

# セラミックスの超塑性成形に起因する欠陥発生とその対策

茨城大学 工学部 機械工学科

教授 本橋嘉信

(平成7年度研究開発助成 AF-95020)

キーワード：超塑性，セラミックス，キャビテーション，機械的性質，HIP，表面処理

## 1. 研究の目的と背景

Y-TZP が引張応力下において数 100 % の伸びを示すこと [1,2] が見い出されて以来、新しい超塑性セラミックスの探求や開発、さらに最近では超塑性発現温度の低温化、発現速度の高速化などの研究が進められている。そして  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、Mullite、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  などの構造用セラミックスの他、数種の機能性セラミックスにおいても超塑性を発現させることが出来るようになってきている。また、好適な粒界ガラス相成分の添加により延性を低下させることなく超塑性発現温度や速度を改善することが可能になってきている [3]。

セラミックスの超塑性はまた、セラミックスの塑性加工の可能性を与える現象として注目され、多くの研究が進められてきている [4-13]。その結果、セラミックスの異常な延性は金属系超塑性材料と同様の粒界迂りに起因することが分かってきた。この粒界迂りは粒界空隙（キャビティ）を材料内部に生じさせることがあり、セラミックスの超塑性を利用した成形加工ではこの問題は特に重要である。しかし、超塑性変形条件とキャビティ量等との関係、変形に伴う機械的性質の変化を調べた研究はまだ大変少なく、特にセラミックスのキャビティ発生に対する対策法を調べた研究はほとんどない。

本研究では、超塑性セラミックスである Y-TZP および Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合材を供試材として、先ずキャビティ等の欠陥発生に及ぼす超塑性変形温度、変形速度及び変形量の影響並びに超塑性変形に伴う機械的性質の変化を調べた。ついで超塑性変形により生じたキャビティ等の欠陥に起因する機械的性質の劣化に対する対策法として、HIP 処理および TiN、TiAlN の表面被覆処理法を検討した。

## 2. 実験方法

供試材は 3Y-TZP および 3Y-20A である。表 1 に化学組成を示す。引張試験片の形状・寸法は、平行部長さ 25mm、幅 4mm、厚さ 3mm の板状である。引張試験は大気中、一定クロスヘッド速度、初期ひずみ速度範囲  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、温度範囲 1623 ~ 1773K で行った。各試験片は予め設定したひずみ点まで変形して、種々の異なるキャビティ量を有する試料を作成した。組織観察は SEM で、また密度はアルキメデス法を用いて調べた。硬さはマイクロピッカース硬さ（圧子加重 4.9N）で評価した。

HIP 処理条件は、Ar ガス雰囲気中温度 1573 ~ 1723K、圧力 100 または 200MPa で 1hr である。なおカプセルフリー法で行った。

表面処理としてのプラズマ CVD は成膜温度 973K、真空度 0.6 Torr で、 $\text{H}_2$  ガス流量が 0.6 l/min、 $\text{N}_2$  ガス流量が 3.6 l/min の条件で行った。TiAlN のコーティングは、プラズマ CVD 法で TiN を成膜後にアーク式イオンプレーティングにより成膜温度 723K で行った。TiN の膜厚は約 3  $\mu\text{m}$ 、TiAlN の膜厚は約 1  $\mu\text{m}$ （中間層の TiN は約 3  $\mu\text{m}$ ）である。機械的性質はマイクロピッカース硬さおよび曲げ試験で評価した。

表 1 試料の化学組成

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
3Y-TZP	5.20	0.002	0.002	0.003	0.05	bal.
3Y-20A	4.2	0.01	0.005	0.007	bal.	75.2

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 微視組織の変化

図 1 に超塑性変形中の結晶粒成長挙動を示す。試験片つかみ部でも静的粒成長が生じていること、また試験片平行部ではひずみ（応力）誘起動的粒成長が生じていることが分かる。この粒成長は、超塑性変形の流動応力を上昇させるほか、室温での硬さを低下させる（図 2）。なお、結晶粒形状は超塑性変形とともに引張方向に伸び

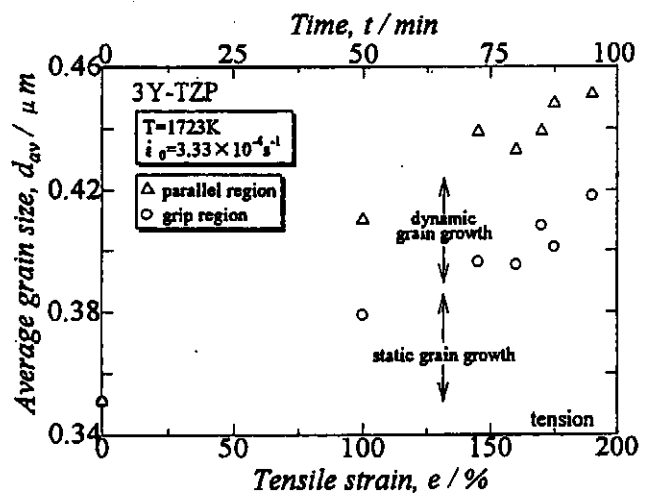


図 1 超塑性変形中の結晶粒成長挙動

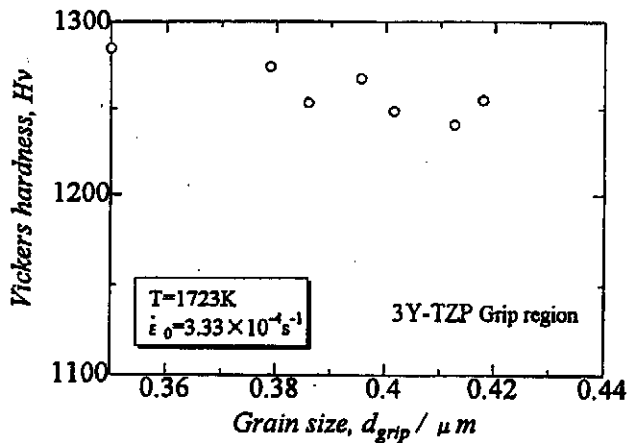


図2 硬さと結晶粒径の関係 (引張試験片つかみ部)

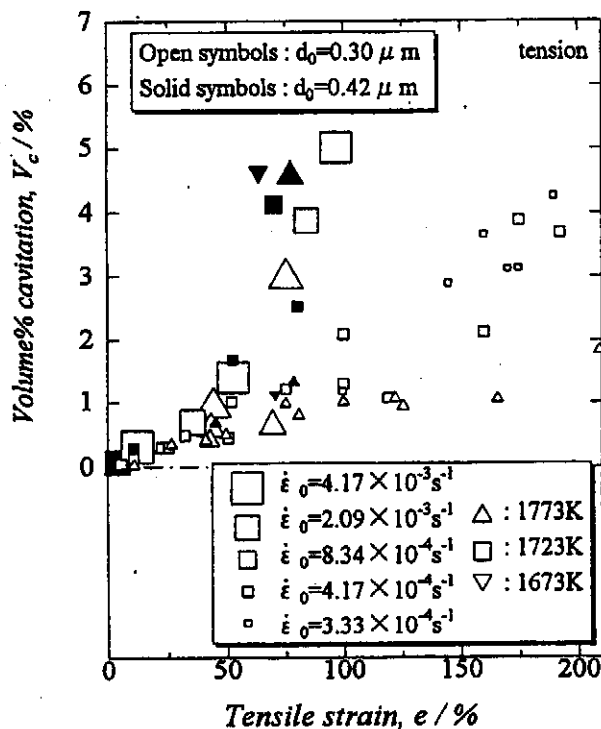


図3 キャビティ体積率の引張ひずみ依存性

るので、引張方向に平行方向に測定した平均粒径  $d_{||}$ 、それと垂直方向に測定した平均粒径  $d_{\perp}$  から、平均粒径を  $d_{av} = (d_{||} d_{\perp}^2)^{1/3}$  で求めた。

図3にキャビティ体積率  $V_c$  と引張りひずみ  $e$  の関係を示す。 $e$  の増加とともに  $V_c$  は増大し、変形温度が低いほど、ひずみ速度および初期粒径が大きいほど、 $V_c$  値はより急速に増大する。キャビティの発生は後述のように室温の硬さや曲げ強さを低下させる。

図4に変形に起因する結晶粒アスペクト比  $A_s$  の変化を示す。なお、 $A_s = d_{||} / d_{\perp}$  である。この粒アスペクト比の変化は室温における破壊じん性に異方性をもたらすことが分かった。

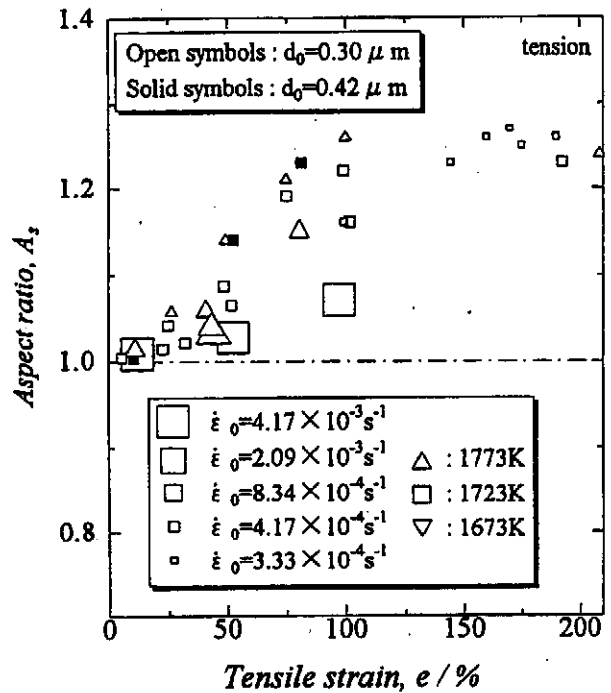


図4 結晶粒アスペクト比の引張ひずみ依存性

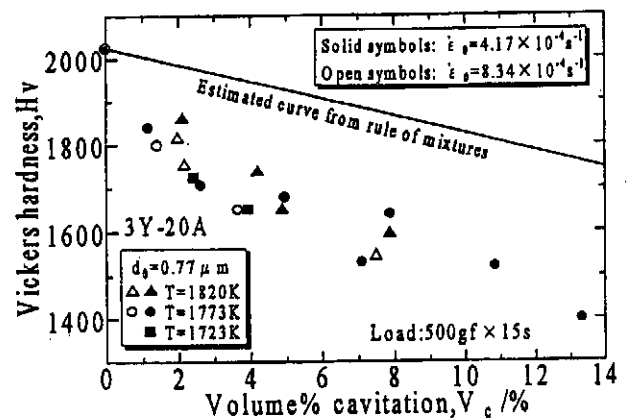
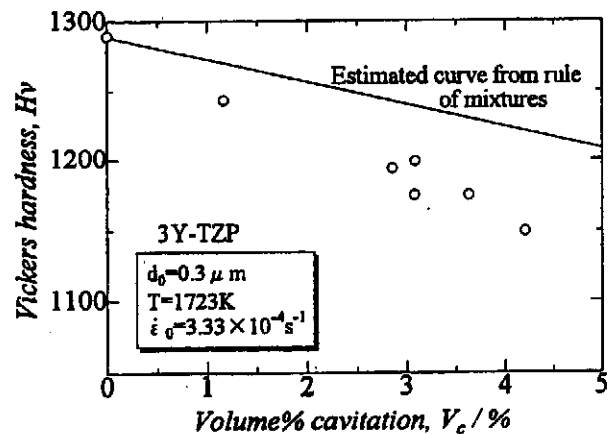


図5 硬さとキャビティ体積率との関係 (硬さ値は粒成長による低下を補正してある)

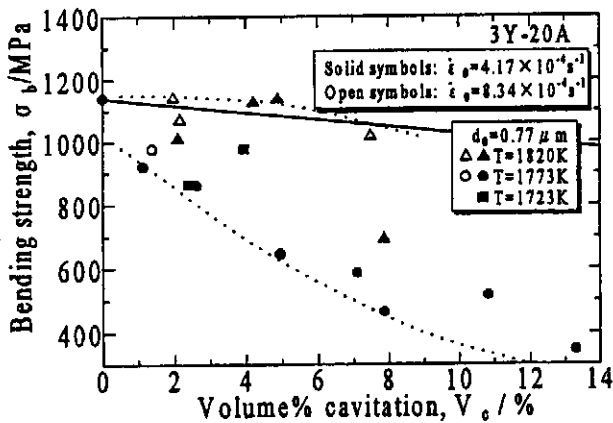
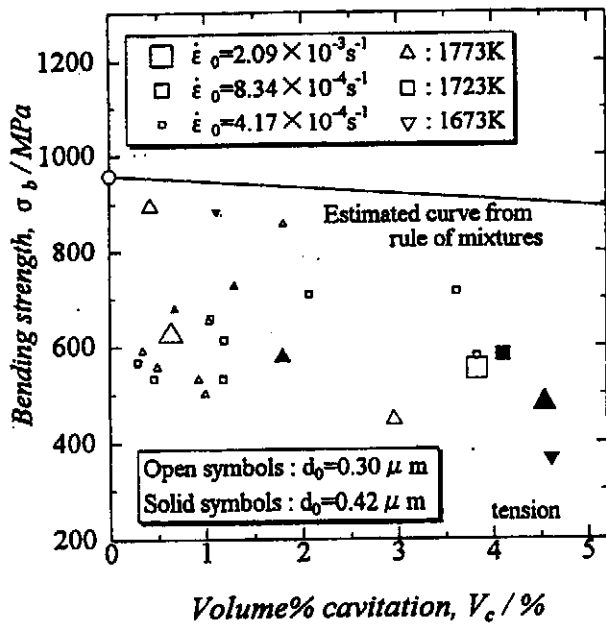


図6 室温曲げ強さのキャビティ体積率依存性

### 3.2 室温の機械的性質に及ぼす超塑性変形の挙動

図5に室温硬さとキャビティ体積率の関係を示す。なお、図の硬さ値は粒成長に起因する低下分を補正した値である。また図中の実線はキャビティ部分の硬さが零、母材の硬さはキャビティがない場合の値として、複合則を適用した場合の計算値である。硬さ値が複合則から求めた値より小さいのは、圧子による圧縮応力が圧痕の廻りのキャビティを収縮させ、それにより圧痕がより小さくなったためと考えられる。

図6に室温曲げ強さ $\sigma_b$ の $V_c$ 依存性を示す。データのバラツキが大きい、 $\sigma_b$ は $V_c$ の増加とともに低下する。これは、表面層中に存在するキャビティがき裂の発生源となり、破壊に至るためと考えられる。

### 3.3 キャビティに起因する機械的性質劣化の改善方法について

図7に硬さとHIP処理前のキャビティ体積率との関係を示す。超塑性変形したままの試片の硬さは $V_c$ の増加とともに急激に低下する。これら試片にHIP処理を

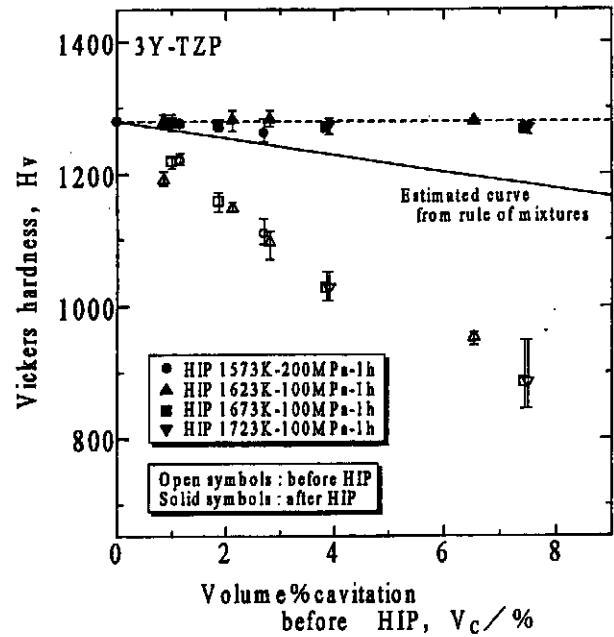


図7 HIP処理前と処理後の硬さのキャビティ体積率(HIP処理前)依存性

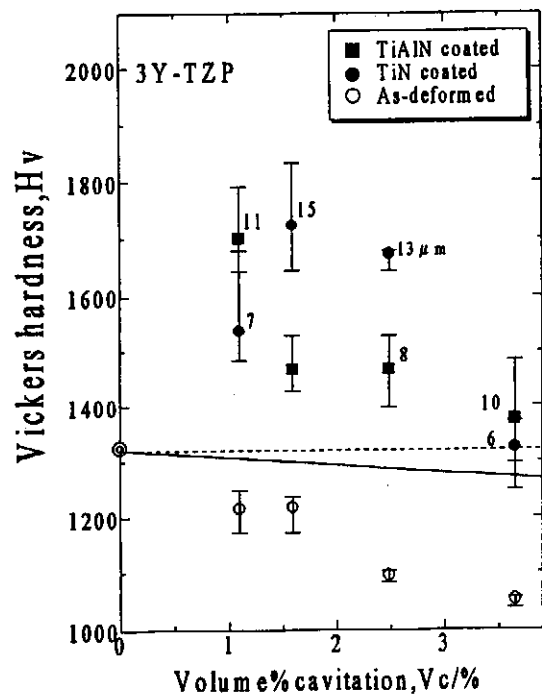


図8 表面処理前後の硬さのキャビティ体積率依存性

施すと、硬さは未変形試片の値にまで回復する。この結果は、硬さの低下は主にキャビティの存在に起因することを示している。

図8に表面処理を施した試片と超塑性変形したままの試片の硬さの $V_c$ 依存性を示す。TiN膜を被覆すると硬さは未変形試片の値よりも大きくなり、プラズマCVD法は機械的性質の回復に有効なことが分かる。一方、TiAlNを被覆すると硬さはTiN単独の場合より小さいが、未変形材の場合よりは大きい。図中の数値は皮膜の

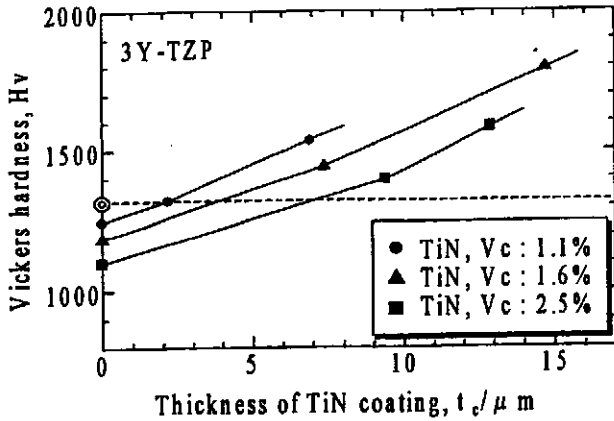


図9 硬さの皮膜厚さ依存性

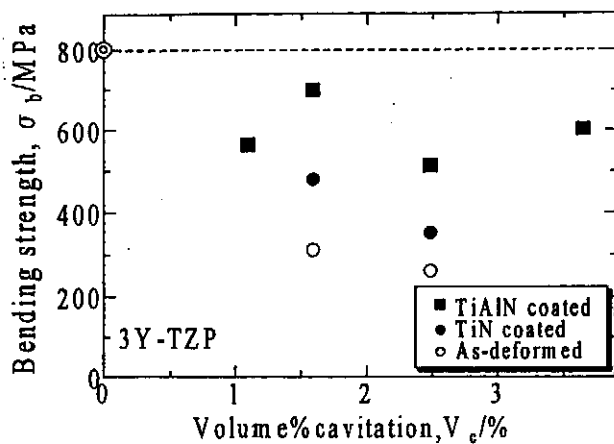


図10 表面処理前後の曲げ強さのキャビティ体積率依存性

厚さであり、硬さは皮膜厚さにも依存する。そこで、硬さの皮膜厚さ依存性を調べた結果を図9に示す。硬さはキャビティ量と皮膜厚さの両方に依存することが分かる。TiNまたはTiAlNの被覆により、超塑性変形前の硬さ以上にすることが可能である。

図10は曲げ強さの $V_c$ 依存性である。曲げ強さは $V_c$ の増加とともに急激に低下するが、TiN被覆およびそれにTiAlNを被覆することにより曲げ強さはかなり回復することが分かった。また曲げ強さに関してはTiAlNを被覆した方が、TiN単独被覆の場合より良好なことが分かった。

図11はTiAlNのコーティング膜の状態を示すSEM像である。また図12はTiN被覆材を4点曲げにより破断させた際の、引張側の破面SEM像である。引張破断させた場合でも、皮膜と母材の3Y-TZPの界面およびその近傍には剥離などは観察されず、皮膜と母材の密着性が良いことが分かる。

#### 4. まとめ

ジルコニア系セラミックスを供試材として、超塑性変

形に起因する欠陥発生とそれに関連して起こる機械的性質の変化を調べた。また、発生した欠陥の対処法として、HIPおよび表面処理法を検討した。得られた結果は次のようである。

- (1) 超塑性変形に起因して動的な結晶粒成長、結晶粒アスペクト比の変化、キャビティの発生・成長などが生じる。
- (2) 粒成長と、特にキャビティの発生・成長は室温における機械的性質（硬さ、曲げ強さ）を劣化させる。
- (3) キャビティの発生・成長に起因して生じる機械的性質の劣化を改善する方法として、超塑性変形後のHIP処理およびTiN、TiAlNの表面被覆処理法が大変有効であることが分かった。

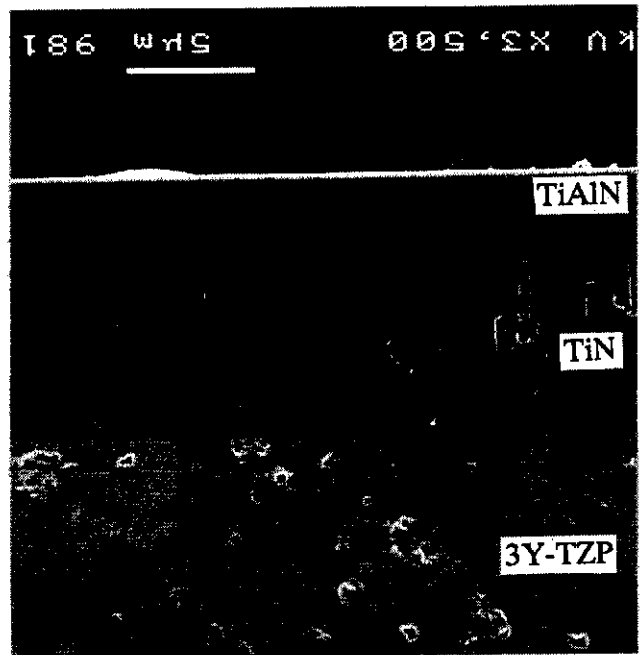


図11 TiAlNコーティングの状態

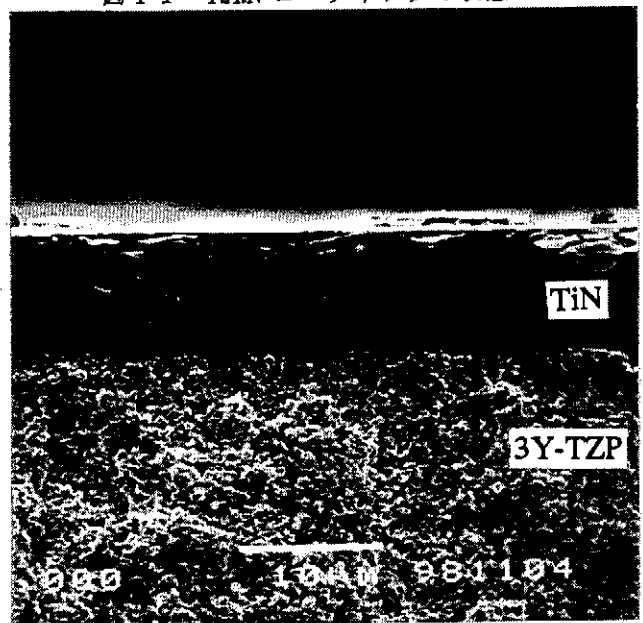


図12 TiNコーティング試料の曲げ破断後の破面

終わりに、本研究は天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成によってなされたことを付記し、財団及び関係各位に深甚な謝意を表します。

#### 参考文献

- [1] F.Wakai, S.Sakaguchi and Y.Matsuno, *Adv. Ceram. Mater.*, Vol.1 (1986), p.259.
- [2] F.Wakai and H.Kato, *Adv. Ceram. Mater.*, Vol.3 (1988), p.71.
- [3] T.Sakuma and Y.-I.Yoshizawa, *Mater. Sci. Forum*, Vols.170-172 (1994), p.369.
- [4] D.J.Schissler, A.H.Chokshi, T.G.Nieh and J.Wadsworth, *Acta Metall. Mater.*, Vol.39 (1991), p.3227.
- [5] Y.Motohashi, T.Sekigami, T.Sakuma and M.Ohmori, *Proc. Int. Conf. on Superplasticity in Adv. Mater.*, (ICSAM'91), Osaka, (1991), p.221.
- [6] A.H.Chokshi, T.G.Nieh and J.Wadsworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.74 (1991), p.869.
- [7] A.H.Chokshi, *Mater. Sci. Engn.*, Vol.A166 (1993), p.119.
- [8] Y.Ma and T.G.Langdon, *Acta Metall. Mater.*, Vol.42 (1994), p.2753.
- [9] M.Zhou, Y.Ma and T.G.Langdon, *Plastic Deformation of Ceramics*, ed. by C.Bradt et al., Plenum Press, New York, (1995) p.301.
- [10] N.Ridley and Z.C.Wang, *Superplasticity : 60 Years After Pearson*, The Inst. Materials, (1995), p.63.
- [11] Y.Motohashi et al., *Mater. Sci. Forum*, Vols.233/234, (1996), p.341.
- [12] Y.Motohashi et al., *Mater. Sci. Forum*, Vols.243/245, (1997), p.399.
- [13] Y.Motohashi et al., *J. Mater. Processing Tech.*, Vol.68 (1997), p.229.