403 超塑性変形したイットリア安定化ジルコニアの比熱の評価

Evaluation of the Specific Heat of a Superplastically Deformed
Yttria-stabilized Zirconia Ceramic

○ 万 初杰 (茨城大院) 正 本橋 嘉信 (茨城大) 正 柴田 大受 (原研大洗研)
馬場 信一 (原研大洗研) 正 石原 正博 (原研大洗研) 正 佐久間 隆昭 (茨城大)

Chujie WAN, Graduate School of science and Engineering, Ibaraki University

Yoshinobu MOTOHASHI, Research Center of Superplasticity, Faculty of Engineering, Ibaraki University

Taiju SHIBATA, Oarai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

Shinichi BABA, Oarai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

Masahiro ISHIHARA, Oarai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

Takaaki SAKUMA, Research Center of Superplasticity, Faculty of Engineering, Ibaraki University

Specific heat of a superplastically elongated 3Y-TZP (3 mol.% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystalline) was investigated. The experiments were conducted by a differential scanning calorimetry (DSC) method at a wide temperature range from 473 K to 1273 K. The experimental results were evaluated and discussed based on the results of microstructure information and phase composition investigations. It is concluded that superplastic deformation probably have no influence on the specific heat of 3Y-TZP ceramic.

Keywords: Specific Heat, Superplastic Deformation, Zirconia, Cavity, Microstructure, Density

1. はじめに

安定化ジルコニアは強度、靱性、耐火性および化学的安定性などに優れ、高温構造材料として利用されているきわめて重要な材料の一つである。最近、金属と同じようにジルコニアセラミックスが超塑性を発現することが見出された。これは、超塑性発現条件下で塑性加工を行い、最終製品形状まで成形できる可能性を与えるもので、セラミックスの超塑性現象は強い関心を集めている。一方、高温条件下では熱伝達の変化によりセラミックスのエンジニアリング特性への影響が無視できない⁽¹⁾。セラミックス材料中熱伝達の変化は熱物性で表される。したがって、熱物性の調査はきわめて重要なことである。セラミックスあるいはジルコニア多結晶体の熱物性についてのいくつかの研究報告はあるが、これまで、セラミックスの熱物性の超塑性変形効果を調べた報告はまだほとんどない。そこで、代表的な超塑性セラミックス—3Y-TZP(3 モル%イットリアを含む正方晶ジルコニア多結晶体)を供試材として超塑性変形させて、超塑性変形は熱物性に影響を与えるのか、また、どの程度の影響するのかを明らかにしたいと考えた。ここでは、超塑性変形が3Y-TZPの比熱に与える影響を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

均一な化学組成と微視組織をもつ3Y-TZP試験片を作

製した。超塑性引張試験は1723Kで $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の初期ひずみ速度で、公称ひずみ70%に達するまで空気中で行った。超塑性変形した試験片を切断し、ほぼ同じ質量の比熱容量測定試験片をダイヤモンドカッターにより作製した。異なる種々のキャビティー体積率を有する試験片について比重測定をアルキメデス法で行い、それよりそれぞれのキャビティー体積率を求めた。微細組織(結晶粒やキャビティーの分布や大きさなど)を調べるために走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行い、また、結晶相組成をX線散乱(XRD)で調べた。示差走査熱量法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)により比熱容量測定を行った。Pt容器を使い、基準試料は高純度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、測定温度範囲は473K~1273K、昇温速度は10K/minで、求めた比熱容量の温度範囲は50Kであった。精度を保つために流動ガス(ヘリウムガス)を90ml/minで流し、また、比熱容量既知の黒鉛(IG-110)を被測定対象として比熱測定を行い、測定装置の安定性と信頼性を確認した。

3. 実験結果と考察

3.1 微細組織

試験片微細組織のSEM観察の結果をFig.1に示す。結晶粒は均一に分布している。結晶粒アスペクト比及び粒径には大きな変化が見られなかった。Fig.1に示すように、

未変形試験片にはほとんどキャビティーが見られなかった、一方、変形速度により変形した試験片中のキャビティーの量が異なることが分かった。異なるキャビティー体積率はそれぞれの超塑性変形条件に対応する。つまり、超塑性変形条件を微細組織としてのキャビティー体積率で表せる。XRD 法によって得られた結果により、それぞれの試験片は試験条件が異なるが、ほとんど正方晶結晶粒で構成された。

(a) Undeformed specimen, (b) $\dot{\epsilon}_{01} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(c) $\dot{\epsilon}_{02} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, (d) $\dot{\epsilon}_{03} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Fig. 1 Microstructures of superplastically elongated 3Y-TZP specimens. Nominal strain is 70%, and deformation temperature is 1723 K.

3.2 比熱測定結果及び考察

比熱容量測定の結果を Fig.2 に示す。温度の増加により比熱容量は上昇した。上昇速度は温度の増加にしたがって下がり、1000K を超えると、わずかに上がっていく傾向が見出された。これは報告された傾向とよく一致する⁽¹⁾。また、キャビティー体積率と比熱との関係を Fig.3 に示す。異なる変形温度において、超塑性変形条件が異なるにもかかわらず、各温度で得られた比熱容量値はほぼ一致している。キャビティーは比熱容量に影響を与えなかったことが分かる。本研究で得られた結果は報告されたデータと比べて大体一致する^(2,3)。

比熱容量は単位質量の物質の温度を 1K 上昇させるのに必要な熱量である、微細組織の変化とはあまり関係がないと考えられる。しかし、いくつかの異常が報告されている⁽¹⁾。例えば、相変化による比熱への影響がある。本実験で得られた結果から見ると、結晶粒の大きさやアスペクト比はあまり変わらなかった。また、キャビティーの効果も見られなかった。本研究では超塑性変形による相変化は生じなかったことがわかっている。したがって、本研究の結果から超塑性変形は 3Y-TZP セラミック材料の比熱にほとんど影響を与えないことが明らかになった⁽⁴⁾。

Fig. 2 Experimental data of specific heat measurements on superplastically elongated 3Y-TZP
No.1, No.2: $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; No.3, No.4: $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
No.5, No.6: $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; No.7, No.8: undeformed.

Fig.3 Relationship between volumetric cavity fractions and specific heat of superplastically deformed 3Y-TZP

4. 結言

超塑性引張した 3Y-TZP セラミックスの比熱を調べ、次のような結果が得られた：

- (1) 3Y-TZP の比熱に温度依存性が見られた。得られた結果は報告されたデータと比べて大体一致した。
- (2) 超塑性変形は 3Y-TZP セラミック材料の比熱にほとんど影響を与えないことが明らかになった。

参考文献

- (1) W. D. Kingery; "Introduction to Ceramics". P.583-586. (2nd ED, Wiley, New York, 1976).
- (2) I. Barin, O. Knacke; "Thermochemical Properties of Inorganic substances", p.916. (Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1973)
- (3) Y. S. Touloukian, E. H. Buyco; "Thermophysical properties of matter", Vol. 5, p.1a-9a. (IFI/Plenum Press, 1970)
- (4) C. Wan, D. Shibada, S. Baba, M. Ishihara, Y. Motohashi, T. Sakuma, "Japan Journal of Thermophysical Properties", in submission.