

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18819

研究課題名(和文) 強弾性セラミックスの巨大残留応力とエネルギー貯蔵材料としての可能性探索

研究課題名(英文) Enormous residual stress in ferroelastic ceramics and its application as energy storage materials

研究代表者

荒木 稚子 (Araki, Wakako)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40359691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、自己粉碎酸化物の粉碎過程および粉碎機構を明らかにするとともに、様々な酸化物の自己粉碎発生およびその制御を目的とした。X線回折、走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型X線分析の結果、焼結酸化物に内の極微量の過剰酸化ランタンが時間とともに水酸化し、水酸化により急激な体積膨張を伴うことにより、酸化物の自己粉碎を発生することがわかった。微粉化発生の局所応力状態を簡便な式を用いて示し、臨界応力・き裂長さを求めた。また、雰囲気制御により様々なセラミックスの微粉化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自己治癒材料という知的材料の概念はこれまでも広く研究されてきたものの、自己粉碎材料という概念はこれまでに存在しなかった。本研究では、自己粉碎、特にかたいセラミックスが自発的に破壊する、という新しい概念を導入し、作製・制御の実現および学術的な説明に成功した。

研究成果の概要(英文)：This study developed the novel self-pulverisation oxides and elucidated the self-pulverisation mechanism. The results based on XRD, SEM, and EDX demonstrated that a small amount of excessive LaCoO₃ mixed in oxides hydroxylates with a significant volume expansion, eventually causing the pulverisation of oxides. The local stress distribution and critical crack length around excessive LaCoO₃ particles are estimated. Various conventional ceramics were successfully pulverised by controlling the excessive amount of LaCoO₃ and the atmosphere.

研究分野：材料力学

キーワード：自己粉碎 自己治癒 ランタン酸化物 水酸化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強誘電体・強磁性体などの強性を有するセラミックスは幅広い工学分野で応用されている。近年のマルチフェロイクス研究の加速に伴い、同じく強性の一つである“強弾性”を示すセラミックスが注目されはじめ、その応用が期待されている。

強弾性セラミックスは、一般のセラミックス(弾性体)と異なり、極めて特異な力学的挙動を示す。この特異な挙動は、強弾性ドメイン壁の移動(ドメインスイッチング)に起因する。これまでに研究代表者らは、強弾性セラミックスに関する研究に従事する過程で、いくつかの強弾性セラミックスが、作製直後は優れた破壊強度を示すにもかかわらず、ある日突然、自発的に粉砕し破壊するという稀有な現象を確認している。これは一般的なセラミックスには見られない珍しい現象であり、巨大な残留応力が原因であると考えられるが、詳細は明らかになっていない。この自己粉砕は非常に危険な現象である一方、これを利用することにより巨大なエネルギーの貯蔵が可能な強弾性セラミックスの設計、さらに他の強性との連成により、エネルギー変換材としての応用も期待される。

2. 研究の目的

本研究では当初、上述の強弾性酸化物の自己粉砕機構を明らかにすることを目的とした。ただし研究進捗過程において、自己粉砕現象が強弾性と関連しないことが判明したため、研究方針を修正し、以下の通り目的を設定した。本研究では、自己粉砕酸化物の粉砕過程および粉砕機構を明らかにするとともに、様々な酸化物の自己粉砕発生およびその制御を目的とする。

3. 研究の方法

まず、様々な作製条件(試料、混合、プレス、焼成)で酸化物を作製した。焼結体の作製には固相反応法を用いた。出発原料を混合後、ボールミルを用いて粉砕混合した。混合粉末を乾燥後、焼成した。焼成試料を粉砕した後、油圧成型機を用いて円板状試料に成型した後、電気炉にて焼結した。

作製した試料は、焼結直後から自己微粉化により粉々に粉砕するまでの間、数日おきにX線回折(XRD)による結晶構造同定および走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察、およびエネルギー分散型X線分析(EDX)による成分分析を行った。

4. 研究成果

図1に、作製試料(ランタンコバルト酸化物 LaCoO_3)の自己粉砕過程の例(微視・巨視的観察結果)を示す。焼結直後は、いわゆるかたいセラミックスであったが、図1(a)のように焼結6日後には巨視的には見えないものの、微視的には一部で粒内・粒界が生じた。焼結10日後には巨視的にも粉砕が確認され、焼結12日後には完全に粉末となった。

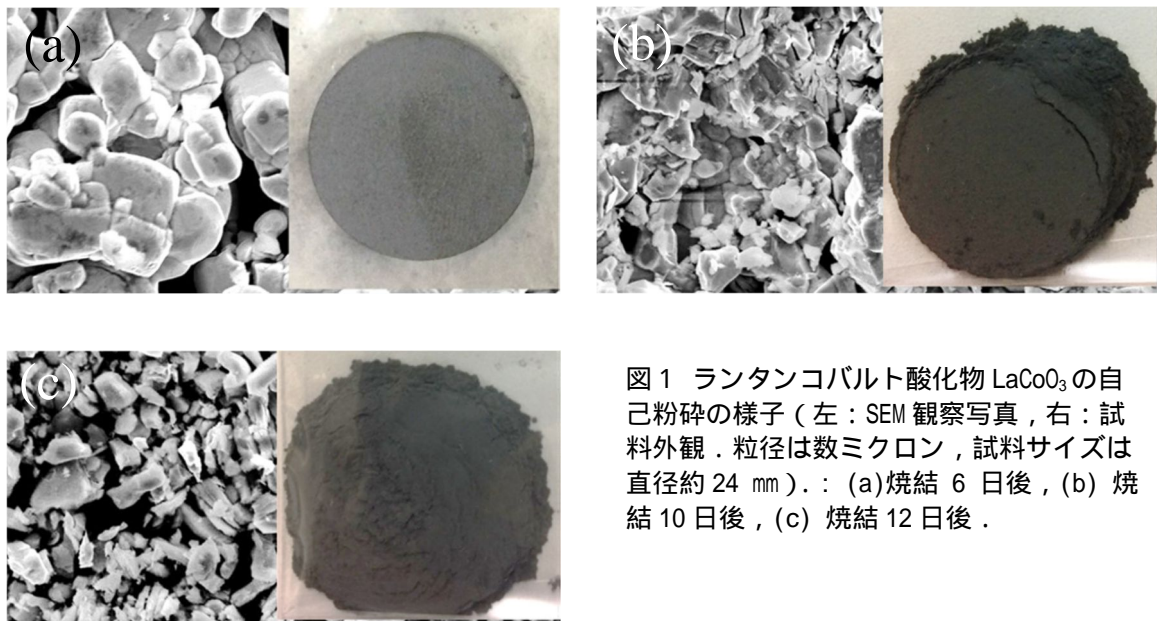


図1 ランタンコバルト酸化物 LaCoO_3 の自己粉砕の様子(左:SEM観察写真,右:試料外観。粒径は数ミクロン,試料サイズは直径約24mm)。:(a)焼結6日後,(b)焼結10日後,(c)焼結12日後。

ランタンコバルト酸化物 LaCoO_3 を用い、作製条件（成型条件、焼結温度・時間など）が自己粉砕化におよぼす影響、および自己粉砕化の詳細な過程を調べた。作製したランタンは、試料によって数日～数か月以上かけて自己粉砕化することがわかった。作製条件については、自己粉砕化までかかる時間に影響を与えないことがわかった。一方、XRD より、焼成粉に残留した微量の酸化ランタンが粉砕化に関連することがわかった。SEM および EDX より、酸化ランタンの結晶粒が自己粉砕化（破壊）の起点となっていることが確認された。（図2）さらに、意図的に酸化ランタンを微量添加した試料を用いることで、自己粉砕化の制御（粉砕化までの時間や粉砕粒径など）が可能であることが示唆された。（図3）

さらなる詳細な X 線回折より、微量の過剰酸化ランタンが水酸化することが確認された。別途行った焼結直後から自己粉砕に至るまでのひずみ測定により、水酸化には大きな体積膨張を伴うことを確認した。また SEM および EDX より、酸化ランタンの水酸化にともなう体積膨張により、自身の破壊さらに母材である LaCoO_3 に破壊を引き起こすことがわかった。（図4）微粉化（破壊）の際の局所応力状態を簡便な式を用いて示し、臨界応力・き裂長さを決定した。また、湿度環境を変えることにより、微粉化までの時間制御が可能であることを示した。

また自己粉砕の主要因である酸化ランタンに着目し、水酸化に伴う自己粉砕機構および力学的特性の経時変化を調べた。低湿度下で保管・準備・分析・測定を行うことにより、情報の極めて少ない酸化ランタンの機械的挙動を測定することに成功し、水酸化度・粉砕過程と機械的特性の関係を明らかにした。

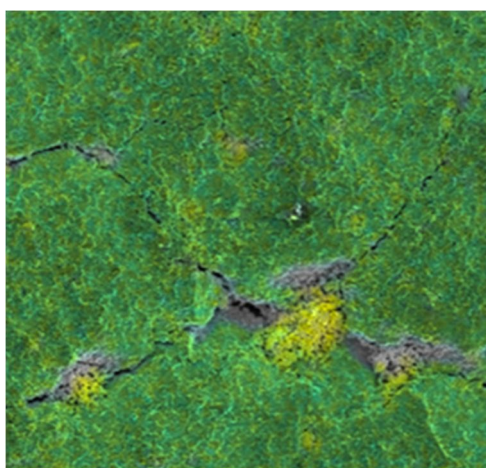


図2 ランタンコバルト酸化物中の酸化ランタンを起点としてき裂が進展する様子（EDX 画像。画像一辺約 400 μm 、黄：ランタン、青：コバルト、緑：酸素）。

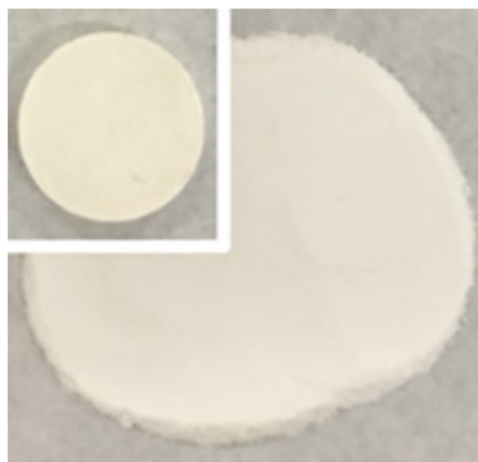


図3 酸化ランタンと雰囲気制御により自己粉砕させたイトリヤ 3mol%添加ジルコニアの観察写真（左上：焼結直後・円板直径約 25 mm、右：自己粉砕後）。

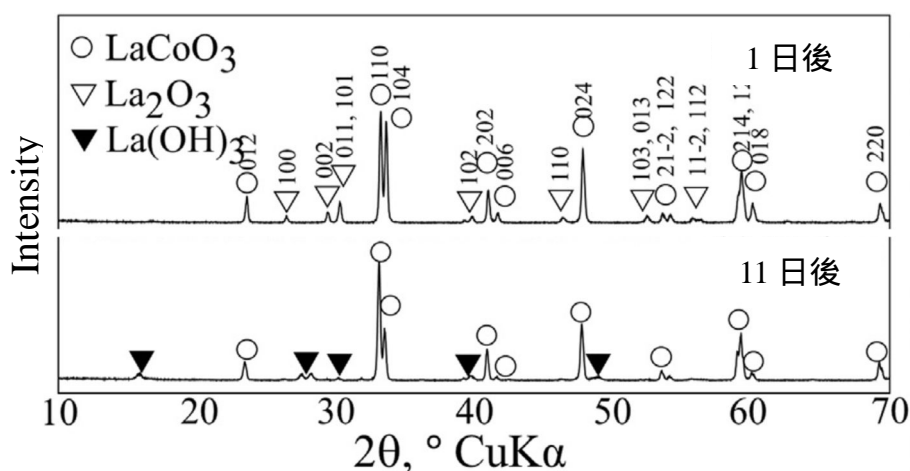


図4 ランタンコバルト酸化物に混合した微量の過剰酸化ランタンの水酸化過程（上：焼結 1 日後，下：焼結 11 日後）。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wakako Araki, Atsushi Yoshinaga, and Yoshio Arai	4. 巻 237
2. 論文標題 Self-Pulverisation Oxides Added with Lanthanum Oxide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 236-239
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉永 篤, 荒木 稚子, 荒居 善雄
2. 発表標題 酸化ランタン添加による微粉化セラミックスの作製と制御
3. 学会等名 日本機械学会 M&M 2018 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉永 篤, 荒木 稚子, 荒居 善雄
2. 発表標題 自己微粉化セラミックスの作製と現象解明
3. 学会等名 日本機械学会 2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----