高純度微細多結晶粒アルミナの高温変形

石原 知[†] 古城紀雄 堀 茂徳^{††}

大阪大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 8 (1998), pp. 748-753

High Temperature Deformation of Fine Grained High Purity Alumina

Satoru Ishihara[†], Norio Furushiro and Shigenori Hori^{††}

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

High-temperature deformation behavior of high-purity polycrystalline alumina (the mean grain size is about 6 μm) prepared with no additive was investigated. In the testing temperature range from 1400 to 1600°C, ductile deformation is obtained at a low strain rate. The ultimate compression stress in each test is decreased with the testing temperature and increased with the strain rate. The strain rate sensitivity is about 0.6 and the apparent activation energy is almost consistent with that of grain boundary diffusion of aluminum ion in the ductile deformation. Stress-enhanced grain growth and nucleation of cavities at grain boundary triple points were observed during the ductile deformation. The increase in area fraction of the cavity is proportional to the strain. It can be speculated that the cavities nucleate and growth at the triple point by nonaccommodated grain boundary sliding.

(Received April 6, 1998; In Final Form June 2, 1998)

Keywords: polycrystalline alumina, grain size, diffusion creep, strain rate dependence, grain boundary sliding

I. 緒 言

アルミナは、セラミックス材料の中でも工業的に歴史のある材料である。また、室温ではほとんど塑性加工が困難なセラミックス材料でも、高い温度域ではクリープなどによる変形が知られている。とくに、アルミナの高温変形については単結晶・多結晶材ともに既に多くの研究がなされ、巨視的な変形特性の研究は確立されているようである⁽¹⁾⁻⁽¹⁹⁾。しかし、微視的な変形挙動については、未だに不明な点も多い。また、これまでに報告されている結果は、MgOなどの焼結助剤を添加した材料によるものが多く、また、焼結助剤を添加していないものでも純度が十分高くない場合が多い。

最近、極微細な多結晶粒組織を有する種々のセラミックス材料では大きな塑性変形を示す超塑性現象が報告されている⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。しかしながら、その微視的な変形機構については不明な点が多い。アルミナ多結晶材料においても、超塑性変形に関する報告があるが、結晶粒成長を抑制するために⁽²³⁾、何らかの添加物を加えたものが多い⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾。

アルミナにたとえばMgOを添加することにより、高温で

の結晶粒成長などに影響を及ぼすことが知られている⁽²⁷⁾。

したがって、アルミナ多結晶体の高温変形挙動を明らかにするためには、できるだけ高純度の材料を用いる必要がある。

そこで本研究では、微細結晶粒アルミナの高温変形挙動を明らかにするために、焼結助剤なしに焼成された高純度アルミナ多結晶体を用いて、高温圧縮試験と組織観察を行った。

II. 実験方法

1. 試料

本実験に用いた試料は、住友化学株式会社製造の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 AKP-30 を焼成して作られたものである。化学組成および製造条件を **Table 1** に示す。試料は受取状態で、10 mm $\times$ 5 mm $\times$ 5 mm の直方体に研削加工されている。

2. 組織観察

試料の断面をエメリーペーパーとダイヤモンドペーストで機械的に鏡面研磨し、化学腐食を施して光学顕微鏡または走査電子顕微鏡(日本電子(株) S840A)により観察した。化学腐食には220~230°Cの燐酸を用いた。

試料組織を走査電顕で観察し、その組織写真から結晶粒径または空隙を透明フィルムに写し取り、それぞれ画像解析装置を用いて評価した。結晶粒径 D はリニアインターセプト法により、

[†] 大阪大学大学院生、現在：科学技術振興事業団(Graduate Student, Osaka University, Present address: Japan Science and Technology Co.)

^{††} 現在：大阪大学名誉教授(Present: Emeritus Professor, Osaka University)

Table 1 Chemistry and sintering condition of the specimen.

Mean powder size	0.4 μm
Chemical composition	
Al ₂ O ₃	>99.99%
Si	<40 ppm
Fe	<20 ppm
Mg	<10 ppm
Na	<10 ppm
Cu	<10 ppm
Sintering temperature	1600°C
time	7.2 ks
Density of as sintered specimen	3.96 Mg/m ³
Pore area fraction	0.31%
Mean grain size	6 μm

$$D=1.74 L_I \quad (1)$$

式⁽²⁸⁾により算出した。ここで、 L_I はリニアインターセプト平均である。

3. 高温圧縮試験

LaCrO₃ 発熱体の電気抵抗加熱炉およびインストロン型材料試験機(株式会社オリエンテック製, UTM-1T)を用い, 1300~1600°Cの試験温度, $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ から $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の初期歪速度で定速圧縮試験を行った。試験温度に昇温後, 600 s 間保持してから試験を開始した。

一部の試料については, 圧縮試験後の断面組織を走査電顕で観察した。

III. 結 果

1. 組織

(1) 受取材の組織

走査電子顕微鏡で観察した断面組織を Fig. 1 に示す。また, 結晶粒径と空隙の面積率について, 画像解析の結果を Table 1 に併せて示す。

この組織の結晶粒形状はほぼ等軸粒であり, 平均結晶粒径は 6 μm であった。いくつかの粒界三重点には, 丸い空隙が存在する。これらは焼結段階で残留した空隙と考えられる。空隙の面積率は, 約0.3%であった。

(2) 静的粒成長

1400~1600°Cの各温度における結晶粒径の変化を Fig. 2 に示す。加熱温度を1400°Cとすると, 7 ks 加熱後にも結晶粒成長はほとんど認められなかった。これに対し, 1500°Cと1600°Cでは, 2 ks 加熱後においても結晶粒成長が認められた。

2. 高温変形

(1) 高温変形の温度依存性

初期歪速度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ での各温度における圧縮試験で得られた応力-歪曲線を Fig. 3 に示す。1300°Cでは試験機の

Fig. 1 SEM microstructure of the as-sintered pure alumina specimen.

Fig. 2 Static grain growth in high temperature of pure alumina.

Fig. 3 Stress-strain curves of high temperature deformation in pure alumina.

容量内で弾性変形のみであった。1400°Cでは, 約 400 MPa の応力で脆性破壊し, 塑性変形はほとんど得られなかった。1500°Cでは, 塑性変形が得られ, ある最大応力を示した後, 徐々に応力は低下した。さらに1600°Cでは, 応力はほぼ一定を保ちながら塑性変形が進行した。

各圧縮試験における応力-歪曲線から得た最大応力の温度

依存性を Fig. 4 に示す. 同じ歪速度においては, 試験温度が上昇するとともに最大応力値は低下した.

(2) 高温変形の歪速度依存性

試験温度1500°Cでの圧縮試験で得られた応力-歪曲線を Fig. 3 に併せて示す. 初期歪速度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では, ある最大応力を示した後, 徐々に応力が低下しながら塑性変形したのに対し, より低い初期歪速度 $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ では, ほぼ一定の応力を保ちながら塑性変形が進行した. また, より高い初期歪速度 $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では, 塑性変形はほとんど得られず, 脆性破壊を示した.

各試験温度での最大応力値に及ぼす初期歪速度の影響を Fig. 5 に示す. ○印は延性破壊を, △印は脆性破壊したこ

Fig. 4 Temperature dependence of the ultimate stress in high temperature deformation of pure alumina.

Fig. 5 Strain rate dependence of the ultimate stress in high temperature deformation of pure alumina.

とを示す. 初期歪速度が高いほど変形応力値は高くなった. ただし, 本試験範囲において, 延性的な低歪速度域と脆性的な高歪速度域に分けられる. 低歪速度域においては, 最大応力値の歪速度依存性は, ほぼ直線近似できる.

高温における拡散支配の定常変形では, 歪速度 $\dot{\epsilon}$ と応力 σ の関係を表す構成方程式として, Dorn の式⁽²⁹⁾がよく用いられる.

$$\dot{\epsilon} = (AGb/kT)(b/d)^p(\sigma/G)^n D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで, A は定数, G は剛性率, b はバーガースベクトル, k はボルツマン定数, T は絶対温度, d は平均結晶粒径, p は結晶粒径依存指数, n は応力依存指数, $D_0 \exp(-Q/RT)$ は拡散係数(ただし, D_0 : 拡散の振動数項, Q : 活性化エネルギー, R : 気体定数)である. これから, 応力 σ と歪速度 $\dot{\epsilon}$ の関係は, 他の変数が一定であると仮定すれば, 次式で記述できる.

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m \quad (3)$$

ここで, K と m は定数である. m は $1/n$ に等しく, 歪速度感受性指数と称されている. 低歪速度域においては, Fig. 5 から求めた m 値は, Table 2 に示すように, いずれの試験温度においてもほぼ0.6であった.

Table 2 Strain rate sensitivities of the ultimate stress in high temperature deformation of pure alumina.

Temperature	m	$n(=1/m)$
1400°C	0.60	1.7
1500°C	0.65	1.5
1600°C	0.68	1.5
Ave.	0.64	1.6

Fig. 6 Apparent activation energy of high temperature deformation in pure alumina.

Fig. 7 SEM micrographs of pure alumina deformed at 1600°C and at the initial strain rate of $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. ((a) $\varepsilon=0.26\%$, (b) $\varepsilon=0.70\%$, (c) $\varepsilon=3.8\%$)

Fig. 8 Grain and pore growth by deformation at 1600°C and at the initial strain rate of $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

さらに、低歪速度域について、 ε を一定としたときの $\ln(\sigma^n/T)$ と $1/T$ のプロットを Fig. 6 に示す。ただし、 $n=1.6$ とした。式(2)に従い、この傾きから求めた変形の見掛けの活性化エネルギー Q の値は、390~460 kJ/mol であった。その平均は 427 kJ/mol であった。

(3) 高温変形による組織変化

試験温度1600°C、歪速度 $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ における高温圧縮試験において、試料中心部における変形による組織の変化を Fig. 7 に示す。空隙が主に粒界三重点に発生し、それが粗大化するとともに連結していくことがわかる。また、変形による平均結晶粒径と空隙面積率の変化を Fig. 8 に示す。平

均結晶粒径は、圧縮試験と同じ熱履歴を加えた圧縮しない試料の平均結晶粒径の変化と比べてより粗大になることがわかる。すなわち、応力誘起結晶粒成長が認められた。また、空隙面積率は、歪量とともにほぼ直線的に増加した。

IV. 考 察

1. 低歪速度域での変形機構

式(1)から明らかなように、変形応力と歪速度の関係は、結晶粒径に影響される。本実験の結果、変形とともに結晶粒の粗大化が認められた。しかし、本結果で考察する変形応力の値は、いずれも変形の極初期での値であり、歪速度と変形応力の関係に及ぼす結晶粒の粗大化の影響は小さく、変形前の結晶粒径の値を用いて考察してよいと考えられる。

低歪速度域では、見掛け上の活性化エネルギーが 390~460 kJ/mol であった。その平均は 427 kJ/mol であり、Table 3 に示す各活性化エネルギーの文献値⁽³⁰⁾と比較すると、アルミニウムイオンの粒界拡散での値に近い。この結果は、Wang と Raj の無添加多結晶粒アルミナの定荷重クリープ試験の結果⁽³¹⁾ともよく一致している。

格子拡散クリープモデルによる式

$$\dot{\varepsilon} = 14 \sigma \Omega D_v / k T d^2 \quad (4)$$

または粒界拡散クリープモデルによる式

$$\dot{\varepsilon} = 14 \sigma \Omega \pi \delta D_b / k T d^3 \quad (5)$$

に Table 3 の各定数を代入して変形応力と歪速度の関係を計算すると、Fig. 9 のようになる。ここで、 Ω は拡散種の原子容、 D_v は格子拡散係数、 δ は粒界の幅、 D_b は格子拡散係数である。クリープ速度の実験値と理論値が十分よく一致する場合、あるいは、実験値が理論値より小さい場合もまれではないものの、実際には、クリープ速度の実験値は理論値より数倍大きい場合が多い⁽³²⁾ことを考慮に入れると、本実験結果は、アルミニウムイオンの粒界拡散支配クリープモデルと一致していると言える。変形機構が格子拡散支配クリープであると仮定すれば、実験結果と比べて歪速度は大きすぎ、酸素イオンによる粒界拡散支配クリープであると仮定すれ

Table 3 Material constants for alumina⁽³⁰⁾.

Constants	Values
Atomic volume, Ω/m^3	4.25×10^{-29}
Burgers vector, b/m	4.76×10^{-10}
Lattice diffusion: Oxygen ion	
Diffusivity, $D_v/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$0.19 \exp(-Q/RT)$
Activation energy, $Q_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	636
Lattice diffusion: Aluminum ion	
Diffusivity, $D_v/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2.8 \times 10^{-3} \exp(-Q/RT)$
Activation energy, $Q_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	477
Boundary diffusion: Oxygen ion	
Diffusivity, $\delta D_b/\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-8} \exp(-Q/RT)$
Activation energy, $Q_b/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	380
Boundary diffusion: Aluminum ion	
Diffusivity, $\delta D_b/\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$8.6 \times 10^{-10} \exp(-Q/RT)$
Activation energy, $Q_b/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	419

Fig. 9 Comparison of experimental data (○△□) and calculation by various creep models. (1: Lattice diff. of O-1400°C, 2: -1500°C, 3: -1600°C, 4: Lattice diff. of Al-1400°C, 5: -1500°C, 6: -1600°C, 7: Boundary diff. of Al-1400°C, 8: -1500°C, 9: -1600°C, 10: Boundary diff. of O-1400°C, 11: -1500°C, 12: -1600°C)

ば、歪速度は小さすぎる。

しかしながら、本実験で得られた応力指数 n の値は約1.6であり、式(4)に示される $n=1$ とは異なる結果となっている。Cannon らは MgO を0.25%添加したアルミナ多結晶体の高温変形を検討して、高歪速度域では $n=1$ であるが、低歪速度域ではやはり $n=1.5$ の結果を得ており⁽⁴⁾、この低速度域での変形機構は、界面反応により律速される拡散クリープとしている⁽⁵⁾。本実験の場合も、変形機構は、界面反応により律速されるアルミニウムイオンの粒界拡散クリープと考えられる。ただし、本実験の場合、歪速度が高くなっても、 $n=1$ となる領域は認められなかった。この差異は、MgO 添加の有無によるものと思われる。

2. 低歪速度域における空孔の成長機構

本実験での低歪速度域においては、応力誘起結晶粒成長が確認された。それとともに、結晶粒界三重点において空孔が生じ、空孔の面積率は歪量とともに直線的に増加することが認められた。すなわち、空孔面積率の変形による増加は、歪量にはほぼ比例した。

結晶粒界三重点において生じる空孔の成長機構としては、Williams⁽³³⁾が、Cottrell⁽³⁴⁾による Fig. 10(a)のようなモデルでくさび型き裂の成長を考察している。しかしながら、本実験での空孔は粒界三重点に生じているものの、くさび型ではなく、等方的に成長している。

微細結晶粒のアルミナの高温変形においては、結晶粒界滑りが報告されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。Zener⁽³⁵⁾は、Fig. 10(b)のような粒界滑りによる三重点での空孔の生成・成長を考察している。また、Wilkinson と Caceres は、超塑性合金の粒成長に関する考察において、粒界滑りによる三重点近傍の変化を Fig. 10(c)のようなモデルで示している⁽³⁷⁾。しかしながら、アコモデーションがない場合にはむしろ、Fig. 11のように、粒界滑りと結晶粒回転に伴い、三重点に空孔が生成、成長するであろう。Fig. 11 のような変形モデルを仮定すれば、

Fig. 10 Illustrations of the mechanisms for the defects at grain corners by unaccommodated grain boundary sliding. (a) Crack formed by shear on intersecting planes⁽³³⁾, (b) Zener's mechanism for the formation of a cavity at a grain corner⁽³⁶⁾, (c) The distortions produced by unaccommodated grain boundary sliding⁽³⁷⁾.

Fig. 11 Unaccommodated grain boundary sliding and its resultant cavitation at triple points (broken lines are grain boundaries before sliding).

空隙の面積は、結晶粒界滑り量に比例して、増加する。また、粒界滑り量は、歪量に比例することが多い⁽³⁶⁾。したがって、このような仮定のもとでは、空隙の面積は歪量に比例する。

すなわち、空隙は、アコモデーションを伴わない結晶粒界滑りによって、粒界三重点に生成、成長するものと推察される。

V. 結 言

平均結晶粒径 $6\ \mu\text{m}$ の高純度アルミナ多結晶体について、高温圧縮試験および組織観察を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) 本試験条件内で、延性的な低歪速度域と脆性的な高歪速度域に分けられる。

(2) 変形応力は、同じ歪速度では試験温度が高いほど低く、同じ試験温度では歪速度が高いほど高い。

(3) 低歪速度域での変形における変形応力の温度依存性から求めた活性化エネルギーは、アルミニウムイオンの粒界拡散の活性化エネルギーとほぼ一致する。

(4) 低歪速度域での変形においては、応力誘起結晶粒成長が生じる。

(5) 低歪速度域では変形中に空隙が主に粒界三重点から生じ、その面積率の増加は歪量にはほぼ比例する。

(6) 空隙は、アコモデーションを伴わない結晶粒界滑りにより、粒界三重点に生成、成長するものと考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費、重点領域研究「超塑性の新しい展開」No. 08242103 の援助を受けました。ここに記し、謝意を表します。

文 献

- (1) R. C. Folweiler: J. Appl. Phys., **32**(1961), 773.
- (2) P. Shahinian: J. Am. Ceram. Soc., **54**(1971), 67.
- (3) D. J. Gooch and G. W. Groves: J. Am. Ceram. Soc., **55**(1972), 105.
- (4) R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., **63**(1980), 46.
- (5) A. H. Heuer, N. J. Tighe and R. M. Cannon: J. Am. Ceram. Soc., **63**(1980), 53.
- (6) R. A. Page, J. Lankford and S. Spooner: J. Mater. Sci., **19**(1984), 3360.
- (7) A. H. Chokshi and J. R. Porter: J. Mater. Sci., **21**(1986), 705.
- (8) R. A. Page, J. Lankford and K. S. Chan: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 137.
- (9) R. A. Page and K. S. Chan: J. Mater. Sci. Lett., **8**(1989), 938.
- (10) K. S. Chan and R. A. Page: J. Mater. Sci., **25**(1990), 4622.
- (11) A. G. Robertson, D. S. Wilkinson and C. H. Caceres: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 915.
- (12) D. S. Wilkinson, C. H. Caceres and A. G. Robertson: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 922.
- (13) A. Xu and A. A. Solomon: J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992), 985.
- (14) C. R. Blanchard and R. A. Page: J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992), 1612.
- (15) C. R. Blanchard and K. S. Chan: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 1651.
- (16) R. M. Cannon and R. L. Coble: *Deformation of Ceramic materials*, Plenum, (1975), 61.
- (17) J. R. Porter, W. Blumenthal and A. G. Evans: Acta Metall., **29**(1981), 1899.
- (18) B. J. Dalgleish, S. M. Jhonson and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984), 741.
- (19) W. R. Cannon and T. G. Langdon: J. Mater. Sci., **18**(1983), 1.
- (20) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno: Adv. Mater., **1**(1986), 259.
- (21) F. Wakai: Br. Ceram. Trans. J., **88**(1989), 205.
- (22) T. G. Nieh, C. M. McNally and J. Wadsworth: JOM., **41**(1989), 31.
- (23) Y. Yoshizawa and T. Sakuma: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 2943.
- (24) Y. Yoshizawa and T. Sakuma: Mater. Sci. Eng., **A176**(1984), 447.
- (25) Z. C. Wang, T. J. Davies and N. Ridley: *Third Euro-Ceramics*, Faenza Editrice Iberica S.L., (1993), 681.
- (26) L. A. Xue and I-W. Chen: J. Am. Ceram. Soc., **79**(1996), 233.
- (27) K. A. Berry and M. P. Harmer: J. Am. Ceram. Soc., **69**(1986), 143.
- (28) A. W. Thompson: Metallography, **5**(1972), 366.
- (29) A. K. Mukherjee, J. E. Bird and J. E. Dorn: Trans. ASM, **62**(1969), 155.
- (30) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation-mechanism maps*, Pergamon Press, (1982), 98.
- (31) J. Wang and R. Raj: Acta Metall. Mater., **39**(1991), 2909.
- (32) J. P. Poirier (小口 醇訳): 結晶の高温塑性, 養賢堂, (1980), 178.
- (33) J. A. Williams: Philos. Mag., **15**(1967), 1289.
- (34) A. H. Cottrell: Trans. AIME, **212**(1961), 191.
- (35) C. Zener: *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, (1948), 158.
- (36) R. C. Gifkins: *Fracture*, Chapman and Hall, (1959), 579.
- (37) D. S. Wilkinson and C. H. Caceres: Acta Metall., **32**(1984), 1335.