

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月15日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21360328

研究課題名（和文）酸化物の粒界共偏析と不定比性の制御による低温・高速超塑性セラミックスの創製

研究課題名（英文）Development of low-temperature high-strain-rate superplastic ceramics through controlling grain-boundary segregation and nonstoichiometry in oxide ceramics

研究代表者

平賀 啓二郎 (HIRAGA KEIJIRO)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：80354190

研究成果の概要（和文）：正方晶  $ZrO_2$  (Y-TZP) 系の氧化物でより低温・高速で超塑性が発現するための材料学的条件を検討した。粒径と焼結密度が一定条件を満たすと純 Y-TZP でも高速超塑性が発現する。しかし、これに異種陽イオンを少量ドーブ、あるいは他の立方晶相を分散させても効果は限定的である。より低温側で高速超塑性を発現させるには、過飽和近傍への異種イオン固溶や不定比な立方晶の分散に加えて、 $0.2\mu m$ 以下への微細粒化が必要である。また、材料合成と超塑性変形の両面において、結晶粒サイズのポアの収縮・拡大の機構変化が重要なことが示唆された。

研究成果の概要（英文）：In tetragonal  $ZrO_2$ -base oxides, material conditions were investigated for the occurrence of high-strain-rate superplasticity (HSRS) at lower temperatures. Even in undoped high-purity Y-TZP, HSRS was found to occur for a certain combination of the grain size and sintered density. For this combination, positive effects were limited for minor additions of other cations and for the dispersion of some cubic phases. For attaining HSRS at lower temperatures, fine grain sizes smaller than  $0.2\mu m$  is necessary in addition to nearly supersaturating cation doping or the dispersion of nonstoichiometric cubic phases. The results also indicated that a transition in the mechanisms of pore annihilation and growth is important for material processing and superplastic deformation, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：構造用セラミックス、高速超塑性、微細粒緻密化、不定比化合物、固溶体

## 1. 研究開始当初の背景

超塑性とは、引張応力を受けた物質が破断するまでに大きな塑性ひずみを示す性質のこ

とで、これを利用すると、材料を目的形状まで精密に塑性成形できる。セラミックスでも正方晶  $ZrO_2$  (Y-TZP) を初めとする材料の精

密塑性成形への応用が期待されているが、金属材料のような産業応用に至っていない。これは、セラミックス超塑性の発現温度が1400℃～1650℃と高いために加工治具の材質選択が難しく、発現ひずみ速度が約 $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と低いので加工に長時間を要するためである(長さ10mmの材料を20mmに伸ばすために3時間)。以上の問題の克服には、基本過程である粒界すべりをより低温側で加速し、かつそこで促進されるはずの粒界損傷発生を強く抑制することが必要である。しかし、そのための材料学的要件は明らかにされておらず、国内外での研究は未着手である。

## 2. 研究の目的

正方晶 $\text{ZrO}_2$  (Y-TZP) を主要な構成相とする酸化物系を対象として、より低温・高速で超塑性が発現するための条件を粒界偏析、相の不定比性、微細粒緻密化の点から明らかにする。また、得られた知見を統合化し、1350℃以下の温度で負荷可能なひずみ速度が $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上に達する低温・高速超塑性セラミックスの創製を目指す。

## 3. 研究の方法

3モル $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定型正方晶 $\text{ZrO}_2$  (3Y-TZP) の高純度微粉末 (99.97%、平均粒子径28 nm) を主要出発材として用い、(1) 粒界ドーブと共偏析、(2) 母相と複分散相の不定比性制御、(3) 焼結合成のための微細粒緻密化の3点から検討を進めた。(1) では、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 等の高純度酸化物を単独ないし複数、少量 (0.5～1.0 mol%) あるいは第2相を生じ始める限界近傍まで添加した。(2) では、固溶限界を超えて加え、焼結時の反応によって第2～3相を生じさせる方法を採用した。(3) では常圧等温焼結、常圧2段焼結、放電焼結の各手法を用いた実験的検討を行うとともに、拡散機構に基づいた理論解析を行った。

焼結合成した試料から図1に示す形状・寸法の平板型引張試験片を切り出し、真空ないし大気圧下で超塑性変形試験を行った。試験温度は1200～1550℃、また初期ひずみ速度は $2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ を用いた。

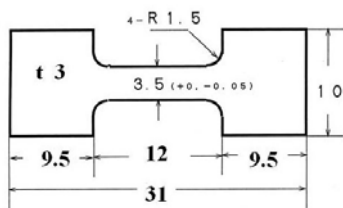


図1超塑性試験片.

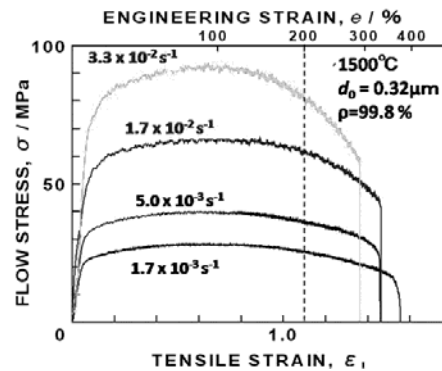


図2 高純度無添加3Y-TZPの高速超塑性発現

変形前の焼結組織および変形後組織の観察・計測には高分解能の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、エネルギー分散型X線分光器 (EDS) の付属した走査型透過型電子顕微鏡 (STEM)、偏光子が付属の光学顕微鏡 (OM) を用いた。記録されたデジタル画像から、結晶粒径 ( $1.56 \times$  平均切片長さで定義)、粒界損傷の寸法分布等の計量を行った。また本研究の密度計算では、3Y-TZPがHfを含むことを考慮した密度値として $6.11 \text{ g/cm}^3$ を用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 粒界ドーブと共偏析

基本系となる3Y-TZPであっても、高ひずみ速度域での既存報告を見受けないことから、高純度・無添加の3Y-TZPを対象に、高速超塑性の発現の可否を検討した。常圧下の等温および2段焼結法で、粒径と相対密度の組合せを変化させた試料を作成し、高温変形挙動を調べた。

その結果、2段焼結によって結晶粒径が $0.32 \mu\text{m}$ 以下でかつ相対密度が99%に達する組合せで、無添加・高純度の3Y-TZPであっても高速超塑性 (ひずみ速度 $\geq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で破断伸び $\geq 200\%$ ) を発現することが見出された (図2)。また等温焼結で焼結した場合は、焼結後期の密度-粒径曲線が2段焼結と異なるために、上記の組合せを得ること、すなわち高速超塑性の発現が難しいこと、また、その理由が残留する微細ポアに起因することが分かった。

以上の結果に基づいて、高速超塑性を発現した無添加3Y-TZPを基準材として、異種イオンのドーピング効果を検討した。まず、異種陽イオンを少量 (0.5 mol%) 添加した場合について、結晶粒径 $0.33 \pm 0.02 \mu\text{m}$ かつ相対密度 $\geq 99.5$ となるように焼結した試料を対象に、高ひずみ速度域における特性変化を調べた。

焼結材の粒界にはYとドーピングしたイオンの粒界偏析 (図3) が確認された。図4に例示するように、偏析に伴って高速超塑性の延性が増大する場合、減少する場合、ほとんど変

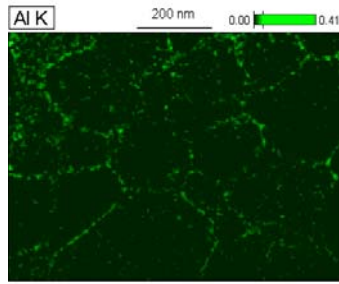


図3 Al添加材の粒界偏析。

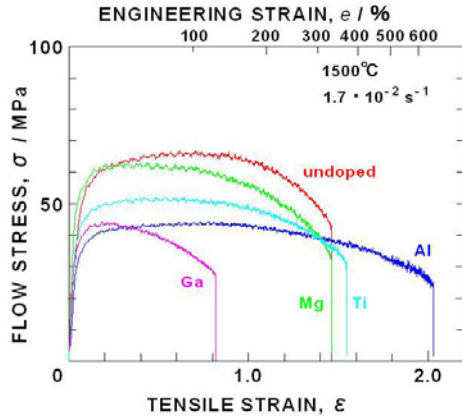


図4 粒界偏析による高速超塑性特性の変化。

化しない場合が現れた。また、このような延性変化は変形応力の変化とは一定の関係を示さず、粒界損傷の発生速度と強く相関していることが分かった。一定の粒径-密度関係の下での検討であることから、添加による緻密化促進ないし遅延に起因する見かけの効果は除外される。以上より、偏析イオンは変形応力(拡散速度の関数)と損傷核発生速度の両者を変化させるが、高速超塑性の延性変化は後者によるものと結論され、その変化はドーピングによる粒界・表面エネルギー(粒界強度)の変化に起因することが示唆される。

以上の結果から、延性促進効果の認められたイオンを単独ないし複合添加し、より微細粒で緻密化する手法を検討した。しかしながら、0.5~1.0 mol%の少量ドーブと常圧焼結の組合せ手法では微細粒と緻密化に限界があり、高速超塑性の発現温度を大きく低下させることは困難なことが明らかとなった。このため、以下ではより多量のドーピングを検討した。

次の対象として、本研究に先だって検討の  $(Y_2O_3, MgO)_x \cdot (Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{1-x}$  を基本系に用い、他種イオンを加えた系を加えて検討した。前節の結果を考慮した2段焼結によって、この系では緻密化後の平均粒径を  $0.2 \mu m$  近傍に微細粒化することが可能なことが見出された(図5)。第2相が生成し始める固溶限界近傍の組成では、ひずみ速度  $2 \times 10^{-2} s^{-1}$  の高速超塑性が  $1350^\circ C$  未満の温度域で可能となることが確認された。

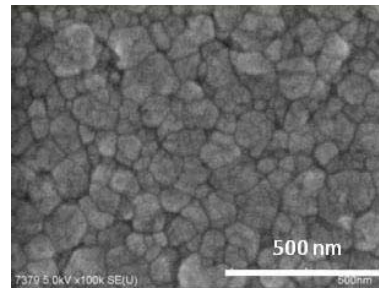


図5 微細粒緻密化焼結した  $(Y_2O_3, MgO)_x \cdot (Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{1-x}$  系固溶体。

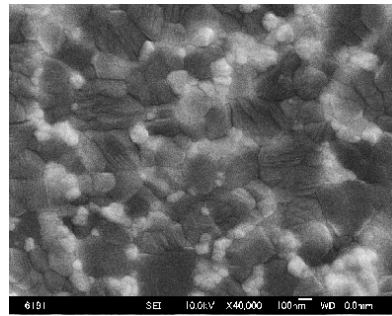


図6 反応焼結によるY-TZP基複合材料の合成。

以上の結果については、前節における検討からは、Tiの固溶・偏析に伴う拡散促進と粒界損傷の発生に対する抵抗力の増大によるものと見なされる。すなわち、Tiの固溶によるZrイオンの拡散促進効果とTiの偏析による粒界結合の強化(粒界/表面エネルギー比の低下)の重畳によってより低温側での高速超塑性が可能になったと考えられる。

## (2) 母相と複分散相の不定比性制御

本研究では母相と分散相の不定比性制御と微細粒化の重畳による変形および付随調整機構の促進を調べた。前節で検討の固溶体を母相とし、非化学量論組成の  $MgO-Al_2O_3$  系立方晶相(Fd3m)の分散複合化を検討した。組成設定した成形体を常圧下で加熱することによって、反応焼結が進行して2~3相構造の複合材料の合成が可能なが分かった(図6)。

このようにして合成した分散・複合系材料では、高速超塑性の発現が確認され、その発現温度が結晶粒径の減少とともに低下する傾向を示した。焼結合成に当たって、通常の等温焼結では微細粒での緻密化が難しく、2段焼結による方がより容易なことが見出された。

本研究に先立つ検討では、第2~3相が分散・複合する系は固溶体系よりも高速変形に耐えて大きな延性を示す一方で、特性発現に  $1500 \sim 1550^\circ C$  以上の温度を要することが認められている。本研究の組成制御により、分散・複合系における高速超塑性の発現温度を

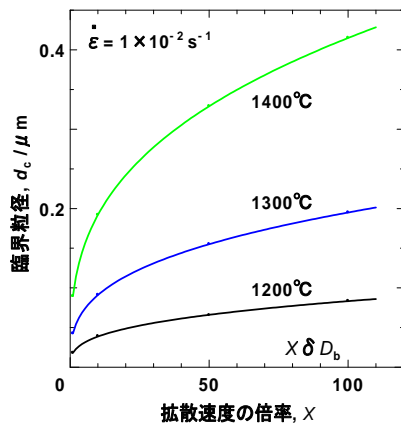


図7 臨界粒径の温度および拡散速度依存.

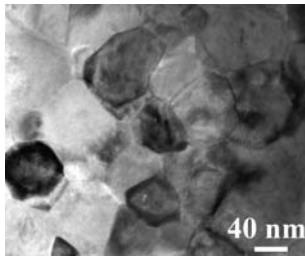


図8 放電焼結で微細粒緻密化したAlドープY-TZP (粒径80 nm).

100~150°C下げることが可能で、先述のように、その下降幅は細粒化の程度に依存する。

分散・複合系では、各相の均等な微細粒化が難しい傾向にある(図6:最大粒径が約0.3 μm)。この場合、粒径の最も大きな相が高速ひずみ速度下での持続的変形の可否と低温側の限界を左右すると考えられる。この観点から、粒界損傷の核発生が生じる臨界の粒径・ひずみ速度・拡散速度の関係を検討した結果を図7に示す。一定温度に対して、価数の異なるイオンや化学量論組成からのずれを拡大させて拡散速度を高めると、臨界粒径は増大する。しかし、温度が低下するほどその増分は縮小する。用いた仮定や拡散データに起因して、絶対値の保証は難しいが、ひずみ速度と粒径の変化に対するY-TZPの挙動変化を再現することから、見積りとしての意味は持つであろう。1300°Cでは0.2 μm以下、1200°Cでは0.1 μm以下への微細粒化が必要と予測される。したがって、今後、何らかの手法で、最大粒径をより微細化できれば、1300°Cよりも低温側での高速化が期待できよう。

### (3) 焼結合成のための微細粒緻密化

固溶体系および分散・複合系の合成に際して、焼結挙動の追跡を行った。前節の固溶体系および分散・複合系とも、常圧下での合成では、等温焼結に比べて2段焼結法の方が同一粒径に対して緻密度が高かった。2段焼結法主に単相材料に対して検討されてきたが、

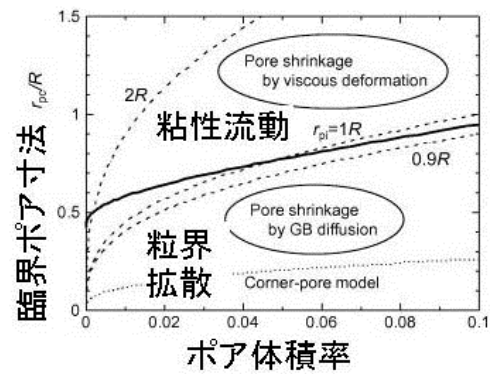


図9 焼結最終段階におけるポア消滅の解析と機構遷移.

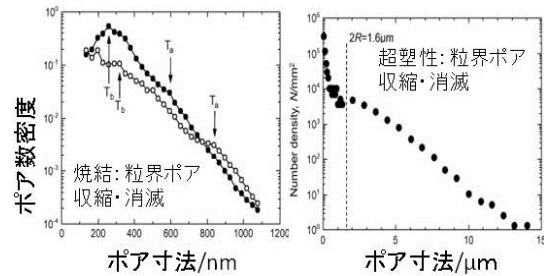


図10 焼結最終段階(左)と超塑性変形(右)におけるポア実測寸法分布.

分散・複合材に対しても有効である。ただし、本研究の範囲では微細粒化に限界があり(図5、6)、組成設定や加熱スケジュール等の点で検討の余地があると考えられた。

常圧焼結と並行させて、放電焼結法(SPS)を用い他微細粒緻密化を検討した。無添加あるいは異種イオンをドープしたY-TZP、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ スピネルなどの系で、微細粒を保ったまま緻密化する焼結条件を明らかにした。得られた焼結体は粒径100 nm以下まで微細化し(図8)、可視光に対して透明性を示すまで緻密化した(残留ポア0.05%以下)。しかし、本法による微細粒緻密化材は超塑性の促進に有効ではなく、その理由について今後の検討が必要である。

実験的検討とともに、拡散機構に基づく理論解析を行った。その結果、粒成長と緻密化が併走して粒組織を決定する最終段階では、ポア体積率ないしポアサイズが減少すると、ポア収縮・消滅の機構が粘性流動(核酸で整合された粒界すべり)から拡散機構に遷移すること(図9)、遷移に起因して生じるポアの寸法分布の屈曲(図10(左))等の事象が明らかとなった。超塑性変形中に粒界で発生し、変形量を限定する粒界ポアの寸法分布(図10(右))にも焼結時と同様の屈曲を生じる。この現象も焼結の逆過程として本モデルによって説明できる。以上の解析結果から、寸歩分布の屈曲点に働きかける組成・組織制御が微細粒緻密化と粒界損傷抑制の両方にとって重要であることが結論される。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計25件:全件査読有)

- ① K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Y. Sakka, K. Hiraga, Development of high-strain-rate superplastic oxide ceramics based on flow mechanism, Materials Science Forum, 査読有, vol.735, (2013), 9-14. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.735.9.
- ② K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga and Y. Sakka, Effect of loading schedule during SPS processing for attaining dense  $MgAl_2O_4$  spinel polycrystal, Journal of the Euro Ceramics Society, 査読有, vol.32, (2012), 2303-2309. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.016.
- ③ B.-N. Kim, K. Hiraga, S. Grasso, K. Morita, H. Yoshida, H. Zhang, Y. Sakka, High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, vol.120, (2012), 116-118. DOI: 10.2109/jcersj2.120.116.
- ④ H. Zhang, Z. Li, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Effect of alumina dopant on transparency of tetragonal zirconia, Journal of Nanomaterials, 査読有, vol. 2012-269064, (2012), 269064, 1-5. DOI: 10.1155/2012/269064.
- ⑤ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, H. B. Zhang, Diffusive model of pore shrinkage in final-stage sintering under hydrostatic pressure, Acta Materialia, 査読有, vol.59, (2011), 4079-4087. DOI:10.1016/j.actamat.2011.03.032.
- ⑥ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, H. B. Zhang, Shrinkage of pores located at grain corners by grain-boundary diffusion, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, vol.94 (2011), 982-984. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.044070.x
- ⑦ K. Hiraga, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, Y. Sakka, M. Tabuchi, High-strain-rate superplasticity in oxide ceramics: a trial of micro-structural design based on creep-cavitation mechanisms, Acta Metallurgica Sinica & English Letters, vol, 査読有, 24, (2011), 195-204.
- ⑧ H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Yamamaka, K. Soga, T. Yamamoto, Low-temperature spark plasma sintering of yttria ceramics with ultrafine grain size, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, vol. 94, (2011), 3301-3307. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04583.x.
- ⑨ H. Zhang, Z. Li, B. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka and J. Blendell, Highly infrared transparent nanometric tetragonal zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, vol.94, (2011), 2739-2741. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04680.x.
- ⑩ K. Hiraga, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, M. Tabuchi, Cavitation failure during superplastic tensile loading in oxide ceramics, J. Physics: Conference Series, 査読有, vol.1240, (2010), 012145 5-1-012145-4.
- ⑪ K. Hiraga, H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, Enhanced densification and grain-size refinement in cation-doped tetragonal zirconia, Advances in Science and Technology, 査読有, vol.62, (2010), 227-231.
- ⑫ K. Hiraga, K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Fracture toughness of a silica-doped cubic zirconia, Materials Science Forum, 査読有, vols.338-342, (2010), 3846-3851.
- ⑬ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Densification behavior of a fine-grained  $MgAl_2O_4$  spinel during spark plasma sintering (SPS), Scripta Materialia, 査読有, vol.63, (2010), 565-568.
- ⑭ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Spark-Plasma-Sintering (SPS) Processing of High Strength Transparent  $MgAl_2O_4$  Spinel Polycrystals, Ceramics International, 査読有, vol.212, (2010), 19-29.
- ⑮ H. Yoshida, K. Morita, B.N. Kim, K. Hiraga and T. Yamamoto, Doping-amount and temperature dependence of superplastic flow in tetragonal  $ZrO_2$  polycrystal doped with  $TiO_2$  and/or  $GeO_2$ , Acta Materialia, 査読有, vol.57, (2009), 3029-3038.
- ⑯ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Fabrication of high-strength transparent  $MgAl_2O_4$  spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering (SPS) conditions, Journal of Materials Research, 査読有, vol. 29 (2009), 2863-2872.
- ⑰ K. Hiraga, K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Fracture toughness of a

silica-doped cubic zirconia (8Y-CSZ), Materials Science Forum, 査読有, vols.638-642, (2010), 3846-3851.

[学会発表] (計 51 件)

- ① K. Hiraga, High-strain-rate superplasticity in yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) with and without cation doping, International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, 2012/5/22, Dresden, Germany.
- ② 平賀啓二郎, セラミックスにおける低温高速超塑性の可能性, 日本セラミックス協会 2013 年秋季シンポジウム, 2012/9/19, 名古屋大学.
- ④ K. Morita, Development of high-strain-rate superplastic oxide ceramics based on flow mechanism, 11th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials, 2012/6/4, Albi, France.
- ⑤ H. Yoshida, Grain boundary nanostructure control for the improvement of high temperature ductility in oxide ceramics, 6<sup>th</sup> International Conference on Strength of Materials, 2012/8/22, Bangalore, India.
- ⑥ K. Hiraga, Tensile failure in high-purity tetragonal zirconia (3Y-TZP) during high strain-rate superplastic deformation, The 9<sup>th</sup> International Meeting of Pacific RIM Ceramic Societies, 2011/7/5, Cairns, Australia.
- ⑦ 平賀啓二郎, Y-TZP の高速超塑性に及ぼす陽イオン添加の影響, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011/9/7, 北海道大学.
- ⑧ K. Hiraga, High-strain-rate superplasticity in oxide ceramics: a trial of microstructural design based on creep-failure mechanisms, The 7<sup>th</sup> China-Japan Bilateral Symposium on High-Temperature Strength of Materials, 2010/8/24, 大連理工大学国際会議中心, 中国.
- ⑨ K. Hiraga, High-Strain-Rate Superplasticity and failure in undoped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP), 4<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Ceramics (3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics, 2010/11/17, 大阪国際会議場.
- ⑩ H. Yoshida, Improvement of high temperature ductility in TZP through controlling of grain boundary chemistry, The 27th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 2010/11/26, 仁川市、韓国.
- ⑪ B.-N. Kim, Synthesis of fine-grained transparent oxide ceramics by spark-plasma sintering under low heating rate control, 2010/6/9, Montecatini Terme, Italy.
- ⑫ K. Morita, Densification mechanism of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during spark-plasma-sintering, 12th International Ceramics Congress (CIMTEC2010), 2010/6/8, Montecatini Terme, Italy.
- ⑬ K. Morita, High temperature flow behavior of textured  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystals, The 13<sup>th</sup> International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, 2010/6/29, 志摩観光ホテル.
- ⑭ K. Morita, High-strain-rate superplastic flow mechanism in ZrO<sub>2</sub>-30 vol% spinel two-phase composite, International Conference on Superplasticity in Advanced Material, 2009/6/30, Bell Harbor Conference Center, USA.
- ⑮ K. Hiraga, Cavitation failure during superplastic tensile loading in oxide ceramics, 15<sup>th</sup> International Conference on the Strength of Materials, 2009/8/20, Technische Universität Dresden, Germany.
- ⑯ H. Yoshida, Superplastic flow in tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystal doped with TiO<sub>2</sub> and/or GeO<sub>2</sub>: grain boundary chemistry related matter transport, 15<sup>th</sup> International Conference on the Strength of Materials, 2009/8/20, Technische Universität Dresden, Germany.
- ⑰ 平賀啓二郎, 高速超塑性セラミックスのナノ材料科学, 日本金属学会 2010 年春季講演大会, 2010 年 3 月 28 日, 筑波大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平賀 啓二郎 (HIRAGA KEIJIRO)  
北見工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 80354190

### (2) 研究分担者

金 炳男 (KIM BYUNG-NAM)  
(独)物質・材料研究機構・主席研究員  
研究者番号: 50254149  
森田 孝治 (MORITA KOJI)  
(独)物質・材料研究機構・主幹研究員  
研究者番号: 20354186  
吉田 英弘 (YOSHIDA HIDEHIRO)  
(独)物質・材料研究機構・主幹研究員  
研究者番号: 80313021

### (3) 連携研究者

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)  
(独)物質・材料研究機構・ユニット長  
研究者番号: 00354217