アルミナバイクリスタルを用いた(0001)ねじれ粒界の破壊靱性の評価

安田公一・原田 保・多々見純一・松尾陽太郎

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Evaluation of Fracture Toughness of (0001) Twist Boundary Using Alumina Bicrystal

Kouichi YASUDA, Tamotsu HARADA, Junichi TATAMI and Yohtaro MATSUO

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

Alumina bicrystals with (0001) twist boundary were fabricated by joining two alumina single crystals at 1900°C in Ar flow in a tungsten furnace. Single edge V-notched plate tension method was applied to evaluate the fracture toughness of the twist boundaries of the bicrystals. The fracture toughness of glass and single crystal alumina was also measured to make sure the validity of this method. The measured fracture toughness of (0001) twist boundaries were $3.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ at 0° twist angle, $2.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ at 10°, $2.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ at 28°, $1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ at 38° and $2.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ at 60°, respectively. The dependence of twist angle of fracture toughness of grain boundary of alumina was discussed with changes in surface energy, boundary energy and plastic dissipative energy.

[Received July 7, 1997; Accepted January 21, 1998]

Key-words: Fracture toughness, Alumina bicrystal, (0001) twist grain boundary

1. はじめに

多結晶セラミックスは高温における優れた耐熱性, 化学的安定性から, 高温構造材料として期待されている。しかし, 多結晶セラミックスは金属材料と比較して破壊靱性が低いという問題点がある。そのため, セラミックスの高靱化に関する研究^{1)~4)}がこれまでに数多くなされてきた。著者らも高靱性セラミックスの材料設計指針を得ることを目的として, 多結晶セラミックスの破壊靱性に及ぼす粒径の影響を, 粒内及び粒界の破壊靱性の関数として定式化した³⁾。この理論式に代入する粒内の破壊靱性は単結晶を用いた測定が既に行われている^{5)~7)}。これに対して, 粒界の破壊靱性についてはいまだ報告がなく, バイクリスタル界面を粒界と見なして粒界エネルギーや粒界拡散係数が測定されているだけである。

そこで本報では, 微小引張り試験片を用いて, (0001)ねじれ粒界をもつアルミナバイクリスタルの破壊靱性を評価することを目的とした。具体的には, 二つのアルミナ単結晶を接合して, (0001)ねじれ粒界をもつアルミナバイクリスタルを作製した。次に, 作製したアルミナバイクリスタル界面を(0001)ねじれ粒界と見なし, 微小引張り試験法により粒界破壊靱性を評価した。なお, 微小引張り試験法の妥当性は, ガラス, 及びアルミナ単結晶を用いて検討した。

最後に, アルミナ(0001)ねじれ粒界の破壊靱性を表面エネルギー, 粒界エネルギー, 塑性散逸エネルギーを用いて考察した。

2. 実験方法

2.1 (0001)ねじれ粒界をもつアルミナバイクリスタルの作製

本報では, 図1に示すように<0001>軸を回転軸として, 表1に示すようなねじれ角 θ だけ a 軸を回転させた(0001)ねじれ粒界をもつアルミナバイクリスタルを作製した。表1に示すようにねじれ角 θ は0°, 10°, 28°, 38°, 60°である。ねじれ角10°以外は, 低角側から対応格子理論 (coincidence site lattice theory)⁸⁾によるパラメーター Σ がおのおの1, 13, 7, 3のねじれ粒界に対応している。まず, 幅50 mm, 長さ50 mm, 厚さ3 mmのアルミナ単結晶 (信光製, 純度99.99%) から, 所定

の結晶方位になるように, 幅3 mm, 厚さ3 mm, 長さ3 mmの立方状試料を切り出した。接合面である(0001)面の研磨は, 4~8 μm のダイヤモンドスラリーを用いてラッピング盤により粗研磨を行った。次に, 2~4 μm のダイヤモンドスラリーを用いてポリッシング盤により鏡面研磨を行った。最後に, 1 μm 以下のダイヤモンドスラリーを用いてスズの定盤により仕上げ研磨を行った。接合面の平面性の確認を波長約500 nmの緑色光で接合同士のニュートンリングを確認することによ

Fig. 1. Schematic illustration of crystal orientations of two single crystals for alumina bicrystals.

Table 1. Relationship between the Twist Angle and the Coincidence Site Lattice Parameter Σ in Alumina

Twist angle θ /degree	Coincidence site lattice parameter Σ
0	1
10	—
28	13
38	7
60	3

り行い、ニュートンリングが1~2本程度となるようにした。これは接合面同士の最大間隔が数百 nm であることに対応している。

これらを図2に示すようにアルミナ製のるつぼの中へ設置し、単結晶の周囲をアルミナ粉末（昭和電工製、アルナピーズ50、純度99%、平均粒径48 μm ）で包埋した。タングステンヒーター炉（東京真空社製、真空高温炉 R1-2500EX）内で、二つの単結晶アルミナを接合して、アルミナバイクリスタルを作製した。最高温度は1900°Cであり、保持時間は24hである。雰囲気は1200°Cまでは真空中で行い、1200°Cからは1気圧のAr気流中で行った。昇降温速度は5°C/minである。熱処理後、周囲に付着したアルミナ焼結体を取り除き、アルミナバイクリスタル試験片とした。

2.2 微小引張り試験片を用いた破壊靱性評価法による(0001)ねじれ粒界の破壊靱性の評価

従来、試験片の加工の容易さから、セラミックスの破壊靱性は single edge precracked beam (SEPB) 法や chevron notch (CN) 法などの曲げ試験によって測定されてきた。しかし、本

Fig. 2. Schematic illustration of placing alumina single crystals in alumina crucible fabricating alumina bicrystals.

Fig. 3. Optical micrograph of the notch tip of alumina bicrystal. The arrow indicates grain boundary.

報で作製したアルミナバイクリスタルは微小であるため、曲げ試験を行うための十分な試験片長さをとることができない。そこで本報では、アルミナバイクリスタル界面に片側ノッチを導入した微小引張り試験片を用いて、アルミナバイクリスタルの破壊靱性を測定することにした。幅0.6 mmのダイヤモンドブレードで片側ノッチを接合面に導入し、更に図3に示すように、ノッチ先端の曲率半径が10 μm 以下となるようにノッチ先端を鋭く加工して、微小引張り試験片を作製した。

材料試験機（島津製作所製、DCS-R-10TS型）を用い、図4に示すようにユニバーサルジョイントとステンレスワイヤーを用いて試験片に引張り荷重を負荷することにより引張り試験を行った。このとき、試験片の図心が治具の図心と一致していない場合には、図5に示すように試験片に曲げモーメントが作用する。そこで、試験片の横断面の図心と治具横断面の図心の偏心量を破壊試験後に測定し、試験片に作用する曲げモーメントを求めた。ただし、き裂進展方向に垂直方向の偏心による開口モード応力拡大係数 K_{IC} への影響は少ないと考えて、き裂進展方向に平行方向の偏心量のみを考慮した。また、本報では、図5に示すようにノッチが開くようにモーメントが働く場合を正の偏心量として定義した。この偏心量 $\bar{e}$ と破壊荷重 P_f から試験片の破壊時の曲げモーメント M_f は次式のように求められる。

$$M_f = P_f \cdot \bar{e} \quad (1)$$

ただし、 $\bar{e}$ は試験片の上端及び下端での偏心量の平均である。

以上のようにして求めた破壊荷重 P_f と曲げモーメント M_f から均質等方体を仮定して、破壊靱性 K_{IC} を次式⁹⁾より算出した。

$$K_{IC} = \frac{P_f}{BW} \sqrt{\pi a} F_p \left(\frac{a}{W} \right) + \frac{6M_f}{BW^2} \sqrt{\pi a} F_m \left(\frac{a}{W} \right) \quad (2)$$

ここで、 B は試験片の幅、 W は試験片の厚さ、 a はノッチ長さ、 $F_p(a/W)$ 、 $F_m(a/W)$ は試験片の相対ノッチ長さ (a/W) で決まる補正係数⁹⁾である。なお、本報では、(2)式から算出される K_{IC} に対して、バイクリスタルの接合面積の割合 f_{join} を次式により補正して(0001)ねじれ粒界の破壊靱性 $K_{IC}^{\text{grain boundary}}$ とした。

Fig. 4. Schematic illustration of tensile test with a single edge notched alumina bicrystal.

Fig. 5. Relationship between the eccentricity and the bending moment M_f for a single edge V-notched microtensile specimen.

$$(K_{IC}^{grain\ boundary})^2 = \frac{(K_{IC})^2}{f_{join}} \quad (3)$$

また、本報で提案した破壊靱性評価法の妥当性を検討するために、ソーダライムガラス（旭硝子製）及びアルミナ単結晶（信光製）の破壊靱性も同様な方法で評価した。なお、アルミナ単結晶の(0001)面は、二つの結晶の結晶方位が同一で理想的に接合した(0001) $\Sigma=1$ ねじれ粒界と見なすことができる。そこで、試験法の妥当性の検討に加えて、(0001)ねじれ粒界の破壊靱性と比較することも目的として、アルミナ単結晶の(0001)面の破壊靱性を評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 (0001)ねじれ粒界をもつアルミナバイクリスタルのキャラクタリゼーション

図6に、作製したアルミナバイクリスタル ($\theta=60^\circ$, $\Sigma=3$) の破壊試験前の界面部分を、界面に垂直方向から撮影した光学顕微鏡写真を示す。接合している領域では光がよく透過し、未接合領域では光が反射するので、この写真中の黒い領域が接合領域であり、白い領域が未接合領域である。表2に示すように、この写真から測定した接合面積の割合はすべてのバイクリスタルにおいて92%以上であった。また、予備的な実験としてバイクリスタルの結晶方位の誤差を背面反射ラウエ法を用いて測定したところ、その誤差は予定していた結晶方位の角度の $\pm 2^\circ$ 以内であった。このようにして作製したアルミナバイクリスタルの破壊靱性を評価することにした。

3.2 (0001)ねじれ粒界の破壊試験後の破面

図7にねじれ角 60° で接合したアルミナバイクリスタルの破壊試験後における破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を、

Fig. 6. Optical micrograph of alumina bicrystal with (0001) twist boundary. The view is normal to the boundary.

Table 2. Joining Area of (0001) Twist Boundary

Twist angle θ / degree	0	10	28	38	60
Joining area f_{join} / %	95	94	93	98	92

また、図8にねじれ角 0° で接合したアルミナバイクリスタルの破壊試験後における破面の光学顕微鏡写真を示す。図7より、ねじれ角 60° の場合には、き裂進展面に対して対称な破面を形成していることが分かる。すなわち、き裂は粒界を通過して進展したことが分かる。 10° , 28° , 38° のねじれ粒界をもつバイクリスタルでも同じような破面を示した。そこで本報では、 $10^\circ \sim 60^\circ$ のねじれ角で接合したアルミナバイクリスタルの破壊靱性を、それぞれのねじれ粒界の破壊靱性と見なして考察することにした。

一方、図8に示すように 0° のねじれ角で接合したアルミナバイクリスタルは粒界に沿って破壊せず、き裂はへき開面である(1 $\bar{1}$ 02)面に沿って屈曲して進展した。これより、ねじれ角が 0° で接合したアルミナバイクリスタルの破壊靱性は見掛けの破壊靱性であり、アルミナの(0001)ねじれ粒界の真の破壊靱性は見掛けの破壊靱性よりも大きな値であると推測される。なぜならば、 $\Sigma=1$ の真の破壊靱性が見掛けの破壊靱性より小さい場合には、き裂は界面に沿って進展するはずだからである。以上の考察から、ねじれ角 0° で接合したバイクリスタルの破壊靱性は、真の(0001) 0° ねじれ粒界の破壊靱性の下限値として考察することとした。

3.3 微小引張り試験片を用いた破壊靱性評価法の妥当性についての検討

表3にソーダライムガラス及びアルミナ単結晶の(0001)面の破壊靱性を示す。なお、比較のため、従来の報告例もあわせて示す。これより、本報で提案した破壊靱性評価法によって得られたソーダライムガラスの破壊靱性は $0.8 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 、アルミナ単結晶の(0001)面の破壊靱性は $5.4 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ となった。これらはシェブロンノッチ法で測定されたソーダライムガラス¹⁰⁾及び control surface flaw 法で測定されたアルミナ単結晶の(0001)面の破壊靱性¹¹⁾とほぼ一致している。これより、本報で提案した微小引張り試験片を用いた破壊靱性評価法が、妥当であることが検証できた。

3.4 アルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性

図9にアルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性と、アルミナ単結晶の(0001)面の破壊靱性の測定結果を示す。縦軸は破壊靱性 K_{IC} 、横軸はねじれ角 θ であり、白丸はアルミナ単結晶の(0001)面の破壊靱性、黒丸は(0001)ねじれ粒界の破壊靱性

Fig. 7. Fracture surfaces of alumina bicrystal with (0001) 60° twist boundary. These photographs are taken at the corresponding places on each fracture surface.

Fig. 8. Optical micrograph of the fracture surface of alumina bicrystal with (0001) $\Sigma=1$ twist boundary. The arrow indicates a crack propagating direction.

Table 3. Fracture Toughness K_{IC} of Glass and (0001) Plane of Alumina Single Crystal. *Ref. 10), **Ref. 11)

Material	Fracture toughness /MPa $\sqrt{m}$	Fracture toughness /MPa $\sqrt{m}$
glass	0.8	0.8*
(0001) plane of alumina single crystal	5.4	4.75 $\pm$ 0.11**

Fig. 9. Twist angle dependence of fracture toughness of (0001) twist boundary of alumina. Open circles indicate alumina single crystal data. Closed circles indicate alumina bicrystal data.

である。

ねじれ角0°の(0001) $\Sigma=1$ ねじれ粒界の破壊靱性は3.6 MPa $\sqrt{m}$ となった。(0001) $\Sigma=1$ ねじれ粒界では、界面に沿ってき裂が進展しなかったことから、(0001) $\Sigma=1$ ねじれ粒界の破壊靱性は3.6 MPa $\sqrt{m}$ よりも大きな値であると考えられる。また、ねじれ角60°の(0001) $\Sigma=3$ ねじれ粒界の破壊靱性は2.7 MPa $\sqrt{m}$ となり、単結晶の(0001)面の破壊靱性5.4 MPa $\sqrt{m}$ の半分の値となった。更に対応格子パラメーター Σ が大きい、ねじれ角28°の(0001) $\Sigma=13$ ねじれ粒界の破壊靱性は2.1 MPa $\sqrt{m}$ 、ねじれ角38°の(0001) $\Sigma=7$ ねじれ粒界の破壊靱性は1.8 MPa $\sqrt{m}$ となり、(0001) $\Sigma=3$ ねじれ粒界より約30%小さい値となった。一方、ねじれ角10°のねじれ粒界の破壊靱性は2.8 MPa $\sqrt{m}$ となり、 $\Sigma=3$ ねじれ粒界と同程度の値となった。以上の結果から、本報で提案した片側ノッチ入り微小引張り試験法を用いることにより、セラミックスの粒界破壊靱性の評価法を新たに確立することができた。すなわち、この評価法によりセラミックスの微視的破壊に関する重要な情報を得ることができるものと思われる。

前述したように、アルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性はねじれ角に強く依存した。金属材料でも、粒界強度や粒界腐食感受率などの破壊特性が粒界のねじれ角に依存すると報告されている^{12)~14)}。これより、アルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性がねじれ角に依存したのも妥当な結果であるといえる。また、金属材料では、粒界の破壊特性の変化を粒界構造の変化、あるいは、それに伴う粒界エネルギーの変化と関連付けて考察している。したがって、アルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性とねじれ角の関係も粒界構造や粒界エネルギーと関連付けて考察できると考えられる。

ここで、アルミナの弾性異方性の影響を無視すれば粒界の臨界エネルギー解放率 G_{IC} は K_{IC} の2乗に比例するので¹⁴⁾、本

報で得られたアルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性もねじれ角と正の相関が認められるものと思われる。そこで今回の実験結果をエネルギー論的に考察すると次のようになる。すなわち、アルミニウムバイクリスタルで報告されているように¹⁵⁾、粒界破壊する際のエネルギーバランスから、粒界の臨界エネルギー解放率 $G_{IC}^{grain\ boundary}$ は次式のように表すことができる。

$$G_{IC}^{grain\ boundary} = 2\gamma_s - \gamma_{gb} + \gamma_p \quad (4)$$

ここで、 $G_{IC}^{grain\ boundary}$ は粒界の臨界エネルギー解放率、 γ_s は表面エネルギー、 γ_{gb} は粒界エネルギー、 γ_p はき裂先端での転位のすべりなどの寄与による塑性散逸エネルギーである。このとき、粒界が(0001)ねじれ粒界であるため、表面エネルギーは角度によらず一定である。そのため、粒界破壊靱性のねじれ角依存性には、粒界エネルギーと塑性散逸エネルギーの両方が寄与していると考えられる。粒界エネルギーは一般に対応格子粒界では低い値を取り^{15),16)}、粒界での原子の整合性に影響を受けると考えられる。一方、塑性散逸エネルギーはき裂先端での転位の生成あるいは移動により生じるものである。粒界をはさむ二つの単結晶間のすべり系の適合性は、ねじれ角の増加とともに小さくなる。その結果、転位の移動が阻害され、ねじれ角の増加とともに塑性散逸エネルギーが減少していくと考えられる。このように、粒界エネルギー、塑性散逸エネルギーの両者の寄与により、アルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性はねじれ角に弱く依存して0°~38°までは減少し、38°から原子の整合性が良い60°で増加する傾向になったと考えられる。

4. 結 論

(0001)ねじれ粒界をもつアルミナバイクリスタルを、タングステンヒーター炉内で、1900°C、アルゴン気流中で二つの単結晶を接合することにより作製した。そして、バイクリスタルのねじれ粒界の破壊靱性評価法として、片側ノッチ入り微小引張り試験法を適用した。評価方法を確立するために、ガラスとアルミナ単結晶の(0001)面の破壊靱性も同様の方法で評価した。評価したアルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性は、ねじれ角に依存して変化した。その結果、アルミナの(0001)ねじれ粒界の破壊靱性はそれぞれねじれ角が0°で3.6 MPa

$\sqrt{m}$, 10°で2.8 MPa $\sqrt{m}$, 28°で2.1 MPa $\sqrt{m}$, 38°で1.8 MPa $\sqrt{m}$, 60°で2.7 MPa $\sqrt{m}$ となった。このアルミナ粒界の破壊靱性のねじれ角依存性を、表面エネルギー、粒界エネルギー、塑性散逸エネルギーの変化を用いて議論した。

(1997年4月日本セラミックス協会年会講演発表)

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費補助金(特別研究員奨励費, No. 4228)の援助により行いました。記して、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 安田榮一, 赤津 隆, 田辺靖博, セラミックス論文誌, 99, 52-58 (1991).
- 2) 安田公一, 金 相東, 金道幸宏, 松尾陽太郎, 木村脩七, セラミックス論文誌, 98, 1103-08 (1990).
- 3) K. Yasuda, J. Tatami, Y. Matsuo and S. Kimura, "Fracture Mechanics of Ceramics," Vol. 11 (1995) pp. 315-30.
- 4) J. Tatami, K. Yasuda, Y. Matsuo and S. Kimura, *J. Mater. Sci.*, 32, 2341-46 (1997).
- 5) R. L. Stewart and R. C. Bradt, *J. Mater. Sci.*, 15, 67-72 (1981).
- 6) M. Iwasa, R. C. Bradt, "Advances in Ceramics," Vol. 10, Ed. by W. D. Kingery, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984) pp. 767-78.
- 7) 伊佐美喜男, 上野 力, R. C. Bradt, 材料, 30, 51-54 (1981).
- 8) D. G. Brandon, *Acta Metall.*, 14, 1479-84 (1966).
- 9) 岡村弘之, "線形破壊力学入門", 培風館 (1976) 第6章, pp. 90-132.
- 10) ファインセラミックス事典編集委員会, "ファインセラミックス事典", 技報堂出版 (1987) p. 815.
- 11) 多々見純一, 安田公一, 松尾陽太郎, 木村脩七, 1995年日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1995) p. 202.
- 12) J. B. Brosse, R. Fillit and M. Biscondi, *Scripta Metall.*, 15, 619-23 (1981).
- 13) M. Yamashita, M. Yoshioka, T. Minami, S. Hashimoto and S. Miura, *Acta Metall. Mater.*, 138, 1619-23 (1990).
- 14) 結城良治, "界面の力学", 培風館 (1993) pp. 161-236.
- 15) J. A. Kargol and D. L. Albright, *Metall. Trans.*, 8A, 27-34 (1977).
- 16) 木村脩七, 坂木民司, 金 淳俊, 守吉佑介, 窯協, 94, 795-800 (1986).