

令和 元年 6 月 21 日現在

機関番号：12401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0229

研究課題名（和文）混合伝導性ペロブスカイト型酸化物の超弾性挙動とイオン伝導（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Ferroelasticity and ionic conductivity of mixed-conducting perovskite oxides
(Fostering Joint International Research)

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） 10,900,000円

渡航期間：12ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノインデンテーションおよびマイクロピラーを用いて、強弾性セラミックスの挙動評価を行うことを目的とした。球状圧子を用いたナノ・マイクロインデンテーション試験およびマイクロピラー圧縮試験、さらに有限要素解析をあわせて行った。評価のために必要な精度を明らかにした。主に、燃料電池や酸素分離膜に使用される混同伝導性セラミックスを研究対象とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ・マイクロインデンテーションおよびマイクロピラー圧縮試験を用いた強弾性セラミックスの機械的挙動の評価手法を提案するとともに、両手法における実験上の必要精度を明らかにした。本共同研究を通じ、次世代エネルギーを支える高温強弾性セラミックスの力学挙動評価に関して、持続的かつ確固たる国際共同研究基盤を築くとともに、新たな国際共同研究ネットワークを構築することができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, ferroelasticity of mixed-conducting ceramics were investigated by using nano/micro-indentation technique with spherical indenters and compression test of micropillars. In addition to experiments, finite element analysis were performed to determine the necessary resolution for the intended evaluation.

研究分野：材料力学

キーワード：強弾性 ナノインデンテーション

1. 研究開始当初の背景

酸素イオン・電子混合伝導体は、酸素燃焼技術の酸素分離膜や固体酸化物形燃料電池(SOFC)の空気極材料としての利用が期待されている。特に、高い酸素イオン伝導性を有する混合伝導体の開発が国内外で行われている。(電子伝導性>>イオン伝導性であるため)

一方、力学的観点からは、実用における混合伝導体は、過大な応力下にあることが指摘されている。例えば酸素分離膜は、高温かつ物理的拘束状態で使用されるために熱ひずみが発生し、さらに分離膜前後で酸素分圧差(酸素空孔分布)があるために化学ひずみが発生する。これらのひずみは過大な応力を引き起こすため、破壊事故やイオン伝導性能への影響が懸念されている。したがって、当該材料の力学的特性を明らかにすることは、酸素燃焼技術やSOFCの安全性を保証する上で必須であり、また力学的な応力・ひずみがおよぼす酸素イオン伝導性への影響を解明することは、当該技術の性能保証上重要である。さらに、力学的ひずみによるイオン伝導率向上の可能性が示されれば、混合伝導体の材料開発において新たな知見を与えることが期待される。近年の研究代表者らの研究により、これらの混合伝導体が極めて特異な力学的挙動(強弾性)を示すことが明らかにされている。一般の弾性材料とは大きく異なり、強弾性材料の応力・ひずみ関係は強い非線形、ヒステリシス、不可逆変形を示す上、荷重・熱履歴に大きく依存した複雑な挙動を示す。

2. 研究の目的

緻密質・多孔質の強弾性混合伝導酸化物における強弾性ドメイン形成機構の解明と挙動予測モデルの構築を目標として、本研究では局所的な機械的挙動評価を可能とするナノ・マイクロインデンテーションを用いた強弾性挙動評価法の確立を目的とした。

3. 研究の方法

ナノ・マイクロインデンテーションを用いた実験と、超弾性材料モデルを用いた有限要素解析を併せて行うことにより、インデンテーション法による局所的な強弾性挙動の評価を試みた。本評価のための強弾性材料として、固体酸化物形燃料電池の空気極や酸素分離膜として一般的に用いられるLa-Sr-Co-Fe-O(LSCF)を主な研究対象とした。基本的な材料作製や試料準備は埼玉大学で行い、実験・解析は主に共同研究先でディスカッションを交えながら行った。

4. 研究成果

本研究では、ナノインデンテーションおよびマイクロピラーを用いて、強弾性セラミックスの評価を行うことを目的とした。球状圧子を用いたナノ・マイクロインデンテーション試験およびマイクロピラー圧縮試験、さらに有限要素解析をあわせて行った。

球状圧子を用いたナノ・マイクロインデンテーションの有限要素解析より、強弾性挙動を荷重・変位線図には見ることはできないが、負荷・除荷サイクルを用いて得られるインデンテーション応力・ひずみ線図においては強弾性挙動が明確に得られ、一軸負荷試験下での応力・ひずみ線図を予測できることがわかった。一方、本理論の適用限界のため、上限臨界応力以上では予測された応力・ひずみ線図に比較的大きな誤差が生じることを理由とともに明らかにした。実験においては、スイッチングひずみの小ささと現状の変位測定精度の関係で、強弾性挙動の評価が難しいことが明らかとなったが、共同研究期間を通じて、イギリス・ドイツ両共同研究先が保有・使用するナノインデンター企業の開発技術者らと度重なる打ち合わせを行うことができ、非常に有意義な議論を交わすことができた。

ナノインデンテーションさらにはフラットパンチも強弾性評価が難しいことが明らかになったことから、さらにマイクロピラー圧縮試験による強弾性評価を試みた。マイクロピラー圧縮試験の有限要素解析より、ある程度以上のアスペクト比を持ったマイクロピラーを用いることで、見かけの応力・ひずみ線図に強弾性挙動が観察される可能性を明らかにした。実験においては、強弾性が観察される結晶方位でのマイクロピラーの作製およびマイクロピラーの圧縮試験とin-situ観察を行った。まず試験片を鏡面研磨することにより強弾性ドメイン観察を行った。次に電子線後方散乱回折により、強弾性ドメインスイッチングの観察に適した結晶方位を有する結晶粒(かつ十分な粒径を持ち、研磨痕が少なく、さらに他の候補となる結晶粒から十分に離れているもの)の選択を行った。次に、選択した結晶粒について、集束イオンビームを用いて角柱状のマイクロピラーの作製を行った。作製したマイクロピラーについて、圧縮・破壊試験およびin-situ観察を行い、世界で初めての強弾性セラミックスのマイクロピラー試験に成功したが、スイッチングひずみの小ささと現状の変形観察精度の関係により、目標精度での強弾性挙動の評価が難しいことが明らかとなった。

本国際共同研究を通じて新たに知り合った研究者を含めた研究メンバーで、新たに高温擬弾性セラミックスの研究を開始した。室温から高温において、本セラミックス(緻密質・多孔質)の機械的挙動評価に関して、有意義な成果を挙げる事ができた。本事業を通じて、これまで行ってきた国際共同体制を基にさらに確固たる連携基盤を築くことができたとともに、新たな国

際共同研究ネットワーク基盤を構築することができた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文(全て査読あり)〕(計13件)

- (1) Wakako Araki, Xin Wang, and Alan Atkinson.
Can Ferroelasticity be Evaluated by Nanoindentation?,
Journal of the European Ceramic Society 38, 4495-4501 (2018).
- (2) Wakako Araki, Jesus Gonzalez-Julian, and Jürgen Malzbender.
High temperature compressive creep of dense and porous Cr₂AlC in air,
Journal of the European Ceramic Society (Accepted in April 2019).
- (3) Md. Nurul Islam, Wakako Araki, and Yoshio Arai.
Mechanical properties of ferroelastic La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} with various porosities and pore sizes,
Journal of Materials Science 54, 5256-5265 (2018).
- (4) Wakako Araki, Atsushi Yoshinaga, and Yoshio Arai.
Self-Pulverisation Oxides Added with Lanthanum Oxide,
Materials Letters 237, 236-239 (2018).
- (5) Wakako Araki, Xin Wang, and Alan Atkinson.
Can Ferroelasticity be Evaluated by Nanoindentation?,
Journal of the European Ceramic Society 38, 4495-4501 (2018).
- (6) Shunsuke Harada, Yoshio Arai, Wakako Araki, Takafumi Iijima, Akimoto Kurosawa, Tomoyuki Ohnuchi and Noriyuki Sasaki
A simplified method for predicting burst pressure of type III filament-wound CFRP composite vessels considering the inhomogeneity of fiber packing,
Composite Structures 190, 79-90 (2018).
- (7) Wakako Araki, Qiu Miaolong, and Yoshio Arai.
Oxygen Non-stoichiometry of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} under Uniaxial Compression Evaluated by Coulometric Titration,
Electrochimica Acta 253, 339-343 (2017).
- (8) Md. Nurul Islam, Wakako Araki, and Yoshio Arai.
Mechanical Behavior of Ferroelastic Porous La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} Prepared with Different Pore Formers,
Ceramics International 43, 14989-14995 (2017).
- (9) Md. Nurul Islam, Wakako Araki, and Yoshio Arai.
Mechanical Behaviour of Ferroelastic LaAlO₃,
Journal of the European Ceramic Society 37, 1665-1671 (2017).
- (10) Wakako Araki, Kazutaka Takeda, and Yoshio Arai.
Mechanical Behaviour of Ferroelastic Lanthanum Metal Oxides LaMO₃ (M = Co, Al, Ga, Fe),
Journal of the European Ceramic Society 36, 4089-4094 (2016).
- (11) Wakako Araki, Kazuto Shionoya, and Yoshio Arai.
Ferroelastic Mechanical Behaviour of Porous La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d},
Ceramics International 42, 14614-14617 (2016).
- (12) Wakako Araki, Masashi Miyashita, and Yoshio Arai.
Strontium Surface Segregation in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} Subjected to Mechanical Stress,
Solid State Ionics 290, 18-23 (2016).
- (13) Ying Zou, Wakako Araki, Maria Balaguer, Jürgen Malzbender.
Elastic Properties of Freeze-Cast La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d},
Journal of the European Ceramic Society 36, 1651-1657 (2016).

〔学会発表〕(計 32 件)

(1) Wakako Araki, Jesus Gonzalez-Julian, and Jürgen Malzbender. High Temperature Creep Behaviour of Dense and Porous Cr₂AlC, Material Science and Smart Materials 2018, Glasgow (9 Aug 2018).

(2) 松本 麻人, 荒木 稚子, Jesus Gonzalez-Julian, Jürgen Malzbender, 荒居 善雄. MAX 相 Cr₂AlC の酸化被膜と機械的特性, 日本機械学会 関東支部 第 25 期総会・講演会, 19C17 (2019 年 3 月 19 日)

(3) 荒木 稚子, Xin Wang, Alan Atkinson. ナノインデンテーションによる強弾性セラミクスの特性評価, J0310204, 日本機械学会 2018 年度年次大会 (2018 年 9 月 11 日)

6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名: アラン アトキンソン

ローマ字氏名: Alan Atkinson

所属研究機関名: インペリアルカレッジロンドン

部局名: 材料工学科

職名: 名誉教授

研究協力者氏名: ユーゲン マルツベンダー

ローマ字氏名: Jürgen Malzbender

所属研究機関名: ユーリッヒ研究所

部局名: エネルギー環境第二部門

職名: チームリーダー

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名: 荒居 善雄

ローマ字氏名: Yoshio Arai

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、研究者個人に帰属されます。