

研究成果

1. 学術論文

1. F. Ong, K. Kawamura, K. Hosoi, H. Masuda, B. Feng, K. Matsui, Y. Ikuhara, H. Yoshida. "Low-furnace-temperature flash sintering of tetragonal 1.5-mol% YSZ: Role of particle necking on grain growth" *J Am Ceram Soc*, 2025, e20490 (2025)
2. F. Ong, K. Nambu, K. Kawamura, K. Hosoi, H. Masuda, B. Feng, K. Matsui, Y. Ikuhara, H. Yoshida. "Realizing near-full density monophasic tetragonal 1.5-mol% yttria-stabilized zirconia ceramics via current-ramp flash sintering" *Acta Mater*, 283, 120496 (2025)
3. S. Toyama, T. Seki, B. Feng, Y. Ikuhara, N. Shibata, "Direct observation of space-charge-induced electric fields at oxide grain boundaries" *Nature Communications*, 15, 8704 (2024)
4. Y. Itagaki, T. Kanzawa, H. Murata, K. Matsui, Y. Tokudome and A. Nakahira, "Effect of alkaline reagents on impurities in YSZ nanoparticles synthesized via supercritical hydrothermal method", *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 73 [6] 463-69(2024).
5. R. Murakami, B. Feng, K. Matsui, S. Kondo, N. Shibata, Y. Ikuhara "Fabrication of 3YSZ with single tetragonal phase by ultrafast high-temperature sintering" *Ceram. International*. 50, 37308-37313 (2024)
6. F. Ong, K. Nambu, K. Hosoi, K. Kawamura, H. Masuda, B. Feng, K. Matsui, Y. Ikuhara, H. Yoshida "Tetragonal phase stabilization and densification in AC-flash-sintered 1.5 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals with high toughness" *J. Eur. Ceram. Soc*, 44, 1036 (2024)
7. S. Fujii, A. Kuwabara "Interatomic potentials for cubic zirconia and yttria-stabilized zirconia optimized by genetic algorithm", *Comput. Mater. Sci.*, 233, 112722 (2024)
8. S. Fujii, K. Shimazaki, A. Kuwabara "Empirical interatomic potentials for ZrO₂ and YSZ polymorphs: Application to a tetragonal ZrO₂ grain boundary" *Acta Mater*, 262, 119460 (2024)
9. D. Morikawa, K. Nambu, K. Morita, H. Yoshida, K. Soga "Effect of direct and alternating current (DC and AC) fields on creep behavior of 8 mol% Y₂O₃ stabilized cubic ZrO₂ polycrystal" *J. Eur. Ceram. Soc*, 43, 3498 (2023)
10. K. Matsui, K. Hosoi, B. Feng, H. Yoshida, Y. Ikuhara "Ultrahigh toughness zirconia ceramics" *Proceedings of the National Academy of Science*, 120, e2304498120 (2023)
11. S. Ikeda, B. Feng, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Ion diffusion across/along symmetric tilt grain boundaries in yttria-stabilized zirconia investigated by molecular dynamics simulations" *Solid State Ionics*, 392, 116163 (2023)

12. R. Nakamura, H. Masuda, H. Yoshida, "Nanoindentation responses near single grain boundaries in oxide ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 106, 2061 (2023)
13. K. Nambu, T. Kitaoka, K. Morita, K. Soga, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Masuda, H. Yoshida, "Flash self-joining of Y-TZP ceramics assisted with an AC electric field" *J. Am. Ceram. Soc.*, 106, 2073 (2023)
14. H. Yoshida, "Control of high temperature mass transport phenomena through grain boundaries in oxide ceramics based on grain boundary chemical composition external electric field" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 130, 762 (2022)
15. H. Motomura, D. Tamao, K. Nambu, H. Masuda, H. Yoshida, "Athermal effect of flash event on high-temperature plastic deformation in Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystal" *J. Eur. Ceram. Soc.*, 42, 5045 (2022)
16. K. Matsui and J. Hojo, "Initial Sintering Mechanism and Additive Effect in Zirconia Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 105 [9] 5519-42(2022).
17. H. Masuda, K. Morita, T. Tokunaga, T. Yamamoto, H. Yoshida. "Anelasticity induced by AC flash processing of cubic zirconia". *Acta Mater.*, 227, 117704, (2022)
18. K. Matsui, K. Nakamura, M. Saito, A. Kuwabara, H. Yoshida, Y. Ikuhara. "Low-temperature degradation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal: effect of Y³⁺ distribution in grain interiors". *Acta Mater.*, 227, 117659 (2022)
19. H. Nakade, E. Tochigi, B. Feng, R. Ishikawa, H. Ohta, N. Shibata, Y. Ikuhara. "Effect of annealing on grain growth and Y segregation behavior in tetragonal ZrO₂ thin film". *J. Am. Ceram. Soc.*, 105, 2300 (2021)
20. B. Feng, A. Kumamoto, K. Matsui, M. Tanemura, M. Yoshiya, H. Yoshida, Y. Ikuhara. "Surface segregation of 3 mol% yttria-doped tetragonal zirconia particle studied by atomic-resolution scanning transmission electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 129, 561 (2021) (Cover article)
21. Y. Sasaki, K. Morita, T. Yamamoto, K. Soga, H. Masuda, H. Yoshida. "Electric current dependence of plastic flow behavior with large tensile elongation in tetragonal zirconia polycrystal under a DC field ". *Scripta Materialia*, 194, 113659 (2021)
22. H. Nakade, E. Tochigi, B. Feng, Y. Nezu, H. Ohta, N. Shibata, Y. Ikuhara. "Fabrication and characterization of tetragonal yttria-stabilized zirconia single-crystalline thin film". *J. Am. Ceram. Soc.*, 104, 1198 (2020)

2. 特許

1. 松井光二, 神宮寺海音, 菅原陵, 川村謙太, 幾原雄一, 「焼結体及びその製造方法」特願2025-062743
2. 松井光二, 菅原陵, 神宮寺海音, 幾原雄一, 「焼結体及びその製造方法」特願2025-042711

3. 松井光二, 神宮寺海音, 牛尾祐貴, 幾原雄一, 「仮焼体及びその製造方法」特願2025-022713
4. 松井光二, 神宮寺海音, 幾原雄一, 「ジルコニア焼結体」特願2024-230995
5. 松井光二, 菅原陵, 今野友輔, 神宮寺海音, 幾原雄一, 「焼結体及びその製造方法」特願2024-169328
6. 松井光二, 池末明夫, 幾原雄一, 「カバー部材」WO 2022/168734A1
7. 池末明夫, 松井光二, 幾原雄一, 「焼結体及びその製造方法」特許第7624020号
8. 吉田英弘、Ong Feishen, 南部洸太、川村謙太、「ジルコニア焼結体の製造方法およびジルコニア焼結体」特願2023-095008(2023. 6)

3. プレスリリース

1. 「Zgaia™ 1.5Y-HT」の研究成果がアメリカ総合科学学術雑誌に掲載. 2023. 06. 29.
<https://www.tosoh.co.jp/news/release/2023/20230629.html>
2. しなやかで強いセラミックスの開発に成功 一金属に匹敵する高い韌性を実現 2023. 06. 28. <https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2023-06-28-001>
3. 柔軟なセラミックスを創り出すことに成功. 2022. 2. 7.
https://www.t.u-tokyo.ac.jp/soe/press/setnws_202202071334336907467180.html
4. 環境対応シリーズ「ZgaiaTM」ジルコニアの開発. 2021. 12. 6.
<https://www.tosoh.co.jp/news/newsrelease20211206-Jr7.pdf>

4. 教育

1. 松井光二、2024・2025年：東京大学大学院修士課程, マテリアル工学特別講義, 「ジルコニアセラミックス特論」
2. 松井光二、2020年：東京大学工学部3年次生, 応用マテリアル工学, 「高強度ジルコニアセラミックス～原料技術, 焼結機構と高機能追求～」
3. 松井光二、2021-2024年：九州大学大学院工学府ものづくり工学教育研究センターセラミックス工学コース, 「ジルコニア粉体の製造法と特性」
4. 永山仁士、2024年：東京大学工学部3年次生, 応用マテリアル工学, 「ナノ構造制御に基づくセラミックスの研究開発 一歯科用ジルコニアの開発事例を通して」

関連イベント

2020年7月1日 社会連携講座が発足

2020年8月5日 第1回全体会議 オンライン

2020年11月5日 第1回次世代ジルコニアセミナー 小田切 正 氏
元日本ガイシ(株)

2020年10月14日 第2回全体会議 オンライン

2020年12月15日 第3回全体会議 オンライン

2021年1月26日 第2回次世代ジルコニアセミナー 阿尻 雅史 先生
東北大学

2021年3月3日 第4回全体会議 オンライン

2021年4月14日 第3回次世代ジルコニアセミナー 若井 史博 先生
元東京工業大学

2021年5月11日 第5回全体会議 オンライン

2021年7月7日 第4回次世代ジルコニアセミナー 水崎 純一郎 先生
元東北大学

2021年8月17日 第6回全体会議 オンライン

2021年9月7日 第5回次世代ジルコニアセミナー 陰山 洋 先生 京都大学

2021年11月11日 第6回次世代ジルコニアセミナー 吉田 英弘 先生
東京大学

2021年12月21日 第7回全体会議 オンライン

2022年2月22日 第7回次世代ジルコニアセミナー 吉矢 真人 先生
大阪大学

2022年4月20日 第8回次世代ジルコニアセミナー 北岡 諭 氏 JFCC

2022年4月27日 第8回全体会議 オンライン

2022年6月23日 第9回次世代ジルコニアセミナー 池末 明生 氏
ワールドラボ

2022年7月28日 第9回全体会議 オンライン

2022年8月25日 第10回次世代ジルコニアセミナー 石原 達巳 先生
九州大学

2022年10月24日 第10回全体会議 オンライン

2022年11月1日 第11回次世代ジルコニアセミナー 桑原 彰秀氏 JFCC

2023年1月12日 第11回全体会議 東京大学伊藤国際センター

2023年1月24日 第12回次世代ジルコニアセミナー 伴 清治 先生
愛知学院大学

2023年5月10日 第13回次世代ジルコニアセミナー 八島 正知 先生
東京工業大学

2023年5月26日 第12回全体会議 東ソー(株)南陽事業所

2023年8月8日 第14回次世代ジルコニアセミナー 木村 穎一 氏 JFCC

2023年8月25日 第15回次世代ジルコニアセミナー Suk-Joong L. Kang 先生 KAIST

2023年11月21日 第13回全体会議 オンライン

2024年1月19日 第16回次世代ジルコニアセミナー 宇梶 基弘 先生
東京医科歯科大学

2024年1月24日 第17回次世代ジルコニアセミナー Klaus van Benthem 先生 カリフォルニア大学デービス校

2024年2月27日 第14回全体会議 東京大学山上会館

2024年5月9日 第15回全体会議 東ソー(株)本社

2024年10月2日 第16回全体会議 オンライン

2024年11月13日 第18回次世代ジルコニアセミナー Elizabeth C. Dickey 先生 カーネギーメロン大学

2025年2月10日 第17回全体会議 JFCC

2025年5月22日 第18回全体会議 オンライン

2025年6月17日 第19回全体会議 東ソー(株)本社



東京大学工学系研究科総合研究機構
次世代ジルコニアセミナー

“黎明期の正方晶ジルコニア開発史”

小田切 正
(元)日本ガイシ株式会社

本講演では、学会ではあまり知られていない正方晶ジルコニア開発黎明期の開発史を述べる。この時期の開発をリードしていたのは、自動車排気ガス用酸素センサを開発していた技術者である。その開発の中で部分安定化ジルコニアの低温劣化現象を最初に発見したのは自動車メーカーで、1977年のことだった。この現象が最初に公表されたのは1979年の公開特許¹⁾である。

低温劣化はジルコニアの結晶粒子径を小さくすることで低減できると最初に言及したのは、1981年公開の著者の特許²⁾である。著者は1979年に低温劣化は水によって促進されることを発見し、オートクレーブ加速劣化試験を始めていた。その結果、結晶粒子径を小さくすると正方晶となり、劣化が少なくなることを見い出し、正方晶ジルコニアの特許出願に至った。その特許は出願から10年後に登録となり、さまざまな製品がライセンス生産された。

学会では1981年に初めて部分安定化ジルコニアが低温劣化を起こすことが報告された³⁾。低温劣化と結晶粒子径の関係が論文で初めて発表されたのは1983年のことであった⁴⁾。さらに同じ年、ジルコニアセンサの寿命試験のため、水熱条件で試験しているところがあるということが、セラミックス誌に掲載された⁵⁾。それ以降、低温劣化と水の関係についての論文が多数発行された。

このように、企業で先行していた正方晶ジルコニア開発の状況と、その情報が学会に伝わっていった経緯などを述べる。

また本公演では、著者が次世代ジルコニア創出社会連携に期待することも述べる。

【参考文献】

- 1) 三輪直人, 田中勝彦, 黄木正美, 鈴木雅寿, 特開昭54-138007 (1978.4.18出願, 1979.10.26公開)
- 2) 小田切正, 渡辺徹男, 間瀬俊三, 特開昭56-134564 (1980.3.26出願, 1981.10.21公開)
- 3) 正木孝樹, 桑島宏, 小林啓佑, 窯業協会昭和56年年会予稿集, p3 (1981)
- 4) 津久間孝次, 窪田吉孝, 月館隆明, F.C.レポート, 1[6], 8-14 (1983)
- 5) 宗宮重行, セラミックス, 18[5], p425-427 (1983)

日時：2020年11月5日（木） 14:00～15:30 Zoom開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第二回次世代ジルコニアセミナー

“超臨界水熱合成”

阿尻 雅文
東北大学 WPI-AIMR

本講演では、金属酸化物ナノ粒子を連続合成するプロセスとして、超臨界水熱合成プロセスについて説明する。流通式反応システムにおいて、2流体を急速に混合・昇温させる手法により超臨界場での水熱合成を精密に制御できるようになった。超臨界場では、臨界点近傍での特異な物性変化により、大きな反応速度と溶解度の低下が生じ、極めて大きな過飽和度が得られるため、この手法によりナノ粒子を合成することができる。地中深く、鉱脈は水熱合成により生成したことを考えれば地球上で見出される鉱物（すべての酸化物、複合酸化物、硫化物、リン酸化物等）は全て、この超臨界水熱合成法によりナノ粒子として合成できることになる。瞬時に粒子生成が生じる非平衡プロセスのため、非平衡組成の複合金属酸化物が生成したり、異種イオンの超高濃度ドープ（CeO₂中 Cr、CeO₂-ZrO₂等）が可能であることがわかった。30年前に提案した超臨界水熱合成法は、半導体の研磨剤 CeO₂、Li イオン電池の正極材料リン酸鉄リチウムの連続合成プロセス（1000t/year）等が実用化している。

一般にナノ粒子は表面エネルギーが高く凝集しやすい。特に酸化物のように親水性が高い材料系は有機溶媒や高分子との親和性が低く、分散させることは困難である。有機修飾により親和性を高くできれば、ナノインク（ナノ流体）や有機無機ハイブリッド材料を創製できる。しかし、有機溶媒分散が困難なため、そのような修飾反応を高濃度（高生産性）で行うことができない。それに対し、超臨界水反応場では、任意の割合で有機分子と水溶液とを、均一相混合させることができる。超臨界水熱合成場に有機修飾分子を共存させることで有機修飾無機ナノ粒子を合成させることに成功した。これにより合成した有機修飾ナノ粒子を高濃度で有機溶媒中に分散させナノインク（ナノ流体）を合成することに成功した。通常、無機粒子を分散させたコロイドは、凝集しやすく、それとともに粘性が極端に高くなる。ところが、完全分散させたナノ流体の粘性は非常に低く理論式で記述できた。人工歯の3Dインクジェット造形のためのジルコニア・ナノインク合成も可能となった。また、窒化ホウ素のような高熱伝導絶縁ナノ粒子をエポキシ樹脂中に超高濃度で分散させることで、フレキシブル高熱伝導シートを合成することも可能となった。物理の分野でも、ニュートリノ2重β崩壊の観測のためのジルコニアナノ粒子分散ポリマー創製も試作されている。

東京大学の幾原教授らとの共同研究により、有機修飾ナノ粒子が、極めて高い歪を持っていること、またそれが低温酸素イオン移動性（酸素貯蔵能 OSC）を発現させることが見出された。先に述べた CeO₂への高濃度 Cr ドープにより歪を導入することで OSC はさらに増大した。マグネタイト・ジルコニアナノ粒子構造体では、最も高い OSC が得られている。この酸素イオン移動は 150°C 程度の低温でも生じており、「歪」誘起の新機能発現ともいえる。低温廃熱を利用した水からの水素製造など新たなプロセスの創成も期待され、プロセス開発が進められつつある。

日時：2021年1月26日（火） 13:30～15:00 Zoom 開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第三回次世代ジルコニアセミナー

“焼結の連続体力学とマイクロ力学”

若井 史博
東京工業大学 名誉教授

焼結とそれに伴う微構造形成は、セラミック部材の製造プロセスにおいて最も重要な工程である。成形した粉体に熱を加えると、全表面エネルギー、界面エネルギーを減少する方向に物質移動が起こり、所望の密度、微構造、形状を持つ部材が生み出される。エレクトロニクス、エネルギー、医療、環境、モビリティなど様々な応用分野からの要求に応えるには、焼結技術のさらなる洗練と、新技術の開発が不可欠である。セラミックスの焼結プロセスを予測・制御し、優れた特性を持つ部材を効率良く製造する能力を高めるには、焼結の熱力学・動力学の基礎理論、微構造形成を予測するシミュレーション技術、3次元微構造の直接観察技術の進歩が求められる。本講演では、高温変形の視点から焼結の力学を見つめ直すことにより、高信頼性セラミックス実現に向けた手がかりが得られることを紹介する。

粉末成形プロセスで得られた成形体内部の相対密度は一般に不均質であり、焼成収縮は不均一となる。また、内部に凝集体・介在物がある場合や、複合材料や積層材料など異種材質の同時焼成/共焼結(Co-sintering)の場合、収縮速度差のため、内部応力が発生し、ゆがみや、場合によっては欠陥形成、き裂や剥離が生じる。所望の形状・寸法精度・性能・信頼性をもつ部材を焼結により製造するには、このような問題を取り扱うことが必要である。このため、焼結の連続体力学が生まれた。高温で多孔体に応力が作用すると変形する。微構造が等方的である場合、巨視的なひずみ速度は、応力の偏差成分と等方成分に対する応答として表される。比例係数の逆数をそれぞれせん断粘性係数、体積粘性係数と呼ぶ。外部から応力が作用しなくても自発的に収縮が起こるのは、焼結応力が存在するからである。これが焼結の熱力学的駆動力である。巨視的な収縮挙動は相対密度だけでなく、粒子スケールの局所構造に依存する。ところが粒子は不規則な形状をしており、粉体成形時に粒子配向や異方的充填が起こる。また、拘束焼結や同時焼成では部材内部に発生する応力により微構造が異方的となる。連続体力学に異方性を導入することにより異方的収縮が解析できる。

焼結の巨視的な収縮は粒子スケールの微構造や力学をもとに理論的に予測できる。簡単な周期的構造模型を考えることにより、粘性係数テンソルや焼結応力テンソルがいかに相対密度、粒径、表面エネルギー、粒界エネルギー、粒界拡散係数、微視的粘性係数、表面曲率、配位数、異方性に影響されるかについての洞察が得られる。近年では、放射光X線マイクロトモグラフィー、FIB-SEMナノトモグラフィーの進歩により焼結中の複雑な3次元気孔構造変化を直接観察できるようになり、コンピューター・シミュレーションの進歩とともに、非平衡・不均一・非等方的組織の焼結のマイクロ力学の理論と実験の研究が発展しつつある。研究開発の潮流が原理・原則に基づき、情報科学を活用した材料設計、プロセス設計に移行して行く中で、このような焼結の科学と技術の展開は高信頼性セラミックス部材開発において重要となると考えている。

日時：2021年4月14日（水）13:30～15:00 Zoom開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構 第四回次世代ジルコニアセミナー

“固体電解質系におけるガス電極反応 (ジルコニア電解質と酸素中の白金系電極を主として)”

水崎 純一郎

東北大学 名誉教授

今後数十年間、固体電解質系を用いた化学エネルギー変換技術が脱化石燃料・脱原子力時代の根幹技術であり続けることは想像に難くない。そのとき、固体電解質利用光・化学変換、熱・化学変換などの技術を含め、如何にして固体電解質系の電極反応過程を理解し、この電極反応を掌に出来るかが、大きな焦点となることは自明である。

本講演では、表記電極反応の話題を中心に、ジルコニアの低温相図、固溶体形成の際に現れる導電率極大の意味の考察、応力と導電率、 O_2 放出現象などにも必要に応じて触ることにする。表記の内容については、下記文献(1-3)に、可成り丁寧に、しかも研究動機や疑問になりそうなことに特に焦点を当てるようにして書いてあるので、本講演後も、それらも参照された上で、さらに議論頂ければ極めて幸いである

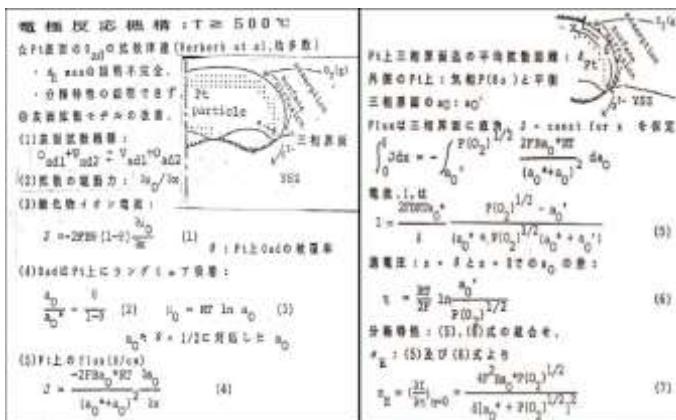


図 ジルコニア上の多孔性白金電極と酸素ガス反応（表面拡散モデル） 1985年固体イオニクス討論会に初出

参考文献

- 1) J. Mizusaki, Electrochemistry, 82(10), 819–829(2014)
- 2) 水崎純一郎 (J. Mizusaki), セラミックス (Ceramics Japan), 50(6), 442–461(2015)
- 3) J. Mizusaki, “Solid State Ionics of Defect–Fluorite Oxides: Defect Chemistry of Oxygen Vacancy Diffusion and Kinetics of Gas Electrode Reaction”, Chapter 1 in “New Research Trends of Fluorite-Based Oxide Materials, From Basic Chemistry and Materials Science of Engineering Applications.” ed by A. Nakamura and J. Mizusaki, Materials Science and Technologies, Nova Science Publishers, Inc. New York, ISBN 978-1-63117-350-9(hard cover), 978-1-63117-351-6 (e-book), 1–28(2015)

日時：2021年7月7日（水）13:30～15:00 Zoom開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com

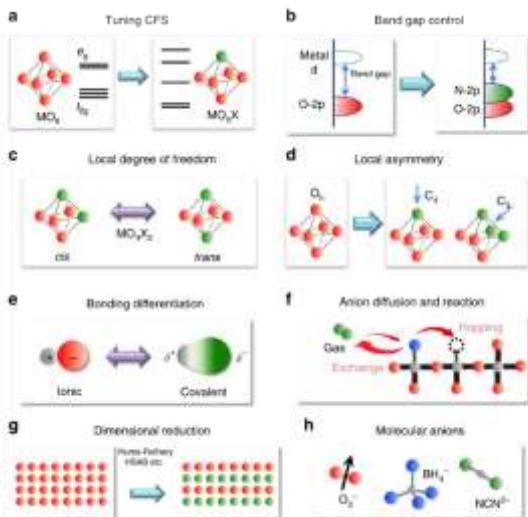


東京大学工学系研究科総合研究機構
第五回次世代ジルコニアセミナー

“複合アニオン化合物の科学”

陰山 洋
京都大学 工学研究科 教授

酸化物は無機材料として中心的立場にあるが、最近になって二種以上のアニオンが同一物質に共存する複合アニオン化合物が注目を集めている。合成法、解析法、機能のどれをとっても酸化物のやり方の踏襲では立ち行かないことも多かった。しかし、講演者が代表を務めた新学術領域研究「複合アニオン化合物と創製と新機能開拓」（2016-2021）を通じた精力的な活動（特に酸化物ベースの複合アニオン系の開拓）によって、革新的な物質の合成、複合アニオンの解析法の開発、複合アニオンならではの新機能などが次々と発見され、また、複合アニオン科学の学理も構築されつつある。その活動の一端を振り返りながら、複合アニオン研究の最新の成果と将来を展望する。特に講演者が取り組んできた酸水素化物の合成、機能について紹介する。時間が許せば、新しい展開としてみえてきた、酸素を含まない複合アニオン化合物の合成、構造、機能についても紹介する。興味がある方は、複合アニオン化合物に関する総説 [1] や教科書 [2] を参照されたい（そこに登場するコンセプト図を示した）。



参考文献 :

[1] H. Kageyama et al., *Nat. Commun.*,

2018, 772.

[2] 複合アニオン化合物の科学（丸善）

陰山洋、荻野拓、長谷川哲也（編）

日時：2021年9月7日（火） 13:30～15:00 Zoom 開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第六回次世代ジルコニアセミナー

“フラッシュ焼結の現状と今後の展望”

吉田 英弘

東京大学 大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 教授

電場ないし電流の印加によってセラミックスの焼結緻密化が促進されることは広く知られており、様々な電場（電流）支援焼結法が開発されてきた。中でもフラッシュ焼結法は、2010年にR. Rajらの研究グループによって初めて報告された比較的新しい電場支援焼結法の一つである。フラッシュ焼結法では、酸化物系セラミックス原料粉末成形体に、ある臨界値以上の電場を印加しながら昇温する。炉内温度が臨界温度に到達したところで、粉末成形体の電気伝導率が急激に上昇すると共に焼結緻密化が開始し、10秒程度とごく短時間で終了する。例えば Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶（TZP）の粉末成形体に対し、 $120 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ の直流電場を印加しながら昇温した場合、炉温 850° C において急激な緻密化が起こり、10秒以内に緻密化が完了する。TZPの緻密化を通常の無加圧焼結で製造する場合（ 1400° C 以上の焼結温度で数時間の焼結）と比較すれば、フラッシュ焼結は 500° C 以上低い焼結温度および1000分の1以下の短時間で焼結が可能であることになることから、フラッシュ焼結がいかに劇的な高温物質輸送の加速を引き起こすかが分かる。これまでに多くの酸化物系セラミックスでこうした低温・短時間の焼結緻密化が確認されており、特に臨界温度・電場強度下における酸化物の電気伝導率の急上昇—フラッシュ現象—については学術的・実用的にも注目されている。

フラッシュ焼結法が開発された当初、一定の電場を印加する単純な手法が用いられていたが、近年ではより高密度の焼結体を得るべく様々な電場・電流手法が考案されている。また、初期の研究においてはその運用の簡便さからDC電場が専ら用いられてきたが、焼結体の微細組織の均一化の観点からAC電場の利用が主流となりつつある。こうした電場・電流波形の高度な制御により、透光性を帯びたTZPや Y_2O_3 も製造が可能になっている。さらに、焼結に限らず強電場印加に起因するTZPの高温変形の促進や蛍光発光の顕在化など、フラッシュ現象の発現に伴うユニークな諸現象が次々と発見されている。こうしたことから、本研究分野は新たな低温・高速焼結プロセスの技術開発に留まらず、強電場下で発現する物理現象を理解するという方向へと拡大しつつある。

フラッシュ焼結法が初めて報告されてから10年以上が経過し、米国・中国を中心に発表論文数も年々増加するにつれ、フラッシュ焼結の発現機構に迫る基礎研究により注力されるようになってきた。本講演では、フラッシュ焼結に関するこれまでの国内外研究を概観しつつ、外部電場下に置かれたセラミックスの物理現象という観点から、フラッシュ現象の現状の理解と、今後の技術的な展望について述べたい。

日時：2021年11月11日（木）13:30～15:00 Zoom開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第七回次世代ジルコニアセミナー

計算材料科学的アプローチによるジルコニア
粒界偏析および熱伝導度メカニズムの解明

吉矢 真人

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授

いうまでもなくジルコニア基セラミックス材料（以降、ジルコニア）は、高韌性を備えた構造材料から酸素センサー、高温ヒーターの熱源や航空機エンジンのタービン翼に施される遮熱コーティングまで、現在までにすでに多彩な応用が知られている。また様々な機能性特性と優れた機械特性から、その潜在的な更なる応用の拡大が期待されている。長きにわたるジルコニアの応用・開発からその特性制御の試みは様々でされているが、個々の特性がいかようにして発現しているか、学術的な観点からの特性の発現メカニズムの解明は長きに渡り実用を追っている状況と言えよう。

昨今のコンピューターの高速化やソフトウェアの発展により、計算による研究が誰にでもできる時代が既に到来している。巨視的な有限要素法から原子レベルの第一原理計算や分子動力学法も例外ではない。しかし多くの場合は、理論値を計算することで実験との一致不一致を議論することに留まっているケースも多い。他方、計算材料科学的アプローチはそれに留まらず、様々な用い方がある。

本講演では、「使う」と言う観点からジルコニアに対する研究の例を2点紹介する。すなわち、多結晶体の特性発現に大きな影響を及ぼす結晶粒界への構成元素偏析、そして航空機のCO₂削減の為の更なる高温作動を可能にする遮熱コーティング材料としてのジルコニアの熱伝導メカニズム解明である。

分類の仕方は様々あろうが講演者の私見によれば、計算には文字通り模擬（シミュレート）をするコンピューターシミュレーションのみならず、理論計算・予測、計算機実験という別の用い方がある。これに加えて昨今発展が著しいデータ科学を基にした研究への同一条件での俯瞰的学习データを与えることも付け加わるであろう。その言葉により誤解が多いが、上述の理論計算では、物理学的な基層となる量子力学や古典力学（量子力学の古典極限）の理論を使いながら、物性理論は使わない。すなわち数値計算による既存の数理理論に基づいた理論値となる。

本講演では、計算材料科学的アプローチでの数値計算により、如何に既存の数理理論を越えた理解が得られるかを紹介し、今後ますます発展する計算材料科学的アプローチと実験的アプローチによる更なる密な協働を加速させるために、盛んなディスカッションを行いたい。

日時：2022年2月22日（火）13:30～15:00 Zoom開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構 第八回次世代ジルコニアセミナー

遮熱・環境遮蔽コーティングの現状と将来動向

北岡 諭

一般財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 主幹研究員

航空機分野のCO₂排出量は世界全体で2.6%（2016年度比）であり、このまま何の対策も取らなかつた場合には2035年の排出量は概ね14億トンとなると予測されている。これは、日本における全産業のCO₂排出量の約1.2倍（2019年度比）に相当する。そのため、航空機エンジンの燃費を改善しCO₂排出量の大幅削減を図ることは、我々人類にとって極めて重要な課題である。航空機エンジンの燃焼を向上させてCO₂排出量の削減を図るには、高圧タービン入口温度の上昇と、燃焼ガスに曝される部材の耐熱性を向上させて部材冷却に要する圧縮空気量を削減するのが効果的である。そのため、部材をその耐用温度を遥かに超える1,700 °C超の燃焼ガス環境に適用するためには、それを保護する遮熱コーティング（TBC）が不可欠となる。

現行のTBCシステムは、Ni基超合金基材の表面に、NiCoCrAlYやPtAl結合層を介して破壊靱性に優れる6~8 mass% Y₂O₃部分安定化ZrO₂ (YSZ) のトップコートを付与した構造であり、基材裏面から部品全体を強制冷却する。また、YSZの組織安定性を考慮して、基材-TBC貫通孔を介したフィルム冷却により、トップコート表面の温度を最高1,200 °C以下になるように設計されており、長期にわたる豊富な使用実績を有する。しかし、地球環境問題の顕在化に伴うCO₂・NO_x排出量のいっそうの削減要求の中で、TBCトップコートにおいても、さらなる遮熱性能の向上と耐用温度の上昇が望まれている。

また近年では、現用の耐熱合金の1/3の軽さと100~200 °C高い耐熱性を有する炭化ケイ素織維強化炭化ケイ素複合材料 (SiC/SiC-CMC) に注目が集まっており、既に熱負荷の厳しいホットセクション前段の静止部品への適用が始まっている。しかし、SiC/SiC-CMCは、高温の酸素・水蒸気を含む燃焼環境下において酸化劣化することが問題となる。そのため、この部材を適用するためには、耐水蒸気性・耐酸化性に優れ、かつ、遮熱性と耐熱サイクル性に優れる遮熱/環境遮蔽コーティング (T/EBC) が不可欠となる。

さらに最近では、エンジン内に取り込まれた火山灰や砂等が高温部品のトップコート表面に堆積・溶融し、耐熱合金用TBCやCMC用T/EBCを損傷させることが問題となっている。この堆積・溶融物の主成分がCa-Mg-(Fe)-Al-Si-Oであることから、それを総称して(CMAS)と呼ぶ。このCMAS損傷は、気候変動による干ばつや地球温暖化による気温上昇で砂漠化が進行するために、今後、ますます顕在化することが予想されている。したがって、次世代の低燃費エンジンに搭載するTBCやT/EBCには、耐CMAS性を併せ持つことが必須となる。なを、これらのコーティングに関する様々な課題は、今後、水素やバイオ燃料等のクリーン燃料を使用した場合においても同じである。

本講演では、TBC、T/EBCの技術変遷と上記腐食種に対するこれらの損傷機構、並びに、現用のYSZ-TBCの適用拡大を図る際に必要となる特性について述べる。また、現在、我々が取り組んでいる革新的なコーティングの可能性についても紹介する。

日時：2022年4月20日（水）13:30~15:00 Zoom開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第九回次世代ジルコニアセミナー

“光学セラミック開発への無謀な挑戦”

池末 明生

株式会社ワールドラボ 代表取締役

1950年代にR. L. Cobleにより初めて光を透過できるアルミナセラミックスが実証され、高圧ナトリウム放電灯へ応用された。コヒーレンス光を発生できる“レーザーセラミックス”への挑戦は1964年から始まったが、ノーベル物理学賞受賞者であるL. Rayleighの散乱理論のハードルを誰も越えられなかった。しかし、1991年光学とは無縁の耐火物製造会社から“セラミックレーザーの誕生”的産声があがり、今や世界中で光学セラミックスの開発が行われるに至った。

開発者は耐火物エンジニアであり、セラミック開発の経験はない。なぜ、技術的かつ理論的な知識が乏しいエンジニアが世界の誰も成功していない無謀なチャレンジをおこなったのか？開発者は専門家にセラミックの必要性とセラミックによるレーザー発生の可能性についてインタビューした。彼らのコメントは予想通り“Reject”であった。レーザー科学者は“ガラスや単結晶でもコヒーレンス光の発生や高効率化が困難な状況なのに、光学品質の劣悪なセラミックは論外”、材料科学者は“粒界などの沢山の散乱源のあるセラミックスでレーザー発生は原理的に無茶”というものであった。

専門家から研究内容を完全否定されれば、殆どの研究者は開発をギブアップする。専門家の意見はあくまでも既存科学をベースにしており、未来永劫前述のコメントが不变であるとは限らない。セラミックには沢山の組織欠陥がありこれが散乱源となるのであるが、欠陥はなぜ材料中に存在するかを熟慮しなければならない。欠陥は自然発生するものではなく、人為的ミスプロセスにより形成された産物であると認識できるか否かが運命の分岐点となる。プロセスの健全化より組織欠陥が完全に除去されたとしても、粒界は消去できない。複数の転位が存在する粒界近傍からRayleigh理論に示された散乱は本当に問題となるのか？実在物質と理論の矛盾点は存在しないのか？自然界における光散乱の真実とは？など検討する必要がある。研究が進むと測定波長に対して欠陥サイズが $<10^{-3}$ になれば、殆どの光学応用には差し支えない。結論としてRayleigh理論は正しいが、“例外領域がなく、一切矛盾のない完璧な理論は多くはない”と言うのが私見であり、この考えが未踏域の研究開発に繋がった。

透光学セラミックはレーザーだけでなく、ファイバーレーザーや通信用アイソレーター、PET用の γ 線検出器などこれまでの単結晶では対応できない高機能、高性能化が可能となり、一部はすでに実用化されている。もはや、光学用素子は単結晶から多結晶セラミックスへの変革期を迎えようとしている。開発者が行ったことはセラミックス中の組織欠陥の除去と均一性の極限を追求する単純なものであるが、これは材料合成の原点にすぎない。

日時：2022年6月23日（木）13:30～15:00 Zoom開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第十回次世代ジルコニアセミナー

“酸素イオン伝導体材料の現状”

石原 達己

九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所 教授

酸素イオン伝導体は燃料電池の電解質や酸素分離膜などに応用される重要な機能材料である。現在は、酸素イオン伝導体として Y_2O_3 安定化 ZrO_2 が広く使われているが、さらに優れた酸素イオン伝導体の開発が期待されており、種々の複合酸化物が、検討されている。近年、とくに注目されている新規酸素イオン伝導体はいずれも層状構造を有する材料であり、 $\text{Ba}_3\text{NbMoO}_{8.5}$ や $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ などで優れた酸素イオン伝導性が報告されている。これらの材料ではa, b面に沿って、酸素イオン伝導を生じると考えられており、結晶の配向制御を行うことができると、さらに優れた酸素イオン伝導性の発現が期待できる。一方、現在までにBi系酸化物は、優れた酸素イオン伝導性を有し、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ などで優れた酸素イオン伝導性が報告されているものの、還元雰囲気での安定性が課題で、利用可能な酸素分圧が狭い点が課題であった。我々は $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ が比較的、優れた耐還元性と酸素イオン伝導性を有することを見出した。本講演では新しい酸素イオン伝導体としての $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ について紹介するとともに、 $\text{Ba}_3\text{NbMoO}_{8.5}$ 系酸化物への添加物効果を紹介する。

図1には $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の結晶構造を示す。この複合酸化物はSillén-Aurivillius構造といわれる層状構造を有しており、BiNb系酸化物の層をClの層が配置された構造を有している。酸素イオン伝導はBiNbO層を2次元的に生じると考えられる。Biサイトへの種々の添加物が伝導度に及ぼす影響を検討し、Srを添加した際に伝導度が向上できることを見出した。Srの固溶限は比較的狭く、0.1添加において伝導度は最も高くなった。図2にはSrを添加した $\text{Bi}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_{8-\delta}\text{Cl}$ の伝導度の温度依存性を、代表的な他の酸化物の伝導度とともに示す。 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は図に示すように比較的、高い伝導を示し、伝導度は LaGaO_3 系酸化物と同程度であった。一方、課題の低酸素分圧下での安定性であるが、CO雰囲気までは安定に酸素イオン伝導を示し、イオン輸率はほぼ1と見積もられた。以上のように層状構造を有する $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ はClを格子に配置することで、興味ある酸素イオン伝導性を示すことを見出した。

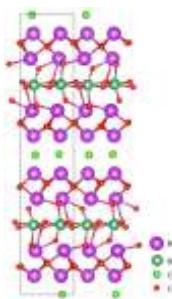


図1 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の結晶構造

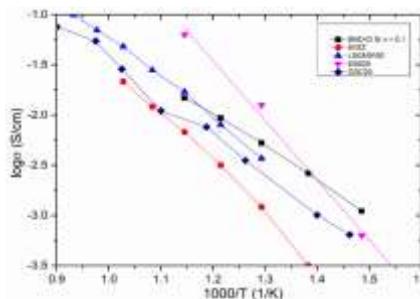


図2 Sr添加 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の酸素イオン伝導度の比較

日時：2022年8月25日（木）15:30～17:00 Zoom開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第11回次世代ジルコニアセミナー

**第一原理計算による材料科学へのアプローチ
～構造多様性と動的現象～**

桑原 彰秀

一般財団法人ファインセラミックスセンターナノ構造研究所 主席研究員

第一原理計算は与えられた原子配置のもとで対象とする物質中の電子のシュレディンガー方程式を解き、電子系のエネルギー状態や材料の持つ諸物性に関する情報を定量的に得ることができる計算手法である。近年ではその有用性は広く認知され、多くの材料研究において第一原理計算が用いられている。

古典力場計算と比較すると、第一原理計算の計算負荷は非常に大きく、2000年代前半までは比較的単純な結晶構造の化合物での計算が一般的であった。しかし、近年におけるコンピューターの飛躍的な計算速度の上昇によって、第一原理計算でも網羅的な配置探索や複雑な動的現象を取り扱うことが可能となった。例えば、セラミック材料の物性発現に必要不可欠な添加元素や点欠陥の局所的な秩序構造を実験で直接決定することは困難であるが、種々の欠陥配置に対する第一原理計算から系統的にエネルギー状態を定量比較すれば、複合欠陥でも安定構造を解明することができる。また原子変位に伴う復元力を計算することで、調和近似の範囲内で格子振動（フォノン）を計算し、有限温度における振動の自由エネルギーを求ることで相転移挙動を追跡することも可能である。

本セミナーでは、固体材料の構造多様性や動的挙動に関する第一原理計算に着目し、その研究例として、第一原理格子動力学計算による結晶性セラミック材料中のフォノン（格子振動）と構造相転移、振動の自由エネルギーに関する研究、また固体イオニクス材料における欠陥配置とイオン伝導のダイナミクスに関する研究例の紹介を行う。

日時：2022年11月1日（火） 13:00～14:30 Zoom開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第12回次世代ジルコニアセミナー

ジルコニア製歯冠修復物の現状と将来展望

伴 清治

愛知学院大学歯学部 非常勤講師

歯冠修復物は各患者の口腔に適応したサイズ・形態・色彩に仕上げなければならず、いわゆるオーダーメードであり、工業界の大量生産システムを適用することはできない。したがって、ジルコニアを歯冠修復物として応用するためには、その性質だけではなく加工成形法が個別生産に適用可能でなければならない。また、ジルコニア製歯冠修復物は健康保険が適用されず、自費診療となるため患者の経済的負担は大きい。しかし、審美性、長期安定性、生物学的安全性を考慮すると、魅力ある修復技法である。

さらに、歯科領域においてはCAD/CAMテクノロジーの使用などデジタル化が急速に進んでおり、ジルコニア製歯冠修復物はこの十数年で日本国内においても特別な修復技術ではなく、信頼性の高い審美修復技術として普及してきた。支台歯形態のデジタル情報を元に、修復物がCAD設計され、ジルコニア半焼結体から焼成収縮を補償するために大きなサイズにCAM（ミリング）し、最終焼成することにより製作されている。

一方、スラリー積層造形で3Dプリントによりジルコニア歯冠修復物を製作することも可能であり、歯科応用に対応した3Dプリンターが、数社から市販されている。しかし、脱脂焼成・完全焼結に数十時間と、きわめて長い時間が必要であり、実用的とは言いがたい。したがって、現状ではCAD/CAMミリングシステムがジルコニア製歯冠修復物の製作技法として主に採用されている。口腔内スキャナーの進歩と普及、CADソフトおよびCAM装置の向上により、完成した修復物の寸法精度は年々向上している。さらに、透光性の改良を中心とした材料学的進展、焼成技術の向上により、1時間以内の短時間焼成によりジルコニア製歯冠修復物が製作可能となってきた。これにより、患者が歯科医院に複数回通院する必要はなくなり、one day treatment（またはOne visit treatment）が可能となり、患者には大きな福音となっている。

今回は、歯科独自に発展してきたジルコニア製歯冠修復物の現状と将来展望について講演したい。

日時：2023年1月24日（火） 15:00～16:30 Zoom開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構 第13回次世代ジルコニアセミナー

高イオン伝導体の探索と構造解析

八島 正知

東京工業大学 理学院 教授

本講演ではイオン伝導体の探索と構造解析に関する我々の研究について述べる。講演者の研究の原点はジルコニアセラミックスの合成、相転移、状態図、結晶構造解析である。その後さまざまなセラミックスの結晶構造解析、特に高温での精密構造物性の研究を行い、最近では結晶構造に基づいたイオン伝導体の探索を行っている。結晶構造データベースICSDに登録されている69種類のDion-Jacobson相に関する、83個の結晶学データに対して、結合原子価法によるスクリーニングを実施することにより、Dion-Jacobson相で初めての酸化物イオン(O^{2-})伝導体 $CsBi_2Ti_2NbO_{10-8}$ の発見した[1]。また、300°C付近で酸化ビスマスの伝導度より高い酸化物イオン伝導体 $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$ も発見した(Fig. 1右) [2]。 $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$ は六方ペロブスカイト関連酸化物であり、1073 Kで高温その場測定した中性子回折実験と最大エントロピー法により解析した結晶構造と中性子散乱長密度分布から、本質的な酸素欠損層において準格子間機構により酸化物イオンが拡散する直接的かつ実験的な直接証拠が得られた(Fig. 1左と中央)。従来のセラミックプロトン(H^+)伝導体ではアクセプタドーピングが必要であるが、ドーピング無しに高いプロトン伝導度を示す新型プロトン伝導体 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ [3]、 $\beta-Ba_2ScAlO_5$ [4]等を発見し、第一原理分子動力学計算と中性子回折等によりプロトン伝導機構を明らかにした。例えば $\beta-Ba_2ScAlO_5$ では水の取り込みが本質的な酸素欠損層で起こり、 BaO_3 が最密充填した ScO_6 八面体層をプロトンが高速移動する[4]。

文献[1] *Nat. Comm.*, 11, 1224 (2020). [2] *Nat. Comm.*, 12, 556 (2021). [3] *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 11653 (2020). [4] *Adv. Funct. Mater.*, 33, 2206777 (2023).

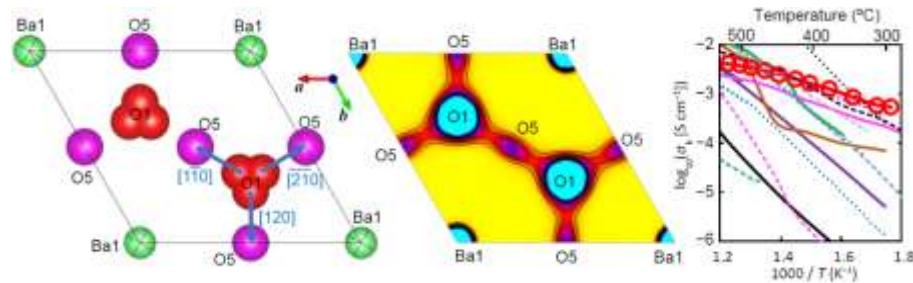


Fig. 1: High oxide-ion conduction (right) and the refined structure (left) and MEM NSLD distribution (centre) on the (001) plane of $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$ at 1073 K [2].

日時：2023年5月10日（水） 14:00～15:30 Zoom開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構 第14回次世代ジルコニアセミナー

セラミックスのレーザー焼結技術

木村 祐一

一般財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 主席研究員

【はじめに】近年、3Dプリントに代表される付加製造(additive manufacturing)が新たな部材製造法として注目を集めている。特に大型・複雑形状の金属部材への適用が急速に進んでおり、少量生産では従来の精密鋳造(ロストワックス)プロセスを駆逐する勢いで3Dプリントが普及しつつある。このような金属の付加製造技術が(樹脂と同様)溶融凝固プロセスを利用しているのに対して、一般的なセラミックスは溶融凝固によって非晶質化し結晶構造に由来する特性を失ってしまうため、セラミックスの付加製造技術は未だ黎明期にあり、その実現には新たな技術開発が必要である。著者らは、近赤外レーザーを加熱源として用いるセラミックスのレーザー焼結技術を開発し、例えば厚み数mmのアルミニナ成形体を60s程度のレーザー照射によって焼結できることを明らかにし、成形体の微構造制御により緻密体から多孔体まで、様々な微構造を有する焼結体が得られることを報告してきた。本講演では、レーザー焼結技術の概要と具体例、レーザー照射下での特異な発熱現象を紹介する。

【実験方法】平均粒径の異なる高純度・高結晶性アルミニナ(住友化学AA-03: 0.40 μm, AKP-3000: 0.67 μm, AA-18: 20.3 μm)を原料粉として用い、成形圧135 MPaで一軸成形して10 mmφ × 1 mm^tの成形体を作製した。得られた成形体に、波長1070 nmのレーザー(ファイバーレーザー、最大出力400 W)を60 s照射した。試料位置でのレーザー径を10 mmφとし、レーザーが試料表面を覆うように調整した。なお、本研究で用いたレーザーは、ガウス関数型の強度分布となっている。

【結果】AA-03とAA-18の1:4混合粉ペレットにレーザーを照射して得られた試料の光学顕微鏡像を図1に示す。一分間のレーザー照射によって、1 mm程度の単結晶からなる透明焼結体が得られた。一方、図2に示すAKP-3000では、気孔率が約40%の多孔質焼結体が得られ、曲げ強度は、従来の電気炉加熱による試料の約3倍となつた。波長1070 nmにおけるアルミニナ単結晶の吸収係数は0.2程度であるが、成形体の光学特性評価から、レーザー照射下では成形体内部の構造(粒界や空隙)に起因する発熱が顕著に生じることが分かった。このような不均一加熱の結果、粗細混合粉では微細粒子層の溶融による結晶成長が進行し、また、均一粉では粒子界面近傍の選択的加熱によって粒子間が強固に接合したと推察される。

【おわりに】酸化物セラミックスのレーザー焼結のメカニズムは未だ定性的理解に留まっており、焼結後の微構造予測などに不可欠な定量的理のためには、特に高温域での物質の吸収係数の温度依存性や微構造に起因する吸収/発熱の量化、焼結中の微構造変化に伴う吸収挙動の変化、非平衡温度場での拡散係数など、種々の検討が必要である。今後もレーザーを用いた付加製造技術の確立を目指して研究を進展させたい。

日時：2023年8月8日(火) 13:00～14:30 Zoom開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



図1:アルミニナ透明焼結体

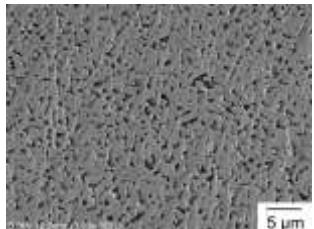


図2:アルミニナ多孔体



東京大学工学系研究科総合研究機構
第15回次世代ジルコニアセミナー

What we should consider to obtain fully dense ceramics

Suk-Joong L. Kang

Professor Emeritus

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Republic of Korea

Keywords: densification, (abnormal) grain growth, sintering techniques, microstructural evolution

Full densification is the primary goal of sintering for most ceramic materials and components. Full densification of a powder compact must be achieved if the isolated pores do not contain insoluble gases and if pore/boundary separation stemming from grain growth does not arise during sintering. Therefore, selection of sintering atmosphere and suppression/control of grain growth are critical for achieving full densification.

This presentation presents general directions for the full densification of powder compacts. We initially review the effects of entrapped gases on densification. We will describe the classical theory of microstructural evolution during sintering and its limitations. We will explain unconventional sintering processes that can reduce the grain growth kinetics relative to the densification kinetics and the possibility of pore/boundary separation. Pore/boundary separation (pore entrapment) is prone to occur intensively when abnormal grain growth (AGG) takes place. Possible strategies by which to suppress AGG and to control grain growth in general will be presented according to the mixed mechanism principle of microstructural evolution, which we established a decade ago.¹⁻³

References:

1. S.-J. L. Kang, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1464-71 (2009).
2. S.-J. L. Kang, et al. *J. Ceram. Soc. Japan*, 124, 259-267 (2016).
3. R. K. Bordia, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100, 2314-2352 (2017).

日時：2023年8月25日（金） 13:30～15:00
東京大学 伊藤国際学術研究センター 特別会議室
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第16回次世代ジルコニアセミナー

歯科医療におけるガラス・セラミックスの重要性

宇尾 基弘

東京医科歯科大学 医歯学総合研究科 教授

歯の表層（エナメル質）は 95%以上が無機物（アパタイト）からなるため最も硬い体組織だが治癒や再生されることはない。そのためう蝕（虫歯）や外力などで欠損した歯の修復には人工物が必須である。従って歯科医療においては材料の貢献が大きく、治療技術と材料双方の進歩が両輪となって歯科医療を進化させてきた。歯科医療においては貴金属を中心とした金属材料、樹脂やエラストマーなどの有機材料、セメント、結晶化ガラス、ジルコニアなどの無機材料および複合材料と幅広い材料が適材適所で使いこなされている。従来は歯科材料の中心は金属材料であったが、近年では審美的側面や金属アレルギーへの懸念からガラス・セラミックス材料や複合材料への期待が高まっており、加えて貴金属の高騰が脱金属の流れをさらに後押ししている。

歯科材料においては制作物に mm レベルの高い寸法精度が求められるため、従来は精密鋳造が可能な金属材料や、口腔内で直接、重合・硬化させられる樹脂系材料が中心となってきた。セラミックス系材料は大きな焼結収縮が難となって応用が遅れていたが、近年の ICT 技術の進歩により焼結収縮を補償した加工が可能となり、大きく普及することとなった。

機械的強度の点からジルコニアはセラミックス系歯科材料の代表的な素材となっている。わが国での市場規模は 2010 年からの 10 年間で約 900 億円から 3200 億円と 3 倍以上に伸びており、今後、更なる拡大が期待されている。最近はジルコニアに強度だけでなく、透明性や審美性などを求める向きもあり、cubic 相の透光性を生かした PSZ による透光性ジルコニアや、切端から歯頸側にかけての色調差を再現できるよう着色にグラデーションを持たせた製品なども開発されている。また強度こそジルコニアに及ばないものの、天然歯に近い透明感や艶を持つ、結晶化ガラスも上市されている。この素材はガラスの特徴を生かして、切削／鋳造（加圧プレス）双方での加工が可能であり、今後の発展が期待される素材の一つである

本講演では導入として一般的な歯科材料の種類と用途を説明し、ジルコニアを中心としたガラス・セラミックス系歯科材料の果たす役割を主にお話しさせていただく。

日時：2024 年 1 月 19 日（金） 13:30～15:00 Zoom 開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第17回次世代ジルコニアセミナー

Stressing interfaces to change microstructures
or grow nanostructures

Klaus van Benthem

カリフォルニア大学デービス校 材料科学専攻 教授

Atomic-scale defect configurations determine the properties and functionalities of materials. The application of stresses such as elevated temperature, modified gas phases, or externally applied electric fields can alter interface structures and, therefore, modify microstructures and macroscopic materials properties.

Using bicrystal experiments we have previously demonstrated that electric fields directed across grain boundary planes can alter the atomic and electronic structures of (100) twist grain boundaries in SrTiO₃¹. Electric fields directed along the interface plane alter the atomic and electronic grain boundary structures as a function of field strength and proximity to the positive and negative electrodes. EELS and XPS have revealed field-induced oxygen ion migration along the interface planes². Electric fields directed along a 24° tilt grain boundary in SrTiO₃ also show a field-induced transition of the grain boundary core structures between the two non-contacting electrodes. Results suggest anisotropic vacancy migration.

In another project *in-situ* SEM and TEM experiments have revealed one-directional growth of single crystalline nickel oxide nanostructures from individual Ni nanoparticles. Nanostructure growth was driven by either the application of electric currents or at high temperature in the presence of water vapor. The application of electrical bias to individual nanoparticles led to dielectric breakdown of native surface oxides and subsequent unidirectional mass transport due to a combination of electromigration and Ludwig-Soret diffusion³. In the presence of water vapor high-aspect ratio growth of NiO from metal particles was favored on select surfaces with sufficiently high total surface energies⁴. *In-situ* high resolution TEM was used to directly observe layer-by-layer growth at the buried NiO/Ni interface. Individual layers of NiO were observed to grow by disconnection migration along the oxide/metal interface plane. At interfacial steps oxidation of Ni is governed by oxygen vacancy migration along the interface plane. The junction between the oxide/metal interface and the gas phase serves as nucleation site. The results demonstrate terrace-ledge-kink crystal growth for reactive crystal growth processes at internal heterophase interfaces⁵.

The presented results were enabled by financial support from the US National Science Foundation under award DMR-1836571.

1. Hughes, L. A., Marple, M. & van Benthem, K. Electrostatic fields control grain boundary structure in SrTiO₃. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 041604 (2018).
2. Qu, B. et al. Defect redistribution along grain boundaries in SrTiO₃ by externally applied electric fields. *Journal of the European Ceramic Society* **43**, 1625–1632 (2023).
3. Rufner, J. F. et al. Local Current-Activated Growth of Individual Nanostructures with High Aspect Ratios. *Materials Research Letters* **2**, 10–15 (2013).
4. Qu, B. & van Benthem, K. In situ anisotropic NiO nanostructure growth at high temperature and under water vapor. *J Am Ceram Soc.* **105**, 2454–2464 (2022).
5. Qu, B. & van Benthem, K. In-situ anisotropic growth of nickel oxide nanostructures through layer-by-layer metal oxidation. *Scripta Materialia* **214**, 114660 (2022).

日時：2024年1月24日（水）14:00～15:30 ハイブリッド開催
主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com



東京大学工学系研究科総合研究機構
第18回次世代ジルコニアセミナー

Local to Meso-scale Order in Non-Linear Dielectrics Characterized by Scanning Transmission Electron Microscopy

Elizabeth C. Dickey

カーネギーメロン大学 材料科学専攻 教授

The ability to design the composition and microstructure of electronic ceramics for emerging technological applications requires sophisticated characterization techniques that can provide quantitative information about local structure and chemistry at the atomic scale. Such structure quantification is particularly important to the fundamental understanding of properties in many important non-linear dielectrics, where chemical heterogeneities associated with dopants or intrinsic lattice defects give rise to local inhomogeneities in charge, strain and polarization. Such local deviations from the global average structure and symmetry are often linked to enhancements in macroscopic dielectric and electromechanical properties. This seminar discusses the use of scanning transmission electron microscopy (STEM) to quantify short- and medium-range lattice disorder in electronic ceramics, focusing on new CMOS-compatible ferroelectrics (e.g. based on HfO₂, AlN and ZnO). The ability to quantify local structure on a sublattice basis and in real space provides unique insight into the polarization of these materials.

日時：2024年11月13日（水）15:00～16:30 ハイブリッド開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア創出」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com