

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究（A）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19686042  
 研究課題名（和文） 酸化物セラミックスのナノ界面固相反応と物質輸送現象の原理解明  
 研究課題名（英文） Elucidation of principle of matter transport phenomena related to solid-chemical reaction of nano-interface in oxide ceramics  
 研究代表者  
 吉田 英弘（YOSHIDA HIDEHIRO）  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員  
 研究者番号：80313021

研究成果の概要（和文）：酸化物セラミックス多結晶体を対象とし、ナノ界面における固相反応を原子構造・電場・応力場・温度等によって制御することで、セラミックスのイオン伝導や焼結挙動、高温変形・超塑性変形能におけるユニークな物質輸送現象の発現に成功した。また、ナノ界面における拡散現象や界面エネルギーの評価を通じ、原子・電子構造およびその外場との相互作用に基づいた物質輸送現象の原理解明を図ると共に、輸送現象発現のための材料設計指針を得るに至った。

研究成果の概要（英文）：Based on controlling of solid-chemical reaction of nano-interfaces through atomistic structure and given external field (such as electric field, stress field and temperature), unique matter transport phenomena (ionic conductivity, densification during sintering, high temperature plastic flow, superplastic behavior, etc.) have been improved in oxide ceramics. Diffusion through the nano-interface and interface energy have been measured, and electric structure has been analyzed in the present study, and consequently, the physical description has been obtained for matter transport phenomena through grain boundary/interface in the oxide ceramics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	15,000,000	4,500,000	19,500,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	20,500,000	6,150,000	26,650,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：セラミックス、粒界・界面、ナノ構造、拡散、焼結

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 先端産業対応材料としての用途を拡大しつつある機能性セラミックスにおいて、さらなる高機能化・多機能化という社会的要求

に答えるためには、その伝導性・光学特性・焼結性・力学特性等を決定付ける第一原理的因子を究明し、高機能・多機能材料を理論的指針に基づき効率的に開発することが肝要

である。研究代表者はこれまでに、若手研究 (B) 他の補助の下、主に酸化物セラミックス多結晶体の微構造と高温力学特性に関する研究を行ってきた。その最も重要な研究成果は、酸化物多結晶体の粒界・界面の微構造や化学組成をナノスケールで制御することにより、マトリックスには無い新たな特性を発現し得るという事実である。例えば、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 多結晶体は代表的な構造セラミックスであり、耐熱部材や電気絶縁部材として最も多く利用されているセラミックスであるが、僅か 0.05mol% の  $\text{Lu}^{3+}$  カチオンをドーピングすることで、その高温クリープ特性は約 200 倍に向上する事が研究代表者により世界で初めて示された (H. Yoshida et al., *Philosophical Magazine*, 84 [9] (2004) 865.)。研究代表者はさらに、高分解能透過型電子顕微鏡法 (HRTEM) を駆使した微細組織観察や局所領域の電子状態評価、および第一原理分子軌道計算による理論解析から、この現象が極微量カチオンの粒界偏析に伴うイオン拡散の変化や粒界エネルギーの低下に起因することを突き止めた (H. Yoshida et al., *Acta Materialia*, 53 [2] (2005) 433)。ここで刮目すべきは、この添加効果が従来信じられていた第二相分散効果や、イオン半径・価数といった経験的パラメータでは説明できないという点である。このことはセラミックス結晶-結晶界面における原子間相互作用こそが、原子もしくは空孔輸送現象の支配的要因であることを強く支持している。

(2) 以上の様な過去の知見から強調すべきは、界面ナノ領域における原子・電子構造の変化がセラミックスの機能発現を担う本質であるという事実である。特に、ナノ界面の原子・電子構造とそれを決定付ける外場 (雰囲気、応力場等) との相互作用ならびに原子輸送現象を系統的に評価し、その基本原理を解明することにより、材料マトリックスの特性を維持しつつ、全く新たな特性を付加させることが可能であると考えられる。しかしながら、この第一原理的知見は未だ一般的なものではなく、また原子間相互作用と輸送現象との具体的関連についても明らかにされていない。

## 2. 研究の目的

(1) 上述の例の様な革新的な材料特性をもたらす特異なナノ界面原子・電子構造は、ナノ界面への異種カチオンのドーピングおよび外場 (酸化/還元雰囲気、応力場、電場等) との相互作用といったナノ界面固相反応によって形成される。さらに、そのナノ界面における原子・イオン・空孔・電子等の物質輸送が生じることによって、初めて新規な材料特性が発現される。そこで本研究では、酸化物セラミックス多結晶体の固相-固相、固相-気

相界面のナノ領域における固相反応、およびナノ界面の物質輸送現象を支配する基本原理を解明することを目的とする。

(2) この目的達成のために、ナノ界面構造制御、ナノ界面構造評価、ナノ界面物質輸送現象評価、および理論計算解析という四つのアプローチを軸に、これら実験的・理論的解析を行った。平成 19 年度には、新たにプロセッシング装置および組織評価装置を導入すると共にナノ界面構造制御・評価技術の確立を図った。平成 20 年度以降には第一原理分子軌道計算も取り入れた電子構造評価を行い、得られる基礎的知見を実験結果と比較検討しながら、研究期間の 3 年間でナノ空間の原子・電子構造と物質輸送現象に関する原理解明を図った。

(3) 従来の機能性セラミックス材料の開発においては、第二相粒子の分散・混相化若しくは粒子微細化が行われてきた。これに対して本研究は、研究代表者が見出したナノ界面原子・電子構造に立脚した新しい材料開発を目指している。これは、バルク材料に内包されるナノ構造を制御することで新たな特性を発現させるという極めてユニークなナノプロセッシングの視点を供するものであり、これにより優れた高温力学特性・イオン伝導性・焼結性・光学特性を重畳した多機能性セラミックスが開発されるものと期待される。

特筆すべきは、本研究で確立を目指す界面ナノ構造創製技術は、ナノ構造物の生成に通常用いられるボトムアップ手法とは異なり、超高真空や超高温、超高エネルギー状態を必要としないという点である。即ち、低エネルギー且つ極微量元素によって特異な原子・電子構造を有するナノ空間をバルク体に生成させるという、21 世紀に相応しい環境配慮型の省エネルギープロセスを提唱している。この点においても、本研究は独創的かつ革新的視野に立っている。

## 3. 研究の方法

(1) 本応募研究課題では、以下の四つのアプローチを軸とした実験/理論解析を通して、ナノ界面の原子・電子構造と物質輸送現象に関する原理解明を図る。試料としては、高強度・耐食性等の特長や汎用性に着目し、高純度アルミナ多結晶体や正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP)、イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 等をマトリックスとしたナノ界面構造制御材とした。

① ナノ界面構造制御：極微量のカチオンドーピングおよび応力場・電場・雰囲気制御下での焼結により、種々のナノ界面構造を有する酸化物多結晶体を作製した。極微量カチオンはアセテート若しくは酸化物のコロイドとして添加し、粉末成形体を酸化/還元雰囲気制御焼結、放電プラズマ焼結ならびに応力下での

焼結により試料を作製した。応力場高温処理を行うには、大気中 1400°C 常用の高温炉が設置可能な高精度・高速応答制御機械試験機が不可欠であるため、高度な制御が可能で取り扱いが簡便な万能試験機を設備備品として購入し、研究代表者が炉および治具を自作して取り付けた。

② ナノ界面原子・電子構造の評価には、研究機関の共通設備である SEM、透過型電子顕微鏡 (TEM)、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 及び電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線分光 (EDS)・電子エネルギー損失分光法 (EELS) により、ナノ界面における原子構造や化学組成、イオン価数状態等の電子構造評価を行った。また、走査型透過電子顕微鏡 (STEM-EDS) マッピングによる面分析を行うことで、ドーパントカチオンの原子位置や、局所領域の電子状態の評価を行った。

③ ナノ界面物質輸送現象の評価には、各サンプルについて、高温塑性流動特性、イオン伝導性、拡散係数の評価、界面エネルギーの測定によりナノ界面物質輸送現象の実験的評価を行った。高温塑性流動には、ナノ界面でのイオン拡散・原子間結合力が主導的役割を果たしていることから、変形応力と変形速度との関係、破断延性、動的粒成長解析を現象論的解析により評価した。イオン伝導性の測定には交流インピーダンス法により室温～高温での誘電率測定を行い、拡散係数の測定については (通常のトレーサー法では粒界拡散係数の測定が困難であるため) 焼結過程の緻密化速度を高温炉に備え付けたレーザ変位計により測定し、速度論的解析から拡散係数を評価した。界面エネルギーの測定については、鏡面研磨したサンプル表面に熱処理を施し、生じたグルーヴィングの二面角を原子間力顕微鏡 (AFM) により計測し界面エネルギーを得た。この実験では恒温湿下での熱処理が肝要であり (E. Saiz, et al., *Acta Materialia*, 47 (1999) [15-16] 4209.)、環境制御しながらの熱処理を行った。AFM 計測においては、予備的な計測は研究機関内に既設のレーザ顕微鏡・AFM ハイブリッド観察装置により行い、より精密な計測には外部研究機関の装置を使用した。また本研究では新たに AFM 用画像解析アプリケーションソフトを導入し、界面エネルギーと微構造に関するデータ解析を効率的に進めることが出来た。

④ 第一原理分子軌道法計算によって電子構造を解析した。特に、この理論値と EELS の結果との比較検討から、具体的なナノ界面での原子間相互作用と動的現象への関連を検討した。最終的には、各特性を決定する支配的因子を明らかにすると共に、適切な添加元素や添加量を第一原理計算に基づき理論的に予測するための材料設計指針の確立を

図った。

(2) 機能性セラミックス材料の各種特性の発現には、ナノ界面固相反応に基づく特異な原子・電子構造の形成が鍵となっている。即ち、ドーパしたカチオンとマトリックスイオンとの化学結合や点欠陥生成、各種イオン・点欠陥とプロトンとの相互作用、イオン・点欠陥と応力場・電場との相互作用、さらにこれらの動的現象が各種特性の支配要因となる。これらを議論するために、基底状態の電子構造に基づき、ドーパするカチオンの選定とプロセッシングにおける外場 (雰囲気、応力、電場) の制御を系統的に行う。また、多結晶体において比較的広領域でのサブナノ構造観察が必要であるため、レーザ顕微鏡と AFM を併用するハイブリッド顕微鏡ならびに画像解析アプリケーションソフトを導入することで、効率的に実験を進める工夫をした。本研究は研究代表者が所属する研究機関において行った。セラミックス粉末の合成、サンプルの焼結や熱処理は、研究グループの共通設備を用いた。また、通常の組織観察や材料試験については研究機関の共通設備を用い、各装置の管理者の許可の下、研究代表者自身によって実験の実施およびデータの取得を行った。本研究で購入した設備品に関しては、研究代表者自身で設置・運用した。

#### 4. 研究成果

(1) 酸化物セラミックス多結晶体を対象とし、ナノ界面における固相反応を原子構造・電場・応力場・温度等によって制御することで、セラミックスのイオン伝導や焼結挙動、高温変形・超塑性変形能におけるユニークな物質輸送現象の発現に成功した。また、ナノ界面における拡散現象や界面エネルギーの評価を通じ、原子・電子構造およびその外場との相互作用に基づいた物質輸送現象の原理解明を図り、輸送現象発現のための材料設計指針を得るに至った。主な具体的研究成果を以下に列挙する。

① ジルコニアセラミックスにおいて、複数種のカチオンドーパと焼結プロセスの最適化によって、1400°C で 1000% を超える伸び値を得ることに成功した。この値は、単相セラミックスでの報告値としては過去最高の記録である。興味深いのは、この高温延性発現温度がジルコニアでの 1500°C 以上から 100°C 以上低減できた点である。高温変形に関する現象論的解析から、この効果はカチオン拡散の促進効果と共に、粒界エネルギーの低減の寄与があるものと考えられる。そこで試料の鏡面に雰囲気制御下で熱処理を施し、その粒界グルーヴィング形状を AFM により計測したところ、界面エネルギーは効果的に低減していることが判明した。カチオンの拡散促進効果は、カチオン-アニオン間のイオン結合

性との相関が見出された。一方、界面エネルギーの支配要因は未だ解明されないが、可能性として酸素イオン周囲の共有結合力が一つの鍵であることが示唆された。

②難焼結性として知られるイットリア多結晶体について、電子構造から拡散促進効果が期待される異種カチオンを選択し、これを微量ドーブすることで焼結性が大幅に向上させることに成功した。特に効果のあったカチオンでは、緻密化に要する焼結温度は 300°C も低減できる。カチオン添加効果はイオン半径やイオン価数では必ずしも整理できないものであり、寧ろ電子構造が重要であることが示唆された。

③外場制御に基づくナノ固相反応の促進実験においては、様々な効果が認められた。例えば、難焼結性イットリアは応力場制御によって大幅に焼結性が向上し、焼結温度を 500°C 程度低減することが可能である。いわゆるホットプレスに代表されるような、応力印加による焼結性向上は良く知られているが、今回見出された効果はそれよりも大きな効果である。さらに電場-応力場制御による焼結によって、800°C 程度まで緻密化に要する焼結温度を低減できることが明らかとなった。これほどの低温焼結は殆ど前例の無いものである。HRTEM や EELS による解析の結果、この効果はイットリア独特の粒界欠陥と拡散促進効果の重畳であるとの結論に至ったが、第一原理的解析の余地が残されており、新たな研究発展の可能性を産み出した。さらに Ti ドープアルミナにおいては外場制御によって Ti イオン価数をコントロールし、焼結性の向上と結晶粒微細化を同時に図ることに成功した。これについては粒界拡散係数の計測から、イオン価数制御によるアルミナ粒界拡散の調整が組織制御に有効であるとの結論を得た。

(2) 本研究で目指した方向性は国内外でも他に例が無く、独自性の強いものであった。特に、ナノ界面固相反応に着目し、第二相分散や材料複合化に依らない材料開発とその理論的指針構築は極めて野心的取り組みであった。しかしながら、本研究ではナノ界面における輸送現象の原理解明に迫っただけでなく、ユニークな輸送現象を示す材料の創製にも成功しており、多数の欧文学術論文誌に論文を掲載したことにより国内外で本研究での研究成果が注目されている。そのことは、欧文および日本語解説論文を 2 本著したほか、この 3 年間に 2 件の国際会議を含む 6 件の招待講演を行ったことにも現われている。また本研究の遂行中 (2008 年)、研究代表者の研究成果が高く評価され、本多記念奨励賞を受賞した。一方、セラミックスのナノ界面固相反応に類する研究は国内外で取り組みが始まっており、とりわけ単粒界 (双結

晶) を利用した研究 (主に米・日・独) においては研究代表者の学術論文が多く引用される等、本研究は少なからぬ影響を与えている。

(3) 本研究はその目標を達成して終了したが、ナノ界面における固相反応は当初の予想以上に様々な現象を含んでいることが明らかとなった。即ち、低温でのイットリア焼結に代表される様に、外場制御下でのナノ界面では未知の固相反応が起こり、ユニークな輸送現象としてマクロに顕在化する。このような現象については、本研究ではまだ現象論的解析に留まっており、より第一原理的な解析の余地がある。一方、原子間相互作用の理論的研究においては、動的過程に関しても取り組みが (単純な系であっても) 徐々に始まっており、そうした理論的研究の重要性を示したとも言える。本研究で見出された現象は学術的のみならず実用上非常に興味深く、セラミックス材料の開発・製造に新たなパラダイムを産み出す可能性すら秘めていると研究代表者は考えている。研究代表者は今後も発展的研究に取り組む所存である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① M. Kodo, K. Soga, H. Yoshida, T. Yamamoto, Low Temperature Sintering of Polycrystalline Ytria by Transition Metal Ion Doping, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, vol. 117, 2009, 765-768
- ② H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, T. Yamamoto, Doping-amount and temperature dependence of superplastic flow in tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystal doped with TiO<sub>2</sub> and/or GeO<sub>2</sub>, Acta Materialia, 査読有, vol. 57, 2009, 3029-3038
- ③ H. Yoshida, K. Hiraga, T. Yamamoto, Densification Behavior of Ti-doped Polycrystalline Alumina in a Nitrogen-Hydrogen Atmosphere, Materials Transactions, 査読有, vol. 50, 2009, 1032-1036
- ④ 吉田英弘、河道正泰、曾我公平、山本剛久、酸化物セラミックスの焼結挙動と機能元素、マテリアルインテグレーション、査読無、22 巻、2009、84-88
- ⑤ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, Ionic conductivity of tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystal doped with TiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>, Journal of the European Ceramics Society, 査読有、

vol. 29, 2009, 411-418

- ⑥ T. Sakuma, H. Yoshida, High Temperature Grain Boundary Plasticity in Ceramics, Materials Transactions, 査読有, vol. 50, 2009, 229-235.
- ⑦ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, M. Kodo, K. Soga, T. Yamamoto, Densification of Nanocrystalline Yttria by Low Temperature Spark Plasma Sintering, Journal of the American Ceramics Society, 査読有, vol. 91, 2008, 1707-1710
- ⑧ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, High Temperature Superplastic Flow and Grain Boundary Structure in Ceramics and Ceramics Composite, Macro- to Nano- scale Inelastic Behavior of Materials: Plasticity, Fatigue, & Fracture, 査読有, vol. 1, 2009, 169-171

[学会発表] (計 14 件)

- ① 吉田英弘、森田孝治、金炳男、平賀啓二郎、酸化セラミックスのナノ粒界制御と高温物質輸送現象、日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会、2010 年 3 月 28 日、筑波大学
- ② 吉田英弘、平賀啓二郎、酸化セラミックス材料の新たな機能創製、日本学術振興会第 133 委員会第 204 回研究会、2010 年 1 月 22 日、東京理科大学森戸記念館
- ③ 吉田英弘、セラミックスの粒界偏析と高温変形、第 140 回超塑性研究会、2010 年 1 月 19 日、物質・材料研究機構
- ④ 吉田英弘、山本剛久、山中康平、曾我公平、Fabrication of Dense Yttria Polycrystal by Low-Temperature Spark Plasma Sintering, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム、2009 年 12 月 9 日、横浜市開港記念会館
- ⑤ 吉田英弘、山本剛久、山中康平、曾我公平、放電焼結を利用したイットリア多結晶体の低温緻密化、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 18 日、愛媛大学
- ⑥ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, Superplastic flow in tetragonal  $ZrO_2$  polycrystal doped with  $TiO_2$  and/or  $GeO_2$ : grain boundary chemistry-related matter transport, 15th International Conference on the Strength of Materials, 2009 年 8 月 20 日、Technische Universitaet Dresden
- ⑦ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, Doping amount and temperature dependence of superplastic flow in tetragonal  $ZrO_2$  polycrystal doped

with  $TiO_2$  and/or  $GeO_2$ : grain boundary chemistry-related matter transport phenomena, International Conference on Superplasticity in Advanced Material, 2009 年 7 月 2 日、Bell Harbor International Conference Center

- ⑧ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, Grain Boundary Nanostructure and High Temperature Plastic Flow in Polycrystalline Oxide Ceramics, THERMEC' 2009, 2009 年 8 月 29 日、Technical University-Berlin
- ⑨ 吉田英弘、ナノ粒界設計による機能性セラミックスの開発、第 16 回北海道地区セミナー2008 セラミック材料の最先端合成プロセス、2008 年 10 月 31 日、J S T イノベーションプラザ北海道
- ⑩ 吉田英弘、山本剛久、河道正泰、曾我公平、カチオン微量添加イットリアの焼結挙動、日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム、2008 年 9 月 17 日、北九州国際会議場
- ⑪ 吉田英弘、河道正泰、曾我公平、山本剛久、カチオン微量添加が及ぼすイットリア焼結挙動への影響、日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会、2008 年 9 月 24 日、熊本大学黒髪キャンパス
- ⑫ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, T. Yamamoto, Doping Effect on Grain Boundary Diffusivity and Related Phenomena in Oxide Ceramics, 2nd International Congress on Ceramics, 2008 年 7 月 3 日、Palazzo della Gran Guardia, Verona
- ⑬ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, High Temperature Plastic Flow and Related Grain Boundary Matter Transport Phenomena in Polycrystalline Oxide Ceramics, The 14th International Symposium on Plasticity, 2008 年 1 月 7 日、Hawaii
- ⑭ 吉田英弘、平賀啓二郎、河道正泰、曾我公平、山本剛久、SPS によるイットリア多結晶体の作製、日本セラミックス協会 2008 年会、2008 年 3 月 22 日、長岡技術科学大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/kouyuuten/yoshida.html> (日本語版)

[http://www.nims.go.jp/kouyuuten/yoshida\\_e.html](http://www.nims.go.jp/kouyuuten/yoshida_e.html) (英語版)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 英弘 (YOSHIDA HIDEHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員  
研究者番号：80313021