The Society of Materials Science, Japan

Y-TZP /Al_2O_3 複合体の高温変形機構

京都工芸繊維大学[院]　○榎本瞬　兼田祐樹　岡本泰則　塩野剛司

High-temperature Deformation Mechanism of Y-TZP -Al_2O_3 Composite

Shun ENOMOTO, Yuki KANEDA, Yasunori OKAMOTO and Takeshi SHIONO

1 緒　言

微細な粒径のセラミックスは，高温では塑性変形するが，その中で，アルミナ（Al_2O_3）とジルコニア（ZrO_2）については，それぞれの変形挙動は異なることが知られている．セラミックスのクリープ現象はその微細構造に大きく依存するが，その変形機構については未解明な点が数多くある．そこで当研究室では，様々な組成のY-TZP / Al_2O_3 複合体を用いて変形機構の解析を行っている．本研究では，Y-TZP と Al_2O_3 が等体積の複合体（ZA50）を用いて変形試験を行い，その挙動の解析・評価を行った．

2 実　験

2.1 試料作製　Al_2O_3 粉末（大明化学製）と 2Y-TZP 粉末（住友大阪セメント製）を等体積になるように調製，成型し，1450℃, 3 時間で焼成して ZA50 焼結体を得た．この焼結体を四点曲げ試験用として 36×5×2 mm の直方体に，また，圧縮試験用として 4φ×10 mm の円柱に加工し試験片とした．また，作製した試料をさらに 1500℃, 15 時間の熱処理により粒成長させ，粒径が異なる試料についても同様に加工した．

2.2 高温変形試験　変形試験は温度 1300~1400℃で荷重や変位速度の条件を変えて行った．まず，高応力域（30~300MPa）では島津製作所の油圧式材料試験機 “サーボパルサー” を用いて，変位速度一定の条件で一軸圧縮試験を行った．一方，圧縮試験では正確に測定できない低応力域（3~30 MPa）については荷重一定の条件で四点曲げ試験を行った．また，熱処理により粒径を変化させた試料についても同様に試験を行った．

3 結果・考察

得られた結果より変形応力および歪速度を求め，関係式

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{\sigma^n}{d^p} \qquad (1)$$

（$\dot{\varepsilon}$: 歪速度，σ: 応力，d: 粒径，n: 応力指数，p: 粒径指数 ）をもとにして，応力指数 n を決定し，変形機構を評価する．n の決定に当たっては d を一定として

$$\dot{\varepsilon} \propto \sigma^n \qquad (2)$$

とする．変形試験より導出した歪速度と応力を両対数プロットし，得られた直線の傾きから応力指数 n を導出した．

3.1 変形挙動の推移　Fig.1 に 1300℃における高温変形試験より得られた歪速度－応力の結果を示す．比較のため，ZA50 と Y-TZP と変形挙動がほぼ同じ YTZPA（Y-TZP に Al_2O_3 2400ppm を添加）[1] の結果を載せた．

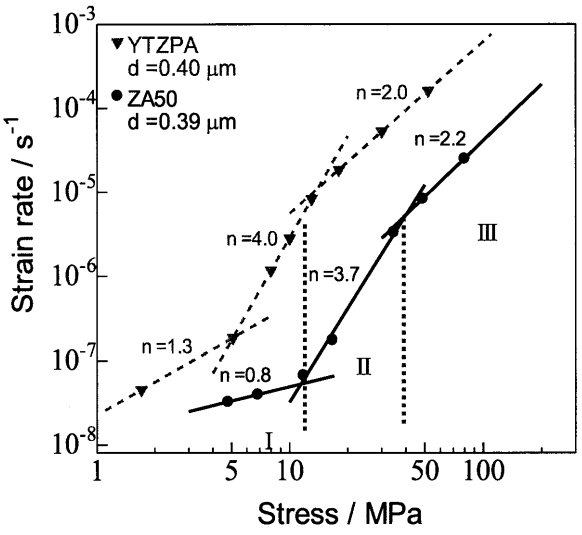

Fig.1 Strain rate vs stress for ZA50 and YTZPA at 1300℃

この図からわかるように，ZA50 は YTZPA と同様にある応力値から直線の傾き n が大きく変化する．つまり，応力域によって変形挙動が変化していることがわかる．ZA50 に着目して，低応力側から高応力側にかけて応力域をⅠ～Ⅲの 3 つに区分する．Ⅰの低応力域では，n =0.8 となり，n が 1 に近い値が得られたことから，この応力域では拡散クリープにより変形が進行していると考えられる．真ん中のⅡの応力域では n が 3 以上と大きな値となったが，これは Y-TZP が拡散クリープから超塑性へと変形挙動が移り変わる時に見られ，超塑性への遷移状態であると考えられる．Ⅲの高応力域では n =2.2 と n が 2 に近い値が得られた．過去に得られた YTZPA やその他の組成をもつ複合体の解析結果から考えて，この応力域では超塑性が起きていると見られる．以上をまとめると，変形挙動は低応力側から高応力側に従い，

拡散クリープ　⇒　超塑性への過渡期　⇒　超塑性

と移り変わることがわかる．

ZA50 と YTZPA を比較すると，ZA50 のプロットは YTZPA より全体的に高応力側（右）あるいは低歪速度側（下）にシフトしている．歪速度は ZA50 の方が小さく，YTZPA の歪速度と数十～百倍ほどの差がある．これは，超塑性特性によって変形が進行する Y-TZP と拡散によって変形が進む Al_2O_3 がお互いの変形を抑制しあうためであると考えられる．つまり，個々に存在するジルコニア粒子はアルミナの変形を律速する拡散や界面反応を抑制し，一方アルミナ粒子はジルコニアの超塑性を抑制しているものと示唆される．

NII-Electronic Library Service

3.2 粒径依存性 Fig.2 に 1300℃における ZA50 と ZA50-15(ZA50 +15h annealed) の歪速度－応力の結果を示す.

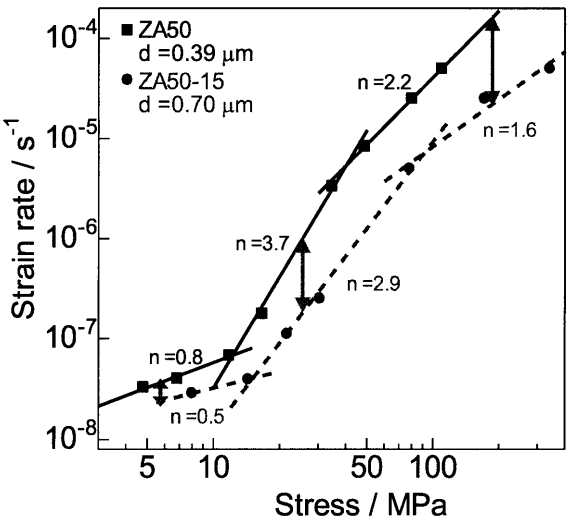

Fig.2 Strain rate vs stress for ZA50 and ZA50-15 at 1300℃

歪速度の大きさは，粒径の大きい ZA50-15 (d =0.70 μm) のほうが ZA50 (d =0.39 μm) より小さい．これは粒成長により変形が抑制されたものと考えられる．また，Fig.3 中の矢印の大きさからもわかるように，各応力域における ZA50 と ZA50-15 の歪速度の差は，低応力側では小さく，高応力側では大きくなっている．(1) の関係式から考えて，これは応力によって粒径指数 p が変化することを意味する．この場合では，歪速度の差が小さい低応力側の p は，差が大きい高応力側の p より小さいと考えられる．このことから，より大きな粒径の試料を用いて変形試験を行い解析した場合，高応力側での歪速度は大きく低下すると予想される．今後，より広範囲の粒径を持つ試料による試験・解析を行い検討していく必要がある．

3.3 拡散係数 変形が，粒界拡散 (Coble クリープ) が支配的である場合，歪速度は (3) 式のように表される．

$$\dot{\varepsilon} = \frac{14\pi\sigma\Omega_M}{d^3 kT}\delta D^b_{Zr} \qquad (3)$$

(k :ボルツマン定数，T :絶対温度，Ω_M :分子容，δ:拡散の有効粒界幅，D^b_{Zr} : 粒界拡散係数)

格子拡散 (Nabarro-Herring クリープ) が支配的である場合，格子拡散係数 D^l_{Zr} を用いて (4) 式で表される．

$$\dot{\varepsilon} = \frac{14\sigma\Omega_M}{d^2 kT} D^l_{Zr} \qquad (4)$$

1300℃の低応力側(Ⅰ)の領域にて，ZA50 の拡散機構を支配しているのがジルコニア粒子であると仮定して，ジルコニア陽イオンの格子拡散係数を算出した．その結果を Fig.3 に示す．

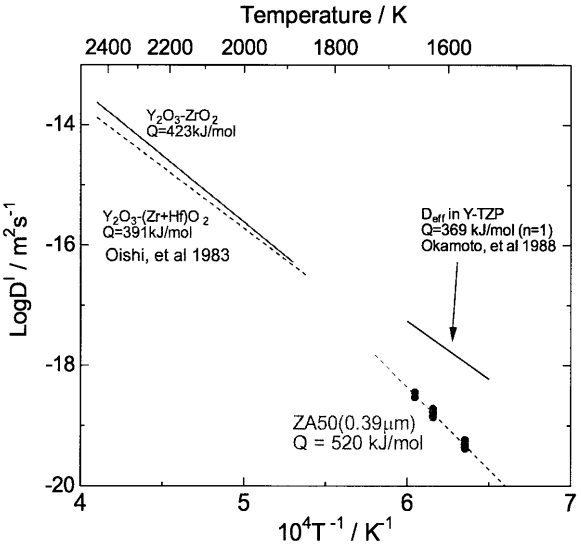

Fig.3 Lattice diffusion coefficients of cation in ZA50, Y-TZP and yttria stabilized cubic zirconia.

図中には，大石ら[2]によって報告されている立方晶ジルコニア中の陽イオンの有効拡散係数および本研究室で得られた微粒 Y-TZP の応力指数 n=1 の領域での値[3]も比較のために示してある．得られた有効拡散係数から，ZA50 の活性化エネルギーを n=1 の領域の値を使って計算してみたところ，その値は 520kJ/mol となった．これは，微粒 Y-TZP の同領域での値 369kJ/mol と比べると高くなっており，アルミナとの複合体とすることで変形しにくくなっていることがわかる．また，大石らにより報告されている陽イオンの拡散の活性化エネルギーは 391～423kJ/mol であり，これよりも大きい値となった．次に，大石らによって報告された立方晶ジルコニア中の陽イオンの拡散係数との比較を行った．正方晶ジルコニアの拡散係数についてはまだデータが得られていないが，立方晶の拡散係数とそれほど変わらないものと仮定すれば，ここで求めた格子拡散係数は大石らのデータの延長線上とよく一致している．よって，低応力域における ZA50 の変形機構は格子拡散が支配的であることが示唆される．

参考文献

1) 畠山敦 他，日本セラミックス協会 2004 年 年会 p.101 (2004)
2) Y. Oishi, *Advances in Ceramics*, 7, pp.208-219 (1984).
3) Y. Okamoto, J. Ieuji, Y. Yamada, K. Hayashi, and T. Nishikawa, pp. 583-93 in Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville, OH (1988).

NII-Electronic Library Service