

# 電場制御によるセラミックスの低温超塑性加工技術の開発

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 外場制御焼結グループ

主幹研究員 吉田 英弘

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015013)

キーワード：電場，セラミックス，構造材料，高温変形

## 1. 研究の目的と背景

セラミックス材料の新たな塑性加工技術としての期待から、セラミックス超塑性が1980年代後半以降盛んに研究されてきた。特に、優れた高強度構造セラミックスとして広く実用化されている正方晶 $ZrO_2$ 多結晶体 (TZP) を中心に、基礎的なデータ収集が図られた。長年に亘るデータの蓄積とナノ構造解析を含む基礎基盤研究の結果、セラミックスにおける高温延性および変形速度の向上には、粒子径ナノ化や材料組織の複合化、機能元素の粒界偏析による拡散促進および界面エネルギーの制御が有効であることが明らかとなってきた<sup>1)</sup>。しかしながらセラミック超塑性の実用化のためには、超塑性温度の大幅な低減が求められている。例えばTZPでは、超塑性変形が起こる下限温度は1350°C~1400°C程度と高温であり、その実用化のためにはさらなる超塑性温度の低減が必要である。近年、結晶粒のナノ化と機能元素の粒界偏析を駆使することで、その下限温度を1150°C ~ 1200°Cにまで低減することに成功しているが<sup>2)</sup>、工業的利用のためにはこの超塑性発現温度を1000°C以下にまで下げる必要があり、さらなる超塑性温度の低減には別のアプローチからのブレイクスルーが必要である。

最近、酸化物セラミックスの高温物質輸送現象が電場の印加によって著しく促進することが報告されている。2000年代後半、直流電圧の印加によってセラミックスの超塑性変形応力が低減することがNorth Carolina State Universityの研究グループによって報告された<sup>3)</sup>。また2010年には、TZPセラミックスにおいて120V/cmの直流電圧の印加により850°Cという低温で5秒以内に焼結緻密化が終了する（通常は1400°C×2h程度）フラッシュ焼結現象が報告された<sup>4)</sup>。フラッシュ焼結とは強電場下でセラミックス中のイオン拡散が大幅に促進されることに起因する現象である。セラミックスの粉末成形体に強電界を印加することで、拡散によるイオン拡散が促進され、焼結緻密化が極めて高速で起こったものと考えられている。本助成申請者もまた、難焼結性である $Y_2O_3$ が直流電場下でのフラッシュ焼結により、通常よりも600°C~700°C低温で焼結が可能であることを見出している<sup>5)</sup>。これらの実験事実は、セラミックスの高温における原子（イオン）拡散が電場の印加によって顕著に増加することを示唆している。一方、セラミックス超塑性は粒界

すべりを主体として進行し、且つ粒界すべりの律速過程は原子拡散による応力集中の緩和プロセスであるとされていることから、適切な電場の印加により、酸化物セラミックスにおける拡散が促進し、それに伴いより低温で超塑性変形を生じ得ると考えられる。高温での原子拡散の促進はすなわち、より低い温度で十分な原子拡散を得ることと物理的に等価である。このことから、適切な電場の印加によって、セラミックスの超塑性温度を低減させ得るものと期待される。しかしながら、電場印加によるセラミックス超塑性温度の低減技術については、国内外で未だ報告例が無いのが現状である。本研究では、代表的なエンジニアリングセラミックスである正方晶 $ZrO_2$ 多結晶体系酸化物セラミックスを対象とし、(1)電場下で高温機械試験を実施するための装置開発、ならびに(2)電場下における酸化物セラミックスの高温変形挙動の調査を行った。特に本研究では、超塑性加工が実際に行われているNi合金金での標準的な加工温度である1000°Cを、セラミックスにおける低温塑性加工の温度目標とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製

本研究では3mol% $Y_2O_3$ 安定化正方晶 $ZrO_2$  (3Y-TZP)、および $ZrO_2$ -30vol% $Al_2O_3$ -30vol%Mg $Al_2O_4$ コンポジットを試料として用いた。TZPは代表的な高強度・高靱性構造セラミックスの一つであり、現在広く実用化されている材料であることから、この低温での加工法を確立できれば産業界への波及効果も高い。また、コンポジット材は、TZP、 $Al_2O_3$ およびMg $Al_2O_4$ スピネルの3相分散組織を呈しており、200nm程度の微細結晶粒を有する構造セラミックスである。微細な結晶粒から成る複相高強度構造材としての代表例として採用した。TZP試料は市販の原料粉末を静水圧プレスで成形した後、大気中1400°Cで焼結して緻密体とした。またコンポジット材は市販の高純度粉末 (TZP、 $Al_2O_3$ およびMgO) をボールミル混合し、大気中1400°Cで焼結して緻密体とした。

### 2.2 高温機械試験

まずは簡便に試料への通電が可能である高温圧縮試験を実施した。上記で作製したセラミックス緻密体を研削加工し、断面直径5.8mm、高さ6.8mmの円柱状の試料を圧縮試験用サ

ンプルとして得た。図1に、電場を印加しながら高温圧縮試験を行うために、本研究で開発した装置の模式図を示す。円柱形状のセラミックス試料をSiC製の治具の上に載置し、大気炉により試料を加熱する。同じくSiC製の治具を介し、上部のクロスヘッドを下方に一定速度で移動させることで試料に圧縮応力を印加する。クロスヘッドに設置されたロードセルにより変形応力を計測する。変位はクロスヘッドの移動量から求めた。試料の上下の端にPtペーストを塗布し、炉外の高電圧直流電源からPt線を配線して試料に直流電圧を印加した。炉内が試験温度に到達したのち、圧縮試験を開始し、変形中に直流電圧を試験片に印加した。後述するように試料の電気伝導率は急激に上昇し、電流値が大幅に増加する。電流値が電源側の設定値に到達すると、自動的に電圧一定制御から電流一定制御に切り替わるように設定した。

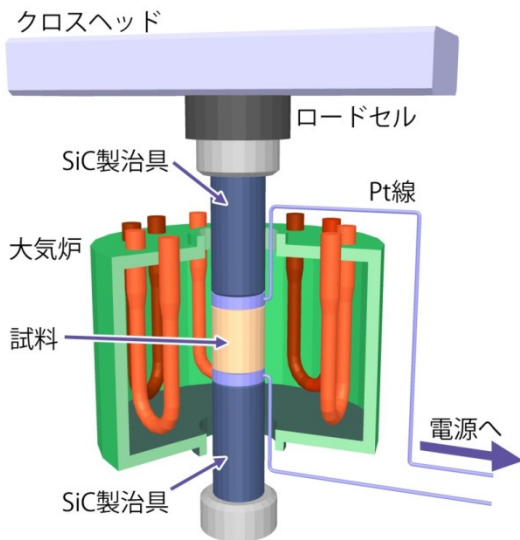


図1 本研究で開発した、電場印加高温機械試験装置の模式図。

後述の如く、通電しながらの圧縮高温機械試験が可能であることを確認した後、さらに高温引張り試験を試みた。試料はTZPの緻密体を所謂犬の骨型（ゲージ部断面2mm×2mm、長さ20mm）に加工した。実験では、圧縮試験と同様の高温機械試験機を用い、SiC製引張り用治具をセットした。治具に保護管に通したPt線を設置し、引張り試験片の表面に塗布したPtペーストによりPt線と試料を接触させた。試験片周囲の様子を図2に模式的に示す。

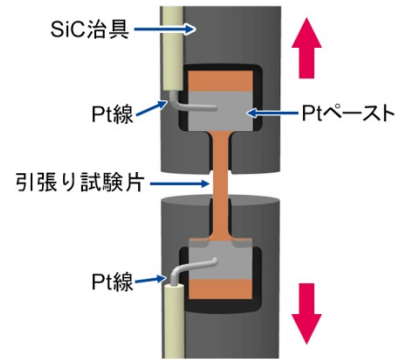


図2 通電引張り試験の様子（模式図）。

### 3. 実験結果

図3に、3Y-TZPを試料とした場合の、圧縮試験中の印加電圧および試験片に流れた電流の時間変化を示す。圧縮試験は温度1200°Cと通常の条件(>1400°C)よりも200°C低温とし、ひずみ速度は $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ とした。なお図3では、機械試験開始時間を0とし、圧縮試験開始から約80秒後に60V/cmの電場を印加した。電圧を試験片に印加した瞬間に、すみやかに試料電流も上昇し、電源側の規定値(80mA/mm<sup>2</sup>)に到達していることが分かる。電圧は鋭いピークを見せるが、その後は電流一定の制御に切り替わるため、電圧が最初の値から急峻に減少している。こうした電圧と電流の変化は従来、フラッシュ焼結において認められる現象と同様である。本実験においても、TZP試料中のイオン拡散が、電流値が上限に達すると共に促進されているものと推測される。

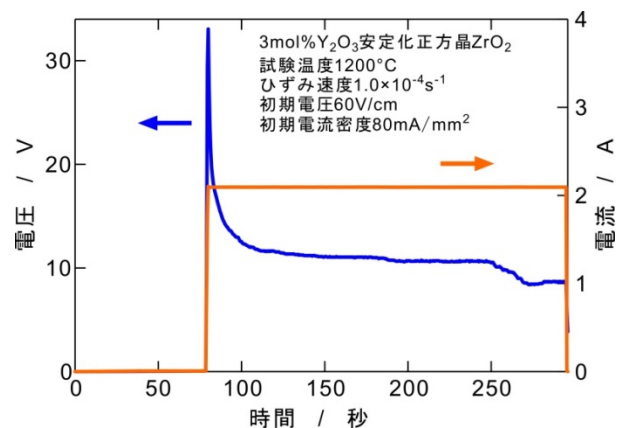


図3 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化正方晶ZrO<sub>2</sub>における圧縮試験中の印加電圧および試験片に流れた電流の時間変化。

電場印加下での3Y-TZPの高温圧縮試験における応力-ひずみ曲線を図4に示す。図には、併せて投入電力を示している。まだ電圧を印加していない、試験開始から80秒までは、

時間の経過と共に変形応力が増大している。電圧を印加し、電流値の増加(図3)と共に電力が投入されるようになると、変形応力は顕著に減少していることが分かる。その後、応力はやや上昇するが、60-80MPa程度で変形が進行していた。ここで観測された応力の減少は、3Y-TZP中のイオン拡散が電界の働きで促進された結果であると解釈される。すなわち、高圧直流電界の印加によって、3Y-TZPの塑性変形が促進された(より低応力・低温・高速化)ことを意味している。実際、後述の如く電場印加によって温度900°Cでの圧縮試験も実施でき(図5)、3Y-TZPで塑性変形が起こる通常の温度よりも500°Cも低減させることが可能であることが分かった。

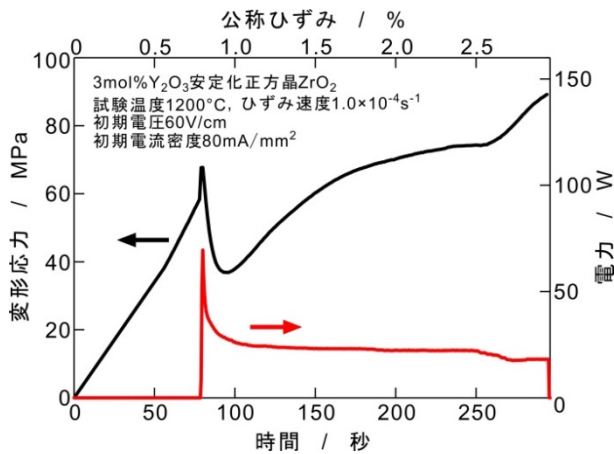


図4 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化正方晶ZrO<sub>2</sub>における電場下での応力-ひずみ曲線。図には併せて投入電力を示している。試験条件は図中に記載した。

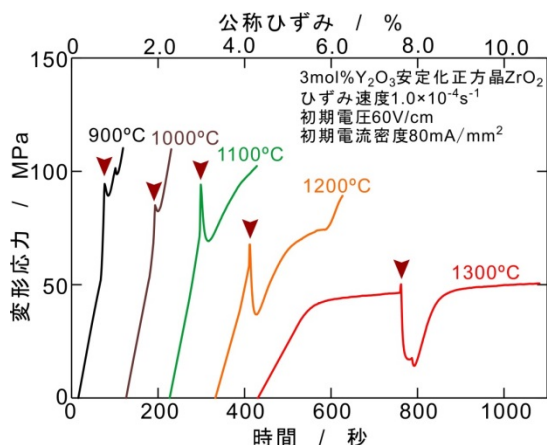


図5 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化正方晶ZrO<sub>2</sub>における各試験温度での電場下応力-ひずみ曲線。各試験での電圧印加点を矢印で示した。

図5に、TZP試料における各試験温度での電場下応力-ひずみ曲線を示す。図中の矢印の時点で高電場を印加した。各温度で、電場を印加した瞬間には(恐らく試料の熱膨張に起因する)応力のピークが現れるが、応力の上昇は瞬時に収まり、変形応力の顕著な低減が認められた。この応力減少は、高圧直流電界の印加による拡散加速に起因する塑性変形の促進(より低応力・低温・高速化)により説明できる。非常に興味深いのは、温度1000°Cや900°Cにおいても、変形応力の低下が確認できたことである。この結果は、高強度構造セラミックスでは通常困難な低温での塑性変形も、通電下では可能であることを示唆しているものと考えられる。

図6に、ZrO<sub>2</sub>-30vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30vol% MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>コンポジットを試料とした場合の、電場印加下でのコンポジット材の高温圧縮試験における応力-ひずみ曲線を示す。圧縮試験は温度1000°C、ひずみ速度は1×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>とした。図には、併せて投入電力を示している。この試料も、大気中1400°Cで焼結して緻密体とした試料を研削加工して作製したものである(断面直径4.5mm、高さ9.4mm)。電圧を印加する前は変形の進行と共に変形応力が増大し100MPaを超える応力を示すが、電圧印加後には変形応力が急激に低減し、20MPa以下で変形し続けることが分かる。そして電力供給を断つと、再び応力は増加することが確認された。電場印加は、3Y-TZPと同様にコンポジット材における高温変形の低温化・低応力化に寄与することが明らかとなった。

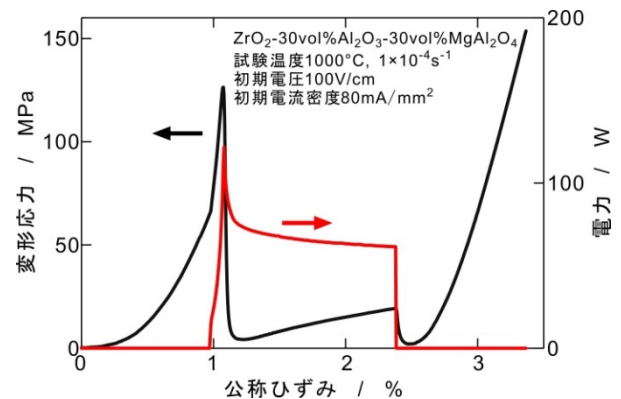


図6 ZrO<sub>2</sub>-30vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30vol%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>コンポジットにおける電場印加下での応力-ひずみ曲線。図には併せて投入電力を示している。試験条件は図中に記載した。

さらに、電場印加下での高温引張り試験を試行した。図7に、ZrO<sub>2</sub>-30vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30vol%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>コンポジット材における通電下での引張り試験の結果(応力ひずみ線図)を示す。ここでは100V/cmの直流電圧を印加した。温度は1000°C、変形速度は1×10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>と高強度構造セラミックスとしては非常に低温・高速での実験であり、通常であれば、200MPa程度

の高い変形応力を示してほぼ即時に破断するような条件である。しかしながら、直流の高電界を印加することで、わずか20MPaという低い変形応力で引張り試験が可能となった。このとき、最終的な変形量は26%であった。なお応力ひずみ曲線には、特に変形初期に応力の大きな変動が認められるが、恐らく通電の不安定さに起因するものと思われる。引張り試験片へ安定した電場を均一に印加する手法を開発することが次の課題である。また、変形量をさらに大きくするような電圧・電流の最適値を見出すことによって、工業的に実現可能な加工法として確立しうるものと期待される。

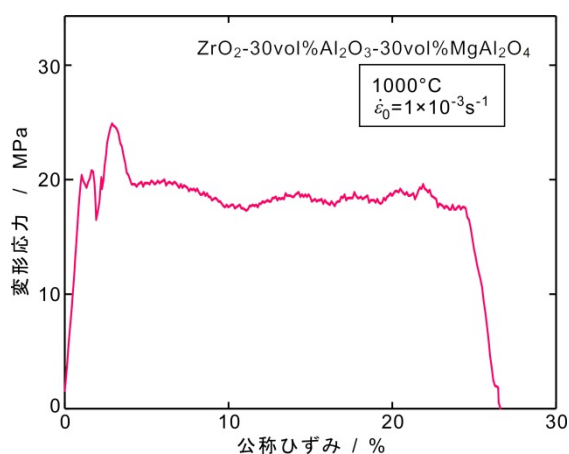


図7 ZrO<sub>2</sub>-30vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30vol%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> コンポジットにおける電場印加下引張り試験による応力-ひずみ曲線。試験条件は図中に記載した。

#### 4. まとめと今後の展望

以上の様に本研究では、電場を利用することで、単相および複合相の酸化物セラミックスにおける超塑性温度を1000°C以下にまで低減すること、また変形応力を大幅に抑制できることを示した。低温化・低応力化はすなわち高速化も可能であることを示している。特に変形温度を従来よりも数百度低減できたことは括目すべき成果であり、セラミックスの塑性加工技術の実用化に向けた新たな技術指針となり得るであろう。

もちろん塑性加工としての実用化のためには問題が山積している。まずより大きな塑性変形を起こしても材料に大きな損傷・欠陥が発生しないことが大前提であり、このためには、引張り変形においても、破断にいたるまでの塑性変形量を数百%以上確保する必要がある。ただし、例えば超塑性変形を示すセラミックスにおいては、現在までに最大の破断伸び値がコンポジット材で2000%以上(温度1650°Cにおいて)という報告例もあり、セラミックスの高温変形において数百%の破断伸びは決して特異な数値ではない。こうした大きな塑性変形を生じさせるためには、より適切な電圧・電流値

もしくは電力値を探索する必要がある。すなわち、電力を印加することによって拡散が促進されるが、このことは高温変形を促進すると同時に、粒成長を加速し、変形応力を高める作用によって高温変形を逆に抑制することが考えられる。従来のセラミックスの高温変形においても、やはり高い延性を得るための試験温度ならびに変形速度の最適値が存在することが知られており、基本的には高温域での拡散促進による塑性変形の加速と、変形を抑制する粒成長の加速との拮抗から最適条件が導かれるとされている。恐らく通電下での高温変形では、温度上昇の役割を電場なり電力印加が担っており、本質的には同じ方針で高温延性が得られると推測される。

今後取り組むべき課題は、通電による低温塑性変形のメカニズム解明である。現段階では推測でしかないが、フラッシュ焼結の研究例を鑑みると、フラッシュ焼結と同様、通電によるセラミックス結晶内のイオンの自己拡散の促進が塑性変形を補助したものと考えられる。一方、上述のように、直流電圧の印加によってセラミックスの超塑性変形応力が低減することが文献<sup>3)</sup>等に報告されているが、この既報においては、試験温度は1450°C以上であり、本研究の様な1000°C以下での実験は行われなかった。また、この研究グループでの解析では、変形応力の低減は変形中の粒成長(いわゆる動的粒成長)が電場の効果で抑制されたためと結論付けられている。本実験で確認された低温塑性変形の起源を明らかにするためには、変形中の試料の微細組織を詳細に観察し、粒成長挙動も含めた微細組織の発達過程を丹念に追跡する必要がある。

もう一つの課題は、図6で認められたように、通電の不安定さに起因する変形応力の大きな変動である。すなわち、材料の変形ないし加工中に安定した通電を確保することが当然ながら重要であり、引張り試験片へ安定した電場を均一に印加する手法を開発する必要がある。

このように課題は多数残されているが、1000°C以下での高強度構造セラミックスの塑性加工の例は前例がなく、工業的にも大変興味深い結果が得られたものと考えられる。今後、変形量をさらに大きくするような電圧・電流の最適値を見出し、また安定した通電を確保する基盤技術を確認することで、工業的に実現可能な高強度セラミックスの塑性加工法として確立しうるものと期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は公益財団法人天田平成27年度一般研究開発助成によるものである。付記して謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) K. Hiraga *et al.*, "High-strain-rate superplasticity in oxide ceramics: a trial of microstructural design based on creep-cavitation mechanisms", *Acta Metall. Sin.*, **24** (2011) 195.
- 2) H. Yoshida *et al.*, "Low-temperature superplasticity in nano-

crystalline tetragonal zirconia polycrystal (TZP)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (2012) 1701.

3) H. Conrad *et al.*, "Effect of an applied electric field on the flow stress of ultrafine-grained 2.5Y-TZP at high temperatures", *Mater. Sci. Eng.*, **A477** (2008) 358.

4) M. Cologna *et al.*, "Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (2010) 3556.

5) H. Yoshida *et al.*, "Densification behavior and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering", **Feature Article**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34** (2014) 991.