研 究

パルス通電加熱型プレスによる三次元ナノ構造セラミックスの高速超塑性鍛造

木村 博, 藤本 祐介

防衛大学校機械工学教室, 〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20.

High-Speed Superplastic Forging of Three Dimensionally Nanostructured Ceramics via Pulse Electric Discharge Typed Hot Pressing

Hiroshi Kimura and Yusuke Fujimoto

School of Mechanical Engineering, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239-8686.

Received August 24, 1999

SYNOPSIS

This article reports the solid state synthesis and high-speed superplastic forging of the fully dense nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ product via the thermal-mechanical testing combined with the pulse discharging and d.c. heating. The full-density cylindric specimen with the height, 9.8 mm can be obtained by the consolidation of the amorphous $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ powder compact at the relatively low temperature of 1331 K, when the pressure of 160 MPa is applied. For bulk nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ with a grain size (d) of 11 nm for tetragonal ZrO_2 as deduced from X-ray diffraction, we find that the sample can be plastically forged up to the compressibility of 43 % during heating in a range of testing temperature from 1175 to 1377 K without macroscopic fracturing. The strain rate of nearly uniaxial plastic deformation at the early stage of forging shows an extremely high level of $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 1358 K under an initial uniaxial stress (σ) of 100 MPa, and is characterized by an activation energy (Q) of 457 kJmol^{-1} according to the usual constitutive law of $\dot{\epsilon} = A\sigma^{1/m}(1/d)^p \exp(-Q/kT)$ for superplastic flow.

KEY WORDS

bulk nanocrystalline ceramics, viscous flow, compressive deformation, extremely high strain rate, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, constitutive law, activation energy

1 緒 言

著者の一人(木村)は,先にメカニカルアロイング(MA)より生成した固相アモルファスセラミックスの粘性流動と結晶化などを利用するいくつかの非平衡粉末冶金技法を提案して,三次元ナノ構造つまりナノ結晶の真密度焼結体を創製している¹⁻³⁾.なかでも,MAアモルファス粉末の放電焼結法により創製したナノセラミックス($\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$)において,既存のミクロンサイズ粒材では到達困難とされる1350K付近の超高速変形や常温塑性が現れることを明らかにしている⁴⁾.翻って,粒径はナノセラミックスの強度と塑性や破壊現象を支配する第一の組織因子であり,いままでに低加圧(100MPa)を用いて放電焼結体の高さの減少により真密度温度を低下させて11nm⁵⁾の下限に近い値を得ている.完全緻密化ナノセラミックスでは,数10nm以下の結晶粒制御の実現により高速超塑性,室温延性や超塑性鍛造特性などの新機能発現に関する系統的な研究をスタートさせることができる⁶⁾.

本研究の目的は,バルクナノ結晶セラミックスの高アスペクト比をもつ円柱試験片を創製して,低温における超塑性鍛造特性の発現を試みることである.同時に,超塑性の構成式 $\{\dot{\epsilon} = A\sigma^{1/m}(1/d)^p \exp(-Q/kT), \dot{\epsilon}, m, p, H$ は各々ひずみ速度,ひずみ速度感受性指数,粒径指数,活性化エネルギー}を適用して,ナノ結晶セラミックスに現れる特有の超高速変形に対する簡便かつ定量的な評価法を提案することである.

2 実験方法

Fig.1は,圧縮鍛造と超高速変形の評価のために計装化したパルス放電型熱間加工システムを図示している.供試材として,メディア攪拌型反応ボールミル(三井鉱山製アトライター)により作製した均質なMAアモルファス $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を使用している⁷⁾.圧縮鍛造用のバルクナノセラミックスの供試材として,160MPaの加圧力(σ)によりMAアモルファス粉末を黒鉛製の円筒ダイに充填して,短矩形パルスを30s間印

加した後に交流パルスを重畳した直流を通電することにより円柱状試験片{直径10mm, 高さ(h_f)9.8mm}を作製している。緻密化プロセスにおける放電焼結体のみかけの相対密度(D_a)は、リアルタイム測定し熱膨張を補正したパンチ変位(Z)を用いて算定式 $\{D_a = h_f / (Z_f - Z + h_f)\}$, Z_f は真密度に達したときのパンチ変位}により求めている。緻密化速度(dD/dt)は、みかけの相対密度から粒子再配列による収縮を補正した真の相対密度(D)を用いて算定している。焼結ひずみ速度($\dot{\epsilon}_c$)は、一般に次式により定義されている^{5,8,9)}。

$$\dot{\epsilon}_c = (1/D)(dD/dt) \quad (1)$$

黒鉛製の円筒ダイ(内径200mm)とパンチを用いたバルクナノセラミックスの圧縮変形は、鍛造初期では約 2Ks^{-1} の一定の加熱速度(dT/dt)になるように電流を印加して、100MPaの初期圧縮応力(σ)の下で昇温中に行っている。円柱試験片の温度としては、円筒ダイの肉厚部を貫通させた熱電対により測定した雰囲気温度を使用している。昇温中における圧縮試験片の塑性ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)は、真ひずみ(ϵ)の温度勾配($d\epsilon/dT$)を求めて次式により導出している。

$$\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt = (dT/dt)(d\epsilon/dT) \quad (2)$$

圧縮鍛造後の試験片は、光学顕微鏡により形状変化を観察している。なお、放電焼結体の構造は、X線回折法($\text{CuK}\alpha$)により同定するとともにSi単結晶により補正したX線回折ピークの半価幅を用いるScherrer法により平均粒径(d)を算出している。

3 実験結果および考察

3.1 円柱状ナノセラミックスの創製

Fig.2は、160MPaの加圧力を負荷したときのMAアモルファス $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ の緻密化プロセスを示している。図中には、100MPaの場合の結果($h_f=14.6\text{mm}$)⁹⁾を比較のために示し

ている。アモルファス焼結体は、1150K付近から収縮を開始してさらなる昇温においてみかけの相対密度を約0.9まで急上昇させ、その後1331Kの恒温保持により800sの短時間で完全緻密化する。放電焼結体は、クラックやボイドなどの表面欠陥やたわみのない直径、10mm, 高さ9.8mmの円柱(後述するFig.6)に真密度固化している。Fig.3は、加圧力160MPaでのMAアモルファス $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ の真密度温度を低応力(100MPa)における焼結体高さ依存性⁹⁾と比較して示している。放電焼結体の真密度温度は、100MPaから160MPaへの加圧力の増大によりおよそ100K減少させて1331Kになっている。また、160MPaの加圧力で1331Kの保持温度により創製した放電焼結体は、X線回折法により単斜晶を含む正方晶に非平衡変

Fig.2 Densification process of MA amorphous $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ compact under the electric field when the pressure of 160MPa is applied. This figure includes the case of 100MPa⁹⁾ for the comparison.

Fig.1 Pulse electric discharge typed thermal-mechanical testing system for the intelligent sintering and high-speed superplastic forging of bulk nanocrystalline ceramics.

態した構造であり, 1456Kで作製した円柱試験片(14.6mm)の15nmから11nmに正方晶の平均粒径を減少させている。

高圧下での緻密化プロセスを定式化しよう。MAアモルファス $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ のプロセス粘性率(η_p)は, 緻密化曲線(Fig.2)から実験的に求まる焼結ひずみ速度をニュートニアン型粘性流動式($\eta_p = \sigma_{\text{eff}} / \dot{\epsilon}$, σ_{eff} は実効応力である)に代入して導出され, これを温度の逆数との関係により示しているのがFig.4である。なお図中には, 100MPaの結果⁹⁾を比較のために合わせて示している。加圧力を160MPaに上昇させたときのアモルファス $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ のプロセス粘性率は過冷液体の値であり, ($1/T$)のプロットに対して直線関係を見いだせる。つまり, プロセス粘性率は, 後述する電界(E)や応力効果を含めると次の粘性流動のアレニウス型速度式により表現される。

$$\eta_p = \eta_{p0} \exp \{H(\sigma, E) / kT\} \quad (3)$$

ここで, η_{p0} は粘性係数である。以上の放電焼結プロセスの解析結果は, η_p を導出するときに仮定したニュートニアン粘性流動式の適用の妥当性を保証しており, 同時に基本的には体積流動に基づいた加圧焼結機構によるMAアモルファス $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ 圧粉体の緻密化を明らかにしている。

さて, 加圧力の増大による真密度温度の減少は, ニュートニアン粘性流動機構ではFig.4にみられる粘性係数の減少を含めて焼結ひずみ速度を増大させることに起因している。ここでの高加圧による真密度温度を低下させる効果は, すでにMAアモルファス TiAl 成形体について高加圧方式⁹⁾として提案している結果と同じであり, 共通する放電焼結メカニズムを示唆している。なお, 緻密化の活性化エネルギー(H)は, 100MPaから160MPaへの加圧力の増大により 300kJmol^{-1} から 450kJmol^{-1} へと増大している。つまり, 圧縮応力は, 電界により促進されるイオン固体の粘性流動の熱活性化過程^{1,5,6)}においてエネルギー障壁を増加させる方向に作用していることにな

る。しかしながら, 詳細な機構の考察については, 加圧力を変数とする活性化エネルギーなどについての定式化を必要とする。

3.2 バルクナノセラミックスの超塑性鍛造

Fig.5は, バルクナノ $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ (11nm)の変形前の円柱状焼結体および100MPaの初期圧縮応力を負荷して1377Kまで昇温したときの鍛造試験片とを比較して示している光学顕微鏡写真である。1331Kで創製したバルクナノ $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ 試験片は, 約120sの短時間で約43%の圧下率まで樽型に圧縮鍛造している。先に報告している焼結温度1456Kで作製した試験片での約10%の塑性破壊ひずみを考慮

Fig.4 Arrhenius plot of process viscosity in electric discharge consolidation during viscous flow for MA amorphous $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ under the pressure of 160MPa. This figure also displays the case of 100 MPa.

Fig.5 Forged and undeformed cylindrical specimens of full-density nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$.

Fig.3 The temperature necessary for full densification of MA amorphous $\text{ZrO}_2\text{-20mol\%Al}_2\text{O}_3$ against the height of consolidated sample under the pressures of 160 and 100 MPa.

すると、粒径を11nmへと減少させることによりはじめて高速超塑性鍛造特性が現れたことになる。さらに、バルクナノセラミックスの超塑性の出現は、実用の超塑性合金とほぼ同じ温度まで低下している。一方、鍛造後の試験片表面では加圧軸方向に沿って微細なクラックの発生がみられるが、これは圧縮初期における一軸応力状態でのせん断破壊とは異なり塑性変形が進行して平面ひずみ状態に達したときに発生するクラック形態として分類され、完全緻密化したバルクナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ のもつ強靱性を示している。

バルクナノセラミックスの超高速変形を定量化しよう。Fig.6は、完全緻密化したナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 円柱試験片を圧縮鍛造したときの初期段階における真ひずみ-温度曲線を示している。約 2Ks^{-1} の初期昇温速度においてナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ の塑性変形は、1175Kから開始してその後の温度上昇により急速に進行する。ここでは、次の半経験的な超塑性の構成式により整理してみる。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^{1/m}(1/d)^p \exp(-Q/kT) \quad (4)$$

m はひずみ速度感受性指数、 p は粒径指数、 Q は活性化エネルギーである。Fig.7は、クラック発生ない圧縮変形初期での一軸応力100MPaにおけるバルクナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 円柱試験片の塑性ひずみ速度のアレニウスプロットである。図中には比較のために、1456Kで創製したナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (15nm)¹⁰およびミクロンサイズ粒径の3mol% Y_2O_3 を固溶する正方晶安定化ジルコニア(3Y-TSZ)の超塑性圧縮変形(20MPa)¹¹の結果を合わせて示している。1331Kで創製したバルクナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ の円柱試験片(11nm)は、1358Kにおいて $2 \cdot 10^{-2}\text{s}^{-1}$ の極めて高いひずみ速度に達している。さらに、ひず

Fig.6 Compressive true strain during heating for fully dense nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ when the initial uniaxial stress of 100MPa is applied.

み速度と温度の逆数とのプロットに直線関係がみられる。(4)式のアレニウス関係を適用すると、バルクナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ の超塑性変形の活性化エネルギーを $396 \sim 457\text{kJmol}^{-1}$ を導出される。この値はミクロンサイズの超塑性3Y-TZPの $523 \sim 581\text{kJmol}^{-1}$ に比べて小さく、ナノ結晶において想定されるアモルファス粒界での粒界すべりの容易さを示唆している。なお、従来の超塑性をもつミクロンサイズ粒径の3T-YZPとの間に $m=0.5$ を仮定したとき、粒径指数として粒界すべり機構を示唆する約3の値が概算される。今後、バルクナノセラミックスの超塑性メカニズムの解明には、高分解能透過電子顕微鏡による定量的組織解析を含めて、ナノスケール粒径の範囲における材料特性値であるひずみ速度感受性指数、粒径指数や活性化エネルギーの粒径依存性を導出する系統的な実験が不可欠である。

4 ま と め

本研究では、MAアモルファスセラミックス粉体を用いる放電焼結の高加圧方式によりバルクナノ $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ の円柱試験片を創製している。さらに、パルス通電加熱型プレスを用いて、完全緻密化したナノ粒 $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (11nm)の圧縮試験において43%の圧下率を有する超塑性鍛造特性ならびにミクロンサイズ粒径セラミックスでは到達困難とされる低温(1358K)における $2 \cdot 10^{-2}\text{s}^{-1}$ の極めて高い塑性ひずみ速

Fig.7 Arrhenius plot of the compressive strain rate under initial stress of 100MPa for bulk nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ specimen with grain sizes of tetragonal ZrO_2 , 11 and 15nm. This figure also displays superplastic flow in compression for 3Y-TSZ with micronsized grain¹¹.

度を発現している。また, 100MPaの初期一軸応力での超高速変形特性は, 超塑性の半経験的な構成式 $\{\dot{\epsilon} = A\sigma^{1/m} \exp(-Q/kT)\}$ により定式化され, $396 \sim 457 \text{ kJmol}^{-1}$ のみかけの活性化エネルギーなどにより特長づけられる。

文 献

- 1) 木村 博: "新しい放電焼結法と先端材料設計", 塑性と加工, 39(1998)18-23.
- 2) 木村 博: "放電焼結の科学と新しい応用", 粉体および粉末冶金, 45(1998)1050-1054.
- 3) 木村 博: "{3次元}²ナノセラミックスの先進粉末冶金", マテリアルインテグレーション, 12(1999)19-26.
- 4) H.Kimura: "Non-Equilibrium Powder Processing of Full Density Nanoceramics", Proc. of Int. Conf. on Powder Metallurgy and Particulate Materials (PM2TEC 99), Vancouver, in the press.
- 5) 木村 博, 本郷和弘: "酸化物セラミックスの固相アモルファス化と放電焼結", 日本金属学会誌, 63(1999)649-655.
- 6) H.Kimura and K.Hongo: "Rapid Consolidation and Mechanical Characteristics of Fully Dense Nanocrystalline...", to be published.
- 7) H.Kimura and K.Hongo: "Solid State Amorphization of Structural Ceramics by Mechanical Alloying", Proc. of Int. Conf. on Solid State Transformation of Solid (PTM 99), Kyoto, Japan Inst. Metals, in the press.
- 8) 木村 博, 小林信一: "アモルファス粉末のパルス放電加圧焼結と高硬度金属間化合物の生成", 日本金属学会誌, 58(1994)201-207.
- 9) H.Kimura: "High-Strength Intermetallic TiAl Synthesized via High-Temperature Crystallization of the Amorphous Alloy", Phil. Mag. A, 73(1996)723-737.
- 10) 木村 博: "インテリジェント焼結と先端材料設計", セラミックス, 34(1999)438-443.
- 11) M.Nauer and C.Carry: Euro-Ceramics, Elsevier, London, 3(1989)3323-3328.