アルミナ-スピネルセラミックスの高温延性とクラック成長[†]

瀧 川 順 庸^{*} 幾 原 雄 一^{**} 佐久間 健 人^{***}

High-Temperature Tensile Ductility and Crack Growth in Alumina-Spinel Ceramics

by

Yorinobu TAKIGAWA^{*}, Yuichi IKUHARA^{**} and Taketo SAKUMA^{***}

High-temperature tensile ductility of Al_2O_3 is much enhanced by spinel ($\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$) dispersion. However, the enhanced tensile ductility in Al_2O_3 -20vol%spinel cannot be explained solely from grain size stability or reduction of flow stress. Detailed microstructural analysis reveals that the crack-like cavity growth rate during high-temperature deformation is more sluggish in Al_2O_3 -20vol%spinel than in 0.1wt%MgO-doped single-phase Al_2O_3 . The enhanced tensile ductility in Al_2O_3 -20vol%spinel must be explained from the reduction of crack-like cavity growth rate during deformation. Since the grain boundaries in Al_2O_3 -20vol%spinel mainly consist of Al_2O_3 grain boundaries and Al_2O_3 /spinel interphase boundaries, the origin of the sluggish crack-like cavity growth in Al_2O_3 -20vol%spinel is due to high resistivity against crack growth in Al_2O_3 /spinel boundaries. Detailed TEM analysis clarifies that there is an epitaxial relationship between Al_2O_3 and spinel grains in many Al_2O_3 /spinel interphase boundaries. These interphase boundaries are expected to have smaller interfacial energy, which must act to retard the crack-like cavity growth in spinel dispersed Al_2O_3 .

Key words: Al_2O_3 -spinel, Superplasticity, Tensile ductility, Crack-like cavity growth, Interphase boundary

1 緒 言

セラミックスの超塑性変形は、その加工法に新たな可能性を与えるものとして近年盛んに研究が行われており、^{1)~8)}多くのセラミックスにおいて 200% を越える伸びが得られている。しかし、 Al_2O_3 系セラミックスについては、その伸びが比較的小さいことが報告されている。^{9)~17)}これは、 Al_2O_3 の変形中における結晶粒成長が非常に速く、結晶粒成長に伴う加工硬化によって変形応力が上昇することに起因するものと考えられている。¹⁴⁾したがって、 Al_2O_3 セラミックスの高温延性を改善するために、結晶粒成長の抑制効果に着目した研究が数多く行われてきた。^{12)~17)}最近、我々は、 Al_2O_3 にスピネル ($\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$) 相を分散させることにより、高温延性が大幅に改善されることを報告した。¹⁸⁾しかし、この Al_2O_3 -spinel における高温延性の改善は、従来考えられてきた結晶粒成長の抑制効果だけでは説明することができない。そこで本研究は、高温延性と変形中のクラック状キャビティの成長速度との関係に着目し、スピネル相の分散による Al_2O_3 の高温延性改善の要因を明らかにすることを目的とする。

2 実 験 方 法

試料として、 Al_2O_3 -spinel 材と比較のための Al_2O_3 単相材を用いた。各試料の組成はそれぞれ Al_2O_3 -20vol%spinel および Al_2O_3 -0.1wt%MgO とした。原料粉末として市販の高純度アルミナ粉末 (TM-DAR: 大明化学(株)) および高純度マグネシア粉末 (UBE-100A: 宇部興産(株)) を用

いた。これらの粉末を 24h のボールミル混合、造粒の後、33MPa で成型を、100MPa で冷間静水圧成型 (CIP) を行い予備成型体を得た。焼結は Al_2O_3 -20vol%spinel については $1400^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 、 Al_2O_3 -0.1wt%MgO については $1300^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の条件で大気中で行った。得られた焼結体から研削加工により、ゲージ部の寸法が $2 \times 2 \times 13.5\text{mm}^3$ の引張試験片を作成した。高温機械試験は SiC 治具および自作の高温炉を装備したインストロン型機械試験装置 (AG-5000C: 島津製作所(株)) を用い、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲、 $6.1 \times 10^{-6} \sim 2.4 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ の初期ひずみ速度範囲で、大気中、クロスヘッド速度一定の条件下での引張りを行った。組織観察は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (JSM-5200: 日本電子(株)) および高分解能電子顕微鏡 (EM002BF: トプコン(株)) を用いて行った。組織観察の方法は、既報と同様である。^{18), 19)}

3 実験結果および考察

Fig. 1 に Al_2O_3 -0.1wt%MgO および Al_2O_3 -20vol%spinel の焼結体の SEM 組織を示す。両者ともに微細で等軸な結晶粒を有している。 Al_2O_3 -0.1wt%MgO においては第 2 相は観察されず、単相組織を示している。一方、 Al_2O_3 -20vol%spinel は明るいコントラストを示す Al_2O_3 粒と、暗いコントラストを示すスピネル粒からなる 2 相組織を有している。交差法により測定された平均粒径は Al_2O_3 -0.1wt%MgO で $0.8\mu\text{m}$ 、 Al_2O_3 -20vol%spinel の Al_2O_3 粒で $1.1\mu\text{m}$ 、スピネル粒で $0.6\mu\text{m}$ であった。

[†] 原稿受理 平成 9 年 3 月 31 日 Received Mar. 31, 1997

^{*} 東京大学大学院 〒113 東京都文京区本郷, Graduate Student, Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113

^{**} 正 会 員 東京大学工学系研究科材料科学専攻 〒113 東京都文京区本郷, Dept. of Mater. Sci., Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113

^{***} 東京大学工学系研究科材料科学専攻 〒113 東京都文京区本郷, Dept. of Mater. Sci., Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113

Fig. 2 に Al_2O_3 -20vol%spinel および単相の Al_2O_3 -0.1wt%MgO の 1400~1500°C における応力-ひずみ曲線を示す。 Al_2O_3 にスピネル相を分散させることにより、その高温延性は大幅に改善されることが分かる。得られた最大伸びは Al_2O_3 -20vol%spinel では 1550°C, 初期ひずみ速度 $2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ における 396%, Al_2O_3 -0.1wt%MgO では 1450°C, 初期ひずみ速度 $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ における 81% である。

Fig. 3 に、1400°C での各ひずみ量に対する変形中の Al_2O_3 粒の結晶粒径変化を示す。このように、Fig. 3 のひずみ量の範囲では両者の結晶粒径に大きな差は見られない。つまり、 Al_2O_3 -20vol%spinel における延性の改善は、従来考えられてきた結晶粒成長の抑制効果だけでは説明できないことが分かる。

微細結晶粒セラミックスの高温変形における変形応力

Fig. 1. SEM micrograph of (a) Al_2O_3 -0.1wt%MgO and (b) Al_2O_3 -20vol%spinel in an as-sintered state. It is noted that Al_2O_3 phase and spinel phase are seen as white and black contrast, respectively, in (b).

Fig. 2. Comparison of stress-strain curves in Al_2O_3 -20vol%spinel and Al_2O_3 -0.1wt%MgO for an initial strain rate of $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at various temperatures.

(σ)とひずみ速度($\dot{\epsilon}$)の関係は次のような半経験式によって表されることが知られている。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 d は結晶粒径、 A は変形機構によって決まる定数、 n および p はそれぞれ応力指数および粒径指数、 R はガス定数、 T は絶対温度である。

Table I に両者の変形のパラメーターの比較を示す。これらのパラメーターの導出方法については、既に報告している。¹⁸⁾ 2 種類の材料において、応力指数の逆数であるひずみ速度感受性指数 m と粒径指数 p はほぼ同じ値を示す。それに対して、変形の活性化エネルギーは Al_2O_3 -20vol%spinel が Al_2O_3 -0.1wt%MgO より若干低い値を示す。式 (1) の関係は、活性化エネルギーの低下が変形応力の低下をもたらすことを示している。しかし、Fig. 2 に示すように Al_2O_3 -20vol%spinel における活性化エネルギーの低下による応力低下はほとんど見られず、この効果からも Al_2O_3 -20vol%spinel における大幅な延性の改善を説明することはできない。

一般に、微細結晶粒セラミックスの高温延性は変形応力により整理できると言われている。⁴⁾ Fig. 4 に破断ひずみとピーク応力の関係を示す。いずれも直線関係で整理されるが、その傾きは大きく異なることが分かる。Kim らは⁴⁾ 超塑性セラミックスの高温延性は同一の傾きの直線で整理できると報告しているが、今回の整理はこれと矛盾する。同一応力においてその破断ひずみを比較すると、 Al_2O_3 -20vol%spinel は Al_2O_3 -0.1wt%MgO より大きなひずみを示している。このことは、 Al_2O_3 -20vol%spinel は Al_2O_3 -0.1wt%MgO に比べて、より高い応力下でも破壊が起こらないことを示している。一般に、超塑性

Fig. 3. Grain size change of Al_2O_3 grains in Al_2O_3 -20vol%spinel and Al_2O_3 -0.1wt%MgO as a function of strain at 1400°C.

Table I. Comparison of deformation parameters between Al_2O_3 -20vol%spinel and Al_2O_3 -0.1wt%MgO.

Material	m	p	Q (kJ/mol)
Al_2O_3 -20vol%spinel	0.58	3.0	364
Al_2O_3 -0.1wt%MgO	0.60	3.0	385

セラミックスの破壊は、キャビティの生成、成長、連結によって起こることが知られている。そこで、これら 2 種類の材料の変形中のキャビテーションの挙動を調べた。

Fig. 5 は 50% 変形させた試料表面のキャビテーションの様子を示したものである。Al₂O₃-0.1wt%MgO ではキャビティが引張軸にほぼ垂直な方向にクラック状に成長しているのが分かる。これに対して、Al₂O₃-20vol%spinel では、小さいキャビティは観察されるものの、大きなクラック状キャビティは観察されない。これは、Al₂O₃ にスピネル相を分散させることによって、変形中のキャビティ成長が抑制されるということを示している。そこで、ひずみ量に対するクラック状キャビティの成長速度を組織観察より定量的に見積もった。

Fig. 6 はひずみ量に対するクラック状キャビティ長さの変化を示したものである。クラック状キャビティ長さとして、破断に最も影響を与えと考えられる、引張軸に垂直な方向の最大クラック状キャビティ長さを用いた。この図より、クラック状キャビティの成長速度が両者で大きく異なることが分かる。Fig. 5 において、直線の傾きが不連続に変化する破断直前の点を除くと、クラック状キャビティ長さはひずみ量に対して、

$$C = C_0 \exp(q\varepsilon) \quad (2)$$

の関係で表される。ここで q はクラック成長速度に対応した値であるので、クラック成長定数と定義する。 q の値を求めたところ、Al₂O₃-20vol%spinel で 3.2、Al₂O₃-0.1wt%MgO で 8.9 と見積もられた。すなわち、クラック状キャビティの成長速度の違いが、Al₂O₃-20vol%spinel の大きな延性の一つの要因であると考えられる。

ここで、 q の違いの起源について考えてみる。 q の違いの起源として、粒界の種類の違いが考えられる。すなわち、Al₂O₃-0.1wt%MgO では粒界はすべて Al₂O₃ 粒界である。これに対して Al₂O₃-20vol%spinel の粒界は、Al₂O₃ 粒界、Al₂O₃/スピネル界面、スピネル/スピネル粒界の 3 種類からなる。これまでに Al₂O₃-0.1wt%MgO 中の Al₂O₃

粒界には微量の Mg が偏析していることが最近の TEM/EDS の結果より確認されており、¹⁹⁾また、Al₂O₃-20vol%spinel 中の Al₂O₃ 粒界にも微量の Mg が偏析していることを確認している。詳細な分析の結果、これら 2 種類の試料における Al₂O₃ 粒界に組織の差は見られず、同等の性質を有しているものと考えてよいであろう。さて、スピネルの体積分率と Al₂O₃ 粒、スピネル粒の結晶粒径を考慮すると、Al₂O₃-20vol%spinel の粒界は近似的に 60% の Al₂O₃ 粒界と 40% の Al₂O₃/スピネル界面から構成されるものと見積もられる。ここで、スピネル相の体積分率が 20% であることからスピネル/スピネル粒界の寄与は無視している。クラックが粒界や界面に沿って成長した場合、Al₂O₃-20vol%spinel における $q = 3.2$ という

Fig. 5. Optical micrographs of (a) Al₂O₃-0.1wt%MgO and (b) Al₂O₃-20vol%spinel deformed by 50% at 1450°C and an initial strain rate of $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Tensile direction is indicated by arrows.

Fig. 4. Relationship between fracture strain and peak stress in Al₂O₃-20vol%spinel and Al₂O₃-0.1wt%MgO.

Fig. 6. The change in crack-like cavity length as a function of strain for Al₂O₃-0.1wt%MgO and Al₂O₃-20vol%spinel.

値は、60%の Al_2O_3 粒界と40%の Al_2O_3 /スピネル界面における平均のクラック成長速度に対応した値であると考えられる。平均のクラック成長速度定数 $q = 3.2$ と Al_2O_3 粒界でのクラック成長速度定数 $q = 8.9$ を用い、60%の Al_2O_3 粒界と40%の Al_2O_3 /スピネル界面が均一に存在していることを仮定して Al_2O_3 /スピネル界面でのクラック成長速度定数をクラック成長時間から計算すると、 $q = 1.7$ と見積もられる。このように Al_2O_3 /スピネル界面でのクラック状のキャビティの成長速度定数は Al_2O_3 粒界でのクラックの成長速度定数の約1/5であり、この成長速度の低下が、 Al_2O_3 -20vol%スピネルにおける大幅な延性改善に寄与しているものと考えられる。

次に、 Al_2O_3 /スピネル界面でのクラック状キャビティの成長速度低下の起源について考えてみる。Fig. 7は Al_2O_3 -20vol%spinel焼結体のTEM組織である。写真中、Aは Al_2O_3 粒、Sはスピネル粒を表している。この写真より、スピネルのみで構成される粒界3重点では3個の粒がほぼ 120° で接しており、その粒界エネルギーが等方的であることが示唆される。これに対して Al_2O_3 とスピネルからなる3重点ではそれぞれの粒のなす角度が異なっている。2個の Al_2O_3 粒と1個のスピネル粒からなる3重点の釣り合いから計算される Al_2O_3 粒界と Al_2O_3 /スピネル界面の界面エネルギーの比は $1/0.74$ と見積もられた。すなわち、 Al_2O_3 粒界の粒界エネルギーより Al_2O_3 /スピネル界面の界面エネルギーは低いということを示している。一般に、破壊エネルギーは表面エネルギーと界面エネルギーの差で表されることが知られている。スピネルの表面エネルギーに関する報告が無いので定量的な解析は行えないが、仮に Al_2O_3 とスピネルの表面エネルギーがほぼ等しいものとする、 Al_2O_3 /スピネル界面での界面エネルギーの低下により破壊エネルギーが上昇し、 Al_2O_3 /スピネル界面でのクラック状キャビティの成長速度が抑制されるものと考えられる。このような界面エネルギー低下の要因として、界面の整合性が挙げられる。

Fig. 8は Al_2O_3 /スピネル界面の高分解能電子顕微鏡写真を示したものである。 Al_2O_3 の $(01\bar{1}2)$ 面とスピネルの (220) 面が平行な関係を有していることが分かる。電子線回折図形の比較から、多くの Al_2O_3 /スピネル界面でこのようなエピタキシャルな関係が存在していることが分かった。このような整合性のよい界面の存在が Al_2O_3 /スピネル界面エネルギー低下の要因であると考えられる。すなわち、スピネル相の分散による Al_2O_3 の大幅な高温延性の改善は、 Al_2O_3 /スピネル界面の多くがエピタキシャルな関係にあり、その結果として界面エネルギーが低くなることに起因しているものと考えられる。この効果は、 Al_2O_3 /スピネル界面でのクラック状キャビティの成長速度を抑制する作用があるものと結論付けられる。

4 結 論

Al_2O_3 にスピネル相を分散することにより高温延性は大幅に改善される。このような延性改善は、変形中の Al_2O_3 /スピネル界面でのクラック状キャビティの成長速

Fig. 7. TEM micrograph of as-sintered Al_2O_3 -20vol%spinel. A and S represent Al_2O_3 and spinel grains, respectively.

Fig. 8. High resolution micrograph of an Al_2O_3 /spinel interface in Al_2O_3 -20vol%spinel.

度が Al_2O_3 粒界での成長速度に比べて非常に遅いためである。 Al_2O_3 /スピネル界面でのクラック状のキャビティの成長速度が小さい要因として、 Al_2O_3 /スピネル界面がエピタキシャルな関係にあり、界面エネルギーが小さくなっていることが挙げられる。

参 考 文 献

- 1) F. Wakai, Y. Kodama and T. Nagano, "JJAP Series 2, Lattice Defects in Ceramics", p. 57 (1989) Jpn. J. Appl. Phys..
- 2) T. G. Langdon, "Superplasticity in Aerospace II", p. 3 (1990) The Min. Met. Mater. Soc.
- 3) I-W. Chen and L. A. Xue, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2585 (1990).
- 4) W. J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby, Acta. Metall.

- Mater., **39**, 199 (1991).
- 5) T. Sakuma, "Proc. the first Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing", p. 881 (1992) The Min. Met. Mater. Soc..
- 6) A. K. Mukherjee, "Mater. Sci. Tech., Vol. 6, Plastic Deformation and Fracture of Materials", p. 407 (1993) VCH Wienheim.
- 7) A. H. Chokshi, A. K. Mukherjee and T. G. Langdon, Mater. Sci. Eng., **R166**, 237 (1993).
- 8) T. G. Nieh and J. Wadsworth, Mater. Sci. Forum, **170-172**, 359 (1994).
- 9) R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 46 (1980).
- 10) P. Gruffel, P. Carry and A. Mocellin, "Science of Ceramics", Vol. 14, p.587 (1988) The Institute of Ceramics, Shelton, Stoke-on-Trent, Staffs.
- 11) F. Wakai, T. Iga and T. Nagano, J. Ceram. Soc. Jpn., **96**, 1206 (1988).
- 12) L. A. Xue and I-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 3518 (1990).
- 13) L. A. Xue, X. Wu and I-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 842 (1991).
- 14) Y. Yoshizawa and T. Sakuma, Acta Metall. Mater., **40**, 2943 (1992).
- 15) Y. Yoshizawa and T. Sakuma, Mater. Sci. Eng., **A176**, 447 (1994).
- 16) L. A. Xue and I-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 233 (1996).
- 17) K. Okada and T. Sakuma, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 499 (1996).
- 18) Y. Takigawa, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, Ceram. Int., in press.
- 19) Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma, Mater. Sci. Forum, **243-245**, 425 (1997).