

# 微小領域における 酸化物セラミックス の室温塑性変形

Room-temperature Plasticity of Oxide Ceramics at Small Scales  
 Key-words : Nanoindentation, Microcompression, Dislocation

増田 紘士

Hiroshi MASUDA (The University of Tokyo)

## 1. はじめに

セラミックスは巨視的な塑性変形を困難とする脆性材料であり、外力下においては、亀裂先端に発生する応力集中を緩和できず容易に破壊する。この脆い性質は、信頼性が最優先される構造材料としては致命的な弱点であり、セラミックス研究における最大の課題である。以前より、塑性変形を用いた強靱化および脆性低減の発想は存在したものの、セラミックスが巨視的な可塑性を生じるのは、おおむね数百℃以上の高温に限られるため、実用上クリティカルな室温環境では、強靱化はもとより塑性変形挙動を適切に評価することさえ困難であった。

近年、ナノインデンテーションやマイクロピラー圧縮試験(図1)に代表される「微小力学試験」を用いることで、室温においてもセラミックスが脆性破壊することなく塑性変形を示すことが知られるようになってきた<sup>1)</sup>。この現象は、試験片寸法の低下にしたがって、脆性破壊の起点となる内部亀裂が消滅し、結果としてセラミックスが本来的に有する可塑性を顕在化させたものと解釈できる<sup>2)</sup>。

こうした微小領域における塑性変形を効果的に引き出すための指導原理が得られれば、亀裂先端での応力遮蔽効果を高めた低脆性なセラミックスの創出につな

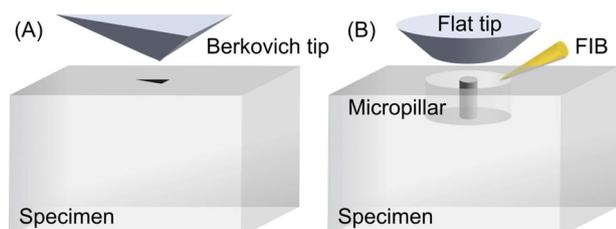


図1 (A)ナノインデンテーション試験, (B)マイクロピラー圧縮試験の模式図

がると期待される。そのための基礎・基盤となるのは、セラミックスの変形挙動を正しく理解することにはほかならない。これまで筆者らは、微小力学試験を用いることで、室温における酸化物セラミックスの塑性変形挙動を評価してきた。本稿では、これらの成果のうち、特に微細構造(結晶方位および粒界・異相界面)が塑性変形挙動におよぼす効果について紹介する<sup>3)~5)</sup>。

## 2. 単結晶マイクロピラーの室温塑性変形<sup>3)</sup>

図2は、さまざまな結晶方位をもつ9.8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化立方晶ZrO<sub>2</sub>(YSZ)単結晶から集束イオンビーム(FIB)により作製したマイクロピラーを、室温で圧縮した際の応力-ひずみ曲線と、変形後のピラーの走査電子顕微鏡(SEM)像を示す。この材料は、バ

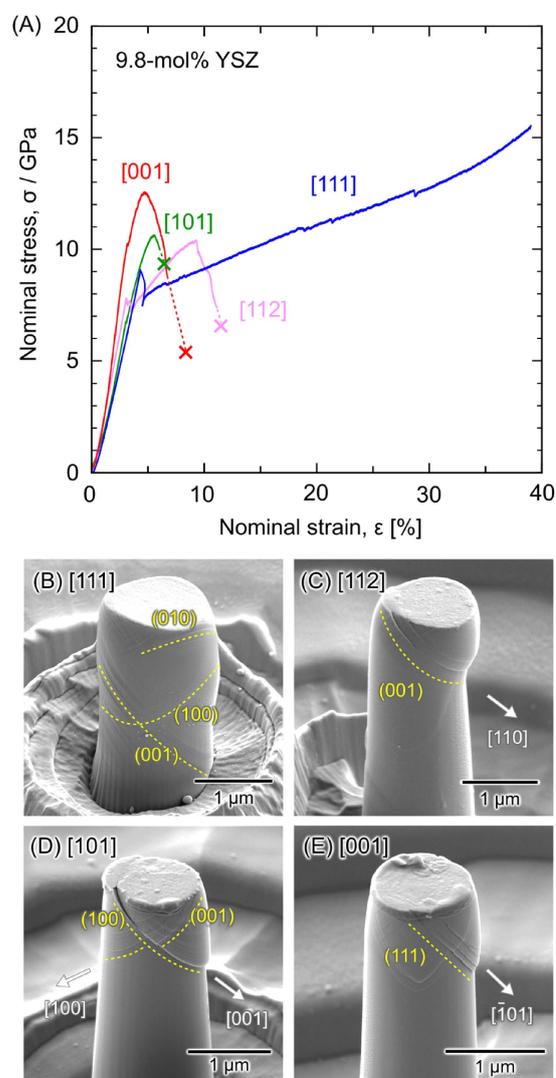


図2 (A)9.8 mol% YSZにおける単結晶マイクロピラー圧縮試験から得られた応力-ひずみ曲線, (B)[111]方位, (C)[112]方位, (D)[101]方位, (E)[001]方位から圧縮したピラーのSEM像<sup>3)</sup>

ルク体であれば1~2 GPa程度の圧縮応力で脆性的に破壊するものの、マイクロピラー圧縮試験においては7~10 GPaで降伏した後に塑性変形を生じた。特筆すべきは、[111]方位からの圧縮時には、公称ひずみ約40%に至っても破断を生じない優れた可塑性が現れた点である。

圧縮試験後のピラーをSEMで観察すると、側面には特定の結晶面に沿ったコントラストが認められる。これらは「すべり線」と呼ばれ、転位による結晶学的なすべり変形が生じた痕跡である。ここで注目したいのは、可塑性に優れる[111]ピラーと、早期破断した[112]ピラーとの差である。両者はいずれも $\{001\}\langle 110\rangle$ すべりの活動により塑性変形したものの、すべり線の特徴には明確な差が認められた。[111]ピラーの側面では、複数の $\{001\}\langle 110\rangle$ すべりが活動し(多重すべり)、無数のすべり線が細かく分散していた(図2(B))。一方、[112]ピラーの側面では、単一の(001)[110]すべりが活動しており(単一すべり)、すべり線はピラーの上部に局在化していた(図2(C))。このように、結晶学的に等価なすべり系が活動したとしても、それらが多重すべりを起こした場合のみ優れた可塑性が現れた。

そこで筆者らは、結晶塑性有限要素法(CPFEM)によるシミュレーションを行い、多重すべりに起因した適度な加工硬化が、すべりの局在化を抑制し、ピラー全体の均一な変形につながることを確認した。つまり、立方晶YSZピラーの可塑性には、活動すべり系同士の相互作用と、その結果としてもたらされる変形の均一性が重要な役割を担うと考えられる。

それでは、多重すべりの発現が酸化物セラミックスにおける可塑性発現の必要条件と言えるであろうか? その答えはNOである。例えば、YSZ[101]ピラーや[001]ピラーでも多重すべりが生じたものの(図2(D)および(E))、可塑性は限定的であった。それどころか、YSZ以外の酸化物の中には、多重すべりが可塑性を阻害する事例も見つかっている。SrTiO<sub>3</sub>単結晶ピラーは、 $\{\bar{1}01\}\langle 101\rangle$ を主すべり系とするが、これが多重すべりを起こすと、すべり系同士が互いの活動を妨害して早期破断に到った。一方、単一すべりを起こした場合、すべりの局在化を抑えるように変形帯が形成し、優れた可塑性が現れた。このように、立方晶構造をもつYSZとSrTiO<sub>3</sub>の間でも、可塑性を生じる原理は異なる。

現時点で、酸化物マイクロピラーにおける可塑性発現の必要条件をあげるならば、早期破断の原因となる「すべり系同士の相互妨害」および「すべりの局在化」

を同時に避けることと言えよう。しかし、この条件を満たす変形機構は材料ごとにさまざまであり、今後も継続した調査が必要である。

### 3. 微細共晶組織の導入による可塑性向上<sup>4)</sup>

現在、筆者らが強く関心をもっているのは、こうしたセラミックスの内因的な可塑性を積極的に引き出す組織制御手法を獲得することである。

図3(A)は、電場を用いた強制溶融および急速凝固<sup>6)</sup>によって作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GdAlO<sub>3</sub>共晶セラミックスに対して、室温でマイクロピラー圧縮試験を実施した際の応力-ひずみ曲線を示す。構成相であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびGdAlO<sub>3</sub>単結晶は、たとえマイクロピラー圧縮試験であっても単独では可塑性を示さず脆性破壊を生じたが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GdAlO<sub>3</sub>共晶からなるマイクロピラーは、その多くが10 GPa以下の応力で降伏して可塑性を示し、破断に到るまでに数パーセントの塑性ひずみを呈した。これまで、脆性相と延性相を組み合わせることで可塑性が発現する複合材料は数多く報告されてきたが、今回のように、脆性相同士の組み合わせで可塑性が生

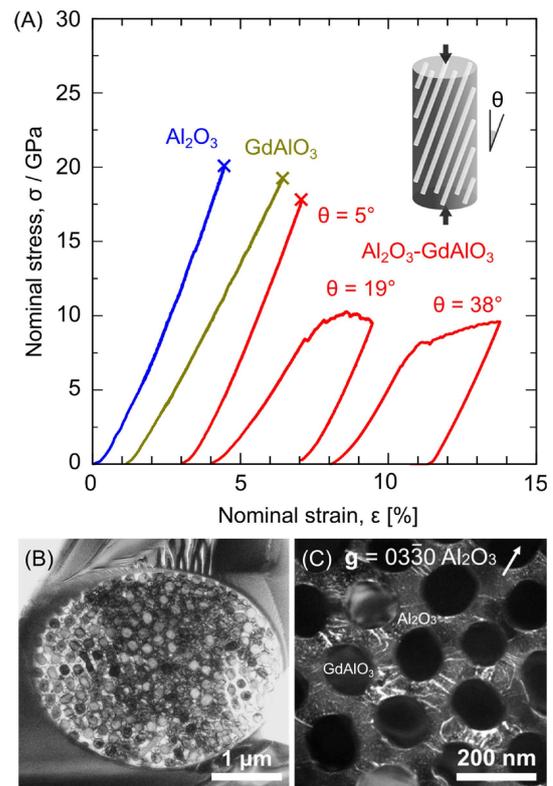


図3 (A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶, GdAlO<sub>3</sub>単結晶, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GdAlO<sub>3</sub>共晶のマイクロピラー圧縮試験から得られた応力ひずみ曲線。ここでは圧縮軸と共晶成長方位のなす角を $\theta$ で示す。(B)変形後のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GdAlO<sub>3</sub>共晶ピラー( $\theta = 37.6^\circ$ )から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)面と平行に切り出した切片の明視野TEM像および(C)暗視野TEM像<sup>4)</sup>

まれるケースは極めて珍しい。

透過型電子顕微鏡 (TEM) による変形後の組織観察では、各構成相のうち特に硬質な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相内に多くの転位が認められた (図 3(B) および (C))。特に、室温では不活性だと考えられてきた  $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$  底面転位が観察されたことは注目に値する。こうした転位運動の活性化が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{GdAlO}_3$  共晶ピラーにおける降伏応力の低下と可塑性の発現につながったと考えられる。このメカニズムは現在も調査中だが、特に筆者らが注目しているのは、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  界面が比較的低い応力で転位源として作用した可能性である。一般に、材料中の界面は塑性変形を阻害する存在とみなされてきた。しかし、数 GPa を超える高応力下で、かつ結晶内部に転位源が存在しない微小領域では、界面が塑性変形を促進しても不思議ではない。この考えは、セラミックスの脆性克服に向けた新たな指針となるかもしれない。

#### 4. 粒界が変形強度に与える効果<sup>5)</sup>

ここまでは単結晶領域における微小力学試験の事例を紹介してきたが、実用的なセラミックスのほとんどは、焼結によって得られる多結晶体である。多結晶体の塑性変形を取り扱うためには粒界の役割を明らかにする必要がある。そこで筆者らは、さまざまな酸化セラミックス (YSZ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) に対してナノインデンテーション試験を実施し、粒界が局所的な硬度変化に与える影響を調査した。なお、Hall-Petch 則に従う金属材料では、粒界が転位運動を阻害するため、粒界近傍では硬度が上昇することが知られている<sup>7)</sup>。筆者らは、セラミックスにおいても同様の傾向が観察されることを予想して試験を行った。

図 4(A) は、 $\Sigma 9$  対称傾角粒界をもつ 9.8 mol% YSZ 双結晶に対する室温でのナノインデンテーション試験から得られた、粒界を横断する硬度プロファイルを示す。ここで利用した双結晶は、2 枚の単結晶を貼り合わせ、 $1600\text{ }^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$  の拡散接合により作製したものである。得られた硬度プロファイルはほぼ完全に平坦であり、粒内・粒界近傍ともに、およそ  $18.3 \pm 0.3\text{ GPa}$  の区間に収まっていた。当初の予想に反して、粒界近傍での有意な硬度変化は認められず、この傾向は粒界性格 (対応粒界 vs. ランダム粒界)、粒界に対する押し込み角度 (edge-on vs. in-plane)、試験温度 (最高  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) にもよらなかった。 $\text{SrTiO}_3$  双結晶 ( $\Sigma 5$  対称傾角粒界) および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多結晶体 (平均粒径  $5.9\text{ }\mu\text{m}$ ) でも同様の傾向が観察され、材料依存性も認められなかった。

それでは、酸化セラミックスの粒界は転位運動の障壁とはならないのか? この疑問に答えるため、筆者らは、粒界ごく近傍で試験された圧痕直下の領域を FIB によって薄片化し、TEM 観察を実施した (図 4(B))。圧痕直下には塑性変形を担った転位が多く観察され、これらの転位の多くは粒界にパイルアップしていた。また、右側の結晶内では転位は全く観察されなかった。この観察結果は、粒界が転位運動の障壁として作用したことを明確に示しており、 $\text{SrTiO}_3$  双結晶に対する TEM 内その場観察<sup>8)</sup> による報告とも一致している。

ナノインデンテーション試験および TEM 観察の結果をふまえて、筆者らは「酸化セラミックスの粒界は転位運動の障壁となるが、硬度上昇に与える影響は小さく、本実験の計測精度ではとらえきれなかった」との解釈に到っている。この考えを受け、ピッカース硬さ試験によって過去に報告されたセラミックスの Hall-Petch パラメータを再評価することとした。多

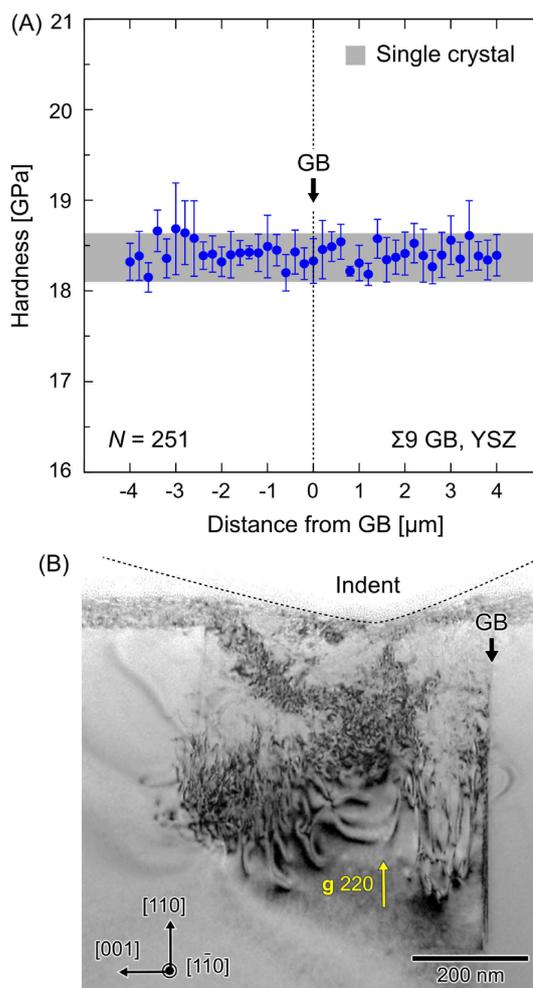


図 4 (A) 9.8 mol% YSZ 双結晶のナノインデンテーション試験から得られた粒界近傍での硬さプロファイル、(B) 粒界近傍で試験された圧痕直下における明視野 TEM 像<sup>5)</sup>

結晶材料の降伏応力  $\sigma_y$  は、粒径  $d$  の関数として下記の Hall-Petch の式で表される。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{d} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_0$  は摩擦応力、 $k$  は Hall-Petch 係数であり、それぞれ粒内および粒界における変形抵抗を反映する材料パラメータである。多くの酸化物セラミックスでは、これらの比が  $k/\sigma_0 = 0.1 \mu\text{m}^{0.5}$  程度のオーダーとなり、金属材料と比べて 1/10 から 1/100 程度の小さな値をとることがわかった。つまり、酸化物セラミックスにおいては、粒内に対する粒界の相対的な強度比率が、金属材料の場合と比較して格段に低いと言える。

ある意味、酸化物セラミックスの粒界は塑性変形をそれほど大きくは阻害しないとの見方が成り立つかもしれない。とはいえ、ナノインデンテーション試験で評価できるのは、塑性変形挙動のうち強度に関連した側面に限られており、可塑性を考慮した議論は難しい。また、粒界は亀裂進展経路ともなる重要な構造である。可塑性および靱性に対する影響も含めて、粒界の役割については今後もさらなる調査が必要である。

## 5. おわりに

巨視的には脆いセラミックスも、微視的スケールでは室温であっても転位運動による塑性変形を生じる。セラミックスの脆的な振る舞いが、材料固有の絶対的な性質でないことは明らかであろう。筆者としては、微小領域における室温塑性変形の理解をさらに深めることが、セラミックスの脆性克服につながるものと期待している。特に、セラミックスの脆性破壊は、亀裂先端での局所的な応力集中によって発生する。このような局所領域において、より効果的に可塑性を引き出すことができれば、亀裂先端での応力遮蔽効果を高め

た低脆性なセラミックスの創出につながるであろう。そのためには、可塑性と微細組織の関係を明らかにするとともに、望ましい微細組織を得るためのプロセス技術を獲得することが必要となる。その一例として、本稿で取り上げた  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{GdAlO}_3$  共晶セラミックスは、電場による強制溶融および急速凝固によって得られた材料である。このように、従来の焼結法の枠組みを超えた新プロセスの活用にも注目したい。

謝辞 本稿にまとめた内容は、吉田英弘教授・栃木栄太准教授・青木勇太氏・中村綾氏（東京大学）、奥山彫夢准教授（木更津高専）らとの共同研究によって得られた成果に基づくものです。この場を借りて深く謝意を表します。

## 文 献

- 1) S. Korte-Kerzel, *MRS Commun.*, 7, 109 (2017).
- 2) 増田紘士, あたりあ, 60, 96 (2021).
- 3) H. Masuda, Y. Okuyama and H. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 108, e20476 (2025).
- 4) Y. Aoki, H. Masuda, E. Tochigi and H. Yoshida, *Nat. Commun.*, 15, 8700 (2024).
- 5) R. Nakamura, H. Masuda and H. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 106, 2061 (2023).
- 6) Y. Aoki, H. Masuda and H. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 106, 3336 (2023).
- 7) T. Ohmura, K. Tsuzaki and F. Yin, *Mater. Trans.*, 46, 2026 (2005).
- 8) S. Kondo, T. Mitsuma, N. Shibata and Y. Ikuhara, *Sci. Adv.*, 2, e1501926 (2016).

## 筆 者 紹 介



増田 紘士 (ますだ ひろし)

2018年より物質・材料研究機構 ICYS 研究員を経て、2019年より東京大学大学院工学系研究科助教、2023年より同講師として勤務。無機材料の力学特性・プロセス研究に従事している。

【連絡先】 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1  
東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻  
E-mail: masuda@material.t.u-tokyo.ac.jp