

(714) 化学的観点から見た構造用セラミックス

依頼講演

東工大・工材研 ○ 吉村昌弘

1. はじめに 最近、セラミックスが機能性および構造用の両面において注目されている。これは、セラミックスの特徴(1)結合や構造の多様性による特性の多用性、および(2)高強度、耐熱、耐食などの面での優位性が注目されているに他ならない。構造用セラミックスとしてもアルミナ、ムライト、ジルコニアなどの酸化物の他、窒化珪素、炭化珪素、サイアロンなどの非酸化物が実用化されるようになった。本講ではこれらのセラミックスの特色と問題点を述べ、現状と将来について概説する。

2. 化学結合と機械的特性 セラミックスを構成している結合は、主に酸化物ではイオン結合、非酸化物では共有結合であるとみなすことができる。イオン性結晶では、正負の電荷を持つ陽イオン(金属イオン)と陰イオンが、それぞれの大きさと電荷に応じて最適の配列を取るが、この場合はクーロンエネルギー項が支配的となる。イオン結晶の格子エネルギー(U)を(1)式で表わすと体積弾性率(K)は、

$$U = -\frac{Z_+ Z_- e^2 M N}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \dots (1) \quad K = \frac{Z_+ Z_- e^2 M}{9 R_0^4} \left(\frac{6\rho}{R_0} - 2\right) \dots (2)$$

Z_+, Z_- : 陽イオンと陰イオンの電荷, M : マーデルング定数, N : アボガドロ数, ρ : 定数
 R_0 : 平衡イオン間距離, Z : 単位胞当りの分子数, e : 電子の電荷

すなわち、 R_0 が小さく、 Z が大きい高密度の物質ほど K が大きいことがわかる(Fig. 1)。ここで同一の結晶構造に属する物質が一本の直線にのっている。イオン結晶以外でもほぼ類似の関係があるが、一般にヤング率(E)は 炭化物>窒化物>硼化物>酸化物>金属>高分子 の順になることが知られている。

高いヤング率からわかるように、セラミックスの理論強度は高く、Orowanモデルによる理想強度はTable 1のように金属を超える。しかしながらセラミックスは、剛性率(G)や理想剪断強度(τ_m)も大きい。その比 σ_m/τ_m はほぼ1程度となり、面心立方金属 ≈ 30 や体心立方金属 ≈ 5 よりかなり小さい。すなわち塑性変形しにくく、脆性破壊しやすいことが示される。特に非酸化物セラミックスでは G が大きく、また共有結合のため結合の異方性が大きくバーガースベクトル(b)が大きくなるので転位の導入や移動が困難となり、塑性変形が起りにくい。さらにセラミックスでは、すべり系の数が少ないことも塑性変形にとって不利である。

例えば対称性の高いMgO(NaCl型)でも正負のイオンから成るため、引きと斥力が関係して6個のすべり系しかないし、 Al_2O_3 では3個にすぎない。また多結晶で塑性変形が起るのに必要とされる独立のすべり系は、多くのセラミック物質で5未満であり、一般にセラミックスの塑性変形は高温以外では期待できない。

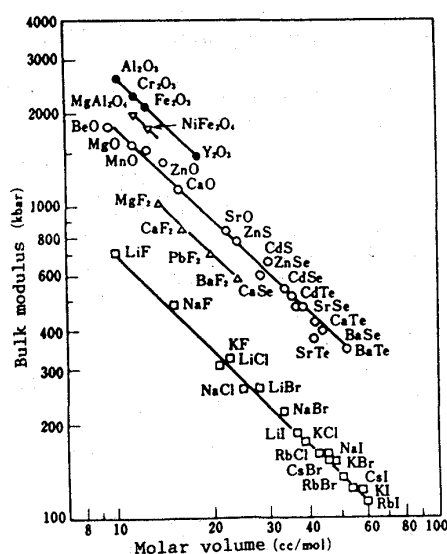


Fig. 1 Bulk modulus vs. Molar volume of Ionic crystals (Soga, N. 1981)

Theoretical (cleavage) strength (σ_m) and theoretical shear strength (τ_m)

Material	Young's modulus ($N \cdot m^{-2}$)	Surface energy ($J \cdot m^{-2}$)	σ_m ($N \cdot m^{-2}$)	Shear modulus ($N \cdot m^{-2}$)	τ_m ($N \cdot m^{-2}$)	σ_m/τ_m
ダイヤモンド	1.21×10^{12}	(111)	5.4	2.05×10^{11}	5.05×10^{11}	1.21
Al_2O_3	4.6×10^{11}	(0001)	1.0	4.6×10^{10}	1.47×10^{11}	2.72
NaCl	4.4×10^{10}	(100)	0.115	2.7×10^9	2.37×10^{10}	0.95
Si	1.88×10^{11}	(111)	1.2	3.2×10^{10}	5.7×10^{10}	2.34
Cu	6.7×10^{10}	(100)	1.65	2.5×10^{10}	3.08×10^{10}	19.4
Zn	3.5×10^{10}	(0001)	0.1	3.8×10^9	3.8×10^{10}	1.65
Ag	1.21×10^{11}	(111)	1.13	2.4×10^{10}	1.97×10^{10}	26.7

* $J \cdot m^{-2} = 10^3 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$

以上のようにセラミック物質は硬く、耐熱・耐食性などにも優れているが、加工性が悪く、脆性であることが最大の欠点である。

3. プロセスとミクロ構造：脆性破壊の強度は Griffith により $\sigma_f = 1/\sqrt{2E\gamma_f/c} = K_{Ic}/\sqrt{Y\sqrt{c}}$ (3) で与えられる。すなわち破壊強度(σ_f)あるいは破壊靱性(K_{Ic})を上げるには、ヤング率(E)および破壊エネルギー(γ_f)を大きくするか臨界クラック長(c)を小さくすることが必要である。 E は物質固有の値であり大きくできないが、 γ_f は物質固有のエネルギー(γ_0)、塑性変形の寄与(γ_p)、粒界や分散粒子によるクラック分岐(γ_b)や屈折(γ_d)さらには相変態の寄与(γ_t)などとの和であるため増大が可能である。しかし、セラミックスでは γ_p は高温以外では大きくないから他の効果に依らねばならない。實際上、セラミックスの強化は、結晶粒の径を小さくするか形状や粒界を制御して臨界傷(c)を小さくする方法「ミクロ構造制御」、かた二相を分散せたり粒界を増やして γ_b, γ_d などによる強化法「複合化」、さらにはジルコニアの $t \rightarrow m$ 変態を利用する「変態強化(γ_t)」によって達成されている。

窒化珪素と炭化珪素セラミックスでは、ミクロ構造制御が徹底的に追求された。すなわち、出発原料の高純度化、微細化、助剤の選択、混合、成形、焼結(HP, HIP)などのプロセスが詳細に検討された。これは金属材料で一般に採用される、合金化→加工(鍛造, 圧延, 鍛造, 溶接など)⇒熱処理のプロセスが適用できないためである。現在、セラミックプロセスを最適化することによって Si_3N_4 や SiC で、曲げ強度 ~ 1100 MPa, $K_{Ic} \sim 7$ (室温)程度のセラミックスが作製されている。しかしながら、作りやすさと高強度化(特に高温強度)は二律相反する条件であるため、画期的発展をめざすにはこれまでと異なるプロセスの導入が必要であるかも知れない。

ミクロ構造制御は酸化物セラミックスにおいてももちろん大切である。ジルコニア系セラミックスではミクロ構造制御により、最高強度セラミックス(Fig. 2)や超塑性セラミックスといった従来のセラミックスと異なるセラミックスが得られている。2000 MPa以上の高強度(Fig. 2)は2Y-TZP- Al_2O_3 系の微細(平均 $0.5 \mu\text{m}$)な粒子から成る焼結体で見られるが、これはジルコニアの変態による強化の寄与よりもむしろ、臨界傷が $5 \mu\text{m}$ 以下になるほど均一なミクロ構造になったためと考えられる(Fig. 3)。この図はまた、ジルコニアでは強度と破壊靱性の比例関係が、クラック先端での $t \rightarrow m$ 相変態による制限強度で頭打ちになることを示している。

4. おわりに

強化はセラミックスの悲願である。繊維強化や分散強化などのいわばマクロな構造制御とサブミクロン以下の真のミクロ構造制御が両立できるか? セラミックスに金属の様な加工や熱処理ができるのか? 動的機械特性や寿命予測は?

構造用セラミックスにはさらなる検討が必要である。

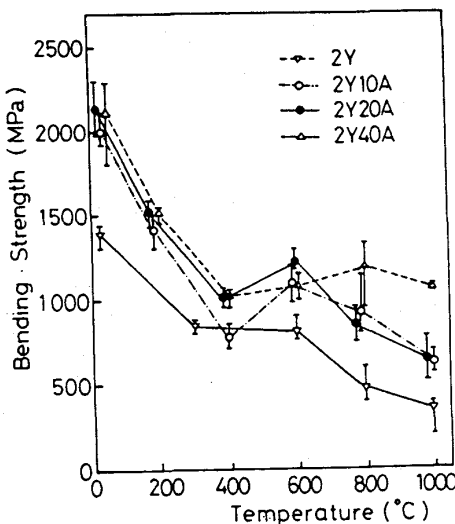


Fig. 2. Temperature dependence of bending strength of isostatically hot-pressed ZrO_2 (2 mol% Y_2O_3)/ Al_2O_3 composites (error bars indicate maximum and minimum strength values). Tsukuma, Ueda, Matsushita, Shimada (1985)

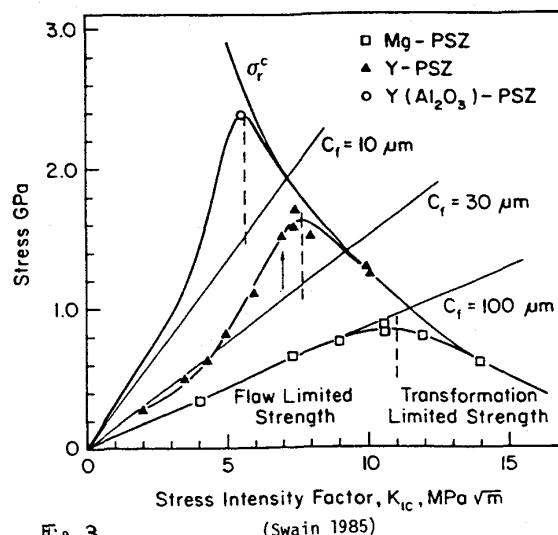


Fig. 3. Plot of the strength of Mg-PSZ and Y-PSZ materials against stress intensity factor. The curve σ_f^c is the critical stress to initiate the transformation of PSZ materials as a function of stress intensity factor. (Swain 1985)