



筑波大学  
University of Tsukuba



熊本大学  
Kumamoto University

2021年6月4日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学

国立大学法人熊本大学

## ジルコニアセラミックスは結晶構造の変化で壊れにくくなる ～破壊過程のリアルタイム観察で高靱化モデルを実証～

ジルコニアセラミックス ( $ZrO_2$ ) は高い強度と粘り強さ（靱性）を併せ持つ材料として知られています。融点が高く耐熱性にも優れるので、歯科材料や医療器具、宝飾品や刃物などの日用品まで幅広く使われています。そして、ジルコニアセラミックスの靱性が高く壊れにくい理由は、外から力が加わった時に起きる結晶構造の変化にあると考えられています。

しかし、これまでの研究では、ジルコニアセラミックスが壊れていくときの結晶構造を直接観察することはできず、破壊の前後の状態の比較から、壊れるときにどのような変化が起きるのかを推測していました。特に、衝撃のような瞬間的に大きな力が加わってジルコニアセラミックスが壊れる際に、どのような時間スケールで結晶構造変化が起きているのかは明らかになっていませんでした。

本研究では、強いレーザー光をジルコニアセラミックスに照射して衝撃を与え、破壊が進展していく際の結晶構造の変化をリアルタイムで観察することに初めて成功しました。その結果、結晶構造の変化が破壊の瞬間に起きることを実証しました。具体的には、衝撃が加わってから壊れるまでの結晶構造を、X線を用いてナノ秒の時間スケールで時間分解観察することで、破壊が起きるところで結晶構造が変化している様子を実際に撮影することに成功しました。

材料の破壊時の動きについてより深く理解することは、より良い材料の開発に役立つことが期待されます。今後も実験、観察から材料の物性を解明していくことを目指します。

### 研究代表者

筑波大学生命環境系

興野 純 准教授

日本学術振興会

高木 壮大 特別研究員

## 研究の背景

ジルコニアセラミックス ( $ZrO_2$ ) は高い強度と高い靱性を併せ持つセラミックスとしてよく知られています。融点が高く耐熱性に優れ、さまざまな環境に耐えうる耐食性を持つため、医療器具、装置部品、人工歯、また宝飾品や刃物などの日用品まで幅広い用途で使われています。そのようなジルコニアセラミックスはなぜ高い靱性を持ち、壊れにくいのか。その要因は、ジルコニアセラミックスに外から力が加わった時に起きる結晶構造の変化にあると考えられています。

一般的なジルコニアセラミックスは、イットリア ( $Y_2O_3$ ) などの酸化物を微量に添加することにより、本来高温下で示す結晶構造 (正方晶相)<sup>注1)</sup> を常温下で安定化して作られます。材料試験後の破壊したジルコニアセラミックスの結晶構造が部分的に正方晶相ではなく本来常温常圧で安定な単斜晶相<sup>注1)</sup> になっていることから、この結晶構造変化が高靱性に寄与していると考えられています。

しかし、実際に力が加わり、破壊が進展していく際の結晶構造をリアルタイムで観察した実験はこれまでになく、特に衝撃のように瞬間的に大きな力が加わってジルコニアセラミックスが壊れる際に、どのような時間スケールで結晶構造変化が起き、物性に影響しているのかは明らかになっていませんでした。

## 研究内容と成果

強い衝撃が加わるとモノは壊れます。衝撃によってジルコニアセラミックスが壊れる状態を作り、その際の結晶構造を X 線でコマ撮り撮影することで、どのようなタイミングで結晶構造が変わるのが分かります。そこで、本研究グループでは高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光実験施設「PF-AR」の「衝撃下その場 X 線回折測定システム」を用いて、衝撃波がジルコニアセラミックス内部を伝わり、破壊が起きていく過程を詳細に観察しました。この手法では、高強度レーザーを試料に照射することで衝撃波を発生させ、衝撃前から衝撃をまさに受けている瞬間、さらにはその後に衝撃から解放されるまでの結晶構造変化を放射光施設の強い X 線により撮影します (図 1)。試料には、縦横 5 ミリメートル、厚さ 50 マイクロメートルのジルコニアセラミックスを使用しました。

図 2 は、X 線回折スペクトルの衝撃による時間変化を表しています。X 線回折スペクトルは結晶構造を反映しています。衝撃が加わって 7.6 ナノ秒 (1 ナノ秒は 1 億分の 1 秒) までは、衝撃によって結晶の体積が収縮するという変化だけが見られ、結晶構造は大きくは変わりませんでした。しかし、12.5 ナノ秒以降には図中▼で示したところに新たにスペクトルの山が見えるようになりました。この山は単斜晶相の結晶構造に由来するもので、結晶構造が部分的に正方晶相から単斜晶相に変化したことを表しています。衝撃波<sup>注2)</sup> の速度プロファイルを別の測定で求めた結果、衝撃波が約 5 ナノ秒という短いパルスであること (つまり衝撃波の先頭から 5 ナノ秒うしろには解放波<sup>注2)</sup> が来る)、衝撃波は約 8 ナノ秒で試料裏面に到達し、解放波として反射し再び試料内部を伝わるのが分かりました。解放波が交差する点では引張が強く働き破壊が起きます。X 線回折測定から、結晶構造変化は解放波が交差するタイミング以降に起きることが分かり、ジルコニアセラミックスが衝撃を受け、破壊されていくときにナノ秒の時間スケールで結晶構造変化が起きる様子を直接観察することに成功しました (図 3)。

## 今後の展開

本研究では、これまで考えられてきたジルコニアセラミックスの高靱化機構モデルが正しいことを実証することに成功しました。ジルコニアセラミックスのように結晶構造というマイクロなスケールでの物性が、材料全体の特性に影響すると考えられる例は多くあり、本研究の様に結晶構造が変化していく過程を詳細に観察することは物性理解のために非常に重要です。本研究チームでは、より安全な材料の開発を可能にするため、より深い物性理解を目指した研究を今後も進めていきます。

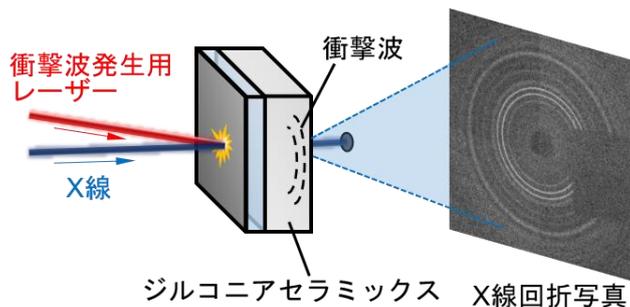


図1 本研究に用いた衝撃下その場 X線回折測定の概略図

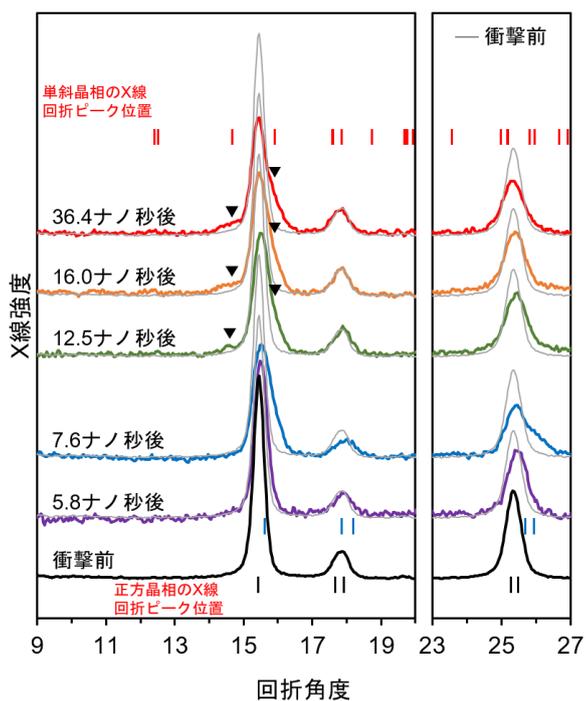


図2 X線回折スペクトルの時間変化。衝撃前から衝撃を受けた後 36.4 ナノ秒後まで

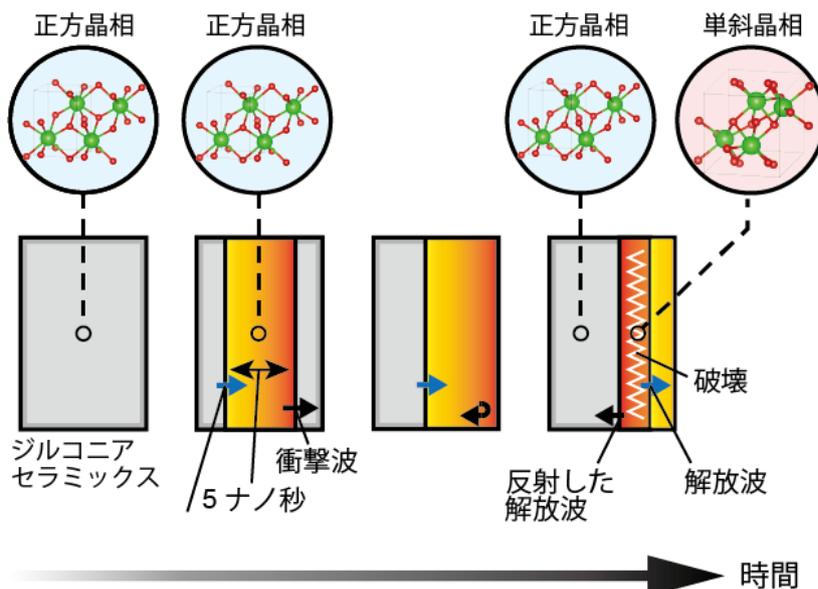


図3 衝撃波の行き来と各タイミングでの結晶構造

## 用語解説

### 注1) 正方晶相、単斜晶相

結晶の構造は原子や分子が規則的に並んでおり、同じ形を繰り返して空間を埋めるように形成されている。そのため、繰り返す形の対称性は幾何学的に決まっており、すべての結晶構造は三斜晶系、単斜晶系、直方晶系、正方晶系、三方晶系、六方晶系、立方晶系のいずれかの結晶系に分類される。正方晶相とは正方晶系に分類される形を持つ状態、単斜晶相は単斜晶系に分類される形を持つ状態を指す。

### 注2) 衝撃波、解放波

衝撃波とは物質中を音速以上の速さで伝わっていく応力の波。物が高速で衝突するとき物の内部に発生する。衝突のように力が外から加わる時間は短いのですぐに衝撃は解放され、その波が解放波として衝撃波を追いかける。

## 研究資金

本研究は、日本学術振興会の科研費（課題番号 JP17H04820, JP17K18999, JP17K05702, JP18J11126, JP17H06141）の支援を受けて実施されました。

## 掲載論文

【題名】 Visualization of transformation toughening of zirconia ceramics during dynamic fracture

(ジルコニアセラミックスの動的破壊過程での変態強化機構の直接観察)

【著者名】 Sota Takagi, Nobuaki Kawai, Shunsuke Nozawa, Atsushi Kyono, Ryo Fukaya, Shin-ichi Adachi, Kouhei Ichiyonagi

高木 壮大<sup>1,2\*</sup>、川合 伸明<sup>3\*\*</sup>、野澤 俊介<sup>2</sup>、興野 純<sup>1</sup>、深谷 亮<sup>2</sup>、足立 伸一<sup>2</sup>、一柳 光平<sup>2</sup>

【所属】 1 筑波大学 2 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 3 熊本大学

\* 現在 日本学術振興会 \*\* 現在 防衛大学校

【掲載誌】 Applied Physics Letters (本論文は同誌の featured article に選ばれました)

【掲載日】 2020年6月7日

【DOI】 10.1063/5.0044607

## 問い合わせ先

【研究に関すること】

高木 壮大 (たかぎ そうた)

日本学術振興会 特別研究員 (PD)

TEL: 029-879-6185

Email: stakagi@post.kek.jp

URL: <https://sites.google.com/view/sotatakagi-jp>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp