

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420700

研究課題名(和文) 高速超塑性ナノセラミックスにおける粒界損傷・破断機構

研究課題名(英文) Intergranular damage and failure mechanisms in high-strain-rate superplastic nanoceramics

研究代表者

平賀 啓二郎(Hiraga, Keiji)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：80354190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：正方晶ZrO₂を基質とするドーブ材、複合材および無添加材を対象に、高速超塑性変形に伴う粒界損傷挙動と引張破断との関係を検討した。その結果、組成・組織やひずみ速度の相異によらず、変形中に粒損傷が生成・成長・合体し、微視き裂形成することで破断に至ることを確認した。また、組成・組織制御の効果がひずみ速度に強く依存して変化することが分かった。すなわち、1E-4～1E-3 /s域では通常超塑性を促進するような組成・組織制御が、1E-2 /s以上の高速度域では破断延性を低下させることが見出された。この変化は、この組成・組織制御が損傷発生に対して強いひずみ速度依存性をもたらすためと結論された。

研究成果の概要(英文)：The relationship was investigated between intergranular cavitation damage and tensile failure in tetragonal-zirconia-based materials: doped and undoped high-purity materials and composite materials dispersed with second and/or third phases. The results showed that microcracks caused from extensive cavity coalescence led to superplastic tensile failure, independently of the compositional and microstructural varieties in the present materials. The results also showed that the effects of the doping and dispersed phases depended strongly on the strain rate. The doping or the second- and/or third-phase-dispersion that enhanced ordinary superplasticity at strain rates at around 1E-4～1E-3 /s was rather found to lower the tensile elongation at strain rates higher than 1E-2 /s. The present study indicated that such strain-rate dependence may arise from the strong strain-rate dependence of cavity formation in the doped or the composite materials.

研究分野：材料工学

キーワード：超塑性 高ひずみ速度 粒界損傷 微視き裂 引張破断 偏析 粒子分散 複合化

1. 研究開始当初の背景

セラミックスにおける高速超塑性(10^{-2} s^{-1} 以上のひずみ速度下で 200%以上の引張伸びを示す現象)は、超塑性をニアネット成形や接合等への産業応用を可能にするものとして期待されている。金属材料ではこのような高速超塑性の発現条件や関連機構の解明が進み、産業応用が実現しているが、セラミックスでは基礎と応用の連鎖に至っておらず、高速超塑性の研究自体が極めて限られている。本研究の担当者は、世界に先駆けて酸化物系の高速超塑性の創成を行ってきたが、高速超塑性の発現の可否と限界条件、超塑性延性(破断ひずみ)などを決定する因子と背景機構について検討を行うに至らなかった。内外の他グループにおいては、高速超塑性材料の合成例自体が稀であり、こうした基礎的な課題への取り組みは見受けられない。

2. 研究の目的

単相、粒子分散および3相複合の3種のモデル材を用い、酸化物系ナノセラミックスにおける高速超塑性(ひずみ速度 10^{-2} s^{-1})の発現に関して、粒界損傷および微視き裂の発生・成長挙動と引張破断挙動ならびに超塑性延性との関係を明らかにすることを目的とした。とくに、これらの挙動が異種陽イオンドーパや異相の分散・複合化によって受ける影響について着目して検討することとした。

3. 研究の方法

3モルY₂O₃安定型正方晶ZrO₂(3Y-TZP)およびMgO、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂等の高純度酸化物粉末(純度 99.97 mass%)を出発材として用い、2~4価の金属イオンドーパ材、異相の分散および複合材を焼結合成した。混合微粉体の成形体に400 MPaのCIPを施した後、主に常圧二段焼結法により微細粒緻密化を図り、相対密度が99.0%以上の供試材を得た。

焼結体から合成した試料から図1に示す形状・寸法の平板型引張試験片を切り出し、温度範囲1200~1550、初期ひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で破断あるいは設定ひずみ量まで超塑性変形させた。

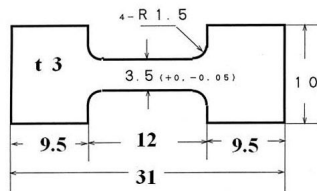


図1 超塑性試験片。

試験後、変形試料を鏡面研磨した後、キャビティや微視き裂の寸法・数密度(個数/単位面積)分布と破断粒径をFE-SEMおよび光学顕微鏡を用いて計測し、得られたデータを脆性き裂、破断の臨界粒径および延性破断等のモ

デルを用いて解析し、破断機構の同定判別を行った。また、相互に逆過程の関係にある粒径寸法以下の粒間空隙の生成(損傷核発生)と消滅(焼結合成時の空隙縮小・消滅)についても拡散機構に基づく検討を行った。

4. 研究成果

(1)高純度無添加材における粒界損傷・破断

本研究の基準材である無添加・高純度3Y-TZPについて、高速超塑性変形における破断挙動を検討した。図2に示すように、破断ひずみのおよそ95%に達した段階で、引張方向と垂直方向に伸びる微視き裂が形成され、それらが合体・成長して破断することが確認された。このき裂は、変形中に発生・成長する粒界欠陥(キャビティ)の合体により生成すること、また合体の開始条件は、脆性き裂や破断のための臨界粒径を仮定するモデルは該当せず、硬質微粒子や微小空洞を含む延性体に関するモデルで説明可能なことが分かった。

前記のようなき裂形成に主に与るのは粒径寸法を超えて成長したキャビティであり、その成長はひずみ速度が 10^{-4} s^{-1} 域での通常超塑性と同じ塑性機構によることが確認された。また、変形を受けた材料では、粒径寸法を越えたキャビティ(図2)の数密度に比べて、粒径寸法以下のものの数密度が著しく高いことが分かった。これは、粒径に近い寸法まで成長したキャビティには周囲の結晶粒組織から拘束が働くことを示唆する。

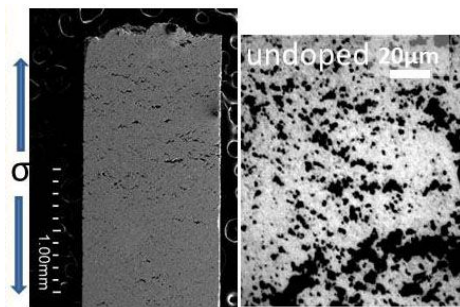


図2 高速超塑性変形($2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)させた高純度無添加材のマクロ組織(左)と微視き裂形成(右)。

(2)単相ドーパ材における粒界損傷・破断

2~4価の金属陽イオンを0.5 mol 添加した正方晶単相材で検討した結果、上記の無添加材と同様の損傷・破断挙動をとることが分かった。すなわち図3の例に示すように、破断は引張軸に対して垂直方向に伸びる微視き裂の形成と合体・成長によって生じることが見出された。また、この微視き裂は、粒径寸法以上のキャビティの生成・成長によって塑性拘束因子が一定値にまで減少すると、全面的なキャビティ合体が開始して生成することが確認された(図4)。

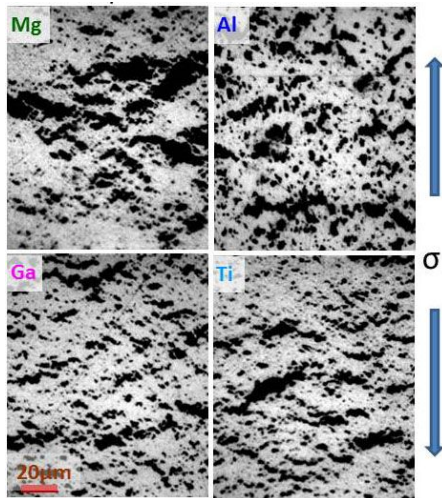


図3 高速超塑性変形 ($2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) させたドーブ材における微視き裂形成。

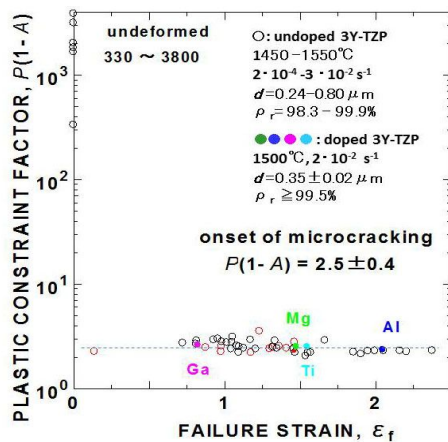


図4 無添加材とドーブ材における微視き裂形成条件。(塑性拘束因子が一定値まで減少するとキャビティ合体により微視き裂形成が開始)

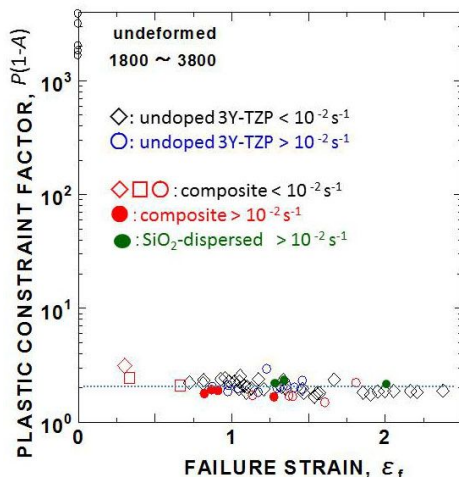


図5 スピネル(+MgO)ないし SiO₂ 相を分散・複合化した材料の微視き裂形成条件。

(3)異相分散・複合化材の粒界損傷・破断
スピネル、MgO、SiO₂を第2あるいは第2・

第3相として分散・複合化させた材料を高速超塑性変形させた場合についても、図5に示す例のように、破断挙動と微視き裂形成に関して無添加材およびドーブ材と同様の結果が得られた。

以上のように、陽イオンドーブ、第2あるいは第3相までの異相分散を行った材料でも、高速超塑性を示す変形条件下では、破断挙動とその素過程(キャビティ発生・成長、合体、微視き裂化)に特別の変化は認められなかった。破断ひずみの大小は、微視き裂形成の開始点(破断ひずみの約95%)の大小に直接依存すること、また、キャビティの塑性成長は塑性流動量にのみ依存することから、破断ひずみ量はキャビティの発生挙動に強く依存すると考えられる。

(4)損傷・破断挙動のひずみ速度依存

陽イオンドーブ材および分散・複合化材では、 10^{-3} s^{-1} 域のひずみ速度を境界として、ドーブあるいは分散・複合化の効果が大きく変化する場合が見出された。図6はSiO₂相を分散させた例で、Siの粒界偏析と分散するSiO₂相が粒界を強化して調整機構を容易化し、通常の超塑性変形を促進することが報告されている。実際に、低~中ひずみ速度では超塑性伸びを拡大する一方、 10^{-2} s^{-1} の高ひずみ速度域(図7)では超塑性延性が低下している。変形応力(図8)に着目すると、低ひずみ速

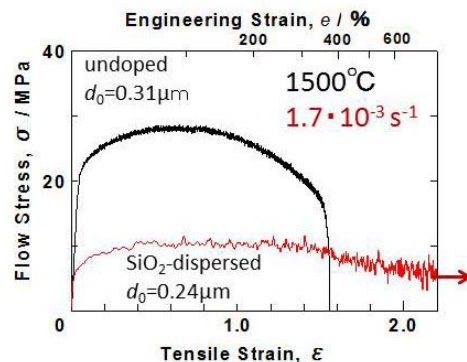


図6 2.5 mass% (5 vol%)SiO₂の分散効果(中ひずみ速度)。

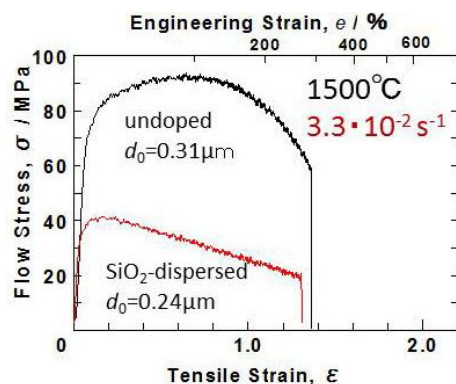


図7 2.5 mass% (5 vol%)SiO₂の分散効果(高ひずみ速度)。

度域ではドープによる変形応力低下と延性拡大に既往研究と同様の対応関係が現れる。しかし、高ひずみ速度域では、変形応力の低下と延性が対応せず、ドープ材は無添加材よりも低い変形応力で破断する。破断、き裂形成、キャビティ成長の挙動には変化がないことから、このような変化は、 SiO_2 相分散がキャビティ発生に対して強いひずみ速度依存性をもたらすためと結論される。

以上と同様の挙動は他のドープ材でも認められた。準静的な 10^{-4} s^{-1} 域で行われた既往研究の知見は高ひずみ速度域では必ずしも成り立たないことを示唆しており、今後より詳細な検討が必要と考えられる。

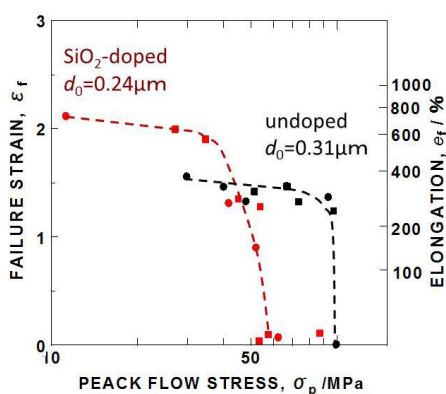


図8 無添加材と 2.5 mass% (5 vol%) SiO_2 分散材における破断伸びのピーク応力レベル依存。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Fabrication of dense nano-structured bulk ceramics by means of spark-plasma-sintering (SPS) processing, *Materials Science Forum*, 査読有り, vol. 838-839, 2016, 225-230.

DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.838-839.225

Byung-Nam Kim, Keijiro Hiraga, Koji Morita, Hidehiro Yoshida, Young-Jo Park, Yoshio Sakka, Dynamic grain growth during low-temperature spark plasma sintering of alumina, *Scripta Materialia*, 査読有り, vol. 80, 2014, 29-32.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.015>

B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. Sakka, Y.-J. Park, Grain-boundary sliding model of pore shrinkage in late intermediate sintering stage under hydrostatic pressure, *Acta Materialia*, 査読有り, vol. 61, 2013, 6661-6669.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.014>

K. Hiraga, B.-N. Kim, K. Morita, Y. Sakka, M. Tabuchi, High-strain-rate superplasticity and tensile failure in cation-doped zirconia (Y-TZP), *Proceedings of 8th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials*, 査読有り, vol. 1, 2013, 1-5.

[学会発表](計18件)

平賀啓二郎, 金属および酸化物材料の組織組成制御による機能性構造材料の創成に関する研究, 日本金属学会 2016 年春期講演大会, 2016/3/24, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都・葛飾区)。

平賀啓二郎, 古瀬裕章, 森田孝治, 金 炳男, 吉田英弘, 目 義雄, 酸化物系セラミックスにおける低温・高速超塑性発現の可能性, 日本セラミックス協会北海道地区セミナー 2015/10/2, 北見工業大学屈斜路研修センター(北海道・川上郡弟子屈町)。

平賀啓二郎, 古瀬裕章, 金 炳男, 森田孝治, 吉田英弘, 目 義雄, 第2相分散型超塑性セラミックスの高ひずみ速度引張破断, 日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム, 2015/9/18, 富山大学五福キャンパス(富山県・富山市)。

K. Hiraga, K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Y. Sakka, High-Strain-Rate Superplasticity in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia (Y-TZP) with and without Cation Doping, 12th international Conference on Superplasticity in Advanced Materials, 2015/9/10, Tokyo University Ito International research Center(東京都・文京区)。

平賀啓二郎, 古瀬裕章, 金 炳男, 森田孝治, 吉田英弘, 目 義雄, 分散複合型正方晶 ZrO_2 の高速超塑性における破断延性, 日本金属学会・高温変形の組織ダイナミクス研究会/第158回超塑性研究会, 2015/8/24, 弘前市星と森のロマンピア(青森県・弘前市)。

平賀啓二郎, 古瀬裕章, 森田孝治, 金 炳男, 目 義雄, 無加圧二段焼結による正方晶ジルコニアの微細粒緻密化と高速超塑性特性, 粉体粉末冶金協会平成27年度春季大会, 2015/5/28, 早稲田大学国際会議場(東京都・新宿区)。

近藤翔一, 平賀啓二郎, 古瀬裕章, 森田孝治, 金 炳男, 吉田英弘, 目 義雄, 添加および無添加の正方晶ジルコニアにおける高速超塑性引張変形と破断, 第24回日本MRS年次大会, 2014/12/11, 横浜市情報文化センター(神奈川県・横浜市)。

印藤佑一, 平賀啓二郎, 古瀬裕章, 森田孝治, 金 炳男, 吉田英弘, 目 義雄, 二段焼結を用いた微細粒酸化物複合材料の作製, 第24回日本MRS年次大会, 2014/12/11, 横

浜市情報文化センター(神奈川県・横浜市)。
平賀啓二郎, 古瀬裕章, 森田孝治, 金 炳男, 吉田英弘, 目 義雄, SiO₂ ドープ 3Y-TZP における高速超塑性と破断, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 2014/9/25, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)。

平賀啓二郎, 古瀬裕章, 森田孝治, 金 炳男, 吉田英弘, 目 義雄, 高純度正方晶ジルコニアにおける高速超塑性と引張破断, 日本金属学会・高温強度と組織形成の材料科学研究会/ 第 155 回超塑性研究会, 2014/8/22, 北見工業大学屈斜路研修センター(北海道・川上郡弟子屈町)。

平賀啓二郎, 古瀬裕章, 金 炳男, 森田孝治, 吉田英弘, 目 義雄, 高速超塑性ジルコニア(3Y-TZP)の引張破断挙動に及ぼす添加効果, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014/3/18, 慶応大学日吉キャンパス(東京都・港北区)。

印藤佑一, 平賀啓二郎, 古瀬裕章, 森田孝治, 金 炳男, 吉田英弘, 目 義雄, スピネル相を分散させたジルコニア基複合材料の高速超塑性, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 2013/12/10, 横浜市開港記念館(神奈川県・横浜市)。

平賀啓二郎, 古瀬裕章, 吉田英弘, 森田孝治, 金 炳男, 目 義雄, Ti および Ge をドープした正方晶ジルコニアにおける高速超塑性, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 2013/12/10, 横浜市開港記念館(神奈川県・横浜市)。

平賀啓二郎, 福西康平, 森田孝治, 金 炳男, 吉田英弘, 目 義雄, SiO₂ ドープ 3Y-TZP の高速超塑性特性, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 2013/9/6, 信州大学長野キャンパス(長野県・長野市)。

K. Hiraga, B.-N. Kim, K. Morita, Y. Sakka, M. Tabuchi, High-strain-rate superplasticity and tensile failure in cation-doped zirconia (Y-TZP), 8th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, 2013/8/21, 藤田観光ワシントンホテル旭川(北海道・旭川市)。

平賀啓二郎, 金 炳男, 森田孝治, 吉田英弘, 目 義雄, 正方晶ジルコニア(Y-TZP)の高速超塑性と粒界偏析, 日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会, 2013/7/20, 北見工業大学(北海道・北見市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平賀啓二郎(HIRAGA, Keijiro)
北見工業大学・工学部・教授
研究者番号: 80354190

(2) 研究分担者

金 炳男(KIM, Byung-Nam)
国立研究開発法人・物質・材料研究機構・主席研究員
研究者番号: 50254149

(3) 研究分担者

森田孝治(MORITA, Koji)
国立研究開発法人・物質・材料研究機構・主幹研究員
研究者番号: 20354186