新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

CREST

セラミックス中に形成された亀裂および損傷の通電修復技術

物質・材料研究機構
機能性材料研究拠点　蛍光体グループ

主席研究員　森田 孝治

2019年11月26日

本技術の概要

- 異種元素および第二相等の修復材を使用することなく、セラミックス中に形成された**亀裂や損傷を修復する技術**
- **通電効果による修復は、世界初の技術**

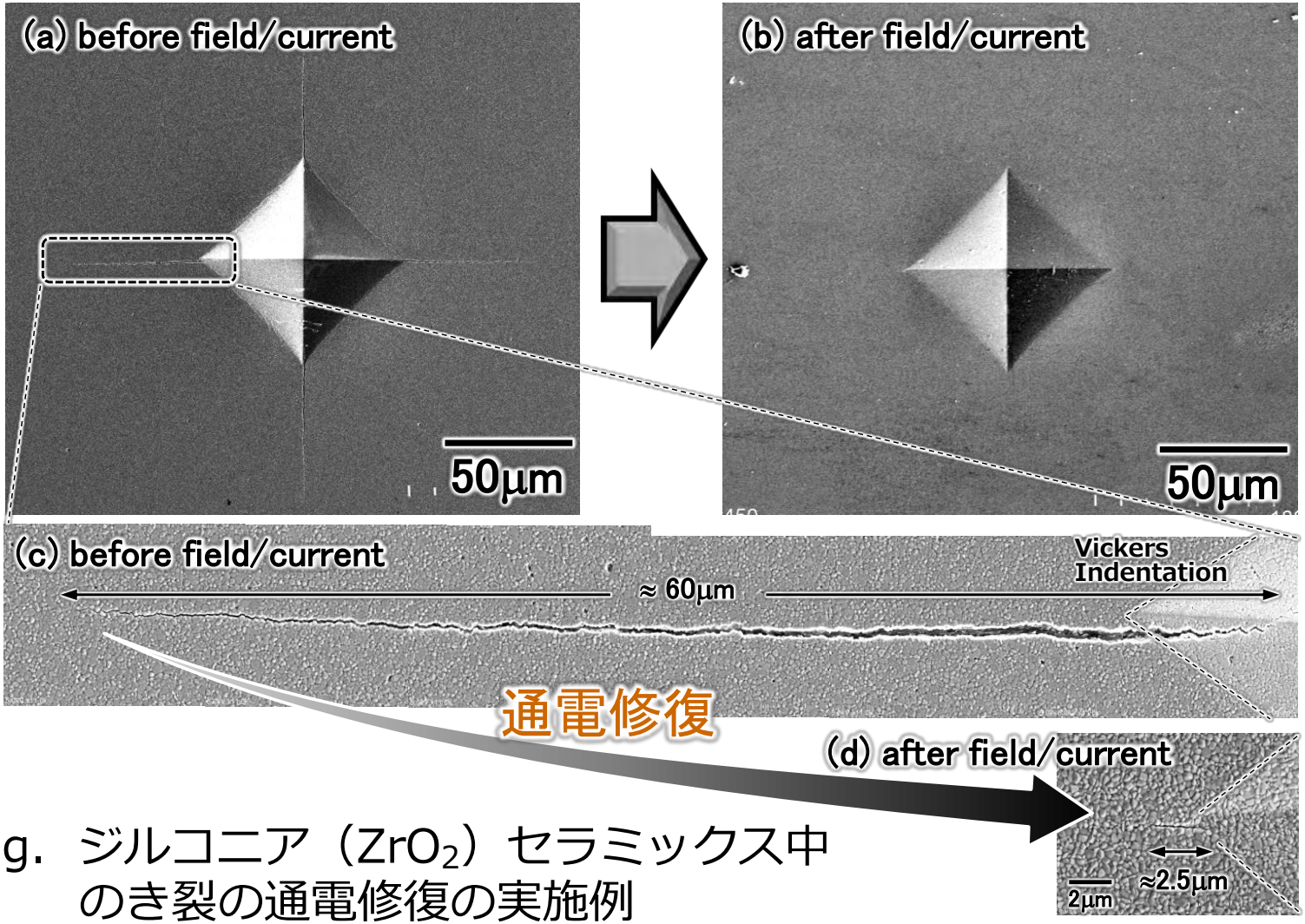
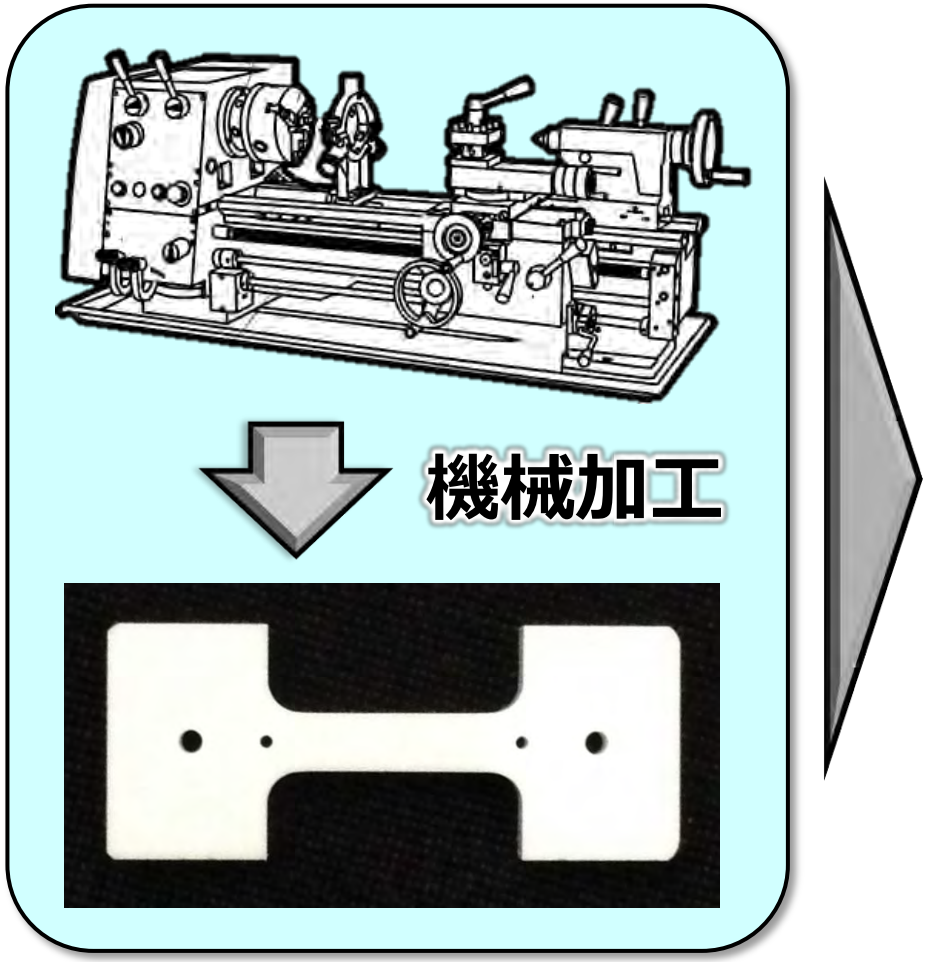


Fig. ジルコニア（ZrO_2）セラミックス中のき裂の通電修復の実施例

セラミックスの課題：脆さ

- 複雑形状の機械加工が可能
- 加工による微視き裂が機械特性を支配

⇒ 微視き裂の修復技術の構築が不可欠



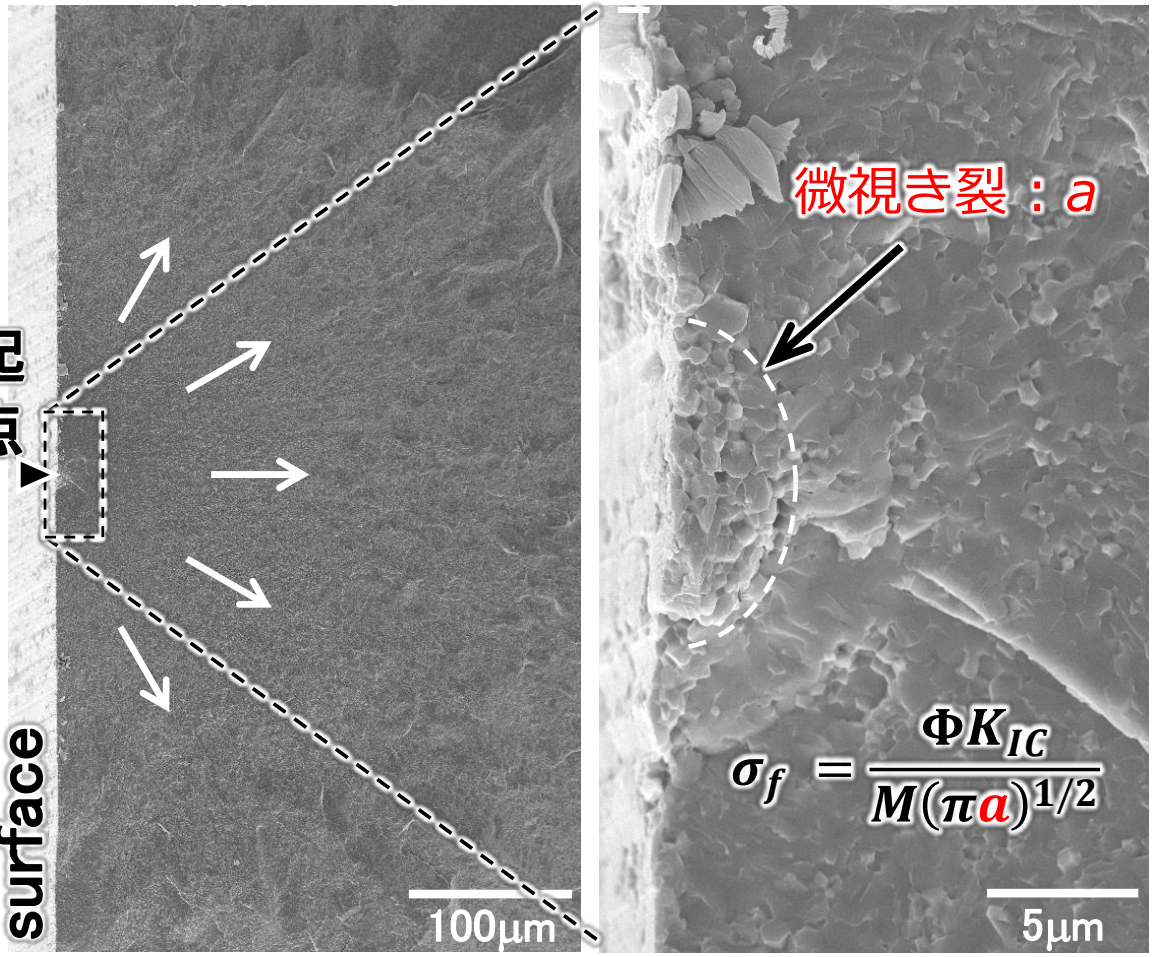
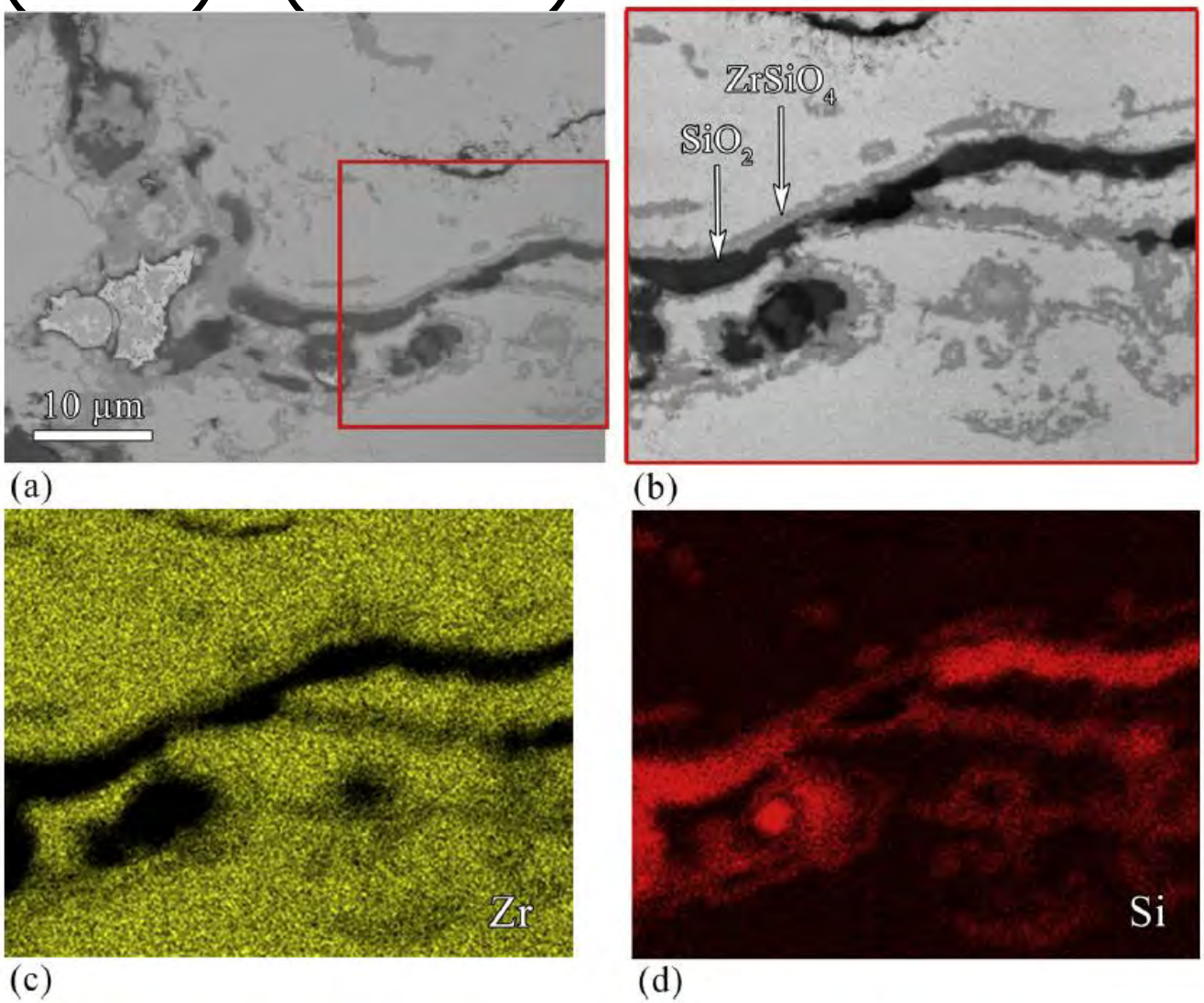


Fig. セラミックスの機械加工例(左) と 破壊起点の微視欠陥例：サイズと強度の関係(右).

従来技術 ：自己治癒

- ZrO_2 / $MoSi_2$ 複合材料の**（高温）自己治癒**
  (母材)（修復材)



亀裂の生成

↓

酸素の侵入

↓ **加熱**

酸化物生成

↓ **結晶化**

亀裂の治癒

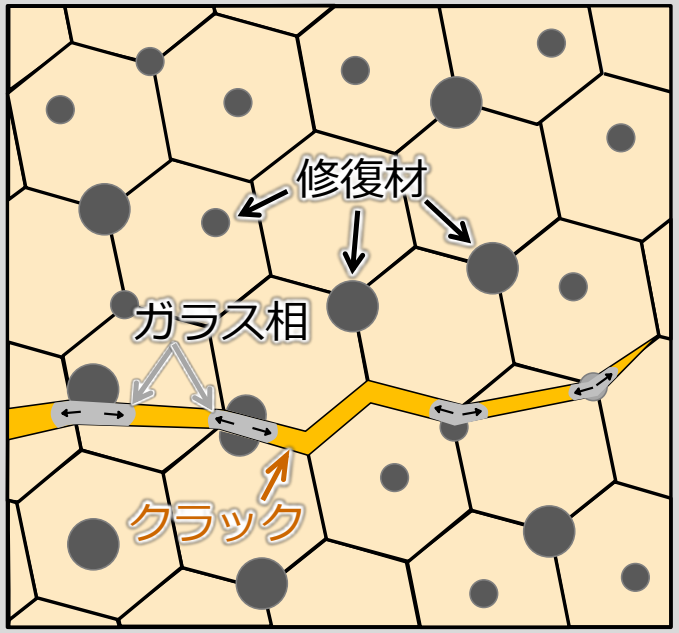
Fig. 修復材を利用したジルコニア（ZrO_2）セラミックスの自己治癒組織の例.

Z. Derelioglu et al., Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 4507–4511

従来技術とその問題点

先行研究では、使用中に発生するき裂の**自己治癒**技術などが研究されており、優れた修復機能であるが、

- ✓ 修復のための組成・組織調整（修復材）が必要不可欠
- ✓ セラミックスの諸特性は、微量元素に敏感
  - ⇒ 特に、SiO_2等は高温にて力学特性が低下する可能性

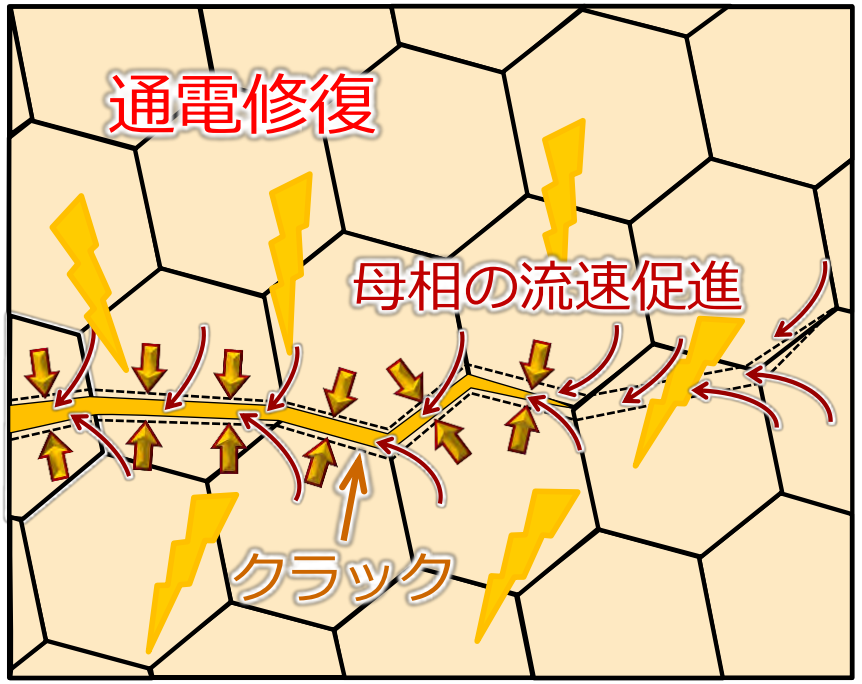


等の課題がある。

今後、既存材への応用の観点から、異種元素の添加・第二相の生成が不要な新たな修復技術が不可欠である。

新技術（通電修復）の特徴と従来技術との比較

- 新技術は、従来手法で必要とされる組成・組織調整(修復材) が不要。
- 従来技術の問題点であった、低融点・脆性な反応相(液相) を介さず修復が可能なため、機械特性も期待。
- 既存の組成・組織のままでも応用が可能であるため、ほぼ全ての材料に適用可能。
- 本技術の適用により、低温・短時間での修復が可能であるため、コストの削減も期待。



新技術の詳細

P. 8-9：

通電効果とは？
フラッシュ現象 と その報告例

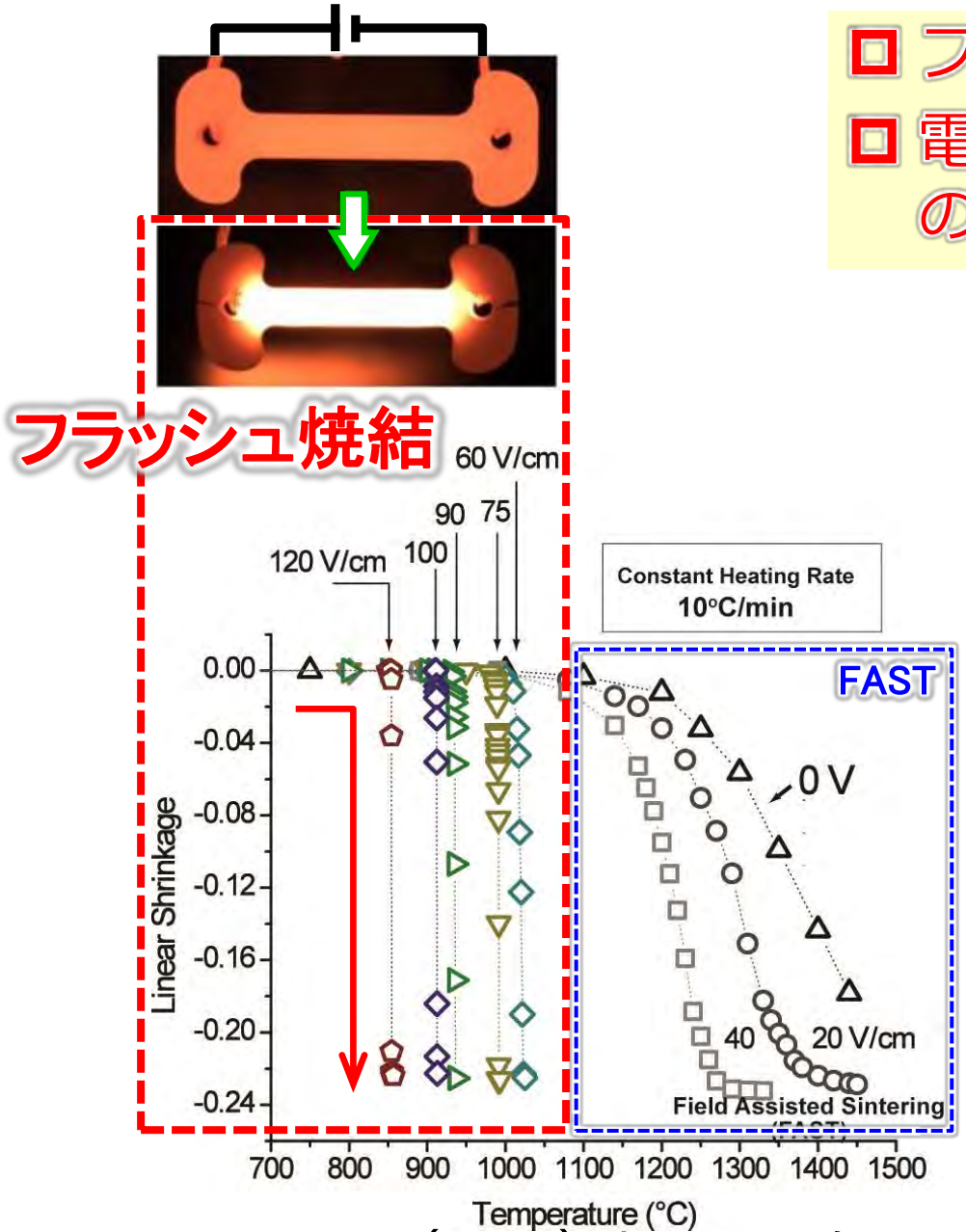
P.10-16：

ジルコニア（ZrO_2）セラミックスにおける
実際の実施例を用いで技術内容の説明

○ 発表済論文
- K. Morita, F. Naito, D. Terada, *J. Euro. Ceram. Soc.*, (2021) in press.
- 内藤、森田、寺田、日本金属学会誌、86 (2022) 印刷中.

通電効果（フラッシュ現象）とは？

- フラッシュ焼結は僅か数秒で終了 (< 5s).
- 電圧制御から電流制御がフラッシュ現象の発現のシグナル.



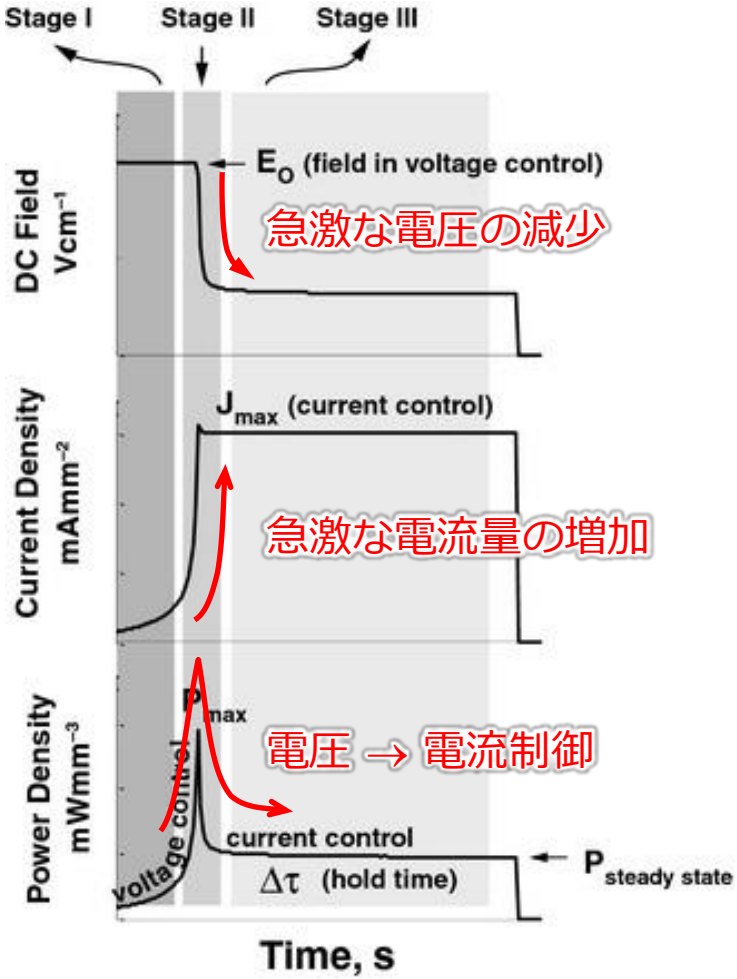


Fig. ジルコニア（ZrO_2）セラミックスのフラッシュ焼結(左) と 通電挙動変化の例 (右).

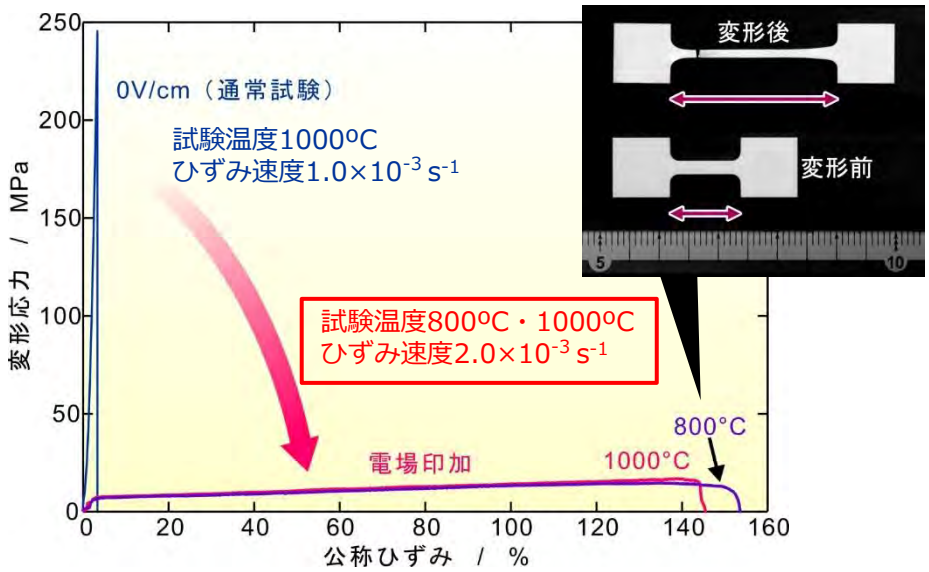
M. Cologna , B. Rashkova, R. Raj, J. Am. Ceram Soc., 93[11] (2010), 3556.　S. K. Jha and R. Raj, J. Am. Ceram. Soc., 97[10] (2014) 3103.

通電効果（フラッシュ現象）の応用例

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

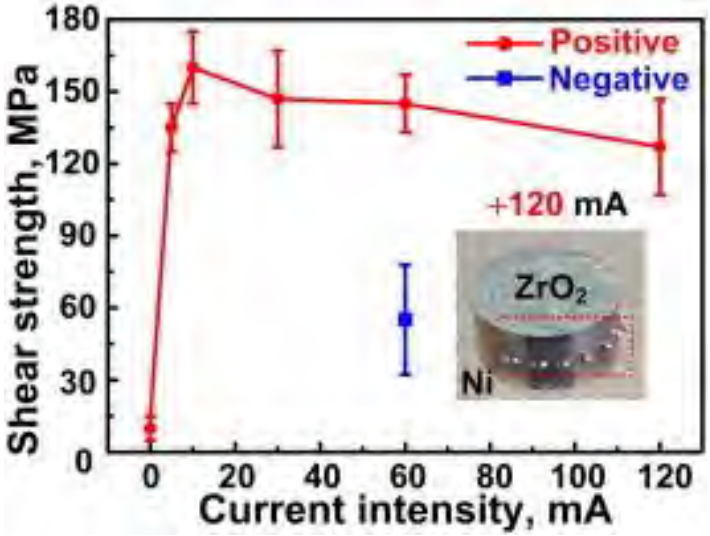
◘ Superplasticity：Y_2O_3 Stebilized ZrO_2

- H. Yoshida, Y. Sasaki, *Scripta Mater.*, **146** (2018) 173.



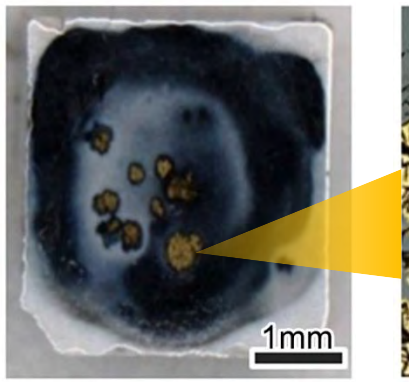
◘ Joining：ZrO_2/Ni, ZrO_2/ZrO_2

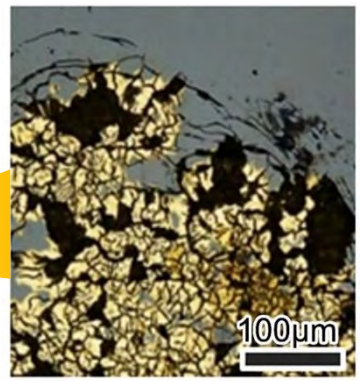
- Bo Yang et al., Scripta Mater., 141 (2017) 41-44.
- Junbo Xia et al., Scripta Mater., 153 (2018) 31-34.
- Junbo Xia et al., J. Euro. Ceram. Soc., 39[10] (2019) 3173-3179.



◘ Synthesis：Zirconium Oxynitride（ZrN_xO_{2-x}）

- N. Morisaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **109** (2016) 083104.





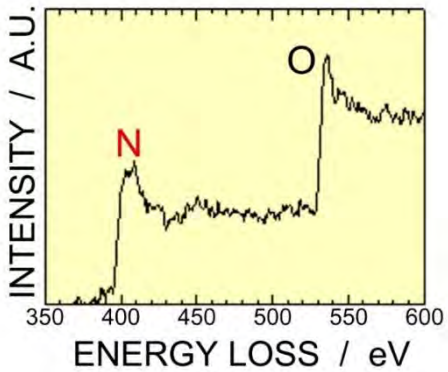


Fig. フラッシュ現象の応用例；超塑性 (左上)、接合 (右上)、および新物質合成 (下).

フラッシュ修復の手順

□ K. Morita, F. Naito, D. Terada, J. Euro. Ceram. Soc., in press (2021)
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.044

材　料

- 8mol%Y_2O_3添加立方晶ZrO_2
  （8Y-CSZ：TZ-8Y、東ソー社製）
- 成型→CIP（392MPa）
- 常圧焼結（大気、1250℃－40時間）

き裂導入

- 8Y-CSZ多結晶（初期粒径：0.8μm）
- ロッド状試験片（1.7x2.5x27mm）
- ビッカース硬さ試験（P=0.3＆5kgf）

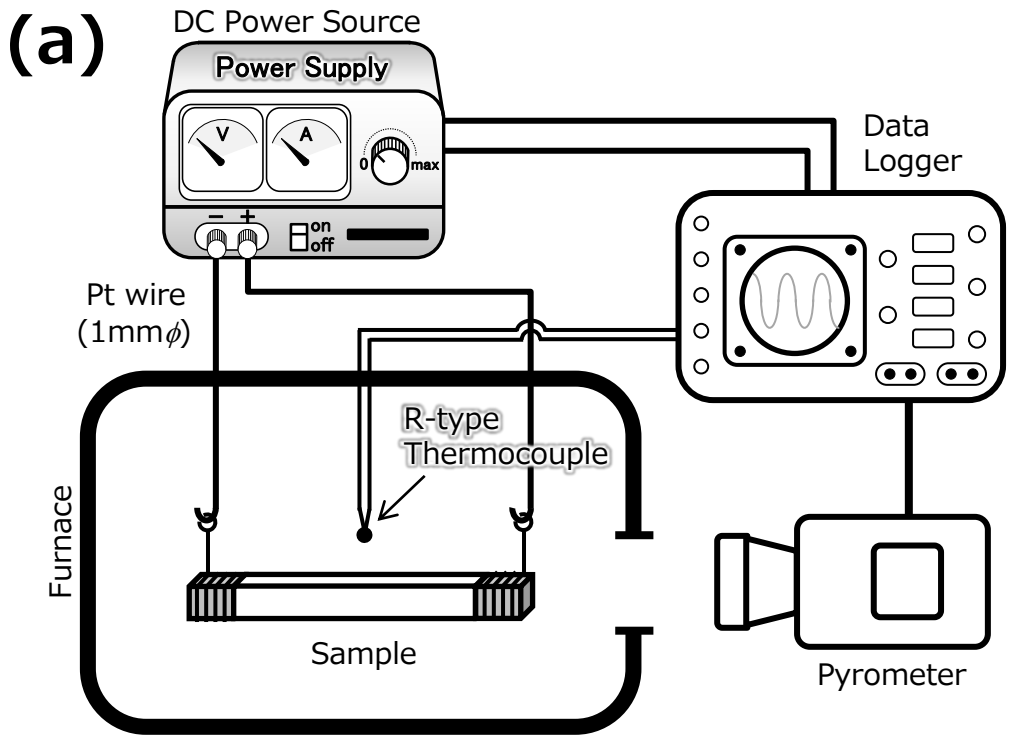
修復処理

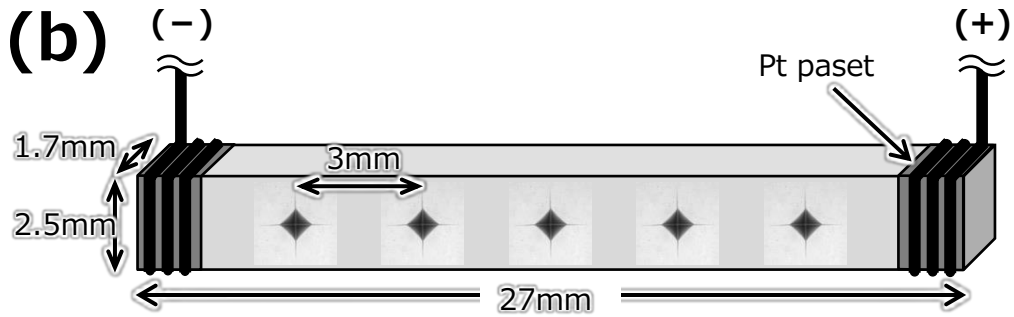
- 通電処理
  炉内温度：T_f = 800 ℃
  試料温度：T_s = 1040 & 1230℃
  処理時間：1-10 min
- イメージ炉
  試料温度：1040 & 1230℃

評　価

$$修復率[\%] = \frac{\Delta \ell}{\ell} = \frac{\ell_0 - \ell}{\ell}$$

ℓ_0：初期亀裂長さ
ℓ　：処理後の亀裂長さ

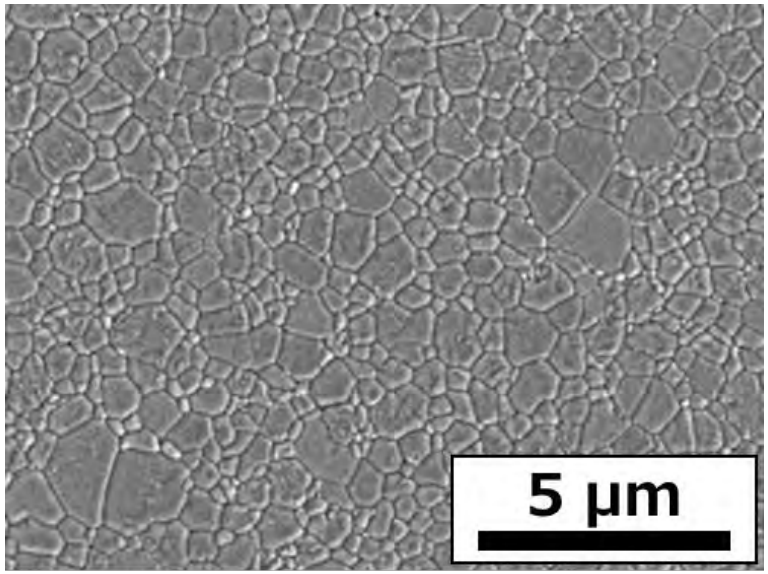




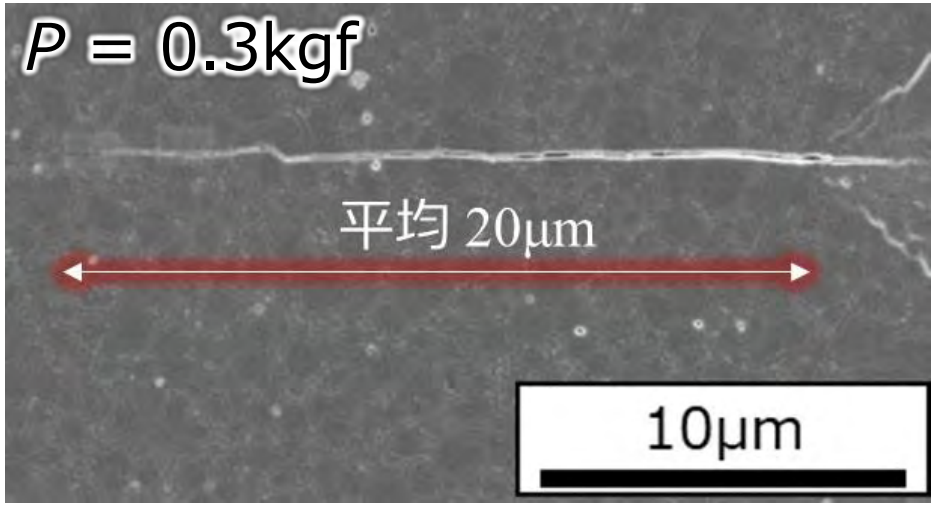
フラッシュ修復に利用した模擬材

ロ 試　料

平均結晶粒径：0.8 μm
密度：$\rho \geqq 98$ %
破壊靭性値：1.77 MPa·$m^{1/2}$
（報告値：1.3-2.2 MPa·$m^{1/2}$ *）
硬さ：1239Hv（報告値： 1250Hv** ）



ロ き裂導入



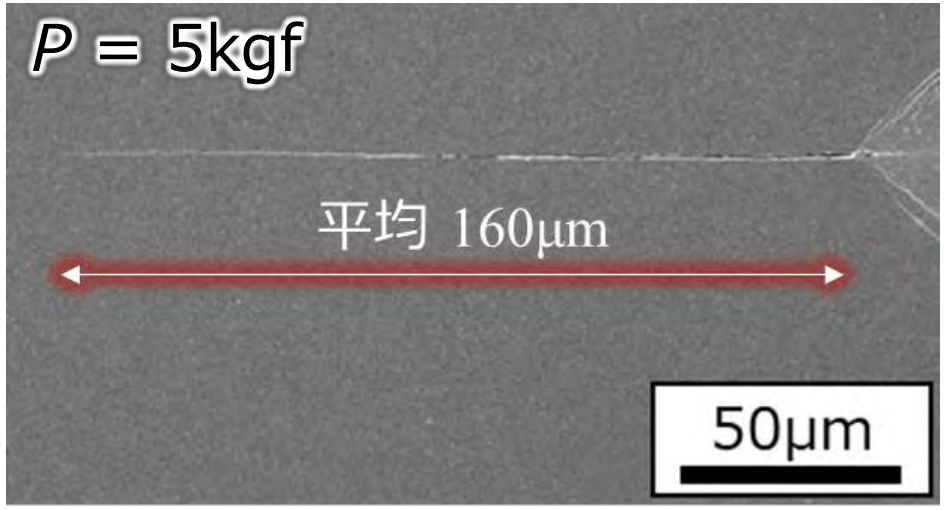


Fig. フラッシュ修復に利用したモデル材の特性 (上段) と 微視亀裂組織 (下段).

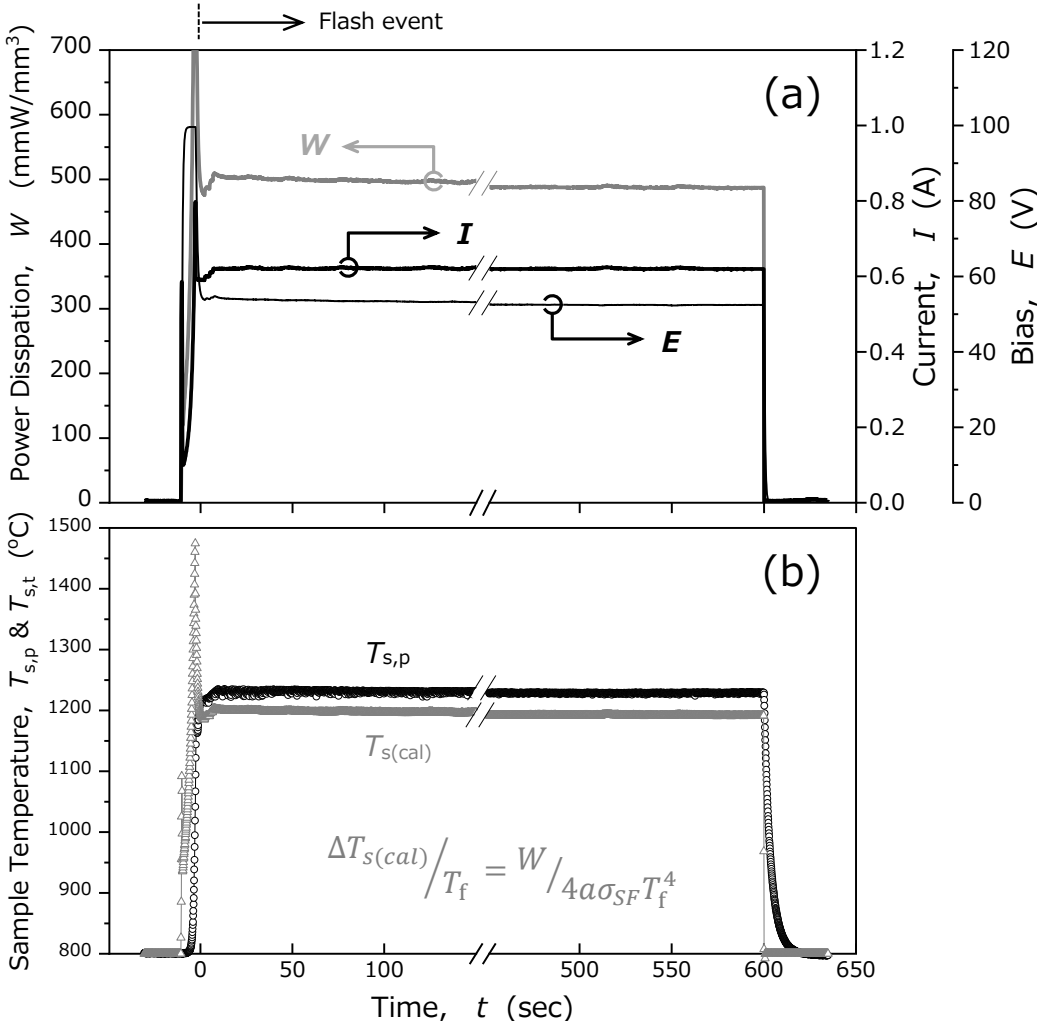
＊　K. Hiraga, K. Morira, et al., 日本金属学会誌 第 69 巻 第 10 号(2005)928-932
＊＊https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders

通電(フラッシュ)修復処理

試料：8mol%Y_2O_3安定化立方晶ZrO_2（8YSZ）　1.7×2.5×27 mm^3

Furnace Temp.：T_f = 800°C　⇒　Sample Temp.：T_s = 1040℃ & 1230°C

強電界処理：DC 50V/cm　電流密度 150mA/mm^2　保持時間10min



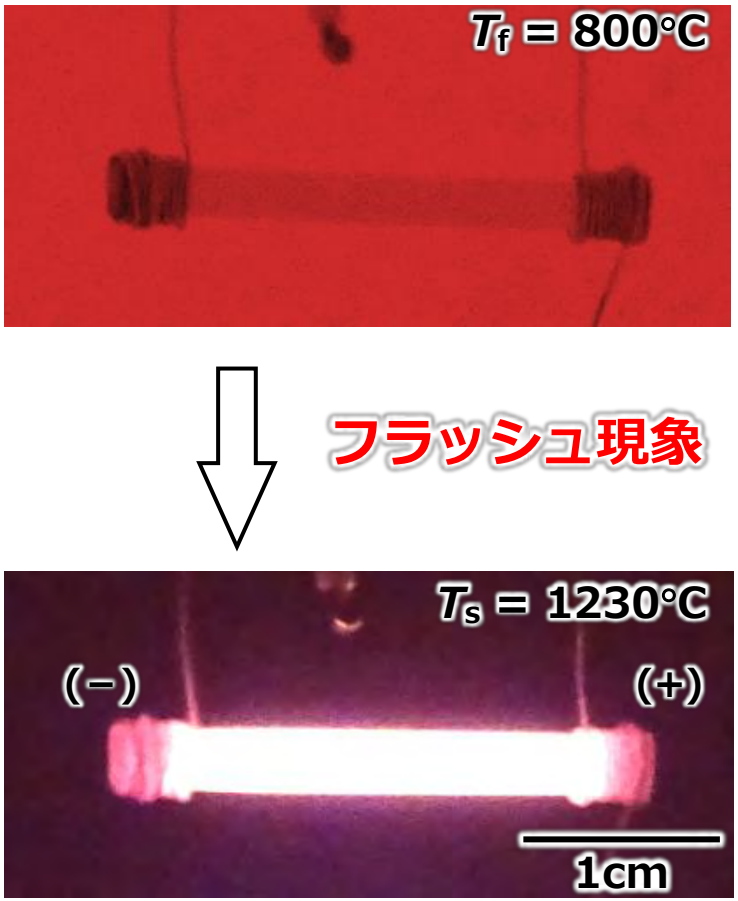


Fig. フラッシュ現象中の通電状況 (左図) と フラッシュ中のサンプル (右図).

フラッシュ修復①

- T_s = 1230℃、10分の修復処理で20μmのき裂がほぼ **修復**.
- 〃 0.8μm ⇒ 1.6μmの **粒成長**.

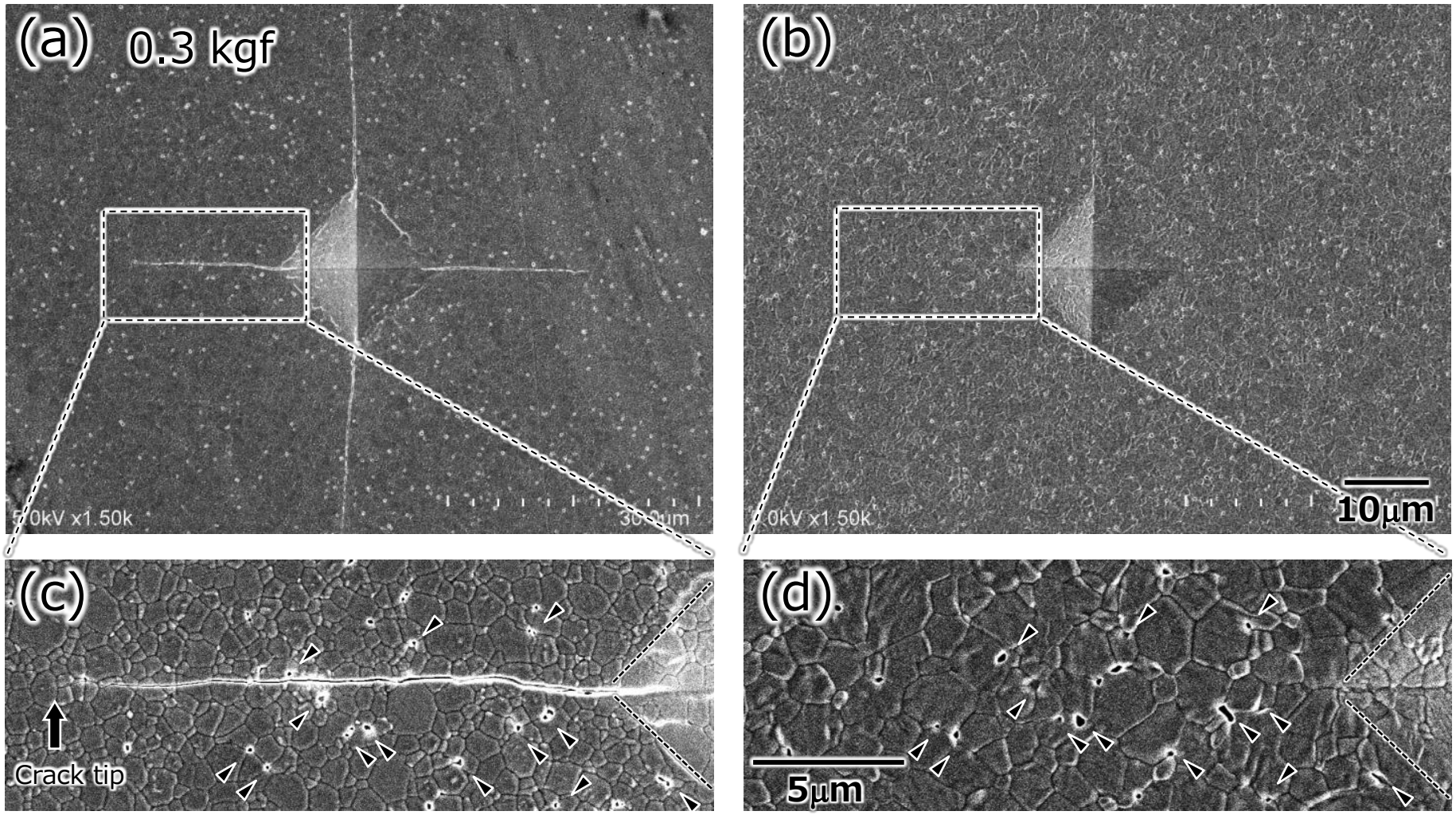
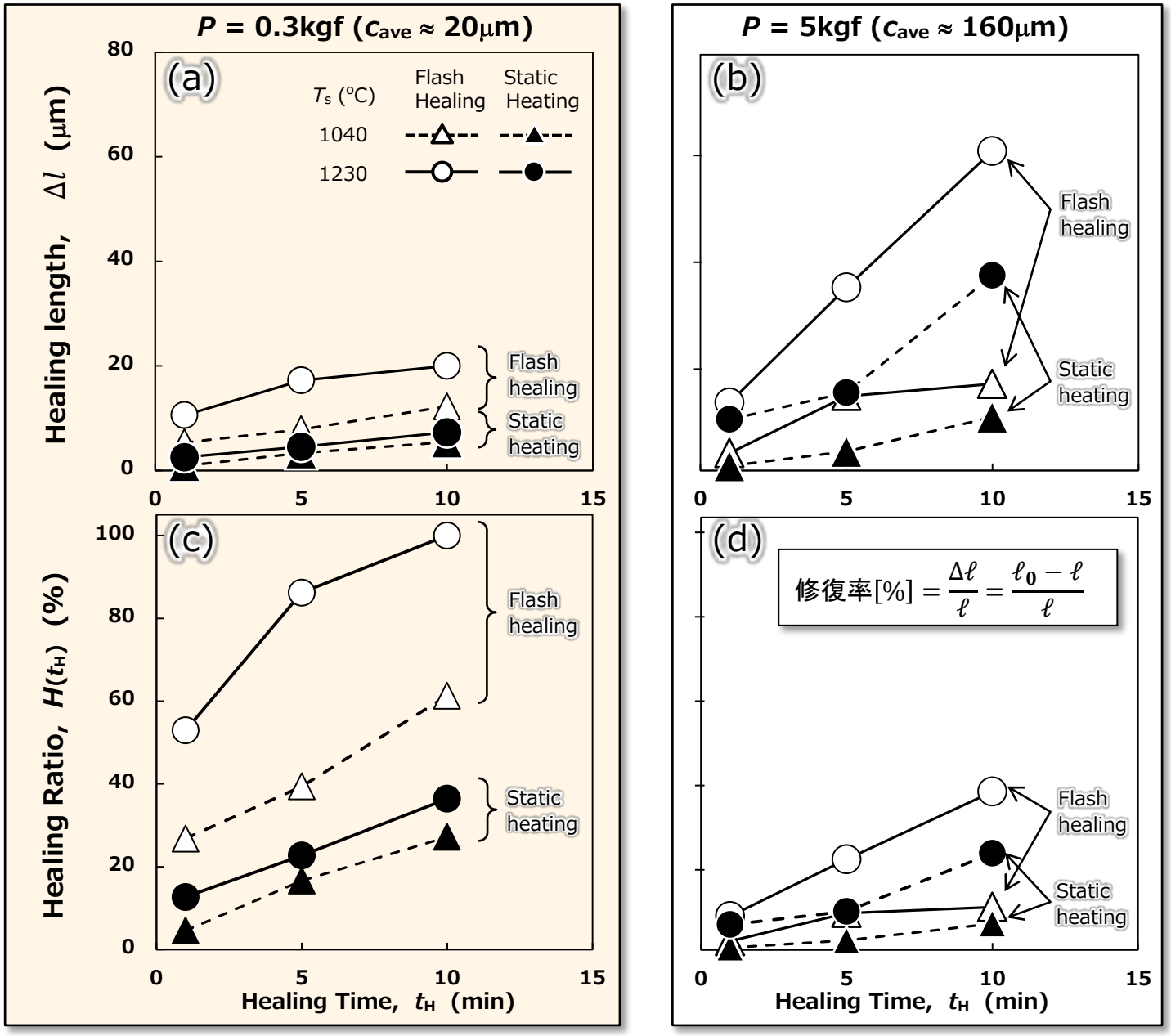


Fig. フラッシュ修復前 (左図) と 修復処理後 (右図) のき裂組織のSEM像.

フラッシュ修復②：修復挙動



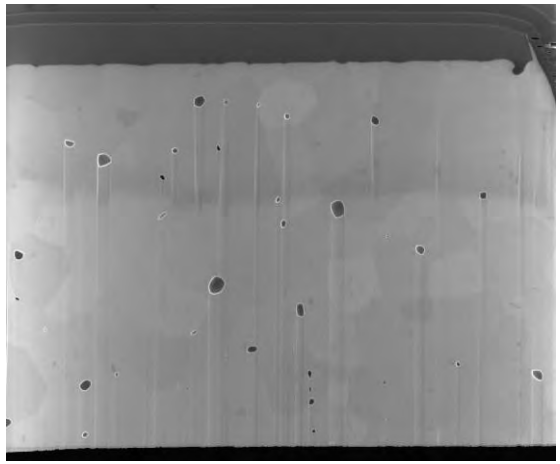
- フラッシュ修復は、
  - 修復速度は
    フラッシュ ＞ 熱処理
  - 熱的効果のみで説明できない。非熱的効果で修復が加速.
  - l_0 = 20μm程度のき裂は10分のフラッシュ処理でほぼ消失(修復).
  - P = 5kgfの方が修復長が大きい.

Fig. フラッシュ修復挙動と処理時間の関係；き裂長さ l_0 = 20μm (左図) と 160μm (右図).

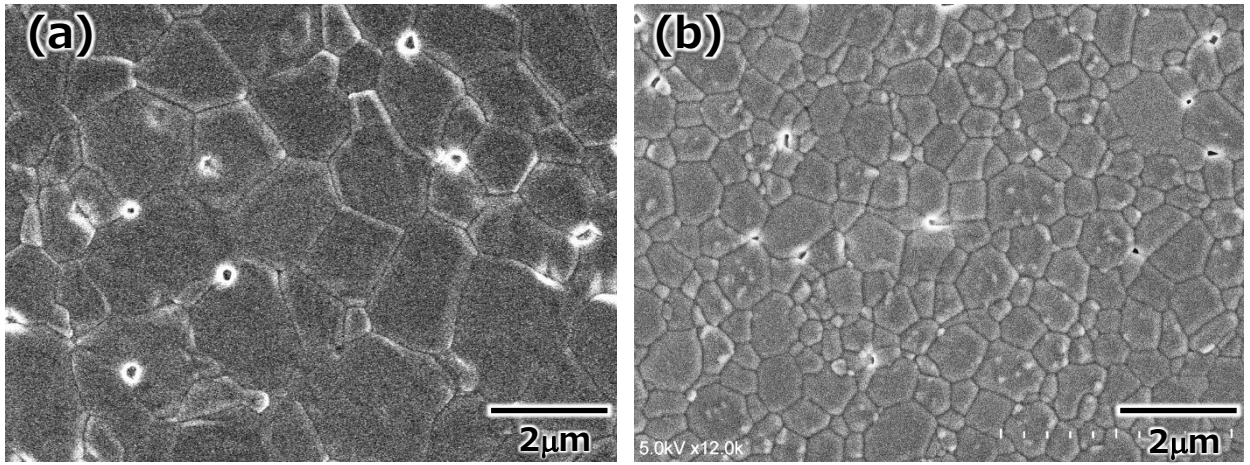
新技術の詳細：通電効果とは？

- 現在調査中の現象で、不明な点もある。
- 通電修復前後で組成の変調などは無く、初期組成を基本的には維持①。
- 通電に伴う温度上昇による熱的効果に加え、非熱的効果により拡散が促進②され、修復が促進。

①通電修復後の組織

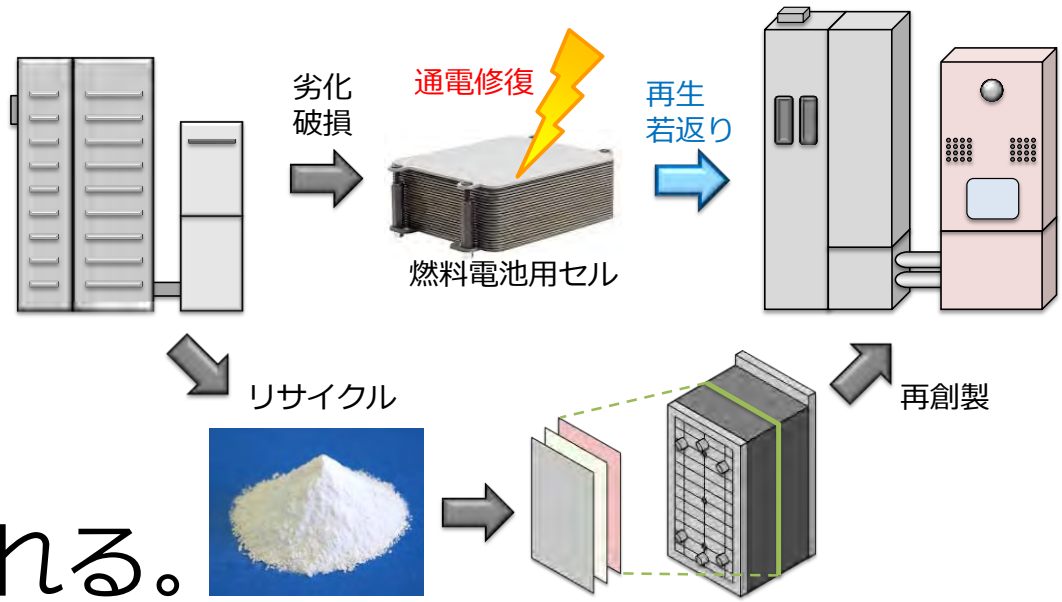


②(a)通電修復後と(b)静的熱処理のみの粒子径



想定される用途

- 本技術の特徴を生かし、セラミックスの使用部材の修復に適用することで長寿命化や再利用が期待できメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外にもコーティング膜の修復、接合部のき裂修復などにも効果が得られることも期待。
- 不具合・破損部材を修復して、再利用することで、環境にやさしい循環型の材料およびその創製プロセス (資源循環型３R社会) に対する取組が進められており、その基盤技術用途に展開することも可能と思われる。



実用化に向けた課題

- 現在、微視き裂について修復が可能なところまで検証済。しかし、き裂サイズ、適用材料の範囲、および修復率の点が未解決。
- 今後、非酸化物系についても実験データを取得し、構造材料に適用していく場合の条件設定。
- 実用化に向けて、通電修復の精度の向上が不可欠であるか、より簡便な装置できるよう技術を確立。

□ 自己治癒：自然と完治

VS.

□ 修復：通電処理が不可欠

傷（跡）のキレイな治し方 http://bihadahime.com/report/biyoutuusinn201304.html

企業への期待

- フラッシュ修復の技術開発に共に取組んで頂ける企業の方、大歓迎。
- 損傷・破損の修復が課題となっている企業、循環型の材料・プロセス分野への展開をお考えの企業の方には、本技術の導入が有効。
- まずは、お声がけください。

  企業の方で抱えている課題、あるいは、本技術が貢献できそうなテーマで共同研究させて頂きたい。
- 未解決の課題 (適用サイズや材料範囲) については、継続して検討予定ですが、話題のご提供 (こんな課題・材料は？) でも結構です。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：セラミックス中に形成された
  亀裂および損傷の通電修復技術
- 出願番号　：特願2021 - 66168
- 出願人　　：物質・材料研究機構
- 発明者　　：森田孝治、内藤楓貴

お問い合わせ先

物質・材料研究機構
外部連携部門

ＴＥＬ　０２９－８５９　－　２６００
ＦＡＸ　０２９－８５９　－　２５００
e-mail technology-transfer@nims.go.jp

謝　辞

本研究は、CREST（JPMJCR1996）の助成により実施されたものである。

ご清聴ありがとうございました。

森田孝治