

# ファインセラミックスの超塑性加工に関する研究

松木賢司\*

## 1. 緒 言

ファインセラミックスは、高強度、高耐摩耗性、高耐熱性、及び寸法安定性等の優れた特性を有するため、その実用化の促進が強く期待されている。ただ、その製造プロセスに於いて、焼結後の内部空洞の残存に起因した強度の不均一性、焼結品寸法の不均一性、さらには、所望精密部品形状への機械加工時の難加工性等が実用上の大きな妨げとなっている。

ところが最近、超塑性を示すファインセラミックスがいくつか見出され、その中でも特にイットリア安定化正方晶ジルコニア (Y-TZP) が顕著な超塑性を示すことが明らかにされた<sup>1)</sup>。その合理的利用によってはセラミックスの難加工材としての問題点を解決できる現象として注目される。

また一方、セラミックスの新しい焼結法として、焼結鍛造法が提案されており<sup>2)</sup>、上述の超塑性セラミックスに適用した結果も報告されている<sup>3),4)</sup>。この焼結方法では、焼結中の成形と、内部空洞除去を同時に行える利点がある<sup>2),4)</sup>。本研究では、その実用化促進のためには焼結鍛造特性や鍛造後の材料特性に及ぼす焼結鍛造条件、特にひずみとひずみ速度の影響等をさらに定量的に把握する必要があると考え、上記Y-TZPを対象として検討を行った。

## 2. 実験方法

本実験で用いた試験片は、直径が約 25mm、高さが約 20mmのZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>冷間圧粉体であり、その相対密度比 ( $\rho/\rho_i$ ) は約50%である。ここで、 $\rho_i$ は理論密度 (=6.1g/cc)、そして $\rho$ は圧粉体の実際の密度である。Fig.1に、本実験で用いた焼結鍛造装置の模式図を示す。この装置は、一定荷重保持制御可能なインストロン型試験機、プログラム制御可能な炭化珪素発熱体電気炉、及び炭化珪素製の圧縮ロッドで構成されている。また、クロスヘッドの変位は差動トランスで検出し、動ひずみ計で増幅して記録される。

本実験ではこのような装置を用いて、試験温度: T = 1723 Kで、(a)定速度焼結鍛造、と(b)定荷重焼結鍛造の2種類の焼結鍛造実験を行った。ここで、圧縮ロッドの強度上の制限から (a), (b) 共に付加する最大荷重を20KN以下とした。(a)では焼結鍛造のひずみ速度範囲を、また (b) ではひずみ範囲を大きく取ることを目的とした。定速度焼結鍛造では、予めプログラムされた条件での加熱によって試験片温度がT=1723Kに達した後、 $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の範囲の4種類の初期ひずみ

速度  $\dot{\epsilon}_i$  に対応した各一定クロスヘッド速度で、圧縮真ひずみ  $\epsilon = 0.5$ まで変形した。一方、定荷重焼結鍛造では、同様の温度条件で、初期圧縮応力  $\sigma_i$  が5 - 50MPaとなるような各一定荷重を7.2ks保持し、自由焼結 ( $\sigma_i = 0.2\text{MPa}$ ) の結果と比較した。なお、試験片の昇温中にも焼結の進行による収縮がかなり起こる。そこで、昇温中の試験片に98 N ( $\sigma_i = 0.2\text{MPa}$ ) の圧縮荷重を保持することとし、その保持制御のために生じるクロスヘッド変位を測定し、予め測定しておいた圧縮ロッドの熱膨張変位を差し引いて実際の試験片高さを求めた。その結果によれば、T=1723K到達時、すなわち焼結鍛造前の試験片高さは15.9 mmであり、またその半径

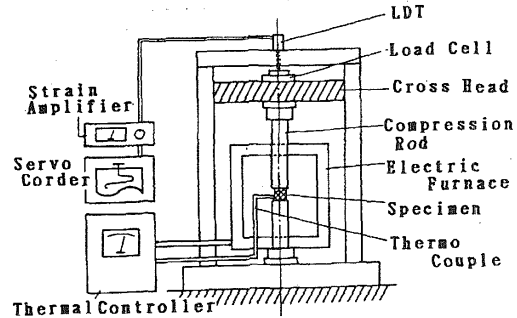
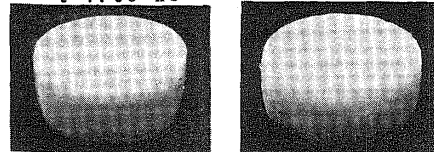


Fig.1 Schematic diagram of equipment used for sinter-forging experiment.

T = 1723 K,  $\epsilon \approx 0.5$

a)  $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  b)  $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
t = 7.98 ks t = 3.96 ks



c)  $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  d)  $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$   
t = 0.78 ks t = 0.42 ks

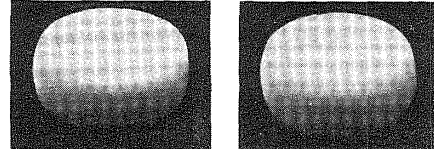


Fig.2 Appearance of specimens after constant speed sinter-forging to true compressive strain  $\epsilon$  of about 0.5 at various initial strain rates  $\dot{\epsilon}$ . Each sinter-forging time t is also shown.

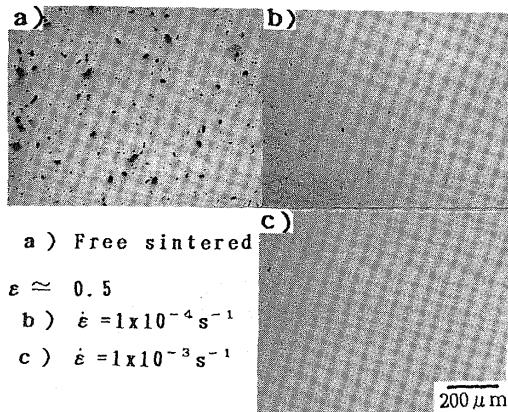


Fig.3 Optical micrographs of pore distribution structure in central area of specimens after (a) free sintering at  $T=1723\text{ K}$  for 7.2 ks, and (b), (c) constant speed sinter forging at  $T=1723\text{ K}$  to  $\epsilon \approx 0.5$ .

は9.9 mmと計算されたので、焼結鍛造時の圧縮真ひずみと真応力の計算にはこの値を用いた。焼結鍛造後の試験片の内部空洞観察には、光学顕微鏡及び画像処理装置(PIAS製, LA-525)を用いた。

また、焼結鍛造が機械的性質に及ぼす効果を3点曲げ試験で評価した。その際の試験片寸法は長さ20mm, 幅4mm, 厚さ3mmで、試験治具の下部支点間距離は15mmである。組織観察、及び曲げ試験にはダイヤモンド砥石で切断した試験片の表面をダイヤモンド研磨材で鏡面仕上げした試験片を用いた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 焼結鍛造特性に及ぼすひずみ速度の影響 (定速度焼結鍛造試験)

初期ひずみ速度  $\epsilon$  が  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  および  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  で、ひずみ  $\epsilon$  約0.5まで焼結鍛造した試験片の形状をFig. 2 (a)-(d)に示す。各試験片には、圧縮工具との摩擦に起因したと考えられるバレルリングを生じているものの、側端面に割れを生じる事はなかった。

$\epsilon = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  で  $\epsilon = 0.5$  の焼結鍛造に要する時間は約420 sであり、相当短時間でも焼結鍛造できることがわかる。

次に、Fig.3 (a)-(c)に、 $T=1723\text{ K}$ で7.2ks自由焼結、および  $\epsilon = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  と  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  でそれぞれ  $\epsilon$  約0.5の焼結鍛造後の試験片中央部付近の内部空洞分布の光学顕微鏡組織を示す。自由焼結後より焼結鍛造後の方が、内部空洞は少なく、またその傾向は  $\epsilon = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  に於いて著しい (Fig.3(a)-(c))。ただ、試験片側面部付近では中央部付近に比較して空洞の量はやや多かった。そこで、Fig.3(a)-(c)に示した焼結鍛造後の試験片内部の空洞数、ならびに空洞面積率に及ぼすひずみ速度の影響を、画像処理して測定した結果をFig.4に示す。測定

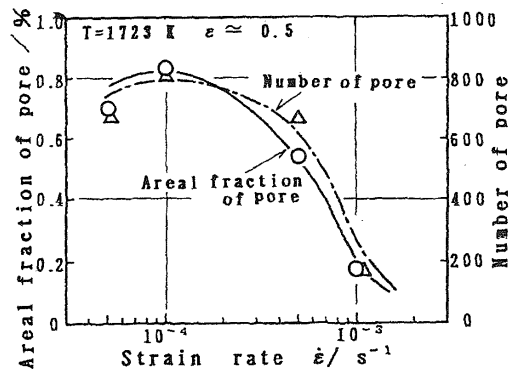


Fig.4 Effect of strain rate  $\epsilon$  on areal fraction and number of pores in specimens sinter-forged at constant speeds.

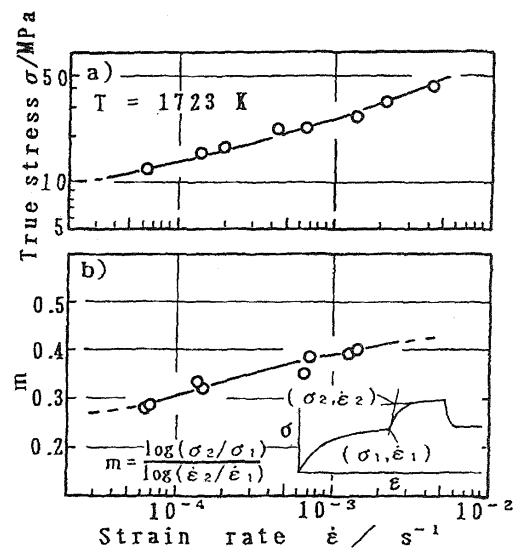


Fig.5 Effect of strain rate  $\epsilon$  on (a) true stress  $\sigma$ , and (b) strain rate sensitivity  $m$ , after  $\epsilon = 0.4$  in constant speed sinter-forging.

には、各試験片の中央部と側面部付近からFig.3に示したような光学顕微鏡組織をそれぞれ2視野ずつ撮影し、4視野の合計した空洞数と空洞面積率を求めた。Fig.4から、ひずみ速度が  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  を超えると、ひずみ速度の増大にともない、空洞数、空洞面積率共に減少することがわかる。一般に、自由焼結に於いて、表面エネルギーに起因してセラミックス粒子間に発生する凝集力によって、粒子間の空隙を埋め込むように物質拡散が生じてち密化が進行する<sup>9)</sup>。このため、焼結時間が長いほど空洞は減少することになる。しかし、焼結鍛造ではひずみ速度が大きいほど、すなわち焼結の時間が短い方がむしろ焼結が進むことは (Fig.4)、物質拡散の効果と共に他の空洞消滅機構の作用を示唆している。

前述したように、本実験で用いたY-TZP焼結体は顕著な超塑性を示すことが知られている。超塑性変形では、変形応力 ( $\sigma$ ) のひずみ速度 ( $\epsilon$ ) 依存性が大き

いのが特徴であり、ひずみ速度感受性指数 ( $m$ ) は一般に0.3より大きいとされている<sup>6)</sup>。但し、 $\sigma = K \dot{\epsilon}^m$  の関係があり、 $m = \log \sigma / \log \dot{\epsilon}$  である。

Fig.2 に示した各試験片の焼結鍛造の終期 ( $\epsilon = 0.4$ ) に於ける  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  線図と  $m - \log \dot{\epsilon}$  を求めた結果を Fig.5 (a) と (b) に示す。その際、Fig.5 中に図示したように、各クロスヘッド速度で  $\epsilon = 0.4$  まで変形直後にその速度を約2倍に急変して  $\epsilon = 0.45$  まで変形し、再度もとの速度に戻して  $\epsilon = 0.5$  まで変形することによって、ひずみ速度にともなう変形応力の変化を測定した。 $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  では  $m$  値は0.3に近く、ひずみ速度の増大と共に徐々に増大し、 $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  近くでは約0.4に達して飽和する傾向が認められた (Fig.5 (b))。一方、微細結晶粒組織の合金の超塑性変形では結晶粒界すべりが主要な変形様式であり<sup>7)</sup>、セラミックスでも粒界すべりが起こると考えられる<sup>8)</sup>。また、 $m$  値が大きい方が全ひずみに占める結晶粒界すべりの寄与率の増すことが、合金の超塑性変形に於いて明らかにされている<sup>9)</sup>。本実験では Fig.5 に示したように、 $\epsilon = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  までのひずみ速度の増大にともない  $m$  値は増大した。粒界すべりの寄与率の  $m$  値依存性がセラミックスでも生じるかどうかは今の所明かではない。しかし、Fig.3 及び Fig.4 に示した結果は、 $m$  値の大きな高いひずみ速度の方が粒界すべりが容易で、セラミックス粒子の内部空洞への流入が起こり易かったためと考えると理解できる。ただし、セラミックス粒子サイズ以下の微細な空洞の消滅に対しては、 $m$  値に依存した粒界すべりよりはむしろ、圧縮応力に依存した拡散クリープ機構<sup>9)</sup>が重要であると考えられる。

### 3. 2 焼結鍛造特性に及ぼすひずみの影響 (定荷重焼結鍛造試験)

Fig.6(a) - (c) に、初期応力 ( $\sigma_i$ ) が 4.9, 10.0, 及び 18.4 MPa に対応する各一定荷重を 1723 K で 7.2 ks 付加して、定荷重焼結鍛造した試験片形状を示す。焼結鍛造によって得られた圧縮真ひずみは、 $\sigma_i$  が 4.9, 10.0 及び 18.4 MPa でそれぞれ 0.08, 0.18 及び 0.63 であり、いずれも試験片側端面に割れを発生することはなかった。また、Fig.6 (b) と同一条件で焼結鍛造し約 0.18 までの圧縮ひずみを加えた試験片から 15x15x8.5 mm の試験片を 2個切り出し、それらを重ねて  $\sigma_i = 48.9 \text{ MPa}$  でさらに 7.2 ks 焼結鍛造した試験片の外観形状を Fig.7 に示すが、この場合も変形形状は不均一となったものの、側端面割れを発生する事なく全体で 1.44 の変形が可能であった。これらの焼結鍛造では、Fig.8 の圧縮変位 - 時間曲線のように、鍛造開始直後に  $\sigma_i$  の大きさに応じて急速に変形し、その後、徐々に変形速度は低下した。定荷重鍛造中に於ける工具 - 試験片接触面積の増大、及びひずみ誘起粒成長による硬化の可能性等もその原因として考えられる。Fig.8 に、各  $\sigma_i$  での焼結開始直後、3.6ks 後、及び終了直前のそれぞれの 0.6ks 間の平均ひずみ速度を図示した。

次に、本実験条件による自由焼結後には、内部空洞

$\sigma_i = 4.9 \text{ MPa}$     10.0 MPa    18.4 MPa  
 $\epsilon = 0.08$     0.18    0.63

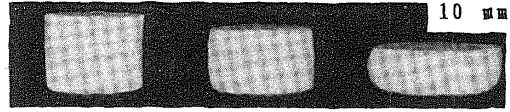


Fig.6 Appearance of specimens after constant load sinter-forging at various initial compressive stresses  $\sigma_i$  at  $T=1723\text{K}$  for 7.2 ks.

$\sigma_i = 48.9 \text{ MPa}$   
 $\epsilon = 1.44$

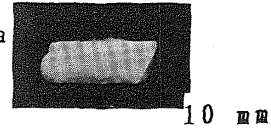


Fig.7 Appearance of specimen after constant load sinter-forging to  $\epsilon = 1.44$ . In this sinter-forging, two pieces of specimens (15x15x8.5 mm x 2) cut from a sinter-forged specimen at  $\sigma_i = 10 \text{ MPa}$  for 7.2 ks were piled up and again sinter forged at  $\sigma_i = 48.9 \text{ MPa}$  for 7.2 ks.

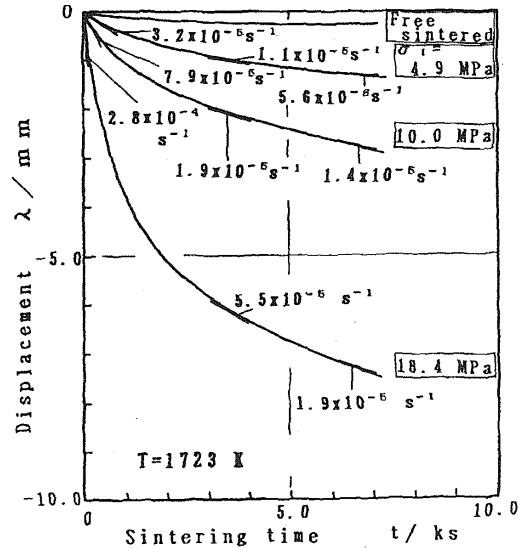


Fig.8 Comparison of sintering time - displacement  $\lambda$  curves in free sintering and constant load sinter-forging.

が相当多く残存することを Fig.3(a) で既に示した。しかし、 $\sigma_i$  を大きくすることによって圧縮ひずみが増大した場合、それと共に内部空洞が著しく減少する傾向が認められた。また、Fig.3 (c) と (d) を比較して述べたように、試験片中央部付近より側面部付近でやや空洞が多い事は、定荷重焼結でも同様であった。そこで、Fig.9 に、自由焼結及び各  $\sigma_i$  で定荷重焼結鍛造した試験片の空洞面積率を Fig.4 におけると同様な方法で測定し、相対密度比の測定結果と共に、圧縮真ひずみに対してプロットして示した。ただし、Fig.9 では、空洞面積率を試験片中央部と側面部で区別して表示した。Fig.9 に於ける相対密度比及び空洞面積率の測定結果に於いて、約 0.18 程度のひずみを加えることによって内部空洞は急速に減少し、それ以上では、ひずみと共にわずかに減

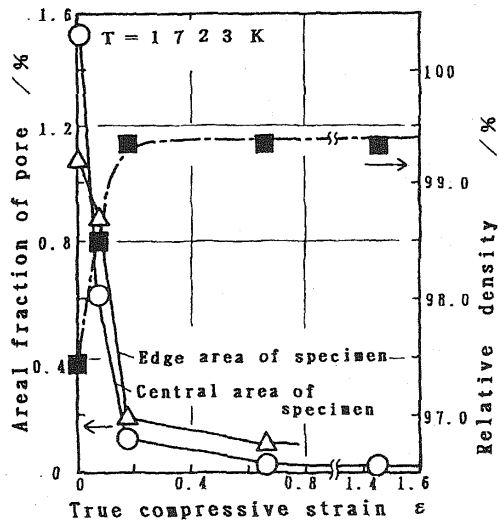


Fig. 9 Areal fraction of pore and relative density as a function of true compressive strain  $\epsilon$  for specimens after constant load sinter-forging as shown in Fig. 6 and 7.

少する傾向が認められる。すなわち、焼結鍛造の初期に、内部空洞の大部分が除去されることを示している。このため、その後の変形に於いて端面に割れを生じる事なく変形が可能になるのであろう。また、空洞消滅の過程に於いては、3・1節で述べたと同様に粒界すべりと拡散クリープが寄与すると考えられる。

### 3・3 焼結鍛造による曲げ強度の改善

自由焼結試験片およびFig.2 に示した各試験片（定速度焼結鍛造）から切り出した試験片の3点曲げ強度と初期ひずみ速度の関係をFig.10 に示す。自由焼結試験片に比較し、4種類のどのひずみ速度に於いても焼結鍛造によって3点曲げ強度は増大した。ただ、内部空洞に対するようなひずみ速度の影響（Fig.4）は、曲げ強度に対しては、 $\epsilon$ が約0.5ではほとんど認められなかった。一方、Fig.6の測定に用いた試験片（定荷重焼結鍛造）から切り出した試験片の3点曲げ強度と、試験片に加えられた圧縮真ひずみの関係をFig.11 に示す。 $\epsilon$ が0.08までの焼結鍛造によっては、曲げ強度はほとんど向上しない。しかし、それ以上のひずみが増加した場合には、ひずみの増大にともない曲げ強度は向上し、0.6では自由焼結より約1.7倍にまで増加した。焼結鍛造によって強度を改善するには、少なくとも約0.18以上のひずみを付加する必要があると考えられる。ひずみをさらに増やした場合の曲げ強度を明らかにするため、Fig.7 に示した試験片の3点曲げ強度の測定結果もFig.11 に示した。かなりのバラツキが認められるものの、 $\epsilon = 1.44$ で得られた最大値約 1700 MPaは同材料をHIPして得られた値<sup>10)</sup>に匹敵している。

次に、Fig.9 とFig.11 を比較した場合、ひずみに伴う

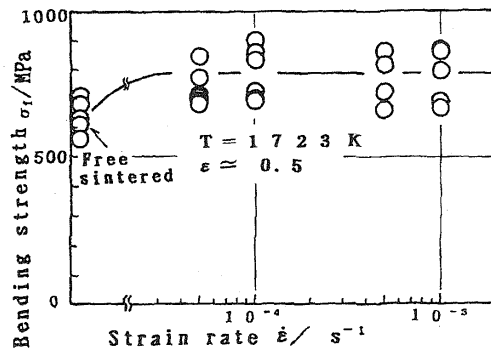


Fig.10 Bending strength  $\sigma_f$  as a function of strain rate  $\dot{\epsilon}$  for specimens after constant speed sinter-forging as shown in Fig.2.

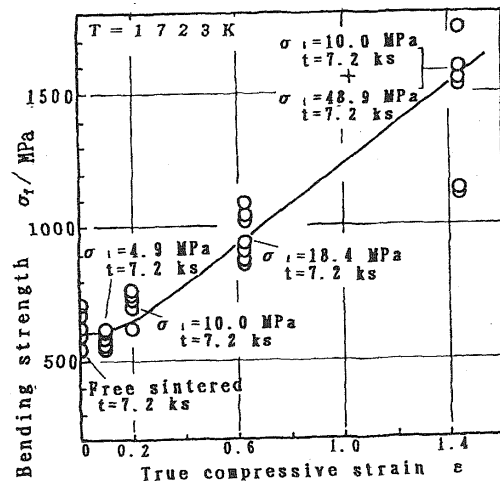


Fig.11 Bending strength  $\sigma_f$  as a function of true compressive strain for specimens after constant load sinter-forging as shown in Fig. 6 and 7.

相対密度または空洞面積率の変化が小さい0.18-1.44のひずみ領域で、むしろひずみと共に3点曲げ強度が著しく向上している。そこで、曲げ試験後の試験片側面の破断部付近（Fig.6に示した試験片の中央部付近）を光学顕微鏡で直接観察し画像処理（測定面積：430  $\mu$ m x 430  $\mu$ m）して求めた各試験片の空洞の面積分布をFig.12 に示す。自由焼結した試験片に残存する空洞には空洞面積で15  $\mu$ m<sup>2</sup>未満のものが極めて多く、全体の約94%を占める。また数は少ないが、面積が90  $\mu$ m<sup>2</sup>に達するような大きな空洞まで残存する。焼結中の圧縮ひずみの付与はこれらの空洞の除去に極めて有効で、 $\epsilon$ が0.08であっても15  $\mu$ m<sup>2</sup>未満の空洞は自由焼結の全空洞数の16.7%にまで急速に減少した。この結果はFig.9に於ける鍛造初期の空洞面積率の急速な減少と対応している。しかし、 $\epsilon = 0.08$ では、空洞面積が15  $\mu$ m<sup>2</sup>を超え90-105  $\mu$ m<sup>2</sup>に達するまでの大きな空洞の数の分布は自由焼結の場合とあまり変わらない。そし

て、それよりひずみが増すと大きな空洞は徐々に減少し、 $\epsilon = 0.18$ では  $60 \mu\text{m}^2$  として  $\epsilon = 0.66$ では  $15 \mu\text{m}^2$  を超える大きさの空洞は検出来なかった。ただし、Fig.8 に示したように、定荷重焼結中にはひずみ速度が相当変化するため、Fig.9 と Fig.12 の結果にはひずみのみならず、Fig.4 に関して述べたひずみ速度の影響も若干含まれているものと思われる。いずれにしても、破壊力学に基づく一般的予測<sup>5)</sup>からは、同程度の空洞率であれば、大きな空洞を含む程その焼結体の破壊強度は低下するから、Fig.9 の曲げ強度の結果はひずみに伴う最大空洞面積の減少 (Fig.12) と対応したものと考えられる。定速度焼結鍛造による Fig.4 及び Fig.10 に於て、高ひずみ速度程空洞面積率が減少したにもかかわらず 3点曲げ強度があまり変化しなかったのは、 $\epsilon = 0.5$  程度のひずみでは最大空洞面積の減少にひずみ速度の影響が大きく及ばなかったためと考えられる。従って、実用的には、肉厚分布を有する形状部品の焼結鍛造への応用も想定されるので、小さなひずみに加わる箇所であっても、より大きな強度の向上が得られるような焼結鍛造方法と条件の検討が必要と考えられ、今後の課題である。

#### 4. 結 言

イットリア安定化正方晶ジルコニア (Y-TZP) の超塑性を利用して、その冷間圧粉体の焼結の促進と鍛造成形を同時に行う超塑性焼結鍛造に関する基礎的検討を行い、次のような結論を得た。

(1) 初期ひずみ速度が  $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の範囲の4種類のひずみ速度で  $\epsilon = 0.5$  まで定速度焼結鍛造した結果、いずれの初期ひずみ速度でも相対密度比が99.0%以上に達し、表面割れを発生することはなかった。 $\epsilon = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  で  $\epsilon = 0.5$  の成形時間は420 s であり相当短時間での焼結鍛造が可能である。

(2) 焼結鍛造試験片の残存空洞数、空洞面積率共に高ひずみ速度に於ける方が減少し焼結が促進された。この結果は、ひずみ速度の増大に伴い  $m$  値が増大したことの影響によるものと考えられる。

(3) 焼結鍛造後の試験片の3点曲げ強度は、焼結鍛造の圧縮ひずみの増大によって著しく向上できる。

おわりに、本研究の一部は天田金属加工機械技術振興財団の昭和63年度研究開発助成によってなされたものであることを付記して謝意を表す。

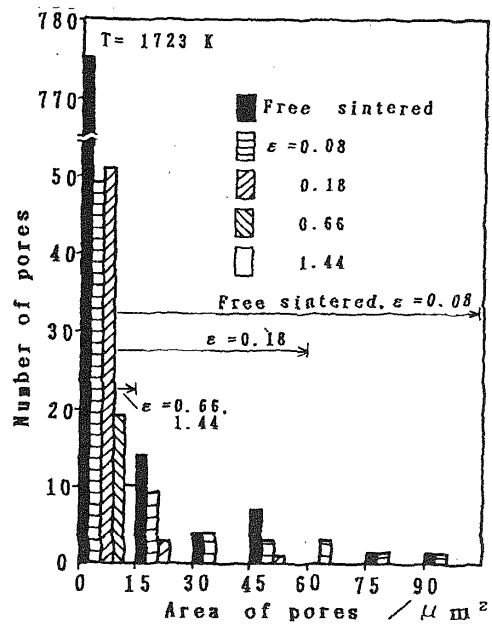


Fig.12 Pore size distribution in specimens after constant load sinter-forging .

#### 参 考 文 献

- 1) Wakai, F., Sakaguchi, S. & Matsuno, Y.: Adv. Ceram. Mater., 1(1986),259.
- 2) Venkatachari, K.R. & Raj, R.: J. Am. Ceram. Soc., 70(1987),514.
- 3) Panda, P.C., Wang, J.W. & Raj, R.: J. Am. Ceram. Soc., 71(1988), C507.
- 4) 山名一男・山本之子・中村静夫・北川和夫・吉村卓二・真野稔正・新谷良智: 日本セラミックス協会学術論文誌, 97(1989),758.
- 5) 白崎信一・加藤昭夫: セラミクス材料プロセス, (1987),79, オーム(社).
- 6) 松木賢司: 金属学会報, 26 (1987),263.
- 7) 松木賢司・針山典篤・時沢貢・村上陽太郎: 金属学会誌, 45 (1981), 935.
- 8) 若井史博・阪口修司・加藤英純: 窯業協会誌, 94 (1986), 721.
- 9) 松木賢司・上埜安英・山田正夫: 金属学会誌, 38 (1974),219.
- 10) Tsukuma, K. & Ueda, K.: J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985), C-4.