

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14052

研究課題名(和文)機能性酸化物の超高靱性化に向けた挑戦

研究課題名(英文)Challenge for ultra-high toughening of functional oxide

研究代表者

佐藤 一永 (SATO, Kazuhisa)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50422077

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、脆弱なセラミックス材料を対象に新たなコンセプトで粘り強さを付与するための方法を探った。今回は、セリア系酸化物を対象に温度ならびに環境を系統的に変えて機械的特性、酸素欠陥、イオン・電子伝導の変化挙動について検討を行った。機械的特性の重要な要素である縦弾性係数は、還元環境では酸化環境に比べて20%程度低下することがわかった。一方、破壊強度は縦弾性係数とは反対に20%程度向上することが明らかになった。これは、還元環境下において酸素欠陥量の増加に伴って、電子伝導が増加することが影響しているものと考えられる。これにより、酸素不定比性酸化物を探索することで靱性向上に貢献できる材料が開発できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セラミックスというと脆くて弱いイメージがあり、構造材料にはほとんど用いられない。一方、耐熱性や耐薬品性などに優れているため、セラミックス単独で構造材を構築できれば応用範囲は格段に広がる。本研究は全く新たなコンセプトでセラミックスの強度を向上することに成功した。原子同士の結合力を弱め、欠陥近傍の滑りを起こすことで金属的な機能を付与することができたものと思われる。今後、き裂先端近傍の観察をより詳細に行うことで現在の金属材料を凌駕する新材料が開発できることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we searched for a method to give tenacity with a new concept for fragile ceramic materials. Specifically, the temperature and environment were systematically changed for ceria-based oxides, and changes in mechanical properties, oxygen defects, and ion-electron conduction were investigated. It has been found that the elastic modulus, which is an important factor of mechanical properties, decreases about 20% in the reducing environment as compared to the oxidizing environment. On the other hand, it was revealed that the fracture strength was improved by about 20% contrary to the elastic modulus. This fact is considered to be due to the fact that the electron conduction increases as the amount of oxygen defects increases under a reducing environment. Thus, a material that can contribute to the improvement of toughness can be developed by searching for an oxygen non-stoichiometric oxide.

研究分野：無機材料、材料力学

キーワード：セラミックス 酸素不定比性 酸化 還元 強度 靱性 欠陥 電子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人間が快適に生きるために必要な自動車、鉄道、航空機、ビル、橋梁等を初めとする社会インフラは全て“材料”で構成される。その材料は経年劣化、使用環境等の要因によりいつかは必ず破壊する。材料へ求める要求は年々厳しさを増しており、長期的耐久性を持ちつつ安定な材料の開発が求められている。

一方、陶器をはじめとするセラミックスは優れた耐熱性、耐食性、断熱性等の特徴を有するものの、1980年代のファインセラミックスブーム以降、新たなコンセプトに基づいたセラミックス構造体の開発は見当たらない。

本来、セラミックスは、極めて高い原子間結合力を有するため、理想強度は極めて高い。ここに高い靱性(特に粘り強さ)が付与できれば、その応用範囲は無限に広がるであろう。

2. 研究の目的

本研究においては、高い靱性(特に粘り強さ)が加わることで応用範囲が無限に広がるセラミックス(金属酸化物)材料を対象に高い強度信頼性を付与するための基礎研究を推進する。特に、価数の変化が大きく外部より制御が可能な酸素不定比性化合物に着目することで、ナノメートルレベルで変化する原子結合や酸素空孔がマクロレベルの機械的特性にどのように変化するのかを系統的に評価することを目的とする。特に、強度や靱性が予想通りに外部環境により変化するのを見出すことを目標とする。

3. 研究の方法

対象とした材料は酸素不定比性酸化物の中でも申請者により酸素不定比量、酸素空孔濃度と膨張量の関数がすでに得られているセリア系酸化物である。

本研究では、前回のプロジェクト(科研費 若手研究 A ならびに基盤研究 B)で開発した環境制御型機械的特性評価装置を用いて、希土類酸化物固溶したセリア酸化物を 800 の酸化環境から還元環境まで系統的に評価することで弾性特性ならびに破壊強度特性が原子結合や酸素空孔にどのような影響を与えるか評価を行った。

4. 研究成果

本研究では、希土類固溶セリアを対象に 800 環境中で酸化状態を系統的に変化した環境下において機械的な特性評価試験を行った。これにより、原子結合・酸素空孔量・イオン半径等をパラメータとした弾性率ならびに破壊強度評価を行うことに成功した。

図 1 は材料外部の酸素分圧に対する弾性率変化である。材料内部が還元することでセリア系材料は 20%程度も柔らかくなることがわかった。これは、材料内部が還元状態になることで酸素空孔が増え、原子間の結合力が低下することを意味する。セラミックスは寸法安定性が高いため環境により柔らかくなることはあまりないが、不定比性を示すセリアは還元環境中において大きく膨張するのは、このためであろうと推察される。

一方、強度に関して議論する

ために図 2 に材料外部の酸素分圧に対する破壊強度変化を示す。前述した通り、材料内部が還元されることによって酸素空孔が形成され、原子間結合力が低下するのであれば、強度も同程度もしくはそれ以上の低下が見込まれる。実際、結果は図の結果にも現れているように強度は 20%程度も大きく向上した。また、強度のバラツキも大きくなるどころか還元度が高くなる、つまり酸素欠陥量が増えれば増えるほど強度のバラツキが小さくなる。一見、矛盾した結果に見えるが、これは、不定比性により大きく増大する電子電導量が関係しているものと推察できる。電子電導量が増加することでセリア材料内部に金属結合的な結合と共有・イオン結合のゆ

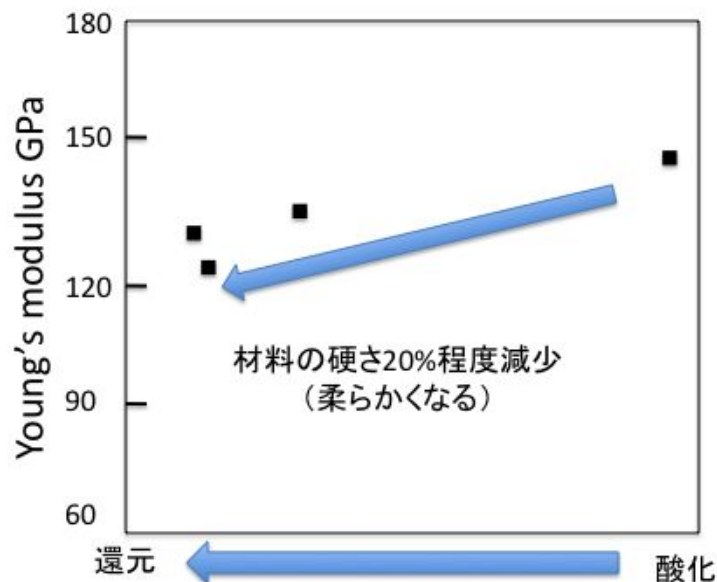


図 1 セリア系セラミックスの弾性率変化の環境依存性

らぎが見られるのではないかと
 思われる。それにより、応力集中
 が発生するき裂先端近傍に滑り
 が発生し、強度つまり靱性が向上
 するのではないかとと思われる。靱
 性が向上することで見かけの強
 度ならびに靱性が向上したもの
 と推察する。今回得られた詳細な
 機構解明は今後進めていく予定
 である。新たな靱性向上メカニ
 ズムを見出すことで今後、金属や高
 分子を凌駕する信頼性を有する
 材料が開発できるのではないかと
 考えている。

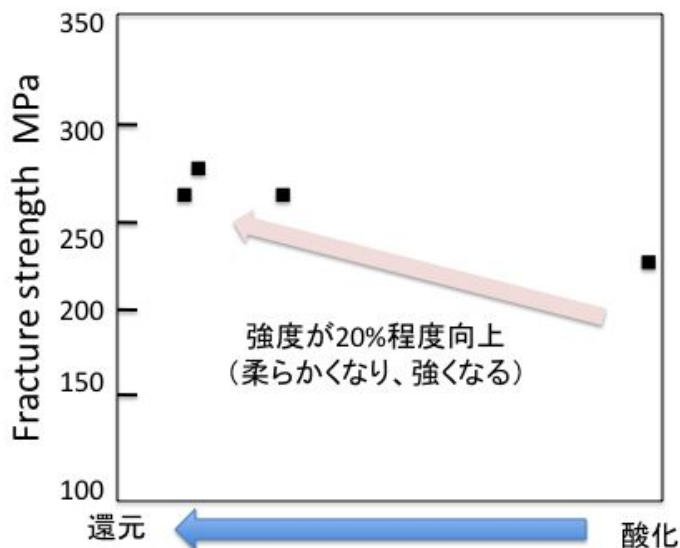


図2 セリア系セラミックスの強度変化の環境依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

1. Hideaki Ito, Kazuhisa Sato, Atsushi Unemoto, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Anisotropy of Fracture Toughness of Stabilized Zirconia Investigated by Nano-Indentation Method, MATERIALS TRANSACTIONS, 査読有, 59(1), 23-26, 2018, DOI: 10.2320/matertrans.MB201705

2. J. Xu, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Sato, T. Hashida, M. Kubo, Parallel Large-Scale Molecular Dynamics Simulation Opens New Perspective to Clarify the Effect of a Porous Structure on the Sintering Process of Ni/YSZ Multiparticles, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 査読有, 9(37), 31816-31824, 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b07737

3. S. Watanabe, K. Sato, F. Iguchi, K. Yashiro, T. Hashida, T. Kawada, Mechanical Strength Evaluation of YSZ, GDC and LSCF under SOFC Operating Conditions, 査読有, ECS Trans. 2017 volume 78, issue 1, 2181-2190, DOI: 10.1149/07801.2181ecst

4. K. Yashiro, T. Kawada, S. Watanabe, M. Muramatsu, T. Sakamoto, S. Hashimoto, K. Terada, M. Sato, T. Hashida, K. Sato, F. Iguchi, H. Yugami, K. Amezawa, T. Nakamura, Y. Kimura, A. Unemoto, Materials Properties for the Simulation of Electro-Chemo-Mechanical Coupling Behavior of SOFC, ECS Transactions, 査読有, 78(1), 2309-2316, 2017, DOI: 10.1149/07801.2309ecst

5. N. Yoshida, T. Sakamoto, N. Kuwata, J. Kawamura, K. Sato, T. Hashida, Electrochemical Degradation Caused by Mechanical Damage in Silicon Negative Electrodes, ECS Transactions, 査読有, 75(20), 31-37, 2017, DOI: 10.1149/07520.0031ecst

〔学会発表〕(計6件)

1. K. Sato, T. Hashida, Classification of Mechanical Damages of Solid State Electrochemical Devices and Strategy for In situ Evaluation, 1st ZJU-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture, March 18-19, 2019

2. Y. YABUTA, K. FUKUI, M. NUMAO, K. SATO, T. HASHIDA, Machine Learning-Supported Visualization of Interior Mechanical Damages in Solid Oxide Fuel Cells Using Terahertz Spectroscopy, 1st ZJU-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture, March 18-19, 2019

3. 薮田 佳絵, 熊田 圭悟, 福井 健一, 沼尾 正行, 佐藤 一永, 橋田 俊之, テラヘルツ分光法に基づく全固体電池の機械学習による内部損傷の可視化, 日本機械学会 2018 年度年次大会, 2018.9.11

4. 熊田圭悟, 佐藤一永, 橋田俊之, 酸化還元サイクル環境中における固体酸化物燃料電池の機械的劣化評価に関する研究, 日本機械学会 2018 年度年次大会, 2018.9.11

5. K. Kumada, K. Sato, T. hashida Investigation of mechanical damage of SOFC caused by electrochemical oxidation using in-situ acoustic emission and electrochemical technique, First International Conference on 4D Materials, 2018.8.28

6. 藪田佳絵, 熊田圭悟, 福井健一, 沼尾正行, 佐藤一永, 橋田俊之, テラヘルツ分光と機械学習を併用した固体酸化物燃料電池の損傷可視化, 平成30年度資源・素材学会東北支部春季大会, 2018.5.25

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/read0210604/>

<https://scholar.google.com/citations?user=ArcsFvUAAAAJ&hl=ja>

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：熊田 圭悟

ローマ字氏名：(KUMADA Keigo)

研究協力者氏名：吉田 尚生

ローマ字氏名：(YOSHIDA Naoki)

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。