

平成22年6月25日現在

研究種目： 若手研究 (B)
 研究期間： 2007~2009
 課題番号： 19760497
 研究課題名 (和文) 配向性アルミナの高温変形に及ぼす配向組織と粒界構造の影響
 研究課題名 (英文) Effects of Texture and Grain Boundary Microstructures on High Temperature Deformation of Textured Alumina
 研究代表者
 森田 孝治 (KOJI MORITA)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員
 研究者番号： 20354186

研究成果の概要 (和文)：結晶粒の c 軸が一方向に強配向した多結晶アルミナ (以後、配向性アルミナ) の配向組織に注目し「配向性アルミナの高温可塑性における配向組織と粒界性格の相関関係の解明」を目的に研究を実施した。その結果、c 面に対して 45° 方向に引張荷重を付加した配向性アルミナは、無配向アルミナに比べ数倍の速度で変形可能であることを見出した。これは、容易すべり面である c 面における塑性緩和が粒界すべりに寄与したためと推察される。

研究成果の概要 (英文)： This study was performed to examine the effect of the texture and grain boundary structures on the high-temperature flow behavior of textured alumina (α -Al₂O₃) polycrystals. The flow behavior of the textured α -Al₂O₃ depends on the angle ϕ between the tensile direction and the c-plane. The textured α -Al₂O₃ with $\phi = 45^\circ$ deforms at several times higher strain rate than that of the non-textured α -Al₂O₃. The enhanced strain rate can be related to relaxation caused by the c-plane plastic flow.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	600,000	3,800,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：セラミックス、アルミナ、高温変形、配向組織、粒界構造、粒内塑性

1. 研究開始当初の背景

多結晶アルミナ (α -Al₂O₃) でも超塑性が確認されているが、同じ酸化物のジルコニア (t-ZrO₂: 正方晶) に較べると、その特性 (変形温度と速度) には、まだ多くの課題を残している。その原因は、ジルコニアに較べ、アルミナは細粒化が困難であることに加え、結

晶構造に起因して転位活動が極めて制限されるためと考えられる。

六方晶系に属するアルミナでは、稠密性の良い底面 (c 面) での転位活動は比較的容易に起り得るが、これ以外の柱面および錐面での転位活動は一般的に起こり難い。その結果、個々の結晶粒方位がランダムな通常が多結

晶アルミナでは、粒内転位の寄与は極めて限定的なものとなると予想できる。従って、結晶粒組織の配向制御、具体的には容易すべり面であるc面の配向性の制御が高温可塑性改善に有効であると予想される。

2. 研究の目的

本研究では、個々の結晶粒のc軸が一方に強配向した多結晶アルミナ（以後、配向性アルミナ）の配向組織に注目し、「配向性アルミナの高温可塑性における配向（集合）組織、粒界性格、転位活動の相関関係の解明」と「その変形および緩和機構の解明」を目的とする。

3. 研究の方法

高純度 Al_2O_3 粉末（大明化学工業製 TM-DAR）を高分散した水系サスペンションを作成し、これを12Tの強磁場印加条件下でスリップキャストした。得られた成形体は、CIP、乾燥の後、大気中1300-1500°C×2hの常圧焼結に供した。

得られた焼結体より、磁場印加方向（c-軸方向）に対して引張軸が0°、45°、90°の方位関係となるような引張試験片を作製し、1250-1450°Cにおいて定荷重クリープ試験により高温引張特性に対する配向組織の影響を評価した。なお本研究では、クリープ試験機に高精度レーザー変位装置を装着し、試験片ゲージ部の変位計測を行なった。

4. 研究成果

(1) 配向組織評価

図1は、12Tの磁場中スリップキャスト後、1400°Cで焼結した配向性アルミナの微細組織である。また比較のため、磁場無しで得られた無配向アルミナの組織も示した。このSEM像より明らかなように、配向性および無

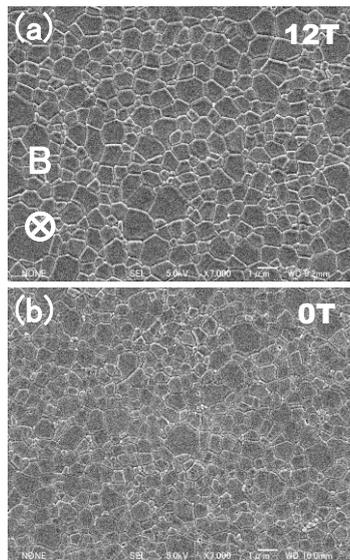


図1 (a)磁場中と(b)無磁場中でスリップキャストした後、1400°C-2hの焼結処理を施した配向性および無配向アルミナのSEM像。

配向アルミナとも同様な等軸粒および粒子サイズを呈していることが分かった。

得られたアルミナの配向度 P は、粉末X線回折法により得られる(006)と(110)からの回折強度 I_{006} と I_{110} を用い、以下の関係式により評価した。

$$P = \frac{I_{006}}{I_{006} + I_{110}}$$

図2は、配向性アルミナと無配向アルミナの配向度 P を焼結温度に対してプロットしたものである。焼結処理温度の上昇、つまり、結晶粒サイズの増加に伴い、配向度 P は80%程度まで増加し、その後1400°C以上の温度では、95%程度まで徐々に増加傾向を示すことが分かった。1400°Cまでの焼結処理温度では、無配向アルミナと同じ粒子サイズおよび等軸粒組織を得られることから、本研究では1400°C焼結材を中心に高温変形挙動の評価を実施した。

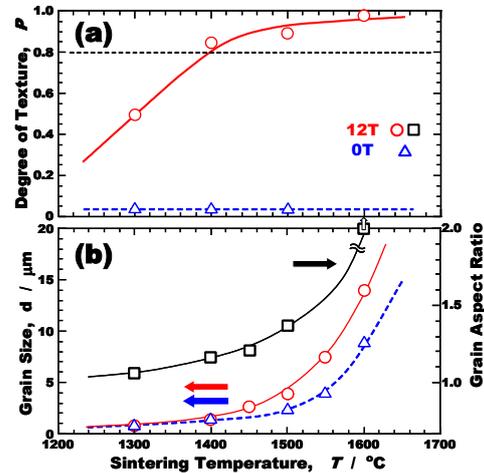


図2 (a)配向度 P と(b)粒子サイズおよびアスペクト比と焼結温度の相関。

(2) 変位計測

図3は、1400°C-10MPaにおける無配向アルミナのクリープ挙動をレーザー変位計とインストロンタイプの試験機を用いて評価したものである。

レーザー変位計で評価したものは、明瞭な遷移域から擬定常域へのクリープ挙動の遷移が認められる。これに対し、インストロン試験機で評価したものでは、遷移域的な領域が6%程度までの広いひずみ域に及んでいることが分かる。この相違は、前者ではゲージ部の変位を評価しているのに対し、後者ではゲージ部の変形に加え、グリップ部における微量な変形も加わるためであると考えられる。この相違により生じる実験誤差は、応力-ひずみ速度および温度-ひずみ速度の評価に影響すると考えられる。よって、本研究では、レーザー変位計を用いクリープ挙動の高精度評価を実施した。

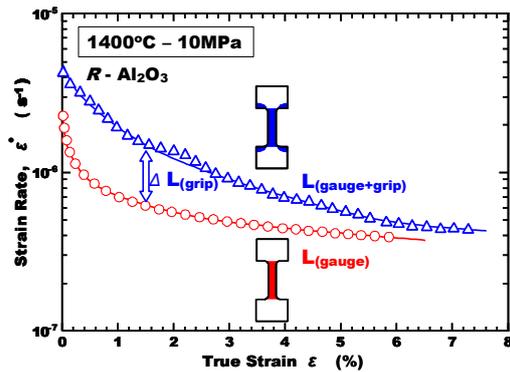


図3 レーザー変位計(赤)とインストロンの試験機(青)を用いて評価した無配向アルミナのクリープ挙動の相違。

(3) クリープ挙動

図4は、1400°Cにおける配向性(45°)および無配向アルミナのクリープ挙動をレーザー変位計を用いて計測したものである。ここで、配向性アルミナは、容易すべり面であるc面が、応力軸に対し45°の方位関係となる様に方位制御し、引張試験片を切出した。

クリープ試験の結果、高応力域(50MPa)では無配向材に比べ配向材(45°)の方が変形し易いことが分かる。しかし、負荷応力の低下に伴い、中間応力(~20MPa)域でほぼ同程度となり、低応力域(10MPa)では高応力域とは逆に無配向材の方が配向材(45°)より変形し易くなることが分かった。この挙動は、初期粒径が大きくなる程、つまり配向組織が発達する程より顕著になる傾向を示した。

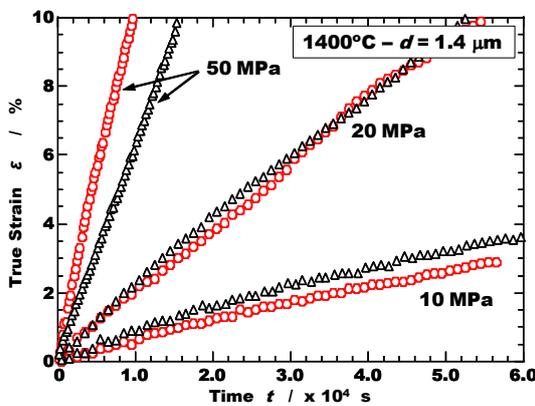


図4 配向性アルミナ(○)と無配向アルミナ(△)のクリープ挙動。

(4) 応力依存性

図5は、図4の結果をもとに擬定常域で評価した歪み速度(ε̇)と変形応力(σ)の関係を両対数プロットしたものである。比較のため、細粒材(1.4μm)と粗粒材(4μm)の結果を示した。

上述の通り、配向材(45°)と無配向材の歪み速度は、高応力と低応力域で明瞭に逆転することが分かる。また、ε̇-σの相関より求められる応力指数(n値)は、配向材(45°)

では計測した全応力域で ≈2 であるのに対し、

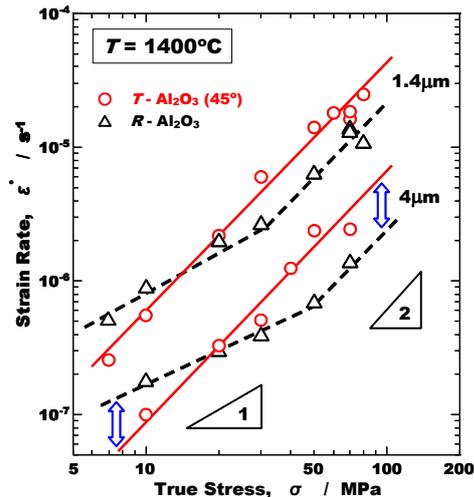


図5 配向性アルミナ(○)と無配向アルミナ(△)のひずみ速度(ε̇)と真応力(σ)の相関。

無配向材では応力の低下にともない $n \approx 2$ から ≈ 1 への遷移が認められる。いずれの材料も初期粒径は等しく、またほぼ等軸粒であることから、この変形速度およびクリープ挙動の相違は配向組織に依存した変形機構と密接に関連していると考えられる。

多結晶材料の高温変形が $n=2$ で記述される場合、変形は主に粒界すべりによって生じていると考えられる。したがって、変形速度に相違があるものの、 $n=2$ の応力域では配向性および無配向アルミナいずれも粒界すべりが支配的変形機構であると説明することができる。一方、 $n=1$ で記述される場合、変形は粒界あるいは格子拡散支配の拡散クリープに起因する領域であると考えられる。

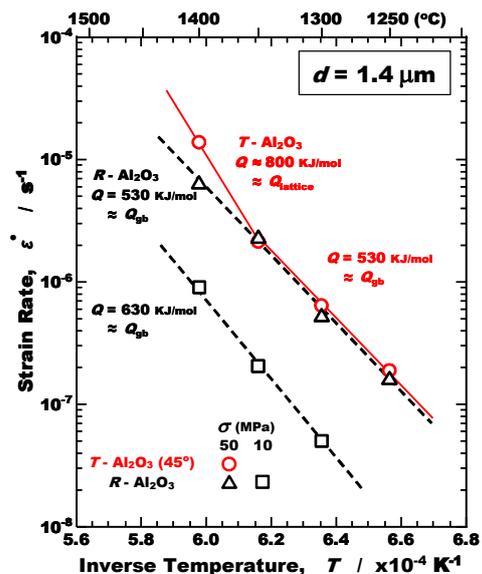


図6 配向性アルミナ(○)と無配向アルミナ(△)のひずみ速度(ε̇)のアレニウスプロット。

(5) 温度依存性

変形の律速過程の議論には、変形の活性化エネルギーの評価が必要である。図6は、 $n=2$ と $n=1$ の応力域で評価した配向性および無配向アルミナのひずみ速度のアレニウスプロットを示したものである。

まず、配向性アルミナの場合、アレニウスプロットよりもとめられる活性化エネルギーは、変形温度の上昇に伴い $Q=530$ kJ/mol から 800 kJ/mol へ遷移する傾向が認められる。一方、無配向アルミナの場合、活性化エネルギーは温度には依存しないものの、応力に依存し、 $n=2$ の高応力域で $Q=530$ kJ/mol、 $n=1$ の低応力域で $Q=630$ kJ/mol となることが確認された。

(6) 変形機構の考察

これまでの報告では、 $Q=450-500$ kJ/mol は粒界拡散、 $Q=650-800$ kJ/mol は格子拡散で説明されている。この既存データと本研究により得られた結果をもとに、配向および無配向アルミナの変形機構は以下に説明する。

まず、無配向アルミナの場合、 1400°C における変形は、低応力域は $n=1$ と $Q=630$ kJ/mol、高応力域は $n=2$ と $Q=530$ kJ/molで記述できた。 $n=1$ は拡散クリープと考えられることから、活性化エネルギーの値より格子拡散律速、つまりNabarro-Herring型の拡散クリープであると考えられる。一方、 $n=2$ は粒界すべり機構で説明される。多結晶において変形が粒界すべりにより生じる場合、粒界多重点近傍には粒界すべりにともなって応力集中が発生する。粒界すべりによる変形を連続的に進行させるためには、この応力集中を結晶粒界もしくは粒内に沿った拡散、あるいは塑性変形による連続的な緩和(整合過程)が起こらなければならない。活性化エネルギーの値($Q=530$ kJ/mol)より、無配向アルミナの高応力域($n=2$)における変形機構は、粒界拡散律速の粒界すべり機構と説明できる。

一方、配向性アルミナの場合、 $n=2$ は無配向アルミナ同様粒界すべりに起因するものと考えられる。しかし、変形速度の相違は説明できない。Heuerらは、粒界すべり機構で変形するアルミナの緩和過程に c 面すべりの寄与を示唆している(J. Am. Ceram. Soc., 63, 53-58(1980))。本研究のように、配向組織を有するアルミナの c 面に対して最大せん断応力が働くよう方位制御した場合、 c 面すべりの寄与が大きくなるのが容易に予想できる。その結果、拡散緩和の場合のみに比べ、塑性緩和により粒界すべりの緩和が加速され、大きなひずみ速度に繋がったものと説明できる。変形後に観察される粒内転位組織は、この説明によく対応している。

また、活性化エネルギーの $Q=530 \rightarrow 800$ kJ/molへの遷移は、高応力あるいは高温にお

いて c 面すべりの寄与が大きくなり、格子拡散律速のすべり変形が支配的になっていることを示唆していると考えられる。この点については、更なる検討・調査が必要である。

(7) 得られた成果およびインパクト

配向組織を制御したアルミナの変形機構について調査したのは、著者の知る限り本研究が初めてである。本研究により、配向組織制御は、すべり系が限定され、高温可塑性に乏しいアルミナの組織制御に有効な手法であることを始めて証明できたと言える。また、配向組織制御は機械的特性の改善も同時に実現できることから、実用上大きな意味を持つと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, Fabrication of high-strength transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering (SPS) conditions, J. Mater. Res., 査読有, Vol.24, 2009, pp.2863-2872.
- ② K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, Spark-Plasma-Sintering (SPS) Condition Optimization for Producing Transparent MgAl_2O_4 Spinel Polycrystal, J. Am. Ceram. Soc., 査読有, Vol.92, 2009, pp.1208-1216.
- ③ K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga and H. Yoshida, Fabrication of Transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by Spark-Plasma-Sintering Processing, Scripta Mater., 査読有, Vol.58, 2008, pp.1114-1117.
- ④ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Synthesis of High Strength Transparent MgAl_2O_4 Spinel Polycrystals by Spark-Plasma-Sintering Technique, Proc. of 2nd Inter. Congress on Ceramics (ICC2), 査読有, Vol.1, 2008, pp.015.
- ⑤ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and Y. Sakka, Microstructural examination in high-strain-rate superplastically deformed tetragonal ZrO_2 dispersed with 30vol% MgAl_2O_4 spinel, J. Mater. Res., 査読有, Vol.22, 2007, pp.801-813.
- ⑥ K. Morita, K. Hiraga and B.-N. Kim, High-strain-rate superplastic flow in tetragonal ZrO_2 polycrystal enhanced by the dispersion of 30vol% MgAl_2O_4 spinel particles, Acta Mater., 査読有, Vol.55, 2007, pp.4517-4526.

- ⑦ K. Morita, K. Hiraga and B.-N. Kim, Superplasticity of Nanocrystalline ZrO_2 -Spinel Composite, Key Eng. Mater., 査読有, Vol. 345-346, 2007, pp. 573-576.
- ⑧ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim, H. Yoshida and Y. Sakka, Fabrication of Nanocrystalline Superplastic ZrO_2 ceramics, Mat. Sci. Forum, 査読有, Vol. 551-552, 2007, pp. 491-496.

[学会発表] (計 11 件)

- ① K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, Spark-Plasma-Sintering (SPS) Processing of High Strength Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel Polycrystals, PACRIM8, 2009.6.3, Hilton Hotel, Vancouver, Canada.
- ② K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, Densification of Fine-Grained Transparent $MgAl_2O_4$ spinel using Spark-Plasma-Sintering (SPS) Technique, 10th Intl. Conf. and Exhibition of the Euro Ceram Soc. 2009.6.23, Auditorium Maximum, Krakow, Poland.
- ③ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, High-Strain-Rate Superplastic Flow Mechanism in ZrO_2 -30vol% Spinel Two-Phase Composite, ICSMA2009, 2009.6.30, Bell Harbor Int. Conference Center, シアトル, 米国.
- ④ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, High Strength Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel Fabricated by Low Heating Rate Spark-Plasma-Sintering (SPS) Processing, 15th International Conference on the Strength of Materials, 2009.8.17, Technische Universität Dresden, 独国.
- ⑤ 森田孝治, 金炳男, 吉田英弘, 平賀啓二郎, 放電プラズマ焼結法による高強度透光性 $MgAl_2O_4$ スピネルの創製, 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム, 2009. 9. 17, 愛媛大学, 松山市.
- ⑥ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, Synthesis of High Strength Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel Polycrystals by Spark-Plasma-Sintering Technique, 2nd International Congress on Ceramics (ICC2), 2008.6.3, Verona, Italy.
- ⑦ 森田孝治, 金炳男, 吉田英弘, 平賀啓二郎, 微細粒を有する透光性スピネル多結晶体の創製, 日本金属学会, 2009. 9. 24, 熊本大学.
- ⑧ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim and H. Yoshida, Fabrication of Fine-Grained Transparent $MgAl_2O_4$ spinel Polycrystal using Spark-Plasma-Sintering Techni-

que, IUMRS Inter. Conference in Asia 2008, 2008. 12. 12, 名古屋国際会議場.

- ⑨ K. Morita, T. S. Suzuki, H. Yoshida, B.-N. Kim, K. Hiraga and Y. Sakka, High-Temperature Flow Behavior of Textured Alumina Ceramics, 10th Inter. Conference and Exhibition of Euro. Ceram. Soc., 2007. 6. 19, Estrel Convention Center Berlin, Germany.
- ⑩ 森田孝治・鈴木 達・吉田英弘・金 炳男・平賀啓二郎・目 義雄, 配向性アルミナ多結晶体の高温変形挙動, 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム, 2007. 9. 12, 名古屋工業大学, 名古屋市.
- ⑪ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim, and H. Yoshida, Superplasticity of Nanocrystalline ZrO_2 -Spinel Composite, 10th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM10), 2007. 5. 29, 釜山、韓国.

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/kouyuuten/morita.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 孝治 (KOJI MORITA)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員

研究者番号：20354186

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし