超塑性研究の現状と展望

佐久間 健 人*

1. 超塑性とは

超塑性という用語は、金属材料の分野で使われ始めたものである。金属材料を引張試験したときの破断伸びは、通常は数十%以下に限られるが、適当な条件下では数百%を越える伸びが得られる。このような巨大伸びを生じる塑性を表現する用語として超塑性という言葉が使われ始めた⁽¹⁾。金属材料の伸び値は、時には数千%に達することもあり、文字通り鉛のように伸びる金属という状態となる。

金属材料の超塑性に関する平易な「かいせつ」が、金属学会報に掲載されてからちょうど20年が経過した⁽²⁾。当初、微細結晶粒の金属材料に現れる特異な現象と思われていた超塑性は、その後セラミックス、金属間化合物、複合材料など、本来脆いといわれていた材料についても見出され、これが結晶質材料に普遍的な現象であることが明らかになっている。

以前は、超塑性研究は主に米国およびロシア(旧ソ連)においてなされていたが、およそ10年前頃からは日本でも研究が盛んになってきている。特に、平成8年度に文部省科学研究費補助金重点領域研究テーマのひとつとして「超塑性の新しい展開」が採択されたことが、我が国における超塑性研究の活性化をもたらしている。本稿では、これまでの超塑性研究の流れを概観するとともに、今後の展望に関する私見を述べることにする。超塑性には、微細結晶粒超塑性と内部応力超塑性の2種類があるが、ここでは研究の進展が著しい微細結晶粒超塑性について記述する。

2. これまでの研究の進展

金属材料の超塑性現象は、Underwoodの集録⁽³⁾によって

広く西欧諸国に知られるようになった。1960年代後半からは、Ni合金、Al合金、Ti合金などの金属材料について超塑性が見出され、徐々に研究活動が盛んとなった。その後も、種々の新素材に関する超塑性現象の発見が、この分野の活動を活性化してきている。セラミックス超塑性⁽⁴⁾あるいは金属間化合物の超塑性⁽⁵⁾の報告は、その典型的な例といえる。このような新規な物質に関する超塑性現象の探求は、今後も重要な研究課題となりつづけるであろう。

一方、数年前から米国および日本を中心に、高ひずみ速度超塑性(high strain rate superplasticity, HSRS)に関する研究が、活発になされつつある。超塑性の分野では、高ひずみ速度という用語は、 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上のひずみ速度に対して使われる。HSRSは、工業的な熱間加工プロセス条件で、超塑性を発現させるという点に関心が置かれている。現時点では、メカニカルアロイング(MA)したAl合金およびAl基複合材料の2つが、HSRS研究の主要な材料である。これらの合金の破断伸びは、一定試験温度ではある最適ひずみ速度で最大となる。図1は、破断伸びが最大となるひずみ速度を結晶粒径の逆数に対してプロットした結果である⁽⁶⁾。両者の間には近似的に直線関係が成り立ち、結晶粒径が小さいほど最適ひずみ速度は高い側に移行する。例えば、最適ひずみ速度 $1 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$ に対応する結晶粒径はおよそ $1 \mu\text{m}$ である。この結果は、結晶粒径を調整することによって最適ひずみ速度を制御できることを示しており、超塑性加工あるいは接合技術の実用化のためのひとつの材料学的基礎を与えるものといえる。

以上のようなトピックス研究と同時に、超塑性変形機構を解明するための研究は、金属材料を中心に地道に進められてきている。表1は、金属材料、セラミックス、金属間化合物について、微細結晶粒超塑性の特徴をまとめたものである⁽⁷⁾。結晶粒を微細にすると、 T/T_m (T :試験温度、 T_m :融点、そ

* 東京大学教授；大学院工学系研究科材料科学専攻(〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

Current Research and Future Prospect on Superplasticity; Taketo Sakuma(Department of Materials Science, Faculty of Engineering Graduate School, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: *superplasticity, grain boundary, metals, ceramics, intermetallics*

1997年4月24日受理

図1 超塑性アルミニウム合金の最適ひずみ速度と結晶粒径の関係⁽⁶⁾。

表1 金属材料，セラミックス，金属間化合物の微細結晶粒超塑性の比較⁽⁷⁾。

	金属材料	セラミックス	金属間化合物
最大伸び	5500% (Al 青銅, 1985)	1038% (TZP+SiO ₂ , 1993)	810% (Ti ₃ Al, 1992)
臨界粒径	10 μm	1 μm	10 μm
応力(σ)-ひずみ速度(ε̇)関係	3 領域	1 領域(?)	3 領域
活性化エネルギー(Q)	粒界拡散	粒界拡散(?)	粒界拡散(?)
ひずみ速度感受性指数(m)	~0.5	~0.5	~0.5
粒界指数(p)	2	2 あるいは 3	?
ネッキング	生じる	生じない	生じる
破断伸びを支配する因子	m	ε̇ exp (Q/RT)	m(?)

れぞれ絶対温度)がおよそ0.5以上のある温度範囲で超塑性が発現する。超塑性が生ずる最大の結晶粒径は、金属材料および金属間化合物ではおよそ10 μm、セラミックスでは1 μmである。このときの変形は、主として結晶粒界すべりによって生じていることが明らかにされている。多結晶体が粒界すべりによって変形するときには、粒界多重点に応力が集中することになる。定常的な変形を進行させるためには、この応力が何らかの方法で緩和されなければならない。超塑性変形

においては、この緩和過程が律速機構となると考えられている。

変形の律速機構に関する議論は、これまで主として現象論的解析をもとになされてきている。そのもとになる構成方程式は、

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\dot{\epsilon}$, σ はそれぞれひずみ速度、変形応力であり、 d は結晶粒径、 Q は活性化エネルギー、 R はガス定数、 n および p は応力指数および粒径指数とよばれるものである。また、 A は変形機構に依存する定数である。この種の解析手法に従えば、変形機構は主として3つのパラメータ、 n , p および Q をもとに議論される。これまでの研究結果は、材料の種類により $n=2$, $p=2$, $Q=Q_{gb}$ (粒界拡散の活性化エネルギー) で整理されるものが多い⁽⁸⁾。

一方、破断伸びを支配する因子は、金属材料とセラミックスで異なっている。金属材料に関しては、破断伸びと m 値の間に良い相関関係がある⁽⁹⁾。これは、破断伸びが変形中に生じるネックの安定性によって支配されているためであるといわれている。一方、セラミックスに関しては、破断伸びと m 値の相関性は見られず、伸び値はむしろ Zener-Hollomon (Z-H) 因子 ($\dot{\epsilon} \exp (Q/RT)$) によって整理できるとされている⁽¹⁰⁾。Z-H 因子は変形応力と関連しており、おおざっぱに言えば、セラミックスでは変形応力が低いほど伸びが大きくなるということになる。

3. 現状の問題点と課題

前章で述べた微細結晶粒超塑性の特徴は、常に成立するわけではない。比較的最近の研究によって、これら一般則と矛盾するような実験結果がいくつか報告されている。このような新しい現象の解明が、今後の課題のひとつである。ここでは、セラミックス超塑性に関する2, 3の例について紹介する。

第1の例は、TiO₂ 添加 TZP (正方晶ジルコニア多結晶) の超塑性現象に見られる。TZP に TiO₂ を添加すると、焼結中の結晶粒成長が促進される。しかし、TiO₂ 添加は TZP の高温での変形応力の低下をもたらすし、しばしば延性も向上して超塑性が促進される⁽¹¹⁾。図2は、初期粒径0.30 μm の TZP と、0.66 μm の TZP-5 質量% TiO₂ の高温における応力-ひずみ曲線を比較したものである⁽¹²⁾。同一温度で比較すると、TZP-5 質量% TiO₂ の変形応力は TZP より低く、延性は向上している。ただし、TiO₂ 添加による延性の向上はおおよそ1773 K 以下に限られており、それ以上の温度では逆に顕著な低下をもたらす⁽¹³⁾。この結果は、TZP の延性が単純に変形応力だけでは記述できないことを示している。

第2の例は、粒界ガラス相を添加した TZP の超塑性である。図3は、TZP と2種類のガラス添加 TZP の1673 K における破断伸びを比較したものである⁽¹⁴⁾。添加されたガラスはアルミノシリケートガラスおよびシリカであり、添加量はいずれも5質量%である。前者のガラスを添加した場合

図2 TZP と TZP-5 質量%TiO₂ の応力-ひずみ曲線⁽¹²⁾. TZP および TZP-5 質量%TiO₂ の初期結晶粒径は、それぞれ 0.3 μm, 0.66 μm, 初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

図3 TZP, TZP-5 質量%アルミノシリケートガラス, TZP-5 質量%SiO₂ の1400°C, 初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ における破断伸びの比較⁽¹⁴⁾. 10% 変形応力および破断伸びは図中に示されている.

には, TZP の変形応力は十分の一以下に低下するものの, 破断伸びは逆に減少している. 一方, 純粋なシリカを添加すると, 変形応力の低下はそれほど顕著ではないが, 延性は著しく改善される⁽¹⁵⁾. この結果もまた, TZP の変形応力と破断伸びの相関性という観点から延性を理解できないことを示している. 以上の例はいずれも, セラミックス超塑性の解析の再検討を必要とするものである.

この他に, 従来の現象論的解析自体に含まれる問題点も認識しておくべきであろう⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. 現象論的解析は, 超塑性変形機構を理解するうえでは大変有用なものであり, 今後もこの種の解析が重視されることは間違いないであろう. しかしながら, 現象論的解析には各種の実験データの評価法に関わる問題と, 解析モデルに起因する問題が内在している. 前者は, 変形応力の見積もり方, 変形中の組織変化(結晶粒成長, キャビテーションなど)の定量, 変形に伴うひずみ速度の変化などである. これまでの解析においては, 変形応力の見積もりが厳密になされていたとは言い難い. 多くの場合, 変形

中の組織変化やひずみ速度変化が無視できる比較的変形量の小さな範囲で変形応力が評価されてきた. また, 応力-ひずみ曲線において変形応力がほぼ一定となる状態を定常状態と見なすことが多い. この定常状態は, 必ずしも粒界すべりによって一定速度で定常変形が進行しているという, 定常変形のモデルが仮定している状況に対応しているわけではない. 変形中の結晶粒成長による応力上昇と, ひずみ速度の低下およびキャビテーションによる応力低下が釣り合った状態であると考えた方がより現実に近いといえる.

後者の問題は, 種々の異なった緩和機構モデルが, しばしば類似した構成方程式から導出されることに起因している. 例えば, 異なるモデルが同一の n, p, Q 値を予測し, モデル間の相違が材料定数 A に押し込められてしまうような場合である. このときには, 変形機構を A の大小で議論せざるを得なくなり, 変形の律速過程の同定が難しくなる. 超塑性研究の発展には, これらの現象論的解析の問題点を克服するような新しいアプローチが必要である.

4. 今後の展開

このような状況で, 今後いかに超塑性研究を展開していくかに関しては, 各研究者の意見は異なるであろう. ここでは, 我々が重点領域研究をどのような観点で進めつつあるかについて, 私見を交えて述べることにする.

このグループの設定目標は, 以下の3つに整理できる⁽¹⁶⁾. 第1は, 超塑性に関する新しい現象の探索である. 各種の新素材についての超塑性の発見によって, ここ10年間の研究が活性化されてきたことから明らかなように, 新しい材料あるいは現象の発見が今後の発展に不可欠である. しかし, 新発見というのは事前に予測できるものではなく, 地道な努力の積み重ねとその過程での研究者の優れたセンスの中から生まれてくるものであろう. したがって, 具体的に新現象あるいは新発見の日標設定をすることは困難であるが, 我々の領域では常にこの目標を意識しつつ研究活動を進めていく

図4 TZP-5 質量%SiO₂ の高分解能 TEM 像⁽¹⁸⁾. 結晶粒界面にアモルファス相が存在していないことが分かる.

いと思っている.

第2は, 従来の現象論的解析の限界を越えて, 超塑性変形の素過程の物理的描像を示すことである. このためには, 超塑性の主要な変形機構である結晶粒界すべりを, 粒界における原子間結合の立場から捕らえるための実験的ならびに理論的解析が有効であろう. 結晶粒界構造に関する研究は, 電子顕微鏡による構造解析ならびに分析技術の発達とともに, 近年著しい進歩を遂げている. 現状では未だ, 結晶粒界構造解析によって得られた新しい知見を, 高温での結晶粒界すべりに直接結びつける手法は確立されていないが, その萌芽となるべき新しいアプローチが開始され, 多くの興味深い事実が明らかになりつつある. この第2の観点に立った研究は, 現在我々が力を注いでいるところであり, ここでは最近の結果の一例を示しておく.

図4は, TZP-5 質量%SiO₂ の結晶粒界面の HRTEM 像である⁽¹⁸⁾. SiO₂ を添加したにも拘わらず, アモルファス相は粒界面には存在していない. また, HRTEM-EDS および EELS 分析によって Si⁴⁺ イオンと Y³⁺ イオンが粒界近傍に偏析していること, 粒界あるいは粒界近くのイオン結合の状態が偏析によって変化しているなどの事実が明らかになっている⁽¹⁸⁾. この結果は, 今後粒界すべりを粒界におけるイオン結合の観点から解析するための指針を与えているものといえよう.

第3は, 超塑性を単に材料研究のレベルに留めるのではなく, 加工技術への展開を計ることである. 国際的にも, 応

用技術の拡大の重要性は十分認識されており, 超塑性加工および接合の技術的課題を主題とした国際会議が開催されている. この目的の達成には, 超塑性変形および加工条件を力学的な体系の中で捕らえ, 技術的な指導指針を見出すことが重要である. このような展開は, 機械系と材料系の研究者の共同研究等による学術的なアプローチが有効であるといえる.

5. お わ り に

平成8年度から重点領域研究という大きなプロジェクトがスタートし, 超塑性研究に対する関心が高まるとともに, 国内の研究活動は着実に活性化しつつある. 国際的にみても, この分野における我が国の評価は高まりつつあり, 将来的には主導的な立場でこの分野を推進していくことが期待されているように思われる. この観点からすると, 重点領域研究が実施される平成8年度~平成10年度の期間だけでなく, その後においても超塑性の研究の高いポテンシャルをいかに維持し, 発展させていくかが問われているものと理解している. このために, 関係者各位の格段の御協力をお願いする次第である.

本文中に記載したように, 超塑性研究は筆者が領域代表者を務めている研究領域「超塑性の新しい展開」(08242102)の活動によって活発になりつつある. ここに文部省科学研究費補助金を受けたことを記し, 感謝の意を表する.

文 献

- (1) T. G. Langdon: *Superplasticity in Advanced Materials*, Ed. by S. Hori, M. Tokizane and N. Furushiro, The Jpn. Soc. Research on Superplasticity, (1991), p. 3.
- (2) 和泉 修: 日本金属学会会報, **16**(1977), 335.
- (3) E. E. Underwood: *J. Metals*, **14**(1962), 914.
- (4) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno: *Adv. Ceram. Mater.*, **8**(1986), 259.
- (5) A. Choudhury, V. K. Sikka and A. K. Mukherjee: *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 3142.
- (6) K. Higashi, M. Mabuchi and T. G. Langdon: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 1423.
- (7) T. Sakuma: *Proc. 1st Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing*, Ed. by C. Shi, H. Li and A. Scott, The Min. Met. Mater. Soc., (1992), p. 881.
- (8) T. G. Langdon: *Acta metall. mater.*, **42**(1994), 2437.
- (9) D. A. Woodford: *Trans. Am. Soc. Metals*, **62**(1969), 291.
- (10) W-J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby: *Acta metall. mater.*, **39**(1991), 199.
- (11) K. Tsurui and T. Sakuma: *Scripta mater.*, **34**(1996), 443.
- (12) T. Sakuma: *Mater. Sci. Forum*, **243-245**(1997), 327.
- (13) T. Kondo, Y. Takigawa and T. Sakuma: *Mater. Sci. Eng.*, 印刷中.
- (14) T. Sakuma: *Mater. Sci. Forum*, **170-172**(1994), 369.
- (15) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: *Acta metall. mater.*, **43**(1995), 1235.
- (16) 佐久間健人: 学術月報, **50**(1997), 32.
- (17) T. Sakuma: *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **2**(1997), 296.
- (18) Y. Ikuhara, P. Thavorniti and T. Sakuma: *Acta mater.*, 印刷中.