

第 8 回先端材料の超塑性国際会議

8th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM2003)

独立行政法人物質・材料研究機構

主任研究員 森田 孝治

(平成 14 年度国際会議等参加助成 AF-2002032)

キーワード：セラミックス、ジルコニア、高速超塑性

開催日時：2003 年 7 月 28 日～30 日

開催地：イギリス・オックスフォード

国際会議報告

超塑性に関する本国際会議は、1982 年のアメリカ・サンディエゴで開催されて以降 3 年毎にフランス・グルノーブル、アメリカ・ワシントン、日本・大阪、ロシア・モスクワ、インド・バンガロー、アメリカ・オーランドで開催され、今回のイギリス・オックスフォードでの開催が 8 回目となる。超塑性に関しては最も規模が大きく、かつ包括的な国際会議であり、国際的にも極めて高い評価を受けている。

本会議の組織委員長はオックスフォード大の Todd 教授、国際評議会議長は東京大学の佐久間教授で、オックスフォードの St. Catherine's College で 3 日間にわたって開催された。今回の会議には約 17 ヶ国の大学、国立研究機関および企業などから約 120 名（日本から約 30 名）が参加し、52 件の口頭発表と約 50 件のポスター発表があった。

近年、金属材料を中心に幅広い分野においてこの超塑性を利用した精密塑性加工が実用化されている。これを反映して、本会議では金属、金属間化合物およびセラミックス等の先端材料に関して「超塑性の基礎的研究」のみならず「超塑性を利用した精密塑性加工への応用（実用例を含む）」に関する最新の研究成果、および「超塑性の将来展望」等について討議が行われた。

申請者は、本会議において「ジルコニア基セラミックス材料の超塑性変形速度の高速化」について成果報告を行った。研究内容の概要を以下に示す。

発表研究テーマ

「30vol%スピネル分散 3Y-TZP の高速超塑性挙動」

1. 研究の目的と背景

金属材料では「超塑性」を利用した精密塑性加工が広く行われている。セラミックスでも超塑性は見出されているものの、その変形速度(10^{-4} - 10^{-5} sec $^{-1}$)は金属に比べて 1/100-1/1000 と極めて遅く¹⁾、精密塑性加工への応用は困難な状況にある。セラミックスの精密塑性加工を実現する

には、最低でも変形速度 10^2 sec $^{-1}$ (従来の 100 倍) 以上で 200%以上の優れた引張特性を示す「高速超塑性セラミックス」の開発が必要である。

本研究では、ジルコニアに第 2 相として MgAl $_2$ O $_4$ スピネル粒子を分散させることによる高速超塑性の可能性について検討した²⁾。これは、1) スピネル相中の Al イオンがジルコニア母相中に固溶することによる拡散促進³⁾、2) スピネル相分散による粒成長の抑制(ピン留効果)⁴⁾、そして 3) スピネル相での応力集中の緩和^{4b)}、以上 3 つの効果が同時に得られることでジルコニアの超塑性特性の向上(高速化、高延性化)が期待出来ると考えられるからである。

2. 実験方法

高純度 3Y-TZP 粉末に 30vol%のスピネル粉末を加え、ball-mill 処理後、CIP、大気中 1400°C-2hr の焼結を行った。得られた緻密な焼結体(密度>99%)より、板状引張試験片を作製し、温度 1450-1550°C、初期歪み速度 $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-3}$ - 7×10^{-1} sec $^{-1}$ の引張試験を行なった。変形前・後の微細組織の観察には、走査型および透過型電子顕微鏡 (SEM、TEM) を用いた。

3. 結果および考察

3.1. 高速超塑性挙動

図 1 は 1550°C で得られたジルコニア-30vol%スピネルの応力-歪曲線である⁵⁾。初期歪み速度 $\dot{\epsilon}_0$ の増加とともに変形応力 σ が増加し、引張伸び ϵ_f は減少する傾向を示すが、 $\dot{\epsilon}_0 > 10^2$ sec $^{-1}$ の高速超塑性領域、特に金属並の $\dot{\epsilon}_0 \approx 0.7$ sec $^{-1}$ と極めて速い変形速度でも 200%以上の優れた引張延性を示した。

図 2 は 1450-1550°C の範囲での初期歪み速度 $\dot{\epsilon}_0$ と (a) 変形応力 σ および (b) 引張伸び ϵ_f の関係を示したものである⁶⁾。比較のため既存のジルコニア⁷⁾⁸⁾とジルコニア-20vol%アルミナ¹⁰⁾¹²⁾のデータもプロットした。

同じ温度と歪み速度条件で比較すると、スピネル分散ジルコニアの変形応力は、ジルコニアとアルミナ分散ジルコニアのそれに比べ 1/4-1/5 程度に減少している(図 2(a))。また、引張伸び ϵ_f に至っては、1000 倍の歪み速度においてもジル

コニアあるいはアルミナ分散ジルコニアと同程度の優れた値を示した(図 2(b)).

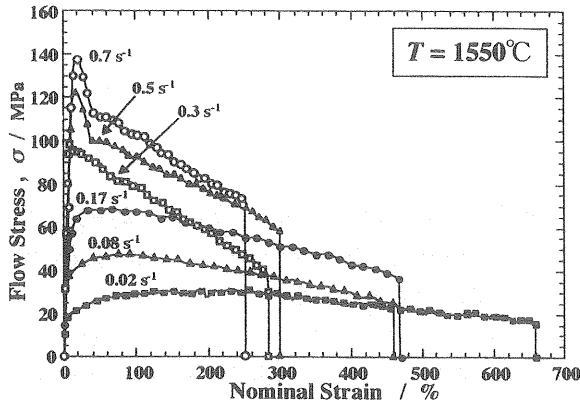


図 1 ジルコニア-30vol%スピネルの応力-歪曲線

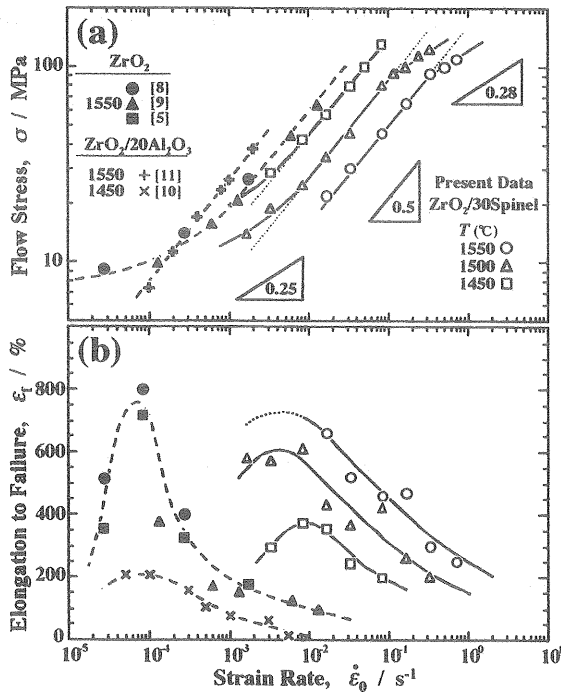


図 2 初期歪速度 $\dot{\epsilon}_0$ と (a) 変形応力 σ および (b) 引張伸び ϵ_f の関係

3.2. 超塑性変形前後の微細組織観察

図 3(a)は変形前のスピネル分散ジルコニアの TEM 写真である⁷⁾。変形前の組織は、等軸粒のジルコニアマトリックス中に等軸のスピネル粒子が均質に分散している。TEM-EDS 分析の結果、ジルコニア粒内より得られた EDS スペクトルには Al と Mg のピークが認められた。一方、ジルコニア粒内より得られたスペクトルでは、Mg のピーク強度は粒内のそれと同程度であるのに対し、Al と Y のピーク強度はいずれも増加し、粒内偏析が認められた。

図 3(b)は 1550°C- $\dot{\epsilon}_0=2 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ の条件で破断するまで変形させた試料の SEM 写真である⁷⁾。その微細組織は変

形前・後で明らかに異なっていることが分かる。ジルコニア粒は変形前同様ほぼ等軸粒を保っているのに対し、分散したスピネル粒が変形後には引張軸方向(水平方向)に著しく伸張している。

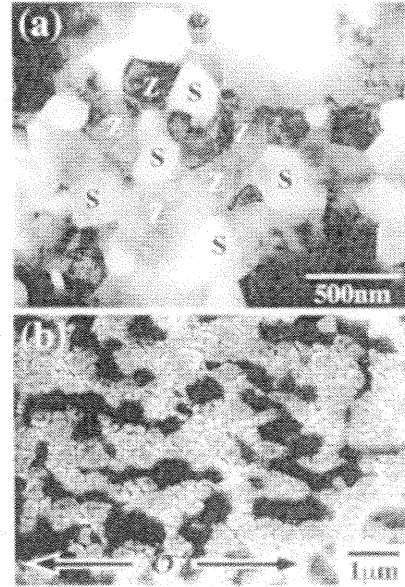


図 3 ジルコニア-30vol%スピネルの(a)変形前および(b)変形後の微細組織

3.3. 変形速度の高速化の要因

超塑性の変形機構は、主に歪み速度 $\dot{\epsilon}$ と変形応力 σ の関係を記述する構成方程式 $\dot{\epsilon} \propto \sigma^m$ より導出される歪速度感受性指数 m を用いて議論されている。図 2(a)より求められた m 値は、広い歪速度域で約 0.5 となることから、本材料の超塑性変形は主として粒界すべりにより生じていると考えられる¹⁾。歪速度が増加あるいは減少すると m 値は減少する傾向を示すが、これは別の変形機構の寄与によるものであると考えられる^{6,7)}。

多結晶において変形が粒界すべりにより生じる場合、粒界多重点近傍には応力集中が発生する。スピネル相分散により変形応力が減少すること、キャビティーの形成・成長が抑制されていることから、本材料における超塑性特性の向上は、この応力集中の緩和過程の促進によるものと考えられる。

特定のドーパントをジルコニアに微量添加すると陽イオンの拡散が促進され、応力集中の緩和に寄与すると予想される。特に Al 微量添加によりジルコニアの超塑性特性は著しく向上することから³⁾、微量な Al が緩和に強く寄与していると考えられる。また、変形後引張軸方向に著しく伸張したスピネル粒は、多重点近傍の応力集中の緩和に寄与していることが容易に推察出来る。さらに、微細なスピネル粒子がジルコニア中に均質分散していることから、変形による粒成長も抑制されていると期待される。

これまでも、拡散促進、第2相による応力集中の緩和および粒成長の抑制など、個々の効果を利用したジルコニア基セラミックが報告されているが十分な超塑性の向上（高速化、高延性化）には至っていない。今回 30vol% のスピネル相を分散したジルコニアにおいて金属並の高速超塑性が得られた理由は、上記3つの効果が同時に、かつ効果的に作用しているためと考えられる。

4. まとめ

30vol%スピネル分散ジルコニアにおいて金属並の高速超塑性を実現することに成功した。これは、スピネル相から Al および Mg イオンがジルコニア中に固溶することによる拡散の促進スピネル相が変形することによる応力集中の緩和過程の促進、および粒成長抑制に起因したものであると結論される。

謝辞

今回本国際会議に参加するにあたり、財団法人天田金属加工機械技術振興財団より国際会議参加助成を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. G. Nieh, J. Wadsworth and O. D. Sherby, *Superplasticity in metal and ceramic materials*, Cambridge Univ. Press (1997).
- 2) K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**(2002), 1900.
- 3) T. S. Suzuki, K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, *Scripta Mater.*, **43**(2000), 705.
- 4) B. -N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and Y. Sakka, *Nature*, **413**(2001), 288.
- 5) P. C. Pand, R. Raj and P. E. D. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1985), 522.
- 6) D. J. Schissler, A. H. Chokshi, T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Acta Mater.*, **39**(1991), 3227.
- 7) K. Morita, B. -N. Kim, K. Hiraga and Y. Sakka, *Phil. Mag. Lett.*, in press.
- 8) K. Morita, B. -N. Kim, K. Hiraga and Y. Sakka, to be submitted.
- 9) T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Scripta Mater.*, **24**(1990), 763.
- 10) T. Kondo, Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma, *Mat. Trans. JIM*, **39**(1998) 1108.
- 11) F. Wakai and H. Kato, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(1988), 71.
- 12) T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Acta Mater.*, **39**(1991), 3037.