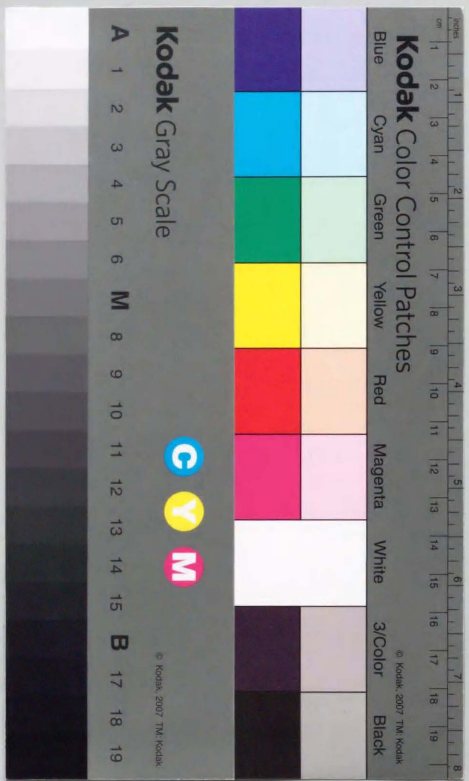


アルミナ系セラミックスの超塑性変形と微細組織

瀧川 順庸



アルミナ系セラミックスの超塑性変形と微細組織

瀧川 順 庸

## 目次

<b>第1章 序論</b>	
1.1 研究目的	1
1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックス	1
1.3 多結晶体の高温変形	3
1.3.1 変形機構	3
1.3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスの高温変形	5
1.4 超塑性変形	7
1.4.1 変形特性	7
1.4.2 変形機構	8
1.4.3 セラミックスの超塑性	10
1.4.4 超塑性セラミックスの高温延性	12
1.4.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスの超塑性	14
1.4.6 粒界の分析手法	18
参考文献	19
<b>第2章 微量酸化物添加 <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>の高温変形挙動</b>	
2.1 緒言	23
2.2 実験方法	23
2.2.1 粉末の調整	23
2.2.2 焼結	25
2.2.3 高温引張り試験	25
2.2.4 電子顕微鏡観察用試料作成	29
2.2.5 組織観察および分析	30
2.3 結果	30
2.3.1 焼結体の微細組織	30
2.3.2 高温変形特性	30

2.3.3 変形中の組織変化とキャビテーション	38
2.4 考察	43
2.4.1 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の変形機構	43
2.4.2 微量酸化物添加による高温変形応力の変化	44
2.5 結論	45
参考文献	46
<b>第3章 微量酸化物添加 <math>Al_2O_3</math> の微細組織と粒界特性</b>	
3.1 緒言	47
3.2 実験方法	47
3.2.1 試料作成	47
3.2.2 抗折試験	47
3.2.3 電子顕微鏡観察用試料作成	48
3.2.4 組織観察および分析	48
3.3 結果	49
3.3.1 高純度 $Al_2O_3$ の微細組織	49
3.3.2 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の微細組織	49
3.3.3 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の粒界強度	58
3.3.4 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の粒界化学結合状態	60
3.4 考察	60
3.4.1 粒界の組成	60
3.4.2 粒界破壊エネルギー	65
3.4.3 粒界化学結合状態	67
3.4.4 偏析元素の拡散係数に及ぼす影響	67
3.5 結論	71
参考文献	71
<b>第4章 <math>Al_2O_3</math> セラミックスの超塑性変形に及ぼす第2相の効果</b>	
4.1 緒言	73
4.2 実験方法	73
4.3 結果	74
4.3.1 微細組織	74
4.3.2 高温引張り特性	74
4.3.3 変形中の組織変化	79
4.4 考察	86

4.4.1 高温変形挙動に及ぼす第2相の効果	86
4.4.2 キャビティ成長と界面の整合性	91
4.5 結論	99
参考文献	99
<b>第5章 <math>Al_2O_3</math> 系セラミックスの高温延性</b>	
5.1 緒言	101
5.2 実験方法	101
5.3 結果および既存のモデルによる考察	102
5.4 高温延性モデル	107
5.5 考察	112
5.5.1 拡散による緩和距離	112
5.5.2 高温延性を支配するパラメータ	115
5.5.3 $MgO$ 添加 $Al_2O_3$ の結晶粒成長と変形中の緩和	119
5.6 結論	124
参考文献	124
<b>第6章 総括</b>	
6.1 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の微細組織と粒界強度	127
6.2 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の高温変形挙動	128
6.3 $Al_2O_3$ セラミックスの超塑性変形に及ぼす第2相の効果	128
6.4 $Al_2O_3$ 系セラミックスの高温延性	129
<b>発表論文</b>	131
<b>謝辞</b>	



## 第1章

### 序論

#### 1.1 研究目的

セラミックスの超塑性変形は、難加工性材料であるセラミックスの加工法に新たな可能性を与えるものとして期待され、近年盛んに研究が行われている。セラミックスの超塑性加工を実現するためには、より低温・高歪速度条件下において変形することが必要である。これまでにセラミックスの超塑性変形が粒界すべりを主体とした変形であることは受け入れられている。さらに、粒界すべりに伴う応力集中の緩和過程は、主に粒界拡散によって起こることが知られている。すなわち、より低温・高歪速度条件下における変形を実現するための1つの有効な手段として、添加物による粒界特性制御が挙げられる。そのためには、変形特性だけでなく、原子レベルからの添加物の効果の理解が必要である。また、セラミックスの超塑性加工を実現するためには、高温延性を支配する要因の理解も必要である。セラミックスの超塑性において、その破壊はキャビテーションによって起こることが知られており、高温延性を理解するためには、キャビテーションおよび破断を決定する要因の理解が重要である。

本研究は、代表的なセラミックスであるアルミナ系セラミックスについて、その変形挙動および微細組織を調べ、セラミックスの超塑性変形に及ぼす添加元素の効果の解明、および超塑性セラミックスの高温延性を支配する要因の理解を目的として行った。

#### 1.2 $Al_2O_3$ セラミックス

$Al_2O_3$ は、融点が2050°Cの単純酸化物であり、構造用セラミックスとして最も広く使用されている。 $Al_2O_3$ には $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\zeta$ 、 $\kappa$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ など多くの多形が存在するが、そのうち構造材料として使用されているものは $\alpha$ 型である。 $\alpha$ 型以外のものは、約1000°C以上の加熱によって $\alpha$ 型に転移する。 $\alpha$ - $Al_2O_3$ の結晶構造は六方晶系のコランダム構造であり、酸素イオンは六方最密充填構造をとり、

$a=0.4758\text{nm}$ ,  $c=1.2990\text{nm}$ であり、理論密度は $3.987\text{g/cm}^3$ である。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は高硬度、高対摩耗性、低摩擦係数を有し、熱力学的に安定で耐熱性に優れ、また耐腐食性にも優れている。その半面、靱性が低く、熱膨張係数が大きいため熱衝撃抵抗が低いという欠点もある。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は炉材、軸受などの構造材料だけでなく多岐にわたる用途に用いられている。高純度で緻密な焼結体は、高抵抗で誘電損失が低いことからIC回路基板として電気・電子材料として用いられる。また透明な焼結体も製造でき、その透光性、耐熱性および耐食性を利用してナトリウムランプの外套管として光学材料としても用いられる。また、人工歯、人工骨など生体材料としても用いられている。[1-3]

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末は主としてバイヤー法で生産される。この方法では大量生産技術が確立されており、他のセラミックス原料と比較して極めて安価に安定に生産されている。しかし高純度の粉末を得ることは困難である。高純度の原料粉末を得る方法は、電解またはゾーンメルティングによって高純度化した金属アルミニウムの中放電法、アンモニウムミョウバンの熱分解法などがある[4]。原料粉末の特性が焼結体に与える影響は大きく、その具備すべき条件は、

- ① 高純度であること
- ② 粒径が微細であること
- ③ 2次凝集が無く、良く分散していること

と言われている[5]。しかし、実際のセラミックスの製造では、その使用目的によって求められる条件が変化する場合が多い。

アルミナの機械的特性は組織と密接な関係があることが知られている。Passmoreらは純度99.9%のアルミナ原料粉末を用い、ホットプレス法とその後の熱処理により作製した結晶粒径 $2\sim 100\mu\text{m}$ 、気孔率 $0.2\sim 7\%$ の範囲の様々な焼結体について曲げ強度 $\sigma_b$ を測定し、曲げ強度に対する結晶粒径 $d$ 、気孔率 $P$ の影響を考慮したKundsen型の経験式を導出した[6]。

$$\sigma_b = 0.98 \exp(-11.8P) d^{-0.50+3.33P} \quad (1.1)$$

この経験式より、十分に結晶粒径が細かくかつ密度の高い焼結体を得られれば、室温での曲げ強度が大幅に向上することが期待される。

本研究で用いたアルミナ原料粉末であるタイミクロンTM-DARは、アンモニウムドーソナイト( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )を出発原料とし、熱分解法により得られた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を単粒子に分解することにより2次凝集粒子を少なくしたものである

[7]。本粉末は従来のアルミナ粉末に比べてはるかに低温で緻密化するため、焼結助材無しに結晶粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の均一な組織を有する焼結体を得られ、優れた機械的特性、耐摩耗性、耐食性を示す。本原料粉末から作製された焼結体について報告されている曲げ強度の最高値は $1080\text{MPa}$ であり[8]、高強度ジルコニアの室温強度に匹敵するものである。

## 1.3 多結晶体の高温変形

### 1.3.1 変形機構

セラミックスは塑性変形が起りにくく、脆い材料であることが知られている。これは、セラミックスでは、転位のすべり運動に対する格子の摩擦抵抗(パイエルス力)が大きいためであるといわれている。しかしながらセラミックスにおいても、高温においては転位のすべり運動や構成イオンの拡散などによってクリープ変形が起こることが知られている。現在までに、代表的なセラミックスについては変形機構図が作成されている[9]。

多結晶体の定常クリープ速度についての構成方程式は、以下に示す半経験的に得られたDomの式で表される[10]。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{D G b}{k T} \left( \frac{b}{d} \right)^n \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (1.2)$$

ここで $\dot{\epsilon}$ は歪速度、 $A$ は無次元定数、 $D$ は拡散係数、 $G$ は剛性率、 $b$ はバーガースペクトル、 $k$ はBoltzmann定数、 $T$ は絶対温度、 $d$ は結晶粒径、 $\sigma$ は変形応力、 $p$ と $n$ は粒径指数および応力指数である。また、拡散係数 $D$ は活性化エネルギー $Q$ を用いて、

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.3)$$

と表される。ここで $D_0$ は定数、 $R$ は気体定数である。代表的な変形機構と、それぞれの変形機構に対する変形パラメーター $n$ 、 $p$ 、 $Q$ をTable 1.1に示した。以下にそれぞれの変形機構の概略について示す。



Table 1.1 Deformation parameters for various creep mechanisms.

		$n$	$p$	$Q$
Diffusional Flow	Nabarro-Herring	1	2	Lattice Diffusion
	Coble	1	3	Grain Boundary Diffusion
Interface Reaction		2	1	Lattice Diffusion
Power Law	Climb	5	-	Core Diffusion
		3	-	Lattice Diffusion
	Glide	3	-	Lattice Diffusion
Harper-Dorn		1	-	Lattice Diffusion

## (1) 拡散クリーブ[11-13]

拡散クリーブとは、応力によって応力軸と平行な方向と垂直な方向で空孔の濃度差が生じ、その濃度勾配によって空孔の拡散が引き起こされ巨視的な変形が生ずるという現象である。このような現象は微細結晶粒、高温、低応力などで顕著に観察され、変形後に粒の伸張が見られるのが特徴である。拡散クリーブはその拡散経路によって二種類に分けられる。一つは体拡散によって物質移動が生じる場合について定式化されたもので、体拡散クリーブあるいは Nabarro-Herring クリーブと呼ばれている。もう一つは粒界拡散によって物質移動が生じる場合で粒界拡散クリーブあるいは Coble クリーブと呼ばれている。一般に体拡散と粒界拡散は独立な過程であり、両者が同時に全体の歪に寄与すると考えられる。しかし、拡散経路や拡散種によって拡散係数の絶対値が大きく異なる場合が多いので、実際には速い拡散経路による速い拡散種のみを考慮すれば良い場合が多い。

## (2) 界面反応律速クリーブ[14-16]

一般にクリーブ変形は、最も速い変形機構によって起こると考えられている。しかし、析出物や介在物を含む場合、実験によるクリーブ速度が拡散クリーブを仮定した値よりも小さくなることもある。このようなクリーブは界面反応律速クリーブと呼ばれている。拡散クリーブでは粒界が空孔の完全な発生、消滅の場所であることが前提とされているが、このクリーブではこれが不完全であることによって説明されている。このクリーブは、低応力、微細結晶粒におい

て観察される。

## (3) べき乗則クリーブ[10, 17, 18]

転位の運動が変形を支配する場合には、転位のすべりが律速となる場合と、上昇が支配する場合とがある。Bardeen-Herring 源によって転位が導入され、それらが上昇運動のみによって移動する状況は、転位上昇クリーブと呼ばれる。この状況は、一般に高応力で粒径が大きい場合に見られる。上昇運動には空孔やイオンの拡散が必要であり、 $0.6T_m$ 以上の温度では、体拡散が律速となる高温クリーブが生じ、 $n=3$ となる。一方、低温になると転位芯拡散クリーブが支配的となり、 $n=5$ となる。しかし、実際にはすべりが同時に生じており、転位すべりが主体となる場合もある。また、高応力では転位上昇クリーブから転位すべりへと変化する。

## (4) Harper-Dorn クリーブ[19, 20]

融点直下における低応力の転位クリーブで、拡散クリーブと同様に応力指数  $n=1$  でありながら、そのクリーブ速度が体拡散クリーブから予測される値よりも3桁以上も大きくなるという場合がある。このような現象は Harper-Dorn クリーブとよばれており Al, Pb などの金属だけでなく、MgO など一部のセラミックスにおいても報告されている。このクリーブは粒径異存性を持たず、単結晶においても現れる。

1.3.2  $Al_2O_3$  セラミックスの高温変形

$Al_2O_3$  セラミックスの高温変形については古くから数多くの報告があり、その総説もなされている[21]。Fig.1.1 に  $Al_2O_3$  のクリーブデータをまとめたものを示す[1]。ここに報告されているデータより、結晶粒径が  $50\mu m$  を越えるものでは転位クリーブが支配的であり、約  $30\mu m$  以下のものでは拡散クリーブが支配的であることが分かる。また、結晶粒径が  $1-2\mu m$  程度のものでは粒界拡散クリーブあるいは界面反応律速クリーブにより変形が起こることが報告されている[22, 23]。これらの報告されているクリーブデータと拡散データから、変形機構図が作成されている[22, 24]。Fig.1.2 に Heuer 等によって作成された  $1500^\circ C$  における  $Al_2O_3$  の変形機構図を示す[22]。この図は材料設計を行う上で重要な指針を与えるものである。

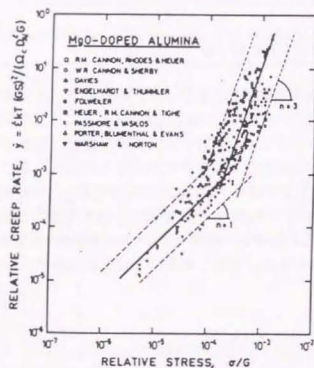


Fig.1.1 Normalized creep stress vs. Normalized stress in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with various grain size[1].

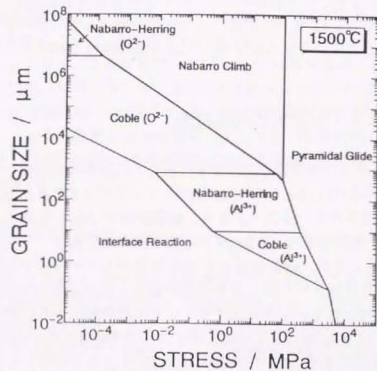


Fig.1.2 Deformation mechanism map for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $1500^\circ\text{C}$ [22].

## 1.4 超塑性変形

### 1.4.1 変形特性

超塑性変形とはある種の金属やセラミックスが、高温において異常に大きな延性を示す現象である。超塑性には、相変態が関与する変態超塑性と、結晶粒の微細な材料において生じる微細結晶粒超塑性とがある。

変態超塑性は、変態が発生、進行しているときに低い作用応力を与えらると生じる現象である。したがって、結晶粒が微細である必要はないが、変態を発生、進行させるために変態点を上下するような熱サイクルを与える必要がある。また、その発生歪量は熱サイクル速度に依存する。変態超塑性は各種の銅、チタン、ウラン、ジルコニウムなどで見出されている。セラミックスについてはビスマス系の酸化物において発見されているが、他に例は見られない。変態超塑性の機構については明らかにされていないが、変態に伴う体積変化あるいは熱膨張率の異方性による母相と新相間の界面での応力集中に関連していると考えられている[25]。

一方、微細結晶粒超塑性は、1920年に Rosenhein らによって脆いはずの Zn-Al-Cu が高温低歪速度下において異常な延性を示すことが報告されたのが最初である[25]。この現象はしばらく注目を集めなかったが、Backofen が歪速度感受性指数の概念を取り入れその解析が進んでいくことになる[26]。現在、超塑性変形は新たな加工法として期待されており、その延性を改善すること、変形速度を大きくすること、変形温度を低くするなど、実用化へ向けての問題を中心に広く研究されている。超塑性変形に要求されるのは以下のようなことである[27]。

- 結晶粒が微細かつ等軸であること
- 変形温度は  $0.5T_m$  以上であること
- 歪速度がある最適な範囲( $10^{-6}$ – $10^{-2}$  s $^{-1}$ 程度)であること
- 歪速度感受性指数( $m$  値)が大きいこと( $\sim 0.5$ )

金属材料で(a)の条件を満たすものは主として、共晶もしくは共析合金といった2相合金、また分散強化合金といった、比較的粒成長の遅い材料であり、微細な粒径が重要な要素であることが分かる。一般の塑性変形では結晶粒自身の変形が見られるが、超塑性変形においては結晶粒は等軸を保ち続け、粒内転位等の形成も見られない。変形中に結晶粒が合体、回転を伴いながら移動していることが観察されている。



## 1.4.2 変形機構

超塑性変形は主に粒界すべりによってその変形が起こることが知られている。しかしその変形を律速するのは粒界すべり自身ではなく、粒界すべりに伴う粒界3重点での応力集中の緩和過程であると考えられている。この緩和過程について、拡散による緩和や転位による緩和などいくつかのモデルが提案されているが定説を得るには至っていない。以下に代表的なモデルの概略について述べる。

## (1) 拡散緩和による粒界すべり[28]

Raj と Ashby によって提案されたモデルで、平面でない粒界がすべる場合の、すべりによる応力場の緩和が拡散によって起こることを仮定している。このモデルによると巨視的な歪速度は以下のように示される。

$$\dot{\epsilon} = 14 \frac{\Omega \sigma}{kT d^2} D_i \left( 1 + \frac{\pi \delta D_{gb}}{\lambda D_i} \right) \quad (1.4)$$

この式は拡散クリープの一般式と同じである。このモデルの問題点は、超塑性変形では通常0.5程度である  $m$  値が1になっていることである。

## (2) 結晶粒のスイッチングモデル[29]

Ashby と Verrall によって提案されたモデルで、粒界すべりとともに粒のスイッチングが起こることを仮定したモデルである (Fig. 1.3)。このスイッチングに伴う粒の形状変化を緩和するために拡散による物質移動が生じ、それによって粒界すべりが律速される。このモデルによると、スイッチングの際一時的に結晶粒界面積が増加するため一定のしきい応力が必要であるが、拡散クリープの7倍もの歪速度が得られる。歪速度は以下のように記述される。

$$\dot{\epsilon} = 100 \frac{\Omega}{kT d^2} \left( \sigma - \frac{0.72 \Gamma}{d} \right) D_i \left( 1 + \frac{3.3 \delta D_{gb}}{d D_i} \right) \quad (1.5)$$

このモデルは結晶粒が変形後も等軸であるという超塑性の組織学的な特徴をよく表しているが、スイッチングがすべて起こっても歪が0.55にしかならないと

いう欠点を持つ。しかし、佐藤らは粒径分布を有する組織の中でのスイッチングモデルを提案し、歪の0.55という限界を解消している[30]。

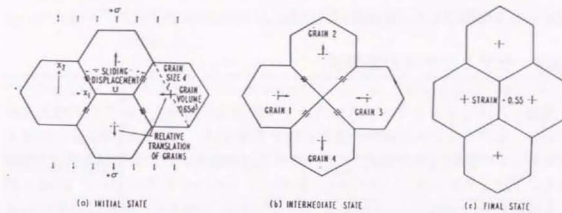


Fig. 1.3 Schematic illustration of grain-switching model proposed by Ashby and Verrall [29].

## (3) 転位による緩和モデル[31-33]

粒界すべりに伴って粒内もしくは粒界に集積した転位が上昇によって消滅することで変形が律速されるというものである。Ball と Hutchinson は、粒界すべりによる応力集中の結果として粒界に発生した転位が、すべりによって粒内を移動し、反対側の粒界で消滅すると考えた。このうち、転位の発生、すべりは生じ易いプロセスであり、最後の、転位の上昇による消滅が変形を律速することになる。歪速度は以下のように記述される。

$$\dot{\epsilon} = \frac{A D_{gb} G b}{kT} \left( \frac{b}{d} \right)^2 \left( \frac{\sigma}{G} \right)^2 \quad (1.6)$$

Ball と Hutchinson は  $A=100$  を、Mukherjee は粒界のレジダ障害となると考え  $A=2$  を、Langdon は粒界3重点での応力集中を考え  $A=10$  を得ている。これらのモデルは  $m=0.5$  をうまく説明でき、超塑性性金属においてはかなり受け入れられている。

## (4) コア・マントルモデル[34]

Gifkins は結晶粒を、単結晶のように振る舞う硬いコアと結晶境界の影響を受ける粘性的なマントルに分けて考えた。このモデルでは、粒界すべりに伴う転位の運動はマントル内に限られ、前述の Ashby らによって示された粒のスライディングもこれで説明できる。また、超塑性変形後の試料に粒内転位が観察されないことも説明できる。歪速度は式(1.6)と同じで  $A=64$  が示されている。

### 1.4.3 セラミックスの超塑性

金属のみならずセラミックスについても超塑性変形が生じることが報告されている。セラミックスの超塑性変形に関する研究は、1986年の Wakai らの正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP) における報告以来盛んに行われており[35]、現在までに TZP、TZP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TZP- $\text{SiO}_2$ 、Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\beta$ -Sialon などにおいて 200%を越える伸びが報告されている[36-49]。また、これらの結果の一部は既に最近の総説に要約されている[27, 50-59]。200%以上の伸びが得られているセラミックスの、変形条件、最大伸びなどを Table 1.2 に示す。

上記のように、セラミックスの超塑性変形に関する研究は数多く行われているが、金属の超塑性変形と比較すると異なる点も多い。Table 1.3 に金属とセラミックスの超塑性変形の特徴を比較したものを示す。

金属材料についてこれまで報告されている最大伸びはアルミニウム青銅における 5500%であるが[60]、この材料では既に 8000%を越える伸びも得られている。一方、セラミックスにおける最大伸びは TZP における 800%であり[38]、ガラス添加セラミックスでは TZP- $\text{SiO}_2$  における 1038%である[45, 46]。微細結晶粒セラミックスの高温変形挙動は結晶粒径によって大きく異なる。結晶粒径の増加とともに変形応力は増加し、延性は低下する。超塑性実現のための臨界結晶粒径は、金属で約 10 $\mu\text{m}$ 、セラミックスで約 1 $\mu\text{m}$ といわれている。

一般に、金属の超塑性変形においては、変形応力と歪速度の両対数プロットは S 字曲線になり、3つの領域に分けられる。このうち超塑性変形が実現するのは、歪速度感受性指数  $m$  値が最大となる中間歪速度領域である。 $m$  値が大きいことは、ネック部が硬化し変形が安定に進行するための一つの条件である。金属では、多くの場合引張り変形中に試験片のゲージ部にネッキングが生じる。しかし、 $m$  値が大きいときにはネック部が硬化して均一に変形が起こり、大きな延性が得られる。金属の超塑性伸びと  $m$  値の間には良い相関関係があることが報告されている[61]。一方、セラミックスにおいては変形中にネッキングはほとんど見られず、 $m$  値が大きいことは大きな伸びを得るための必要条件であるが十分条件ではないといわれている。微細結晶粒セラミックスの高温延性は後

述するように、Zener-Hollomon パラメーター  $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$  を用いて整理される[62]。

Table 1.2 List of superplastic ceramics with elongation to failure of more than 200%.

Material	Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Strain Rate ( $\text{s}^{-1}$ )	Elongation (%)	Reference
$\beta$ -spodumene	1	1025	$6.0 \times 10^{-5}$	400	[36]
TZP	0.3	1550	$2.7 \times 10^{-4}$	350	[37]
TZP	0.3	1450	$4.8 \times 10^{-4}$	246	[38]
TZP	0.3	1400	$10^{-4}$	330	[39]
TZP	0.3	1550	$8.3 \times 10^{-5}$	800	[40]
TZP	0.5	1450	$2.8 \times 10^{-5}$	355	[41]
TZP-20% $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	1450	$1.0 \times 10^{-4}$	200	[42]
TZP-20% $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	1650	$4 \times 10^{-4}$	625	[43]
TZP-3%Mn	0.27	1400	$6.0 \times 10^{-5}$	230	[44]
TZP-5% $\text{SiO}_2$	0.26	1400	$1.3 \times 10^{-4}$	1038	[45, 46]
Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$	3-4	1035	$1 \times 10^{-4}$	610	[47]
$\beta$ -Sialon	0.35	1550	$1 \times 10^{-4}$	230	[48]
TZP-5% $\text{TiO}_2$	0.66	1400	$1.3 \times 10^{-4}$	382	[49]



Table 1.3 Characteristics of micrograin superplasticity in metals and ceramics.

	Metals	Ceramics
Maximum Elongation	5500% [59]	1038% [45, 46]
Grain Size	<10 $\mu$ m	<1 $\mu$ m
Necking	Yes	No
Stress vs. Strain Rate	3 regions	1 region (?)
Strain Rate Sensitivity ( $m$ )	~0.5	0.3~0.5
Grain Size Exponent ( $p$ )	2	2~3
Activation Energy ( $Q$ )	Grain Boundary Diffusion	Grain Boundary Diffusion

#### 1.4.4 超塑性セラミックスの高温延性

前項でも述べたように、セラミックスにおいては変形中にネッキングはほとんど見られず、 $m$  値が大きいことは大きな伸びを得るための必要条件であるが十分条件ではないといわれている。そのため、セラミックスの高温延性を記述するためには他の要因を考慮しなければならない。

Kim 等は、超塑性セラミックスの破断伸びが Zener-Hollomon パラメータ  $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$  を用いて次のように表されることを報告している[62]。

$$e_f = K \left[ \frac{\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)}{A} \right]^{-1/3} \quad (1.7)$$

Fig. 1.4 に破断伸びと Zener-Hollomon パラメータの関係を示す。この式の定数  $A$  を材料によって適当に選ぶことにより、すべての超塑性セラミックスの破断伸びを単一の直線で表すことができる。このモデルは、結晶粒が安定であることを前提として、セラミックスにおいては最低歪速度で最大伸びが得られることを示している。また、微細結晶粒セラミックスの高温延性において、歪速度  $\dot{\epsilon}$  は式(1.2)のように表されるので、

$$\dot{\epsilon} \exp(Q/RT) \propto \sigma^n \quad (1.8)$$

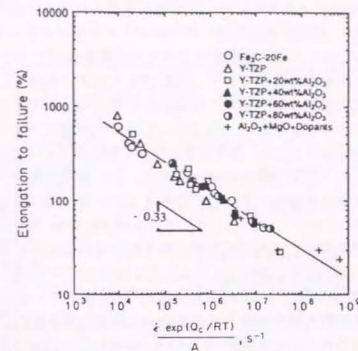


Fig.1.4 Tensile ductility data for fine-grained ceramics as a function of Zener-Hollomon parameter [62].

の関係が予想される。このことから Kim 等のモデルは超塑性セラミックスの高温延性が変形応力によって整理できることを表している。同様にセラミックスの高温延性が変形応力により整理できるという報告は Chen と Xue によっても報告されている[52]。さらに Kim 等はセラミックスの高温延性が変形応力により整理できることの意味づけとして、破壊力学モデルを提案している[62]。このモデルによると破断歪は、

$$e_f = \ln \left( \left[ \frac{(2\gamma_s - \gamma_{gb})E}{\pi C_0} \right]^{1/q} \sigma^{-2/q} \right) \quad (1.9)$$

のように表される。ここで、 $\gamma_s$  は表面エネルギー、 $\gamma_{gb}$  は粒界エネルギー、 $E$  はヤング率、 $C_0$  は初期クラック長さ、 $q$  は材料に因らない定数である。このモデルに対して、 $q$  が材料により異なるという報告もなされている[24]。

これまでに紹介したモデルは、結晶粒が安定であることを前提としている。しかしながら、超塑性変形中に結晶粒成長が起こることは既に受け入れられており、結晶粒成長速度の違いも高温延性を記述するパラメータとなり得る。Fig.

1.5は3種類のセラミックスの応力-歪曲線と歪量に対する結晶粒径変化を示したものである[63]。結晶粒成長の遅い材料ほど大きな伸びを示しており、このような結晶粒の安定性も高温延性を記述する一つの重要なパラメータである。

セラミックスの超塑性変形において破断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おり、高温延性を考える上でキャビテーションの影響を考慮しなければならない。Fig.1.6にTZPの破断伸びおよびキャビティ密度の歪速度依存性を示す[59]。最も大きな伸びが得られている歪速度  $8.3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  においてキャビティ密度が最大になっており、良い相関関係を示している。この結果は、高温延性を議論するためにはキャビティ密度だけではなく、形状を考慮しなければならないことを示している。Schissler等はTZPにおいて大きな伸びが得られた条件ではキャビティが引張り軸に平行な方向に連結し、それ以外の条件では垂直な方向に連結していることを報告している[64]。同様の報告が1000%以上の破断伸びを示すTZP-SiO<sub>2</sub>においてもなされている[45, 46]。Fig.1.7にFig.1.6と同じ材料の単位歪あたりのクラック密度と歪速度の関係を示す[59]。800%の伸びが得られている歪速度  $8.3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  において、引張り軸に垂直な方向の大きなクラックの密度が最も大きくなっていることが分かる[59]。これらの結果から、引張り軸に垂直な方向へのクラック状キャビティの成長が高温延性を記述する一つのパラメータであることが分かる。しかしながら、現在までに引張り軸に垂直な方向へのクラック状キャビティの成長についての定量的な解析はほとんど行われていない。

#### 1.4.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの超塑性

アルミナセラミックスの高温変形に関する研究は、古くからクリープ変形において行われている。しかしながらこれまでに引張り試験において200%を超える伸びが得られているものは本研究におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelのみである[65]。Table 1.4にアルミナセラミックスの高温引張り試験によりこれまでに得られている結果について示す[63, 65-72]。

純アルミナにおいては高温延性はほとんど得られない。これは、アルミナの高温変形中の結晶粒成長速度が非常に大きいこと、さらに粒成長によってキャビテーションが起こりやすくなることによるものといわれている[63]。アルミナに、MgOなどの少量の酸化物を添加することにより、結晶粒成長を抑制し、高温変形能力が改善されるという研究も数多く行われている[63, 66, 67, 72-78]。しかし、アルミナの高温延性はそれほど効果的に改善されていない。その中で、本研究で得られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelにおける396%という伸びは非常に大きなもの

のである[65]。

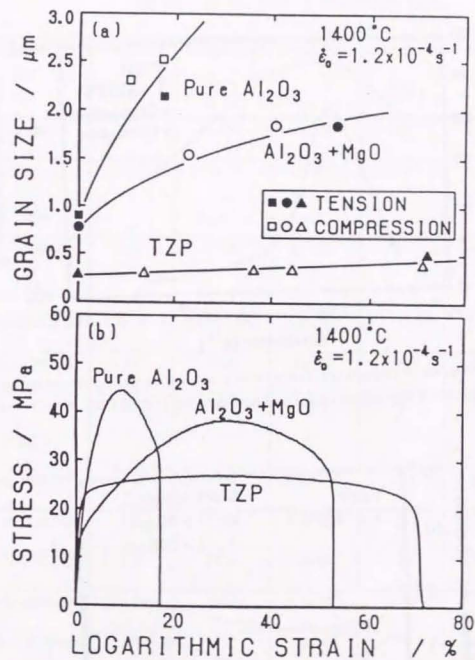


Fig.1.5 Stress-strain curves and grain growth behavior of pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TZP [63].



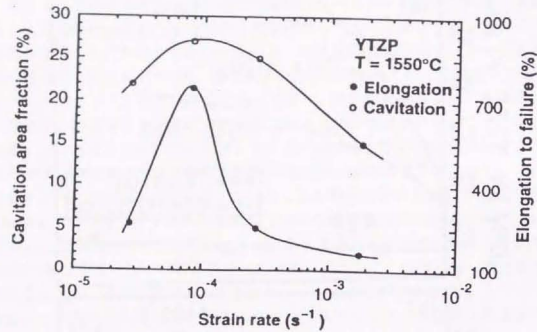


Fig. 1.6 Variation of elongation to failure with strain rate, as well as the cavitation area fraction at the fracture tip of specimens tested at 1550°C [59].

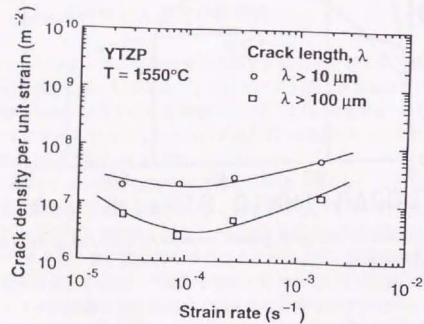


Fig. 1.7 Plot of crack density per unit strain vs. strain rate [59].

Table 1.4 List of elongation to failure in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -base ceramics.

Material	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Strain Rate ( $\text{s}^{-1}$ )	Elongation (%)	Ref.
Pure $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.9	1400	$1.3 \times 10^{-4}$	18	[63]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.05%MgO	0.77	1450	$2 \times 10^{-4}$	54	[66]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO- $\text{Y}_2\text{O}_3$	0.66	1450	$1.5 \times 10^{-4}$	65	[66]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.1%MgO	0.78	1420-1500	$1.3 \times 10^{-4}$	111	[63]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.9%CuO	1.0	1400	$1 \times 10^{-4}$	141	[67]
ZrO <sub>2</sub> -toughener $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.9	1450	$1 \times 10^{-4}$	100	[68]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%TZP	1.0	1550	$2.8 \times 10^{-4}$	120	[69]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -10%TZP	1.0	1500	$6.2 \times 10^{-5}$	98	[70]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -30%TiC	1.2	1550	$1.2 \times 10^{-4}$	66	[71]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%MgO	1.2	1450	$1.3 \times 10^{-4}$	196	[72]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%spinel	1.2	1550	$2.4 \times 10^{-4}$	396	[65]

## 1.4.6 粒界の分析手法

セラミックスの超塑性変形は粒界すべりによって起こることが知られており、変形機構の解明および高温延性の理解のためには、粒界の特性の理解が必要である。粒界の特性を理解するための1つの有力な手段として透過電子顕微鏡法が挙げられる。近年の高分解能電子顕微鏡(HREM)技術の進歩により粒界の原子配列に対する情報量は大きく増大しており、また粒界の組成に対する情報を得るために、エネルギー分散型X線分光法(EDS)による測定を直径1nm以下の領域で行うことが可能となっている。

セラミックスの超塑性変形の理解のためには、粒界の原子配列および組成に対する情報だけでなく、化学結合状態に関する情報も必要である。電子エネルギー損失分光法(EELS)はEDSと同様に直径1nm以下の領域で分析を行うことが可能であるため、粒界のような局所的な化学結合状態の分析に適している。近年、 $Al_2O_3$ においてもEELSによる粒界の化学結合状態分析が行われ始めている[79, 80]。

従来のEELSによる評価は、得られたスペクトルを標準試料のスペクトルと比較する定性的なものがほとんどであった。しかしながら最近では理論計算結果と比較した定量的な評価が可能になってきている[81]。実際に、不純物をほとんど含まない特定の方位関係を有する $Al_2O_3$ 双結晶の粒界においては、実験値と計算値との比較により、粒界で得られたピークの変化が粒界での配位数の変化によるものであると報告されている[79]。現状では定量的な解析は特定の粒界に限られているが、多結晶体における一般的な粒界についても、詳細な原子配列および不純物元素の種類、原子位置とその占有率などが同定できれば、実際に近いモデルクラスターでの計算が可能となりその評価精度が向上するものと期待される。

## 参考文献

1. E. Dörre and H. Hübner, in *Alumina*, Springer-Verlag, Berlin (1984).
2. セラミック加工ハンドブック, 建設産業調査会 (1987).
3. ASTM カード, No. 10-173.
4. 山田興一, セラミックス, **17**, 247 (1982).
5. 伊沢雄一, 日本セラミック協会原料部会講演会資料 (1987).
6. E. M. Passmore, R. M. Spriggs and T. Vasilos, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 1 (1965).
7. 大明化学工業(株) 技術資料.
8. 日刊工業新聞 1989年5月24日.
9. H. J. Frost and M. F. Ashby, in *Deformation-Mechanism Maps*, Pergamon Press, Oxford (1982).
10. A. K. Mukherjee, J. E. Bird and J. E. Dorn, *Trans ASM*, **62**, 155 (1969).
11. F. R. N. Nabarro, in *Rep. Conf. Strength of Solids*, p.75. The Physical Society, London (1948).
12. C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 437 (1950).
13. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1679 (1963).
14. M. F. Ashby, *Scripta Metall.*, **3**, 837 (1969).
15. G. W. Greenwood, *Scripta Metall.*, **4**, 171 (1970).
16. B. Burton, *Mater. Sci. Eng.*, **10**, 9 (1972).
17. J. Weertman, *J. Mech. Phys. Solids*, **4**, 230 (1956).
18. S. L. Robinson and O. D. Sherby, *Acta Metall.*, **17**, 109 (1969).
19. J. G. Harper and J. E. Dorn, *Acta Metall.*, **5**, 654 (1957).
20. J. N. Wang and T. G. Langdon, *Acta Metall. Mater.*, **42**, 2487 (1994).
21. R. M. Cannon and E. L. Coble, in *Deformation of Ceramioic Materials* (edited by R. C. Bradt and R. E. Tressler), p.61, Plenum Press, New York, 1975.
22. R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 46 (1980).
23. A. H. Chokshi and J. R. Porter, *J. Mater. Sci.*, **21**, 705 (1986).
24. 岡田一樹, 博士論文, 東京大学 (1995).
25. 超塑性研究会, 超塑性と金属加工技術, 日刊工業新聞 (1980).
26. W. A. Backofen, I. R. Turner, D. H. Avery, *Trans. ASM*, **57**, 980 (1964).
27. A. K. Mukherjee, in *Plastic Deformation and Fracture of Materials*, Mater. Sci. Tech., Vol. 6 (edited by H. Mughrabi), p.407. VCH, Weinheim (1993).
28. R. Raj and M. F. Ashby, *Metal. Trans.*, **2**, 1113 (1971).
29. M. F. Ashby and R. A. Verrall, *Acta Metall.*, **21**, 149 (1973).



30. E. Sato, K. Kuribayashi and R. Horiuchi, in *Superplasticity and Superplastic Forming* (edited by C. H. Hamilton and N. E. Paton), p.115, TMS, PA (1988).
31. A. Ball and M. M. Hutchinson, *Metal. Sci. J.*, **3**, 1 (1969).
32. A. K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng.*, **8**, 83 (1971).
33. T. G. Langdon, *Acta Metall. Mater.*, **42**, 2437 (1994).
34. R. C. Gifkins, *Met. Trans.*, **7A**, 1225 (1976).
35. F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, *Adv. Ceram. Mater.*, **1**, 259 (1986).
36. J. G. Wang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 385 (1984).
37. T. G. Nieh, C. M. McMally and J. Wadsworth, *Scripta Metall.*, **22**, 1297 (1988).
38. T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Acta Metall. Mater.*, **38**, 1121 (1990).
39. T. Harmansson, K. D. P. Lagerbf and G. L. Dunlop, in *Superplasticity and Superplastic Forming* (edited by C. H. Hamilton and N. E. Paton), p.631, TMS, PA (1988).
40. Y. Motohashi, K. Watanabe, I. Kuboki and M. Ohmori, in *Proc. MRS Intern. Meeting on Advanced Materials* (edited by M. Kobayashi and F. Wakai), vol.7, MRS, Pittsburgh, PA (1989).
41. Y. Ma and T. G. Langdon, *Mater. Sci. Eng.*, **A168**, 225 (1993).
42. F. Wakai and H. Kato, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 71 (1988).
43. T. G. Nieh and J. Wadsworth, in *Superplasticity in Advanced Materials* (edited by Hori, M. Tokizane and N. Furushiro), p.257, The Japan Society for Research on Superplasticity, Osaka (1991).
44. F. Wakai, H. Okamura, N. Kimura and P. G. E. Descamps, in *New Materials and Processes for the Future* (edited by N. Igata, I. Kinbara, T. Kishi, E. Nakata A. Okura and T. Tryu), p.267, Nikkan Kogyo Shinbun, Tokyo (1989).
45. K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Scripta Metall. Mater.*, **28**, 559 (1993).
46. K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Acta metall. mater.*, **43**, 1235 (1995).
47. W. J. Kim, J. Wolfenstine, G. Frommeyer, O. A. Ruano and O. D. Sherby, *Scripta Metall.*, **23**, 1515 (1989).
48. X. Wu and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2733 (1992).
49. K. Tsurui and T. Sakuma, *Scripta Mater.*, **34**, 443 (1996).
50. Y. Maehara and T. G. Langdon, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2275 (1990).
51. T. G. Langdon, in *Superplasticity in Aerospace II* (edited by T. R. McNelley and C. Heikkinen), p.3, TMS, Warrendale, PA (1990).
52. I-W Chen and L. A. Xue, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2585 (1990).
53. T. Sakuma, in *Proc. 1st Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and*

- Processing* (edited by C. Shi, H. Li and A. Scott), p.881, TMS, Warrendale, PA.
54. J. Wadsworth and T. G. Nieh, *Mater. Sci. Eng.*, **A166**, 97 (1993).
  55. A. H. Chokshi, *Mater. Sci. Eng.*, **A166**, 119 (1993).
  56. T. G. Langdon, *Ceram. Int.*, **19**, 279 (1993).
  57. A. H. Chokshi, A. K. Mukherjee and T. G. Langdon, *Mater. Sci. Eng.*, **R10**, 237.
  58. 佐久間健人, 岡田一樹, 鉄と鋼, **79**, N576 (1993).
  59. T. G. Nieh, J. Wadsworth and O. D. Sherby, in *Superplasticity in Metals and Ceramics* (edited by D. R. Clarke, S. Suresh and I. M. Ward), Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
  60. K. Higashi, T. Ohnishi and Y. Nakatani, *Scripta Metall.*, **19**, 821 (1985).
  61. D. A. Woodford, *Trans. ASM*, **62**, 291 (1969).
  62. W. J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 199 (1991).
  63. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2943 (1992).
  64. D. J. Schissler, A.H. Chokshi, T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 3227 (1991).
  65. Y. Takigawa, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Ceram. Int.*, **24**, 61 (1998).
  66. P. Gruffel, P. Carry and A. Mocellini, in *Science of Ceramics* (edited by D. Taylor), Vol. 14, p.587, The Institute of Ceramics, Shelton, Stoke-on-Trent, Staffs.
  67. Z. C. Wang, T. J. Davies and N. Ridley, *Scripta Metall. Mater.*, **28**, 301 (1993).
  68. T. Kuroishi, K. Uno and F. Wakai, in *Proc. MRS Intern. Meeting on Advanced Materials* (edited by M. Kobayashi and F. Wakai), vol.7, p.267, MRS, Pittsburgh, PA (1989).
  69. F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, H. Kato and T. Nagano, in *Proc. MRS Intern. Meeting on Advanced Materials* (edited by M. Kobayashi and Wakai), vol.7, p.259, MRS, Pittsburgh, PA (1989).
  70. K. Okada and T. Sakuma, in *Strength of Materials* (edited by H. Oikawa, K. Maruyama, S. Takeuchi and M. Yamaguchi), p.839, The Japan Institute of Metals, Sendai (1994).
  71. T. Nagano, H. Kato and F. Wakai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2258 (1991).
  72. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, in *Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials* (edited by Y. Hosoi, H. Yoshinaga, H. Oikawa, and K. Maruyama), p.463, The Japan Institute of Metals, Nagoya (1993).
  73. R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 46 (1980).
  74. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Mater. Sci. Eng.*, **A176**, 447 (1994).
  75. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Mater. Sci. Eng.*, **A149**, 59 (1991).

76. L. A. Xue and I-Wei Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3518 (1990).
77. L. A. Xue, X. Wu and I-Wei Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 842 (1991).
78. T. Sakuma, Y. Yoshizawa and K. Okada, in *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures* (edited by B. Wilshire and R. E. Evans), p.305. The Institute of Materials, London, 1993.
79. J. Bruley, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **4**, 23 (1993).
80. H. Müllejans and R. H. French, *J. Phys. D*, **29**, 1751 (1996).
81. I. Tanaka, J. Kawai and H. Adachi, *Solid State Commun.*, **93**, 533 (1995).

## 第2章

### 微量酸化物添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の高温変形挙動

#### 2.1 緒言

$\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスの高温変形挙動は微量の添加物によって大きく変化する事が知られている。例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に 0.1wt% の  $\text{MgO}$  を添加することにより高温延性は大幅に改善されることが報告されている[1]。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に 0.1wt% の  $\text{ZrO}_2$  を添加することにより、耐クリープ性が大幅に向上されることも報告されている[2]。しかしながら、微量の添加物によってどのように高温変形挙動が変化するのかという点については詳細に調べられていない。

本章では、微量添加元素の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温変形特性、特に変形応力に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

#### 2.2 実験方法

##### 2.2.1 粉末の調整

試料として高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に 0.1wt% の  $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  を添加した 4 種類を用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の原料粉末としては、高純度易焼結性  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末 (大明化学工業、TM-DAR) を用いた。添加する酸化物には高純度  $\text{MgO}$  粉末 (宇部興産、UBE-100A)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末 (同和鉱業、YO-10300)  $\text{ZrO}_2$  粉末 (東ソー、TZ-2.5Y) を用いた。それぞれの粉末の化学分析結果を Table 2.1-2.4 に示す。

原料粉末の混合は、ポリエチレン容器と高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ボール (ニッケター、SSA-999W、5 $\phi$ ) を用いた湿式ボールミルによって行った。原料粉末を所定の組成に配合した後ポリエチレン製容器に容量の 50% 程度のボールと共に入れ、容器の容量の 60-70% 程度になるようにエタノールを加え、24h 回転混合した。ボールミル終了後は、ボールを除去した溶液を速やかにバイレックスガラス製ビーカーに移し、 $\text{Ar}$  雰囲気下で約 3h 加熱乾燥を行った。その後、目の開き 250 $\mu\text{m}$  の篩により造粒を行った。



Table 2.1. Chemical composition of the alumina powders (ppm)

Si	Fe	Na	K	Ca	Mg
10	7	2	1	2	1

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>99.99%
Specific surface area	14.5m <sup>2</sup> /g
Average particle size	0.23μm

Table 2.2. Chemical composition of the magnesia powders (ppm)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	MnO
49	23	7	14	1	1	4

MgO	>99.98%
Specific surface area	119.7m <sup>2</sup> /g
Average particle size	0.014μm

Table 2.3. Chemical composition of the Yttria powders (ppm)

Fe	Ca
<7.3	<0.5

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>99.99%
Average particle size	<1μm

Table 2.4. Chemical composition of the zirconia powders (wt%)

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
4.35	<0.005	<0.002	0.003	0.007

Specific surface area	17.9m <sup>2</sup> /g
Crystal size	26.4nm

## 2.2.2 焼結

成型は、約2.2gの粉末を超硬合金製のダイスを用いて33MPaで片押し成型し、その後100MPaで冷間静水圧成型(CIP)を行った。片押し成型は、ダイスと粉末の摩擦を低減するために、ダイス表面にエタノールで懸濁したステアリン酸亜鉛を薄く塗布して行った。成型体の寸法は約30×10×4mm<sup>3</sup>であった。

焼結はSiC発熱体を用いた自作の箱形電気炉を用い、純Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1300°C、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZrO<sub>2</sub>添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1400°Cで各2hの焼結を大気中で行った。昇温は、室温から焼結温度の500°C手前までは10°C/minで、焼結温度までの500°Cは5°C/minで行った。2hの焼結後は炉冷した。

密度測定は、自動比重測定装置(シイベル機械㈱、SGM-3)を組み合わせた電子天秤装置(メトラー社、AE-240)を用いてアルキメデス法により測定した。

## 2.2.3 高温引張り試験

### (1)試験方法

高温引張り試験は、インストロン型の万能試験装置(島津製作所㈱、AG-5000C)により行った。荷重付加治具には、20mmφの常圧焼結SiC製の丸棒(日本セラテック)を超音波加工によって加工した首吊り式の治具を用いた。加熱は、SiC発熱体使用の自作の割型電気炉を用いて行った。試験温度の測定にはR熱電対を用い、試料に直接接触させて測定した。試験中の温度の誤差は±1°C以内である。装置の概略をFig.2.1に示す。

引張り試験は、大気中、1300-1500°C、初期歪速度 $1.2 \times 10^{-5}$ - $1.2 \times 10^{-3}$ s<sup>-1</sup>の範囲で行った。試験温度までの昇温は結晶粒成長の影響を極力抑えるために1h程度で速やかに行い、所定温度に到達後、炉内の温度が均一かつ安定となるように、10分間保持して試験を開始した。

### (2)応力-歪曲線の作成

真応力、真歪の算出は、得られた荷重-変位曲線より以下のような仮定の下で行った。

- ①試料の体積は変形中一定に保たれる。
- ②試料の弾性変形分は無視できるものとする。

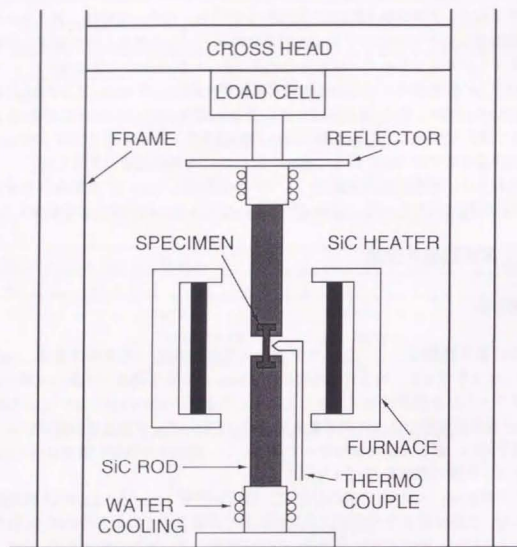


Fig.2.1 Schematic illustration of the high-temperature tensile test machine.

③試料はネッキングなどの局所的な変形を起こさず、均一に変形する。

Fig.2.2 に荷重-変位曲線の模式図を示す。このような荷重-変位曲線に対し、上記の仮定の下、以下のように真応力、真歪を算出した。

まず、試験機全体のたわみ量を評価する比例係数  $J_E$  を求めるために、治具と同じ SiC で断面積が実際の試料の約 6 倍の試料を用い、各温度における荷重と変位の関係求めた。 $J_E$  の値は試験温度範囲全域でほぼ一定値を示し、 $J_E=0.002\text{mm/kgf}$  であった。試験前の試料ゲージ長  $l_0$ 、クロスヘッド移動量  $x$ 、荷重  $P$  から試験機のためみ分を差し引き、真の変形量  $l$  を次式により求めた。

$$l = l_0 + x - J_E P \quad (2.1)$$

この値を用いて、真応力  $s$  および真歪  $e$  をそれぞれ式 (2.2)、(2.3) により求めた。また、各変形量における真歪速度を式 (2.4) により求めた。

$$\sigma_t = \frac{9.8Pl}{A_0 l_0} \quad (2.2)$$

$$\epsilon_t = \ln \frac{l}{l_0} \quad (2.3)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{V}{60l} \quad (2.4)$$

ただし、 $A_0$  は試験前の試料断面積、 $V$  はクロスヘッド速度である。荷重-変位曲線のチャートをデジタイザより読み込み、これらの式を用いて補正計算を行い、応力-歪曲線を描かせた。

変形応力の歪速度感受性指数  $m$  は、歪速度急変試験によって求めた。変形中にクロスヘッド速度を急変すると Fig.2.3 に示すような荷重-変位曲線が得られ、ここから図中に示すように外挿してそれぞれの歪速度に対する応力を見積もった。 $m$  値の算出は以下のように行った。

応力と歪速度の関係は、温度、結晶粒径が一定であるならば、定数  $K$  を用いて次のように表される。

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m \quad (2.5)$$

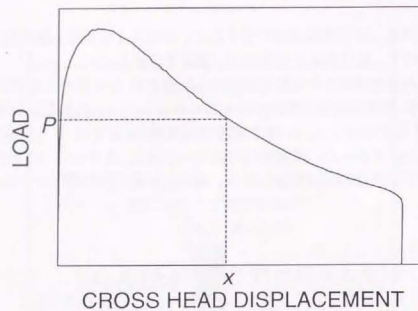
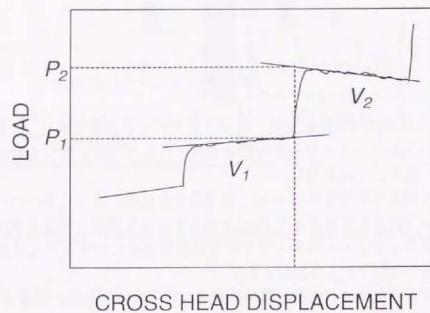


Fig. 2.2 Schematic illustration of load-displacement curve.

Fig. 2.3 Schematic illustration of load-displacement curve used in the estimation of a  $m$  value.

これより、 $m$  値は以下のように表される。

$$m = \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln \dot{\epsilon})} \quad (2.6)$$

荷重と応力の関係から、

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \ln \sigma_2 - \ln \sigma_1 \quad (2.7)$$

が成り立つ。また、歪速度は式 (2.4) のように表されるので、

$$\ln V_2 - \ln V_1 = \ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 \quad (2.8)$$

これより  $m$  値は、

$$m = \frac{\ln P_2 / P_1}{\ln V_2 / V_1} \quad (2.9)$$

と表される。ただし、 $v_1$ 、 $v_2$ 、 $P_1$ 、 $P_2$  はそれぞれ Fig. 2.3 に示したクロスヘッド速度と荷重であり、 $\dot{\epsilon}_1$ 、 $\dot{\epsilon}_2$ 、 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  はその時の歪速度と真応力である。

#### 2.2.4 電子顕微鏡観察用試料作成

TEM 観察用試料は以下のように作製した。まず、焼結体を約  $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の大きさに切り出し、これを  $100 \mu\text{m}$  程度に研磨する。これに補強のためのステンレスリングをエポキシを用いて張り付け、さらに約  $50 \mu\text{m}$  まで研磨する。最後にイオンミリング装置により  $5 \text{ kV}$  でさらに薄くする。これにカーボンを薄く蒸着したものを観察用試料とした。

焼結体および変形後の SEM 観察用試料は鏡面研磨の後、粒界発現のためのサーマルエッチングを施した。研磨は、9、3、1mm のダイヤモンドスラリーとケメット定盤、銅定盤、研磨布を用いて行った。サーマルエッチングは粒成長の影響が無いように、焼結温度あるいは変形温度より  $50^\circ\text{C}$  以上低温で 0.5~1h 保持することにより行った。SEM 観察には、チャージアップを防ぐために、試料表面に Au-Pd をコーティングしたものをを用いた。



## 2.2.5 組織観察および分析

組織観察にはSEM（走査型電子顕微鏡）およびTEM（透過型電子顕微鏡）を用いて行った。用いた電子顕微鏡は、SEMとしてJSM-5200（日本電子、25kV）、TEMとしてH-9000SIY（日立製作所、300kV）、および電界放出形のEM-002BF（トプコン、200kV）、JEM-2010F（日本電子、200kV）である。用いたTEMの分解能は0.18nm以下である。

粒径測定はSEM写真を用いて線分析によって求めた。それぞれ600個以上の粒の平均切片長さからFullmanの補正値 $\pi/2$ を乗じたものを平均粒径とした[3]。

## 2.3 結果

### 2.3.1 焼結体の微細組織

Fig.2.4に高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MgO添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{ZrO}_2$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼結体のTEM組織を示す。いずれの試料においても微細で等軸な結晶粒を有する焼結体が得られている。得られた焼結体の結晶粒径はそれぞれ、高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で $0.9\mu\text{m}$ 、MgO添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で $0.8\mu\text{m}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で $0.7\mu\text{m}$ である。

### 2.3.2 高温変形特性

Fig.2.5にMgO添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の初期歪速度 $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ での3種類の温度における応力-歪曲線を示す。変形温度の上昇とともに変形応力は低下している。しかしながら、破断伸びは中間温度である $1450^\circ\text{C}$ で最大値を示している。従来、微細結晶粒セラミックスの高温引張り試験において、変形温度が高いほど、歪速度が小さいほど大きな伸びが得られると考えられてきた。これは、多くの研究がTZPなどの高温での微細組織が安定な材料を用いて行われてきたためであると考えられる。しかしながら、結晶粒成長の速い $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスや $\text{TiO}_2$ 添加TZPにおいては、本研究で得られた結果と同様の、破断伸びがある温度で最大値を示すという結果が報告されている[1, 4]。

Fig.2.6に $\text{ZrO}_2$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の $1400^\circ\text{C}$ での3種類の歪速度における応力-歪曲線を示す。歪速度の減少とともに変形応力、破断伸びとも減少していることが分かる。Fig.2.5およびFig.2.6で示した応力-歪曲線は、ある歪量まで変形応力

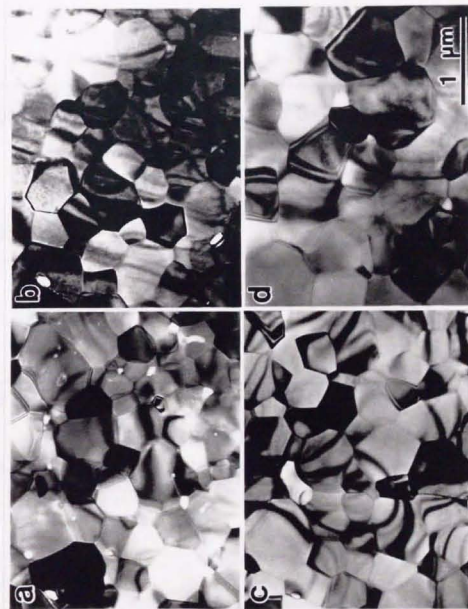


Fig.2.4 TEM micrographs of (a)MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (c) $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in an as-sintered state.



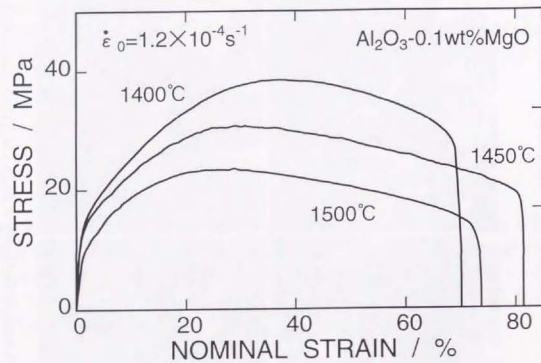


Fig.2.5 Stress-strain curves of MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deformed at three different temperature at an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

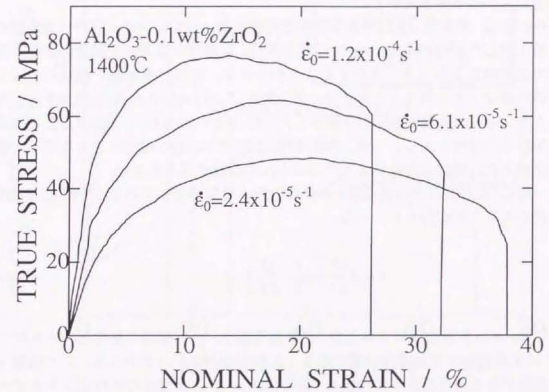


Fig.2.6 Stress-strain curves of ZrO<sub>2</sub>-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deformed at three different initial strain rates at 1400°C.

が上昇し、ピークを示した後低下するという形状を示している。変形応力上昇の要因として変形中の結晶粒成長が考えられ、低下の原因としては、本研究で用いた実験条件がクロスヘッド速度一定であるための歪量の増加に伴う歪速度の低下、および変形中に導入される不均一なキャビテーションが考えられる。本研究で得られた応力-歪曲線の形状は、これらの効果のバランスによって記述されていると考えられる。

Fig.2.7は、高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  における応力-歪曲線の比較を示したものである。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の変形応力、破断伸びなどの高温変形特性は微量の添加物により大きく変化することが分かる。また、添加物の種類によってその効果は大きく異なることが分かる。例えば、0.1wt%の  $\text{MgO}$  を添加することにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温変形応力は減少し、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{ZrO}_2$  を添加することにより変形応力は増大する。一方、高温延性に関しては  $\text{MgO}$  添加によってのみ大幅に改善され、他の添加物によってはほとんど改善が見られない。

一般に、高温変形中の歪速度  $\dot{\epsilon}$  と変形応力  $\sigma$  の関係は以下のような構成方程式で表されることが知られている。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.10)$$

ここで、 $A$  は変形機構による定数、 $d$  は結晶粒径、 $Q$  は変形の活性化エネルギー、 $RT$  は気体定数と絶対温度の積である。これらのパラメータのうち、応力指数  $n$  の逆数である歪速度感受性指数  $m$ 、粒径指数  $p$ 、および変形の活性化エネルギー  $Q$  が高温変形特性を議論するのにしばしば用いられる。そこで、これらのパラメータについて求めてみた。

まず、歪速度感受性指数  $m$  については、歪速度急変試験の結果、すべての材料でおよそ 0.6 と見積もられた。

Fig.2.8は、3種類の酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  において、 $\text{MgO}$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $1300^\circ\text{C}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $1450^\circ\text{C}$ 、 $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $1400^\circ\text{C}$  で、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  で変形を行ったときの初期粒径と5%変形応力の関係を示したものである。いずれの試料においても両者は直線関係を示し、その傾きは約 1.8 と見積もられた。この直線の傾きは歪速度感受性指数  $m$  と粒径指数  $p$  の積に対応したものであり、すべての材料で  $m$  値が 0.6 であることから、粒径指数は約 3 と見積もられる。

Fig.2.9は、3種類の酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の、結晶粒径  $1\mu\text{m}$ 、変形応力  $60\text{MPa}$  における歪速度と温度の逆数の両対数プロットを示したものである。この直線の傾きから求められる変形の活性化エネルギーは、3種類の材料で大きく異なるも

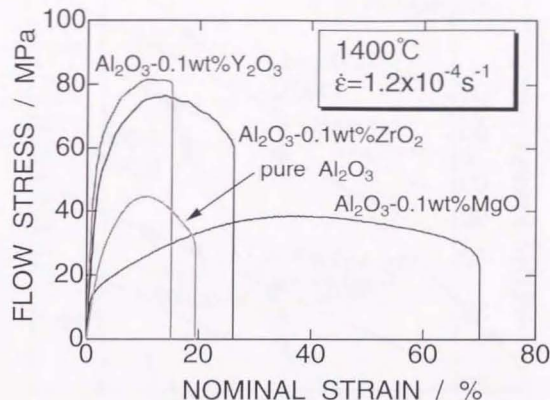


Fig.2.7 Comparison of stress-strain curves in high-purity  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the three oxide-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deformed at  $1400^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

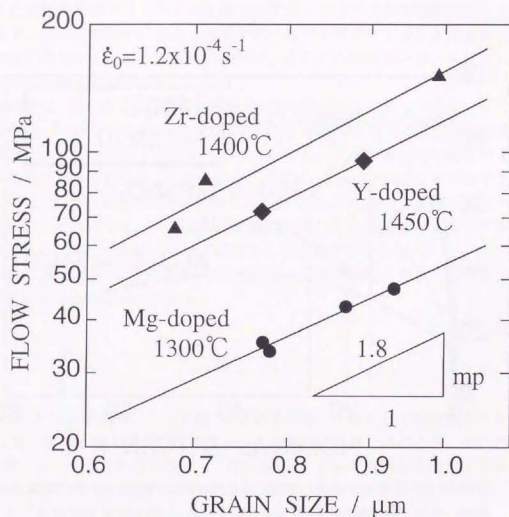


Fig.2.8 A log-log plot of 5% flow stress against grain size in the three oxide-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$

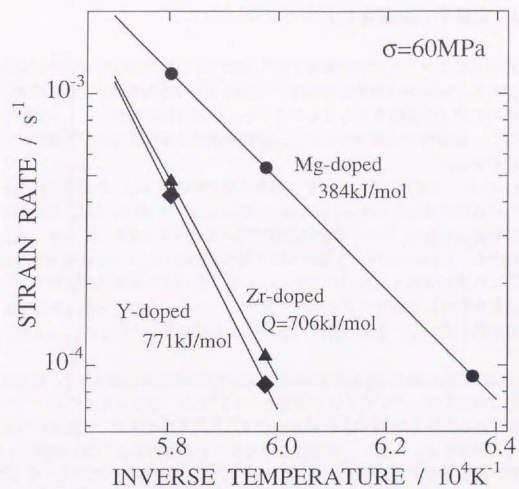


Fig.2.9 An Arrhenius plots of strainrate vs. Deformation temperature at a constant flow stress in the three oxide-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



のとなった。それぞれの材料の活性化エネルギーの値は、MgO 添加で 384kJ/mol、 $Y_2O_3$  添加で 771kJ/mol、 $ZrO_2$  添加で 706kJ/mol と見積もられた。

### 2.3.3 変形中の組織変化とキャビテーション

微細結晶粒セラミックスの高温引張り試験において結晶粒の安定性は非常に重要である。Fig.2.10 は初期粒径の異なる  $ZrO_2$  添加  $Al_2O_3$  を同一条件で変形させたときの応力-歪曲線を示したものである。初期粒径の増加とともに変形応力は増加し、破断伸びは減少しており、変形挙動が結晶粒径に非常に敏感であることが分かる。

Fig.2.11 に、高純度  $Al_2O_3$  および 3 種類の酸化物添加  $Al_2O_3$  の歪量に対する変形中の結晶粒径変化を示す。いずれの添加物によっても  $Al_2O_3$  の結晶粒成長は大幅に抑制されており、変形中の微細組織は高純度  $Al_2O_3$  と比較して安定であることが分かる。しかしながら、3 種類の酸化物添加  $Al_2O_3$  においては変形中の結晶粒径に大きな差は見られないにもかかわらず、変形応力あるいは破断伸びなどの高温変形特性は添加物により大きく異なっている。このことは、添加物による変形挙動の違いが、結晶粒成長の違いによる効果だけではないことを示している。

Fig.2.12 に MgO 添加  $Al_2O_3$  の 50% 変形後の試料の SEM 写真を示す。変形後も結晶粒は等軸を保っていることが観察される。また、粒界に多くのキャビティが観察される。キャビティは 2 粒界面ではなく、粒界多重点に優先的に形成されることが分かる。一般に、微細結晶粒セラミックスの高温引張り試験において、その破壊はキャビテーションによって起こることが知られている。そこで、各歪量の試料の組織観察を行い、キャビテーションについて調べた。

Fig.2.13 は 3 種類の微量酸化物添加  $Al_2O_3$  の、歪量に対する引張り軸に垂直な方向へのクラック状キャビティの最大長さの変化を示したものである。キャビティ成長速度は添加物によって大きく異なることが分かる。このようなキャビティ成長速度の違いが、添加物による延性の違いの一つの要因であると考えられる。高温延性についての考察は、第 5 章において行う。

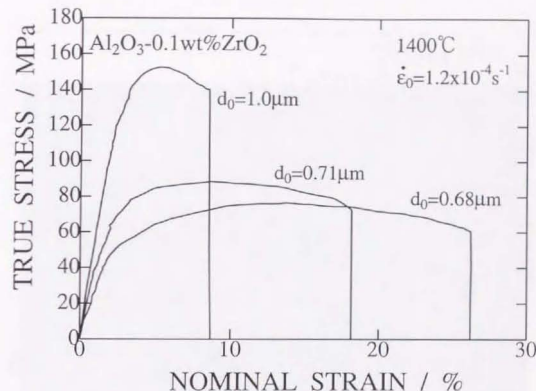


Fig.2.10 Stress-strain curves of  $ZrO_2$ -doped  $Al_2O_3$  with three different grain size at 1400°C and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ .

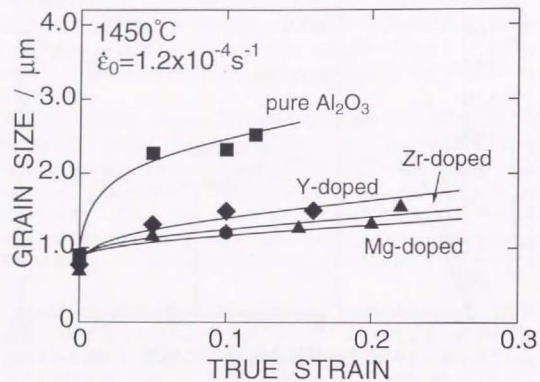


Fig.2.11 The grain size change with strain during deformation in high-purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the three oxide-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

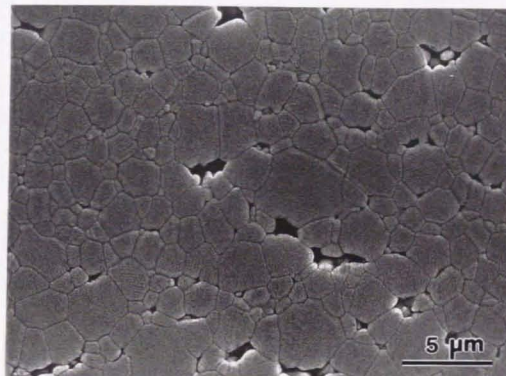


Fig.2.12 SEM micrograph of MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deformed 50% at 1450°C and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

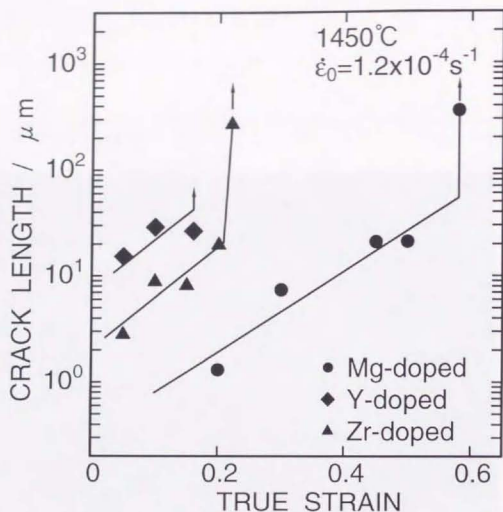


Fig.2.13 The change in maximum cavity size with strain in the three oxide-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $1450^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

## 2.4 考察

### 2.4.1 微量酸化物添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の変形機構

前節で得られた結果をもとに、変形機構の考察を行う。まず、高純度アルミナの高温変形については、本研究で用いたものと同様の粉末、プロセスで作成された焼結体において、 $m$  値が約 0.6、粒径指数  $P$  が約 3、変形の活性化エネルギーが約  $400 \text{kJ/mol}$  という値が報告されている[5, 6]。変形後の粒内に転位が観察されず結晶粒が等軸なままであること、得られた活性化エネルギーが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Al}^{3+}$  イオンの粒界拡散の活性化エネルギーの値である  $419 \text{kJ/mol}$ [7] とほぼ一致していることから、粒界拡散律速の粒界すべりによる変形であると結論付けられている。

Table 2.5 は、3 種類の微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の変形のパラメータについてまとめたものである。歪速度感受性指数  $m$  と粒径指数  $p$  は、3 種類の材料でほぼ等しい値を示した。これに対して変形の活性化エネルギー  $Q$  は、添加物によって大きく異なる値を示している。Fig.2.12 に示したように、変形後の組織においても結晶粒は等軸を保っており、また、本研究で用いた試料と同様のプロセスにより作成された MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の変形後の粒内には転位が観察されないことが報告されている[5]。これらの結果は、変形が粒界すべりによって起こっていることを示唆している。

Table 2.5. Comparison of deformation parameters in the three oxide doped- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Material	$m$	$p$	$Q$ (kJ/mol)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.1wt%MgO	0.6	3	384
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.1wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$	0.6	3	771
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.1wt% $\text{ZrO}_2$	0.6	3	706

変形が粒界すべりによって起こる場合、変形の活性化エネルギーは拡散の活性化エネルギーに対応するものと考えられる。前章でも示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{ZrO}_2$  はほとんど固溶せず、また MgO も本研究の試験温度範囲では固溶量は非常に少ない[8-10]。このような材料において体拡散の活性化エネルギーが  $300 \text{kJ/mol}$  も変化するとは考えにくい。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に  $\text{ZrO}_2$  を分散し



た材料において、粒界拡散を仮定したいいくつかの実験により 700–750kJ/mol の活性化エネルギーが報告されている[6, 11–15]。これらの材料は単相材ではないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界における  $\text{Zr}^{4+}$  イオンの偏析が報告されており[16]、本研究で得られた  $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  における 706kJ/mol という非常に大きな活性化エネルギーの値を粒界拡散の活性化エネルギーと解釈することに問題はないと考えられる。以上のことから、本研究で得られた変形の活性化エネルギーは、高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  同様に粒界拡散の活性化エネルギーに対応するものであると考えられる。

変形が粒界拡散に支配される場合、その拡散種として  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、添加イオンの3種類が考えられる。拡散による変形においては、より遅い拡散種が律速する事が知られており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界での拡散は  $\text{Al}^{3+}$  イオンのほうが  $\text{O}^{2-}$  イオンよりも遅いことが報告されているため[7, 17]、 $\text{Al}^{3+}$  イオンか添加イオンのどちらかが変形を律速すると考えられる。ここで  $\text{Al}^{3+}$  イオンの粒界拡散係数が添加物によって変化しない場合、測定される拡散係数は  $\text{Al}^{3+}$  イオンの拡散係数よりも小さいことが予想される。しかしながら、 $\text{TiO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温変形において、拡散が促進され、296kJ/mol という非常に小さい活性化エネルギーを示すという結果が得られていることから[18]、 $\text{Al}^{3+}$  イオンの拡散係数が添加元素により変化すると思われるのが妥当であると思われる。このことから、微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  においても  $\text{Al}^{3+}$  イオンが拡散を律速しているものと考えられる。

添加元素による粒界拡散係数変化は、添加元素により粒界の特性が変化していることを示唆している。添加元素による粒界特性変化については次章で詳細に検討する。

## 2.4.2 微量酸化物添加による高温変形応力の変化

微細結晶粒  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温変形応力を決定する一つの要因として、粒成長の影響が考えられる。一般に、変形中の結晶粒成長の非常に速い材料は、変形中に大きな加工硬化を引き起こし、変形応力の上昇につながる。例えば、高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の変形中の結晶粒成長は非常に速く、大きな加工硬化を示し、結晶粒成長を抑制した  $\text{MgO}$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも高い応力を示すことが報告されている[1]。しかしながら、本研究で得られた添加物による変形応力の違いは、結晶粒成長速度の違いだけでは説明できない。Fig.2.6 に示したように、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  において変形応力が非常に高くなっている。しかしながら、Fig.2.11 から分かるように、この2種類の材料の変形中の結晶粒成長は純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と比較して非常に抑制されており、変形応力の上昇は結晶粒成長の効果によるものではないことが分かる。

本節 2.4.1 で示したように、微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の変形は、粒界すべりを主とした変形であり、変形の活性化エネルギーは粒界拡散の活性化エネルギーに対応するものと考えられる。その場合、構成方程式より、変形応力はこのように表される。

$$\sigma \propto \frac{1}{\left\{ A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \right\}^m} \quad (2.11)$$

ここで、3種類の微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では結晶粒成長挙動、粒径指数  $p$ 、および  $m$  値が3種類の材料でほぼ等しいことから、同一歪速度条件下では、変形応力は定数  $A$  と指数項の積の  $m$  乗に反比例すると考えられる。

また、一般に、定数  $A$  と指数項の積は拡散係数に比例すると考えられる。

$$A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \propto \delta D_{gb} \quad (2.12)$$

このことから、変形応力は次式のように拡散係数に関係することが予想される。

$$\sigma \propto \frac{1}{(\delta D_{gb})^m} \quad (2.13)$$

この式から、微量酸化物添加による変形応力の変化は、添加物の種類による拡散係数の変化に直接対応するものであると結論付けられる。

## 2.5 結論

$\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスの高温変形挙動に及ぼす  $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{ZrO}_2$  微量添加の効果を開、以下のことが明らかとなった。

1.  $\text{MgO}$  添加は変形応力の低下および延性の改善をもたらす。一方、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{ZrO}_2$  の添加は変形応力の顕著な上昇をもたらす。
2. ドーパント添加による変形応力の相違は、変形パラメータのうち主として活性化エネルギーの違いとして現れる。活性化エネルギーの値は  $\text{MgO}$  添加材で 384kJ/mol、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加材で 771kJ/mol、 $\text{ZrO}_2$  添加材で 706kJ/mol であった。

3. この活性化エネルギーの相違は、ドーパントによる粒界拡散係数変化によるものであると考えられる。

### 参考文献

1. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2943 (1992).
2. F. Wakai, T. Iga and T. Nagano, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**, 1206 (1988).
3. R. L. Fullman, *Trans. AIME*, **197**, 447 (1953).
4. K. Tsurui and T. Sakuma, *Scripta Mater.*, **34**, 443 (1996).
5. 吉澤友一, 博士論文, 東京大学 (1993).
6. 岡田一樹, 博士論文, 東京大学 (1995).
7. R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 46 (1980).
8. J. D. Cawley and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C195 (1986).
9. E. M. Levin and H. F. McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists, Vol. III*, pp135, The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, Ohio, 1975.
10. S. K. Roy and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 1 (1968).
11. J. Wang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1172 (1990).
12. J. Wang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1959 (1991).
13. F. Wakai, Ph.D Dissertation, Kyoto University (1988).
14. K. Okada and T. Sakuma, *Br. Ceram. Trans.*, **93**, 71 (1994).
15. K. Okada and T. Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 499 (1996).
16. O. Flacher, J. J. Blamdin and M. Suery, *Mater. Sci. Forum*, **170-72**, 403-408 (1994).
17. Y. Oishi and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C130 (1983).
18. Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma, unpublished data.

## 第3章

### 微量酸化物添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の微細組織と粒界特性

#### 3.1 緒言

前章において、従来の報告と同様に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスの高温変形挙動が微量の添加物によって大きく変化する事が確認された[1, 2]。このような微量添加物の効果は、第2相の分散による効果であるという報告や[2]、添加したイオンの粒界偏析による効果ではないかという推測が報告されているが[3]、詳細は明らかになっていない。さらに、添加した元素が何処にどのような形で存在し、どのような物性値に影響を及ぼすのかという点については詳細に調べられていない。

本章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温変形特性に及ぼす微量添加物の効果明らかにするために、粒界の構造、組成、化学結合状態の詳細な分析を行った。また、添加物による粒界特性の変化として、粒界破壊エネルギーの変化を調べた。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 試料作成

試料として高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に 0.1wt% の  $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  を添加した4種類を用いた。焼結体の作成方法に関しては前章と同様の方法で行い、焼結温度は  $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみ  $1375^\circ\text{C}$  とした。

##### 3.2.2 抗折試験

粒界破壊エネルギーの見積りは、抗折試験により破壊靱性値を求めることにより行った。破壊靱性値の見積りには、SENB (Single-Edge Notched Beam) 法を用いて行った。抗折試験用の試料は以下のように作製した。まず焼結体を  $3\times 4\times 20\text{mm}^3$



ヤモンドカッターで約2mmの切り込みを入れたものを試料とした。

粒界破壊エネルギーの測定は、微細結晶粒  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体において、室温では粒内破壊と粒界破壊が混在し、 $400^\circ\text{C}$  以上の高温では粒界破壊のみにより破壊が起こることが報告されていることから[4]、拡散の影響がほとんど無視できると考えられる、 $400^\circ\text{C}$  とした。また、試験は、クロスヘッドスピード  $0.02\text{mm}/\text{min}$  の条件下で行った。

### 3.2.3 電子顕微鏡観察用試料作成

TEM 観察用試料は以下のように作製した。まず、焼結体を約  $2\times 2\times 0.5\text{mm}^3$  の大きさに切り出し、これを  $100\mu\text{m}$  程度に研磨する。これに補強のためのステンレスリングをエポキシを用いて張り付け、さらに約  $50\mu\text{m}$  まで研磨する。最後にイオンミリング装置により  $5\text{kV}$  でさらに薄くする。これにカーボンを薄く蒸着したものを観察用試料とした。

破面の SEM 観察には、チャージアップを防ぐために、試料表面に Au-Pd をコーティングしたものをを用いた。

### 3.2.4 組織観察および分析

組織観察には SEM (走査型電子顕微鏡)、TEM (透過型電子顕微鏡) および HREM (高分解能電子顕微鏡) を用いて行った。用いた電子顕微鏡は、SEM として JSM-5200 (日本電子、 $25\text{kV}$ )、HREM として H-9000SIY (日立製作所、 $300\text{kV}$ )、および電界放出形の EM-002BF (トプコン、 $200\text{kV}$ )、JEM-2010F (日本電子、 $200\text{kV}$ ) である。用いた HREM の分解能は  $0.18\text{nm}$  以下である。

組成分析には EDS (エネルギー分散型 X 線分光) を用いて行った。分析は EM-002BF に装着した Voyager system (Noran instruments) を用いて行った。EDS のプローブ径は  $1\text{nm}$  以下である。

化学結合状態分析は EELS (電子エネルギー損失分光) を用いて行った。分析は EM-002BF に装着した PEELS 形電子線エネルギー分析装置 (Gatan、Model 666) により行った。EELS の測定も直径  $1\text{nm}$  以下に絞った電子プローブを用いて行った。

さらに粒界の結合状態の分析に、XPS (X 線光電子分光) を用いて行った。分析は粒界破壊させた破面に対して AXIS-HS (島津製作所) を用いて行った。

## 3.3 結果

### 3.3.1 高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の微細組織

Fig.3.1 に高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体の TEM 組織を示す。本焼結体の相対密度は  $99.8\%$  以上であり、残留したポアなどはほとんど観察されない。また、市販の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体に見られるような柱状に伸張した結晶粒は観察されず、微細で等軸な結晶粒を有する組織が得られている。得られた焼結体の平均粒径は  $0.9\mu\text{m}$  である。

Fig.3.2 に粒界の HREM 写真を示す。従来、セラミックスの粒界には厚さ  $1\text{nm}$  程度のガラス相が存在すると考えられてきた。しかしながら、本研究で用いた高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体の粒界には、ガラス相などの第 2 相は観察されなかった。

### 3.3.2 微量酸化物添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の微細組織

Fig.3.3 に MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の焼結体の TEM 組織を示す。得られた焼結体はいずれも  $99.8\%$  以上の相対密度を有する緻密なものであり、高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  同様、微細で等軸な結晶粒が得られている。それぞれの試料の平均粒径は、MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で  $0.8\mu\text{m}$ 、 $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で  $1\mu\text{m}$  であった。

Fig.3.4-3.6 に 3 種類の微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界の HREM 写真を示す。いずれの試料においても粒界まで格子が連続しており、粒界にアモルファス相などの第 2 相は観察されない。粒界多重点にも第 2 相は観察されず、いずれの材料も単相組織を示すことが分かる。

Fig.3.7 に 3 種類の微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒内および粒界からの EDS 分析の結果を示す。いずれの試料においてもドーパントからのピークは粒内からは見られず、粒界からのみ観察される。この結果から、添加したドーパントは粒界に偏析していることが分かる。Fig.3.5 において観察される粒界での格子の若干の乱れは、このような偏析による歪に対応しているものと考えられる。

Fig.3.8 に粒界破断面およびこの破面を Ar より数 nm スパックリングした面からの (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および (b)  $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の XPS による測定結果を示す。ここで、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  においては Y-2p 軌道からのピークを、 $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  においては Zr-2p 軌道からのピークを示している。Ar でスパックリングすることにより、Y-2p、Zr-2p ピークの強度がともに減少していることが分かる。粒界破断面ではほぼ粒界の組成を反映していると考えられ、スパックリングすること



により、粒内に対応する部分が増加していると考えられる。このことから、添加元素が粒界に偏析していることが分かる。

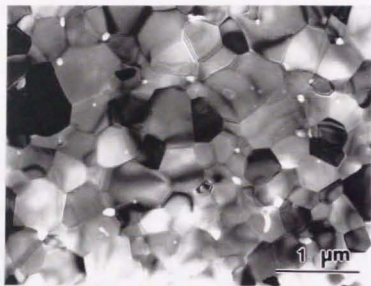


Fig.3.1 TEM micrograph of high-purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in an as-sintered state.



Fig.3.2 HREM image of a grain boundary in high-purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

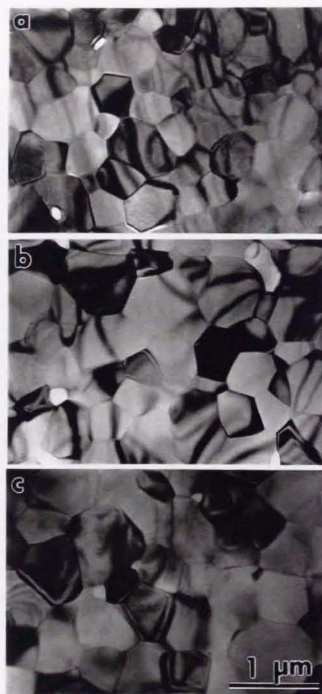


Fig.3.3 TEM micrographs of (a)MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c)ZrO<sub>2</sub>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in an as-sintered state.

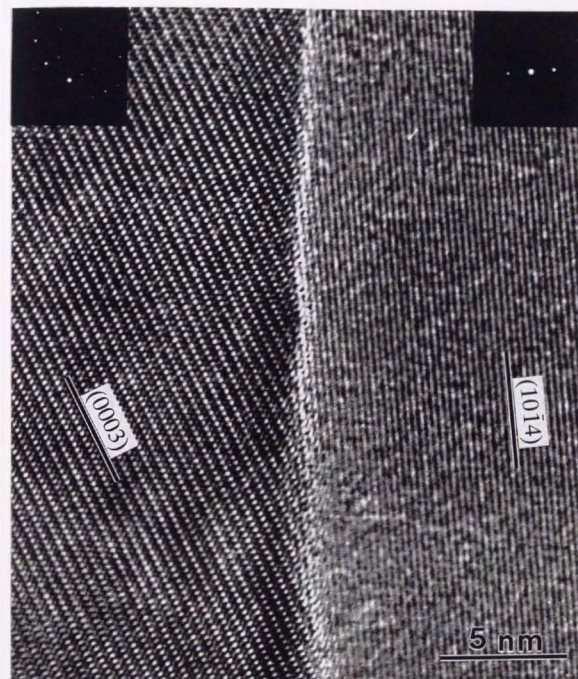
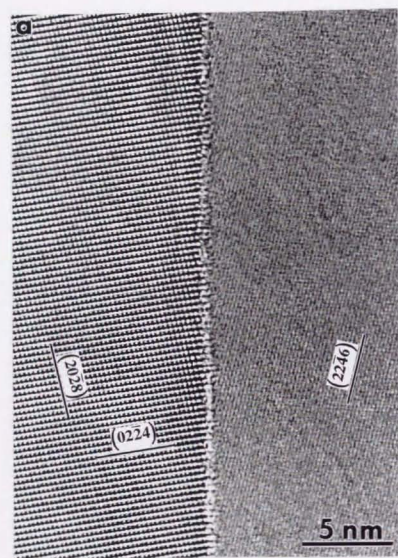
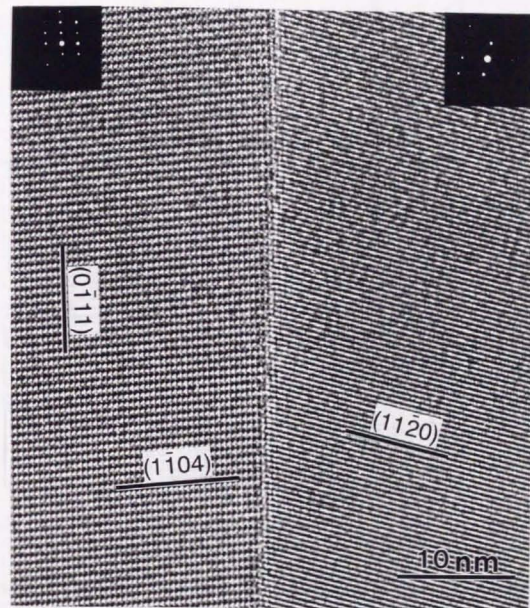


Fig.3.4 HREM image of a grain boundary in MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fig.3.5 HREM image of a grain boundary in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .Fig.3.6 HREM image of a grain boundary in  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



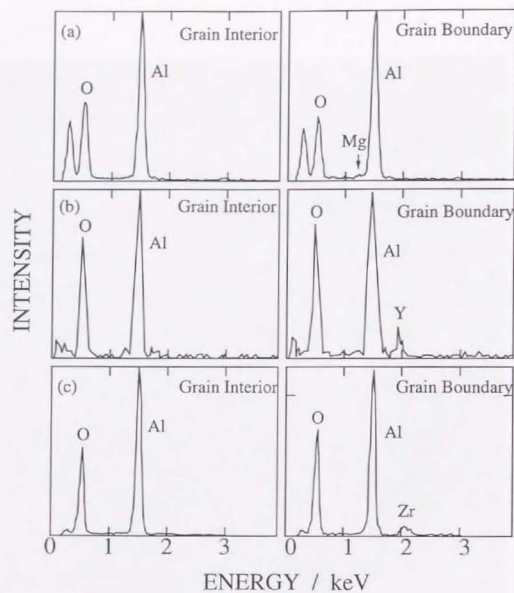


Fig.3.7 Typical EDS profiles obtained from a grain interior and a grain boundary in (a)MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (c) $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The probe size for these analyses is about 1nm, and the spectra of grain interior were taken from the area 10nm apart from the grain boundary.

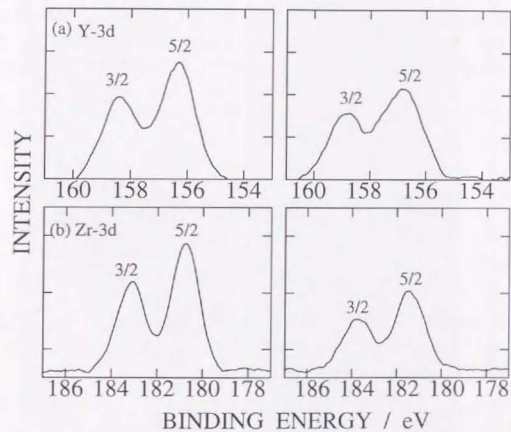


Fig.3.8 XPS spectra for (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtained from the exposed grain boundary planes after SENB tests (left), and those obtained from the several nm etched surface by Ar sputtering.

### 3.3.3 微量酸化物添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界強度

前節の結果から、添加物が粒界に偏析していることが明らかになった。このような添加物は、粒界の特性を変化させることが期待される。本節では粒界の特性として粒界強度に着目し、微量添加物による粒界破壊エネルギーの変化を調べた。セラミックスの粒界エネルギーを見積もる方法はいくつか提案されている[5-8]。それらの方法の中で、破壊靱性値 ( $K_{Ic}$ ) から求める方法が最も簡便で、十分な精度を有するものであると思われる。破壊靱性値の見積には、実験方法でも示した SENB 法を用いた。破壊靱性値は以下の式により計算した[9]。

$$K_{Ic} = \left( \frac{PS}{BW^{3/2}} \right) \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{a}{W} \right)^{1/2} Y \right] \quad (3.1)$$

$$Y = \frac{\left[ 1.99 - \frac{a}{W} \left( 1 - \frac{a}{W} \right) \right] \left[ 2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \left( \frac{a}{W} \right)^2 \right]}{\left( 1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left( 1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}} \quad (3.2)$$

ここで、 $P$  は荷重、 $S$  は曲げ試験のスパン長さ、 $B$  と  $W$  はそれぞれ試験片の厚さと幅、 $a$  はノッチの長さである。破壊エネルギー  $\gamma$  は、求めた破壊靱性値  $K_{Ic}$  から、以下の式を用いて求めた。

$$\gamma = \frac{K_{Ic}^2}{2E} \quad (3.3)$$

ここで、 $E$  はヤング率である。

Fig.3.9 は破面の SEM 組織である。(a) は高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、(b) は  $\text{MgO}$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、(c) は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、(d) は  $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  である。すべての材料でほぼ粒界破壊が起こっていることが分かる。このことから、得られた破壊エネルギーは、粒界破壊エネルギーに対応するものであると考えられる。

Table 3.1 は破壊靱性値から求めた粒界破壊エネルギー  $\gamma$  の比較を行ったものである。この計算で、ヤング率のデータとして Sakaguchi 等の報告している値を用いている[10]。得られた粒界破壊エネルギーは、添加物により大きく異なることが分かる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界破壊エネルギーは  $\text{MgO}$  添加により小さくなり、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{ZrO}_2$  添加により大きくなるという結果が得られた。測定誤差を考慮してもこの傾向は変わらず、有意な差であると考えられる。

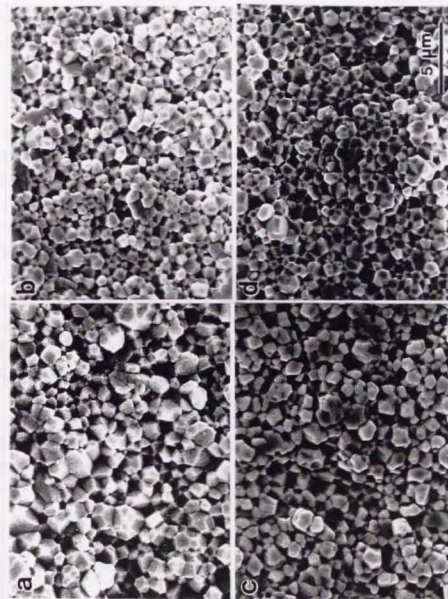


Fig.3.9 SEM micrographs of fracture surface in (a)high-purity  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) $\text{MgO}$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (d) $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicating that all specimens showed perfect intergranular fracture.

Table 3.1 Comparison of fracture energy ( $\gamma$ ) estimated from  $K_{Ic}$  obtained in high-purity  $Al_2O_3$ , MgO-doped  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ -doped  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ -doped  $Al_2O_3$ .

	High-purity $Al_2O_3$	MgO-doped $Al_2O_3$	$Y_2O_3$ -doped $Al_2O_3$	$ZrO_2$ -doped $Al_2O_3$
$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	12.7±0.6	8.7±0.9	19.9±2.4	17.5±3.0

### 3.3.4 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の粒界化学結合状態

Fig.3.10 は高純度  $Al_2O_3$  および 3 種類の微量酸化物添加  $Al_2O_3$  についての粒内と粒界の酸素の K 吸収線の EELS (電子エネルギー損失分光) スペクトルを示したものである。粒内からのピークと、粒界からのピークの間には大きなシフトは見られない。しかしながら、540eV 付近の 3 本のピークの強度が、粒界では中央のピークが強くなるという違いが見られる。このようなピークの形の変化は、原子配列の変化によるものであると報告されている [11]。

Fig.3.11 は MgO 添加  $Al_2O_3$  および  $ZrO_2$  添加  $Al_2O_3$  におけるピークを拡大したものである。粒界からのピークは粒内からのピークに比べて、MgO 添加  $Al_2O_3$  で低エネルギー側に、 $ZrO_2$  添加  $Al_2O_3$  で高エネルギー側にわずかにシフトしていることが分かる。EELS の測定は 0.2eV 間隔で行っており、この場合 0.5eV 程度のピークシフトは十分に検出しうるものである。

Fig.3.12 は XPS により得られた微量酸化物添加  $Al_2O_3$  における O-1s ピークを、高純度  $Al_2O_3$  において得られたピークと比較したものである。O-1s ピークは添加物によりシフトしており、この結果からも、添加元素の偏析により粒界の化学結合状態が変化していることがわかる。

## 3.4 考察

### 3.4.1 粒界の組成

Fig.3.2 に示したように、高純度  $Al_2O_3$  の結晶粒界にはアモルファス相などの第 2 相は観察されない。Table 3.1 に示したように、本研究で用いた  $Al_2O_3$  粉末の純度は 99.99% 以上であり、最も多く含まれる不純物でも  $SiO_2$  の 10ppm である。 $Al_2O_3$  において、不純物として 1000ppm 程度のガラス生成元素が存在すると粒界

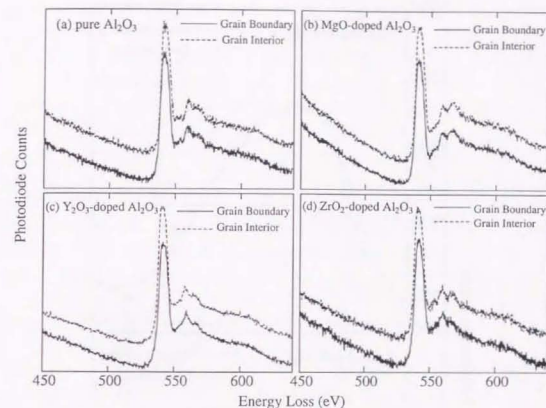


Fig.3.10 Typical EELS spectra of the O-K edge from a grain interior and a grain boundary for (a)high-purity  $Al_2O_3$ , (b)MgO-doped  $Al_2O_3$ , (c) $Y_2O_3$ -doped  $Al_2O_3$  and (d) $ZrO_2$ -doped  $Al_2O_3$ .



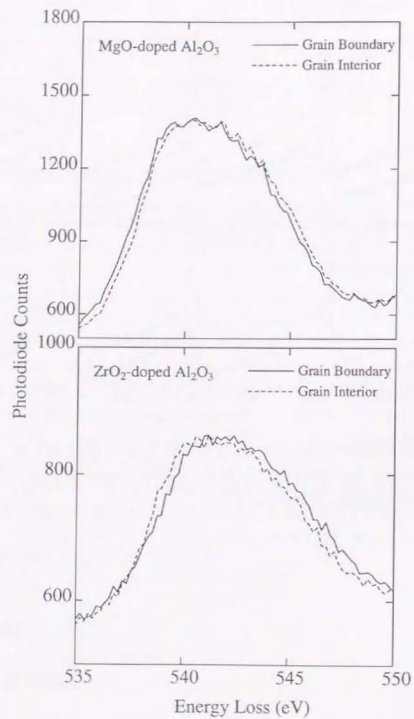


Fig.3.11 Comparison of EELS spectra of the O-K edge from a grain interior and a grain boundary in MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

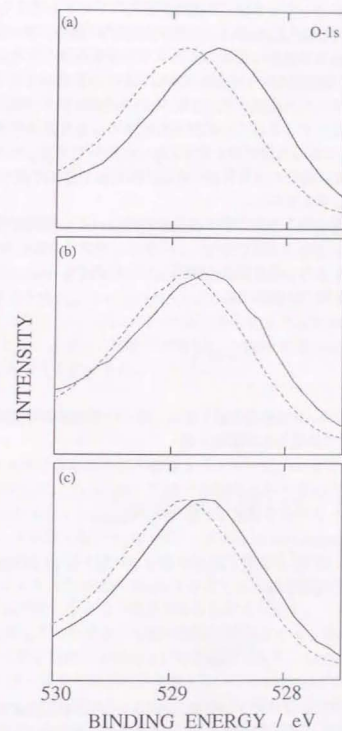


Fig.3.12 XPS profiles of O-1s orbital for (a)MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (c) $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (solid lines). Each profile is compared with that of high-purity  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dotted lines).

ガラス相が形成され、異常粒成長が観察される。本研究で用いた材料は、焼結までのプロセスにおいても十分に高純度が保たれていると考えられる。

3種類の微量酸化物添加  $Al_2O_3$  についてはいずれの試料においても第2相は観察されず、添加元素が粒界に偏析していることが明らかとなった。これらの添加物の  $Al_2O_3$  中の固溶限については、 $Y_2O_3$  においては 10ppm 以下であり、 $ZrO_2$  も状態図上ではほとんど固溶せず、また  $MgO$  も 1800°C で 500ppm 程度であることが報告されており、本研究の試験温度範囲では固溶量は非常に少ないと考えられる[12-14]。これらの酸化物を数%添加した試料では第2相が観察されていることから、粒界に偏析の飽和量が存在し、偏析量が飽和に達した後に第2相が析出するものと考えられる。

本研究では粒界に垂直方向の偏析濃度分布については測定を行っていないために、偏析の幅については明らかにしていない。そこで、仮に1原子層に偏析しているとしたときの、偏析元素の間隔について求めてみた。まず、結晶粒1個あたりの粒界面積  $S$  は近似的に、

$$S = 2\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (3.4)$$

と表される。ここで、 $d$  は結晶粒径である。また、添加量が 0.1wt% であるので、1個の結晶粒に対する添加物の個数  $n$  は、

$$n = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho_{Al_2O_3} \frac{0.1}{99.9} \frac{N_0}{M_{dopant}} \quad (3.5)$$

と表される。ここで、 $\rho$  は密度、 $N_0$  はアボガドロ数、 $M$  は分子量である。これより、偏析イオンの間隔  $l$  は

$$l = \left(\frac{S}{n\alpha}\right)^{1/2} \quad (3.6)$$

と表される。ここで  $\alpha$  はイオンの価数である。この式から計算するとそれぞれの試料における偏析イオンの間隔は、 $MgO$  添加  $Al_2O_3$  で 2.53 Å、 $Y_2O_3$  添加  $Al_2O_3$  で 4.26 Å、 $ZrO_2$  添加  $Al_2O_3$  で 4.74 Å と見積もられた。 $Al_2O_3$  の分子体積が  $4.24 \times 10^{-29} m^3$  であることから、平均的な  $Al^{3+}$  イオンの間隔は 2.82 Å と見積もられる。この結果から、 $MgO$  添加  $Al_2O_3$  ではほぼ1原子層  $Mg^{2+}$  イオンが偏析して

り、 $Y_2O_3$  および  $ZrO_2$  添加  $Al_2O_3$  では粒界の  $Al^{3+}$  イオンの 60% 程度偏析していることがわかる。

EDS 分析において、電子が試料中を散乱し、測定した径よりも広い範囲の情報を得られていることが知られている。ここでは、実際のビーム径がどの程度広がっているのかという点についての考察を行う。試料表面でのビーム径が  $R_0$  の場合、試料下面での径  $R$  は次式のように表される[15]。

$$R = R_0 + 625 \frac{Z}{E_0} \left(\frac{\rho}{A}\right)^{1/2} t^{3/2} \quad (cm) \quad (3.7)$$

ここで、 $Z$  は原子番号、 $E_0$  は加速電圧 (keV)、 $\rho$  は試料の密度 ( $g/cm^3$ )、 $A$  は原子量、 $t$  は試料の厚さである。この式に、実際に用いた値を代入することにより、ビーム径が 0.5nm、試料厚さが 5nm の場合  $R=0.55nm$  と見積もられる。本研究では試料の厚さを測定していないが、5nm という値は高分解能電子顕微鏡像のイメージシミュレーションについての報告から考えても妥当なものであると思われる[16]。このことから、本研究で得られた EDS の結果は、粒界近傍から得られたものであることが分かる。

### 3.4.2 粒界破壊エネルギー

ここでは、本実験で得られた粒界破壊エネルギーについての考察を行う。これまでに、微細結晶粒  $Al_2O_3$  において、曲げ試験によって求められた破壊靱性値は、ノッチの先端が 10 $\mu m$  以上の場合には過大に見積もられるということが報告されている[17]。本研究で用いた試料のノッチの先端は約 50 $\mu m$  であり、過大に見積もられていることが予想される。しかしながら、実験的に得られた結果の報告によると、ノッチの先端が約 50 $\mu m$  であるときの誤差は約 10% であり[17]、相対的な比較には問題にならない範囲であると考えられる。

高温で曲げ試験を行った場合、拡散の影響が問題となる。破壊に影響を及ぼすと考えられる拡散経路は体拡散および粒界拡散であり、 $Al_2O_3$  の場合、起り得る拡散の中で  $O^{2-}$  イオンの粒界拡散が最も速いことが知られている[18-21]。しかしながら、400°C での拡散係数は  $\delta D_{gr} = 10^{-20} m^2/s$  程度であり[20]、試験時間は 10s 程度であるので、その間の拡散距離は  $10^{-13} m$  程度である。このことから、本実験条件では拡散の影響がほとんど無視できることが分かる。

本研究で得られた粒界破壊エネルギーは 8–20J/m<sup>2</sup> である。これまでに  $Al_2O_3$  について報告されている粒界破壊エネルギーの値は 10–40J/m<sup>2</sup> であり、特に粒径が 1 $\mu m$  程度のものに関しては 10J/m<sup>2</sup> 程度の値が報告されている[8, 22-25]。本研



究で得られた結果はこれらの報告と良く一致しており、妥当なものであると考えられる。

ここで、粒界破壊エネルギーの微量添加物による変化について考えてみる。破壊エネルギーに影響を及ぼす一つの要因として、結晶粒径の違いが考えられる。本研究で用いた試料の平均粒径は0.77-1.0 $\mu\text{m}$ の狭い範囲にあり、結晶粒径は $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > high-purity  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  >  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の順に大きくなっている。一方、破壊エネルギーは $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  >  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > high-purity  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の順に大きくなっており、これらの間に直接的な相関関係は見られない。このことから、粒径の違いは破壊エネルギー変化の直接的な要因ではないことが分かる。

曲げ試験によって求められた粒界破壊エネルギーは、以下のようなエネルギー項を含んでいると考えられている[26, 27]。

$$\gamma = \left( \gamma_s - \frac{1}{2} \gamma_{sp} \right) + \gamma_p + \gamma_d + \gamma_{ec} \quad (3.8)$$

ここで $\gamma_s$ は表面エネルギー、 $\gamma_{sp}$ は粒界エネルギー、 $\gamma_p$ は塑性変形に要するエネルギー、 $\gamma_d$ はクラックの分岐により消費されるエネルギー、 $\gamma_{ec}$ は音、熱により消費されるエネルギーやクラックの運動エネルギーなどである。一般にセラミックスにおいては、 $\gamma_s - 1/2 \gamma_{sp}$ の値は約 $1\text{J/m}^2$ 、 $\gamma_p + \gamma_d$ が数 $\text{J/m}^2$ 、 $\gamma_{ec}$ が $1\text{J/m}^2$ 以下であるといわれている[26, 27]。しかしながら、それぞれの内訳を求めることは现阶段では非常に困難である。

式(4)のエネルギー項の中で、ドーパントの種類によって明らかに変化すると考えられる項は $\gamma_{sp}$ である。すなわち、ドーパントは粒界に偏析しており、Fig.3.11に示したように粒界での化学結合状態が変化していることから、粒界エネルギー $\gamma_{sp}$ はドーパントの種類によって変化すると考えられる。 $\gamma_s$ の偏析元素による変化については予想することが困難であるが、仮に偏析元素によってもほとんど変化しないとすると、 $\gamma_s - 1/2 \gamma_{sp}$ は添加物の種類によって変化する。この場合、分岐したクラックにおいても、それぞれ $\gamma_s - 1/2 \gamma_{sp}$ のエネルギーが消費されると考えられるので、 $\gamma_d$ も変化すると考えられる。このように、添加物による粒界破壊エネルギーの変化は、粒界偏析と関係していることが期待される。次節では、偏析元素による粒界での結合力変化に対応すると考えられる、粒界の化学結合状態についての考察を行う。

### 3.4.3 粒界化学結合状態

本研究では粒界の化学結合状態を調べるための手段として、EELS と XPS を用いた。ここでは、特に EELS により得られた結果についての考察を行う。

EELS におけるエネルギー損失は、内殻軌道から非占有軌道への電子遷移によって生じるものであり、内殻軌道は化学結合の影響を受けずに縮退しているため、非占有軌道での注目している原子の、選択則を満足する軌道成分についての部分状態密度の情報を与える。Fig.3.10 および 3.11 に示したような酸素の場合、O-2p 軌道成分の非占有部分での部分状態密度が酸素の K 吸収端の微細構造に相当する[28]。このことから、EELS ピークの高エネルギー側へのシフトは O-1s 軌道と O-2p 軌道間のエネルギー幅が広がることに、逆に低エネルギー側へのシフトはエネルギー幅が狭まることに対応していると考えられる。このようなエネルギー幅の変化について、共有結合性に着目した定性的な解釈がなされている[16]。Ikuhara 等は  $\text{ZrO}_2$  よりも共有結合性の高い  $\text{SiO}_2$  において EELS における酸素の K 吸収端のピークが高エネルギー側にシフトすることを分子軌道計算により求め、 $\text{Si}^{4+}$  イオンの偏析した  $\text{ZrO}_2$  の粒界での EELS における酸素の K 吸収端のピークが  $\text{Si}^{4+}$  イオンを含まない  $\text{ZrO}_2$  の粒界でのピークに比べて高エネルギー側にシフトすることを、 $\text{Si}^{4+}$  イオンの偏析により粒界での共有結合性が大きくなったためであると解釈している[16]。また、 $\text{SiO}_2$  添加 TZP における 1000% を越える大きな伸びの要因として、共有結合性の増加により粒界結合力が強化されたことを挙げている[29]。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  についてこれと同様の解釈を行うと、MgO 添加によりピークが低エネルギー側にシフトし  $\text{ZrO}_2$  添加により高エネルギー側にシフトしていることから、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンの偏析により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界の結合力は弱められ、 $\text{Zr}^{4+}$  イオンの偏析により強められていると解釈することができる。このような解釈は、本研究で示した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界破壊エネルギーが MgO 添加により減少し、 $\text{ZrO}_2$  添加により増大するという結果とも整合している。しかしながら、エネルギー幅の変化から実際の結合力あるいは粒界エネルギーを定量的に議論することは困難であり、厳密な理論計算が必要であると考えられる。

### 3.4.4 偏析元素の拡散係数に及ぼす影響

前章で示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界拡散係数は微量添加元素により変化すると考えられる。ここでは、微量酸化物添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界拡散係数変化の起源について考察を行う。Fig.3.7 で示したように、添加元素は粒界に偏析している。また、Fig.3.11 に示したように、偏析元素により粒界の化学結合状態が変化している。このような化学結合状態変化によって  $\text{Al}^{3+}$  イオンの空孔形成エネルギー



や移動エネルギーが変化することが期待される。このような観点から、拡散係数と前章で求めた粒界破壊エネルギーの比較を行った。

Fig.3.13は3種類の微量酸化物添加  $Al_2O_3$  における粒界破壊エネルギー $\gamma$ と、粒界拡散係数に対応すると考えられる、構成方程式中の  $A \exp(-Q/RT)$  の比較を行ったものである。粒界破壊エネルギーは、 $Y_2O_3$  添加  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  添加  $Al_2O_3$ 、高純度  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  添加  $Al_2O_3$  の順に高くなっている。即ち、 $Al_2O_3$  の粒界強度は  $MgO$  添加によって小さくなり、 $Y_2O_3$  あるいは  $ZrO_2$  添加によって大きくなっている。一方、粒界での拡散は  $MgO$  添加で最も起こりやすく、 $ZrO_2$  添加、 $Y_2O_3$  添加の順に起こりにくくなっている。これらの結果は、粒界破壊エネルギーと拡散の起こり易さの間には良い相関関係があり、粒界破壊エネルギーの大きい材料ほど拡散が起こりにくいということを示している。ここで、本研究で求めた粒界破壊エネルギーは室温で求めたものであり、拡散が起こるような高温でも同様の相対関係が保たれるかということが問題となる。しかしながら、報告されている  $Al_2O_3$  の表面エネルギーは  $1000^\circ C$  において  $1.0 J/m^2$ 、 $1850^\circ C$  において  $0.91 J/m^2$  であり[30]、その温度依存性は非常に小さいことが分かる。粒界エネルギーについても同様の傾向を示すものと予想されるので、本研究で得られた粒界破壊エネルギーの相対関係は、同様のメカニズムによって破壊が生じる限り高温においても保たれることが予想される。すなわち、微量酸化物添加による粒界拡散係数の変化は、粒界偏析によって粒界の化学結合状態が変化していることに対応するのではないかと考えられる。

粒界偏析と拡散との関係を説明するものとして、粒界エネルギーと拡散係数を関連づけるモデルがある[31-33]。このモデルにおいて、拡散係数と粒界エネルギーの間には次式のような関係があるとしている[31]。

$$\gamma_{gb} = \rho RT \ln \left( \frac{D_{gb}}{D_l} \right) \quad (3.9)$$

ここで、 $\rho$  は定数である。Gupta は fcc 金属において、拡散係数と粒界エネルギーの間にこのような関係があることを実験的に報告している[32, 33]。この関係が  $Al_2O_3$  セラミックスについても成り立つならば、粒界拡散係数は、粒界エネルギーを用いてこのような関係で表される。

$$D_{gb} \propto \exp(\gamma_{gb}) \quad (3.10)$$

ここで、添加物の固溶限が非常に小さく、添加元素は粒界に偏析していること

から、体拡散係数は変化しないと仮定している。この式より、粒界拡散係数の変化は、粒界偏析によって粒界の化学状態が変化し、それにより粒界エネルギーが変化しているためでないかと考えられる。

前章で示したように、粒界破壊エネルギーの添加物による変化が粒界エネルギーの変化によるものと仮定すると、粒界エネルギーは  $MgO$  添加  $Al_2O_3$  で最も大きく、 $ZrO_2$  添加  $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  添加  $Al_2O_3$  の順に小さくなることになる。この結果は、拡散が同様の順序で起こりやすくなっていることと定性的に一致している。これらの結果から、微量添加による高温変形応力の違いは、添加したイオンが結晶粒界に偏析する事により界面の化学結合状態を変化させ、これによって粒界エネルギーが変化し、それに伴い粒界拡散係数が変化するためであると結論付けられる。

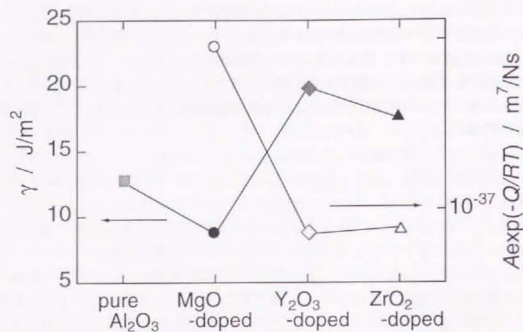


Fig.3.13 Comparison of grain boundary fracture energy and the term  $A \exp(-Q/RT)$  in high-purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the three oxide-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.5 結論

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に微量添加したドーパントの存在形態、および粒界特性の変化を調べ、以下のことが明らかになった。

1. MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および ZrO<sub>2</sub> を微量添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はすべて単相組織を有している。TEM-EDS 分析の結果、これらのドーパントは粒界に偏析していることが明らかとなった。
2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒界破壊エネルギーは偏析元素の種類により変化する。
3. ドーパントの陽イオンが偏析することにより、粒界における原子の結合が変化する。
4. 添加物による拡散係数の変化は、粒界における原子の結合が変化することに起因するものと考えられる。

### 参考文献

1. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2943 (1992).
2. F. Wakai, T. Iga and T. Nagano, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**, 1206 (1988).
3. J. D. French, J. Zhao, M. P. Harmer, H. M. Chan and G. A. Millar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2857 (1994).
4. 岡田一樹, 博士論文, 東京大学 (1994).
5. J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2208 (1960).
6. D. Hull, P. Beardmore and A. P. Valintine, *Phil. Mag.*, **12**, 1021 (1965).
7. J. Nakayama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 583 (1965).
8. H. G. Tattersall and G. Tappin, *J. Mater. Sci.*, **1**, 296 (1966).
9. J. E. Sraely, *Int. J. Fract.*, **12**, 475 (1976).
10. M. M. Disco, C. C. Ahn and B. Fultz, in *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science*, TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1992.
11. S. Sakaguchi, M. Murayama, Y. Kodama and F. Wakai, *J. Mater. Sci. Let.*, **10**, 282 (1991).
12. B. Bender, D. B. Williams and M. R. Notis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 542 (1990).
13. E. M. Levin and H. F. McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists, Vol. III*, pp135. The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, Ohio, 1975.
14. S. K. Roy and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 1 (1968).

15. J. D. Cawley and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C195 (1986).
16. Y. Ikuhara, I. Tanaka, P. Thavorniti and T. Sakuma, *J. Elec. Microsc.*, in press.
17. T. Nishida, Y. Hanaki and G. Pezzotti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 606 (1994).
18. Y. Oishi, K. Ando and N. Suga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C130 (1983).
19. A. E. Paladino and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **37**, 957 (1962).
20. Y. Oishi and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **33**, 480 (1960).
21. R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 46 (1980).
22. R. D. Davidge and G. Tappin, *J. Mater. Sci.*, **3**, 165 (1968).
23. J. A. Coppola and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 392 (1973).
24. T. Nishida and I. Kameyama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 276 (1992) (in Japanese).
25. T. Koyama, A. Nishiyama and K. Niihara, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3949 (1994).
26. T. Nishida and T. Nishikawa, *Ceramics Japan*, **20**, 26 (1985) (in Japanese).
27. B. R. Lawn and T. R. Wilshaw, *Fracture of Brittle Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
28. I. Tanaka, J. Kawai and H. Adachi, *Solid State Commun.*, **93**, 533 (1995).
29. Y. Ikuhara, P. Thavorniti and T. Sakuma, *Acta Mater.*, **45**, 5275 (1997).
30. F. H. Norton, W. D. Kingery, G. Economos and M. Humenic Jr., USAEC-Report NY0-3144 (1953).
31. V. Borisov, V. M. Golikov and G. V. Scherbedinskiy, *Phys. Met. Metallgr.*, **17**, 80 (1960).
32. D. Gupta, *Metall. Trans.*, **8A**, 1431 (1977).
33. D. Gupta, *Canad. Metall. Quart.*, **34**, 175 (1955).

## 第4章

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスの超塑性変形に及ぼす第2相の効果

#### 4.1 緒言

超塑性変形を示す材料において、2相組織を有する材料が多く見られる。その理由として、2相組織を有する材料は単相のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスと比較して変形中の粒成長が遅く、変形中の組織の安定性が高いことが挙げられる。2相セラミックスにおいてもいくつかの系で超塑性変形が報告されている[1-5]。しかしながらその変形機構あるいは、得られた変形パラメータの物理的意味については定説が得られていない。また、高温延性に及ぼす第2相の効果も明らかになっていない。

本研究は、いくつかのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系2相セラミックスについてその高温変形挙動を調べ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスの超塑性変形に及ぼす第2相の効果について検討を行う。

#### 4.2 実験方法

試料の組成は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel (MgO・1.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAG (Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7vol%ZrO<sub>2</sub>とした。また、比較のため、前章までに用いた、同種の元素からなる単相のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスについても実験を行った。前章までに用いたものと同様の市販の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZrO<sub>2</sub>粉末を所定の組成に混合、成型の後、それぞれ2hの焼結を大気中で行った。混合、成型については前章と同様である。焼結温度はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelで1400°C、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAGで1450°C、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7vol%ZrO<sub>2</sub>で1500°Cとした。得られた焼結体から引張り試験片を作成した。引張り試験は1300-1550°C、初期歪速度6.1×10<sup>-6</sup>-2.4×10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>の範囲で行った。組織観察は、顕微鏡写真撮影装置(ニコン株、AFX-2)を装着した金属顕微鏡(ニコン株、OPTIPHOT)、SEM(日本電子株、JSM-5200)およびHREM(トプコン株、EM-002BF)を用いて行った。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelのSEM観察については、サーマルエッチングだけでは十分に境界が発現しないため、ケミカルエッチングも併せて行った。ケミカルエッチングは、濃硫酸とオルソ燐酸を体積比で3:1に混合したものを200°Cに加熱し、



7-10minの条件で行った。組織観察のその他の条件に関しては、前章までと同様である。

### 4.3 結果

#### 4.3.1 微細組織

Fig.4.1 に (a)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel、(b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAG および (c)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7vol%ZrO<sub>2</sub>の焼結体のSEM組織を示す。いずれも相対密度98%以上の緻密な焼結体が得られた。また、いずれの試料においても微細で等軸な組織を示している。各材料のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒径はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelで1.2μm、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAGで0.7μm、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7vol%ZrO<sub>2</sub>で1.0μmである。spinelおよびYAGは焼結中の反応により生成されるものであるが、焼結体のXRDによる分析の結果中間相のピークは観察されず、焼結時には反応が完了していることが確認された。

Fig.4.2は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒界の高分解能電子顕微鏡写真である。単相のMgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様に、2粒界面上には第2相は観察されず、spinel相は粒界3重点に分散していることが分かる。

Fig.4.3はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒内とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒界からのEDS分析の結果である。Mg<sup>2+</sup>イオンのピークは粒内からは観察されず、粒界からのみ観察された。このことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒界においても、MgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様にMg<sup>2+</sup>イオンが偏析していることが明らかになった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAGおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合材料においてもAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒界における添加イオンの粒界偏析が報告されており[6, 7]、前章で示したように単相の微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においても添加したイオンは粒界に偏析しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系2相セラミックスのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒界は、単相の微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒界とほぼ同等の性質を有していると考えられる。すなわち、第2相分散の効果を調べるためには、高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との比較ではなく、単相の微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との比較が有効であるとされる。次節では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系2相セラミックスの高温変形特性と単相の微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の特性との比較を行う。

#### 4.3.2 高温引張り特性

Fig.4.4にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelの初期歪速度2.4×10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>での5種類の温度における応力-歪曲線を示す。変形温度の上昇とともに変形応力は低下し、破断伸び

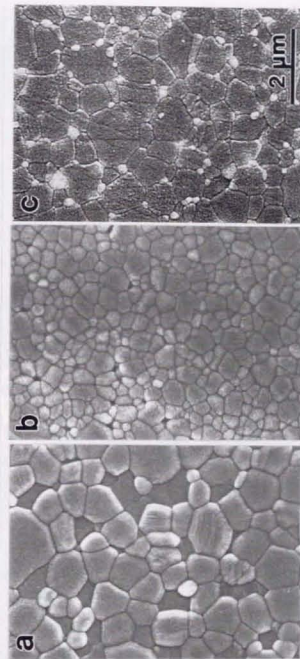


Fig.4.1 SEM micrographs in (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAG and (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7vol%ZrO<sub>2</sub> in an as-sintered state.

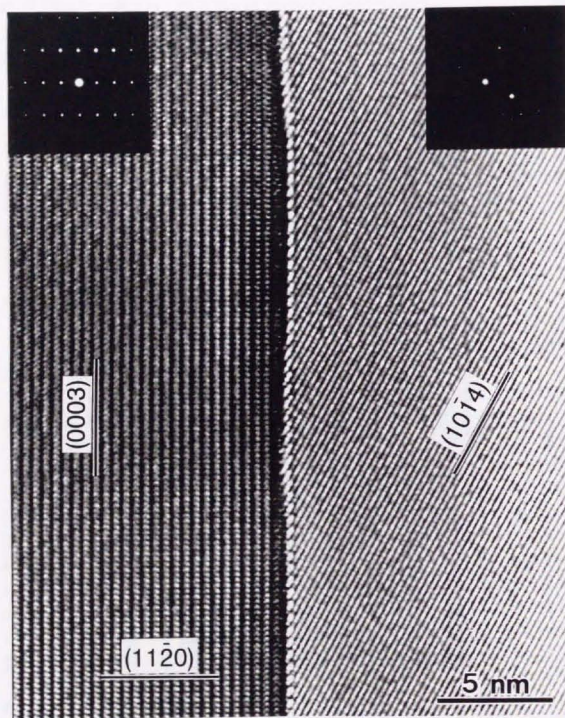


Fig.4.2 HREM image of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain boundary in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel.

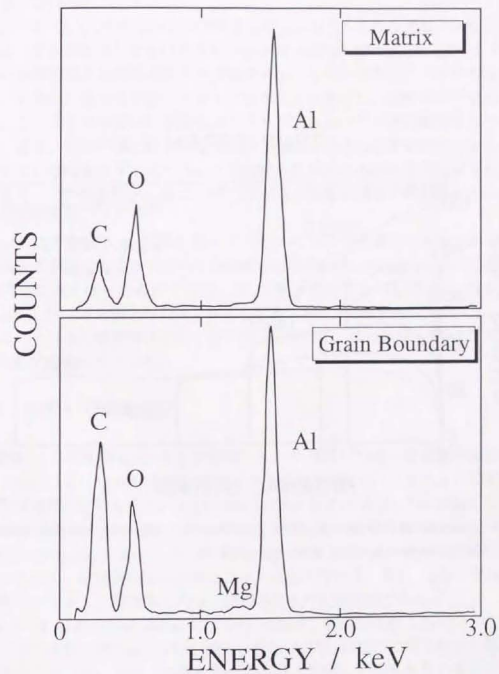


Fig.4.3 Typical EDS profiles obtained from a grain interior and a grain boundary in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel. The probe size for these analyses is about 1nm, and the spectra of grain interior were taken from the area 10nm apart from the grain boundary.



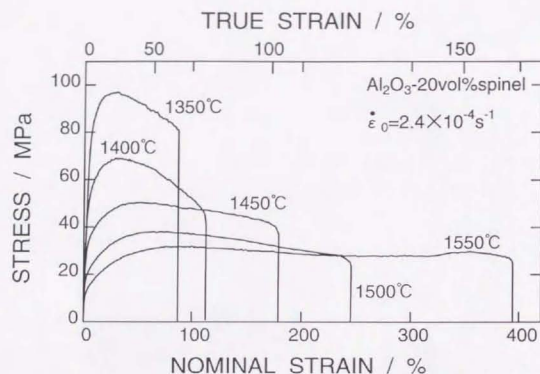


Fig.4.4 Stress-strain curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel deformed at five different temperature at an initial strain rate of  $2.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

は増加している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel においては  $1550^\circ\text{C}$  で 396% という非常に大きな伸びが得られている。

Fig.4.5 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%YAG の初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  での 3 種類の温度における応力-歪曲線を示したものであり、Fig.4.6 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7vol% $\text{ZrO}_2$  の  $1500^\circ\text{C}$  での 2 種類の初期歪速度における応力-歪曲線を示したものである。いずれの材料においても温度、歪速度の低下とともに変形応力は減少し、破断伸びは増加している。このような挙動は、超塑性セラミックスにおいて一般に報告されているものである。前章の Fig.3.6 では、応力-歪曲線がある温度で破断伸びがピークを示すという挙動を示していた。これは結晶粒成長の速い材料で観察される挙動であり、この結果から、第 2 相の分散により結晶粒成長が抑制されていることが示唆される。

Fig.4.7 は 3 種類の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系 2 相セラミックス、および同種の元素から構成される単相の微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $1450^\circ\text{C}$ 、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  における応力-歪曲線の比較を行ったものである。第 2 相分散により  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  系および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  系では大幅な応力低下が見られる。また、高温延性についても、2 相にすることにより破断伸びが約 2 倍に増加している。特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO 系では延性が大幅に改善されている。

### 4.3.3 変形中の組織変化

Fig.4.8 に 3 種類の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系 2 相セラミックス、および単相の微量酸化物添加アルミナにおける  $1450^\circ\text{C}$ 、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  で変形を行ったときの歪量に対する粒径変化の比較を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%YAG および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7vol% $\text{ZrO}_2$  では単相の微量酸化物添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べて粒成長が大きく抑制されている。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel においても、単相の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスと比べて初期粒径は大きいものの、粒成長は若干抑制されていること分かる。特に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG は初期粒径も小さく、粒成長も大幅に抑制されるのが特徴的である。

Fig.4.9 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel について  $1400^\circ\text{C}$ 、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  で 50% 変形させた試料の変形後の TEM 組織である。粒内には変形に伴う転位の導入は観察されなかった。また、結晶粒径は変形前と比較して若干大きくなっているものの、ほぼ等軸を保っている。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7vol% $\text{ZrO}_2$  においても、同様に変形後の組織には転位が観察されないことが報告されており[5]、本研究で用いた材料の変形が粒界すべりによって起こっていることを示唆している。

Fig.4.10 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel の  $1450^\circ\text{C}$ 、初期歪速度  $2.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  で変形を行った破断後の試料の SEM 組織を示す。この図において引張り軸方向は水平方向で



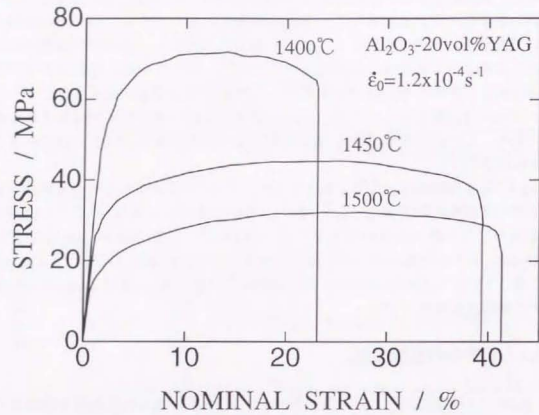


Fig.4.5 Stress-strain curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%YAG deformed at three different temperature at an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

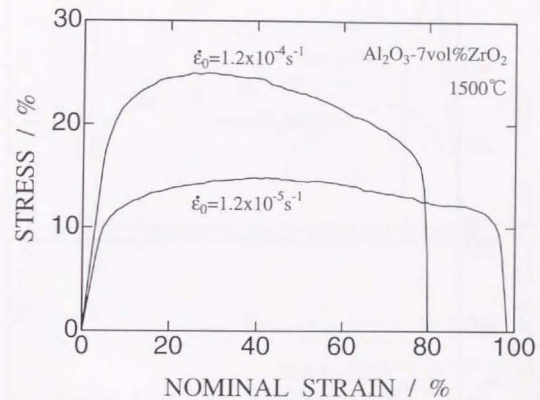


Fig.4.6 Stress-strain curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7vol%ZrO<sub>2</sub> deformed at three different initial strain rates at 1500°C.

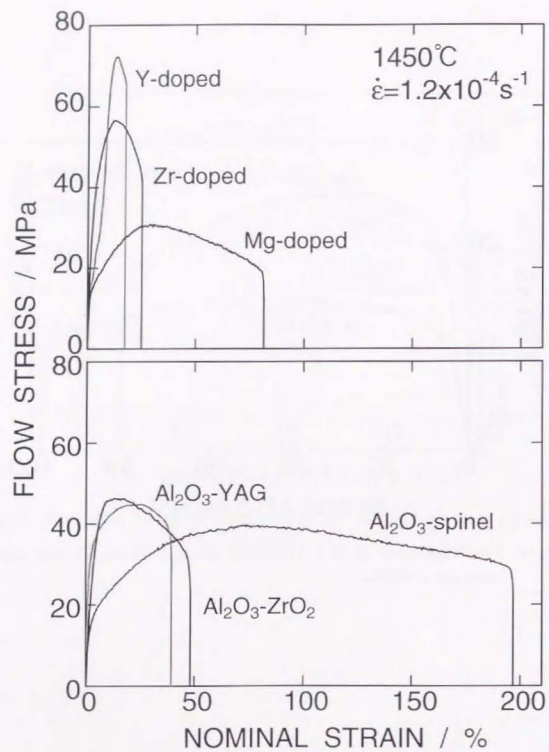


Fig.4.7 Comparison of stress-strain curves between  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -base composites (upper) and small amount of oxides doped single-phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (lower) at  $1450^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

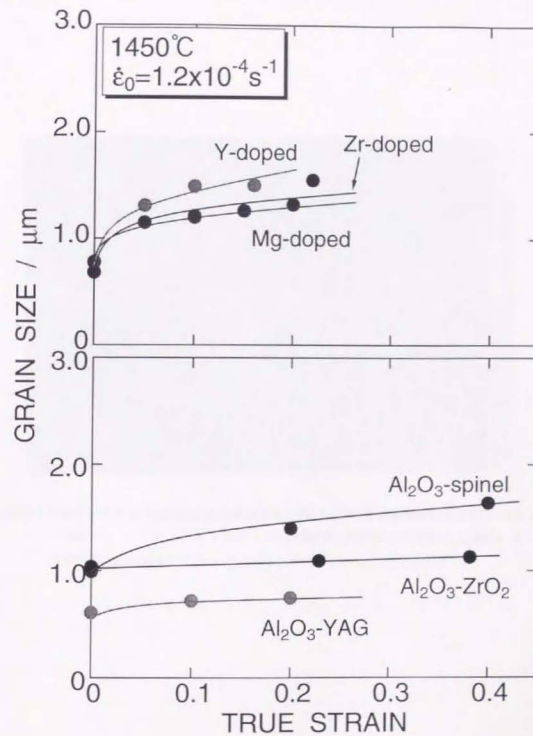


Fig.4.8 Comparison of the grain size change with strain during deformation between  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -base composites (upper) and single-phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (lower) at  $1450^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

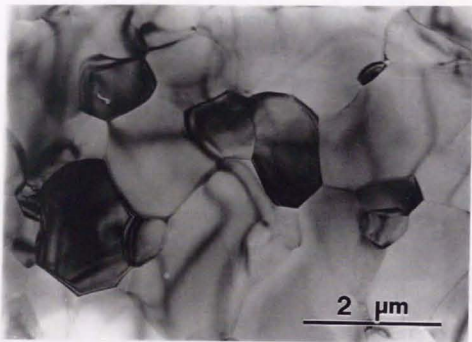


Fig.4.9 TEM micrograph of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel deformed 50% at  $1400^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

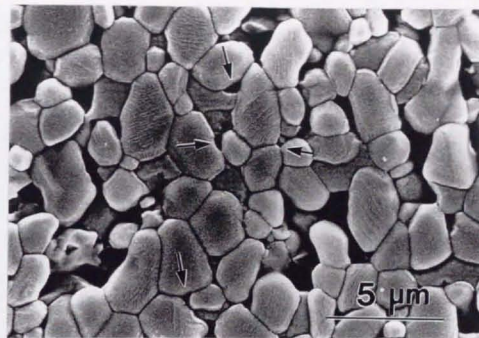


Fig.4.10 SEM micrograph of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel deformed at  $1450^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $2.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . The elongation to failure is 179%, and the tensile direction is horizontal. Some small cavities are marked by arrows.



ある。また、この試料の変形量は179%である。図中の矢印は、あまり成長していないと思われる小さなキャビティを示している。キャビティは2粒界面ではなく、粒界の多重点に生成していることが分かる。また、キャビティが引張り軸に垂直な方向に成長、連結している様子が分かる。

Fig.4.11に(a)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelおよび(b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAGにおいて1450°C、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で変形を行った試料の破断面近傍の光学顕微鏡写真を示す。変形量はそれぞれ、196%および40%である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelでは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAGと比較してキャビティ密度が大きいことが分かる。また、いずれの試料においても、破断面近傍に引張り軸に垂直な方向へキャビティが連結しクラック状になっているのが観察される。

## 4.4 考察

### 4.4.1 高温変形挙動に及ぼす第2相の効果

Fig.4.5に示したように、いずれの材料においても2相にすることにより粒成長が抑制されており、このような粒成長の抑制は変形応力の低下あるいは延性改善の一つの要因であると考えられる。そこで、高温変形挙動に及ぼす粒径効果を調べるために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系2相セラミックス、および微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の同一粒径における変形応力の比較を行った。Fig.4.12は3種類のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系2相セラミックスおよび単相の微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について、1450°C、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ での5%変形応力を粒径1 $\mu\text{m}$ に補正し比較を行ったものである。粒径の補正には、粒径指数として $p=3$ を用いた。同一粒径における変形応力は、spinelおよびZrO<sub>2</sub>分散により低下し、YAG分散により上昇することが分かった。このように、同一粒径における第2相分散の効果は、分散相の種類によって異なることが分かる。この結果は、第2相分散の効果が結晶粒成長の抑制効果だけではないことを示している。

Fig.4.13はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系2相セラミックス、および微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の、変形応力60MPaでの同一粒径における温度の逆数と歪速度の両対数プロットを示したものである。spinelおよびZrO<sub>2</sub>の分散により、この温度範囲ではより速い歪速度で変形が起きている。すなわち変形が促進されていることがわかる。逆にYAG分散では変形が抑制されていることが分かる。Fig.4.9およびFig.4.10に示したように、変形後のTEM組織において粒内に転位は観察されず、結晶粒が引張り軸に平行な方向に伸張する様子も観察されなかった。これらの結果から、

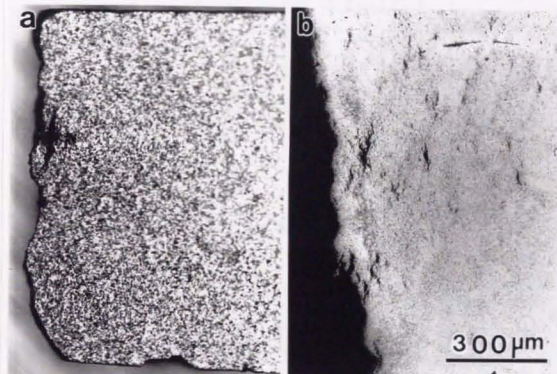


Fig.4.11 Optical micrographs of failed sample in (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAG deformed at 1450°C and an initial strain rate of  $2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . The elongation to failure is 196% in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel and 40% in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%YAG.

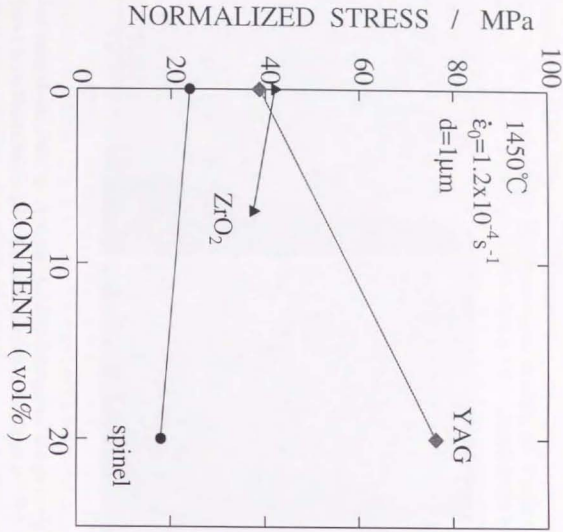


Fig.4.12 Comparison of 5% flow stress normalized by grain size of 1 $\mu\text{m}$  in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-base composites and single-phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1450°C and initial strain rate of 1.2 $\times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

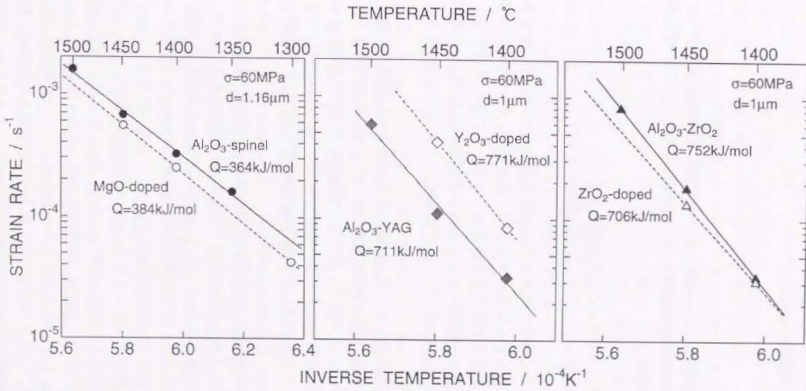


Fig.4.13 Comparison of arrhenius plots between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-base composites and single-phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The strain rates are normalized by the same grain size.



変形は粒界すべりによって起こっていると考えられる。その場合、歪速度は以下のような構成方程式により表される。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.1)$$

ここで、 $A$ は変形機構による定数、 $d$ は結晶粒径、 $Q$ は変形の活性化エネルギー、 $RT$ は気体定数と絶対温度の積である。式(4.1)において、同一変形応力、同一粒径における歪速度は、

$$\dot{\epsilon} \propto A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.2)$$

と表される。変形の活性化エネルギーは体拡散あるいは粒界拡散の活性化エネルギーに対応すると考えられており、同一変形応力、同一粒径における歪速度は拡散の起こり易さに対応するものであると考えられる。すなわち、この結果は spinel および  $ZrO_2$  の分散により単相の微量酸化物添加  $Al_2O_3$  に比べて拡散が起こり易くなり、YAG 分散によって拡散が起こりにくくなっていることを示している。

前章においても示したように、本研究で用いたものと同様の粉末、プロセスで作成された高純度  $Al_2O_3$  の高温変形において、変形の活性化エネルギーが約 400kJ/mol という値であり[5, 8]、得られた活性化エネルギーが  $Al_2O_3$  中の  $Al^{3+}$  イオンの粒界拡散の活性化エネルギーの値である 419kJ/mol とほぼ一致していることから[9]、その変形機構は粒界拡散律速の粒界すべりによる変形であると結論付けられている。また、前章でも示したように、 $Al_2O_3$  中に  $Y_2O_3$  あるいは  $ZrO_2$  はほとんど固溶せず、また MgO も本研究の試験温度範囲では固溶量は非常に少なく[10-12]、このような材料において体拡散の活性化エネルギーが 300kJ/mol も変化するとは考えにくい。さらに、 $Al_2O_3$  に  $ZrO_2$  を分散した材料において、粒界拡散を仮定したいくつかの実験により 700-750kJ/mol の活性化エネルギーが報告されている[5, 13-17]。以上のことから、本研究で得られた  $Al_2O_3$  系 2 相セラミックスの変形の活性化エネルギーは、粒界拡散の活性化エネルギーに対応するものであると考えられる。このことから、Fig.4.13 に示した第 2 相の種類による変形の起こり易さの違いは、粒界拡散の起こり易さの違いによるものであると考えられる。 $Al_2O_3$  系 2 相セラミックスにおいて、粒界拡散の経路として  $Al_2O_3/Al_2O_3$  粒界、 $Al_2O_3$  と分散相の界面および分散相同士の粒界の 3 種類が考えられる。本研究で用いた試料は分散相が 20vol% 以下であるため、分散相同士の粒界の寄与は小さいものと考えられる。また、Fig.4.2 に示したように  $Al_2O_3$  系 2

相セラミックスの  $Al_2O_3/Al_2O_3$  粒界には添加元素が偏析しており、微量酸化物添加  $Al_2O_3$  の粒界とほぼ同等の性質を有しているものと考えられる。これらのことから考えると、第 2 相の種類による変形の起こり易さの違いは、異相界面での拡散の起こり易さに起因するものではないかと考えられる。

ここまでで得られた高温変形に及ぼす第 2 相の効果をまとめるとこのようになる。YAG 分散  $Al_2O_3$  では、拡散による緩和は起こりにくくなるものの、初期粒径の微細化、および粒成長抑制効果といった粒界効果が大きく、変形応力が低下し、延性が改善されるものと考えられる。また、 $ZrO_2$  分散  $Al_2O_3$  では、初期粒径は若干大きくなるものの、粒成長抑制効果、拡散による緩和の促進の両方の効果があり、応力低下、延性改善に効果があるものと考えられる。

一方、spinel 分散  $Al_2O_3$  では粒成長抑制効果、拡散による緩和の促進の両方の効果があるものの、初期粒径が単相の  $Al_2O_3$  セラミックスに比べて大きいため、これらの効果がそれほど顕著には現れていない。逆に、Fig.4.7 に示すように、spinel 分散  $Al_2O_3$  では単相の  $Al_2O_3$  セラミックスに比べてより高い応力で変形が進行し、大きな伸びが得られている。超塑性セラミックスにおいて、破断伸びは変形応力によって整理されることが報告されている[18]。例えば、 $Al_2O_3$ -7vol% $ZrO_2$  と MgO 添加  $Al_2O_3$  の高温延性の違いは、変形応力の違いによって説明されている[17]。しかしながら、 $Al_2O_3$ -20vol%spinel における結果は、spinel 分散による延性の改善は結晶粒成長の抑制効果あるいは変形応力の低下による効果だけでは表されないことを示唆している。次節では、spinel 分散による高温延性改善の他の要因について考察を行う。

#### 4.4.2 キャビティ成長と界面の整合性

Fig.4.14 に  $Al_2O_3$ -20vol%spinel および MgO 添加  $Al_2O_3$  の破断歪とピーク応力の関係を示す。両者の関係はいずれの試料においても直線関係を示すものの、その傾きは両者で大きく異なるものであった。Kim 等は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[19]、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歪を比較すると、 $Al_2O_3$ -20vol%spinel は MgO 添加  $Al_2O_3$  より大きな歪を示している。このことは、 $Al_2O_3$ -20vol%spinel は MgO 添加  $Al_2O_3$  に比べて、より高い応力下でも破壊が起こらないということを示している。一般に、超塑性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.4.15 は MgO 添加  $Al_2O_3$  および  $Al_2O_3$ -spinel における 50%変形した試料のキ



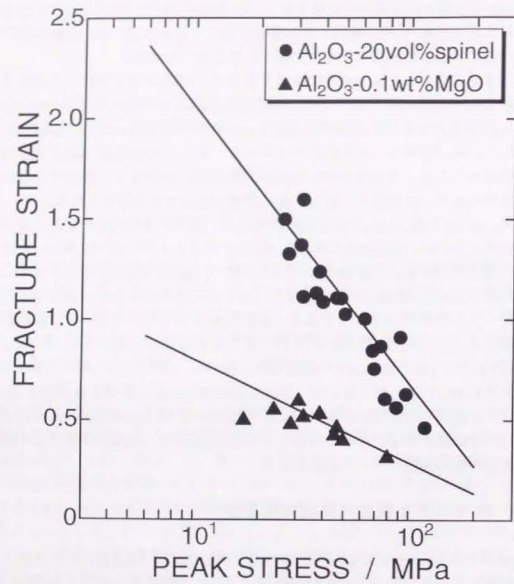


Fig.4.14 A relationship between fracture strain and peak stress in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1wt%MgO.

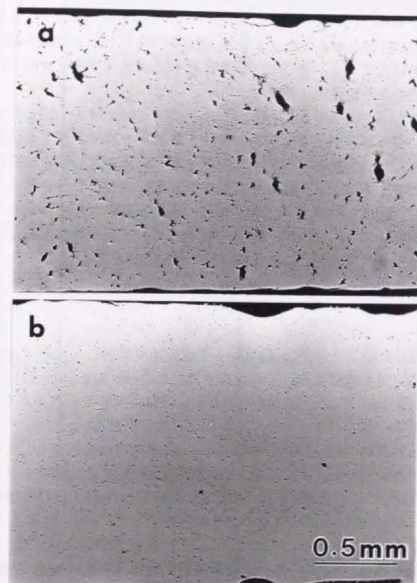


Fig.4.15 Optical micrographs of (a)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1wt%MgO and (b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel deformed by 50% at 1450°C and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Tensile direction is horizontal.

キャビテーションの様子を示したものである。MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では、キャビティが引張り軸に垂直な方向にクラック状に成長しているのが分かる。一方、大きな延性を示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel では、この歪量において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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に spinel 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ことを示している。そこで、歪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.4.16 は、MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel について、このような条件下での引張り軸に垂直な方向へのクラック状キャビティ長さを歪量に対してプロットしたものである。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ようと考えられる、引張り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。両者のクラック状キャビティ成長速度が大きく異なることが分かる。Fig.4.16 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歪量に対して直線関係を示し、

$$C = C_0 \exp(q\varepsilon) \quad (4.3)$$

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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel で 3.2、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.1wt%MgO で 8.9 と見積もられた。 $q$  の値は両者で大きく異なり、 $q$  は延性を記述する一つのパラメータではないかと考えられる。

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、MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では粒界はすべて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界である。これに対して  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel の粒界は、spinel 相の体積分率が 20% であることから spinel/spinel 粒界の寄与は無視すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /spinel 界面からなることが分かる。ここで、spinel の体積分率と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒、spinel 粒の粒径を考慮すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -spinel の粒界は近似的に 60% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界と 40% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /spinel 界面から構成されるものと見積もられる。第 2 章で示したように、MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界には Mg が偏析している。また、Fig.4.3 に示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界にも Mg が偏析していることを確認している。偏析量についての定量的な解析は行っていないが、これら 2 種類の試料における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界はほぼ同等の性質を有しているものと考えてよいであろう。両者の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界がほぼ同等の性質を有しているものと仮定すると、クラック状キャビティが粒界や界面に沿って成長した場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel における  $q=3.2$  という値は、60% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界と 40% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /spinel 界面における平均のクラック

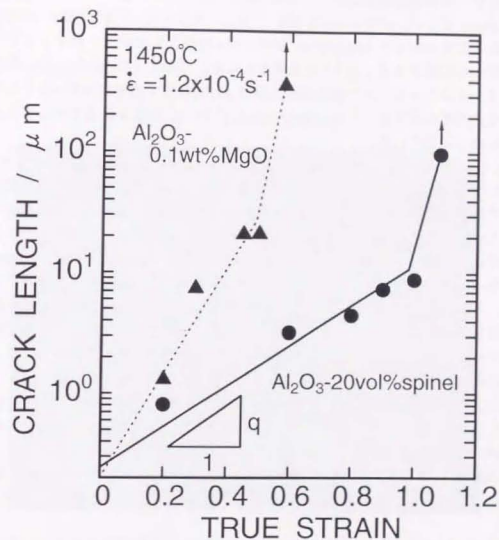


Fig.4.16 The change in crack-like cavity length as a function of strain for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.1wt%MgO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel.

クラック状キャビティ成長速度に対応した値であると考えられる。平均のクラック状キャビティ成長速度定数  $q=3.2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界でのクラック状キャビティ成長速度定数  $q=8.9$  を用い、60%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界と 40%の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  界面が均一に存在していることを仮定して  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  界面での  $q$  の値をクラック状キャビティ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  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  界面でのクラック状キャビティの成長速度定数は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界でのその約 1/5 であり、この成長速度の低下が、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{vol}\%\text{spinel}$  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。

Fig. 4.17 は  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{vol}\%\text{spinel}$  焼結体の TEM 組織である。写真中、A は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒、S は spinel 粒を表している。この写真より、spinel のみで構成される粒界 3 重点では 3 個の粒がほぼ  $120^\circ$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と spinel 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ことが分かる。2 個の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒と 1 個の spinel 粒からなる 3 重点における角度の平均値は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒で  $132^\circ$ 、spinel 粒で  $96^\circ$  であった。これらの角度の釣り合いから計算される  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界と  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界の粒界エネルギーより  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  界面の界面エネルギーは低いことを示している。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。spinel 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と spinel の表面エネルギーがほぼ等しいものとする、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  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、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  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. 4.18 は  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  界面における高分解能電子顕微鏡写真を示したものである。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の (01 $\bar{1}$ 2) 面と spinel 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  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  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、spinel 相の分散による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の大幅な高温延性の改善は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  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、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{spinel}$  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。

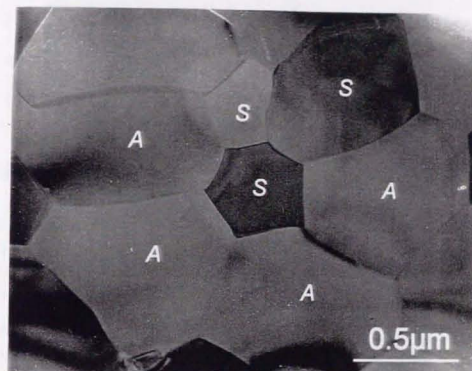


Fig. 4.17 TEM micrograph of as-sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{vol}\%\text{spinel}$ . A and S represent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and spinel grains, respectively.



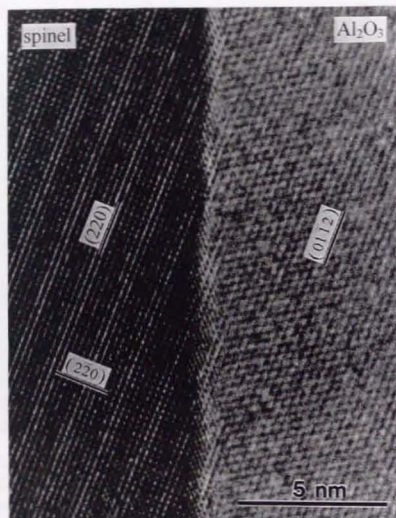


Fig.4.18 High resolution micrograph of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /spinel interface in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel.

#### 4.5 結論

$\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスの超塑性変形に及ぼす、第2相の効果について調べ、以下のことが明らかとなった。

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ にspinel, YAG,  $\text{ZrO}_2$ 等の第2相粒子を分散することにより、単相材と比較して高温延性は改善される。
2. YAG分散材、および $\text{ZrO}_2$ 分散材における延性の改善は、初期粒径の微細化、結晶粒成長の抑制効果および変形応力の低下による効果から説明される。
3. spinel分散材においては、異相界面の整合性が非常に良いことに起因する、クラック状キャビティ成長速度が小さいことが延性改善の大きな要因である。

#### 参考文献

1. F. Wakai and H. Kato, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 71 (1988).
2. T. G. Nieh and J. Wadsworth, in *Superplasticity in Advanced Materials* (edited by Hori, M. Tokizane and N. Furushiro), p.257, The Japan Society for Research on Superplasticity, Osaka (1991).
3. W. J. Kim, J. Wolfenstine, G. Frommeyer, O. A. Ruano and O. D. Sherby, *Scripta Metall.*, **23**, 1515 (1989).
4. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, in *Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials* (edited by Y. Hosoi, H. Yoshinaga, H. Oikawa, and K. Maruyama), p.463, The Japan Institute of Metals, Nagoya (1993).
5. 岡田一樹, 博士論文, 東京大学 (1994).
6. P. Gruffel and C. Cary, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **11**, 189 (1993).
7. O. Flacher, J. J. Blardin and M. Suery, *Mater. Sci. Forum*, **170-72**, 403-408 (1994).
8. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2943 (1992).
9. R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 46 (1980).
10. J. D. Cawley and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C195 (1986).
11. E. M. Levin and H. F. McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists, Vol. III*, pp135,

- The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, Ohio, 1975.
12. S. K. Roy and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 1 (1968).
  13. J. Wang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1172 (1990).
  14. J. Wang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1959 (1991).
  15. F. Wakai, Ph.D Dissertation, Kyoto University (1988).
  16. K. Okada and T. Sakuma, *Br. Ceram. Trans.*, **93**, 71 (1994).
  17. K. Okada and T. Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 499 (1996).
  18. W. J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 199 (1991).

## 第5章

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの高温延性

#### 5.1 緒言

セラミックスの高温延性を改善するためのパラメータとして、結晶粒成長の抑制効果、あるいは変形応力の低下がこれまでに報告されている[1-3]。しかしながら、最近のいくつかの研究結果は、これらのパラメータだけでは高温延性を記述できないことを示している。その顕著な例がTiO<sub>2</sub>添加TZPであり、TiO<sub>2</sub>添加によりTZPの結晶粒成長が促進されるにもかかわらず延性が改善され、さらにある温度以上では変形応力が低下するにもかかわらず延性が低下するという結果が得られている[4]。これらの結果を説明するためには、高温延性を記述する新たなパラメータについて検討する必要があると考えられる。

本研究では、セラミックスの高温延性を記述するためのパラメータについての検討を行い、これを定式化し実験データとの比較を行った。

#### 5.2 実験方法

試料として、第3章、第4章で用いた純Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、微量酸化物添加アルミナ、アルミナ系2相セラミックス、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>を用いた。添加するTiO<sub>2</sub>としては、超微粒子チタニア粉末(住友化学㈱)を用いた。この粉末の分析結果をTable5.1に示す。

Table5.1. Chemical composition of the titania powders (ppm)

Na	Si	Ca	Al	K
330	79	37	18	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			>99.95%	
Average particle size			10-20nm	

前章までと同様の手法により市販の原料粉末を混合、成型の後、2hの焼結を大気中で行った。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol% $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ の焼結温度は $1250^\circ\text{C}$ とした。高温引張り試験は、 $1300\text{--}1550^\circ\text{C}$ 、初期歪速度  $2.4 \times 10^{-5}\text{--}1.2 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ の範囲で大気中、クロスヘッド速度一定下で行った。組織観察はSEMを用いて行った。これらの手法についても、前章までと同様である。

### 5.3 結果および既存のモデルによる考察

高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温延性は非常に限られたものであることが報告されている[2, 5]。この理由として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温変形中の結晶粒成長が非常に速いことが挙げられる[2, 5]。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスの高温延性改善のために、様々な添加物を添加し、結晶粒成長を抑制するという試みがなされてきた[2, 6-13]。特に  $\text{MgO}$  添加により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温延性は大幅に改善され、結晶粒成長が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温延性を記述する一つのパラメーターであるという結論が得られている[2]。しかしながら、結晶粒成長の抑制効果が必ずしも延性改善につながらないという結果も得られている。Fig.5.1は4種類のアルミナ系2相セラミックスの $1450^\circ\text{C}$ 、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ における応力-歪曲線および変形中の歪量に対する結晶粒径変化を示したものである。組成によって、破断伸び、変形応力、結晶粒成長挙動が大きく異なることが分かる。ここで、最も結晶粒成長の抑制されている  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%YAGにおいてあまり大きな伸びが得られておらず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスの高温延性が結晶粒成長の抑制効果だけでは整理できないことが分かる。 $\text{MgO}$ 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 複合体の比較においても同様に、結晶粒成長の抑制が必ずしも延性の改善をもたらさないという結果が報告されている[14]。

超塑性セラミックスの高温延性を記述するもう一つのモデルとして、Kim等によって報告されているモデルがある[1]。このモデルによると、微細結晶粒セラミックスの高温延性は Zener-Hollomon パラメーター  $\dot{\epsilon}\exp(Q/RT)$ を用いて次のように表されると考えられている[1]。

$$e_f = K \left[ \frac{\dot{\epsilon}\exp(Q/RT)}{A} \right]^{-1/3} \quad (5.1)$$

ここで  $K$ ,  $A$  は定数、 $\dot{\epsilon}$  は歪速度、 $Q$  は変形の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。この式の定数  $A$  を材料によって適当に選ぶことにより、すべての超塑性セラミックスの破断伸びを単一の直線で表すことができるという

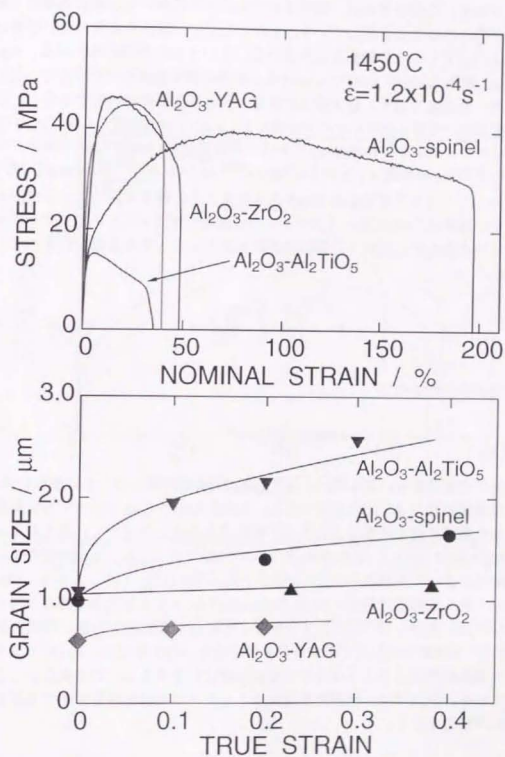


Fig.5.1 Stress-strain curves and the change in grain size during deformation of the four  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -base composites at  $1450^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ .



ものである。このモデルは、超塑性セラミックスにおいては最低歪速度で最大伸びが得られることを示している。しかしながら、結晶粒成長の速い材料においては、必ずしもこの関係が成り立たないという結果が得られている。Fig.5.2にMgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1400°Cにおける3種類の初期歪速度で変形を行ったときの応力-歪曲線を示す。最大伸びは最も小さい歪速度においてではなく、中間歪速度において得られていることが分かる。Fig.5.3は高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinelにおける破断伸びと $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ の関係を示したものである。高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においては、 $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ の小さいところでモデル式から予想される直線と逆の傾きを持つことが分かる。これらの結果は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの高温延性が必ずしもこのモデルで記述し得ないことを示している。微細結晶粒セラミックスの高温延性において、歪速度 $\dot{\epsilon}$ は

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^m} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.2)$$

のように表されるので、

$$\dot{\epsilon} \exp(Q/RT) \propto \sigma^n \quad (5.3)$$

の関係が予想される。ここで、 $\sigma$ は変形応力、 $d$ は結晶粒径、 $n$ は変形応力、 $p$ と $m$ は粒径指数および応力指数である。このことからKim等のモデルは超塑性ックスの高温延性が変形応力によって整理できると考えられる。MgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合体の比較においても、高温延性の違いが変形応力によって整理されることが報告されている[14]。しかしながら、Fig.5.1において最も変形応力の低いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>であまり大きな伸びが得られていない点、あるいはFig.5.2で示したように最も変形応力の低い初期歪速度 $6.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で変形した試料が最大伸びを示さなかった点などは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスの高温延性はこのようなモデルでは単純に記述することが出来ないことを表している。次節では、微細結晶粒セラミックスの高温延性を記述する新たなモデルの構築を行う。

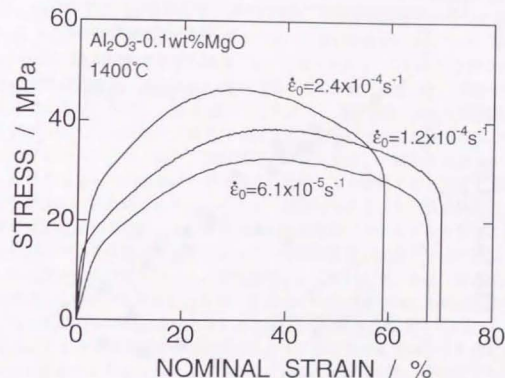


Fig.5.2 Stress-strain curves of MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deformed at three different initial strain rate at 1400°C.

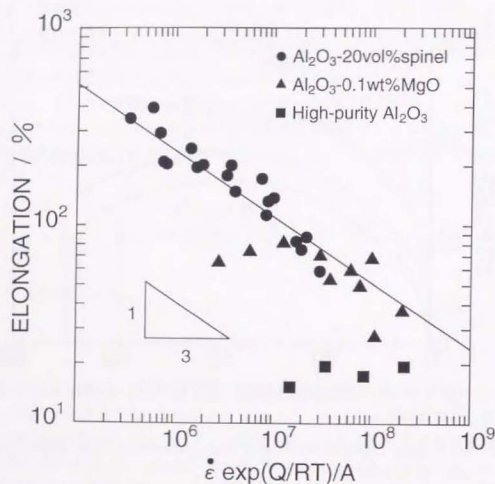


Fig.5.3 Tensile ductility as a function of  $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ . The line is the calculated one from equation (5.1).

#### 5.4 高温延性モデル

一般に、超塑性セラミックスの破断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。この中で、キャビティの生成は粒界すべりに伴う粒界多重点での応力集中の拡散による緩和が追いつかなくなるために起こると考えられている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスの場合、変形中の結晶粒成長が非常に速いため、拡散により緩和しなければならない距離が変形中に長くなり、歪量の小さい段階でキャビティが生成してしまうと考えられる。このような観点から、結晶粒成長の抑制が、高温延性の改善に効果的であると考えられ、研究が行われてきた。しかしながら、第3章に示したように、添加物によっては結晶粒成長を抑制するだけでなく、緩和に必要な拡散をも抑制してしまうものがあるということが分かった。即ち、高温延性を考える場合に、結晶粒成長という緩和しなければならない距離だけではなく、拡散により緩和できる距離も考慮しなければならないと考えられる。そこで、超塑性セラミックスの高温延性が変形中の結晶粒成長と拡散によって緩和される距離のバランスにより記述されると考え、このような観点からセラミックスの高温延性を記述する式の構築を行い、実験結果との比較を行った。実験結果として用いたデータは、結晶粒成長挙動の詳細な解析がなされている高純度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15-17]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel [18] および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7vol%ZrO<sub>2</sub> [17, 19] とした。

Fig.5.4 に温度と破断時の粒径の関係を示す。破断時の粒径はいずれの材料においても温度の上昇とともに大きくなっていることが分かる。このような温度の上昇による破断時の粒径の増加は、高温での拡散量の増加に対応しているものと考えられる。また、単相の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスの中で ZrO<sub>2</sub> 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の破断時の粒径が非常に小さいのは、第3章で示した Zr<sup>4+</sup>イオンの偏析により拡散が抑制されているという結果に対応しているものと考えられる。このような結果を基に、破断時の粒径が拡散による緩和距離に関係すると仮定し、変形の活性化エネルギー  $Q_{sp}$  を用いて、次式のように表した。

$$d_f = d_f^0 \exp\left(-\frac{Q_{sp}}{3RT}\right) \quad (5.4)$$

ここで、 $d_f^0$  は定数である。この式の  $d_f^0$ 、 $Q_{sp}$  に Table 5.2 に示した値を代入することにより、Fig.5.4 の実線のように実験結果をうまく記述することが出来る。

一方、変形中の結晶粒径変化は、静的粒成長の速度式、および変形誘起粒成長の速度式を組み合わせることにより記述することができる。まず、静的粒成

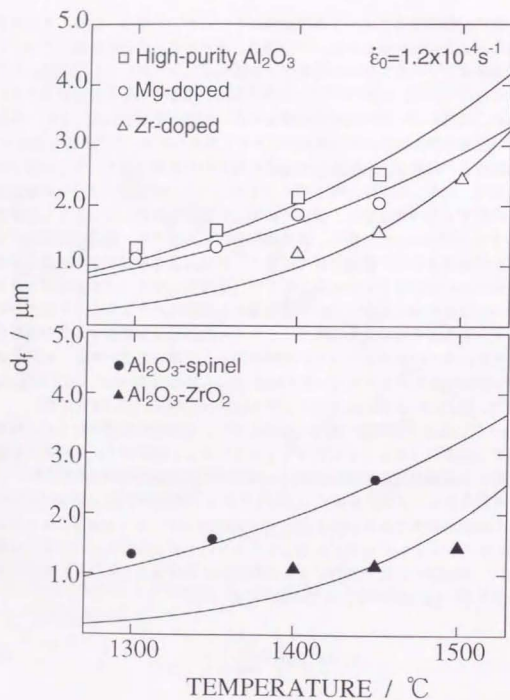


Fig.5.4 Temperature dependence of  $d_f$  in single-phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -base composites at an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . The lines are the  $d_f$  change with temperature calculated from equation (5.4).

Table 5.2 The value of  $d_0^n$  and  $Q_{sp}$  used in the estimation of  $d_f$ .

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.1wt%MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.1wt%ZrO <sub>2</sub>	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20vol%spinel	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 7vol%ZrO <sub>2</sub>
$d_0^n$ ( $\mu\text{m}$ )	$4.6 \times 10^4$	$1.7 \times 10^4$	25	$1.2 \times 10^4$	50
$Q_{sp}$ (kJ/mol)	419	385	706	364	752

長は以下のような速度式により表される。

$$d_n^n - d_0^n = K_0 \exp\left(-\frac{Q_{sp}}{RT}\right) t \quad (5.5)$$

ここで、 $d_n$ は熱処理による粒径、 $d_0$ は初期粒径、 $n$ はメカニズムによる定数、 $K_0$ は定数、 $Q_{sp}$ は静的粒成長の活性化エネルギーである。

単相組織を有する材料の正常粒成長においては  $n=2$  となることが理論的に導かれている[20]。しかしながら、セラミックスにおいては高純度といわれる材料においても、粒界の移動度は理論式から見積もったものよりも小さいことが報告されている[21]。これは、微量の不純物による粒界移動の抑制効果であることが知られており、溶質ドラッグ効果とよばれている。溶質ドラッグによる粒成長の速度式についても導出は試みられているもの、未だ実験値を定量的に記述できるものは報告されていない。また、変形中のキャビティの導入により粒成長速度が変化する可能性があるが、キャビティの大きさ、分布を考慮して粒成長速度を記述することは現時点では困難である。ここでは、単相の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスについては  $n=2$  を仮定した。高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および MgO 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  については  $n=2$  を仮定して得られた結果がすでに報告されている[15]。一方、2相組織を有する材料の結晶粒成長においては、母相の粒成長は第2相のオストワルド成長によって律速されることが知られており、オストワルド成長が体拡散により支配される場合には  $n=3$ 、粒界拡散により支配される場合には  $n=4$  が報告されている[22]。本研究で用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel では体拡散支配であり[18]、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7vol%ZrO<sub>2</sub> では粒界拡散支配であることが報告されている[19]。これらの系に対してもキャビテーションの効果を見逃して、報告されている値を用いた。一方、超塑性材料の結晶粒成長は変形によって促進されることが知られている。これまでに超塑性金属の変形誘起粒成長を記述するモデルとしていくつかのモデルが提案されている[23-27]。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスにおいては、これらの



モデルのうち、幾何学的な条件のみを考慮した"lattice damage" model [23, 24]あるいは"grain switching" model [27]により実験結果を表すことが出来ることが報告されている[16, 17]。本研究では、より物理的意味の明確な"grain switching" modelを変形誘起粒成長のモデルとして採用した。このモデルによると、変形誘起粒成長の速度式は、以下のように表される[27]。

$$d = d_0 \exp(\alpha \varepsilon) \quad (5.6)$$

ここで、 $\alpha$  は定数、 $\varepsilon$  は真歪である。式(5.5)と(5.6)より、変形中の粒径変化は式(5.8)のような歪速度、温度および歪の関数で表される。

$$d = \left\{ d_0^n + K_0 \exp\left(-\frac{Q_{gr}}{RT}\right) \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right\}^{1/n} \exp(\alpha \varepsilon) \quad (5.7)$$

この場合、破断時の粒径は、破断歪  $\varepsilon_f$  を用いて、

$$d_f = \left\{ d_0^n + K_0 \exp\left(-\frac{Q_{gr}}{RT}\right) \frac{\dot{\varepsilon}_f}{\dot{\varepsilon}} \right\}^{1/n} \exp(\alpha \varepsilon_f) \quad (5.8)$$

のように表される。

Fig.5.5にそれぞれの試料の歪量に対する結晶粒径変化を示す。実験データは  $n$ 、 $K_0$ 、 $Q_{gr}$  および  $\alpha$  にそれぞれ Table 5.3 のような値を代入することにより、式(5.8)を用いて図中の実線のようにうまく表される。尚、用いたパラメータは既存の報告値、あるいは報告データより見積もったものである[15-19]。

Table 5.3 The value of  $n$ ,  $K_0$ ,  $Q_{gr}$  and  $\alpha$  used in the estimation of  $d_f$ .

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0.1wt%MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0.1wt%ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20vol%spinel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 7vol%ZrO <sub>2</sub>
$n$	2	2	2	3	4
$K_0$ ( $\mu\text{m}^n/\text{s}$ )	$1.3 \times 10^{14}$	$3.9 \times 10^{12}$	$3.9 \times 10^{12}$	$1.9 \times 10^9$	$4.3 \times 10^{17}$
$Q_{gr}$ (kJ/mol)	543	524	524	427	732
$\alpha$	1.3	0.7	0.7	0.4	0.3

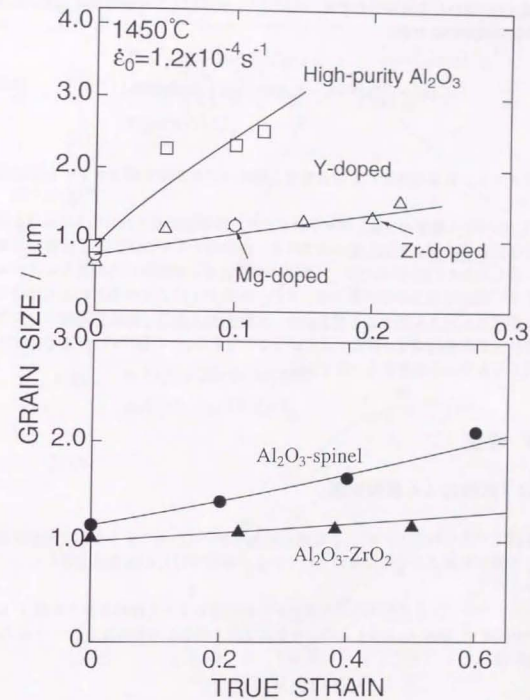


Fig.5.5 Grain size change of single-phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-base composites as a function of strain at 1450°C and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . The lines are the grain size change with strain calculated from equation (5.8).

式(5.5)と式(5.9)を組み合わせるにより、次式のような破断歪と温度、歪速度の関係式が得られる。

$$d_f^0 \exp\left(-\frac{Q_{sp}}{3RT}\right) = \left\{ d_f^0 + K_0 \exp\left(-\frac{Q_{sp}}{RT}\right) \frac{\epsilon_f}{\dot{\epsilon}} \right\} \exp(a\epsilon_f) \quad (5.9)$$

この式より、ある歪速度における温度と破断伸びの関係を示述することが出来る。

Fig.5.6は、5種類のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの初期歪速度 1.2×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>における温度と破断伸びの関係を示したものである。実験値とモデル式による計算値はほぼ一致しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの変形温度と破断伸びの関係は本モデルでうまく記述出来る事が分かる。また、本モデルにより予想される曲線は、ある温度でピークを持つことが分かる。すなわち、ある一定の歪速度において超塑性変形の最適温度が存在するという事である。この傾向は、TiO<sub>2</sub>添加TZPで報告されている結果とも一致する[4]。

## 5.5 考察

### 5.5.1 拡散による緩和距離

本研究で得られたモデルは、破断時の結晶粒径が式(5.4)のような形で緩和距離として表されることを前提条件としている。本節ではこの物理的意味について考察を行う。

粒界すべりによる変形中の応力集中が粒界拡散によって緩和される距離  $L$  はNeedleman と Rice によってこのような式で表されることが提案されている[28, 29]。

$$L = \left( \frac{\Omega \delta D_{gb} \sigma}{kT \dot{\epsilon}} \right)^{1/3} \quad (5.10)$$

ここで、 $\Omega$  は原子体積、 $\delta$  は粒界の幅、 $D_{gb}$  は粒界拡散係数、 $k$  はボルツマン定数である。Needleman-Rice パラメータ  $L$  は、局所的な応力集中の粒界拡散により緩和しうる距離と考えられている[29, 30]。Yoshizawa と Sakuma は、高純度

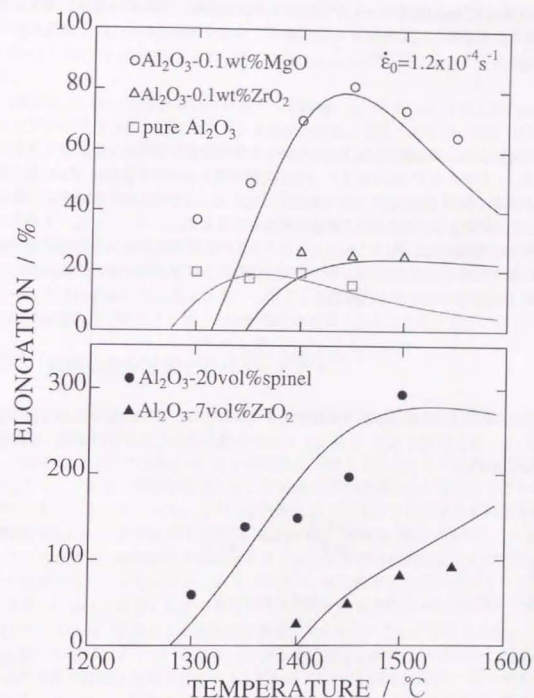


Fig.5.6 Temperature dependence of elongation to failure in single-phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-base composites at an initial strain rate of 1.2×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>. The lines are the change in elongation to failure with temperature calculated from equation (5.9).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の破断時の粒径  $d_f$  と緩和距離  $L$  の間に比例関係があることを見出し、比例定数  $\lambda$  を用いてこのように表されることを報告している[2]。

$$d_f = \lambda L \quad (5.11)$$

比例定数  $\lambda$  は、高純度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では両者の伸びが大きく異なるにもかかわらず 5.4-6.8 という狭い範囲の値を示している[2]。式(5.11)と同様の関係が他の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスにも成り立つと仮定し、変形中の結晶粒成長により粒径が  $\lambda L$  に達すると破断が起こると考える。

本章の5.3節で述べたように、セラミックスの超塑性変形は式(5.2)の構成方程式により記述される。第3章、第4章で示したように本研究で用いた試料は  $n=2$ 、 $p=3$ 、 $Q=Q_{gb}$  であるので、式(5.2)は、

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^2}{d^3} \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{RT}\right) \quad (5.12)$$

のように表される。変形中にこの関係が常に保たれることを仮定すると、式(5.10)、式(5.11)、および式(5.12)の  $d=d_f$  としたものを組み合わせることにより、破断時の粒径  $d_f$  は、

$$d_f = \left(\frac{\lambda^6 \Omega^2 \delta^2 D_{gb}^2}{A k^2 T^2 \dot{\epsilon}}\right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{Q_{gb}}{3RT}\right) \quad (5.13)$$

のように表される。さらに、粒界拡散係数  $D_{gb}$  は、

$$D_{gb} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{RT}\right) \quad (5.14)$$

と表されるので、式(5.13)に代入すると、

$$d_f = \left(\frac{\lambda^6 \Omega^2 \delta^2 D_0^2}{A k^2 T^2 \dot{\epsilon}}\right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{3RT}\right) \quad (5.15)$$

のような、関係が得られ、前指数項を  $d_f^0$  とおくことにより式(5.4)と同様の関係が導かれる。式(5.15)の前指数項には温度の項が含まれているが、1300°C と 1550°C における  $d_f^0$  の差は 10%程度と見積もられ、ほぼ定数と見なすことができる。

$d_f^0$  が式(5.15)の前指数項の形で表される場合、 $d_f^0$  は  $T=\infty$  におけるその時の応力下での緩和距離と解釈できる。定量的な解釈は困難であるが、定性的には活性化エネルギーの小さい材料ほど大きくなることが予想される。Table 5.2 に示した値は、このような傾向を示している。

さて、本研究で得られたモデルでは、破断時の粒径を超塑性変形における緩和の限界と仮定している。即ち、初期粒径が異なる試料を変形させた場合でも、破断時の粒径は同じにならなければならない。Fig. 5.7 に異なる初期粒径を有する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel を 1350°C、初期歪速度  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  で変形を行ったときの応力-歪曲線と破断時の粒径を示す。このように初期粒径を変化させたものの破断時の粒径はほぼ等しく、本モデルの仮定が妥当であることを示している。

## 5.5.2 高温延性を支配するパラメータ

本節では、本研究で得られたモデルを基に高温延性を支配するパラメータについての考察を行う。

Fig. 5.8 は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel の初期粒径  $d_0$  を変化させたときの破断伸びを予想したものである。超塑性変形において結晶粒径が微細であるほど大きな伸びが得られることが知られているが、本モデルにより予想される結果も初期粒径が微細なものほど最大伸びは増加し、従来の報告と同様の傾向が得られている。注目すべき点は、初期粒径の微細化とともに、超塑性の最適温度および実現温度が低温側にシフトしているという点である。超塑性加工を実用化するために変形温度の低下は非常に重要であると考えられ、これを実現するための一つの方法がプロセスの改善による結晶粒の微細化であるということが示された。

本章でも述べたように、セラミックスの高温延性改善の一つの方法として、結晶粒成長の抑制が報告されている。Fig. 5.9 は結晶粒成長に関するパラメータである  $K_0$ 、 $Q_{gr}$ 、 $\alpha$  を変化させたときの破断伸びを予想したものである。式(5.5)に示したように、これらのパラメータのうち  $K_0$  と  $Q_{gr}$  は拡散に関係するものであり、 $K_0$  の値が小さいほど、 $Q_{gr}$  の値が大きいほど粒成長は抑制される。また、 $\alpha$  については静的粒成長の速い材料ほど大きな値を取ることが報告されており[16, 17]、 $\alpha$  の値が小さいほど粒成長が抑制されると考えられる。Fig. 5.9 の結果はいずれも結晶粒成長の抑制により破断伸びが増加することを予想している。



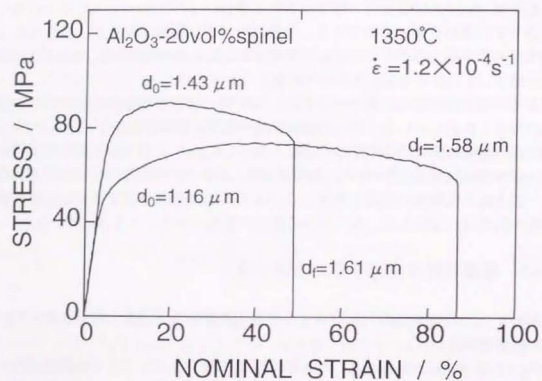


Fig.5.7 Stress-strain curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20vol%spinel with two different grain size at  $1350^\circ\text{C}$  and an initial strain rate of  $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . The grain size at the time of failure is also shown in the graph.

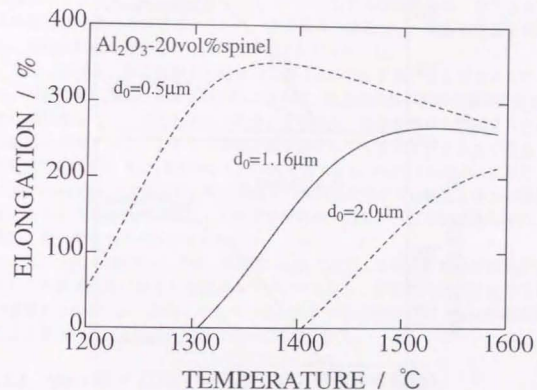


Fig.5.8 Effect of  $d_0$  on  $e_T$  vs.  $T$  relationship.

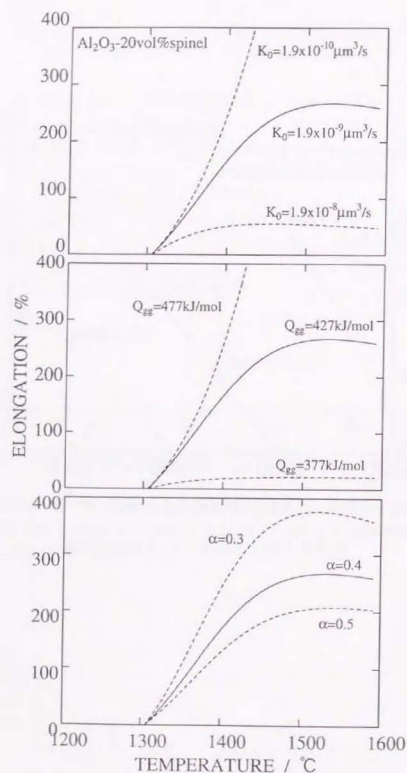


Fig.5.9 Effect of  $K_0$ ,  $Q_{gr}$  and  $\alpha$  on  $e_f$  vs.  $T$  relationship. These parameters are related to grain growth.

Fig.5.10は超塑性変形の緩和過程に関係する $d_f^0$ および $Q_{gr}$ を変化させたときの破断伸びを予想したものである。式(5.4)より、 $d_f^0$ の値が大きいくほど、 $Q_{gr}$ の値が小さいほど緩和距離が大きくなると考えられる。Fig.5.10の結果は、緩和距離が大きくなるほど破断伸びが増加することを予想している。また、初期粒径の効果が同様に、緩和距離が大きくなるほど超塑性の最適温度および実現温度が低温側にシフトするという結果を予想している。これらの結果から、セラミックスの高温延性改善の理想的な条件は、初期粒径を微細化し、結晶粒成長を抑制し、緩和を促進させるという条件であることが分かった。

しかしながら、結晶粒成長も超塑性における緩和も拡散によるプロセスであり、同様の拡散機構に支配されているならば、結晶粒成長の抑制と緩和の促進とは相反するものとなると考えられる。すなわち、結晶粒成長を抑制するために拡散を抑制することにより、緩和距離も減少してしまうということである。本研究で得られた $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20vol\%YAG}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7vol\%ZrO}_2$ の高温延性が結晶粒成長の抑制効果だけでは記述し得ない理由は、このような拡散の抑制による緩和距離の減少効果が、結晶粒成長の抑制効果を上回ったためであると考えられる。

一方、 $\text{MgO}$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ では、高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較して結晶粒成長は抑制されるものの緩和距離はほとんど変わらない。すなわち、高温延性改善のための理想的な条件に近い挙動を示している。次項では、 $\text{MgO}$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶粒成長と緩和における拡散の役割について考察を行う。

### 5.5.3 $\text{MgO}$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶粒成長と変形中の緩和

$\text{MgO}$ 添加による結晶粒成長の抑制は古くから知られているものの、その詳細な機構については未だ明らかになっていない。しかしながら、添加した $\text{Mg}^{2+}$ イオンは粒界に偏析しており、偏析元素による粒界移動のドラッグ効果と考えることに問題はないと思われる。この場合、粒界面に垂直な方向への偏析元素の移動により粒成長が抑制されると考えられている[31-33]。 $\text{MgO}$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中にほとんど固溶せず、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の粒界面に垂直な方向への拡散は非常に起こりにくいことが予想される。このことが $\text{MgO}$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で結晶粒成長が非常に抑制される理由ではないかと考えられる。

ここで、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンのドラッグ効果により粒成長が抑制されているならば、結晶粒成長の活性化エネルギーは偏析元素と粒界の相互作用エネルギーの分だけ大きくなることが予想される。ところが、本研究で用いた活性化エネルギーは524kJ/molと高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のそれとほとんど変わらない。この理由として、活

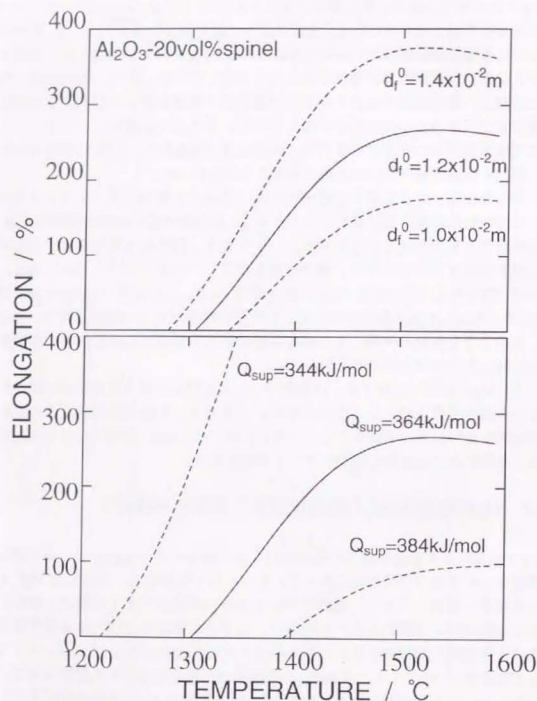


Fig.5.10 Effect of  $d_i^0$  and  $Q_{sup}$  on  $e_f$  vs.  $T$  relationship. These parameters are related to diffusional accommodation process.

性化エネルギーの見積り方法の問題であると思われる。本研究では粒成長データを数式化するために、変形と同程度の短い時間のデータを

$$d_a^2 - d_0^2 = Kt \quad (5.16)$$

で近似している。しかしながら、実際には粒成長挙動は式(5.16)のような単純な形で記述することは出来ない。Fig.5.11はMgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱処理時間に対して  $d_a^2 - d_0^2$  をプロットしたものである。粒径が大きくなるほど粒成長速度が小さくなっていることが分かる。結晶粒径に対する指数を3あるいは4としても、同様に直線関係は認められなかった。MgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において、添加元素であるMg<sup>2+</sup>イオンは粒界に偏析しており、結晶粒径が大きくなるほど粒界面積が減少し、偏析濃度が大きくなっていくことが予想される。結晶粒成長の抑制が偏析元素によるドラッグ効果によって起こっている場合、偏析濃度の増加とともにドラッグ効果が大きくなることが知られている[32]。このことが結晶粒径が大きくなるほど結晶粒成長速度が小さくなる理由であると考えられる。本研究で求めた粒成長の活性化エネルギーは、各温度において同一時間における異なる粒径から求めているために、高温ほど  $K$  の値を小さく見積もっていると考えられる。そこで、Fig.5.11の各温度で得られる曲線の、 $d=1.2\mu\text{m}$ における接線の傾きを各温度での  $K$  とし、活性化エネルギーを求めた。Fig.5.12は各温度での  $d=1.2\mu\text{m}$  における接線の傾きから求めた  $K$  を温度の逆数に対してプロットしたものである。粒成長の活性化エネルギーは、790kJ/molと見積もられた。このような非常に大きな活性化エネルギーの値は、粒成長がMg<sup>2+</sup>イオンのドラッグ効果により抑制される場合の値として妥当なものであると考えられる。

一方、粒界すべりによる変形においては、応力集中の緩和は粒界に沿った拡散によって起こると考えられている。第3章に示したように、本研究で用いた微量酸化物添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においては、Al<sup>3+</sup>イオンの拡散が緩和を律速していると考えられる。このように、結晶粒成長と超塑性変形の緩和において異なる拡散機構が働いていると考えられ、このことが結晶粒成長は抑制されるものの緩和距離はほとんど変わらないという高温延性改善のための理想的な条件に近い挙動を示している理由であると考えられる。現時点ではどのような添加物においてこのような挙動を示すかは明確に出来ないが、本研究で得られた結果から考えると、母相中にほとんど固溶せずに粒界に偏析し、かつ母相の粒界拡散を促進する添加物が高温延性改善のために効果的であると考えられる。このような現象に対してより深い理解を得るためには、今後、偏析元素の拡散に及ぼす効果を明らかにすることが重要であると考えられる。



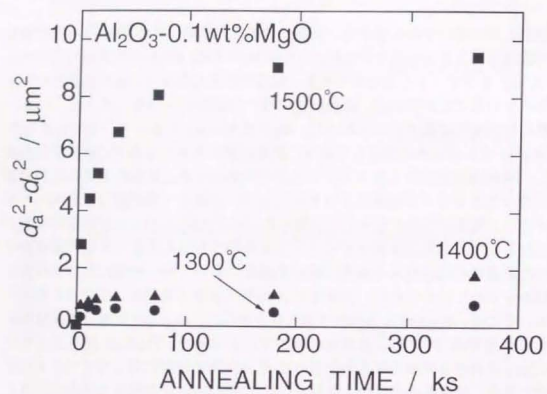


Fig.5.11  $d_a^2 - d_0^2$  as a function of annealing time in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{wt}\%\text{MgO}$  at three different temperatures.

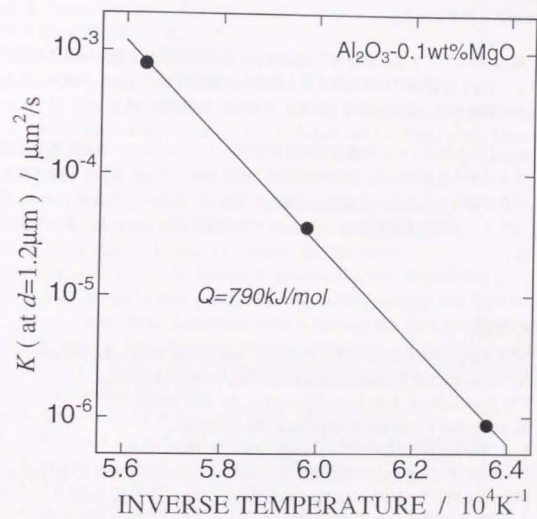


Fig.5.11 An Arrhenius plot of  $K$  at a grain size of  $1.2\mu\text{m}$  against inverse temperature in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{wt}\%\text{MgO}$ .

## 5.6 結論

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの高温延性を記述するパラメータについて検討し、以下のことが明らかとなった。

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスにおいて、Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>分散は変形応力を最も効果的に低下し、YAG分散は結晶粒成長を最も効果的に抑制する。しかしながら、これらの材料では、他の2相材と比較して大きな伸びが得られない。
2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの破断時の粒径をパラメータとして、高温延性を記述するモデルを構築した。拡散の促進は、粒界すべりに伴う緩和を促進し延性改善に寄与する反面、粒成長を促進し延性低下の要因として働く。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの高温延性はこれら2つの相反する因子の作用によって決まる。

## 参考文献

1. W. J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 199 (1991).
2. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2943 (1992).
3. I-W Chen and L. A. Xue, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2585 (1990).
4. K. Tsurui and T. Sakuma, *Scripta Mater.*, **34**, 443 (1996).
5. L. A. Xue and I-Wei Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3518 (1990).
6. P. Gruffel, P. Carry and A. Mocellin, in *Science of Ceramics* (edited by D. Taylor), Vol. 14, p.587, The Institute of Ceramics, Shelton, Stoke-on-Trent, Staffs.
7. Z. C. Wang, T. J. Davies and N. Ridley, *Scripta Metall. Mater.*, **28**, 301 (1993).
8. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, in *Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials* (edited by Y. Hosoi, H. Yoshinaga, H. Oikawa, and K. Maruyama), p.463, The Japan Institute of Metals, Nagoya (1993).
9. R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 46 (1980).
10. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Mater. Sci. Eng.*, **A176**, 447 (1994).
11. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *Mater. Sci. Eng.*, **A149**, 59 (1991).
12. L. A. Xue, X. Wu and I-Wei Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 842 (1991).
13. T. Sakuma, Y. Yoshizawa and K. Okada, in *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures* (edited by B. Wilshire and R. E. Evans), p.305, The Institute of Materials, London (1993).

14. K. Okada and T. Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 499 (1996).
15. P. Thavorniti, 修士論文, 東京大学工学系研究科材料科学専攻 (1994).
16. K. Okada, P. Thavorniti and T. Sakuma, *Mater. Sci. Forum*, **170-172**, 385 (1994).
17. K. Okada, 博士論文, 東京大学 (1995).
18. J. Zhao, 博士論文, 東京大学 (1997).
19. K. Okada and T. Sakuma, *Brit. Ceram. Trans.*, **93**, 71 (1994).
20. M. Hillart, *Acta Metall.*, **13**, 227 (1965).
21. M. F. Yan, R. M. Cannon and H. K. Bowen, in *Grain Boundary Migration in Ceramic Microstructures* (edited by R. M. Fulrath and J. A. Pask), p.267, Westview Press (1977).
22. 西沢泰二, 鉄と銅, **70**, 1984 (1984).
23. D. S. Wilkinson and C. H. Caceres, *Acta Metall.*, **32**, 1335 (1984).
24. D. S. Wilkinson and C. H. Caceres, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 395 (1984).
25. M. A. Clark and T. H. Alden, *Acta Metall.*, **21**, 1195 (1973).
26. D. J. Sherwood and C. H. Hamilton, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 2873 (1991).
27. E. Sato, K. Kuribayashi and R. Horiuchi, in *Superplasticity and Superplastic Forming* (edited by C. H. Hamilton and N. E. Paton), p.115, TMS, PA (1988).
28. J. R. Rice, in *Time Dependent Fracture of Materials at Elevated Temperature* (edited by S. Wolf), p.130, U. S. Department of Energy Report CONF 790236 UC-25, Germantown, Md (1979).
29. A. Needleman and J. R. Rice, *Acta Metall.*, **28**, 1315 (1980).
30. A. H. Chokshi and A. K. Mukherjee, *Acta Metall. Mater.*, **37**, 3007 (1989).
31. K. Lücke and K. Detert, *Acta Metall.*, **5**, 628 (1957).
32. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **10**, 789 (1962).
33. K. Lücke and K. Detert, *Acta Metall.*, **19**, 1087 (1971).

## 第6章

### 総括

#### 論文題目： アルミナ系セラミックスの超塑性変形と微細組織

セラミックスの超塑性変形は、難加工性材料であるセラミックスの加工法に新たな可能性を与えるものとして期待され、近年盛んに研究が行われている。セラミックスの超塑性加工を実現するためには、より低温・高歪速度条件下において変形することが必要である。これを実現するための1つの有効な手段が、添加物により粒界特性を制御することである。そのためには原子レベルからの添加物の効果の理解および高温延性を支配する要因の理解が必要である。

本研究は、代表的なセラミックスであるアルミナ系セラミックスについて、その変形挙動および微細組織を調べ、セラミックスの超塑性変形に及ぼす添加元素の効果の解明、および超塑性セラミックスの高温延性を支配する要因の理解を目的として行った。

#### 6.1 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の高温変形挙動

$Al_2O_3$  セラミックスの高温変形挙動は微量の添加物によって大きく変化する事が報告されている。本研究では、微量添加元素の  $Al_2O_3$  の高温変形特性、特に変形応力に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

高温引張り試験の結果、 $Al_2O_3$  に微量の  $MgO$ 、 $Y_2O_3$  および  $ZrO_2$  を添加することにより変形応力、破断伸びなどの高温変形特性は、微量の添加物によって大きく変化することが確認された。高温変形特性と結晶粒成長挙動との比較の結果から、添加物の種類による高温変形特性の変化が従来報告されてきた結晶粒成長による効果からだけでは説明できないことを示した。添加物による変形特性変化の起源を明らかにするために、高温変形パラメータを求めたところ、歪速度感受性指数および粒径指数はすべての材料でほぼ等しい値を示したものの、変形の活性化エネルギーは添加物により大きく異なるという結果が得られた。



変形の活性化エネルギーは粒界拡散の活性化エネルギーに対応するものであると解釈され、添加物の種類により  $Al_2O_3$  の粒界拡散係数が変化することが見出された。これらの結果から、 $Al_2O_3$  セラミックスの高温変形応力の添加物による変化が、粒界拡散係数の変化に起因するという結論が得られた。

## 6.2 微量酸化物添加 $Al_2O_3$ の微細組織と粒界特性

本研究では、高温変形特性に及ぼす微量添加物の効果を明らかにするために、粒界の構造、組成、化学結合状態の詳細な分析を行った。また、添加物による粒界特性の変化として、粒界破壊エネルギーの変化を調べた。

高分解能電子顕微鏡による観察の結果、本研究で用いた  $MgO$ 、 $Y_2O_3$  および  $ZrO_2$  を  $Al_2O_3$  に 0.1wt% 添加した試料において、粒界にアモルファス相などの第2相は観察されないことが明らかになった。また、EDS 分析の結果、いずれの試料においても添加元素はイオンとして粒界に偏析していることが明らかになった。偏析元素の粒界特性に及ぼす影響を調べるために、各試料の粒界破壊エネルギーを曲げ試験により見積もった。その結果、添加元素の種類により粒界破壊エネルギーが変化することが明らかになった。さらに、EELS および XPS による粒界の状態分析を行った結果、粒界に偏析したイオンにより粒界の化学結合状態が変化していることを見出した。化学結合状態変化は偏析元素の種類によって異なっており、このような粒界の化学結合状態変化が添加物による粒界破壊エネルギー変化の要因であるという結論が得られた。これらの結果から、 $Al_2O_3$  の高温変形特性が、粒界に偏析した微量のドーパントによって変化することが明らかになった。

## 6.3 $Al_2O_3$ セラミックスの超塑性変形に及ぼす第2相の効果

本研究は、 $Al_2O_3$  セラミックスの超塑性変形に及ぼす第2相の効果について検討を行った。用いた試料は第1章、第2章で用いた微量酸化物添加  $Al_2O_3$  と同種の元素により構成される  $Al_2O_3$ -20vol%spinel、 $Al_2O_3$ -20vol%YAG および  $Al_2O_3$ -7vol% $ZrO_2$  である。

高温引張り試験の結果、いずれの試料においても2相にすることにより高温延性が改善された。特に  $Al_2O_3$ -20vol%spinel では、これまでに  $Al_2O_3$  系セラミックスにおいて報告されている最大伸びである400%という伸びが得られた。結晶

粒成長挙動と高温変形特性の比較の結果、いずれの試料においても第2相の分散により  $Al_2O_3$  の結晶粒成長が抑制されることが確認され、従来報告されてきた第2相による結晶粒成長の抑制効果が  $Al_2O_3$  セラミックスの超塑性変形に及ぼす第2相の効果の一つであることを確認した。また、同種の元素から構成される単相の微量酸化物添加  $Al_2O_3$  との高温変形特性の比較の結果、2相組織にすることにより拡散による応力集中の緩和が促進されているものが存在することが明らかになった。これらの材料の  $Al_2O_3/Al_2O_3$  粒界には添加元素が偏析していることが確認され、微量酸化物添加  $Al_2O_3$  と同等の性質を有しているものと考えられる。このことから、第2相分散による緩和過程の促進は、異相界面における拡散による緩和が起り易くなっていることに因るものであることを明らかにした。さらに、 $Al_2O_3$ -20vol%spinel において、クラック状キャビティの成長速度の低下がspinel分散による大幅な高温延性改善の要因であることを見出した。高分解能電子顕微鏡による観察の結果、 $Al_2O_3$ /spinel 界面の整合性が非常に良く、界面エネルギーが低下していることが明らかになった。これらの結果から、異相界面の整合性に起因するキャビティ成長速度の低下が高温延性改善の一つの要因であるという結論が得られた。

## 6.4 $Al_2O_3$ 系セラミックスの高温延性

セラミックスの高温延性を改善するためのパラメータとして、結晶粒成長の抑制効果、あるいは変形応力の低下がこれまでに報告されていた。しかしながら、最近のいくつかの研究結果は、これらのパラメータだけでは高温延性を記述できないことを示している。本研究では、セラミックスの高温延性を記述するためのパラメータについての検討を行い、これを定式化し実験データとの比較を行った。

まず、既存のモデルを用いて実験結果に対する考察を行い、これまでに報告されてきた結晶粒成長の抑制効果あるいは変形応力の低下による効果だけではセラミックスの高温延性を単純に記述し得ないことを示した。次に、破断時の粒径  $d_f$  を超塑性変形における緩和の限界と仮定し、これに変形中の結晶粒成長の効果を組み合わせたモデルを構築した。このモデルにより、 $Al_2O_3$  系セラミックスの高温変形における破断伸びと温度の関係を記述することに成功した。また、本モデルにより一定の歪速度条件下においては、超塑性変形の最適温度が存在することが明確に示された。さらに、本モデルに対する考察から、超塑性セラミックスの高温延性は、結晶粒成長と拡散による緩和距離のバランスによ

り記述されることが示された。

本研究により、セラミックスの超塑性変形において、偏析元素あるいは異相界面が拡散あるいは破壊に対して重要な役割を持つことが明らかになった。また、高温延性を記述するパラメータについても明らかになった。これらは、セラミックスの超塑性加工を実現するための材料設計指針を与える有益なものであり、今後の応用が期待される。

## 発表論文

### ◎本論文に掲載した発表論文

1. Y. Takigawa and T. Sakuma, "Superplasticity in Alumina-Base Ceramics", in *Dynamic Plasticity and Structural Behaviors* (edited by S. Tanimura and A. K. Khan), p559-562, Gordon and Breach Publishers (1995). (第4章)
2. Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "TEM Characterization of Grain Boundaries in Superplastic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-base Ceramics", *Mater. Sci. Forum*, **243-245**, 425-430 (1997). (第2, 3章)
3. 瀧川順庸, 幾原雄一, 佐久間健人, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの高温延性とクラック成長", *材料*, **46**, 1369-1373 (1997). (第4章)
4. Y. Takigawa, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "Superplasticity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20vol%spinel (MgO•1.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Ceramics", *Ceram. Int.*, **24**, 61-66 (1998). (第4章)
5. T. Kondo, Y. Takigawa and T. Sakuma, "High-temperature Tensile Ductility in TZP and TiO<sub>2</sub>-doped TZP", *Mater. Sci. Eng.*, **A231**, 163-169 (1997). (第5章)
6. T. Sakuma, Y. Ikuhara, Y. Takigawa and P. Thavorniti, "Importance of Grain Boundary Chemistry on the High-Temperature Plastic Flow in Oxide Ceramics", *Mater. Sci. Eng.*, **A234-236**, 226-229 (1997). (第2, 3章)
7. T. Kondo, Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "High-temperature Tensile Ductility in TZP-TiO<sub>2</sub>", in *proceedings of International Seminar on Microstructure and Processing of Superplastic Material (IMSP '97)*, 印刷中. (第5章)
8. Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "Importance of Interphase Boundaries on Superplastic Deformation in Fine-Grained Alumina-Spinel Composite", in *proceedings of JFCC International Workshop on Fine Ceramics '98*, 投稿中. (第4章)

## ◎本論文に関連した発表論文

1. S. Suginoara, Y. Takigawa, A. Jaroenworeluck, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "High-Temperature Plastic Flow and Tensile Ductility in Hard Metals", in *proceedings of International Seminar on Microstructure and Processing of Superplastic Material (IMSP'97)*, 印刷中.

## 謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜りました東京大学工学部 佐久間健人教授に心から感謝いたします。

東京大学工学部 幾原雄一助教授には本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、多大なご指導を賜りました。心から感謝いたします。

本論文の作成、審査に関しましてご助言、ご尽力下さいました東京大学生産技術研究所 林宏衛教授、宇宙科学研究所 栗林一彦教授ならびに東京大学工学部 相澤龍彦教授に感謝いたします。また、本論文の作成にあたりご助言いただきました東京大学先端科学技術研究センター 榎学助教授に感謝いたします。

東京大学工学部 山本剛久助手には、実験に際して様々なご助言、ご指導を頂くとともに、研究室生活においてもご配慮いただきました。感謝いたします。

本論文の作成にあたり、佐久間研究室の大学院生 近藤知樹氏、学部学生 吉見学氏、大河原亮氏に実験にご協力いただくとともに、本論文に実験結果を引用させていただきましたことを感謝いたします。

6年間の佐久間研究室での研究に際しまして、吉澤友一博士（現 名古屋工業技術研究所）、岡田一樹博士（現 三菱マテリアル）、Dr. P. Thavomiti（現 MTEC（タイ））をはじめとする多くの方にご指導、ご協力いただきました。改めて感謝いたします。佐久間研究室の大学院生、学部学生の今後の活躍をお祈りします。

最後に、10年に及ぶ長い学生生活において経済的に支えてくれた両親と、多忙な生活の中で精神的な安らぎを与えてくれた妻に深く感謝し、この論文を捧げます。

1998年2月

瀧川順甫



