微小粒径アルミナ多結晶体の高温変形に及ぼす

マグネシアとジルコニアの添加効果

寺平 怜央* 吹上 拓** 塩野 剛司*** 岡本 泰則***

Effect of Addition of Magnesia and Zirconium Oxide on High Temperature Deformation of Fine-grained Alumina Polycrystals

by

Reo TERADAIRA*, Taku FUKIAGE**, Takeshi SHIONO*** and Yasunori OKAMOTO***

For alumina polycrystals doped with MgO and ZrO₂ (1000 ~ 10000 ppm), compression and four-point bending tests were carried out. In the early stages of deformation of alumina doped with MgO, diffusional creep controlled by the grain boundary diffusion was dominant deformation mechanism at higher stresses with the stress exponent $n \simeq 1$. At lower stresses, on the other hand, deformation with $n \simeq 2$ was observed, suggesting that the interface-reaction seemed to control the creep deformation. Strain hardening, resulting from grain growth of Al₂O₃, was observed during creep tests. Furthermore, Al₂O₃ doped with higher amounts of dopant deformed at lower stresses, because the strain hardening effect decreased with increasing amount of secondary phase, which suppressed the dynamic grain growth. Although Al₂O₃ doped with ZrO₂ had the same deformation mechanism as MgO dopant, the strain rates of Al₂O₃ doped with ZrO₂ were nearly one-tenth slower than Al₂O₃ doped with MgO due to the segregation of Zr⁴⁺ at the grain boundaries.

Key words:

MgO-doped Al₂O₃, ZrO₂-doped Al₂O₃, Strain hardening, Diffusional creep, Interface-reaction controlled creep, Grain boundary, Segregation

1 緒 言

ぜい性材料であるセラミックスも微小粒径であれば高温下でかなり塑性変形することが知られている。代表的な酸化物セラミックスである Al₂O₃ でも、微小粒径多結晶体の高温塑性変形に関して多数の研究が行われてきた^{1), 2)}。単体の Al₂O₃ はコランダム構造に由来する異方性と微量の不純物が原因で、焼結時に粒成長（静的粒成長）を起こしやすく、微粒で緻密な焼結体を作製することは難しい。この焼結時の粒成長を抑制する手段として MgO などの焼結助剤を添加する方法がある。Coble ら³⁾によると、微量の MgO 添加が静的粒成長を抑制することで、ほぼ理論密度にまで緻密に焼結できると報告されている。近年は、易焼結性に優れた粉末によってサブミクロンの多結晶体が得られており、その高温変形において正方晶 ZrO₂ (TZP) と同様に超塑性の可能性が期待されたが、変形中の動的粒成長によるひずみ硬化のため、超塑性の発現は認められていない。MgO 添加では、この動的粒成長によるひずみ硬化を効果的に抑制することはできないと考えられる⁴⁾。

筆者らは以前から ZrO₂ を微量添加した Al₂O₃ 焼結体の

クリープ変形試験を行ってきた⁵⁾。ZrO₂ も MgO と同様に焼結時の静的粒成長を抑制し、変形時のひずみ硬化が発生するが、高温変形挙動には大きな違いが生じる。この時の微量添加物は焼結体の粒界近傍に存在していると考えられるが、クリープ変形に対してどのような影響を及ぼすのかは未だによく分かっていないのが現状である。

そこで本研究では、MgO または ZrO₂ を添加した Al₂O₃ 多結晶体の作製を行い、高温下でクリープ試験を行うことで、詳細な変形機構の解明や ZrO₂ 添加 Al₂O₃ 試料との変形挙動の違いなどについて考察を行った。

2 実 験

2.1 試料作製

出発原料には大明化学工業社製の Al₂O₃ (TM-DAR) と和光純薬工業社製の MgO を用いた。Al₂O₃ 粉末に対して MgO 粉末が 1000 ~ 10000 ppm となるように秤量し、水を分散媒としてボールミルで 24 h 湿式混合した。得られたスラリーをエバポレーターと乾燥器を用いて乾燥させた後、300 μm のふるいを用いて造粒を行った。その後この混合粉末を 30 MPa で一軸加圧成形し、さらに 200 MPa で CIP を行うことで成形体を得た。この成形体を再び乾燥器で乾燥させた後、1300°C、2 h の条件で焼結し、焼結体 A(m) を得た。さらに焼

† 原稿受理 平成28年10月31日 Received Oct.31, 2016

©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 学生会員 京都工芸繊維大学物質工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
Dept. of Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. Of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 京都工芸繊維大学工学工芸科学研究科 (現在 (株)東ソー) 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Chemistry and Materials Tech., Kyoto
Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

*** 正 会 員 京都工芸繊維大学物質工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
Dept. of Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

結体を圧縮試験用に4 mm ϕ ×10 mmの円柱状と四点曲げ試験用に36×5×2 mmの板状に加工し、これらを試験片として高温変形試験に用いた。また、比較対象として住友大阪セメント社製のZrO₂ (「OZC-2YB」Y₂O₃ 2mol%安定化ZrO₂) を添加したAl₂O₃試料A(z)も同様の手順で作製した。ただし、焼結温度は1400℃である。以後MgOを添加したAl₂O₃試料をA(m)と、一方でZrO₂を添加した試料をA(z)と表記する。

作製した試料の基礎物性として、アルキメデス法を用いた相対密度測定、共振法によるヤング率測定、ラインインターセプト法^{6)・7)}による平均粒径測定、さらにXRDを用いた結晶相の測定を行った。

2.2 高温変形試験

負荷した応力の大きさによって二種類の変形試験を行った。A(z)系の試料は30～300MPaの高応力域で圧縮試験を、それ以下の10～30MPaの低応力域で四点曲げ試験を行った。一方、A(m)系の試料に対しては全応力範囲で圧縮試験を行った。試験温度はいずれの試験方法でも1300℃～1380℃で行った。本研究では、(1)変形の初期の段階であるため、粒成長の影響が変形中期・末期に比べると大きく関与しないと考えられる点、(2)試験片の寸法が試験前とほぼ同じであるためひずみ速度の変化を考慮しなくても良い点、(3)ひずみ2%の時点で既に解析の対象となる定常クリープ域に達していると考えられる点、などを考慮し、変形初期にあたるひずみ2%時の応力とひずみ速度を解析対象とした。

2.2.1 定変位速度圧縮試験 圧縮試験は円柱状の試料を使用して、島津製作所製の油圧式材料試験機サーボパルサーを用い、最終的に試料が15～30%程度変形するまで行った。このとき得られた各変位に対する荷重のデータから応力-ひずみ曲線を求めた。このとき、弾性変形によるひずみを考慮し、同条件であらかじめ行っている高速試験より弾性変形分のひずみを算出しこれを差し引くことで塑性変形のみ得た。すなわち、変形機構の解析には真応力、真ひずみを用いた⁸⁾。

2.2.2 四点曲げ試験 四点曲げ試験では西川らが行った研究を基に、バランス型負荷方式の装置を用いて定荷重試験を行った⁹⁾。曲げ試験は、上スパン10 mm、下スパン30 mmの四点曲げによって最終ひずみが2～8%程度になるまで変形させた。試験結果よりひずみ-時間曲線が得られるが、一般的な定荷重試験の解析ではこの曲線の傾きが一定となる定常域が存在し、曲線の傾きがひずみ速度となる。しかし、本研究で用いた試料では、粒成長の影響が大きく定常域が存在しないため、ひずみ-時間曲線を時間微分することでひずみ速度-ひずみ曲線を求め、ひずみ2%に達した際のひずみ速度を求めた。また、引張り面の最大応力を各試験の応力とした。

3 結 果 ・ 考 察

3.1 試料物性

Table.1にA(m)およびA(z)の基礎物性値を示す。ここで、各試料名をMgOおよびZrO₂の微量添加量に従ってそれぞれ表記した(例えば、A(m1000)はMgOを1000 ppm微量添加したAl₂O₃試料である)。各試料とも理論密度の98%以上と緻密であり、ヤング率も400 GPaに近い高い値を示している。また、粒径も0.6～0.9 μ mと微粒子からなる焼結体である。Fig.1には各試料の微構造を示したが、緻密で気孔の少ない試料となっていることが分かる。また、Fig.2にはA(m)をXRDで測定した結晶相の状態を示す。本研究ではMgOおよびZrO₂を2500 ppm以上添加した試料からは、第二相であるMgAl₂O₄相やZrO₂相が析出していることが確認できた。すなわち、A(m1000)やA(z1000)のようにMgO、ZrO₂添加量が

わずかである場合、添加物はAl₂O₃粒子内に固溶しているか粒界に偏在していると考えられる。しかし、ある程度添加量が増加すると粒界での偏在量を超えてしまい、A(m)系の試料ではAl₂O₃と反応してMgAl₂O₄相が、A(z)系の試料では添加したままのZrO₂相が析出すると推察できる。本研究ではFig.1のSEM画像からは第二相粒子の存在を確認することはできなかったが、過去の研究事例ではAl₂O₃相とMgAl₂O₄相の複合体などで粒界三重点に第二相であるMgAl₂O₄相が存在することが報告されている¹⁰⁾。そのため今回の試料でも微量のMgAl₂O₄相やZrO₂相が粒界やその三重点付近に析出していると考えることが妥当である。

Table.1 Properties of A(m) and A(z).

Sample name	Average grain size (μ m)	Relative density (%)	Young's modulus (GPa)
A(m1000)	0.75	99	398
A(m2500)	0.66	99	397
A(m5000)	0.62	99	393
A(m10000)	0.64	98	393
A(z1000)	0.89	99	399
A(z2500)	0.68	99	385
A(z5000)	0.69	98	385

Fig.1 Microstructures of (a) A(m2500) and (b) A(z2500).

3.2 A(m)の変形挙動

Fig.3はMgOを5000 ppm添加した試料A(m5000)を圧縮試験した時の応力-ひずみ曲線である。変形初期からひずみが大きくなるにつれて応力が増大する傾向が見られ、一般的なクリープにおける応力-ひずみ曲線のような応力が一定となる部分⁸⁾が認められなかった。これは変形に伴った動的粒成長によるひずみ硬化が起こっているためと判断できる。また、Fig.4にはZrO₂を2500 ppm添加した試料A(z2500)の四点曲げ試験による、ひずみ-時間曲線 (①) とひずみ速度-ひずみ曲線 (②) を示す。この結果からも、一般的

Fig.2 XRD patterns of A(m1000), A(m2500) and A(m10000).

なクリープ曲線に見られるようなひずみ速度が一定となる定常域が存在しないことが分かる。この原因も動的粒成長が関係しているものと判断できる。そこで、変形後の試料のSEM画像をFig.5に示す。Fig.5のA(m5000)の変形前の粒径は0.62 μm であるが変形後では0.98 μm となり、変形中に粒成長が発生したことが分かった。

上記の変形試験の結果から得られた応力およびひずみ速度の値より、一般的な高温クリープの定常状態におけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の式^{8), 11)}(1)を用いて変形機構の解析を行った。

$$\dot{\epsilon} = \frac{KGbD}{kT} \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (1)$$

ここで、 K : 定数, n : 応力指数, b : パーカーズベクトル, G : 剛性率, D : 拡散係数, d : 粒径, p : 粒径指数, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, σ : 変形応力である。ここでの応力指数 n と粒径指数 p はTable.2に示す高温変形機構を決定する重要な因子となる。本研究では応力指数 n を決定するにあたり、粒径 d を一定として

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^n \quad (2)$$

とした。ひずみ速度と応力を両対数プロットし、得られた直線の傾きが応力指数 n となる。

Fig.6は各温度のひずみ速度と応力の関係を測定した結果である。高温の試験ほどひずみ速度は大きくなり、高温変形に要する応力は小さく、また、いずれの温度域でもプロットの傾き傾向は同じであった。しかし、応力指数 n の値に関しては、高応力域 I から低応力域 II へ変化するにつれておよそ1から2へ変化していることが分かった。 Al_2O_3 多結晶体に応力が作用すると、その粒界面に対して垂直方向に引っ張り応力が生じる粒界面と、圧縮応力が生じる粒界面が生じる。この時前者では粒界近傍付近に空格子点が発生し、この空格子点濃度も増大する。一方、後者では逆に空格子点濃度が減少する。この応力作用によって発生した空格子点の濃度差が推進力となって、物質の拡散移動が発生する⁸⁾。拡散クリープとはこの空格子点によって生じ

るイオンの拡散移動が巨視的に見た場合に塑性変形となる現象のことをいう。本研究のような1 μm 以下の微細な粒径の試料で、かつ比較的低温条件下で変形試験を行った場合、変形の律速段階は陽イオンである Al^{3+} の粒界拡散^{3), 12)}となる。Fig.7に示した高応力域 I における変形後の組織を観察すると、組織中に複数のキャビテーションが見られた。これは、応力の増大に伴って、空格子点の生成・消滅にイオンの拡散が追い付かなくなった結果生じたものであると考えられる。一方、低応力域の場合、粒界における空格子点の生成・消滅が充分に行われなくなり、かつ試料粒径が小さいため、イオンの粒界拡散が速やかに行われる結果、変形の律速段階が空格子点の生成・消滅反応となり、変形機構が界面反応律速クリープへ変化するものと考えられる。

Fig.3 compression test for A(m5000).

Fig.4 Four point bending test for A(z2500).

Fig.5 Microstructure of A(m5000) after compression test
Test temperature 1350°C, $\dot{\epsilon} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, Strain for 17.2%.

Table.2 Deformation mechanisms.

Stress exponent (n)	Grain size exponent (p)	Deformation mechanism
$n=1$	$p=2$	Lattice diffusion (Nabarro-Herring creep)
	$p=3$	Grain boundary diffusion (Coble creep)
$n=2$ (Diffusional creep)	$p=1$	Interface reaction controlled creep
	$p=2 \sim 3$	Superplasticity
$n > 3$	$p=0$	Dislocation creep

Fig. 6 Strain rate vs. stress curves of A(m5000) resulting from compression test.

Fig. 7 Microstructure of A(m2500) after compression test
Test temperature 1350°C, $\dot{\epsilon} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Strain for 32%.

3.3 MgO添加量の違いによる影響

Fig.8は, MgO, ZrO₂粉末それぞれの添加量が異なるAl₂O₃試料の, 低変位速度圧縮試験でクリープ試験を行った各応力-ひずみ曲線である. 同じ添加剤で添加量の違いを比較した場合, 添加量の多い試料の方で変形が促進することが分かる. この原因として, 試料が高温下で塑性変形する際, 動的粒成長が発生し, これがひずみ硬化の原因になっていることを先述した. この動的粒成長は, 粒界を挟んだ二つの粒子間での物質の拡散のしやすさの違いが, 粒界拡散の挙動に影響を与えていることが原因であると報告されている¹³⁾. この時動的粒成長に加えて, 焼結の際の粒成長の主な原因である静的粒成長の影響も相まって粒成長が加速し, ひずみ硬化が発生すると考えられる. しかし, 粒界などに第二相粒子が析出すると, 粒成長に伴う粒界の移動が抑制され¹⁴⁾, 静的粒成長の影響が弱くなる. その結果, MgOやZrO₂の添加量が多く, 第二相粒子であるMgAl₂O₄やZrO₂の析出量の多い試料のほうが, 静的粒成長と動的粒成長によ

る高温変形時の粒成長の影響力を弱めたために, ひずみ硬化の影響が抑えられ, 変形に要する応力が低くなったと考えられる.

Fig. 8 Stress vs. strain curves of A(m) and A(z).

3.4 添加物の違いによる影響

Fig.9は1380°Cでクリープ試験を行ったA(m5000)とA(z5000)の試験結果に基づいたひずみ速度-応力の関係である. A(z5000)の応力指数 n の値は低高応力域で1.5, 低応力域で2.5となり, A(m5000)と同様に高応力域側から低応力域側へ変化するに従って1から2へ変化していることが分かる. すなわちA(m)系の試料と同様に, A(z)系の試料は, 高応力域側では陽イオンの粒界拡散クリープで変形が進行するが負荷応力の減少とともに空格子点の生成・消滅反応が変形を律速する界面反応律速クリープが支配的な変形機構であると考えることができる.

しかし, A(z5000)の試料はA(m5000)の試料に比べて全応力域においてひずみ速度がおよそ一けた程度遅い. このため変形に要する応力も大きくなり, 変形が進行し難い試料であることが分かる. この現象は以前からも報告されており⁵⁾, 微量添加物の無い単体Al₂O₃試料と比べてもZrO₂粉末を添加したAl₂O₃試料は変形応力が上昇することが知られている. この原因に関しては, 変形応力の大小関係と結び付けた場合ひずみ硬化の影響をA(z)の方が強く受けているからであると考えることができる. しかし, 本研究で解析対象にした応力とひずみ速度の結果はひずみ2%時のものであるため, 変形初期に比べて粒成長はほとんど起こっておらず, ひずみ硬化の影響以外の原因を考えるべきである. Al₂O₃に微量添加された異種元素はTEM観察によると粒界近傍に偏析する¹⁵⁾と報告されている. ZrO₂も同様に粒界に偏析すると考えられ, Al-O-Al結合のAl³⁺イオンがZr⁴⁺イオンに置き換わり, Al-O-Zr結合が生成すると考えられる. その結果, 粒界近傍の電子密度や電荷状態が変化することが分かっている^{16), 17)}. そのような粒界状態の変化が, 粒界におけるイオン結合力を強くし, 結果的に高温変形時のイオンの粒界拡散が阻害する. そのため, A(z)系は変形しにくい試料となったと推察できる.

4 結 言

Al₂O₃粉末に, MgOおよびZrO₂粉末の添加量が異なる試料を複数作製し, それらを高温条件下で圧縮試験または四点曲げ試験の二つの変形試験を行い, 変形機構の解析を行った結果以下の知見を得た.

(1)変形試験の結果に基づいて, 応力指数 n を算出した. その結果, 高応力域から低応力域にかけて n の値が1から2へ変化していることが分かった. これより, 高応力域側では

Fig.9 Strain rate vs. stress curves of A(m) and A(z) resulting from compression test and four point bending test.

陽イオンの粒界拡散が反応の律速段階である拡散クリープが支配的な変形機構であるが、負荷応力が減少するにつれて空格子点の生成・消滅反応が反応の律速段階である界面反応律速クリープへ変形機構が変化すると判断した。

(2)MgOまたはZrO₂添加量の異なるAl₂O₃試料において、添加量の多い試料ほど変形が促進することが分かった。この原因は第二相粒子であるMgAl₂O₄相またはZrO₂相が増えたことにより、高温変形中に生じた静的粒成長が抑えられたことが考えられる。これが静的粒成長と動的粒成長による変形中の粒成長そのものを抑えたことによって、ひずみ硬化の影響を抑制していると考えられる。

(3)A(m)とA(z)についてそれぞれの試験のひずみ速度と応力の関係性を比較すると、変形機構に違いは見られなかったが、A(z)の方がA(m)よりも一けた程度遅い速度を示し、変形し難い試料であることが分かった。これは、粒界に偏析したZr⁴⁺が粒界の結合状態を変化させ、高温変形時のイオンの粒界拡散が阻害されたことが原因であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) A. Xue, X. Wu and I-W. Chen, "Superplastic alumina ceramics with grain growth inhibitors", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.74, No.4, pp.842-845 (1991).
- 2) K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "High-temperature deformation in Al₂O₃-ZrO₂", *Superplasticity in Advanced Materials*, edited by S. Hori, M. Tokizane and N. Furushiro. The Japan Society for Research on Superplasticity, pp.227-232 (1991).
- 3) R. L. Coble, "A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials", *Journal of Applied Physics*, Vol.34, No.4, pp.1679-1682 (1963).
- 4) I-W.Chen and L.A.Xue, "Development of superplastic structural ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.73, No.9, pp.2585-2609 (1990).
- 5) Y.Okamoto, K.Matuzaki, H.Kanayama, K.Hayashi and A.Kumao, "biryualumina no kouonhenkei to doutekiryuuseityou ni oyobosu tenkabutu no eikyou", *gakuzyutukouenkai ronbunshyu*, The Society of Materials Science, Japan, 47, pp.278-279 (1998).
- 6) J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Linear intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", *Journal of the American Ceramic Society-Discussion and Notes*, p.109 (1972).
- 7) M. I. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.52, No.8, pp.443-446 (1969).
- 8) Y. Okamoto, "Seramikkusu no rikigaku tekitekusei hyouka", edited by T. Nishida and E. Yasuda, pp.126-151 (1986), *Nikkan kogyo shinbunsha*.
- 9) T. Nishikawa, H. Nakajima, T. Ishida and K. Umeya, "Creep behavior of nickel zinc ferrites", *Yogyokyokaishi*, Vol.79, p.209 (1971).
- 10) R.D.Bargley and D.L.Johnson, "Effect of magnesia on grain growth in alumina", pp.666-678 in *Advances in Ceramics*, Vol. 10, Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics. Edited by W.D.Kingery. American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984).
- 11) T. G. Langdon, "Grain boundary deformation processes", *Deformation of Ceramic Material*, edited by R. C. Bradt and R. E. Tressler, pp.101-126 (1975).
- 12) T. Nishikawa, T. Nishida, Y. Okamoto and K. Asano, "Diffusional creep of polycrystalline Al₂O₃ doped with MgO", *The Ceramics Society of Japan*, Vol.87, No.2, pp.46-54 (1979).
- 13) Byung-Nam Kim, Keijiro Hiraga, Yoshio Sakka and Byung-wook Ahn. "A Grain-boundary diffusion model of dynamic deformation", *Acta mater*. Vol.47, No.12, pp.3433-3439 (1999).
- 14) R.J.Brook, "Pore-grain boundary interactions and grain growth", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.52, No.1, pp.56-57 (1969).
- 15) F. Wakai, T. Nagano and T. Iga, "Hardening in creep of alumina by zirconium segregation at the grain boundary", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.80, No9, pp.2361-2367 (1997).
- 16) Hidehiro Yoshida, Yoronobu Takigawa, Yuichi Ikuhara and Taketo Sakuma, "effect of chemical bonding state in fine-grained, polycrystalline cation-doped Al₂O₃", *Materials Transactions*, Vol.43, No.7, pp.1566-1572 (2002).
- 17) Hidehiro Yoshida, Yuichi Ikuhara and Taketo Sakuma, "Grain boundary electronic structure related to the high-temperature creep resistance in polycrystalline Al₂O₃", *Acta Materialia*, 50, pp.2955-2966 (2002).