

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15018

研究課題名（和文）ナノ双晶強化を利用した高硬度・高靱性セラミックスの創製

研究課題名（英文）Twinning-induced toughening forward hard and tough ceramics

研究代表者

増田 紘士（Masuda, Hiroshi）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・講師

研究者番号：20823701

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究前半では、ナノ双晶をもつY2O3安定化ZrO2（YSZ）に対してマイクロ力学試験を実施することで、双晶ドメインの核形成および界面移動によって亀裂進展を抑制する強靱化機構を直接観察することに成功した。研究後半では、強電場下での「フラッシュ処理」を施したセラミックスから当初想定していなかった弾性軟化挙動を発見し、この現象の理解へと方針転換を行った。フラッシュ処理を施した複数の酸化物セラミックス（3YSZ、8YSZ、TiO2）において、試験速度に依存した弾性軟化挙動を確認することができた。これらの挙動は、強電場下で導入された点欠陥の可逆運動による非弾性現象に由来すると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本結果は、セラミックスの新たな機能創出につながる重要な成果だと考えられる。これまで材料の弾性率を制御することは困難だとされてきたが、強電場を利用するフラッシュ処理によって弾性特性を自在に操ることができれば、セラミックス部品の信頼性向上につながるさまざまな工学的応用につながる。例えば、セラミックスの弾性率を低下させることで柔軟性を付与する、あるいは金属などとの異種材料接合時に熱破壊への耐久性を高めることが可能となるなど、セラミックス部品の信頼性向上に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In the first part of this study, we conducted micromechanical testing of Y2O3-stabilized ZrO2 (YSZ) with nanotwin structures and successfully observed the twinning-induced toughening mechanism, wherein crack propagation was suppressed through twin domain nucleation and interface migration. In the latter part of the research, we discovered unexpected elastic softening behaviors among ceramics subjected to flash processing under strong electric fields and shifted our focus towards understanding this mechanism. The elastic softening behaviors were dependent on testing velocities and were observed in several oxide ceramics including 3YSZ, 8YSZ, and TiO2. These behaviors are possibly originated from anelasticity caused by recoverable motions of point defects introduced under strong electric fields.

研究分野：材料科学

キーワード：セラミックス 柔軟性 フラッシュ焼結 フラッシュ処理 ジルコニア TiO2 非弾性 粘弾性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

セラミックスは、優れた硬度・耐熱性・耐食性を活かして、超高压・超高温・超腐食などの極限環境における構造材料として利用されている。一方、脆く破壊靱性に乏しい点は、構造材料として致命的な欠点であり、セラミックスの研究開発における最大の課題である。そこで本研究は、幅広い温度・環境において適用可能であり、硬度を犠牲にせず靱性を向上させることが可能な「ナノ双晶強化」に着目し、(1) セラミックスにおけるナノ双晶強化の微視的なメカニズムを解明することと、(2) ナノ双晶強化を利用することで高硬度・高靱性を両立させたバルクセラミックスを創出することを目的として実施された。

2. 研究の目的

本研究は、材料がもつ真の力学特性を測定することが可能な「マイクロ力学試験」と、ナノ双晶のような準安定構造を維持しつつバルクセラミックスを合成可能と考えられる「フラッシュ焼結」を組み合わせることで、高硬度・高靱性を合わせもったセラミックスの創出を当初の目的とした。ただし、研究途中において、フラッシュ処理を施したセラミックスから当初想定していなかった弾性軟化挙動を偶然発見したことで、研究後半はこの原因である非弾性現象の理解に向けた方針転換を行った。

3. 研究の方法

研究前半では、4.5 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (4.5YSZ) 原料粉末を、液体窒素中へプラズマ溶射することで急冷凝固させ、 $1100^\circ C$ でのホットプレスにより固化した。本試料から、集束イオンビーム (FIB) によって直径 $1.0 \mu m$ 、高さ $2.5 \mu m$ 程度の単結晶マイクロピラーを作製し、フラットエンド圧子を装着したナノインデントによる圧縮試験を実施した。

研究後半では、3YSZ, 8YSZ, ルチル型 TiO_2 の高密度な多結晶体に対して、 $600^\circ C$ – $1000^\circ C$ 程度の環境温度で、 100 – $200 V/cm$ 程度の交流強電場を印加することでフラッシュ処理を施した。これらの試料に対して、ナノインデント試験によって硬さ・弾性特性を調査した。

4. 研究成果

急冷凝固後に低温固化された4.5YSZは、結晶内に数十 nm 厚みの双晶ドメインを有しており、これらのナノ双晶は、応力状態に応じて変形・強靱化の双方に寄与することが観察された[1,2]。 $[001]_c$ 方位近傍からの単軸圧縮応力下では、すべり変形に先んじて双晶界面が移動・消滅することで、 c 軸が圧縮方向と垂直に再配列してひずみを生む「強弾性ドメインスイッチング」が生じた。また、亀裂先端での多軸応力状態においては、双晶ドメインの核形成と界面移動によって亀裂進展を抑制する強靱化挙動が認められた。これは、当初の目的のひとつである「セラミックスにおけるナノ双晶強化の理解」に向けた重要な結果である。

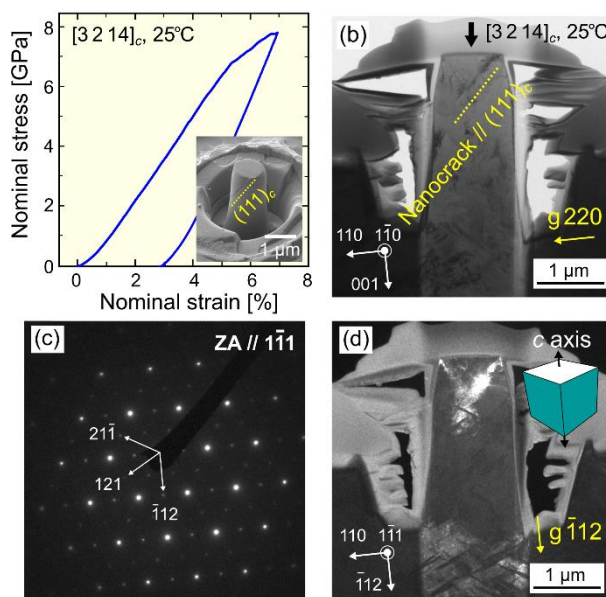


図 1. (a) $[001]_c$ 近傍から圧縮されたマイクロピラーの応力-ひずみ曲線、透過型電子顕微鏡法で観察されたピラー断面の (b) 明視野像、(c) 電子線回折像、(d) 暗視野像 ($g = \bar{1}12$) [1]。

フラッシュ処理を施した複数の酸化物セラミックス (3YSZ, 8YSZ, TiO₂) において、試験速度に強く依存した弾性軟化挙動を確認した [3–5]。この弾性軟化は試験速度の低下とともに顕著となり、特にフラッシュ処理を施した 8YSZ の弾性率は、非処理材と比較して 70%程度まで低下した (図 2)。これらの性質は、高分子材料の粘弾性に類似しており、フラッシュ処理で材料中に導入された点欠陥が外力のもとで可逆運動する非弾性現象に由来すると考えられる。非ドープ型の TiO₂ においても同様の性質が現れたことから、この弾性軟化は添加剤によらない点欠陥に起因するものだと考えられる。このような非弾性現象を高度に制御することができれば、弾性率の調整や柔軟性の付与など、セラミックスの高機能化につながる新たな展開が期待される。

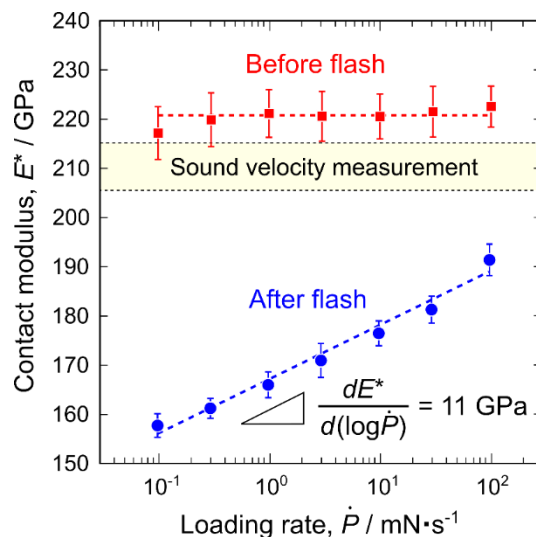


図 2. フラッシュ処理を施す前後の 8YSZ 試料における接触弾性率の試験速度依存性 [3]。

代表的な論文

- [1] H. Masuda, K. Morita, M. Watanabe, T. Hara, H. Yoshida, T. Ohmura, Ferroelastic and plastic behaviors in pseudo-single crystal micropillars of nontransformable tetragonal zirconia, *Acta Materialia*, **203** (2021) 116471.
- [2] 増田紘士, セラミックスのマイクロ力学特性と塑性変形機構, *まてりあ*, **60** (2021) 96–100.
- [3] H. Masuda, K. Morita, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Yoshida, Anelasticity induced by AC flash processing of cubic zirconia, *Acta Materialia*, **227** (2022) 117704.
- [4] 増田紘士, フラッシュ処理を施したセラミックスにおける特異な力学応答, *粉体および粉末冶金*, **70** (2023) 30–35.
- [5] H. Masuda, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Yoshida, Optical and mechanical properties of rutile TiO₂ subjected to AC flash processing, *Scripta Materialia*, **246** (2024) 116088.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hiroshi Masuda, Tomoharu Tokunaga, Takahisa Yamamoto, Hidehiro Yoshida	4. 巻 246
2. 論文標題 Optical and mechanical properties of rutile TiO ₂ subjected to AC flash processing	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 116088
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2024.116088	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 -

1. 著者名 MASUDA Hiroshi	4. 巻 70
2. 論文標題 Anomalous Mechanical Responses in Flash-Processed Ceramics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 30～35
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.70.30	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 増田 紘士, 吉田 英弘	4. 巻 41
2. 論文標題 フラッシュ焼結技術による柔軟なセラミックスの創出	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 FCレポート	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 増田 紘士, 吉田 英弘	4. 巻 43
2. 論文標題 通電焼結技術を利用した柔軟なセラミックスの創出	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 44～50
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Hiroshi Masuda, Koji Morita, Tomoharu Tokunaga, Takahisa Yamamoto, Hidehiro Yoshida	4. 巻 227
2. 論文標題 Anelasticity induced by AC flash processing of cubic zirconia	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2022.117704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Masuda, Koji Morita, Makoto Watanabe, Toru Hara, Hidehiro Yoshida, Takahito Ohmura	4. 巻 203
2. 論文標題 Ferroelastic and plastic behaviors in pseudo-single crystal micropillars of nontransformable tetragonal zirconia	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 116471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.11.013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 増田紘士	4. 巻 60
2. 論文標題 セラミックスのマイクロ力学特性と塑性変形機構	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 96~100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.60.96	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11件 (うち招待講演 1件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Hiroshi Masuda, Tomoharu Tokunaga, Takahisa Yamamoto, Hidehiro Yoshida
2. 発表標題 Rate-dependent nanoindentation responses of AC-flash-processed TiO ₂
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 増田 紘士, 徳永 智春, 山本 剛久, 吉田 英弘
2. 発表標題 交流フラッシュ処理を施したルチル型TiO ₂ における弾性軟化
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期 (第173回) 講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 増田 紘士
2. 発表標題 セラミックスへのフラッシュ現象に伴う特異な力学応答
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Masuda, Koji Morita, Tomoharu Tokunaga, Takahisa Yamamoto, Hidehiro Yoshida
2. 発表標題 Anelastic mechanical responses of AC-flashed yttria-stabilized zirconia
3. 学会等名 MSE 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増田 紘士, 森田 孝治, 吉田 英弘
2. 発表標題 立方晶ジルコニアへの通電処理による非弾性変形の発現
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田 紘士, 森田 孝治, 吉田 英弘
2. 発表標題 通電処理を施したイットリア安定化ジルコニアにおける結晶欠陥の力学応答—フラッシュ焼結機構の理解に向けて
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Masuda, Koji Morita, Hidehiro Yoshida
2. 発表標題 Rate-dependent nanoindentation response of flash-processed cubic zirconia
3. 学会等名 MRM2021 Materials Research Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田 紘士, 森田 孝治, 吉田 英弘
2. 発表標題 フラッシュ処理を施した立方晶イットリア安定化ジルコニアの局所力学応答
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Masuda, Koji Morita, Makoto Watanabe, Toru Hara, Hidehiro Yoshida, Takahito Ohmura
2. 発表標題 Pseudo-single crystal micropillar compression study of nontransformable tetragonal zirconia
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2021) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増田 紘士, 佐々木 和, 北岡 泰佑, 大村 孝仁, 吉田 英弘
2. 発表標題 フラッシュ処理を施したジルコニアセラミックスの微小力学特性評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2020年度秋季大会 (第126回講演大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田 紘士, 森田 孝治, 渡邊 誠, 原 徹, 吉田 英弘, 大村 孝仁
2. 発表標題 ジルコニアの強弾性ドメイン活性化による変形及び強靱化挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 セラミックスの製造方法及びセラミックス	発明者 増田紘士, 吉田英弘	権利者 国立大学法人東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-138876	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関