

ビッカース圧子によって誘起された結晶化ガラス中のマイクロクラックの観察

Observation of microcracks induced by Vickers indentation in glass-ceramics

前田 敬^a, 大熊 学^b
Kei Maeda^a, Gaku Okuma^b

^a東京理科大学 マテリアル創成工学科, ^b物質・材料研究機構 構造材料研究拠点

^aDepartment of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science,

^bResearch Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science.

hexagonal-CaAl₂Si₂O₈ 結晶が析出した CaO-Al₂O₃-SiO₂ 結晶化ガラスの高靱性化機構を明らかにするため、材料表面にビッカース圧子を打ち込んだ際の圧痕周囲の様子を X 線トモグラフィの手法を用いて観察した。その結果、結晶-ガラス界面に生成するマイクロクラックの 3 次元像を非破壊で初めて明瞭に観察することができ、本材料のマイクロクラック生成による強靱化機構が裏付けられた。

キーワード： 結晶化ガラス、マイクロクラック、X 線マイクロトモグラフィ

背景と研究目的：

建物や自動車の窓、食器、レンズ、ディスプレイ部材等々、我々の日常生活においてガラスは幅広く使用される材料であるが、脆いがゆえに、ひとたび大きなキズが付くと簡単に割れてしまうという課題を抱えている。すなわちガラスは典型的な脆性材料であり、その破壊靱性値は一般的に小さい。また、多結晶体であるセラミックス材料は一般的にガラス材料よりも破壊靱性は高いとはいえ、やはり脆性破壊をするために機械的な信頼性は低く、その用途は限定されているのが現状である。そこで、ガラスおよびセラミックスの応用範囲を拡大するために、セラミックスを強靱化する様々な手法の研究が進められている。我々は、CaO-Al₂O₃-SiO₂ を主成分とするガラスに hexagonal-CaAl₂Si₂O₈ 結晶を析出させ、図 1 に示すようなカードハウス型構造の組織を形成することで、ガラスの質感を保ちながら脆さを大幅に低下した結晶化ガラス材料が得られることを見出した[1, 2]。この材料はマイクロクラックの生成によって主要なクラックの進展が阻害されるため、材料の靱性が向上することが、これまでの調査で推定されている[2]。しかし、この知見を活用して、さらに強靱な材料を創成するためには、マイクロクラックの生成挙動と高靱性化の機構をより深く理解することが必要である。そこで本研究では、放射光を利用した X 線トモグラフィの手法を用いて、ビッカース圧子を打ち付けた際に生成するマイクロクラックの 3 次元分布を詳細に観察した。

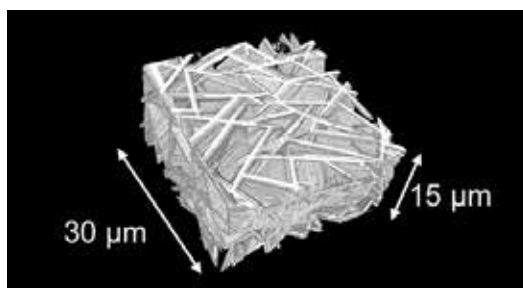


図 1. hexagonal-CaAl₂Si₂O₈ 結晶が析出した CaO-Al₂O₃-SiO₂ 結晶化ガラスの組織[2]。
白い部分が板状の hexagonal-CaAl₂Si₂O₈ 結晶で、カードハウス型構造を形成している。
板状結晶の厚み方向が結晶の *c* 軸方向である。

実験：

観察に用いる結晶化ガラスの母ガラス組成は $55\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{CaO}$ (wt%)とした。ガラス内部からの結晶化を促進する核形成剤として、0.05 wt%の酸化モリブデンと 0.4 wt%のグラファイト粉末をガラス原料バッチに添加して、アルミナるつぼを用いて $1550\text{ }^\circ\text{C}$ で母ガラスを溶解した（グラファイト粉末の還元作用により酸化モリブデンは金属粒子となってガラス中に分散し、結晶析出の核形成剤として作用する[3]）。得られた母ガラスを $1050\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間熱処理することにより、ガラス内部から hexagonal- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶を析出させ、結晶化ガラス試料を得た。得られた結晶化ガラスを直径 0.85 mm 、高さ約 15 mm の円柱形状に加工し、鏡面研磨した端面に 1 kg の荷重でビッカース圧子を打ち付けて観察試料とした。ビッカース圧痕周辺に生成したマイクロクラックを、BL20XU のマルチスケール X 線トモグラフィ[4]により観察した。

結果および考察：

図2に X 線トモグラフィによって得られたビッカース圧痕周辺の観察像を、光学顕微鏡像とともに示す[5]。マイクロモードの観察により、ビッカース圧痕の周辺および直下には、広さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、深さ約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にマイクロクラックが分布していることが明らかとなった（図2b）。さらにナノモードの観察により、マイクロクラックが試料表面から斜めに約 $1\text{ }\mu\text{m}$ のギャップで平行に走っている様子が確認された（図2c）。本材料に析出している hexagonal- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶は層状構造を持っており、層を剥離する面に劈開しやすいことが知られている（図3）。また、これまでの研究により、マイクロクラックは平板状に成長した大きさ数十 μm 、厚み約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の hexagonal- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ とガラス相界面に沿って生成しやすいことがわかっている[2, 7]。ナノモードで観察されたマイクロクラックのギャップと大きさは結晶サイズと一致しており、このことから、捉えられた像は1枚の平板状結晶の両面に沿って走ったマイクロクラックであると考えられる。以上のように、マルチスケール X 線トモグラフィを用いて、本材料に生成したマイクロクラックを初めて非破壊で捉えられることに成功し、本材料のマイクロクラックによる強靱化機構が裏付けられた。

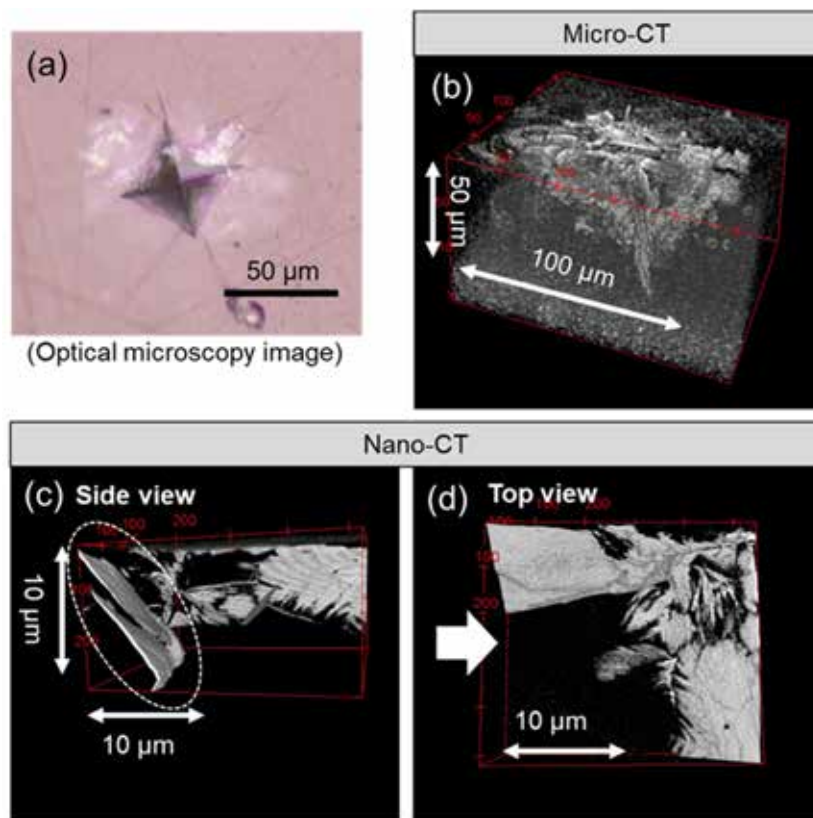


図2. マルチスケール X 線トモグラフィにより観察されたマイクロクラック[5]。白い部分がマイクロクラックを示す。b: マイクロモードによる観察像。c, d: ナノモードによる観察像。c は d の白い矢印の方向からの側面図を示す。

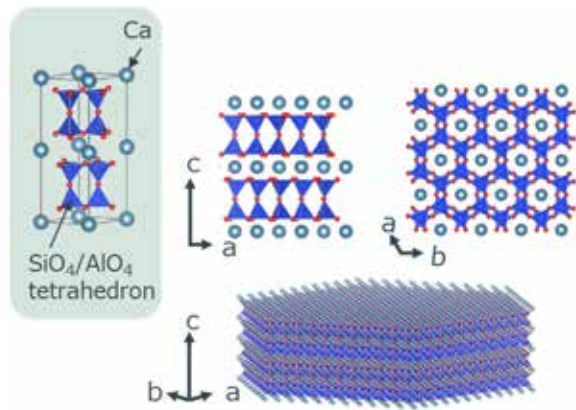


図 3. hexagonal- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶の構造 (VESTA[6]により描画)

参考文献：

- [1] K. Maeda, A. Yasumori, *Mater. Lett.* **180**, 231–234 (2016). <https://doi:10.1016/j.matlet.2016.05.123>.
- [2] K. Maeda, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 5535–5544 (2019). <https://doi.org/10.1111/jace.16393>.
- [3] K. Maeda, A. Yasumori, *Mater. Lett.* **206**, 241–244 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.030>
- [4] A. Takeuchi, et al., *Microsc. Microanal.* **24**, 106–107 (2018). <https://doi:10.1017/s1431927618012928>.
- [5] K. Maeda, et al., *Crystals* **11**, 393 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11040393>.
- [6] K. Momma, et al., *J Appl Crystallogr* **44**, 1272–1276 (2011). <https://doi.org/10.1107/s0021889811038970>.
- [7] S. Urata, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 5138–5148 (2019). <https://doi.org/10.1111/jace.16399>.