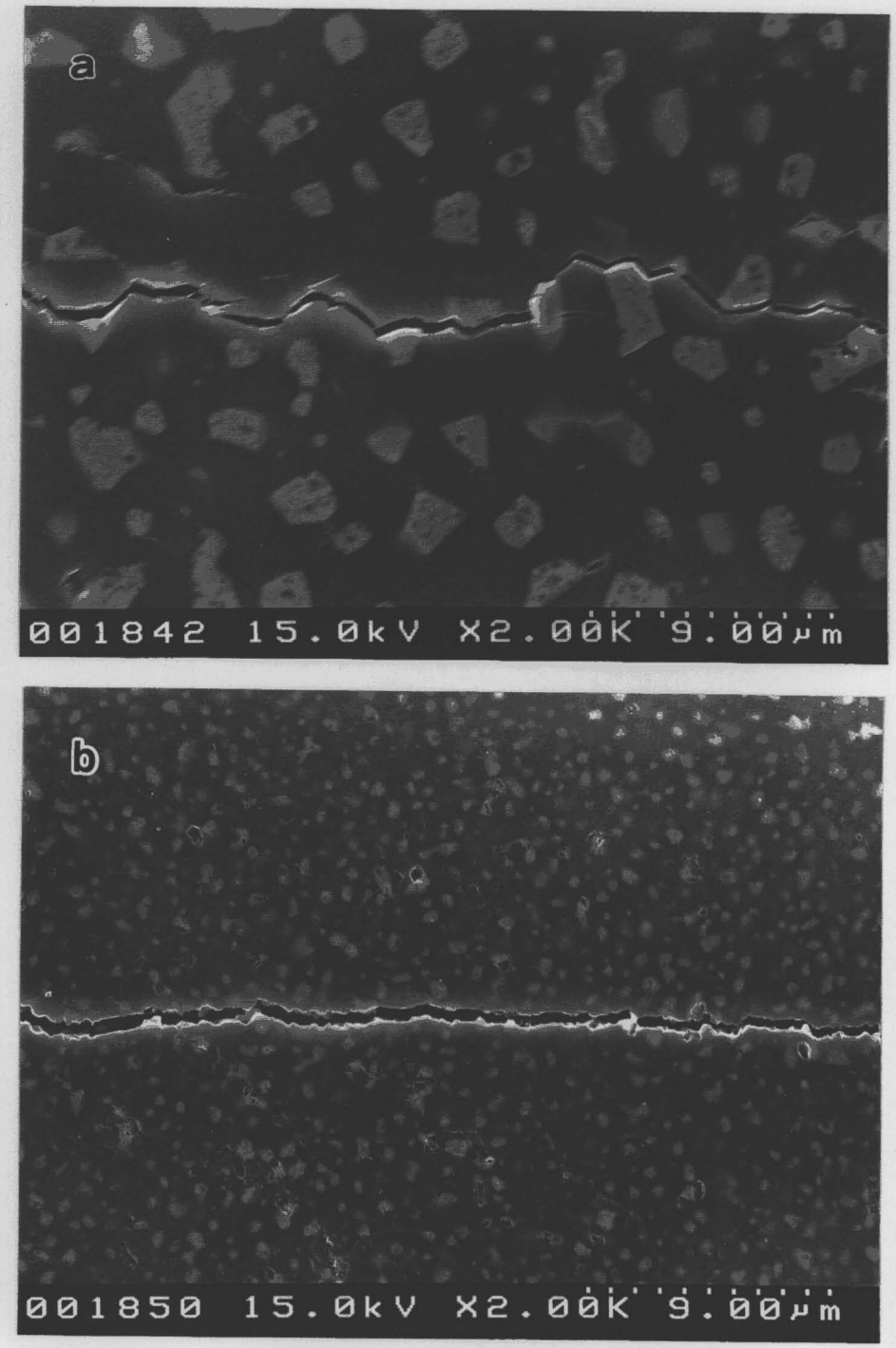


Fig.3.39 Crack propagation on the surface of Al_2O_3/15vol%Ni composites prepared using (a) NiO and (b) $Ni(NO_3)_2$ as initial materials. The cracks were introduced by the Vickers indentation under the load of 49 N.

4. まとめ

Al_2O_3/Niに関する本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1）種々の方法で調整したAl_2O_3とNiOの混合粉末を用いて、これに還元・ホットプレス焼結法を適用することで緻密なAl_2O_3/Niナノ複合材料を作成することに成功した。

2）複合体分散相であるNi源を溶液状態でAl_2O_3粉末と混合し仮焼する溶液化学的手法を応用して調製したAl_2O_3/NiO粉末では、20～40nmのNiOナノ結晶がAl_2O_3一次粒子表面に均一に析出した複合形態の粉末を形成できることを示した。

3）上記方法で作成した複合材料では、ナノメーターサイズのNi金属がAl_2O_3と反応することなく均一分散した組織を有するナノ複合材料が作製された。詳細な組織観察の結果、100nm程度のNi粒子が、主にAl_2O_3マトリックス結晶粒界に存在した粒界ナノ複合型微細組織を示すことを明らかにした。

4）本材料ではソフトなNi金属を分散させているにも関わらず、破壊強度が1.1GPaと通常の単相アルミナセラミックスに比較して約1.6倍も改善可能であることが示された。これはナノメーターサイズで均一に分散させることで、材料の破壊強度に影響することなく粒成長の抑制と組織の均質化が図られた結果であるものと考えられた。

5）15vol%以上では、Niの添加量に従って破壊靭性が向上し、この効果は特にNiOを出発原料として作製した試料で顕著であった。高靭化機構は主にクラックと粒成長したNi分散相との相互作用によるものであった。しかし、分散Ni粒子がナノサイズと細かい場合、その塑性変形による靭性への寄与は十分に発現していないことが分かった。

6）以上の結果から、粉末調製及び焼結プロセスを制御することでAl_2O_3/Ni系材料でナノ複合化可能なことが明らかとなった。即ち、ソフトな金属を分散相として用いた場合にもナノ複合化することでセラミックスの機械的な特性を充分に改善できることを示した。

文献

1 R. A. Roy and R. Roy, Mat. Res. Bull., **19**, 169-177(1984)
2 E. Breval, G. Dodds, and C. G. Pantano, Mat.Res.Bull., **20**[10], 1191-1205(1985).
3 R. Roy, Science, **238**, 1664-1669(1987)
4 E. Breval and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 5463-5469(1992).
5 E. Üstündag, R. Subramanian, R. Dieckmann and S. L. Sass, Acta Metall. Mater. **43**[1], 383-389(1995)
6 E. Üstündag, P. Ret, R. Subramanian, R. Dieckmann and S. L. Sass, Mater. Sci. Eng. A, **A195**, 39-59(1995)
7 D. Rodeghiero, O.K. Tse, J. Chisaki and E.P. Giannelis, Mater. Sci. Eng. A, **A195**, 151-161(1995)
8 R. Subramanian, E. Üstündag, S. L. Sass and R. Dieckmann, Solid State Ionics, **75**, 241-255(1995)
9 F. A. Elrefaie and W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., **128**[10], 2237-2242(1981)
10 K. P. Trumble and M. Rühle, Acta Metall. Mater., **39**[8], 1915-1924(1991)
11 C. Wan and M. Dupeux, J. Mater. Sci., **28**, 5079-5087(1993).
12 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **6**, 31-37(1990)
13 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 95-100(1992)
14 E. Breval, Z. Deng, S. Chiou and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 1464-1468(1992).
15 T. Ekström, J. Euro. Ceram. Soc., **11**, 487-496(1993)
16 W.H. Tuan, H.H. Wu and T.J. Yang, J. Mater. Sci., **30**, 855-859(1995)
17 T. Sekino, A. Nakahira, M. Nawa and K. Niihara, ; pp.745-750 in Proc.of the Int. Ceram. Conf. Australia 1992 (Edited by M.J. Bannister. CSIRO, Melbourne, Australia, 1992).
18 K. Niihara, T. Sekino, A. Nakahira, New Functionality Materials, Vol.C, (Elsevier Science, Tokyo, 1993), pp.751-756
19 K. Niihara, J. Ceram. Soc. of Jpn., **99**[10], 974-982(1991).
20 P.L. Swanson, C.J. Fairbanks, B.R. Lawn, Y.W. Mai and B.J. Hockey, J. Am. Ceram. Soc., **70**[4], 279-289(1987).

第５節　小括

本章では、Al_2O_3/金属ナノ複合材料の特性をより改善するために、焼結中にW及びNi金属ナノ粒子をその場（In-Situ）析出させる作製方法を開発し、その結果得られた組織の特徴とプロセスとの相関、及び機械的特性について示した。

１）金属酸化物とアルミナの粉末を簡便なボールミル法により混合することで、或いは金属溶液とアルミナを混合、空気中仮焼することでAl_2O_3/酸化物複合粉末を調製し、これを還元雰囲気下で焼結することによって目的酸化物のみを還元し金属をアルミナセラミックス中に“その場”析出・分散させることが可能であった。

２）本法により数10nm程度と非常に微細な金属WをAl_2O_3マトリックス中に多数析出分散させることに成功した。さらに、溶液化学的方法と本法を組み合わせてAl_2O_3/Ni系複合材料の作製に応用した場合、20～40nmのNiOナノ結晶がAl_2O_3一次粒子表面を均一に「被覆」するように析出した複合粉末が作製され、その結果、焼結体では100nm程度のNi金属がAl_2O_3と反応することなく分散した組織のナノ複合材料の作製に成功した。

３）分散金属種と作製プロセスを選定することで、Al_2O_3/W系では「粒内型」の、Al_2O_3/Ni系では「粒界型」ナノ構造を有効に形成する手法を確立した。

４）微細組織が制御された結果、本材料ではソフトなWやNi金属を分散させているにも関わらず、破壊強度が1.1GPaと通常の単相アルミナセラミックスに比較して約1.6倍と非常に高いレベルまで改善可能であることが示された。これは、ソフトな金属でもナノメーターサイズで均一に分散させることで、材料の破壊強度に影響することなく粒成長の抑制と組織の均質化を図ることができたためであると考えられた。

以上の結果より、還元反応を応用したナノ複合化手法をセラミックス／金属複合材料系へ適用することの有効性を示した。

第４章
セラミックス／金属ナノ複合材料の組織形成過程と界面構造

第１節　はじめに

前章までに、ナノサイズのW, Niなどの金属をAl_2O_3セラミックスマトリックスの粒子内あるいは粒界に分散させた、Al_2O_3／金属ナノ複合材料が種々の作成プロセスを用いて作製可能であることが明らかになった。また、これらセラミックス／金属複合材料の室温での機械的性質はAl_2O_3単相材料に比較して改善されることを示した。加えて、このようなセラミックス基複合材料の特性はその微細組織に大きく依存することが示された。例えば、Al_2O_3中に数10nmのWが分散したAl_2O_3/Wナノ複合材料では、破壊強度が単相Al_2O_3に比べて顕著に改善され、また、硬度や弾性率が添加量に対して非線形的に変化する。このことは、セラミックス系複合材料の場合、機械的な特性に対して微細組織が非常に重要であることを示している。よって組織の形成過程を詳細に解析することで、特性に対して望ましい微細組織形成の手法へとフィードバックすることが可能であると考えられる。

しかしながら、セラミックス及びその複合材料の組織形成メカニズムに関するこれまでの研究では、最終的に得られた焼結体の組織を観察する、あるいはこの結果とコンピュータシミュレーション結果を比較検討するのみであった[1-3]。本研究で取り扱うようなナノ複合材料ではその微細組織が特に重要であるものの、その組織形成メカニズムに関しては従来から提唱されている焼結理論を用いた考察[4,5]が行われいるのみであり、形成過程の直接的な観察は全く例がない。これは、セラミックス系材料の組織が形成される温度が数百～千数百度と非常に高いため、その過程を直接観察することが困難であったためである。

ところが最近、電子顕微鏡を用いて1500℃以上の高温まで安定に加熱状態を作り、観察する手法が開発された[6,7]。特に粉末を直接電子顕微鏡中で加熱できるため、従来間接的に行われていたセラミックスなどの焼結過程や反応の過程を直接、しかも高分解能レベルで行うことが可能になった。

一方、本研究で取り扱う材料系では金属をセラミックス中に分散させており、当然のことながらこれらの結合様式は全く異なっており、その為に分散金属とマトリックスアルミナの界面構造は特異な状態にあると考えられる。これまでにもセラミックスと金属の結合に関しては、バルク多結晶体同士の接合による界面形成とその構造の研究例[8,9]や、単結晶表面への金属の積層化に伴う界面結合状態の実験的及び理論的研究[10,11]などがなされている。これら多くの研究は意図されて形成された純粋な異種界面であり、換言すればモデル系での研究である。しかしながら、本研究のように焼結法によって形成される微細組

織中に存在する異種界面の場合、様々な結晶学的方位の組み合わせやそれに伴う弾性率や熱膨張などの物理的性質の関係が生じると予想されるが、どの様な界面構造や結晶学的な関係により系が安定化されているかについては不明な点が多い。

これまで作製されたAl_2O_3/金属ナノ複合材料の機械的特性の評価から、これら複合材料では破壊進展時に生成されるクラックはマトリックスと金属粒子との界面を進行するケースが多い。この様に、セラミック／金属系ナノコンポジットでは、第二相分散金属粒子とマトリックスとの界面構造が非常に重要であり、特性との間に強い相関関係がある。即ち、ナノ複合材料の機械的性質や微細組織を詳細に検討すると同時に、その組織形成過程を解明し、それに伴い形成される異相界面構造を明らかにすることが、ナノレベルの材料界面の制御技術を確立する上で重要であると言える[12,13]。

本章では、特に望ましい微細組織が得られる還元焼結法で作製したセラミックス／金属ナノ複合材料の組織形成過程とその特徴を解明するために、第１節では電子顕微鏡内直接加熱法を応用したAl_2O_3/Wナノ複合材料の組織形成過程のその場観察の結果を示し、第２節では得られたナノ複合材料中での異相界面の構造と機械的特性との相関について考察した。

文献

1 P.W. Tasker, and A.M. Stoneham, Proc. Br. Ceram. Soc.(GB), No.34, 1(1984).
2 J. Zheng, and P.E. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., **76**[11], 2760(1993).
3 G.Q. Lu, J. Mater. Process. Technol., **59**[4], 297(1996)
4 A. Nakahira and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japan., **100**[4], 448(1992).
5 M. Inoue, A. Nakahira and K. Niihara, J. Jpn. Powd. and Powd. Metal., **39**[6], 484(1992).
6 T. Kamino, J. of Electron Microscopy, **43**, 104(1994).
7 上野ほか、電子顕微鏡, Vol.**28**, 202(1994).
8 K. P. Trumble and M. Rühle, Acta Metall. Mater., **39**[8], 1915(1991).
9 C. Wan and M. Dupeux, J. Mater. Sci., **28**, 5079(1993).
10 F. S. Ohuchi and M. kohyama, J. Am. Ceram. Soc., **74**[6], 1163(1991).
11 R. Brydson, J. Bruley, H. Mullejans, C. Scheu, and M. Rühle, Ultramicroscopy, **59**, 81(1995).
12 K. Niihara, et. al., New Functionality Materials, Vol.C : Synthetic Process and Control of Functionality Materials, (London, 1993), pp.751-756
13 新原ほか、「機能性表面の解析と設計II」化学工学シンポジウムシリーズ42（化学工学会、1994）,pp.50-60

第２節　ナノ複合化組織形成過程の高温その場観察

1. 緒言

Al_2O_3にSiCを分散したAl_2O_3/SiCナノ複合材料の場合、高硬度でAl_2O_3と反応しないSiCのナノメーターサイズ粒子が、Al_2O_3の焼結に伴う結晶粒成長過程で取り込まれることによって、マトリックス粒内分散ナノ粒子が形成されることが示されている[1,2]。一方、Al_2O_3セラミックスにNi金属を分散させ、マトリックスを高温で粒成長させた場合にも粒子がマトリックス結晶粒内に存在することが示され、この場合もAl_2O_3の粒成長或いは異常粒成長によって取り込まれたと説明されている[3,4]。

これまでに作製されたAl_2O_3/W及びAl_2O_3/Niナノ複合材料の組織観察の結果から、セラミックス／金属ナノ複合材料の場合にも、機械的特性（破壊強度、硬度など）は微細組織に大きく依存することが分かった。特に、ナノメーターサイズの粒子がマトリックス中に分散した場合は、マトリックス粒子が微細且つ均一化されることによって、また、ナノサイズの金属粒子がAl_2O_3単結晶粒子の内部に分散することによって特性が大きく改善されることが示された。特にAl_2O_3/Wナノ複合材料の場合、WO_3を金属源として用い、これを還元法で作成することによって数10～100nmのW粒子が均一に主にAl_2O_3結晶粒内に存在するナノ構造が実現できることが判った。この手法は非常に微細な金属を均一に分散できるため、組織制御の観点から考えると有利な手法である。しかしながら、用いているWO_3粉末の粒径が200nm程度であることを考えると、この様により細かい金属粒子がマトリックス粒内に分散するのが、還元により生成したW粒子が単に粒成長過程で取り込まれるためと考えるのは不自然であり、セラミックス／金属系ナノ複合材料の場合、そのナノ複合化の過程については十分に解明されているとは言えない。

本研究では、この様な組織の形成メカニズムを解明するために、Al_2O_3/Wナノ複合材料を対象としてWナノ金属粒子の生成過程と焼結過程の電子顕微鏡中でのその場観察を行った。材料の加熱による変化や焼結過程を解明するための手段として、電子顕微鏡を用いた“その場観察”が有効であることは従来より指摘され、研究されている。この方法では例えば、セラミックスなどの材料の加熱による形態・構造変化や焼結過程を具体的にその場観察することが可能となる。これまでも電子顕微鏡中での加熱による形態・構造変化に関する研究は多数あったが、加熱に伴う試料の熱ドリフトや電子線と加熱電流との相互作用などのため[5]に、特にセラミックスの焼結が起こる1000℃以上の高温まで安定に観察を行うことは容易ではなかった。

しかし、近年特殊なヒーターを用いた透過型電子顕微鏡中でのその場観察方法が上野ら[6,7]によって新たに開発された。この手法では、被検試料を直接加熱エレメントに付けることにより高温まで安定に像を観察できる。その場観察に用いる試料は加熱ヒーターに直接付着する必要から粉末試料に限られ、また、実験は電子顕微鏡中であるため高真空（TEM；～10^{-5} Pa、SEM；～10^{-7} Pa）条件下で行われる。しかし、予備処理室等で反応ガス

雰囲気で処理するなどの方法で酸化物や化合物の生成過程[8,9]やSiCなどの焼結過程[10]の直接観察も可能となっている。また、この手法はIn-Lens型の高分解能走査型電子顕微鏡にも応用され、その有効性が示されている[11]。これは透過型電子顕微鏡と異なり試料の形態変化などが直接像として得られる。即ち、原子レベルまでの構造解析が可能なTEMと形態の詳細な観察が可能なSEMの両者を併せて高温でその場観することにより、電子顕微鏡中での材料の形態・構造変化を直接観察・解析する可能性を更に広げるものである。

本節では、還元焼結法で作製することで機械的性質が飛躍的に改善されたセラミックス／金属ナノ複合材料の組織形成過程を解明するために、上述した電子顕微鏡（TEM及びSEM）中での直接加熱による構造・形態のその場観察方法を応用して、Al_2O_3/Wナノ複合材料の組織形成、特にナノサイズ金属分散相の形成過程について調べた結果について述べる。

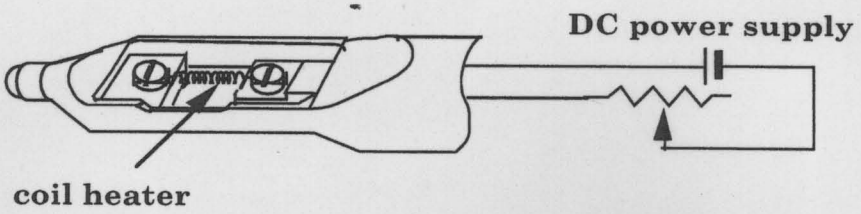
2. 実験方法

2-1 装置の構成

セラミックスなどの焼結過程や高温下での構造・組織変化を観察するために、上野ら[6,7]によって開発された電子顕微鏡用超高温直接加熱ホルダーを、加速電圧200kvの汎用透過型電子顕微鏡で使用できるように改良したホルダーを用いた。用いた直接加熱の先端ステージ部分の模式図をFig.4.1に示す。本ステージは、通常の電子顕微鏡用試料ステージの代わりに、直接加熱ヒーターを装着できるように構成されている。直接加熱用のヒーター兼試料ステージには、Fig.4.2に示した線径20～30μmのタングステン細線或いは白金線をコイル状にして用いた。

加熱実験は、観察対象の粉末をこのコイル状加熱ヒーターに直接付着して行った。加熱はこのヒーターに6Vの直流電流を通電し、これによるジュール熱を用いて行った。即ち、付着した試料粉末は直接加熱されることとなる。同時に、高分解能走査型電子顕微鏡（インレンズ式）を用いて試料形態の直接観察も行ったが、この為の高温直接加熱ホルダーも上述のTEM用とほぼ同様の構成となっている。

本加熱ヒーターの利点としてはヒーターがコイル状になっていることにより、1）発熱による線材の膨張が緩和されるため、比較に的熱ドリフトが少なく安定な観察が可能である、2）通電時に生じる磁界による電子線の乱れが少ない、3）直接通電により加熱しているため、最高温度が約1500℃以上まで加熱出来る、4）加熱部分からの放出ガスが少ない、ことなどが挙げられる[6-11]。またヒーター部分が非常に小さいことから僅かの電流で高温が得られる。



Heating coil	; W or Pt
Temp.	; ～1500°C
heating rate	; 10 ～ 100 °C/min
Vacuum level	; $2x10^{-5}$ ~ 10^{-7} Pa

Fig.4.1 Schematic illustration of direct-heating TEM stage used in this experiment.

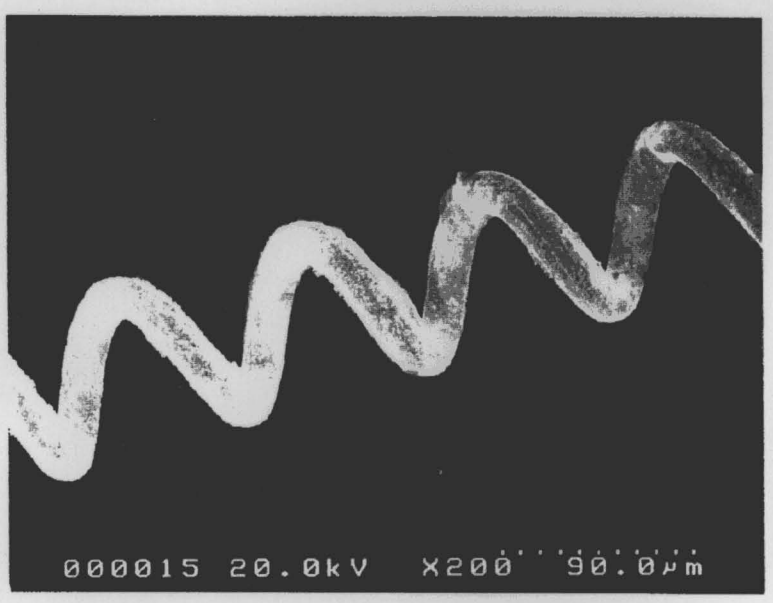


Fig.4.2 Coil type heating elemrnt for high temperature in-situ electron microscopy.

電子顕微鏡内での加熱中は、正確な試料温度を直接測定することが出来ない。これは本ヒーターの容量が極めて小さいため、接近した熱電対への熱流出が大きくなりヒーター温度が急激に低下するためである。このために、あらかじめ加熱ヒーター温度を光放射温度計を用いて測定し、通電量と発熱温度との関係を求めた。また、光放射温度計の校正は、融点既知の材料を加熱ヒーターに付着させその融解する点により行った。

まず、加熱ホルダーをガラスベルジャー製の真空チャンバー内に装着し、約2 x 10^{-5}Torr まで真空排気した。この状態で外部からヒーターに通電し、その時の電流を測定すると共に放射光温度計でヒーター部分の温度を測定した。なおこの時、放射率としてはタングス

テンの値e=0.38を用いた。Fig.4.3に通電電流値と温度との関係を示す。ホルダーに装着するヒーターの長さ、即ち有効なヒーター部分のコイル巻き数によって温度が変化するが、長さを一定に保った場合の電流に対する測定温度の偏差は僅かであった。また、光温度計によって得られた結果と金の融点での電流値とは、図のように良い一致を示した。以上得られた結果を元にして、印加電流を制御することで実際のテスト温度を制御した。

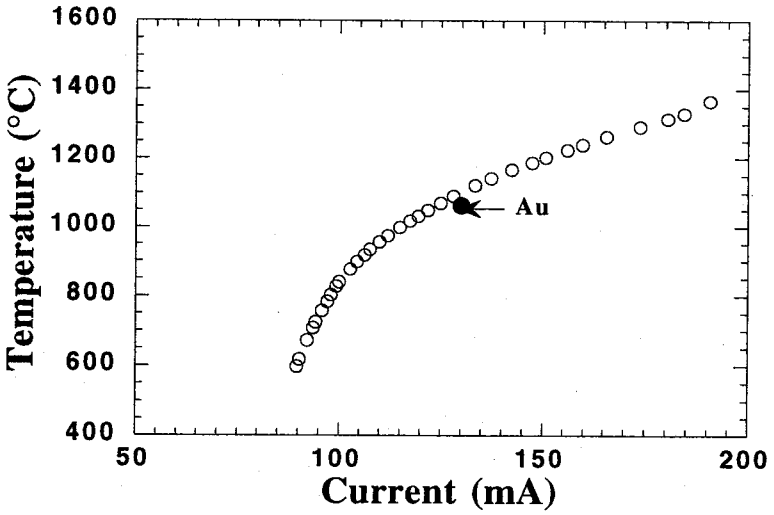


Fig.4.3 Relationship between observed temperature and applied DC current for the direct heating TEM holder. The W coil-heater was used.(R_0 = 2.6 Ω, length = 5.5 mm)

2-2 実験に供した粉末と高温その場観察の方法

電子顕微鏡による高温でのその場観察には、Al_2O_3/Wナノ複合材料を作成する過程で得られた粉末を用いた。実験には、α-Al_2O_3とWO_3のボールミル混合粉末（第2章第2節）または化学的に調整された混合粉末（第2章第3節）を用いた。なお、用いた粉末は共に最終的な焼結体中での金属W添加量で5vol%となるものを使用した。また、以上の方法に加えて原料にγ-Al_2O_3を用いた粉末も調整した。即ち、溶液化学的手法による調製方法に準拠し、所定量のWO_3をアンモニア水に溶解し、この水溶液にγ-Al_2O_3粉末を添加して混合・空気中仮焼してγ-Al_2O_3/WO_3混合粉末を得た。

以上の手順で調製されたAl_2O_3/WO_3粉末は、H_2気流中800℃で還元処理を行った後に、直接加熱観察実験に供した。この粉末を前述の高温加熱ホルダー先端のコイル状ヒーターに直接付着させ、TEM中で約1400℃まで加熱を行った。観察には透過型電子顕微鏡（HITACHI, H-8100, 200kV及びH-9000NAR, 300kV）を用いた。TEM中でのその場観察は加熱中に得られる透過像をTVシステム（GATAN, Model-600N）でモニターすると同時にVTR

で録画を行った。また、より詳細な構造は通常の方法で写真撮影を行った。

同様の加熱実験を超高分解能走査型電子顕微鏡（HITACHI, S-5000 FE-SEM）を用いても行った。同様に調製した粉末を用いて、温度約1500℃まで加熱した。なお、SEMの場合、加熱による熱電子の放出が加熱温度の上昇に伴って顕著になるため、約1000℃以上では象を直接観察することができない。そこで、これ以上の加熱温度の場合、観察のための加速電子を切った状態でSEMチャンバー内で加熱し、室温付近まで冷却した後にSEM像の観察を行った。1000℃以下の温度の場合はTEMと同様に像を直接VTR録画すると共に写真撮影した。

3. 結果と考察

3-1 直接加熱による混合粉末の形態変化とWナノ結晶の生成

はじめにWを添加していないγ型Al_2O_3のみをTEM中にて加熱したときの変化を調べた。Fig.4.4に700℃及び1300℃程度まで加熱した時のTEM像を示す。γ-Al_2O_3は一次結晶子径が20～40nmと非常に微細な配向した針状結晶であり、この形態は700℃程度でも保持されていたが、一部等軸状結晶の生成が認められた（Fig.4.4a）。これを1300℃程度まで加熱すると等軸状結晶が成長し互いがネックによって連結した構造を示した。γ-Al_2O_3は加熱に伴いδ、θ型を経て1200℃程度でα型へと相変態することが知られており、本実験で観察されて形態変化もα型結晶の生成と成長に対応したものであると考えられた。通常この程度の温度でAl_2O_3セラミックスは焼結し緻密化が進行する。しかし、本実験の条件下では、粉末の充填率が低いためネック生成が進行した後の緻密化が充分進行しないためにこうした連結構造になったものと考えられた。

γ-Al_2O_3/WO_3混合粉末を水素中800℃で還元した粉末を用いて加熱実験することで得られた形状の変化をFig.4.5に示す。この粉末は予め水素気流中で熱処理されているため、Al_2O_3は数10nmの等軸状結晶となっていた。また、水素還元により生成した100nm程度のW粒子が既に確認できる（Fig.4.5a）。この粉末のTEM中での直接加熱に伴いAl_2O_3粒子はファセットを持った多角形を示し、約800℃程度から非常に微細なWのAl_2O_3粒子表面への析出が認められた（Fig.4.5b）。さらに加熱を続け1300℃を越えるとAl_2O_3は先に示したようにネック部分で連結した構造になり、Wは数10～100nm程度まで成長した（Fig.4.5c）。

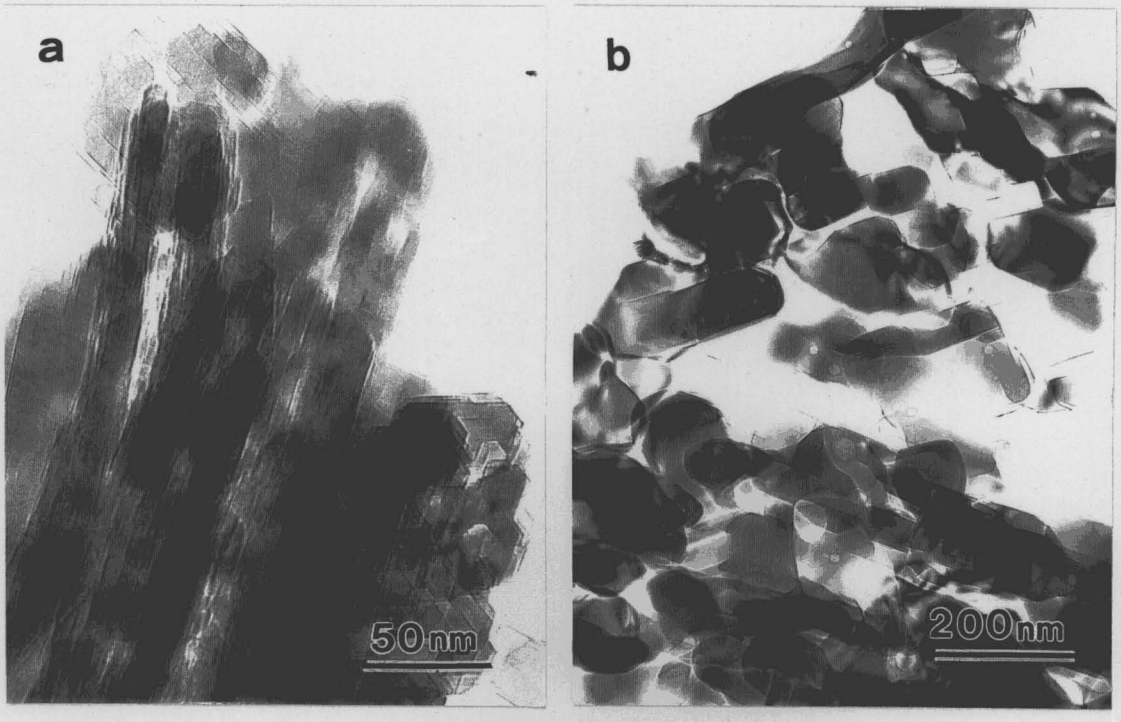


Fig.4.4 Morphological change for γ-Al_2O_3 powder by direct heating in TEM. The temperature of (a) and (b) are approximately 700°C and 1300°C, respectively.

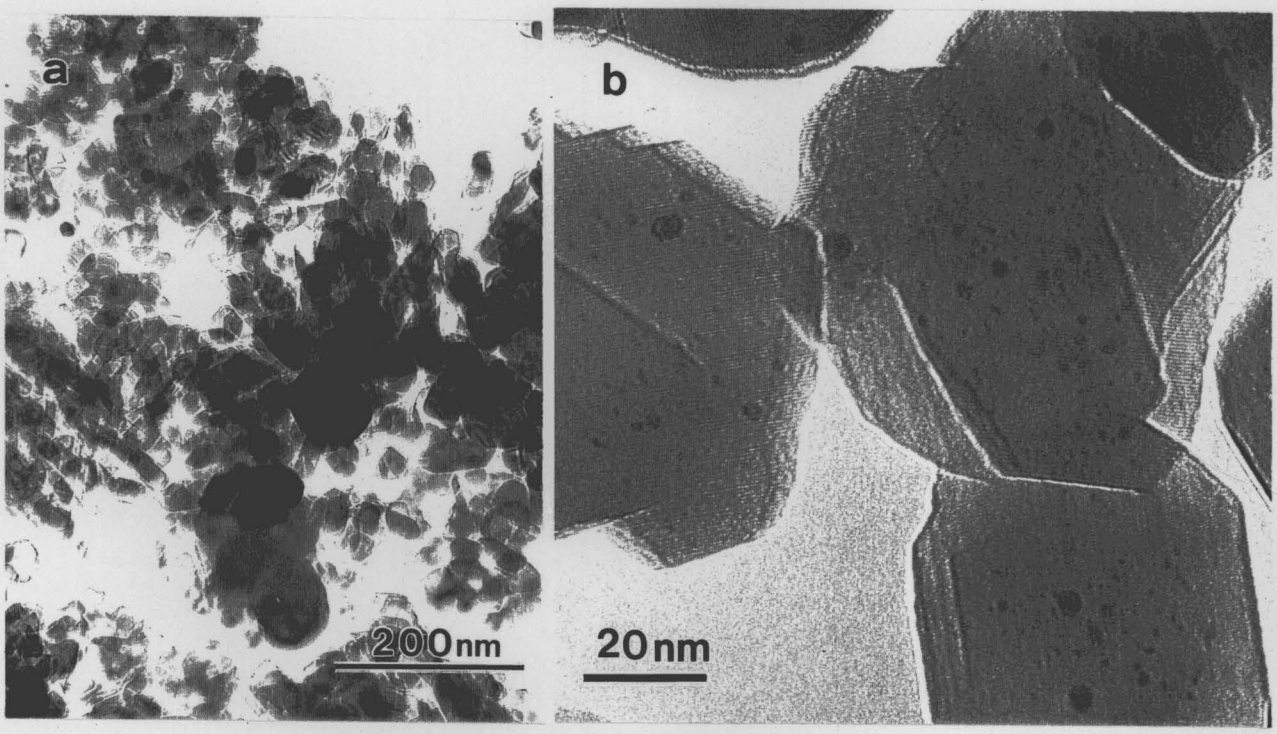


Fig.4.5 Variation of powder morphology and W precipitates on Al_2O_3 particles during direct heating in TEM. γ-Al2O3 was used. (a); the powder before heating, (b); heating up to 800°C, (c); approximately 1300°C.

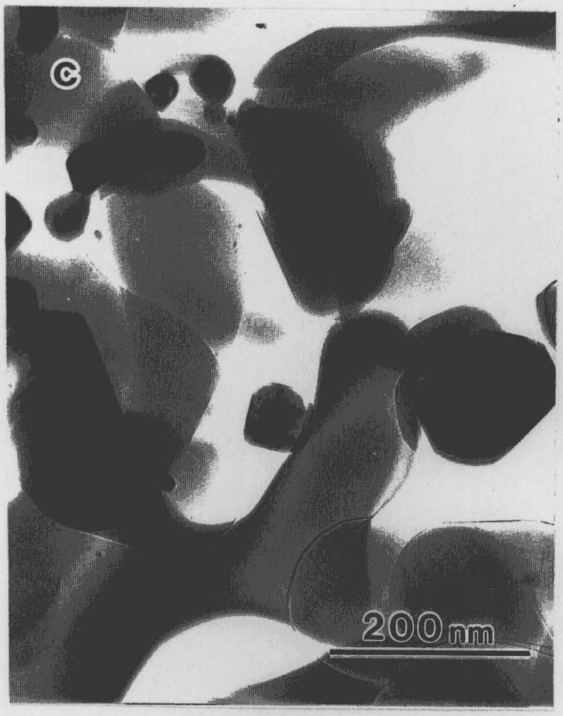


Fig.4.5 Cont. (heated up to approximately 1300°C).

3-2 直接加熱に伴うナノ複合体組織の形成

本研究で複合材料を作製した時に用いたマトリックス材と同一の構造を持つα型アルミナ粉末を用いた場合の、同一試料位置での加熱に伴う変化をFig.4.6に示す。この様に800℃程度までの加熱ではアルミナ粒子の状態に変化はない。しかし、800～900℃程度になると、Fig4.6b及びcに示すように非常に微細な析出物がアルミナ粒子表面に認められた。これらの析出物はEDX分析の結果、Wであることが分かった。以上のように微細なW がAl_2O_3粒子の表面に生成していることから、この様な生成メカニズムが可能である気相成長によって生成したものと考えられた。

さらに加熱を続けるとAl_2O_3表面に生成したWの凝集が認められた。この変化の様子をVTR録画された連続画像でFig4.7に示す。なお、この写真でaからfまでの時間は約2秒である。Al_2O_3表面に存在するWが幾つか集合し、やがて合体する。この時それぞれのWは常に多角形（多面体）形状を保っていた。W金属の融点は3422℃と非常に高温であることと、粒子の形状が常に多角形を保っていることを考え合わせれば、これらタングステンが融解しているとは考えられない。以上のことから、ナノ金属粒子の場合、長距離のオーダーリングを保ったまま非常に高速な物質移動をともなっての合体が生じるものと考えられる。

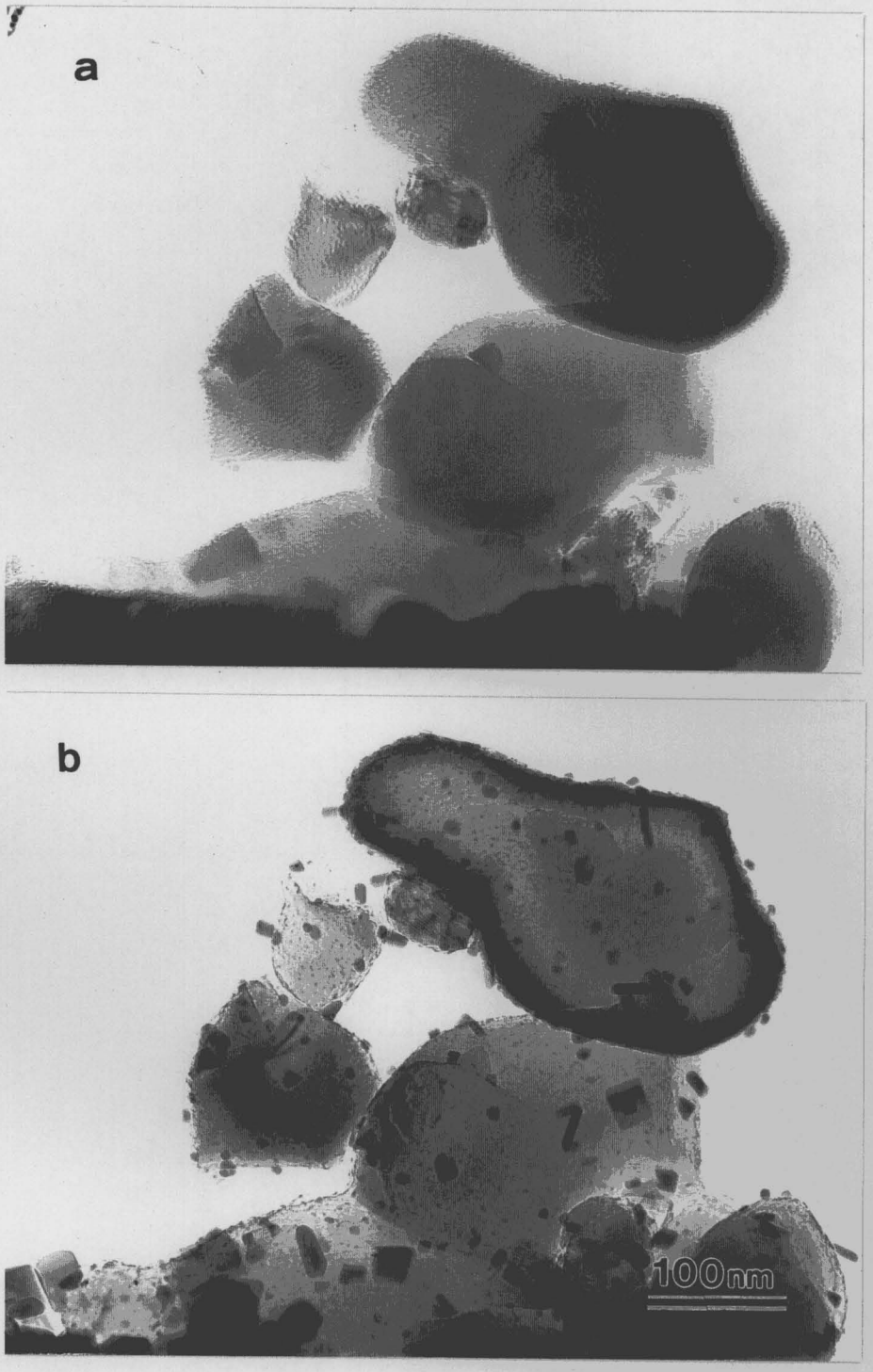


Fig.4.6 W precipitation on α-Al_2O_3 particles observed for the same position before (a) and after (b) heating up to approx.900°C, and high magnification image of W precipitation (c).

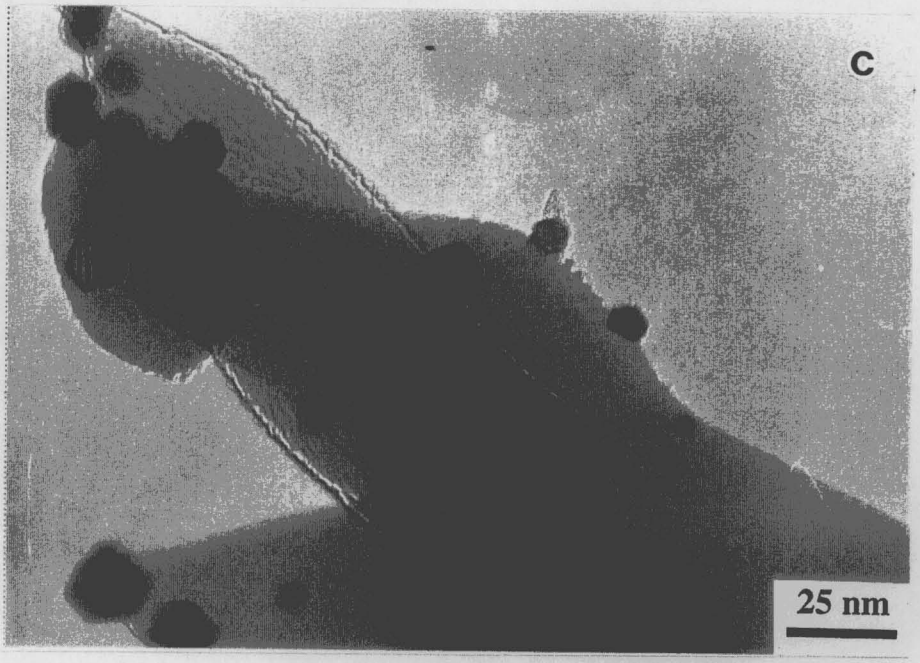


Fig.4.6 Cont. (heating up to approximately 900°C).

更に1300℃以上に加熱することによってマトリクスが等軸状へ変化し、緻密な部分も得られた（Fig.4.8）。この段階では多くのWは粒界部分に存在し、また、Al_2O_3の粒径も300～400nmと微細である。実際に焼結で得られる組織では、マトリックスはほぼ1μm程度の粒径を持つことから、この後更に温度が上昇することで粒界移動によるマトリックス粒成長によって微細なWがAl_2O_3粒内に取り込まれた組織が形成されるものと考えられた。

この段階まで成長したWはファセットを形成しており、Al_2O_3との界面もストレートなファセットであった（Fig.4.9a）。また、Al_2O_3/W界面では、Al_2O_3の物質移動に伴うと思われるネックも確認された（Fig.4.9b）。通常、同一物質間でのネック成長は双方の粒子での物質移動が等価に生じるものと考察されている[12]。ところが本実験で得られたAl_2O_3とWのように異なる物質間でも粒子接触点でのネック成長が認められたが、Al_2O_3側での優先的な物質移動が生じている。これは物質移動速度（拡散係数）がWに比べAl_2O_3の方が大きいためであると考えられた。このことは、Al_2O_3の粒成長が優先的に起こることを示唆しており、この結果、Al_2O_3の粒内にWが取り込まれるものと考えられた。

以上示されたように加熱中にタングステンは、気相を経由して数10nmのごく微細なWナノ結晶が生成することが示された。この様な金属Wの直接的な気相経由での再析出に関してはこれまで報告がない。827℃（1100K）での金属Wの昇華は熱力学的には大きな正の自由エネルギー変化を伴う（166kcal/mol）[13]ために不利である。しかしながら、Leeら[14,15]は水素還元過程の詳しい研究から、僅かな水分の存在により気相物質移動プロセス（CVT）による金属Wの生成の可能性を示唆している。本研究でも同様なCVTメカニズムによりWナノ結晶が生成しているものと推察された。

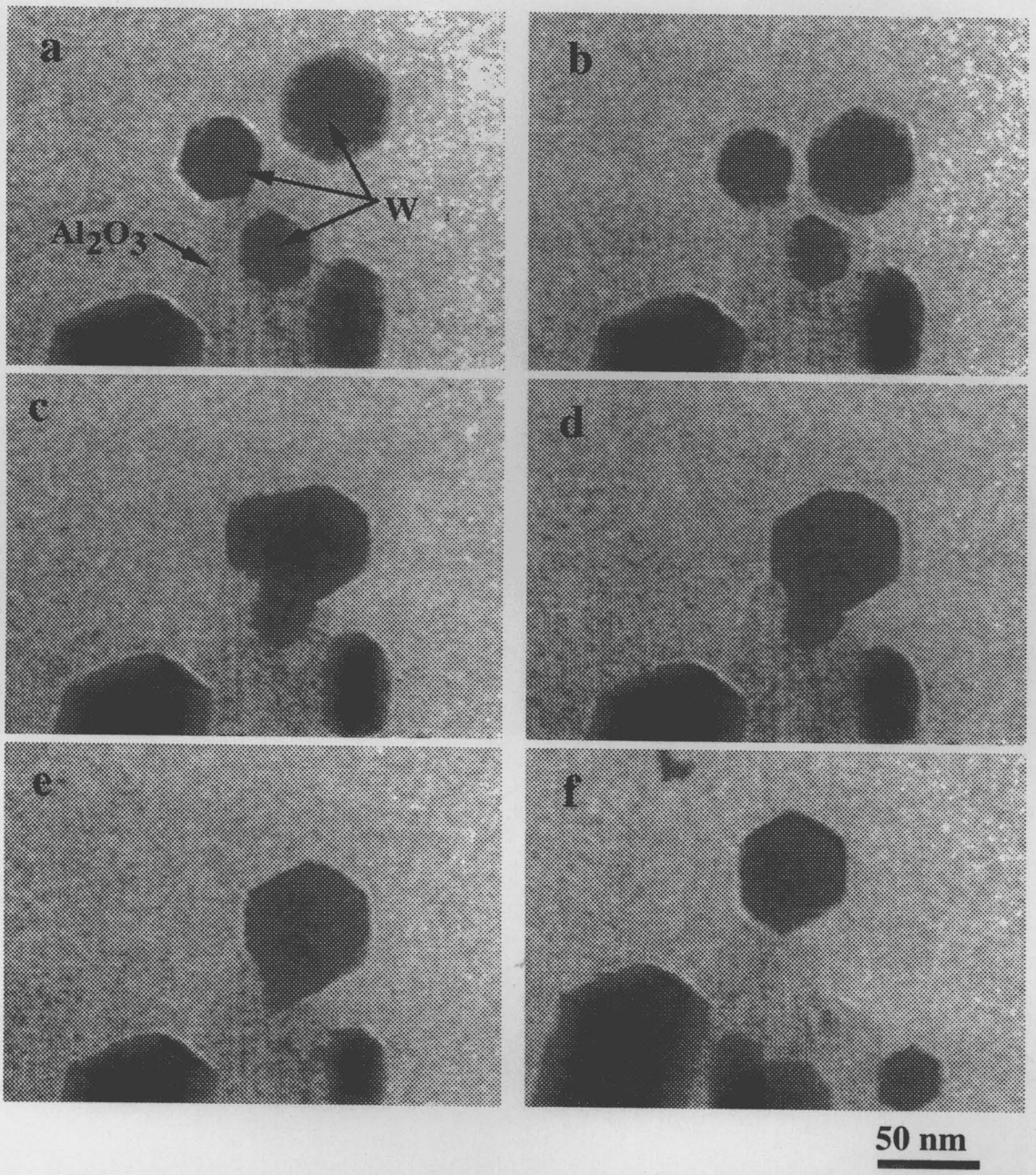


Fig.4.7 Continuous images of in-situ heating in TEM showing migration of preciputated W particles on Al_2O_3 particles.

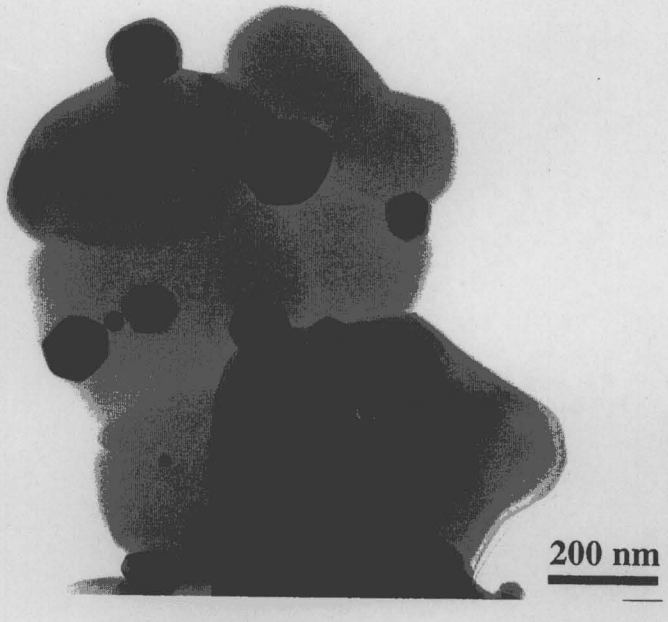


Fig.4.8 Progressed sintering of Al_2O_3/W during in-situ heating experiment in TEM.

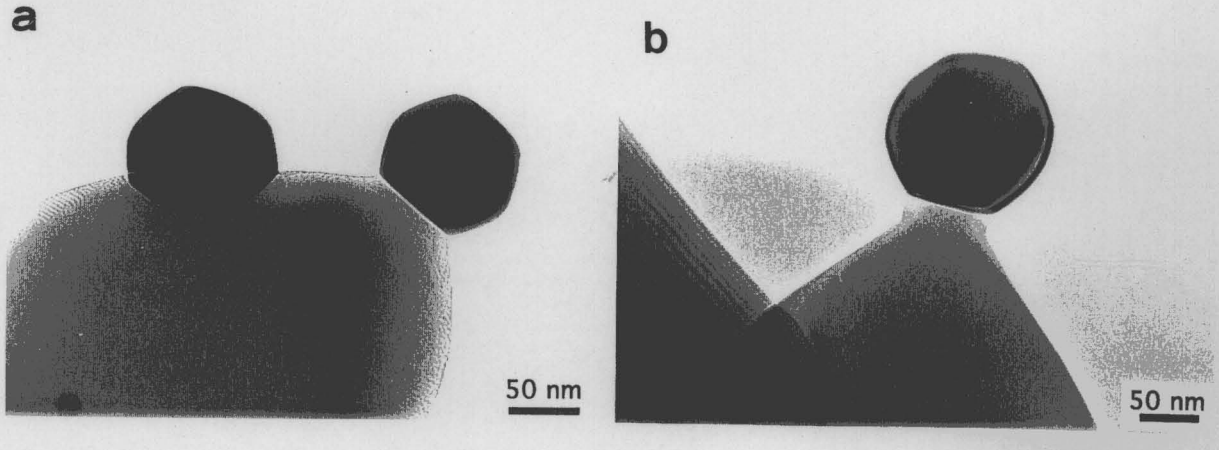


Fig.4.9 High magnification image of Al_2O_3/W interface showing facet plane (a), and neck growth between Al_2O_3 particles and W nanocrystal (b) during in-situ heating experiment in TEM (at about 1300°C).

4. まとめ

Al_2O_3/W粉末の直接加熱実験と焼結法で得られた組織観察の結果を合わせて、以下の知見が得られた。

1）電子顕微鏡内直接加熱ホルダーを用いて、1500℃程度までの非常に高温までAl_2O_3及びAl_2O_3/W複合体粉末の加熱に伴う形態・構造変化の観察が可能であった。

2）この結果、700℃程度から非常に微細な金属WがAl_2O_3表面に析出しはじめ、これは気相成長を経て生成することが分かった。その後、これらの析出したWナノ粒子が、Al_2O_3表面で非常に高速に移動して粒成長することを、電子顕微鏡中で直接観察した。

3）析出したW粒子は、常にファセットを持つ多角形の結晶であることが確認された。また、Al_2O_3とファセット面を有する界面を形成し2粒子焼結の初期過程と同様にネックが生成することが確認された。このネックは主としてAl_2O_3の拡散に支配されているものと考えられた。

4）生成した数10～100nm程度のWナノ粒子は、マトリックスAl_2O_3の粒成長過程で粒内に取り込まれ、最終的なAl_2O_3/Wナノ複合材料の組織が形成されることが示唆された。

文献

1 A. Nakahira and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japan., **100**[4], 448-453(1992).
2 M. Inoue, A. Nakahira and K. Niihara, J. Jpn. Powd. and Powd. Metal., **39**[6] , 484-489(1992).
3 E. Breval and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 5463-5469(1992).
4 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 95-100(1992)
5 K. Kanaya, J. of Electron Microscopy, **4**, 1(1956).
6 T. Kamino, J. of Electron Microscopy, **43**, 104(1994).
7 上野ほか、電子顕微鏡, Vol.28 , 202(1994)
8 矢口ほか、日立テクニカルデータ TEM, No.68 (1994)
9 T. Kamino, M. Ukiana, Y. Yasutomi, Hitachi Rev., **45**[1], 25(1996)
10 T. Kamino, T. Yaguchi, M. Ukiana, Y. Yasutomi, H. Saka, Mater. Trans. JIM Japan, **36**[1], 73(1995).
11 中川ほか、日立テクニカルデータ SEM, No.79 (1995)
12 W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, (John Wiley & Sons, NY, 1976)
13 JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., (NBS, Washington, 1971)
14 W. D. Schubert, Intern. J. Refractory Met. and Hard Mater., **2**, 156(1983)
15 J. S. Lee and T. H. Kim, Proc. 4th Nissin Eng. Particle Tech. Int. Sem., (K. Niihara, Ed., Osaka, Japan, Sept. 1995), pp.59-65

第3節　Al_2O_3-金属異相界面の構造

1. 緒言

セラミックス／セラミックス系ナノ複合材料においては微細組織及び界面制御の結果、窒化ケイ素系で超塑性加工が可能になる[1]と共に、SiC/SiC系では金属材料のような快削性の付与[1]が可能となっている。この様な特性の発現には異種材料界面の制御が重要であり、前述の材料では第2相分散相のナノ複合化によりこれが達成されている[3]。

本論文ではこのコンセプトを更に展開し、セラミックス／金属ナノ複合材料の開発を目的として、プロセッシングの検討、機械的特性の改善、微細組織の定量化及びその機械的特性との相関関係について一連の研究を行い、ナノサイズの金属を分散させることでもセラミックスの機械的特性が大幅に改善できることを示してきた。この材料においては、分散相が金属結合を持つのに対して、セラミックスはイオン性結合或いは共有結合という全く異なった結合様式を有しており、その為に分散金属とマトリックスアルミナの界面構造は、結合様式の類似したセラミックス／セラミックスナノ複合材料と比較して特異な状態にあると考えられる。

これまでにもセラミックスー金属の結合に関して、バルク結晶の接合による界面形成とその構造の研究例[4-8]や、セラミックス単結晶基板上への金属の積層化に伴う界面結合状態の実験的及び理論的研究[9-12]などがなされている。Ohuchiら[10,11]は、超高真空中でアルミナ単結晶基板表面へNiやNbなど種々の金属原子を蒸着し、その結合エネルギーを詳細に測ることでNb金属から基板Al_2O_3の酸素原子へと電荷移動が存在し、Nb-Oのイオン性の強い結合が形成することを確認した。さらに還元雰囲気にある場合、Al_2O_3表面に蒸着されたNiはアルミナのAl-O結合を解離してAl-Ni結合を形成することを見出した。

これらの研究は、結合様式の異なる材料間での界面形成の物理的・化学的情報を数多く与えるものである。しかしながら、前述のような研究例は非常に清浄な雰囲気下で得られる意図されて形成された純粋な異種界面であり、換言すればモデル系での研究である。本研究のように焼結法によって形成される微細組織中に存在する異種界面の場合、様々な結晶学的方位の組み合わせや、それに伴う弾性率や熱膨張などの物理的性質の変化の影響が生じると予想されるが、どの様な界面構造や結晶学的な関係により系が安定化されているかについては不明な点が多い。

これまで開発されたAl_2O_3/金属ナノ複合材料では、亀裂がマトリックスと分散金属粒子の界面を進展する場合が多い。この様に、セラミック／金属系ナノコンポジットでは第二相分散金属相とマトリックスとの界面がその機械的特性に大きく影響を及ぼす。即ち、ナノ複合化に伴い形成される異相界面構造を明らかにすることは、ナノレベル材料界面制御技術を確立する上で非常に重要であるといえる[13,14]。

本節では、種々の方法で作製したAl_2O_3/金属(W,Ni)ナノ複合材料の微細組織のキャラクタリゼーションやセラミックス／金属異相界面構造の高分解能TEM観察の結果を示し、これ

らの複合材料の機械的性質との関連について考察した。

2. 実験方法

2-1 界面構造の高分解能電子顕微鏡観察

セラミックス／金属の界面観察には、第３章第２～４節で述べた方法により作製したAl_2O_3/W及びAl_2O_3/Ni複合材料を用いた。それぞれの試料を研削機にて約150μmまで薄く加工した後に超音波加工機を用いて直径3mmの円盤状に打ち抜きを行った。さらにディンプリング装置（Model 2000型, E. A. Fischione Instruments, Inc., USA）を用いて、ダイヤモンドペーストを研磨剤として試料中心厚さが約20μm程度まで薄片研磨した。最後にアルゴンイオンシニング装置（Model600N型、GATAN社製）で中心に微細孔が開くまで加工してTEM観察用サンプルとした。観察対象の複合材料の電気伝導度は非常に低く、観察中に電子線による帯電が発生する。その為、これを防ぐためにTEMサンプルの両面にカーボンを厚さ約20nm蒸着した。なお、これによる観察像の乱れなどはなく、実質的に高分解を含めた観察への支障はなかった。観察には加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡（H-8100、HITACHI）を用い、明視野像及び制限視野回折像観察を行った。

3. 結果と考察

3-1 Al_2O_3/ナノサイズ金属粒子界面

Fig.4.10に、原料としててWO_3を用いて還元焼結法で作製したAl_2O_3/Wナノ複合材料において、マトリックス結晶粒内に分散したWナノ粒子の高倍率明視野像、及び対応する制限視野電子線回折パターンを示す。本写真からも明確なように、Al_2O_3とWナノ粒子の界面はストレートなファセット面となっており、これらファセットで囲まれたW粒子はほぼ等軸形状であることが明らかである。

各ファセット面に対応した部分の高分解能写真（格子像）をFig.4.11に示す。Fig.4.11で界面(a)及び(d)はAl_2O_3マトリックスに見られる格子像の一つに平行であることが分かる。電子線回折パターンの解析により、この面はAl_2O_3の$(\bar{1}012)$面であることが分かった。同様に(b)面は$(\bar{1}012)Al_2O_3$に、また(c)及び(e)は$(01\bar{1}2)Al_2O_3$に平行な面であることが分かった。また、これら界面には明確な反応相や中間相は認められなかった。

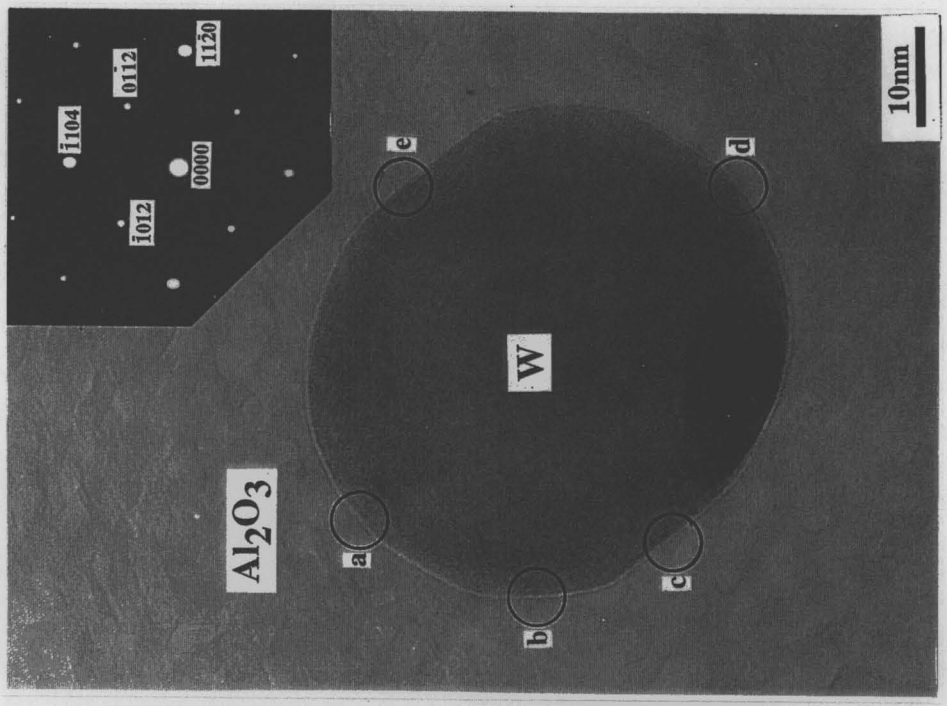


Fig.4.10 Intragranular-W particle embedded in Al_2O_3 grain and electron diffraction pattern.

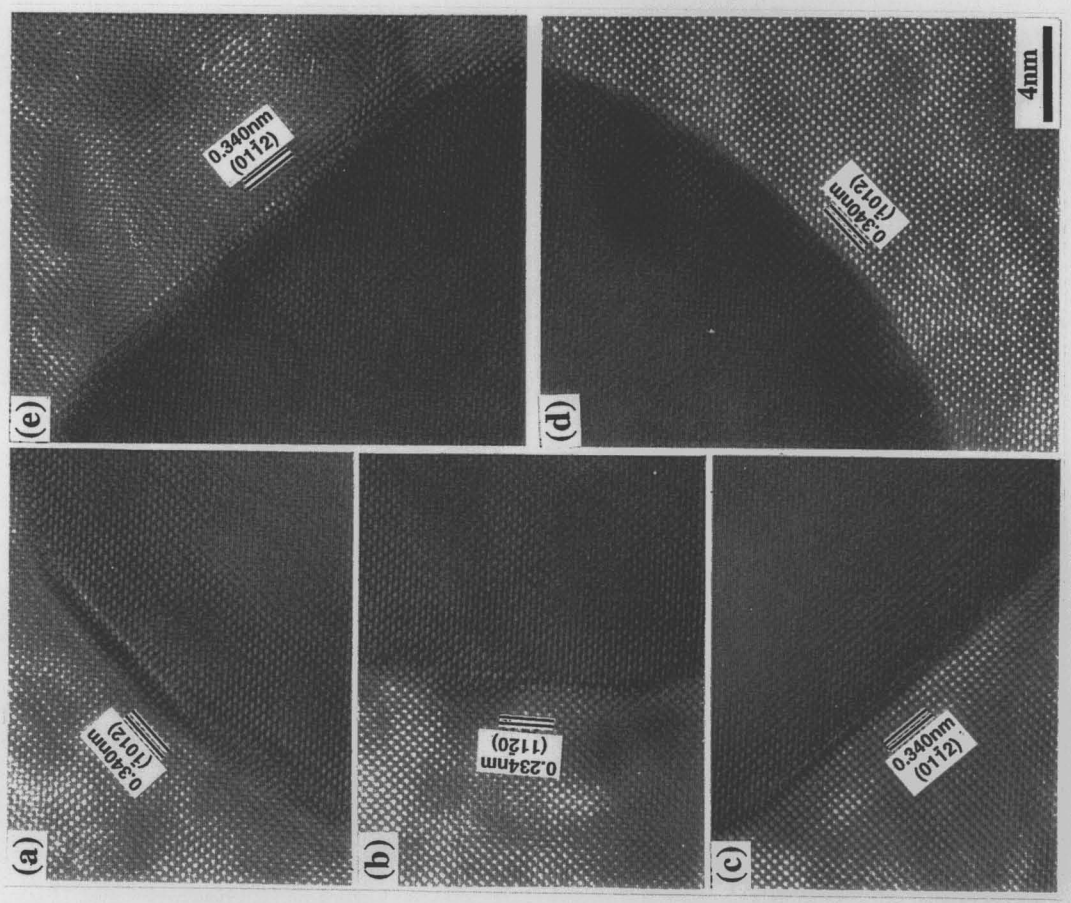


Fig.4.11 HR-TEM images of the Al_2O_3/intragranular-W interfaces corresponding to circled regions a to e in Fig.4.10.

この様なAl_2O_3マトリックス粒子と粒内W分散相との関係はほかにも数多く認められた。その例をFig.4.12～4.14に示す。Fig.4.12ではW粒子にモアレ環状縞が認められ、明確なWの格子像は得られていない。しかし電子線回折の結果とマトリックスに見られる格子像から、Al_2O_3/W界面の一つはマトリックスの$(10\bar{1}4)Al_2O_3$面に平行に形成されていることがわかる。またFig4.13では明確なファセットがAl_2O_3の$(1\bar{1}02)$及び$(12\bar{3}2)$面に平衡に形成されている。同様にFig.4.14ではAl_2O_3の(0006)、$(2\bar{1}\bar{1}6)$及び$(2\bar{1}\bar{1}0)$の各面に平行にファセットが形成されている。

一方、制限視野回折パターンから、マトリックスと粒内に分散したW粒子の間に方位の完全な一致は認められなかったものの、一部に比較的近接した格子点の存在が認められた。これらは格子面間隔、方位ともに比較的接近しており、良好な界面での整合が予想される。また、この様に近接した格子点を与える面からなるファセットは比較的はっきりと成長した界面を保持している。例えば、Fig.4.14では(110)Wと$(2\bar{1}\bar{1}0)Al_2O_3$がほぼ同一の回折格子点を与えるが、この面ははっきりとしたストレートなファセット面となっている。同様にFig.4.13においても近接した格子点（例えば、(200)W回折と$Al_2O_3(1\bar{1}02)$面と等価な$(2\bar{2}04)Al_2O_3$回折）が示す界面（$(1\bar{1}02)Al_2O_3$面）は、非常に明確なファセット面を形成することが分かる。

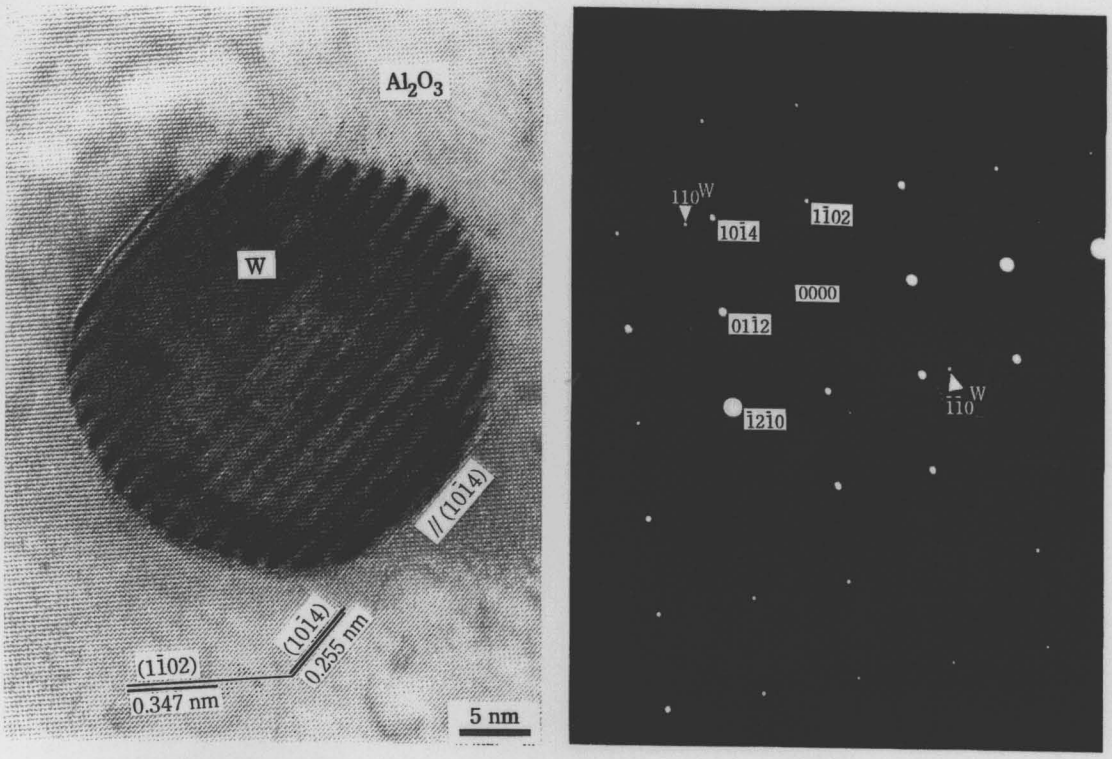


Fig.4.12 HR-TEM image of Al_2O_3/intragranular-W particle and corresponding SA difraction patern.

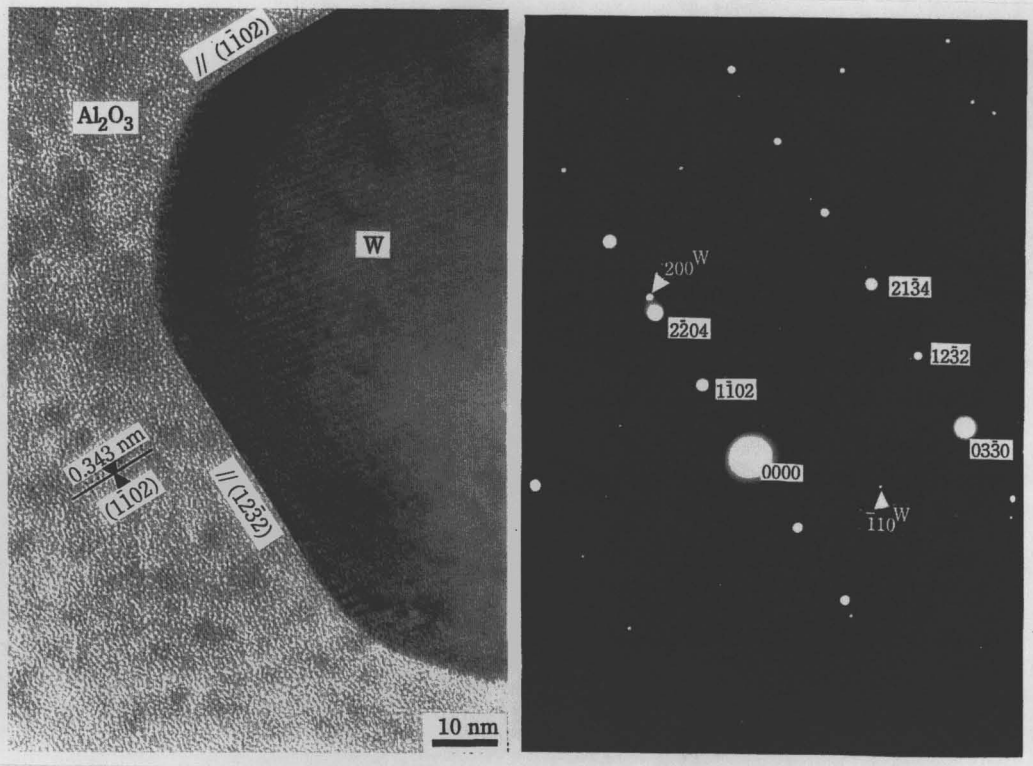


Fig.4.13 HR-TEM image and SA difraction pattern for Al_2O_3/intragranular-W particles.

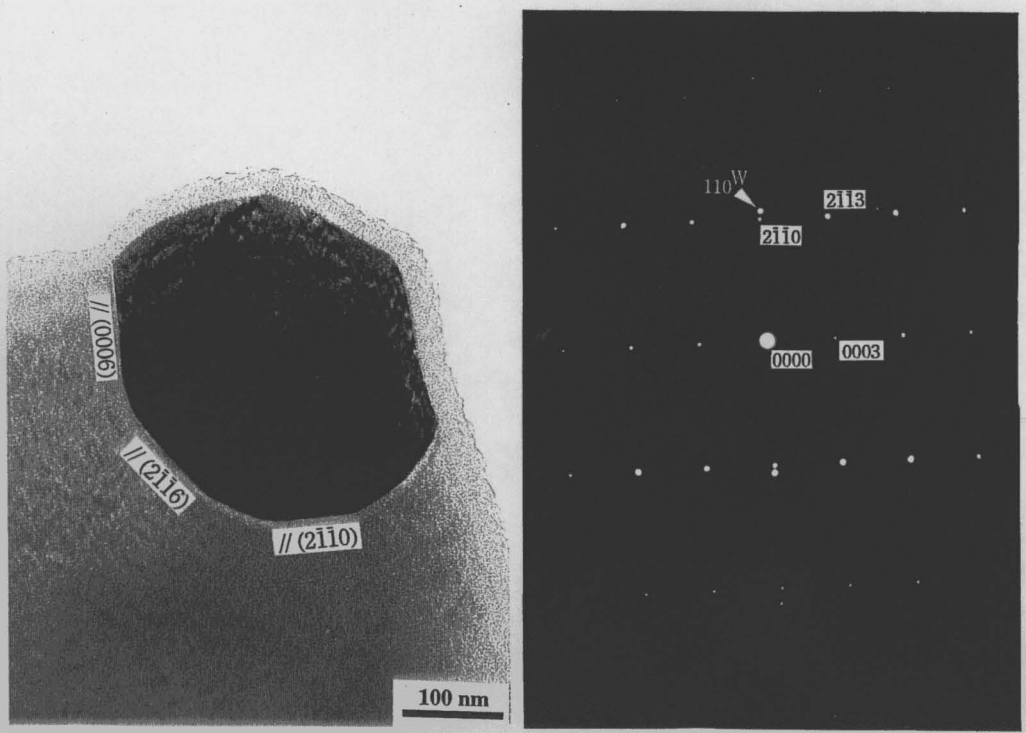


Fig.4.14 HR-TEM images of the Al_2O_3/intragranular-W interfaces.

Al_2O_3/NiO混合粉末を還元・焼結する方法で作製したAl_2O_3/Niナノ複合材料複合材料において、アルミナマトリックス中に分散したNiナノ粒子の高倍率TEM像をFig.4.15示す。本写真からも明らかなように、粒径約300nmの粒内分散粒子のマトリックスとの界面は、直線的なファセット面を有している。この粒子周辺の制限視野回折像からは明確なマトリックスアルミナの回折像に加え、Niの{111}面に対応した回折スポットも確認された。この場合もAl_2O_3/粒内Wで認められたように分散相Niの回折格子面がマトリックスの特定のスポットに非常に接近した位置に現れ、Fig.4.15の例ではAl_2O_3の$[2\bar{1}\bar{1}0]$方向にほぼ平行、即ち、$\{2\bar{1}\bar{1}0\}Al_2O_3 // \{111\}Ni$であることが明らかである。

Fig.4.15で示された界面の円で囲った部分の高分解能像をFig.4.16にそれぞれ示す。Al_2O_3/Wで示されたのと同様にファセット面は主にマトリックスの特定の結晶方位面に平行に形成されていることが分かり、(A)の部分では$(10\bar{1}0)Al_2O_3$に、同様に(C)では$(\bar{1}101)Al_2O_3$に平行となっている。

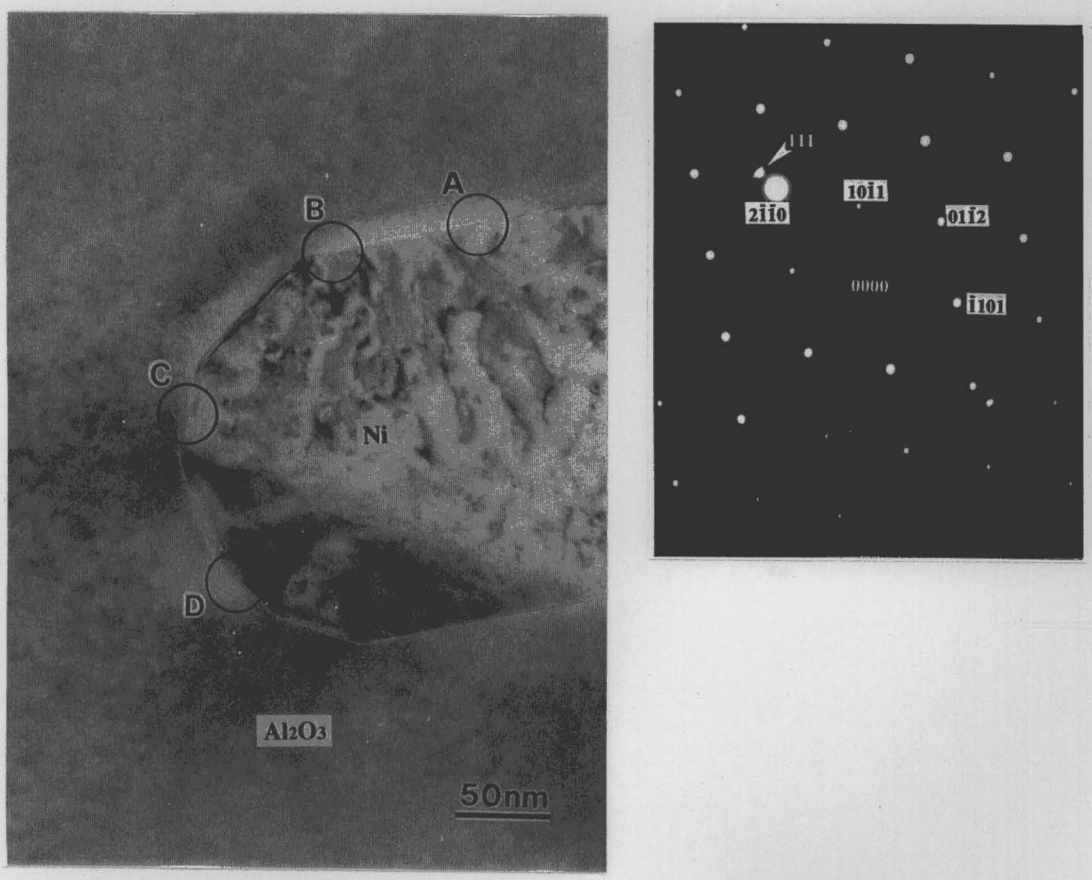


Fig.4.15 Intragranular-Ni particle embedded in Al_2O_3 grain and corresponding SA electron diffraction pattern.

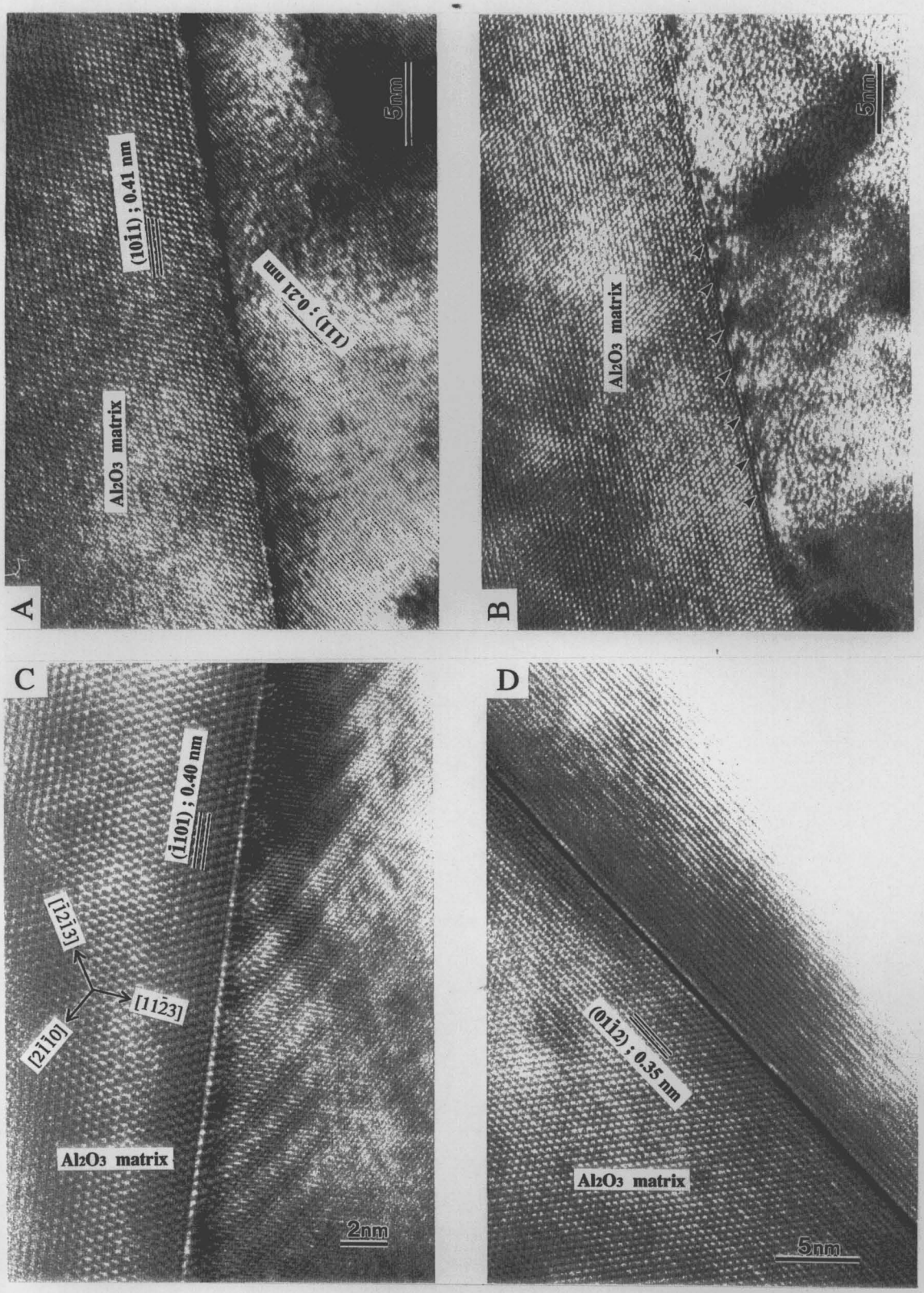


Fig.4.16 HR-TEM images of the Al_2O_3/intragranular-Ni interfaces corresponding to circled regions in Fig.4.15.

この視野について試料を傾斜させて観察した場合、Fig.4.16Bに示すように周期的なコントラストが観察された。マトリックス／分散Ni界面上でのこのコントラストの間隔は約3.2nmであった。この界面、即ち $(01\bar{1}2)Al_2O_3$ 或いは $(\bar{1}101)Al_2O_3$ と(111)Niとで形成される界面の場合、それぞれの組み合わせでの格子ミスマッチは；

$(01\bar{1}2)Al_2O_3$	vs.	(111)Ni	15%
$(\bar{1}101)Al_2O_3$	vs.	(111)Ni	13%

と計算された。即ち上記の格子ミスマッチから、$(01\bar{1}2)Al_2O_3$/(111)Niの界面の場合は3.5 nm間隔で、また、$(\bar{1}101)Al_2O_3$/(111)Ni界面の場合には3.1 nm毎に１枚のミスフィットディスロケーションが生成することとなる。これらの推算は、実際に求められたコントラストの間隔と非常によい一致を示している。

以上のことから、本系の場合、大きな格子不整合、弾性（或いは熱膨張）ミスマッチによる大きな歪みは、粒内分散したNiナノ結晶がファセットを伴った形態になることと、一部では界面にミスフィットディスロケーションを形成することで緩和される結果、コヒーレント或いはセミコヒーレントな異種界面が生成する。以上の理由で、Niナノ粒子がAl_2O_3粒内に分散した構造が安定化されるものと考えられる。

マトリックス結晶粒内に分散した金属とAl_2O_3界面のTEM観察の結果から、以下のようにその特徴を考察した：

Al_2O_3/W及びNiナノ複合材料中に存在する粒内金属とマトリックス界面は基本的にクリーンであり、中間相或いは反応相などは認められなかった。加えて、両系共にファセットを形成しているAl_2O_3の結晶面はコランダム構造中でイオン充填密度が高い結晶面（例えばプリズム面である$\{1\bar{2}10\}$など）、換言すると低表面エネルギー結晶面であることが分かった。本研究で対象としている材料の微細組織は焼結法という簡便な手法で形成されているにも関わらず、マトリックスと分散ナノ粒子の結晶学的な性質、界面エネルギー及び弾性的性質などは、十分に整合した界面と安定化された粒内分散型ナノ構造形成の要因であるものと考えられた。

Cr_2O_3固溶Al_2O_3単結晶或いは多結晶体の内部還元に関する研究では、Cr金属がAl_2O_3結晶の内部に析出することが報告されている[15]。この場合、Cr析出粒子はマトリックスと結晶方位関係を持って配向しファセットを持つヘテロ界面が形成される。さらにこのファセットを形成するAl_2O_3及びCrの結晶面は高密度面であることが報告されている。一方、Al_2O_3単相の粒界形成に関する研究から、界面エネルギーがファセット形成に重要な役割を果たすことが示された[16]。例えば、焼結過程で液相が生成し、それが気孔中に取り残された場合、最終的な焼結体ではファセットが形成されその形状はAl_2O_3と液相の固-液界面エネルギーの大小で規定される。

この様な結晶学的な性質は、結晶中に内在する気孔の「ウルフ構造」（Fig.4.17）として取り扱うことができ、次式で示されるエネルギーを最小化する条件で形成される。

$$\Sigma (A_i \cdot \gamma_i) + 4\mu\delta^2 V = \text{minimized}$$

ここで、第１項は表面エネルギー項、第２項は弾性エネルギー項である。結晶中ではこの自由エネルギーを極小にする条件で内在気孔或いは析出物の形状が決定され、多くの場合ファセットを持つ多面体構造（ウルフ構造）となる。これらウルフ構造を形成しているファセットは従って、低エネルギーである低次のミラー指数を持つ高密度充填面である。本研究で対象としている金属ナノ粒子がAl_2O_3粒内に分散した場合、γ_iとしてAl_2O_3-金属界面エネルギーを考慮する必要がある。にもかかわらずTEMによる詳細な観察の結果、ウルフ構造を形成するファセットは、主にAl_2O_3の低エネルギー界面によって決定されていると考えられる。

以上の結果から、Al_2O_3粒内に分散したW或いはNiナノ粒子の場合、その形態やナノサイズ金属分散相の安定性はマトリックスAl_2O_3の結晶学的特性と界面エネルギーによって決まるものと考えられる。即ち、焼結過程において粒内分散金属とマトリックスとのヘテロ界面は、大きな弾性或いは熱膨張ミスマッチによる界面エネルギーを低下させるように、界面構造（ミスフィット転移の形成とコヒーレントな界面）及びその形状（ファセット界面をもつウルフ構造）が決定される。これらの構造緩和によって、Al_2O_3/SiC系ナノ複合材料で指摘されたようなAl_2O_3粒内の転移ネットワーク[17]が本材料系ではほとんど形成されないという結果になったものと考えられた。

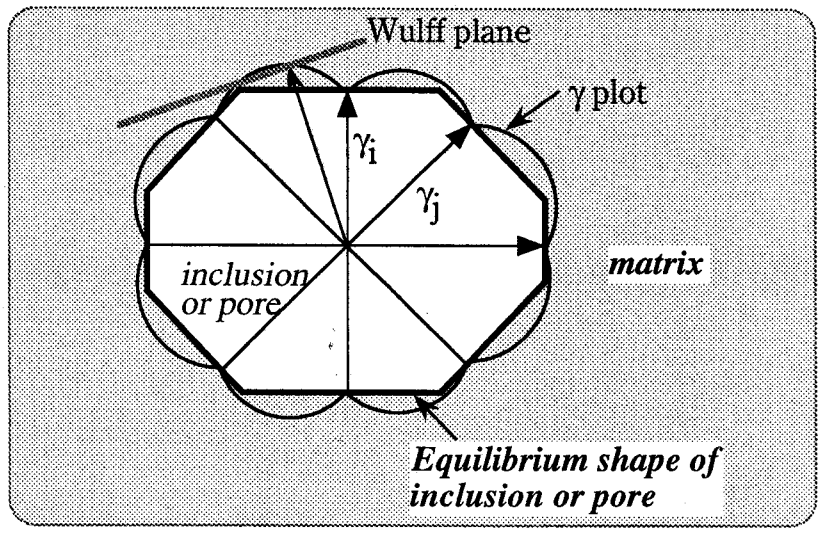


Fig.4.17 Schematic illustration of Woulff structue of Al_2O_3 ceramics.

3-2 Al_2O_3/ミクロサイズ金属粒子界面

Al_2O_3/金属複合材料は、用いる原料混合粉末と焼結方法によって、1 μm程度と比較的大きな金属粒子が分散した構造を示すことは、第2章第2節、第3章第4節などで述べた。この様な粒界に存在する大きな金属とマトリックスの界面は前述の結晶粒内のナノ粒子界面とは大きく性質が異なると考えられる。

粉末冶金的な手法で作製したAl_2O_3/W複合材料に見られる、マトリックスと粒界に分散したW粒子との界面の高分解能TEM観察及び制限視野回折の結果をFig.4.18に示す。本写真からも分かるように、制限視野回折パターンは、Al_2O_3の$\{1\bar{2}10\}$とW(110)の回折格子点がかなり接近し、それぞれの面間隔の差は約5%程度と格子整合が可能な範囲にあることから、結晶方位及び格子面の整合を示唆するような関係がある。しかしながら、界面の高分解能写真からは、マトリックスと粒界Wとの界面の構造は、Fig.4.10等に示したAl_2O_3/粒内W界面と比較して十分な整合は見られず、乱れた構造であることが分かる。これらのことは、粒界金属Wとマトリックス間では結晶学的な方位関係が取りづらく、整合性のある界面が形成されにくいことを示している。

この様な乱れた界面の場合、即ちランダム粒界の場合、その構造の乱れにより界面でのそれぞれの相間の結合力は弱く、よって機械的にも弱い界面である可能性が示唆される。この点に関する詳細な討論は後節で述べる。

Fig.4.19にα-Al_2O_3とNiO混合粉末を還元焼結して作製したAl_2O_3/5vol%Ni複合材料に関して、そのAl_2O_3マトリックスと粒界に存在するNi粒子との異相界面の高分解能電子顕微鏡写真と制限視野回折図形を示す。回折パターンは、$(11\bar{2}3)Al_2O_3$と$(\bar{1}11)$Niがほぼ一致していることを示しており、このことは界面での良好な整合が期待されることを示している。界面の高分解能写真からは、Al_2O_3の(0006)面とNiの$(\bar{1}11)$面が約8度の角度で接している。しかしながら、Fig.4.19(a)から明らかなように、界面は約0.5nmの幅で乱れた構造を有しており、その乱れた部分にはステップ状の周期構造が認められる。このステップの周期は、Al_2O_3マトリックス側に確認されるbasal面(0006)が界面に接している部分での繰り返しの周期にほぼ等しい。

この観察結果は、この界面がエネルギー的に不利な構造をしているためと考えられ、回折像及び高分解能格子像から考えられる格子面の整合性が取られていない、ランダムな粒界構造が形成されたものと判断される。

以上のTEMによる界面構造の観察結果から、粒界金属分散相／マトリックス間では整合性の良い界面が形成されにくいことが示された。これは、（1）分散金属粒子が大きいため、比較的広い異相界面（分散粒子表面）面積を有すること、（2）金属粒子の周囲に存在するAl_2O_3粒子は種々のランダムな方位を持っており、そのため界面での格子不整合や熱膨張（弾性）ミスマッチが大きくなること、さらに（3）マトリックスAl元素の部分的な固溶反応といった界面での化学的な反応の可能性があり、これらが整合性の高い良好な異種界面の形成を阻害するためであると考えられる。

粒内に存在するWやNiナノ粒子の場合、それを内包するAl_2O_3粒子ただ一つだけと結晶学

的な整合性を取ればよく、その結果、格子ミスマッチが少なく良好な整合性を持ったファセット面を形成して構造が安定化し易くなっていると考えられた。しかしながら、粒界に存在する粗大な金属粒子の場合は、上述の理由により高エネルギー異相界面の確率が増加すると共に大きな粒子サイズと界面面積によって表面及び弾性エネルギー項が増加し、このために界面の安定性が低下しているものと考えられる。

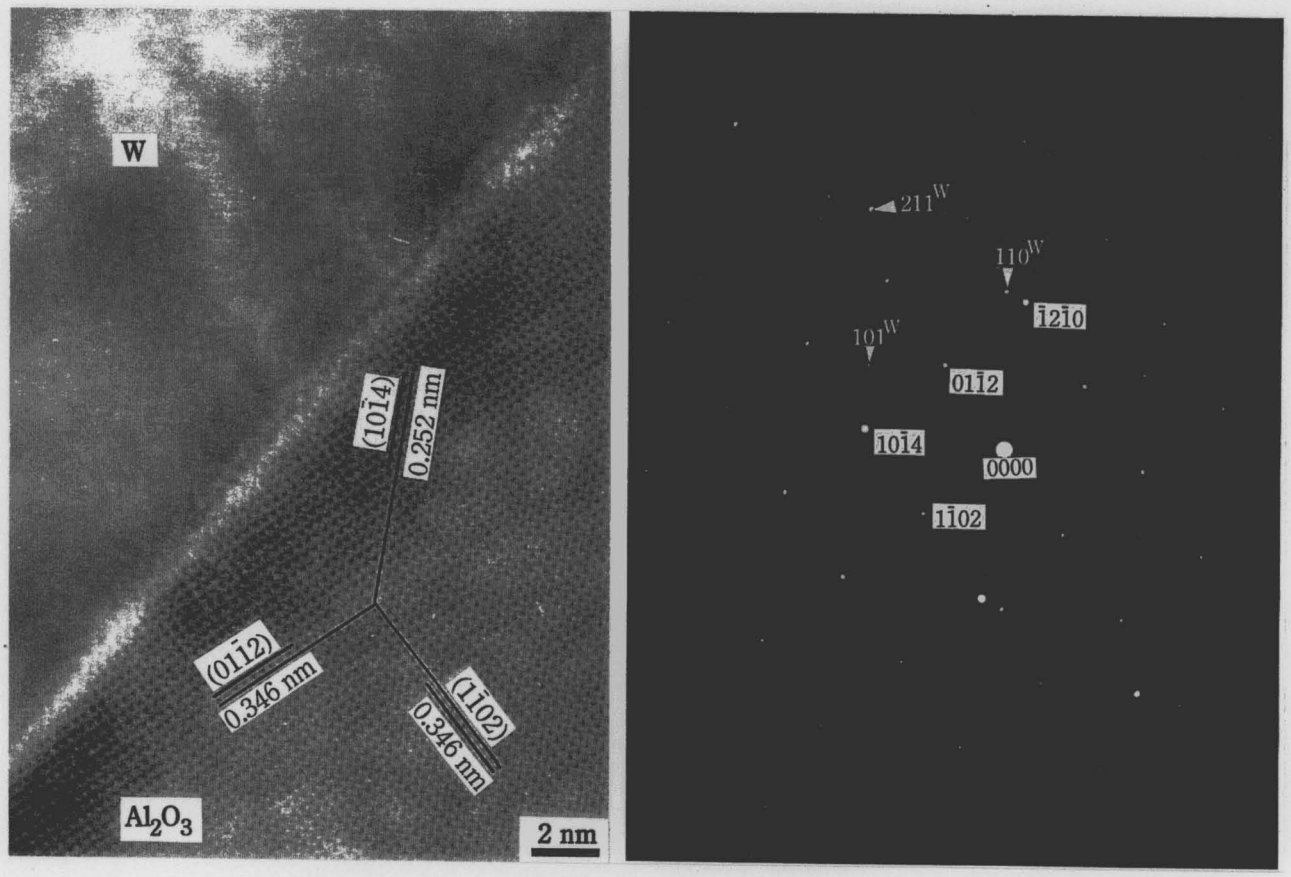


Fig.4.18 High resolution TEM image of Al_2O_3/intergranular large-W iinterface in Al_2O_3/5vol%W composite fabricated by powder metallurgical method.

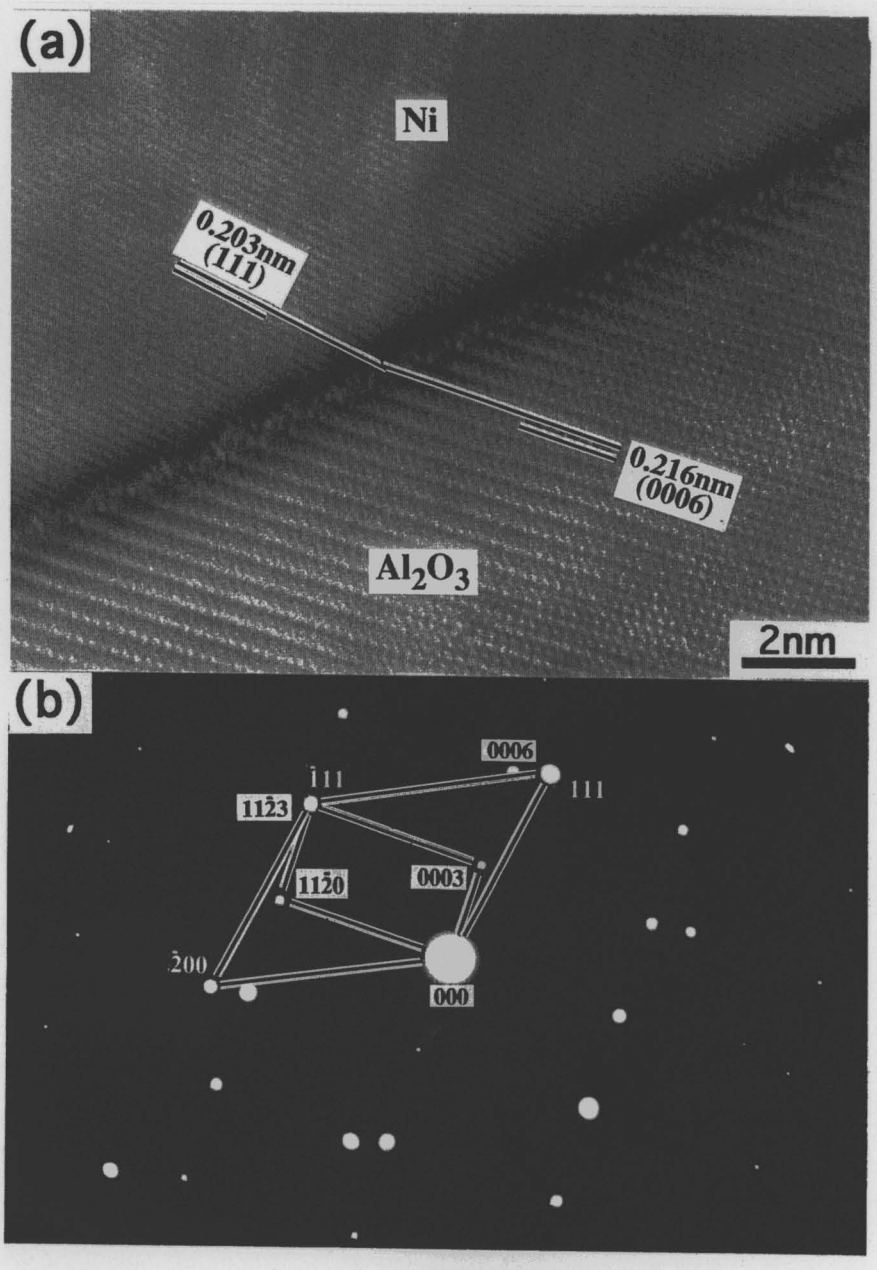


Fig.4.19 High resolution TEM image of interface between Al_2O_3 and intergranular large-Ni dispersion in Al_2O_3/5vol%Ni composite.

結合様式がAl_2O_3セラミックスとは全く異なる金属であっても、ナノメーターサイズの粒子が分散した場合は、その界面の整合性は非常に良いものとなる。加えて、この結果Al_2O_3と金属の“ナノ複合構造(組織)”が安定に存在することが可能となり、マトリックスの微細化と均質化が達成された。このことから期待されるように、複合材料の機械的特性、特に破壊強度はAl_2O_3/W、Al_2O_3/Ni系ともに1GPaを越える高強度を示した（第２及び３章）。

一方、粒界に存在する比較的大きなサイズの金属分散粒子の場合、Al_2O_3マトリックス粒子との整合性は必ずしも良くない。このことは該当する界面の機械的性質（強度、靭性など）が必ずしも良くなく、逆に低下する可能性もあることを示している。

本系で取り扱ったNiのようなソフトな金属が分散した複合材料では、その塑性変形能を利用した高靭化が期待される。第３章第４節でも示したとおり、原料としてNiO粉末を使用して作製したAl_2O_3/Ni複合材料の場合、20vol%Ni分散の材料で破壊靭性が4.5 $MPam^{1/2}$となった。しかしながら、この値そのものは、従来報告されているAl_2O_3とNiの複合材料の靭性値[18-23]と比較して十分に高い値とは言えない。

金属分散相の塑性変形メカニズムを利用して材料の高靭化を達成するためには、外部からの印加応力が金属相に充分伝達されることが必要である。その為には進展するクラックNi分散粒子間で１）ブリッジングとそれに伴うネッキング、又は、２）インターロックブリッジング、などの機械的なシールディング機構が必要であると考えられる（Fig.4.20）。１）のメカニズムが発現するには、マトリックスと金属相間に強固な結合が必要である。一方、２）の場合、クラックが分散相と相互作用したときに容易にデボンディング（界面剥離）することが必要であり、それに引き続き、インターロッキングしてクラック開口の応力が金属粒子に伝達されることで金属が塑性変形し、高靭化が達成される。

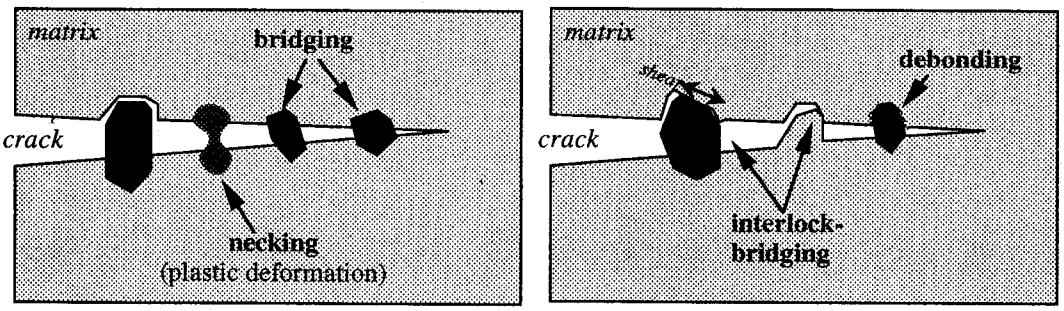


Fig.4.20　Schematic illustration of interactions between propagated crack and dispersed metal particles

以上、両方のメカニズムともに、より大きな分散第２相が存在している場合には、より大きな塑性変形によるエネルギー散逸が期待されるために高靭化には有利であると考えられる。このことは長繊維や単繊維強化セラミックスに見られるクラック／微細組織相互作用による高靭化メカニズム[24]と同様に、粗大な第２相が分散したミクロ複合材料の方が靭性向上の寄与が大きいことを示唆している。

本研究で取り扱ったAl_2O_3/金属複合材料、特にAl_2O_3/Niの場合、同一添加量ではNi金属のサイズが大きい場合により靭性が高くなっているが、これは次のように考えることができる。界面の高分解能TEM観察からは、粒界に存在する金属とAl_2O_3の界面の整合性はあまり良くなく、結合強度も十分に高いとは考えられない。事実、SEM観察（Fig.2.11(W)及びFig.3.39(Ni)）からは、クラックは主にAl_2O_3/金属界面を進展しており、粒界分散Ni金属とアルミナマトリックス界面は弱いものと考えられた。

一方、界面が弱く、デボンディングする場合、上記２）によるNi分散金属粒子の塑性変形が考えられる。しかし、Ni粒子が等軸形状に近いことと高々1μm程度であることを考え合わせると、インターロッキングによりNiが塑性変形する寄与は小さいものと考えることができる。このことは特に微細なNiが分散する硝酸塩を用いて作製した複合材料で顕著であると思われる。事実同一Ni添加量の場合、硝酸塩を用いて作製したAl_2O_3/20vol%Ni複合材料の場合、破壊靭性値は4.0 $MPam^{1/2}$程度であった（Fig.3.38）。

また、ナノサイズのNiが分散した場合、異相界面の整合性は良く、強い界面強度を持っているものと考えられる。事実、WO_3の還元焼結法で作製したAl_2O_3/Wナノ複合材料では、ナノサイズのWが多数分散し、その一部にクラックとの相互作用によりネッキングしたものも確認された（第３章第２節、Fig.3.15）。しかしながら、この場合においても分散粒子そのものが数10～数100nmと微細なため、塑性変形によるエネルギー散逸量が充分ではなく、マクロな破壊靭性値の向上に充分寄与していないものと考えられる。

以上、ナノ複合化を用いることで、金属分散粒子とセラミックスマトリックスとの良好な界面の整合が得られることが明らかになったが、ソフトな金属の塑性変形能を利用した顕著な高靭化は達成されなかった。しかし、塑性変形可能な金属をナノメーターレベルでより多量に分散することができれば、その良好な界面状態を活かした材料の顕著な高靭化が可能であるものと結論できる。

4. まとめ

1）種々の方法で作製したAl_2O_3/金属ナノ複合材料に関して、Al_2O_3マトリックス結晶粒内に分散した金属粒子とAl_2O_3との界面にはは明確な反応相などが存在せず、また、Al_2O_3（サファイア）の結晶面に対応したファセットとなることが明らかとなった。

2）これらファセットとなるAl_2O_3の格子面は低次なミラー指数を持つ高原子密度・低エネルギー面であり、（セミ）コヒーレントな異種材料界面が形成された。また、その形状は主にAl_2O_3結晶で規定されるウルフ構造となることが示された。

3）これらの特徴は、ナノ粒子はただひとつのAl_2O_3粒との結晶学的配向条件を満足すれば良いためであり、この結果、系の自由エネルギー、表面エネルギー、及び弾性エネルギーが低下し、粒内ナノ構造が安定化して組織が形成されたものと考えられた。

4）粒界の分散金属とAl_2O_3との界面の場合、多くのAl_2O_3と結晶学的配向が合う必要があるため、高エネルギー界面となる確率が増加する。即ち、この場合、大きな表面及び弾性エネルギーが蓄積されて界面構造の乱れが生じたと考えられた。

5）この結果、粒界金属とマトリックス間に形成される界面の機械的特性は劣るものと考えられら、材料の破壊進展過程でクラックがこの界面を進行するために金属相に充分な応力伝達が行われず、そのために塑性変形による破壊靭性の向上は顕著に表れなかったものと考察できる。

文献

1 F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, Nature, **344**, 421(1990)

2 K. Suganuma, G. Sasaki, T. Fujita, M. Okumura, A. Nakazawa, and K. Niihara, J. Japan. Powd. and Powd. Metal., **38**, 374(1991)

3 K.Niihara, J. Ceram. Soc. of Jpn., **99**, 974 (1991)

4 Y. Ishida, Mater. TrAns., JIM, **31**, 545(1990)

5 王　建義、須賀唯知、石田洋一、日本金属学会誌、**53**, 429(1989)

6 K. Burger, W. Mader and M. Rühle, Ultramicroscopy, **22**, 1(1987).

7 K. P. Trumble and M. Rühle, Acta Metall. Mater., **39**[8], 1915(1991).

8 C. Wan and M. Dupeux, J. Mater. Sci., **28**, 5079(1993).

9 R. Yamamoto, M. Kohyama, Y. Ebata, and M. Kinoshita, in Proc. MRS Int. Mtg. on Adv. Mater., vol.8, (MRS, Tokyo, 1989), p.183.

10 F. S. Ohuchi and M. Kohyama, J. Am. Ceram. Soc., **74**[6], 1163(1991).

11 大内二三夫、日本金属学会報, **29**[11], 902(1990)

12 R. Brydson, J. Bruley, H. Mullejans, C. Scheu, and M. Rühle, Ultramicroscopy, **59**, 81(1995).

13 K. Niihara, et. al., New Functionality Materials, Vol.C : Synthetic Process and Control of Functionality Materials, (London, 1993), pp.751-756

14 新原ほか、「機能性表面の解析と設計II」化学工学シンポジウムシリーズ42（化学工学会、1994）,pp.50-60

15 M. B.-Ricoult et al., J. Am. Ceram. Soc., **77**, 423(1994)

16 D.-Y. Kim, et.al., J. Am. Ceram. Soc., **77**, 444(1994)

17 A. Nakahira and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japan., **100**, 448 (1992)

18 E. Üstündag, P. Ret, R. Subramanian, R. Dieckmann and S. L. Sass, Mater. Sci. Eng. A, **A195**, 39-59(1995)

19 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **6**, 31-37(1990)

20 W.H. Tuan, and R.J. Brook, J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 95-100(1992)

21 E. Breval, Z. Deng, S. Chiou and C.G. Pantano, J. Mater. Sci., **27**, 1464-1468(1992).

22 T. Ekström, J. Euro. Ceram. Soc., **11**, 487-496(1993)

23 W.H. Tuan, H.H. Wu and T.J. Yang, J. Mater. Sci., **30**, 855-859(1995)

24 香川、八田、セラミックス基複合材料（アグネ承風堂、東京、1990）

第5節　小括

本章では、新たに開発されたAl_2O_3/W及びAl_2O_3/Niナノ複合材料に関して、その組織形成過程やセラミックスと金属の異種材料界面の構造について主に電子顕微鏡を用いて観察・検討して以下の知見を得た。

1）直接加熱式の特殊ステージを用いることにより、セラミックスやその複合材料の加熱による変化を汎用の透過型及び走査型電子顕微鏡内で高温まで安定に観察することが可能であった。その結果、従来断片的にしか得られなかったセラミックスなどの焼結過程や組織・構造変化を、ミクロから原子レベルまで連続的に直接観察することができた。

2）本法では、代表的なセラミックスであるAl_2O_3の相変化に伴う形態の変化や焼結の過程、また、金属を分散させたAl_2O_3/W複合材料の組織形成過程をその場観察し、還元中期から焼結初期段階で金属Wの一部が気相を介したメカニズムで析出することで数10nmのナノ結晶が生成することを見出した。

3）析出したWナノ結晶が、Al_2O_3粒子表面で非常に高速に移動し成長する過程を連続的に直接観察し、その成長過程の解明を組織観察の結果と合わせて行った。異相界面での粒子間ネック生成は、Al_2O_3の優先的な拡散機構により支配されることが分かった。

4）Al_2O_3/金属ナノ複合材料の異相界面を高分解能電子顕微鏡を用いて詳細に観察し、マトリックス粒内に分散した金属とAl_2O_3界面は、主にAl_2O_3の低次な指数の高原子密度低エネルギー結晶格子面に対応したファセットを形成し、なおかつ（セミ）コヒーレントな界面であることが示された。このことは、セラミックスと金属という異種材料においてもナノメーターレベルで構造制御した場合、反応中間相のない非常に整合性の良い界面を形成できることを示している。

5）一方、界面に存在するミクロサイズ金属とAl_2O_3マトリックス界面はランダムな高エネルギー界面であった。これは異種界面で生じる結晶格子不整合や熱膨張ミスマッチなどにより生じる弾性歪みを緩和するために乱れた構造を示したものと解釈した。この結果、界面の力学的特性は十分でないことが、機械的性質測定の結果と合わせて示された。

第５章
セラミックス／金属ナノ複合材料における機能調和

第１節　はじめに

前章までに、セラミックス／セラミックス系ナノ複合材料で確立されたナノ複合化概念を、セラミックス／金属系複合体に応用することで、ナノ構造制御可能であり、かつ室温機械的特性も改善できることを明らかにしてきた。

ところで、セラミックス基ナノ複合材料ではその微細組織によって種々のタイプに分類できる[1]（序章、Fig.1）。これらの形態を持つセラミックス／セラミックスナノ複合材料は、室温での機械的特性に優れるばかりではなく、その分散相の形態・状態別に種々の機能を有することが示されている[1,2]。例えば、マトリックス結晶粒界にナノ粒子を配した粒界型ナノ複合材料の場合、ナノ粒子は主として高温下でのクリープ変形などに伴う粒界滑りを阻止することに寄与し、従って高温下においても機械的特性を著しく改善することとなる[3-5]。一方、ナノ／ナノ型複合材料では、マトリックス及び分散粒子ともにナノメータサイズであるため、超塑性変形能やあたかも金属のような快削性といった新しい性質を付与することが可能となる［6,7］。以上のことは、セラミックスに金属第２相をナノメーターサイズで添加したセラミックス／金属ナノ複合材料においても具現化可能であると考えられる。即ち、軟らかい金属を添加した場合でも、室温での機械的な特性を改善できるだけでなく、同時に高温特性をも改善できる可能性を有すると考えられる。

一方、添加する金属の持つ機能性、例えば磁気的性質や電気的性質などをセラミックス材料に付与することも可能であると考えられる。また、この時金属粒子がナノサイズで無機固体材料であるセラミックス中に孤立分散し、リジットな微小界面が存在する。こうした特徴的な微細組織のため、金属の持つ物性のうちサイズ敏感な物性、例えば磁気的性質などはバルク金属と大きく異なること期待される。

以上のことから、セラミックスと金属のナノ複合化では、金属添加による材料の力学的性質の改善に加え、ナノサイズ金属による優れた機能性を同時に兼ね備えた「機能性構造材料」[8]を実現できる可能性を持つものと考えられる。この様な材料の実現により、材料の組織に由来する全く新しい可能性を含んだ機能・特性の工学的な応用の可能性（例えば、応力-磁気相互作用による破壊検知・診断[9]）も考えられる。

本章では、この様な複数の機能が同時に一つの材料で実現可能かどうかについて、これまで開発されたセラミックス／金属ナノ複合材料に関して評価を行った。はじめに、Al_2O_3/W,Niナノ複合材料の高温での機械的特性について評価・考察し、同材料の高温条件

下での使用の可能性を探った。次いで、磁性金属であるNiを分散したAl_2O_3/Niナノ複合材料について、その磁気的性質を評価し、機械的特性と機能性（磁性）の両立の可能性について検討した。

文献

1 K.Niihara, J. Ceram. Soc. of Jpn., **99**, 974 (1991)

2 新原晧一、中平敦、関野徹、粉体工学会誌, **30**, 870(1993)

3 A. Nakahira and K. Niihara, J. Soc. Mat. Sci., Japan, **42**, 502(1993).

4 T. Ohji, A. Nakahira, T. Hirano and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **77**[12] , 3259-3262(1994).

5 E.Yasuda, Q.Bao, Y.Tanabe and K.Niihara, in Proc. 1st Int. Symp. Sci. of Eng. Ceram., Edited by S. Kimura and K. Niihara, (The Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1991), pp. 431-436 .

6 F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, Nature, **344**, 421(1990)

7 菅沼克昭、佐々木元、藤田輝昭、奥村正利、中沢昭、新原晧一、粉体および粉末冶金, **38**, 374(1991)

8 新原、関野、中島、「機能性表面の解析と設計II」化学工学シンポジウムシリーズ42（化学工学会、1994）, pp.50-60

9 M. Awano, private communication.

第２節　ナノ複合化によるAl_2O_3/金属複合材料の高温特性改善

1. 緒言

セラミックスマトリックスに第二相としてナノメーターサイズのセラミックス粒子を分散させた場合、その添加量や焼結条件によって分散相の存在状況が変化する。ここで分散粒子が主にマトリックの粒界部分に存在する場合、それらナノ粒子は高温下での粒界での転位の移動を阻害したり、クリープ変形の原因となる粒界滑りを阻止する。例えばAl_2O_3/SiCナノ複合材料の場合、硬質なSiCが２粒子界面に存在するため、これらが高温での粒界滑りに伴って、くさびのようにAl_2O_3マトリックス粒子に食い込むアンカー効果によって滑りを抑制するために、高温での耐クリープ性が３～４桁も向上することなどが示されている[1-3]。

一方、セラミックスにナノメーターサイズのW金属が分散した場合、その添加量によって室温での硬度や弾性率が向上することが示された。これはマトリックスAl_2O_3と金属分散相との熱膨張差による残留応力によって、マトリックスそのものが硬化された結果であると説明された。このことは通常の概念とは全く逆の結果であり、セラミックスに比較して軟らかい金属を分散しているにも関わらず、その分散形態をナノメータースケールに制御して添加した場合、硬度や破壊強度の改善が可能であることを示している。

このことから類推すると、セラミックス／金属ナノ複合材料の高温での機械的特性も予測に反して改善されている可能性があり、優れた室温特性と高温特性とが調和して同時に一つの材料で実現できる可能性がある。しかしながら、この様なセラミックス／金属ナノ複合材料の高温下での力学的な性質は全く調べられていない。

本節では、種々の方法で作製したW或いはNi分散Al_2O_3基ナノ複合材料について、高温条件下での破壊強度、硬度の評価を行い、優れた室温機械的性質と高温特性の機能調和の可能性について検討した。

2. 実験方法

2-1　高温強度測定

本研究では粉末冶金的手法で作製したAl_2O_3/W複合材料について高温強度の評価を行った。なお、用いた複合材料中でのW添加量は0及び15vol%とし、1400℃でホットプレス焼結したものを用いた。試料サイズ、研磨条件は室温での強度測定用試料と同様とした。

高温強度の測定には真空／雰囲気制御炉（インストロン社）を万能試験機（AG-10TC、島津製作所製）に組み合わせた評価装置を用いた。曲げ試験片を黒鉛及び炭化ケイ素治具

にセットし、この炉内へ置いた。予め真空排気した後に炉内を高純度アルゴンガスで充填した。室温及び800～1300℃まで20℃/minで昇温の後、15分間保持した後に曲げ試験を行った。試験はJIS R-1604に準じて3点曲げ法にて、スパン長さ30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件下で行った。各試験温度について3～6本の試験を行い、その平均を求めた。

2-2 高温硬度評価

Al_2O_3/W及びAl_2O_3/Ni複合材料について高温でのビッカース硬度の評価を行った。Al_2O_3/Wについては粉末冶金的手法（第2章第2節）で作製した金属添加量が2.5、5.7.5及び10vol%に焼結体について、また、還元焼結法（第3章第2節）で作製したものについては2.5vol%W添加のナノ複合材料について評価を行った。Al_2O_3/Niナノ複合材料は金属添加量5vol%の試料（第3章第4節）について評価を行った。

高温硬度の測定は高温硬度計（ニコン社製、QM型）を用いて真空雰囲気中（2.7×10^{-4} Pa.）、室温から100℃毎に最高1350℃までビッカースダイヤモンド圧子を用いたインデンテーション法にて行った。圧子圧入荷重は9.8Nとし、保持時間は15secで行った。なお、温度を保持するために試料を発熱体で加熱するのに加えて圧子をサラウンドヒーターで加熱し、試料と圧子との温度差を最小にする条件で測定を行った。試験片は20℃/minで加熱し、測定温約10分間保持した後に各温度とも4～6点の圧子圧入を行って、その平均値として硬度を求めた。一方、Al_2O_3/Niナノ複合材料（第3章第4節）については、出発原料としてNiO及び硝酸ニッケルを用いて作製した、Ni添加量が5vol%の複合材料に関して、上述の手法で高温硬度を評価した。いずれの試料とも既報の計算式[4]を用いてビッカース硬度を求めた。

3. 結果と考察

3-1 焼結体の高温強度

Al_2O_3/15vol%W複合材料のアルゴン雰囲気下での3点曲げ強度の温度依存性をFig.5.1に示す。比較のため、単相Al_2O_3の高温強度変化も示す。単相Al_2O_3の場合、試験温度の上昇と共に強度が低下し、1200℃では約200MPaまで低下した。一方、Al_2O_3/W焼結体では1100℃まで500MPa以上の高強度を保っていた。1200℃以上になるとしかし、急激な強度低下が認められた。

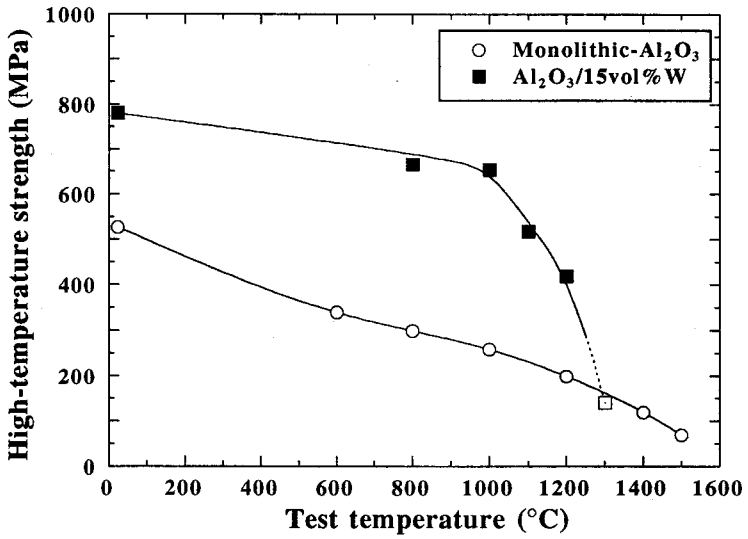


Fig.5.1 High temperature fracture strength for the monolithic Al_2O_3 and Al_2O_3/15vol%W composite fabricated by hot-pressing Al_2O_3/W mixture.

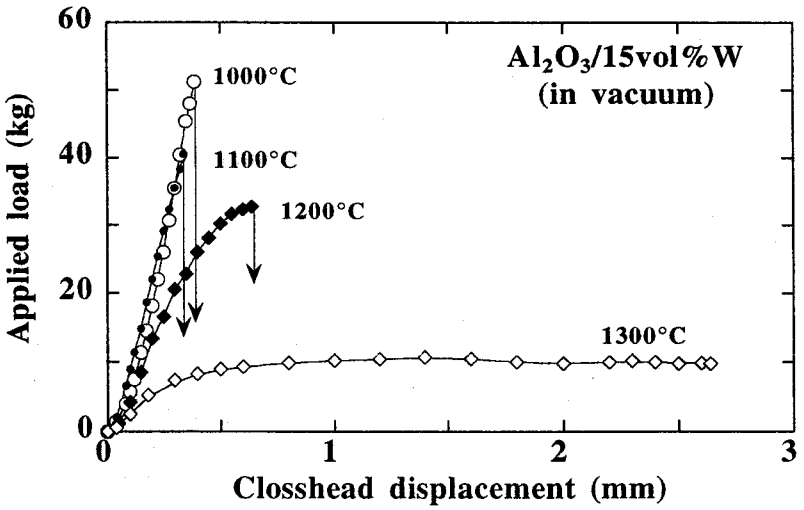


Fig.5.2 Applied stress versus cross head displacement of high temperature fracture test obtained for the Al_2O_3/W composite at various test temperatures.

室温、1000～1300℃での高温曲げ試験で得られた応力-変位曲線をFig.5.2に示す。1100℃までは、その荷重変位曲線は脆性材料特有の弾性変形に続くカタストロフィックな破壊形式であった。しかし、試験温度が1200℃では、約260MPa程度から降伏が始まる塑性変形挙動を示した。これらの結果は、1100℃以下においてAl_2O_3/SiC系[2,5,6]と同様に添加分散した微細W粒子がAl_2O_3マトリックスの塑性変形を抑えることで高強度が高温まで保持されたものと考えられた。

一般にAl_2O_3単相焼結体では、高温下で粒界拡散に伴う粒界滑りによってキャビテーションが発生する。これが破壊源となって強度が低下することが知られている。本研究では金属粒子が分散されたにも関わらず、高温での破壊強度の低下が顕著ではなかったのは、分散した微細粒子が、粒界でのすべりやキャビテーションを誘導する物質移動を抑制することで破壊源の形成を抑制したためであると考えられた。

一方、試験温度が1300℃の場合には、荷重点変位速度が0.5mm/minと非常に早い歪み速度で行われたにも関わらず、140MPa程度で降伏が生じ、大きな変形の後においても最終的な試料破断までには至らずに、試料には大きな塑性ひずみが残った。単相アルミナでは大きな塑性変形を生じると共に試料破断に至るのに比較して、複合材料でこうした破断が見られなかったのは、組織が微細化したことにより、キャビテーションの生成を伴わない超塑性的な変形が生じたためではないかと考えられた。

3-2　焼結体の高温硬度

粉末冶金的手法で作製した種々の金属添加量を持つAl_2O_3/W複合材料の真空中での高温硬度の変化を、単相Al_2O_3のそれと比較してFig.5.3に示す。本図からも明確なように、Al_2O_3/W複合材料の高温硬度は、いずれの金属添加量においても1000℃以上の温度領域でAl_2O_3単相材料に比較して改善され、硬度低下開始温度が約200℃向上した。本実験の最高測定温度である1350℃においては単相材量に比較して約3倍の硬度を示した。また、WO_3を用いて還元・焼結法で作製したAl_2O_3/2.5vol%Wナノ複合材料もこれと同様の変化を示した（Fig.5.3c）。

この様な向上は、分散させた金属が高融点のタングステン（T_{mp}=3380℃）であるため、試験温度では軟化することなく存在できることと、金属であっても微細に且つ均一に分散しているために、Al_2O_3の高温での塑性変形や粒界でのすべりが、これら分散相によって抑制されたためであると考えられる。

一方、比較的低融点で軟らかい金属であるNiを5vol%分散した、Al_2O_3/Ni複合材料の真空中での高温硬度測定の結果をFig.5.4に示す。本材料系では、Wに比較してより軟らかく低融点なNiを分散したにも関わらず、NiOを原料として用いた場合、単相Al_2O_3で確認された1000℃以上での硬度低下はあまり顕著には起こらなかった。1200℃では複合体の硬度は5.4±0.2 GPaと単相の値（(3.2±0.2 GPa)）に比較して大きく向上した。

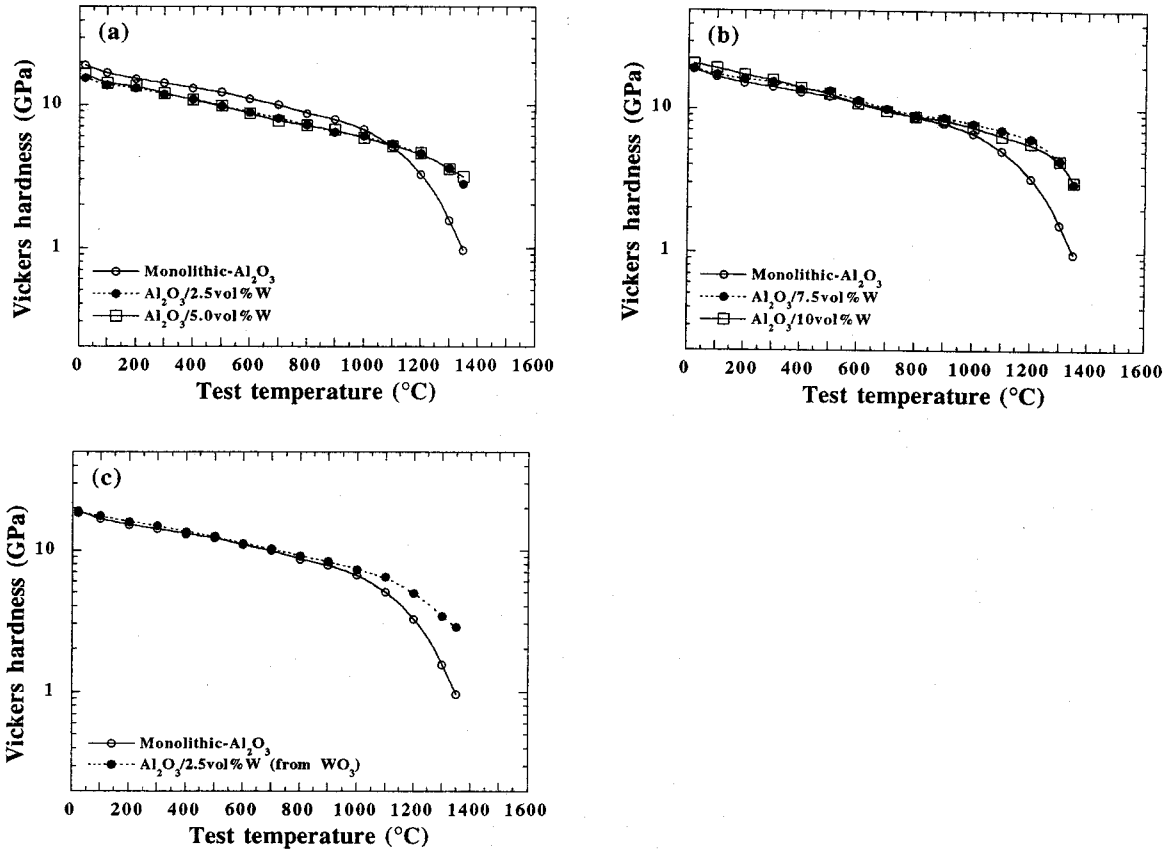


Fig.5.3 High temperature Vickers hardness for the monolithic Al_2O_3 and Al_2O_3/W composites. (a) : Al_2O_3/2.5 and 5vol% W composites, and (b) : Al_2O_3/7.5 and 10vol% W composites fabricated from Al_2O_3/W mixture (powder metallurgical method), and (c) : Al_2O_3/2.5vol%W by reduction and sintering method.

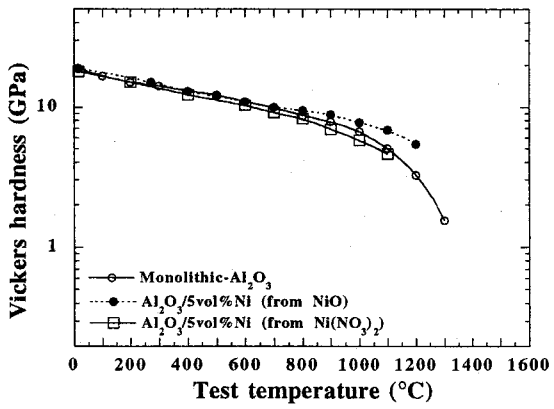


Fig.5.4 High temperature Vickers hardness for the monolithic Al_2O_3 and Al_2O_3/5vol%Ni composite fabricated using NiO and Ni-nitrate as starting materials.

この様な向上の一因として、試験中にスピネルなど硬質相の生成が考えられる。しかし、第3章第4節で示した3.6及び3.8式から計算されるように、1200℃でのNi-NiO及びNi-$NiAl_2O_4$-Al_2O_3共存の平衡酸素分圧は1.8×10^{-8}及び4.2×10^{-10} atmと計算された。高温硬度の測定時における酸素分圧を正確に見積もることは現時点では困難であったが、試験が2.6×10^{-9} atm程度の高真空条件で行われていることと、1200℃での試験後の試料片のXRD回折測定から、NiO若しくは$NiAl_2O_4$の生成は認められなかったことから、上述のスピネル生成等による高温高度の上昇は無視しうると結論した。本試験の条件（1200℃）はNiの融点（1453℃）に近く、分散させたNiが軟化することで複合材料の硬度も低下するものと考えられるにも関わらず、高温での硬度の低下が抑えられ、単相よりも向上した。これは、Niが微細に結晶粒界に均一に分散したため、Al_2O_3の粒界でのすべりを抑制したためであると考えられた。

これとは逆に、硝酸塩を用いて作製したAl_2O_3/Niナノ複合材料では高温硬度の改善は認められなかった。微細組織観察の結果、この材料では多くのNi粒子が粒界にナノサイズで分散しているが、マトリックスAl_2O_3粒径も0.6μm程度と非常に微細化されている。一般に微細な結晶粒では高温での変形がより容易に生じ、完全なナノ／ナノ型複合材料では超塑性が発現することが報告されている[7]。本系でも前述のようにナノサイズのNiが均一に分散した結果、マトリックス粒径が同時に微細化されており、このため、高温で超塑性変形に類似のすべり変形が活性化したために、硬度の上昇が顕著でなかったものと考えられた。

4. まとめ

W及びNi分散Al_2O_3基複合材料の高温強度及び硬度測定の結果、以下の知見が得られた。

1）Al_2O_3/15vol%W複合材料の高温強度は、単相に比較して約1000℃程度まで高いレベルを保っていた。しかし、それ以上の温度になると塑性変形の寄与が生じ、1300℃では破断にいたらず、大きな塑性歪みが残った。

2）上記複合体の高温硬度もAl_2O_3セラミックスに比較して高温で改善され、急激な硬度低下を示す温度は約200℃向上した。一方、ソフトなNiを分散させた場合でも高温硬度の改善が認められた。

3）これら複合材料中での分散相が金属であるにも関わらずこうした高温での力学的な特性の改善が認められたのは、金属分散粒子が非常に微細であるために、Al_2O_3マトリックス粒子の高温での変形や粒界でのすべりを抑制した結果であると考えられる。しかし、マトリックス粒径がサブミクロンと微細な場合、それ自身の変形量が大きいためにナノサイズ分散相添加による変形抑制効果は十分に生じないことが分かった。

4）以上のことから、マトリックスに比較してソフトな金属をナノレベルで分散させた場合、室温の特性が改善されるばかりではなく、高温機械的特性も同時に改善可能であることが示された。また、微細組織に依存して高温度で超塑性的な変形を示唆する結果が得られた。

文献

1 K.Niihara, T.Hirano, A.Nakahira, K.Ojima, K. Izaki, and T.Kawakami, in Proc.of MRS Int'l. Mtg. on Adv.Mater., (Plenum,Tokyo,1988) p107.

2 T. Ohji, A. Nakahira, T. Hirano and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **77**[12] , 3259-3262(1994).

3 M. Ishitsuka and M. Tamai, J. Jpn Soc. of Powd. and Powd. Metal., **39**, 1109 (1992).

4 K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett. **1**, (1982) 13.

5 A. Nakahira and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japn., 100, 448(1992).

6 A.Nakahira and K.Niihara, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.**9** (1992), pp.165.

7 F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, Nature, **344**, 421(1990)

第3節　Al_2O_3/Niナノ複合材料の磁気特性

1. 緒言

ニッケル金属がキュリー温度（T_C）358℃の強磁性体であることは良く知られている。ところで、磁性粒子のサイズが非常に小さくなった場合、その粒子の磁区構造が多磁区から単磁区へと変化するのに伴い、その材料の保磁力が著しく向上することが報告されている[1-3]。また、更に結晶子サイズが減少することで、液体ヘリウム温度から液体窒素温度の領域で非常に高い透磁率を示す超常磁性が発現することも確認されている[4,5]。この様に磁性微粒子の場合、その特性がバルクのそれとは大きく異なるため、科学的な興味から多くの研究がなされ、またこうした特徴を生かして様々な応用がなされている。

本研究で対象としているAl_2O_3/Niナノ複合材料は、Niが金属の状態で分散しているため、複合材料そのものもが強磁性を示すことが予想される。また、本材料はナノメートルサイズの金属磁性粒子がセラミックスの結晶粒内や粒界に孤立分散しているという、新しい組織形態のセラミックス／金属複合材料である。その為、ここで発現するであろう強磁性がバルクNiのそれとは異なっている可能性が充分考えられる。加えて材料内部には全く結合様式が異なり且つリジットなセラミックス－金属異相界面が多数存在している。この様な特徴的な微細構造・状態のため、超微粒子やクラスターなどで予想される磁気特性など各種物理的性質のサイズ効果や量子効果等も、自由表面を持つ粉体とは全く異なる結果を与えたり、マトリックスと磁性金属との相互作用（例えば応力-磁気相互作用など）に由来する新規な機能が発現する可能性が期待される。

セラミックスと金属を複合化した材料の磁気的性質の研究例として、Al_2O_3にナノメーターサイズのFeを添加した材料がある。この系の場合、数nmの析出Fe粒子表面には、原子レベルで電子構造が変化した領域が存在するために複合材料としての磁化が増加することが報告されている[6,7]。このことは、セラミックス／金属ナノ複合材料においても特徴的な組織に由来する新規な特性発現の可能性を示していると考えられる。

一方、Al_2O_3/Niナノ複合材料複合材料では、微量なNiのAl_2O_3への添加により破壊強度などの機械的特性が改善されることを前章までに示してきた。これらのことと上述のことを合わせて考えると、セラミックスへの金属のナノ複合化によって、優れた機械的性質に加えて、新たな機能としての磁気的性質を付与したセラミックス基複合材料[8]が実現できる可能性が高い。

本研究では、良好な分散状態が得られたAl_2O_3にナノサイズのNiを分散した複合材料の磁気的性質（キュリー温度、飽和磁化、保磁力など）について調べ、その組織と磁気特性との相関関係について考察を行い、機械的特性と機能性が調和した機能調和型のセラミックス／金属ナノ複合材料実現の可能性について検討した。

2. 実験方法

2-1 磁化曲線の測定

本研究では硝酸塩を原料として用いて作製したAl_2O_3/5vol%Niナノ複合材料について磁気特性の評価を行った。この材料では平均粒径約100nmのNi粒子がAl_2O_3中に分散した微細組織を持つことは、既に第3章第4節で述べた（Table 3.2）。磁化曲線（I-H曲線）の測定は振動試料型磁気天秤（理研電子社、MODEL BHV-5型）で室温で行なった。試料を非磁性の石英ホルダーに保持し、真空中印加磁界を±0.4 MA/m（±5.03 kOe）の範囲で変化させて、その磁化を測定した。装置の校正は磁化既知のNi粉末標準試料（σ_S(15℃)=54.4emu/g（0.608T））を用いて行った。

2-2 磁化の温度依存性

試料の磁化（I[T]）（或いは質量磁気モーメント、σ_S[emu/g]）の温度依存性はねじり型磁気天秤（島津製作所製、MB-11型）で測定した。試料片を石英製測定セルに保持し、真空排気後Heを数10Torr充填した雰囲気下で室温から400℃まで印加磁界0.8MA/m（10kOe）で測定を行った。なお、加熱は試料近傍に設置したニクロム線への通電加熱により行い、Pt-Pt/10%Rh熱電対で温度を測定した。昇温速度は5℃/minとし、20℃毎に磁化の測定を行った。装置の校正は磁化曲線の測定と同様にNi標準試料を用いた。

3. 結果と考察

3-1 磁化応答性

Fig.5.5に、硝酸塩を出発原料として用いて還元焼結法で作製したAl_2O_3/5vol%Niナノ複合材料の磁化の印加磁界依存性（磁化曲線、I_S－H曲線）を示す。本図からも明確なように、外部磁界の増加に伴い磁化も増加し、その変化は正負の両高磁界側で飽和した。また、磁界印加方向の反転に伴うヒステリシスも確認され、強磁性体特有の磁化曲線を示した。

印加する外部磁場が0.12 MA/m以上或いは-0.12 MA/m以下では、試料の磁化がほぼ飽和しているが、これ以上の高磁場側では僅かに上昇する傾向を示した。これは高磁界では磁性結晶の持つ磁気異方性などの影響が現れるためであると説明されている[2]。この様な効果はワイスの分子磁界理論を用いて説明され、高磁界で測定された磁化の二乗（I^2）はH/Iに比例することが知られている。そこで室温での本材料の自発磁化（I_S）を得るために、得られた磁化曲線をI^2対H/Iで処理し（アロットプロット）H/I=0に外挿することで室温でのIsを

求めた結果、59.3 emu/g（0.663 T）となった。この値は、室温でのNiのI_Sの値54.4 emu/g（0.608 T）に比べて約9%大きな値となった。この向上の原因として、Ni中の不純物レベルの酸素やアルミニウム、或いは還元時に用いた水素の固溶など考えられるが、本研究の範囲ではこれらの寄与に関する明確な証拠は得られなかった。

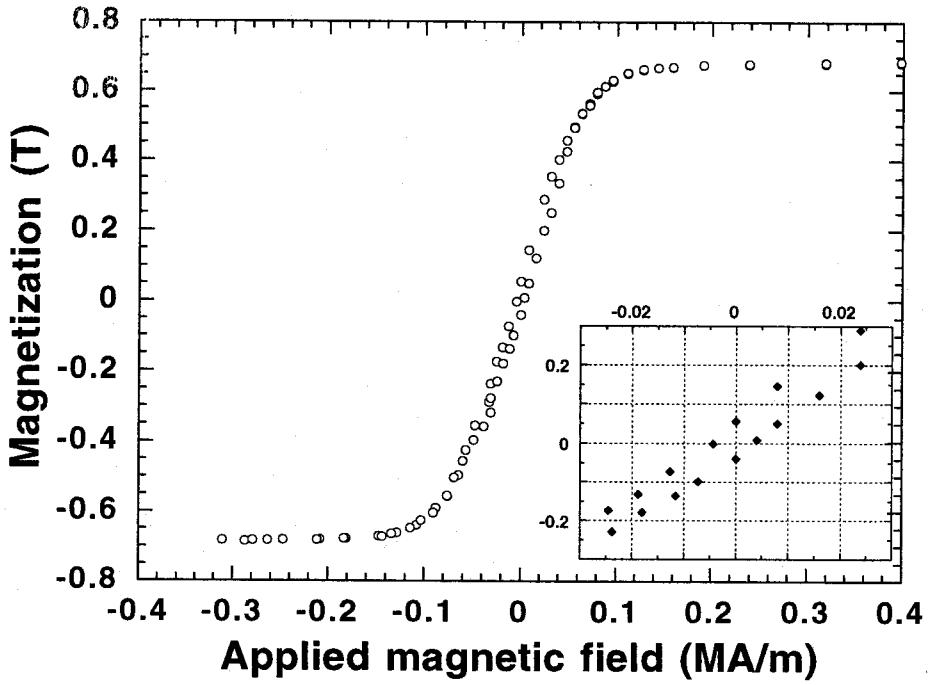


Fig.5.5 Room temperature magnetization versus applied magnetic field curve for the Al_2O_3/5vol%Ni composites. The specimen was reduced and hot-press sintered for the powder mixture obtained by process B at 1450°C. Magnetization was measured with an applied magnetic field up to ±0.4 MA/m at room temperature.

また、低磁界では磁化曲線にヒステリシスが認められ（Fig.5.5図中拡大）、これより本材料の保磁力は4.0 kA/m (50.8 Oe)と求められた。この値は完全にアニールしたNi金属の一般的な保磁力の値（0.056～0.08 KA/m, 0.7～1 Oe）よりも約2桁ほど大きな値となった。

保磁力は粒径や転位密度（残留応力）に敏感な性質であることは良く知られている[1-2,9-10]。 特に、粒径は保磁力変化に大きな影響を及ぼす。即ち、粒径が小さくなると、系のエネルギーを低下させるためにその磁区構造が多磁区から単磁区構造に変化すると共に保磁力が上昇する。エアロゾルNiの磁気測定の結果からは、粒径が300nm以下になると保磁力が増加し、特に粒径が50から100nm程度では単磁区構造の形成に対応して非常に高い保磁力を示すことが報告されている[1]。

3-2　残留応力と磁区構造との相関

本研究で対象としたNiのような磁壁移動型の強磁性体の保磁力などの磁気特性は、その磁区構造に密接に関連している。そこで、以下に本材料での磁区構造を考察した。

磁性体の磁区構造、即ち単磁区臨界粒径(R_c)はエネルギーバランスより導かれる。系の持つ全磁気エネルギー（E_t）は静磁エネルギー(E_{mag})、磁壁エネルギー(E_w)及び磁気弾性エネルギー(E_{me})などの総和として以下の式で示される。

$$E_t = E_{mag} + E_w + E_{me} \tag{5.1}$$

一般に、孤立した磁性粒子の場合、その単磁区構造の臨界サイズR_cは5.1式のE_{mag}とE_w項のエネルギー和の極小条件：$(dE_t/dR)[R=R_c] = 0$の解として導かれる。即ち、磁性粒子の半径をR、その内部に存在する磁区の幅をdとすると、E_wおよびE_{mag}は

$$E_w = 2\pi\gamma R^3 / d \tag{5.2}$$

$$E_{mag} = \pi I_S^2 R^2 d / (9\mu_0) \tag{5.3}$$

ここで、γは磁壁単位面積当たりの表面エネルギー、I_Sは自発磁化、μ_0は真空の透磁率（$\mu_0=4\pi*10^{-7}$[Wb/A m]）である。臨界粒径では$d=2R_c$となるため、磁区のサイズに対する全エネルギー（$E_t=E_{mag}+E_w$）極小条件　$dE_t/dd=0$より、

$$dE_t/dd = -2\pi\gamma R^3 / d^2 + \pi I_S^2 R^2 d / (9\mu_0) = 0 \tag{5.4}$$

$$R_c = 9\gamma\mu_0 / (2 I_S^2) \tag{5.5}$$

即ち、単磁区臨界径は磁壁表面エネルギーγに比例し、自発磁化I_Sの二乗に反比例する。Niの場合、$I_S = 0.61$ T、磁壁表面エネルギー$\gamma \fallingdotseq 10^{-2}$ J/m^{2}とすると$R_c \fallingdotseq 150$nm程度となる。本材料では分散したNiの平均粒径が約100nmであることから、複合材料中で一部のNi粒子は単磁区構造となっているものと考えられる。

ところで、本材料のような微細構造を持つ磁性体、即ち磁性粒子が孤立しており且つ静水圧的な内部応力を受けている場合、内部応力により磁区構造（R_c）が変化するものと考えられる。しかしこの様な場合、内部応力に対して具体的にどの程度臨界粒径が変わるかの詳細な研究はまだ行われていない。そこで、等方的な内部応力が磁性体であるNi粒子に加わったときの臨界粒径への寄与を簡単なモデルを用いて以下に見積もった。

内部応力が存在する場合、その寄与は直接γにかかってくることとなる。内部応力σ_0が磁性体粒子に働くとすると、応力の粒子内での変化は次式で表される[2]。

$$\sigma = \sigma_0 \cos(2\pi s / l) \tag{5.6}$$

ここで、lは応力変化の波長、sは粒子内部での座標である。磁性体の異方性定数K_1、弾性スティフネス定数A及び磁気ひずみ定数λ（Niの場合負の値を持つ）を用いると、磁壁表面エネルギーγは次式で示される。

$$\gamma = 2\,(A\,(K_1 - 3/2\,\lambda\,\sigma_0\cos[2\,\pi\,s/l\,])\,)^{0.5} \qquad (5.7)$$

上式からも明確なように、磁壁表面エネルギーγは内部応力σ_0の存在によって変化することとなる。これは内部応力の存在により磁壁でのスピンの反転が凍結されるため、より高いエネルギーが必要であることを示している。即ち、（5.2）式のE_W（磁壁エネルギー）と（5.3）式のE_{mag}（静磁エネルギー）項がこの応力σの影響を受けることになり、このことは（5.5）式に示される臨界単磁区粒径R_cも応力の影響を受けることを示している。

簡単のため磁性金属内部の応力分布が均一（$\cos[2\pi s/l] \fallingdotseq 1$）と仮定し、応力がない場合（$\gamma_0 = 2(A\,K_1)^{0.5}$）と比較すると、

$$\gamma/\gamma_0 = (1 - 3/2 * \lambda\,\sigma_0 / K_1)^{0.5} \qquad (5.8)$$

Niの場合、$\lambda \fallingdotseq -46\times10^{-6}$[-]、$K_1 = -5.7\times10^{3}$ [J/m^3]である。本系でNi分散粒子にかかる引張りの静水圧力σ_0を100MPaと仮定すると、（5.8）式よりγ/γ_0は約1.5となることから、（5.5）式で示される単磁区臨界粒子径も約1.5倍の220nm程度と推察される。

実際の磁性体材料を考えた場合には、上述の考察で取り扱った静磁エネルギー、磁壁エネルギー以外にも磁気弾性エネルギー（E_{me}）項も応力の影響を受けること、即ち磁区構造に関与することが指摘されており[6]、結果として（5.1）式の極小条件に関わってくることとなる。この場合、Niの異方性磁気ひずみ特性や弾性率などより複雑な取り扱いが必要となるため、本研究では詳細な考察を行わなかった。しかしながら、本研究で作製したAl_2O_3/5vol%Niナノ複合材料では、分散したNi粒径が平均96nmと微細な事から（第3章第4節、Table 3.2）、分散した一部のNi粒子は単磁区構造となっていることに加え、この臨界サイズがNiの受ける内部応力によって大きくなっているものと推察された。

3-3 応力の保磁力への寄与

強磁性体材料に残留応力や転移が存在する場合、これらによって保磁力もまた影響を受けることが報告されており[2,10,11]、上述の議論と深く関わっている。Kersten [11]は機械加工によりNiに引っ張り応力を導入し、その保磁力が残留応力に比例して大きくなる事を報告している。本研究の材料であるAl_2O_3/Ni系では、両者の熱膨張係数差のために、界面が剥離しない限りこれに起因した大きな残留引張り応力が分散したNi粒子の法線方向に発生しているものと考えられ（第3章第4節）、この内部応力効果によっても保磁力が向上し

ていることが考えられる。

この保磁力の増加は、内部応力によって（１）磁壁エネルギー($\mathbf{E_w}$)が変化すること、及び（２）結晶歪みと磁気スピンの相互作用による磁気弾性エネルギー($\mathbf{E_{me}}$)の変化、で説明されている[2]。

前者の考え方では、応力による保磁力増加は多磁区構造を持つという前提の基でのみ説明が可能である。これは磁性体内に応力が存在することにより磁壁エネルギーの位置変化が生じ、磁壁移動が阻害されるためである。即ち、本系でも数100nm程度と比較的粒径の大きいNi粒子が多磁区構造を持っていると考えられ、その金属内部での磁壁移動が存在する応力により抑制されるため高い保磁力が発生したと考えられる。

一方、後者の寄与による保磁力上昇は、多磁区、単磁区構造に関係なく説明が可能である。本系では前述のように単磁区／多磁区構造の粒子が混在しているものと考えられる。従って、（１）及び（２）の効果が同時に本材料で得られた保磁力上昇に寄与しているものと推察される。

上述の粒径や内部応力効果による保磁力変化以外にも、本材料の磁気的性質を規定する効果が考えられる。例えば、本研究のAl_2O_3/Niナノ複合材料では磁性粒子がAl_2O_3マトリックス中に孤立分散しており、磁性金属表面はこれらマトリックス界面でリジッドに固定されている。そのためこの様な異相界面そのものが転移と同様な機構で磁気ピンニングサイトとなり、磁壁移動やスピンの反転を抑制する可能性も考えられた。この様な効果についてはより詳細な検討が必要であると考えられる。

以上をまとめると、本系で得られた材料での保磁力の増加は、１）分散したNiが100nm程度と非常に微細なことによる一部単磁区粒子の形成、及び２）熱膨張差に起因した内部応力の存在により磁壁移動やスピンの反転が抑制された結果であると結論できる。

3-4　磁化の温度依存性

材料内部に存在する残留応力は、磁気転移温度（キュリー温度、Tc）にも影響を与える可能性がある。事実、強磁性希土類金属では外部からの応力によってTcが低下することが報告されている[12,13]。そこで本研究では、得られた材料の磁化の温度測定を行って磁気転移温度を求めた。なお測定はねじり型磁気天秤を用い、印加磁界を10kOeとして行った。

硝酸塩を用いて還元焼結法で作製したAl_2O_3/5vol%Niナノ複合材料で得られた質量磁気モーメント（磁化）の温度依存性（σ_g－T曲線）をFig.5.6に示す。室温では約59(emu/g)と高い磁化を持っているが、温度の上昇とともに減少し、340℃付近で磁化はほぼ消失した。この挙動は強磁性体特有のものであることから、Al_2O_3中にナノメーターサイズの粒子として分散した場合でもNiの強磁性が保持されてることが明らかである。

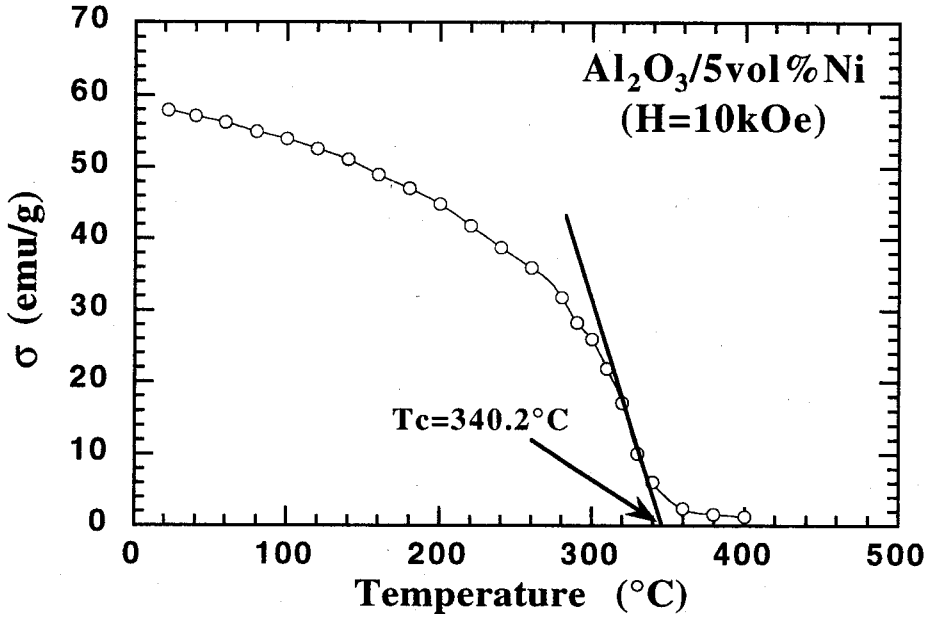


Fig.5.6 Temperature dependence of magneization of Al_2O_3/5vol%Ni nanocomposites

キュリー温度（T_C, 磁気転移温度）を求めるために磁化と温度の関係式（I_S^2-T）から外挿法によりT_Cを決定した[6]ところ、本材料のTcは340℃であることが示された。通常のNiのキュリー温度は358℃であり、本研究で得られた材料では約18℃と、大きく低下した結果となった。

キュリー温度は強磁性体を構成する金属の原子間距離、すなわちスピンの相互作用に関係している。Al_2O_3/Niナノ複合材料ではナノメーターサイズのニッケルが分散しており、Al_2O_3との異相界面で弾性或いは熱膨張ミスマッチの緩和に伴う（Ni-Al結合などに起因すると思われる）ミスフィットや一部格子の乱れが観察される（第4章第3節）ことから、これらの構造がスピン相互作用に影響を及ぼし、キュリー温度が低い値を示したと考えられる。

3-5 保磁力に及ぼす焼結温度の影響

分散するNi粒径を変化させるために、Ni添加量を5vol%と一定にして焼結温度を1450から1800℃まで変化させて試料を作製した。この様にして得たAl_2O_3/5vol%Ni複合材料の分散するNiの粒径と保磁力を測定し、それらの関係をFig.5.7に示す。

1450℃で焼結した時の複合体はNiの粒径が96nmであり、この材料は4.0 kA/m (50.8 Oe)の高い保磁力を示している。しかし焼結温度の上昇とともにNi粒径が大きくなると共に保磁

力は低下し、1600℃焼結では粒径約28nmで2.7 kA/m (34.1 Oe)、1800℃で焼結した複合体は更にNiが粒成長して平均約560nmとなり、保磁力は2.0 kA/m (25.6 Oe)と1400℃焼結の場合の約半分の値となった。以上のように複合材料の保磁力は、焼結温度の上昇と共にNiが成長することと対応している。焼結温度が1400℃以上の高温になるとNiの融点（1453℃）を越え、Niが融解することとなる。この状態では溶解NiとAl_2O_3の濡れ性が悪いために（即ち、大きな接触角を有する）、焼結過程でこれら溶融Niが凝集し、最終的な焼結体中でのNiサイズが大きくなる。このことはFig.5.8に示した1800℃で焼結した試料のTEM写真からも明瞭に認められる。本写真からも明確なように、高温では微細なNiがAl_2O_3マトリックス粒内に存在しているにも関わらず、数μmを越える粗大なNiも多数存在する。また、この様なNiとマトリックス界面には多くの気孔が存在する。これは両者の熱膨張差に起因する界面での大きな引っ張り応力のため界面剥離したものである。この状態では多くのNi粒子が多磁区構造を持つものと考えられ、また、界面剥離によって弾性エネルギーの蓄積が解放されることで残留応力が除去されているものと考えられる。

即ち、以上に示したように、高温で作製したAl_2O_3/5vol%Ni材料では焼結温度の上昇に伴ってNi粒径が大きくなり、単磁区粒子が減少し多磁区化した粒子が増えることと、応力が解放されることで複合材料でのNiの保磁力が低下したものと考えられた。

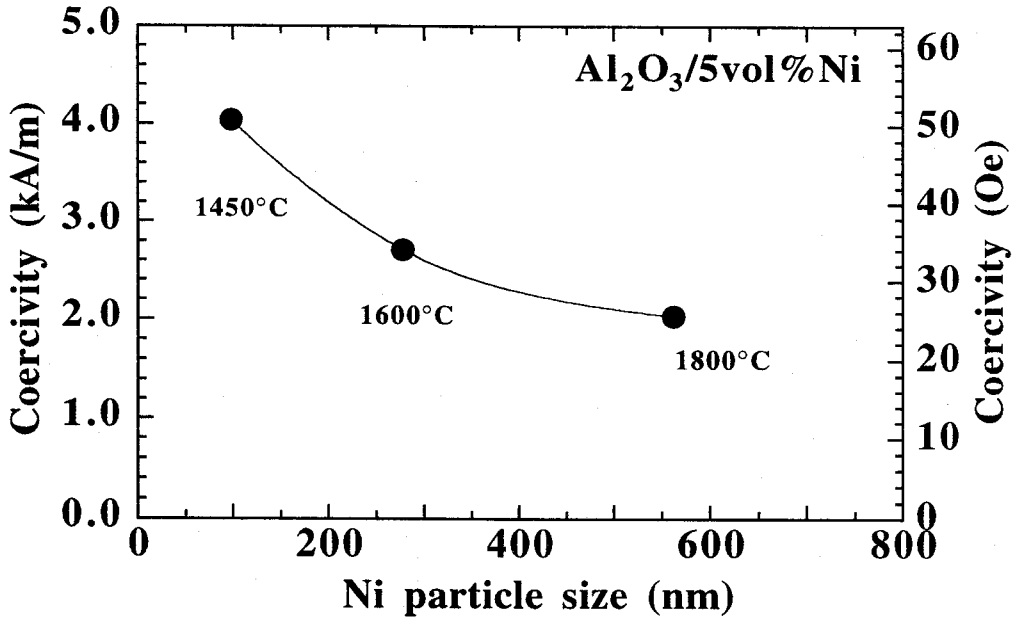


Fig.5.7 Variation of magnetic coercive force depending on the particle size of Ni dispersion and sintering temperature for Al_2O_3/5vol% nanocomposites. Specimens were sintered by different hot-presing temperatures (1400 to 1800°C).

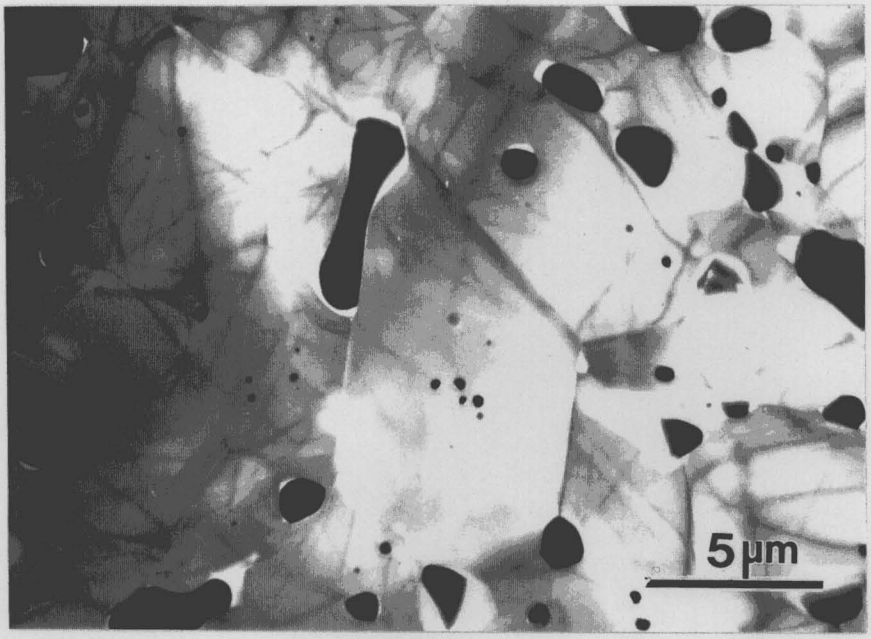


Fig.5.8　TEM image of Al_2O_3/5vol%Ni composite hot-pressed at 1800°C.

4. まとめ

本研究で開発されたAl_2O_3/Niナノ複合材料は、強磁性ナノ粒子がリジットな無機非磁性マトリックス中に孤立分散するという特徴的な構造に由来した磁気的特性の発現が認められた。以下に本研究で得られた知見を示す。

1）硝酸ニッケルを原料として還元焼結法を用いることで作製されたAl_2O_3/Niナノ複合材料では、添加したNi金属の持つ強磁性が損なわれることなく保持され、室温での自発磁化が通常のNiと比較して向上していることを確認した。

2）本材料の保磁力はNi単体のそれと比較して数十倍の値を示すことを確認した。これは、分散した強磁性Niが100nm程度と非常に微細なため、単磁区構造に近づいていることと、マトリックスと金属との熱膨張係数差による残留熱応力が存在し、これにより大きな磁壁移動エネルギー（磁気弾性、静磁エネルギーなど）が必要であるために、高い保持力を示したものと考察した。

3）この内部応力はまた、分散するNi粒子の単磁区臨界粒子径にも影響を与え、系のエネルギーバランスを保つために、本系では分散したNiの単磁区臨界粒子径が大きくなっていることが推察された。

4）磁気転移温度（キュリー温度）は、通常のNiに比較して約18℃程度低下したことが確認された。この低下についても特徴的な磁性ナノ粒子の存在状態とそれに伴い発現する内部応力による効果であると考えられた。

5）焼結温度の上昇と共に分散するNiの粒径は大きくなり、これにつれて保磁力は低下した。これは、多磁区構造の粒子が増えたことと、界面剥離により残留応力が解放された結果であると考えられた。

以上の結果と、これまでのAl_2O_3/Niナノ複合材料の機械的性質の研究から、本材料では優れた機械的特性を保持しつつ、改善された強磁性を付与可能なことを示した。

文献

1 A. Ye. Yermakov, O. A. Ivanov, Ya. S. Shur, R. M. Grechishkin and G. V. Ivanova, Phys. Met. and Metallogr., **33**[3], 99-104(1972) (English translation of Fiz. Metall. Metalloved., **33**[3], 558-563(1932))

2 S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism -Magnetic Characteristics and Engineering Applications-, (1st Edition. Syokabo, Tokyo, Japan, 1984)

3 Properties of Granular Metal Thin Films," J. Appl. Phys., **70**[6], 3275-3280(1991)

4 J.M.Broto., Solid State Commu., **85**[3], 263-65, (1993)

5 T.Furubayashi., Solid State Commu., **74**[8], 821-24, (1990)

6 A. Marchand, X. Devaux, B. Barbara, P. Mollard, M. Brieu and A. Rousset, J. Mater. Sci., **28**, 2217-2226(1993)

7 J. T. Richardson, "Magnetism and Catalysis," J. Appl. Phys., **49,** 1781-1786(1978)

8 新原、関野、中島、「機能性表面の解析と設計II」化学工学シンポジウムシリーズ42（化学工学会、1994）,pp.50-60

9 L. Daroczi, D.L. Beke, G. Posgay, G.F. Zhou and H. Bakker, Nanostruct. Mater., **2**[5] , 515-525(1993)

10 R. Kamel and A. Reffat, Solid State Commun., **8**[11] 821-823(1970)

11 M. Kersten, Probleme der tech. Mag. Kurve (berline, 1938)

12 H. Bartholin and D. Bloch, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 1063-1075(1968)

13 H. Bartholin and D. Bloch, Phys. Rev., **188**[2] 845-848(1969)

第4節　小括

本章ではAl_2O_3/W及びAl_2O_3/Niナノ複合材料に関して、機械的特性の改善に加えて新たな機能付加の可能性に付いて検討し、その高温特性（強度及び硬度）評価とAl_2O_3/Ni系材料の磁気応答性を調べて以下の知見を得た。

1）ソフトな金属を分散相として添加しているにも関わらず、Al_2O_3/W複合材料の高温強度及び硬度は単相Al_2O_3材料に比較して1000℃以上で改善され、高いレベルを保っていた。この結果、高温での特性低下開始温度は、高温強度で約100℃、硬度では約200℃向上したことが確認された。また、タングステンに比較してより軟らかいNiを分散させた場合でも、一部の試料について高温硬度の改善が認められた。

2）複合材料中での分散相が金属であるにも関わらず、こうした高温での力学的な特性の改善が認められたのは、金属分散粒子が非常に微細であるために、Al_2O_3マトリックス粒子の高温での変形や粒界でのすべりを抑制した結果であると考えられた。

3）Al_2O_3/Niナノ複合材料では、添加したNi金属の持つ強磁性が保持され、室温での自発磁化が通常のNiと比較して向上していることが確認された。また、本材料でのNiの保磁力は単体のそれと比較して数十倍の値を示すことを確認した。これは、100nm程度と非常に微細な強磁性Niが単磁区構造に近づいていることと、熱膨張係数差による残留熱応力により磁壁移動が阻害された結果、高保持力を示したものと考察した。

4）一方、焼結温度の上昇と共に分散するNiの粒径は大きくなり、これにつれて保磁力は低下した。これは、多磁区構造の粒子が増えたことと、界面剥離により残留応力が解放されたためであると考えられた。

5）内部応力はまた、分散するNi粒子の単磁区臨界粒子径やキュリー温度にも影響を与えていることが、計算及び測定により明らかにされた。

以上の結果と、これまでに示されたAl_2O_3/金属ナノ複合材料の機械的性質の結果を合わせて考えると、セラミックスをナノレベルで分散することにより機械的性質を改善できるばかりでなく、同時に優れた高温機械的特性や磁気などの機能性を付与できることが明らかになり、これらが調和した「機能調和材料」が実現可能なことを示した。

第６章
新規な炭素ナノボール及びその複合材料の作製

第１節　はじめに

新しい形態の炭素巨大分子としてのC_{60}がKrotoらによりレーザー蒸発法で合成[1]されて以来、この材料に関する研究はにわかに脚光を浴びた。その後Kratschmerらによりヘリウム中でグラファイト棒を直接加熱することでC_{60}の大量合成が可能であることが報告され[2,3]、多くの研究者によりフラーレン類の研究が加速度的に進行した。また、この研究の延長としてナノメータースケールを持つ炭素の新しい構造である「カーボンナノチューブ」や「カーボンナノボール」が発見され、現在では様々な形態のカーボンの合成及び物性研究が精力的に進められている[4-10]。

近年AjayanとIijima [8]は、DCアーク法によってカーボンナノチューブ内部の空洞部分に化合物を封入することに成功した。彼らは、この様な特徴的な構造が非常に安定であり、また、電子線直接照射によって内部の化合物を溶解させることが出来ることも示した。この様な結果に基づいて、彼らはカーボンナノチューブが金属或いは化合物のナノワイヤー形成のためのモールドとして応用できる可能性を示した。また、フラーレン合成と同様の手法である炭素電極を用いたDCアーク法によって、グラファイト構造を持つ層状炭素からなるカーボンボールが合成されている。さらに、酸化ランタンなどを埋め込んだ電極を用いるDCアーク法で、炭化ランタンが包含したカーボンナノボールが形成することが示されている[9,10]。

これらの研究成果は、炭素と金属或いは化合物の新しいナノスケールでの複合構造の可能性を強く示唆するものであり、特徴的な構造や電子相関に基づく電気物性などが期待できる[5,6]。しかしながら、これら材料に関する研究は近年始められたものであり、その構造や生成過程のシミュレーションや等の研究例は幾つか報告されている[10,11]ものの、直接的な生成過程の解明研究は行われていない。さらに、この様な材料を実際に利用するためには大量に合成する必要があるが、現時点で行われている手法では収率が充分ではない。このため、この材料を他の材料に分散させる等の手法での利用が考えられるが、カーボンナノボール／チューブと他の材料との複合化といった研究例は皆無に等しい。

一方、セラミックス基複合材料の開発手法として、その焼結過程において原料を直接反応させながら複合体を形成する反応焼結法或いはその場焼結法が知られている。この方法では反応と同時に焼結を進行させるため、不安定な化合物を複合化させたり通常では形成できない微細組織を実現できる。これまでのセラミックス基ナノ複合材料の研究により、

Al_2O_3にSiCやNiを分散させた場合、その複合体の特性は著しく改善できることが示されている（例えばRef.13、及び本論文第3章第4節）。これらの結果は、NiとSiCを同時分散させた場合に更なる改善が期待できる一方、NiとSiCの焼結過程でのその場（in-situ）反応により生成する炭素と金属（或いは金属間化合物）を同時にAl_2O_3マトリックス中に分散できる可能性がある。本反応焼結の場合、限定された空間で生じるため、上述のような炭素と金属との新規な構造が発現しセラミックスと複合化出来る可能性がある。

本章でははじめに、最近開発された特殊な加熱ホルダー[14]を用いて、電子顕微鏡鏡体内部で直接カーボンナノボール及びタングステン金属結晶含有カーボンナノボールをその場合成すると共に観察した結果と、得られた材料の特徴について示し、第2章ではこの様な炭素－金属（金属間化合物）複合材料とセラミックスとの複合化を試み、新規な形態の複合材料の可能性について検討した。

文献

1 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature, vol.**318**, 162(1985)

2 W. Krastschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Chem. Phys. Lett., **170**, 167(1990).

3 W. Krastschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature, **347**, 354(1990).

4 S. Iijima, Nature, **354** (1991) 56-58.

5 J.W. Mintmire, B.I. Dunlap and C.T. White, Phys. Rev. Lett., **68**, 631-634.(1992)

6 A.H. Hebard, M.J. Rossinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez and A.R. Kortan, Nature, **350**, 600-601(1991) .

7 H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato and Y. Saito, Nature, **357**, 52-54(1992).

8 P. M. Ajayan and S. Iijima, Nature, **361**, 333-334(1993).

9 R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R.Malhotra and S. Subramoney, Science, **259**, 346-347(1993) .

10 M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, Jap. J. Appl. Phys., **32**, L280-L282(1993).

11 O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R.C. Haddon, A. P. Ramirez and S. H. Glarum, Science, **263**, 1744(1994)

12 A. Amelinckx, D. Bernaerts, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo and J. Van Landuyt, Science, **267**, 1334(1995)

13 K.Niihara, J.Ceram.Soc.of Jpn., **99**, 974(1991).

14 T. Kamino, J. of Electron Microscopy, **43**, 104-110(1994).

第2節　Wナノ結晶包含カーボンボールのその場合成と観察

1. 緒言

炭素5員環及び6員環を持つ新しい形態としての炭素巨大分子であるC_{60}が合成されたこと[1]に端を発し、多くのフラーレン類の研究がなされてきた。その後、この様な炭素のもう一つの形態としてのカーボンナノチューブがIijima[2]により発見された。これらはレーザー蒸発法やヘリウム中でグラファイト棒を直接加熱することで作製された。また、AjayanとIijima [3]はカーボンナノチューブをDCアーク法で作製し、その内部の空洞部分に化合物を封入することに成功し、これらナノチューブが金属或いは化合物のナノワイヤーのためのモールドとして応用できる可能性を示した。

カーボンナノチューブと同様な手法を用いて最近、Ruoffら[4]及びTomiya[5]は、La_2O_3を含んだカーボン電極を用い不活性ガス中でアーク放電させることにより、LaC_2を包含する約20～40nmのカーボンナノパーテイクルの合成に成功した。これは多面体形状を持つ中空のグラファイトボールであり、この内部に化合物のナノ結晶が存在するものである。その後、カーボンナノボールやナノチューブの構造や物性などの研究が盛んに行われ、その特徴的な構造形成のメカニズムなどに対して幾つかモデルも提案されている[6-8]。しかしながら、これらカーボンナノボール／チューブの特徴的な構造にも関わらず、その生成メカニズムは得られた試料やシミュレーションの結果からの推測にすぎず、十分に解明されているとは言えない。

所で最近、Kaminoら [9,10]によって高分解能透過電顕に対応した新しいホットステージが開発された。これは試料粉末を直接電子顕微鏡内で従来では不可能であった1500℃程度まで直接加熱しながら、その変化を原子レベルまで観察できるものである。この結果、透過型電顕内で直接セラミックスなどの加熱を行い、セラミックスと金属の複合材料の組織・形態変化及び焼結過程をその場観察することが可能になり、セラミックス／金属ナノ複合材料の組織形成過程が観察されたことは既に本論文の第4章で示した。

この研究過程で、ある特殊な条件を満足した場合に、カーボンナノボールが電子顕微鏡中でin-situに生成することを発見した。また、金属が存在するときにはそれがナノ結晶（或いはクラスター）としてボール内に取り込まれ、さらにそれが激しく運動することを確認した。このことは、電子顕微鏡内直接加熱方法により、炭素－金属の新しい形態であるカーボンナノボールの生成メカニズムを直接観察することが出来ることを示している。本節では、こうした新規なカーボンナノボール及びこのナノボール内部に金属Wナノ結晶が包含された炭素－金属複合材料のin-situ合成、構造及びその特徴的な運動について示し、金属と炭素の新規な形態のナノ材料の可能性について議論する。

2. 実験方法

2-1 試料の調整

本研究では、2種類の粉末を用意した。一つは表面活性で比表面積が125m^2/gと大きく、一次結晶粒系が約15nmのγ型のAl_2O_3粉末（旭化成社）に炭素源としてエタノールを吸着させたものであり、粉末をボールミル混合・乾燥することで調整した。もう一つはこれにWを添加させたものである。予めγ-Al_2O_3とWO_3をエタノール中24時間の湿式ボールミル混合し、これを乾燥の後空気中900℃で仮焼処理を行い、ついで水素気流中700℃で2時間還元処理を行った。この還元粉末を再びエタノールを吸着処理した。なお、アルコール処理によりγ-Al_2O_3表面にエタノールが化学吸着することに関しては、TG-DTA分析、IR測定及びXPS測定により確認されている[11]。

2-2 加熱実験の方法

調整した粉末を高温加熱ホルダー先端のタングステン或いは白金ヒーターに付着させ、透過型電子顕微鏡（HITACHI, H-8100, 200kV及びH-9000NAR, 300kV）を用いて加熱観察を行った。TEM装置内での加熱実験は2～4 x 10^{-7} Torrの高真空下、昇温速度を10から最大約50℃/minの範囲で変化させて行い、任意の温度で保持することで行った。なお、本研究での最高加熱温度は1000℃とした。この様子はTVシステム（GATAN, Model-600N）でモニターすると同時にVTRで録画を行った。また、より詳細な構造は通常の電子顕微鏡用フィルムを用いて昇温中或いは加熱終了後に写真撮影を行った。in-situ合成で得られた試料については、EDX分析により組成の確認を行った。なお、加熱用電子顕微鏡ホルダーや実験の詳細については第4章第2節に詳細に示した。

3. 結果と考察

3-1 カーボンナノボールの生成

加熱実験前のアルコールを吸着したγ-Al_2O_3粉末のTEM写真をFig.6.1に示す。加熱開始前では典型的なγ-Al_2O_3の粉末形状を示しており、カーボンなどの第2相は全く確認できなかった。これを電子顕微鏡中で徐々に加熱していくに従って、用いたAl_2O_3粉末の表面に不定形のカーボンの生成が認められた。これらははじめ数層のレイヤーを形成しており、加熱の進行と共に振動しながらボール状へと変化した。

γ-Al_2O_3にエタノールを吸着した場合、元来アルミナ表面に存在するOH基との反応によ

り表面にエトキシ基が生成することは一般的に知られている。特にγ型アルミナではその表面活性のために顕著である。これを熱分析すると、約200℃程度までに物理吸着したH2Oやエタノールが昇華し、その後化学吸着したエトキシ基が酸化すると共に一部は熱分解によりカーボンになるものと考えられ、特に本研究のような不活性（真空）雰囲気では多くのエトキシ基が炭化するものと考えられる[11]。空気中での熱分析により600℃以上の場合、アルミナに対して約0.63wt%の炭素が生成しており、この温度でのアルミナの比表面積が75m^2/g（d=20nm）程度であるとすると、炭素モノレイヤーの表面積が1.57x$10^4$$m^2$/molであることから、アルミナの被覆率は約11%と計算された。前述のように不活性雰囲気ではより多くの炭素が生成するものと考えられ、本研究での観察結果から得られる加熱に伴う層状炭素の生成量を十分に説明できると考えられた。

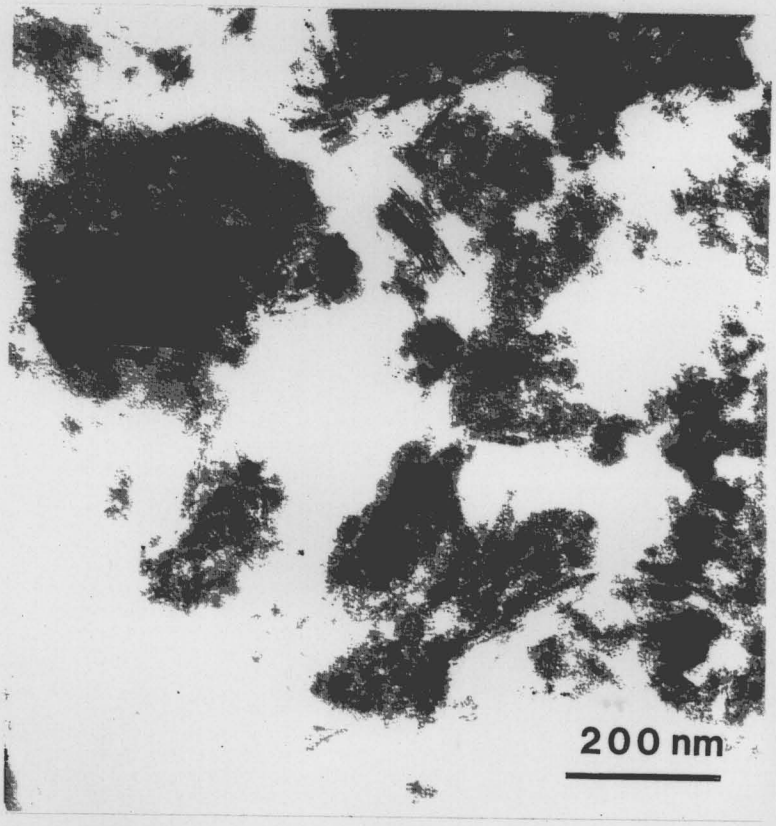


Fig.6.1 TEM image for the alchol absorped γ-Al_2O_3 powder before heating in TEM equiptment.

電顕内で750℃に保持中に、Al_2O_3表面に生成したカーボンナノボールをFig.6.2に示す。

カーボンナノボールはこの温度域で安定に存在し、しかもその大きさは約30nmの球形であることが観察された。また、大部分のカーボンナノボールは3～5層のカーボンレイヤ

ーから成っていたが、更に数～１０層積層したカーボンナノボールも観察された。これらのボールで観察された層の面間隔は0.34nmであり、カーボンの(002)の格子とほぼ一致することが確認された。

炭素電極を用いたDCアーク法で合成したカーボンナノ粒子は、内部にcavityを含む20～40nmの多面体の等軸形状粒子であることがRuoffら、或いはTomitaらにより観察され報告されている[4,5]。本研究で得られたカーボンナノボールの多くは明確なファセット面（直線的な面）を持たず球形に近い形状であった。また加熱過程で生成したボールは、単独又は幾つかの集団で存在し、それらが激しく振動（運動）するといった現象も確認された。

本研究でin-situに生成したカーボンナノボールが、従来DCアーク法などで作製されたものと異なって球形であるのは、カーボン層が数層と非常に薄いこと、また、そのザイズが非常に小さいためであると考えられる。これは、ボールを形成する炭素の骨核がグラファイトレイヤーの様な6員環構造だけでなく、5、7員環またはこれら以外の構造を持つために、C_{60}などのフラーレン同様に３次元的に湾曲した構造を取るためであると考えられる。

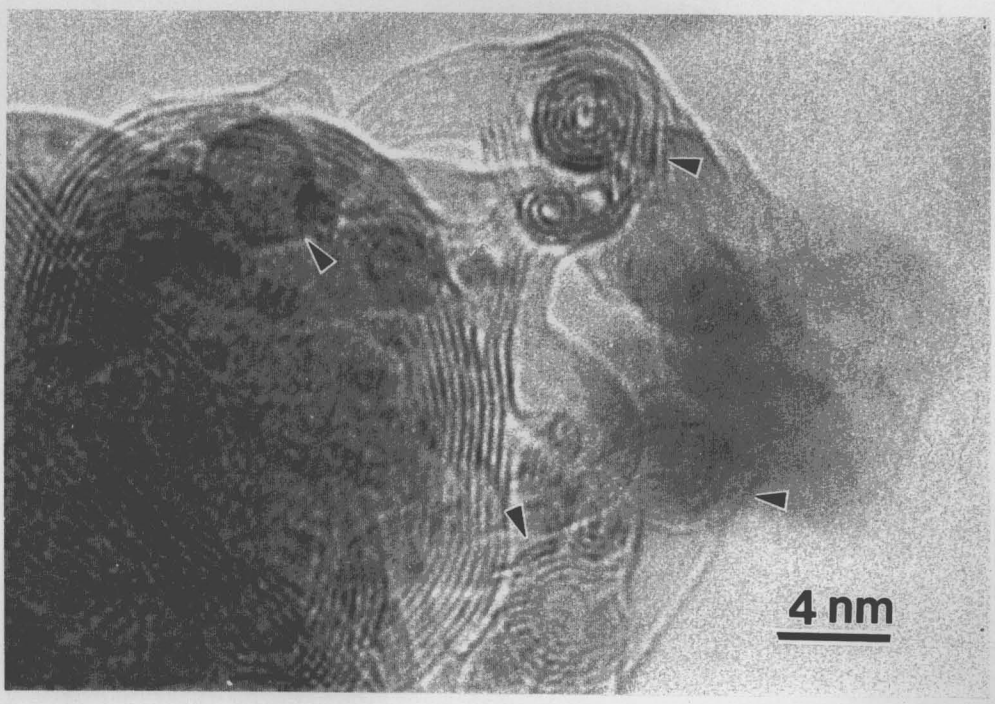


Fig.6.2 TEM image for the carbon ball (arrowed in the figure) observed in-situ during direct-heating of raw material in the TEM instrument. This photograph was taken after cooling to room temperature.

Fig.6.3にWを添加し、アルコールを吸着させたγ-Al_2O_3の加熱前の様子を示す。Fig.6.1同様に加熱前ではカーボンなどは確認されなかったが、写真中コントラストの濃い部分はWがドープされた部分であると考えられる。

この実験に用いた粉末の構成相についてXRD回折で調べた結果をFig.6.4に示す。はじめに用いた粉末はγ-Al_2O_3/WO_3混合粉末を空気中900℃で仮焼したものであり、この時粉末にはγ-Al_2O_3に加えて$Al_2(WO_4)_3$が存在した。今回の加熱実験に使用した還元処理後の粉末（700℃で水素還元）の場合、γ-Al_2O_3と金属Wのみが確認された（Fig.6.4b）。この時Wの回折ピークは弱くブロードなものであることから生成しているWは非常に微細であるか、或いは結晶性が良くないことが分かる。この結果は、TEMによる加熱実験前の粉末の観察結果（Fig.6.3）と良く一致した。さらに還元温度を上げると生成するW回折線はシャープになりその幅も狭くなることから結晶性が向上し、また結晶子サイズも大きくなっていることが明らかである（Fig.6.4c,d）。

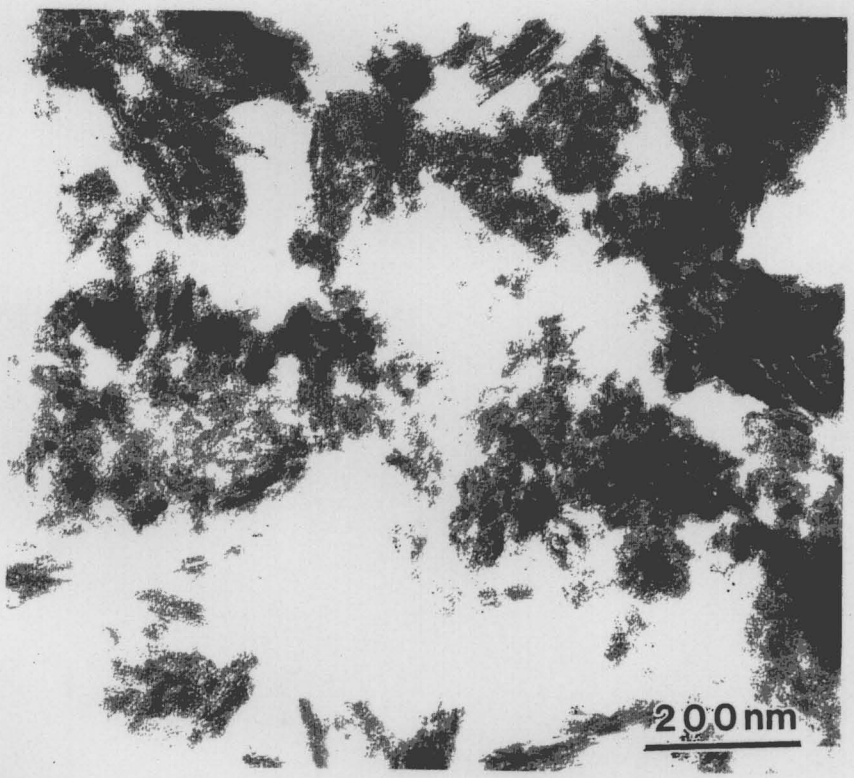


Fig.6.3　TEM image of W-doped γ-Al_2O_3 powder before heating in TEM.

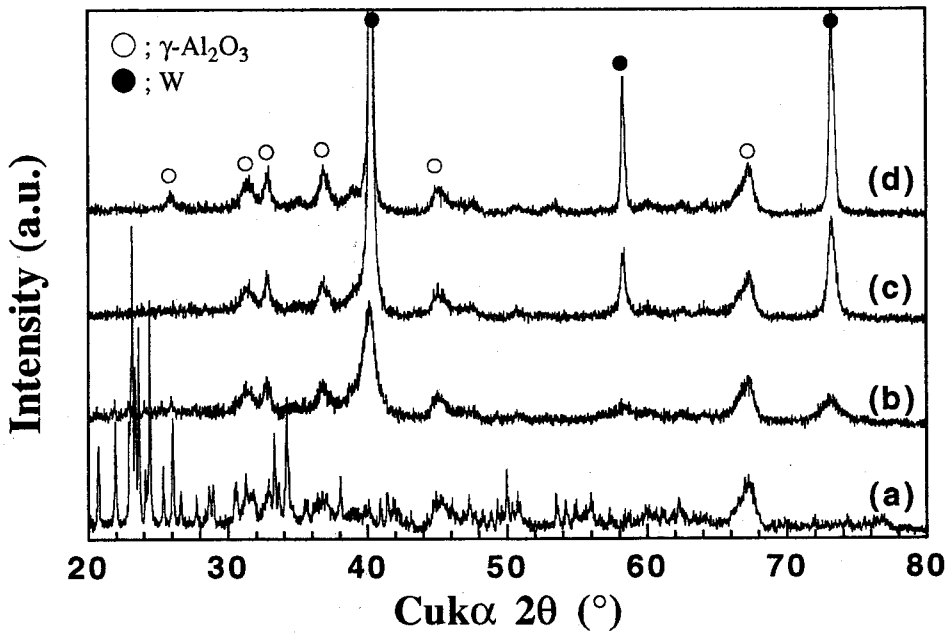


Fig.6.4 XRD diffraction patterns for γ-Al_2O_3/WO_3 powders after calcination at 900°C, hydrogen reduction at 700°C (b), 800°C (c) and 900°C (d). Calcined powder (a) contains $Al_2(WO_4)_3$ and γ-Al_2O_3. The powder (b) was used for the in-situ TEM heating experiment.

このWを添加したAl_2O_3粉末（700℃還元処理粉末）を、未添加の粉末と同様の条件で750℃まで加熱した場合のTEM写真をFig.6.5に示す。図中黒い粒子が粉末表面に均一に析出していることがわかる。この様子は、第3章第2節3-4で示したWの析出と同様の現象であった。しかしながら、析出粒子を更に高倍率で観察すると、これら黒色粒子は非常に薄いカーボン層に包含されていることがわかる。この内部に物質を含むカーボンナノボールの高倍率TEM写真をFig.6.6に示す。ここに示した様なナノ結晶を包含したカーボンボールは多数観察され、しかも高温で安定に存在した。これらはFig.6.2のカーボンナノボールと同様に、多くは球形であり、その大きさは約3から9nmであった。また、内部にTEMコントラストの強い直径約2～8nmのファセット面を有する多角形の物質が存在することがわかる。この内部に物質を包含するナノ複合材料ボールを構成するカーボン殻は1～2層からなっており、カーボンナノボール単一相とくらべやや薄い層であった。

内部に含まれる物質は高分解能写真で格子縞が明確に観察される（Fig.6.6）ことから、10nm以下と非常に微細でありながら結晶性の良い物質であることが分かる。この面間隔は0.22nmと求められ、タングステン金属の(110)面の0.238nmと非常に良い一致を示した。さらに、EDX分析の結果、この部分にはFig.6.7に示すとおりWが含まれていることが確認された。以上のことから、カーボンナノボールに含まれているナノ結晶はW金属であることが明らかになった。また、このW包含カーボンナノボールは高温下でも安定に存在し、さらに、加熱終了後に室温まで冷却して空気中にさらした後でも安定に観察できた。

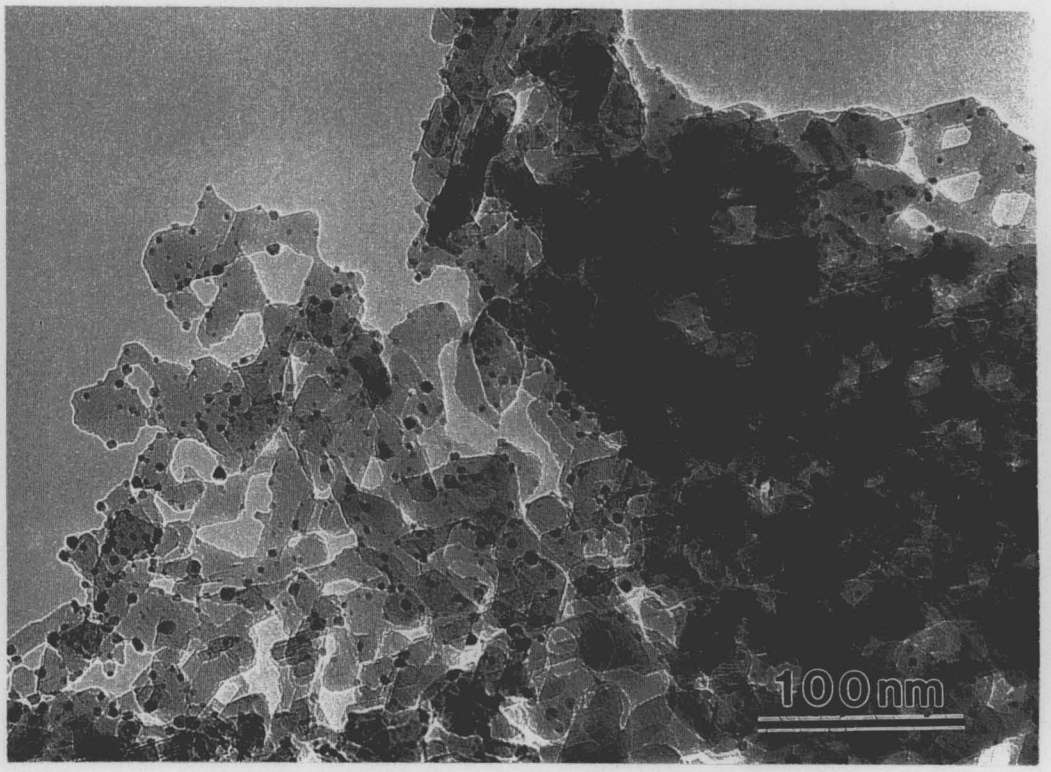


Fig.6.5 TEM image of W-doped Al_2O_3 powder in-situ heated up to 750°C in TEM.

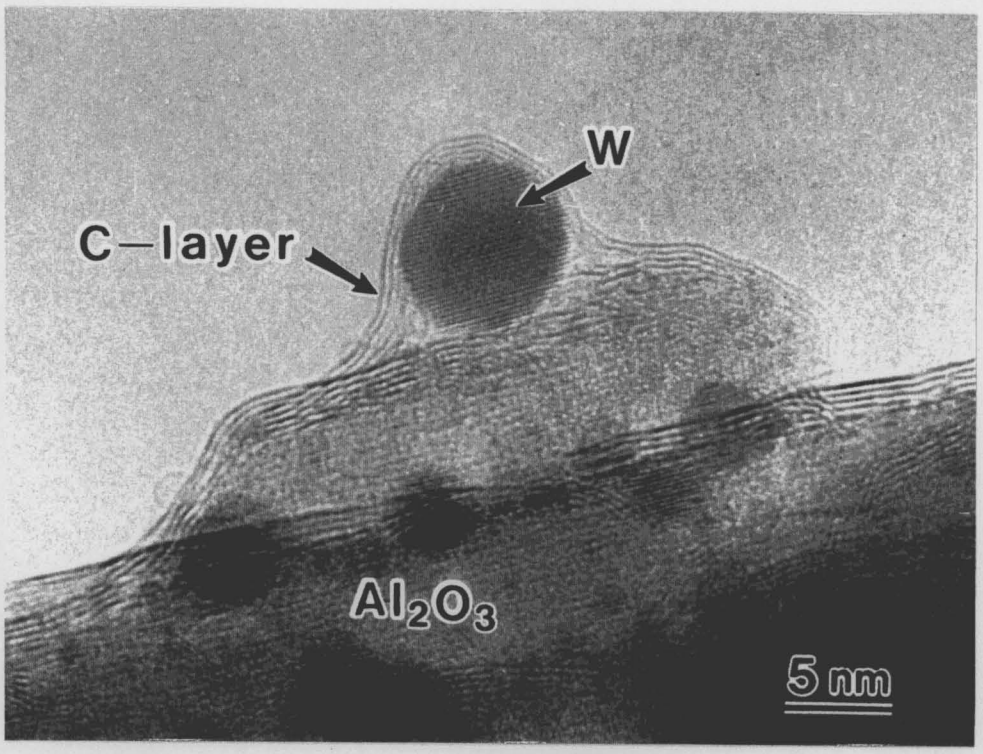


Fig.6.6 High resolution TEM images of the W nanocrystal encapsulated within the carbon ball taken after cooling to room temperature.

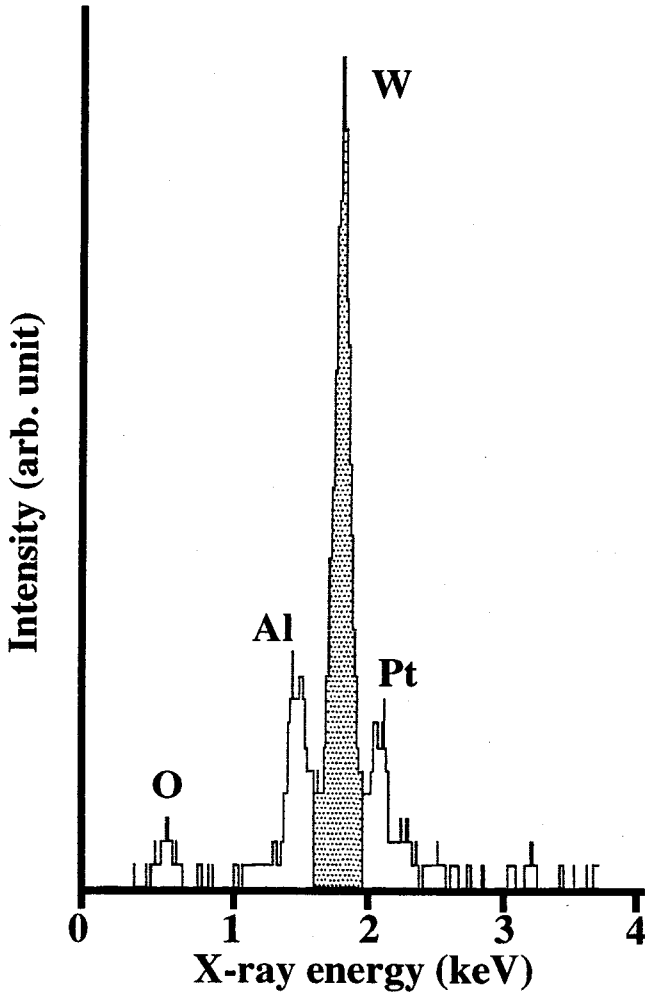


Fig.6.7 Energy dispersion X-ray spectra of W nanocrystal encapsulated within the carbon ball analyzed after cooling to room temperature. This experiment was done by using platinum heater to avoid the signals from the heater.

これまでに報告されているLaC_2包含カーボンナノボールは、その大きさが20～40nmであり、多くは多面体構造を有している[4,5]。しかし、本研究で得られたナノ結晶包含カーボンボールは、これらに比較して非常に小さいものであった。この様なサイズの違いはその合成温度の差に起因していると考えられる。LaC_2包含カーボンナノボールはLa_2O_3を充填した黒鉛を電極とし、直接DCアーク法で作製しているため、局所的な温度は1000℃～数1000℃以上と本研究での条件（750℃）に比較して高温になっているものと考えられる。本研究では、電子線照射などによる試料温度の上昇[12]などは正確に見積もることが出来ないため生成温度が正確に750℃となっているかは不明である。この効果を考慮してもなお本研

究ではDCアーク法に比較してより低い温度であると考えられ、その為に10nm以下の非常に小さな金属含有カーボンボールが生成したものと考えられた。

3-3 動的観察結果

この材料の興味ある現象として、高温下で観察を行っている過程でこのカーボンナノボールが振動、回転といった運動をしていることが確認された。Fig.6.8にこの様子の連続写真及び模式図を示す。なお、この連続イメージは画像処理したVTRから直接得られたものであるため、充分な解像度が得られていない。ここで(A)では包含されるW結晶の格子が認められるが、(B)では明確に観察されていない。また、この写真ではナノボールが回転しながら図中右上の方向へと緩やかに移動した。また、数個のWナノ結晶含有カーボンボールの凝集体が同時に振動している様子も観察された。

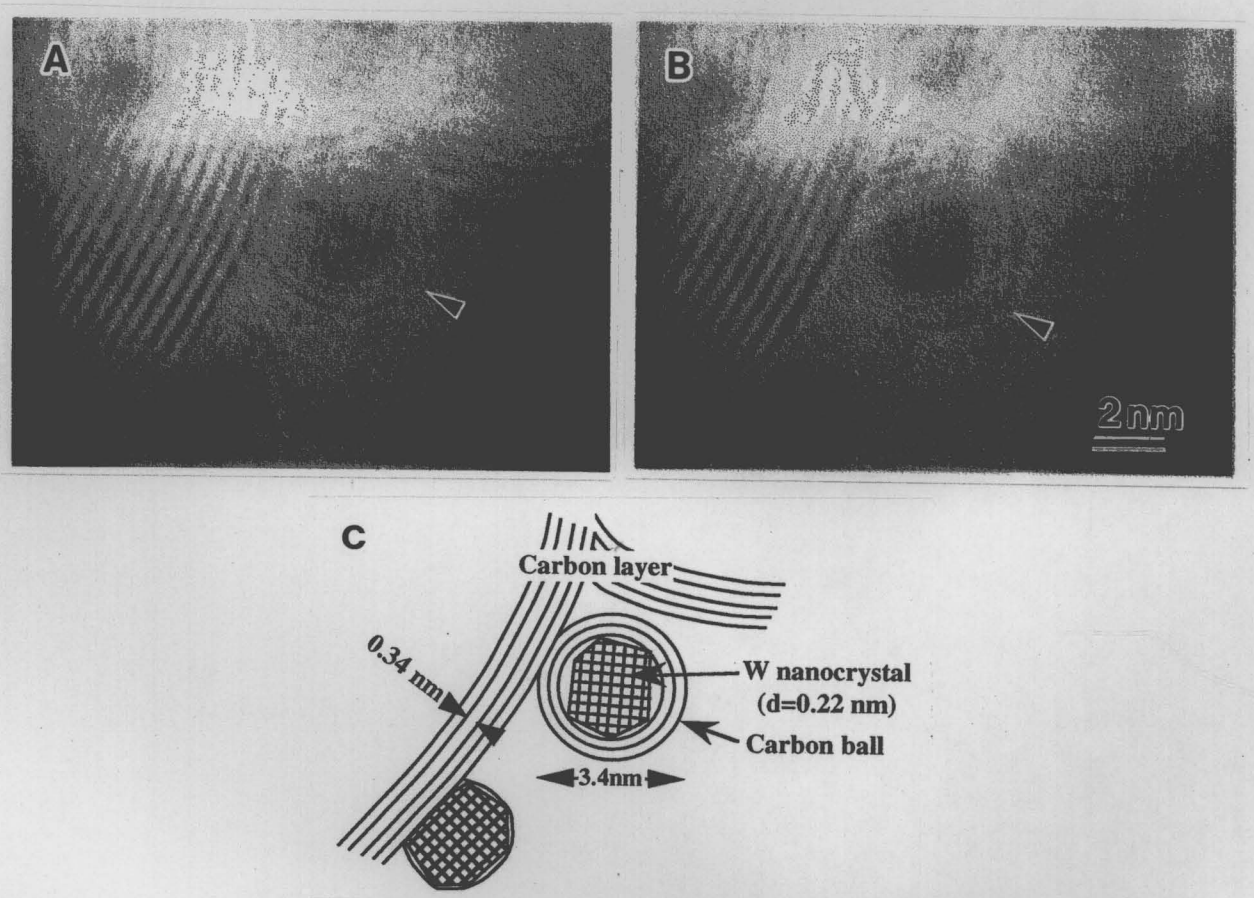


Fig.6.8 In-situ image of the W encapsulated carbon ball during heating at 750°C (A) and its 15 seconds after (B). The photographs (A) and (B) were taken directly from video images and processed with a computer. (C) is schematic illustration of obtained pphotograph.

さらに、Fig.6.8d~fに示したようにナノボール同士が合体して一つになる様子も観察された。本図はVTRから直接得られた画像であるため、周囲のカーボン層が明瞭ではないが、合体後も同様にカーボンの層は存在していることから周囲の炭素殻と内部のナノ結晶が同時に合体したものと考えられる。

本研究で確認されたこの様な結晶含有カーボンナノボールの運動の原因として、1）ナノ結晶或いはカーボンナノボールそのものの熱振動、2）電子線との静電的な相互作用、3）加熱ヒーターへの通電に伴う局所磁界との相互作用、などが考えられる。実際、電子線により実際は更に加熱されていることも考えられる。Kanaya[12]によれば電子線照射により約100~250℃程度昇温すると報告されている。しかしながら、このような運動がどんなメカニズムで引き起こされるのかの確証は未だ得られていない。それにも関わらず、本研究で認められたこの種の特徴的な振る舞いは、炭素基物質と金属の新たな形態の複合材料という、特徴的な構造に由来したものであり、物理的・化学的相互作用に基づいた新規な機能であることが期待される。

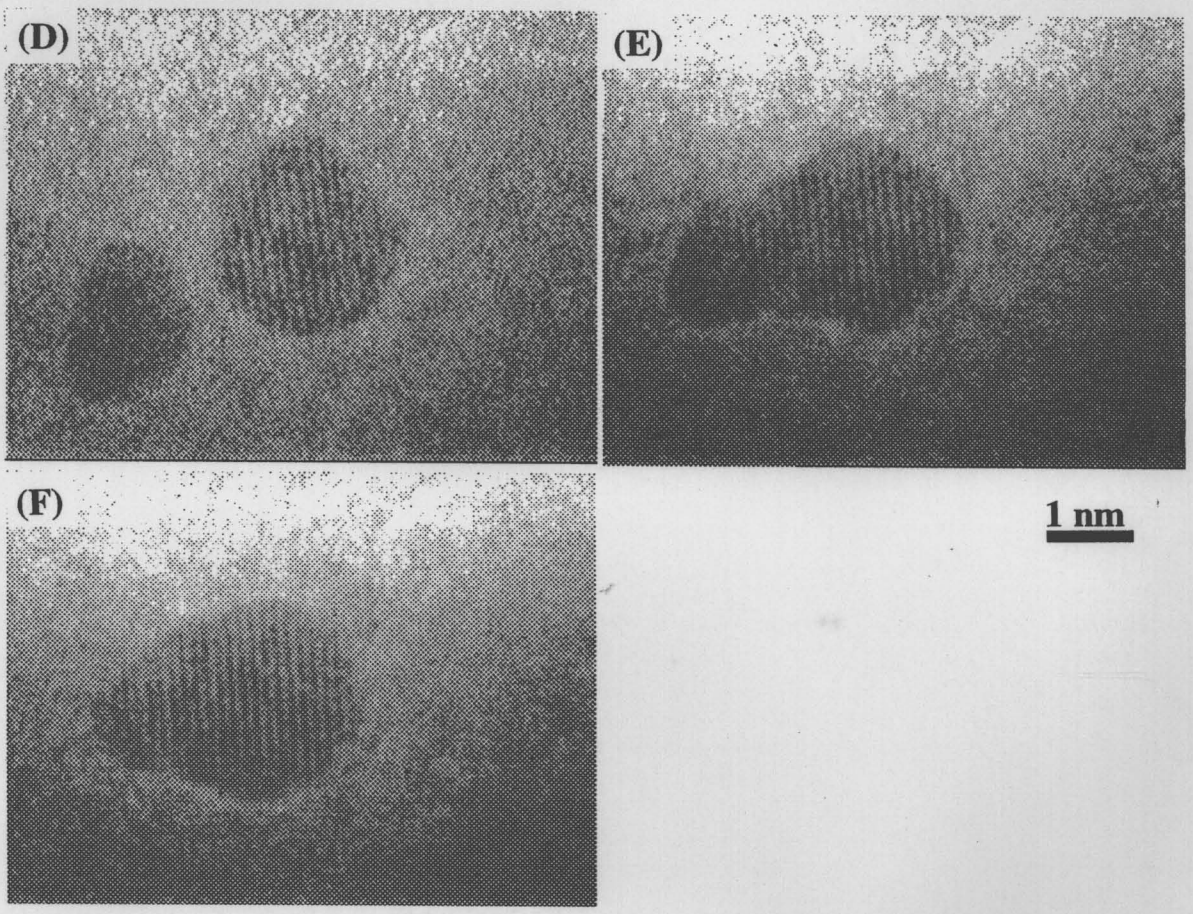


Fig.6.8(*Continued*) In-situ image of integration of the W encapsulated carbon ball during heating at 750°C. The time from photograph (D) to (F) wa about 40 seconds. These were taken directly from video images and processed with a computer.

4. まとめ

直接加熱ホルダーを用いた電子顕微鏡内in-situ実験により、炭素と金属の新規な構造について以下の知見を得た。

1）タングステンを添加しアルコールを吸着させたAl_2O_3粉末を透過型電顕内で直接加熱することにより、カーボンナノボール及びWナノ結晶包含カーボンナノボールがin-situに生成することを初めて確認し、その微細構造を高分解能TEM観察により明らかにした。

2）W包含カーボンナノボールではWがクラスターに近い数nmの単結晶ナノ粒子として存在していることが示された。これらのカーボンナノボールは750℃の高温でも安定に存在し、また、室温で空気中に暴露後であってもその構造は安定であった。

3）電子顕微鏡中でのその場観察により、これらナノ結晶包含カーボンボールが、振動、回転あるいは合体という特徴的な挙動を示すことを初めて確認した。この様に金属と炭素の特徴的なナノスケールの構造を持つことから、通常のバルク材やナノ結晶に見られない新たな物理的・化学的性質の発現が期待される。

4）本研究により、非常に簡便な方法により様々な金属、金属化合物、セラミックスがクラスターサイズでカーボンナノボール内部に閉じ込めた金属／無機ナノ複合材料の合成及びその生成プロセスのin-situ観察が可能であることが明らかになった。

文献

1 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature, vol.**318**, 162(1985)

2 S. Iijima, Nature, **354**, (1991) 56-58.

3 P. M. Ajayan and S. Iijima, Nature, **361**, (1993) 333-334.

4 R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R.Malhotra and S. Subramoney, Science, **259**, (1993) 346-347.

5 M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, Jap. J. Appl. Phys., **32**, (1993) L280-L282

6 H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato and Y. Saito, Nature, **357**, (1992) 52-54.

7 O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R.C. Haddon, A. P. Ramirez and S. H. Glarum, Science, **263**, 1744(1994)

8 A. Amelinckx, D. Bernaerts, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo and J. Van Landuyt, Science, **267**, 1334(1995)

9 T. Kamino, J. of Electron Microscopy, **43**, (1994) 104-110

10 T. Kamino, T. Yaguchi, M. Ukiana, Y. Yasutomi, H. Saka, Mater. Trans. JIM Japan, **36**[1], 73(1995)

11 H. Kitayama, M. Inoue and K. Niihara, Ceramic Transactions, Vol.**44**, 435(1994)

12 K. Kanaya, J. of Electron Microscopy, **4**, 1(1956).

第３節　ナノ結晶包含カーボンボール分散Al_2O_3焼結体のその場合成と組織

1. 緒言

セラミックス材料の特性改善のため、微細組織をナノメーターサイズで制御したナノ複合材料の研究が近年盛んに研究されている[1-4]。このうちAl_2O_3/SiCナノ複合材料では高温まで機械的特性が改善されることが示されている[5-7]。例えば、わずか5vol%のSiC添加によってその破壊強度は単相Al_2O_3の２倍以上、高温耐クリープ特性も３桁以上改善されている。これは硬質なSiCをナノレベルで均一に分散させた為であり、耐クリープ性に劣る酸化物セラミックスの特性改善にナノ複合化が有効であることを示している。同様の特性改善はAl_2O_3にソフトなNi金属を分散させた場合にも得られることが本研究により分かり、この緻密なAl_2O_3/Niナノ複合材料はAl_2O_3/NiO複合粉末を還元焼結する方法で作製可能であることが明らかになった[8,9]。また、この材料は優れた機械的性質を示すのみならず、改善された磁気的機能を示す機能調和型材料であることも明らかにした（第３章及び第５章）。以上のことは、Al_2O_3にSiCとNiを同時に分散させた場合、より優れた機械的および機能的特性を実現できる可能性を示唆しているに思われる。

ところで近年、SiCとNi間に金属間化合物の生成を伴う反応が存在することが報告されている[10-13]。SiCとNiの拡散接合の研究では、接合条件によりNi-Si ２成分系の反応物が生成することが報告されており、その生成条件、生成物形態と接合条件の相間についても詳しく調べられている[10-12]。この結果、ケイ化ニッケル（ニッケルシリサイド）とカーボンがともに接合面に平行に層状に存在することが見いだされている。一方、NiとSiCの粉末状体での反応では生成したシリサイド、カーボンともにランダムな形状で存在すると報告されている[13]。

これらいずれの場合においても、NiとSiCの反応生成物はカーボンとニッケルシリサイドであり、このことはAl_2O_3とNiおよびSiCの３元系材料の焼結体では、焼結過程において添加したNiとSiCがその場反応して最終的にはAl_2O_3／ニッケルシリサイド／カーボンの複合体が得られる可能性を示唆している。この様な構成相の複合材料では、硬質なAl_2O_3セラミックスにソフトで形状多様性のある炭素と様々な特性を示す金属間化合物とが同時に分散している。そのため、全く新規な組織や特性が発現することも考えられる。

最近、ナノメーターサイズを持つ炭素の全く新しい形態の材料、カーボンナノボール或いはカーボンナノチューブが発見され研究されている[14]。これらは、各種の化合物や金属と複合化させることで、ナノ結晶含有カーボンナノボールやナノチューブとしての研究が展開された[15-17]。LaC_2ナノ結晶を包含したカーボンナノボールは、酸化ランタンを添加した炭素を電極としてのDCアーク法で作成されている[15,16]。一方、本研究では炭素とタングステンを添加したAl_2O_3粉末を電顕中で直接加熱する手法で、数ナノメートルの金属タングステンを包含したカーボンナノボールがその場合成され、その特徴的な構造や顕微鏡

中での運動などについては前節で詳しく述べた。この様な材料は炭素と金属のナノメータースケールの新しい形態・構造の複合材料であり、その構造に由来する新たな機能や特性が期待される。また、カーボンナノチューブ[17]と同様にこれらカーボンナノボールは非常に安定であり、従って非常に不安定な化合物や金属をナノメーターサイズの結晶として安定に保持できることが期待されている[15,16]。

以上のことから、Al_2O_3とSiCおよびNiを同時に焼結させることで、炭素と金属或いは金属間化合物とが“in-situ”に生成し、それにより生成した炭素と化合物の複合組織がAl_2O_3セラミックス中に分散した特異な構造のセラミックス複合体が得られることが期待される。本章ではこれまでの研究により得られたAl_2O_3/SiCおよびAl_2O_3/Niナノ複合材料の作成方法を応用して、炭素と金属（或いは金属間化合物）とが同時に分散したAl_2O_3基複合材料のその場反応合成法で作成することに着目した。Al_2O_3/Ni/SiC 3元系複合粉末の焼結中に直接反応により得られた化合物の生成過程とその微細組織について、電子顕微鏡を用いて詳細に観察した結果について述べる。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

本研究ではγ-Al_2O_3（旭化成社製）、β-SiC（イビデン社製）および硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2.nH_2O$、和光純薬工業社製）を出発原料に用いた。硝酸ニッケルはAl_2O_3/Niナノ複合材料の原料として用いられており、溶液状態を経由して作成した混合粉末を用いて還元焼結法で複合体を作成した場合、非常に微細な金属Niを生成できることが知られている[8,9]。硝酸ニッケルをあらかじめブタノールに溶解し、これをAl_2O_3粉末と混合して湿式ボールミルを行った。乾燥の後、空気中450℃で2時間仮焼してγ-Al_2O_3と酸化ニッケル（NiO）の混合粉末を得た。ついでSiC粉末をこれに加え、再び12時間の湿式および乾式ボールミルを行った。なお、本研究で作成した試料のNiおよびSiCの添加量は、反応が全く生じないと仮定した場合で、それぞれ5および3vol%となるように調整した。

試料の焼結には、第3章で示した還元とホットプレスの2段階焼結法を採用した[8-9]。黒鉛ダイスに充填した混合粉末ははじめに600℃で2時間高純度水素気流中還元を行い、引き続き1600℃で30MPaの圧力で2時間のホットプレス焼結を行って直径44mmϕ厚さ5mmの焼結体を得た。なお雰囲気ガスは炉内温度が1600℃に到達した時点で水素ガスからアルゴンガスへと変化させた。

2-2 組織及び特性評価

得られた焼結体をダイヤモンドカッターで切断の後、研削・鏡面研磨加工して、最終的

に角柱状試験片（3×4×28mm）を得た（第2章第2節2-1参照）。複合材料の密度測定はトルエンを用いたアルキメデス法にて測定した。構成相の同定はX線回折法（XDS-2000、SCINTAG、CuKα線）にて行った。

焼結体の破断面及び微細組織の観察は、走査型電子顕微鏡（S-5000、HITACHI）を用いて行い、微細組織の詳細な観察は透過型電子顕微鏡（TEM、H-8100、HITACHI）により行った。焼結体中の各相の元素分析はTEMに装着のエネルギー分散型X線分析装置（EDX, PV9800システム、超薄膜ウインドウ型検出器, EDAX、USA）を用いて行った。極微細なナノ結晶の元素分析にはFE-TEM（H-600FE、HITACHI）を用いてナノプローブEDX分析法（Micro-X 7000、Kevex）にて行った。

3. 結果と考察

3-1 構成相

原料として用いた硝酸ニッケルは本実験条件下でブタノール中に完全に溶解した（第3章第4節）。粉末合成の各プロセスに対するXRD回折の結果をFig.6.9に示す。空気中450℃の還元により硝酸ニッケルは完全に酸化されNiOとなることが(a)より分かる。また、この温度ではSiCの酸化によるSiO_2の生成やγ-Al_2O_3とNiOとの反応も生じておらず、還元焼結前の混合粉末の構成相はγ-Al_2O_3、NiO及びβ-SiCのみであることが確認された。

この粉末を600℃で水素気流中熱処理するとNiOはすべてNi金属へと還元され、構成相はNi金属、β型SiC及びγ-Al_2O_3のみであった。加えてこの温度でも構成相間の反応はまったく認められなかった（Fig.6.9(b)）。このことはNi-Al-O三元系平衡条件[18,19]から求められ、第3章第4節の3-1で議論された熱力学的な推算からも裏付けられている。本研究で行った還元条件では高純度水素が使用されており、還元温度600℃の場合の平衡酸素分圧は$2x10^{-36}$atmである。これは、NiO-Ni平衡の酸素分圧（$4x10^{-29}$atm、式3.6及び3.7）及びAl_2O_3とNiの反応による$NiAl_2O_4$スピネル生成の平衡酸素分圧（$6x10^{-20}$atm、式3.8及び3.9）より充分低い。従って本条件は、NiOを還元し且つスピネルの生成を抑えるのに充分であることが分かる。

一方、Slijkermanら[11]は、SiC単結晶へNiを蒸着しこれを熱処理した場合の固相反応について調べ、593℃で金属間化合物であるNi_2Siが生成することを報告している。本研究のプロセスでは、600℃の還元処理によってNiが生成するものの、SiCとの間にこうした反応が生じないことは前述した通りである。これは、彼らは高純度SiCに直接Niを蒸着した試料を用いているのに対して、本研究では粉末の混合物を使用しているため、SiCとNiの接触はSlijkermanらのケースと異なり粗である。こうした試料状態の違いにより反応の進行に差が出たため、本研究での600℃の還元熱処理ではNiとSiCの反応が生じなかったものと考えられ、Al_2O_3/Ni/SiC混合粉末を選るのに充分な条件であることがわかった。

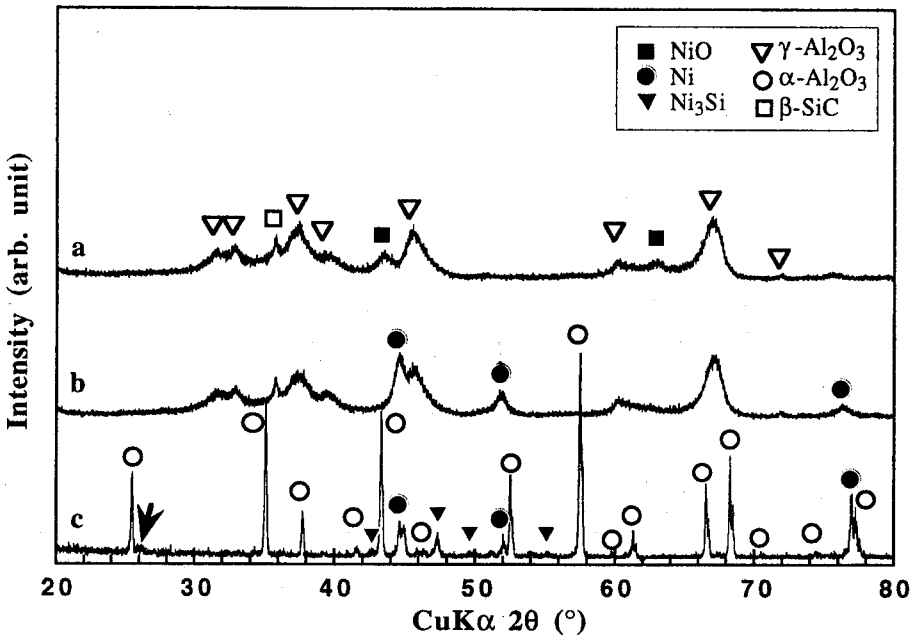


Fig.6.9 XRD patterns of the calcined mixture (a), reduced powder (b), and sintered composite (c).

還元処理後、引き続きホットプレス焼結して得た試料のXRD回折パターンをFig.6.9(c)に示す。1600℃での焼結後ではAl_2O_3は完全にα型へと相転移している。この条件では添加したSiCは認められず、反応によって生成したと考えられるNi_3Siと、残留の金属Niが確認された。また、2θが26°付近のピーク（Fig.6.9cの矢印）は面間隔が0.34nm程度に相当し、グラファイトの(001)面であるものと考えられた。詳細については後に述べる。

以上の結果から、Al_2O_3を母材にしてSiCとNiOを分散させ、これを還元してNiを生成させ1600℃で焼結することで、その場反応により金属間化合物が生成し、これらをAl_2O_3中に分散させることが可能であることが確認できた。

ここで残留のNi金属の特徴をより明確にするために、XRD回折ピークからその面間隔の比較を行った。2θが44°付近に存在するNi(111)面のピークを拡大した図をFig.6.10にNi粉末と比較して示す。この図からも明確なように、焼結体中でのNi(111)回折線は高角側へシフトしており、この面間隔が純粋なNiに比べて収縮していることを示している。Ni-Si二元系化合物の研究では、シリコンはニッケルに最大10 at.%固溶することが報告されている[20,21]。Niに対する炭素(C)の固溶はほとんど無視出来る[22]ため、観察されたNi(111)回折線のシフトは僅かなSiの固溶によるものであり、Niに比べSiの原子半径が小さいために格子が収縮して高角側へとシフトしたものと考えられた。これらのことからAl_2O_3中でSiCとNiを反応させて焼結した場合、反応生成物であるニッケルシリサイド、シリコンが僅かに固溶したニッケル合金及び生成したグラファイトが含まれたAl_2O_3基焼結体が作製されることか示された。

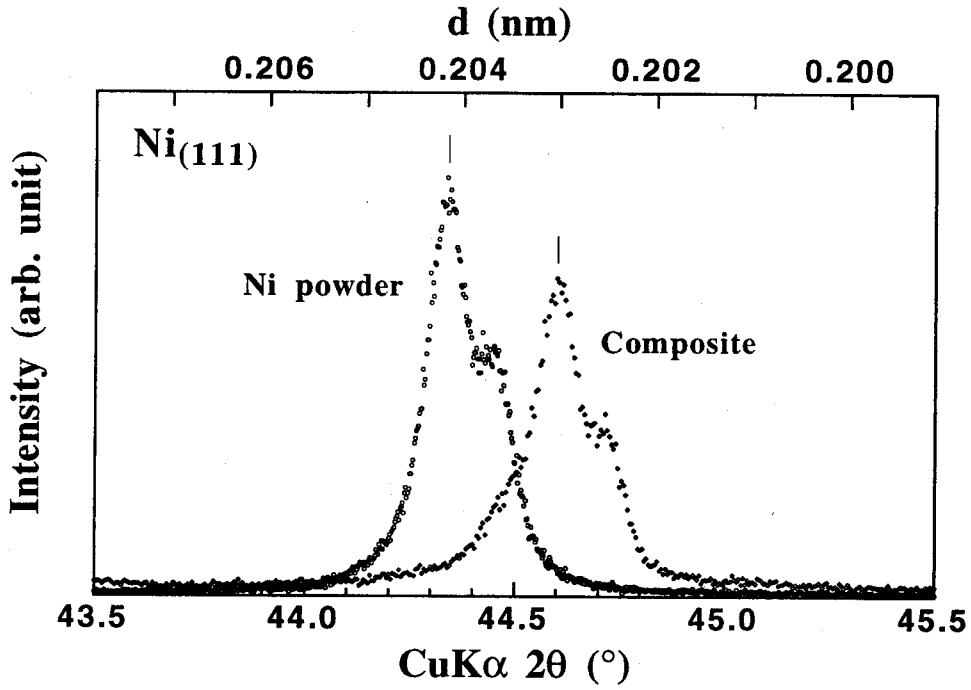


Fig.6.10 XRD peak shift of the $Ni_{(111)}$ for the Ni powder and the composite.

3-2 微細組織

1600℃で焼結した試料破面のSEM写真をFig.6.11に示す。本焼結体の低い密度（相対密度で97%程度）からも予想されるように、本複合体には多くの気孔が存在するように見られる。Al_2O_3マトリックスは1600℃の焼結の間に成長し、約4～8μm程度であった。また、写真中白色に見える分散相とAl_2O_3マトリックスとの界面は明確ではなく凹凸の激しい乱れたものであった。

NiとSiCが個別にAl_2O_3中に分散された場合、整合性の良好なマトリックス－分散相界面が形成される[7-9]ことから、何らかの反応相が本焼結体のマトリックスと分散相界面に存在するものと考えられる。そこでより詳細に微細組織を観察するためにTEMによる観察を行った。Fig.6.12に1600℃で作製した試料のTEM写真を示す。黒色及び灰色の粒子状物質がAl_2O_3マトリックス間に存在することが分かる。EDX分析の結果、灰色粒子からはNi及びSiが検出されたのに対し（Fig.6.12A）、黒色粒子からは主にNiと僅かなSiが検出された（Fig.6.12B）。XRD回折の結果と合わせると、灰色粒子の凝集はその場反応で生成したNi_3Siであり、一方黒色粒子はSiが固溶したNiであるものと考えられた。

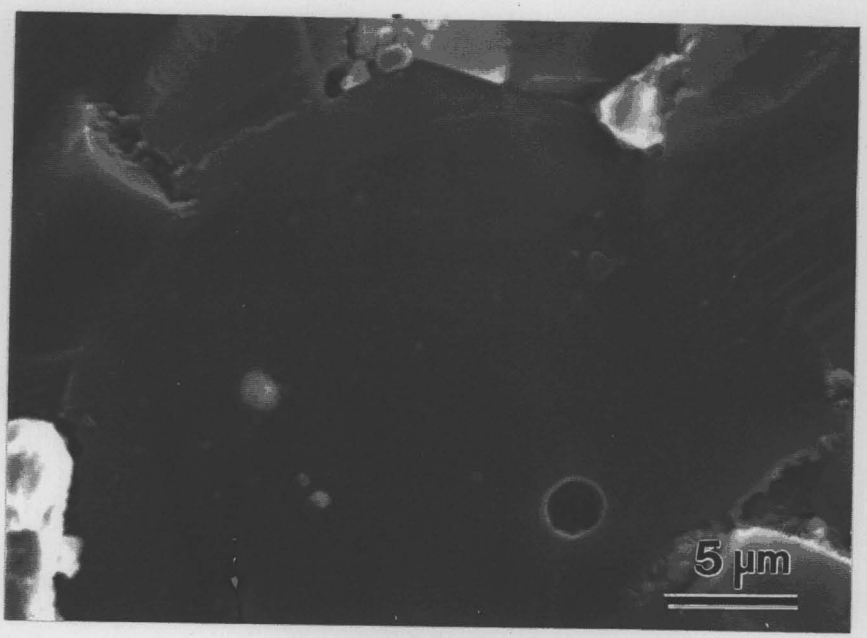


Fig.6.11 SEM images of fractured surface for the composite sintered at 1600°C.

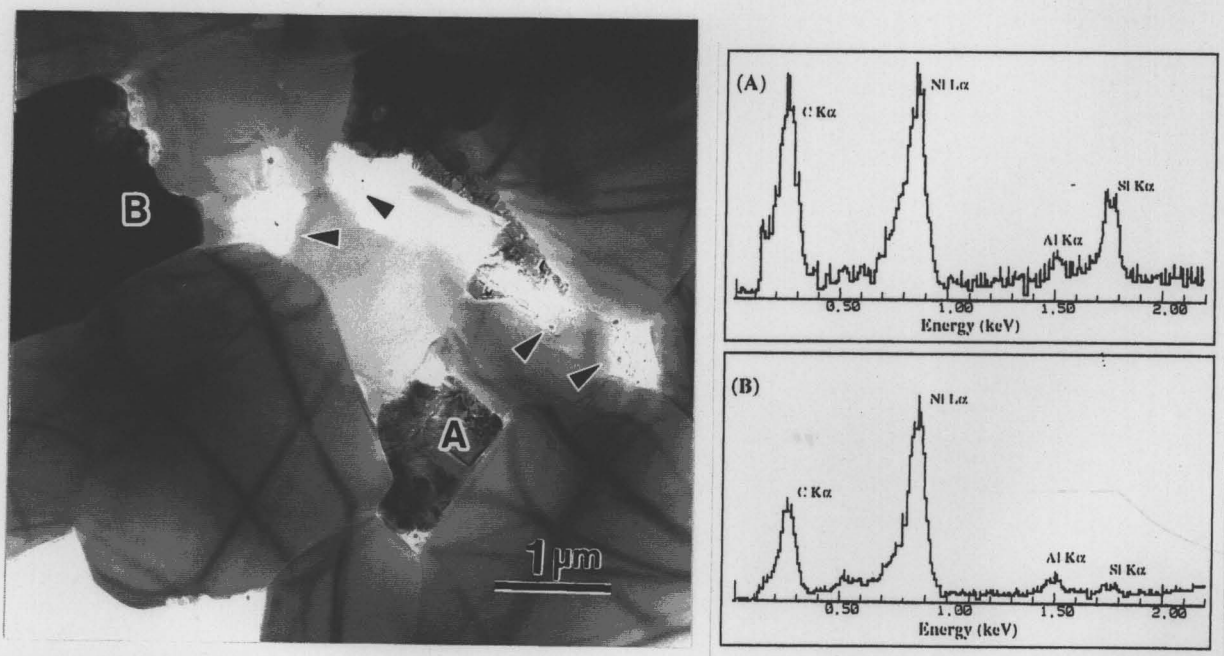


Fig.6.12 TEM images of the composite sintered at 1600°C, and EDS spectra for the corresponding dispersed phases A and B in the photograph. Arrows indicate carbon agglomerates.



Fig.6.13 TEM image of nickel silicide agglomerate in the composite sintered at 1600°C.

Ni_3Siの領域は微細な粒子が凝集して0.5～1μm程度の大きさを持ったものである。しかしながらその一次粒径は非常に細かく、数100nm以下であった（Fig.6.13）。1450℃以上ではNi-Si系は液相を持つことが知られている[20,21]。焼結温度が1600℃と高いことから、この段階ではNi-Si系液相が生成し、冷却過程でNi_3Siが核生成・成長するものと考えられる。従ってこの析出反応は限られた空間（Al_2O_3結晶粒子間）で生じるため、個々の成長か抑制され微細なNi_3Si粒子として多結晶化して分散したものと推察された。

一方、200nm以下の微細なNi粒子は一部Al_2O_3粒子内に取り込まれている。このことはマトリックス粒内分散のナノ構造はNiとSiCの反応が生じる前に形成されていることを示唆している。

更に、Fig.6.12中矢印で示す領域及びFig.6.14aに示したように、カーボンが凝集した部分も多数確認された。これらはNiとSiCの反応により生成したものであり、グラファイト状構造或いは乱層構造をもって粒界部分に凝集しているものと考えられた。これらカーボンの凝集体の内部にはナノメーターサイズの微細粒子が多数分散していることも確認された。この粒子周囲の高倍率写真をFig.6.13bに示す。黒色のナノ結晶には明確な格子像が粒子全体に認められることから単結晶であることは明白である。更にこのナノ結晶の周囲にはこれを取り囲むようにカーボンが多面体を形成しており、前章で示したような「カーボンナノボール」[15-17]であることが確認された。これらボール状カーボンの大きさは直径約80～100 nmであり、内部の結晶は20～40nmであった。

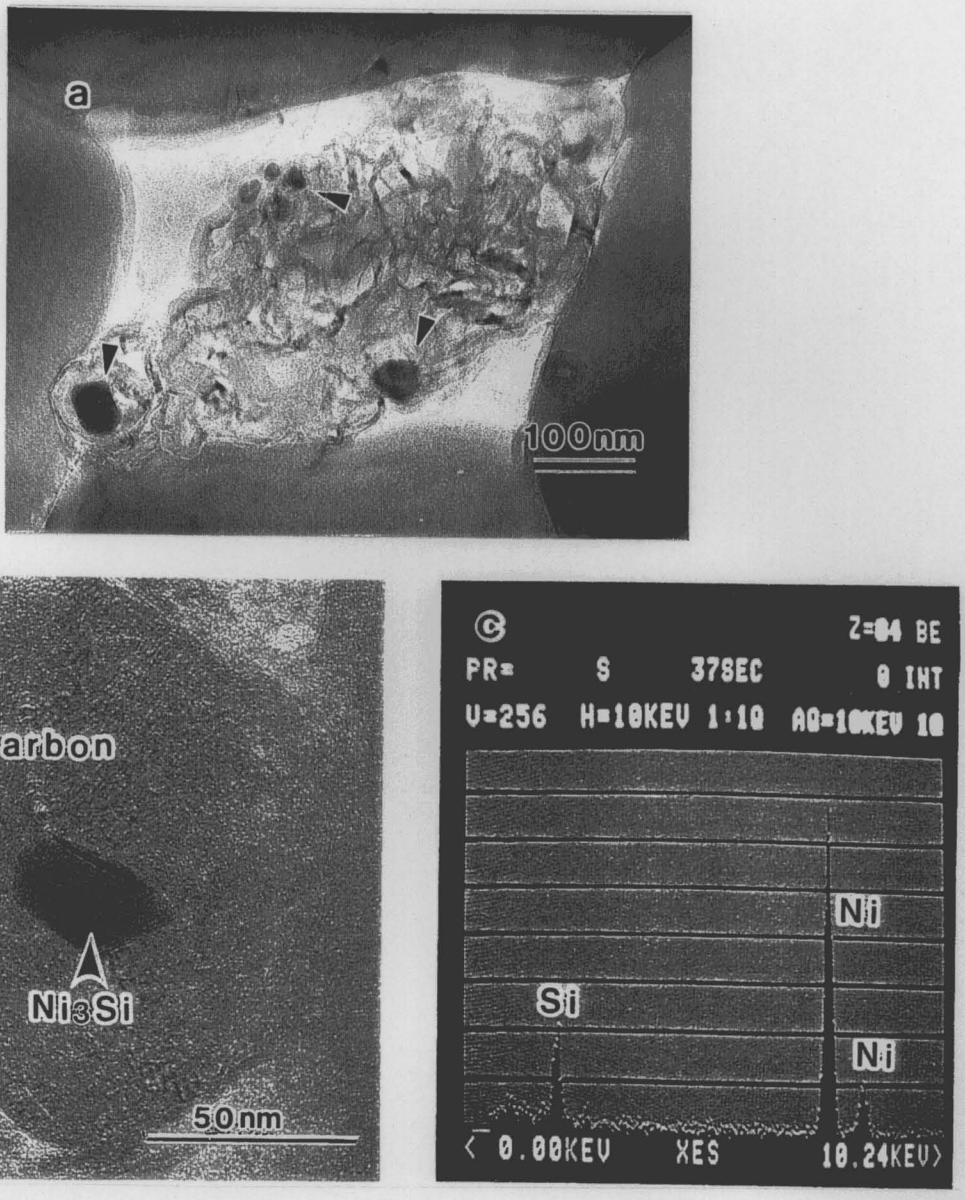


Fig.6.14 TEM image of the carbon aggromerate (a), carbon nanoball encapsulating Ni_3Si (b) and EDS spectrum of the nanocrystal encapsulated within the ball.

ナノプローブ法EDX分析の結果、この内包された結晶にはNiとSiが含まれている。前述の通り、Ni中にSiは約10at.%まで固溶することが知られているため、このナノ結晶はSi固溶ニッケルまたはニッケルシリサイドであると考えられる。しかしながら、EDXによる定量分析は非常に困難であり、本試料の場合正確な組成の決定は事実上不可能である。そこで本結晶の高分解能電子顕微鏡観察を行った。その結果をFig.6.15に示す。包含されている結晶には明確な格子像が一様に確認できることから単結晶であることが判断できる。ここで

確認される格子像の間隔は0.263 nmと求められた。Niにはこの値に相当する結晶面が無いのに対し、Ni_3Siの(200)面間隔は0.261 nmと求められた間隔と良く一致する。以上のことと XRDの結果から、このカーボンナノボールに含まれる結晶は反応により生成したNi_3Siであるものと結論した。

第4章第4節に示したWナノ結晶包含カーボンナノボールの場合同様、周囲のカーボン殻の面間隔は0.35nmとグラファイトの(002)面のそれと良く対応した値であった。しかしながら本研究の場合、周囲のカーボンはファセットを持った多面体構造である。加えてこのカーボン相内には歪んだ領域（Fig.6.14）も確認された。これはカーボンボールが多結晶体の粒界という非常に限られた空間で生成することに加え、カーボン（グラファイト）とAl_2O_3の熱膨張係数差に起因した大きな熱応力が発生することでカーボン殻の一部に歪みが発生した結果であると考えられる。

内部に含まれるNi_3Siは、カーボン殻にほぼ対応したファセットを持つ多面体であった。この様な構造は、DCアーク法で作製されたLaC_2[15,16]と同様であった。このことはカーボン殻と内部の結晶が同時に生成したことを示している。また、このカーボン殻とNi_3Si結晶間に化学的な反応の痕跡は認められなかった（Fig.6.15）。しかしながら、炭素と含まれる金属の間に配位結合的な弱い結合が存在する可能性が考えられた。

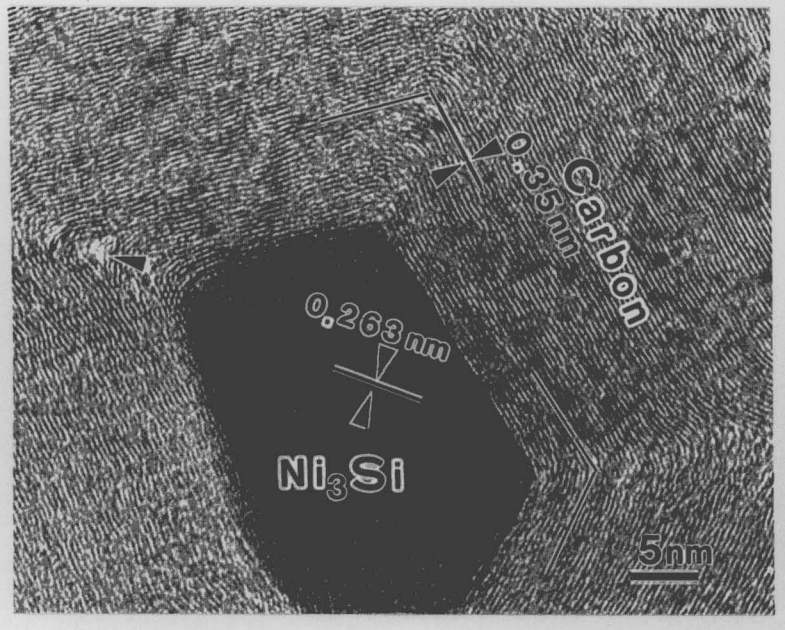


Fig.6.15 High resolution TEM image of the Ni_3Si nanocrystal encapsulated within carbon cage.

3-3　反応機構と組織形成過程

還元温度以上において、NiとSiCは反応しニッケルシリサイドとシリコン固溶ニッケル、及びカーボンが生成し、それらがAl_2O_3中に分散する。この反応は次式で示される。

$$3\,Ni + SiC = Ni_3Si + C \qquad (6.1)$$

この反応の進行を推定するためには反応の自由エネルギー変化により判定する必要がある。しかしながらNi_3Siのギブス自由エネルギーは報告されておらず、推算が出来ない。そこで同様にNiとSiCからなる次の反応について、その進行の可否を判定することとした。

$$Ni + SiC = NiSi + C \qquad (6.2)$$

$$2\,Ni + SiC = Ni_2Si + C \qquad (6.3)$$

ここで、熱力学第一法則（$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$）を考慮した場合、それぞれの反応のエントロピー項（ΔS）は小さいため無視できると考えられる[11]。即ち、反応式6.2及び6.3の各化合物の標準生成エンタルピーから反応のエンタルピー変化を求めると、それぞれの反応について、-5.4 kcal/mol及び-18.1kcal/molと求められた。このことは反応6.2及び6.3は十分に進行可能であり、このことから推察すると、Ni_3SiとCの生成反応（6.1）も充分進行するものと考えられた。

一方、炭化ニッケル（Ni_3C）の生成も考えられる。しかしながら、Ni_3Cの生成エンタルピーは正となることが報告されている[23]。加えてNiの炭化に関する研究からも、これが熱力学的に生成しないことが報告されており[24]、本研究でもXRDなどからNi_3Cの存在は認められておらず、実質的に炭化ニッケルは生成していないと判断できる。

Ni-Si 2成分系に存在する多くの化合物は、Ni（1453℃）よりも低い融点を有しており、したがってAl_2O_3の焼結が進行する温度（1300℃）以上においては液相が生成するものと考えられる。加えて、本研究で採用したNiとSiCの添加量（それぞれ5及び3vol%）の場合、Si/(Si+Ni)比は0.24となり、この時にはNi固溶体とNi_3Siが存在することが相図から推察される[20]。

以上のことから、本系では焼結過程において液相及びカーボンが生成し、次いで冷却過程でNi_3SiとSiを固溶したNiが析出し、それらがAl_2O_3マトリックス粒界に生成するものと考えられる。この過程において存在するカーボンにより、一部のNi_3Si結晶が炭化することなく取り囲まれることで金属間化合物ナノ結晶包含カーボンボールが生成するものと考えられた。加えて、一度生成したこの様なカーボンナノボールは安定なため（本章第2節）に、焼結終了後もその特徴的な構造を保ったままAl_2O_3中に分散したものと考えられる。

4. まとめ

1）原料としてAl_2O_3、SiC及びNiOを含んだ粉末を還元及びホットプレスの2段階でin-situ焼結することで、Ni、Ni_3Si及びカーボンが分散したAl_2O_3基複合体を得ることが確認された。

2）生成物は主としてAl_2O_3のマトリックス粒界に分散したが、一部のNiは粒内に取り込まれたナノ構造微細組織を持つことが示された。

3）X線回折の結果、始めの還元段階で金属Niが生成し、その後SiCと反応することで種々の生成物が出来ることが明らかにされた。また、NiにはSiが固溶することでその格子間隔が純粋なNiに比較して減少していることが示された。

4）複合体組織は上述の反応生成物が複雑に分散するものであったが、Ni_3Siナノ結晶がカーボン殻に取り囲まれた、金属間化合物カーボンナノボールが生成し、材料中に分散していることが初めて確認された。

5）このカーボンボールは直径約80～100 nmであり、ストレートな面を持つ多面体構造であることが確認された。また、内部に存在する結晶は20～40nmであり、カーボン殻に対応したファセット面を持つ単結晶であった。この様にカーボンに取り囲まれているため、数10nmの化合物が安定にAl_2O_3焼結体の粒界に存在することが可能となり、このために不安定なナノ結晶をセラミックスマトリックス中に安定に分散させることが可能になったと考えられる。加えて、内包される金属と炭素の電子相関に基づく新規な物性も期待され、こうした特性がセラミックス中で実現出来る可能性が考えられた。

文献

1 R.Roy, Science, **238**, 1664 (1987).
2 K.Niihara, Electronic Ceramics, **9**, 44 (1988).
3 A.Chatterjee, and P.Chakravorty, J. Phys. D: Appl. Phys., **22**, 1386 (1989).
4 K. Niihara, J of Ceram. Soc. of Jpn., **99**, 974 (1991).
5 A.Nakahira, K.Niihara, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.9 & 10, (Plenum Press, New York, 1991), pp.165-178
6 A. Nakahira and K. Niihara, J. Ceram. Soc. of Jpn., **100**, 448 (1992).
7 T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira, and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 33 (1996) .
8 T. Sekino, T. Kusunose, Y. Hayashi and K. Niihara, in Proc. of 4th Japan Int. SAMPE Sympo. (SAMPE Japan, Tokyo, 1995), pp.269-274

9 K. Niihara, T. Sekino, A. Nakahira, New Functionality Materials, Vol.C, (Elsevier Science, Tokyo, 1993), pp.751-756
10 M. Backhaus-ARicoult, Acta. Metall. Mater., **40**, S95 (1992) .
11 W.F.J. Slijkerman, A.E.M. J. Fisher, J.F. van der Veen, I. Ohdomari, S. Yoshida, and S. Misawa, J. Appl. Phys. **66** , 666 (1989) .
12 H. Höchst, D.W. Niles, G.W. Zajac, T.H. Fleisch, B.C. Johnson and J.M. Meese, J. Vac. Sci. Technol., **B6** , 1320 (1988).
13 S. Umebayashi, K. Kishi. E, Tani, K. Kobayashi, H. Ito and R. Nakamura, Yogyo-Kyokai-Shi, **93**, 51 (1985) .
14 P. M. Ajayan and S. Iijima, Nature, **361**, 333 (1993) .
15 R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra and S. Subramoney, Science, **259**, 346(1993) .
16 M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, Jap. J. Appl. Phys., **32**, L280(1993) .
17 P. M. Ajayan and S. Iijima, Nature, **361**, (1993) 333-334.
18 F. A. Elrefaie and W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., **128**, 2237(1981).
19 K. P. Trumble and M. Rühle, Acta Metall. Mater., **39**, 1915(1991).
20 M. El-Boragy, T. Rajasekharan and K. Schubert, Z. Metallkd., **73**, 193 (1982).
21 S. an Mey, Z. Metallkd., **77**, 805 (1986).
22 P. Gustafson, A. Gabriel and I. Ansara, Z. Metallkd., **78**, 151 (1987).
23 C. F. McConville, D.P. Woodruf, S.D. Kevan, M. Weinert and J.W. Davenport, Phys. Rev. B, **34**, 2199 (1986)
24 O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th ed. (Pergamon, NY., 1979), p.350.

第4節　小括

1）電子顕微鏡用直接加熱ホルダーを用い、タングステンを添加しアルコールを吸着させたAl_2O_3粉末を透過型電顕内で直接加熱することにより、カーボンナノボール及びWナノ結晶包含カーボンナノボールが“in-situ”に生成することを初めて確認し、その微細構造を高分解能TEM観察により明らかにした。

2）W包含カーボンナノボールでは、Wがクラスターに近い数nmの単結晶ナノ粒子として存在していることが示された。またこれらのカーボンナノボールは750℃の高温でも安定に存在し、また、室温で空気中に暴露後であってもその構造は安定であった。

3）これらカーボンナノボールは、電子顕微鏡中で回転や振動、また合体といった特異な運動をすることを見出した。この様に金属と炭素が特徴的なナノスケールの構造を持つことから、通常のバルク材やナノ結晶に見られない新たな物理的・化学的性質の発現が期待される。

4）原料としてAl_2O_3、SiC及びNiOを含んだ粉末を還元及びホットプレスの2段階で反応焼結することで、Ni、Ni_3Si及びカーボンが分散したAl_2O_3基複合体が得られることが確認された。また、格子間隔の比較から、分散したNiにはSiが固溶していると考えられる。

5）複合体組織は上述の反応生成物が複雑に分散するものであったが、Ni_3Siナノ結晶がカーボン殻に取り囲まれた、金属間化合物カーボンナノボールが生成し、Al_2O_3マトリックスの結晶粒界に分散していることが初めて確認された。

6）このカーボンボールは直径約80～100 nmであり、ストレートな面を持つ多面体構造であることが確認された。また、内部の結晶は20～40nmであり、カーボン殻に対応したファセット面を持つ単結晶であった。この様にカーボンに取り囲まれているため、数10nmの化合物が安定にAl_2O_3焼結体の粒界に存在することが可能になり、このために不安定なナノ結晶をセラミックスマトリックス中に安定に分散させることが可能であることを示した。この結果は、炭素－金属－セラミックスの相互作用に基づく新規な機能・特性を示す材料の可能性を示唆している。

7）本研究では、非常に簡便な方法により様々な金属、及び金属化合物をクラスターサイズでカーボンナノボール内部に閉じ込めたセラミックス／炭素／金属ナノ複合材料の合成に成功し、またその合成プロセスのin-situ観察が可能であることを明らかにした。加えて反応焼結法を応用することでこれら金属及び金属間化合物包含カーボンナノボールをセラミックス中に分散させることが可能であることを示した。

第7章　総　括

近年の科学技術の進歩は材料により高度な機能を求めることとなろう。即ち、今後の新材料の開発は、従来の一つの材料で一つの機能を発現する単機能型から複数の優れた機能を同時に発現させる多機能型へと移行すると考えられる。例えば人類の宇宙進出を考えてみても、材料はより苛酷な条件下で優れた特性を発揮することが望まれる。また、リサイクルや安全性を考える上でも一つの材料に多くの機能が要求され、それに加えて材料のスリム化が求められる。この様な要請は、例えば高強度且つ高信頼性であるに加え、その破壊を材料自らが検出可能とするような機能を合わせ持った材料を求めることとなる。材料のこうした多機能化－異種機能の同時発現－には従来のような同種材料による改質や複合化には限界があると考えられる。即ち、多機能化のための異種材料－無機材料／金属材料／有機材料など－の複合化がこの目的のためには重要な手法になるものと考えられる。

この様な材料の開発を大きな目的として本研究では、Al_2O_3セラミックス中にナノメーターサイズのW及びNi金属を分散することでその特性改善を目指すと共に、異なる機能の同時付与の可能性を追求した。このためには、材料作製のためのプロセス開発、基礎物性の評価・解析、各種特性の評価を行うとともに得られた結果を材料開発にフィードバックさせることが必要である。また、この成果を元に、セラミックス／金属のみならず、新規な異種材料間複合化について検討し、その基礎的な指針を得ることを目的とした。

本論文では、この様な観点に立って金属ナノ粒子分散アルミナ基複合材料の開発及びそれに関連した一連の研究を系統的に行い、得られた結果をまとめた。本研究で得られた知見の詳細については各章末に小括としてまとめたので、ここでは主要な成果について要約して示す。

（1）工業的に広く用いられているアルミナ（サファイア）単結晶の微視的変形機構を解明するために、異なる結晶面について球形ダイヤモンド圧子を用いた連続的圧入法でその断塑性変形挙動（応力－変形曲線）を直接測定すると共に、臨界せん断応力モデルを基礎とした新たなモデルを用いてサファイア変形挙動に関する数値解析を行った。この結果、サファイアの塑性変形は可逆的な弾性変形に引き続き急激に発生し、そのトリガは双晶形成であることが実験的に示された。加えてこの塑性変形はかなり高い応力レベルで発生していることが示された。これらの挙動は応力により誘起される菱面双晶の形成により発生すること、及び単結晶の結晶学的異方性を非常に良く反映したものであることが、本研究で新たに提案したモデルを用いた理論解析により示された。（第1章）

（2）これまで幅広く用いられてきた粉末冶金的な手法を応用して、非常に微細で高純度のAl_2O_3とW粉末を混合し、アルゴン雰囲気中1400℃以上でホットプレス焼結する方法で

緻密なAl_2O_3/W複合材料の作製を行った。得られた複合体の微細組織観察の結果、ナノメーターサイズのWがAl_2O_3結晶粒中に一部分散したナノ組織を有していることが示され、セラミックス／金属系へのナノ複合化の適用が十分可能であることが明らかになった。本材料の硬度や弾性率の金属分散量依存性は、複合則で予測される値から大きくずれて向上した。これは、Al_2O_3とWの熱膨張ミスマッチにより誘引される局所応力がナノ構造の形成により有効に作用し、Al_2O_3結晶粒自体の物理性質が変化したためであると説明された。（第2章）

（3）複合材料の焼結中に金属ナノ粒子を"In-Situ"に析出させる作製方法を新たに開発し、Al_2O_3/W及びAl_2O_3/Niナノ複合材料を作製することに成功した。またこの焼結方法に最適な出発混合粉末として、Al_2O_3/金属酸化物複合粉末をボールミル混合法や溶液化学的手法を用いて調整した。本法により数10nmから100nmと非常に微細な金属W及びNiをAl_2O_3マトリックス中に多数析出分散させることに成功した。特に溶液化学的手法で調整した出発原料粉末では、20～40nm程度の酸化物がAl_2O_3原料粉末粒子表面に均一に「被覆」した構造を持つことが分かり、これが望ましいナノ構造形成の一因であることが明らかになった。加えて、分散金属種と作製プロセスを選定することで、Al_2O_3/W系では「粒内型」の、Al_2O_3/Ni系では「粒界型」ナノ構造が実現できることがわかった。このような微細組織制御の結果、セラミックスに比較して格段にソフトな金属を添加しているにも関わらず、その破壊強度を金属分散Al_2O_3基材料としては非常に高いレベルである1100MPa程度まで改善することに初めて成功し、ナノ複合化の有効性を示した。（第3章）

（4）高分解能電子顕微鏡を用いて、加熱に伴う金属ナノ粒子析出過程をその場観察することで、Al_2O_3/Wのナノ構造形成過程について解明すると共に、分散金属粒子の形態やセラミックスと金属の異種材料界面の構造について詳細な検討を行った。この結果、作製プロセスの還元・焼結初期段階で金属Wが気相を介した物質移動メカニズムで析出することで数10nmのナノ結晶が生成することを見出した。また、析出したWナノ結晶がAl_2O_3粒子表面で非常に高速に移動し成長する過程を連続的に観察し、その成長過程を組織観察の結果と合わせて考察した。また、アルミナ結晶粒内に分散したW及びNi金属ナノ粒子の場合の多くはファセット面を有する等軸状の多角形を示し、原子レベルでアルミナと直接結合したエピタキシャル或いはホモエピタキシャルな界面が形成されていることを見出した。これらファセット面はエネルギー的に有利なアルミナの高充填密度結晶格子面により形成されていることが明らかとなった。一方、分散した金属が数μmで且つマトリクスの結晶粒界に存在する場合は、異種界面で生じる結晶格子不整合や熱膨張ミスマッチなどにより生じる弾性歪みを緩和するために界面構造は大きく乱れていることが明らかになった。（第4章）

（5）アルミナ／金属ナノ複合材料の高温機械的特性について調べた結果、金属を分散させたにも関わらず高温強度や硬度が改善可能であることを示した。これは、金属をナノ

メーターサイズで分散したために、アルミナの高温変形を効果的に抑制できたためと説明できた。加えて、Al_2O_3/Niナノ複合材料ではNiの強磁性が保持されると共に、その保磁力がNi単体と比較して約3桁大きな値を示すことを確認した。この様な磁気特性の改善は、分散した強磁性Niの一部が単磁区構造に近づいていることと、導入された応力場による影響であると結論し、特徴的なナノ構造に由来したものであることを見出した。以上の結果から、セラミックス／金属系ナノ複合材料において優れた機械的特性と機能性を同時に実現できることを初めて示した。（第5章）

（6）新規に開発した直接加熱ホルダーを用い、カーボンナノボール及びWナノ結晶包含カーボンナノボールの電子顕微鏡内その場合成及び観察に初めて成功し、その微細構造や特性を明らかにした。これらカーボンナノボールは数nmの単結晶ナノ粒子を包含しており、空気中にさらしても非常に安定であることが確認された。加えて、電子顕微鏡中で回転や振動、合体といった特異な運動をすることを初めて見出した。

さらにこの様な新規な炭素－金属ナノ材料をその場反応焼結法で作製し、Al_2O_3セラミックスとの複合化に成功した。本複合体では、反応生成した化合物を包含する数10nmのカーボンボールがAl_2O_3マトリックスの結晶粒界に分散した組織を有することから、不安定なナノ結晶をセラミックスマトリックス中に安定に分散させることが可能であり、従って本研究は新たな機能を発現する新規材料開発につながると考えられる。（第6章）

以上の研究成果を総括すると、作製プロセスを制御することでナノメーターサイズの金属が分散したアルミナ基ナノ複合材料の開発に成功した。これらの積極的な微細組織制御の結果、室温での機械的特性の改善に成功すると共に、優れた高温機械的特性や磁気などの機能性を同時に兼ね備えた機能調和型セラミックス／金属ナノ複合材料の実現を可能とした。加えて本技術を更に展開することでナノメータースケールの構造を持つ炭素と金属の融合した新規な複合体の開発に成功し、その特徴や新規性を明らかにした。

著者発表の論文リスト

学位申請に用いた論文

1. **Fabrication of Al_2O_3/W Nanocomposites**
   T. Sekino, A. Nakahira, M. Nawa and K. Niihara,
   J. of the Japan Soc. of Powd. and Powd. Metall., Vol.**38**, (1991), pp.326-330.
   (*Kona, Powder and Particle*, **10**, (1992), pp.192-197.)

2. **Relationship between Microstructure and High-Temperature Mechanical Properties for Al_2O_3/W Nanocomposites**
   T. Sekino, A. Nakahira and K. Niihara
   Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.**16B**, (1994), pp.1513-1516

3. **Interface Structure of Ceramic/Metal Nanocomposites**
   T. Sekino, T. Nakajima, S. Mihara, S. Ueda and K. Niihara
   Ceramic Transactions, Vol.**44**, (1994), pp.243-251

4. **Microstructural Characteristics and Mechanical Properties for Al_2O_3/Metal Nanocomposites**
   T. Sekino and K. Niihara
   NanoStructured Materials, Vol.**6**, Nos. 5-8, (1995), pp.663-666

5. **In-situ Fabrication of Tungsten Nanocrystal Encapsulated Carbon Ball in TEM**
   K. Niihara, T. Sekino, A. Nakahira, T. Kamino and T. Yaguchi
   Materials Letters, Vol.**27**, (1996), pp.121-124.

6. **Surface Deformation of Sapphire Crystal**
   R. Nowak, T. Sekino and K. Niihara
   Philisophical Magazine A, Vol.**74**, No.1, (1996), pp.171-194

7. **Deformation of Sapphire Induced by a Spherical Indentation on the (10$\bar{1}$0) Plane**
   R. Nowak, T. Sekino, S. Maruno and K. Niihara
   Applied Physics Letters, Vol.**68**, No.8, (1996), pp.1063-1065

8. **Mechanical and Magnetic Properties of Nickel Dispersed Alumina-Based Nanocomposite**
   T. Sekino, T. Nakajima and K. Niihara
   Materials Letters, Vol.**29**, Nos.1-3, (1996), pp.165-169

9. **Reduction and Sintering of Nickel Dispersed Alumina Composite and its Properties**
   T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara
   Journal of American Ceramic Society, (1997), *in print.*

10. **Fabrication and Mechanical Properties of Fine Tungsten Dispersed Alumina-Based Composites**
T. Sekino and K. Niihara
Journal of Materials Science, (1997), *in print.*

11. **Microstructural Characteristics of Alumina-Based Composite Prepared by In-Situ Reaction of Alumina-Silicon Carbide-Nickel System**
T. Sekino, K. Ogawa, Y.-H. Choa and K. Niihara
Innovations in Materials Research, (1997), *in print*

参考論文及び解説等

1. **High-Pressure Synthesis of $LiTiMF_6$ (M= Mn,Fe,Co,Ni) with Trirutile, Na_2SiF_6, and $PbSb_2O_6$ Structure**
T. Sekino, T. Endo, T. Sato and M. Shimada
Journal of Solid State Chemistry, Vol.88, (1990), pp.505-512.

2. Al_2O_3/Mo ナノ複合材料の微構造と機械的特性
名和正弘, 関野　徹、新原晧一
粉体および粉末冶金, Vol.39, No.12, (1992), pp.1104-1108

3. **Fabrication and Mechanical Properties of Tungsten Metal Dispersed Al_2O_3 Based Nanocomposites**
T. Sekino, A. Nakahira, M. Nawa and K. Niihara
Proceednge of the International Ceramic Conference Austraria, (Melbolune, Australia, 1992), pp.745-750

4. **Ceramic Based Nanocomposite with Improved Properties and New Functions**
K. Niihara, T. Sekino, A. Nakahira
New Functionality Materials, Vol.C, (Elsevier Science, Tokyo, 1993), pp.751-756

5. **New Nanocomposite Structural Ceramics**
K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino and T. Hirano
Proceedings of 3rd Japan Internaional SAMPE Symposium , (Chiba, Japan, 1993), pp.405-412

6. **Supertough and Strong Ceramics by Nanodispersions**
K. Niihara, A. Nakahira and T. Sekino
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.286, (Boston, USA, 1993), pp.2074-2080

7. **High Temperature Creep Behavior of Nanocomposites**
K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira and T. Sekino
Proceedings of the 6th National Symposium on Advanced Materials Mechanical Properties in Conjunction, (Tokyo, Japan, 1994), pp.109-115

8. CeO_2安定化 ZrO_2の微細組織と機械的性質に及ぼす酸化物ドーピングの影響
竹村影浩、中平　敦、関野　徹、小山　孝、新原晧一
材料、Vol.43, No.489, (1994), pp.606-612

9. **Investigation of Structural Variation in Perovskite-type $BaTiO_3$-based ceramics by Elastic Property Measurements**
H.-J. Hwang, A. Nakahira, T. Sekino and K. Niihara
Materials Letters, Vol.21, No.2, (1994), pp.179-183

10. **Mechanical Property and Fracture Behavior of $BaTiO_3$-Based Nanocomposites**
H.-J. Hwang, A. Nakahira, T. Sekino and K. Niihara
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.41, No.10, (1994), pp.1175-1180

11. セラミックス系ナノ複合材料における界面の役割
新原晧一、関野　徹、中島俊雄
化学工学シンポジウムシリーズ、Vol.42, (化学工学会, 1994), pp.50-60

12. **Fabrication and Mechanical Behaviour of Al_2O_3/Mo Nanocomposites**
M. Nawa, T. Sekino and K. Niihara
Journal of Materials Science, Vol.29, (1994), pp.3185-3192

13. **A New Type of Nanocomposite in Tetragonal Zirconia Polycrystal-Molybdenum System**
M. Nawa, K. Yamazaki, T. Sekino and K. Niihara
Materials Letters, Vol.20, (1994), pp.299-304

14. Y_2O_3安定化正方晶ジルコニア／金属ナノ複合材料の微構造と機械的特性
名和正弘, 山崎圭一、関野　徹、新原晧一
粉体および粉末冶金、Vol.41, No.10, (1994), pp.1220-1225

15. **Microstructure and Mechanical Properties of $MoSi_2$/SiC Composites**
Y. Suzuki, A. Nakahira, T. Sekino and K. Niihara
Ceramic Transactions, Vol.44, (1994), pp.427-434

16. **Interface Structure of Alumina/Metal Nanocomposites**
T. Sekino, T. Kusunose, Y. Hayashi and K. Niihara
Proceedings of the 4th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition, (Tokyo, Japan, 1995), pp.269-274

17. **Development and Properties of Intermaterials through Ceramic/Metal Nanocomposites**
K. Niihara and T. Sekino
Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., Vol.52, (1995), pp.57-67

18. **Nanocomposite Structural Ceramics with Advanced Properties**
K. Niihara, T. Sekino, Y.-H. Choa, T. Kusunose, Y. Hayashi, K. Akamatsu, N. Bamba, T. Hirano and S. Ueda
Proceedings of the 4th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition, (Tokyo, Japan, 1995), pp.394-399

19. **Microstructure and Mechanical Properties of Interpenetrated ZrO_2-Mo Nanocomposites**
M. Nawa, K. Yamazaki, T. Sekino and K.Niihara
Proceedings of the 4th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition, (Tokyo, Japan, 1995), pp.357-62

20. **New Materials Design Concept of Structural Ceramics, -From Nanocomposites To Intermaterials-**
K. Niihara, T. Sekino, Y.-H. Choa and A. Nakahira
Proceedings of NEPTIS-4, (Osaka, Japan, 1995), pp.67-76

21. Al_2O_3/SiC 及び Si_3N_4/SiC ナノ複合材料の高温クリープ挙動
平野 剛、中平 敦、関野 徹、新原 晧一
高温学会誌, Vol.21, (1995), pp.97-103.

22. **Effects of ZrO_2 Addition on Microstructure and Mechanical Properties of $MoSi_2$**
Y. Suzuki, T. Sekino and K. Niihara
Scripta Metallurgica et Materialia, Vol.33, No.1, (1995), pp.69-74

23. CeO_2安定化正方晶ジルコニア／ Al_2O_3ナノ複合材料の作製と機械的特性
名和正弘、中本彰一、山崎圭一、関野 徹、新原晧一
粉体および粉末冶金、Vol.43, No.4, (1996), pp.415-420

24. **Microstructure and Mechanical Behaviour of 3Y-TZP/Mo Nanocompo- sites Possessing a Novel Interpenetrated Intragranular Nicrostructure**
M. Nawa, K. Yamazaki, T. Sekino and K.Niihara
Journal of Materials Science, Vol.31, (1996), pp. 2849-2858.

25. **Microstructure and Mechanical Properties of Mo-Si-Al Alloy and Mo-Si-Al/SiC Composite**
Y. Suzuki, A. Nakahira, T. Sekino and K. Niihara
Powder and Powder Metallurgy, Japan, Vol.43, No.3, (1996), pp.272-277

26. **Surface Deformation of Sapphire Induced by Spherical Indenter**
R. Nowak, T. Sekino, S. Maruno and K. Niihara
Proc. of Asia-Pacific Sympo. on Advances in Engineering Plasticity and its Applications, (Hiroshima, Japan, 1996), pp.909-914

27. **Tough and Strong Nanocomposites in Titania doped Ce-TZP/Alumina System**
M. Nawa, K. Nakamoto, T. Sekino and K.Niihara
Proceedings of Pacific Rim 2 Symposium, (Sideny, Australia, 1996), *in Print*

謝　辞

本研究を行うにあたり、終始多大なる御指導、御教示頂いた、大阪大学産業科学研究所高次制御材料科学部門教授、新原皓一博士に心から謝意を表すと共に御礼申し上げます。さらに、数々の御指導と御助言を賜りました大阪大学工学部物質化学専攻教授、米山　宏博士、ならびに同教授、足立吟也博士に厚く感謝致します。

また、東北大学素材工学研究所教授　島田昌彦博士、東北大学大学院工学研究科材料化学専攻教授　遠藤　忠博士、ならびに同助教授　滝澤博胤博士には、本研究の一部にご協力頂いたのみならず、多くの御助言を頂きました。ここに記して厚く御礼申し上げます。

さらに、東北大学反応化学研究所教授　佐藤次雄博士、大阪大学産業科学研究高次インターマテリアル研究センター教授、菅沼克昭博士、京都工芸繊維大学工芸学部助教授　中平敦博士、大阪大学産業科学研究所金属材料プロセス分野助手　太田健一博士、セラミック構造材料分野講師　上田智博士、同助手　左容昊博士、陸上自衛隊幹部学校　平野剛博士には、巨細にわたり御指導、御討論を賜りました。厚くお礼申し上げます。

加えて、本研究の磁気測定にご協力頂きました、大阪大学産業科学研究所セラミック機能材料研究分野助教授　吉川信一博士、電子顕微鏡高温その場観察にご協力・御助言いただいた、日立計測エンジニアリング株式会社テクノリサーチセンター　上野武夫氏および矢口紀恵氏、水素熱分析にご協力いただいた韓国漢陽大学校教授　J. S. Lee博士、単結晶変形メカニズムの解析に関する数々の御指導、御討論を賜りました名古屋工業大学電子情報工学科助教授　Roman Nowak博士に、心より感謝申し上げます。

松下電工株式会社中央研究所　名和正弘氏、及び中部電力株式会社　春日智子博士には、本研究を行うに当たり惜しみない御援助、御協力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

また、本研究の実施に際して多大なる協力をいただいた中島俊雄氏（現：旭硝子株式会社）、三原修三氏（現：日本フェロー株式会社）、ならびに大阪大学産業科学研究所セラミック構造材料研究分野の職員・学生の皆様に厚く感謝いたします。

最後に、深い理解と多大なる協力をいただいた家族に心から感謝します。