

シリカガラス・バルク体から合成した スティショバイト・ナノ多結晶体

ドイツ電子シンクロトロン

西山 宣正

Nano-polycrystalline stishovite synthesized from bulk silica glass

N. Nishiyama

Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY)

1. はじめに

私たちは、地球深部物質の物性研究や酸化物構造材料の合成・特性評価を行っている。そのために、酸化物ガラスの出発物質を大型の超高压発生装置を用いて高温高压処理することにより核生成と粒成長を制御して、ナノ結晶からなる酸化物多結晶体を合成する研究を近年行っている。ガラスのバルク体を出発物質として合成した酸化物ナノ多結晶体は、通常よく行われる粉末から合成した酸化物多結晶体（多くの場合はミクロンサイズの粒径）にくらべて、優れた機械的性質（硬さや割れにくさ）を持つことが明らかになりつつある。本稿では、シリカガラス・バルク体から合成したナノ多結晶スティショバイト（図1）を紹介する。この物質は、酸化物多結晶体として常温常圧下で使用できるも

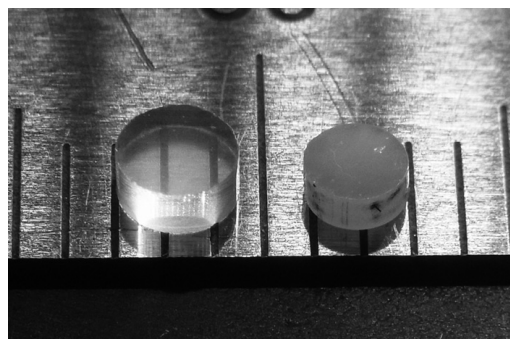


図1 出発物質のシリカガラス・バルク体(左)と15.6万気圧・1400℃で合成したスティショバイト・ナノ多結晶体(右)。スティショバイトの密度は、シリカガラスの約2倍なので、体積が約2分の1に縮んでいる。

っとも硬い酸化物（アルミナの1.5倍硬い）であり、かつ最も割れにくい酸化物であるジルコニアと同等の割れにくさを持つ¹⁾。この硬くて割れにくい物質は、シリカガラス・バルク体を用いた場合のみ合成が可能である。その合成法と高靱性化メカニズムを紹介する。

Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany
Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), Photon Science
TEL +49 40 8998 4470
FAX +49 40 8998 4475
E-mail: norimasa.nishiyama@desy.de

2. 高温高压合成

図2は、2013年にDESYに導入した川井型超高压発生装置である。油圧駆動のピストンで試料が入った压力容器に数百トンの荷重をかけることにより、静的に超高压を発生させる。川井型装置は5から25万気圧程度の圧力発生(地球の深さにすると地下150~700 km)に適しており、円筒状試料の大きさは直径1~10ミリメートル、高さ1~10ミリメートル程度である。高い圧力をつける場合は試料サイズも小さくなる。压力容器内に小型の電気炉を組み込んで、その中に試料カプセルに入れた出発物質を設置する。压力容器内の電気炉と一緒に試料を常温下で加圧し、高压に達した状態で、電気炉に通電させることにより、高温高压状態を作り出す。川井型高压装置は1970年代に阪大の川井直人先生により開発された超高压発生装置であり²⁾、現在では広く世界の研究、製造の現場で使用されている。



図2 DESY設置の川井型超高压発生装置(最大荷重:1000トン)

3. シリカの高压相平衡

図3は、シリカ(SiO_2)の相平衡図である³⁾。常温常圧で安定な相は石英である。石英は圧力

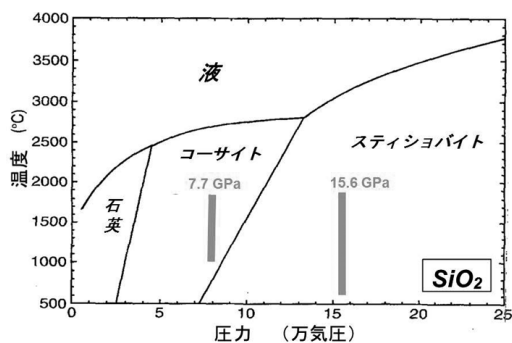


図3 シリカ(SiO_2)の相平衡図。7.7および15.6万気圧におけるコーサイトおよびステिशヨバイト多結晶合成実験の条件を図中のバーで示している。

の上昇とともに、コーサイト、ステिशヨバイトへと相転移する。コーサイトまでの SiO_2 の固相はすべて(ガラス相も含めて) SiO_4 四面体(シリコン4配位)をその構造の基本としている。ステिशヨバイトは圧力約10万気圧以上で安定であり、 SiO_6 八面体(シリコン6配位)がその構造の基本ユニットである。この配位数変化のために、ステिशヨバイトは、より低压で安定に存在する固相とは異なる性質を持つ。まず、その密度は 4.3 g/cm^3 であり、シリカガラスの密度(2.2 g/cm^3)の約2倍に達する。さらにステिशヨバイトは常温常圧下における最も硬い酸化物である⁴⁾。そのビッカース硬さは30 GPaであり、アルミナの20 GPaや、炭化ケイ素の25 GPaをも上回る。ステिशヨバイトより硬い物質は、ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素(cBN)だけである。図3には示していないが、より高い圧力になるとステिशヨバイトも他の固相に相転移するが、その構造の基本ユニットが SiO_6 八面体であることは270万気圧までは確認されている⁵⁾。

4. ステिशヨバイト・ナノ多結晶体

私たちは、シリカガラス・バルク体を出発物質としてステिशヨバイトのナノ多結晶体を合成した。図4に圧力15.6万気圧・温度1200°Cで合成したステिशヨバイト・ナノ多結晶体の透過型電子顕微鏡画像を示す。ステिशヨバイ

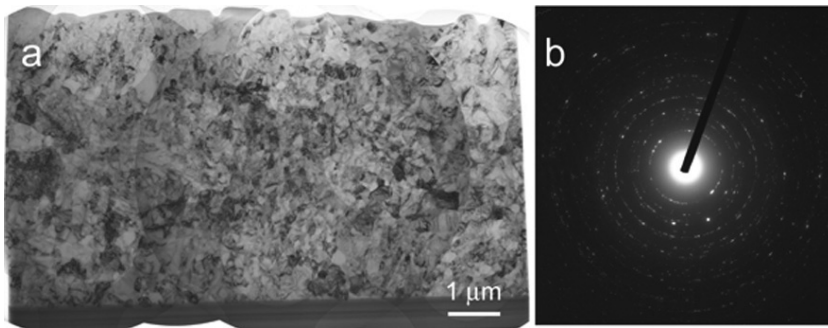


図4 15.6万気圧・1200℃において合成したスティショバイト・ナノ多結晶体の透過型電子顕微鏡画像。a) FIBで切り出した試料薄片の全体像。b) 電子線回折図形。

トの結晶粒径が約 200 ナノメートルでほぼ均一で、それらの方位がランダムに分布していることがわかる。このようなスティショバイト・ナノ多結晶体はシリカガラス・バルク体を出発物質とした場合のみ合成可能である。粉末化したシリカガラス（あるいは石英粉末）を出発物質に用いた場合、得られるのは焼結度の悪い粒径が数ミクロンから数十ミクロンのスティショバイト多結晶体である。その原因は以下のように考えられる。粉末状シリカガラスの一粒ずつの界面が核生成の起点となり、容易に核生成が起こる箇所が存在する。さらに粉末の大きな表面積に空気中の水蒸気が吸着し、それが原子の拡散を促進し結晶粒成長が起こりやすくなり、容易に数ミクロン以上のスティショバイト結晶に成長する。一方、シリカガラス・バルク体を出発物質とした場合には、そのバルク体の内部に核生成の起点になりやすい界面が存在しないため、ある温度でスティショバイト核が同時多発的に生成される。さらにバルク体内部には空気中の水蒸気を吸着するような界面が存在しないため結晶粒成長も起こりにくい。このようにシリカガラス・バルク体からナノ多結晶スティショバイトが作られると考えているが、その合成プロセスの詳細を現在さらに研究中である。

5. ナノ多結晶スティショバイトの硬さ、割れにくさ

図5に、硬質材料の硬さと割れにくさ（破壊

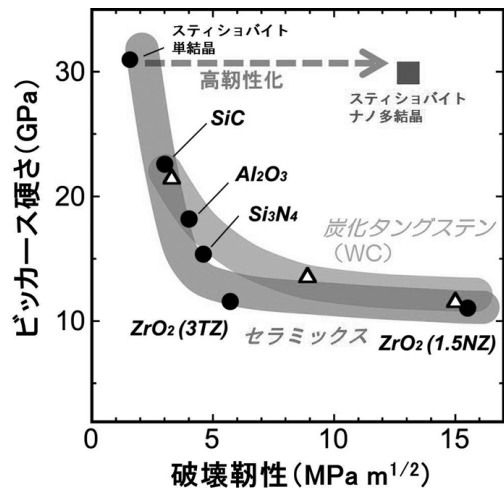


図5 硬質材料の硬さと割れにくさ

靱性)を示す。一般的に、硬いものほど割れやすい（破壊靱性値が低い）という傾向が存在する。スティショバイトは、常温常圧下における最も硬い酸化物である。その単結晶はとても割れやすいということ（図5）が既に報告されている⁶⁾。しかし、私たちが合成したスティショバイト・ナノ多結晶体は、最も硬い酸化物であると同時に最も割れにくい酸化物であるジルコニアと同程度の割れにくさを持つ。つまり、スティショバイトがナノ多結晶化することにより高靱性化するメカニズムが働いていることを示している。最近、私たちは、破壊を引き起こす巨大な引張応力下において、ナノ多結晶中のスティショバイトがアモルファス・シリカヘナノ

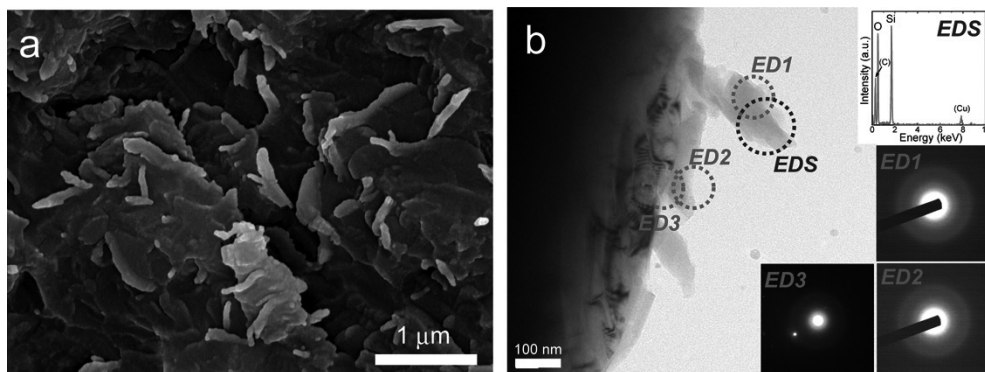


図6 スティショバイト・ナノ多結晶体の破断面の電子顕微鏡画像。a) 虫状組織の走査型電子顕微鏡画像。b) 透過型電子顕微鏡画像。EDS スペクトルおよびハローを示す電子線回折図形から虫状組織がアモルファス・シリカであることがわかる。

スケールの相変態を起こし（固体アモルファス化）、その際の巨大な体積膨張（約2倍に膨張）がトランスフォーメーション・タフニングを發動させ、スティショバイト・ナノ多結晶体を高靱性化させていることを提案した⁷⁾。トランスフォーメーション・タフニングは、ジルコニアセラミックスを強硬化している機構として知られている。

6. 破壊によるスティショバイトの固体アモルファス化

図6にスティショバイト・ナノ多結晶体の破断面の走査型電子顕微鏡画像（図6a）、透過型電子顕微鏡画像（図6b）を示す。スティショバイト・ナノ多結晶体は、図6aに示したように、虫状の特徴的な破面を呈する。この虫状組織を透過型電子顕微鏡で観察した結果（図6b）、それがアモルファス・シリカであることが明らかとなった⁷⁾。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、約2倍まで膨張する体積増加を伴う。この体積増加が亀裂の伸展に抵抗する圧縮応力を生み出し、スティショバイト・ナノ多結晶体を高靱性化させている。シリカの相図（図3）からわかるように、スティショバイトは常温常圧下では準安定に存在する。常温常圧下におけるアモルファス・シリカのギブスの自由エネルギーは、スティショ

バイトのそれより低い。つまり、スティショバイトが常温常圧下で準安定に存在するのは、スティショバイトからアモルファス・シリカへの相変態がカイネティクス・バリアーによって阻害されているからである。破壊をともなう巨大な引張応力によって与えられたエネルギーによりこのバリアーを乗り越え、スティショバイトがアモルファス・シリカへ相転移する。シリカガラス・バルク体からのみ合成可能なスティショバイト・ナノ多結晶体でおこる破壊による固体アモルファス化がこの物質を高靱性化させている。

7. おわりに

シリカガラス・バルク体を出発物質としたとき、スティショバイト・ナノ多結晶体を合成することができる。得られた多結晶体はユニークな機械的性質を示す。シリカガラス・バルク体からこのようなナノ多結晶体が合成できたポイントの1つは、出発物質がバルク体として連続していて、核生成の起点になるような界面を内部に持たないことであると考えられる。したがって、各種様々な組成の酸化ガラスのバルク体を出発物質として、高圧下で結晶化させれば、様々な酸化ナノ多結晶体を作ることができると考えられる。私たちは、実際、増野博士（東大生研）との共同研究により、無容器法で

合成したいいくつかのガラスのバルク体を出発物質として、高圧下における酸化物ナノ多結晶体の合成に成功している。無容器法による特殊な化学組成をもつガラスの合成、それを出発物質にした高圧下でのナノ多結晶化は、これまで実現することが難しかったユニークな性質をもつセラミックス多結晶体を作り出すプラットフォームになり得ると考えている。

参考文献

- 1) N. Nishiyama et al. , Scripta Materialia 67, 955 (2012).
- 2) N. Kawai & S. Endo, Rev. Sci. Instrum. 41, 1178 (1970).
- 3) J. Zhang et al. , Phys. Chem. Minerals 23, 1 (1996).
- 4) J. M. Léger et al. , Nature 383, 401 (1996).
- 5) Y. Kuwayama et al. , Science 309, 923 (2005).
- 6) V. V Brazhkin et al. , Phys. Usp. 45, 447 (2002)
- 7) N. Nishiyama et al. , Scientific Reports 4, 6558 (2014)