ZrO₂/Ni 系複合材料の変形・破壊挙動に及ぼす温度の影響[†]

小 川 哲 男* 新 川 和 夫** 高 橋 清**
武 部 博 倫*** 森 永 健 次***

Temperature Effect on Deformation and Fracture Behaviors of ZrO₂/Ni Composite Materials

by

Tetsuo OGAWA*, Kazuo ARAKAWA**, Kiyoshi TAKAHASHI**
Hiromichi TAKEBE*** and Kenji MORINAGA***

Zirconia-nickel composite materials were fabricated by powder processing technique and pressureless sintering. A tensile testing machine with a scanning electron microscope was utilized to study the deformation and fracture behaviors of the materials. Tensile tests were performed on dumbbell type specimens in vacuum at temperatures up to 800°C. Stress-strain relationships were determined for the composites as functions of temperature and volume fraction of ZrO₂. The result showed that both the tensile strength and elongation to fracture decreased as the test temperature increased. It was also found that the strength increased with increasing volume fraction of ZrO₂ up to 50%. To understand such effects, the deformation and fracture behaviors were investigated from microscopic view points through *in-situ* observation of the specimen surface and the fracture surface examination.

Key words: ZrO₂/Ni composite materials, Powder processing, Deformation, Fracture, Stress-strain relationship, Temperature effect, Microscopic observation

1 緒 言

耐熱材料の一つとして金属中にセラミック粒子を分散させた複合材料がある。このような材料は、分散強化合金と呼ばれ、高温強度が従来の合金より高いという特長を有している。また母材および分散粒子として種々の選択ができるため、均一材料では具備することのできない機能を達成できる可能性を持っている。しかしこの種の材料において、高温で著しく延性が低下し、破壊がぜい性的になることが報告されている^{1)~4)}。この原因として、粒界破壊に起因するぜい化現象が示唆されている。そのため粒界におけるボイドの核生成、成長、合体という一連の機構と温度の関係が検討されている。しかし個々の材料に大きく依存する複雑な現象のため、まだ完全には解明されていないのが現状である。

本研究では、ニッケル粉末およびスリップキャスト法を用いて焼結体を作製した。またジルコニア粉末を混合することにより、粒子分散系複合材料を作製した。室温および高温において引張試験を行い、応力-ひずみ関係を測定した。そして変形・破壊挙動に及ぼす温度およびジルコニア粉末の混合比の影響を検討した。

また粒界におけるボイドの成長過程を調べるため、SEMによるその場観察を行った。さらに破断後の試料表面および破面観察を行い、変形・破壊挙動と微細組織との対応関係を考察した。

2 試料および実験方法

2・1 試料の作製

原料には、ニッケル (Ni) 粉末 (住友金属鉱山製: NSP-130, 平均粒径 7.62 μm) と正方晶ジルコニア (ZrO₂) 粉末 (東ソー製: TZ-3YS, 平均粒径 0.3 μm) を使用した。分散媒として蒸留水を用い、Ni と ZrO₂ 粉末を混合した。ZrO₂/Ni 粉末の混合割合は、体積比で 20/80% および 50/50% とした。さらに ZrO₂ を含まない Ni 粉末のみ 100% とした。解こう剤としてポリアクリル酸アンモニウム塩、消泡剤としてアンチフロス F-102 を使用した。粉末と蒸留水を各 50 wt% で混合し、さらに解こう剤と消泡剤を所定量加えてスリップを調製した⁵⁾。KM 式万能シェーカーで 2 時間混合し、その後ボールミルで 3 日間かく拌した。成形体の作製にはスリップキャスト法を採用した。すなわちスリップを石膏の型枠に注入することにより成形体を作製した。成形体は自然乾燥を 5 日間し

† 原稿受理 平成 5 年 12 月 8 日 Received Dec. 8, 1993

* 九州大学大学院 〒816 春日市春日公園, Graduate Student, Kyushu Univ., Kasuga-Koen, Kasuga, 816

** 正 会 員 九州大学応用力学研究所 〒816 春日市春日公園, Res. Inst. for Applied Mech., Kyushu Univ., Kasuga-Koen, Kasuga, 816

*** 九州大学総合理工学研究科 〒816 春日市春日公園, Graduate School of Eng. Sci., Kyushu Univ., Kasuga-Koen, Kasuga, 816

た後、電気炉で常圧焼結した。焼結条件は 1400°C 、アルゴン雰囲気中で2時間とした。⁵⁾ またマグネシウムによる還元を行った。

2・2 試料組織

得られた焼結体の光学顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。また X 線回折による分析結果を Fig. 2 に示す。Fig. 1 (a) は、Ni 粉末のみを焼結して得られたものである。しかし多くの第 2 相粒子が析出した。この粒子は Fig. 2(a) で示すように、酸化ニッケル (NiO) であった。これは、Ni 粉末の表面酸化膜、成形体中に存在した酸素の還元が十分ではなかったことに起因する。Ni および NiO 粒子の形状と分布を調べるため試料にエッチングを施した。その結果、Ni の粒径は最大で約 10

Fig. 2. X-ray diffraction patterns for three samples.

Fig. 1. Microstructures of three samples.

μm 程度、NiO 粒子の多くは $5\mu\text{m}$ 以下の球形であった。また X 線回折パターン強度比より評価した NiO 粒子の体積含有率は約 5 % であった。

つぎに ZrO_2 粒子を混合した複合材料の組織を検討する。Fig. 1 (b), (c) で示されていることは、Ni と ZrO_2 粒子が比較的に良く分散していることである。また Fig. 2 (b), (c) から明らかなように NiO、正方晶 (t-晶) 以外に単斜晶 (m-晶) の ZrO_2 が存在した。しかし他の反応生成物は存在しないことが Fig. 2 の結果で示唆されている。試料の密度測定を JIS R2205 に準じて行った。また Ni, NiO, t- ZrO_2 の理論密度および出発物質の体積比を基にして相対密度を算出した。ただし NiO の割合は Ni の 5 % であると仮定した。また m- ZrO_2 の含有量は微量であるものと判断し、その算出には考慮しなかった。その結果によると、相対密度は 3 種類とも約 99 % であった。作製したすべての試料には NiO が存在した。しかし便宜上、試料の名称は ZrO_2 と Ni 粉末の混合割合で表示した。

2・3 実験方法

試験片は放電加工により作製した。その形状を Fig. 3 に示す。これは、板厚 1mm 、平行部 20mm のダンベル形である。ただし中央部にくびれ部を導入した。これは、塑性変形および破壊開始点の観察を容易にするためである。実験装置として、走査電子顕微鏡付きの高温疲労試験機 (島津製作所製: SEM サーボパルサー) を使用した。この装置は、室温 $\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度

Fig. 3. Specimen geometry.

下での試験, 同時に SEM によるその場観察が可能である。本研究では, 試験温度として室温 (20°C), 500°C, 800°C を採用した。試料表面を鏡面状態に研磨したのちに引張試験を行った。実験条件は, 真空雰囲気, 変位速度 1.5×10^{-2} mm/min とした。なお設定温度で試料を 1 時間保持したのちに実験を開始した。これは試料の温度を均一にするためである。

3 実験結果および考察

3・1 100% Ni 試料に及ぼす温度の影響

各試料で得られた公称応力-公称ひずみ曲線を Fig. 4~6 に示す。この結果で明らかなことは, ZrO₂ と Ni の組成比および試験温度によって変形・破壊挙動が大きく変化することである。ここではまず Fig. 4 の結果に着目し, 100% Ni 材に及ぼす温度の影響を検討する。

100% Ni 材は, 室温では破断するまでに大きな延性を呈している。しかし高温域では延性が著しく低下した。このような現象は, 高温ぜい化とも呼ばれ, ある種の粒子分散強化合金, 多結晶金属で観察されている。その原因として, 粒界におけるボイドの核生成, 成長, 合体という一連の機構が提唱されている。しかし個々の材料に大きく依存する複雑な現象のため, まだ明確

Fig. 4. Stress-strain relationships for 100% Ni specimen at test temperatures of 20°C, 500°C and 800°C.

Fig. 5. Stress-strain relationships for 20% ZrO₂/80% Ni specimen at test temperatures of 20°C, 500°C and 800°C.

Fig. 6. Stress-strain relationships for 50% ZrO₂/50% Ni specimen at test temperatures of 20°C, 500°C and 800°C.

な結論は得られていない。本研究では変形・破壊挙動を明らかにする試みとして, SEM によるその場観察を行った。その結果例を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 は 100% Ni 材の室温での変形挙動を観察したものである (Fig. 4 参照)。Fig. 7 (a) で示唆されているように, ひずみ $\epsilon=3.7\%$ まではボイドやはく離等の欠陥は観察されていない。しかし $\epsilon=5\%$ になると, NiO 粒子の界面ではく離が存在した (Fig. 7 (b) 参照)。さらにひずみが増加するとはく離が成長し, 合体する様子が示されている (Fig. 7 (c), (d) 参照)。同様な現象は高温試験でも発生した。しかし異なる点は, 前述の現象が低ひずみ域に大きく遷移したことである。この結果は, 高温域で界面のはく離が容易になること, すなわち上述の高温ぜい化の発生機構とほぼ対応する。

100% Ni 材の試験温度に伴う破面変化を Fig. 8 (a)~(c) に示す。室温では Fig. 8 (a) に示されているように破面には球形の NiO 粒子が存在し, 破壊は粒界で発生した。この試料では局所的な断面収縮, つまりネッキングはほとんど観察されず, 巨視的な破断面は平坦で荷重軸に対してほぼ垂直であった。すなわち室温においてはぜい性的な破断面を形成した。一方 500°C では, 若干のネッキングを生じたものの, 巨視的な破断面は室温の場合とほぼ同様であった。しかし微視的な破面は Fig. 8 (b) が示すように, NiO 粒子を核としたディンプルを形成し, 延性的な様相を呈している。さらに温度が増加した 800°C では, ネッキングが生じ, 巨視的には起伏に富んだ複雑な破断面を形成した。また対応する微視的な破面は, Fig. 8 (c) のように室温および 500°C とは大きく異なる様相を呈している。ここで示唆されていることは, Fig. 8 (b) と比較してディンプルの形成が小さいこと, 温度が増加したにもかかわらず延性が低下したことである。

Fig. 4 に示すように, 試験温度の範囲では 100% Ni 材の破断ひずみ, 破断応力は温度の上昇とともに低下した。一方, 生じるネッキングの程度は温度の上昇と

Fig. 7. Sequence of SEM micrographs of 100%Ni specimen taken at 20°C during deformation.

ともに増加した。しかし Fig. 8 に示すように微視的な破面の形態変化は単純ではなく複雑な様相を呈してい

Fig. 8. Fracture surfaces of 100%Ni specimens tested at different temperatures.

る。ある特定の温度域で破断ひずみが低下する現象は、中間温度ぜい化と呼ばれている。この原因として次のモデルが提唱されている。¹⁾ (1) 粒界でのボイドの生成は、温度の増加とともに容易になる。(2) 一方、高温になると再結晶化が可能となる。そのため界面での応力集中が緩和され、ボイドの生成は抑制される結果となる。すなわち (1) と (2) の相反する現象が温度の関数として同時に進行する。そのためボイドは、特定の温度域において発生が容易になる。このモデルに従うと、Fig. 8 の破面変化を説明することが可能である。しかし詳細な検討を行うにはより高温域での測定を必要とする。

3・2 ZrO₂/Ni 系複合材に及ぼす温度の影響

以下では、ZrO₂/Ni 系複合材に及ぼす温度の影響を検討する。Fig. 5, 6 で明らかなように、両試料とも温度の増加とともに破断応力は低下した。また破断ひずみも小さくなる傾向が示唆されている。さらに ZrO₂ 粒子が増加することにより、応力-ひずみ関係が延性的からぜい性的に変化する様子が示されている。

まずここでは Fig. 5 の 20% ZrO₂/80% Ni 材で得られた結果を検討する。この応力-ひずみ関係は、Fig. 4 と Fig. 6 の中間的な挙動を示している。またここで注目すべきことは、高温域において 100% Ni 材より破断応力が増加したこと、破断ひずみはほとんど低下していないことである。この試料でも SEM によるその場観察を試みた。しかし 100% Ni 材のような明確な破壊過程を観察することはできなかった。ここでは破断後の試料を用いて、SEM による側面観察を行った。その結果を Fig. 9 に示す。なおこれは 800°C の試験で得られたものである。破面近傍の側面には微視的なき裂が数多く存在した。これは、最終的な破断が微視的なき裂の成長、合体により生じたことを示唆するものである。またこの試料の破面写真を Fig. 10 に示す。破

Fig. 9. Microstructure of 20% ZrO₂/80% Ni specimen after fractured at 800°C.

Fig. 10. Fracture surface of 20% ZrO₂/80% Ni specimen tested at 800°C.

Fig. 11. Fracture surface of 50% ZrO₂/50% Ni specimen tested at 800°C.

面が微視的な平坦部と突起部の異なる領域から構成されている。この破面の状態は、室温および 500°C でもほぼ同様であった。EPMA による元素分析を行った結果、平坦部では ZrO₂、突起部では Ni が検出されている。この結果が示唆することは、ZrO₂ 相がぜい性的に、Ni 相が延性的に破壊したことである。またすべての破面には若干の NiO 粒子が存在した (Fig. 10 参照)。しかし破壊挙動に及ぼす影響は、100% Ni 材ほど明確ではなかった。すなわちこの試料で注目すべきことは、NiO 粒子を核とした顕著なディンプル形成が観察されなかったことである。

50% ZrO₂/50% Ni 材は、Fig. 6 で示すようにすべてぜい性的に破断した。しかし注目すべきことは、100% Ni 材と比較して破断ひずみは低下したものの、対応する破断応力は大きく増加したことである。この材料でも SEM によるその場観察、破断後の側面観察を試みた。しかし明確な微視的なき裂の発生を観察することはできなかった。この結果が示唆することは室温～800°C では塑性変形をほとんど生じないことである。Fig. 11 に 800°C で破断した試料の破面写真を示す。破面が 20% ZrO₂/80% Ni 材と比較してよりぜい性的になっている。またすべての破面には破壊の起点が存在した。これは、巨視的な破壊挙動がよりぜい性的になったことに対応する。また EPMA 分析によると、破面では ZrO₂ が多く検出されている。これは、ZrO₂ 相内でき裂が優先的に進展すること、すなわち Ni 相による延性効果が低下したことを意味するものである。

4 結 言

Ni 粉末およびスリップキャスト法を用いて焼結体を作製した。また体積含有率として 20% および 50% の ZrO₂ 粉末を混合し、粒子分散系複合材を作製した。得られた試料を用いて、真空雰囲気、変位速度 1.5 × 10⁻² mm/min の条件下で引張試験を行った。なお

温度の影響を調べるため, 室温 (20°C), 500°C, 800°C での応力-ひずみ関係を測定した. また SEM によるその場観察および破面観察を行い, 変形・破壊挙動と微細組織との対応関係を考察した. そして以下の結果を得た.

(1) 100%Ni 材は, 高温で破断ひずみが著しく低下した. これは, 第2相粒子として析出した酸化ニッケル (NiO) の影響である. すなわち NiO 粒子の界面ではく離が生じること, その発生が高温で容易になることが主な原因である.

(2) 20%ZrO₂/80%Ni 材の応力-ひずみ関係は, 金属とセラミックの中間的な挙動を示した. また対応する破面では, ZrO₂ 相がぜい性的に, Ni 相が延性的に破壊する傾向がみられた. この試料で注目すべきことは, 高温域における破断応力が 100%Ni 材より増加したこと, また破断ひずみの低下もほとんどみられないことである.

(3) 50%ZrO₂/50%Ni 材の破断応力は, 100%Ni 材と比較して大きく増加した. しかしすべての試験温度において延性が低下し, ぜい性的に破断した. また破面には破壊の起点が存在し, ZrO₂ 相内でき裂が優先的に進展する傾向がみられた.

X 線回折による試料分析を行うにあたり, 九州大学応用力学研究所の佃 昇助教授の協力を得た. また EPMA による元素分析を行うにあたり, (株)堀場製作所の村瀬 潤氏の協力を得た. ここに記して謝意を表する.

(平成 5 年 9 月 22 日 日本材料学会第 7 回破壊力学シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 尾中 晋, 加藤雅治, 田中良平, 日本金属学会誌, **50**, 141 (1986).
- 2) 大谷隆一, 北村隆行, 三木秀樹, 材料, **40**, 1297 (1991).
- 3) 佐竹忠昭, 菅野幹男, 材料, **40**, 1485 (1991).
- 4) 高木 均, 加藤 徹, 吉田憲一, 坂巻清司, 日本機械学会論文集, A-57, 2422 (1991).
- 5) H. Takebe, T. Teshima, M. Nakashima and K. Morinaga, J. Ceramic Soc. Japan, **100**, 387 (1992).
- 6) 大森正信, 伊藤 操, 吉田総仁, 日本金属学会誌, **47**, 775 (1983).
- 7) 大塚正久, 堀内 良, 日本金属学会誌, **48**, 668 (1984).