



In Laboratory Now

## 研究室訪問 3

# 伸びるセラミックス

若井・赤津 研究室～応用セラミックス研究所



若井 史博 教授（左） 赤津 隆 講師（右）

科学技術の発展に伴い、より過酷な環境下で使える材料が求められている。宇宙開発、海洋開発、原子炉、航空機……。こうした分野に使うためには、今までの材料よりも、耐熱性、耐食性、硬度などの点で、優れた材料が必要となる。このような性質を持つ材料として、近年セラミックスが注目を集めている。

今回訪れた若井・赤津研究室では、今後セラミックスをより広い範囲で使用するために、「超塑性」という性質を中心に、セラミックスの研究を行っている。



## セラミックス超塑性

セラミックスの語源は、ギリシャ語で火で焼くという意味の『ケラモス』からきている。その由来の通り、セラミックスは火で焼き固めること（焼結）によって作られている。セラミックスの最大の特長は耐熱性にあり、金属ならば溶けてしまうような1000 以上の高温でも硬さを維持し、常温と同じように使うことができる。また、硬度や耐食性に優れていることもその特長である。このような特長を活かし、セラミックスは様々なところで使われている。しかし、茶碗を落としたときを想像すればわかるように、傷が入るとその部分から一気に割れてしまう。また、精密な成形が難しいという欠点もある。これらの欠点のために、その特長が最も活かされるべき機械部品等にはあまり使われていないというのが現状である。

1985年、若井先生はそれまでのセラミックスの概念を覆すような発見をした。それが若井・赤津研究室で行われている研究のメインテーマである超塑性である。超塑性とは、膨大な数の結晶粒から成る多結晶体が高温で飴のように伸びる現象のことだ。金属の超塑性は1930年代から既に知られていたが、セラミックスでは若井先生が発見す

るまで知られていなかった。セラミックスはもろく、引張ると破壊されてしまうため、伸ばすという発想自体がなかなか浮かばなかったのだ。

若井先生は当時、セラミックスの引張り強度を高温で測定する装置を開発していた。引張り強度とは、金属材料の性質を示す基準の一つである。それを実際に使われることとなる高温の環境で測定することにより、セラミックスを金属の代わりとして機械部品等に使用することが可能であるか判断できるのである。完成した装置を用いて、ジルコニア（セラミックスの一種）を引張ったところ、その力に応じてジルコニアが伸びたのだ。

この発見は当初から期待されていたものではなく、ジルコニアの引張り強度を測定しようとした際に、偶然生じたものである。セラミックスの引張り強度を高温で測るという最先端の技術の開発が、超塑性の発見につながったと言えるだろう。

多結晶体を引張った場合、通常はその多結晶体を構成する結晶粒そのものが伸びる。ところが、超塑性では結晶粒がその形をダイナミックに変えながら、粒界（結晶粒と結晶粒との界面）を滑るように移動する『粒界すべり』という現象により

伸びる(図1)。いわば、超塑性では物質は泡のように伸びるのだ。

セラミックスは焼結によって作られていると先に述べたが、この過程で体積が微妙に変化してしまう。また、セラミックスは硬いので、焼結した後に加工するのは非常に困難である。そのため、セラミックスを精密に成形しようとするコストと時間がかかる。しかし、セラミックスを超塑性状態にすることができれば、焼結した後も精密な成形が可能となる。超塑性はセラミックスの成形性の向上という点で期待されているのだ。また、焼結の過程でセラミックスに傷や隙間が生じ、破壊の起点となることがある。ここで超塑性を用いて圧縮変形を行うと、傷や隙間を潰すことができ、セラミックスを壊れにくくすることもできる。



## 超塑性化を目指して

以上のように、超塑性は様々な利点を持つが、どんなセラミックスでも超塑性を示すわけではない。超塑性を示すセラミックスを作るには、様々な工夫が必要となる。その説明をする前に超塑性のメカニズムについて少し見ていこう。

原子は、高温において空孔に向かってジャンプすることがある。この現象を拡散という。粒界では、エネルギー的に不安定なため、特に拡散が活発になる。そのため、超塑性が起こる高温では、結晶粒の表面は自由に変形できる状態になっている(図2)。つまり、結晶粒は最も安定な形状をとりながら伸びていく泡のような挙動を示すことが可能となる。そして超塑性を示すものと示さないものとの違いはこの変形の速さにある。変形速度を上げるためには粒径を小さくすれば良い。粒径を小さくすると、粒界の面積が大きくなるため、拡散がさらに活発になる。また、形を変えるときに原子のジャンプする距離が短くて済むので、結晶粒が速く変形するようになる。

だが、ただ粒径を小さくして焼結すれば超塑性を示すセラミックスができるわけではない。粒径が小さいほど、単位体積当たりの粒界の面積が大きくなるため結晶粒は不安定になる。そのため焼結中や超塑性により変形させているときに、粒成長という現象が起こり、結晶粒の平均粒径が大き

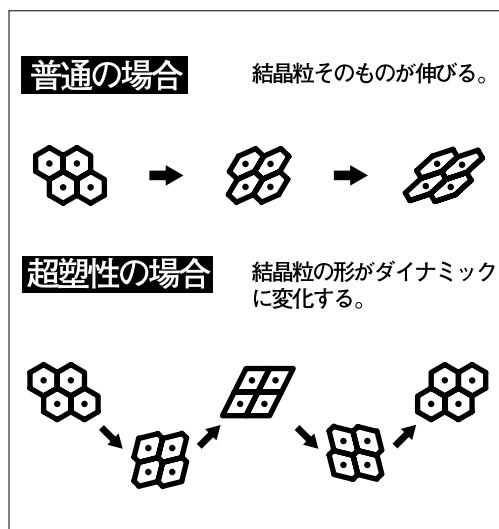


図1 超塑性の伸び方

くなってしまうのである。

つまり、超塑性を示すセラミックスを作るには、粒径を小さくするだけではなく、粒成長を抑えるような材料設計が必要となるのだ。こうした材料設計の一つに、複合材料にするという方法がある。例えば、原料Aと原料Bで複合材料を作るとする。AとBとでは、結晶構造やそれを構成する原子の大きさなどが違う。そのため、Aのみで作られた材料の粒界とAとBの複合材料の粒界では性質が異なり、粒成長の起こりやすさも違う。この性質を利用し、粒成長が起こりにくくなるような組み合わせで複合材料を作れば良い。また、焼結を促進させるような物質を混ぜ、焼結を素早

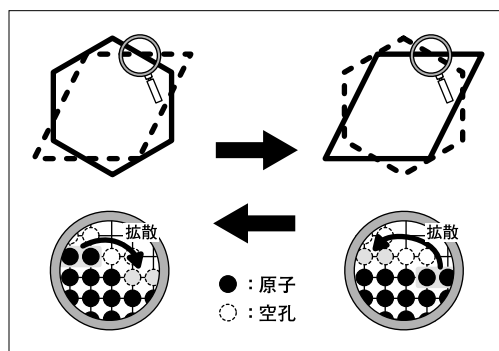


図2 粒子の変形のイメージ

く行うことでも粒成長を抑えることができる。

しかし、粒成長が起こるメカニズムは複雑で、粒成長を抑える方法も完全に確立されているわけではない。超塑性化を目指すには、どのような組み合わせで複合材料を作るかなど、多くの実験を試行錯誤しながら繰り返す必要がある。そのためには材料設計から、セラミックスの作成、実験、物性評価までを一貫して行えた方が都合がよい。若井・赤津研究室ではこの全ての作業を自分達だけで行うことができる。それが特徴であり、強みでもあるそうだ。

この研究の結果、若井・赤津研究室ではこれまでに窒化ケイ素やハイドロキシ・アパタイトなど様々なセラミックスの超塑性化に成功した。また最近では、1999年に助手の篠田さんがダイヤモンドと同じ結晶構造を持つ非常に硬度の高い炭化ケイ素の超塑性化を実現した。この成果は応用という観点からも非常に期待され、セラミックス界で大きな話題となった。

若井先生がセラミックスの超塑性を発見してから約20年が経つが、まだ実用化には至っていない。その主な理由として、超塑性が起きる温度が挙げられる。セラミックスで超塑性を起こすには、1400 もの高温が必要なのだ。これは金属が300 から400 であるのと比べると非常に高い数字である。この温度では、現在使われている成形

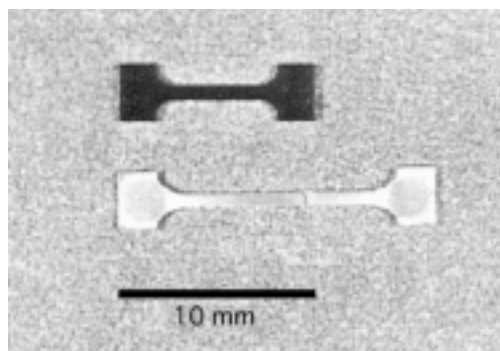


写真1 炭化ケイ素の超塑性

型を使用することはできないため、1400 でも耐えられる成形型の開発が必要となる。その開発コストがセラミックスの超塑性を実用化するための大きな壁となっているようだ。

とはいえ、セラミックスが耐熱性等の点で他の材料を大きく上回っているのは事実であり、弱点であるもろさが改善されたセラミックスも開発されつつある。将来的には厳しい環境で使われる材料としてセラミックスが使われる機会も増えていくだろう。そのような中、若井・赤津研究室で行われている研究は、これからセラミックスがその適用範囲を広げていく上で欠かせないものとなるに違いない。



## 粒界ダイナミクス

超塑性、粒成長などのセラミックスの挙動は、粒界における原子の挙動によるものである。これは、別の見方をすれば、粒界が動く様子として考えられる。ところが、粒界の動的な挙動をリアルタイムで観察することは非常に困難である。そこで若井先生は、コンピュータ・シミュレーションを用いることで粒界ダイナミクスの研究に取り組んでいる。

ここでは、粒成長についてのシミュレーションを例にとって紹介しよう。粒成長を2粒子間のモデルで考えれば、『粒界のエネルギー』と『結晶粒の形状』に依存する速度で粒界が動くという比較的シンプルな式で表現される。しかし、膨大な数の結晶粒の相互作用により起こる実際の現象は非常に複雑なものとなり、実験的には粒成長前と

粒成長後の組織を観察することしかできない。そのため今までの研究では粒成長後の結晶粒の大きさ、形状、相互配置の関係を統計的に処理することが中心であった。

しかし、そのような研究では粒成長により結晶粒がどの程度大きくなるかの理解にはつながるが、粒成長がどのように進んでいくのか、その動的な機構の解明は難しい。シミュレーションでは、単純なモデルとしてはあるが、粒成長が進行する様子を追いかけることができる。この研究から若井先生は、従来の研究では取り込まれていなかった粒子に囲まれた結晶粒が収縮し、消えていく速度が何に依存するかということを明らかにした。こうした粒成長のメカニズムの解明の研究は、粒成長を抑えるための材料設計につながるだ

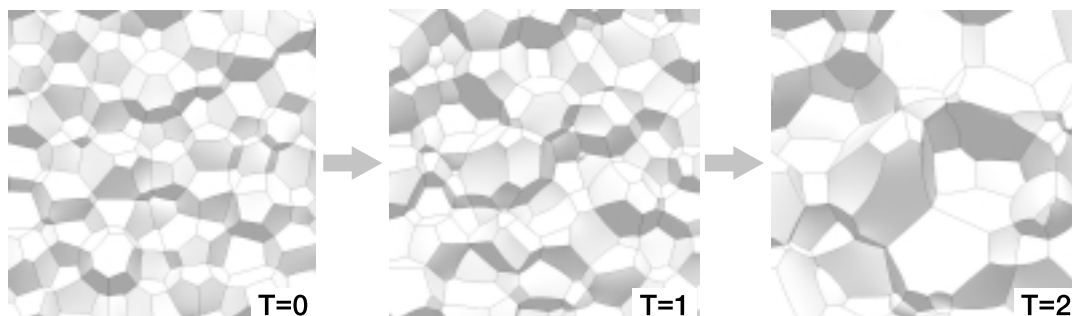


図3 粒成長のシミュレーション

ろう。

コンピュータ・シミュレーションを用いて調べることができるのは、実際の現象よりも単純なモデルだけである。しかし、その単純なモデルから実際の現象にも適用可能な法則を導くというのがシミュレーションによる研究である。

このようなシミュレーションによる研究において、若井先生が現在最も興味を持って行っているのは焼結という現象の解明だという。焼結についても2粒子間についての理論はほぼ完成されているが、膨大な数の結晶粒が関わる実際の焼結は複雑でわかっていないことが多い。若井先生は、シミュレーションで焼結の過程を追いかけることによって、なぜ傷や隙間ができるのかといった今までわからなかったことも理解できるようになると考えているようだ。

また、焼結のシミュレーションでは結晶粒同士が結合していく過程を追うだけでなく、結合した結晶粒間にはたらく力を求めることができる。高温で、粒子が小さいときには、他の条件のときと

比較して結晶粒間にはたらく力が極めて小さくなるという結果が得られた。

超塑性において、セラミックスは泡のように伸びていく。ところが一つ一つの結晶粒が泡のような挙動を示すだけで伸びるわけではなく、結晶粒間にはたらく力が重要となる。結晶粒間にある程度大きな力がはたらいているときに無理に伸ばそうとすると、セラミックスは破壊されてしまうからだ。一見超塑性とは全く別の現象に思われる焼結のシミュレーションから得られた結果が、超塑性でセラミックスが伸びる機構の理解につながったのだ。

これまで、超塑性や焼結といった現象はそれぞれ別の現象として研究されてきたが、若井先生はコンピュータを用いることで、これらを関連づけて考えられるようになったという。若井先生は今後この考え方をさらに発展させ、粒界ダイナミクスという視点から今までと違う新しい理論を構築したいとおっしゃっていた。



## ナノインデンテーション

ここまで紹介してきた研究は若井先生が中心となって進めているものである。若井先生が、セラミックスの成形性の向上を目指し、超塑性の研究に取り組んでいるのに対し、赤津先生は、力学的特性評価というセラミックスの基礎的な部分の研究に取り組んでいる。ここでは、その研究の一つ『ナノインデンテーション』について紹介しよう。

ナノインデンテーションとは、試料に針を押し込み、その押し込み深さと針にかかる荷重との関係をグラフ化し、そのグラフを解析することによ

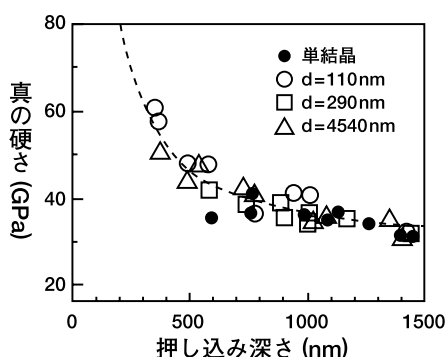
り、マイヤー硬さやヤング率、ポアソン比といった力学的特性を求める手法である(図4)。針を押し込むという単純な計測方法のため、マイクロマシン等に使う微小材料や、薄膜といった従来の方法では測定が難しい材料の力学的特性を求める手法として期待されている。

また、鋭い針を試料に押し込むため、針の下は局所的に大きな圧力がかかった状態になる。このようにすることで、本来ならばへこむ前に破壊してしまうセラミックスをへこませることができる。

このナノインデンテーションの研究で、赤津先生がまず取り組んだのは、既存の手法での問題点の克服である。既存の方法には、測定器（インデント）の誤差が大きい、ある特定の条件でしか成り立たない式を用いて近似的に解析をしている、などの問題点があった。

赤津先生は、インデントそのものの变形など誤差の原因となるもの自体を測る装置を組み込むことで、実験精度の向上を図った。また解析法では、材料物性ごとの押し込み挙動に関するデータベースをシミュレーションにより作成し、逆問題的に式を導いた。その結果、既存の式よりもかなり正確な値を出せるようになったそうだ。ただ、解析法に関しては曲線から得られる様々な力学的特性のうち数種類の解析法しか完成していないため、他の力学的特性を導出する解析法については今も研究が進められている。現在赤津先生はこうした解析法の研究とともに実験を行い、セラミックスの变形の仕方について研究を行っている。

金属では、粒径が小さくなるほど硬くなるという法則が存在する。ところが、セラミックスでは粒径と硬さの関係は明らかにされていない。そこで赤津先生はこれらの関係の解明を試みた。実験の結果、少なくとも立方晶ジルコニアでは、硬さは粒径に依存しないことがわかった（グラフ1）。



グラフ1 粒径と硬さの関係

セラミックスがもろく変形しないというイメージを持っていた私にとって、セラミックスが飴のように伸びる超塑性は、本当に衝撃的なものでした。今後この技術が、さまざまな分野で使われていくことを願ってやみません。

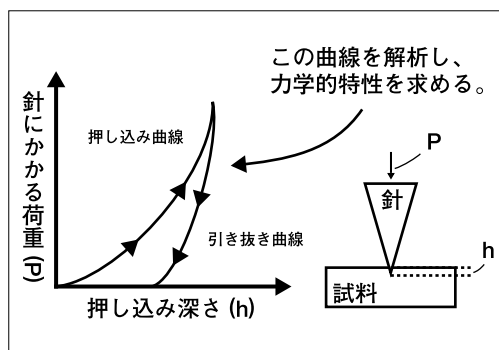


図4 ナノインデンテーション

なぜ粒径に関わらず同じ曲線を描くのか。その鍵は粒界にあるのではないかと赤津先生は考えている。金属では、粒界が変形の邪魔をするため、粒子が小さいほど粒界の占める割合が大きくなり、硬くなる。しかし、立方晶ジルコニアでは、粒界が直接的に変形の邪魔をしていないのではないかと考えているのだ。

また、高精度で実験が出来るようになったことで興味深い発見があった。普通、押し込み深さが深いほど硬くなる。しかし、グラフ1を見ると、押し込み深さが極めて浅い1 μm以下の領域では、押し込み深さが浅いほど硬くなっている。なぜこのような現象が起こるのか。現在、赤津先生は様々な材料で変形した後の断面を顕微鏡で観察することなどによって、この意外な現象の解明に努めている。

セラミックスはもろいため、破壊させずに変形させることは非常に困難である。そのためセラミックスの变形の仕方については、わかっていないことが多い。これからの赤津先生の研究によって、その一つ一つが明らかになっていくことだろう。そして、そのようなセラミックスについての基礎的な部分の理解は、もろさの克服などセラミックスのさらなる発展につながるだろう。

最後になりましたが、非常にお忙しい中快く取材を引き受けて下さった若井先生、赤津先生に心からお礼を申し上げます。どうもありがとうございます。

（吉田 周平）