

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(A) (一般)
研究期間：2014～2016
課題番号：26249088
研究課題名(和文)セラミック双結晶の粒界構造ユニット形成の体系化

研究課題名(英文)Grain boundary structure of ceramics

研究代表者

山本 剛久 (Yamamoto, Takahisa)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20220478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,400,000円

研究成果の概要(和文)：方位関係が異なる結晶が互いに接する結晶粒界には、格子不連続性を緩和する配位多面体が形成される。多結晶体の物性は、この粒界構造と密接に関係する。本課題では、結晶粒界に起因する種々の現象について調べ、その現象と粒界構造との相関について調べた。例えば、電界印加に伴うセラミック圧粉体の急峻な緻密化現象について行った研究では、結晶粒界に優先的に作用する外部電界に起因して、結晶粒界及びその近傍が大気中において強還元状態になること、この効果を利用して大気中において窒化が生じること、粒界還元状態は結晶粒の方位関係に依存することなどをはじめとした成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Unique coordination polyhedral are formed at grain boundaries, which are different from those in grain interiors. These unique coordination polyhedral often affect physical properties of polycrystals. In this study, we investigated that the relationship between the grain boundary structures and phenomena due to the unique coordination polyhedras. For example, applied electric fields greatly enhance the shrinkage rate of ceramic green compacts. The electric fields tend to concentrate at grain boundaries. The concentration of the fields were found to reduce at/near grain boundaries by using HR-TEM/STEM, EELS and so on. In order to use the reducing phenomena, we could successfully nitride oxide ceramic in air. In addition, the reducing effects were revealed to depend on the grain orientation relationship.

研究分野：セラミック材料学

キーワード：結晶粒界 原子構造 TEM STEM EELS 焼結

1. 研究開始当初の背景

方位関係が異なる結晶が互いに接する結晶粒界には、格子不連続性を緩和する配位多面体（構造ユニット）が形成される。この構造ユニットは、方位関係に依存して多様に変化し、僅か数ナノ程度の大きさにもかかわらず、しばしば、材料のマクロ物性を大きく変化させる。このような結晶粒界に起因する種々の現象と粒界構造との相関は未だ詳細は明らかにされていない。

2. 研究の目的

本課題は、結晶方位関係と粒界に形成される構造ユニットの相関性を体系化させることを念頭おき、粒界現象に関わる種々の物理現象と結晶粒界との関係性について調べた。

3. 研究の方法

ここでは、粒界現象の一つとして外部電界を印加した時に生じるセラミック圧粉体の急峻な緻密化現象について得られた結果について示す。

原料粉末には市販の高純度粉末を用いた。一軸加圧、静水圧プレスにより約 $5 \times 5 \times 15$ mm形状の成型体を作製し、その長手方向両端面に白金ペーストを用いて電極を固定した。電圧印加には直流高圧安定化電源を使用し、焼結挙動の測定には電圧印加機能を付加した示差熱膨張計を用いた。300mAの電流上限を設定し $50\text{V/cm} \sim 175\text{V/cm}$ の定電圧を印加しつつ 300°C/h の速度で昇温することで圧粉体の緻密化処理を行った。微細構造観察はSEM、TEMを用い、結晶構造解析は主にXRDを用いて行った。

4. 研究成果

4.1. BaTiO₃圧粉体

電圧を印加した状態で昇温を行った結果、一部の条件においてフラッシュ領域が生じることを確認した。 75V/cm 以上の電圧印加条件において、電流値の急激な増加（フラッシュ領域）が確認され、フラッシュ焼結が起きていることが分かる。特に 100V/cm 印加時の試料では 1023°C でフラッシュ焼結現象が生じ、約90%の相対密度が得られた。しかしながら、フラッシュ焼結終了後の相対密度は、印加する電圧を上げるごとに低下する傾向が認められた。この結果は高電圧下での絶縁破壊に起因する放電の影響によるものであり、投入した電力が焼結に有効に作用していないと考えられる。図1(a)に示すようにフラッシュ焼結後の試料には、放電痕が形成されている。放電痕近傍の微細組織をTEMを用いて観察したところ、粒界に第二層が形成されていることが見出された。図1(b)に第二相付近のTEM明視野像を示す。第二相を構成する物質についてEELSとSADPを用いて分析を行ったところ、この相は準平衡相であることが判明した。さらに、EBSD分析によって、第二相の析出は粒界の結晶構造に依存し、粒界の

整合性が高いほど第二相が析出しにくい傾向があることが見出された。さらに、放電を起さずに最大限の焼結効果を得るため、フラッシュが生じる限界の電流値となるよう電流制御を行って焼結を試みたところ、放電痕の無い、均一かつ高密度の焼結体を約 1020°C で得ることに成功した。

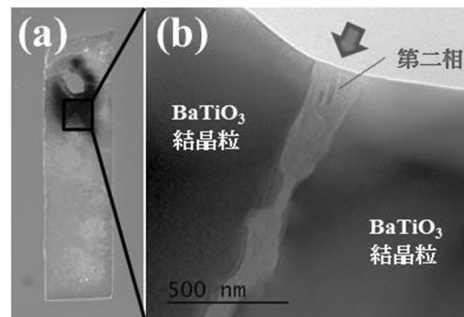


図1(a)焼結体外観、(b)粒界第二相

4.2 ZrO₂系試料

純粋なジルコニア焼結体

電圧印加には直流高圧安定化電源を使用し、焼結挙動の測定には電圧印加機能を付加した示差熱膨張計を用いた。 300mA の電流上限を設定し 175V/cm の定電圧を印加しつつ 300°C/h の速度で昇温させ緻密化現象を発現させた。上限値である 300mA 到達後は、定電流制御へ移行させた後 1350°C において5分、又は3時間の保持を行った。また、比較の為に同様の熱処理条件で通常焼結を行った。

印加電圧 175V/cm の条件下では 1335°C において電流値の急激な増加を確認し、フラッシュ現象が発現した。通常焼結を含め全ての条件で保持時間終了時に相対密度98%以上となる線収縮を確認した。通常焼結では 1000°C 付近で相転移が生じ、試料が破壊されて粉体となった。一方、フラッシュ焼結を行った試料では $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で相転移が生じ体積膨張が確認されたにも関わらず、図2に示すように室温においてもバルク体を保っていた。バルク体の作成が可能となった要因を調べる為にXRDによる結晶構造解析を行ったところ、3時間の保持を行った試料において結晶の $\langle 001 \rangle$ 方向が電界方向と平行に配向している事が明らかとなった。これは保持時間中に酸素イオン伝導が容易な方向へと結晶粒が回転した為に生じたと考えられる。しかしながら、5分保持の試料にこの配向は確認されておらず、結晶の配向はバルク合成の決定的な要因とはならない。そこで、SEMとTEMを用いて微細構造の観点から検討を行った。その結果、粒界近傍のTEM明視野像から、粒界に第二相が形成されている事が明らかとなった(図3)。また、この第二相はZrとOを有するアモルファス相であり、この第二相が $t\text{-}m$ 相転移によって生じた亀裂をつないでいる事が明らかとなった。そのため、この第二相の存在がフラッシュ焼結によって純粋なZrO₂のバルク体の形成が可能となる主要因で

あると考えられる。また、この第二相は相転移温度付近まで、粘性を持った状態であったと考えられる為、ジュール加熱以外のフラッシュ現象特有な要因で生成されたと考えられる。

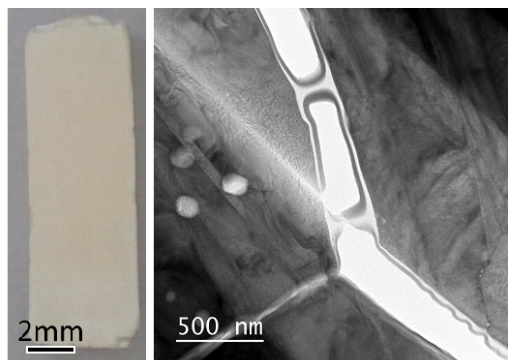


図 2 (a) 室温においてもバルク形状を維持できた純粋なジルコニア焼結体の外観
(b) 結晶粒界 TEM 像の一例

ジルコニア焼結体の窒化現象

300mA の電流制限値とし、15~150V/cm の電圧を試料に印加した時の炉体温度と電流の関係を図 3 に示す。炉温の上昇に伴って試

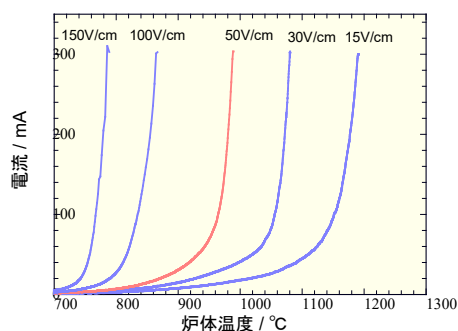


図 3 炉体温度と試料電流の関係

料に流れる電流値が徐々に上昇し、ある温度を超えると電流値が急峻に増加、制限電流値に達することが確認された。試料断面を観察した結果、いずれの試料でもジルコニアが還元された事を示す黒色化を確認した。しかしながら、150V/cm の高電圧印加試料では、中心の一部のみが黒色化していた。これは、電流が一部だけに集中したために、試料全体が還元されなかったことに起因するものと考えられる。一方、15V/cm の低電圧印加では、全体的に還元が進み広い領域で黒色化が認められたが、窒化を確認できなかった。この原因は、窒化が生じる前に試料が十分緻密化したため、試料内部に窒素が供給されなかったものと考えられる。窒化の為に大気を取り込める開気孔を維持した状態で制限電流値に達し、かつ、電流が一部に集中しない電圧とする必要がある。そこで、この条件が得られる印加電圧を調べたところ、50V/cm において大気を内部に取り込める開気孔が維持され、かつ、広い範囲で黒色化が生じることを確認した。これらの圧粉体の緻密化挙動と

それぞれの試料断面組織を図 4 に示す。さら

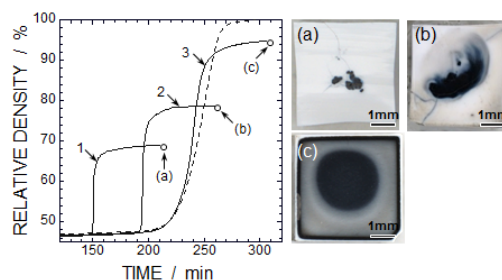


図 4 プロットは緻密化温度依存性を示しており、曲線 1 は 150V/cm、曲線 2 は 50V/cm、曲線 3 は 15V/cm の印加電圧の結果。それぞれの曲線中に示した (a), (b), (c) の時点での試料の断面組織をそれぞれ右に示している。

に、この印加電圧 50V/cm において、制限電流値の最適化を行った。その結果、制限電流値が 500mA の条件において、試料内部に金属光沢を有する領域が確認された。その組織を図 5 に示す。TEM による観察、EELS、EDS による分析の結果、この金属光沢を有する領域は、窒化ジルコニウムと同様の結晶構造を有し、かつ、酸素が約 20% 固溶した酸窒化ジルコニウムである事が明らかとなった。その結果を図 6 に示す。

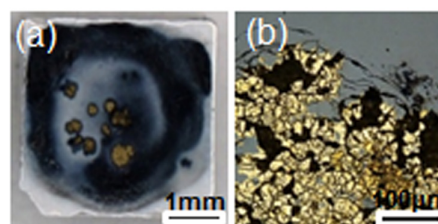


図 5 (a) 試料中で生じた強還元領域に対応する断面組織、(b) その一部に形成された窒化領域の組織

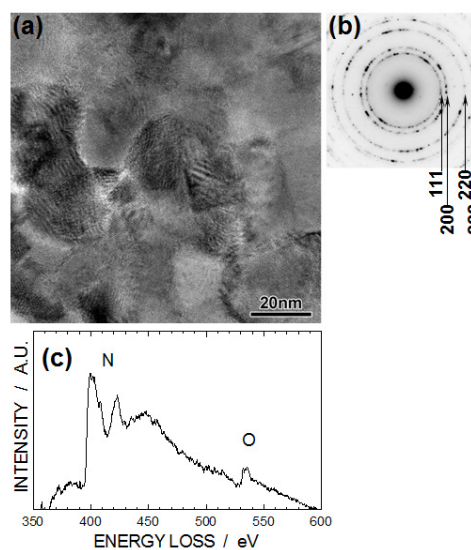


図 6 窒化部分の (a) TEM 像、(b) 回折図形、(c) EEL スペクトル

ジルコニアの強還元

市販の ZrO_2 および $3mol\%Y_2O_3-ZrO_2$ 粉末 $1mol\%Y_2O_3-ZrO_2$ 粉末を調整した。粉末調整後、約 $5 \times 5 \times 15mm^3$ の圧粉体を作製し、その長手方向両端面に白金ペーストで白金箔を固定し電極とした。電圧印加には直流高圧安定化電源を使用し、収縮挙動の測定は電圧印加機能を付加した示差熱膨張計を用いた。昇温速度 $300^\circ C/h$ 、印加電圧 $50V/cm$ 、電流制限値 $300mA$ の条件下で、収縮過程、試料電流の測定を行った。試料電流が制限値に到達後、直流高圧安定化電源を定電流制御へと移行し、1時間の保持を行った。

設定条件において圧粉体を昇温させたところ、約 $1200^\circ C$ において試料電流が急激に増加するフラッシュ現象が生じることを確認した。この状態で1時間保持を行った結果、焼結終了後においてもバルク形状の焼結体が得られた。この焼結体の相対密度は91%程度であった。焼結終了後の組織を確認すると、フラッシュ焼結特有の現象が生じていることを見出した。図7に焼結体の外観および正負電極近傍での断面組織をそれぞれ示す。図7(b)に示すように正極側では僅かに黒色化が認められ、さらに、負極側ではより明瞭に黒色化が生じていることが分かる(図7(c))。この黒色化は、強還元作用に起因する過剰酸素空孔に起因するものと考えられる。この過剰酸素空孔に起因して室温での結晶系が変化することが見出された。黒色化が顕著である負極近傍の断面部分と通常焼結体のXRD測定の結果、通常焼結体では、ほぼ単斜晶単相であるのに対して、黒色化が確認された負極断面においては単斜晶固有の回折ピーク強度が大きく減少し、正方晶の回折ピーク強度が増加していることが分かった。すなわち、電圧印加による過剰酸素空孔の導入が、本来高温で安定である正方晶を非平衡的に室温まで安定化させたものと考えられる。

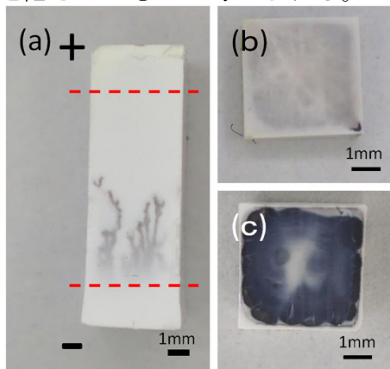


図7 (a) 試料外観、(b) 正極側断面組織、(c) 負極側断面組織

4.3. 過剰酸素空孔形成が及ぼす緻密化挙動への影響

ここでは、過剰酸素空孔の効果が緻密化挙動にどのように影響するかについて $BaTiO_3$ をモデル材として得られた結果について示す。

最大電流を $300mA$ とし、 $75 \sim 200V/cm$ の電圧を印加した焼結実験では、いずれの電圧を印加した試料でも電流値の急峻な上昇が認められ、同時に急激な収縮速度の上昇が確認された。また、印加する電圧が高いほど、より低温においてフラッシュ現象が発現した。この傾向はこれまでジルコニアセラミックなどで報告されている結果と一致する。しかし、フラッシュ焼結によって得られた焼結体内部には、 $BaTiO_3$ とは組成の異なる組織が形成されており、一部の粒界においては、粒界第二層の生成が認められた。この組織は、すでに4.1において示したものと一致する。電流が急峻に増加する直前の値を制限電流値として新たに設定し、この制限電流値に達した時点で電流値を一定とする電流制御フラッシュ焼結を考案した。この時の焼結時の相対密度の時間変化を図8に示す。この新規焼結法により、低温において均一かつ放電による粒界第二層のない組織を有する焼結体を得ることに成功した。一方、この試料を薄片化しTEMを用いて観察したところ、一部の粒界において酸素空孔が過剰に導入されていることを突き止めた。この酸素空孔は、焼結時の電流/電圧によって過剰生成したものと考えられる。このことから、フラッシュ現象発現時の電流値の急峻な増加の要因の一つとして、粒界における酸素空孔の増加が寄与している可能性が考えられる。この結果を図9に示す。

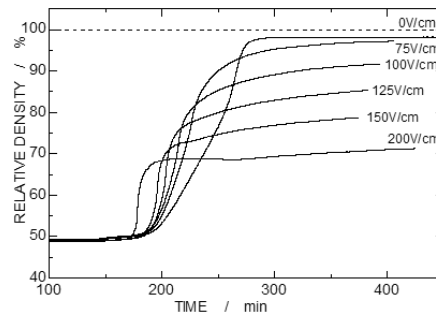


図8 昇温時間経過と相対密度との関係

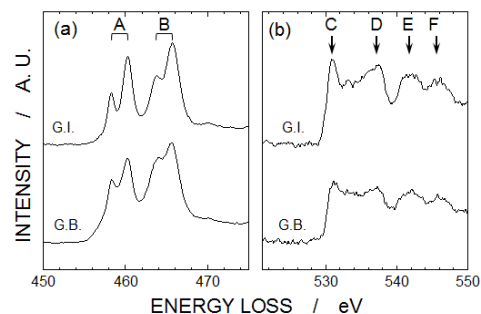


図9 Ti L23 および O K-edge EEL スペクトル 図中 GI のスペクトルは結晶粒内、GB は結晶粒界から取得したスペクトル。それぞれの形状が粒界において変化していることが分かる。この変化は結晶粒界が還元されたことと対応している。

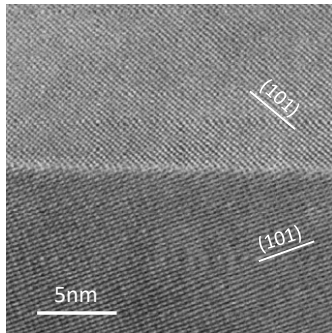


図 10 図 9 で示した還元された結晶粒界の HRTEM 像。粒界部に第二相などは形成されていないことが確認できる。

最後に図 11 に外聞電界を除去した時の緻密化挙動の変化を測定した結果を示す。

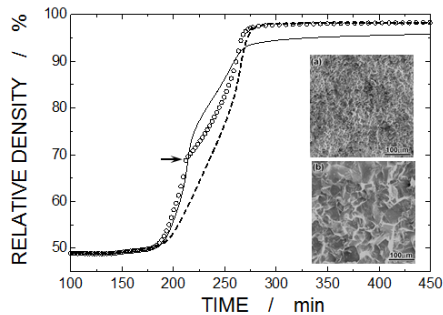


図 10 緻密化挙動の昇温時間依存性。図中破線の結果は通常焼結、実線は電界印加での状態、○で示した曲線は矢印の時点で印加電圧を除去した時にそれぞれ対応する。

図 10 に示すように外部電界の印加は初期においては緻密化を促進させる効果が認められるが、最終的には到達密度を制限することとなる。これは、図 8 に示した粒界強還元によって形成した過剰酸素空孔に起因するものと考えられる。

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 16 件)

上述した成果に対応する雑誌論文 (以下、全て査読あり)

① A. UEHASHI, H. YOSHIDA, T. TOKUNAGA, K. SASAKI, T. YAMAMOTO, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 123 [6] 465-468 (2015).

<http://doi.org/10.2109/jcersj2.123.465>

② H. YOSHIDA, A. UEHASHI, T. TOKUNAGA, K. SASAKI, T. YAMAMOTO, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 [4] 388-392 2016

<http://doi.org/10.2109/jcersj2.124.P4-1>

③ N. Morisaki, H. Yoshida, K. Matsui, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, *Appl.*

Phys. Lett. 109, 083104 (2016)

Doi: 10.1063/1.4961624

④ N. Morisaki, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, *J Am Ceram Soc.* 2017; 印刷中

DOI: 10.1111/jace.14954

⑤ Yu Nakagawa, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, *J Am Ceram Soc.* 2017; 印刷中

DOI: 10.1111/jace.14938

それ以外

⑥ SY. Choi, SD Kim, M. Choi, HS Lee, J. Ryu, N. Shibata, T. Mizoguchi, E. Tochigi, T. Yamamoto, SJL. Kang, Y. Ikuhara,

DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01245

⑦ I. Sugiyama, Y. Mizumukai, T. Taniuchi, K. Okada, F. Shirase, T. Tanase, Y. Ikuhara, T. Yamamoto, *Inter. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 52[7] 245-251 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.002>

⑧ S. Kobayashi, Y. Mizumukai, T. Ohnishi, N. Shibata, Y. Ikuhara, T. Yamamoto, *ACS Nano*, 9 (11), 10769-10777 (2015).

DOI: 10.1021/acsnano.5b05720

⑨ S. Okada, S. Kobayashi, K. Ohashi, N. Nishikawa, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* 108, 251905 (2016)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4954945>

⑩ H. Yoshida, K. Morita, BN. Kim, Y. Sakka, T. Yamamoto, *Acta Materialia* 106[5], 344-352 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.037>

⑪ 荒井 重勇, 高橋 可昌, 網野 岳文, 吉田 要, 山本 悠太, 樋口 公孝, 山本 剛久, 武藤 俊介, *金属* 86[12] 1085-1090 (2016).

⑫ Y. Hayashi, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, *Inter. J. Refract. Met. Hard Mater.* 62, 9-13 (2017).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.10.013>

[学会発表] (計 15 件)

① 山本剛久, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム”複合酸化物の構造制御と構造解析”(富山大学 2016.9.16-9.18).

② T. Yamamoto, A. Uehashi, Y. Nakagawa, T. Tokunaga, K. Sasaki, Oxygen vacancy formation due to DC electric fields during flash sintering in BaTiO₃, International conference of Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far from Equilibrium (Tomar, Portugal March 6 - 11, 2016).

③ T. YAMAMOTO, H. YOSHIDA, A. UEHASHI, Y. NAKAGAWA, N. MORISAKI, T. TOKUNAGA, K.

SASAKI, “Flash sintering for BaTiO₃”,
International conference of STAC-9 (つく
ば, 2015/10/19-10/21)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 剛久 (YAMAMOTO, Takahisa)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20220478

(2) 研究分担者

佐々木 勝寛 (SASAKI, Katsuhiro)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 00211938

(3) 研究分担者

徳永 智春 (TOKUNAGA, Tomoharu)
名古屋大学・工学研究科・助教
研究者番号: 90467332

(3) 連携研究者

武藤 俊介 (MUTO, Shunsuke)
名古屋大学・未来材料システム研究所・教
授
研究者番号: 20209985