

# 直接通電を用いたセラミックスの新規塑性加工技術の構築に関する研究

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点機能性粉体・セラミックス分野外場制御焼結グループ

主席研究員 森田 孝治

(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014020)

**キーワード：**通電効果、セラミックス、高温変形

## 1. 研究の目的と背景

本研究の目的は、セラミックスを対象に通電効果を最大限に活用した新規塑性加工プロセスに向けた要素技術の構築を目指すものである。そこで、まずセラミックスの高温可塑性に対する通電効果の発現機構や支配因子を解明することで、原理・原則に裏打された塑性加工技術の要素技術の構築を第一の目標に実施した。

従来の「熱」と「力」に加え、近年は「外場」が材料創製と組織制御の新たな要素技術として国内外で注目されている。その中で「通電」は、セラミックスの焼結・変形などの高温現象に対して顕著な促進効果（低温化や高速化）が見出されており、新技術開発に向けた第3の要素として期待される。

例えば、3mol% $Y_2O_3$ 安定化正方晶  $ZrO_2$  (3Y-TZP) の様な高イオン伝導体の粉末成形体に高電圧を強制的に印加しながら焼結を行うと、図1<sup>1)</sup>に示すように、特定の温度/通電条件以上で急激に電流値が上昇し、通常より数百度(-500°C)低温で極めて急峻な焼結が数秒で起る新規なフラッシュ焼結 (Flash Sintering) 現象が生じることが Rajら<sup>1)-3)</sup>によって報告されている。更に、絶縁性のセラミックスでも、ドーパントの微量添加や不定比性等の組成制御を施せば、同様なフラッシュ現象の発現が確認<sup>4)</sup>されており、伝導性セラミックスに限らず、絶縁性のセラミックスに対しても有効な技術となり得ると期待できる。このことは、難加工性のセラミックスに対して有効な組成・組織制御を図れば、通電効果を最大限利用したセラミックスの新規な低温・高速塑性加工技術の実現が可能であることを示唆している。

このフラッシュ焼結法は、主に常圧（無加圧）焼結で検討が進んでいるものの、加圧焼結や高温塑性加工に対する影響については実施例も少なく、不明な点が多く残されている。セラミックスの高温可塑性に対しては、Conradら<sup>5)-7)</sup>が3Y-TZPの超塑性変形に対して検討した例が有る。Conradらによれば、変形中に高電圧を印可すると、変形応力の低下が確認され、その結果、超塑性伸

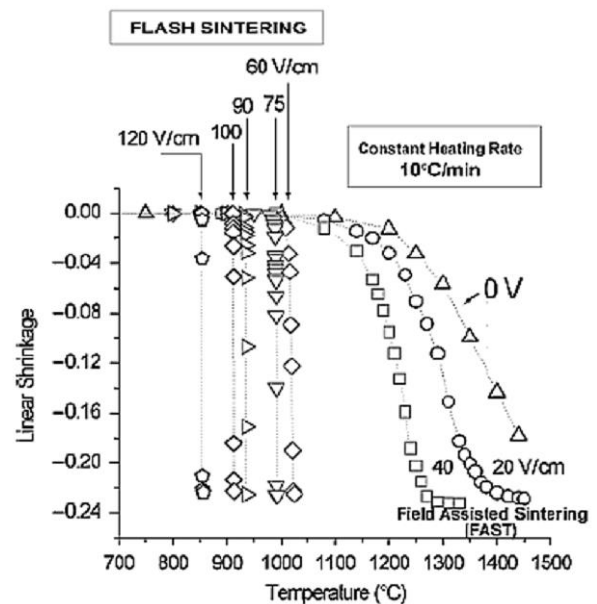


図1 Rajら<sup>1)</sup>により報告された $ZrO_2$  (3Y) におけるフラッシュ焼結挙動。(M. Cologna et al., J. Am. Ceram. Soc., 93(2010), pp. 3556 より引用)。

びの向上が確認されている。この結果は、セラミックスに対して通電を利用した新規低温・高速塑性加工技術が確立されれば、既存の金属用加工装置の利用も可能となり、汎用性が高い実用化技術となり得ることを示唆している。しかし、Conradら<sup>5)-7)</sup>の報告では、サンプルに対する実際の印可電圧/電流および通電に伴う温度上昇が十分に評価されたとは言い難く、通電効果を活用した塑性加工技術の要素技術の構築を図る上で課題となる。

そこで本研究では、立方晶ジルコニア ( $8Y_2O_3-ZrO_2$ ) をモデル材とし、セラミックスの通電効果を活用した新規塑性加工プロセスの要素技術の構築を目指し、1) 塑性変形に対する通電効果の解明と2) 通電効果を促進するための最適通電条件の抽出、を相互に連鎖させて計画的に実施する。

## 2. 実験方法

### 2-1 サンプル

東ソー社製の高純度立方晶ジルコニア (8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: TZ-8Y グレード) 粉末を出発原料に用いた。まず秤量した原料粉末を約 30MPa の 1 軸プレス条件下で圧粉体を作製した後、約 400MPa において冷間静水圧プレス (CIP) 処理を施し、成型体を作製した。その後、大気中において 1523K で 40h の常圧焼結を行い、密度 98%以上 (理論密度  $\rho = 5.944\text{g/cm}^3$ ) の緻密な焼結体を作製した。

得られた焼結体より厚さ 2.7mmx 幅 2.7mmx 長さ 10mm の平行部を有する板状の引張試験片 (図 2<sup>8) 9)</sup>) を機械加工し、引張試験に供した。また、引張試験片のグリップ部には、通電試験に向けた白金電極を固定するための直径 1mm 程度の貫通穴の加工を施した。

### 2-2 引張試験

高温可塑性は、上述の試験片を SiC 製の引張ロッドに装着し (図 2)、インストロンタイプの高温試験機を用い、大気中 1173-1423K、10-50MPa の定荷重引張試験で評価した。また、高温可塑性に対する通電効果を評価するため、引張試験中に 0.1-2.0A 程度の通電を行い、変形挙動に対する影響を評価することで、ジルコニアの可塑性に対する通電効果を検証した。

通電効果を検証する上で重要なことは、通電に伴う温度上昇 (ジュール熱) の影響を正確に把握することである。本研究では、試験中の試料温度を熱電対 (TC) を用

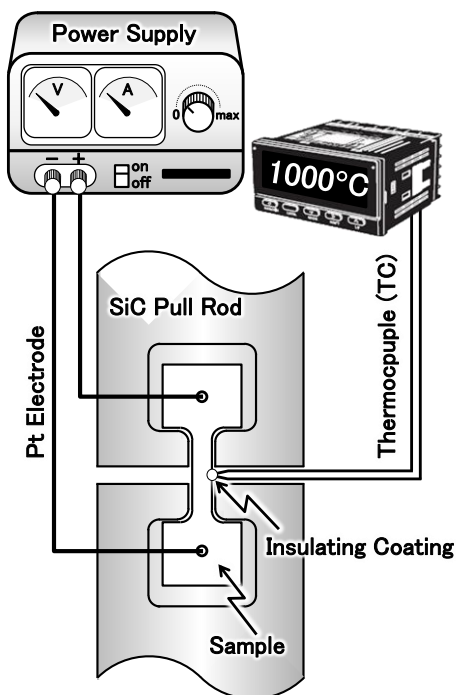


図2 通電下における高温引張試験の模式図<sup>8)-9)</sup>。

いて直接計測することで、通電とこれに伴う試験片の温度変化量  $\Delta T_{(TC)}$ 、および変形挙動の相関について検討した<sup>9)</sup>。温度測定に際し、熱電対の測定接点表面を絶縁性のセラミックスで被覆し、熱電対への漏電を予防した。また、通電に伴う発熱による試験片の線膨張量  $\Delta L$  をインストロン試験機のクロスヘッドの変位量から算出し、この値をもとに以下の関係式でも  $\Delta T_{(\Delta L)}$  を合わせて評価した。

$$\Delta L = \alpha \cdot \Delta T_{(\Delta L)} \cdot L \quad (\text{mm}) \quad (1)$$

ここで、 $\alpha$  は 8Y-ZrO<sub>2</sub> の熱膨張係数で  $11 \times 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$ <sup>10)-11)</sup>、 $L$  は発熱前の並行部の長さとした。

### 2-3 組織観察

試験前・後の組織変化は、走査型電子顕微鏡 (SEM, SU8000 日立ハイテック社製) を用いて評価した。組織評価のため、まず試験片表面を機械加工により取り除いた後、ダイヤモンドペーストおよびコロイダルシリカを用いて鏡面になるまで研磨処理を施した。その後、焼結温度より 50-100°C 程度低温で 1h のサーマルエッチングを施した後、チャージアップ防止のための Au 蒸着を試料表面に施し、SEM 観察に供した。

平均結晶粒子サイズ  $\bar{d}$  は、SEM 像を用いて単位結晶粒あたりの見かけ上の平均断面積から見かけの平均粒子サイズを算出し、これに 1.225 を乗じた値とした<sup>12)</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3-1 未変形材の微細組織

図 3 は、焼結後の SEM 像を示したものである。この SEM 像より、8Y-ZrO<sub>2</sub> の組織はファセット化した結晶粒界よりなる均一な等軸粒組織を有しており、残留気孔 (pore) もほとんど認められない緻密な組織であることが確認できる。また、SEM 像より求めた試験前の初期結晶粒径は、約 0.7 $\mu\text{m}$  であった。

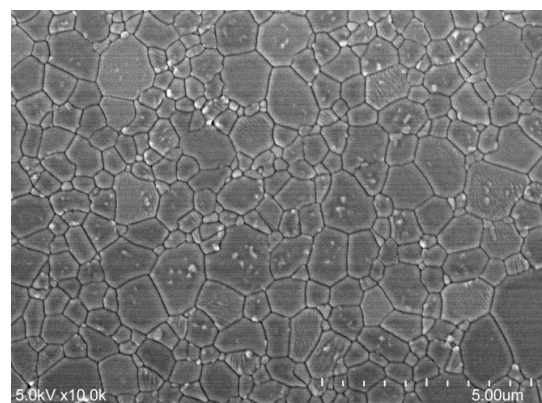


図3 1250°Cで40h常圧焼結した変形前の8Y-ZrO<sub>2</sub>のSEM像<sup>9)</sup>。

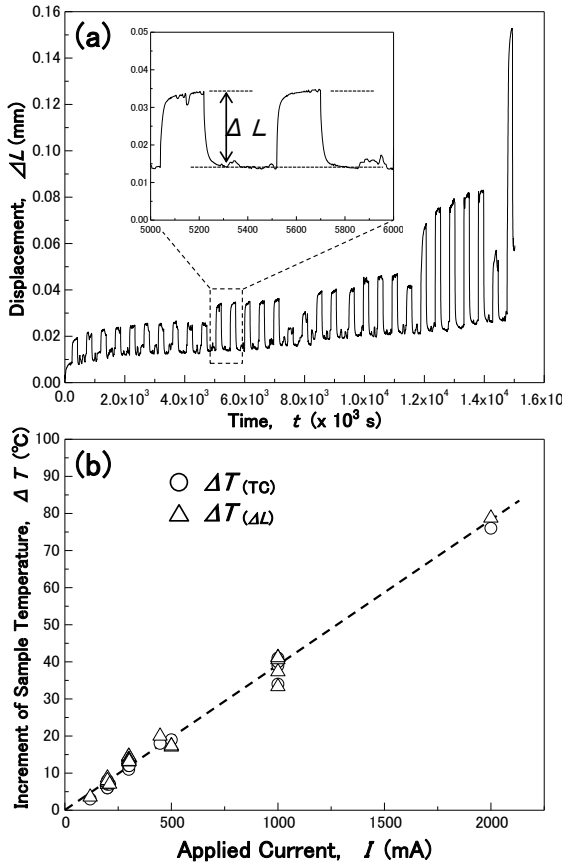


図4 温度1000°Cにおいて通電した場合の (a)サンプルの線熱膨張 $\Delta L$ と (b)熱電対(TC)と $\Delta L$ から求めたサンプルの温度上昇 $\Delta T$ と印可電流  $I$  (mA)の相関<sup>9)</sup>.

### 3・2 通電に伴う温度変化の評価

図4は、電気炉温度 1000°Cにおいて通電に伴うサンプルの熱膨張および温度上昇を評価した結果を示したものである<sup>9)</sup>。図4(a)は、図2に示した状態のサンプルに対し、変形が生じない約 10N (1.5MPa) 程度の小さな荷重を負荷してテンションを維持した状態で、電圧 ( $E$ ) 10–200 V/cm、電流 ( $I$ ) 200–2000mA の範囲で通電させた場合のサンプルの線熱膨張  $\Delta L$  を評価したものである。種々の  $E$ - $I$  条件下において、ジュール熱によるサンプルの熱膨張が生じていることが分かる。

図4(a)の通電試験中、熱電対 (TC) を用いて計測したサンプル温度の上昇量  $\Delta T_{(TC)}$  は、図4(a)に示す通り印加した電流値  $I$  と良い相関を示し、 $I$  の増加に伴い直線的に増加することが確認できた。また、計測した線熱膨張量  $\Delta L$  より式(1)を用いて見積ったサンプル温度の上昇量  $\Delta T_{(\Delta L)}$  も  $\Delta T_{(TC)}$  と誤差範囲内で良い一致を示し、 $I$  の増加に伴い直線的に増加することが確認できた。

以上の結果は、高温引張試験中のサンプル温度は、通電により発生するジュール熱により  $I$  の増加とともに直線的に上昇すること、また、その温度上昇量  $\Delta T$  は、接

点表面を被覆した熱電対とサンプルの線熱膨張  $\Delta L$  から精度良く評価できることが確認された。

### 3・3 高温引張試験

電気炉温度  $T = 1000^\circ\text{C}$ 、 $\sigma = 10\text{MPa}$  の一定荷重の条件において評価した高温変形挙動の結果を図5(a)に示す。変形初期の電圧/電流が無印可条件では、クリープ曲線は遷移クリープから定常クリープへと遷移することが確認される。定常状態の領域において、変形中に電圧/電流を印可すると、その印加値に応じて発生するジュール熱によりサンプル温度が上昇し、熱膨張ともなう変位が生じる。一定の印可条件以下では、熱膨張後も顕著な歪速度の増加は認められず、印可前後でほぼ同じ変形速度を示すことが分かる。例えば、 $E = 18.4\text{V/cm}$ 、 $I = 199\text{mA}$  では、 $\Delta T_{(TC)} = 11^\circ\text{C}$  の温度上昇が生じるが、その変形速度は、電圧/電流の印可前後で変化しない。

ただし、一定の条件以上の電圧/電流を印可すると、電流値が急激に増加し、圧粉体の焼結で報告されているような、所謂フラッシュ状態 (Flash event) が発現することが確認された。本研究のバルク  $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  で確認されたフラッシュ状態発現のための臨界値  $E_c$  は、圧粉体の焼結で確認されている値<sup>13)–14)</sup>より約 10 倍程度大きく、 $E_c = 70\text{--}100\text{mW/mm}^3$  程度と見積もることができた。フラッ

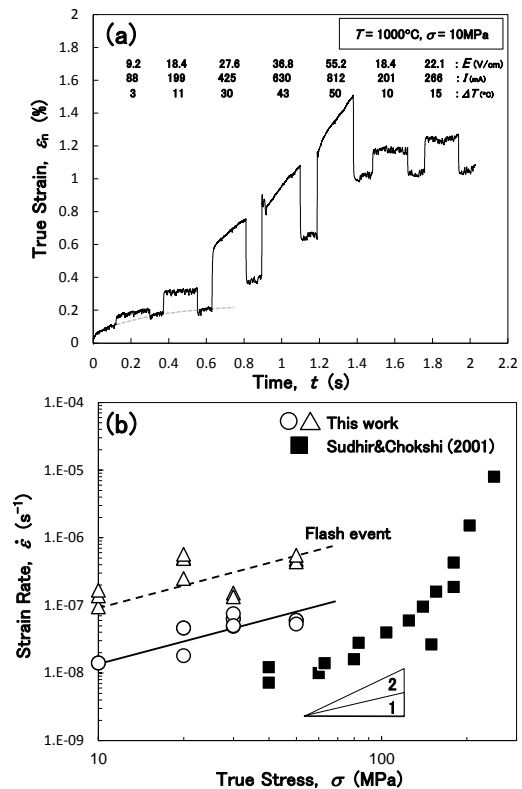


図5 (a)温度  $T=1000^\circ\text{C}$ 、応力  $\sigma=10\text{MPa}$ における引張変形に対する通電効果: 印可電圧  $E(\text{V/cm})$ 、印可電流  $I(\text{mA})$ および温度上昇 $\Delta T$ の相関。(b)通電の有無における応力 $\sigma$ と歪速度 $\dot{\epsilon}$ の関係<sup>9)</sup>.

ッシュ状態が発現すると、熱膨張にともなう変位が発生した後、明らかな歪速度の増加が認められた。その後、通電を止めた後には、温度が低下し熱収縮に伴う変位が生じ、電圧/電流印可前の変形速度にもどり、変形によって生じた永久ひずみに相当する変位が発生する。

フラッシュ状態における変形後、再び臨界値  $E_c$  以下の条件で変形させると、フラッシュ状態前と同様な熱膨張に起因した変位のみが確認されることが分かる。このことから、フラッシュ状態の発現は、微細組織に顕著な変化を生じさせることなく、変形挙動のみを促進させていると推察される。

ここで、フラッシュ状態の発現による試験片の温度上昇の影響を考慮する必要がある。例えば、 $E = 55.2\text{V/cm}$ 、 $I = 812\text{mA}$  では、 $\Delta T(\text{TC}) = 50^\circ\text{C}$  の温度上昇が生じ、発熱にともなう変形への寄与も生じていることは考えられる。しかし、その変形速度は、無印可条件下で、電気炉温度  $T = 1050^\circ\text{C}$ 、 $\sigma = 10\text{MPa}$  で変形させたものに較べても明らかに大きく、フラッシュ状態の発現による変形速度の増加を通電のジュール熱にともなう温度上昇分だけで説明することは出来ない。

次に、種々の応力条件における引張試験から求めた応力  $\sigma$  とひずみ速度  $\dot{\epsilon}$  の相関を図 5(b) に示す。ここで、電圧/電流が無印可の場合を○、電圧/電流を印可し、フラッシュ状態が発現した場合を△で示した。また、比較のため Sudhir と Chokshi により報告されている  $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  の圧縮試験の結果<sup>15)</sup> を以下のクリープの構成方程式(2)を用いて  $T = 1000^\circ\text{C}$  に補正し、■でプロットした。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n d^p \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで、 $A$  は定数、 $n$  は応力指数、 $d$  は結晶粒径、 $p$  は粒径指数 ( $3.3^{15}$ )、 $Q$  は変形の活性化エネルギー ( $430\text{kJ/mol}^{15}$ ) および  $R$  は気体定数 ( $8.314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ) を用いた。

まず、今回引張で計測された  $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  の引張試験の結果は、圧縮試験で報告された結果より若干早いものの、誤差範囲内で一致しているように見える。変形の応力依存性から見積られる  $n$  値も、圧縮試験の結果とほぼ対応し、 $n = 1\text{-}2$  の値となることが確認される。また、 $\sigma\text{-}\dot{\epsilon}$  の相関から、フラッシュ状態の発現にともない、 $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  の変形速度が約 10 倍程度促進されるものの、 $n$  値には顕著な変化が生じないことが分かった。

### 3・4 引張試験後の微細組織

図 6 は、 $1000^\circ\text{C}\text{-}10\text{MPa}$  で引張試験した後のサンプルの陽極と負極サイドの平行部の SEM 像を示したものである<sup>9)</sup>。SEM 像より求めた試験後の結晶粒径サイズは、試験前のサンプル同様、約  $0.7\mu\text{m}$  程度であり、高温通電試験

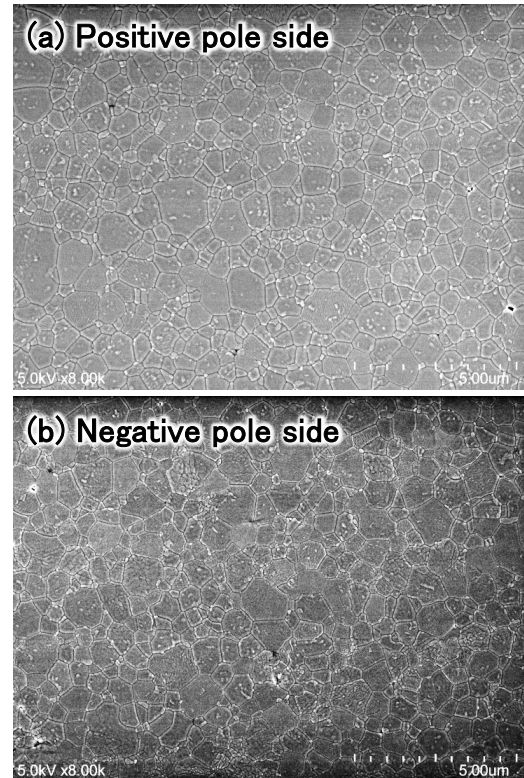


図6  $1000^\circ\text{C}\text{-}10\text{MPa}$  で引張変形後の  $8\text{Y}\text{-ZrO}_2$  の SEM 像; (a) 陽極側と (b) 負極側<sup>9)</sup>。

中の粒成長は起こっていないか、仮に生じていたとしても無視できるほど小さいと考えられる。また、変形組織も未変形材と同様にファセット化した結晶粒界よりなる均一な等軸粒組織を維持しており、変形にともなう顕著な気孔の発生もほとんど認められない。更に、陽極と負極サイドにおいても、あるいは電極周辺(本報告書では示していない)においても、明らかな組織の相違は確認できなかった。このことから、今回の試験条件下においては、高温試験中の通電は、材料組織に影響を及ぼすのではなく、高温変形のみに影響を及ぼしていると結論することができる。

### 3・5 通電効果

$8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  の引張試験に対する通電効果を検証した結果、圧粉体の焼結同様、臨界の電圧/電流条件 ( $E_c = 70\text{-}100\text{mW/mm}^3$ ) 以上フラッシュ状態が発現することが確認され、10 倍程度の変形速度の促進につながる事が確認できた。セラミックスの変形機構も、一般的に(2)式で評価される  $n$  値や  $Q$  値等のクリープ定数で議論されることが多いが、フラッシュ状態における  $n$  値は、細粒  $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  で報告されている値  $n = 1\text{-}2^{15)}$  で説明できることが分かった。活性化エネルギー  $Q$  に関しても、 $Q = 430\text{kJ/mol}^{15)}$  を用いて既存研究の結果を補正できること

から考えると、同様な値を示すものと推察される。しかし、フラッシュ状態の発現にともない計測された 10 倍程度の変形速度の増加は、サンプル温度の上昇分だけでは、説明することは出来なかった。これらの結果から、 $8Y_2O_3$ - $ZrO_2$  の引張変形に対する通電効果は、単なる熱活性化過程ではなく、フラッシュ状態特有の現象が影響を及ぼしていると推察される。

#### 4. 結論

高温変形中のバルク材料においても、常圧焼結で報告されているように、特定の通電条件以上でフラッシュ状態（急激に電流値が上昇）が発現することが確認された。 $8Y$ - $ZrO_2$  の場合、フラッシュ状態が発現する臨界の通電条件は、 $E_c = 70$ - $100$  mW/mm<sup>3</sup> 程度と見積もることができた。このフラッシュ状態以下の通電条件では、通電条件に依存した温度上昇は確認されるものの、変形速度は通電前とほぼ同じで、変形に対する顕著な通電効果は認められなかった。一方、臨界の通電条件以上でフラッシュ状態が発現すると、変形速度が約 10 倍程度加速されることが確認された。フラッシュ状態にともなう温度上昇はあるものの、計測される 10 倍もの変形速度の変化は温度上昇分  $\Delta T$  でだけでは説明することができない。このことから、変形速度の劇的な促進は、フラッシュ状態特有の現象が影響を及ぼしていると推察される。

また、このことは、セラミックスの塑性加工において、同様にフラッシュ発現に必要な臨界値  $E_c$  以上の通電を行うことにより、加工性の向上が期待できることを示唆しており、新規な要素技術となり有ることを意味している。今後、組織/組成の最適化に関する調査を継続し、更なる最適化条件の抽出を行う予定である。

#### 謝辞

この度、当該研究の円滑な遂行に当たり、公益財団法人天田財団より、多大な研究開発助成の機会を賜りました。ここに特記し、厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93[3], 3556 (2010).
- 2) M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [11] 3556 (2010).
- 3) R. Raj, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 32, 2293 (2012).
- 4) M. Cologna, John S.C. Francis, R. Raj., *J. Euro. Ceram. Soc.*, 31[15], 2827 (2011).
- 5) H. Conrad, D. Yang, P. F. Becher, *Mat. Sci. Eng. A*, 477, 358 (2008).
- 6) D. Yang, H. Conrad, *Acta Mater.*, 46 [6] 1963 (1998).
- 7) D. Yang, H. Conrad, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[6], 1389 (1997).
- 8) 吉田英弘、佐々木和、曾我公平、日本金属学会 2017 年春期（第 160 回）講演大会、講演概要集より。
- 9) K. Morita, H. Yoshida, B.-N. Kim, K. Hiraga, Y. Sakka, *Scripta Mater.*, (2017) to be submitted.
- 10) S. P. Terblanche, *J. Appl. Cryst.*, 22, 283 (1989).
- 11) C.-H. Chen, A. Saiki, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, *J. Crystal Growth*, 219, 253 (2000).
- 12) R. Apetz and M. P. B. van Bruggen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[3] 480 (2003).
- 13) M. Cologna, Andre L. G. Prette, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [2] 316-319 (2011).
- 14) J. A. Downs, V. M. Sglavo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [5] 1342-1344 (2013).
- 15) B. Sudhir, A. H. Chokshi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[11] 2625 (2001).