β -アルミナ焼結体の高温変形について

西川友三・西田俊彦・井上 清

(京都工芸繊維大学 工業化学教室)

High Temperature Deformation of Polycrystalline β -Alumina

By

Tomozo NISHIKAWA, Toshihiko NISHIDA and Kiyoshi INOUE

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology)

In the temperature range of 1500~1600°C, polycrystalline β -alumina showed brittle fracture in appearance. However, the slip bands in some grains and the cavity-type fracture of the grain boundary showed that plastic deformation occurred even in the temperature range. At 1600~1700°C, the number of the grain disclosing slip band increased, and the deformation of the grains themselves in the polycrystal was also observed. Above 1700°C, especially 1800°C, the ductile deformation of polycrystalline β -alumina was possible without grain boundary fracture. The grains, in the temperature range, deformed easily by the slip resulting from the dislocation movement on *c*-plane accompanying the grain boundary slip, and the grain-shape changed to the elongated one. This deformation gave a possibility making the polycrystalline β -alumina in which *c*-plane of the grains orientated perpendicularly to the press forging direction.

[Received May 11, 1974]

1. 緒 言

酸化物焼結体の高温変形の機構としては、酸化物を構成するイオンの拡散、結晶粒子中の転位の移動、粒界におけるすべり、といったものが、今までに、考えられてきた。これらの機構の中で、イオンの拡散が、酸化物焼結体の高温変形の主な機構でありうることは、酸化物焼結体の、高温でのクリープ変形の測定結果が、たいいていの場合、C. Herring¹⁾の格子拡散律速機構や、R.L. Coble²⁾の粒界拡散律速機構によって整理できるということによって説明された³⁾。しかし、一方、クリープ変形における歪速度-応力関係の応力指数が、実験的には1より大きくなる事実^{3), 4)}や、また、R.B. Day⁵⁾らが、転位によるすべり変形の実例を、多結晶 MgO で示したように、イオンの拡散が容易になる温度よりも高い温度域で、転位の移動による塑性変形が、一般の酸化物においても起りうることを示唆された。事実、著者らも、フェライト焼結体において、転位によるすべり変形の起りうることを報告した⁶⁾。しかし、酸化物焼結体の塑性変形にたいする転位の運動の寄与についての報告は、いまだ充分に行われてきたとはいえない。

本報告では、 β -Al₂O₃ 焼結体について、高温での加圧変形に際して、転位によって塑性変形が起るという事実、および、それにもとづいて生ずる顕微鏡的微小構造の

変化についてのべ、そのような微小構造の変化が、固体電解質としての β -Al₂O₃ 焼結体のイオン伝導度の改良に、一役を果しうる可能性を示唆する。

2. 実験方法

β -Al₂O₃ 焼結体作成用の原料として、 β -Al₂O₃ 質熔融鑄造煉瓦(旭硝子(株)、商品名マースナイト U)の粉末を用いた。炎光分析によれば、この粉末中のナトリウム酸化物含有量は 5.3 wt% であり、化学組成にして、Na₂O·11 Al₂O₃ に相当する量であった。また、粉末中には、微量の不純物として、Cu, Ca, Si, Fe などが含まれていた。焼結体は、この原料粉末を、アルミナ製ボールミルで、アルコールと共に、約 100 時間湿式粉碎したのち、黒鉛型を用いた高周波加熱により、1800°C、200 kg/cm²、20 分の条件でホットプレスすることによって作った。えられた焼結体は、ほぼ理論密度に近いものであった。この焼結体から、約 15×15×10 (高さ) mm の直方体を切り出し、変形後の表面の観察を容易にするために、その表面を鏡面にまで研磨し、加圧変形 (press forge) 用の試料とした。加圧変形の際の圧力、温度などの条件は、 β -Al₂O₃ 焼結体についての加圧変形に関する研究が今までになく、あらかじめ予期することができなかったため、実験結果のところでのべるように、

Fig. 1. Apparatus for press forging.

1500°~1930°C の温度範囲, 100~800 kg/cm² の圧力範囲で加圧変形を行いながら, その変形の様子を観察した. 変形に要した時間は, 変形温度に依存し, 低温側では約1時間, 高温側では10~30分であった.

図-1 に, 加圧変形用の炉を示した. これは, ホットプレス用の高周波炉と同じものであるが, ただ, 加圧中に試料の自由な変形を可能にするために, 試料と黒鉛の外枠との間に空間を残した. しかし, β -Al₂O₃ は, 高温で加圧変形中, 試料表面から, アルカリ成分の揮発を容易に起すので^{7)~9)}, この空間には粗砕した β -Al₂O₃ 粒を, 軽く充填して, アルカリの揮発による β -Al₂O₃ の組成変化, あるいは, α -Al₂O₃ への分解を防いだ. 加圧変形後の β -Al₂O₃ 焼結体中のナトリウム酸化物の定量は行ななかったが, β -Al₂O₃ からアルカリが逸散することによって生ずる α -Al₂O₃ への分解は, 少なくとも X 線的には観察されなかった. また, 変形する焼結体試料と荷重棒との間の滑りを円滑にするためのスペーサーとして, 良質の黒鉛板 (日本カーボン (株), EG-5) を鏡面に磨いて使用した. 試料の変形量は, プレス台に取付

Fig. 3. Photographs of polycrystalline β -alumina after deformation (left: before deformation, center: after deformation of type A in Fig. 2, right: after deformation of type B in Fig. 2).

けた差動トランスによって, 時間的な変化を自動的に記録し, また, 荷重系の熱膨脹が変形量に与える誤差を, ブランクテストによって補正した.

3. 実験結果と考察

β -Al₂O₃ 焼結体を高温で加圧変形するにあたって, まず, どのような温度, 圧力範囲で, 変形が可能であるかどうかを調べる必要があった. 図-2 は, 加圧変形の時間の経過に伴う変形量を示したものである. 変形の時間的な変化には, およそ, 3つの型が存在した. すなわち, 比較的低い温度 (1500°~1600°C) では, 変形量の時間的な変化は, ほぼ直線的であり, 試料の高さの減少率にして5~15%程度の変形を起して後, 破壊し, その破壊の様子は, 一見したところ, 外観的には brittle な破壊のように見えたが (図-2, A), 破壊前の変形は必ずしも, 弾性的でなく, その変形は回復しなかった. 1600°~1700°C の変形では, 試料は, はじめ時間とともに直線的に変形したが, ある量の変形を起して後 (減少率にして10~25%程度), 変形速度が速くなり, その後, しばらくして破壊した (図-2, B). この場合の破壊は, A の場合ほど, brittle な感じはなく, かなり ductile な様相を示した. 図-3 に, これら A, B タイプの変形をした後の試料を示す. 左端は加圧変形前の焼結体であり, 中央はAタイプの変形後, 右端はBタイプの変形後の焼結体を示したものである. Aタイプの変形は, 変形

Fig. 2. Deformation of polycrystalline β -alumina (A: 1500~1600°C, B: 1600~1700°C, C: above 1700°C).

Fig. 4. Photographs of polycrystalline β -alumina after deformation of type C in Fig. 2 (left to right: the deformation proceeded).

量-時間の関係が、見掛上直線的であったが、この場合の破壊が、写真のように、剪断力最大の面で起っているので、破壊前に、剪断力最大面にすべりが起った。換言すると、なにがしかの塑性変形が起り、それがもとで破壊がみちびかれたということになる。Bタイプの変形は、Aタイプの変形にくらべて、かなり ductile であったことが、写真からわかる。温度が 1700°C 以上になると、変形は非常に容易となる(図-2, C)。図-2 の曲線 C は、変形の進行とともに試料の断面積が増加するので、全体的に上に凸の曲線になっているが、ほぼ、一次クリープから、定常クリープへの、円滑な塑性変形の経過を示している。図-4 は、Cタイプの変形を行った焼結体試料を示す。写真は左から、変形前、ならびに、高さの減少率にして、それぞれ、16.9%、41.3%、59.0% まで変形させた $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体である。 1700°C という温度では、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体は、円滑に塑性変形することがわかる。図-5 は、これら、3つのタイプの変形が起る圧力-温度範囲を示した。高压・低温ほどAタイプに、低压・高温ほどCタイプになることが示される。実際、温度を 1700°C 以上を選べば、温度、圧力、加圧時間を適当に選ぶことによって、任意の変形量をもった焼結体を作成することができる。図-6 はその一例であり、圧力を 200 kg/cm^2 として選び、 $1700^{\circ}\text{C}\sim 1930^{\circ}\text{C}$ の温度で、10分から1時間の範囲で適当な時間、加圧変形することによって、高さの減少率にして、0% から 60% の変形量をもった焼結体試料を作成することができることを示している。とくに 1800°C の温度では、10分から30分の変形時間で、高さの減少率にして 45% 以上のものがえられた。

以上によって、温度と圧力を適当に選べば、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体を、かなりの程度まで変形させることが可能であることがわかる。以下には、このように塑性変形した焼結体内に、どのような変化が起ったかということについて、顕微鏡での観察の結果を主に示す。

比較的低温側 ($1500^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$, Aタイプ) での破壊は、変形が見掛上かなり brittle であったが、図-3 の

Fig. 5. Temperature-pressure range in which three kinds of deformation in Fig. 2 occurred.

Fig. 6. Relation between temperature and reduction-ratio (forging pressure: 200 kg/cm^2).

Fig. 7. Outer surface of polycrystalline $\beta\text{-alumina}$ pellet deformed at 1500°C (slip band in some grains is visible).

Aタイプの焼結体の割れの形から推測されるように、破壊に先立って、なにがしかの塑性変形があったことが示唆される。図-7 は、 1500°C で、減少率にして 13.6% まで変形した $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体試料の外表面の顕微鏡写真である。特定の結晶粒子内に、すべり帯に相当する縞模様が観察される。しかし、この温度では、まだ塑性変形の量は多くなく、すべり帯の見える結晶粒子の数は限られ、しかも、荷重によって生ずる剪断力の、結晶粒子のすべり面への分力が、最大に近くなるような結晶粒子に限られている。しかし、少ないとはいえ、 1500°C 程度の温度で、結晶粒子のすべり面上でのすべりによる塑性変形の起った事実を示している。また、金属材料では、一般に破壊の様相は、低温では粒内破壊であるが、高温では粒界破壊のほうが優先してくることが知られ、さらに、その粒界破壊についても、低温高压側で、比較的 brittle な割れのときは、粒界に楔形の空隙ができるような破壊が、一方、それよりもやや高温低圧力になる

と、比較的 ductile な割れとなつて、粒界に沢山の空泡を残して破壊が起る（巨視的にいうと、粒界をはさむ2つの結晶粒子が、粒界と垂直な方向に引き離される過程の途中において、結晶粒子間の境界に空泡が形成される）ことが報告されている¹⁰⁾。図-8は、1500°Cで変形させ、破壊した試料の粒界を示したもので、これはCr-Mo-V鋼についてH.R. Tipler¹¹⁾が報告してきた空泡型破壊が起きた粒界の写真に非常によく似ている。以上の結晶粒子内で観察されるすべり帯と、空泡型に破壊した粒界は、見掛上、破壊が brittle であっても、 β -Al₂O₃焼結体は、1500°Cで、塑性変形を起し始めていることを示す。

1600°Cから1700°Cへかけての塑性変形は、すべり帯の観察される結晶粒子の数が増加していくこと、すべり面への剪断力が最大となるように配列した結晶粒子以外にもすべり帯が観察されるようになることなど、温度の上昇とともに、転位の移動の変形への寄与が大きくなっていくことがわかる。図-9は、この温度範囲で変形させた場合の一例であり、1つの結晶粒子内に多数のすべり帯が現われ、また、すべり帯が粒界と衝突すること

Fig. 8. Cavity-type grain boundary fracture (deformation temperature : 1500°C).

Fig. 9. Corrugated grain boundary and a grain with many slip bands (deformation temperature : 1600°C).

Fig. 10. Elongated grain with visible slip bands (deformation temperature : 1800°C).

によって、粒界が変形してくることが観察される。

1700°C以上、とくに1800°C以上の温度になると、 β -Al₂O₃焼結体は、粒界での割れを起すことなく、非常に ductile に変形し始める。また、この温度領域の変形の特徴は、結晶粒子が長細い形に変化することである。図-10は、1800°Cで、減少率37.6%まで変形させた焼結体の顕微鏡写真である。結晶粒子が長細く変形した粒子の中に、結晶粒子の長軸にたいして斜めに走るすべり線が観察される。したがって、粒子の形状変化の原因の1つは、結晶粒子が特定のすべり面上ですべることによって、すべり面に垂直な軸が回転し、その結果として、結晶粒子の形が長細いものになったのであろうということが考えられる。しかし、一方、観察結果のように、焼結体の割れを起さずに、このような回転が行われるためには、結晶粒界でのすべりと、結晶粒子自身が、独立した5つのすべり系をもたなければならない¹²⁾。逆にいうと、これらの温度では、 β -Al₂O₃結晶自身、5つの独立したすべり系をもち、また、その焼結体において、結晶粒界のすべりも、かなり容易になってきていると考えねばならない。しかし、結晶粒界による拘束がなければ、変形がさらに容易のはずである。図-11は、

Fig. 11. Elongated grains along the cracks (deformation temperature : 1800°C).

図-10 と同じ試料について、比較的変形量の大きかった試料の外周部についての顕微鏡写真である。変形後の試料の外周部附近にはマクロな割れを発生し易いが、このような割れに沿った結晶粒子は、変形に際して、結晶粒界の拘束を受けないので、変形が容易となり、長細い形への変化は顕著となる。

何れにせよ、1700°C 以上、とくに 1800°C 以上の温度では、 β - Al_2O_3 結晶の塑性変形、すなわち、転位の移動による β - Al_2O_3 結晶の変形がかなり活発であること、また、結晶粒子自身、ある程度の結晶粒界すべりとともに、焼結体内で割れを起すことなく変形が可能であるということがわかる。これらの温度では、 β - Al_2O_3 自身、割れを起すことなくかなり自由に変形を起すので、5つの独立したすべり系をもちうると考えるが、結晶粒子の顕微鏡観察の結果が、ある特別の面内でのすべりが優先していることを示しているので、 β - Al_2O_3 のすべりが、 α - Al_2O_3 のような一般の六方晶系酸化物と同じように、主に (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ において起ると考えると、高温変形して、 β - Al_2O_3 焼結体中の結晶粒子が長細い形になったとき、その短軸は、 β - Al_2O_3 結晶の c 軸と一致し、長軸方向に c 面が並ぶはずであり、実際にこのことは X 線回折によって確認されている¹³⁾。したがって、このようにして高温変形によって、 c 面が荷重軸に垂直の方向に配向した焼結体を作成するならば、 β - Al_2O_3 結晶における Na イオン伝導の容易面が c 面であるという事実¹⁴⁾にかんがみて、 β - Al_2O_3 焼結体のイオン伝導度は、大いに改良されることになる。著者らは、この論文において、 β - Al_2O_3 焼結体を高温変形することによって、その顕微鏡的微構造を変え、その固体電解質としての有用性の改良の可能性を示唆した。

4. 結 言

β - Al_2O_3 焼結体の高温変形について述べた。

β - Al_2O_3 焼結体は、1500°~1600°C ぐらいの温度で変形を受けると、見掛上、brittle な破壊を示すが、試料を仔細にみると、結晶粒子内にすべり帯や、結晶粒界の

すべりを示唆する空泡型の粒界破壊が観察され、一部では、塑性変形の起っていることが示された。

1600°~1700°C では、すべり帯の観察される結晶粒子の数が増加していくとともに、結晶粒界自身の変形も観察された。

1700°C 以上、とくに、1800°C 以上では、 β - Al_2O_3 焼結体は、粒界での割れを起すことなく、ductile に変形することが可能であった。また、この温度範囲では、結晶粒子は、主に、結晶の c 面をすべり面として変形し、その形は、長細いものになった。この変形は、 c 面が、加圧方向に垂直に配向した焼結体を作ることを可能にし、 β - Al_2O_3 焼結体のイオン伝導性の改良に役立つ可能性のあることが示唆された。

* 文 献

- 1) C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21** [5] 437-45 (1950).
- 2) R.L. Coble, *ibid.* **34** [6] 1679-82 (1963).
- 3) たとえば S.L. Warshaw and F.H. Norton, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** [10] 479-86 (1962).
R.R. Vanderwort and W.L. Barmore, *ibid.* **46** [4] 180-84 (1963).
H. Tagai and T. Tisner, *ibid.* **51** [6] 303-10 (1968).
L.E. Poteat and C.S. Yust, *ibid.* **49** [8] 410-14 (1966).
- 4) 西川友三, 中島久彰, 石田 徹, 梅屋 薫, 窯協 **79** [6] 209-16 (1971).
- 5) R.B. Day and R.J. Stokes, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [7] 345-54 (1966).
- 6) 西川友三, 西田俊彦, 岩本憲三, 庄門博志, 上井 勲, 窯協 **81** [5] 203-10 (1973).
- 7) 西川友三, 西田俊彦, 勝山 融, 宇野哲夫, 上井 勲, 窯協 **82** [4] 209-16 (1974).
- 8) 加藤左織, 山内俊吉, 窯協 **51** [8] 465-72 (1943).
- 9) T.L. Francis, F.E. Philips and G. Maczura, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **50** [7] 615-19 (1971).
- 10) D.J. Mclean, *J. Inst. Met.* **85**, 468 (1956-57).
- 11) H.R. Tipler, *Met. Sci. J.* **4**, 167 (1970).
- 12) R. von Meises, *Z. angew. Meth. Mech.* **8**, 161-85 (1928).
- 13) 西川友三, 西田俊彦, 井上 清, 昭和 49 年度粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集 (1974) p. 152-53.
- 14) Y. Yu Yao and J.T. Kummer, *J. inorg. nucl. Chem.* **29**, 2453-75 (1967).

(5/11/1974 受付)