

Fig. 2.2: Strain to failure as a function of flow stress

の条件で行った。初期粒径及び破断粒径は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定、相状態などはX線解析装置及び透過型電子顕微鏡(TEM)・エネルギー分散解析などを用いて測定した。

2.2. 実験結果および考察

Fig.2.1には1400°Cで得られた4組成の応力-歪み曲線が示されている。イットリア添加量が2.5-4mol%の間の試料においては延性と流動応力は近い値を示しているが、6mol%した物では著しい延性の低下が認められる。

Fig.2.2は破断伸びと応力との関係を表したものである。この中で低い応力ほど温度の高い条件で変形された事を意味する。この様なプロットから応力と破断伸びは直線的な関係になることが通常金属やセラミックスで報告されてきた。しかしながら1450°Cを境に延性が低下する事から以上の関係は4と6mol%YSZにおいては適用できない。これは高温で相分離がおきている事を視差しておりそれに従う粒成長促進による延性の低下が考えられる。

2.3. 結論

ジルコニア中のイットリア量が増える事によって応力低下効果が認められるが、同時にc相の割合が増える。c相の生成による相分離によってジルコニアの粒成長促進され、延性の低下をも

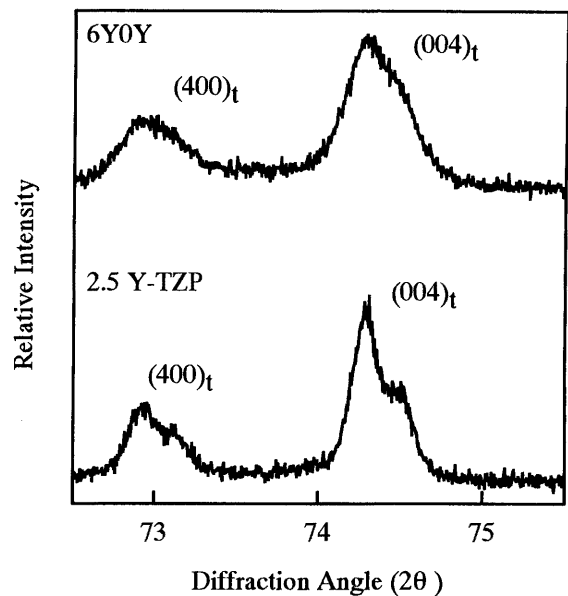


Fig. 3.1: XRD spectra for the {400} tetragonal peaks of 2.5 Y-TZP and 6Y0Y

たらすと考えられる。

3. 微細組織制御によるY-TZPの超塑性特性

3.1. 序言

本研究では、異なる組成のY-TZP粉末を混合し、状態図上t単相である2.5 mol% Y-TZPの組成を有する焼結体を作成し、その焼結性、組織、超塑性の変形機構を明らかにすることを目的とする。

3.2. 実験方法

原料粉末として市販のZrO₂と6 mol% Y-TZPの粉末をY₂O₃添加量が2.5 mol%になるよう調整し焼結体を作成した(以降6Y0Y)。その微構造はSEM・TEM、相同定はXRD、また超塑性特性は引張試験を行うことによって評価した。

3.2. 実験結果および考察

上述の6Y0Yの試料において、市販のTZPより微細な組織が得られ、通常の0.5から0.36μmの平均粒径が得られた。Fig.3.1のX線強度から双方の組織がt相によるものと確認できた。しかしながら同じ結晶構造を保っているながらも、2.5Y-TZPに比べて、6Y0Yの(400)ピークは、Kα2のピークを隠すほど幅が広いことが認められる。そのため結晶粒の組成分布を見積もるため、TEM/EDSが行われ、6Y0Yが異なるイット

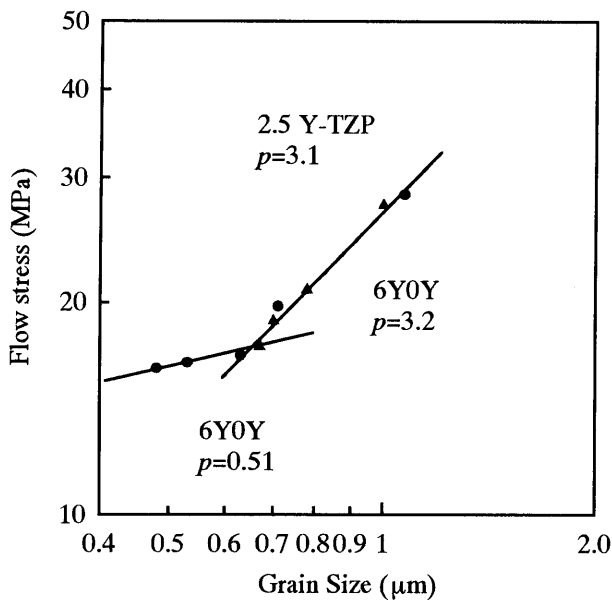


Fig. 3.2: Grain size dependence of flow stress at 10% strain for 2.5 Y-TZP and 6Y0Y at 1450°C

リウム濃度の正方晶の結晶から成立っている事が確認された。

Fig.3.2から、6Y0Yの粒径に対する変形応力の影響($mp=0.51$)が $0.5\mu\text{m}$ 以下では2.5Y-TZPに対して小さいという事が分かる。更に、粒径が大きくなるに従い、応力特性が2.5Y-TZPの傾きに等しい値($mp\sim 3.2$)を取る事が認められる。このような違いから、変形の緩和がイットリウムとジルコニウムイオンのどちらかが律速していると仮定すると、6Y0Yが $mp=0.5$ 領域でイットリウムイオンに支配されていて、 $mp=3$ 領域ではジルコニウムが支配されていると考えられる。

3.3. 結論

異なる相の粉末からt相の2.5 mol% イットリア安定化ジルコニアの焼結体の作成に成功した。これは2.5Y-TZPに比べて微細な組織が得られ、その組織は2相組織ではなくイットリウム濃度の異なるテトラゴナル結晶相で形成されていた。

4. コドープによるジルコニアセラミックスの加工硬化

4.1. 序言

本研究では異なるドーパント効果を持つ GeO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 CaO をY-TZPにコドープし、その超塑性特性への影響を調べた。

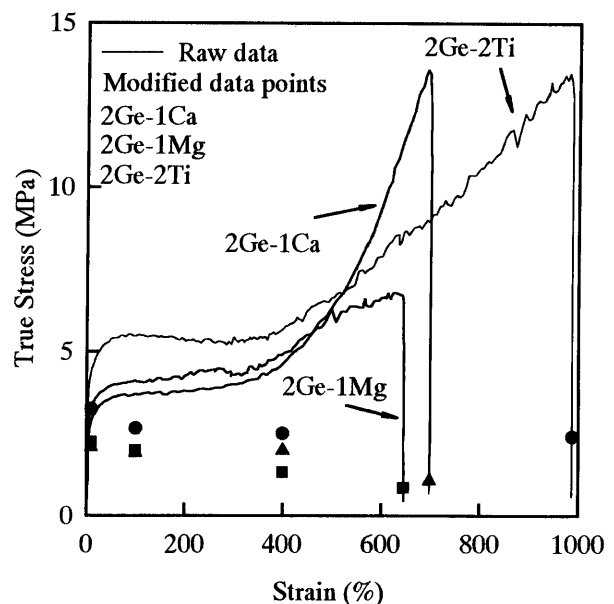


Fig. 4.1: Stress-strain characteristics of calculated and experimental data.

4.2. 実験方法

YSZ ($\text{ZrO}_2-3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$)、 GeO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 CaO の市販粉末を出発原料とし、エタノールと共にボールミル混合後乾燥する。通常の圧粉、成形、高温試験が行われた。

4.2. 実験結果および考察

Fig. 4.1の応力-歪み曲線に示されるように、初期歪み速度 $1.3\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 、 1400°C において、約1000%の巨大な延性を示すことが判明した。同じく CaO や MgO を含むコドープ系でも500%を超える延性が得られた。更にどのコドープ試料においても顕著な加工硬化が認められた。

このような加工硬化を解明するため変形中の組織を詳しく調べた。コドープの試料では顕著な動的粒成長と極めて早い相分離がおきている。Fig.4.1の加工硬化が動的粒成長によるものかどうかを調べるため、粒径の応力依存性を見積もりFig.4.2にまとめた。本来TZPの粒径-応力関係はほぼ一直線、傾き(mp)が ~ 1 と見積もられる。しかしながら、コドープの試料に関しては、傾き、粒径が小さいほどTZPの値に近く、大きくなるにつれて傾きが著しく大きくなる傾向が認められた。このような二つの特徴をFig.4.2で領域IとIIで表した。

応力-歪み曲線の応力上昇の考慮には eqn.1 が

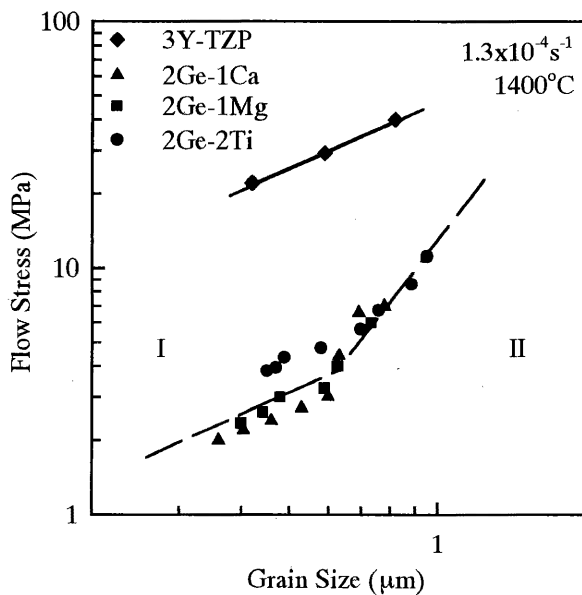


Fig. 4.2: Grain size dependence of flow stress (10% strain).

用いられ、歪み速度による応力の低下、粒成長による応力の上昇、c 相による応力上昇が関与された。その結果が Fig.4.1 に示されている。補正された応力は歪みと共に徐々に低下する事が分かる。

4.3. 結論

TZP の超塑性特性は適したドーパントを複数加える事で著しく改善される事が分かった。この際、応力-歪み曲線からは著しい応力上昇が観察され、これは動的粒成長と相分離による、c 相の増加による応力の上昇で説明できた。

5. ジルコニアセラミックスの円形欠陥によるキャビティー観察

5.1. 序言

超塑性をセラミックスの加工法として利用する際には、キャビティーの特徴が成形されたセラミックスの機械強度を左右する事になる。金属のキャビティー特性は試験片に機械的に小さい穴を開ける観察方などが報告されている。この手法の長所は統合的なキャビティーの観察ではなく一個の欠陥の性質に集中できる事、キャビティーの連結などを無視できる事などが挙げられている。しかしながらセラミックスで上述のような穴開けの観察は試料の作成が機械的に極めて難しく、またコスト的にも高い事から未だ

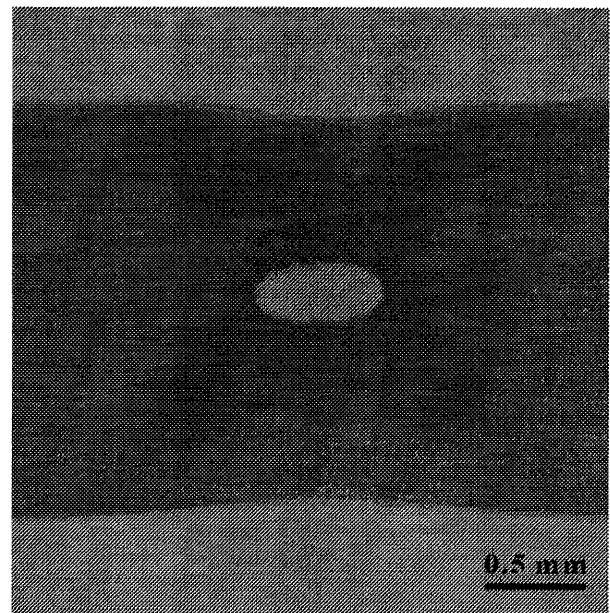


Fig. 5.1: 3 Y-TZP with hole deformed to 20% total strain.

報告例が無い。そこで本研究ではジルコニアセラミックスに直径 0.5mm 以下の穴を作る事に専念し、それらの超塑性条件下における変形特性を観察した。試料としては市販の 3Y-TZP と GeO_2 及び TiO_2 を添加した 3Y-TZP (以下 2Ge-2Ti) を用いた。

5.2. 実験方法

通常の圧粉・成形が行われたが、圧粉成形において 0.5mm のグラファイトの芯を粉末の中に設置し試料作成を行った。芯は炭素で出来ているため、焼結中に燃え、そのまま焼結体に穴が残る。ゲージ加工では穴がゲージの真ん中に来よう成形し、引っ張り試験を行った。変形後の穴の観察は光学顕微鏡で行われた。

5.2. 実験結果および考察

グラファイトの芯を用いた穴の空いた引っ張り試験片は普段の試料作成条件で作成する事ができた。引っ張り試験ではそれなりの変形が認められ、その結果が Fig 5.1 に示されている。試験片の歪みに伴い丸い穴が楕円形に引っ張り方向に添って伸びて行く事が分かる。

この様な形状の変化をまとめたのが Fig.5.2 である。楕円の引っ張り方向に垂直な半径と平行な半径を初期半径で補正した値を示している。引っ張り方向に対して半径が大きくなるのが認め

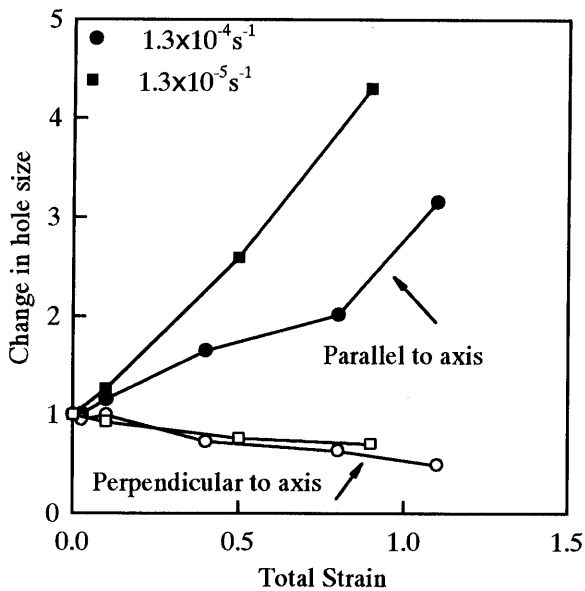


Fig. 5.2: Change in hole radii dimensions for 2Ge2Ti at 1400°C

られ、垂直方向に関しては縮小するのが認められる。これは塑性変形によるキャビティーの成長と推測できる。この様な結果からキャビティー成長指数、 k が見積もられその値は3 Y-TZPで $k=1.17$ 、2Ge-2Tiで $k=0.71$ であった。しかしながら2Ge-2Tiなどでは理論的に推測されたキャビティー成長指数の理論値と実験値が大きく異なっていた(理論 $k=0.85-1.88$)。理論上、 k は応力指数に依存すると考えられているが、2Ge-2Tiのような超塑性材料に関しては加工硬化による影響も無視できないと考えられる。そのためこの様な結果の解析を行うには加工硬化の影響の考慮が必要となる。

5.3. 結論

グラファイトの芯を用いる事で引張り試験片に0.45mmの穴を開ける事に成功した。この試験片は超塑性条件下で欠陥が塑性変形する事によって成長して行く事が確認された。しかしながらセラミックスのキャビティーの成長機構の解析には加工硬化などによる影響の考慮が必要とされる。

6. 総括

本研究で超塑性に与えるジルコニア中のイットリア添加量の効果を調べた。そこで粒成長—相分離が超塑性特性を大きく影響する事が分かっ

た。

0mol%YSZと6mol%YSZの粉末を2.5mol%イットリア量に調合した焼結体に関しては焼結時の組織が非常に非平衡であり、それによるイットリアの拡散が超塑性の緩和機構に影響している事が明らかになった。

コドーブTZPでは変形の際に歪みに伴う極端な応力の上昇が確認された。この様な上昇は動的粒成長と相分離によって理解できる事が出来た。超塑性セラミックスのキャビティー成長の特性を未だに実用かされていない方法で解析する事に成功した。