

ジルコニアセラミックスの超塑性特性
に及ぼす添加元素の影響に関する研究

1997年 1月

今井 眞二

目 次

| | |
|--|----|
| 第1章 序 論 | 1 |
| 参考文献 | 4 |
| 第2章 セラミックスの物性と構造 | 5 |
| 2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系複合材 | 5 |
| 2.2 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ セラミックス | 15 |
| 参考文献 | 18 |
| 第3章 超塑性 | 19 |
| 3.1 超塑性の発現と特徴 | 19 |
| 3.1.1 超塑性の発現条件 | 20 |
| 3.1.2 超塑性の一般的特徴 | 21 |
| 3.2 超塑性の変形機構 | 25 |
| 3.3 超塑性変形のパラメータ | 27 |
| 3.3.1 応力指数 n | 30 |
| 3.3.2 粒径指数 p | 32 |
| 3.3.3 活性化エネルギー Q | 32 |
| 3.4 高温延性を支配する因子 | 33 |
| 3.4.1 結晶粒の微細化と微細組織の安定性 | 33 |
| 3.4.2 超塑性に適した粒界構造 | 35 |
| 3.4.3 超塑性変形と破壊 | 36 |
| 3.4.4 高温変形中の結晶粒成長 | 37 |
| 参考文献 | 38 |
| 第4章 $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{ZrO}_2(0, 2, 4\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)$ および $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2(0, 2, 4, 6\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)$ 複合材の 超塑性特性に及ぼす Y_2O_3 添加の影響 | 41 |
| 4.1 諸 言 | 41 |
| 4.2 実験方法 | 42 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.2.1 | 試料作製 | 42 |
| 4.2.2 | X線回折 | 44 |
| 4.2.3 | 密度測定 | 45 |
| 4.2.4 | 高温引張試験 | 45 |
| 4.2.5 | 組織観察 | 47 |
| 4.3 | 実験結果 | 47 |
| 4.3.1 | 焼結体の密度と結晶粒組織 | 47 |
| 4.3.2 | 変形挙動 | 53 |
| 4.3.3 | 変形後の結晶粒組織 | 61 |
| 4.4 | 考察 | 65 |
| 4.4.1 | Al ₂ O ₃ /20wt%ZrO ₂ 系と Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ 系との比較 | 65 |
| 4.4.2 | 超塑性特性に及ぼす Y ₂ O ₃ 添加の影響 | 66 |
| 4.4.3 | 変形機構 | 70 |
| 4.5 | 結論 | 76 |
| | 参考文献 | 77 |
| | | |
| 第5章 | TiO ₂ -ZrO ₂ (2Y)の超塑性特性に及ぼす TiO ₂ 添加の影響 | 79 |
| 5.1 | 緒言 | 79 |
| 5.2 | 実験方法 | 81 |
| 5.2.1 | 試料作製 | 81 |
| 5.2.2 | X線回折 | 82 |
| 5.2.3 | 密度測定 | 83 |
| 5.2.4 | 高温引張試験 | 83 |
| 5.2.5 | 組織観察 | 83 |
| 5.3 | 実験結果 | 84 |
| 5.3.1 | 焼結体の密度と結晶粒組織 | 84 |
| 5.3.2 | 変形挙動 | 88 |
| 5.3.3 | 変形後の結晶粒組織 | 94 |
| 5.4 | 考察 | 97 |
| 5.4.1 | 焼結体に及ぼす TiO ₂ 添加の影響 | 97 |
| 5.4.2 | 超塑性特性に及ぼす TiO ₂ 添加の影響 | 97 |

| | |
|--|-----|
| 5.4.3 変形機構 | 99 |
| 5.5 結論 | 105 |
| 参考文献 | 106 |
| 第6章 総括 | 107 |
| 謝辞 | 109 |
| 付録 | |
| 付録1 引張試験片の形状 | A-1 |
| 付録2 ディフракトメータの走査条件 | A-1 |
| 付録3 Al_2O_3 , ZrO_2 の原料粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3/20$ と $30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ 複合材の理論密度 | A-2 |
| 付録4 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ の理論密度 | A-3 |
| 付録5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材および $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ の焼結条件 | A-4 |
| 付録6 熱腐食条件 | A-5 |
| 付録7 応力特定法による活性化エネルギーの評価 | A-6 |
| 付録8 温度急変法による活性化エネルギーの評価 | A-7 |

第 1 章 序 論

セラミックスは、金属材料と比較して比重が小さく、高硬度、高耐熱性、高耐摩耗性、高耐食性、電気絶縁性など多くの特徴を持っている材料である。これらの中で、主として機械的な特性を利用したものを構造用セラミックスと呼び、主として電氣的、磁氣的、光学的、生体的な特性を利用したものを機能性セラミックスと呼んでいる。これらの優れた性質は、セラミックスがイオン結合性あるいは共有結合性の強固な原子間力で結合した多結晶体であることに起因している。その反面、この強固な原子間力のため、セラミックスは硬くて脆い。このため、通常の条件では全く変形せず、金属のような塑性加工は不可能であった。

セラミックスの部品は、原料粉末の造粒の後にプレス成形、可塑成形、鑄込み成形などにより成形を行い、ついで焼結を行うのが一般的である。しかし、焼結による収縮のための寸法精度の低下を補うため、部品として使用するには、研削や研磨工程が欠かせず、加工効率やコストの点で問題となっている。材料費に加えて、構造部品のコストは加工費がその7～8割を占めることを考えると、難加工材・難削材としてのセラミックスはコスト的に非常に不利である。そのため、様々な優れた性質を持つにもかかわらず、構造材料としてのセラミックスの工業的な普及は広がってきてはいるものの、全体に占める割合はまだまだ低いのが現状である。

こうした中、1986年に Wakai ら⁽¹⁾により、3mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2 セラミックスにおいて およそ120%もの伸びが得られたという報告がなされた。セラミックスの超塑性（多結晶体材料が引張変形において破壊するまでに非常に大きな伸びを示す能力）の発見である。硬くて脆いというイメージのセラミックスが、あたかもチューインガムのように変形するという現象は驚きをもって受け止められた。この発見は、セラミックスを金属のように自由自在に変形させて加工するという材料技術者の古くからの夢を可能にするものであり、画期的なものであった。Wakai らの研究以降、数種類のセラミックスにおいて金属の場合と同様の超塑性が発現することが見出された。⁽²⁻⁸⁾ セラミックスの超塑性の応用は、セラミックスを製品の粗形状まで、あるいはブロックや板のような単純な形状に焼結後、超塑性

発現条件下で塑性加工を行い、最終形状 (Net Shape) あるいはそれに近い形状 (Near Net Shape) にまで成形できる可能性を与えるものである。また、超塑性の特徴として非常に低い変形抵抗とスプリングバックがほとんどないことも重要であり、少ないエネルギーで寸法精度が良く、表面が平滑でしかも複雑な形状の部品が製造できるという実用的な有用性も生じさせる。したがって、セラミックスの加工コストを抑え、最終製品の性能を向上させるので、工業的な普及を促進させることが期待できる。このように多くの工業的な有用性が確認されており、セラミックスの超塑性現象は現在強い関心を集めている。

更に、セラミックスの超塑性の発見は、セラミックス分野にとどまらず多くの材料科学の研究者の関心を引き付けた。なぜ、本来硬くて脆いセラミックスが破壊しないで非常に大きな変形をするのかは、興味深く素朴な疑問である。セラミックスの超塑性現象が発見されて10年になるが、これまでの研究の結果、その解答が少しずつ明らかになってきた。まず、この現象は、結晶粒径がナノメートルスケールまで微細化したナノ結晶セラミックスの示す奇妙な振る舞いの一つである。そして、セラミックスは基本的な原子間結合の様式が金属とは全く異なるにもかかわらず、巨視的には金属の超塑性とほぼ同様の挙動を示すことが分かった。このことは、超塑性の変形機構が原子間結合の種類や結晶構造によらず、多結晶体に共通した現象であることを示唆している。⁽⁹⁾ これらの結果のみならず、この研究の重要なことは、最も強固な原子間結合を持つセラミックスの超塑性という物質の変形の極限を探求することによって、超塑性を支配する粒界の挙動の理解と制御に新しい光を投げかけつつあることである。すなわち、実用面だけでなく、より優れた新材料の開発につながる基礎知識を供給するものとしても期待されているのである。

超塑性の実用化には、延性の増大はもちろんのこと、加工速度の高速化と加工温度の低下が望まれている。これまで多くの研究者が、この課題の達成のために取り組み、超塑性には結晶粒径の微細化と結晶粒界の構造制御が最も重要な要因であることが明らかになってきた。そして、結晶粒組織の微細化や粒界構造の制御のためには微量の添加元素が大きな影響を及ぼすことが知られており、それらが固溶、偏析、粒界ガラス相の形成、第二相としての分散粒子となるなど様々な組織構造をとるのである。⁽¹⁰⁾ 実際、セラミックスに様々な組織制御を施すこと

により、超塑性に適した微細粒組織や粒界構造を作り、大きな延性の実現や改善が確認されている。

これまでに、微細粒や粒界構造の形成のため、超塑性を示さないセラミックスや超塑性セラミックスに様々な元素を添加し、その添加元素が及ぼす超塑性特性への影響が調査されてきている。しかしながら、添加元素の添加量による影響の知見は十分に得られていないのが現状である。そこで著者らは、この点に問題点を絞り、添加元素の添加量を変化させた試料を作製し、高温引張試験を行うことで高温延性に及ぼす影響を調査した。また、X線回折装置および走査型電子顕微鏡を用いて組織観察を行うことで、添加元素が及ぼす結晶粒組織への影響および高温変形における微細構造の変化を調査した。研究に用いた試料は、なるべく構造用セラミックスとして実用化できる可能性の高い材料を選択の目安として、2種類の材料を選んだ。そして、微細粒の安定化に最も効果的とされている二相組織を持つ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 複合材と、特徴的に微細構造を持ち超塑性材料の正方晶 ZrO_2 に添加元素が完全に固溶し単相組織である $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ を実験試料として用いた。なお、実験に際しては、工業的な実用化の観点から、特別な装置を使わない範囲内の条件で行うように心掛けた。

本論文ではまず第2章で、本研究に用いたセラミックスの性質や特徴を示す。これまでの研究の報告を紹介することによりより詳しい理解が得られ、これらのセラミックス超塑性を考察する上での資料となる。第3章で、本研究の主題である超塑性の一般的な特徴やこれまでの研究の概要について示す。高温変形挙動を記述した構成方程式と超塑性を支配する重要なパラメータについて記載する。第4章では、 Al_2O_3 の母相に様々な Y_2O_3 含有量の ZrO_2 を添加した二相組織である $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 複合材を用いて、超塑性特性に及ぼす Y_2O_3 の含有量の影響を調査する。特に、 Y_2O_3 の添加による結晶組織と超塑性特性の差異を議論する。また、複合材の第二相粒子である ZrO_2 の含有量についても、20と30wt%との2種類を用意し、その違いを比較する。次に、第5章においては、単相組織である $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ に様々な量の TiO_2 を添加することによる超塑性特性への影響を調査する。本研究では、 TiO_2 が完全に $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ に固溶する範囲内の試料を用いることにより、析出物などの第二相粒子の影響による複雑化を避け、単相組織における添加元素の果たす役割と添加量による結晶組織と超塑性特性の差異を議論する。

このように、結晶組織の異なるセラミックス材料において、それぞれの超塑性特性に及ぼす添加元素の添加量の影響を調査し、添加量の変化による結晶組織と超塑性特性の差異を明らかにすることにより、それぞれの添加元素が超塑性伸びに与える影響とその添加元素の果たす役割を解明することを本研究の目的とする。これにより、それぞれの材料の超塑性における添加元素の適正量の把握と他の超塑性材料に対する添加元素に関する基礎知識の供給が可能になる。

参考文献

- (1) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno : *Adv. Ceram. Mater.*, **1**(1986), 259.
- (2) T-G. Nieh and J. Wadsworth : *Acta metall. mater.*, **38**(1990), 1121.
- (3) F. Wakai and H. Kato : *Adv. metall. mater.*, **3**(1988), 71.
- (4) T-G. Nieh and J. Wadsworth : *Acta metall. mater.*, **39**(1991), 3037.
- (5) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma : *Scripta metall. mater.*, **28**(1993), 559.
- (6) T. Rouxel, F. Wakai and K. Izaki : *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 2363.
- (7) W-J. Kim, J. Wolfenstine, G. Frommeyer, O. A. Ruano and O. D. Sherby : *Scripta metall.*, **23**(1989), 1515.
- (8) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : *Acta metall. mater.*, **40**(1992), 2943.
- (9) 若井 史博 : セラミックス, **22**(1987), 844.
- (10) 佐久間 健人 : 熱処理, **32**(1992), 191.

第2章 セラミックスの物性と構造

本章では、本研究に用いたセラミックスの性質や組織的な特徴を主に示す。また、それらをより良く理解するために、それらのセラミックスに関する従来の研究についても紹介する。

2.1 Al_2O_3 - ZrO_2 系複合材

(1) Al_2O_3 セラミックス

Al_2O_3 は、ファインセラミックスの代表的材料で、構造用セラミックスの中で最も価格が安く、最も広く使用されている単純酸化物である。 α - Al_2O_3 は、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数を有し、熱力学的に安定で耐熱性に優れ、耐食性も高い。その反面、靱性が低く、熱膨張係数が大きいいため熱衝撃抵抗が低いという欠点を持つ。 Al_2O_3 は、繊維機械の摩擦・摺動部材や化学ポンプ部品、耐摩耗管、炉材などに古くから用いられており、最近では軸受けやボールねじ等の構造用材料にも使用されている。これらのほかにも多岐にわたる用途がある。著者の所属する半導体産業においては、ICパッケージの材料として使用され、製造装置の中にもワイヤーボンディング装置のキャピラリーをはじめとして様々な設備の部品に採用されている。高純度で不純物の発生量が極めて少ない Al_2O_3 は、クリーン性が要求される半導体製造環境に適している。また、このセラミックスは透明な焼結体も製造でき、その透光性と耐熱性、耐蝕性を利用してナトリウムランプの外套管として光学材料としても利用さ

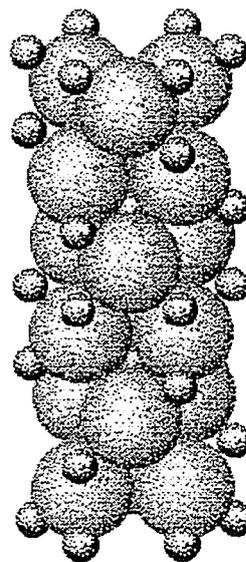


Fig.2.1 Illustration of corundum structure. The large and small spheres represent O^{2-} and Al^{3+} ions, respectively.

れる。最近では人工歯，人工骨などの生体材料としても利用されている。

Al_2O_3 には α ， γ ， δ ， χ ， κ ， η ， θ の7つの相が存在するが， 1000°C 以上の加熱によりすべて α 型に変態する。一般的に用いられるのはこの α - Al_2O_3 であり，六方晶系のコランダム(corundum)構造を持つ。この構造は，ほぼHCP構造に配列した O^{2-} イオンの格子を基本とし，その八面体間隔の $2/3$ を規則正しく Al^{3+} イオンで埋めたものである。 Al^{3+} および O^{2-} イオンはそれぞれ6配位，4配位である。また，室温での格子定数は $a=0.4758\text{nm}$ ， $c=1.2991\text{nm}$ ，理論密度 3.99g/cm^3 ，融点は， 2050°C とされている。⁽¹⁾ 高温変形の観点から見ると，純 Al_2O_3 は，高温において結晶粒成長が極めて早く大きな延性は得られていない。

(2) ZrO_2 セラミックス

1970年代半ばまで，エンジニアリング・セラミックスといえば， Al_2O_3 ， Si_3N_4 ， SiC が中心で ZrO_2 はあまり注目されるセラミックスではなかった。しかし，1975年，Garvieら⁽²⁾による“Ceramic Steel”という論文により事態は大きく変わった。同論文は，ある種の ZrO_2 が強靱性を持つことを示し，構造材としての応用の可能性を示唆したのである。純 ZrO_2 は高温では正方晶(t相)であり，低温では単斜晶(m相)に相変態するが， Y_2O_3 ， CaO ， MgO ， CeO_2 などを添加するとこの相変態が抑制されることが知られている。これを ZrO_2 の“安定化”と呼び，添加剤を充分に加えて結晶相を立方晶(c相)にすることで完全に相変態を抑えたFSZ(Fully Stabilized Zirconia)や，安定化剤の量のある程度までに控えて立方晶の中に正方晶を含有させることにより若干の相変態を生じるPSZ(Partially Stabilized Zirconia)などがある。これが，強靱化ジルコニアと呼ばれるもので，室温で存在する準安定相の正方晶が外力などにより単斜晶に変態することにより靱化されることが分かっている。また，これらの安定化剤のなかで， Y_2O_3 や CeO_2 などを適量添加することにより室温において正方晶だけからなる焼結体を得られ，これを特にTZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal)と呼んでいるが，この材料と Al_2O_3 の複合材である $\text{ZrO}_2(3\text{Y})/20\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ において，1985年，Tsukumaら⁽³⁾により室温での曲げ強度 2.4GPa という，高強度を達成した報告がなされた。また，Wakaiら⁽⁴⁾により最初に報告された超塑性セラミックスも3Y-TZPであった。FSZは，高融点と酸素イオン伝導性を大きな特徴としており，耐火レンガや発熱体などの

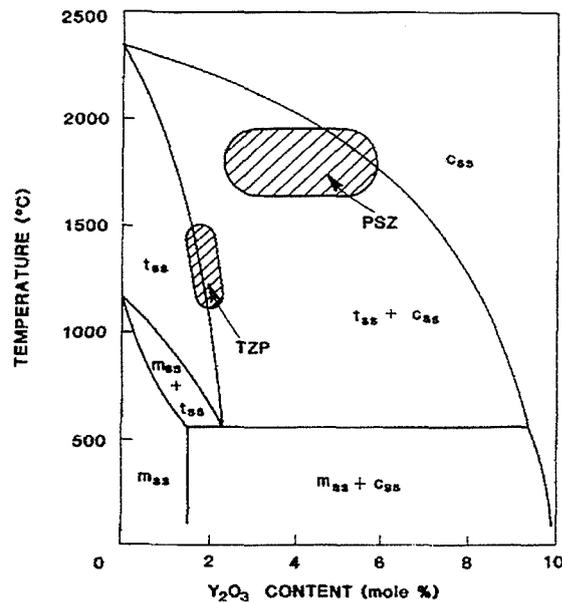


Fig. 2.2 Zirconia-rich end of the Y_2O_3 - ZrO_2 phase diagram. (5)

特殊用途や酸素センサなど機能性材料としての用途開発が進んでいる。しかし、応用範囲の広い機械構造材料としてはTZPを含むPSZが圧倒的に優勢である。ここでは、著者らの目指す構造用セラミックス材の実用化を促進する立場から、TZPに絞って話を進める。TZPの最大の特徴は、室温付近における高強度・高靱性であり、焼結や加工が容易であることである。また、 ZrO_2 の室温での熱伝導率はSiCの約1/30、 Al_2O_3 の約1/10と低いため、断熱性に富んでいる。しかし耐摩耗性は他の構造用セラミックスほど優れていないので高強度や高靱性が必要とされる用途に使用されることが多い。例えば、樹脂の切断工具、ナイフ、ハサミなどに使用されるのは、TZPが高靱性であるため、鋭利な刃先の加工と保持ができるからである。また、加工時や使用時に粒子が剥離しにくく平滑性が保持されるので精密加工部品として利用される。

TZPは安定化剤により Y_2O_3 系、 CeO_2 系があるが、室温での曲げ強度が高いことや焼結により比較的簡単に微細粒が得られること、何より適切な条件下においては超塑性の発現が容易に得られることにより、 Y_2O_3 添加のTZPを本研究では取り扱う。

ZrO_2 に Y_2O_3 を添加するとその添加量によって結晶相が変化することが知られている。Fig. 2.2に、 ZrO_2 - Y_2O_3 系セラミックスの Y_2O_3 含有量が少ない組成の部分の

平衡状態図を示す。⁽⁵⁾ この平衡状態図から、10mol%までの範囲においては Y_2O_3 は完全に ZrO_2 の単斜晶(m相)、正方晶(t相)および立方晶(c相)に固溶していることが分かる。また、焼結や高温変形の温度として採用される $1400^{\circ}C \sim 1500^{\circ}C$ においては、 Y_2O_3 を含有しない $ZrO_2(0Y)$ はt相単相であり、2mol% Y_2O_3 を含む $ZrO_2(2Y)$ もt相単相、 $ZrO_2(4Y)$ ではt相とc相とがほぼ同じ割合である二相、 $ZrO_2(6Y)$ は僅かなt相を含むc相との二相である。そして、これらをゆっくり冷却することにより高温でのt相はm相に相変態し、室温ではそれぞれの組成に応じて、m相単相あるいはt相との二相になることが示されている。しかしながら平衡状態図は、その温度に充分長時間保持される時の相状態を表すものであり、試料の結晶粒径も本研究に用いるようなサブミクロンオーダーのものではないことに注意すべきである。純度の高い微細粉末により焼結されたTZP試料においては、その名の由来通り、室温ではt相単相になる。そして、その結晶粒径は非常に微細であり、他のセラミックスにはない特徴を持っている。それに加えて、高温においても結晶粒の成長が抑えられ安定な組織を持つことも知られている。これが、このセラミックスの高靱性や超塑性発現の原因とされている。さて、TZPの微細粒と粒成長に関しては、平衡状態図における高温でのt相単相領域の組成($\sim 2\text{mol}\%Y_2O_3$)のものとt+c相の二相領域の組成のものについて、様々な報告がなされている。以下に、それらの研究を紹介する。

ZrO_2 におけるt相単相の結晶粒の粒成長に関する研究は、Chenら⁽⁶⁻⁷⁾により詳しく調査されている。彼らは、Y-TZPが市販の粉末を用いてサブミクロンの微細粒がたやすく得られることに着目し、TZPの微細粒構造は結晶粒界への添加元素カチオンの偏析に関係していることを示した。また、高温においてt相単相である12Ce-TZPに様々な溶質元素を1mol%添加した試料を用いて、粒界での溶質カチオンの偏析と粒成長の調査を行い、添加元素と粒界移動度の関係を整理した。ESCA, AES, STEMにより、 Zr^{4+} より低い電荷の2価と3価のカチオンは粒界に偏析するが、4価や5価のカチオンはそうではないことを観察した。そして、 Zr^{4+} イオンに対して有効電荷が大きくイオンサイズの大きい方が結晶粒成長を抑えることを示した。彼らは、これらを空間電荷理論による粒界へのカチオンの偏析とそれによる溶質ドラッグ作用のためであると説明している。また、彼らは、立方晶単相である8Y-PSZには粒界にほとんど溶質偏析がないことを観察し、粒界移動度が

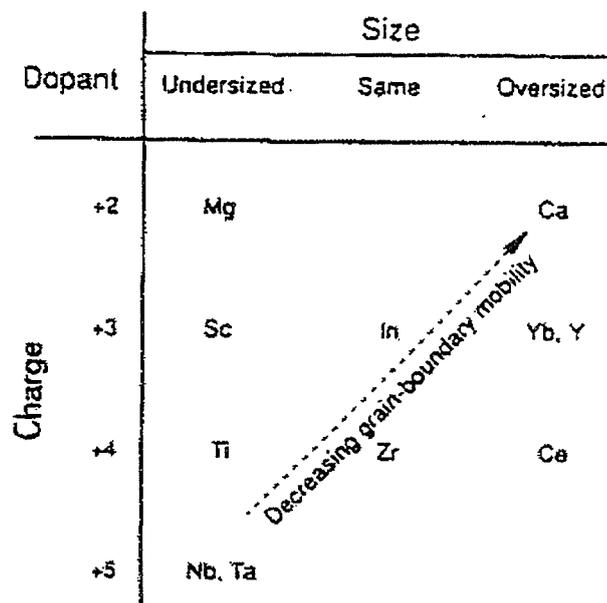


Fig. 2.3 Effect of dopant on grain-boundary mobility in tetragonal zirconia polycrystals. ⁽⁶⁾

正方晶単相の試料よりも大きいことを示している。正方晶単相 ZrO_2 に対して与えられるこの粒界移動度の傾向を図示した概念図を Fig. 2.3 に示す。これらは、いわゆる静的な粒成長についてのものであり、超塑性において見られるひずみ誘起粒成長にはそれほど効果がないことに注意する必要がある。しかし最近、音田ら⁽⁸⁾は、最も微細粒が得られる2価の添加元素に着目し、12Ce-TZPにBa, Sr, Ca, Mgを添加した焼結体の調査により、Chenら⁽⁶⁻⁷⁾とは逆に、アンダーサイズの溶質元素を添加した方が結晶粒径は小さくなることを報告した。詳細については調査中であるとしている。

2~6mol%を含む ZrO_2 は、t+c相の二相領域であり、この範囲の組成をもつ ZrO_2 が最も結晶粒径が小さく粒成長も小さいことが知られている。この二相領域の粒成長に関する報告は多くなされている。Stotoら⁽⁹⁾は、3Y-TZPを用いて異なる不純物含有量を持つ試料を作製し、1450°Cにおける結晶粒の成長を調査した。これらの試料のEDS観察において、すでに焼結体の状態で個々の結晶粒の Y_2O_3 濃度に差が生じており、しかも粒界に Y_2O_3 の偏析があることを確認した。さらに高温

保持を行うと、結晶粒の Y_2O_3 の濃度は低濃度粒と高濃度粒に分離し、最終的には Y_2O_3 が移動することにより その温度の t 相 (低濃度) と c 相 (高濃度) の Y_2O_3 濃度になることを観察した。そして、これらの結晶粒の粒界においては、低濃度の結晶粒界には Y_2O_3 の偏析が強く、高濃度結晶粒ではそうでないこと、さらに、不純物は粒界ガラス相の生成に寄与し、この Y_2O_3 の移動を容易にすることを明らかにした。結晶粒成長の実験結果は、この Y_2O_3 の移動が完了するまでは粒成長が遅く、その後は速いことを示した。これらのことより、彼らは、高温保持により Y_2O_3 の平衡分配が起こり、この相分配は物質移動を伴う 液体の不純物相を経由した溶解/析出反応に基づいたプロセスであるとしている。そして、平衡分配が到達する前の Y_2O_3 の物質移動により結晶粒成長は抑制されることを結論づけている。彼らの観察からは、1400°C の高温保持において平衡分配が達成されるのは 約 100 時間であった。

Leung ら⁽¹⁰⁾ は、3mol% Gd_2O_3 含有 ZrO_2 を用いて 1400°C における平衡分配と結晶粒成長の調査を行った。正方晶単相の試料は、 Gd_2O_3 の分配により最終的に t 相と c 相に相分離するが、完全に平衡状態になるには 200 時間必要であった。この相分離が非常にゆっくりとしている理由は、次のように解釈されている。まず、分配中に存在する各結晶の濃度勾配により、結晶の格子定数の変化などによるひずみの勾配を生じさせ、ひずみエネルギーを生じさせる。相分配の速度を支配する 分配全自由エネルギーは、このひずみエネルギーと結晶の化学自由エネルギーとの和になり それぞれ符号が異なるので、相分配はゆっくりと進行するというものである。共同研究者の一人である Lange ら⁽¹¹⁾ は、このゆっくりした相分配の速度とゆっくりとした粒成長速度との間に関係があることを提案した。しかし、平衡分配が完了した後の方が正方晶粒の成長は遅かったことから、彼らの実験からは、この平衡分配の速度と粒成長速度との間には良い相互関係を見出せなかった。

Yoshizawa と Sakuma⁽¹²⁾ は、1700°C の高温保持を行い、二相領域である 4Y-TZP と c 相単相の 8Y-FSZ の結晶粒と粒成長を調査した。そして、1700°C においては 4Y-TZP は、10 時間で Y_2O_3 の平衡分配が完了したとしている。そして、それぞれの粒の Y_2O_3 濃度が 1700°C における t 相と c 相の濃度に近いことを EDS により確認した。室温での X 線回折結果は、t 相と正方晶性の異なる t' 相であることを示した。

これは、室温への冷却時に起こる c-t 無拡散相転移のためであるとしている。また、高温保持による粒成長の実験から、二相領域の試料の方が c 相単相の試料よりも粒成長速度が遅いことを明らかにした。彼らは、c 相単相の 8Y-FSZ の粒成長が、2 乗則で表される通常の粒成長速度より遅いことを示し、これは Y^{3+} イオンの溶質ドラッグのためであるとしている。二相領域の 4Y-TZP は、その粒成長が二相組織における粒界拡散の 4 乗則に従うことを示し、個々の結晶粒は Y^{3+} イオンの粒界拡散により支配されていることを見出した。さらに、1992 年の Sakuma と Yoshizawa⁽¹³⁾ の報告は、1.5, 2, 3, 4, 5 および 8mol% Y_2O_3 を含む ZrO_2 について結晶粒と粒成長について調査を行っている。1700°C で 10 時間高温保持した結果は、二相領域の試料が単相の試料よりも結晶粒径が小さかったことを示した。ここで、最小の粒径は、t 相と c 相の中間の組成である 4Y 試料ではなく、t 相側の 3Y であることは興味深く、これは強靱ジルコニアや超塑性材料として最も多く使用されている材料である。そして、粒成長は、二相混合組織 (4Y-TZP)、t 相単相 (1.5Y-TZP)、c 相単相 (8Y-FSZ) の順に遅いことを実験的に明らかにした。しかしながら、前回の報告とは異なり 今回の報告では、二相領域の粒成長が遅い理由として、活性化エネルギーの値を採用している。粒成長に対する合理的な活性化エネルギーを与えるのは、粒成長速度が格子拡散による 3 乗則に従う場合であるとして、その活性化エネルギーの値が t- ZrO_2 の格子拡散によるものと近いことから、二相領域の ZrO_2 の粒成長は t- ZrO_2 の格子拡散により支配されていると結論づけている。

このように、 Y_2O_3 添加 ZrO_2 の微細結晶粒と粒成長に関する研究を見てきたが、2~4mol% Y_2O_3 を含む ZrO_2 が、焼結により容易に正方晶の微細粒組織が得られ、高温においても安定であるのは、この組成において二相混合組織になっていることが原因である。そのため、機械的性質 (靱性) に優れ、超塑性であるという他のセラミックスにはない特徴を持っている。

この安定した微細粒の特徴に加えて、Chen⁽⁶⁾ ら、Stoto⁽⁹⁾ ら、Leung⁽¹⁰⁾ らは TZP には粒界にガラス相が存在し、重要な役割を果たすことを報告している。この中で Stoto⁽⁹⁾ らは、300ppm 程度の不純物が存在するだけで結晶粒界にガラス相が存在し、ガラス相の成分は Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 と ZrO_2 であることを観察した。実際、これらの成分の広範囲にわたってガラスが形成されることが Hyatt ら⁽¹⁴⁾

により報告されている。

ZrO₂ および TZP は、温度によって立方晶から正方晶、単斜晶に変化することは前に述べたが、純 ZrO₂ の相変態温度は m → t が 1170°C、t → c が 2370°C、t → m が 1000°C であり、融点は 2680°C である。そして、室温での単斜晶 ZrO₂ の格子定数は、 $a=0.51507\text{nm}$ 、 $b=0.52031\text{nm}$ 、 $c=0.53154\text{nm}$ 、 $\beta=99.19^\circ$ 、理論密度は 5.75g/cm^3 とされている。⁽⁵⁾ また、TZP の室温での正方晶の格子定数と密度 ρ は、2Y-TZP で $a=0.5095\text{nm}$ 、 $c=0.5180\text{nm}$ 、 $\rho=6.080\text{g/cm}^3$ 、4Y-TZP で $a=0.5096\text{nm}$ 、 $c=0.5180\text{nm}$ 、 $\rho=6.080\text{g/cm}^3$ とされている。立方晶の格子定数と密度は、Y₂O₃ のモル分率 M により、 $a=0.5104+0.0408M/(100+M)\text{nm}$ 、 $\rho=\{818.435-137.023M/(100+M)\}/(\text{cell volume nm}^3)$ という関係式が導かれている。⁽⁵⁾

(3) Al₂O₃/ZrO₂ 複合材

互いに固溶しあわない 2 種類以上のセラミックスから、メカニカルアロイングによって焼結体を作製すると、結晶粒の微細な組織が得られやすい。また、複数のセラミックスの組み合わせによって、単一のセラミックスが有する長所を生かし、その欠点を克服するような材料設計が可能となる。この種のセラミックス複合材料には多くのものがあるが、商用材料として実績をあげているものの代表例は、セラミックス工具材料である。エンジニアリングセラミックスとして最も汎用性の広い Al₂O₃ は、高温強度および硬度が高く、化学的に安定であるため切削工具用セラミックスとして最も古くから使用されてきている。しかし、Al₂O₃ の靱性および耐熱衝撃性は、工具材料として十分に高くはないので、これらの特性を向上させるために、TiC や ZrO₂ を添加した複合材が開発されてきた。Al₂O₃/TiC は切削工具材料としてすでに多くの実績を有し、最近では、新たに Al₂O₃/20~30wt%ZrO₂ が鋳鉄の高速切削用工具として注目を集めている。Al₂O₃-ZrO₂ 系は、

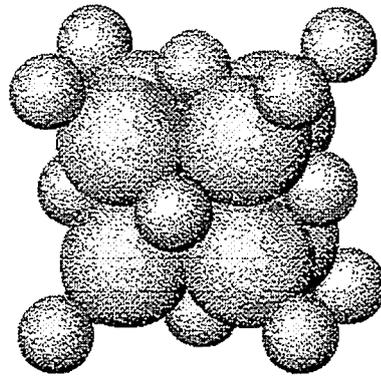


Fig. 2.4 Illustration of fluorite structure in zirconia. Large and small spheres represent O²⁻ and Zr⁴⁺ ions, respectively.

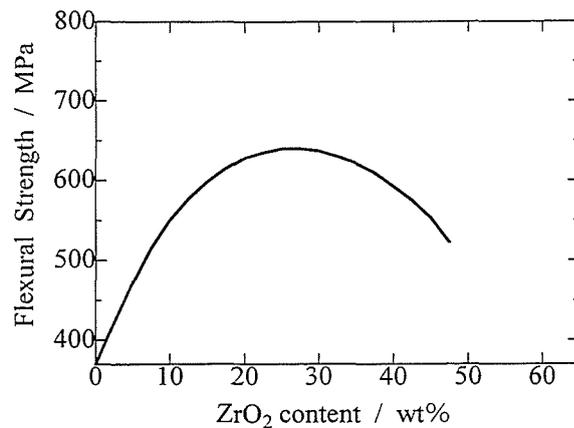


Fig. 2.5 Strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (unstabilized) composite as a function of ZrO_2 content. ⁽¹⁶⁾

Claussen ら ⁽¹⁵⁾ によって最初にその機械的特性が調べられたものである。その後、 Al_2O_3 および ZrO_2 粉末の改良が進み、サブミクロンの粉末を用いて高い強度を達成している。 ⁽⁴⁾

本研究では、原料粉末が容易に入手できるという理由により、この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系複合材に着目し、なかでも特に経済的な観点から Al_2O_3 基のものを試料として考える。これらは ZrO_2 強化 Al_2O_3 (ZTA) と呼ばれている。この試料の室温強度は、Dworak ら ⁽¹⁶⁾ により調査されているが、Fig. 2.5 に示すとおりである。この図から判断すると、 Al_2O_3 基の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系複合材では、 ZrO_2 含有量が 20~30wt% 程度の範囲において最大の曲げ強度(約 650MPa)が得られることが分かる。室温強度の強いこれらの材料が超塑性を発現すれば、構造材料としての実用化が期待できる。こうした理由により、本研究において $\text{Al}_2\text{O}_3/20$ と 30wt% ZrO_2 を最初の試料として採用することにした。

さて、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系の平衡状態図 ⁽¹⁷⁾ は Fig. 2.6 に示すとおりである。この状態図によると、1710°C 以下では Al_2O_3 と ZrO_2 は互いに固溶しないことが分かる。また、 ZrO_2 に添加される Y_2O_3 も、イオン半径 (Al^{3+} : 0.051nm, Zr^{4+} : 0.079nm, Y^{3+} : 0.092nm) の違いなどにより Al_2O_3 中にはほとんど固溶しない。このことは、Fig. 2.7 の 1450°C における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の平衡状態図 ⁽¹⁸⁾ からも理解される。従って、本研究に用いる試料は、互いに固溶しない二相組織であり、高温変形中に別

2.2 TiO₂-ZrO₂(2Y)セラミックス

(1) TiO₂セラミックス

TiO₂は、構造材料として使用されることはほとんどないが、その光学的、電気的特性を生かして人工宝石や、酸化鉛を加えた圧電材料からは各種の素子が作られ機能材料として多く用いられる。このTiO₂には、鉱物としてルチル(rutile)、アナターゼ(anatase)、ブルッカイト(brookite)の3つの多形が存在する。それぞれの結晶構造は、ルチルが正方晶、アナターゼはc軸がルチルより長い正方晶、ブルッカイトは斜方晶系である。また、それぞれの格子定数と密度は、ルチルが $a = 0.45933\text{nm}$, $c = 0.29592\text{nm}$, $\rho = 4.25\text{g/cm}^3$ であり、アナターゼが $a = 0.37852\text{nm}$, $c = 0.95139\text{nm}$, $\rho = 3.893\text{g/cm}^3$, そしてブルッカイトは $a = 0.9166\text{nm}$, $b = 0.5436\text{nm}$, $c = 0.5135\text{nm}$, $\rho = 4.14\text{g/cm}^3$ であるとされている。⁽¹⁾ ルチルの融点は 1855°C である。このうちルチルが安定型で、アナターゼ、ブルッカイトは約 900°C 以上の温度でルチルに転移し、この転移は不可逆的である。工業的に作られる TiO₂ はルチル、アナターゼの2つであり、おのこの特性に応じて使用される。

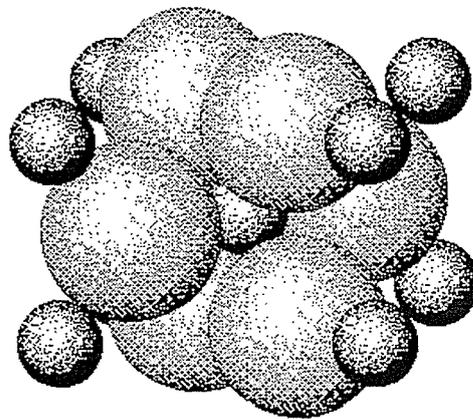


Fig. 2.8 Illustration of rutile structure. Large and small spheres represent O²⁻ and Ti⁴⁺ ions, respectively.

(2) $ZrO_2(2Y)$ セラミックス

2~4mol% Y_2O_3 を含む ZrO_2 は TZP と呼ばれ、特徴的に微細粒を持ち、超塑性であることは前節に述べたとおりである。このうち、 $ZrO_2(2Y)$ は高温においても正方晶単相組織であり、後述するように、 TiO_2 を含有させた三元系においても室温で広範囲の t 相単相領域を持ち、破壊靱性もこの近傍の Y_2O_3 含有量のものより高い。本研究において、TZP のなかで $ZrO_2(2Y)$ が選択されたのはこれらの理由によるものである。

(3) $TiO_2-ZrO_2(2Y)$

強靱化 ZrO_2 としては、 $Y_2O_3-ZrO_2$ 系、 CeO_2-ZrO_2 系、 $CaO-ZrO_2$ 系、 $MgO-Y_2O_3-ZrO_2$ 系などがあることは前に述べたとおりである。しかし、 TiO_2 だけを添加した材料は室温で t 相を保持できないことが知られており、優れた機械的性質を持つ材料の条件を満足しない。ところが、 $TiO_2-Y_2O_3-ZrO_2$ システムが室温で t 相であり、機械的特性も良好な TZP であることが、1992 年、Pyda ら⁽¹⁹⁾ により報告された。彼らは、0~28mol% TiO_2 と 0.5~3mol% Y_2O_3 を添加した ZrO_2 を 1300°C で 2 時間焼結した試料の組織と破壊靱性値を調査した。焼結体は、 Y_2O_3 添加量が少ないと m 相が現われ、 TiO_2 添加量が多いと $ZrTiO_4$ が現われた。これらの組成においては、1.5mol% Y_2O_3 以上で 3mol% TiO_2 以上であれば、ほぼ t 相単相の組織が得られることが分かった。また、t 相結晶粒径は Y_2O_3 添加量の増加とともに減少し、 TiO_2 添加量の増加とともに増加することも明らかになった。さらに、Y-TZP に TiO_2 を添加すると破壊靱性が向上することが示され、焼結体の破壊靱性値 K_{IC} は、2mol% Y_2O_3 添加試料において高くなることを明らかにした。

また、Bateman ら⁽²⁰⁾ は、Mg-PSZ における TiO_2 , CaO , Y_2O_3 添加による析出物の速度論を調査した。彼らは、母相(c 相)中の析出物(t 相)の成長が格子拡散により支配されている 3 乗則に従うことを示し、 TiO_2 添加によりその成長が促進され、 CaO , Y_2O_3 添加により抑制されることを明らかにした。そして、Ti-Zr の相互拡散係数がこれらの中でもっとも小さいことを予言した。これらは、 Zr^{4+} より大きなサイズのカチオンはアニオンの空孔(V_O)を導き、それが c 相と t 相の安定化剤として働くと解釈している。すなわち、この報告は、 TiO_2 添加により、格子拡散が促進されることを示した。

さて、Pyda ら⁽¹⁹⁾に加えて Bannister ら⁽²¹⁾も ZrO_2 中の TiO_2 の固溶限を調査している。それによると、 $1300^\circ C$ においては $13.8mol\%$ 、 $1400^\circ C$ では $14.9mol\%$ 、 $1500^\circ C$ では $16.1mol\%$ であった。参考のため、 ZrO_2-TiO_2 の平衡状態図を Fig. 2.8 に示す。本研究において、 $ZrO_2(2Y)$ に $1.5\sim 8mol\%TiO_2$ を添加させた試料を用いるのは、機械的特性が優れていることと、 TiO_2 が $ZrO_2(2Y)$ 中に完全に固溶し、析出物などの影響のない t 相単相の組織が得られるからである。

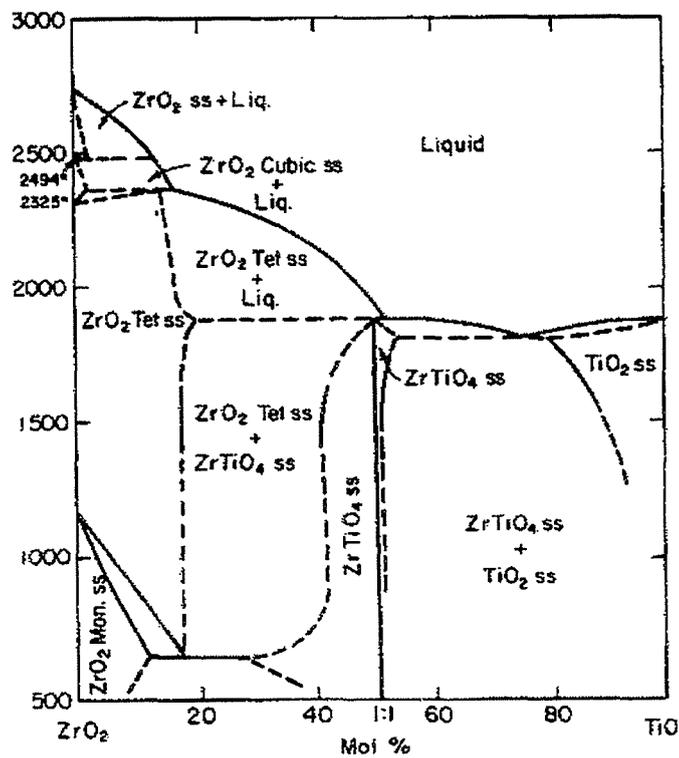


Fig. 2.8 The ZrO_2-TiO_2 phase diagram. (22)

参考文献

- (1) ファインセラミックス事典編集委員会 : ファインセラミックス事典, 技報堂出版(1987).
- (2) R. C. Garvie, R. H. J. Hannink and R. T. Pascoe : Nature(London), **258**(1975), 703.
- (3) K. Tsukuma and K. Ueda : J. Am. Ceram. Soc., **68**(1985), C-4.
- (4) F. Wakai, S. Sakagichi and Y. Matsuno : Adv. Ceram. Mater., **1**(1986), 259.
- (5) D. J. Green, R. H. J. Hannink, M. V. Swain : "TRANSFORMATIVE TOUGHENING of CERAMICS", CRC PRESS, (1989).
- (6) I-W. Chen and L. A. Xue : J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 2585.
- (7) S-L. Hwang and I-W. Chen : J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 3269.
- (8) 音田 哲彦, 岡崎 公一, 早川 元造 : 日本金属学会秋期講演概要, (1996), 253.
- (9) T. Stoto, M. Nauer and C. Carry : J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 2615.
- (10) D. K. Leung, C. J. Chan, M. Rhule and F. F. Lange : J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 2793.
- (11) F. F. Lange, D. B. Marshall and J. R. Porter : Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Ed. by J. D. Mackenzie et al., New York, 1988, 519.
- (12) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : ISIJ Int., **29**(1989), 746.
- (13) T. Sakuma and Y. Yoshizawa : Mater. Sci. Forum., **94-96**(1992), 865.
- (14) M. J. Hyatt and D. E. Day : J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), C-283.
- (15) N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst : Ceram. Bull., **57**(1977), 559.
- (16) U. Dworak, H. Olapinski and G. Thamerus : Sci. Ceram., **9**(1977), 543.
- (17) P. Doerner, L. J. Gauckler, H. K. Krieg, H. L. Lukas, G. Petzow and J. Weiss : CALPHAD; Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., **3**(1979), 241.
- (18) W. D. Tuohing and T. Y. Tien : J. Am. Ceram. Soc., **63**(1980), 595.
- (19) W. Pyda, K. Haberko, M. M. Bucko : Ceramics International, **18**(1992), 321.
- (20) C. A. Bateman and M. R. Notis : J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992), 1566.
- (21) M. J. Bannister and J. M. Barnes : J. Am. Ceram. Soc., **69**(1986), C-269.
- (22) T. Noguchi and M. Mizuno : Bull. Chem. Soc. Jap., **41**(1968), 2898.

第3章 超塑性

3.1 超塑性の発現と特徴

一般の材料を引張ると、僅かに伸びるだけで破断してしまうことはよく知られている。しかし、いくつかの合金においては、数百%から数千%もの伸びを示すまで引き伸ばすことが出来るものが存在する。このように異常に大きな伸びを示す現象が超塑性(Superplasticity)と呼ばれるものである。超塑性は、現象論的に「破壊することなく、均一で巨大な伸びを示すこと。」として定義される。これは、引張試験片が局所的なネッキングを生じることなく均一に伸びるという性質として理解できる。

ある種の金属材料が異常に大きな延性を示すことを最初に報告したのは、1920年のRosenhainら⁽¹⁾であった。彼らはZn-Al-Cu三元共晶合金をゆっくり曲げると180°になっても割れないことを見出した。その後、Pearson⁽²⁾により詳細な検討が行われ、Pb-Sn, Bi-Sn共晶合金が2000%も伸びた写真を提示し、組織学的検討結果を公表した。そして、この材料は異常に微細な結晶粒であること、結晶粒界ですべりが起こっていること、変形後も結晶粒形状は不変であることを明らかにした。その後の研究はソ連で活発に行われ、この現象に対する表現として彼らが用いてきたロシア語のС В Е Р Х П Л А С Т И Ц И Ч Н О Т Ьを英語に翻訳したのがSuperplasticityの語源である。Bochvar, Presnyakovをはじめとするソ連の研究者の研究の集録が1962年にUnderwood⁽³⁾によって紹介されたのを契機に、欧米においても活発な研究が行われるようになった。超塑性が材料科学の一分野として真剣な研究の対象となったのは、1964年にBackofenら⁽⁴⁾によるZn-Al共析合金の超塑性の超塑性流動応力の現象論的基礎式を提案したことに始まるといわれている。以来30年足らずの間にNi合金, Ti合金, Al合金, 鉄系合金, セラミックス等へとその対象が拡大し、この分野はゆっくりとではあるが着実に発展してきている。

超塑性には相変態が関与する変態超塑性(Transformation Superplasticity)と、結晶粒の微細な多結晶材料に生じる微細粒超塑性(Structural Superplasticity)

／Micrograin Superplasticity)とがある。変態超塑性は、材料の変態が発生・進行しているときに、低い作用応力が与えられると生ずる現象である。従って、材料の結晶粒組織が微細である必要はなく、そのかわり変態の発生・進行が必要条件となる。そして、変態を発生・進行させるためには、その材料の変態点を上下するような熱サイクルを与える必要がある。これら変態超塑性を示す材料には、 BiO_3 、 Bi_2WO_6 、 Bi_2O_3 - Sm_2O_3 共晶系がある。一方、微細粒超塑性は、多くの材料において発現することが分かっており、現在も超塑性の研究といえばこちらに関するものが主になっている。工業的な実用性の観点から考えると、超塑性現象は材料の加工工程で利用するもので、プレス成形、バルジ成形、超塑性ブロー成形などに適したものでなければならない。また、材料が良い機械的性質を有し、低コストで供給されることも重要な要因である。これらのことは、熱サイクルを必要とし、特定の材料で発現する変態超塑性は非常に不利であることを示す。したがって、本研究においては、微細粒超塑性を取り扱い、以後はこれを単に超塑性として議論することにする。

3.1.1 超塑性の発現条件

超塑性の大きな特徴は、低応力で非常に大きな延性を示すことである。超塑性は、超電導などのような材料の状態を表すものではなく、あくまでも現象論的な意味でしか用いることはできない。したがって、超塑性とは、材料の微視的構造、温度、ひずみ速度がある条件を満足するとき、その材料が破断するまでに非常に大きな延性を示す現象であるといえる。この超塑性が発現する条件は、大きく分けると、内的因子(材料の微視的構造)と外的因子(温度、ひずみ速度)の二つの因子の兼ね合いで決まる。

それらの条件は、

- (1) 結晶粒径が微細(金属では $10 \mu\text{m}$ 以下、セラミックスでは $1 \mu\text{m}$ 以下)であること。

結晶粒組織が均質かつ均一で、結晶粒が等軸形状であること。

高温変形中の結晶粒成長速度が小さいこと。(適当な添加物の固溶、二相組織を持つ複合体など)

(2) 変形温度が、絶対温度で融点の 1/2 以上であること。

合金の超塑性温度には一定の範囲があり、この範囲を外れると超塑性には不利である。

(3) ひずみ速度が適当であること。

金属では $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、セラミックスでは $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 程度。

である。これらから分かるように、超塑性を発現させるには特に内的因子である材料の微視的構造 (1) を制御することが重要である。金属材料でこれらの条件を満足するものは二相合金、共晶合金、共析合金などである。また、本研究で取り扱うセラミックスにおいて、超塑性を発見された単相セラミックスは ZrO_2 , Al_2O_3 , hydroxyapatite であり、多相セラミックスは $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{Mullite}$, SiN , SiN/SiC などである。セラミックスにおける超塑性の発現に重要な結晶粒微細化とその構造制御については 3.4 節で述べる。

3.1.2 超塑性の一般的特徴

超塑性研究の発展に大きく貢献し、今でも変形機構を考察する上で中心的役割を果たしている超塑性流動応力の現象論的基礎式をもとに、超塑性の一般的な特徴を述べる。Backofen ら⁽⁴⁾ は、Zn-Al 共析合金の超塑性現象から、ネッキングを抑えるひずみ硬化がひずみ速度に依存するとの考えに立ち、変形応力のひずみ速度依存性を調査した。そして、ある温度における変形応力とひずみ速度との関係を与える現象論的な基礎式を提案した。

$$\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m \quad (3.1)$$

ここで、 σ は変形応力、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 K と m は変形温度や結晶粒径に依存した材料の定数である。特に、 m はひずみ速度感受性指数と呼ばれ、

$$m = \partial \log \sigma / \partial \log \dot{\epsilon} \quad (3.2)$$

と定義されるが、超塑性材料の超塑性能力の目安を与えるものとして非常に重要なパラメータである。超塑性変形においては、局所的なネッキングを生じることなく大きな変形量を得ることが出来ることは前にも述べた。(3.1)式によると、 m

値は、ひずみ速度の変動に対する変形応力の変化の大きさを表す。ネッキングが試料の微小領域で発生すると、その領域でのひずみ速度が増加し、そのため応力も急増する。すなわち、ネッキングの発生した領域の軟化(変形応力の低下)を補う、ひずみに誘起された硬化(変形応力の増加)が生じる。したがって、 m 値が大きいほど発生したネッキングの成長を阻止する作用として働く硬化の程度は大きくなり、この部分に変形が集中することがないので、軟化と硬化の超塑性安定性が保たれ、その結果大きな伸びが得られる。言い換えれば、 m 値はネッキングの起こり易さを表すパラメータである。一つの目安として、この m 値が大きいほど大きな伸びを得る可能性があると考えて良く、超塑性伸びと m 値とは密接な関係があることが明らかになっている。

これまでの研究から、 m 値が0.3以上であれば超塑性を示すが、それ以下の時は超塑性を示さないことが分かっている。したがって、超塑性材料は変形応力のひずみ速度依存性が顕著である。合金の場合について、その曲線の傾きがひずみ速度感受性指数 m を与える。高温における変形応力とひずみ速度の両対数の関係を Fig. 3.1 に示す。⁽⁵⁾ これらの関係はS字型曲線となり、一定温度で3つの異なる領域に分かれる。第1領域は低ひずみ速度領域と呼ばれ、変形は主に拡散クリープが支配的であると考えられ、 m 値は小さい。第2領域は中間ひずみ速度領域と呼ばれ、変形は粒界すべりが支配的であると考えられ、 m が0.3以上の最大を示し、超塑性が発現するのはこの領域である。第3領域は高ひずみ速度領域と呼ばれ、変形はべき乗則クリープ(粒内すべり)が支配的であると考えられている。

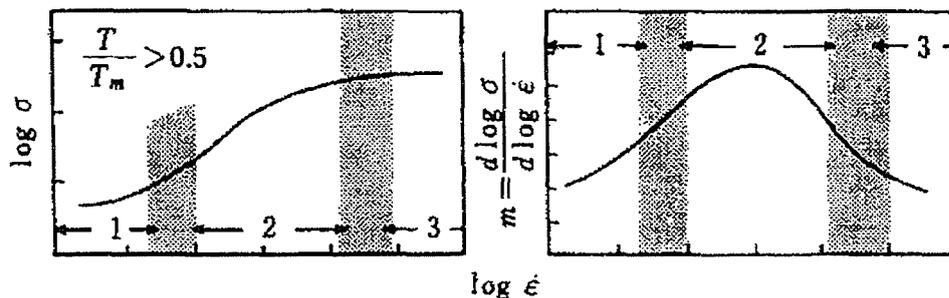


Fig. 3.1 The relationship between flow stress, strain rate sensitivity m and strain rate. ⁽⁵⁾

Table 3.1 Characteristics of micrograin superplasticity in metals and ceramics.

| | Metals | Ceramics |
|-------------------------|---|--|
| Maximum Elongation | 8000% ⁽⁹⁾ (Al-Bronze, 1992) | 1038% ⁽¹⁰⁾ (TZP-5wt%SiO ₂ , 1992) |
| Strain Rate vs. Stress | 3 Regions | Single Regions ? |
| Necking | Yes | No |
| Grain Size Requirement | < 10 μm | < 1 μm |
| Strain Rate Sensitivity | ~ 0.5 | ~ 0.5 |
| Grain Size Exponent | 3 | 2 ~ 3 |
| Activation Process | Grain Boundary Diffusion | Grain Boundary Diffusion ? |

一方、セラミックスにおいても(3.1)式の関係が成立することが分かっているが、変形応力とひずみ速度の両対数プロットは金属材料とは異なり、単一の直線関係で表され、 m 値はおよそ0.5となることが知られている。また、変形に際しては試料の平行部にネッキングを生じないことが知られており、セラミックスにおいては m 値が大きいことは超塑性を得るための必要条件ではあるが十分条件ではないと言われている。実際、金属材料においては m 値と破断伸びとの間に良い相関関係があることが報告されている⁽⁶⁻⁷⁾が、セラミックスの場合は、破断伸びとZener-Hollomonパラメータ $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ との間に直線関係があることが知られている。⁽⁸⁾ 金属材料とセラミックスの超塑性の特徴をまとめたものを Table 3.1 に示す。金属材料について現在までに報告されている最大伸びは、Al-bronze における 8000%である。⁽⁹⁾ これに対して、セラミックスの最大伸びは、5wt%SiO₂-ZrO₂(2.5Y)において 1038%の伸びが報告されている。⁽¹⁰⁾

金属材料において、変形応力と m 値は温度依存性を示し、変形温度の上昇に伴い変形応力は低下し m 値は上昇する傾向がある。また、材料の結晶粒径の依存性に関しては、結晶粒径の減少に伴い変形応力は低下し m 値は大きくなる傾向がある。⁽¹¹⁾ 一方、超塑性セラミックスにおいては、 m 値は変形温度に依存しないこと、材料により結晶粒径依存が見られないものや結晶粒径の減少に伴い小さくな

るものがあることが Wakai ら⁽¹²⁾により報告されている。また、セラミックスの変形応力は、結晶粒径に著しく依存することが Yoshizawa ら⁽¹³⁾により報告されているが、Fig. 3.2 に種々の結晶粒径を持つ TZP における 1400°C で圧縮試験した場合の応力-ひずみ線図を示す。結晶粒径の増加とともに変形応力は増大し、結晶粒径が 1.82 μm に達すると大きな変形は得られず容易に破壊してしまうことが分かる。これは、後述するように、超塑性の変形機構が粒界すべりによるためである。

以上をまとめると、超塑性においては、以下のような特徴を持つことが分かる。

- (1) 変形応力に著しい温度依存性やひずみ速度依存性が存在する。
 - (2) それに加えて、変形応力は 試料の結晶粒径に著しく依存する。
 - (3) ひずみ速度感受性指数 m 値は、高温延性を支配する重要なパラメータである。通常、 $m \geq 0.3$ の時 超塑性が発現する。
 - (4) 金属材料においては m 値と伸びとは相関関係があるが、セラミックスでは高温延性の 必要条件ではあるが十分条件ではない。
 - (5) m 値は、セラミックスにおいては温度には依存せず、一定である。
- 特に、(3)については、超塑性の発現条件に加えてもよい重要な項目である。

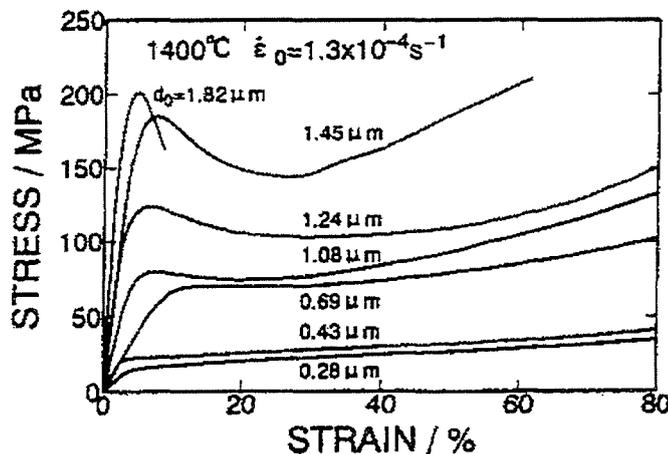


Fig. 3.2 Stress-strain curves of TZP with several grain sizes. ⁽¹³⁾

3.2 超塑性の変形機構

超塑性現象を考察し理解する上で、その変形機構を解明することは非常に重要である。超塑性は巨視的には、ネッキングを発生させることなく均一で巨大な伸びを示すことが分かっているが、変形機構の解明には微視的な変化を観察し検討する必要がある。すでに1934年にPearson⁽²⁾は組織学的な検討を行い、変形が結晶粒界で進行していることを報告している。それ以後の研究により、次々に超塑性における微細構造が明らかになってきた。

超塑性変形後の組織は、次のような特徴を示すことが知られている。

- (1) 結晶粒内の転位密度はほとんど変化しない。
- (2) 結晶粒は応力方向に多少変形するが、全体的には等軸粒形状のままである。
- (3) 表面に粒界すべりの痕跡が生じる。
- (4) 動的なひずみ誘起粒成長が生じる。
- (5) 結晶粒界に空孔が生じる。
- (6) 結晶の相は変化しない。

特に、結晶粒の等方性(等軸形状)は、超塑性の本質的な特徴である。これらは、超塑性の変形機構が従来の塑性変形の機構とは異なることを表している。まず、超塑性変形のような大きな塑性変形では、転位運動に基づく結晶学的なすべり(粒内すべり)が考えられるが、これは(1)および(2)の事実により否定される。次に、拡散クリープは結晶粒の伸長を伴うので(2)を説明できないし、変形速度や変形量が超塑性とは合わない。すなわち、これらの変形機構ではなく、別の機構により超塑性が支配されていることを変形後の組織は物語っているのである。

そして、これまでの変形機構に関する観察は、超塑性変形は粒界すべりにより生じており、変形後の組織の特徴によく対応していることを示した。粒界すべりの観察は、マーカー法や、内部の結晶粒が表面に突出することなどの観察結果、走査電子顕微鏡による直接観察などで確認されている。この粒界すべりが、超塑性変形の全ひずみ量の60~90%を占めており、超塑性変形の主機構であると考えられている。この例として、Fig. 3.3にMotohashiら⁽¹⁴⁾により報告された、3Y-TZPにおける超塑性変形後の全ひずみに占める粒界すべりに起因するひずみの割合を示す。この図より、粒界すべりの全ひずみに対する寄与は80%以上を占めるこ

とが分かる。

しかしながら、変形機構が単純な粒界すべりだけでは、粒界や粒界三重点付近で必然的に結晶粒同士の重なり合いや空隙が発生する。これらを調整するために何らかの粒界移動あるいは物質移動が起こらなければ、固体としての連続性が失われてしまう。したがって、超塑性変形の機構は、粒界すべりに伴う付随調整機構が存在するはずである。この付随調整機構とは、粒界すべりを緩和する結晶粒の粒界近傍に限った局所変形あるいは物質移動の律速過程を意味する。この付随調整機構に対して、これまでに様々なモデルが提案されているが、これらは主に拡散によるものと転位の運動によるものとに大別できる。しかしながら、いずれも個々の実験結果の一面を説明できるものの普遍性を欠くので、超塑性の正確なメカニズムは、現在においても論争中である。

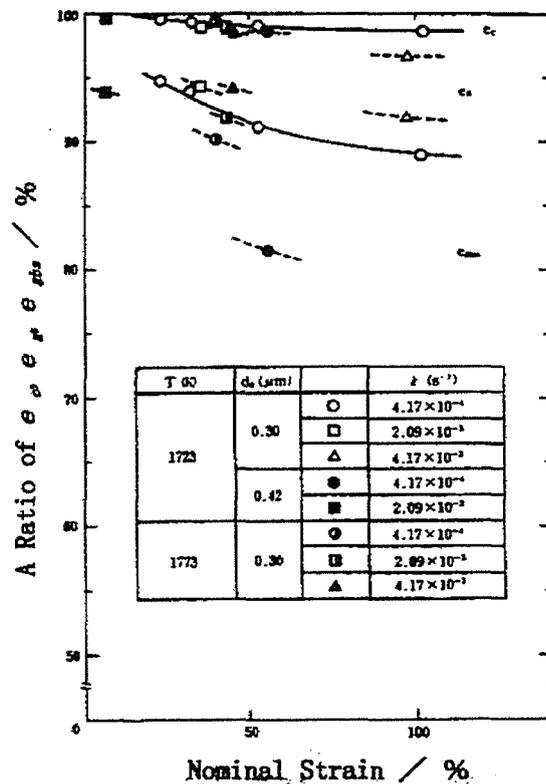


Fig. 3.3 A ratio of the strain induced by grain boundary sliding (e_{gbs}), grain deformation (e_g), cavity (e_c) on total strain. ⁽¹⁴⁾

3.3 超塑性変形のパラメータ

このように、超塑性変形の主機構が基本的に粒界すべりであることは、ほとんどの研究者に受け入れられている。本節ではこれにもとづき、超塑性変形のメカニズムについて更に詳細に理解するため、高温変形の構成方程式を基本として、超塑性変形の重要なパラメータについて述べる。

材料の高温変形については、古くから関心が持たれ、多数の研究がなされている。クリープ変形は時間依存性のある塑性変形であり、Fig. 3.4 に模式的に示すように遷移クリープ、定常クリープ、加速クリープに分けられるが、変形時間の大部分がそのうちの定常クリープ域である。この領域ではひずみ速度は一定であり、多結晶体の定常クリープ速度は、Mukherjee ら⁽¹⁵⁾により提案された理論的および経験的な式として、次式で表現される。

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_0Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.3)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 A は無次元定数、 D_0 は拡散係数、 G は剛性率、 b はバーガーズベクトル、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 d は結晶粒径、 σ は負荷応力、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数、 p は粒径指数、 $n (=1/m)$ は応

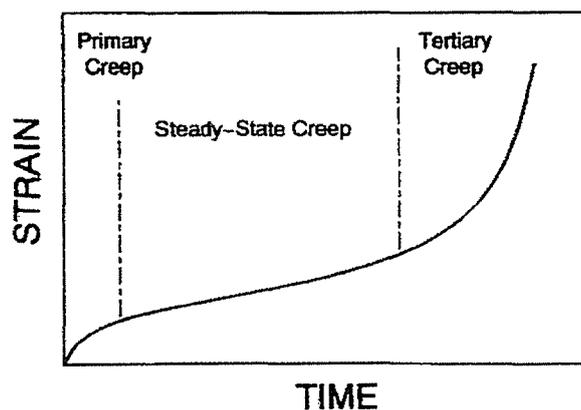


Fig. 3.4 Schematic illustration of typical creep curve.

Table 3.2 Deformation parameters of various creep mechanisms.

| | | n | p | Q |
|--------------------|-----------------|-----|-----|--------------------------|
| Diffusional Flow | Nabarro-Herring | 1 | 2 | Lattice Diffusion |
| | Coble | 1 | 3 | Grain Boundary Diffusion |
| Interface Reaction | | 2 | 1 | Lattice Diffusion |
| | Climb | 5 | — | Core Diffusion |
| Power Law | | 3 | — | Lattice Diffusion |
| | Glide | 3 | — | Lattice Diffusion |
| Harper-Dorn | | 1 | — | Lattice Diffusion |

力指数である。(3.3)式はDorn式とも呼ばれ、次のような構成方程式として略記できる。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.4)$$

これは金属材料に対して現象論的に総括された式であるが、セラミックスも同様に(3.4)式に従うことが知られている。

この式における応力指数 n ($=1/m$)、粒径指数 p および活性化エネルギー Q について理論あるいは経験値が明確になれば、超塑性の本質を考察する大きな手助けになる。これらのパラメータは変形機構により種々の値をとることが分かっており、参考のためクリープに関して知られている各変形機構に対する変形パラメータをTable 3.2に示した。

この表からも分かるように、変形メカニズムは二つの主要なグループに分けることができる。一つは、結晶粒径に依存しない($p=0$) 粒内メカニズムであり、もう一つは変形が結晶粒径に関係した($p \geq 1$) 粒界メカニズムである。また、このメカニズムを結晶粒径と変形応力についてまとめた変形機構図をFig. 3.5に示す。このデータは Al_2O_3 について得られているものであり⁽¹⁶⁾、本研究に使用するもう一つの試料のTZPについては残念ながら作成されていない。

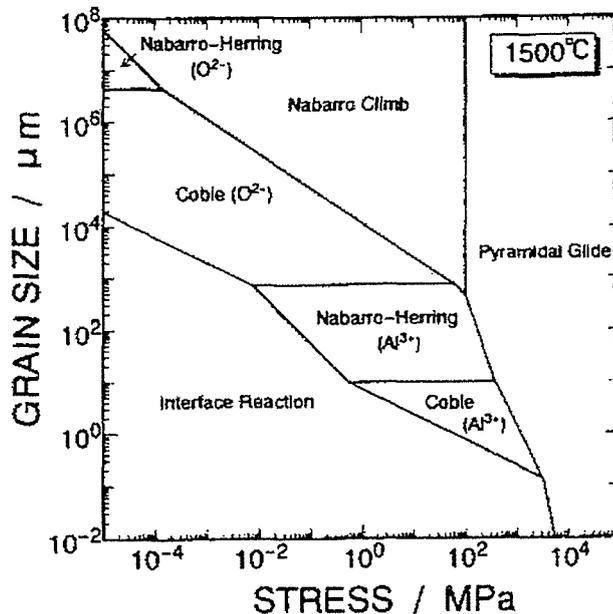


Fig. 3.5 Deformation mechanism map for Al₂O₃ at 1500°C. ⁽¹⁶⁾

Fig. 3.5によると、転位クリープ ($n=3, p=0$)は 高応力下で粗い結晶粒において観察され、拡散クリープ ($n=1, p=2$ or 3)は 低応力下で微細粒において観察される。結晶粒径が更に減少する時、拡散クリープは界面での空孔の生成と消滅反応に律則される 界面反応律則クリープ ($n=2, p=1$)となる。

微細粒において 低応力で現われる 超塑性については、粒界すべりとその緩和機構によることは前述のとおりである。これは粒界メカニズムであり、結晶粒界の構造により影響を受ける。粒界の構造は、(1)粒界にガラス相がない場合と、(2)ガラス相が存在する場合とに分類できる。多くのセラミックスの粒界にはこのガラス相が存在することが知られているが、金属材料には見られない。これは、製造過程において、原料に含まれる SiO₂などの微量不純物や液相焼結のために金属酸化物を添加することに起因する。粒界ガラス相は多くの研究者により報告されているが、例えば前述の Stoto ら ⁽¹⁷⁾の報告を参照されたい。このガラス相が変形機構に影響を及ぼすので、 n 値 (m 値) や p 値の測定結果からメカニズムを検討する場合には 充分注意し 考慮する必要がある。これらの変形機構をもとに、

これまで 本研究で使用する超塑性セラミックスにおいて 得られている値を中心に各パラメータについて述べる。

3.3.1 応力指数 n (ひずみ速度感受性指数 m の逆数)

本研究で使用する TZP について報告されている m 値は 0.3~0.5 の間にあり、これは n 値にして 2~3 に相当する。このようなばらつきに対して、いくつかの解釈が試みられている。Langdon⁽¹⁸⁾ は、この相違は TZP の純度の相違による不純物効果であると主張している。彼は、高純度の TZP については $n=3$ 、純度の低いものには $n=2$ となると指摘している。また、粒界にガラス相のない高純度 TZP の m 値はおよそ 0.45 ($n=2.22$) であり、ガラスの存在する TZP の m 値は 0.5~0.65 ($n=1.5\sim 2$) の範囲にある。これは、Langdon の指摘と定性的には一致するが、値が異なっている。また、Wakai⁽¹⁹⁾ は、このような異なった応力指数は、応力、温度、粒径、粒界構造に応じて互いに異なる複数の変形機構が関与していることを示唆するとしている。しかし、このような TZP の m 値 (n 値) のばらつきに対する合理的な解釈は、現在のところ なされていない。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ においては、 ZrO_2 量に依存して m 値 (n 値) が変化することが報告されている。⁽²⁰⁻²³⁾ Fig. 3.6 に Okada ら⁽²²⁾ により報告された ZrO_2 量に対する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の m 値と活性化エネルギー Q の変化を示す。 ZrO_2 量の減少とともに m 値は 0.45 から 0.55 へと連続的に増加 (n 値は 2.2 から 1.8 へと減少) していることが分かる。彼らは、このような m 値 (n 値) の組成依存性は Al_2O_3 中の ZrO_2 量の増加に伴う変形応力の低下に対応するとしている。一方、Wakai ら⁽²⁰⁾ は、Fig. 3.7 に示すように 応力指数は ZrO_2 量によらず ほぼ一定値 $n=2$ となることを示した。彼らは、複合体の高温変形を非ニュートン流体のレオロジーモデル⁽²⁴⁾ で説明し、応力指数は母相に一致するとしている。

ちなみに、本研究では取り扱わないが、変態超塑性における応力指数は約 1 である。

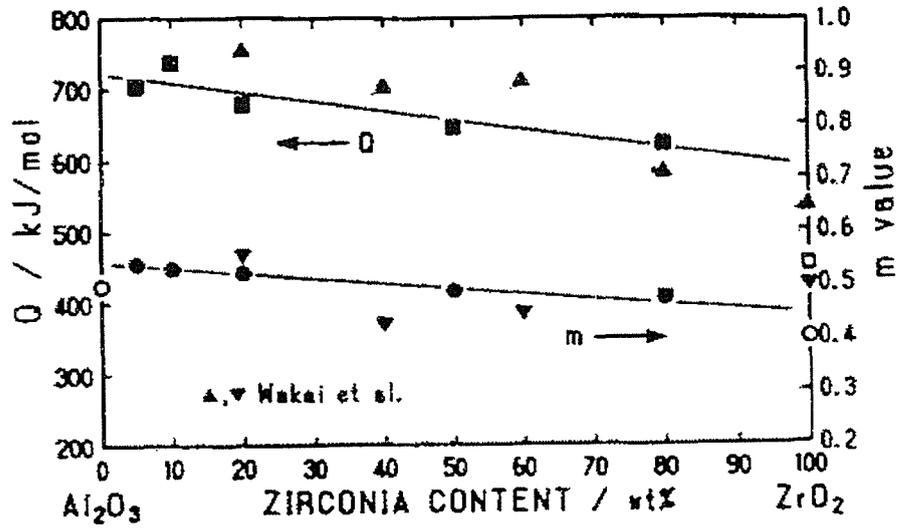


Fig. 3.6 Activation energy and strain rate sensitivity as a function of zirconia content in Al₂O₃/TZP. ⁽²²⁾

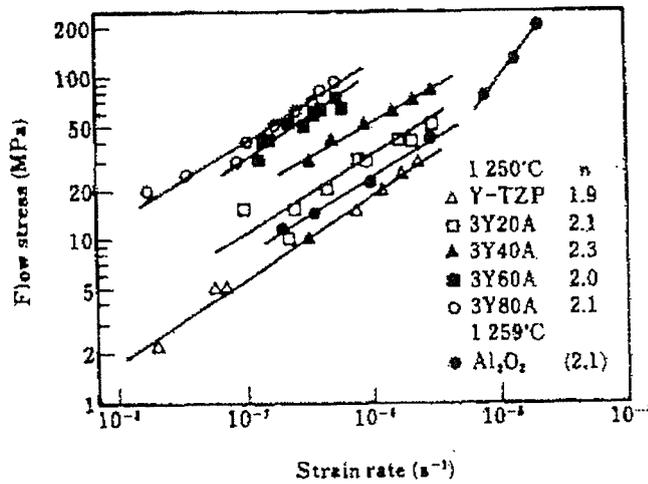


Fig. 3.7 Relationship between stress and strain rate of ZrO₂/Al₂O₃ composites. ⁽²⁰⁾

3.3.2 粒径指数 p

粒径指数 p は、しばしば高温変形における拡散過程が粒界拡散支配であるか格子拡散支配であるかを論じるために用いられる。Table 3.2 に示すように定常クリープモデルによると、拡散過程が格子拡散支配であるときは $p=2$ ⁽²⁵⁻²⁶⁾、粒界拡散支配であるときは $p=3$ ⁽²⁷⁾ が導かれている。報告されている TZP の p 値は 1.5~3 の範囲でばらついている。Langdon ⁽¹⁸⁾ は、この p 値のばらつきは n 値の変化を考慮していないためであると指摘しており、 n 値と活性化エネルギー Q の変化を考慮することにより、超塑性 TZP の粒径指数は $p=3$ となることを示した。この結果は、TZP の超塑性変形において粒界拡散が主要な役割を果たしていることを示唆するものであると考えられている。しかしながら、Wakai の解釈による n 値の説明と同様に、 p 値のばらつきは異なる複数の変形機構が関与しているとも考えることもできる。これらの理解は今後のより詳細な研究を待たねばならない。

3.3.3 活性化エネルギー Q

TZP について報告されている高温変形の活性化エネルギー Q は、およそ 480~590kJ/mol の範囲にある。Sakka ら ⁽²⁸⁾ は、正方晶 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 固溶体について、格子拡散の Q 値を 623kJ/mol、粒界拡散の Q 値を 509kJ/mol と報告した。これらの値が TZP の拡散の活性化エネルギーに等しいと仮定すると、TZP の超塑性変形は粒界拡散あるいは格子拡散によって律速されるものと解釈されている。同じグループの研究者により報告された立方晶 ZrO_2 中の陽イオン (Zr^{4+}) の格子拡散の Q 値は 377kJ/mol、粒界拡散の Q 値は 255kJ/mol でありかなり低い値である。参考のため、他の研究者により報告されている Q 値を以下に紹介する。結晶粒成長の Q 値は、Lee と Chen ⁽²⁹⁾ により、2Y-TZP (t-ZrO_2) に対して 440kJ/mol、8Y-FSZ (c-ZrO_2) に対して 290kJ/mol と報告されている。Yoshizawa ら ⁽³⁰⁾ により 2.5Y-TZP の高温圧縮変形に対して 440kJ/mol、Dimos ら ⁽³¹⁾ により $\text{ZrO}_2(25\text{Y})$ のクリープに対して 550kJ/mol が報告されている。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の高温変形の活性化エネルギーは、 m 値と同様、Fig. 3.6 に示すように ZrO_2 添加量に依存して変化することが Okada ら ⁽²²⁾ により報告されている。

この図から、 ZrO_2 量の減少とともに $600\sim 730\text{kJ/mol}$ に増加していることが分かる。彼らは、この変化は粒界すべりの起こりやすさが粒界の種類によって異なるためであろうという予想をしている。Wakai ら⁽²⁰⁾は、 n 値の項で述べたように複合体の変形は母相の変形により支配されるので、 Q 値は $50\text{vol}\%ZrO_2$ 付近を境にして Al_2O_3 母相ではおよそ 700kJ/mol 、 ZrO_2 母相ではおよそ 550kJ/mol となることを報告している。これらの相違に対する決定的な解釈は未だ存在していない。

微細結晶粒セラミックスの高温変形機構の解明が難しいことの原因のひとつは、信頼できる拡散データが充分ではないことである。セラミックスの拡散は、微量不純物や雰囲気の影響を受けやすく、拡散データの評価は容易ではないが、今後この種のデータの蓄積が待たれるところである。

3.4 高温延性を支配する因子

超塑性の変形機構は主として粒界すべりであることから、超塑性の発現には材料の微視的構造が非常に重要であることは前述のとおりである。また、粒界すべりは粒界を経由した何らかの物質移動を伴う緩和機構により律速されるので、結晶粒界の構造と組成が超塑性に著しく影響を及ぼすことは明白である。本節では、超塑性に必要な材料の微視的構造について述べる。

3.4.1 結晶粒の微細化と微細組織の安定性

セラミックスが超塑性を発現するためには結晶粒径がおよそ $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細粒でなければならず、結晶粒径の増大は Fig. 3.2 に示したように変形応力の増大をもたらす、高温延性を阻害する。これを微視的に見ると、微細結晶粒は、粒界すべりに必要な粒界面積を増加させ変形抵抗を低くするので、空孔の発生や粒界分離を生じる応力以下で変形できると考えることができる。また、安定した変形により大きな延性を得るためには、高温変形中にこの微細粒の粒成長が抑制されなければならない。結晶粒の粗大化は変形を阻害するため、巨大延性は得られないとされている。したがって、セラミックスの高温延性を支配する最も重要な因子は、微細結晶粒の安定性である。

セラミックスの緻密化あるいは結晶粒成長挙動に 微量添加元素が大きな影響を及ぼすことが知られている。⁽³²⁾ このうち、結晶粒成長の抑制に有効な因子としては、微量添加元素の固溶もしくは偏析、および第二相分散粒子などがある。

微量元素が固溶あるいは粒界に偏析することにより、粒成長が抑制される例として 最もよく知られているのは Al_2O_3 の緻密化と結晶粒成長に及ぼす MgO の作用である。 Al_2O_3 に少量の MgO を添加すると異常粒成長が抑制され、緻密化が促進されて理論密度に近い焼結体を得られることは古くから知られている。⁽³³⁾ Fig. 3.8 に示すように、 MgO の添加は Al_2O_3 の変形中の粒成長を抑制し 高温延性を著しく改善させることが分かる。⁽³⁴⁾ また、第2章で述べたように、適当な添加元素（例えば、 Y_2O_3 , CaO など）の添加により正方晶 ZrO_2 の粒成長が抑制されることも知られている。なお、既に述べたように、第5章で扱う TiO_2 は ZrO_2 結晶粒の微細化と粒成長抑制には貢献しない添加元素である。

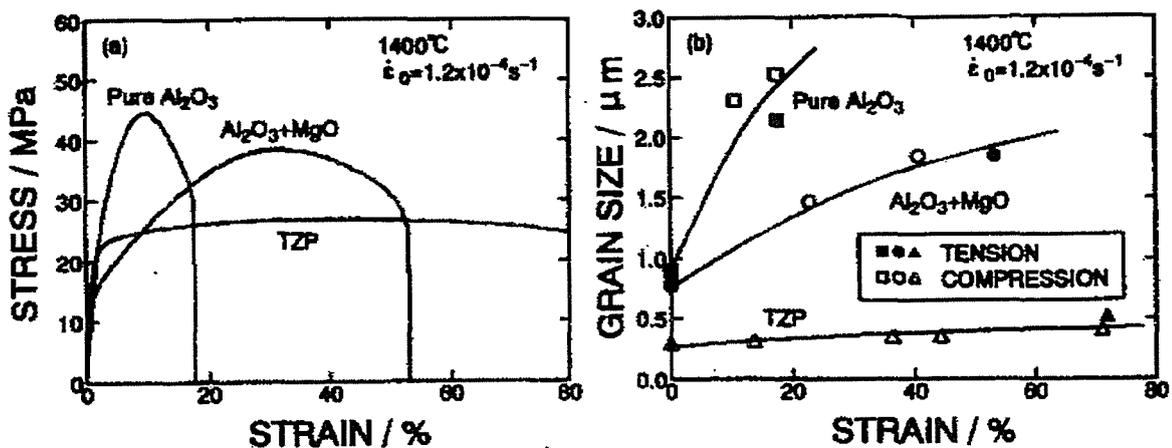


Fig. 3.8 (a) Stress-strain curves and (b) grain growth behavior of pure Al_2O_3 , MgO -doped Al_2O_3 and TZP at 1400°C. ⁽³⁴⁾

さらに有効に結晶粒成長を抑制する方法は、固溶度の小さな第二相分散粒子を添加することによる複合化である。セラミックスの複合化は、靱性を向上させるための最も有効な方法であるともいわれている。また、サブミクロンの結晶粒径を有するセラミックスの粒界あるいは粒内に微細な第二相粒子が分散した組織を持つナノ複合材は、強度および靱性に優れているため注目を集めている。これらの複合セラミックスでは、いずれも第二相粒子が結晶粒成長を抑制しており、安定な微細結晶粒組織が得られる。本研究で用いた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材はその代表的な例であるが、 ZrO_2 粒子がピン止め作用として働き Al_2O_3 の結晶粒成長を抑制するので、整粒組織を持つ充分緻密な焼結体が容易に得られる。このピン止め作用は、Zener ピン止め効果⁽³⁵⁾と見なされている。⁽³⁶⁾

これらとは異なり、 Y_2O_3 添加 ZrO_2 の微細粒と粒成長の抑制は、この材料独特の機構によるものである。第2章にも述べたように、Fig. 2.1 に示す t + c 相の二相領域の組成の焼結体は、微細粒組織が得られ粒成長も著しく抑制されることが知られている。これらは、結晶粒間に Y_2O_3 の平衡分配が行われ、最終的に t 相と c 相からなる二相混合組織が得られるためであると解釈されている。⁽³⁶⁾ TZP が特徴的に微細粒であり、超塑性であるのはこうした理由によるものである。

3.4.2 超塑性に適した粒界構造

結晶粒の微細化、安定化に加えて、粒界の構造も超塑性には非常に重要な要因のひとつである。結晶粒界の構造は、破壊に対する結晶粒間の結合力和粒界すべりに要する変形応力にとって大きな影響を与える。

セラミックスの高温延性の改善には粒界ガラス相の存在が有効である。TZP に適当なガラス相を添加すると、高温変形応力を低下させ、変形温度を低下させることが報告されている。⁽³⁰⁾ 粒界ガラス相の存在は、ときには粗大な空孔の生成サイトとなったり、粒界強度の低下をもたらすこともあり、粒界破壊が生じやすくなる場合もある。したがって、変形応力の低下が必ずしも延性の増大にはならないが、注意深く調整された材料では延性が著しく向上する。Kajihara ら⁽¹⁰⁾ は、TZP に 5wt% SiO_2 を添加することにより 1038%もの破断伸びを得たことを報告している。その他、Y-TZP に B_2SiO_4 ⁽³⁷⁾ や遷移金属酸化物⁽³⁸⁾ を添加することに

より変形速度は2桁程度増加することも示されている。このように、適当なガラス相の添加は、セラミックスの高温延性の改善に極めて有効である。

また、粒界に偏析する添加元素により粒界の結合力が変化し、高温延性に影響を及ぼすことも明らかになっている。瀧川ら⁽³⁹⁾は、 Al_2O_3 にMg, Y, Ti, Zrを添加し、粒界にガラス相がない構造における粒界の化学組成の違いによる延性への影響を調査した。彼らは、添加元素の違いが粒界結合力を変化させ、結合力の弱い（活性化エネルギー Q が小さい）Mg添加試料が粒界すべりが起き易く、よく伸びることを報告した。これらの試料では、 m 値や p 値は同じであり Q 値のみが違うことから、粒界自体の化学組成の違いであると解釈している。

粒界の構造に関しては、佐久間らは、TEM観察などで確認される粒界に存在する数nmの膜（これまでガラス相と言われていた）はガラス相ではないということを目指し始めている。しかし、他に主張する研究者がいないので、本論文では従来どおりガラス相として扱うことにする。

粒界構造が超塑性を支配することは自明のことであり、粒界構造の解析と超塑性に及ぼす影響の解明は超塑性の本質をつかむうえで最も重要な課題として位置付けられる。これらは、解析装置の高性能化に負うところが多く、装置の進歩とともに今後徐々に明らかになっていくことであろう。

3.4.3 超塑性変形と破壊

高温で引張応力を受けるセラミックスは、空孔の形成とき裂進展により破壊する。空孔は、応力がある臨界値を超えると急速に核生成と成長を起こす。また、き裂の進展速度は応力の10から30乗に比例する。したがって、破壊を抑制して大きな変形を達成する条件は、き裂進展や空孔の形成が極めて遅くなるような低い応力でありながら、かなりの速度で変形が進行することである。この臨界応力は粒界の結合力で決まる。巨視的な観点からみると、大きな超塑性伸びを得るためには、変形応力を低くすることが必要である。すなわち、変形条件の適切な選択や材料の微細粒化が、この点からも要求される。

材料の微視的、組織的な観点から破壊を記述すると、超塑性材料に求められる特性が明らかになる。多結晶体が引張応力を受けると、粒界すべりに伴って粒界

での空孔の核生成，成長，合体，き裂成長が起こり，最終的に破壊する．超塑性変形においては，個々の結晶粒はわずかに形を変えながら滑ることによって，破壊することなく相互の位置を入れ替える．最終的な結晶粒形状は同じでありながら，結晶粒の再配置により多結晶体全体として巨大な変形を起こす．これら，破壊と超塑性の分かれ目は，粒界三重点での空孔の形成速度と，物質移動によってそれを埋めようとする調整機構との速度論的な大小関係として捉えることができる．最近，近藤ら⁽⁴⁰⁾は，粒成長による空孔の形成とそれを調整する拡散との速度論として超塑性現象を捉え，TiO₂添加のTZPの破断伸びと変形温度との関係が実験結果と一致することを報告した．

破断という観点から超塑性をみると，これまでの結論とともに，新しい見方が導かれる．すなわち，結晶粒の微細化や粒界構造の最適化あるいは適当な添加元素の選択などにより，空孔の形成を抑え，粒界すべりの緩和機構として働く何らかの物質移動を促進させることが，超塑性を実現する材料設計の指針であるといえる．

3.4.4 高温変形中の結晶粒成長

この項では，超塑性に必要な微視的構造から離れ，高温変形中に生じる結晶粒成長について述べる．結晶粒の成長は変形応力の増大を導き，延性を阻害するので，その速度論は超塑性特性にとって重要な問題となるからである．

セラミックスは，高温変形中に結晶粒成長が起こることが知られている．高温に保持される時の結晶粒成長の速度式は，Burkeら⁽⁴¹⁾により提唱されており，次のような n 乗則で表される．

$$d^n - d_0^n = K_n t \quad (3.5)$$

ここで， d は成長した結晶粒径， d_0 は初期粒径， t は高温保持時間， K は定数， n は結晶構造と粒成長のメカニズムにより決まる指数である．結晶構造が単相組織で，粒成長が粒界移動により律速されるいわゆる通常の結晶粒成長においては， $n=2$ が導かれている．⁽⁴²⁻⁴³⁾ 二相組織においては，Ostwald成長に支配される時の第二相分散粒子の結晶粒成長は，格子拡散律速の場合に $n=3$ が，粒界

拡散の場合に $n=4$ が導かれている。⁽⁴⁴⁾ この結晶粒成長は、ひずみ誘起粒成長に対して静的粒成長と呼ばれることもある。これらの速度式を用いて、様々な材料における粒成長の律速機構を議論することが行われている。^{(29) (45-46)}

引張試験などの高温変形中には さらに結晶粒成長が促進されるが、変形による粒成長の促進は ひずみ誘起結晶粒成長 (Strain-enhanced Grain Growth) と呼ばれている。また、静的粒成長に対して動的粒成長と呼ばれることもある。Wilkinson と Caceres⁽⁴⁷⁾ によると、超塑性金属材料の多くでは ひずみ誘起結晶粒成長速度とひずみ速度の両対数プロットは直線関係を示す。そして、多くの超塑性金属データは、この直線関係のある範囲内に収まることが確かめられている。セラミックスにおけるひずみ誘起粒成長の現象に対する理解は研究者によって異なっている。例えば、Nieh ら⁽⁴⁸⁾ は、TZP の高温変形中の粒成長を 静的粒成長における 3乗則の速度式で記述されるとしている。一方、Yoshizawa ら⁽⁴⁹⁾ は、セラミックスにおいても金属と同様に Wilkinson と Caceres の式

$$\dot{d}_g = ab\dot{\epsilon}d \quad (3.6)$$

で整理されることを報告した。ここで、 a はひずみ速度に対する粒界すべりの寄与率、 b は単位粒界すべりあたりの粒界移動量、 d は変形後の結晶粒径である。

ひずみ誘起粒成長に対する研究はまだ充分とは言い難く、動的粒成長を効果的に抑制する要因の解明など、今後の研究の蓄積が望まれるところである。

参考文献

- (1) W. Rosenhain, J. L. Haughten and K. E. Bingham : J. Inst. Metals, 23(1920), 261.
- (2) C. E. Pearson : J. Inst. Metals, 54(1934), 111.
- (3) E. E. Underwood : J. Metals, 14(1962), 914.
- (4) W. A. Backofen, I. R. Turner and D. H. Avery : Trans. ASM, 57(1964), 980.
- (5) 和泉 修 : 日本金属学会会報, 16(1977), 335.

- (6) D. A. Woodford : Trans. ASM, **62**(1969), 291.
- (7) T. G. Langdon : Scripta metall., **11**(1977), 997.
- (8) W-J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby : Acta metall. mater., **39**(1991), 199.
- (9) K. Higashi : Science of Machine, **44**(1992), 724.
- (10) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma : Scripta metall. mater., **28**(1993), 559.
- (11) 松木賢司, 山田正夫 : 日本金属学会誌, **37**(1973), 448.
- (12) F. Wakai, Y. Kodama and T. Nagano : Jpn. J. Appl. Phys., Ser. 2, "Lattice Defects in Ceramics", **28**(1989), 57.
- (13) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : Eng. Fract. Mech., **40**(1991), 847.
- (14) Y. Motohashi et al : Proc. Intl. Conf. on Superplasticity in Adv. Mater., Osaka, (1991), 389.
- (15) A. K. Mukherjee, J. E. Bird and J. E. Dorn : Trans. ASM, **62**(1969), 155.
- (16) A. H. Heuer, N. J. Tighe and R. M. Cannon : J. Am. Ceram. Soc., **63**(1980), 53.
- (17) T. Stoto, M. Nauer and C. Carry : J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 2615.
- (18) T. G. Langdon : Superplasticity in Aerospace II, TMS, (1990), 3.
- (19) 若井史博 : 鉄と鋼, **75**(1989), 389.
- (20) F. Wakai and H. Kato : Adv. Ceram. Mater., **3**(1988), 71.
- (21) F. Wakai : Ph. D thesis, (1988)
- (22) K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: Proc. Intl. Conf. on Superplasticity in Adv. Mater., Osaka, (1991)
- (23) K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: Proc. 1st. Intl. Symp. on the Science of Engineering Ceramics, (1991), 251.
- (24) I-W. Chen : Superplasticity, ed. by B. Baudelet and M. Suery(1985), 5. 1
- (25) F. R. N. Nabarro : in Rep. Conf. Strength of Solids, (1947), 75, The Physical Society, London, 1948.
- (26) C. Herring : J. Appl. Phys., **21**(1950), 437.
- (27) R. L. Coble : J. Appl. Phys., **34**(1963), 1679.
- (28) Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando and S. Morita : J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 2610.

- (29) I. G. Lee and I-W. Chen : Proc. Intl. Inst. for Science of Sintering Symp., Elsevier, (1988), 340.
- (30) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 3069.
- (31) D. Dimos and D. L. Kohlstedt : J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 531.
- (32) 佐久間健人 : 熱処理 , **32**(1992), 191.
- (33) R. L. Coble : J. Appl. Phys., **32**(1961), 793.
- (34) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : Acta Metall Mater., **40**(1992), 2943.
- (35) C. Zener, quoted by C. S. Smith : Trans. Met. Soc. AIME, **175**(1948), 15.
- (36) I-W. Chen and L. A. Xue : J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 2585.
- (37) M. Gust, G. Goo, J. Wolfenstine and M. L. Mecartney : J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 1681.
- (38) J. R. Seidensticker and M. J. Mayo : Scr. Metall. Mater., **31**(1994), 1749.
- (39) 瀧川順庸, 幾原雄一, 佐久間健人 : 日本金属学会秋期講演概要, (1996), 252.
- (40) 近藤知樹, 瀧川順庸, 佐久間健人 : 日本金属学会秋期講演概要, (1996), 252.
- (41) J. E. Burke : Grain Control in Industrial Metallurgy, ASM, (1949), 1.
- (42) D. Turnbull : Trans. AIME, **191**(1951), 661.
- (43) M. Hillert : Acta metall., **13**(1965), 227.
- (44) 西澤泰二 : 鉄と鋼 , **70**(1984), 1984.
- (45) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : ISIJ Int., **29**(1989), 746.
- (46) T. Sakuma and Y. Yoshizawa: Mater. Sci. Forum., **94-96**(1992), 865.
- (47) D. S. Wilkinson and C. H. Caceres : Acta Metall., **32**(1984), 1335.
- (48) T. G. Nieh and J. Wadsworth : J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 1469.
- (49) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : Mater. Sci. Engg., **A149**(1991), 59.

第4章

Al₂O₃/20wt%ZrO₂ (0, 2, 4mol%Y₂O₃) および Al₂O₃/30wt%ZrO₂ (0, 2, 4, 6mol%Y₂O₃) 複合材の 超塑性特性に及ぼす Y₂O₃ 添加の影響⁽¹⁾

4.1 緒言

Al₂O₃基-ZrO₂系複合材は、Al₂O₃地にZrO₂微粒子を分散させたもので、単相Al₂O₃に比べ常温硬度がやや低い点を除けば、Al₂O₃の特徴をすべて有し、さらに強度、靱性、耐熱衝撃性を向上させたものであり、切削工具以外にもその優れた靱性を生かした構造材料への応用など広く注目を集めている。

もっとも広範囲に用いられている構造用セラミックスの一つである単相Al₂O₃の場合、微細粒の試料でも高温変形中に容易に粒成長を起し、超塑性変形は達成されないことが知られている。しかしながら、ZrO₂を添加することにより第2相であるZrO₂粒子がAl₂O₃の粒界に留まってAl₂O₃の粒界移動をピン止めし、高温変形中においても粒成長を抑制する効果がある。従って、この材料は結晶組織の微細化と安定化により超塑性伸びを示し、これまでもAl₂O₃-ZrO₂系複合材の超塑性に関する研究^(2~5)も多くなされている。

Wakaiら⁽²⁾は、HIP処理したAl₂O₃/20wt%ZrO₂(3Y)と40wt%ZrO₂(3Y)を1550°Cで引張変形した際に、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=2.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ においてそれぞれ120%と140%の伸びを示したことを報告した。Martinezら⁽³⁾は、Al₂O₃/20wt%ZrO₂(3Y)を1350°Cで圧縮試験を行った結果、 $\dot{\epsilon}=3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ において約100%の変形量が得られたことを示した。あわせて、Al₂O₃粒同士の界面の方がAl₂O₃粒とZrO₂粒との界面よりも粒界すべりが少ないことも報告している。Okadaら⁽⁴⁾は、Al₂O₃に0~80wt%ZrO₂(2.5Y)を含む複合材を1300~1500°Cで圧縮試験を行い、変形応力の組成依存性や温度依存性などを調査しているが、1400°Cで $\dot{\epsilon}=1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件において2, 5, 10, 20, 50 および80wt%ZrO₂含有のいずれの複合材も80%以上の変形量を示したことを報告している。また、粒界すべりがAl₂O₃粒とZrO₂粒およびZrO₂粒同士の界面よりAl₂O₃粒同士の界面の方が起こりにくいと仮定する

ことにより定性的に説明できるとしている。竹下と古城⁽⁵⁾は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%$ $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ の 1500°C での引張試験において、 $\dot{\epsilon}=1.7\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ の時に約160%の伸びを得たと報告している。以上、 Al_2O_3 基- ZrO_2 系複合材の超塑性変形に関する文献を紹介したが、これまでに報告されている研究はいずれも ZrO_2 中に2.5か $3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ を含むものに限られていた。

ZrO_2 には立方晶の安定化剤として Y_2O_3 が添加され ZrO_2 相内に固溶しているが、 $0\sim 8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加量の範囲においてはその添加量により ZrO_2 の結晶粒径が制御され、高温($1400\sim 1500^\circ\text{C}$)では Y_2O_3 の添加量により正方晶(t相)単相の組織からt相とc相との二相混合組織となり、添加量によってt相とc相の量比は異なることは第2章にも述べたとおりである。著者らは、このような Y_2O_3 の添加量による ZrO_2 の相の変化や量比の変化が Al_2O_3 - ZrO_2 系複合材の変形応力や伸びに影響を及ぼすものと考えているが、本複合材に対する Y_2O_3 添加の影響を調査した報告は見当たらない。

Al_2O_3 基- ZrO_2 系複合材のなかでも、 Al_2O_3 に $20\sim 30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ を添加すると室温強度が最大になるという報告⁽⁶⁾に基づき、 ZrO_2 に様々な量の Y_2O_3 を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3/20$ および $30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ 複合材の高温引張試験を行い、超塑性特性に及ぼす Y_2O_3 添加量(0, 2, 4, 6mol%)の影響を調べることを本章の目的とする。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ との ZrO_2 添加量による比較も行う。

調査を行うに当たって、実用面の観点から実験を行い、試料作製、変形温度などに特別の装置を用いないようにした。変形温度を 1500°C までに限定し、HIP処理を行わないのはこのためである。また、過度の変形時間は工業的な実用性が望めないので、一般的に報告されているひずみ速度の範囲に限定した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

本研究で用いた試料は、以下の通りである。

$\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{ZrO}_2(0, 2, 4\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)$

$\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2(0, 2, 4, 6\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)$

Table 4.1 Chemical composition of the alumina powders. (ppm)

| Al ₂ O ₃ (wt%) | Si | Fe | Na | K | Ca | Mg |
|--------------------------------------|----|----|----|---|----|----|
| 99.99 | 7 | 7 | 4 | 1 | 1 | 1 |

Table 4.2 Chemical composition of the zirconia powders. (wt%)

| | Y ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O |
|-------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|
| TZ-0Y | <0.01 | <0.005 | 0.005 | <0.002 | 0.012 |
| TZ-2Y | 3.66 | <0.005 | 0.007 | <0.002 | 0.018 |
| TZ-4Y | 6.89 | <0.005 | 0.010 | 0.003 | 0.024 |
| TZ-6Y | 10.30 | <0.005 | <0.002 | <0.002 | 0.034 |

以後、それぞれの試料について便宜上、ZrO₂添加量と ZrO₂に添加されている Y₂O₃量の違いを明確にするため A20Z0Y, A20Z2Y, A20Z4Y, A30Z0Y, A30Z2Y, A30Z4Y, A30Z6Y と呼ぶことにする。また、Al₂O₃/20wt%ZrO₂系複合材を A20Z 系、同様に Al₂O₃/30wt%ZrO₂系複合材を A30Z 系と表記する。

Al₂O₃の原料粉末は 大明化学工業製の高純度易焼結性 α-Al₂O₃粉末 (TM-DAR) を用いた。添加する ZrO₂の粉末には トーソー社製の 0, 2, 4, 6mol%の Y₂O₃を含む加水分解 ZrO₂粉末 (TZ-0, TZ-2Y, TZ-4Y, TZ-6Y) を使用した。どちらの粉末も市販されている原料粉末のなかでは 焼結性に富んでいるのが特徴である。それぞれの粉末の化学組成を Table 4.1, Table 4.2 に示す。

これらの粉末の混合は、特殊ナイロン樹脂製容器と高純度アルミナボール (ニッカトー製, φ 5mm ボール) を用い、エタノールを溶媒とした湿式ボールミルにて行った。所定の組成に配合した原料粉末 100g を粉末と同じかさのアルミナボールとエタノール (130~150ml) と共に容器に入れ、24 時間の回転混合を行った。ボールミル混合終了後、ボールを除去し 得られたスラリーをパイレックスビーカー中にて乾燥させた。乾燥は、自作の乾燥炉をアルゴン雰囲気下において ゲージ

圧力-400mmHg, 温度 50~60℃にて行った. 高純度アルミナボール(ϕ 14mm)と共に入れた乾燥後の粉末の塊を 250 μ m の篩にて造粒を行った.

成形は, 粉末の金型成形と水を圧力媒体とした冷間静水圧成形 (CIP) の二段階により行った. まず, 造粒粉末を熱処理した SKD11 製ダイスを用いて 33MPa の圧力で 1 分間片押し成形を行い, 3×11×33mm の寸法にした. 次に, この成形体をビニール袋に封入し, 100MPa の圧力で 2 分間 CIP 処理を施し, 未焼結圧縮体 (green compact) とした.

焼結は, すべての試料において大気中で 1500℃, 2 時間の条件にて行った. 昇温は, 1000℃までを 1 時間, その後 5℃/min の速度で昇温し, 焼結温度での等温保持の後, 炉冷にて室温まで冷却した. このようにして, 約 2.6×8.5×26.5mm³ の焼結体を得られた.

得られた焼結体を X 線回折および密度測定の実験片として使用した.

引張試験片は, 両端面に R 処理がなされている #270 番のダイヤモンドホイール (クリストンダイヤモンド工業製: SD270N125RH-PF) を用いて, 焼結体の 4 面を平面研削した後, 試験片の長辺の両側から切り込み, 外形 2×8×26.5mm³, ゲージ部の寸法が 2mm×2mm×15mm の首吊り型引張試験片を作製した.

4.2.2 X線回折

焼結体の相の同定のため, それぞれの材料について室温にて ディフラクトメータ (リガク製, Guiger-flex 4036A1) を用いて X 線回折を行った. 回折には Co ターゲットにて モノクロメータを使用し, 管電圧 40kV, 電流 20mA で行った.

回折角 2θ は, X 線回折プロファイルから 半価幅中点法を用いてピーク角度を決定した. それぞれの試料の相の同定は, 報告されている α -Al₂O₃ および ZrO₂ の単斜晶 (m 相), 正方晶 (t 相), 立方晶 (c 相) の格子定数⁽⁷⁻⁸⁾ から計算した それぞれの面指数に対する回折角と測定された回折角との比較により行った. なお, 原料粉末についても X 線回折を行い, 実験による多少の誤差はあるものの, 格子定数から計算された回折角と一致することを確認した.

4.2.3 密度測定

焼結体の密度は電子比重形（ミラージュ交易製, ED-120T）を用いて、アルキメデス法によりかさ密度を測定した。なお、相対密度（=かさ密度／理論密度）の算出に使用した理論密度は、メーカーからの密度の報告値をもとに、材料の組成に応じた値を算出した。

4.2.4 高温引張試験

(1) 試験方法

高温引張試験は、インストロン型万能引張試験機（島津製作所製, AG-500E）に自作の割型電気炉を取り付けて行った。試験片を保持する治具は、SiC製のものを使用した。引張試験装置の概略図を Fig. 4.1 に示す。

引張試験は、大気中、初期ひずみ速度 $3.33 \times 10^{-5} \sim 1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の一定クロスヘッド速度で行った。試験温度は、A20Z 系については 1500°C 、A30Z 系については 1400°C 、 1450°C 、 1500°C である。炉内の温度は、Pt-PtRh 熱伝対で測定されており、試験温度に対して $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御されている。

試験片は室温で取り付け、1 時間で試験温度まで昇温し、試験片の温度を均質にするために 15 分間保持した後に引張試験を開始した。また、破断後の結晶粒の成長などを避けるため、試験片が破断すると同時に炉を開き、空冷した。

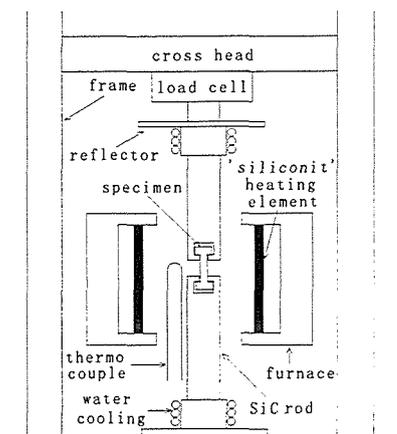


Fig. 4.1 Schematic illustration of the high-temperature tensile test machine.

(2) 真応力－真ひずみ線図の作成

本研究で行った引張試験は温度範囲が 1400～1500℃と高温であるため変形中の試験片の寸法を直接測定することが不可能であった。そこで、真応力－真ひずみ線図の作成に当たっては、

- (1) 試料の体積が変形中一定に保たれ、
- (2) 試験片と引張治具との間に摩擦による拘束がなく均一な引張変形が実現されており、
- (3) 試験片の弾性率は変化しない
- (4) 熱膨張分は無視しうるほど小さい

と仮定して、試験前の試験片の寸法と引張試験で得られた荷重－クロスヘッド変位曲線より変換して求めた。まず、試料の体積が変形中一定に保たれていると仮定すると、真ひずみ ε_t は次式で与えられる。

$$\varepsilon_t = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad (4.1)$$

ここで、 L_0 は変形前の試験片のゲージ長さ、 ΔL は荷重－クロスヘッド変位曲線の変位量である。試験片と治具との間に摩擦による拘束がなく、均一な引張変形が実現されているとすると、幾何学的条件により、真応力 σ_t は次式で与えられる。

$$\sigma_t = S \cdot \exp(\varepsilon_t) \quad (4.2)$$

$$S = P/A$$

ここで、 S は公称応力、 P は荷重、 A は変形前の試験片のゲージ部の断面積である。

(3) ひずみ速度感受性指数 m の評価

ある一定温度における応力 σ_t とひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_t$ との関係を与える実験式⁽⁹⁾、

$$\sigma_t = K \cdot \dot{\varepsilon}_t^m \quad (4.3)$$

から、応力 σ_t とひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_t$ との両対数の間に直線関係が成り立ち、その勾配が m を与えることが分かる。変形応力のひずみ速度感受性指数 m は、真応力－真ひずみ線図より求めた 10%真ひずみを与える変形応力とひずみ速度の両対数プロットをそれぞれの変形温度において行い、それらの直線の勾配より求めた。

4.2.5 組織観察

組織観察は、走査型電子顕微鏡（JEOL 社製，JSM-5800）を用いて行った。焼結後の試料および破断した引張試験片を切断機（リファインテック社製，RCA-005）で切断した後，観察面を自動研磨機（マルトー製，ML-1500P）を用いて鏡面に仕上げ，次のような熱腐食を施し観察試料とした。熱腐食は，まず，炉を 30 分で 500°C まで昇温し，その状態で試料を炉に挿入した。その後，250°C/h の速度で 1500°C まで昇温し，1500°C で 1 時間保持した後，炉冷した。チャージアップ防止のため，こうして得られた試料の観察面にイオンスパッタリング装置（エイコーエンジニアリング社製，VX-10A）により Pt を薄くコーティングした後，SEM 観察を行った。試料の全体を SEM 観察すると同時に，特徴的な結晶組織に関しては 写真撮影を行った。

試料の結晶粒径の測定は，SEM 写真により線切片法を用いて行い，500 個以上の結晶粒の平均切片長に，結晶粒が 3 次元多面体であることを考慮した Thompson 係数⁽¹⁰⁾ 1.74 を乗じて平均結晶粒径とした。

4.3 実験結果

4.3.1 焼結体の密度と結晶粒組織

(1) 相対密度と初期粒径

本研究で用いた焼結体の相対密度，を Al_2O_3 と ZrO_2 の結晶粒径および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の平均結晶粒径 Table 4.3 に示す。ここで，A20Z0Y と A30Z0Y の試料については，後で示すような数 μm の Al_2O_3 と ZrO_2 の粗大粒が観察されたため，それらを除いた比較的均質な部分での平均結晶粒径を求めた。粗大粒を含む実際の組織では表中の値よりもかなり大きな値になる。

Table 4.3 から分かるように，99.2~99.9% とすべての試料において 99% 以上の相対密度が得られ，焼結性のよい緻密な組織であったといえる。また，本研究に用いた焼結体の平均結晶粒径は約 0.6~0.7 μm の間にあり，1 μm 以下の微細結晶組織であるといえる。

Table 4.3 Relative density, ρ , average grain size, d and ZrO_2 phase at room temperature of as-sintered specimen.

| Specimen | ρ (%) | $d / \mu m$ | | | ZrO_2 Phase |
|----------|---------------|-------------|---------|-----------------|------------------|
| | | Al_2O_3 | ZrO_2 | Al_2O_3/ZrO_2 | |
| A20Z0Y | 99.9 | 0.801* | 0.335* | 0.676* | m + t |
| A20Z2Y | 99.7 | 0.826 | 0.358 | 0.692 | t |
| A20Z4Y | 99.3 | 0.781 | 0.380 | 0.664 | t + t' |
| A30Z0Y | 99.8 | 0.729* | 0.370* | 0.615* | m + t |
| A30Z2Y | 99.2 | 0.771 | 0.408 | 0.670 | t |
| A30Z4Y | 99.4 | 0.724 | 0.373 | 0.595 | t + t' |
| A30Z6Y | 99.3 | 0.755** | 0.452** | 0.642** | c |

* ; Coarse Al_2O_3 and ZrO_2 grains as shown in Fig.4.2 (e) and (f) were not into account.

** ; Large cracks as shown in Fig.4.2 (g) were excepted from the measurement of grain size.

複合材の平均結晶粒径を ZrO_2 含有量について比較すると、どの Y_2O_3 添加量においても A30Z 系の方が A20Z 系よりも小さいことが分かる。また、 Y_2O_3 添加量については、A20Z 系、A30Z 系ともに 4Y が一番小さく、続いて 6Y、2Y の順に大きくなっている。また、 ZrO_2 の結晶粒径を比較すると、どの Y_2O_3 添加量においても A30Z 系の方が A20Z 系よりも大きいことに気づく。 Al_2O_3 粒がこの逆の結果であるので、その結晶粒径の比 r_{minor}/D_{major} (r_{minor} は ZrO_2 の粒子の半径、 D_{major} は Al_2O_3 の結晶粒径) は ZrO_2 の体積分率の関数となるという Zener の関係と 定性的には一致している。

(2) 微細結晶粒組織

焼結体の結晶粒組織は、A20Z系、A30Z系ともそれぞれの Y_2O_3 添加量に応じて類似の組織変化を示した。A20Z系、A30Z系とも Al_2O_3 粒と ZrO_2 粒との量の割合の差こそあるものの、 Y_2O_3 添加量に対しては同様な組織として取り扱うことができると考えてよい。ここでは、A30Z系の一連のSEM写真をFig. 4.2に示す。なお、本章に掲載する写真中の白色と黒色に見える結晶粒はそれぞれ ZrO_2 粒および Al_2O_3 粒である。

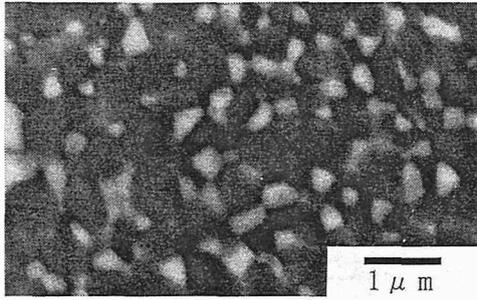
これらの写真を観察すると、母相である Al_2O_3 粒の粒界に適当に ZrO_2 粒が分散された複合材料であることが分かる。 Al_2O_3 粒の内部への ZrO_2 粒の析出や分散は見られなかった。また、個々の結晶粒は等軸形状をしており、アスペクト比の大きな結晶粒は存在しなかった。0Yから6Yまでの試料はそれぞれ以下に述べる特徴を持っているが、Fig. 4.2(a)から(d)の写真から、これらの均質な部分の結晶粒は、充分微細で緻密な結晶組織であるといえる。これは、本研究での焼結が適切になされたことを証明している。

Fig. 4.2(a)には、0Y試料の粗大粒が存在しない比較的均質な部分の組織を示しているが、0Yにおいて特徴的なことは、他の Y_2O_3 添加量の試料では観察されないFig. 4.2(e), (f)に示すような ZrO_2 および Al_2O_3 の数 μm にも及ぶ粗大粒がかなり多く存在することである。そしてこの粗大粒は、密集していたり単独で存在していたり様々で、不均質な分布をしていた。また、Fig. 4.2(a)に示す均質な組織の微細な結晶粒についても結晶粒径は他の Y_2O_3 添加量の試料に比べて不均一であった。

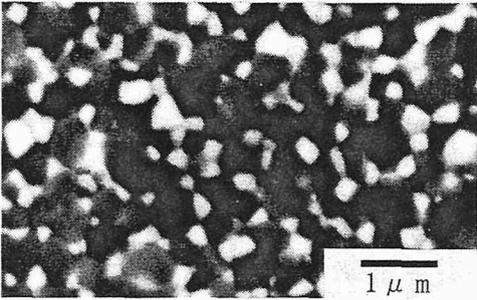
次に、2Y, 4Y試料については、 $1 \mu m$ 程度の粗大粒や同一種の結晶粒が密集した場所が多少存在していたが、Fig. 4.2(b)および(c)に示すように結晶粒径はほぼ均一であり、均質な結晶粒組織として扱うことができる。SEM写真からも4Yの方が2Yよりも結晶粒が微細であることが窺える。

6Y試料については、2Y, 4Yと同様に多少の粗大粒や同一種の結晶粒の密集があるものの結晶粒径はほぼ均一であり、均質な結晶粒組織として扱うことができる。しかしながら、6Yには、Fig. 4.2(g)に示すような比較的大きなき裂が試料全面にわたって存在していた。き裂の存在は、0Y, 2Y, 4Yにおいても見られたが、6Yでは他の試料のものよりも大きく、その数も多かった。A20Z系において6Yを含む試

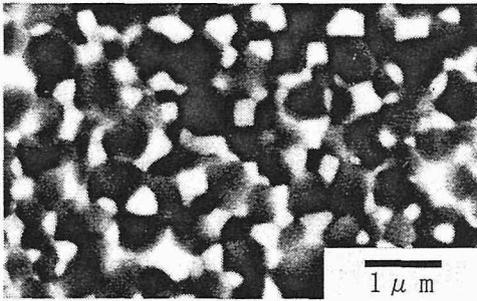
(a) 0Y



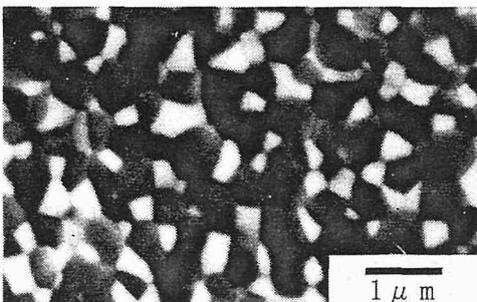
(b) 2Y



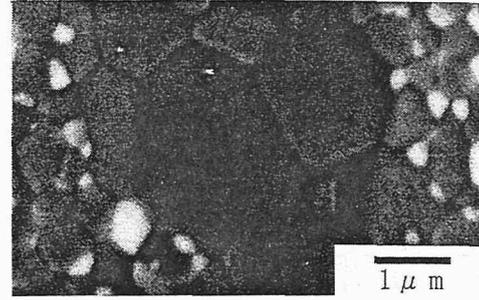
(c) 4Y



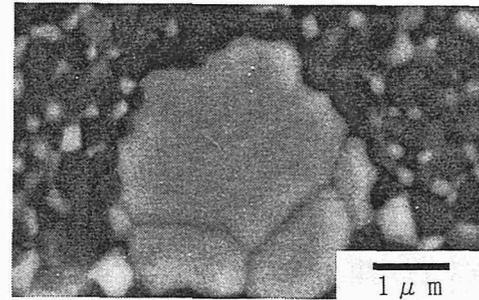
(d) 6Y



(e) Coarse Al₂O₃ grains in 0Y



(f) Coarse ZrO₂ grains in 0Y



(g) Crack in 6Y

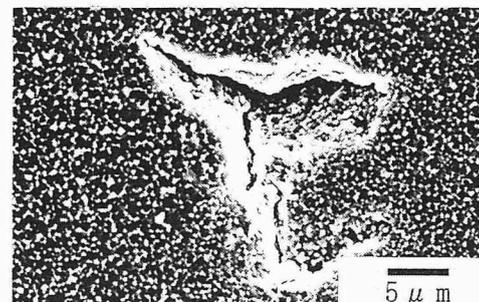


Fig. 4.2 SEM micrographs of Al₂O₃/30wt%ZrO₂(Y₂O₃) sintered at 1500°C for 2h. ; homogeneous structures of (a) 0Y, (b) 2Y, (c) 4Y, (d) 6Y, and (e) coarse grains of Al₂O₃, (f) coarse grains of ZrO₂ existed in 0Y, (g) one of the large cracks existing in the whole area of 6Y. The bright and dark contrasts represent ZrO₂ and Al₂O₃ grains, respectively.

料を作製しなかったのは、このようなき裂が多いことによりこの試料の高温延性の改善が期待出来なかったためである。

(3) 焼結体の結晶相

A20Z系およびA30Z系の焼結体の結晶相の同定のために室温で行ったX線回折の結果は、以下の通りである。

まず、すべての試料において、 Al_2O_3 と ZrO_2 からの回折角はそれぞれの原料粉末の回折角とほぼ同じであり、 Al_2O_3 と ZrO_2 とはほとんど固溶していないと判断できる。同様に、すべての試料において Al_2O_3 は α 相(コランダム構造)であった。また、 ZrO_2 粒からの回折角は、異なる Y_2O_3 添加量に応じてそれぞれの試料の特徴的な結晶相を示した。0Y試料は、m相(単斜晶)と少量のt相(正方晶)が混在したものであり、2Y試料ではt相単相、4Y試料についてはt相とt'相(通常のt相とは正方晶性が異なる正方晶)、6Y試料はc相単相であった。これらは、すでにTable 4.3に示してある。

それぞれの試料のX線回折プロファイルの一部をFig. 4.3に示す。ここで、回折角 2θ が $86\sim 90^\circ$ の範囲に限定したのは、 ZrO_2 粒のt相とc相およびt'相とを区別するために最も敏感な{400}面の回折角が得られるからである。Fig. 4.3より、それぞれのプロファイルには、 $\text{CoK}_{\alpha 1}$ と $\text{K}_{\alpha 2}$ 線に対応したピークが見られるが、Fig. 4.3(c)に示すように、4Y試料にはt相やc相のピーク値とは異なるt'相からのピークが現れていることが分かる。なお、6Y試料については、 ZrO_2 の原料粉末(TZ-6Y)もc相単相であったことを付記しておく。 ZrO_2 - Y_2O_3 系の平衡状態図から判断すると、6Yでは室温で4Yと同様にt相とt'相の混合組織となることが予想されるが、結晶相の結晶粒径依存性によりこのような $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒においては状態図どおりの組織にはならないと著者らは考える。

(4) 焼結体の結晶組織のまとめ

それぞれの試料における焼結体の相対密度、複合材の初期平均粒径および室温での結晶相はTable 4.3に示すとおりであった。

本研究に使用した試料において、99%以上の相対密度が得られたこと、結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であったこと、結晶粒は等軸形状であり母相の Al_2O_3 粒のなかに適

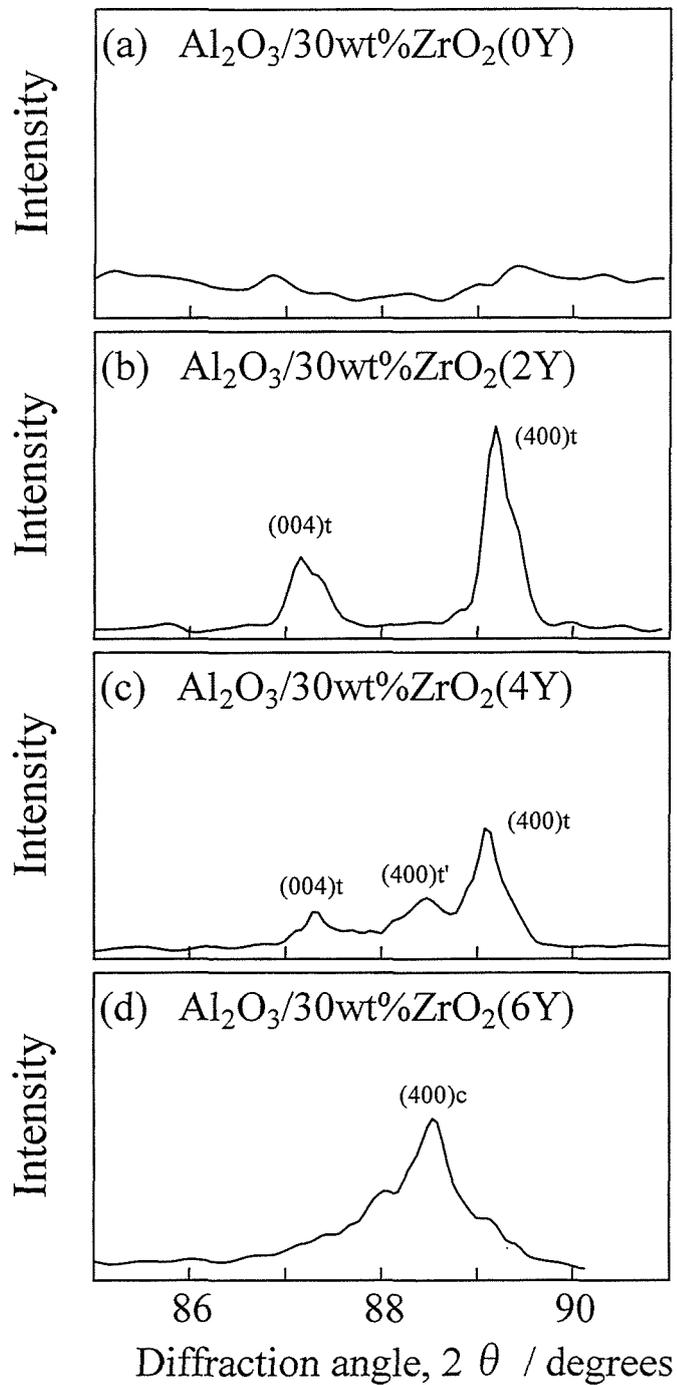


Fig. 4.3 XRD intensity profiles at room temperature of as-sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ composites. ; (a) 0Y, (b) 2Y, (c) 4Y, (d) 6Y. A part of profiles for 2θ angles between 85 and 91 degrees are only shown, because the 400 type reflections are sensitive to distinguish t-phase and c-phase.

当に ZrO_2 が分散していることなどより、超塑性伸びに対する必要条件を満足した焼結体が得られたといえる。

また、焼結体の結晶粒組織は、 Y_2O_3 添加量および ZrO_2 添加量の量比に応じてそれぞれの特徴を示した組織であると考えられる。すなわち、 Y_2O_3 添加量により初期粒径と結晶相が変化し 組織構造にも違いが現われ、 ZrO_2 添加量により Al_2O_3 と ZrO_2 の結晶粒径およびその比が変化した。

4.3.2 変形挙動

(1) 試験片の形状

Fig. 4.4 に高温引張試験により得られた試験片の変形後の形状を変形前のものと共に示す。これは、本章の実験において最も伸びが大きかった A30Z4Y 試料の変形温度 $1500^{\circ}C$ 、初期ひずみ速度 $3.33 \times 10^{-5} s^{-1}$ の条件で 164% の破断伸びを示した例である。Fig. 4.4 から分かるように、試験片のゲージ部にネックやくびれはほとんどなく、破断直前までの均一な変形の後 突然破断していることが分かる。また、試験片の表面も平滑な面を保っていた。これらは、超塑性セラミックスにおいて観察される 一般的な特徴である。他のすべての試験片においても、Fig. 4.4 と同様に均一な変形の後破断していた。

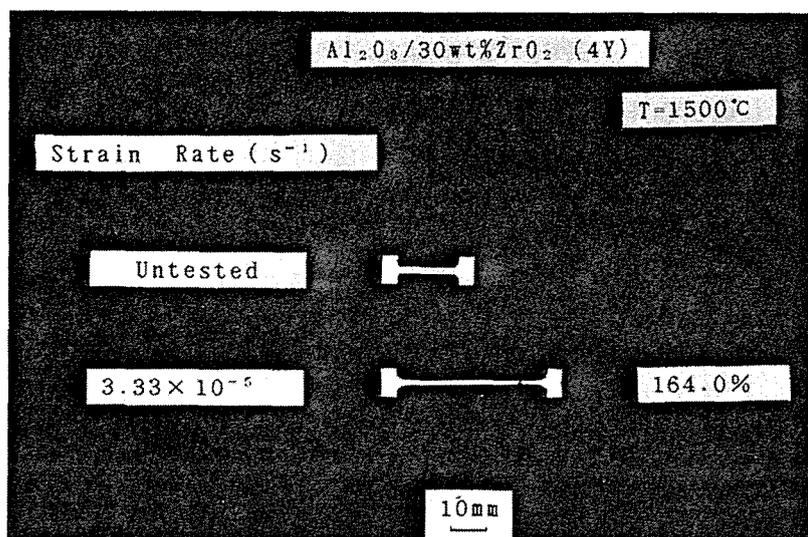


Fig. 4.4 A photograph of undeformed and deformed specimens of $Al_2O_3/30wt\%ZrO_2(4Y)$ at $1500^{\circ}C$ for a strain rate of $3.33 \times 10^{-5} s^{-1}$. The nominal strain is 164%.

(2) 高温変形挙動

すべての試料の高温引張試験において得られた真応力-真ひずみ線図を Fig. 4.5 および Fig. 4.6 に示す。また、この真応力-真ひずみ線図から得られた 10%真ひずみにおける変形応力と破断伸びを Table 4.4 にまとめた。本研究における引張試験により、本研究で用いたほとんどの試料において 100%以上の伸びを示し、条件によっては 150%以上の超塑性伸びを示すことが明らかとなった。

Fig. 4.5 および Fig. 4.6 より、すべての真応力-真ひずみ曲線は、最初の降伏による急激な立ち上がりの後には平坦な曲線であり、試料がある一定の流動応力により安定して変形していることが分かる。すなわち、変形中の加工硬化が無視しうるほど小さいことを示している。セラミックスの高温変形中の加工硬化の主要な原因は、結晶粒成長である⁽¹¹⁾とされているが、本研究に用いた試料は、変形中の結晶粒成長が適当に抑制され、微細結晶粒組織が安定であることを示唆している。この微細粒組織の安定性は、セラミックスの高温延性を支配する最も重要な因子である。また、変形応力の低下が破断伸びの増大とよく一致しており、変形応力の低下により超塑性変形が容易となり優れた延性を示すという超塑性セラミックスの一般的な特徴と一致している。それらに加えて、破断時の曲線の形状は、1400℃における初期ひずみ速度の大きなものでは即時的な破断を示し、その他の変形温度や初期ひずみ速度のより小さなものでは緩やかに破断している様子を示しているように思われる。

Table 4.4 からは、1400℃の変形温度では 100%以上の破断伸びを得ることは出来なかったが、1500℃ではほとんどの試料において 100%以上の伸びが得られ、試料によっては $1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の速い初期ひずみ速度でも超塑性伸びが得られることが分かる。

高温変形挙動について得られたこれらの結果を観察すると、一部例外はあるが大体の傾向として、初期ひずみ速度の減少に伴い変形応力は大きく低下し、それと共に破断伸びが増大することを示している。これは、すべての試料の真応力-真ひずみ線図から直接判断できる。また、A30Z系における3種類の変形温度での試験結果は、それぞれの試料において、変形温度の上昇に伴い変形応力は大きく低下し、それと共に破断伸びが増大することを示している。例えば、A30Z4Yにおける初期ひずみ速度が $3.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の引張試験では、変形温度が 1400℃から

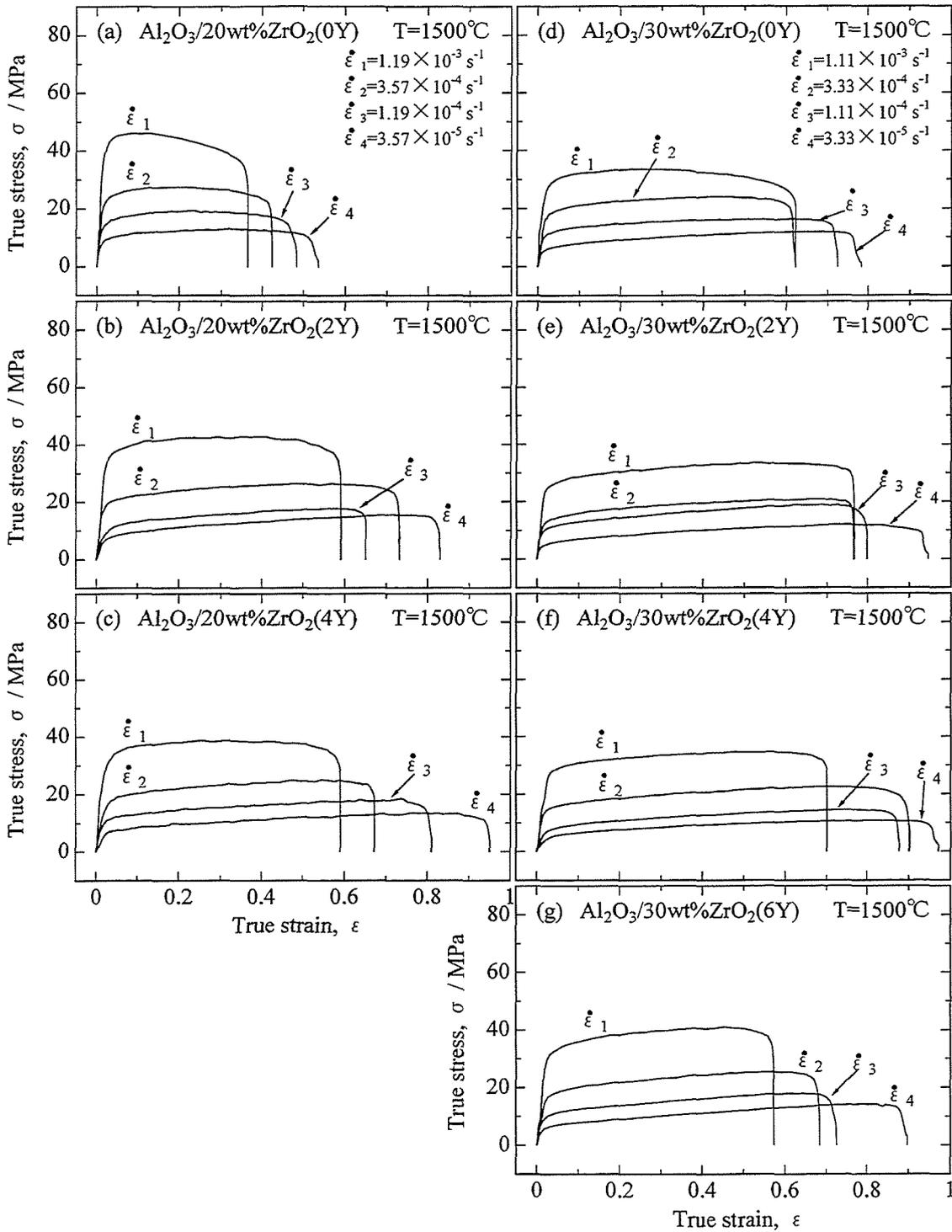


Fig. 4.5 True stress-true strain curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ composites deformed for various strain rates at 1500°C . ; (a) 0Y, (b) 2Y, (c) 4Y doped $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ and (d) 0Y, (e) 2Y, (f) 4Y, (g) 6Y doped $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$.

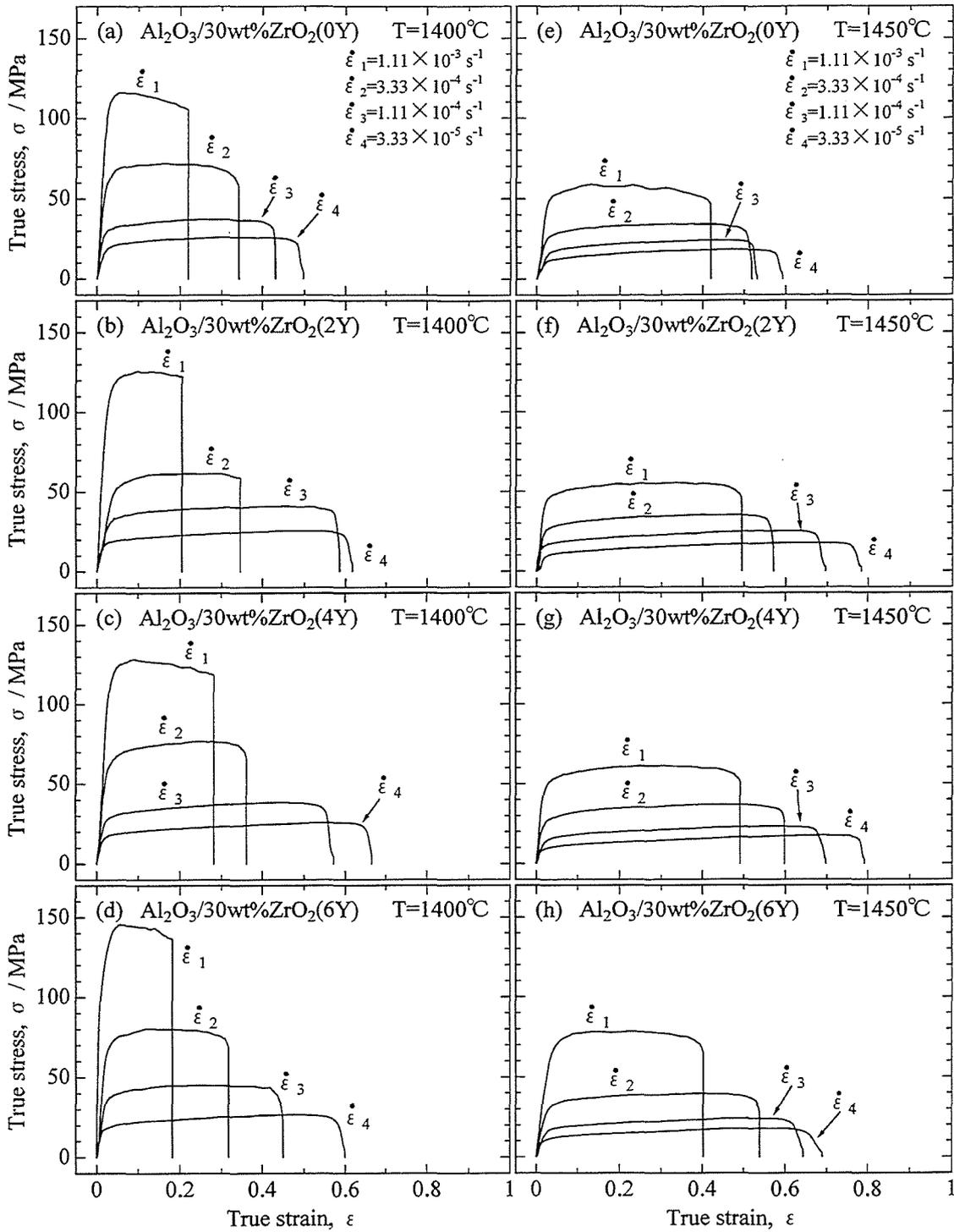


Fig. 4.6 True stress-true strain curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ deformed for various strain rates ; (a) 0Y, (b) 2Y, (c) 4Y, (d) 6Y at 1400°C and (e) 0Y, (f) 2Y, (g) 4Y, (h) 6Y at 1450°C .

Table 4.4 Elongation to failure, e (%) and 10% flow stress, σ /MPa in Al_2O_3 /20wt% ZrO_2 and Al_2O_3 /30wt% ZrO_2 composites.

| | Strain Rate, $\dot{\epsilon}/\text{s}^{-1}$ | | | | | | | |
|----------|---|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| | 3.33×10^{-5} | | 1.11×10^{-4} | | 3.33×10^{-4} | | 1.11×10^{-3} | |
| | e | σ | e | σ | e | σ | e | σ |
| T=1500°C | | | | | | | | |
| A20Z0Y | 71.0 | 11.7 | 62.3 | 18.0 | 53.0 | 26.8 | 44.1 | 46.0 |
| A20Z2Y | 129.5 | 9.5 | 91.7 | 13.2 | 108.0 | 22.4 | 80.6 | 46.0 |
| A20Z4Y | 158.8 | 8.5 | 124.9 | 13.2 | 95.9 | 20.4 | 80.5 | 36.9 |
| ----- | | | | | | | | |
| A30Z0Y | 119.0 | 7.9 | 106.5 | 13.7 | 86.1 | 21.1 | 86.4 | 32.1 |
| A30Z2Y | 157.5 | 7.0 | 122.3 | 12.9 | 115.2 | 15.9 | 115.5 | 28.6 |
| A30Z4Y | 164.0 | 6.5 | 140.5 | 9.5 | 146.4 | 17.1 | 101.5 | 30.8 |
| A30Z6Y | 145.2 | 7.8 | 106.5 | 12.3 | 98.0 | 20.1 | 77.3 | 35.9 |
| ----- | | | | | | | | |
| T=1450°C | | | | | | | | |
| A30Z0Y | 80.7 | 14.3 | 70.0 | 20.2 | 67.7 | 21.1 | 86.4 | 32.1 |
| A30Z2Y | 119.0 | 12.3 | 99.8 | 19.5 | 77.0 | 30.9 | 64.0 | 52.1 |
| A30Z4Y | 120.7 | 12.1 | 100.9 | 18.4 | 81.8 | 32.4 | 63.4 | 57.6 |
| A30Z6Y | 99.4 | 13.5 | 90.3 | 19.5 | 71.5 | 36.0 | 49.5 | 77.1 |
| ----- | | | | | | | | |
| T=1400°C | | | | | | | | |
| A30Z0Y | 64.2 | 23.3 | 53.8 | 34.3 | 40.8 | 70.8 | 24.4 | 115.3 |
| A30Z2Y | 85.4 | 21.2 | 79.7 | 37.3 | 41.4 | 59.4 | 22.7 | 125.9 |
| A30Z4Y | 94.5 | 20.5 | 77.2 | 33.1 | 43.6 | 72.1 | 32.6 | 127.8 |
| A30Z6Y | 82.2 | 22.2 | 56.8 | 42.8 | 37.5 | 78.9 | 20.0 | 143.9 |

1450°C, 1500°Cへと上昇するにつれ, 変形応力は 20.5MPa から 12.1MPa, 6.5MPa へと低下し, それに伴い破断伸びは 94.5%から 120.7%, 164.0%と増大している. これらの結果は, 本研究で用いた試料が, 超塑性セラミックスにおいて見られるひずみ速度依存性と温度依存性を持っていることを現している.

さて, 本研究の主題である Y_2O_3 添加量および ZrO_2 添加量による影響を調査するため, それぞれの試料とその破断伸びについて整理した. Fig. 4.7 は, 1500°Cで試験されたすべての試料のそれぞれの初期ひずみ速度における破断伸びを ZrO_2 に添加されている Y_2O_3 量に対してプロットしたものである. 一部例外はあるが, ほとんどの条件において 4Y 試料が延性が一番大きく, 次いで 2Y 試料となっており, 0Y, 6Y 試料はそれらより延性が小さい. 0Y と 6Y とでは, 初期ひずみ速度が小さい場合には 6Y の方が大きな延性を示し, ひずみ速度が一番大きい $1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では 0Y の方が延性が大きくなる傾向があるように見える. これらは, A30Z 系での 1400°C と 1450°C で行った試験においても同様の結果が得られた. また, ZrO_2 添加量について比較すると, 同じ初期ひずみ速度においては A30Z 系は A20Z 系よりも破断伸びが大きいことが分かる.

高温変形挙動の結果は, 本研究で使用した試料においては, Y_2O_3 や ZrO_2 の添加量により高温延性が影響を及ぼされることを示している.

(3) ひずみ速度感受性指数 m

各試料の 10%真ひずみにおける変形応力と初期ひずみ速度の両対数プロットを Fig. 4.8 に示す. 測定したすべての初期ひずみ速度および変形応力の範囲にわたって, いずれの試料においても, 単一の直線関係が認められた. これらの直線の勾配から得られるひずみ速度感受性指数 m は, A20Z 系では 0.39~0.42 となり, A30Z 系では 0.42~0.49 の範囲であった. この値は一般的な超塑性セラミックスで得られる値と一致している. これらの m 値は, Y_2O_3 添加量の増加に伴い大きくなっており, A20Z 系に比べよく伸びる A30Z 系の方が 0.01~0.06 程度高い値を示した.

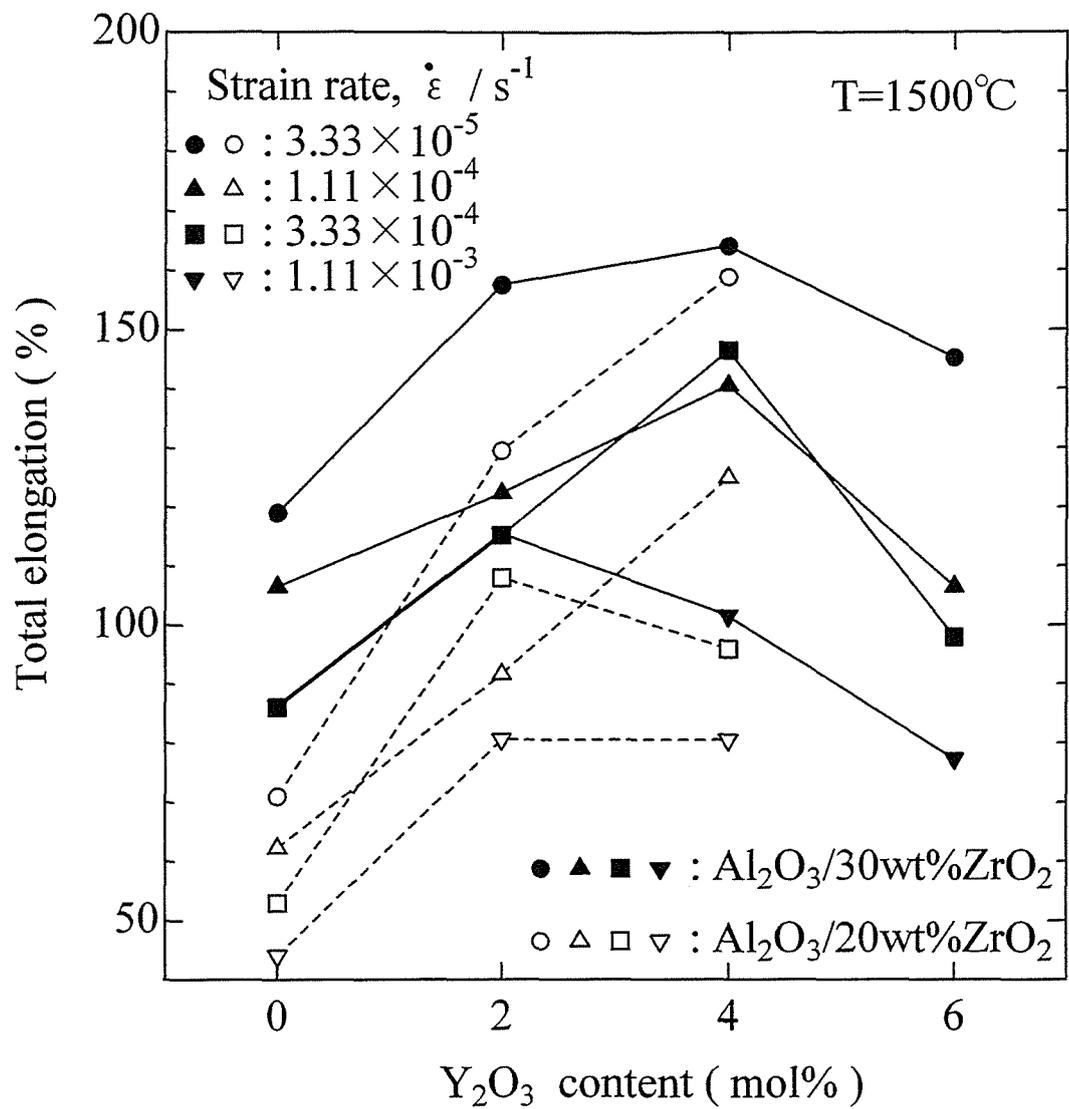


Fig. 4.7 Elongation to failure against Y₂O₃ content in Al₂O₃/20 and 30wt%ZrO₂ composites deformed for various strain rates at 1500°C.

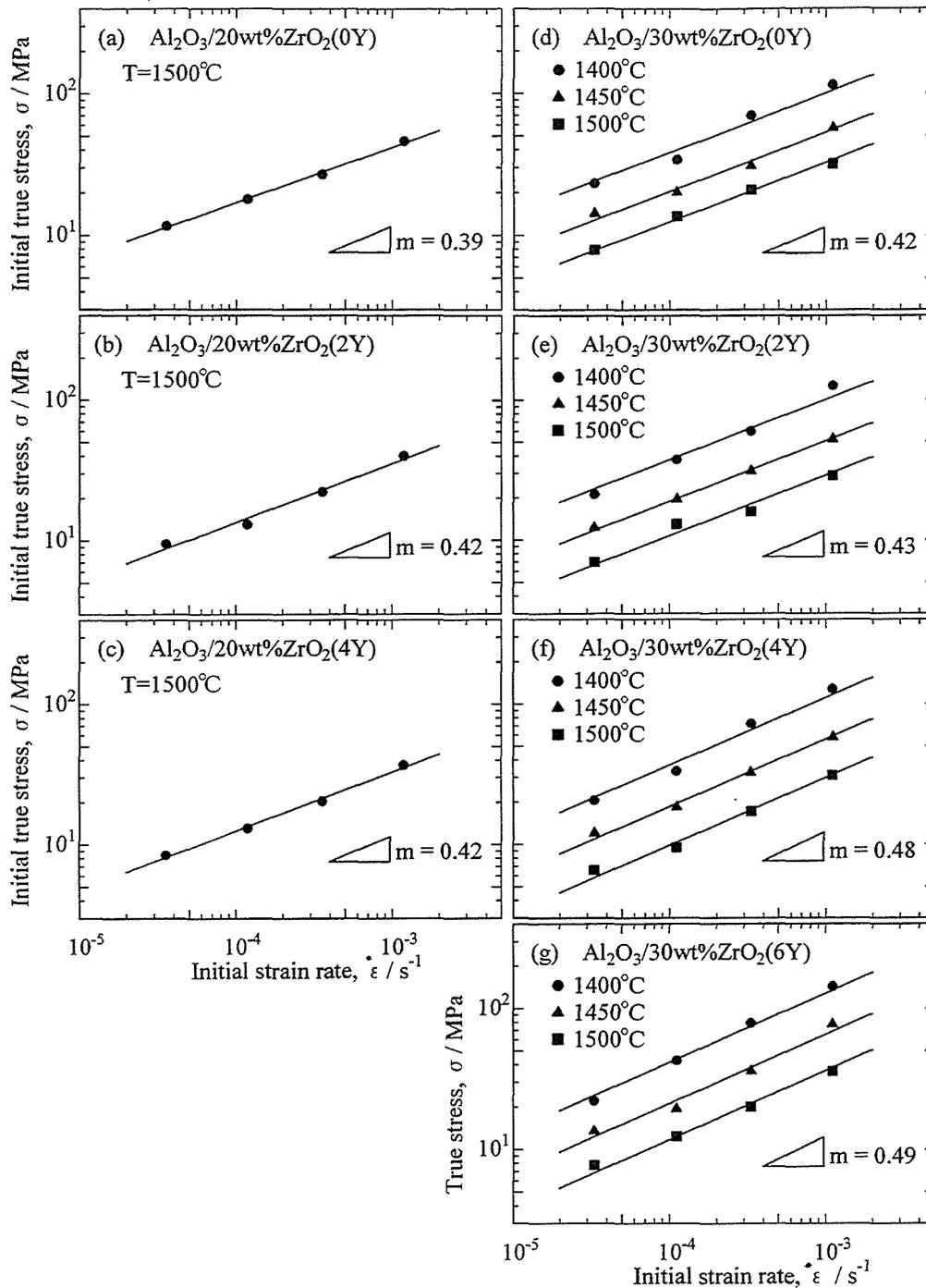


Fig. 4.8 Log-log plot of 10% flow stress, σ against strain rate, $\dot{\epsilon}$ at various temperatures in $\text{Al}_2\text{O}_3/20$ and $30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ composites. The data show a linear relationship at each temperature with a strain rate sensitivity exponent, m from 0.39 to 0.42 in $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ and from 0.42 to 0.49 in $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$.

4.3.3 変形後の結晶粒組織

変形後の結晶粒組織の観察は、変形温度 1500°C、初期ひずみ速度 $3.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で試験した A20Z4Y およびすべての A30Z 系の試料について行われた。Fig. 4.9 に A30Z2Y の SEM 写真を示す。ここで、試験片のチャック部の写真は結晶粒の静的変化を、破断部のそれは動的变化を観察するためのものである。変形前後の結晶粒を比較するため、焼結体の写真も一緒に示した。なお、引張方向は写真の水平方向である。

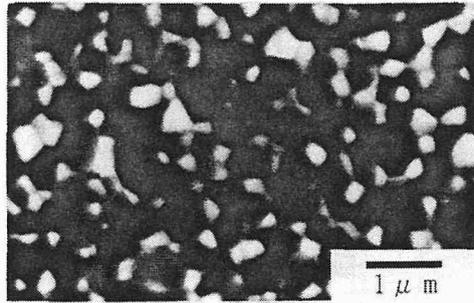
観察したすべての試料について共通していることは、均質な部分において静的及び動的な結晶粒成長が顕著に起こっており、破断部の Al_2O_3 は引張方向へわずかに粒伸長しているものの全体としてはほぼ等軸な結晶粒組織であったことである。さらに、Fig. 4.10 に示すように 破断部の先端では、空孔の連結による空洞化と、その後の成長が引張軸に対して垂直に進行していることが見られた。これは一般的な超塑性セラミックスと同様の傾向である。A20Z4Y 試料と A30Z4Y 試料との間に結晶粒組織に関して特別の差異は認められないので、以下に A30Z 系の観察をもとに、 Y_2O_3 添加量の違いによる結晶粒組織の変化を記述する。

0Y の試料については、Fig. 4.11 に示すように 焼結体で見られた粗大粒がそのままの状態に成長しており、破断部では粗大粒付近に比較的大きな空洞が存在していることから早期のき裂発生の発端となっていたと考えられる。セラミックスの超塑性においては、結晶粒の微細化が変形応力を減少させることや、粒界の空孔の連結や成長が破断を導くことを考えると、この試料に存在する粗大粒が、高温変形中の変形応力と空孔の発生の確率を増大させることは容易に想像できる。

2Y および 4Y 試料においては、破断部に $1 \mu\text{m}$ 程度の空孔が粒界 3 重点、4 重点の位置に多量に分布していた。これは、結晶粒界よりも粒界多重点に多く空孔が形成されるというこれまでの観察と一致している。

6Y 試料の破断部では、2Y、4Y と同様な空孔の分布が見られたが、Fig. 4.12 に示すような他の試料では観察されなかった深みのある大きなき裂が存在していた。これらは、変形前の焼結体にすでに存在していたき裂 (Fig. 4.2(g)) から成長したものであると考えられる。但し、このき裂が破断の直接の原因であったという証拠はなく、この SEM 観察からは判断できなかった。

(a) as-sintered specimen



(b) gripped region



(c) fractured region

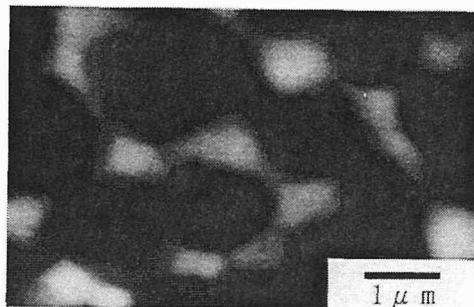


Fig. 4.9 SEM micrographs of (a) as-sintered specimen and (b) gripped region and (c) fractured region in $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ deformed 157% at 1500°C for a strain rate of $3.33 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$.

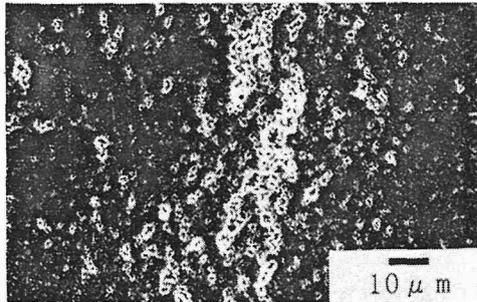


Fig. 4.10 SEM micrograph of cavities observed at the fractured region in Al₂O₃/30wt%ZrO₂(2Y). Tensile axis is horizontal.

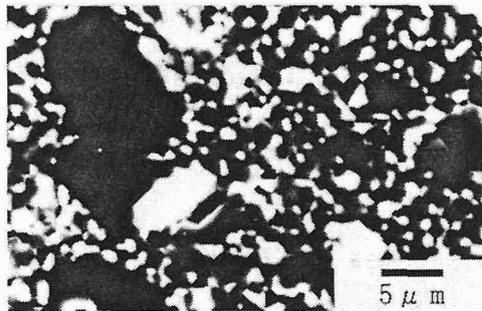


Fig. 4.11 SEM micrograph of coarse grains and cavities observed at the fractured region in Al₂O₃/30wt%ZrO₂(0Y).

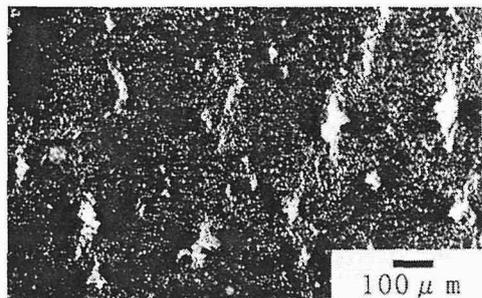


Fig. 4.12 SEM micrograph of cracks observed in Al₂O₃/30wt%ZrO₂(6Y).

また, 変形温度 1500°C, 初期ひずみ速度 $3.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の試験条件における A30Z 系の試料の破断後の試料の結晶粒径を Table 4.5 に示す. 0Y については, 粗大粒により正当な結晶粒径の評価が行えないので除外した. 参考のため, これらの試料の試験開始から破断までに要した変形時間も併記した.

この表からは, チャック部の静的な結晶粒成長に加えて 破断部では変形によるひずみ誘起結晶粒成長が起こっていることが分かる. Y_2O_3 添加量により A30Z 系の試料を比較すると, 6Y 試料が最も結晶粒成長が小さく, 4Y, 2Y の順に大きくなっている. しかしこれらは, 変形前後の 2 点での結晶粒径の値のみでしか評価していないので, このデータだけから結晶粒成長を論じることはできないと思われる. 粒成長の速度論は, 結晶粒組織の種類や成長メカニズムなどにより様々な関係式が存在する. したがって, 本研究における結晶粒成長の詳細な調査を行う必要があるが, 粒成長の速度論を目的としていないので, これ以上の評価は行わない.

これまで見てきたように, Y_2O_3 添加量の違いによる焼結体の結晶粒組織が 高温変形に影響を及ぼし, 破断後の結晶組織にも現れていると考えられる.

Table 4.5 Grain size of $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ composites deformed at 1500°C for a strain rate of $3.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ with data of initial grain size and deformation time.

| Specimen | Initial Grain size (μm) | Grain size of Failed specimen (μm) | | Deformation Time (s) |
|----------|--------------------------------------|---|------------------|----------------------|
| | | Gripped region | Fractured region | |
| A30Z2Y | Al_2O_3 | 0.771 | 1.138 | 47250 |
| | ZrO_2 | 0.408 | 0.636 | |
| | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ | 0.670 | 0.965 | |
| A30Z4Y | Al_2O_3 | 0.724 | 1.201 | 49200 |
| | ZrO_2 | 0.373 | 0.660 | |
| | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ | 0.595 | 0.997 | |
| A30Z6Y | Al_2O_3 | 0.755 | 1.118 | 43500 |
| | ZrO_2 | 0.452 | 0.610 | |
| | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ | 0.642 | 0.940 | |

4.4 考 察

4.4.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ 系と $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ 系との比較

まず最初に、本研究に用いた Al_2O_3 基- ZrO_2 系複合材の ZrO_2 の添加量による2種類の試料の比較から始めることにする。

Fig. 4.7から明らかなように、A30Z系の方がA20Z系に比べて全体的に大きな伸びが得られた。これに関して、試料の結晶粒の微細化と結晶粒成長の抑制が変形応力を低下させ大きな延性を達成するという観点から、次の三点を考慮に入れると十分に説明できると考えられる。

第一点として、Okadaら⁽⁴⁾は、 Al_2O_3 - ZrO_2 系複合材において ZrO_2 の含有量が増加することにより Al_2O_3 粒同士の界面に対して Al_2O_3 粒と ZrO_2 粒との界面が多くなるので Al_2O_3 の結晶粒の成長速度が低下することを指摘している。本研究の場合、A30Z系はA20Z系より ZrO_2 の含有量が多いため $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 粒界面が多くなり、A30Z系の Al_2O_3 粒の成長速度がA20Z系のものより遅くなり、前者の Al_2O_3 粒径は後者のそれより小さいことになる。

第二点として Al_2O_3 - ZrO_2 系平衡状態図によると、焼結温度が 1500°C では Al_2O_3 と ZrO_2 とはほとんど固溶しない。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3/0.1\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ について TEM-EDS分析を行った研究報告^(1,2)によると、 Al_2O_3 の粒界に Zrが偏析していることが明らかになっている。このことから、A30Z系の方がA20Z系よりも Zrの Al_2O_3 粒界への偏析が顕著になり、 Al_2O_3 の粒成長をより抑制するという考え方である。

第三番目として、Table 4.3からも明らかなように Al_2O_3 の粒径はA30Z系の方がA20Z系より小さく、逆に ZrO_2 の粒径はA30Z系の方がA20Z系より大きい。このことは、A30Z系中の ZrO_2 の体積はA20Z系のものより大きいために ZrO_2 個々の粒径はA30Zの方が少し大きい、個数はかなり多いことになる。そのため ZrO_2 粒子が Al_2O_3 粒の中により多く分散し、 Al_2O_3 粒の成長に対するピン止め効果により、 Al_2O_3 粒子の成長が抑制される。これを支持する考察として、Green^(1,3)の論文がある。彼は、その中で Al_2O_3 - ZrO_2 系複合材は7.5vol%以上の ZrO_2 を含む場合、 ZrO_2 粒子は Al_2O_3 粒界をピン止めする働きがあり、 Al_2O_3 粒子の粒成長を抑制するとしている。さらに、佐久間^(1,4)も、 Al_2O_3 - ZrO_2 系の ZrO_2 第二相分散粒子

による結晶粒成長の抑制作用において、その結晶粒径の分布は ZrO_2 添加量により異なり、 ZrO_2 の体積分率が大きいほど Al_2O_3 粒と ZrO_2 粒との寸法差が小さくなり Zener⁽¹⁵⁾ ピン止め効果が大きくなることを解説している。この関係は、本研究においても見られた現象である。

次に、高温変形における破壊に重要な役割を果たす空孔の形成や結晶粒界強度の観点から考察を行うことにする。Chenら⁽¹⁶⁾ は、粒界エネルギーと結晶粒界のなす二面角との相互関係から、 Al_2O_3 - ZrO_2 系複合材の二相微細構造の観察を行い、粒界エネルギーは、 Al_2O_3/Al_2O_3 , $c-ZrO_2/c-ZrO_2$, $Al_2O_3/c-ZrO_2$, $Al_2O_3/t-ZrO_2$, $t-ZrO_2/t-ZrO_2$ 粒界の順番に低くなることを報告している。高い粒界エネルギーは低い結合強度を持つことに注意し、この結果に従うと、 Al_2O_3/Al_2O_3 粒界は他の粒界に比べて空孔が発生し易い傾向があることになる。また、岡田⁽¹²⁾ は、 $Al_2O_3/10wt\%ZrO_2(2.5Y)$ 試料における $1500^\circ C$ の変形でのキャビティの形成サイトは、結晶粒界よりも粒界3重点、4重点に優先的に形成されるが、 Al_2O_3/Al_2O_3 粒界、 ZrO_2/ZrO_2 粒界や Al_2O_3/ZrO_2 粒界による差異は認められないことを報告している。これは、変形後の試料において粒界3重点や4重点に空孔が多く見られた本研究の観察と一致しているように思われる。これらの報告を本研究で得られた結果に当てはめると、次のように考えることができる。

まず、粒界3重点、4重点において空孔が生成され、それが結晶粒界に沿って成長しながら他の空孔と連結し破断にいたるといふ破断のメカニズムを考えると、空孔の成長はより結合強度の弱い Al_2O_3/Al_2O_3 粒界を優先的に選択すると思われる。従って、 ZrO_2 添加量の小さい A20Z 系は A30Z 系よりも Al_2O_3/Al_2O_3 粒界が多いので、A30Z 系は A20Z 系よりも延性が大きくなると思われる。

以上、安定な変形のための微細粒と粒成長の抑制、および破壊の原因である空孔の形成と連結という2つの観点から検討し、A30Z 系が A20Z 系よりも大きな延性を示すことを説明した。

4.4.2 超塑性特性に及ぼす Y_2O_3 添加の影響

本実験において、 Y_2O_3 の添加量が破断伸びに大きく影響することが明らかとなった。(Table 4.4, Fig. 4.7) 焼結体の結晶粒径が小さく結晶粒組織が均質である

方が破断伸びが大きかったという結果から、焼結体の結晶粒組織の違いが破断伸びに影響を及ぼしたと考えられる。Al₂O₃とZrO₂が固溶していないことはX線回折の結果からも明らかであるが、ZrO₂に固溶するY₂O₃も、イオン半径(Al³⁺:0.051nm, Y³⁺:0.092nm, Zr⁴⁺:0.079nm)の違いなどによりAl₂O₃中にはほとんど固溶しない。このことは、Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃系の三元平衡状態図⁽¹⁷⁾からも理解される。すなわち、Y₂O₃の添加はまずそれを固溶するZrO₂粒の粒成長に影響を及ぼし、その結果、焼結体のAl₂O₃粒を含めた結晶粒組織に影響を与え、破断伸びの変化をもたらしたと考えることができる。

そこでまず最初に、ZrO₂の結晶粒径について考察する。正方晶ジルコニア多結晶(TZP)および部分安定化ジルコニア(PSZ)は結晶粒成長を起こし難いことはよく知られているが、この現象に対する解釈についてはいくつかの説が提案されている。

Chenら⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾は、正方晶ジルコニアの様々な添加元素による結晶粒成長を調査した結果、t相(正方晶)の粒成長が遅い理由は空間電荷理論によれば異電荷添加元素(Y³⁺, Yb³⁺, In³⁺, Sc³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺など)のt相粒界への偏析を誘起し、それが不純物として粒成長に対するドラッグ作用が働くためであると説明している。Leungら⁽¹⁹⁾は、ZrO₂-Gd₂O₃を二相領域に加熱した場合に粒成長が遅くなる理由として、Gdの分配が起こる結果、結晶粒間の組成の違いがあるためと説明している。Stotoら⁽²⁰⁾は、ZrO₂-Y₂O₃系でのYの分配のメカニズムについて、物質移動を伴う液体相を経由した溶解/析出反応に基づいたプロセスであると結論付けている。また、彼らはt相の粒界の方がc相の粒界よりYの偏析の割合が高いこともESDで確認している。Yoshizawaら⁽²¹⁾は、4Y-TZPの1700°Cにおける結晶粒成長が粒界拡散支配の4乗則に従うことを観察し、Y³⁺イオンの粒界拡散による平衡分配が二相領域の粒成長速度を表すとしている。しかしその後、Sakumaら⁽²²⁾は、Yの二相分配における4Y-TZPの粒成長は格子拡散支配の3乗則のプロットを行うと合理的な活性化エネルギーが得られることを示した。この研究により、二相混合組織(4Y-TZP)の粒成長はt相単相(1.5Y-TZP)やc相単相(8Y-TZP)よりも遅いことを実験的に明らかにした。

これらの結果を考慮に入れ、本研究の主題であるY₂O₃添加の影響をA30Z系の0Y, 2Y, 4Y, 6Y試料の実験結果に基づいて考察する。

Y_2O_3 添加量の違いによる ZrO_2 結晶粒組織の変化は 次のように考えることができる。

まず、0Y 試料は引張変形温度(1400~1500°C)で t 相であり、粒界への若干の不純物の析出はあるものの Y_2O_3 を含有しないため Y^{3+} の ZrO_2 粒界への偏析は起こらない。そのため、 ZrO_2 に対する Y_2O_3 の結晶粒成長の抑制効果がなく、 ZrO_2 の粗大粒が生成する。その結果、 Al_2O_3 の粒成長をピン止め効果により抑制する微細な ZrO_2 粒が少なくなり、 Al_2O_3 の粗大化をも誘起して不均質な結晶粒組織になったと考えられる。

次に、2Y 試料は 変形温度ではその結晶粒界に偏析の多い t 相単相であり、これらの ZrO_2 粒が Al_2O_3 粒子間に分散した混合組織となっている。そして ZrO_2 粒のピン止め効果により、この試料は均質で粒径の小さい結晶粒組織となっている。

4Y 試料では、引張変形温度で t 相と c 相の割合がほぼ同程度となっていることが ZrO_2 - Y_2O_3 平衡状態図から推測されるが、焼結体の室温での X 線回折プロファイルの観察からは t 相の方が多いたことが分かる。この試料の粒径は、二相混合組織のため 単相の 2Y 試料より僅かに小さくなっている。

6Y 試料は、 Y^{3+} の偏析の少ない c 相単相の組織であり、この試料の結晶粒径は 4Y のものより大きいとその差は僅かである。(Table 4.6) この試料の組織の特徴は、Fig. 4.2(g)に見られるような大きなき裂の存在であるが、その原因は目下調査中である。

これらを踏まえて、まず 大きな伸びを示した 2Y と 4Y 試料について考察を進める。

t 相と c 相の二相領域に位置する 4Y 試料が t 相単相の 2Y 試料より結晶粒径が小さかったことは、既述の結果と一致する。⁽²²⁾ そして、この粒径が小さいことが 4Y 試料の伸びが大きい原因であると考えられる。結晶粒径の僅かな差異は、次のように考えることができる。4Y 試料の ZrO_2 粒は 1500°C で最大の伸び(164%)を示したが、その時の初期ひずみ速度($3.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)から この温度で 15 時間保持されていることが分かる。この間に個々の ZrO_2 粒の間には Y の二相分配が起こっていることが想像されるが、この時間内で相分離したとしても 例えば ZrO_2 粒の濃度は 3~5mol% Y_2O_3 の範囲内に分離した準安定状態にあると考えられる。この考えは、Leung ら⁽¹⁹⁾ の ZrO_2 - Gd_2O_3 、Stoto ら⁽²⁰⁾ および Sakuma ら⁽²²⁾ の ZrO_2 - Y_2O_3

における準安定な相分離に関する研究から推察できる。従って、準安定二相領域では個々の ZrO_2 粒内の Y_2O_3 が安定相（t相またはc相）への相分離の途中段階での大きな濃度差を生じていることと、 ZrO_2 粒界での Y_2O_3 の偏析とによって ZrO_2 粒が t相単相とか c相単相のものより粒成長が遅くなると推察できる。この結晶粒の成長速度の遅さが高温変形中の結晶粒の安定化をもたらし、低い変形応力により大きな延性を示すと考えられる。

6Y 試料については、結晶粒径は小さいにもかかわらず、2Y や 4Y 試料よりも破断伸びはかなり小さかった。これは、組織内に多数存在するき裂による影響のためであると思われる。このき裂の存在により、き裂先端に応力集中を生じさせ材料を弱化させたことが考えられる。

0Y 試料は、粗大粒が変形に際して 応力集中や空孔の優先的な形成サイトとして働き、安定した高温変形が達成できなかったことが考えられる。

これまで述べてきたことにより、焼結体の結晶粒径が $4Y < 6Y < 2Y < 0Y$ の順に小さかったことや、高温延性が $4Y > 2Y > 6Y > 0Y$ の順に大きかった事実に対して 定性的な説明を与えた。

セラミックスの超塑性には微細粒組織が重要であることは本研究においても明らかとなったが、それに加えて、高温変形には粒界ガラス相の存在が大きな役割を果たすことがよく知られている。このガラス相の存在により、高温変形応力を低下させ、変形可能な温度域を低下させることが可能になる。また、粒界強度や物質移動のしやすさが変化し 変形機構そのものにも影響を及ぼすので、高温延性には非常に重要な要因である。粒界ガラス相は、ときには粗大な空孔の生成をもたらし、変形応力の低下が必ずしも延性の改善につながるわけではないが、適当なガラス相の添加により、1000%を超える伸びを示すセラミックスの報告もなされている。⁽²³⁾ TZP においては、この粒界ガラス相の存在は無視できないものとして多くの研究者に認識されている。Stoto ら⁽²⁰⁾ は、不純物の存在が粒界ガラス相を形成するのに重要な役割を果たしていると報告している。そして、300ppm 程度の不純物が存在すれば粒界ガラス相が観察されるとしている。これに対して、本実験に用いた試料の不純物の量は、Table 4.1 および Table 4.2 から計算すると 64~143ppm 程度である。従って、粒界にはガラス相が存在しないと考えられ、Stoto ら⁽²⁰⁾ の観察のように 存在しても粒界 3 重点や 4 重点にごく

僅かであると思われる。このように、本研究においては、試料の結晶粒界にはガラス相がない高温変形であり、 Y_2O_3 添加量による粒界ガラス相への影響は考慮しなくてよいと考える。

4.4.3 変形機構

Fig. 4.9 に示したように 破断後の結晶粒がほぼ等軸粒であったことや粒界多重点に空孔が多いこと、Fig. 4.8 における 変形応力とひずみ速度の両対数の直線性、および、ひずみ速度感受性指数 m が 0.5 程度であったことや変形応力がひずみ速度に強く依存することなどにより、本研究の範囲内では、用いた試料の高温変形機構は単一の変形機構が支配的であり、一般の超塑性セラミックスと同様に、粒界すべりが主なものであると思われる。

この粒界すべりを律速する緩和機構について論じるため、A30Z 系について、以下のような検討を行った。

(1) 活性化エネルギー Q

変形の活性化エネルギーは、変形機構を論じる上で重要なパラメータである。本研究の範囲内では単一の変形機構が支配的であることにより、A30Z 系の活性化エネルギーを応力特定法によって評価した。

ここでは、一定応力を $\sigma = 25\text{MPa}$ として、それぞれの変形温度において この σ を与えるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を、変形応力とひずみ速度の両対数プロット (Fig. 4.8) から読み取り、 $1/T$ に対して $\ln \dot{\epsilon}$ をプロットした。Fig. 4.13 にそれぞれの試料のプロットを示す。これらには直線関係が成り立ち、その勾配から求めた活性化エネルギー Q の値は 636~714 kJ/mol と Y_2O_3 添加量により変化していることが分かる。この結果を Y_2O_3 添加量に対してプロットしたものを Fig. 4.14 に示す。0Y 試料を除くと Y_2O_3 添加量の増大に伴い 714 から 636 kJ/mol へと直線的に減少していることが分かる。0Y 試料の活性化エネルギーが一番低いのは、変形応力も相対的には大きく あまり大きな伸びを示さなかったことと矛盾しているように思われる。また、 Y_2O_3 添加試料の直線的な減少についても、6Y 試料における同様の理由により説明がつかないと考える。なぜなら、活性化エネルギーの変化は、この複

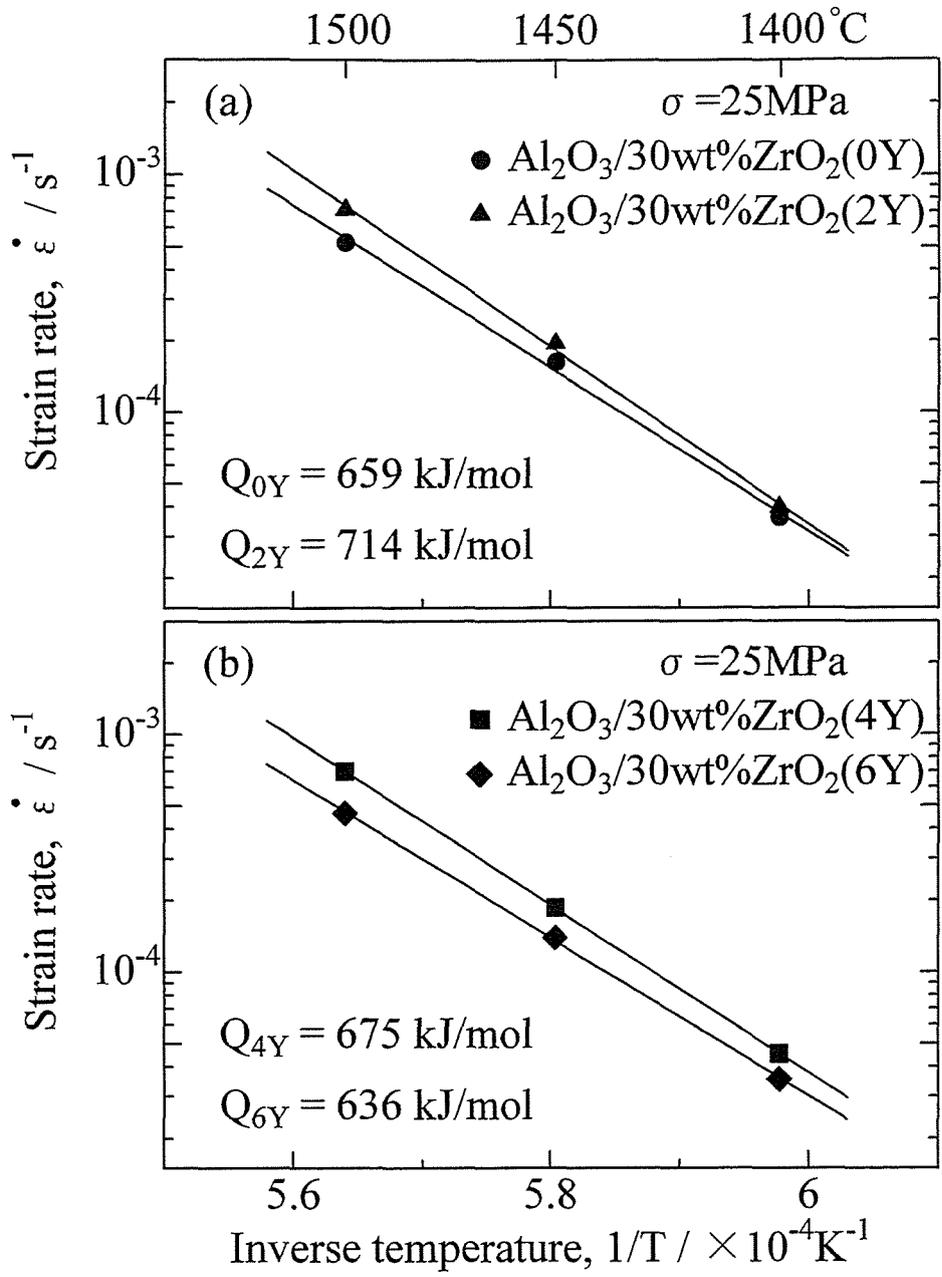


Fig. 4.10 Arrhenius plot of strain rate, $\dot{\epsilon}$ against reciprocal temperature, $1/T$ in $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ composites with (a) 0Y, 2Y and (b) 4Y, 6Y. The data show a linear relationship in every specimen with the activation energy, Q of 659, 714, 675, 636 kJ/mol, respectively.

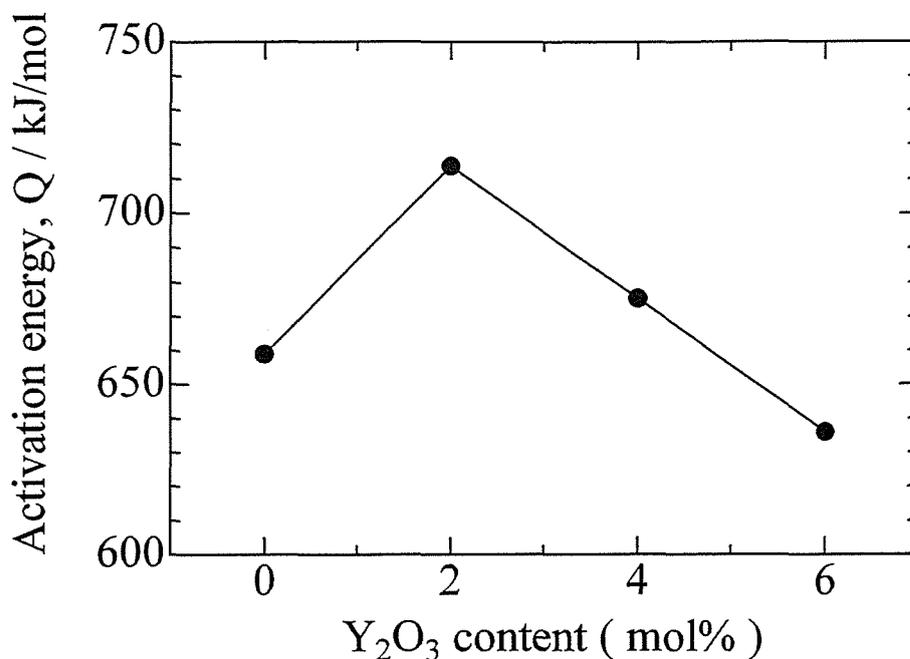


Fig. 4.14 A plot of activation energy, Q against Y_2O_3 content in $Al_2O_3/30wt\%ZrO_2$ composites.

合材における粒界すべりの抵抗の相違を表すと 著者は考えるからである。また、構成方程式(3.4)を注意深く観察すると、結晶粒成長がなく 定数 A が温度に依存しないならば、活性化エネルギー Q は一定のひずみ速度における変形応力の温度依存性を反映している。すなわち、大きな Q 値は、温度変化による変形応力の大きな変化を表すことになる。Table 4.4の結果を見ると、それぞれの試料の活性化エネルギーの大きさと変形応力の温度依存性は対応していないので、これも矛盾している。これらの矛盾点について、現在得られているデータからはこれ以上の考察は不可能であり、詳細については調査が必要である。

Al_2O_3 - ZrO_2 系複合材において活性化エネルギーが ZrO_2 含有量に依存するという報告^{(2) (4) (24)}があるように、 Y_2O_3 添加量により活性化エネルギーの値が変化すると考えるのは合理的なことのようには思えるが、データの信頼性や誤差などを考慮すると、結論を導くには更に詳細な検討が必要であろう。

それでは次に、得られた活性化エネルギー Q の値の大きさについて考察を進めることにする。Al₂O₃-ZrO₂ 系の拡散データは報告例がないが、粒界拡散を仮定して各種試験方法により活性化エネルギーを評価した例がいくつか報告されている。Wang ら⁽²⁵⁻²⁶⁾ は、焼結過程が粒界拡散によって支配されていることを仮定して、Al₂O₃/5~95vol%ZrO₂ の活性化エネルギーを 700±100kJ/mol と報告している。Wakai⁽²⁴⁾ は、Al₂O₃/20wt%ZrO₂ の超塑性変形の活性化エネルギーとして 754 kJ/mol を報告している。Okada⁽²⁷⁾ らは、Al₂O₃/10wt%ZrO₂ (2.5mol%Y₂O₃) の結晶粒成長が粒界拡散の 4 乗則に従うことを仮定し、732kJ/mol を報告している。本研究で得られたそれぞれの試料の活性化エネルギーは 636~714 kJ/mol の範囲であり、若干低めの値ではあるがこれらの報告値とほぼ一致している。従って、本研究に用いたすべての試料の高温変形の活性化エネルギーは粒界拡散を反映したものであり、Y₂O₃ 添加量により粒界すべりの律速機構は変化しないと考える。本研究で得られた活性化エネルギーの値とこれまでの報告値を Table 4.6 にまとめた。

Table 4.6 Reported activation energy data in Al₂O₃/ZrO₂ composites.

| Investigators | Materials | Method | Q (kJ/mol) |
|--------------------------------|--|-------------------|--------------|
| Wang et al. ⁽²⁴⁻²⁵⁾ | Al ₂ O ₃ /5~95vol%ZrO ₂ (0Y&2.8Y) | Sintering | 700±100 |
| Wakai ⁽²³⁾ | Al ₂ O ₃ /20wt%ZrO ₂ (3Y) | Superplastic Flow | 754 |
| Okada et al. ⁽²⁶⁾ | Al ₂ O ₃ /10wt%ZrO ₂ (2.5Y) | Grain Growth | 732 |
| Okada ⁽¹¹⁾ | Al ₂ O ₃ /10wt%ZrO ₂ (2.5Y) | Creep | 737 |
| Present Results | Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (0Y) | Superplastic Flow | 659 |
| | Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (2Y) | | 714 |
| | Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (4Y) | | 675 |
| | Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (6Y) | | 636 |

(2) ひずみ速度感受性指数 m

ひずみ速度感受性指数 m は、応力指数 n の逆数であることは前にも述べた通りであるが、応力指数と違い 変形機構の議論には直接用いられていない。しかしながら、超塑性伸びの必要条件として m 値が 0.3 以上でなければならないことや、同じ材料に対しても異なる m 値が報告されていることなど、高温変形の重要なパラメータであることは間違いないので、ここで考察を行うことにする。

本研究で得られた m 値は、A20Z 系で 0.39~0.42 であり、A30Z 系では 0.42~0.49 であった。実験結果でも述べたが、同じ Y_2O_3 添加量に対して よく伸びた A30Z 系の方が A20Z 系よりも 0.01~0.06 程度高い値を示している。 Al_2O_3/ZrO_2 においては、 ZrO_2 添加量に依存して m 値が変化することが報告されており、Okada ら⁽⁴⁾ によると、 m 値は ZrO_2 量の減少とともに 0.45~0.55 の範囲で連続的に増加し、このような m 値の組成依存性は Al_2O_3 中の ZrO_2 量の増加に伴う変形応力の低下に対応していると結論づけている。これは、本実験のデータとは正反対の結果である。彼らのデータはほぼ同一の平均結晶粒径を持つ試料について得られたものであり、粒径の異なる我々のデータとの比較だけでは判断できない。組成による m 値の差があまりないことから、試料中の不純物の違いなどの影響の方が大きい可能性もあり、更なる調査が必要である。しかし、変形応力の低下による m 値の減少は、本研究ではむしろ逆の傾向を示しており、変形応力の低下に伴って m 値は増加すると考えられる。

また、Fig. 4.15 に m 値を Y_2O_3 添加量に対してプロットしたものを示すが、 Y_2O_3 添加量の増加に伴い m 値も増加することが本研究から明らかになった。これまで見てきたように、 Y_2O_3 添加量の増加に伴い結晶粒径が小さくなり、変形応力が減少する（但し、6Y ではどちらも若干大きくなった）が、これと m 値とは相関関係があるように思われる。Langdon⁽²⁸⁾ は、 m 値が同一材料についても不純物効果により変化することを主張しているが、これを拡張して解釈すると次のように考えられる。すなわち、本研究に用いた試料においては、 Y_2O_3 添加量の増加に伴い Al_2O_3 粒や ZrO_2 粒の粒界の化学成分が変化し、それによって m 値が増加すると考えることができる。超塑性セラミックスにおいて、 m 値の大きさは必ずしも破断伸びの大きさと対応していないことに注意すべきである。しかしながら、不純物効果に関しては現象論的には一致するものの、合理的な解釈はなされておらず、今

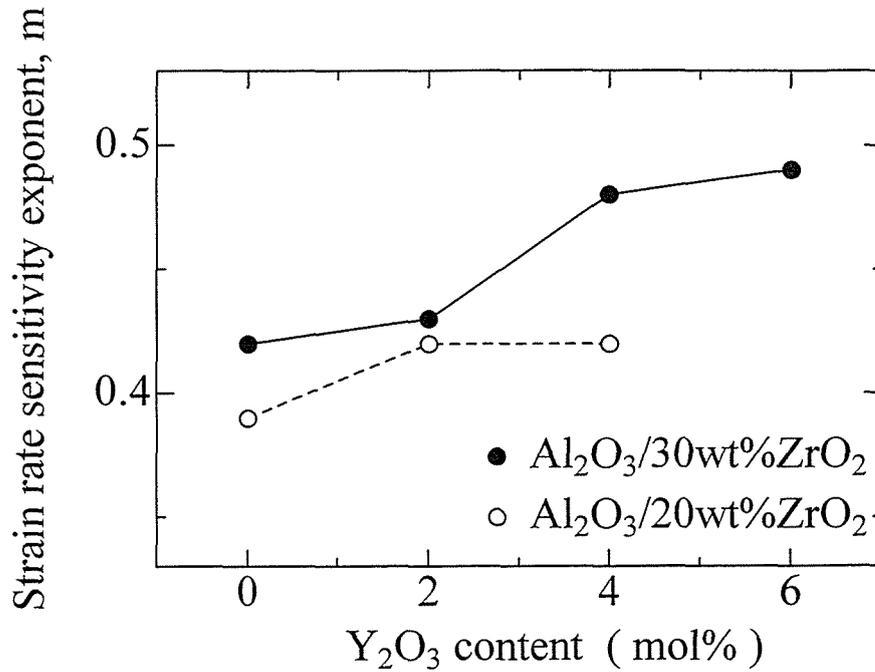


Fig. 4.15 A plot of strain rate sensitivity exponent, m against Y_2O_3 content in $Al_2O_3/20wt\%ZrO_2$ and $Al_2O_3/30wt\%ZrO_2$ composites.

後のより詳細な研究を待たねばならない。

(3) 変形機構

これまでの検討をもとにすると、本研究の範囲内で得られた試料の変形機構は、粒界拡散に律速された粒界すべりが主なものであると考えられる。そして、 ZrO_2 添加量や Y_2O_3 添加量の影響を受けず、すべて単一の変形機構に支配されている。

4.5 結 論

ZrO₂ に 0, 2, 4 および 6mol % Y₂O₃ を添加した Al₂O₃/20wt%ZrO₂ および Al₂O₃/30wt%ZrO₂ 複合材を用いて, 1400~1500°Cの間の試験温度と $3.33 \times 10^{-5} \sim 1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の初期ひずみ速度で引張試験を行い, 超塑性伸びに及ぼす Y₂O₃ 添加量の影響を調査した. その結果, 次のような結論を得た.

(1) Al₂O₃/20wt%ZrO₂ (0, 2, 4mol%Y₂O₃) と Al₂O₃/30wt%ZrO₂ (0, 2, 4, 6mol%Y₂O₃) は, ほとんどの試料において 100%以上の伸びを示した. Al₂O₃/30wt%ZrO₂ (4Y) および Al₂O₃/20wt%ZrO₂ (4Y) の試料は, それぞれ 164%と 158%の最大の破断伸びを示した.

(2) Al₂O₃/30wt%ZrO₂ 系の方が Al₂O₃/20wt%ZrO₂ 系よりも延性が大きい.

(3) Al₂O₃/20wt%ZrO₂ (0, 2, 4mol%Y₂O₃) と Al₂O₃/30wt%ZrO₂ (0, 2, 4, 6mol%Y₂O₃) は, 一部例外はあるもののほとんどの高温引張試験において,

$$4Y > 2Y > 6Y > 0Y$$

の Y₂O₃ 添加量の順に大きな伸びを示した.

(4) これらの結果は, 次のように説明できる.

4mol%Y₂O₃ を含む試料がよく伸びるのは, t+c 相の二相組織の 4Y-ZrO₂ 粒子は t 相単相の 2Y-ZrO₂ 粒子より僅かに小さいことが挙げられる. それらが, Al₂O₃ 母相の間に分散し ピン止め効果により Al₂O₃ 粒の成長を抑制する結果, 延性が大きくなった.

0 と 6mol%Y₂O₃ を含む試料があまり伸びなかったのは, それぞれの焼結体に存在していた粗大粒とき裂によるものと考えられる.

Al₂O₃/30wt%ZrO₂ 系の方がよく伸びるのは, ZrO₂ 添加量の増加によりピン止め効果が大きくなったためである.

(5) 本研究の範囲内では, すべての試料の高温変形機構は, 粒界拡散に律則された粒界すべりが主なものである.

参考文献

- (1) 岡 宗雄, 今井 眞二, 松浦 太一, 岡本 尚機 : 日本金属学会誌, 投稿中.
- (2) F. Wakai and H. Kato : *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(1988), 71.
- (3) R. Martinez, R. Duclos and J. Crampon : *Scripta Metall.*, **24**(1990), 1979.
- (4) K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: *Superplasticity in Advanced Materials*,
Jpn. Soc. Res. Superplasticity, (1991), 227.
- (5) 竹下 智, 古城 紀雄 : 日本金属学会秋期講演概要, (1991), 227.
- (6) U. Dworak, H. Olapinski and G. Thamerus : *Sci. Ceram.*, **9**(1997), 543.
- (7) ファインセラミックス事典編集委員会 : ファインセラミックス事典, 技報堂
出版(1987),
- (8) D. J. Green, R. H. J. Hannink, M. V. Swain : “TRANSFORMATION TOUGHENING of
CERAMICS” , CRC PRESS, (1989),
- (9) A. Sauveur : *The Metallography and Heat Treatment of Iron Steel*,
McGraw-Hill 2nd, (1926)
- (9) A. W. Thompson : *Metallography*, **5**(1972), 366.
- (10) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : *Eng. Fract. Mech.*, **40**(1991), 847.
- (11) 岡田 一樹 : 東京大学博士論文, (1995).
- (12) D. J. Green : *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982), 610.
- (13) 佐久間健人 : 熱処理, **32**(1992), 191.
- (14) C. Zener quoted by C. S. Smith : *Trans. Met. Soc. AIME*, **175**(1948), 15.
- (15) I-W. Chen and L. A. Xue : *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990), 2585.
- (16) W. D. Tuohing and T. Y. Tien : *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1980), 595.
- (17) I-W. Chen and L. A. Xue : *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990), 3269.
- (18) D. K. Leung, C. J. Chan, M. Rhule and F. F. Lange : *J. Am. Ceram. Soc.*,
74(1991), 2793.
- (19) T. Stoto, M. Nauer and C. Carry : *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 2615.
- (20) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : *ISIJ Int.*, **29**(1989), 746.
- (21) T. Sakuma and Y. Yoshizawa : *Mater. Sci. Forum.*, **94-96**(1992), 865.

- (22) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma : Acta Metall. Mater., 43(1995), 1235.
- (23) F. Wakai : Ph.D thesis, (1988).
- (24) J. Wang and R. Raj : J. Am. Ceram. Soc., 73(1990), 1172.
- (25) J. Wang and R. Raj : J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 1959.
- (26) K. Okada and T. Sakuma : Br. Ceram. Trans., 93(1994), 71.
- (27) T. G. Langdon : Superplasticity in Aerospace II, TMS, (1990), 3.

第 5 章

TiO₂-ZrO₂ (2Y) の超塑性特性に及ぼす TiO₂ 添加の影響⁽¹⁾

5.1 緒 言

セラミックスの超塑性材料として最初に発見された TZP は、特徴的に微細粒組織を持ち 高温においても安定で粒成長が抑制されることが知られているが、これに CeO₂, MgO, SiO₂, TiO₂ などの元素を添加させると無添加の TZP より大きな伸びを示すことが確認されている。⁽²⁻⁵⁾ 超塑性材料の開発においては、低い変形温度と高いひずみ速度で高延性を示す材料が求められている。そのため、ZrO₂ に上記添加元素を加えることにより、

- (1) 結晶粒の微細化の促進や高温での安定化の促進、
- (2) 粒界すべりの緩和機構としてのイオン拡散性の促進、
- (3) 粒界ガラス相の形成などによる 結晶粒界の適当な結合強度の保有、かつ粒界すべりに対する抵抗の減少、

などが実現されるので、材料の超塑性特性が改善される。

第 4 章で取り扱った材料は、一般的に超塑性挙動を示さないとされている Al₂O₃ の母相中に分散した ZrO₂ 第二相の存在により 超塑性を実現した複合材料の例を示した。その他に、析出型の組織や三相構造組織などにより大きな高温延性を実現できることが報告されているが、結晶構造が単相で添加元素の影響を単純化できるという観点から、本章では本質的に超塑性材料である単相材料(TZP)の延性改善の研究を行う。

Daido ら⁽²⁾ は、8mol%CeO₂-ZrO₂(2Y)を、試験条件として、1500℃、初期ひずみ速度 $2.22 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において 176%の破断伸びが得られたことを報告している。また、Oka ら⁽³⁾ は、0.5mol%MgO-ZrO₂(3Y)において、1400℃、 $3.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の条件で 236%の伸びを報告した。Kajihara ら⁽⁴⁾ は、5wt%SiO₂-ZrO₂(2.5Y)を用いて 1400℃、 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において 1038%もの伸びを得たと報告している。そして、1994 年、Tsurui と Sakuma⁽⁵⁾ は 5wt%TiO₂-ZrO₂(2.5Y)を用いて 1400℃、初期ひず

み速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において 382%もの破断伸びが得られたことを報告した。そして、1500°Cの試験温度では1400°Cよりも破断伸びが小さくなることも示した。さらに、若井⁽⁶⁾もまた、1990年頃、TiO₂添加のTZPが約300%もの破断伸びを示すことを確認している。これらの報告には、TZPにTiO₂を添加すると結晶粒径が大きくなるが変形応力は小さくなることを示しており、微細粒組織が変形応力を減少させ大きな延性が得られるという微細粒超塑性の理論とは矛盾する現象である。また、変形温度1500°Cにおいて330%もの破断伸びを示した5wt%TiO₂-ZrO₂(2.5Y)試料の破断後の粒径が2.6 μmにもなっており、超塑性の発現の臨界粒径(1 μm)よりも非常に大きいことは、他の超塑性セラミックスには見られないユニークな特徴である。

このTiO₂添加のZrO₂については、BatemanとNotis⁽⁷⁾により、9mol%MgO-ZrO₂に2mol%TiO₂を添加すると無添加のものよりも拡散が促進され、それは格子拡散の成長則と一致しているという報告がなされている。このように、結晶粒径は大きくなるにもかかわらず高温延性が増大するという事実は、一般のセラミックスの微細粒超塑性だけでは説明できない何らかの機構が働き、大きな伸びが得られているのではないかという疑問が生じる。そこで、他の材料とは異なりユニークな性質を示すTiO₂添加のTZPに着目し、この添加元素の研究を行うことにした。

このように、TZPにTiO₂を添加した試料は、添加しないTZPよりも大きな延性を示すことは確認されているが、この試料についての研究自体が少なく、その役割と添加量による超塑性に及ぼす影響は明らかになっていない。著者らは、TiO₂の添加量の相違が高温延性に影響を及ぼし、それによりTiO₂添加の役割が明らかになるものと考えている。また、この試料を調査することにより、今までの超塑性の説明とは違った観点から超塑性材料設計への指針を与えてくれる可能性があるかと期待している。そこで、TiO₂を添加することによりZrO₂の室温での破壊靱性が増大するという報告⁽⁷⁾にもとづき、本章においては、1400°Cでの様々な初期ひずみ速度における高温引張試験を行うことにより、ZrO₂(2Y)に1.5, 3, 5, 8wt%TiO₂を添加させたTZPの超塑性特性に及ぼすTiO₂の役割と添加量の影響を調査することを目的とする。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

本研究に用いた試料は、以下の通りである。

- 1.5wt% $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (2mol% Y_2O_3)
- 3.0wt% $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (2mol% Y_2O_3)
- 5.0wt% $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (2mol% Y_2O_3)
- 8.0wt% $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (2mol% Y_2O_3)

出発原料として 2mol% の Y_2O_3 を含む加水分解 ZrO_2 粉末(トーン社製, TZ-2Y) ならびに TiO_2 粉末(日清製粉社製, ルチル, 粒径 0.1~0.01 μm) を使用した。それぞれの粉末の化学組成を Table 5.1, Table 5.2 に示す。

試料の作製の手順は 4.2.1 節と同様であるが、詳細部分での差異を明らかにするため、手順通りに記述する。

準備した原料粉末を所定の組成に配合し、ジルコニアボール(ニッカトー製, ϕ 5mm ボール) とエタノール(140~200ml) と共に特殊ナイロン樹脂製容器に入れ、24 時間ボールミルを行った。アルゴン雰囲気中で乾燥させた後、250 μm の

Table 5.1 Chemical composition of the zirconia powder. (wt%)

| ZrO_2 | Y_2O_3 | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | Na_2O |
|----------------|------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|
| 95.587 | 3.66 | <0.005 | 0.007 | <0.002 | 0.018 |

Table 5.2 Chemical composition of the titania powder. (wt%)

| TiO_2 (Rutile) | Fe | Cl | Al |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| >99.9 (90.6) | 0.001 | 0.003 | 0.001 |

篩で造粒を行い、得られた混合粉末を熱処理した SKD11 製ダイスを用いて 33MPa の圧力で 1 分間単軸圧縮成形し、 $3 \times 11.5 \times 36$ mm の圧縮体を作製した。次に、この成形体を 100MPa の圧力で 2 分間 CIP 処理を施した。こうして得られた未焼結圧縮体を、大気中において 1350°C, 1400°C で 2 時間 焼結を行った。焼結時の昇温は、焼結温度まで 10°C/min の速度で昇温し、焼結温度での 2 時間の等温保持の後、炉冷にて室温まで冷却した。このようにして、約 $2.6 \times 8.5 \times 26.5$ mm³ の焼結体が得られた。

得られた焼結体を X線回折および密度測定の実験片とした。

引張試験片は、4 面を平面研削加工した後、端面に R 処理を施したダイヤモンドホイールを用いて研削加工を行い、ゲージ部の寸法が $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 13.2\text{mm}$ の首吊り型引張試験片を作製した。試験片の形状寸法は、第 4 章で用いたものと同様でありゲージ部の長さが異なるだけである。

5.2.2 X線回折

焼結体の相の同定および格子定数を測定するため、それぞれの試料を室温にて Co ターゲットを用いて X線回折を行った。ディフラクトメータの走査条件は、4.2.2 節と同様であり、回折は 20~135° の範囲で行った。

回折角 2θ は、X線回折プロファイルから 半価幅中点法を用いてピーク角度を決定した。

それぞれの試料について、測定した回折ピークと報告されている ZrO₂ の粉末 X線回折データ⁽⁸⁾ のピークとを比較することにより、それぞれのピークの相の同定とミラー面指数付けを行った。なお、報告されているピーク値は Cu ターゲットのものであり、比較のために用いた回折ピーク値は Co ターゲットの波長に修正したものである。

格子定数は、それぞれのピーク角度 2θ から、Cohen⁽⁹⁾ の式に代入し、最小自乗法により格子定数を算出した。なお、実験誤差を補正するため、試料のディフラクトメータからのずれを考慮した 外挿関数 ($=\cos \theta \cot \theta$) に対して最小自乗法を用いて $2\theta = 180^\circ$ での外挿値を 測定した格子定数とした。

5.2.3 密度測定

焼結体の密度は電子比重形を用いて、アルキメデス法によりかさ密度を測定した。相対密度（＝かさ密度／理論密度）の算出に用いた理論密度は、X線回折より求めた格子定数の値を使用して算出した。理論密度は、それぞれのTiO₂含有量に応じた単位胞質量を格子定数(実験値)から評価した単位胞体積で除したものである。ここでは、ZrO₂の理論分子量の値は、HfO₂が1.95wt%含まれているとして計算した平均分子量を採用した。

5.2.4 高温引張試験

高温引張試験は、第4章と同様であり、Fig.4.1に示すようにインストロン型万能引張試験機に自作の割型電気炉を取り付けて行った。引張試験は、大気中、4種類の初期ひずみ速度 $5.55 \times 10^{-3} \sim 3.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の一定クロスヘッド速度、試験温度 1400°Cで行った。

試験片は室温で取り付け、1時間で試験温度 1400°Cまで昇温し、試験片の温度を均質にするために20分間保持した後に引張試験を開始した。また、試験片が破断すると同時に炉を開き、空冷した。

真応力-真ひずみ線図は、体積一定の仮定の下、引張試験で得られた荷重-クロスヘッド変位曲線より変換して求めた。また、ひずみ速度感受性指数 m は、変形応力とひずみ速度の両対数プロットの直線の勾配により評価した。これらの詳細は4.2.4節に示す通りである。

5.2.5 組織観察

組織観察は、走査型電子顕微鏡を用いて行った。焼結後および破断したそれぞれの試料を切断後、観察面を鏡面研磨し熱腐食を施した。熱腐食は、500°Cまで昇温した電気炉に試料を挿入し、1.5時間で1300°Cまで昇温した後、2時間保持し炉冷した。炉の温度が500°Cまで降温した時、試料を炉から取り出した。その後、Ptをコーティングした後、SEM観察と写真撮影を行った。

試料の結晶粒径の測定は、SEM 写真により 200 個以上の結晶粒について線切片法により行い、平均切片長に Thompson 係数⁽¹⁰⁾ 1.74 を乗じて平均結晶粒径とした。

5.3 実験結果

5.3.1 焼結体の密度と結晶粒組織

(1) 結晶相の同定

X線回折プロファイルから得られた回折ピークは、 ZrO_2 の正方晶の粉末X線回折データ⁽⁷⁾ とよく一致しており、ルチルや $ZrTiO_4$ のピークは見られなかった。したがって、本研究で作製した焼結体の組織は、室温ではすべての試料において t 相単相であると考えられる。Bannister ら⁽¹¹⁾ は、 ZrO_2 が $1400^\circ C$ で最大 10wt% TiO_2 を固溶すると報告しているので、本研究結果においても 8wt% TiO_2 でも TiO_2 は $ZrO_2(2Y)$ 中に完全に固溶されていると解釈できる。

(2) 格子定数

また、X線回折により測定した格子定数を Table 5.3 に示す。Table 5.3 から、まず、焼結温度による差を比較すると、a 軸、c 軸共に焼結温度の高い $1400^\circ C$ 焼結試料の方が格子定数が大きくなり、軸比 c/a も大きくなることが分かる。また、同一焼結温度で比較すると、 TiO_2 添加量の増加と共に a 軸の値は減少し c 軸の値は増加している。その結果として、軸比 c/a が 1.017 から 1.024 へと増加している。すなわち、 TiO_2 の添加量の増加に伴い正方晶性が強くなっていくことを表している。これは、置換型の固溶により Zr^{4+} イオン(イオン半径 0.082nm)の一部が Ti^{4+} イオン(イオン半径 0.068nm)と置き換わったためであると考えられる。

(3) 相対密度

この格子定数を用いて理論密度を算出し、アルキメデス法により測定したかさ密度から相対密度を求めた。本研究で用いた焼結体の相対密度を Table 5.4 に示す。Table 5.4 から、焼結温度が $1400^\circ C$ の方が $1350^\circ C$ よりも相対密度が大きいこ

Table 5.3 The lattice parameter of as-sintered specimen.

| Specimen | Sintered Temp. (°C) | Lattice Parameter (nm) | | Axial Ratio (c/a) |
|------------------------|---------------------|------------------------|----------|-------------------|
| | | a | c | |
| 1.5wt%TiO ₂ | 1350 | 0.509167 | 0.517897 | 1.01715 |
| | 1400 | 0.509510 | 0.518232 | 1.01712 |
| 3 wt%TiO ₂ | 1350 | 0.509133 | 0.518744 | 1.01888 |
| | 1400 | 0.509169 | 0.518918 | 1.01915 |
| 5 wt%TiO ₂ | 1350 | 0.507706 | 0.518398 | 1.02040 |
| | 1400 | 0.507998 | 0.518919 | 1.02106 |
| 8 wt%TiO ₂ | 1350 | 0.507393 | 0.519815 | 1.02448 |
| | 1400 | 0.507198 | 0.519574 | 1.02440 |

Table 5.4 Relative density, initial grain size and phase at room temperature of as-sintered specimen.

| Specimen | Sintered Temp. (°C) | Relative Density (%) | Initial Grain Size (μ m) | Phase |
|------------------------|---------------------|----------------------|--------------------------|-------|
| | | | | |
| 1.5wt%TiO ₂ | 1350 | 92.4 | 0.53 | t |
| | 1400 | 98.9 | 0.63 | t |
| 3 wt%TiO ₂ | 1350 | 93.9 | 0.59 | t |
| | 1400 | 99.9 | 0.69 | t |
| 5 wt%TiO ₂ | 1350 | 96.8 | 0.54 | t |
| | 1400 | 99.1 | 0.70 | t |
| 8 wt%TiO ₂ | 1350 | 98.4 | 0.82 | t |
| | 1400 | 99.7 | 1.16 | t |

とが分かる。また、1350°C焼結試料は TiO_2 の添加量が増えるに従って相対密度も大きくなり、 TiO_2 添加により焼結性が向上していることを示している。1400°C焼結試料はいずれも 99%以上の相対密度が得られ、緻密な組織と言える。そのため、本研究においては、1400°C焼結体を高温変形挙動の試料に使用することとした。

(4) 初期結晶粒径

SEM 写真より線切片法を用いて測定した焼結体の初期粒径を Table 5.4 に示す。それぞれの試料においては、高温での 1400°C焼結試料の方が初期粒径が大きくなっている。また、同じ焼結温度では、 TiO_2 の添加量の増加に伴い大きくなり、1400°C焼結体では 1.5wt% TiO_2 - ZrO_2 (2Y) の 0.63 μm から 8wt% TiO_2 - ZrO_2 (2Y) の 1.16 μm まで増加している。最大の初期粒径を示した 8wt% TiO_2 添加試料では、超塑性発現の臨界粒径と言われる 1 μm よりも大きな粒径であることに注意すべきである。Table 5.4 の結果は、TZP に TiO_2 を添加すると、微細粒組織が得られる無添加 TZP(約 0.4 μm) よりも結晶粒径が大きくなることが分かり、 TiO_2 の添加量の増加に伴い結晶粒成長が促進されることを示している。

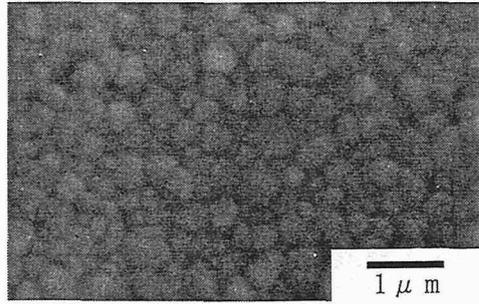
(5) 微細結晶粒組織

1400°Cで焼結を行った焼結体の SEM 写真を Fig. 5.1 に示すが、すべての試料において結晶粒は等軸形状を持ち、均質な結晶粒組織であると言える。また、結晶粒径は、 TiO_2 の添加量の増加に伴い大きくなっているが、充分緻密な結晶組織であることも分かる。さらに、SEM 観察の範囲においては、すべての試料において結晶粒界などに析出相などは観察されず、X線回折の結果と同様にルチルや ZrTiO_4 が存在していないことを裏付けるものとする。

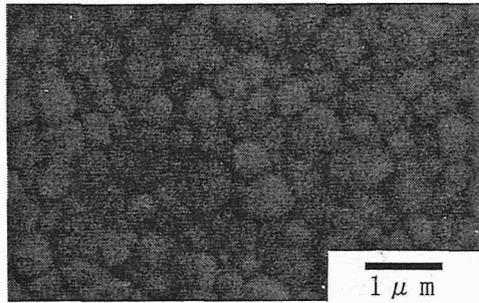
(6) 焼結体の結晶組織のまとめ

焼結体の相対密度、初期粒径および室温での結晶相をまとめたものを Table 5.4 に示している。引張試験に使用する 1400°C焼結体は、すべて 99%以上の相対密度が得られており充分緻密な組織ではあるが、 TiO_2 添加量の増加に伴い結晶粒径が増加し 1 μm 以上のものも存在することから必ずしもすべてが微細粒組織とは呼べないとする。

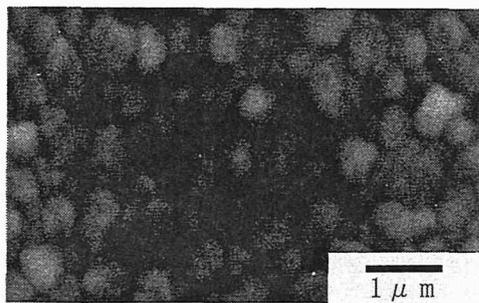
(a) 1.5wt%TiO₂



(b) 3wt%TiO₂



(c) 5wt%TiO₂



(d) 8wt%TiO₂

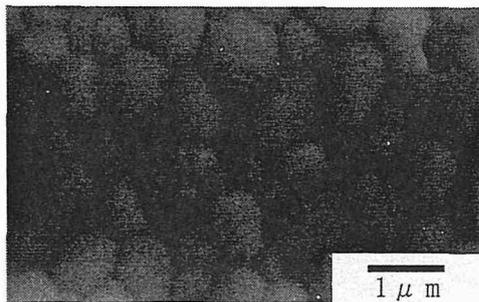


Fig. 5.1 SEM micrographs of TiO₂-ZrO₂(2Y) sintered at 1400°C for 2h. :
(a) 1.5wt%TiO₂, (b) 3wt%TiO₂, (c) 5wt%TiO₂, (d) 8wt%TiO₂.

5.3.2 変形挙動

(1) 試験片の形状

1400°Cでの高温引張試験の結果、いずれの材料においても適当なひずみ速度の選択により250%以上の伸びを示し、超塑性を発現した。

Fig. 5.2 に高温引張試験により得られた試験片の変形後の形状を変形前のものと共に示す。本章の実験において最も伸びが大きかった5wt%TiO₂-ZrO₂(2Y)試料の例である。これらの写真からも分かるように、試験片のゲージ部にはネックやくびれはほとんどなく、破断直前まで均一に変形した後突然破断しているように思われる。また、試験片の表面も平滑な面を保っていた。これらは、超塑性セラミックスの一般的な特徴であり、他のすべての試験片においても同じような形状で破断していた。

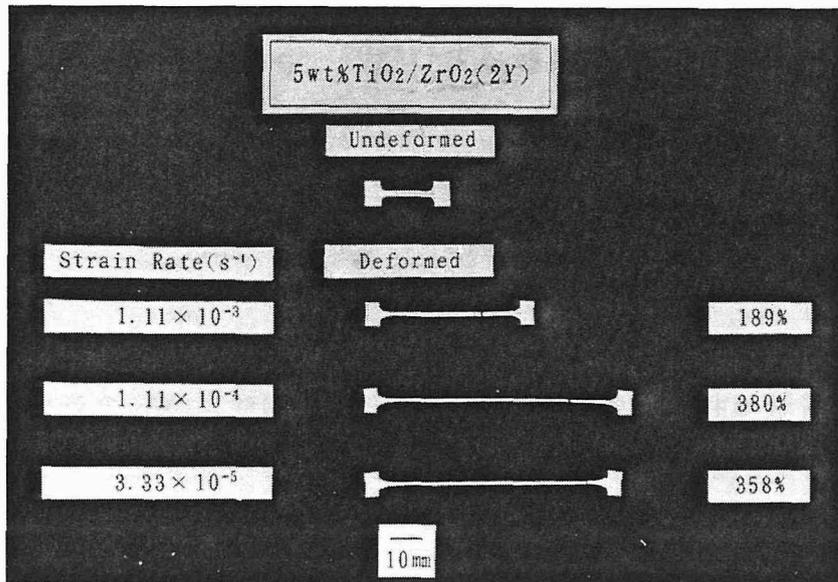


Fig. 5.2 A photograph of undeformed and deformed specimens of 5wt%TiO₂-ZrO₂(2Y) at 1400°C.

(2) 高温変形挙動

すべての試料の高温引張試験において得られた真応力-真ひずみ線図を Fig. 5.3 に示す。また、この真応力-真ひずみ線図から得られた 10%真ひずみにおける変形応力と破断伸びを Table 5.5 にまとめた。これらの結果によると、1400°Cの高温引張試験において、最大の破断伸びは、5wt%TiO₂-ZrO₂(2Y)における初期ひずみ速度 $1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で、380%である。また、いずれの材料においても適当なひずみ速度の選択により 250%以上の伸びを示し、TiO₂ 添加により TZP の高温延性が大幅に増大したことが分かる。

Fig. 5.3 より、それぞれの初期ひずみ速度に応じた真応力-真ひずみ曲線を示すことが分かる。まず、最高の初期ひずみ速度 $5.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ においては、最初の降伏による急激な上昇曲線の後は流動応力が減少しながら変形している右肩下がりの直線を描き、破断時には比較的即時的な破断を示唆する曲線を示している。右肩下がりの直線は、粒界多重点における空孔の形成に伴う応力の減少として理解できるが、これに関する調査を行っていないので詳細は不明である。次に、初期ひずみ速度 $1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では、降伏後は平坦な曲線であり試料がある一定の流動応力により安定して変形していることが分かる。このひずみ速度においては、加工硬化が無視しうるほど小さく、変形中の粒成長が適当に抑制されて安定的に変形が進んでいることを示唆している。破断時の曲線も、緩やかな破断を示しているように思われる。初期ひずみ速度の小さい $1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ および $1.11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ においては、定常部分の曲線は右肩上がりになっているので変形中に緩やかな加工硬化が起こっている様子を示し、変形中の結晶粒成長がかなり起こっていることを示唆している。このように、それぞれの初期ひずみ速度による真応力-真ひずみ曲線を比較すると、本章で取り扱っている試料においては、高温変形中の結晶粒組織の安定性が必ずしも大きな延性に一致していない。一般的な超塑性セラミックスでは、高温変形中の組織の安定性が延性を支配する最も重要な因子であると考えられているので、これが他の超塑性セラミックスには見られない TiO₂ 添加 TZP 試料のユニークな特徴である。また、同一試料について観察すると、初期ひずみ速度の減少に伴って変形応力は減少し、破断伸びが増加するという傾向が見られる。これは、変形応力のひずみ速度依存性が存在することを示し、超塑性セラミックスの特徴と一致している。

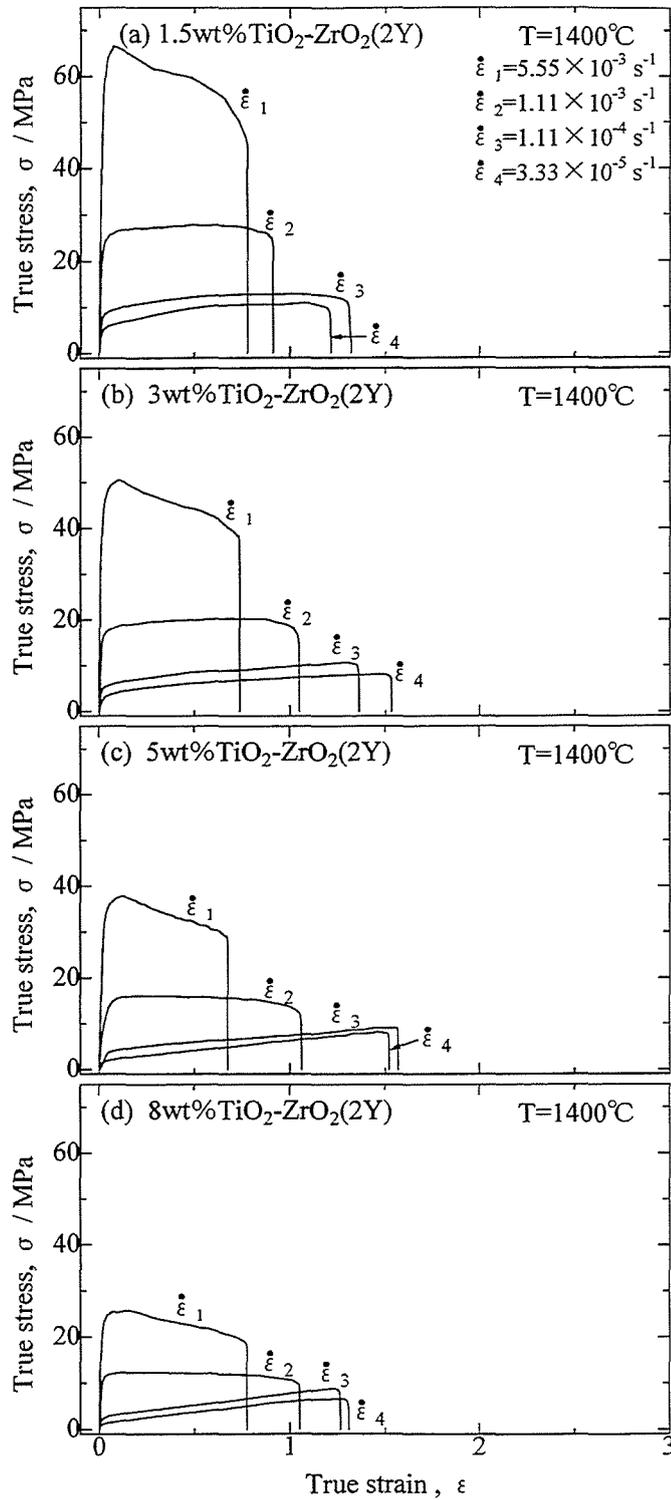


Fig. 5.3 True stress–true strain curves of TiO₂-ZrO₂(2Y) deformed for various strain rates at 1400°C. ; (a) 1.5wt%TiO₂, (b) 3wt%TiO₂, (c) 5wt%TiO₂, (d) 8wt%TiO₂.

Table 5.5 Elongation to failure, e and 10% flow stress, σ of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ specimen deformed at 1400°C .

| Specimen | Initial Strain Rate $\dot{\epsilon} / \text{s}^{-1}$ | Elongation to Failure e (%) | 10% Flow Stress σ / MPa |
|-----------------------|---|----------------------------------|--|
| 1.5wt% TiO_2 | 5.55×10^{-3} | 119 | 66.6 |
| | 1.11×10^{-3} | 149 | 26.6 |
| | 1.11×10^{-4} | 275 | 9.9 |
| | 3.33×10^{-5} | 236 | 6.7 |
| 3 wt% TiO_2 | 5.55×10^{-3} | 110 | 50.3 |
| | 1.11×10^{-3} | 186 | 18.6 |
| | 1.11×10^{-4} | 290 | 6.3 |
| | 3.33×10^{-5} | 363 | 4.2 |
| 5 wt% TiO_2 | 5.55×10^{-3} | 96 | 37.5 |
| | 1.11×10^{-3} | 189 | 16.1 |
| | 1.11×10^{-4} | 380 | 4.3 |
| | 3.33×10^{-5} | 358 | 2.4 |
| 8 wt% TiO_2 | 5.55×10^{-3} | 117 | 26.1 |
| | 1.11×10^{-3} | 186 | 12.1 |
| | 1.11×10^{-4} | 254 | 3.3 |
| | 3.33×10^{-5} | 271 | 1.8 |

さて、本章の研究の主題である TiO_2 添加量による影響を調査する。 TiO_2 添加量に対する破断伸びと変形応力をプロットしたものを、それぞれ Fig. 5.4, Fig. 5.5 に示す。これらの図より、それぞれの初期ひずみ速度においては、 TiO_2 添加量の増加に伴い変形応力は減少していることが分かる。しかしながら、1.5wt% TiO_2 から 5wt% TiO_2 までは TiO_2 添加量の増加に伴い変形応力は減少し破断伸びは増加しているが、8wt% TiO_2 試料では変形応力が更に減少しているにもかかわらず破断伸びは小さくなっている。これは、変形応力の低下に伴う高温変形の安定化による破断伸びの増大という一般的な微細粒超塑性の解釈では必ずしも説明できないことを示す。もっとも、変形応力の低下は高温延性の必要条件であり、十分条件ではないことは言うまでもないことである。しかし、これらの試料の応力-ひずみ線図の同じような曲線からは変形応力の低下と破断伸びの一致が期待できるので、他のセラミックスには見られないユニークなメカニズムがこれらの材料の高温延性を支配しているように思われる。すなわち、 TiO_2 添加量の増加は変形応力を減少させるが、変形応力の減少が必ずしも大きな破断伸びに対応してないことを示した。

さらに、ここで特徴的なことは、初期粒径が $1.16 \mu\text{m}$ の 8wt% TiO_2 - ZrO_2 (2Y) 試料においても 100%以上の伸びが得られており、条件によっては 250%以上の伸びが達成されることが明らかになった。従って、この材料においては必ずしも超塑性が $1 \mu\text{m}$ 以下の微細粒組織により発現するということでは説明できないことを示している。

これらの高温変形挙動の結果は、本研究で用いた試料においては、 TiO_2 の添加量により高温延性が影響を及ぼされることを示している。また、これは、これまでの微細粒超塑性の概念では説明できないことが明らかとなった。

(3) ひずみ速度感受性指数 m

各試料の 10%真ひずみにおける変形応力と初期ひずみ速度の両対数プロットを Fig. 5.6 に示す。測定したすべての初期ひずみ速度および変形応力の範囲にわたり、いずれの試料においても単一の直線関係が認められた。図中の m はこの直線の勾配から得られたものである。 TiO_2 添加量の増加に伴い m は 0.45 から 0.55 へと大きくなっている。これは、一般的な超塑性セラミックスの値と一致している。

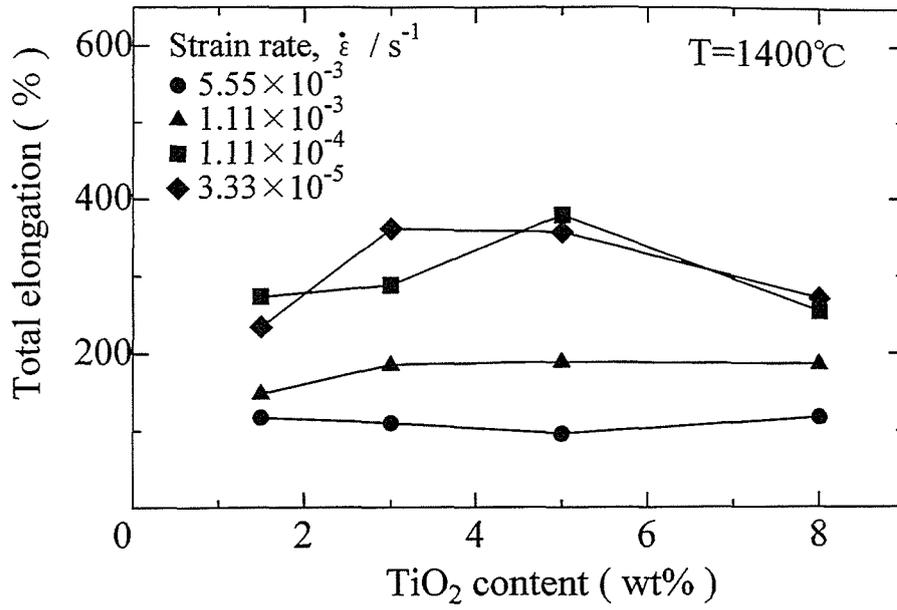


Fig. 5.4 Elongation to failure against TiO₂ content deformed for various strain rate at 1400°C.

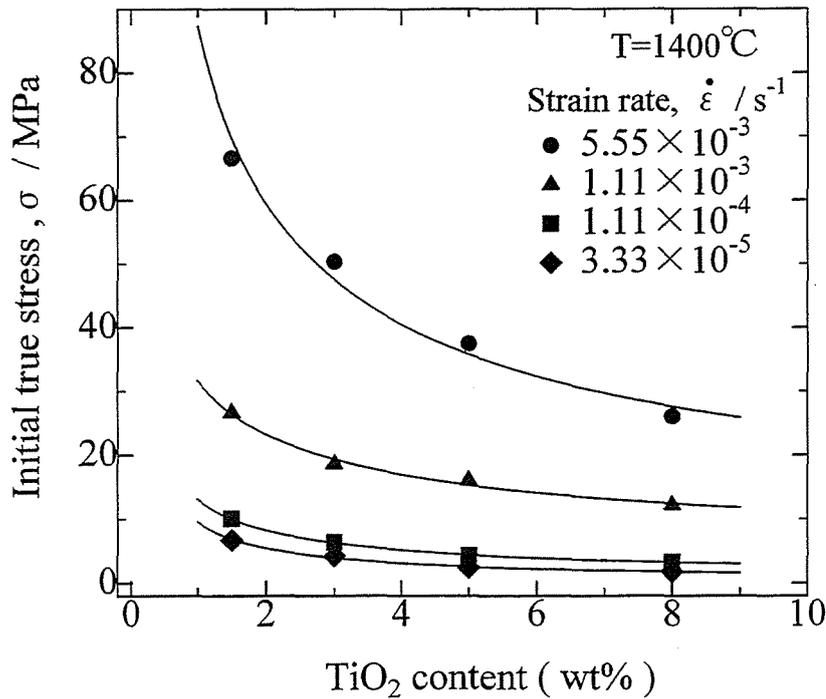


Fig. 5.5 10% flow stress, σ against TiO₂ content deformed for various strain rate at 1400°C.

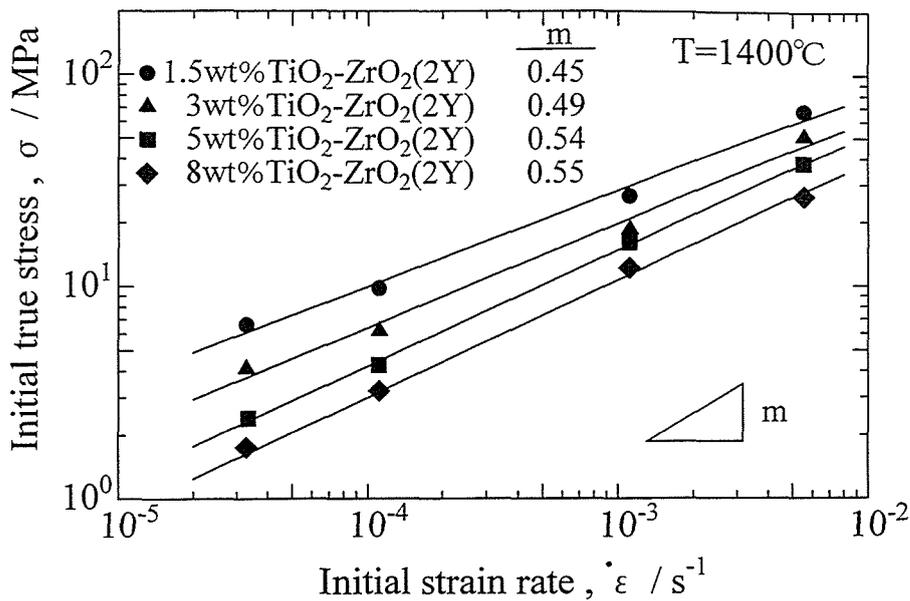


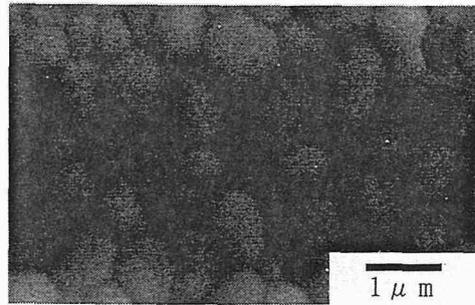
Fig. 5.6 A log-log plot of 10% flow stress, σ against strain rate, $\dot{\epsilon}$ in $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$. The data show a linear relationship with a strain rate sensitivity exponent, m from 0.45 to 0.55.

5.3.3 変形後の結晶粒組織

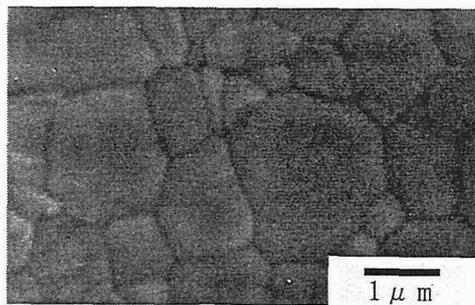
変形後の結晶粒組織の観察は、すべての試料について行われた。 Fig. 5.7 に $1.6 \mu\text{m}$ の初期粒径を持ち、275%の破断伸びを示した 8wt% $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ の変形後の SEM 写真を示す。ここで試験片のチャック部は結晶粒の静的変化、破断部は動的变化の観察のために行ったものである。変形前後の結晶粒の比較のため、焼結体の写真も一緒に示した。なお、引張方向は写真の水平方向である。

観察したすべての試料において、著しい粒成長が起こっており破断部には空孔が多く観察された。破断部も チャック部の結晶粒も等軸な成長であり、引張方向への粒伸長はあまり起こっていないように思われる。また、空孔は粒界3重点、4重点に多く形成されており、破断部の先端では空孔の連結による空洞化と、引張軸方向に垂直に成長していることが見られた。また、 TiO_2 添加量による結晶粒組織の構造的な差異は認められず、焼結体と同様に析出相などは SEM では観察され

(a) as-sintered specimen



(b) gripped region



(c) fractured region

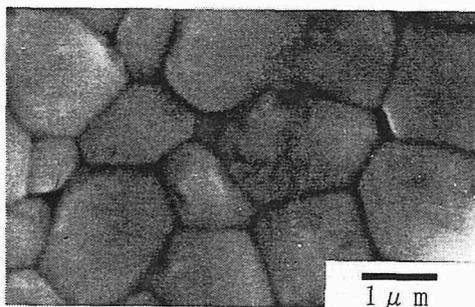


Fig. 5.7 SEM micrographs of (a) as-sintered specimen, (b) gripped region and (c) fractured region in 8wt%TiO₂-ZrO₂(2Y) deformed 275% at 1400°C for a strain rate of $3.33 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. Tensile axis is horizontal.

なかった。

破断後の試料の結晶粒径を Table 5.6 に示す。参考のために、変形に要した時間も併記した。これらの結果を見ると、チャック部の静的な成長に加えて、破断部でのひずみ誘起粒成長が起こっていることが分かる。この表からは、破断時の結晶粒径はほとんど $1 \mu\text{m}$ 以上になっており、 $2 \mu\text{m}$ 以上になっても 250% 以上の伸びを示していることが分かる。

Table 5.6 Grain size of specimens deformed at 1400°C with data of initial grain size and deformation time.

| Specimen | Strain Rate (s^{-1}) | Initial Grain Size (μm) | Grain Size (μm) | | Deformation Time (s) |
|------------------------|------------------------------------|---|------------------------------|------------------|-------------------------|
| | | | Gripped Region | Fractured Region | |
| 1.5wt%TiO ₂ | 5.55×10^{-3} | 0.63 | 0.71 | 0.74 | 187 |
| | 1.11×10^{-3} | | 0.71 | 0.79 | 1180 |
| | 1.11×10^{-4} | | 0.80 | 0.94 | 21696 |
| | 3.33×10^{-5} | | 0.82 | 1.02 | 62304 |
| 3 wt%TiO ₂ | 5.55×10^{-3} | 0.69 | 0.71 | 0.75 | 174 |
| | 1.11×10^{-3} | | 0.76 | 0.85 | 1473 |
| | 1.11×10^{-4} | | 0.93 | 1.10 | 22963 |
| | 3.33×10^{-5} | | 1.31 | 1.64 | 95832 |
| 5 wt%TiO ₂ | 5.55×10^{-3} | 0.70 | 0.98 | 1.00 | 152 |
| | 1.11×10^{-3} | | 1.01 | 1.13 | 1496 |
| | 1.11×10^{-4} | | 1.28 | 1.32 | 30090 |
| | 3.33×10^{-5} | | 1.63 | 2.16 | 94512 |
| 8 wt%TiO ₂ | 5.55×10^{-3} | 1.16 | 1.18 | 1.21 | 185 |
| | 1.11×10^{-3} | | 1.22 | 1.29 | 1473 |
| | 1.11×10^{-4} | | 2.28 | 2.69 | 20112 |
| | 3.33×10^{-5} | | 1.71 | 2.26 | 71544 |

5.4 考 察

5.4.1 焼結体に及ぼす TiO_2 添加の影響

2mol%から4mol% Y_2O_3 を含むTZPが1300°C以上の温度において超塑性を示し、特徴的に微細粒組織であることは前述の通りである。正方晶単相のTZPの微細粒は溶質カチオンの粒界への強い偏析に関連していることが、ChenとXue⁽¹²⁾より報告されている。この報告に従うと、 $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ に含まれる Y^{3+} は結晶粒成長を抑制する効果があるが、 Ti^{4+} は粒成長の抑制に寄与しないことになる。実験結果でも述べたように、どちらの焼結温度においても、 TiO_2 添加量の増加に伴い焼結体の初期粒径は大きくなっている。 Ti^{4+} が完全に $\text{ZrO}_2(2\text{Y})$ に固溶したため、 Ti^{4+} の添加量の増加に伴い結晶粒成長の抑制に効果的な Y^{3+} のモル分率が減少することに関係していることが考えられ、 TiO_2 添加量が0~8wt%に増加しても Y_2O_3 含有量は2~1.76mol%しか減少しない。したがって、 Y^{3+} 濃度の変化による粒成長の抑制効果の減少では結晶粒の増大は説明できない。

TiO_2 添加による影響としては、拡散性の促進を考慮する必要がある。9mol%MgO-ZrO₂に2mol% TiO_2 を添加することにより拡散性が促進されるという報告⁽⁷⁾があることは前に述べたとおりである。1350°C焼結体の実験結果は、 TiO_2 の添加量の増加に伴い相対密度が大きくなっていることを示している。また、1400°C焼結体ではすべての試料において99%以上の密度が得られており、8wt% TiO_2 添加の試料では1350°Cでの焼結においても約99%の相対密度が得られている。 TiO_2 添加量の増加に伴うこれら初期粒径の増加と相対密度の増大は、 TiO_2 添加によりイオンの拡散が促進されることを意味する。

5.4.2 超塑性特性に及ぼす TiO_2 添加の影響

本研究で得られた高温変形の結果をまとめると、次のようになる。

- (1) Table 5.4とTable 5.5, Fig. 5.5に示すように、 TiO_2 添加量の増加に伴い初期粒径は大きくなるが変形応力は小さくなる。
- (2) Fig. 5.6に示すように、 TiO_2 添加量の増加に伴いひずみ速度感受性指数 m

は増加する。得られた m 値は、一般的な超塑性セラミックスの値である約 0.5 と一致する。

- (3) 高温延性に関しては、5wt%TiO₂ 添加までは変形応力の減少に伴い破断伸びは大きくなるが、8wt%TiO₂ 添加では変形応力がより小さくなるにもかかわらず破断伸びは減少している。
- (4) 初期粒径が 1.16 μm である 8wt%TiO₂ 添加の試料でさえ、適当な変形条件においては 250%以上の伸びを示す。

これらのことより、次のことが明らかになった。第一に、本研究に用いた試料において、TiO₂ 添加は結晶粒径を増大させるのにもかかわらず、変形応力を減少させる効果がある。しかし、必ずしも変形応力の減少が破断伸びを大きくする要因ではない。第二に、TiO₂ 添加により結晶粒径を増大させ、微細粒超塑性の臨界粒径である 1 μm 以上の結晶粒を持つ試料でさえ超塑性を示す。

一般的なセラミックスの超塑性は、結晶粒の微細な材料に生じる微細粒超塑性であると言われている。従って、通常では結晶粒径の増大に伴い変形応力も増加し、超塑性が得られないようになる。Yoshizawa ら⁽¹³⁾ による 2.5Y-TZP を用いた高温圧縮試験の結果は、結晶粒径が 1.82 μm になると大きな変形は得られず容易に破壊することを示した。すなわち、本研究で用いた TiO₂ 添加 TZP 試料の変形挙動は、このような従来の超塑性セラミックスの微細粒超塑性の説明だけでは満足できないことを明らかにした。

このことは、Tsurui ら⁽⁵⁾ によって報告されており、TiO₂ の添加は正方晶 TZP のイオン拡散を促進し、焼結性の向上や粒成長を加速すること、および、粒界すべりによる応力集中を緩和するための拡散の増加により変形応力が減少すると考えるのが合理的であるとしている。これは、前にも述べた、TiO₂ 添加による格子拡散の促進の報告⁽⁷⁾ と一致するように思われる。本研究において得られた TiO₂ 添加量の増大に伴う変形応力の減少も、これらの解釈をもとにうまく理解できるように思われる。すなわち、TiO₂ 添加量の増大に伴ってイオンの拡散が促進するので、高温変形中の粒界すべりを緩和するための拡散が容易に起こるようになり変形応力が減少したと考えることができる。

また、本研究の高温変形では、5wt%TiO₂ 添加試料が最大の破断伸びを示し、8wt%TiO₂ 添加試料は 3wt%TiO₂ 添加試料よりも小さな伸びしか示さなかった。これ

までに述べてきたように、8wt%TiO₂添加試料においてはイオン拡散が促進され、塑性流動中の同時粒成長が過度に大きくなるので、粒界すべりの緩和機構が働き難くなり、粒界すべりに伴う結晶粒界多重点での空孔の発生と連結が起こり易くなるためであると思われる。5wt%TiO₂添加において、最小のひずみ速度で最大の破断伸びが得られなかったことも同じ理由によるものと解釈できる。この点に関して、最近、近藤ら⁽¹⁴⁾は、5wt%TiO₂添加 ZrO₂(2.5Y)について、粒界すべりの緩和に必要な距離がイオンの拡散距離よりも大きくなった時に破断が生じると仮定して、変形温度と破断伸びの関係を導き、実験結果とよく一致することを示した。彼らは、破断時の結晶粒径が粒界拡散による応力集中の緩和距離(=Needleman-Rice パラメータ)と相関関係があると仮定し、破断時の粒径が2 μmとしたモデルを提唱している。このモデルによると、1400~1450℃の変形温度において最大伸びを示し、より高温側では伸びが減少することになる。この報告は、変形中の粒成長と粒界すべりの緩和機構とのバランスが破綻することにより、試料が破断するという意味においては、我々の解釈を支持するものと考えられる。

更に、この材料においては、1400℃における超塑性変形では5wt%TiO₂添加試料が最適な組成であり、最適なひずみ速度が存在することが分かった。この結果を拡大すると、大きな延性を得るためには、拡散の促進による結晶粒成長と粒界すべりの緩和機構とに関係した、最適なTiO₂の添加量と変形温度およびひずみ速度が存在すると考えられる。

これまでのことを総括すると、超塑性に及ぼすTiO₂添加の影響は、添加量の増大に伴う拡散の促進が主要なものであり、それによる高温変形中の拡散による緩和機構が結晶粒成長に追従できなくなった時に破断が起きると考えることにより、本研究で得られた結果を定性的に説明できると考える。

5.4.3 変形機構

破断後の結晶粒がほぼ等軸組織であったこと、変形応力とひずみ速度の両対数の直線性、ひずみ速度感受性指数 m 値が0.5程度であったこと、変形応力がひずみ速度に強く依存することなどにより、本研究の試験条件の範囲内では、用いた試料の高温変形機構は単一の変形機構が支配的であり、一般の超塑性セラミック

スと同様に 粒界すべりが主であると思われる。また，破断後の試料では 粒界多重点に多く空孔が形成されていることや，5.4.2 節で考察したように，この粒界すべりの緩和機構は，転位をともなうものではなく 拡散によるものと考えられる。本節では，この粒界すべりを律速する緩和機構を論じるため，高温変形における定常状態の構成方程式，

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.1)$$

をもとに議論を行う。ここで， $\dot{\varepsilon}$ はひずみ速度， σ は変形応力， A は材料による定数， n は応力指数(=1/ m)， p は粒径指数， Q は変形の活性化エネルギー， R は気体定数， T は絶対温度である。

(1) 活性化エネルギー Q

前にも述べたように，変形の活性化エネルギーは変形機構を論じる上で重要なパラメータである。そこで本章においては，本研究で用いた試料の活性化エネルギーを温度急変法により評価した。ここでは，初期ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}=1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において，変形温度を $T_1=1400^\circ\text{C}$ から $T_2=1380^\circ\text{C}$ に急変させたときの応力の変化 σ_1 と σ_2 を公称応力-公称ひずみ線図から読み取り 活性化エネルギー Q を算出した。それぞれの試料について，温度変化は8回以上行い，平均値と標準偏差を求めた。

得られた活性化エネルギーの値を TiO_2 に対してプロットしたものをFig. 5.7に示す。 TiO_2 添加 TZP の活性化エネルギーのデータはあまりなく，参考のため，Sakuma⁽¹⁵⁾の報告による TiO_2 添加 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ の値を本研究のデータと共にFig. 5.7にプロットした。また，2Y-TZPの値は，大道⁽¹⁶⁾により報告されたものである。

Fig. 5.7より，活性化エネルギーは， TiO_2 添加の増大に伴い，543 から 477kJ/molまで 僅かに減少していることが分かる。これらの減少は，試料の変形の起こり易さに関係しており，引張試験による変形応力の減少と対応した結果になっている。これは，5.4.2 節で考察した TiO_2 添加量の増大に伴う拡散性の促進の結果として活性化エネルギーが減少したと考えられる。Sakuma⁽¹⁵⁾の $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ での結果も同様であるが，彼は，この TiO_2 添加に伴う活性化エネルギーの僅かな減少は 促進された格子拡散に関係しているだろうと報告している。

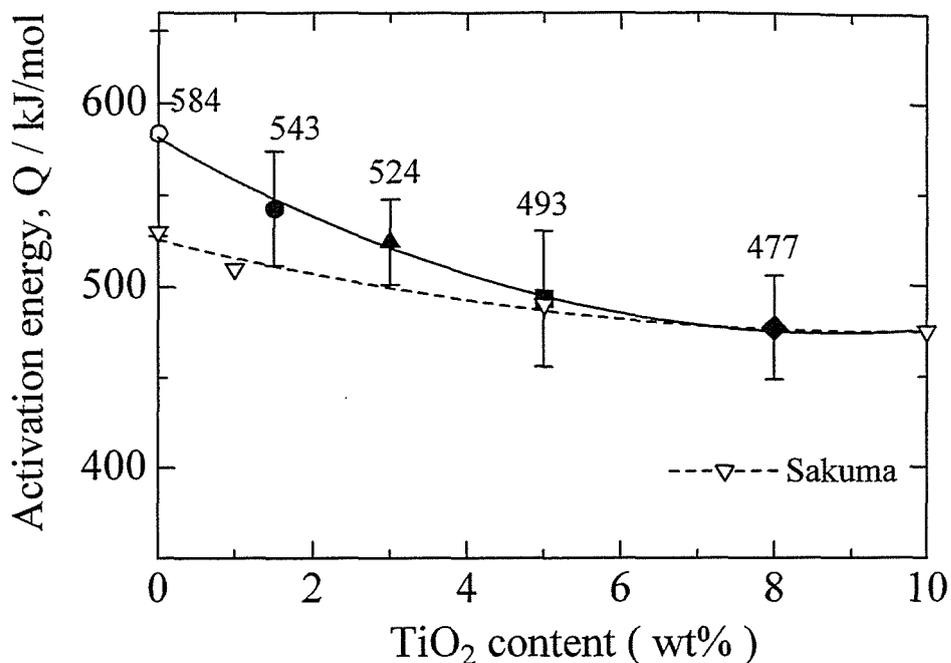


Fig. 5.7 Activation energy, Q against TiO_2 content in $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$. A broken line represents the data reported by Sakuma⁽¹⁴⁾.

TZP に関して報告されている活性化エネルギーは、拡散による結晶粒成長に対して t 相 ZrO_2 では 440kJ/mol ⁽¹⁷⁾ であり、格子拡散を伴う高温変形の緩和機構として考えられる値として、高温変形に対して 440kJ/mol ⁽¹⁸⁾、超塑性に対して $480\sim 586\text{kJ/mol}$ ⁽¹⁹⁾、クリープに対して 550kJ/mol ⁽²⁰⁾ などである。これらの値は、本実験で得られた値とほぼ一致しており、格子拡散により粒界すべりが律速されているように思われる。また、 TiO_2 添加により格子拡散が促進され、添加量の増加に伴い活性化エネルギーが減少していると考えられる。

いずれにしても、 TiO_2 添加 TZP において 明確な変形機構に対応した活性化エネルギーの値の報告がないので、これだけにより結論を下すことはできない。粒界すべりの緩和機構について 更に突っ込んだ検討が必要である。

(2) 粒径指数 p

前にも述べたが、本研究では粒界すべりの緩和機構については拡散によるものと思われる。拡散に関しては、TZP への TiO_2 の添加が格子拡散を促進する報告⁽⁷⁾もあり、格子拡散が支配的な可能性が大きいと考えられる。定常クリープモデルにおける拡散過程の評価については、構成方程式(5.1)において、格子拡散支配の時 $p=2$ が、粒界拡散支配の時 $p=3$ が導かれている。そこで、粒径指数 p の評価を行った。

構成方程式(5.1)を p について変形すると、

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln \left(\frac{\sigma^n}{d^p} \right) - \frac{Q}{RT} \quad (5.2)$$

$$\ln \dot{\epsilon} = -p \cdot \ln d + (n \cdot \ln \sigma - Q/RT). \quad (5.3)$$

ここで、 σ 、 T = 一定の条件では、材料により決定される定数 n 、 Q を代入すると、

$$\ln \dot{\epsilon} = -p \cdot \ln d + \text{const.} \quad (\dot{\epsilon} \propto d^p) \quad (5.4)$$

の関係が成り立つので、初期粒径を変化させた時の同一変形条件下 (σ 、 T) において、初期粒径 d と初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の両対数をプロットすると直線関係になり、その直線の勾配から p が求まることが分かる。本研究では、それぞれの試料を 1400°C で高温保持することにより初期結晶粒径を変化させ、変形温度 $T=1400^\circ\text{C}$ 、変形応力 $\sigma=10\text{MPa}$ の条件で粒径指数 p を求めた。まず、 $3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ と $8\text{wt}\%\text{TiO}_2$ との2つの試料を用いて4種類の初期ひずみ速度において 1400°C で引張試験を行い、得られた真応力-真ひずみ線図からひずみ速度と変形応力の両対数プロットを行った。Fig. 5.8 に粒径を変えた引張試験により得られた変形応力とひずみ速度の両対数プロットを示す。この図より、変形応力 $\sigma=10\text{MPa}$ を与えるひずみ速度を読み取った。次に、それぞれの初期粒径とこのひずみ速度の両対数プロットを行い、これらが直線関係にあると仮定して、その直線の勾配から粒径指数 p を求めた。Fig. 5.9 に、それぞれの試料の初期粒径とひずみ速度の両対数プロットを示す。また、図中に求めた p 値を示した。

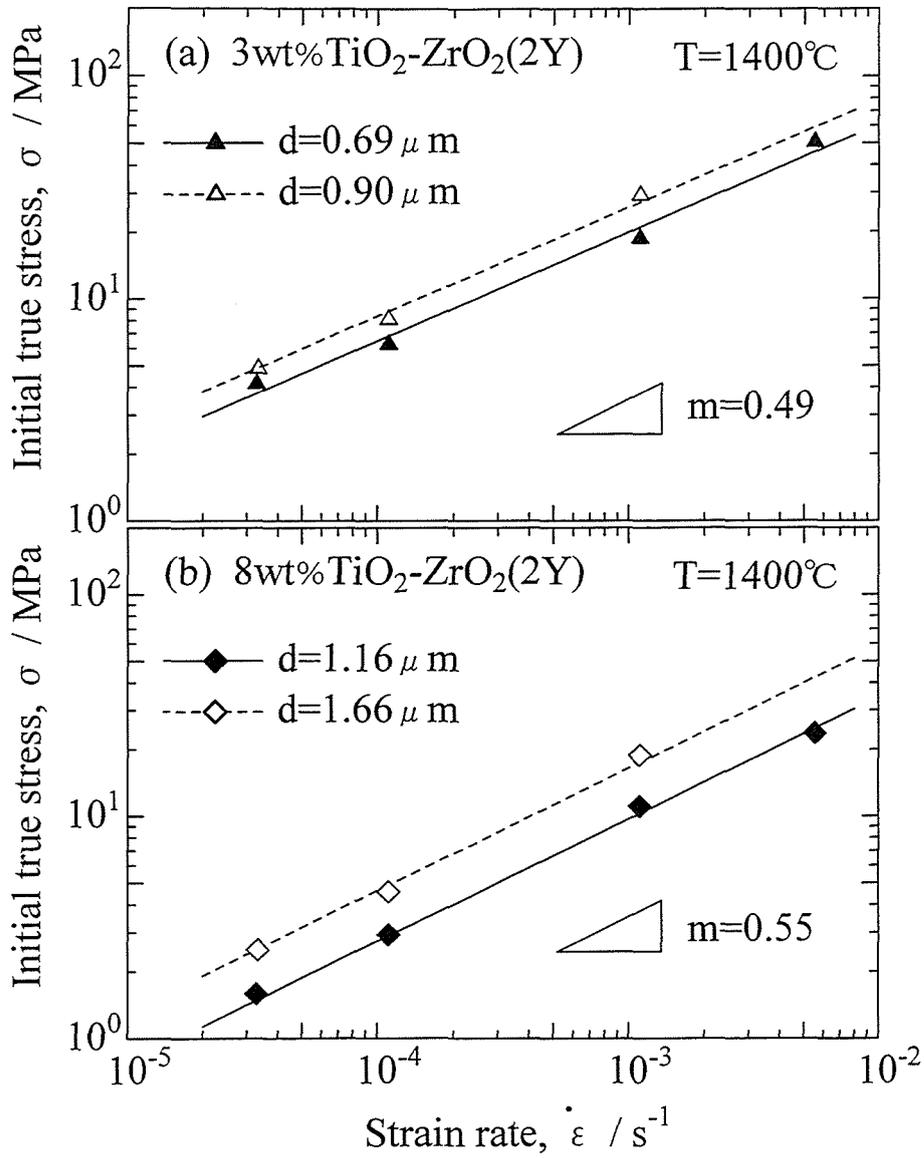


Fig.5.8 A log-log plot of 10% flow stress, σ against strain rate, $\dot{\epsilon}$ in 3wt%TiO₂-ZrO₂(2Y) and 8wt%TiO₂-ZrO₂(2Y) with different grain size.

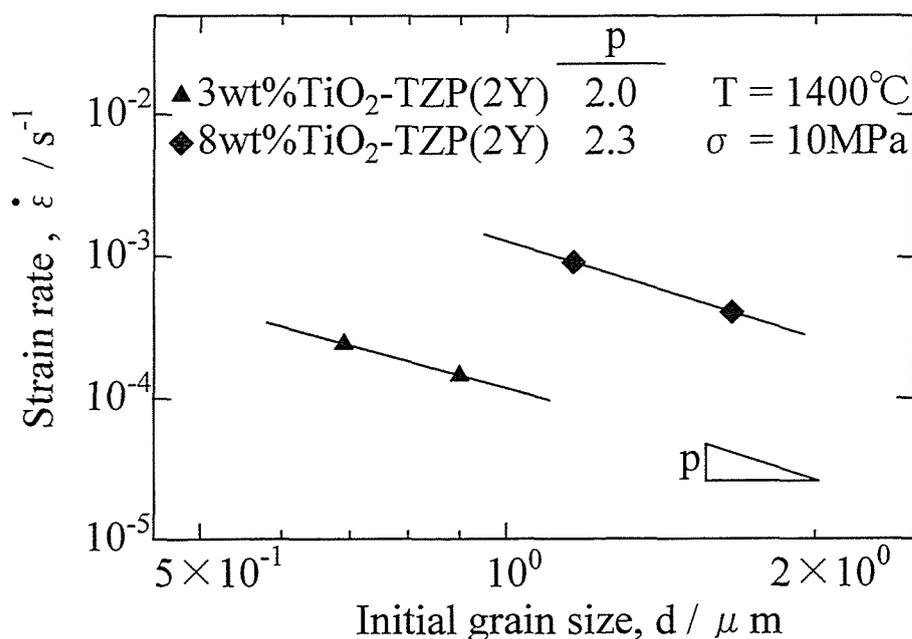


Fig. 5.9 A log-log plot of initial grain size, d against strain rate, $\dot{\epsilon}$. The data show a linear relationship with a grain size exponent p from 2.0 to 2.3.

Fig. 5.9において、 p は 2.0~2.3の間であり、いずれも格子拡散が支配的であることを示唆する結果となった。この粒径指数の評価の結果からも、活性化エネルギーからの結果と同様に 粒界すべりの緩和機構は格子拡散であることが予想される。TiO₂が無添加の ZrO₂(2Y) 試料の p 値については報告されていないが、参考までに Kajihara ら⁽⁴⁾により報告された ZrO₂(2.5Y)の粒径指数は $p = 2.2$ である。本研究の結果は、近藤ら⁽¹⁴⁾が実験結果をうまく説明した粒界拡散の仮定とは一致しない。

(3) ひずみ速度感受性指数 m

ひずみ速度感受性指数 m は、TiO₂添加量の増大に伴い大きくなった。 m 値の持つ物理的な意味が、材料がネッキングを生じさせることなく均一変形する能力であることを考えると、TiO₂添加量の増加に伴う拡散性の促進により、粒界すべりの緩和機構が働き易くなり、粒界すべり自身が起こり易くなる結果として、 m 値が増加すると考えられる。 m 値が大きいことが大きな高温延性を得るための必要

条件であると言われており，第4章で取り扱った材料と比較して大きな値を持つことは，これらの説明と一致した結果になっている．

(4) 変形機構

変形後の結晶粒組織の観察，ひずみ速度感受性指数 m ，粒径指数 p ，および活性化エネルギー Q についてのこれまでの考察から，本研究において行った高温変形の条件の範囲内においては，変形機構は，格子拡散に律速された粒界すべりであると考えられる．

5.5 結 論

1.5～8wt%TiO₂ 添加 ZrO₂(2Y) における 1400℃での高温引張試験を行った結果，以下の結論を得ることができた．

- (1) TiO₂ 添加量の増加に伴い，焼結体の初期粒径および相対密度は大きくなる．
- (2) ZrO₂(2Y) への TiO₂ の添加は高温延性を大きく改善させる．
- (3) TiO₂ 添加量の増加に伴い変形応力は小さくなり破断伸びは増加する．しかし，最大の延性を示すには，適正な TiO₂ 添加量，ひずみ速度があると考えられる．本研究においては，5wt%TiO₂-ZrO₂(2Y) における，初期ひずみ速度 $1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ での 380%であった．
- (4) 本研究で用いた試料では，1 μm 以上の初期粒径を持つ試料でさえも 適当な条件下では 250%以上の超塑性伸びを示す．
- (5) TiO₂ 添加量の増加に伴う変形応力の減少は，TiO₂ 添加による TZP のイオン拡散の促進によるものであると考えることができる．
- (6) 本研究の範囲内では，TiO₂ 添加 ZrO₂(2Y) の高温変形機構は格子拡散に律速された粒界すべりであると考えられる．
- (7) 本研究に用いた試料の高温延性は，結晶粒成長と粒界すべりの緩和機構である拡散過程とのバランスにより決定され，粒成長による緩和過程の破綻が試料の破断になると考えることにより 超塑性現象を定性的に説明できる．

参考文献

- (1) M. Oka, S. Imai, K. Tanaka and Y. Kishi : Materials Science Forum, 233-234(1997), 333.
- (2) A. Daido, N. Tabuti, M. Oka and N. Okamoto : Intl. Symp. on Advanced Materials and Technology for the 21th Century, Honolulu, (1995), 141.
- (3) 岡 宗雄, 田淵典文, 岸 洋子, 福本昌滋, 矢吹雅史, 岡本尚機 : 日本金属学会秋期講演概要, (1996), 253.
- (4) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma : Acta. metall. mater., 43(1995), 1235
- (5) K. Tsurui and T. Sakuma : Scripta Materialia, 34(1996), 443.
- (6) 若井 史博 : private communication.
- (7) C. A. Batemen and M. R. Notis : J. Am. Ceram. Soc., 75(1992), 1566.
- (8) ファインセラミックス事典編集委員会 : ファインセラミックス事典, 技報堂出版(1987), 212.
- (9) カリテイ : 新版X線回折要論, アグネ, (1980), 332.
- (10) Anthony W. Thompson : Metallography, 5, (1972).
- (11) M. J. Bannister and J. M. Barners, J. Am. Ceram. Soc., 69(1986), C-269.
- (12) I-Wei Chen and Liang An Xue : J. Am. Ceram. Soc., 73(1990), 2585.
- (13) Y. Yashizawa and T. Sakuma : Eng. Fract. Mech., 40[4/5], (1991), 847.
- (14) 近藤知樹, 瀧川順庸, 佐久間健人 : 日本金属学会秋期講演概要, (1996), 252.
- (15) T. Sakuma : Proc. Intl. Symp. "Towards Innovation in Superplasticity", Kyoto, (1996), 31.
- (16) 大道淳司 : 鳥取大学修士論文, (1996).
- (17) I. G. Lee and I-Wei Chen, Proc. Intl. Inst. for Science of Sintering Symp., Elsevier, (1988), 340.
- (18) Y. Yoshizawa and T. Sakuma : J. Am. Ceram. Soc., 73, (1990), 3069.
- (19) T. G. Langdon : Superplasticity in Aerospace II, The Min. Met. Mater. Soc., (1990), 3.
- (20) D. Dimos and D. L. Kohlstedt : J. Am. Ceram. Soc., 70, (1987), 531.

第6章 総括

室温では強くて硬く、まったく変形することのないセラミックスも、高温ではあたかもチューインガムのように引張ると異常に伸びる超塑性現象が生じる場合のあることが発見されてから10年になる。この間、高温延性の増大、変形温度の低下、変形速度の高速化を目指して、また、変形機構の解明を求めて多くの研究が行われている。これまでの研究の結果、様々な添加元素が高温延性の改善に有効であることが分かってきた。

本研究では超塑性セラミックス高温延性に大きな影響を持つ添加元素に着目し、その添加量を変化させたときの超塑性特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、主に高温引張試験による変形挙動の観察と走査型電子顕微鏡による組織学的観察を行うことにより進めた。

本研究により、添加元素の添加量がセラミックスの結晶組織、構造などに影響を及ぼし、その結果として高温延性が変化することを明らかにした。本研究で得られた知見は以下のとおりである。

第4章において、高温で互いに安定であり、高温変形中に別の結晶相を形成することのない二相組織を持つ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材を用いて、超塑性に及ぼす Y_2O_3 の添加量の影響を調査した。 ZrO_2 に固溶する Y_2O_3 添加量により ZrO_2 の結晶組織が変化し、その結果として複合材の結晶粒組織に影響を与え、微細粒で均質な組織が得られる2mol% Y_2O_3 および4mol% Y_2O_3 添加量の複合材が大きな延性を示すことが分かった。そして、0mol% Y_2O_3 および6mol% Y_2O_3 添加量の試料には微視的欠陥が生じ、大きな延性が得られないことも分かった。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材の結晶粒組織は、 ZrO_2 が二相領域にある Y_2O_3 添加量の組成(4mol% Y_2O_3)が最も微細な結晶粒が得られ、次いで単相領域(6mol% Y_2O_3 , 2mol% Y_2O_3)、無添加の純 ZrO_2 の順であった。 ZrO_2 含有量による比較では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ が $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ よりも微細粒組織であり、延性も大きいことを示した。微細組織は、ピン止め効果を考慮することにより説明できることを示した。

第5章では、超塑性セラミックスの臨界粒径(1 μm)以上の結晶粒組織であるにもかかわらず大きな延性を示す、正方晶単相組織を持つ TiO_2 を添加した ZrO_2

を用いて、 TiO_2 添加量の超塑性に及ぼす影響を調査した。 TiO_2 添加量の増加に伴い変形応力は減少することを示した。また、適当な TiO_2 添加量 (5wt%) により大きな延性が得られるが、過度の添加 (8wt%) は延性を改善しないことも示した。これらは、 TiO_2 の添加により格子拡散が促進され、粒界すべりの緩和が容易になるため大きな延性が得られるからであるという解釈を提唱した。

本研究により、超塑性セラミックスに添加する添加元素の添加量が高温延性と超塑性特性に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり，終始直接ご指導を賜り，かつ本論文のとりまとめにあたり御懇篤なるご指導をいただきました 鳥取大学工学部 岡宗雄教授に 心から感謝の意を表します。

また，このような機会を与えて頂き，物心両面にわたって 様々なご支援を頂戴いたしました，シャープタカヤ電子工業株式会社 大塚長六社長 に深く感謝の意を表します。

本研究に関し 終始有益な御助言をいただくとともに，たえず暖かく励まして下さいました 鳥取大学工学部 岡本尚機助教授，鳥取大学工学部技官 岸洋子先生に心よりお礼申し上げます。

さらに，本研究の共同研究者として様々なご協力をいただいた，鳥取大学大学院修了生 松浦太一氏，大学院生 田中克典氏，山田秀樹氏，ならびに大学卒業生 および学生の方々に 厚くお礼申し上げます。

また，よき理解者として暖かく励ましていただいた，シャープタカヤ電子工業株式会社 吉水貞次専務 に心よりお礼申し上げます。そして，直接の御骨折りを頂き，様々なご迷惑をおかけしたにもかかわらず 暖かく見守っていただきました シャープタカヤ電子工業株式会社 大山實常務，高月恭平取締役，本藤勉技術部長，柏原福男総務部長に心より感謝の意を表します。

最後に，著者の最大の理解者であり，本研究にあたり 終始 励まし 支えてくれた 最愛の家族，圭子，祐子，淳也 に感謝いたします。

付 録

- 付録 1 引張試験片の形状
- 付録 2 ディフракトメータの走査条件
- 付録 3 Al_2O_3 , ZrO_2 の原料粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3/20$ と $30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ 複合材の理論密度
- 付録 4 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ の理論密度
- 付録 5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材および $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ の焼結条件
- 付録 6 熱腐食条件
- 付録 7 応力特定法による活性化エネルギーの評価
- 付録 8 温度急変法による活性化エネルギーの評価

付録1 引張試験片の形状

本研究における高温引張試験の引張試験片の形状を Fig. A-1 に示す。第4章と第5章に使用した試験片は、ゲージ寸法が異なるが、その他は同一である。

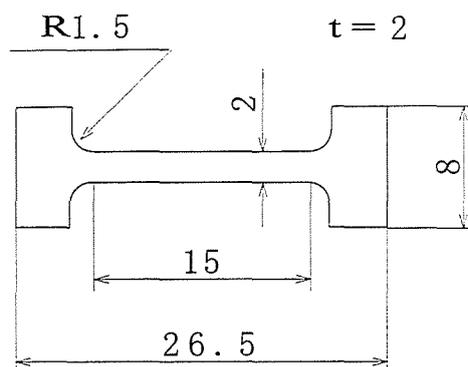


Fig. A-1 Geometry and size of tensile test specimen.

付録2 ディフракトメータの走査条件

本研究で行ったX線回折のディフракトメータ走査条件を Table A-1 に示す。

Table A-1 Scanning condition of X-ray diffractometer.

| | |
|---------------|-------------------------------|
| Radiation | Co |
| Power | 40 kV / 20 mA |
| Slits | D.S. 1° / R.S. 0.3° / S.S. 1° |
| Gonio Speed | 1 deg/min |
| Chart Speed | 10 mm/min |
| Full Scale | 1K cps |
| Time Constant | 1 s |
| Scan Area | 20 ~ 135 ° |
| Monochromator | Used |

付録3 Al₂O₃, ZrO₂の原料粉末と Al₂O₃/20 と 30wt%ZrO₂複合材の理論密度

第4章で用いた粉末の理論密度を Table A-2 に, Al₂O₃/ZrO₂複合材の理論密度を Table A-3 に示す.

Table A-2 Theoretical density of powders.

| Powder | Theoretical density (g/cm ³) |
|--|--|
| α -Al ₂ O ₃ | 3.99 |
| ZrO ₂ (0Y) | 5.83 |
| ZrO ₂ (2Y) | 6.11 |
| ZrO ₂ (4Y) | 6.07 |
| ZrO ₂ (6Y) | 6.03 |

Table A-3 Theoretical density of Al₂O₃/ZrO₂ composites.

| Specimen | Theoretical density (g/cm ³) |
|--|--|
| Al ₂ O ₃ /20wt%ZrO ₂ (0Y) | 4.26 |
| Al ₂ O ₃ /20wt%ZrO ₂ (2Y) | 4.29 |
| Al ₂ O ₃ /20wt%ZrO ₂ (4Y) | 4.28 |
| Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (0Y) | 4.41 |
| Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (2Y) | 4.45 |
| Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (4Y) | 4.45 |
| Al ₂ O ₃ /30wt%ZrO ₂ (6Y) | 4.44 |

付録4 TiO₂-ZrO₂(2Y)の理論密度

第5章で用いた TiO₂-ZrO₂の理論密度は、それぞれのTiO₂含有量に応じた単位胞質量を格子定数(実験値)から算出した単位胞体積で除したものである。

正方晶(t相)の場合の理論密度算出式は次のとおりである。

$$\text{理論密度}(\rho) : \rho = m_t / V_t \quad (\text{g/cm}^3)$$

$$\text{単位胞質量}(m_t) : m_t = \frac{4\{(1-x-y)Zr + xTi + 2yY + (2+y)O\}}{(1+y)N_A} \quad (\text{g})$$

$$\text{単位胞体積}(V_t) : V_t = a^2 c \quad (\text{cm}^3)$$

ここで、 x はTiO₂のモル分率、 y はY₂O₃のモル分率、 N_A はアボガドロ数(6.0220 × 10²³個)、 Zr はHfO₂1.95wt%含有ジルコニウムの平均分子量(92.23g)、 Ti はチタニウムの分子量(47.90g)、 Y はイットリウムの分子量(88.905g)、 O は酸素の分子量(15.9994g)である。

それぞれのTiO₂-ZrO₂の理論密度をTable A-4に示す。

Table A-4 Theoretical density of TiO₂-ZrO₂(2Y).

| Specimen | Sintered Temperature (°C) | Theoretical density (g/cm ³) |
|---|---------------------------|--|
| 1.5wt%TiO ₂ -ZrO ₂ (2Y) | 1350 | 6.071 |
| | 1400 | 6.062 |
| 3 wt%TiO ₂ -ZrO ₂ (2Y) | 1350 | 6.019 |
| | 1400 | 6.014 |
| 5 wt%TiO ₂ -ZrO ₂ (2Y) | 1350 | 5.990 |
| | 1400 | 5.967 |
| 8 wt%TiO ₂ -ZrO ₂ (2Y) | 1350 | 5.886 |
| | 1400 | 5.891 |

付録5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材および $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ の焼結条件

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材および $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ の焼結における加熱・冷却曲線をそれぞれ、Fig. A-2 および Fig. A-3 に示す。

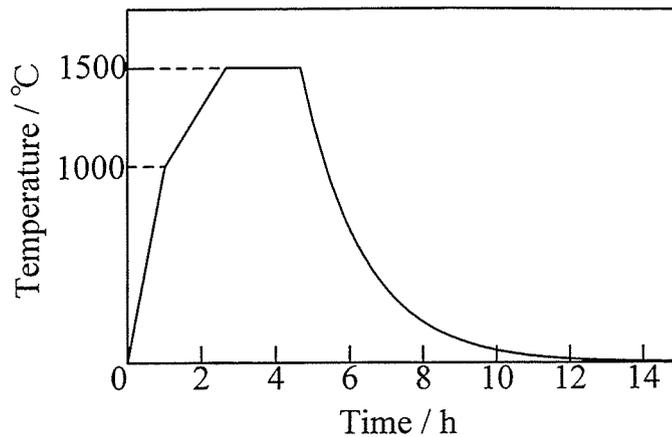


Fig. A-2 Heat treatment of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ composite in sintering process.

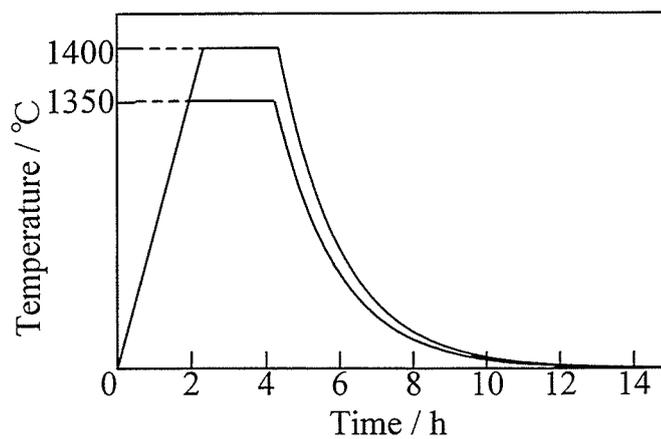


Fig. A-3 Heat treatment of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ in sintering process.

付録6 熱腐食条件

SEM 観察のための熱腐食は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 複合材および $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{Y})$ において それぞれ Fig. A-4 および Fig. A-5 に示す加熱・冷却条件にて行った。

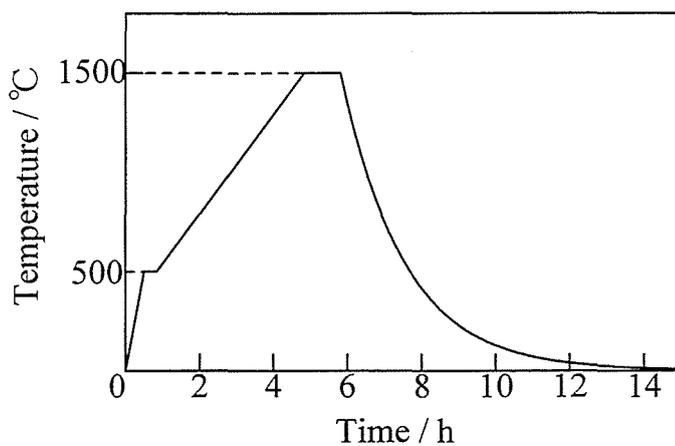


Fig. A-4 Heat treatment of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite in thermally etching process.

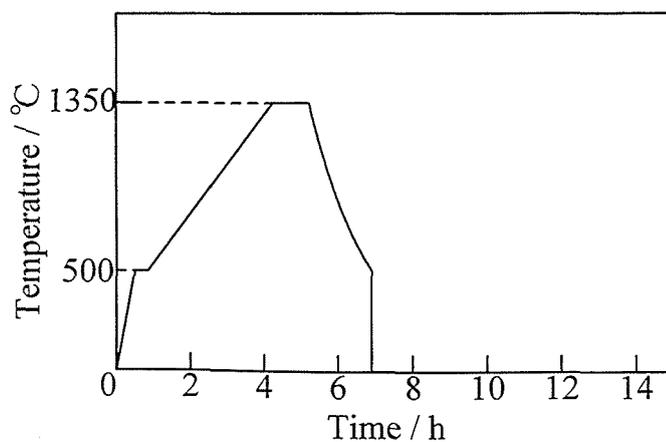


Fig. A-5 Heat treatment of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ in thermally etching process.

付録7 応力特定法による活性化エネルギーの評価

応力特定法とは、ある特定の応力 σ を与えるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の温度変化から活性化エネルギー Q を算出する方法である。

高温変形における構成方程式は、次式で表される。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{A-1})$$

この式において、応力 σ を一定とし、応力指数 n 、粒径指数 p 、および定数 A が変形温度内で変化しない場合、上式は次のように変形できる。但し、 d を初期粒径（粒成長が無視できる）と見なす。

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln\left(A \frac{\sigma^n}{d^p}\right) - \frac{Q}{RT} \quad (\text{A-2})$$

$$\ln \dot{\epsilon} = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (\text{A-3})$$

(A-3)式より、ひずみ速度の対数 $\ln \dot{\epsilon}$ と変形温度の逆数 $1/T$ をプロットすると直線関係が得られ、その勾配が $-Q/R$ を与えることが分かる。

第4章では、一定応力を $\sigma = 25\text{MPa}$ として、それぞれの変形温度においてこの σ を与えるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を、変形応力とひずみ速度の両対数プロット (Fig. 4.8) から読み取り、 $1/T$ に対して $\ln \dot{\epsilon}$ をプロットした。

この Arrhenius plot において、それぞれの試料に対する直線の勾配をガス定数 R ($8.3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) で除して活性化エネルギーを算出した。

付録8 温度急変法による活性化エネルギーの評価

温度急変法は、ある一定のひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ において温度を急変させた時の変形応力 σ の変化から活性化エネルギー Q を算出する方法である。構成方程式(A-1)を変形すると、

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln \left[A \frac{\sigma^n}{d^p} \right] - \frac{Q}{RT} \quad (\text{A-4})$$

となる。ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ が一定に保たれている一本の試験片の変形中に、 n 、 p 、 d 、 A が変化しない程度に 変形温度 T を T_1 から T_2 へと急変させる時、応力がそれぞれ σ_1 から σ_2 へと変化したとすると、上式におけるそれぞれの温度での状態は次式のようになる。

$$\begin{cases} \ln \dot{\varepsilon} = \ln \left[A \frac{\sigma_1^n}{d^p} \right] - \frac{Q}{RT_1} \\ \ln \dot{\varepsilon} = \ln \left[A \frac{\sigma_2^n}{d^p} \right] - \frac{Q}{RT_2} \end{cases} \quad (\text{A-5})$$

これらの式の左辺を等しいと置いて、 Q について整理すると次式が導かれる。

$$Q = nR \cdot \ln \left[\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right] / \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (\text{A-6})$$

ここで、 Q は活性化エネルギー(J/mol)、 T_1 および T_2 は変形温度(K)、 σ_1 と σ_2 はそれぞれの変形温度での公称応力(MPa)、 R はガス定数(8.3144 J/mol·K)、 n は変形温度での応力指数 である。

Fig. A-6 に温度急変法から得られる公称応力-ひずみ線図を模式的に示す。

第5章では、初期ひずみ速度 $\dot{\varepsilon} = 1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において、変形温度を $T_1 = 1400^\circ\text{C}$ から $T_2 = 1380^\circ\text{C}$ に急変させたときの応力の変化 σ_1 と σ_2 を公称応力-公称ひずみ線図から読み取り、(A-6)式に代入することにより活性化エネルギー Q を算出した。 n の値は、それぞれの試料のひずみ速度感受性指数 m の逆数を用いた。それぞれの試料について、温度変化は8回以上行い、平均値と標準偏差を求めた。

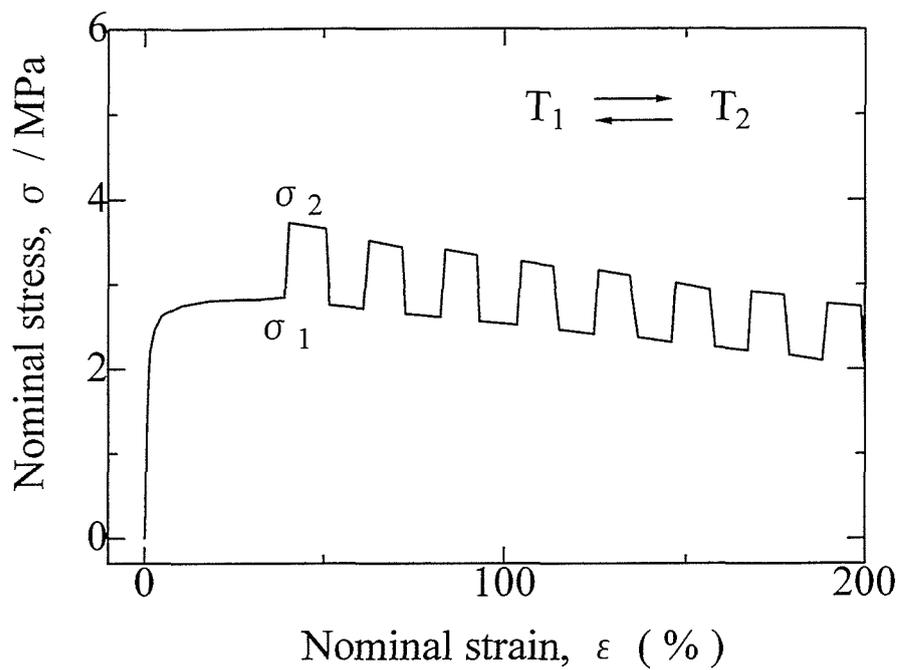


Fig. A-6 Schematic illustration of nominal stress-strain curve used in the estimation of activation energy, Q .

END