TZP の高温延性に及ぼす GeO_2 - $\text{NdO}_{1.5}$ 複合添加効果^{*1}

永山 仁士^{1,*2} 吉田 英弘^{1,*3} 幾原 雄一² 佐久間 健人^{1,*4}

¹東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

²東京大学工学部総合研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 12 (2005), pp. 1084–1088

© 2005 The Japan Institute of Metals

Effect of GeO_2 and $\text{NdO}_{1.5}$ Co-Doping on High-Temperature Ductility in TZP

Hitoshi Nagayama^{1,*2}, Hidehiro Yoshida^{1,*3}, Yuichi Ikuhara² and Taketo Sakuma^{1,*4}

¹Department of Advanced Materials Science, School of Frontier Science, The University of Tokyo, Tokyo 113–8656

²Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113–8656

Superplastic flow behavior in 1 mol% GeO_2 and 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ co-doped tetragonal ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 polycrystal (3Y-TZP) was examined at 1400°C under an initial strain rate of $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 1 mol% GeO_2 or $\text{NdO}_{1.5}$ -doping slightly enhances high-temperature ductility in 3Y-TZP, but 1 mol% GeO_2 and 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ co-doped TZP exhibits large elongation to failure of more than 600%. The large ductility in TZP due to Ge^{4+} and Nd^{3+} co-doping can be explained by reduced flow stress. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis revealed that Y^{3+} , Ge^{4+} and Nd^{3+} cations segregate in the vicinity of grain boundaries in the present materials. The segregation width of the dopant cation across the grain boundaries in GeO_2 and $\text{NdO}_{1.5}$ co-doped TZP is larger than that in GeO_2 or $\text{NdO}_{1.5}$ singly doped TZP. The reduction of the flow stress due to GeO_2 and $\text{NdO}_{1.5}$ co-doping is probably related to the increment in the segregation width.

(Received August 12, 2005; Accepted October 17, 2005)

Keywords: superplasticity, high-resolution transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, grain boundary, segregation, tetragonal zirconia polycrystal, germanium, neodymium

1. 緒 言

高温での超塑性変形挙動が実験的に観察されて以来¹⁾, 現在までに様々なセラミックスの超塑性挙動が調べられてきた. 1 μm 以下の微細な結晶粒を有する正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP) は代表的な超塑性セラミックス材料である²⁻⁷⁾. TZP における超塑性変形挙動は, 微量の不純物に非常に敏感に影響されることが指摘されているものの^{8,9)}, 不純物の種類や量への依存性に関しては, 未だ明らかになっていない. 一方, 著者らのグループはこれまでに, 1 mol%陽イオンを添加した TZP における超塑性挙動を系統的に調べ, 超塑性変形応力と添加陽イオン半径との間に良い相関性を有することを見出した¹⁰⁾. しかしながら, 二種類の陽イオンの複合添加による超塑性への影響はいまだ明らかとなっていない.

本研究では, 微量陽イオンの複合添加効果を明らかにする

ことを目的とし, Ge^{4+} イオンと Nd^{3+} イオンを複合添加した 3 mol% Y_2O_3 -TZP (3Y-TZP) の超塑性変形挙動を調べた. また比較として Ge^{4+} イオンもしくは Nd^{3+} イオンを単独で 1 mol% 添加した 3Y-TZP の超塑性変形挙動についても調べた. 本稿では主に粒界における添加陽イオンの偏析挙動と超塑性変形挙動との関連性を中心に述べる.

2. 実験方法

本研究では, 正方晶 ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 多結晶体 (3Y-TZP), 1 mol% GeO_2 添加 3Y-TZP, 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ 添加 3Y-TZP, 1 mol% GeO_2 -1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ 複合添加 3Y-TZP を作製した. 出発原料として, 3Y-TZP 粉末 (TZ3Y; 東ソー製), および高純度 GeO_2 粉末と Nd_2O_3 粉末を使用した. これらの粉末をそれぞれ所定の量秤量した後, エタノール溶媒中で $\phi 5 \text{ mm}$ のジルコニアボールを使用し 24 時間湿式ボールミル混合を行い, 乾燥・造粒し混合粉末を得た. 混合粉末に 33 MPa での片押し成形ついで 100 MPa での CIP 成形を施して成形体とし, 大気中 1300 もしくは 1400°C で 2 時間の焼結を行った. いずれの組成においても, 理論相対密度 99% 以上, 平均粒径が 0.3~0.4 μm の焼結体を得た. 焼成温度, 相対密度および平均粒径のデータを Table 1 に示す. 高温引張り試験は, インストロン型試験機を用い, 大気中で温度 1400°C, 初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とし, クロスヘッド

^{*1} Mater. Trans. **45** (2004) 2564–2568 に掲載

^{*2} 東京大学大学院生, 現在: 東ソー㈱ (Graduate Student, The University of Tokyo, Present address: Tosoh Corp.), Corresponding author. E-mail: hitoshi@tosoh.co.jp

^{*3} 現在: 鈷物質・材料研究機構材料研究所 (Present address: National Institute for Materials Science)

^{*4} 現在: 鈷大学評価・学位授与機構 (Present address: National Institution for Academic Degrees and University Evaluation)

Table 1 Sintering temperature, relative density and average grain size in $\text{NdO}_{1.5}$ and/or GeO_2 doped and undoped TZP.

Chemical composition	Sintering temperature (°C)	Relative density (%)	Average grain size (μm)
$\text{ZrO}_2\text{-3 mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3(\text{TZP})$	1400	99.8	0.42
1 mol% GeO_2 -doped TZP	1400	99.5	0.37
1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ -doped TZP	1400	98.5	0.36
1 mol% $\text{GeO}_2\text{-1 mol}\%\text{NdO}_{1.5}$ -co-doped TZP	1300	99.0	0.32

速度一定で行った．材料の微細組織の観察は H-9000NAR（日立製作所製，加速電圧 300 kV），JEOL-2010（日本電子製，200 kV）および Topcon EM-002BF（トプコン製，200 kV）を用い，高分解能電子顕微鏡法(HRTEM)により行った．また局所領域の組成分析には，電子線プローブ径を 0.5 nm に絞り，エネルギー分散型 X 線分光(EDS)を用いた．

3. 結果および考察

Fig. 1 に，1 mol% GeO_2 添加 3Y-TZP，1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ 添加 3Y-TZP および 1 mol% $\text{GeO}_2\text{-1 mol}\%\text{NdO}_{1.5}$ 添加 3Y-TZP の 1400℃，初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ における応力ひずみ曲線を示す．陽イオン添加により超塑性変形挙動が変化しており，1 mol% の GeO_2 および $\text{NdO}_{1.5}$ を複合添加した TZP においては破断伸び値は 600% 以上となった．1 mol% の GeO_2 ，もしくは $\text{NdO}_{1.5}$ の単独添加によっても TZP の超塑性延性は向上するが，その効果は複合添加の場合に比べると小さい．一方，変形応力は， GeO_2 単独添加または GeO_2 と $\text{NdO}_{1.5}$ の複合添加によって大きく低下するが，

$\text{NdO}_{1.5}$ の単独添加では僅かに上昇した．微細結晶粒を有する TZP の超塑性変形は粒界拡散に律速されると考えられることから^{6,11)}， GeO_2 単独の添加もしくは $\text{GeO}_2\text{-NdO}_{1.5}$ 複合添加による応力低下は，これらの陽イオン添加による拡散の促進が原因であると考えられる．

Fig. 2 に，(a) 3Y-TZP，(b) 1 mol% GeO_2 添加 3Y-TZP，(c) 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ 添加 3Y-TZP および(d) 1 mol% GeO_2 および 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ 複合添加 3Y-TZP の明視野像を示す．いずれの試料においても，ほぼ等軸な結晶粒から成る均一な組織が得られている．さらに粒界における微細組織および化学組成を解析するために，粒界近傍の HRTEM 観察および

Fig. 1 Stress-strain curves in 3Y-TZP and 1 mol% of GeO_2 , $\text{NdO}_{1.5}$ or 1 mol% $\text{GeO}_2\text{-1 mol}\%\text{NdO}_{1.5}$ co-doped 3Y-TZP at 1400°C and an initial strain rate of $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 2 A bright field image of (a) 3Y-TZP, (b) TZP-1 mol% GeO_2 , (c) TZP-1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ and (d) 1 mol% $\text{GeO}_2\text{-1 mol}\%\text{NdO}_{1.5}$ co-doped 3Y-TZP.

EDS による組成分析を行った. Fig. 3 に, 1 mol%GeO₂ 添加 TZP の粒界近傍の HRTEM 像を示す. 結晶粒内の格子像が, 結晶粒界まで連続して認められる. 観察を行ったいずれの粒界においても, 粒界にアモルファス層や第二相粒子は存在しなかった. Fig. 4 には 1 mol%NdO_{1.5} 添加 TZP の粒界の HRTEM 像を示す. この試料においても, 粒界アモルファス層は存在しなかった. Fig. 5 に, 1 mol%NdO_{1.5} 添加 TZP における (a) 粒界および (b) 粒内の EDS スペクトルの一例を示す. 粒内および粒界のいずれにおいても Zr⁴⁺, Y³⁺,

Nd³⁺ のピークが検出されるが, 粒界における Nd³⁺ からのピーク強度が高い. これらの結果は, Nd³⁺ イオンが粒界偏析する傾向にあることを示している. 添加陽イオンの粒界偏

Fig. 3 A high-resolution electron micrograph of a grain boundary in 1 mol%GeO₂-doped 3Y-TZP.

Fig. 5 EDS profile taken from a grain boundary (a) and grain interior (b) in 1 mol%NdO_{1.5}-doped 3Y-TZP using a probe size of 0.5 nm.

Fig. 4 A high-resolution electron micrograph of a grain boundary in 1 mol%NdO_{1.5}-doped 3Y-TZP.

Fig. 6 A high-resolution electron micrograph of a grain boundary in 1 mol%GeO₂-1 mol%NdO_{1.5} co-doped 3Y-TZP.

析が、超塑性変形挙動に対するドーパント効果の起源となっていると考えられる。

Fig. 6 に 1 mol% GeO_2 および 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ 複合添加 TZP の粒界における HRTEM 像を示す。 GeO_2 もしくは $\text{NdO}_{1.5}$ 単独添加 TZP と同様に、粒界にはアモルファス層や第二相粒子は観察されなかった。また、EDS による組成分析の結果、 Y^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Nd^{3+} が共に粒界偏析していることが分かった。Fig. 7 に、HRTEM-EDS 解析により得られた、各試料における粒界近傍の Y^{3+} 、 Ge^{4+} および Nd^{3+} の分布を示す。各原子の存在比率は、 $\text{Zr-K}\alpha$ 、 $\text{Y-K}\alpha$ 、 $\text{Ge-K}\alpha$ および

$\text{Nd-K}\alpha$ 線の強度より見積もった。Fig. 7(a) および (b) に示す様に、 GeO_2 もしくは $\text{NdO}_{1.5}$ 単独添加 TZP においては、 Y^{3+} および Ge^{4+} または Nd^{3+} は粒界を挟んで約 10 nm の幅に偏析している。一方、Fig. 7(c) に示す様に、 GeO_2 と $\text{NdO}_{1.5}$ を複合添加した TZP においては、 Ge^{4+} および Nd^{3+} の粒界偏析幅が GeO_2 もしくは $\text{NdO}_{1.5}$ 単独添加 TZP よりも大きくなっており、特に Ge^{4+} の偏析幅は粒界を挟んで約 20 nm と見積もられる。粒界偏析幅の増大は、粒界拡散による物質移動を促進すると考えられる。微細結晶粒を有する TZP の高温変形が粒界拡散により律速されること^{6,11)}、また Ge の添加が拡散を促進する効果を有すると考えられることから、偏析幅の増大が GeO_2 および $\text{NdO}_{1.5}$ 複合添加 TZP の変形応力低下に寄与していると考えられる。

超塑性セラミックスにおいては、破断伸び値 ϵ_f が変形応力 σ により記述され、 $\log \epsilon_f$ と $\log \sigma$ との間には直線関係が認められることが指摘されている¹²⁾。すなわち、超塑性セラミックスにおいて、変形応力が低い程高温延性は向上する。Fig. 8 に、 GeO_2 および $\text{NdO}_{1.5}$ 添加 TZP における、10% 変形応力に対する破断時のひずみを示す。3Y-TZP と、1 mol% of GeO_2 もしくは $\text{NdO}_{1.5}$ を添加した TZP においては、 $\log \epsilon_f$ と $\log \sigma$ との間に直線関係が認められ、その直線の傾きは約 -0.68 となる。この傾きは、理論値¹²⁾ とほぼ一致する値である。 GeO_2 および $\text{NdO}_{1.5}$ 複合添加 TZP のデータは、その延長線上に載っている。 Ge^{4+} および Nd^{3+} の複合添加による TZP の延性向上は、変形応力の低下によって説明されると考えられる。粒界近傍に共偏析した陽イオンが変形応力をもたらし、結果として高温延性の向上に寄与していると考えられる。

Fig. 7 Distribution profiles of Y^{3+} , Ge^{4+} and Nd^{3+} distribution across the grain boundary in (a) 1 mol% of GeO_2 -doped, (b) 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ -doped and (c) 1 mol% GeO_2 - 1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ -doped 3Y-TZP.

Fig. 8 A logarithmic plot of elongation to failure against 10% flow stress in 3Y-TZP and 1 mol% of GeO_2 -doped, $\text{NdO}_{1.5}$ -doped and 1 mol% GeO_2 -1 mol% $\text{NdO}_{1.5}$ co-doped 3Y-TZP.

4. 結 論

本研究では、1 mol%GeO₂ および 1 mol%NdO_{1.5} を複合添加した TZP の超塑性変形挙動と微細組織を調べた。温度 1400°C、初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において、GeO₂ および NdO_{1.5} 複合添加 TZP は約 600%の破断伸び値を示す。TZP の変形応力は、GeO₂ の単独添加で低下する一方、NdO_{1.5} の単独添加では僅かに上昇した。これに対し、GeO₂ と NdO_{1.5} の複合添加により、変形応力は大幅に低下した。Ge-Nd 複合添加による TZP の高温延性の向上は、変形応力の低下により説明できる。HREM 観察および局所領域の EDS 分析の結果、1 mol%GeO₂ および NdO_{1.5} 複合添加 TZP においては、Y³⁺、Ge⁴⁺ および Nd³⁺ イオンは粒界に偏析していることが分かった。また、Ge-Nd 複合添加 TZP における Ge⁴⁺ の偏析幅は粒界を挟んで約 20 nm であり、Ge⁴⁺ 単独添加 TZP と比べて増加していた。GeO₂-NdO_{1.5} の複合添加による TZP の変形応力の低下ならびに高温延性の向上には、添加陽イオンの偏析幅の増加が関連していると考えられる。

本研究は文部科学省科学研究費補助金特定領域 B および

若手研究 B の支援の下遂行されたことを記し、ここに謹んで謝意を表します。また実験に当たって三村田潤平氏のご協力に感謝の意を表します。

文 献

- 1) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsumoto: *Adv. Ceram. Mater.* **1**(1986) 259-263.
- 2) T. G. Nieh, C. M. McNelly and J. Wadworth: *Scr. Metall.* **22**(1988) 1297-1300.
- 3) T. G. Nieh and J. Wadworth: *Acta Metall. Mater.* **38**(1990) 1121-1133.
- 4) I.-W. Chen and L. A. Xue: *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(1990) 2585-2609.
- 5) Y. Ma and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng.* **A168**(1993) 225-230.
- 6) A. H. Chokshi, A. K. Mukherjee and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng.* **R10**(1993) 237-274.
- 7) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: *Acta Metall. Mater.* **43**(1995) 1121-1133.
- 8) M. Jimenez-Melend, A. Dominguez-Rodriguez and A. Bravo-Leon: *J. Am. Ceram. Soc.* **81**(1998) 2761-2776.
- 9) J. Hines, Y. Ikuhara, A. H. Chokshi and T. Sakuma: *Acta Mater.* **46**(1998) 5557-5568.
- 10) J. Mimurada, M. Nakano, K. Sasaki, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(2001) 1817-1821.
- 11) T. G. Langdon: *Acta Metall. Mater.* **42**(1994) 2437-2443.
- 12) W. J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby: *Acta Metall. Mater.* **39**(1991) 199-208.