セラミックスの微細結晶粒超塑性

Micrograin Superplasticity in Ceramics

若 井 史 博

Fumihiko WAKAI

Key Words : Superplasticity, Ceramics, Zirconia, Alumina, Composite

1. は じ め に

近年、従来のセラミックスの常識を超えた新機能、新物性をもつスーパーマテリアルとでも言うべき材料群が登場しつつある¹⁾。このうち、最も脚光を浴びているのはもちろん酸化物系超電導セラミックスである。そして、超塑性セラミックスもまたスーパーファインセラミックスの一つといえるかもしれない。

超塑性とは本来、整然と原子が格子を組んでいるはずの多結晶固体材料が、水あめのようにいくらでも伸びてしまう現象のことである。金属材料における超塑性現象は半世紀以上前に発見され、この現象を利用した金属加工技術は1970年代以後、おもに航空宇宙分野において実用化されている^{2),3)}。超塑性現象は微細結晶粒超塑性と変態超塑性とに大別できる。微細結晶粒超塑性は粒径のきわめて微細な材料が一定温度条件のもとで巨大な伸びを示す現象である。変態超塑性は相転移に伴って体積変化を生じる多結晶体に対し、相転移温度付近で温度サイクルを与えた場合に巨大な伸びの得られる現象である。実用化されている超塑性材料の多くは微細結晶粒超塑性を利用したものである。

一方、セラミックスは硬く、耐摩耗性に優れていること、高温でも高強度であり変形しないこと、ならびに化学的に安定であり耐食性に優れていることなどのために構造材料としての応用が拡大しつつある。しかし、通常の条件ではまったく塑性変形しないため、一

般の金属のような塑性加工が簡単には適用できず、この点で難加工材と見なされている。硬く、変形しないという性質は、セラミックスの結晶構造や原子間結合の関係上、結晶中で転位が運動しにくいためである。しかし、結晶粒径をサブミクロンまで微細化すると、セラミックスといえども高温で超塑性を示す材料を得ることができる。これは粒径が微細となると粒界すべりが容易となり、個々の結晶粒はさほど変形しなくても、結晶粒が互いにすべり、動くことによって大変形が可能となるからである。

硬くて、脆いために加工の困難であったセラミックスを超塑性化できれば、セラミックスに対しても金属と同様な塑性加工が適用できるようになる。ただし、セラミックスの利点は変形しないということであるから、高温で超塑性加工を行ったのち、熱処理によって粒径を粗大化して変形しにくくする必要がある。あるいは使用環境が、超塑性の生じないような比較的低温である用途に応用できる。

ここでは超塑性セラミックスのモデル材料と見なされるジルコニア系セラミックスの超塑性現象、超塑性化技術、ならびに超塑性加工の現状について概説する。

2. 正方晶ジルコニア多結晶体の超塑性

ジルコニアが構造用セラミックスとして注目されたのは、鉄系合金との類似性をGarvieら⁴⁾が指摘したことに始まる。すなわちジルコニアには立方晶、正方晶、単斜晶の3種の多形があり、準安定の正方晶はマルテンサイト変態で単斜晶に変化する。これはセラミックスに対する変態強化という概念を導入したとともに、熱処理による過冷固溶体からの準安定相の析出など、鉄鋼材料、合金の組織制御手法の適用による広範なミクロ構造を持つ材料群の開発をもたらした⁵⁾。

昭和63年4月14日受付

* 通商産業省工業技術院名古屋工業技術試験所

(〒462 名古屋市北区平手町1-1)

TEL 052-911-2111 内線 575

† Agency of Industrial Science and Technology, Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1 Hirata-cho, Kita-ku, Nagoya 462

最近の10年間に多くのジルコニア強化セラミックスが開発されており、そのうち構造用セラミックスとして、実用化の最も進んでいるのが正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)である。

高靱性材料として知られているTZPは極めて微細な粒径($0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$)をもつ多結晶体である。TZP中に含まれる正方晶粒子の割合は安定化のために固溶させたイオンの種類と量に依存する。強度と靱性を最適化した配合としてY-TZP (3mol% Y_2O_3)が開発されている^{6,7)}。

超塑性発現において最も重要な条件は粒径が微細であることである。Y-TZPの圧縮試験において、粒径がサブミクロンサイズであれば、多結晶は一定の流動応力でいくらかでも変形する(図1)。同じ材料でも熱処理によって粒成長を起こさせると上降伏点が出現し(粒径 $2.3 \mu\text{m}$)、さらに粒径が大きくなると、もはや超塑性は見られず semi-brittle な破壊を生じてしまう。

変形後の微細組織観察の結果は以下の通りである。

- ① 粒内転位の増加はほとんど見られない。
- ② 結晶粒は等軸形状を保持しており、個々の結晶粒自体の変形は全ひずみにわずかな寄与しかない。
- ③ 結晶相は変形後も変化していない。

これらより、Y-TZPの超塑性は変態超塑性ではなく、微細結晶粒超塑性であること、また粒界すべりが主要な役割を果たしていることが結論された^{8,9)}。

微細結晶粒超塑性機構に関して、定性的には粒界すべりに基づくいくつかの素過程(粒子スイッチング、粒子回転など)が各々の役割を果たしているものと考えられている。なお、セラミックスの粒界には $1 \sim 2 \text{nm}$ 程度のアモルファス相が存在し、粒界すべりを起こりやすくしている。ただし、粒界すべり機構の原子レベルでの基礎理論は未開拓の分野であり、多くの課題が残されている。

図1 Y-TZPの応力-ひずみ曲線におよぼす粒径の影響

3. ジルコニア複合材料の超塑性

ジルコニアの強靱化を目的として種々の複合材料が開発されている。2相組織を持つ複合材料においては、第2相粒子の存在が高温での粒成長を抑制し、結果的に微細結晶粒多結晶体が得られる。また、高温変形過程における粒成長もゆるやかなものとなり、微細粒径が保たれる。したがって、複合化は高強度材料を得るためだけでなく、微細結晶粒超塑性を発現する上においても好ましい。

ジルコニア強化セラミックスの中でも $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系は多様な微細構造を持つ材料が開発されており、構造と変形特性の関係を調べる上で理想的なモデル材料とみなしうる。以下には2種類の $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体の超塑性について述べる。ひとつは母相であるTZP中に第2相 Al_2O_3 粒子が均一に分散した複合体である。もうひとつは母相と第2相がその役割を交換した場合、すなわち Al_2O_3 マトリックス中にジルコニア粒子が分散したジルコニア強化アルミナ(ZTA)である。

3.1 ZrO_2 を母相とする複合体の超塑性

微細正方晶ジルコニア粒子(TZP)と微細 Al_2O_3 粒子の分散複合体は2相組織を持つ粒子分散複合材料の典型例と見なせる(図2)。この材料は“超高強度(2400 MPa)”という力学特性を示すこと¹⁰⁾から、有望な構造材料として期待されている。このTZP/ Al_2O_3 複合体は超塑性も示すことが、引張り試験により実証された¹¹⁾。

TZP/ Al_2O_3 複合体(3Y20A, 東ソー(株))は、3mol% Y_2O_3 -TZP中にアルミナ粒子が20wt%分散した組織をもっている。図3に示したとおり、複合体は200%以上に達する巨大な超塑性変形が可能である。

真応力-真ひずみ曲線の例を図4に示した。ひずみ速度の低下とともに破断伸びは増大し、変形抵抗は減少する。低ひずみ速度では、変形は一定の流動応力のもとで進行する。クリープ試験結果より求めた変形特

図2 TZP/ Al_2O_3 複合体の微組織

図3 TZP/Al₂O₃ 複合体の超塑性変形

図4 TZP/Al₂O₃ 複合体の引張試験における応力-ひずみ曲線

性は本質的にY-TZPと同じであった。同一条件で比較した場合、一般にAl₂O₃粒子の存在はひずみ速度を遅くするように作用する。

3.2 Al₂O₃を母相とする複合体の超塑性

KelletとLangeはジルコニア強化アルミナの鍛造において大変形が得られることを報告した¹²⁾。これは、引張試験によって超塑性であることが確認された¹³⁾。

ジルコニア強化アルミナ(3Y80A)の組成はAl₂O₃粒子(80wt%)と3mol% Y₂O₃を固溶したZrO₂粒子(20wt%)である。Al₂O₃粒子とZrO₂粒子はいずれも約1μmであった。3Y80Aに対しても1550°Cで真ひずみ0.8(公称ひずみ120%)に達する超塑性伸びが得られる。しかし、1450°Cでは真ひずみが0.5に達する以前に破壊し、最大伸びはY-TZPや3Y20Aよりも小さい。

3.3 複合体の変形のレオロジーモデル

母相の高温変形が次式のようなNorton 則にしたがう場合を考える。

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$: ひずみ速度、 σ : 応力、 A : 定数、 n : 応力指数である。

Chen¹⁴⁾のレオロジー的解析によれば母相に第2相粒子の分散した系の構成方程式は次式で表される。

$$\dot{\epsilon} = (1-\rho)^q A \sigma^n \quad (2)$$

ただし、 ρ : 第2相粒子の体積分率、 q : 指数である。

図5 単一相材料と複合材料のひずみ速度の応力依存性

これによれば q は第2相粒子が母相より“硬い”場合は正，“柔らかい”場合は負である。いずれにせよ、複合体の応力指数は母相に一致する。

図5はAl₂O₃含有率の異なる材料のひずみ速度と応力の関係をまとめたものである。図中の直線の傾きより応力指数が計算される。ジルコニアを母相とする複合体である3Y20Aの応力指数は約2であり、Y-TZPと一致した。これはレオロジーモデルで理解できる。また、アルミナ粒子は母相に分散した“硬い”粒子として振舞うため、その添加はひずみ速度を遅くするように作用する。

3Y80Aの場合、母相はAl₂O₃である。低応力下でのAl₂O₃の高温変形は拡散クリープが主である。しかし、粒径が1μm以下となると、クリープは拡散速度よりも、粒界における空孔の生成・消滅反応の速度に律速されるようになる。このような、界面反応律速拡散クリープの応力指数は2となる。したがって、応力-ひずみ速度のプロットにおいて3Y80Aの超塑性変形が母相であるAl₂O₃と平行であることもレオロジーモデルで説明される。

一方、ジルコニア強化アルミナについてはレオロジーモデルとは全く異なったモデルも提案されている。Kellettらはジルコニア強化アルミナ中のZrO₂クラスター中の粒子再配列が変形の原因であると考えている。そして、ZrO₂含有率がパーコレーション限界以下になると変形速度は急激に低下する¹²⁾。

ジルコニアを含む複合体としては、アルミナ-ジルコニア系だけでなく、ジルコニア-ムライト系、ジルコニア-窒化けい素系など多くの材料が開発されている。レオロジーモデルを仮定すれば、アルミナよりも硬い粒子を含む複合材料においても超塑性挙動が予想される。実際に、最近ジルコニア-ムライト複合材料の超塑性が報告されている。

4. 超塑性付随現象

4.1 ひずみ誘起粒成長

超塑性セラミックスの変形中にはある程度の粒成長が生じる。TZP/ Al_2O_3 複合材料(3Y20A) 試験片の変形部分(動的アニール)と未変形部分(静的アニール)との粒径を図6に示した。ただし、 Δd は変形前の粒径 d_0 との差である。材料が高温にさらされることによる静的粒成長とともに明らかに動的なひずみ誘起粒成長が生じていることがわかる。

4.2 キャビティー、クリープき裂伝播、破壊

超塑性材料の変形過程において、ひずみ速度が早すぎると粒界3重点においてキャビテーションが生じ、変形量の増加にともなってキャビティが相互連結しクラックとなる。超塑性材料の最大伸びの限界はキャビテーションとクリープき裂伝播による破壊によって決定される。また、変形に付随するキャビティ成長は強度低下の原因となる。

図7はTZP/ Al_2O_3 複合材料の超塑性変形量にともなうキャビティー体積の増加をプロットしたものである。なお、キャビテーションは歪速度の低下とともに抑制され、適当な条件のもとでは100%の伸びを受け

図6 TZP/ Al_2O_3 複合体におけるひずみ誘起粒成長

図7 TZP/ Al_2O_3 複合体におけるキャビティー体積とひずみ量との関係

た後でも1800MPaの強度を維持することができる。

5. セラミックスの超塑性化

超塑性を発現させるために必要な微構造の条件は以下のとおりである。

(1) 結晶粒径の微細化

金属では10 μm 以下、セラミックスでは1 μm 以下であることが必要である。

(2) 結晶粒形状の制御

等軸形状であること。粗大粒子やアスペクト比の大きな異常粒子の混在は好ましくない。

(3) 粒成長の抑制

高温変形中に粒成長のため粒子が粗大化すると(1)の条件が満たされなくなる。粒成長の条件が満たされなくなる。粒成長の抑制には、(a)適当な添加物の固溶、(b)2相混合組織をもつ複合体とすること、等が有効である。

多くのセラミックスでは引張応力下で粒界分離やキャビテーションのために大変形以前に破壊してしまう。キャビテーションを抑制して超塑性を得るためには(1)、(2)の条件が必要である。

結晶粒微細化とその構造制御のためには、原料粉体の微細化が必要である。また、超微粒子粉体は一般に取り扱いが困難となるので、粉体処理技術、操作技術の開発が重要となる。

セラミックスの新しい技術開発分野として超構造プロセスあるいはナノ構造制御といった概念が提案されている¹³⁾。従来の微構造制御がミクロン単位の粒子や気孔を扱うものであったことに対し、超構造プロセスはナノメートル単位で原料粒子内部の構造や焼結体粒子の制御を行なおうというものである。このようなセラミックス製造法としては、ゾルゲル法、プリカーサー法、アルコキッド法、超急冷、CVD法などが挙げられる。これらの方法を駆使すれば、多くのセラミックスを超塑性化できると予想される。

6. 超塑性材料と加工技術の開発動向

構造用セラミックスの超塑性が注目されたのは1980年代も半ばになってからである。しかし、比較的短期間の間に多くのセラミックスで超塑性あるいは高延性を示す材料が開発されている。1988年の5月から6月にかけて日米で各々、MRS 先端材料国際会議、米国セラミックス学会年会が開催された。これらのプログラムリストをもとに最近の開発動向を表1に示した。

ジルコニア系セラミックスが最もよく研究されてい

表1 超塑性/高延性セラミックスの開発動向

材 料	研究内容	発表機関(開発者)	年次/会議
ジルコニア系セラミックス			
正方晶ジルコニア多結晶体	超 塑 性	名工試(日本化学陶業)	1985
ジルコニア/アルミナ複合材料(HIP材)	超 塑 性	名工試(東ソー)	1986
ジルコニア強化アルミナ(HIP材)	超 塑 性	名工試(東ソー)	1987
ジルコニア強化アルミナ(鋳込み成形)	超 塑 性	鳴海製陶	MRS
ジルコニア強化アルミナ(常圧焼結材)	耐摩耗性	リケン	MRS
ジルコニア/アルミナ複合材料(HIP材)	接 合	鈴木自動車工業	MRS
ジルコニア/ムライト複合材料	超 塑 性	シンガン大学	MRS/ACS
ジルコニア	高温変形	マーチン・マリエッタ, 他 5 件	ACS
ガラス・セラミックス			
β -スポジュメン・ガラスセラミックス	超 塑 性	コーネル大学	1984
β -スポジュメン・ガラスセラミックス	超 塑 性	京都工繊大学	MRS
酸化物超電導体			
$\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-x}$	塑性加工・配向性	NBS, 他 14 件	ACS/MRS
その他			
アルミナ/TiC 複合材料	高 延 性	東芝タンガロイ	1985
炭化珪素	高 延 性	新日鉄	MRS
ホウ化物系セラミックス	高 延 性	九工試	MRS

MRS: MRS 先端材料国際会議, ACS: 米国セラミックス学会年会

る。これはジルコニアの高靱性・高強度という性質が高い実用的価値をもつため、また過去10数年の間に各種組織制御手法の適用による広範な微構造を持つ材料群がすでに開発されていたためである。常圧焼結による安価な超塑性材料の開発や耐摩耗性の向上、接合などが研究されている。

高温超電導体の塑性加工も研究が活発化している。酸化物超電導体ははかり知れない可能性をもっているために、その開発にはあらゆる方法と新しい概念が駆使されている。金属シース中の粉体の伸線加工、結晶粒の配向による臨界電流の増加、超塑性による巻線加工と接合など、超電導セラミックスの塑性加工は一つの技術分野として発展しつつある。

超塑性の利用は成形以外にも多様であり、複合的な

加工、処理技術としてとらえることができる。

その内容は①成形加工、②接合、③熱間静水圧プレス(HIP)に大別できる。HIPに関連して、最近では④焼結鍛造も試みられている。このうち実用化が最も進んでいるのはHIPへの応用である。以前からジルコニアおよびジルコニア/アルミナ複合材料がHIP処理により著しい強度増加を示すことが知られていた。近年、HIP中の塑性変形による内在欠陥や気孔の消失に関して理論的な解析が進みつつある。

セラミックスの超塑性加工は特に薄板の精密成形に適していると考えられ、この実用化を目的とした開発プロジェクトが工業技術院の官民連帯共同研究や特別研究テーマとして取り上げられている。

引 用 文 献

- 1) ニューダイヤモンドなどの開発・利用動向に関する調査研究報告書, 第3章, 機械振興協会・経済研究所(1987)
- 2) 超塑性研究会: “超塑性と金属加工技術”, 日刊工業(1980)
- 3) 東 健司: 粉体工学会誌, **25**, 528 (1988); *ibid.* **25**, 673 (1988)
- 4) Garvie, R. C., R. H. Hannink and R. T. Pascoe: *Nature*, **258**, 703 (1975)
- 5) 吉村昌広, 宗宮重行: セラミックス, **21**, 126 (1986)
- 6) Lange, F. F.: *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464 (1978)
- 7) Tsukuma, K. and M. Shimada: *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178 (1985)
- 8) 若井史博, 阪口修司, 加藤英純: 窯業協会誌, **94**, 721 (1986)
- 9) Wakai, F., S. Sakaguchi and Y. Matsuno: *Adv. Ceram. Mater.*, **1**, 259 (1986)
- 10) Tsukuma, K., K. Ueda and M. Shimada: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C4 (1985)
- 11) Wakai, F. and H. Kato: *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 71 (1988)
- 12) Kellet, R. J. and F. F. Lange: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C172 (1986)
- 13) Mackenzie, J. D. and D. R. Ulrich, Ed.: “Ultra-structure Processing of Advanced Ceramics”, John Wiley & Sons (1988)
- 14) Chen, I. W.: “Superplasticity (Baudalet, B. and M. Suery, Ed.)”, Chap. 5.1, Editions du CNRS (1985)