

# 研 究 報 告 書

## 「(研究課題名)」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成26年3月

研 究 者: 西山 宣正

### 1. 研究のねらい

本研究のねらいは、私たちが合成に成功した常温常圧下で使用する事ができる最も硬く、そして最も割れにくいセラミックスのひとつであるナノ多結晶ステショバイトを、切削工具として将来使用するための基礎研究を行うことである。

ステショバイトの化学組成は二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ 、シリカ)である。シリカは地球の表面に最も多量に存在する成分で、地球表面の温度圧力条件では石英(クォーツ)という鉱物名で知られる結晶として存在する。石英が、地球の内部、地表から深さ300キロメートルより深いところに持ち込まれると、それはステショバイトと呼ばれる鉱物に相転移する。このステショバイトは、常温常圧下で使用する事ができる最も硬い酸化物であることが知られていた。その硬さはサファイヤを大きくしのぐ。私たちは、結晶一粒の大きさが200ナノメートル程度からなるステショバイトのナノ多結晶を合成することに成功した。そして、このナノ多結晶ステショバイトがセラミックスとして最も割れにくい物質であることを見出した。

硬く、かつ割れにくいセラミックスとしてのナノ多結晶ステショバイトは、金属などを削る切削工具の刃先部分に使用できると考えられる。現在、産業上、最も広く使用されている切削工具材料は炭化タングステン(WC)である。この物質は、希少金属であるタングステンを多量に含む。一方、私たちが合成に成功したナノ多結晶ステショバイトはありふれた酸化物であるシリカのみを原料にしている、かつ、その硬さ・割れにくさは、炭化タングステンのそれをしのぐ。よって、ナノ多結晶ステショバイトを切削工具として使用することができれば、省タングステンに貢献できると考えている。

具体的には、以下の2つに課題に取り組んだ。1) ナノ多結晶ステショバイトを割れにくくしているメカニズムの解明; 2) ありふれた酸化物を用いた他の割れにくい酸化物材料の合成への取り組み。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

ナノ多結晶ステショバイトは、酸化物として最も硬い物質であると同時に、もっとも割れにくいセラミックスの一つである(図1)(成果論文3)。ステショバイトの単結晶は硬いが、とても割れやすいことが過去の研究から知られていた。このことは、ステショバイトがナノ多結晶化することにより割れにくくなる、つまり、ナノ多結晶ステショバイトでは高靱性化(割れにくくなること)メカニズムが働いていることになる。本研究の最大の成果は、このメカニズムを明らかにしたことである。ナノ多結晶ステショバイトでは、ナノスケールの変態強化(トランスフォーメーションタフニング)が起こっているということを、シンクロトン放射光を用いたナノスケール分析、および電子顕微鏡を用いた局所分析から明らかにしたことである(成果論文1)。変態

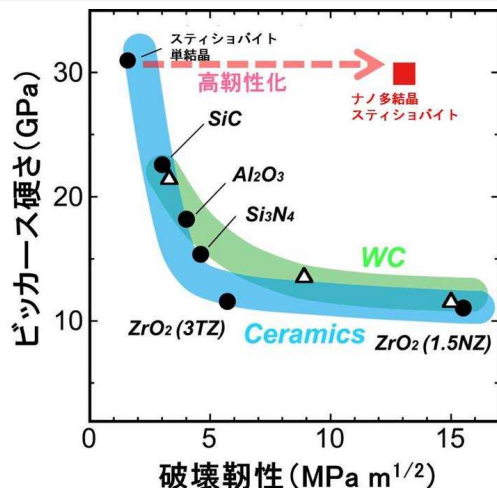


図1 ナノ多結晶スティショバイトの硬さと破壊靱性

ナノ多結晶スティショバイトにおける変態強化は、数十ナノメートルのきわめてわずかな領域で起こる。この僅かな変態してできた物質を、シンクロトロン放射光や高分解能の電子顕微鏡を用いて検出した。

さらに、ナノ多結晶スティショバイトの合成成功した高温高压下で結晶粒径を制御しながら良質な酸化物多結晶体を作り出す実験手法を用いて、これまでで最も透光性の高いアルミナ（酸化アルミニウム、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）のナノ多結晶体の合成に成功した（図2）（成果論文2）。このナノ多結晶アルミナは、結晶粒径が約150ナノメートルと小さいため、アルミナとしては高い硬度（25GPa）を持つ。ナノ多結晶スティショバイトを作り出した実験手法を応用して、硬くて透明なアルミナ多結晶体を作り出した。



図2 透明ナノ多結晶アルミナ

## (2) 詳細

### 「ナノ多結晶スティショバイトの高靱性化メカニズム」

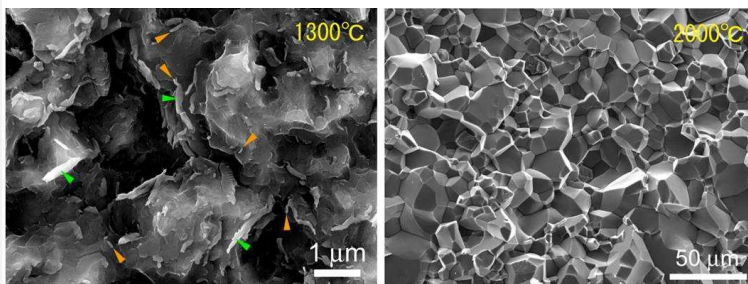


図3 スティショバイト多結晶体の破断面。左、15.6万気圧、1300°Cで合成したナノ多結晶スティショバイト；右、15.6万気圧、2000°Cで合成した多結晶体（結晶粒径：～30マイクロメートル）。

で合成したスティショバイト多結晶体の破断面は結晶粒界で割れた通常のセラミックスでよく見られるものとなっていた（図3）。前者のナノ多結晶スティショバイトは高靱性化しているのに対し、後者のスティショバイト多結晶体では高靱性化は、単結晶スティショバイトと同様にきわめて割れやすかった。

圧力 15.6 万気圧、温度 1300°Cおよび 2000°Cで合成した多結晶スティショバイトの破断面を電界放出型走査型電子顕微鏡で観察し比較すると、1300°Cで合成したナノ多結晶スティショバイトでは虫状の組織が観察されるのに対して、2000°C

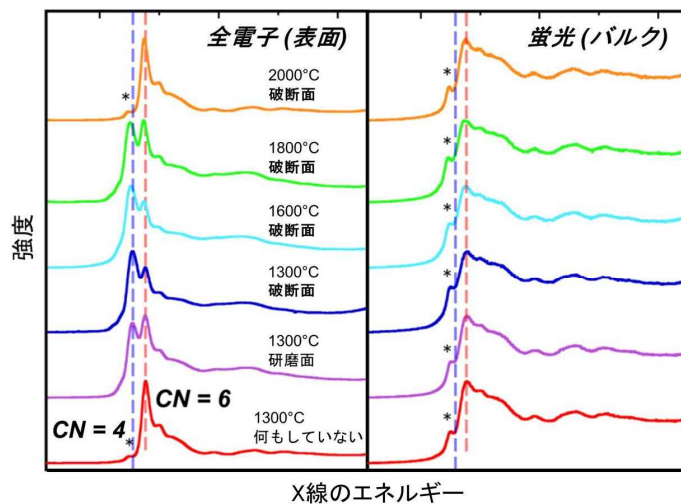


図4 スティショバイト多結晶体の破断面のXANESスペクトル

することがわかった。スティショバイトは6配位なので、スティショバイトからこの4配位のシリカ物質への変態が破壊時に起こっていることがわかった。一方で、単結晶と同様に割れやすい2000°Cで合成したスティショバイト多結晶体においては、このような破壊時の4配位シリカ物質の生成は観察されなかった。このことは、4配位シリカの生成がナノ多結晶スティショバイトの高靱性化に寄与していることを示している。

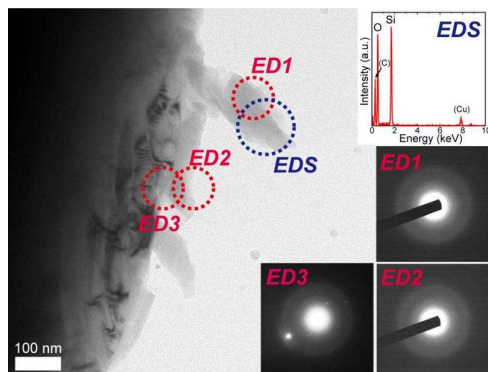


図5 破壊時に起こるスティショバイトからアモルファスシリカへの“変態”を示す透過電子顕微鏡観察結果

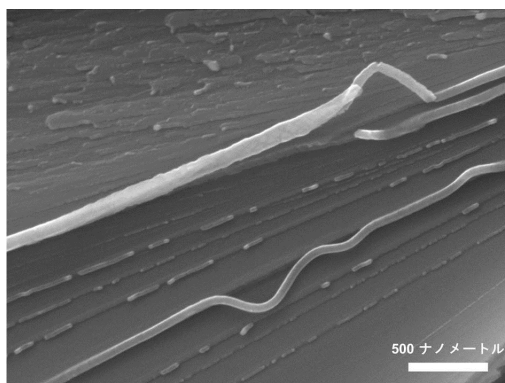


図6 破壊時の相変態によって生じたアモルファスシリカ。相変態時の発熱と100%の体積膨張により、虫状組織が作られる。

ナノ多結晶スティショバイトを割れにくくしている原因がこの特徴的な破断面にあると考え、スティショバイト多結晶体の破断面に対して、シンクロトロン放射光を使った X 線吸収分光測定を行った(図4)。その結果、高靱性を示すナノ多結晶スティショバイトの破断面では、その表面から、数十ナノメートルの領域のみに、4配位(シリコン原子の周りに4つの酸素原子が存在する)のシリカ物質が存在する

つぎに、この4配位シリカ物質を特定するために、透過型電子顕微鏡による観察を行った(図5)。その結果、走査型電子顕微鏡による観察で観察された虫状組織の電子線回折パターンは、非晶質に特徴的なハローを示した。蛍光X線を使った化学組成分析結果も、この虫状組織はシリカのみからできていることを示していた。以上の結果から、この虫状組織はアモルファス(非晶質)シリカであることがわかった。つまり、破壊時にスティショバイトがアモルファスシリカへ相変態することが明らかになった。

スティショバイトからアモルファスシリカへの相変態は発熱反応であり、かつ100%の体積膨張(変態により体積が2倍になる)を伴うことが知られている。電界放出型走査型電子顕微鏡による観察から変態によって生じたアモルファスシリカをとらえた(図6)。この100%の体積膨張は、ジルコニアにおける正方晶から単斜晶への相転移時の4%の体積膨張に比べて、圧倒的に大きい。この大きな体積膨



張の結果、スティショバイトからアモルファスシリカへの破壊時の変態領域の厚さは数十ナノメートルと薄いにもかかわらず(図4)、大きな高靱性化が可能となっている(図1)。

### 「透明ナノ多結晶アルミナの合成」

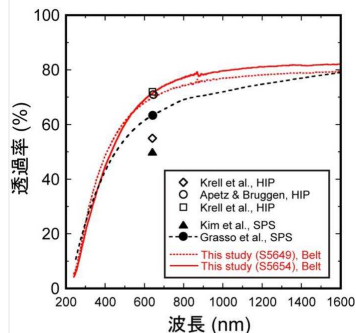


図7 ナノ多結晶アルミナの透光性

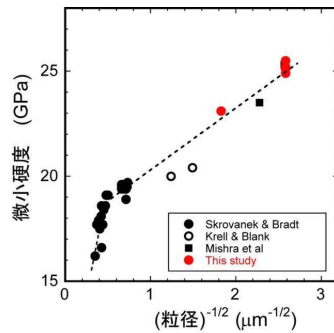


図8 ナノ多結晶アルミナの硬度

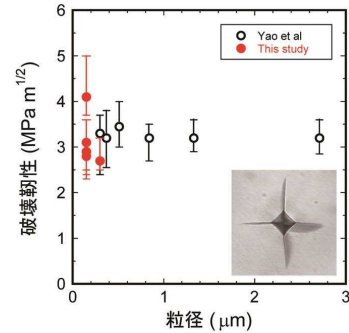


図9 ナノ多結晶アルミナの破壊靱性

ナノ多結晶スティショバイトを合成した実験手法を用いて、透明ナノ多結晶アルミナを合成した。その光の透過率は、これまでに合成された多結晶アルミナの中でもっとも高い値をしめす(図7)。このことは、この物質が透明な多結晶体であることを示す。また、結晶粒径が150ナノメートルと小さいため、アルミナとしては最も高い硬度を示す(図8)。しかしながら、アルミナはナノ多結晶化することによって、靱性は向上しない。これはアルミナが熱力学的安定相であり、ナノ多結晶スティショバイトを高靱性化させた“変態強化”が原理的に働かないことと整合である。

### 3. 今後の展開

今後の展開としては、以下の2つの方向性に取り組んでいる。1)ナノ多結晶スティショバイトを切削工具として使用するための実証的研究； 2)ナノ多結晶スティショバイトと同じ高靱性化機構をもつ他の酸化物ナノ多結晶体の合成。1)に関しては、切削工具を制作し、それを使って切削性能を評価することができる研究者と共同研究を開始している。今のところ、合成できるナノ多結晶スティショバイトの大きさは直径2ミリメートル、高さ1.2ミリメートル程度だが、これを少しでも大きくして切削工具の刃先部分として活用できるよう、可能な限りの大型化にも努めていく。2)に関しては、ナノ多結晶スティショバイトと同じ高靱性化機構を発現させるポイントは、熱力学的準安定相である高圧相をナノ多結晶化させ、緻密で良質な多結晶体を作ることである。また出発物質も、高圧相のナノ多結晶体を得るためにはとても重要である。さまざまな出発物質を得るために、複数の共同研究プロジェクトを開始している。さまざまな化学組成を持った高靱性酸化物を作り出し、多方面でのセラミック利用を可能にすることに貢献したい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

研究目的として掲げたナノ多結晶スティショバイトの高靱性化メカニズムの解明に関しては、破壊時のアモルファス化にともなうナノスケール変態強化という新しいセラミックスの高靱性化機構を提案することができたので、ある一定の達成を得ることができたと考えている。さきがけ

制度のおかげでドイツ電子シンクトロトロンに異動後も、研究実施体制を維持しスムーズに研究を継続、発展させることができた。研究期間内におけるナノ多結晶スティショバイトを切削工具として実用化させる研究は、当初の研究計画から遅れていることが反省点である。しかし、このさきがけ期間内に複数の大学、研究機関の研究者の方々との共同研究を通じて、実用化研究へ踏み出すことができています。今後は、この新しい物質であるナノ多結晶スティショバイトで、省タングステンに少しでも貢献すべく切削工具としての実用化研究を推進していきたい。この物質はアルミナをはるかに凌ぐ硬さ、ジルコニア並みの割れにくさを有するので、難切削性の金属材料の精密切削には、きわめてユニークな、他の材料では追随することができない切削性能を示す可能性を持っている。その可能性をさきがけ期間終了後も追求して、産業へ貢献したいと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

二酸化ケイ素の高圧相であるスティショバイトの単結晶は高強度だが割れやすい。しかし、同研究者は、バルクのガラスの高圧処理で生成した200nm程度のナノ結晶の高密度な多結晶体が、高強度でかつ割れにくい(高靱性)という機械的性質を併せ持つことを見出し、その機構の解明を中心に研究を遂行した。まず、破断面の放射光X線を用いたXANESスペクトルから、表面から数十nmの領域のみでシリコンの配位数が6から4に変化していることを見出した。また、透過電子顕微鏡観察により、破面に生成する虫状の組織がアモルファスであることであったことを突き止めた。これらの知見から、応力により、およそ100%という大きな体積膨張を伴うスティショバイトからアモルファスシリカへの相転移(発熱)が生じ、これによって破壊のエネルギーを吸収するというモデルを提唱している。ジルコニアの正方晶から単斜晶への4%の体積膨張を利用した類似の相転移機構がよく知られているが、中心金属の酸素配位数の大きな変化が本物質系での強靱性化を特徴づけている。

ナノ多結晶スティショバイトは、希少金属であるタングステンの化合物に頼っている、切削工具材料への展開が可能な数少ない候補物質である。地球科学の領域の当該研究者であったからこそ見出したオリジナルな材料であり、いわゆる元素戦略に正にフィットする成果といえる。産業界に期待も大きいので、今後の展開に注目したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Nishiyama N, Wakai F, Ohfuji H, Tamenori Y, Murata H, Taniguchi T, Matsushita M, Takahashi M, Kulik E, Yoshita K, Wada K, Bednarcik J, Irifune T. Fracture-induced amorphization of polycrystalline SiO<sub>2</sub> stishovite: a potential platform for toughening in ceramics. *Scientific Reports*, 2014, 4, 6558.
2. Nishiyama N, Taniguchi T, Ohfuji H, Yoshida K, Wakai F, Kim B N, Yoshida H, Higo Y, Holzheid A, Beermann O, Irifune T, Sakka Y, Funakoshi K. Transparent nanocrystalline bulk alumina obtained at 7.7 GPa and 800° C. *Scripta Materialia*, 2013, 69, 362-365.

3. Nishiyama N, Seike S, Hamaguchi T, Irifune T, Matsushita M, Takahashi M, Ohfuji H, Kono Y. Synthesis of nanocrystalline bulk SiO<sub>2</sub> stishovite with very high fracture toughness. *Scripta Materialia*, 2012, 67, 955–958.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1.

学会発表

13th conference of the European ceramic society, “Synthesis of nanocrystalline bulk SiO<sub>2</sub> stishovite with very high toughness” Nishiyama et al. 2013 年 6 月 25 日、フランス・リモージュ

2.

学会発表

8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8), “Synthesis of nanocrystalline bulk SiO<sub>2</sub> stishovite and study on its toughening mechanism” Nishiyama et al. (招待講演) 2014 年 6 月 25 日、日本・横浜

3.

ホームページでの紹介

“How ceramics get super-tough –Scientists find new toughening mechanism–”

ドイツ電子シンクロトロン(DESY)ホームページ 2014 年 10 月 9 日

<http://www.desy.de/news/@@news-view?id=9201>

4.

ホームページでの紹介

“Hanging tough: Rare ceramic goes amorphous for strength”

アメリカセラミックス協会(The American Ceramic Society)ホームページ 2014 年 11 月 5 日

<http://ceramics.org/ceramic-tech-today/hanging-tough-rare-ceramic-goes-amorphous-for-strength>