

酸化物多結晶体における粒界構造と 高温物質輸送現象の制御

吉田英弘*

1. はじめに

酸化物セラミックス多結晶体における焼結緻密化や微細組織形成、イオン伝導、高温変形などは、高温での物質輸送により引き起こされる現象であり、特に結晶粒界・界面などの局所領域におけるイオン(空孔・欠陥)拡散が支配的に関与することが多い。それゆえ、母相構成元素とは異なるカチオンにより粒界・界面を選択的に修飾することで、局所領域での物質輸送が変化し、結果としてマクロに観測される輸送現象に顕著に影響を及ぼし得る(図1)。この場合、異種原子の総添加量がたとえ極微量であっても、局所領域に濃縮されることで、時としてマクロ的材料特性に大きな影響を及ぼすことが考えられる。

この顕著な例の一つは、 Al_2O_3 多結晶体の高温クリープ変形におけるカチオン微量添加効果であろう。例えば、多結晶 Al_2O_3 に0.1 mol%程度のカチオンを添加すると、温度1000°C以上の高温におけるクリープ変形挙動に大きな影響を及ぼすことを筆者らは見出した⁽¹⁾⁻⁽³⁾。後述するように、このカチオン微量添加効果は、添加カチオンの粒界偏析が関連している。

筆者らは、このカチオン添加による粒界構造制御をより積極的に利用して、母相にはないユニークな輸送現象の発現を試みてきた。本稿では、粒界構造制御による Al_2O_3 の耐高温クリープ特性の向上や正方晶 ZrO_2 多結晶体の超塑性温度の低温化、 Y_2O_3 の焼結性向上についての研究成果を紹介する。また、酸化物系構造/機能材料における新たな材料設計の可能性について考える。

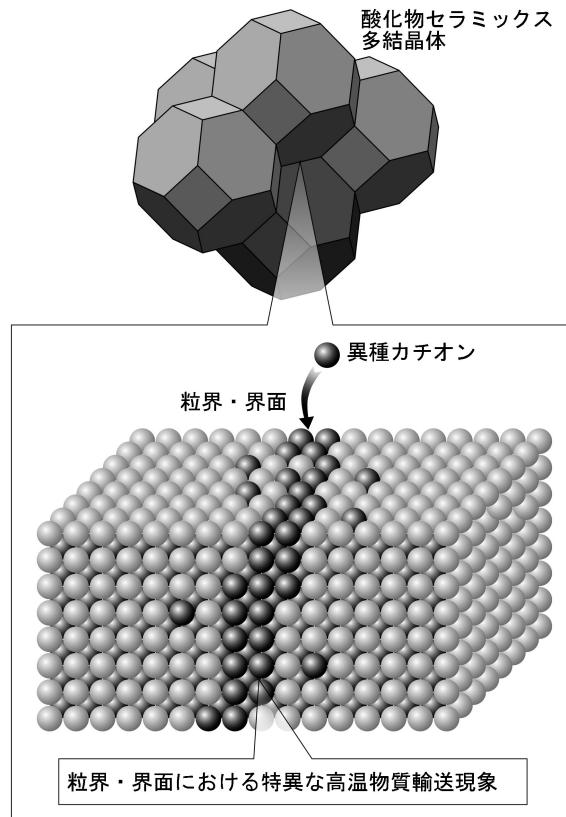


図1 酸化物セラミックス多結晶体における異種カチオンの粒界修飾の模式図。

2. 多結晶 Al_2O_3 の粒界組成と高温物質輸送現象

図2に、無添加 Al_2O_3 および種々のカチオンを添加した Al_2O_3 の温度1250°C、圧縮応力50 MPaにおける高温クリー

* 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット・セラミック材料グループ；主幹研究員(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)
Controlling of Grain Boundary Structure and High Temperature Matter Transport Phenomena in Polycrystalline Oxide Ceramics; Hidehiro Yoshida(Advanced Ceramics Group, Advanced Materials Processing Unit, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: oxide ceramics, grain boundary, diffusion, creep, superplasticity, sintering, grain growth
2012年7月9日受理

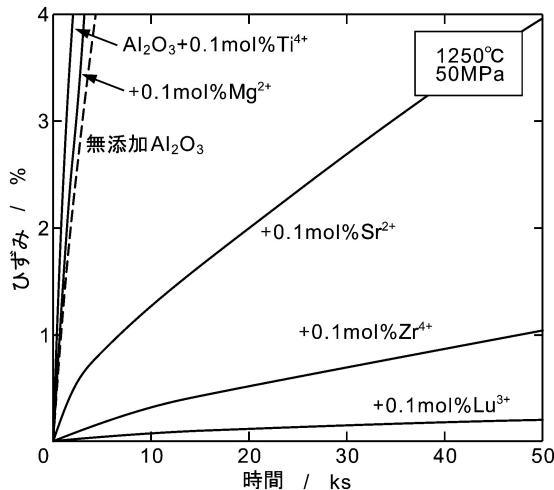


図2 温度1250°C, 応力50 MPaにおける無添加 Al_2O_3 および各種カチオノン添加 Al_2O_3 の高温クリープ曲線.

曲線を示す⁽³⁾. Al_2O_3 原料粉末(TM-DAR; 大明化学工業製)の純度は99.99%であり, また添加カチオノンも純度3N以上の高純度原料を用いている. カチオノンの添加量は Al^{3+} イオンに対して0.1 mol%に統一しており, 平均粒径も約1 μm になるよう添加元素によって焼結温度を変えている(カチオノン添加により焼結性も変化するため). 破線で示す無添加 Al_2O_3 と比べて, Sr^{2+} や Zr^{4+} , Lu^{3+} の添加によりクリープ変形が抑制され, 逆に Mg^{2+} や Ti^{4+} の添加によってクリープ変形が加速されている. 極僅かな添加量にもかかわらず, クリープ変形速度に大きな違いが生じていることがわかる. Y^{3+} や Zr^{4+} を微量添加した Al_2O_3 についての同様の報告は国内外の研究グループによりなされているが^{(4),(5)}, 特に Lu^{3+} の微量添加の効果は大きく, 温度1250°Cでの Al_2O_3 の高温クリープ変形速度は約200分の1に抑制され⁽²⁾, 耐高温クリープ特性の向上に極めて有効であると言えよう.

筆者らは, 高分解能電子顕微鏡法(High-resolution Transmission Electron Microscopy; HRTEM)およびナノプローブを用いたエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS)局所領域分析によりカチオノン微量添加 Al_2O_3 の微細組織を詳細に観察した. その結果, 微量カチオノン添加効果は, 添加カチオノンの粒界偏析が起源であることを突き止めた^{(1)~(3),(6)}. すなわち, 微量のカチオノンを添加した Al_2O_3 においては, 添加カチオノンは粒界面・粒界多重点にアモルファス相や第二相粒子を形成せず, 高純度の単相 Al_2O_3 と基本的に同様の組織を呈している. そして添加カチオノンは粒界近傍に偏析する傾向がある. この粒界偏析の様子は, 走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM)とナノプローブEDSによる元素マッピングによってより明確に示される. 図3に, 0.1 mol% Lu^{3+} 添加 Al_2O_3 のSTEM像(a)およびLu-K α STEMマッピング像(b)を示す⁽⁶⁾. この図から, 微量の添加元素が全ての粒界に沿ってほぼ均一に偏析していることが分かる. 併せてX

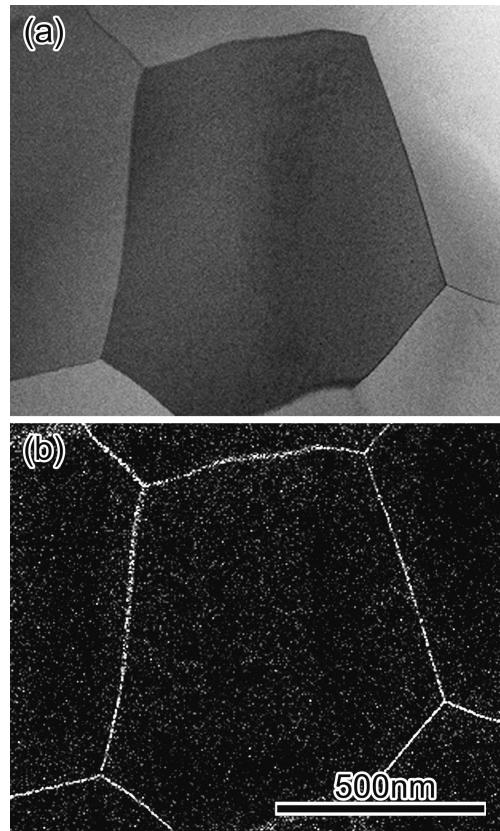


図3 0.1 mol% Lu^{3+} 添加 Al_2O_3 の(a) STEM像および(b) Lu-K α STEMマッピング像.

線吸収微細構造解析(X-ray absorption fine structure; XAFS)により0.1 mol% Lu^{3+} 添加 Al_2O_3 中の配位状態を解析した結果, Lu^{3+} カチオノンは Al^{3+} サイトに置換していると考えられる⁽⁶⁾. 添加カチオノンは粒界近傍で, 基本的には Al^{3+} サイトに置換し, 且つ電気的中性条件を満たすように空孔を形成するものと推測される⁽⁷⁾.

ここで示した様な微量カチオノンの粒界偏析が, Al_2O_3 における高温クリープ変形が添加カチオノンに依存して変化した原因であると考えられる. 高温クリープ変形のメカニズムについては, 主に構成方程式(変形応力とひずみ速度の関係を与える半経験則)から導出される変形パラメータに基づいた議論が長年に亘って行われてきた. 具体的なメカニズムについては様々な見解がある中で, 高温クリープ変形の律速過程は, 主にイオン(空孔)の粒界拡散による応力集中の緩和という点では一致していると思われる⁽⁸⁾. 例えば Lu^{3+} 添加 Al_2O_3 においては, Lu^{3+} カチオノンが粒界に偏析することで, 無添加の Al_2O_3 比べて粒界拡散速度が何らかの理由で遅くなり, 結果としてクリープ変形が抑制されたと考えられる.

そこで筆者らのグループは, 多結晶 Al_2O_3 の焼結後期段階における緻密化曲線から拡散係数を評価し, その微量添加効果を検証した⁽⁹⁾. 紹密化挙動の測定には, レーザ寸法計による非接触その場観察炉を用いた. 焼結体の相対密度が約90%以上となる焼結後期段階においては, 残留ポアが閉気孔として粒界多重点に点在しており, ポアの表面エネルギー

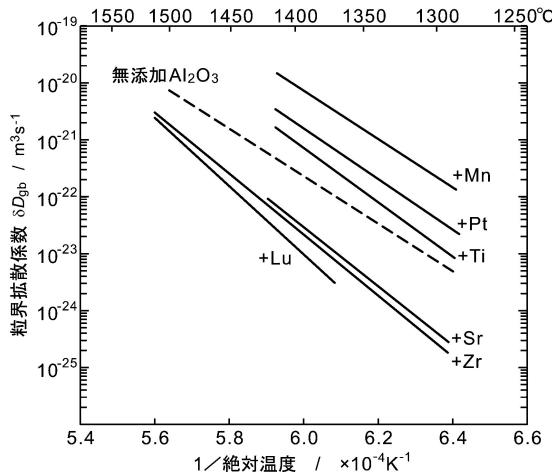


図4 無添加 Al_2O_3 (破線) および各種カチオンを 0.1 mol% 添加した Al_2O_3 の粒界拡散係数のアレニウスプロット.

を駆動力として緻密化が進行すると考えられる. こうした条件下での緻密化速度式⁽¹⁰⁾を基に, 実験的に得られる緻密化曲線から粒界拡散係数が得られる. 図4に, 高純度 Al_2O_3 および 0.1 mol% の各種カチオンを添加した Al_2O_3 について, 温度の逆数に対する粒界拡散係数(拡散係数と粒界幅の積)のアレニウスプロットを示す⁽⁹⁾. Al_2O_3 の粒界拡散係数は, 極微量のカチオン添加によって大きく変化することが分かる. 粒界拡散係数における微量添加効果は, Al_2O_3 の高温クリープ特性に及ぼす微量添加効果と対応しており, 高温クリープ特性に対する微量添加効果は粒界拡散の変化に起因すると考えて矛盾は無い.

カチオン微量添加による高温変形や物質輸送現象への影響は, 当初, イオン半径や原子価により整理されるものと予想していた. しかし研究が進むにつれて, そういった半経験的パラメータではカチオン添加効果は整理出来ないことが明らかとなってきた⁽²⁾⁽³⁾. カチオン添加による化学結合状態の変化を解析するため, Discrete-variational (DV)- $X\alpha$ 法による第一原理分子軌道計算⁽¹¹⁾を試みた. 様々なカチオンについて検討を行った結果, 分子軌道計算で得られる有効電荷 (Net Charge; NC, 各原子のイオン価数に相当する⁽¹²⁾) が, 粒界拡散係数と良い相関関係にあることが分かった. 図5は, 種々のカチオンを添加した Al_2O_3 における粒界拡散係数と, 分子軌道計算から見積もった酸素イオンの NC 値との関係を示したものである⁽⁹⁾. 計算には $[\text{Al}_{14}\text{O}_{45}]^{48-}$ および Al サイトを添加カチオンに置換したクラスター モデルを用いた. 図5から, NC 値の絶対値が大きいほど, 粒界拡散係数が小さくなる傾向が認められる. カチオン添加による NC 値の変化は, カチオンと酸素イオンとの相互作用が関連している. すなわち, 添加元素の最外殻電子(価電子)の軌道エネルギーが高い程, 周囲の酸素イオンと強いイオン結合を形成し⁽¹³⁾, 結果として酸素イオンと周囲のカチオンとのクーロン引力が上昇するものと推測される. 例えば, Zr や Lu は最外殻電子軌道が Al のそれよりも高エネルギー側にある⁽¹⁴⁾た

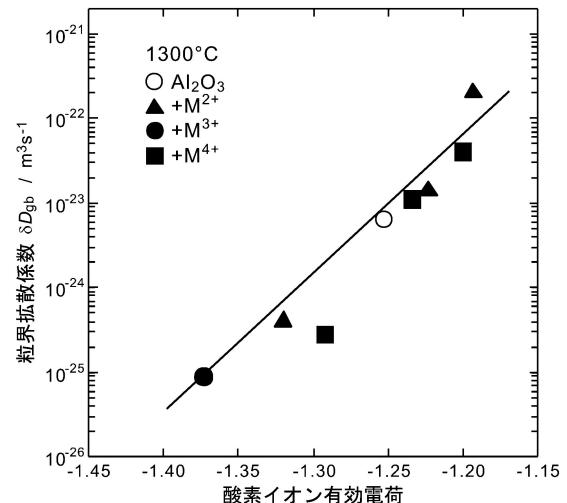


図5 無添加 Al_2O_3 および種々のカチオンを 0.1 mol% 添加した Al_2O_3 における粒界拡散係数(温度 1300°C)と, 分子軌道計算から見積もった酸素イオンの NC 値との関係.

め, 酸素イオンの NC 値の絶対値が高く(よりイオン性が高くなる)なり, Al_2O_3 中のイオン結合力が増加し, その結果, Al ないし O イオンの粒界拡散が抑制されるものと考えられる. 酸化物セラミックスにおいては, 酸素イオンと金属イオンとの間に働くイオン結合性が優勢であるため⁽¹⁵⁾, NC と拡散係数との間に強い相関が認められたものと考えられる.

3. カチオン微量添加による正方晶 ZrO_2 多結晶体の超塑性変形特性の向上

カチオン添加効果は Al_2O_3 の高温クリープ変形だけでなく, 正方晶 ZrO_2 多結晶体(TZP)の超塑性変形においても認められる. すなわち, 適切なカチオン種を適量添加することで, その延性も大きく向上し得る.

セラミックスの超塑性変形(高温引張り延性)が TZP を用いて初めて実験的に示されて以来⁽¹⁶⁾, セラミックス超塑性は難加工性材料であるセラミックスの新たな加工法として注目され, 数多くの研究がなされてきた. セラミックス超塑性においては, 粒界すべりまたは粒界拡散クリープが主たる変形機構であり, そのため超塑性変形能の発現には安定な(通常 1 μm オーダー以下の)微細結晶粒径が必要条件となる⁽⁸⁾. 第二相粒子の分散もしくは複合化は粒成長の抑制効果が期待されることから, 超塑性変形能の向上に有効な手法であると考えられている. 実際, ナノ結晶から成る TZP- Al_2O_3 - MgAl_2O_4 コンポジットにおいて, 温度 1650°C, ひずみ速度 0.085 s^{-1} という条件で 2510% もの破断伸び値が得られている⁽¹⁷⁾. これはセラミックスの高温延性としては世界最高記録であるだけでなく, それまで困難とされてきたセラミックスの高速超塑性を実現した刮目すべき成果である.

一方, TZP 系セラミックスの超塑性挙動が, 微量のカチオン添加によっても少なからぬ影響を受けることも以前から

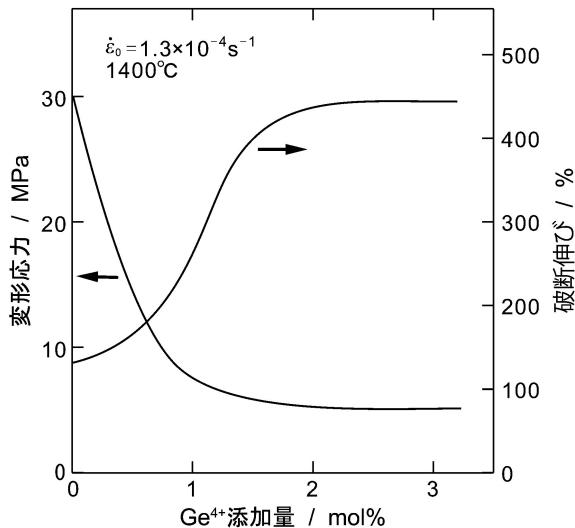


図 6 TZP および 0.2~3 mol% の Ge^{4+} を添加した TZP の変形応力(公称ひずみ10%での変形応力で定義)および破断伸び値と Ge^{4+} の添加量との関係.

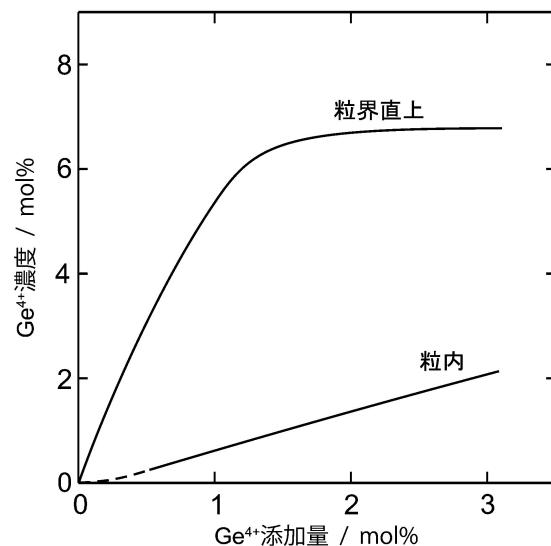


図 7 Ge^{4+} 添加 TZP における粒界直上および粒内での Ge^{4+} 濃度と、 Ge^{4+} の総添加量との関係.

指摘されてきた. 例えば Ti^{4+} の添加による TZP の低温域での超塑性延性向上⁽¹⁸⁾ や、2 mol% $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 添加による TZP の高速超塑性⁽¹⁹⁾ など多数の報告があるが、特に Si^{4+} をはじめとする不純物が及ぼす TZP の超塑性変形挙動への影響については、Jiménez-Melendo ら⁽²⁰⁾により体系的にまとめられている. また、より系統的に様々な種類のカチオン 1 mol% を TZP に添加し、その超塑性挙動を調べる検証は Sakuma ら⁽²¹⁾によって先駆的に行われた.

筆者らのグループは、さらに微量のカチオン添加効果に注目し、第二相を析出させないような 0.2~数 mol% の極微量カチオンの添加によって TZP の超塑性変形能が大幅に向上する事実⁽²²⁾を明らかにした. 図 6 に、TZP および 0.2~3 mol% の Ge^{4+} を添加した TZP の変形応力(公称ひずみ10%での変形応力で定義)および破断伸び値と、 Ge^{4+} の添加量との関係を示す⁽²²⁾. 原料には市販の高純度 TZP 粉末 (TZ-3Y; 東ソー製、不純物量: $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.005 \text{ mass\%}$, $\text{SiO}_2 < 0.003 \text{ mass\%}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.002 \text{ mass\%}$, $\text{Na}_2\text{O} < 0.021 \text{ mass\%}$) を用いている. 高温機械試験は大気中、温度 1400°C、初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で実施した. TZP に極微量の Ge^{4+} を添加することで、TZP の変形応力が急激に低減すると共に、延性(伸び値)が増加し、特に 2 mol% の Ge^{4+} の添加によって 400% 以上の破断伸び値を示す. だが 2 mol% 以上添加しても、それ以上の応力低下ならびに延性向上の効果は得られない. この結果から、第二相を析出しない微量のカチオン添加によって、変形挙動が敏感に影響を受けることが分かる. TZP 超塑性の変形応力は、拡散による応力集中の緩和速度によって律速されていることから、この微量添加効果は、 Ge^{4+} イオン添加に起因する拡散の促進によるものと考えられる. 実際、極微量の Ge^{4+} は TZP 内で粒界偏析する傾向にあり、且つ粒界における Ge^{4+} の濃度と変形応力と

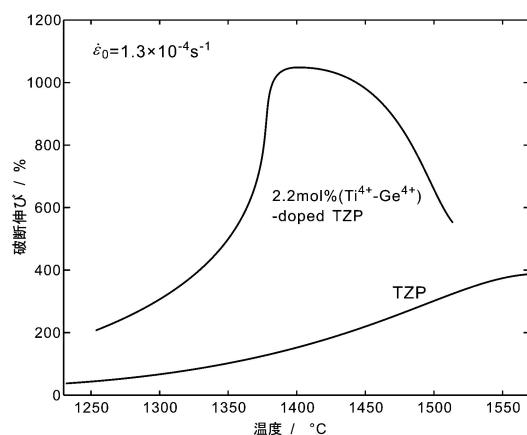


図 8 TZP⁽¹⁵⁾ および 2.2 mol% の Ti^{4+} と Ge^{4+} を添加した TZP における破断伸び値と試験温度との関係. 初期ひずみ速度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした.

の間には相関が認められている⁽²²⁾. すなわち、極微量の Ge^{4+} は粒界近傍に優先的に固溶し総添加量の増大と共に粒界 Ge^{4+} 濃度もほぼ線形に増加していくが、2 mol% 程度の Ge^{4+} の添加で粒界における Ge^{4+} 濃度はほぼ飽和する(図 7). Ge^{4+} は ZrO_2 で Zr^{4+} サイトに置換し⁽²³⁾、その価数からイオン空孔は形成しないと考えられる. 粒界における化学組成が超塑性変形挙動に敏感に作用するという事実は大変興味深い.

さらに、複数種のカチオンを添加することで、より大きな延性向上の効果が認められるケースがある. 図 8 は、TZP⁽¹⁸⁾ および、2.2 mol% の Ti^{4+} と Ge^{4+} を添加した TZP における破断伸び値を、試験温度の関数としてプロットしたものである(初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)⁽²⁴⁾. Ti^{4+} および Ge^{4+} のカチオンを同時に添加することで、1000% 以上の破断伸びが 1400°C 近傍で得られている. 無添加の TZP と比較して、大きな延性が得られていることはもちろんだが、その

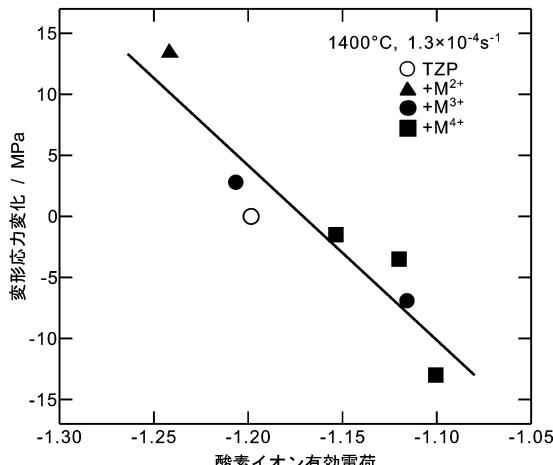


図9 無添加 TZP および 0.2 mol% カチオン添加 TZP における変形応力(温度1400°C, 初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)の変化と, 分子軌道計算で得られる酸素イオンの NC 値との関係.

延性のピークがより低温側にシフトしていることは様々な示唆を含んでいる. この特徴的な延性の温度依存性は未だに説明できない現象であるが, 筆者らは Ti^{4+} および Ge^{4+} の添加による(1) TZP における粒界拡散の促進ならびに(2) TZP の粒界エネルギーの低減が関連していると推測している⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾.

正方晶 ZrO_2 多結晶体(TZP)の超塑性変形においても, その変形応力や延性に添加元素の電子状態が関係していることが示唆されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. 図9に, 無添加 TZP および 0.2 mol% カチオン添加 TZP における変形応力(温度1400°C, 初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)の変化を, 分子軌道計算で得られる酸素イオンの NC 値の関数として示す⁽²⁷⁾. 分子軌道計算には, 図中に示す $[\text{Zr}_{18}\text{Y}_4\text{O}_{86}]^{-88}$ クラスターを用いている. NC 値の絶対値が大きいほど, 変形応力は大きくなる傾向が認められる. 変形応力は主に粒界拡散による輸送速度で決定されると考えられ⁽⁸⁾, 拡散が速いほど変形応力は小さくなる. 図9の結果は, 酸素イオン周囲のイオン結合性が高くなるほど TZP の拡散が抑制され, 結果として変形応力が高くなることを示しており, 上述の Al_2O_3 の場合と本質的に同様の結果を示している.

最近, 他研究グループによりカチオン添加 TZP の超塑性試験, 拡散係数の測定および電子状態計算がなされ, やはり TZP における変形応力および Zr^{4+} の拡散係数がイオン性と相関があると報告されている⁽²⁸⁾. 高温変形および破壊は, 変形中の微細組織変化を伴う複雑な現象であり, 変形応力や破断伸びに関する物理的支配要因を抽出することは現象論的にも困難である. 従って, 原子間相互作用のみが高温変形挙動の主要因とは考え難いが, 少なくとも変形応力ないし拡散係数と電子状態との相関が見出されることは大変興味深い.

上述の知見を基に, 微細組織制御と極微量カチオン添加手法を駆使し, TZP 超塑性温度を1150°Cにまで低減させることに最近成功した⁽²⁹⁾. セラミックス超塑性はその現象の複

雑さゆえ, 未だ原因が不明確な現象が多い分野ではあるが, こうした粒界組成・構造に注目したアプローチによる超塑性温度の低温化は, 本来の目的である超塑性を利用したセラミックスの塑性加工・接合の実現の上でも, 重要な知見をもたらすものと著者は期待している.

4. 微量カチオン添加による Y_2O_3 の焼結性向上

著者らは, 微量カチオン添加による粒界構造と高温物質輸送現象の制御を, セラミックス製造プロセスに応用する研究も行っている. その一つは, Y_2O_3 の焼結性向上を目的とした研究である.

Y_2O_3 は化学的に安定で耐熱性・耐アルカリ性に優れる⁽³⁰⁾ことから, 耐熱・耐蝕材料やレーザ結晶等としての広い実用化が期待されてきた. また, ハロゲン系腐食ガスやそのプラズマへの優れた耐蝕性を示す⁽³¹⁾⁽³²⁾ことから, 半導体製造プロセスにおけるドライプラズマエッチング装置の構造部材としても利用されている. そのため, Y_2O_3 の焼結に関する研究は数多くなされてきたが, Y_2O_3 は Al_2O_3 よりも高融点で⁽³³⁾⁽³⁴⁾必ずしも焼結性は良好ではなく, 高密度の Y_2O_3 多結晶体を得るのには高温(>1600°C)や真空・水素雰囲気中での加圧焼結が必要とされている. 良く知られているのは, 10 mol% の ThO_2 を添加し水素中2000°C以上の超高温で焼結することで得られる透明 Y_2O_3 多結晶体(Yttralox)⁽³⁵⁾であろう. 細密焼結体を得る手法としては他に, 3~5 mass% の LiF を焼結助剤として用いた加圧焼結法⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾も知られている. 近年では, プロセシングの高度化により, 原料粉末中の一次粒子の凝集を極力除くことで, 真空中1600°Cの焼結で透光性 Y_2O_3 が得られることが報告されている⁽³⁸⁾. 一方, CaO や MgO 等の第2族元素⁽³⁹⁾や SiO_2 , TiO_2 ⁽⁴⁰⁾の添加は, 常圧焼結での焼結性の向上に有効とされてきた. 特に CaO 添加は Y_2O_3 の焼結性向上に有効であり, 細密化に要する焼結温度を200°C程度低減できるとされている⁽³⁹⁾.

こうした背景の下, 筆者らは Y_2O_3 の焼結性向上を目指した, カチオン添加による物質輸送制御を試みた. 図10に無添加 Y_2O_3 焼結体および Y_2O_3 に 1 mol% の Mg^{2+} , Ni^{2+} もしくは Zn^{2+} を添加した焼結体の相対密度を, 焼結温度の関数として示す⁽⁴¹⁾. Y_2O_3 原料粉末(BB タイプ; 信越化学工業製)の純度は 99.9% (Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , $\text{Yb}_2\text{O}_3 < 0.003$ mass%) であり, 添加カチオンも 99.9% 以上の高純度原料を用いた. 無添加 Y_2O_3 の相対密度は, 焼結温度 1300°C で 68%, 焼結温度 1600°C で 96% を示す. 換言すれば, 無添加 Y_2O_3 の細密化には 1600°C 以上の高温が必要であることを意味している. これに対し, 1 mol% の Mg^{2+} を添加した Y_2O_3 は焼結温度 1500°C でほぼ 99% の相対密度を示す. また, Ni^{2+} や Zn^{2+} を添加した Y_2O_3 焼結体では, さらに低温の 1300°C で 99% の相対密度に到達する. すなわち, Ni^{2+} や Zn^{2+} の添加は, Y_2O_3 の焼結温度を 300°C~400°C 以上低減させる効果がある. 図11に, 無添加 Y_2O_3 焼結体および 1 mol% の Ni^{2+} もしくは Zn^{2+} を添加した Y_2O_3 焼結体の平均

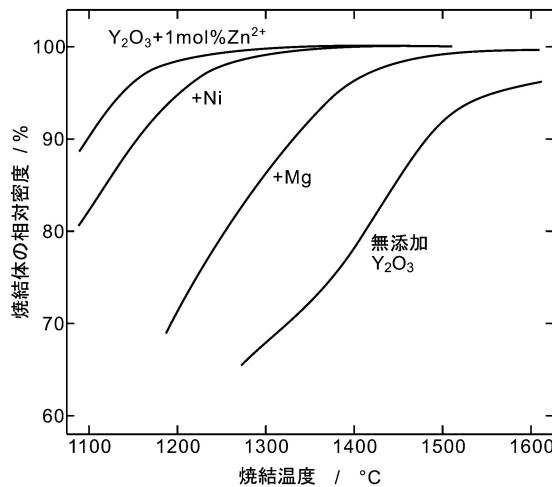


図10 無添加 Y_2O_3 焼結体および Y_2O_3 に 1 mol% の Mg^{2+} , Ni^{2+} もしくは Zn^{2+} を添加した Y_2O_3 焼結体の相対密度を焼結温度の関数として示す.

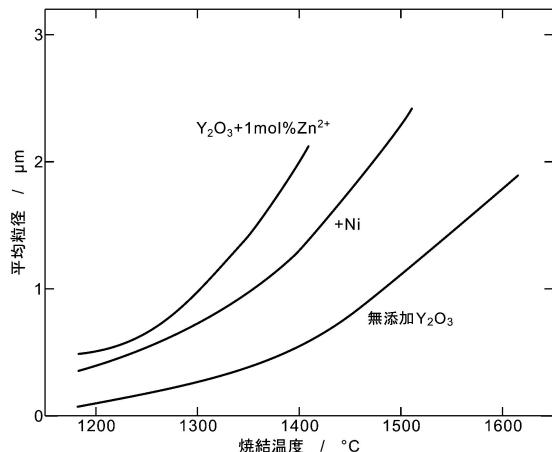


図11 無添加 Y_2O_3 焼結体および 1 mol% の Ni^{2+} もしくは Zn^{2+} を添加した Y_2O_3 焼結体の平均粒径と焼結温度の関係.

粒径を、焼結温度の関数として示す⁽⁴¹⁾. 粒子径は Ni^{2+} や Zn^{2+} を添加することで、無添加 Y_2O_3 と比較して低温でも顕著に増加しており、これらのカチオン添加が Y_2O_3 の拡散を促進していることが示唆される.

過去の Y_2O_3 粒成長に関する研究では、 Mg^{2+} や Sr^{2+} といったカチオンを添加すると Y_2O_3 の粒界移動が促進されることが報告されている⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾. 点欠陥反応に関する考察から、この効果は +2 価カチオンの添加に伴う O^{2-} イオンの生成と Y^{3+} イオンの拡散促進に起因するものと推測されている⁽⁴³⁾. すなわち、+2 価カチオンが Y^{3+} サイトに置換し、電気的中性条件を満たすために酸素イオン空孔が導入されると考えられる. 一方、我々の結果で注目されるのは、図10 に示すように、同じ +2 価のカチオンでも、その効果の大きさは元素種に依存するという事実である. これは添加カチオンの役割がイオン価数だけでは説明できないことを示している.

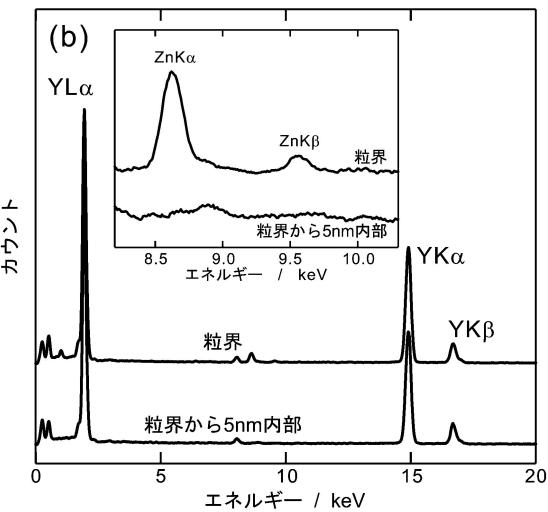
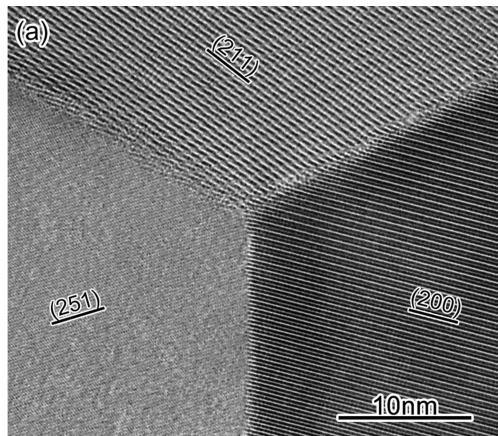


図12 (a) 1 mol% Zn^{2+} 添加 Y_2O_3 の粒界多重点における高分解能透過型電子顕微鏡像. 試料は 1300°C で焼結し急冷した. (b) 同試料の粒界直上及び粒界から 5 nm 離れた点よりナノプローブ EDS により得られたスペクトル. Zn ピーク近辺の拡大図を併せて示す.

さらに +3 価、+4 価を取るカチオンの添加効果についても調べたが⁽⁴⁴⁾、焼結性へのカチオン添加効果はやはり元素種に依存し、必ずしもイオン価数だけでは整理できなかつた. 例えば Ga^{3+} や Ge^{4+} は Y_2O_3 の緻密化を促進する一方、 La^{3+} や Zr^{4+} は逆に抑制する. また、カチオン添加 Y_2O_3 における焼結体の平均粒径は焼結性と対応しており、焼結性を向上もしくは低下させるカチオン種は、粒成長を促進もしくは抑制することが確認された⁽⁴⁴⁾. Y_2O_3 では粒内・粒界拡散のいずれも Y^{3+} イオンが律速イオン種とされている⁽⁴³⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾ことから、添加カチオンは Y_2O_3 における Y^{3+} の粒界・粒内拡散を促進または抑制する効果があり、そのため Y_2O_3 の焼結緻密化も促進または抑制されたものと推測される.

カチオン微量添加 Y_2O_3 においても Al_2O_3 や TZP と同様に、微量の添加カチオンは粒界偏析する傾向にあることを確認している⁽⁴¹⁾⁽⁴⁴⁾. 図12(a)に、1300°Cで焼結後、急冷して得られた 1 mol% Zn^{2+} 添加 Y_2O_3 焼結体の粒界近傍の

HRTEM 像の例を示す。3 個の Y_2O_3 結晶粒の格子像が認められ、二粒子界面や粒界多重点にはアモルファス相は認められない。上述のように、 Zn^{2+} 添加は Y_2O_3 の焼結緻密化や粒成長を著しく促進するが、 Zn^{2+} 添加 Y_2O_3 では液相焼結ではなく固相反応により焼結が進行したものと考えられる。図 5(b)に、 Zn^{2+} 添加 Y_2O_3 焼結体の粒界直上と、粒界から 5 nm 離れた粒内においてナノプローブを用いて計測した EDS スペクトルを示す。Y 以外のピークが微弱であるため、図中に 8.5~10 keV 近辺の拡大図も併せて示す。図 5(b)で、Zn は粒界直上からのみ検出され、粒界から 5 nm 離れると顕著には検出されなくなった。この結果は、添加した Zn が第二相を生成せずに、 Y_2O_3 の粒界近傍に偏析していることを示している。他のカチオン添加 Y_2O_3 においても同様に、添加カチオンは Y_2O_3 の粒界に偏析する傾向にあることが確認された⁽⁴⁴⁾。 Y_2O_3 の焼結メカニズムを議論した過去の報告は限られているが、少なくとも 300 nm 以下の結晶粒径では、粒界拡散を主体としたメカニズムにより緻密化が進行するとされている⁽⁴²⁾。もし本研究の条件範囲内においても Y_2O_3 の焼結緻密化が粒界拡散支配であると仮定すると、添加カチオンの粒界偏析が Y^{3+} の粒界拡散を加速または減速

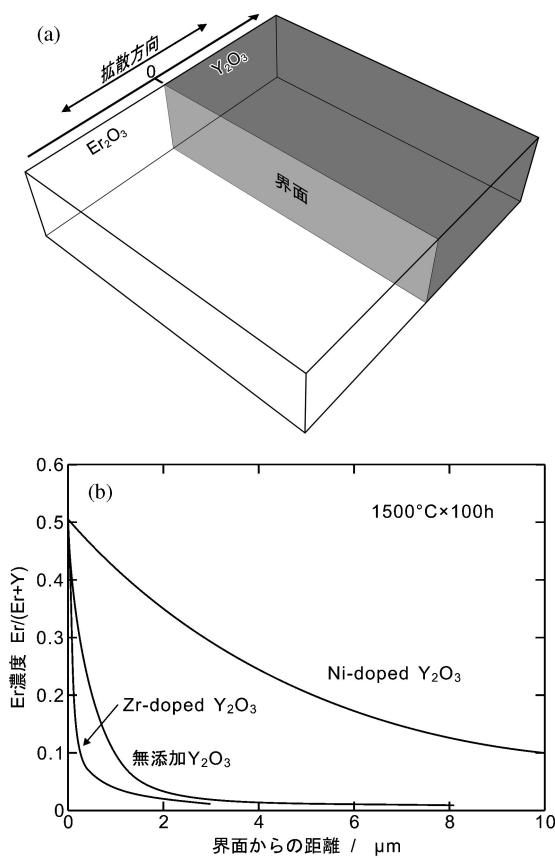


図13 (a) $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$ 拡散対の模式図。(b) $1500^\circ\text{C} \times 100\text{h}$ の熱処理を施した $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Ni}^{2+}$ 添加 Y_2O_3 , および $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Zr}^{4+}$ 添加 Y_2O_3 拡散対における、 Y_2O_3 中の Er^{3+} の濃度分布(陽イオンモル濃度: $\text{Er}^{3+}/(\text{Y}^{3+} + \text{Er}^{3+})$)。横軸は $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$ 界面からの距離。

させ、その結果緻密化が促進または抑制されたと考えることが出来る。

そこで Er_2O_3 と Y_2O_3 多結晶体の拡散対を用い(図13(a)), Ni^{2+} または Zr^{4+} 添加 Y_2O_3 中の Er^{3+} の粒界および粒内拡散係数を調べた⁽⁴⁴⁾。 Er^{3+} を Y^{3+} のトレーサーとみなし、 Er_2O_3 および Y_2O_3 多結晶体の鏡面研磨面同士を合わせて大気中で熱処理後、 Y_2O_3 における Er^{3+} の拡散を計測した。 Er^{3+} は Y^{3+} と同様のイオン価数および原子サイズを取り、また単結晶内の自己拡散係数も温度 1500°C 以上で 1 桁以内の差で収まっている⁽⁴⁷⁾。図13(b)に、 $1500^\circ\text{C} \times 100\text{h}$ の熱処理を施した $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Ni}^{2+}$ 添加 Y_2O_3 , および $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Zr}^{4+}$ 添加 Y_2O_3 拡散対における、 Y_2O_3 中の Er^{3+} の濃度分布(カチオンモル濃度: $\text{Er}^{3+}/(\text{Y}^{3+} + \text{Er}^{3+})$)を $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$ 界面からの距離の関数として示す。データはプローブ径約 2 nm の EDS 分析により得た。 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$ 界面から Er^{3+} が Y_2O_3 中に拡散しており、無添加 Y_2O_3 中の Er^{3+} の分布と比較して、 Ni^{2+} または Zr^{4+} の添加により Er^{3+} の拡散が促進または抑制されていることが分かる。これらの Er^{3+} の濃度分布から、 Y_2O_3 中 Er^{3+} の粒界および粒内拡散係数を算出することが出来る。図14に、無添加 Y_2O_3 と、1 mol% Ni^{2+} もしくは Zr^{4+} を添加した Y_2O_3 における Er^{3+} の粒界拡散係数を示す⁽⁴⁴⁾。 Y_2O_3 の拡散係数は Ni^{2+} または Zr^{4+} の添加によって促進または抑制することが明らかとなった。これは微量カチオン添加が及ぼす Y_2O_3 の焼結性への効果とも整合しており、微量カチオン添加による焼結性への効果は、拡散係数の変化が起因していると考えて矛盾は無い。

カチオン添加が Y_2O_3 の拡散現象に及ぼす効果には、やはりイオン結合性との相関が認められる。図15に、カチオン添加 Y_2O_3 において、相対密度99%にまで緻密化するのに必要な焼結温度を、各添加元素の最外殻電子のエネルギー準位⁽¹⁴⁾の関数として示す⁽⁴⁴⁾。添加カチオンの価数ごとに、最外殻電子軌道エネルギー準位が高い程、焼結温度も高くなる傾向を示している。すなわち、電子軌道エネルギーが高いと酸素イオンと強いイオン性結合を形成する傾向にあるため⁽¹³⁾、酸素イオンのイオン性も上がり、結果として Y^{3+} イ

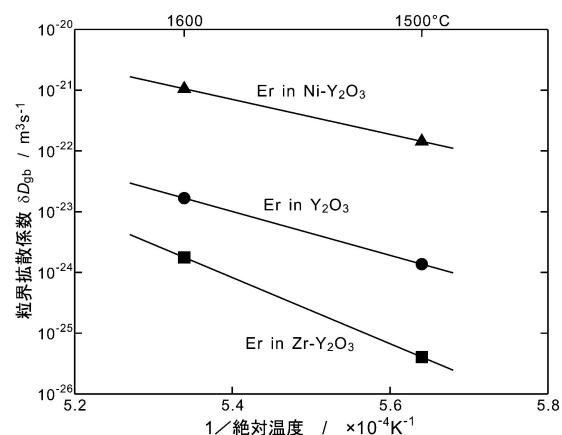


図14 無添加 Y_2O_3 と、1 mol% Ni^{2+} もしくは Zr^{4+} を添加した Y_2O_3 における Er^{3+} の粒界拡散係数。

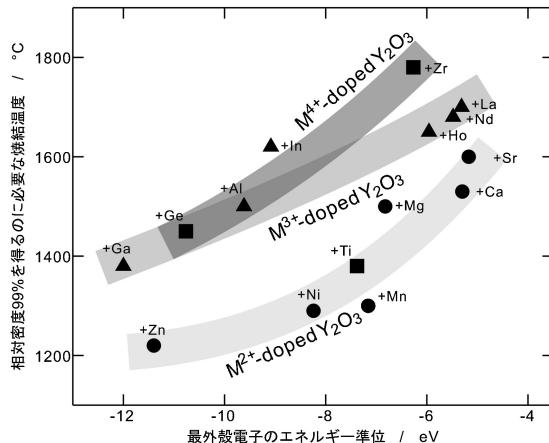


図15 機能元素添加 Y_2O_3 において、相対密度99%にまで緻密化するのに必要な焼結温度。横軸は各添加元素の最外殻電子のエネルギー準位 / eV

オンとの結合も局所的に高くなることで拡散を抑制すると推定される。価数ごとの違いは基本的に点欠陥反応の違い⁽⁴²⁾に起因すると思われる(過去の Y_2O_3 における点欠陥反応の議論では、電気的中性条件を満たすため+2価カチオンは酸素イオン空孔を形成する一方、+4価イオンは格子間酸素イオンを生成すると推測されている⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾)。カチオン添加によるイオン性の大小と拡散の変化は、上述の Al_2O_3 や TZP の拡散現象に及ぼすカチオン添加効果と基本的に同様の傾向にある。添加カチオンが酸化物セラミックスの高温物質輸送現象に及ぼす効果の起源は、こうしたイオン結合性が関わる様な、粒界局所領域の原子間相互作用が主要因となっていると筆者は考えている。

5. 粒界構造に基づく新たな材料設計の可能性

上述の如く、酸化物セラミックスの高温物質輸送現象は、多くの場合粒界組成・構造と密接な関係があり、粒界近傍ナノスケールの組成制御によりユニークな材料特性を発現したり、焼結性を飛躍的に向上させることが可能である。こうした知見は、セラミックスの微構造制御、例えば Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の相変態挙動とその機構の解明にも役立つ⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾。良く知られているように、構造・機能材料として広く実用化されている ZrO_2 は通常、 Y_2O_3 等の安定化剤を適量添加し、高温安定相である正方晶もしくは立方晶を室温で安定化された状態で用いられる。例えば 3 mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2 は正方晶(TZP)であり、優れた強度・韌性を示す代表的な構造セラミックス材料である。TZP 焼結体は安定化剤である Y^{3+} イオンはほぼ均一に粒子内に分布しているが、高温での熱処理により Y^{3+} イオンの粒界偏析が促進され、正方晶-立方晶の二相分離、さらに進むと单斜晶の生成を含む相変態が起これり得る⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾。HRTEM を用いた詳細な微構造解析の結果、こうした相変態挙動は Y^{3+} イオンの粒界偏析が一つの引き金になっていることを著者らは示し、粒界偏析誘起相変態と

して提唱した⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾。こうした相変態挙動の理解は、今後 ZrO_2 セラミックスの材料製造には欠かせない知見になるだろう。

酸化物多結晶体では、多くの場合、極微量の添加カチオンは粒界近傍に偏析する傾向があるため、極微量の添加量でも微細組織や材料特性に対して顕著な影響を及ぼす。この手法を材料製造に適用すれば、ユニークな特性を有する材料の創出、ならびに省資源且つ簡便な製造プロセスの開発が期待できる。例えば 4 節で紹介した Zn^{2+} 添加 Y_2O_3 は、低温で緻密化できることから微細結晶粒を有する高密度多結晶体を容易に得ることができ(図10・11)、粒界構造制御手法の好例を示している。また、筆者らのこれまでの研究結果は、粒界における原子間相互作用が酸化物セラミックスの高温物質輸送現象に深く関わっていることを示唆しているように思われる。第一原理的アプローチにより拡散現象をはじめとする動的過程に対する理解が深まることで、カチオン微量添加による粒界構造制御についての理論的指針が得られるものと考えられる。

最後に蛇足ながら、筆者が関わったセラミックス超塑性の地球科学への応用について紹介したい。地球科学の分野では、地球内部のいわゆる下部マントル領域が超塑性変形により流動し地殻の運動に繋がるとされてきたが、その実験的証拠は示されていなかった。筆者は東京大学地震研究所との共同研究において、マントル鉱物と同組成である Mg_2SiO_4 –10 vol% MgO セラミックスについて超塑性変形(温度 1450°C, ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で 515% の破断伸び)を起こすことを初めて示した。また、超塑性変形に伴う動的粒成長に基づき、下部マントルの粘性上昇とそれに伴う沈み込みスラブの滞留を説明するモデルを初めて提唱した⁽⁵⁰⁾。本研究は未だ緒に就いたばかりであるが、当然ながら異種カチオンのマントル流動に対する効果など様々な興味が持たれる。実際、地球科学分野でも粒界の化学組成効果についての議論が始まっている⁽⁵¹⁾。必ずしも材料開発には繋がらないかもしれないが、こうした分野横断的研究により、また新たな学問分野が開けるのではないかと筆者は期待しているところである。

6. おわりに

本稿では、カチオン微量添加による粒界構造制御を利用した Al_2O_3 の耐高温クリープ特性の向上や正方晶 ZrO_2 の超塑性温度の低温化、 Y_2O_3 の焼結性向上について紹介した。微量のカチオンが酸化物セラミックスの拡散現象に大きな影響を及ぼすメカニズムについてはまだ未解明ではあるが、ナノスケールの局所的なカチオンの分布に由来して、焼結性・高温変形をはじめとするマクロな高温物質輸送現象が大きな影響を受けることは大変興味深い現象である。こうした研究を進める上で、高純度且つ易焼結性の原料粉末が市販品として入手可能であるという事実は実に大きな助けとなっている。とりわけ国内では1980年代頃から企業でのセラミックス製品の開発が本格化し、そのお蔭で高密度・高純度な多結晶体

を(技術的にも予算的にも)比較的容易に製造できる状況にあった。この状況が無ければ、本稿で紹介させていただいたような微量添加効果の調査は実現しなかったかもしれない。

今後、多結晶の粒界・物質輸送現象と原子間相互作用に関してより多面的に基礎データを収集すると共に、積極的にカチオンを利用した界面・粒界設計を図ることで、セラミックスの新規プロセスの開発や、新たな物理的・化学的特性の発現、また新たな学問分野の開拓を実現したいと希求している。筆者らの取り組みがセラミックス開発に携わる方々にとって少しでも御参考になれば幸甚である。

末筆乍ら、筆者の学生時代からこれまで御指導を賜りました佐久間健人教授(高知工科大学学長)、幾原雄一教授(東京大学)、山本剛久教授(名古屋大学)にこの場を借りて心より御礼申し上げます。また、日頃から研究活動を支えてくださっている日義雄ユニット長(物質・材料研究機構)、平賀啓二郎教授(北見工業大学)に感謝申し上げます。

文 献

(1) H. Yoshida, K. Okada, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *Phil. Mag. Lett.*, **76**(1997), 9–14.

(2) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *J. Mater. Res.*, **13**(1998), 2597–2601.

(3) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *Acta Mater.*, **50**(2002), 2955–2966.

(4) F. Wakai, T. Nagano and T. Iga: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1997), 2361–2366.

(5) C. M. Wang, G. S. Cargill III, H. M. Chan and M. P. Harmer: *Acta Mater.*, **48**(2000), 2579–2591.

(6) H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, M. Sakurai and E. Matsubara: *Phil. Mag.*, **84**(2004), 865–876.

(7) H. Yoshida, K. Hiraga and T. Yamamoto: *Mater. Trans.*, **50**(2009), 1032–1036.

(8) K. Hiraga, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, Y. Sakka and M. Tabuchi: *Acta Metall. Sinica*, **24**(2011), 195–204.

(9) H. Yoshida, S. Hashimoto and T. Yamamoto: *Acta Mater.*, **53**(2005), 433–440.

(10) H. Harada and T. Sakuma: *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(1991), 136–140.

(11) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: *J. Phys. Soc. Japan*, **45**(1978), 875–883.

(12) Y. Kowada, H. Adachi, M. Tatsumisago and T. Minami: *J. Non-Cryst. Solids*, **150**(1992), 318–321.

(13) W. A. Harrison: *Electronic structure and the properties of solids*, Dover Publications, Inc., New York, (1980), 20.

(14) F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, New Jersey, (1963), 3.

(15) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, (1976), 36–40.

(16) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno: *Adv. Ceram. Mater.*, **1**(1986), 259–263.

(17) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, Y. Sakka and T. Yamada: *Scripta Mater.*, **47**(2002), 775.

(18) K. Tsurui and T. Sakuma: *Scripta Mater.*, **34**(1996), 443–447.

(19) M. Oka, N. Tabuchi and T. Takashi: *Mater. Sci. Forum*, **304–306**(1999), 451–458.

(20) M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez and A. Bravo-León: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1998), 2761–2776.

(21) J. Mimurada, M. Nakano, K. Sasaki, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(2001), 1817–1821.

(22) K. Nakatani, H. Nagayama, H. Yoshida, T. Yamamoto and T. Sakuma: *Scripta Mater.*, **49**(2003), 791–795.

(23) P. Li, I.-W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 1281.

(24) H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga and T. Yamamoto: *Acta Mater.*, **57**(2009), 3029–3038.

(25) H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim and K. Hiraga: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**(2009), 411–418.

(26) A. Kuwabara, M. Nakano, H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *Acta Mater.*, **52**(2004), 5563–5569.

(27) T. Sakuma and H. Yoshida: *Mater. Trans.*, **50**(2009), 229–235.

(28) M. Boniecki, Y. Natanzon and Z. Łodziana: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**(2010), 657–668.

(29) H. Yoshida, K. Matsui and Y. Ikuhara: *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**(2012), 1701–1708.

(30) R. C. Anderson: *High Temperature Oxides Part II*, Ed. by A. M. Alper, Academic Press, (1970), 5–8.

(31) J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara and K. Uematsu: *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(2007), 2327–2332.

(32) J. Kitamura, Z. Tang, H. Muzuno, K. Sato and A. Burgess: *J. Therm. Spray Tech.*, **20**(2011), 170–185.

(33) M. Foex: *High Temp.–High Press.*, **9**(1977), 269–282.

(34) T. Yamada, M. Yoshimura and S. Somiya: *High Temp.–High Press.*, **18**(1986), 377–388.

(35) P. J. Jorgensen and R. C. Anderson: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(1967), 553–558.

(36) R. A. Lefever and J. Matsko: *Mater. Res. Bull.*, **2**(1967), 865–869.

(37) S. K. Dutta and G. E. Gazza: *Mater. Res. Bull.*, **4**(1969), 791–796.

(38) N. Saito, S. Matsuda and T. Ikegami: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1998), 2023–2028.

(39) K. Katayama, H. Osawa, T. Akiba, K. Urabe and H. Yanagida: *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 1503–1508.

(40) G. Gasgnier, J. F. Baumard, M. Boncoeur and M. Bougoin: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**(1994), 67–72.

(41) M. Kodo, K. Soga, H. Yoshida and T. Yamamoto: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**(2010), 2741–2747.

(42) P.-L. Chen and I.-W. Chen: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1996), 1801–1809.

(43) X.-H. Wang, P.-L. Chen and I.-W. Chen: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(2006), 431–437.

(44) H. Yoshida, M. Kodo, K. Soga and T. Yamamoto: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**(2012), 3103–3114.

(45) R. J. Gaboriaud: *J. Solid State Chem.*, **35**(1980), 252–261.

(46) N. Saito, H. Haneda and I. Sakaguchi: T. Ikegami: *J. Mater. Res.*, **16**(2001), 2362–2368.

(47) M. F. Berard and D. R. Wilder: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1969), 85–88.

(48) K. Matsui, H. Yoshida and Y. Ikuhara: *Acta Mater.*, **56**(2008), 1315–1325.

(49) K. Matsui, H. Yoshida and Y. Ikuhara: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**(2009), 467–475.

(50) T. Hiraga, T. Miyazaki, M. Tasaka and H. Yoshida: *Nature*, **468**(2010), 1091–1094.

(51) S. Karato: *Deformation of Earth Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2008), 98.



吉田英弘

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1997年 東京大学大学院工学系研究科博士課程進学、日本学術振興会特別研究員(DC1)

1999年 東京大学大学院新領域創成科学研究科助手を経て

2011年より独立行政法人 物質・材料研究機構主幹研究員、東京理科大学基礎工学部客員准教授、現在に至る。

◎粒界構造に注目したセラミックスの高温機械特性、微細組織制御、拡散現象、材料学を応用した地球レオロジーの研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★