

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「革新的力学機能材料の創出に向けたナ
ノスケール動的挙動と力学特性機構の解明」
研究課題「セラミックス粒界・界面における強電界ナ
ノダイナミクス」

研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：吉田 英弘
(東京大学 大学院工学系研究科 教
授)

§1 研究実施の概要

(1)実施概要

本 CREST 研究では、セラミックスにおける粒界・界面強電界ナノダイナミクスの学理を構築し、これに基づき塑性変形の活性化や強電界修復・瞬時接合といった特異なマクロ力学応答を発現させるための理論的指針を獲得することを目指した。本 CREST 研究を着手するに当たって、強電界下マクロ力学応答を調査するべく、強電界印加下での各種機械試験(曲げ、引張りおよび圧縮)を実施するための環境を吉田グループおよび森田グループで整備した。またナノ力学応答計測のためにナノインデントを吉田グループで導入し、強電界処理セラミックスの機械特性・動的挙動の測定を実施した。併せて、強電界処理によりセラミックス材料に導入される原子(点欠陥)配位と電子状態に関する知見を得るため、STEM を中心とした先端ナノ計測と共に蛍光発光分光法や X 線光電子分光法など各種分光分析手法の確立を、山本グループを中心に進めた。こうして、強電界処理セラミックスの力学応答を広範なスケールで調査し、強電界ナノダイナミクスの総合的解析を推進した。

一方、領域会議における領域アドバイザーとの議論の中で、電気化学計測による有効電界強度の決定、セラミックスの高温変形を律速するカチオン拡散に対する強電界の効果検証、ならびに強電界下でのイオンの動的挙動の素過程解明のための理論計算の必要性が指摘された。そこで本 CREST 研究では、小林清主幹研究員(物質・材料研究機構)および渡邊聡教授のグループ(東京大学)をそれぞれ森田グループおよび吉田グループの共同研究者として新たに迎え、電気化学計測ならびに強電界下イオン動的挙動の理論計算に携わるようになった。この電気化学計測のため、インピーダンス計測装置を森田グループで導入した。また拡散計測においては、吉田グループおよび森田グループにおいて強電界下拡散対実験の手法を新たに開発し、計測を実施した。

本 CREST 研究では主に五つの研究項目に取り組み、それぞれ次のような知見をもたらした。

1. 強電界下力学応答の評価: 強電界下でのマクロ機械試験およびナノインデント計測を実施し、強電界は高強度 YSZ セラミックスの高温変形の促進、延性発現、ならびに室温擬弾性(弾性軟化)の顕在化をもたらすことを明らかにした。
2. 先端ナノ構造解析: 強電界処理材の微細組織ならびに原子(点欠陥)配位構造の解析を、STEM、EELS、ならびに蛍光発光分光・X 線光電子分光法により行い、強電界が非平衡酸素欠陥を導入することを明らかにした。
3. 強電界亀裂修復・接合実験ならびに拡散対実験: 強電界ダイナミクスに基づき、亀裂修復、および多結晶緻密体同士の接合を実証した。これらはセラミックスの革新的プロセッシングの提案に繋がると期待される。また強電界下の拡散対実験により、特に粒界でのカチオン拡散が強電界下で劇的に促進されることを明らかにした。
4. 電気化学解析: 強電界印加において実際に動的挙動促進に寄与している有効電圧を評価し、印加電界の大部分が動的挙動の促進に費やされていることを示した。
5. 理論計算に基づく動的挙動促進機構の解明: 強電界下の ZrO_2 を対象とした理論計算により、粒界近傍では電界と垂直な方向にも働く力が生じること、カチオン移動におけるエネルギー障壁が電界下で低減することを示した。

これらの多面的な研究成果を総合し、強電界下でのセラミックスの特異な動的現象の起源が、粒界を中心に導入される非平衡酸素欠陥ならびにそれにより励起されるカチオン拡散にあることを明らかにした。これは学術的にも極めて新規且つ重要なものであり、特に、セラミックス材料が、強電界という外部場下では顕著な延性や弾性軟化を示し得るという事実は材料科学の常識を覆す画期的な内容である。さらに、強電界ナノダイナミクスに基づけば、これまで想像すらできなかったセラミックス部材の加工成形、接合、修復といったプロセッシングが可能であることも本 CREST 研究で実証されており、セラミックスの革新的プロセッシング技術として産業界への波及が期待される。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 強電界下カチオン粒界拡散の促進を実証

概要: 強電界下での拡散対実験手法を新たに考案し、 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ および $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ 拡散対において、特に粒界に沿ったカチオンの拡散が強電界により非熱的に加速されていることを世界に先駆けて初めて実証した。特筆すべきは、この電界効果がいわゆる電気泳動とは別物であり、AC 電界下、且つ電界垂直方向にもカチオンの拡散が促進されていることを明らかにした点である。この現象は、粒界・界面強電界ナノダイナミクスの本質と考えられる。

2. 強電界下で誘起される酸化物結晶中の点欠陥構成の解明

概要: Y_2O_3 安定化 ZrO_2 や Ga_2O_3 など種々の酸化物結晶において、DC だけでなく AC 強電界の印加によって非平衡な酸素空孔が高濃度で形成されることを、蛍光発光に基づく光学的解析より、世界に先駆けて初めて明らかにした。またこのことは、XPS 計測や EELS 計測によっても裏付けられた。このような強電界下で導入される特徴的な原子(点欠陥)配位構造は、上記カチオン拡散促進の起源と密接に関連している。

3. 強電界処理による室温擬弾性(弾性軟化)顕在化の発見

概要: 従来、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 や TiO_2 などの酸化物セラミックス多結晶体が中温域で擬弾性的挙動を示すことが知られていたが、これらに強電界処理を施すことで、室温においても擬弾性的挙動、すなわち速度依存性を伴う弾性軟化を示すことを初めて発見した。擬弾性挙動ならびに蛍光発光に関する調査を踏まえ、強電界下で生成した還元カチオン・荷電酸素空孔からなる点欠陥双極子がイオンの短距離拡散を促進するという極めて重要な知見が得られた。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 強電界ナノダイナミクスに基づくセラミックスプロセッシングの提案

概要: 強電界の働きを利用したセラミックスの焼結は、セラミックスの高速・低温焼結技術として研究が各国で進められているが、本研究により、強電界は焼結のみならずセラミックス部材の高速・低温加工成形や接合、修復手法としても展開可能であることが実証された。すなわち、焼結から加工成形、部材同士の接合、さらには製品の修復までも含む革新的低温・高速・省エネルギーセラミックスプロセッシングを提案するものである。

2. 強電界処理によるセラミックスの弾性率軟化ならびにマシニングフロー解消技術

概要: AC 強電界処理により、各種酸化物セラミックスにおける弾性率軟化ならびに表面微細亀裂(マシニングフロー)の解消・強度上昇が可能であることが示された。こうした技術は、例えば金属とセラミックスの接合部における熱ひずみ(弾性ひずみ)の解消や、生じてしまった微小亀裂の修復に適用できると期待される。これらの強電界処理により、セラミックス部材の用途拡大、異種材料との接合技術、また材料信頼性の向上に寄与し得ると考えられる。

3. 強電界処理による酸化物セラミックスの蛍光発光強度向上

概要: 強電界処理を施すことにより、 F^+ 中心に関係する蛍光発光強度を簡便に且つ効果的に増加させることができることが実証された。本 CREST 研究では、この発見は強電界下で導入される特異な点欠陥の特定に繋がる重要な基礎的知見であった。科学技術としては、従来レアメタル元素のドーピングを中心とした欠陥準位の導入によって図られてきた蛍光発光の発現および増強を、強電界の働きによって実現せしめるものである。

< 代表的な論文 >

1. H. Masuda, K. Morita, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Yoshida, “Anelasticity induced by AC flash processing of cubic zirconia”, *Acta Materialia*, **227** (2022) 117704

概要: 8mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 多結晶体に対し AC 電界処理を施すことで、準静的条件下で速度依存性と回復可能な非弾性変形、すなわち擬弾性的挙動を室温で示すことをナノインデントレーション計測によって初めて示した。強電界下で酸素欠陥が導入されることで、本来中温域で活性化されるようなカチオン周りの点欠陥の可逆的移動が室温でも顕在化するという重

要な知見をもたらし、強電界ナノダイナミクスの起源を解明する大きな一歩となった。

2. H. Motomura, D. Tamao, K. Nambu, H. Masuda, H. Yoshida, “Athermal effect of flash event on high-temperature plastic deformation in Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystal”, *Journal of the European Ceramic Society*, **42** (2022) 5045-5052

概要: $3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶体の高温三点曲げ試験において、強電界を印加することで塑性変形が促進され、顕著な延性を発現することを初めて実証した。その変形挙動ならびに微細組織の詳細な解析を通して、粒界すべりに基づくマクロ塑性変形能の向上が、強電界がもたらす非熱的な効果により引き起こされることを初めて解明した。これは強電界ナノダイナミクスを実証した極めて重要な成果である。

3. S. Kawabata, S. Takahashi, K. Nambu, K. Morita, “Effect of DC and AC electric fields on crack healing behavior in 8 mol% yttria stabilized cubic zirconia polycrystal”, *Journal of the American Ceramic Society*, **106** (2023) 6163-6176.

概要: $8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化 ZrO_2 多結晶体において、ビッカース圧痕により予め導入された亀裂が、10 分の強電界印加によって修復されることを発見した。このことは強電界ナノダイナミクスがセラミックスの修復に応用できることを初めて実証したものであり、また、粒径や強電界処理条件をパラメータとした系統的な実験と、亀裂修復前後の微細組織の先端ナノ計測を通して、強電界ナノダイナミクスにおける物質輸送ならびに粒界の役割を解明する上で重要な結果となった。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 吉田グループ

研究代表者: 吉田 英弘(東京大学大学院工学系研究科 教授)

主たる共同研究者: 渡邊 聡(東京大学大学院工学系研究科 教授)

増田 紘士(東京大学大学院工学系研究科 講師)

清水 康司(産業技術総合研究所 研究員)

LU, Anh Khoa A.(東京大学大学院工学系研究科 助教)

研究項目

- ・強電界下曲げ試験
- ・高温ナノインデンテーション試験
- ・強電界下接合試験
- ・理論計算解析

② 森田グループ

主たる共同研究者: 森田 孝治(物質・材料研究機構電子・光機能材料研究センター 主席研究員)

小林 清(物質・材料研究機構電子・光機能材料研究センター 主幹研究員)

研究項目

- ・通電下高温変形挙動その場評価試験
- ・粒成長・拡散対実験
- ・強電界下修復試験
- ・電気化学応答解析

③ 山本グループ

主たる共同研究者: 山本 剛久(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

徳永 智春(名古屋大学大学院工学研究科 助教)

研究項目

- ・蛍光発光／TEM／HRTEM／STEM ex-situ 先端ナノ計測およびその支援
- ・各種分光分析計測

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

・海外研究者との連携、ネットワーク形成

本研究期間に亘り、Olivier Guillon 教授(ドイツ・Jülich 研究所/Aachen 大学)と CeO₂ 系セラミックスのクリープ変形に対する AC 電界効果に関して共同研究を実施してきた。また本 CREST 事業の発端となったフラッシュ焼結を開発した Rishi Raj 教授(米国・Colorado 大学 Boulder)とは国際会議の開催や国際プロジェクト立案で密な連絡を取り合っている他、金属における electroplasticity(電気塑性)で実績を挙げている Heung Nam Han 教授(韓国・ソウル国立大学)と本研究に関する発表をきっかけに交流を始め、共同研究の可能性について協議を進めている。なお、O. Guillon 教授、H.N. Han 教授と吉田らにより、金属及びセラミックス材料の電気塑性に関する review paper を執筆しており、近く Annual Review of Materials Research 誌に掲載の予定である。

・国内の研究チーム外の連携、協働

さがけナノ力学研究者の中村篤智教授とは吉田グループと研究室間でのセミナーを実施するなど密に交流し、協働で大型予算の獲得を目指している。同研究者の栃木栄太准教授とは共同研究に着手し、共著論文(Aoki *et al.*, *Nature Comm.* 2024)を出版した。今後も引き続き協働していく計画である。また、粉体粉末冶金協会や日本セラミックス協会で企画運営した講演大会を通じて、通電焼結や固相粒子積層プロセスの研究者との研究討議・連携の検討を進め、曾我公平教授(東京理科大学)、寺田大将准教授(千葉工大)、篠田豊准教授(宇部高専)との共同研究ならびに若手研究者の育成を行った。