

MERIT インターンシップ(国内)報告書

工学系研究科マテリアル工学専攻
幾原研究室 MERIT7 期生
中出博暁

採用期間

2021年11月4日～12月24日

受け入れ先

東ソー株式会社

実施内容

本インターンは1: 正方晶ジルコニアにおける相変態強化機構の解析的議論の検討、2: 正方晶ジルコニア相変態強化に関する研究の調査、3:特許調査、に関する内容について行った。以下にそれぞれの活動の概要を記載する。なお、本インターンは昨今の感染症状況に鑑み、インターン先企業への直接の出向を伴わず、自身で文献を調査したのちオンラインミーティングにて議論を行うという形式で行った。

1. セラミック材料は一般に高い強度を有する一方で靱性が低く、試料内に亀裂を有するときその先端における特異的な応力集中の影響で容易に破断することが知られている。ところが、正方晶ジルコニアにおいては相変態強化と呼ばれる機構によってセラミック材料としては例外的な高い靱性が発現していることが知られている。これは、ジルコニアにおける正方晶-単斜晶相変態が体積膨張を伴う無拡散相変態であり、これが亀裂先端における応力場の影響で発生し進行するため、亀裂先端で体積膨張を生じ亀裂開口応力を緩和するためであると考えられている。この亀裂先端相変態における体積膨張の破壊靱性への影響は、連続体力学による検討が行われており、本インターンではこれを調査することおよび自身の実験結果との比較を行った。

解析的に強靱化機構を検討する上で、試料は等方連続弾性体であること、相変態領域が亀裂先端における応力分布にそのまま従うこと、相変態領域は剪断を伴わず等方的に膨張することを仮定する。この仮定の下で計算を行うと、亀裂先端の応力で相変態が発生した場合の靱性向上分 $\Delta K_C = 0$ となり、強靱化の効果は得られていないことになる。更に相変態領域内を亀裂が進展していくと、 ΔK_C は相変態領域の幅 w と相変態領域内を進展した亀裂長 Δa の比 $\Delta a/w$ の関数として表される有限の値を持つこととなる。本結果を実験結果と比較するために、TEM 内その場機械試験ホルダーを用いて正方晶イットリア添加ジルコニア薄膜に相変態と亀裂を導入し、同時取得した荷重変位曲線から R 曲線を再現して破壊靱性値の上昇量 ΔK_C を解析した。その結果、相変態が進行している時

刻ではその他の時刻に比してやや高い ΔK_C を示し、その他の時刻では上述の計算により算出される ΔK_C と同等の値を示した。従って、相変態による強靱化は上述のモデルのような静的なものだけでなく、動的に相変態が進行していることによる効果も現れていることが示唆された。

2. 正方晶ジルコニアを含む組織が高い破壊靱性を示すこと、これが正方晶-単斜晶マルテンサイト変態に依ることは 1975 年、Garvie らによって発見された¹。本インターンでは、この発見以降現在に至るまでの研究の推移を調査した。組織観察については、Hayakawa ら(1989)による精緻な TEM 観察²や Deville ら(2003)による AFM 観察³によって相変態の結晶学的側面が解明されてきた。さらに観察手法が発展し、Kasatkin ら(2004)や Wu ら(2011)は原子分解能を有する TEM を用いて正方晶-単斜晶組織の観察を試みている^{4,5}。ただし、相界面においては原子位置が明瞭に観察されず、その原子構造については未だ不明なのが現状である。続いて機械特性に関して述べる。Eichler ら(2006)は結晶粒径を制御して破壊特性を測定しており、正方晶安定性と破壊特性の関連性を述べている⁶。また Chevalier ら(1999)は、正方晶ジルコニアが水蒸気の存在下で劣化することに注目し、その程度について環境や材料を変えて検討している⁷。次に理論的な研究について、まずは前節で述べたような解析的計算が 1980 年頃に発達した。これは 1950 年頃に破壊力学分野が急速に発展してきたこととも関係している。これらの論文の中で、引用数などの観点から現在最も影響力の大きいものは McMeeking らが 1982 年に発表したもの⁸である。また理論的研究としてはマルテンサイト変態の理論に基づく結晶学的解析も盛んに行われている。中でも、Kelly ら(2002)の解析⁹は特に重要なものであり、現在の実験・計算研究においても頻繁に参照されている。最後に理論計算的研究について述べる。前述の通り原子分解能での正方晶-単斜晶界面観察は困難であり、原子モデルが存在しないため現状第一原理計算によるアプローチは困難である。近年は、計算機性能の向上によって分子動力学シミュレーションによるアプローチが可能となっており、Zhang ら(2016)による報告¹⁰は原子レベルの挙動に迫ることができる貴重な成果となっている。また、フェーズフィールド法による相変態進展の動的挙動の議論も行われており、Mamivand ら(2014)の単結晶内亀裂に関する結果¹¹に始まり、現在では多結晶体における結果を Moshkelgosha ら(2021)が報告¹²している。
3. 本インターンでは実際に企業研究者の方の指導の下、メーカーにおける研究開発において重要な仕事である特許調査を体験した。ここでは、「固体電解質としての応用を目的として高いイオン伝導性を有する立方晶イットリア安定化ジルコニアの開発を行う」という設定で特許調査を行った。調査には特許庁が管轄する特許情報プラットフォーム「J-PlatPat」を用い、検索式は「『タイトル: ジルコニア or ZrO₂』&『明細書: 固体電解質』&『明細書: イオン伝導性』&『明細書: 部分安定化 or 立方晶』&『明細書: イットリア or Y₂O₃』」とした。検索結果は 41 件であり、これを以下の三つの観点から分類した。まず本調査の設定から安定化剤にイットリアを含むものが競合となるため、安定化剤にイ

ットリアを含むものと含まないものに分類した。前者は 16 件、後者は 25 件となった。続いて、特許の種類に基づいて分類した。物質特許は 19 件、製造特許が 19 件、用途特許が 3 件となった。また、権利状況についても分類し、特許査定済が 8 件、権利存続期間満了が 4 件、拒絶が 10 件、審査未請求が 9 件、取り下げが 1 件、抹消が 9 件であった。最終的にイットリア添加かつ権利存続中の物質特許は 8 件であった。以上の調査結果をまとめ、先方に提出した。

謝辞

東ソー株式会社松井光二様、永山仁士様にはインターンの受け入れに際し多大なご尽力を頂き、また強靱化機構に関する議論や特許調査における貴重な知見の共有をして頂きました。ここで深く感謝申し上げます。また、次世代ジルコニア創出社会連携講座のメンバーでもある当研究室の馮斌先生、幾原雄一先生には本インターンの機会を与えて頂き、インターン派遣についてもご理解ご協力を賜りました。ここで感謝申し上げます。

参考文献

- ¹ R.C. Garvie, R.H. Hannink, and R.T. Pascoe, *Nature* **258**, 703 (1975).
- ² M. Hayakawa, N. Kuntani, and M. Oka, *Acta Metall.* **37**, 2223 (1989).
- ³ S. Deville and J. Chevalier, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 2225 (2003).
- ⁴ I. Kasatkin, F. Girgsdies, T. Ressler, R.A. Caruso, J.H. Schattka, J. Urban, and K. Weiss, *J. Mater. Sci.* **39**, 2151 (2004).
- ⁵ Y.-C. Wu and Y.-T. Chiang, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 2200 (2011).
- ⁶ J. Eichler, M. Hoffman, U. Eisele, and J. Rödel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 3575 (2006).
- ⁷ J. Chevalier, C. Olagnon, and G. Fantozzi, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3129 (1999).
- ⁸ R.M. McMeeking and A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 242 (1982).
- ⁹ P.M. Kelly and L.R. Francis Rose, *Prog. Mater. Sci.* **47**, 463 (2002).
- ¹⁰ N. Zhang and M. Asle Zaeem, *Acta Mater.* **120**, 337 (2016).
- ¹¹ M. Mamivand, M. Asle Zaeem, and H. El Kadiri, *Acta Mater.* **64**, 208 (2014).
- ¹² E. Moshkelgosha and M. Mamivand, *Eng. Fract. Mech.* **241**, 107403 (2021).