OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	微細組織制御による難加工性材料の高温変形能向上
Author(s)	石原, 知
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184331
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

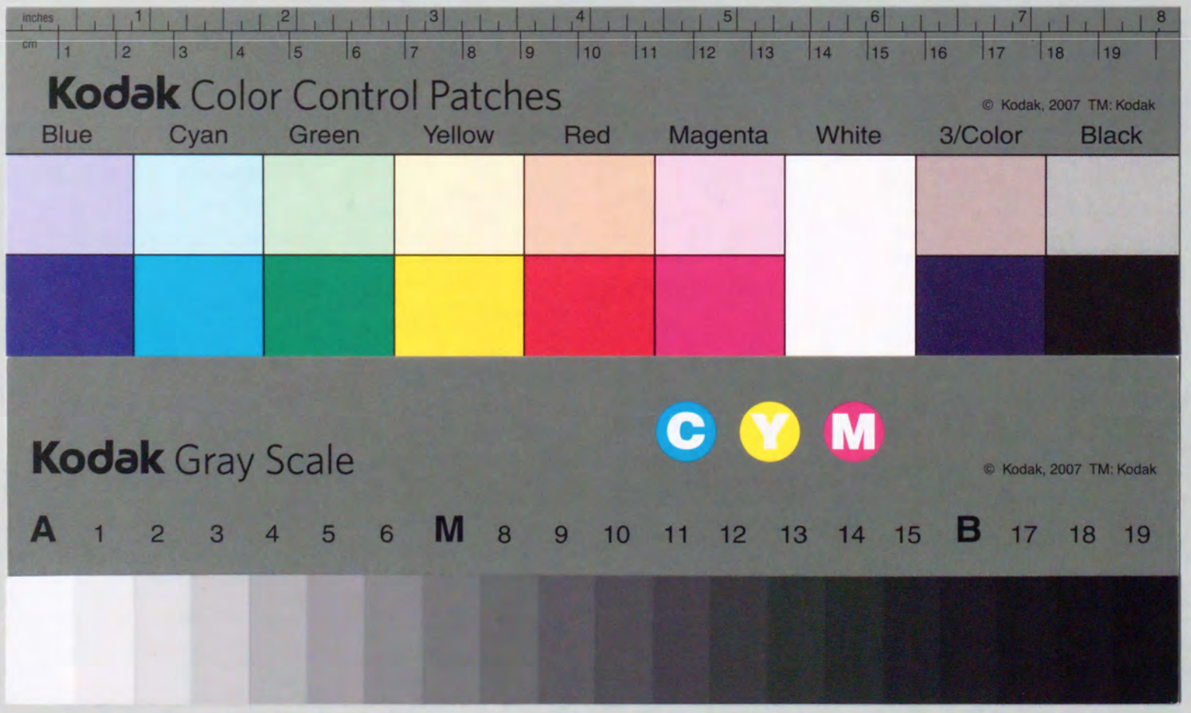
https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

微細組織制御による
難加工性材料の高温変形能向上

石原　知

2000年



目　次

第１章　序論
１．１．緒言・・・

第３章　急冷凝固 Al-Si 系粉末合金の高速超塑性
３．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 39
３．２．実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
３．２．１．試料の作製・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
３．２．２．組織観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
３．２．３．高温引張試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 41
３．３．結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 41
３．３．１．Si 粒径の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 41
３．３．２．合金組成の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 44
３．４．考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 50
３．４．１．変形機構・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 50
３．４．２．Si 粒径の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 49
３．４．３．Fe 添加量の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53
３．４．４．ミッシュメタル添加の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 54
３．４．５．超塑性に及ぼす分散相の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・ 54
３．５．結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 55
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 56

第４章　高純度微細多結晶粒アルミナの高温変形
４．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 57
４．２．実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58
４．２．１．試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58
４．２．２．組織観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58
４．２．３．高温圧縮試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 59
４．３．結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 59
４．３．１．組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 59
４．３．２．高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 60
４．４．考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 64
４．４．１．低歪速度域での変形機構・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 64
４．４．２．低歪速度域における空隙の成長機構・・・・・・・・・・・・・・・ 67
４．５．結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69

第５章　アルミナ・ジルコニア二相セラミックスの超塑性における粒界すべりの寄与
５．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 71
５．２．実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
５．２．１．試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72

５．２．２．組織観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
５．２．３．高温圧縮試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
５．２．４．粒内変形の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 73
５．２．５．粒界すべり量の測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 73
５．３．結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 77
５．３．１．高温圧縮試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 77
５．３．２．変形による組織変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 78
５．３．３．粒界すべりの評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 81
５．４．考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 83
５．４．１．粒界すべりの評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 83
５．４．２．変形における粒界すべりの寄与・・・・・・・・・・・・・・・・・ 85
５．５．結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 86
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 86
補足．回帰平面式の求め方・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 87

第６章　アルミナ・ジルコニア二相セラミックスの超塑性変形機構
６．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 89
６．２．実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
６．２．１．試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
６．２．２．組織観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
６．２．３．高温圧縮試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
６．３．結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
６．３．１．組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
６．３．２．高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 92
６．４．考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 95
６．４．１．変形における粒界すべりの寄与・・・・・・・・・・・・・・・・・ 95
６．４．２．変形応力の歪速度，温度依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・ 97
６．４．３．低応力低歪速度領域での変形機構・・・・・・・・・・・・・・・・ 100
６．４．４．高応力高歪速度領域での変形機構・・・・・・・・・・・・・・・・ 101
６．５．結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 101
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 102

第７章　高分子プリカーサーから作製した Si-C-N セラミックスの緻密化と高温変形
７．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 103
７．２．実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 105
７．２．１．焼成材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 106
７．２．２．焼成材の高温圧縮試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 106

７．２．３．熱間静水圧（ＨＩＰ）処理・・・・・・・・・・・・・・・・・ 106
７．３．結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 107
７．３．１．焼成材の組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 107
７．３．２．焼成材の高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 109
７．３．３．ＨＩＰ処理による緻密化・・・・・・・・・・・・・・・・・ 111
７．３．４．ＨＩＰ材の高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 114
７．４．４．高温変形による組織変化・・・・・・・・・・・・・・・・・ 116
７．４．考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 118
７．４．１．アモルファス相の結晶化・・・・・・・・・・・・・・・・・ 118
７．４．２．焼成材の高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 119
７．４．３．ＨＩＰ処理による緻密化・・・・・・・・・・・・・・・・・ 121
７．４．４．ＨＩＰ処理材の高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
７．５．結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 123
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 123

第８章　高分子プリカーサーから作製したSi-C-N-B系微細結晶相分散アモルファスセラミックスの高温変形
８．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 125
８．２．実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 126
８．２．１．試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 126
８．２．２．組織観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127
８．２．３．高温圧縮試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127
８．３．結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127
８．３．１．ＨＩＰ処理材の組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127
８．３．２．ＨＩＰ処理材の高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 128
８．４．考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 134
８．４．１．ＨＩＰ処理材の組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 134
８．４．２．ＨＩＰ処理材の高温変形・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 134
８．５．結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 137
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 137

第９章　総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 139

第１章　序論

１．１．緒言

２０世紀において，科学技術は著しい発展を遂げた。材料科学も例外ではなく，構造用材料に限定しても，粉末冶金合金，ファインセラミックス，各種複合材料，金属間化合物，アモルファス合金などが新素材として登場し，機械的性質などの特性に優れた多くの材料が開発された。その一方で，科学技術の著しい進展は，社会経済にも大きく影響し，資源の浪費や公害，さらには地球温暖化といった，地球規模に至る問題をももたらしてきた。

最近，地球環境への負荷を低減するために，これら新素材に対する期待が大きくなっている。たとえば，軽量材料への代替，あるいは，材料の高強度化による輸送機器部品の軽量化は，燃料消費量の低減を可能にし，二酸化炭素排出量の低減と省資源に大きな効果をもたらす。また，熱機関における耐熱材料の向上は，機関エネルギー効率を高め，やはり，二酸化炭素排出量の低減と省資源に効果が期待できる。廃棄物焼却設備において，耐火物の改良により，燃焼温度を高めることができれば，ダイオキシンなど有毒ガスの発生を抑制できる。

しかしながら，粉末冶金合金，ファインセラミックス，金属間化合物，複合材料など，新素材の多くが，強度や耐熱性などの特性に優れている反面，塑性加工性および被削性に乏しい難加工性材料であり，このことが，材料の実用化に大きな障壁となっている。したがって，このような新素材において，材料の使用温度における強度などの特性を低下させることなく，材料を加工する高温での変形能を大きく向上することができれば，学術的のみならず，工業的にも意義が大きい。

さらに，熱間加工性の著しい向上は，材料を成型加工する際における材料歩留まりの向上と消費エネルギーの低減を可能にする。また，材料の高温変形に関する情報は，熱間塑性加工においてはもちろんのこと，ホットプレスや熱間静水圧プレスなど，粉末合金の加圧焼結法においても必要である。このような加圧焼結は，常圧焼結と比べて，焼結温度の低下や焼結時間の短縮を実現できるため，加圧のためにエネルギーが必要に

なるとしても，全体として，生産エネルギーを低減できる可能性がある。

すなわち，構造材料用新素材における熱間加工性の著しい向上は，製品として材料を使用する段階だけではなく，製品を生産する段階においても，地球環境への負荷低減に大きく貢献するであろう。

１．２．超塑性

材料の熱間加工性を著しく向上させる方策として，超塑性現象の応用が考えられ，金属系材料においては工業的に実用化された例も多い。ここで，超塑性について概説する。

日本工業規格（ＪＩＳ）において，超塑性は，「多結晶材料の引張変形において，変形応力が高い歪速度依存性を示し，局部収縮（ネッキング）を生ずることなく数百％以上の巨大な伸びを示す現象」と定義されている。超塑性は，微細粒超塑性，および，変形中の相変態によって得られる変態超塑性に大別される。本論文で述べる内容は，微細粒超塑性に関するものであり，以下，微細粒超塑性の意味で「超塑性」の用語を用いる。

（１）超塑性に関する研究の歴史的経緯

金属材料が特定の条件において，異常に大きな延性を示す現象として，1920年にRosenhainらが，脆いZn-Al-Cu三元共晶合金をゆっくり曲げると，180° 曲げを示すことを見い出した[1]。これに続き，1920年代には，Cd-Zn共晶合金が120℃，約$10^{-6}\,s^{-1}$で405％の破断伸びを示すこと，また，Sn-Pb共晶合金において，室温，約$10^{-6}\,s^{-1}$で410％の破断伸びを示すことが，Jenkinsによって報告されている[2]。さらには，1934年，Bi-Sn合金が破断することなく，1950％の引張伸びを示すことが，Pearsonによって報告されている[3]。

その後，旧ソビエト連邦において同様な現象が研究され，BochvarとSviderskayaは1945年，Zn-Al合金における大きな延性の向上に対して，superplasticityという用語（原文はロシア語）を用いた[4]。さらに，Al-Cu，Cu-Zn，Al-Si，Al-Ni，Al-Fe，Cu-Niなど，多くの合金で変形挙動が調べられた。これらの研究の集録が，1962年，Underwoodによって紹介されると[5]，超塑性に関する研究が各国で行われるようになった。

1960年代後半以降，様々な種類の金属材料で超塑性現象が見い出され，それとともに，難加工性材料における成型加工への応用が検討された。たとえば，1970年代には，超合金のジェットエンジンタービンブレードの生産において，従来の鋳造プロセスに替え，アトマイズ粉末の焼結および超塑性鍛造のプロセス（ガトライジング法）が検討されている[6]。

さらには，室温ではほとんど延性を示さない難加工性材料において超塑性現象が見い出された。1980年代の初め，Carryによって，ガラス相をほとんど含まない結晶質セラミックスで最初に圧縮超塑性が発見された[7]。引張超塑性としては，1984年にWangとRajにより，結晶化したβ-スポンジュメッシュガラスにおいて400％の破断伸びが[8]，1986年にWakaiらにより正方晶ジルコニアにおいて120％の破断伸びが得られている[9]。その後，アルミナ[10]，ジルコニア／アルミナ複合材[11]，酸化物超伝導体[12]，ハイドロキシアパタイト[13]など，種々の酸化物系セラミックス材料において超塑性現象が見い出されてきた。また，Coを結合材とするタングステンカーバイド超硬合金[14]や酸化物を焼結助材とした炭化ケイ素／窒化ケイ素複合材[15]などにおいても高温延性が報告されている。

また，高温構造材料として期待されている金属間化合物合金においても，超塑性現象が見い出された。1979年，Ni_3Al合金に硼素を添加することにより，常温で延性が得られることが青木と和泉[16]により発見されて以来，金属間化合物の常温および高温での延性に関する研究が盛んとなった。その結果，Ni_3Al[17]，TiAl[18]，Ti_3Al[19]，Fe_3Al[20]，Ni_3Si[21]などの金属間化合物合金において100％以上の高温延性が報告されている。

SiCの粉末またはホイスカを強化材とした，各種アルミニウム合金基複合材料において300％の高温伸びを示すことが，1984年，NiehとWadsworthによって報告された[22]。それ以来，セラミックス粉末またはホイスカを強化材として10~30％含むアルミニウム合金基およびマグネシウム合金基など，多くの金属基複合材料において，超塑性の研究が進められている。とくに，Mabuchiらは，各種アルミニウム合金基複合材料の大きな伸びが，$0.1\sim1\,s^{-1}$という高い歪速度で得られることを1990年に報告しており[23]，これら複合材料の工業的な応用も検討されている。

このように，超塑性の利用は，種々の難加工性材料における変形能の向上に有効である。また，超塑性を示す材料の多様性から，超塑性は材料を構成する原子結合の種類に依存しない，微細結晶粒材料に共通の現象であると予想される。

（２）超塑性の変形機構

Pearson（1934年）は，共晶合金の大きな延性に関連して，(i) 材料の組織が異常に微細な結晶粒からなること，(ii) 巨大な伸びにもかかわらず，結晶粒の形状は変わらないこと，(iii) 結晶粒界ですべりが生じていることを明らかにしている[3]。

その後，材料の延性に相変態が関与している現象も見い出され，変形機構として，諸説が提唱された。結局，超塑性は，微細粒超塑性，および，変形中の相変態によって得られる変態超塑性に区別されることがわかってきた。

Backofenは，引張変形中にネッキングを生じないためには，ネッキングの部分に何らかの硬化が必要になると考えた。そして，NadaiとManjoine[24]による歪速度感受性の概念を適応し，伸びと歪速度感受性指数が良い対応を示すことを種々の合金について明らかにした[25,26]。さらに，Hartにより，塑性安定性の理論が展開された[27]。

超塑性変形の主要なメカニズムとして，結晶粒界すべりが共通した現象として観察されている。しかしながら，結晶粒界すべりだけでは，空隙を生じることなく変形が進行することは幾何学的に説明できない。したがって，空隙の発生を防ぐための，何らかの物質移動や粒界移動などの付随現象が必要である。AshbyとVerrallは，結晶粒のスイッチングの過程で，拡散により，粒界近傍の物質が移動し，一時的に結晶粒の形状が変化するモデルを提案した[28]。一方，BallとHutchinsonは，すべる粒界の先端に障害となる結晶粒が存在すると，そこに応力集中が発生し，その応力集中を緩和するために障害結晶粒の内部を転位が移動し，これらの転位は反対側の粒界に蓄積するモデルを考えた[29]。これに対し，Gifkinsは，結晶粒を単結晶の様に振る舞う内部のコアと結晶粒界の影響を受ける粒界近傍（周辺部）のマントルに分けたモデルを考案した[30]。

これらは組織内の相が変化しないことを前提とした機構であるが，アルミニウム合金などにおいて，固相線温度付近の温度で，破断伸びが特に向上する結果も得られている。その理由として，結晶粒界に微量の液相が生じ，これが粒界すべりによる応力集中を緩和して破断伸びを向上させていると説明されている[31~33]。

セラミックス材料の超塑性においては，結晶粒径に加えて結晶粒界の構造が変形特性に大きく影響する[34]。そのため，微量の添加元素あるいは不純物元素によっても，結晶粒界の構造と性質が変化し，超塑性変形に大きな影響を及ぼす。さらには，超塑性変形中の結晶粒界すべりを促進するために，意図的に，結晶粒界に多量のガラス相を生じ

させる元素を添加した研究も多い[35]。金属間化合物材料においても，結晶粒界にフィルム状の粒界相を生じさせて結晶粒界すべりを促進させることが試みられている[36]。

このように，超塑性の変形機構として，これまでに様々なモデルが提唱されてきたが，個々の実験結果を説明することはできても，すべての現象を普遍的に説明できる定説には未だ至っていない。

変形機構の詳細については材料により異なるが，ほとんどの超塑性変形においては，結晶粒界すべりが共通の現象として観察されている。また，超塑性変形が結晶粒界すべりによるため，変形特性には，材料の結晶粒径が大きく影響する。一般に，超塑性が発現する歪速度は，結晶粒径が小さくなるにしたがって高くなる。種々のアルミニウム合金において，最適歪速度が結晶粒径の（－３）乗に比例するという報告もある[36]。したがって，超塑性を目的とする材料設計においては，結晶粒径を小さくするための組織制御が重要である。

１．３．急冷凝固による組織制御

結晶粒微細化の組織制御としては，古くからの（１）共晶組織または共析組織の利用，に加えて，（２）加工熱処理による組織制御，（３）急冷凝固などの非平衡相に基づく組織制御が，利用されている。ここで，非平衡相に基づく組織制御について概説する。

1960年代初めに，Duwezらが，Au-Si共晶合金の急冷凝固により，アモルファス相が得られることを見い出して[37]以来，多くの急冷凝固プロセスや急冷凝固合金が研究された[38~41]。急冷凝固による組織制御には以下のような特長がある[41,42]。

（１）合金組成の自由度が大きい

（２）組織が微細となる

（３）アモルファス相など非平衡相が得られる

（４）マクロ的な偏析が少ない

金属材料の強化機構には幾つかあるが，アルミニウム合金などにおいて最も有効な強化機構は，ジュラルミンに代表されるような析出強化である。この場合，時効析出に寄与する元素の添加量は，母相中に固溶できる量以下が望ましい。これに対して，急冷凝固法では，平衡状態より多量の添加元素が強制的に固溶される[40]。すなわち，添加元素の固溶限が拡大され，合金組成の自由度が大きくなる。

このように強制固溶された元素は後工程での熱履歴により，化合物等として微細に析出する。また，強制固溶されない添加元素は晶出するが，その大きさは冷却速度が高まると共に微細となる。析出相や晶出相は，粗大であると破壊の起点となりやすく，材料の機械的性質を低下させることが多い。しかし，同じ析出相や晶出相であっても，微細であればむしろ強化相となり，機械的性質を向上させる。微細な析出相や晶出相は，結晶粒界の移動を妨げ，結晶粒の粗大化を抑制する効果を有するものもある。

急冷凝固の際に生じる相は，一般に平衡相ではなく，準安定相が多い。冷却速度が著しく高い場合には，合金組成によってはアモルファス（非晶質）状態となる。このように，通常の溶製合金では生成の困難な準安定相やアモルファス相などの非平衡相が，急冷凝固では容易に得られる。通常の溶製合金では，凝固の際にデンドライト（樹枝状晶）の成長と共に，合金成分の偏析が生じる。急冷凝固においては凝固に要する時間が極めて短いために，デンドライト組織が微細になり，マクロ的な偏析は抑制される。

１．４．アルミニウム粉末合金

急冷凝固による組織制御を工業的に応用した例としては，アルミニウム粉末合金がある。ここで，アルミニウム粉末合金およびその一般的な製法について概説する。

１．４．１．アルミニウム粉末合金の製造方法

一般に，アルミニウム粉末合金は，急冷凝固法で作られた粉末や箔などを固化することによって製造される。また，粉末冶金技術の応用により，硬質粒子などの混合添加が比較的容易であることから，粒子分散複合材料の作製も盛んに行われている[43]。

（１）粉末の製造方法

アルミニウム合金粉末の作製方法としては，多くの種類がある[44-48]。その中で，急冷凝固粉末を工業的に生産する方法として，アトマイズ法が最も一般的である。アルミニウム合金の溶湯をタンディッシュ（底に穴を有する坩堝）から流出させると同時に，噴霧媒（気体あるいは液体）のジェットをその溶湯流に衝突させる。溶湯は飛散して微細な液滴となり，熱を奪われて凝固する。噴霧媒は，金属の種類や目的などに応じて選択されるが，アルミニウム合金の場合，工業的には空気を用いることが多い。凝固の際の冷却速度は，急冷凝固合金の特性に最も大きな影響を及ぼすことが知られている。

粉末粒径が小さいほど冷却速度は高い。噴霧媒として，He ガスは熱伝導性が良く，より高い冷却速度が得られる。

ガスアトマイズ法の改良として，超音波ガスアトマイズ法がある[49-51]。高圧ガスを超音波噴霧ノズルを通じて噴射すると，噴霧ガスはノズル出口において，高い周期で圧力が変化する超音速ガスジェット流となり，比較的粒径の小さい粉末が得られる。一方，ガスアトマイズにより生じた液滴を回転する冷却体に衝突させて，冷却速度を高める方法も開発されている[52-54]。この場合，得られる粉末はフレーク状となる。

（２）固化法

アルミニウムは鉄や銅などと比べて酸化しやすく，通常，アルミニウム合金粉末の表面には安定な酸化被膜が生じている。このために，鉄系や銅系の粉末冶金合金においては一般的な圧粉体を焼結する方法では，酸化被膜によって粉末間における原子の拡散が阻害され，十分な結合が得られない。また，粉末の表面には酸化物以外に水酸化物や吸着した水分などが存在しており[55]，これらを十分除去せずに固化するとガス成分が材料中に残留し，特性の劣化や加熱時に膨れの原因となる。したがって，アルミニウム合金粉末の固化法としては，真空中あるいは非酸化性雰囲気中で加熱して表面に吸着している水分などを取り除き（脱ガス処理），粉末に塑性変形を加えて表面の酸化被膜を破壊しながら緻密化することが必要である。このように，粉末を固化するためには加熱が必要である一方，加熱により，熱的に不安定な非平衡相の相分解や組織の粗大化などが生じ，急冷凝固の効果が損なわれる[56,57]。

熱間押出は，粉末に与えられるせん断変形が大きいため，強固な粒子間結合が得られることから，アルミニウム粉末合金の製造では最も一般的な固化方法である[58]。熱間押出法による固化の場合，押出素材として得られるので，さらに最終形状に加工する必要がある。

粉末鍛造法は，粉末を金型で圧粉成形し，脱ガス処理をした後，熱間鍛造で緻密化と成形を行う方法である[59-64]。熱間押出法に比べて工程短縮，材料歩留まりの向上による製造コストの低減が期待できると共に，加熱時間が短いので急冷凝固組織が損なわれにくいという利点がある[59,63]。一度の型鍛造では粉末に与えられる塑性変形が不十分なため，緻密化と成形を同時に行うことは難しい。そこで，圧粉体を比較的単純な形状にコイニング鍛造して緻密化し，２回目の鍛造で必要形状に成形する二段鍛造法，あるい

は，緻密化と成形を連続して行う複動鍛造法が用いられる[62]。

その他の固化法としては，熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）法[58]，セラコン法[65]，コンフォーム法[66,67]，衝撃成形法[68~71]などがある。最近では，圧粉体に電流を流しながら，加熱，加圧する通電焼結法[72]が試みられている。

（３）スプレーフォーミング

スプレーフォーミングとは，溶融した金属の液滴群を基板状に堆積させながら急冷凝固させて，板状または棒状などの素形材（プリフォーム）を製造する方法である。溶湯からプリフォームを直接製造できるスプレーフォーミング法では，従来の製造法と比べて工程数が少なく，品質管理や安全管理が容易なことから，コストダウンのメリットがある。また，アトマイズからプリフォーム形成までが一貫して不活性ガス雰囲気中で行われるため，製品中に酸化物が少ないという特長がある[73]。溶湯を噴霧する際にセラミックス粉末などを混入させることも可能であり，粒子分散複合材料への応用も期待されている[74]。

1970年頃にSingerが，回転ドラム上に溶湯を噴霧して板状のプリフォームを作製し，さらに圧延して薄板を製造するスプレーローリング法を開発した[75]。数年後，英国Osprey Metals社が，噴霧された液滴が固相と液相の混在した状態で基板に衝突し，基板上に半溶融状態の膜を形成し，それが噴霧ガスで冷却されて完全に凝固するというオスプレー法を開発した[76]。凝固のための冷却が主に噴霧ガスによってなされるため，他のスプレーフォーミング法に比べて肉厚のプリフォームが形成できるという特長がある[77]。その後，1980年代には，0.5～1.5mm径の液滴を冷却した基板に衝突させて凝固層を形成するControlled Spray Deposition（ＣＳＤ）法[78]，高圧ガスアトマイズで液滴を微細にしたLiquid Dynamic Compaction（ＬＤＣ）法が開発された[79,80]。スプレーフォーミングには，このようにいくつかの手法があるが，最も実用化が進んでいるのはオスプレー法である。高速度鋼製の圧延用ロール[81]，アルミニウム合金製の自動車エンジン用コンプレッサ部品の製造に実用化されている[82]。

１．４．２．各種アルミニウム粉末合金

（１）高強度時効析出型合金

急冷凝固アルミニウム粉末合金における初期の研究では，Al-Zn-Mg系，Al-Cu-Mg系

など，実用溶製合金の組成をベースとしたものが多い。これは，時効析出と急冷凝固の効果を相乗させることによって高強度な合金が得られるからである。いくつかの粉末合金では，同じ合金組成の溶製合金より，引張強さや疲労強度などがやや向上したという報告がある[83,84]。

実用溶製合金の組成に少量の遷移元素を添加することにより，結晶粒の粗大化を抑制するなどの組織制御ができる[85]。たとえば，Al-Zn-Mg-Cu系合金にCoやAgなどを微量添加して，強度や耐ＳＣＣ性が向上することが見い出されている[86,87]。

時効析出型のアルミニウム合金にSiCウイスカなどを複合化した粉末合金も開発されており，強度，耐熱性，弾性率，耐摩耗性が向上したという報告がある[88,89]。このような複合材料においては，マトリックスと分散粒子の組み合わせもさることながら，特性に大きく影響するマトリックスと分散粒子の界面構造も重要である[90]。

（２）耐熱分散強化型合金

Cu以外の遷移元素は，アルミニウムに対する固溶度が極めて小さい。溶製合金においては，これらの元素を多量に添加すると，粗大な，しかも，脆い化合物相が生じて機械的性質が著しく低下する。これに対して，急冷凝固合金では遷移元素を強制固溶させ，固化成形時に微細な化合物として分散させることができる。また，これらの元素は，アルミニウム中における拡散係数が小さいため[91]，化合物相は熱的に安定であり，アルミニウムの耐熱性を向上させることができる。

（３）耐摩耗Al-Si系合金

通常の鋳造法により作製された過共晶Al-Si系合金では，粗大な初晶Si相が生じる。この初晶Si相は耐摩耗性に効果があるが，粗大なSi相は，機械的性質，塑性加工性や被削性を大幅に低下させる要因でもある。これに対し，急冷凝固粉末合金では，数μm程度の微細なSi相が均一に分布した組織を有しており，機械的性質，加工性，被削性が改善される。高速流体機械部品に用いる場合の耐キャビテーションエロージョン性も向上している[92]。また，アルミニウムと鉄など，異種材料を組み合わせて用いる場合，両者の熱膨張が大きく異なるために，温度変化に伴なう熱応力が問題となる。Siの添加はアルミニウム合金の熱膨張係数を低下させる効果があり，この問題を軽減できる。

Al-Si合金にFe，Mn，Niなどを適量添加することにより，高温強度と弾性率が向上する。また，Cu，Mgを添加し，熱処理を施すことにより，室温での機械的性質が向上

する[93]。そこで，Al-Si-Fe-Cu-Mg 系合金や Al-Si-Ni-Cu-Mg 系合金がエアコン用コンプレッサー部品やＶＴＲヘッドシリンダに[94,95]，Si を 40% と多量に含む低熱膨張の粉末合金が電子部品の放熱板や工作機械部品として実用化されている[96]。

急冷凝固の効果により，Si 相が微細となるために，耐摩耗性が低下することがある。そこで，アルミニウム合金粉末に Si 粉末[97]やセラミックス粉末[98]を適量混合して固化することにより，耐摩耗性を向上させることができる。アルミナ粉末と黒鉛粉末を混合添加した Al-Si-Fe 系合金の二輪車エンジン用シリンダライナーが実用化されている[99]。

（４）アモルファス合金

東北大学金属材料研究所のグループは，単ロール法により作製した種々の急冷凝固アルミニウム合金薄帯での研究により，Al－遷移元素－希土類元素系においてアモルファスが得られることを見い出した[100]。さらに，He ガスを噴霧媒とする高圧ガス噴霧法により Al-Ce-Ni 系などのアモルファス合金粉末を作製することに成功した[101]。アモルファス合金粉末を結晶化温度以下で押出することにより，アモルファスのバルク材が得られている[102]。また，アモルファス粉末を結晶化温度以上で押出することにより，結晶粒径 100 ～ 200nm の Al マトリックス中に粒径約 50nm の金属間化合物相が均一に分布した微細結晶合金が得られている。このような組織をもつ Al-Ni-Mm 系合金[103]や Al-Ni-Mm-Zr 系合金[104]は，室温で 1000MPa 程度の引張強さを有する（Mm：ミッシュメタル）。同様な手法で作製された Al-Cr-Ce-Co 系合金や Al-Mn-Ce-Co 系合金は，粒径約 30nm の準結晶相が均一に分散した組織となっており，500 ～ 800MPa の引張強度とともに，6 ～ 25％の破断伸びが得られている[105,106]。

１．４．３．メカニカルアロイング

メカニカルアロイング（機械的合金化）とは，純金属や合金の粉末に機械的エネルギーを加えることにより，目的の合金を得る方法である。原料粉末とボールを密閉した容器に入れ，撹拌または振動を連続して加えると，粉末に塑性変形，粉砕，凝着が繰り返され，組織と組成が均質化した合金粉末が得られる。粉末表面の酸化膜も粉砕されて微細に分散する。この技術は，1970 年に Benjamin[107] が酸化物を分散させた Ni 基超合金を開発して以来，様々な合金系で精力的に研究されている。メカニカルアロイングにより，超微細結晶粒，過飽和固溶体，準安定結晶相，あるいは，アモルファス相などが

得られ，液体の急冷凝固法と同様な非平衡材料を作製できることが明らかにされている[108]。溶解工程を経ないメカニカルアロイング法では，

（１）溶湯と坩堝の反応，溶湯の酸化や蒸発の問題がない，

（２）急冷凝固法でも生成が困難な酸化物や炭化物などが均一で，微細に分散した合金も得ることができる，

（３）融点や比重の差が大きい元素も比較的容易に合金化できる，

などの特長もある。そこで，メカニカルアロイング法を用いて，アルミニウム合金の強度[109]や耐熱性[110]の向上を目的とした研究が行われている。また，急冷凝固合金粉末にメカニカルアロイング法の処理を施すことにより，急冷凝固と機械的エネルギーの相乗効果を狙った研究も行われている[111]。

１．５．アルミニウム粉末合金の超塑性

アルミニウム合金の超塑性に関しては多くの研究がある[112]が，従来の溶製法により作製された合金では超塑性の発現する歪速度が $10^{-4} \sim 10^{-2}\,s^{-1}$ と，実用的な歪速度，$10^{-1} \sim 10^{2}\,s^{-1}$ に比べて桁違いに遅い。したがって，超塑性現象を工業的に利用した例は限られていた。しかし，最近では $10^{-2}\,s^{-1}$ 以上の歪速度において超塑性が発現する（高速超塑性）アルミニウム合金が報告されている[113]。

超塑性の発現する歪速度は結晶粒径に依存し[114]，工業的に超塑性を利用するためには，結晶粒径が 1μm 程度の微細な組織を得る必要がある。高速超塑性アルミニウム合金には，溶製材に加工熱処理を施して組織を微細化したものもあるが，急冷凝固粉末やメカニカルアロイング粉末を用いた粉末合金が多い。急冷凝固粉末合金としては，Al-Zn-Mg-Cu-Zr など，実用溶製合金の組成に少量の遷移元素を添加して，微細結晶粒組織を得たものが報告されている[115~117]。アモルファス粉末を熱間押出して作製した微細結晶粒の Al-Ni-Mm 系合金では歪速度 $10^{0}\,s^{-1}$ において超塑性が発現している[118,119]。メカニカルアロイング粉末を固化した合金においては，熱的に安定な酸化物や炭化物が分散して結晶粒の粗大化が抑制され，$10^{0} \sim 10^{2}\,s^{-1}$ と，粉末合金の中でも比較的高い歪速度で超塑性が発現している[120~124]。また，セラミックス粒子を 10 ～ 30% 含む，粒子分散複合材料においても，$10^{-1}\,s^{-1}$ 以上の歪速度で超塑性が発現している[125~128]。そこで，一般に二次加工が困難とされる複合材料の加工法としての期待もある。

１．６．高分子プリカーサー法

セラミックス材料においても，アモルファス組織，あるいは，非平衡相を利用して非常に微細な多結晶粒組織を得ることができれば，超塑性による変形能の向上と変形できる歪速度の向上が期待できる。しかしながら，セラミックスの超塑性において，非平衡相を利用した研究は少ない。セラミックスの場合，急冷凝固やメカニカルアロイングの手法を用いてアモルファス相を得ることは一般に困難である。一方，アモルファスのセラミックス材料を作製する方法として，高分子プリカーサー法がある。ここで，高分子プリカーサー法について概説する。

従来のセラミックス材料が，セラミックス粉末から常圧焼結あるいは加圧焼結により作製されるのに対し，高分子プリカーサー法は，高分子をプリカーサー（前駆体）として，その焼成によってセラミックス材料を作製する方法である[129,130]。まず，目的に応じた分子構造を有する高分子を合成する。これに熱的あるいは化学的な処理を施すことにより，再加熱しても溶融しない不融性高分子とする。さらに，800～1500℃で焼成することにより，有機質の高分子から無機質のセラミックスに変化させる。高分子プリカーサーからセラミックス材料を作製する利点は，高分子の原子配列制御に基づいて，セラミックス材料の構造と物性を制御できることにあり，アモルファス構造やナノ結晶粒構造を有するセラミックス材料を粉末焼結法より低い温度で作製することができる[131~133]。たとえば，Si-C-N系およびSi-C-N-B系ではアモルファス単相のセラミックスが得られている[133~135]。

高分子を焼成することによりセラミックスを得る方法は，まず，1960年代にPopperによって提唱された[136]。さらに，ドイツにおいて，ポリシラザンからSiC-Si_3N_4系セラミックスを焼成する手法などの特許が発表されている[137-139]。しかしながら，セラミックス繊維を作製する技術として確立されたのは，1975年，矢島らがジメチルジクロロシランからポリカルボシランを合成し，これを焼成することにより，SiC系繊維を作製してからである[140-142]。セラミックス繊維を作製する上で重要な点は，適度の分子量の高分子を用いることである[143]。さらに，高分子の合成法や不融化処理法に関しても種々検討された結果，Si-C-O系やSi-Ti-C-O系など，高分子プリカーサー法を利用した多くの種類のセラミックスファイバーが開発されてきた[144-146]。これらの中には，引張強度などの優れた特性を有するものも少なくない。さらに，いくつかのファイバー材は，既に商品化の段階にあり，複合材料の強化繊維などに利用されている。

一方，バルク材を得るプロセスとしては，不融化処理を施した高分子プリカーサーの粉末を冷間静水圧プレス（ＣＩＰ）法を用いて成形し，さらに焼成するプロセスが，最初に試みられた[130]。しかしながら，焼成されたバルク材は，焼成中にガス成分が生じるために，従来のセラミックス材料より気孔率が高い。そこで，室温でのＣＩＰ法による成形の代わりに温間成形法が試みられた[147,148]。すなわち，高分子プリカーサーの粉末を高分子が軟化する温度で一軸圧縮し，焼成前の段階で成形体の密度を向上させるものである。ここで，成形時の温度と圧力が高いほど，成形体の密度は高くなるが，成形体の密度がある程度より高くなると，焼成時に成形体内部で発生したガス成分が成形体の内部に閉じ込められ，膨れや割れを生じることとなる。そのため，材料毎に温間成形での最適条件を見い出す必要がある。温間成形法により，焼成後の密度はＣＩＰ成形材と比べて大幅に向上するものの，それでも緻密なバルク材を得ることは困難である。

また，焼成したバルク材の密度を向上させる手法として，一度焼成したバルク材に同種の高分子溶体を含浸させて，再度焼成する方法がある。また，目的に応じてセラミックス繊維を編んだプリフォームに高分子溶体を含浸させて焼成すれば，繊維強化型複合セラミックスが作製できる[149]。この手法はポリマー含浸・焼成法またはＰＩＰ（Preceramic Polymer Infiltration and Pyrolysis）法と呼ばれ，工業的な応用も盛んに検討されている。その他，高分子プリカーサーに金属や金属シリサイドなどのフィラーを添加して焼成するとフィラー生成物が空隙を満たす，いわゆるアクティブフィラーを用いる手法も検討されている[150]。

一方，従来より，多孔質の材料を緻密化させる方法としては，焼結などの方法が知られている。しかしながら，高分子プリカーサー法によるセラミックス材料の場合，長時間，高温で保持すると，材料の特徴であるアモルファス組織または微細結晶粒組織が失われるという問題がある。焼結時間を短くして密度を高める方法として，ホットプレス（ＨＰ）法や熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）法など，拡散の効果に加えて高温変形の効果を利用した加圧焼結の手法が知られている。鈴木らは，含窒素有機ケイ素化合物から気相反応法で作製したSi-C-Nアモルファス粉末に，Y_2O_3とAl_2O_3を焼結助材として添加し，ホットプレス法により緻密化させたSi_3N_4/SiC複合材料を得ている[151]。この材料は，Si_3N_4単相の場合と比べて，破壊強度，破壊靭性および耐クリープ性が向上

している[152]。また，Ishikawaらは，Si-Al-C-O系繊維を積層してホットプレス法で加圧成形することにより，繊維の断面が六角形状に変形して充填した繊維結合型SiC系セラミックスを開発した[153]。しかしながら，これらの手法を用いても，アモルファス相を維持したまま，緻密化する方法は見い出されていない。

１．７．本研究の目的と意義

地球環境への負荷を低減するために，粉末冶金合金，ファインセラミックス，金属間化合物，複合材料など，新素材に対する期待が大きくなっている。しかしながら，これら新素材の多くが，強度や耐熱性などの特性に優れている反面，塑性加工性および被削性に乏しい難加工性材料であり，このことが，材料の実用化に大きな障壁となっている。したがって，このような新素材において，材料の使用温度における強度などの特性を低下させることなく，材料を加工する高温での変形能を大きく向上することができれば，学術的のみならず，工業的にも意義が大きい。

これら新素材の熱間加工性を著しく向上させる方策として，超塑性現象の応用が考えられる。これまでに，各種金属系合金に加えて，セラミックス材料，金属間化合物合金，複合材料など，難加工性材料においても，超塑性現象が見い出されている。しかしながら，超塑性変形の詳細な機構については，未だ不明な点も残されており，従来の金属系合金にも増して，これら新素材の超塑性変形機構は，不明な点が多い。また，一般に，超塑性の発現する歪速度が材料の結晶粒径に依存することは知られているが，破断伸びに対してはいろいろな要因が影響しており，系統的には必ずしも明らかにされていない。

（１）Al-Si系粉末合金

新素材の一つである，急冷凝固アルミニウム粉末合金は，溶製材と比べて組織が微細になるほか，合金組成の自由度が大きいなどの特長があり，輸送機器部品の軽量化などの点で期待されている。その中でも，Al-Si系粉末合金は，高強度，低熱膨張，高耐摩耗性などの特長を有し，機械部品などに多く実用化されている。また，アルミニウム粉末合金の特長の一つとして，多くの合金系で高速超塑性が報告されている。ところが，Al-Si系粉末合金は，アルミニウム粉末合金の中で最も実用的な合金系にもかかわらず，その超塑性に関する研究は少なく，高速超塑性の報告はほとんどない。

Siを多量に含むAl-Si系粉末合金は，他のアルミニウム粉末合金と異なり，準単相組織ではなく，基本的には，マトリックス中に硬いSi相が多数分布した二相組織である。そのため，塑性加工性に乏しい。したがって，本系合金の超塑性による加工性の著しい改善は，他の粉末合金にも増して工業的にも有意義である。また，その超塑性変形挙動に及ぼす金属組織的要因を明らかにするためには，Si相の粒径が及ぼす影響など，従来報告されている準単相組織型の超塑性合金とは異なる組織的要因の検討が必要である。さらには，Al-Si系粉末合金には，機械的性質などの向上を目的として，Feなどの元素が添加されているが，Al-Si系粉末合金の超塑性に及ぼす合金組成の影響は，ほとんど明らかにされていない。

そこで，本研究では，Al-Si系粉末合金の超塑性に及ぼす金属組織的要因を明らかにすること，および，超塑性発現歪速度を高めることを目的として，Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg粉末合金の引張変形に及ぼす，(i) 温度と歪速度の影響，(ii) Si粒径の影響，(iii) Fe添加量の影響，および，(iv) 希土類元素添加の影響について検討した。なお，希土類元素として，安価なミッシュメタルを添加した。

（２）アルミナ系セラミックス

セラミックス材料は，機能材料，構造材料の両面で大きな期待を担っている。また，室温ではほとんど塑性加工が困難なセラミックス材料でも，高い温度域ではクリープなどによる変形が知られている。とくに，セラミックス材料の中でも工業的に実績の多いアルミナの高温変形については，単結晶材・多結晶材ともに既に多くの研究がなされ，巨視的な変形特性の研究は確立されているようである。しかし，微視的な変形挙動については，未だに不明な点も多い。また，これまでに報告されている結果は，MgOなどの焼結助材を添加した材料によるものが多く，焼結助材を添加していないものでも純度が十分高くない場合が多い。一方，極微細な多結晶粒組織を有する種々のセラミックス材料においては，超塑性現象が報告されている。しかしながら，その超塑性変形挙動については，金属材料の超塑性と異なる点も多い[154]。ある程度のガラス相を粒界に含むセラミックス材料の超塑性に関しては，比較的大きな破断伸びが得られることから，多くの研究がなされている。それに比べ，より本質的な超塑性現象と考えられる，粒界にガラス相をほとんど含まないセラミックスの超塑性における変形機構は，粒界すべりが主変形機構であるということ以外は，ほとんど明らかにされていない。

最近では，セラミックス材料の作製プロセスが進展し，高純度かつ微細なアルミナ粉末が製造できるようになり，焼結助材を用いなくても，このような粉末から十分緻密な焼結体が得られるようになった。そこで，本研究では，焼結助材なしに焼成された高純度のアルミナ多結晶体，および，アルミナー20%ジルコニア二相セラミックスを用いて，圧縮試験による高温変形挙動を調べた。

また，セラミックスの超塑性においても粒界すべりが主な変形機構であると考えられているにもかかわらず，超塑性変形における粒界すべりの寄与を直接評価した報告は，ほとんどない。そこで，本研究では，アルミナー20%ジルコニア二相セラミックスの超塑性変形において，粒界すべりの寄与を明らかにするために，粒界すべり量の評価を試みた。

（3）高分子プリカーサーから作製したセラミックス

炭化ケイ素や窒化ケイ素は，構成する原子間の共有結合性が強く，高温においても変形しにくいため，耐熱材料として期待されている。このような共有結合性が強い非酸化物系セラミックス材料においても，粒界ガラス相に拠らない超塑性現象が認められれば，超塑性は材料の原子結合の種類に依存しない，微細結晶粒材料に共通の現象であることを示す証拠の一つとなる。しかしながら，非酸化物系セラミックス材料において，粒界ガラス相に拠らない超塑性を発現させるためには，酸化物系セラミックスと比べても，より微細な結晶粒組織を得る必要があると予想される。そのためには，非平衡組織制御に基づいて，微細結晶粒組織あるいはアモルファス組織を得ることが最も有効であると思われる。しかしながら，非酸化物系セラミックス材料の超塑性において，非平衡組織制御を利用した研究は少ない。酸化物ガラスを除くセラミックスの場合，急冷凝固やメカニカルアロイングの手法を用いてアモルファス相を得ることは一般に困難である。一方，アモルファスのセラミックス材料を得る方法として，有機質の高分子を焼成して無機質のセラミックスを作製する高分子プリカーサー法がある。ところが，高分子プリカーサー法で得られるセラミックス材料は，焼成中にガス成分が生じるため，また，共有結合性セラミックスの拡散係数が低いために，焼結助材を用いない場合には，従来のセラミックス材料と比べて気孔率が高い。

そこで，本研究では，高分子プリカーサー法を基に緻密なセラミックス材料を得ることを目的として，ポリビニルシラザン高分子から温間成形と焼成のプロセスにより

作製したSi-C-N系セラミックスを用い，高温圧縮試験による焼成材の変形挙動を調べ，その結果を基にして，熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）処理による材料の緻密化について検討した。さらに，緻密化したSi-C-N系およびSi-C-N-B系材料の高温変形挙動を調べた。

１．８．本論文の構成

この章に続き，第２章および第３章は，Al-Si系粉末合金の超塑性に関する章である。第２章では，Al-Si系粉末合金の基本的な組成であるAl-17Si-4.5Cu-0.5Mg組成の粉末合金における超塑性変形挙動を明らかにすることを目的として，引張変形に及ぼす温度と歪速度の影響について述べる。さらに，第３章では，同合金において，超塑性に及ぼす金属組織的要因を明らかにすること，および，超塑性発現歪速度を高めることを目的とし，(i) Si粒径の影響，(ii) Fe添加量の影響，および，(iii) ミッシュメタル添加の影響について検討した結果を述べる。

第４章から第６章は，アルミナ系セラミックス材料の高温圧縮変形に関する章である。第４章では，微細結晶粒アルミナの高温変形挙動を明らかにするために，焼結助材なしに焼成された高純度アルミナ多結晶材料を用いて，高温圧縮試験と組織観察を行った結果について述べる。第５章では，アルミナー20%ジルコニア二相セラミックス材料の超塑性変形において，粒界すべりの寄与を明らかにするために，粒内変形の評価とともに，仮想けがき線法およびステレオ写真解析法により，粒界すべり量を評価した結果について述べる。さらに第６章では，同セラミックス材料を用いて，超塑性が発現する1400から1600℃の温度において広範囲の歪速度で定速圧縮試験を行い，応力指数と活性化エネルギーを求めた。さらに，第５章における全歪に対する粒界すべりと粒内変形の寄与率に関する結果と併せて，高温変形機構を総括的に考察する。

第７章および第８章は，高分子プリカーサー法で作製した非酸化物系セラミックスの高温変形に関する章である。第７章では，高分子プリカーサー法を基に，より緻密なセラミックス材料を得ることを目的として，ポリビニルシラザン高分子から温間成形と焼成のプロセスにより作製したSi-C-N系セラミックス材料を用い，高温圧縮試験により変形挙動を調べ，さらに，熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）処理による材料の緻密化について検討した結果を述べる。第８章では，Si-C-N系よりアモルファス相の熱的安定

性が高い，Si-C-N-B 系セラミックスについて，同様にＨＩＰ処理で緻密化した材料における高温変形挙動を圧縮試験により調べた結果について述べる。

最後に，第９章において，本論文全体の総括を行う。

参考文献

1）W. Rosenhain, J. L. Haughten and K. E. Bingham：J. Institute of Metals, **23** (1920), 261.
2）C. H. M. Jenkins：J. Institute of Metals, **40** (1928), 21.
3）C. E. Pearson：J. Institute of Metals, **54** (1934), 111.
4）A. A. Bochavar and Z. A. Sviderskaya：Bulletin Acadamy of Sciences (USSR), **9** (1945), 821.
5）E. E. Underwood：J. of Metals, **14** (1962), 914.
6）S. E. Hughes, R. E. Anderson and R. L. Athey：Mod. Dev. Powder Metall., **14** (1981), 131.
7）C. Carry and A. Mocellin：Proc. Int. Conf. on Superplasticity, CNRS, (1985), 16.1.
8）J. G. Wang and R. Raj：J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984), 399.
9）F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno：Adv. Mater., **1** (1986), 259.
10）P. Gruffel, P. Carry and A. Mocellin：Science of Ceramics, **14** (1988), 587.
11）F. Wakai and H. Kato：Adv. Mater., **3** (1988), 71.
12）Y. Shinoda, T. Nagano and F. Wakai：J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999), 771.
13）F. Wakai, Y. Kodama and S. Sakaguchi：J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), 457.
14）T. Sakuma and H. Hondo：Superplasticity in Advanced Materials, (1991), 349.
15）F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara：Nature, **344** (1990), 421.
16）青木清，和泉修：日本金属学会誌，**43** (1979), 1190.
17）J. Mukhopadhyay, G. Kaschner and A. K. Mukherjee：Scripta Metal. Mater., **24** (1990), 857.
18）R. M. Imayev, O. A. Kaybyshev and G. A. Salishchev：Phys. Met. Metallogr., **70** (1990), 179.
19）A. K. Ghosh and C.-H. Cheng：Superplasticity in Advanced Materials, (1991), 299.
20）A. Shan and D. L. Lin：High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, (1995), 115.
21）T. G. Nieh：Superplasticity in Metals, Ceramics and Intermetallics, (1990), 189.
22）T. G. Nieh, C. A. Henshall and J. Wadsworth：Scripta Metal., **18** (1984), 1405.
23）T. Imai, M. Mabuchi, Y. Tozawa and M. Yamada：J. Mater. Sci. Let., **9** (1990), 255.
24）A. Nadai and M. J. Manjoine：J. Appl. Mech, **8** (1941), 77.
25）W. A. Backhofen, I. R. Turner and D. H. Avery：Trans. of ASM, **57** (1964), 980.
26）D. L. Holt and W. A. Backofen：Trans. of ASM, **59** (1966), 755.
27）E. W. Hart：Acta Metal., **15** (1967), 351.

28）M. F. Ashby and R. A. Verrall：Acta Metal., **21** (1973), 149.
29）A. Ball and M. M. Hutchison：Metal Science Journal, **3** (1969), 1.
30）R. C. Gifkins：Metall. Trans., **A7** (1976), 1225.
31）M. Mabuchi, K. Higashi and T. G. Langdon：Acta Metal. Mater., **42** (1994), 1739.
32）J. Koike, M. Mabuchi and K. Higashi：Acta Metal. Mater., **43** (1995), 199.
33）小池淳一：軽金属，**49** (1999), 373.
34）佐久間健人：まてりあ（日本金属学会報），**37** (1998), 760.
35）K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Acta Metal. Mater., **43** (1995), 1235.
36）K. Higashi：Mater. Sci. Eng., **A166** (1993),116.
37）P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement Jr.：J. Appl. Phys., **31** (1960), 1136.
38）P. Furrer and H. Warlimont：Z. Metallkde., **62** (1971), 12.
39）P. Furrer and H. Warlimont：Z. Metallkde., **62** (1971), 100.
40）H. Jones and C. Suryanarayana：J. Mater. Sci., **8** (1973), 705.
41）L. A. Jacobson and J. McKittrick：Mater. Sci. Eng., **R11** (1994), 355.
42）新宮秀夫，小林紘二郎：軽金属，**31** (1981), 491.
43）たとえば，森田幹郎：日本複合材料学会誌，**20** (1994), 27.
44）黒石農士，明智清明：軽金属，**34** (1984), 537.
45）岩尾修：軽金属，**37** (1987), 646.
46）大中逸雄：軽金属，**39** (1989), 514.
47）S.J.Savage and F.H.Froes：J. Metals, **36** (1984), 20.
48）岩尾修，橋詰良樹：軽金属，**32** (1982), 622.
49）N. J. Grant：J. Metals, **35** (1983), 20.
50）E. J. Lavernia and N. J. Grant：Metal Powder Report, (1986), 255.
51）G. Rai, E. J. Lavernia and N. J. Grant：J. Metals, **37** (1985), 22.
52）A. R. E. Singer, A. D. Roche and L. Day：Powder Metallurgy, No.2 (1980), 81.
53）山内重徳，渋江和久，佐野秀男，大久保喜正：粉体および粉末冶金，**35** (1988), 87.
54）菅又信，礒村裕臣，金子純一，堀内良：軽金属，**37** (1987), 366.
55）Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes：J. Metals, **37** (1985), 27.
56）A.Nylund and I.Olefjord：Powder Metallurgy, **36** (1993), 193.
57）鈴木義和，渡辺てる尚，土田繁雄：粉体および粉末冶金，**36** (1989), 939.
58）土田繁雄：軽金属，**37** (1987), 656.
59）河野通，大槻真人：P/M アルミニウム合金の最近の進歩（第 40 回軽金属学会シンポジウム），軽金属学会，(1992), 73.
60）梯伸一郎，大槻真人，河野通：粉体および粉末冶金，**35** (1988), 673.
61）大槻真人，河野通：粉体および粉末冶金，**37** (1990), 513.
62）大槻真人，由利浩一，川瀬欣也，河野通：粉体および粉末冶金，**41** (1994), 918.
63）武田義信：素形材，**94** (1994), 7.

64）鍛冶俊彦，林哲也，武田義信：アルミニウム合金P/M材の組織と性質（研究部会報告No. 28），軽金属学会，(1992), 113.
65）B. L. Ferguson：Int. J. Powder Met. & Powder Tech., **21** (1985), 201.
66）D. Green：J. Institute Metals, **100** (1972), 295.
67）木村貢：軽金属，**34** (1984), 591.
68）M. A. Meyers, B. B. Gupta and L. E. Murr ：J. Metals, **33** (1981), 21.
69）D. Raybould, D. G. Morris, G. A. Cooper ：J. Mater. Sci., **14** (1979), 2523.
70）D. Raybould：J. Mater. Sci., **16** (1981), 589.
71）三浦秀士，本田忠敏：粉体および粉末冶金，**41** (1994), 945.
72）柳沢平，畑山東明，松木一弘：まてりあ（日本金属学会報），**33** (1994), 1489.
73）井川良雄，伊丹哲，熊谷憲，安藤剛：鉄と鋼，**75** (1989), 766.
74）丸山正明：日経マテリアル&テクノロジー，No.138 (1994), 64.
75）A. R. E. Singer：Metals and Materials, **4** (1970), 246.
76）E. J. Lavernia and N. J. Grant：Mater. Sci. Eng., **98** (1988), 381.
77）P. Mathur, D. Apeliam and A. Lawley：Acta Metal., **37** (1989), 429.
78）J. L. Estrada, J. Duszczyk and A. G. Leatham：Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1994, **6** (1994), 211.
79）伊丹哲：熱処理，**34** (1994), 254.
80）B. A. Rickinson, F. A. Kirk and D. R. G. Davies：Powder Metallurgy., **1981** (1981), 1.
81）E. J. Lavernia, G. Rai and N. J. Grant：Int. J. Powder Metallurgy., **22** (1986), 9.
82）X. Duan, Y. Hao, M. Yoshida, T. Ando and N. J. Grant：Int. J. Powder Metallurgy, **29** (1993), 149.
83）M. Lebo and N. J. Grant：Metal. Trans., **5** (1974), 1547.
84）J. P. H. A. Durand, R. M. Pelloux and N. J. Grant：Mater. Sci. Eng., **23** (1976), 247.
85）石原知、近藤幹夫、伊東一彦、真鍋明、毛利敏洋：軽金属，**47** (1997), 357.
86）鈴木寿，菅野幹宏，林宏爾：軽金属，**32** (1982),32
87）藤井一男，他：軽金属学会第86回春期大会講演概要，(1994), 101.
88）森本啓之，大内権一郎：軽金属，**38** (1988), 658.
89）藤田達生，清田文夫，松村信之，井上誠，小島陽：軽金属，**38** (1988), 653.
90）菅沼克昭：粉体および粉末冶金，**41** (1994), 1352.
91）山内重徳，渋江和久，佐野秀男，伊藤清文，犬丸晋：軽金属，**37** (1987), 704.
92）小谷雄介，林哲也，武田義信，明智清明，黒石農士：日本金属学会報，**27** (1988), 489.
93）大槻真人，由利浩一，河野通：粉体および粉末冶金，**41** (1994), 922.
94）平野忠夫，藤田達生：軽金属，**37** (1987), 670 .
95）山内重徳,渋江和久,大久保喜正,佐野秀男,犬丸晋：日本金属学会報，**27** (1988), 492.
96）明智清明：粉体および粉末冶金，**41** (1994), 907.

97）藤田達生，清田文夫，平野忠夫，小島陽：軽金属，**37** (1987), 677.
98）藤田達生，清田文夫，小島陽：軽金属，**38** (1988), 645.
99）明智清明：精密工学会誌，**60** (1994), 784.
100）井上明久：粉体および粉末冶金，**41** (1994), 899.
101）A. Inoue, K. Kita, K. Ohtera, H. Kimura and T. Masumoto：J. Mater. Sci. Lett., **7** (1988), 1287.
102）Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto：Scripta Metal., **29** (1993), 25.
103）K. Ohtera, A. Inoue, T. Terabayashi, H. Nagahama and T. Masumoto：Mater. Trans., JIM, **33** (1992), 775.
104）H. Nagahama, K. Ohtera, K. Higashi, A. Inoue and T. Masumoto：Phil. Mag. Lett., **67** (1993), 225.
105）井上明久：金属，**65** (1995), 45.
106）A. Inoue, H. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto：Mater. Trans., JIM, **36** (1995), 6.
107）J. S. Benjamin：Metal. Trans., **1** (1970), 2943.
108）新宮秀夫：軽金属，**40** (1990), 850.
109）師岡利政，湯浅栄二：軽金属，**37** (1987), 683.
110）W. G. J. Bunk：Mater. Sci. Eng., **A134** (1991), 1087.
111）申熙澤，菅又信，金子純一：軽金属，**40** (1990), 520.
112）花田修治，佐藤敬，渡辺貞夫，和泉修：日本金属学会誌，**45** (1981), 1293.
113）A. Choudhury, A. K. Mukherjee and V. K. Sikka：J. Mater. Sci., **25** (1990), 3142.
114）東健司：軽金属，**39** (1989), 751.
115）古城紀雄：塑性と加工（日本塑性加工学会誌），**35** (1994), 312.
116）K. Higashi：Mater. Sci. Eng., **A166** (1993), 116.
117）K. Matsuki, G. Staniek, H. Nakagawa and M. Tokizawa：Z. Metallkde., **79** (1988), 231.
118）J. I. Petit and D. J. Lege：ALUMINIUM, **61** (1985), 187.
119）M. W. Mahoney and A. K. Ghosh：Metal. Trans., **18A** (1987), 653.
120）K. Higashi *et al*：Scripta Metal. Mater., **26** (1992), 191.
121）K. Higashi, T. Mukai, S. Tanimura, A. Inoue, T. Masumoto and K. Ohtera：Mater. Sci. Forum, **113-115** (1993), 231.
122）Y. W. Kim and L. R. Bidwell：Scripta Metal., **16** (1982), 799.
123）T. G. Nieh, P. S. Gilman and J. Wadsworth：Scripta. Metal., **19** (1985), 375.
124）T. R. Bieler, T. G. Nieh, J. Wadsworth and A. K. Mukherjee：Scripta. Metal., **22** (1988), 81.
125）J. K. Gregory, J. C. Gibeling and W. D. Nix：Metal. Trans., **16A** (1985), 777.
126）K. Higashi, T. Okada, T. Mukai and S. Tanimura：粉体および粉末冶金，**40** (1993), 337.
127）T. G. Nieh, C. A. Henshall and J. Wadsworth：Scripta. Metal., **18** (1984), 1405.

128）M. Y. Wu and O. D. Sherby：Scripta. Metal., **18** (1984), 773.
129）S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura：Nature, **261**, (1976), 683.
130）R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder and R. J. Brook：Nature, **355**, (1992), 714.
131）J. Bill and F. Aldinger：Adv. Mater., **7** (1995), 775.
132）J. Bill and F. Aldinger：Z. Metallkd. **87** (1996), 827.
133）J. Bill and F. Aldinger：Precursor-Derived Ceramics, Wiley-VCH Publishers, Weinheim, (1999), 33.
134）J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Duerr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Myer and F. Aldinger：Phys. Stat. Sol., **a166** (1998), 269.
135）R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill and F. Aldinger：Nature, **382** (1996), 796.
136）P. Popper：Brit. Ceram. Res. Assn. Special Pub., **57** (1967), 1.
137）W. Verbeek：German Pat. 2218960, (1973).
138）W. Verbeek and G. Winter：German Pat. 2236078, (1974).
139）G. Winter, W. Verbeek and M. Mansmann：German Pat. 2243527, (1974).
140）S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori：Chem. Lett., (1975), 931.
141）S. Yajima, K. Okamura and J. Hayashi：Chem. Lett., (1975), 1209.
142）S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura：Nature, **261**, (1976), 683.
143）矢島聖使：セラミックス，**10** (1975), 667.
144）S. Yajima：J. Am. Ceram. Soc., **52** (1976), 324.
145）S. Yajima, T. Imai, T. Yamamura, K. Okamura and Y. Hasegawa：J. Mater. Sci., **16** (1981), 1349.
146）T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura and T. Nagasawa：Nature, **391** (1998), 773.
147）J. Seitz and J. Bill：J. Mater. Sci. Let., **15** (1996), 391.
148）R. Haug, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger：J. Europ. Ceram. Soc., **19** (1999), 1.
149）梅澤正信：セラミックス，**34** (1999), 294.
150）P. Greil：J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995), 835.
151）鈴木　喬，川上殿正，小山剛司，伊崎寛正，中野里愛子，設楽琢治，八京孝一，平井敏雄，新原皓一：窯業協会誌，**95** (1987), 81.
152）新原皓一，平野　剛，中平　敦，菅沼克昭，伊崎寛正，川上殿正：粉体および粉末冶金，**36** (1989), 243.
153）T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku and T. Nagasawa：Science, **282** (1998), 1295.
154）T. G. Langdon：日本金属学会報，**30** (1991), 1001.

第２章　急冷凝固 Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg 粉末合金の超塑性に及ぼす温度の影響

２．１．緒　言

急冷凝固アルミニウム粉末合金は，溶製材と比べて組織が微細になるほか，合金組成の自由度が大きいなどの特長があり，多くの優れた合金が開発されている。その中でも，Al-Si系粉末合金は，高強度，低熱膨張，高耐摩耗性などの特長を有し，機械部品などに多く実用化されている[1,2]。

また，アルミニウム粉末合金の特長の一つとして，多くの合金において高速超塑性が報告されている[3-9]。急冷凝固粉末合金やメカニカルアロイング粉末合金では，溶製材より結晶粒が微細になり，一部の合金組成で 10^{-2} から 10^{2} s^{-1} 程度と，実用的な加工速度での超塑性発現が報告されている。さらに，結晶粒界に微量の液相が生じる場合には，液相が粒界すべりによる応力集中を緩和して破断伸びを向上させているとの指摘がある[10,11]。

ところが，Al-Si系粉末合金は，アルミニウム粉末合金の中で最も実用的な合金系にもかかわらず，その超塑性に関する研究は少ない[12]。Siを多量に添加したAl-Si系粉末合金は，基本的にマトリックス中に硬いSi相が多数分布した組織を持っており，塑性加工性に乏しい。したがって，本系合金の超塑性による加工性の著しい改善は，他の粉末合金にも増して工業的に有意義である。

この章では，Al-Si系粉末合金の基本的な組成であるAl-17Si-4.5Cu-0.5Mg組成（化学組成はmass%で示す）の粉末合金における超塑性変形挙動を明らかにすることを目的として，引張変形に及ぼす温度と歪速度の影響について述べる。

2．2．実験方法

2．2．1．素材作製

アルミニウムと各添加元素からなる二元系母合金を目標組成となるよう秤量し，高周波溶解およびエアアトマイズで急冷凝固合金粉末を作製した。得られた合金粉末の化学分析結果を Table 2.1に示す。

Table 2.1 Chemical composition of the alloy used in the present experiment

Element	Si	Cu	Mg	Fe	Al
mass%	16.5	4.36	0.36	0.16	bal.

44μm以下に篩い分けた合金粉末を加圧力 3 t/cm^2 でφ48の円柱形状に圧粉し，450℃，1h，窒素雰囲気中で加熱した後，φ14に押し出した。さらに，400℃に加熱して，スエージ加工によりφ8.5の素材とした。

2．2．2．組織観察

合金素材の断面を鏡面研磨し，0.2%弗酸で化学腐食を施して，光学顕微鏡により観察した。

透過電子顕微鏡観察用試料は，押出方向と平行に素材から切り出し，50μmの厚さまで機械的に研磨した後，イオンミリング（Gatan社製，MODEL600）により仕上げた。透過電子顕微鏡は，日本電子製 JEM-200 CX（加速電圧 200kV）を用いた。

2．2．3．熱分析

示差走査熱分析装置（理学電機製，TG-DSC）を用いて，室温から 600℃まで，毎分 10℃の昇温における合金素材の熱分析を行った。

2．2．4．高温引張試験

引張試験装置には，油圧制御材料試験機（島津製作所製，サーボパルサ 4301）を用い，初期歪速度 10^{-3}〜10^{0} s^{-1} の定速引張を行った。平行部長さ 5mm，直径 4mmに機械加工した丸棒引張試験片を用いた。電気抵抗加熱炉を用いて試験温度に昇温後，900s 間保持してから引張試験を開始した。

引張試験で得られた破面の形態を走査電子顕微鏡により観察した。一部の試料については，引張試験後の組織を透過電子顕微鏡で観察した。

2．3．実験結果

2．3．1．組織観察

光学顕微鏡で観察した合金素材の断面組織を Fig. 2.1 に示す。粉末合金の組織は，丸みを帯びた形状の Si が多数，ほぼ均一に分布していた。また，透過電子顕微鏡により暗視野で観察したマトリックス部分の組織を Fig. 2.2 に示す。マトリックスの結晶粒形状は，ほぼ等軸粒であった。

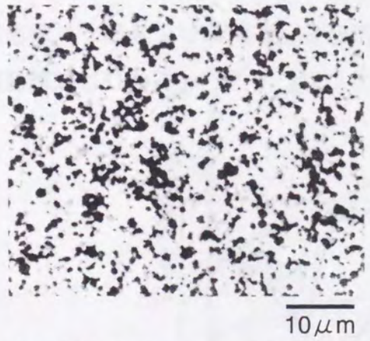


Fig. 2.1 Optical micrograph of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy.

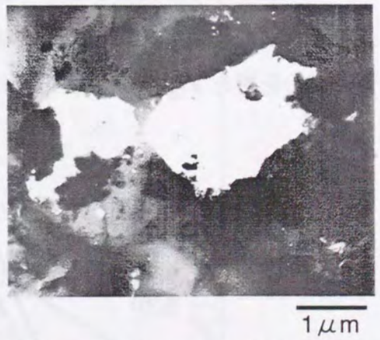


Fig. 2.2 TEM micrograph of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy.

2．3．2．熱分析

合金素材の昇温時における熱分析の結果を Fig.2.3 に示す。515℃以上の温度において，吸熱反応が生じた。加えて，525℃付近において，別の原因によると考えられる吸熱反応が生じた。

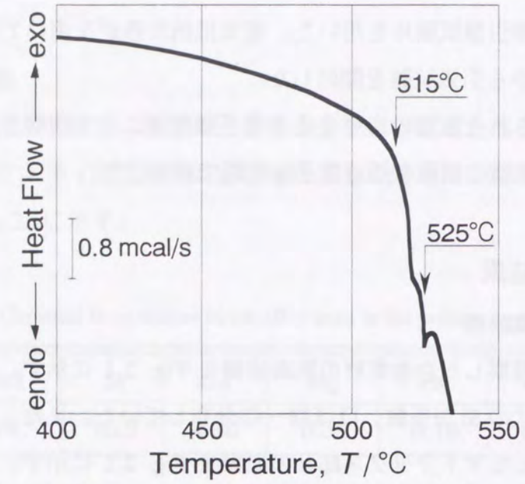


Fig. 2.3 DSC curve of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy.

2．3．3．破断伸びに及ぼす温度と歪速度の影響

引張試験前後の標点間距離の変化率を破断伸びとし，破断伸びに及ぼす試験温度と初期歪速度の影響を Fig. 2.4 に示す。400～500℃においては，破断伸びは試験温度が

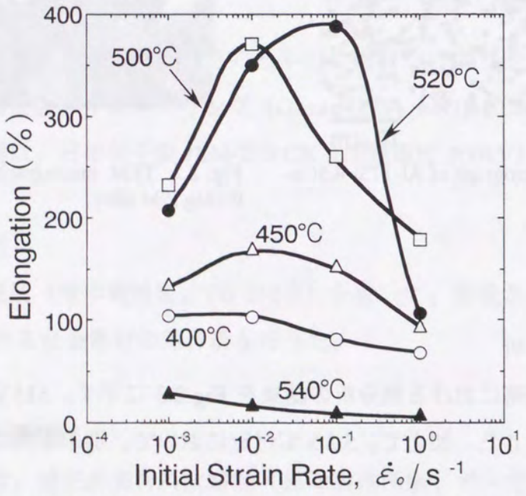


Fig. 2.4 Effect of the testing temperature on elongation as a function of the initial strain rate for Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy.

高いほど大きくなった。この温度範囲では，試験温度が高くなるほど歪速度の影響が大きく，500℃の場合、$10^{-2}s^{-1}$ 付近で破断伸びは著しく大きくなった。

試験温度を520℃とした場合には，500℃の場合より 1 桁高い$10^{-1}s^{-1}$で破断伸びは最大となった。さらに，540℃とした場合には，いずれの歪速度においても破断伸びは520℃の場合と比べて大きく低下した。

2．3．4．変形応力に及ぼす温度と歪速度の影響

初期歪速度を$10^{-2}s^{-1}$とし，異なる試験温度での引張試験における真応力ー真歪曲線を Fig. 2.5 に示す。試験温度が 400℃と 450℃の場合には，破断近くでみかけ上の応力低下があったが，これは，試験片の著しいくびれによるためと考えられる。

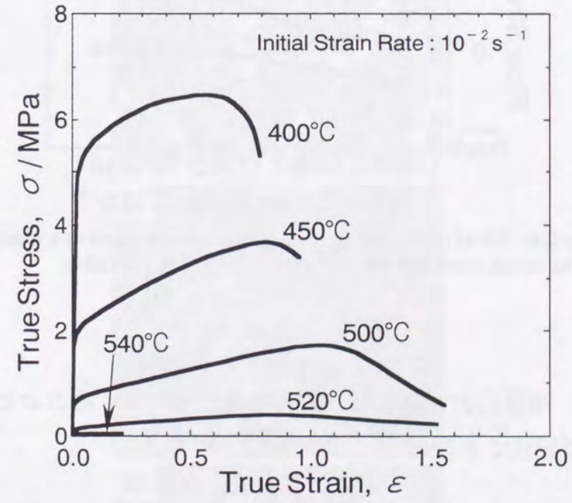


Fig. 2.5 Stress-Strain curves of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy tested at various temperature.

500℃と 520℃の場合，塑性変形範囲の前半において加工硬化が認められ，後半では加工軟化によると考えられる応力の低下があった。このような応力ー歪挙動は，多くのアルミニウム粉末合金において，超塑性の発現する条件で認められている[13]。

各試料の引張試験における真応力ー真歪曲線から求めた真歪 0.1 における真応力を変形応力値として，試験温度および初期歪速度の影響をFig. 2.6に示す。変形応力値は試験温度が高いほど小さくなった。また，各試験温度においては，歪速度が高いほど変形応力値は高くなった。

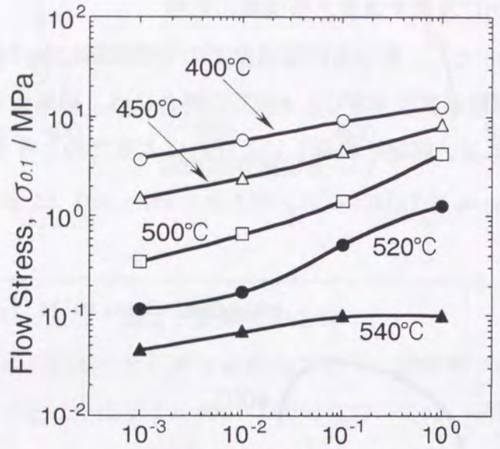


Fig. 2.6 Effect of the testing temperature on flow stress as a function of the initial strain rate for Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy.

超塑性を含め，高温における拡散支配の定常変形では，応力 σ と歪速度 $\dot{\varepsilon}$ の関係は，一般に次式で記述できる[14]。

$$\sigma = K\dot{\varepsilon}^{m} \qquad (2.1)$$

ここで，K と m は定数である。m は歪速度感受性指数と称されており，Fig. 2.6 に示された曲線における接線の傾きに相当する。

各試験温度における歪速度感受性指数 m の最大値は，0.21 (400℃)，0.28 (450℃)，0.48 (500℃)，0.48 (520℃) と，400～500℃の温度範囲では，試験温度が高くなるほど大きくなった。ただし，m 値が最大となるのは，500℃の場合は $10^{-1}s^{-1}$ より高い歪速度であったが，520℃の場合には，$10^{-2}s^{-1}$ から $10^{-1}s^{-1}$ の歪速度であった。

2．3．5．高温引張試験後の破面

初期歪速度を $10^{-2}s^{-1}$ とした場合の各試験温度における引張試験で得られた破面を走査電子顕微鏡で観察した。いずれの試験温度でも，低倍率で破面全体を観察した場合には，明瞭な破壊の起点は認められなかった。

試験温度を 400℃，450℃および 500℃とした場合の破面を，Fig. 2.7 に示す。これらは，大きな破断伸びが得られているにもかかわらず，延性破断では一般的なディンプルパターンはあまりなく，細かい空隙が多く生じている，超塑性変形特有のいわゆる coral structureとなっていた。

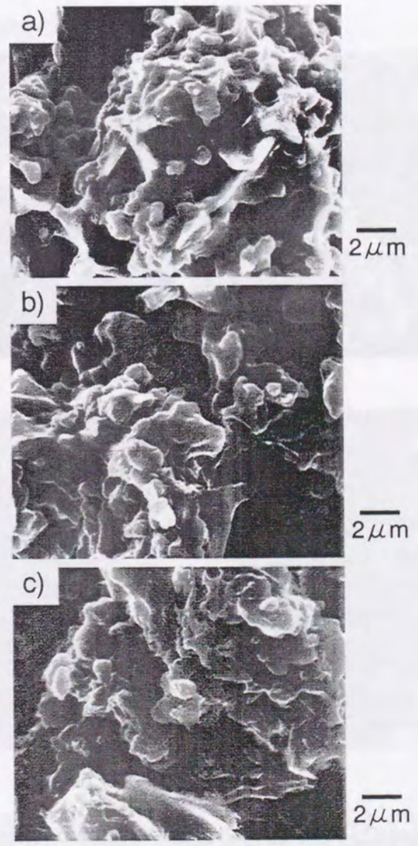


Fig. 2.7 SEM fractograph of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy after tensile test at a): 400°C, b): 450°C and c): 500°C.

試験温度を520℃とした場合の破面を同様にFig. 2.8に示す。520℃では，500℃の場合（Fig. 2.7-c）と同様の特徴に加えて，直径0.2μm程度の太さのフィラメントが多数観察された。このようなフィラメントは，液相が生じる温度で試験された金属基複合材料における超塑性変形の場合にも報告されている[15]。また，同一試料における別の視野（Fig. 2.8-b）に認められるように，フィラメントは主に結晶粒界またはその三重点に相当するところから伸張していた。フィラメントおよび結晶粒内の組成を，エネルギー分散型X線分光分析（ＥＤＸ）により分析した結果をTable 2.2に示す。分析の精度を考慮したとしても，この結果から，フィラメントには結晶粒内と比べてSiが5倍以上に濃化していると判断される。

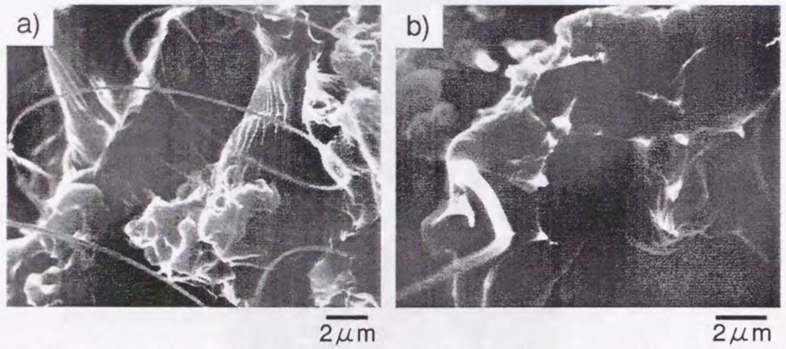


Fig. 2.8 SEM fractograph of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy after tensile test at 520°C.

Table 2.2 EDX analysis of filament and grain on the fracture surface after tensile test at 520°C (mass%)

Analysis point	Si	Cu	Mg	Al
Filament	16.3	5.5	0.9	77.3
Grain	2.2	3.5	0.5	93.8

さらに試験温度を540℃とした場合の破面をFig. 2.9に示す。540℃では，多量の液相が生じて破断し，試験後に凝固した破面であった。

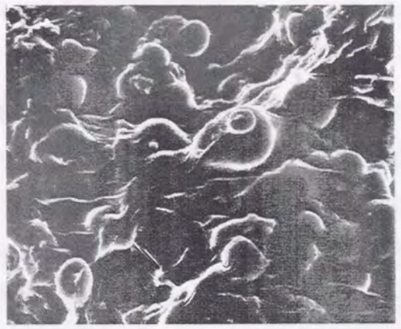


Fig. 2.9 SEM fractograph of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy after tensile test at 540°C.

２．３．６．高温引張試験後の組織

高温引張試験後，破面から約5mmほど内部のマトリックス組織を透過電子顕微鏡で観察した結果をFig. 2.10およびFig. 2.11に示す。試験温度を500℃，歪速度を$10^{-2}s^{-1}$とした場合（Fig. 2.10），400%近い大きな伸びの後にもかかわらず，ほぼ等軸粒形状の結晶粒が多数認められた。これは，超塑性変形の一般的な現象である。それとともに，引張方向に伸張された比較的粗大な結晶粒もいくつか観察された。伸張された結晶粒を含め，多くの結晶粒において，結晶粒内に高密度の転位が含まれていた。さら

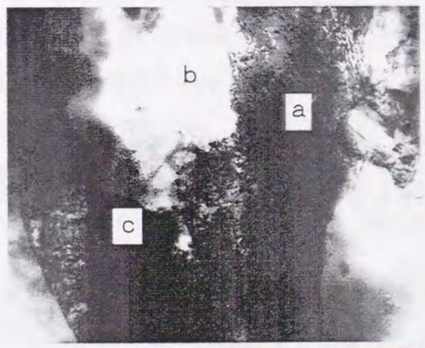


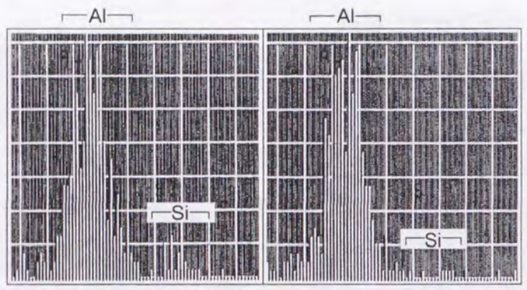
Fig. 2.10 TEM micrograph of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy after tensile test at 500°C. (a: elongated matrix grain, b: Si particle and c: smaller matrix grain)



Fig. 2.11 TEM micrograph of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy after tensile test at 520°C.

に，等軸粒形状の結晶粒の中には，微細なものも多数あり，これらの結晶粒内には転位が少なかった。

試験温度を520℃，歪速度を$10^{-1}s^{-1}$とした場合にも，ほぼ等軸粒形状のマトリックス結晶粒が多く，高密度の転位を含むものも認められた。加えて，Fig. 2.11 のように，一部のマトリックス結晶粒界に液相の痕跡と考えられる細長い粒界相が観察された。これに隣接する結晶粒内に転位が存在していたが，この粒界相に近づくほど，転位密度が低くなっていた。この粒界相と隣接する結晶粒内をＥＤＸにより組成分析した結果を Fig. 2.12 に示す。粒界相には隣接する結晶粒内と比べて，Si の濃度が高くなっていた。



a) Grain boundary phase　　b) Grain

Fig. 2.12 EDX spectrum from grain boundary phase and grain in Fig. 2.11.

２．４．考　察

２．４．１．超塑性の発現

試験温度を500℃とした場合，歪速度$10^{-2}\ s^{-1}$において破断伸びは著しく大きくなり，このように限られた歪速度で破断伸びが著しく大きくなることは，超塑性変形の特徴と合致している。

一般に，変形が超塑性による場合には，歪速度感受性指数m値は破断伸びの向上に対応した歪速度で大きくなり，$0.3 < m < 1.0$となることが経験的に知られている[14]。試験温度 500℃におけるm値の最大値は，0.48 であり，したがって，試験温度 500℃において著しく大きな破断伸びが得られたのは，超塑性が発現していたためと判断される。

２．４．２．500℃における超塑性変形機構

金属材料の超塑性変形においては，破断伸びが最大となる歪速度と歪速度感受性指数が大きくなる歪速度は，ほぼ一致することが知られている。しかし，本実験では試験温度 500℃の場合，破断伸びが最も大きくなる初期歪速度は$10^{-2}\ s^{-1}$であったのに対し，歪速度感受性指数が大きくなるのは$10^{-1}\ s^{-1}$以上であり，対応していなかった。このような傾向は，高い歪速度で超塑性を発現するセラミックス粒子分散アルミニウム粉末合金でも報告されている[8]が，原因は不明である。

試験温度 500℃，初期歪速度$10^{-2}s^{-1}$での高温引張試験後，破面から約 5mm ほど内部のマトリックス組織を透過電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 2.10 に示した。この組織において，多くのマトリックス結晶粒内で高密度の転位が観察された。転位の粘性運動に律速されるクリープによる粒内変形によっても，0.33以下のm値，および，ある程度の大きな破断伸びが得られることが知られている[16]。たとえば，Al-Mg 溶製合金において，結晶粒が粗大であっても 200％以上の破断伸びが得られることが報告されている[17]。本実験での試験温度 500℃で発現する超塑性は，m 値の最大が0.33を大きく上回っていることおよび引張試験後の破面形態から，あくまでも主変形機構は結晶粒界すべりであると考えられる。結晶粒内で高密度の転位が生じるのは，マトリックス中に硬度の高いSi粒が多数分布した組織であるため，Si粒とマトリックスにおける変形応力の相違により引張変形中に大きな内部応力が生じ，そのためにマトリックス内部において試験片全体の歪より大きな歪が局所的に生じ，その結果，500～520℃という高温中にもかかわらず，マトリックス内部に高密度の転位が形成されたものと考えられる。

試験後の組織（Fig. 2.10）においては，比較的粗大な結晶粒とともに，微細なほぼ等軸粒形状の結晶粒も多数観察された。冷間または温間加工された時効硬化型アルミニウム合金のいくつかにおいて，高密度の転位組織を有したまま高温変形を加えることにより，微細粒組織が形成され，超塑性が発現したとの報告がある[18,19]。Fig. 2.10 におけるこの微細な結晶粒も，もとの結晶粒内の転位が動的回復することにより形成した新しい結晶粒と思われるが，これを確認するためには，さらに詳細な検討が必要である。

2．4．3．520℃における超塑性

５２０℃で試験した試験片の破面においては，結晶粒界またはその三重点から伸張したフィラメントが多数観察された。このフィラメントには粒内と比べて Si が著しく濃化していた。Cuを4.5%，Mgを0.5%に固定し，Si量を横軸，温度を縦軸とする断面の計算状態図を Fig. 2.13 に示す。この計算状態図は，CALPHAD法[20]により，相平衡計算ソフトウエア Thermo-Calc[21] およびアルミニウム系熱力学データベース[22] を用いて計算したものである。この計算状態図によれば，Si量が1%以上の組成では，509℃において，

$$(Al) + (Si) + Mg_2Si + Al_2Cu \longleftrightarrow L + (Al) + (Si) + Mg_2Si \qquad (2.2)$$

の不変系反応によりAl_2Cu相が溶解し，液相が生じることがわかる。さらに，509℃から約516℃の温度範囲では，昇温により，

$$L + (Al) + (Si) + Mg_2Si \rightarrow L + (Al) + (Si), \qquad (2.3)$$

すなわち，Mg_2Si相の溶解が生じる。Mg_2Si化合物は，化学量論組成では1085℃まで安定であるが，Al-Mg-Si三元系では，

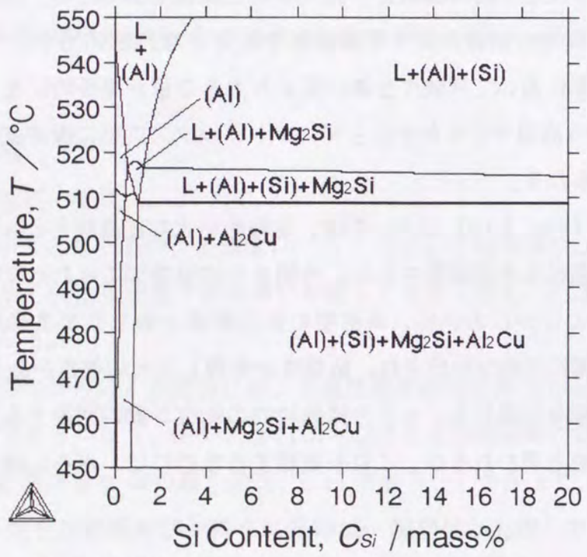


Fig. 2.13 Calculated Al-xSi-4.5Cu-0.5Mg phase diagram.

$$L \longleftrightarrow (Al) + (Si) + Mg_2Si \qquad (2.4)$$

の共晶反応により，５５７℃で溶解する。本合金は，Ｃｕを含む四元系の組成であるので，510℃付近の温度においても溶解することになる。さらに，約516℃以上の温度範囲では，昇温により，

$$L + (Al) + (Si) \rightarrow L + (Al), \qquad (2.5)$$

すなわち，(Si)相の溶解が生じる。

これらのことから，熱分析で認められた515℃から始まる吸熱反応は，Al_2Cu相が溶解し，液相が生じたものと考えられる。ただし，本実験に用いた試料は，熱分析前の状態では，Al_2Cu相はほとんど存在していないので，515℃までの昇温中に析出したものと考えられる。また，525℃付近の吸熱反応はMg_2Si相の溶解に対応すると考えられる。さらに，525℃を超える温度での吸熱反応は，(Si)相の溶解が始まることによるものと考えられる。

この計算状態図から，Si が増えるにしたがって固相線温度が低下し，Si の固溶限以上では 520℃においても液相が生じることになる。したがって，破面におけるフィラメントは，結晶粒界またはその三重点に Ｓｉが偏析し，固相線温度が下がることによって微量の液相が生じ，それが破断の際に瞬間的に伸張され，凝固したものと考えられる。

さらに，５２０℃で試験した後の組織においては，結晶粒界に液相が凝固したものと考えられる粒界相が観察された。ＥＤＸ分析の結果，この粒界相は隣接する結晶粒内と比べて，Ｓｉが濃化していた。したがって，この粒界相は，引張試験破面のフィラメントと同様，結晶粒界に Si が偏析し，固相線温度が下がることによって微量の液相が生じ，それが試験後に凝固したものと考えられる。

これらの結果から，試験温度 520℃においては，結晶粒界またはその三重点に微量の液相が生じていたと判断される。試験温度を 520℃とした場合，500℃の場合より１桁高い$10^{-1}\ s^{-1}$ で破断伸びが最大となった。Higashiらは，結晶粒界またはその三重点における微量の液相により，拡散あるいは転位の運動など超塑性変形の付随調整機構が補助されることを説明している[19]。本合金においても，拡散あるいは転位の運動による付随調整機構に加えて，液相が付随調整機構を補助していると考えられる。

Fig. 2.11 において，液相の存在する結晶粒界に近づくほど転位が少なくなっていることから，結晶粒界の液相は粒内の転位を速やかに吸収し，結晶粒界での転位の堆積を抑制する役割を果たしていると考えられる。液相によるこのような応力集中の緩和は，拡散あるいは転位の移動と消滅（回復や再結晶）による緩和と比べて速やかに行われるため，超塑性の発現する見かけの歪速度を高めることができる。

２．５．結論

Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg 粉末合金の高温変形に及ぼす温度と歪速度の影響について検討し，以下の結果が得られた。

（１）400～500℃においては，試験温度が高いほど破断伸びが大きくなり，500℃では歪速度 $10^{-2}s^{-1}$ において超塑性が発現する。試験温度を 520℃とした場合には，500℃の場合より１桁高い $10^{-1}s^{-1}$ で破断伸びが最大となる。

（２）500℃および 520℃においては，応力の歪速度感受性指数の最大値が約 0.5となる。

（３）520℃とした場合には，結晶粒界またはその三重点に微量の液相が生じ，破断の際には破面にフィラメントを形成する。

（４）500℃または 520℃での変形中，多くの結晶粒は高密度の転位を含む。

（５）500℃および 520℃での主変形機構は，結晶粒界すべりである。520℃の場合には，さらに液相が付随調整機構を補助していると考えられる。

参考文献

1）村松繁，福原弘之：Ｐ／Ｍアルミニウム合金の最近の進歩，軽金属学会，(1992)，54．
2）平船保宏：Ｐ／Ｍアルミニウム合金の最近の進歩，軽金属学会，(1992)，42．
3）T. G. Nieh, C. A. Henshall, and J. Wadsworth：Scripta Metal., **18** (1984), 1405.
4）K. Matsuki, G. Staniek, H. Nakagawa and M. Tokizane：Z. Metallkd, **79** (1988), 231.
5）T. R. Bieler, T. G. Nieh, J. Wadsworth and A. K. Mukherjee：Scripta Metal., **22** (1988), 81.
6）K. Higashi, T. Okada, T. Mukai and S. Tanimura：Mater. Sci. and Eng., **A159** (1992), L1.
7）K. Higashi：Mater. Sci. and Eng., **A166** (1993), 109.
8）石川孝司，加藤雅巳，湯川伸樹，神馬敬：軽金属，**43** (1993), 269.
9）東健司，馬渕守，岩崎源：塑性と加工（日本塑性加工学会誌），**37** (1996), 9.
10）M. Mabuchi, K. Higashi and T. G. Langdon：Acta Metal. Mater., **42** (1994), 1739.
11）J. Koike, M. Mabuchi and K. Higashi：Acta Metal. Mater., **43** (1995), 199.
12）佐藤富雄，沖本邦郎，西田新一，松木賢司：材料, **44** (1995), 608.
13）R. S. Mishra, T. R. Bieler and A. K. Mukherjee：Acta Metal. Mater., **43** (1995), 877.
14）超塑性研究会編：超塑性と金属加工技術，日刊工業新聞社，（1980）．
15）児島澄人，今井恒道，戸澤康壽，夫馬嘉孝：軽金属学会第87回秋期大会講演概要（1994), 121.
16）O. D. Sherby and J. Wadsworth：Progress in Mater. Sci., **33** (1989), 169.
17）柴崎聡，北野宏信，大塚正久，菊池正夫：軽金属学会第90回春期大会講演概要（1996), 243.
18）A. K. Ghosh, R. Raj：Acta Metal., **34** (1986), 447.
19）楊続躍，三浦博己，酒井拓：日本金属学会誌，**59** (1995), 612.
20）たとえば，長谷部光弘：軽金属，**46** (1996), 45.
21）B. Sundman, B. Jansson, A. O. Andersson：CALPHAD, **9** (1985), 153.
22）N. Saunders：Abstract of CALPHAD XXIV (1995).
23）K. Higashi, T. G. Nieh and J. Wadsworth：Acta Metal. Mater., **43** (1995), 3275.

第３章　急冷凝固 Al-Si 系粉末合金の高速超塑性

３．１．緒言

アルミニウム粉末合金の特長の一つとして，多くの合金で高速超塑性が報告されている[1,2]。しかしながら，Al-Si 系粉末合金は，アルミニウム粉末合金の中で最も実用的な合金系であるにもかかわらず，その超塑性に関する研究は少なく[3]，高速超塑性の報告はほとんどない。Si が多量に添加された Al-Si 系粉末合金は，塑性加工性に乏しい。したがって，Al-Si 系粉末合金の高速超塑性を得ることは，工業的にも有意義である。

また，Al-Si 系粉末合金には，機械的性質などの向上のために Fe などの元素が添加されているが[4-7]，Al-Si 系粉末合金の超塑性に及ぼす合金組成の影響はほとんど明らかにされていない。

一般に，超塑性の発現する歪速度が材料の結晶粒径に依存することは知られているが，破断伸びに対してはいろいろな要因が影響しており，系統的には必ずしも明らかにされていない。Al-Si 系粉末合金は，これまでに高速超塑性が報告されている他のアルミニウム粉末合金と異なり，準単相組織ではなく，基本的には，マトリックス中に硬い Si 相が多数分布した二相組織である。したがって，Al-Si 系粉末合金の超塑性変形挙動に及ぼす金属組織的要因を明らかにするためには，Si 相の粒径が及ぼす影響など，従来報告されている準単相組織型の超塑性合金とは異なる組織的要因の検討が必要である。

第２章において，急冷凝固 Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg 粉末合金の高温変形に及ぼす温度と歪速度の影響について述べた。本章では，さらに，Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg 粉末合金において，超塑性に及ぼす金属組織的要因を明らかにすること，および，超塑性発現歪速度を高めることを目的とし，(i) Si 粒径の影響，(ii) Fe 添加量の影響，および，(iii) ミッシュメタル（Mm）添加の影響について検討した結果を述べる。

3．2．実験方法

3．2．1．試料の作製

A390組成に相当するAl-17Si-4.5Cu-0.5Mg合金を基本組成合金とし（以下，基本組成合金と称する），これに2%，4%，6%のFeを加えた組成，2%のMmを加えた組成，およびFeとMmをそれぞれ2%ずつ加えた組成の粉末合金を作製した。なお，合金組成はmass%で表示する。以下これらは，6Fe合金，2Fe-2Mm合金などのように略記する。

各組成の合金粉末をエアアトマイズ法で作製した。44μm以下に篩い分けた粉末を圧粉し，450℃で熱間押出（押出比12.7）を行い，さらに400℃で熱間スエージ加工（断面減少率63%）を施して素材とした。

基本組成合金においては，Si粒径を変えるために，Fig. 3.1に示す条件で4種類の素材を作製した。基本組成以外の合金素材は，素材Aと同じ条件で作製した。

Alloy	Preparation condition
A	Atomized powder ～44μm → Hot extrusion → Hot swaging
B	44～145μm → Hot extrusion → Hot swaging
C	Hot extrusion → Heat treatment 480℃, 3.6ks → Hot swaging
D	Hot extrusion → Heat treatment 480℃, 173ks → Hot swaging

Fig. 3.1 Preparation conditions of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloys.

3．2．2．組織観察

各素材の断面を鏡面研磨し，化学腐食を施して光学顕微鏡により観察した。化学腐食には0.2%弗酸水溶液を用いた。

透過電子顕微鏡観察用試料は，押出方向と平行な面を素材から切り出し，50μmの厚さまで機械的に研磨した後，イオンミリング（Gatan社製，MODEL600）により作製した。透過電子顕微鏡は日本電子製JEOL200CX（加速電圧200kV）を用いた。

Si粒径およびマトリックスの結晶粒径を画像解析により求めた。Si粒径は光学顕微鏡観察に用いた試料を走査電子顕微鏡で観察し，その組織写真からSi相を透明フィルムに写し取り，また，マトリックスの結晶粒径は透過電子顕微鏡組織写真から結晶粒界を写し取り，それぞれ画像解析装置（ルーゼックスIII）を用いて，円相当径を求め，その1.74倍の値を平均粒径として評価した[8,9]。

各合金素材に生じた化合物相をX線回折により同定した。X線回折の条件は，Co-Kα線，30kV-20mAとした。

3．2．3．高温引張試験

油圧制御式材料試験機（島津製作所製，サーボパルサ4301）を用い，試験温度はいずれも500℃とし，種々の初期歪速度で定速引張試験を行った。平行部長さ5mm，直径φ4mmの形状に機械加工した丸棒引張試験片を用いた。電気抵抗加熱炉を用いて試験温度に昇温後，900s間保持してから引張試験を開始した。

一部の試料については，引張試験後の断面組織を透過電子顕微鏡または走査電子顕微鏡で観察した。

3．3．結果

3．3．1．Si粒径の影響

（1）組織

光学顕微鏡で観察した4種類の基本組成合金の断面組織をFig. 3.2に示す。いずれの

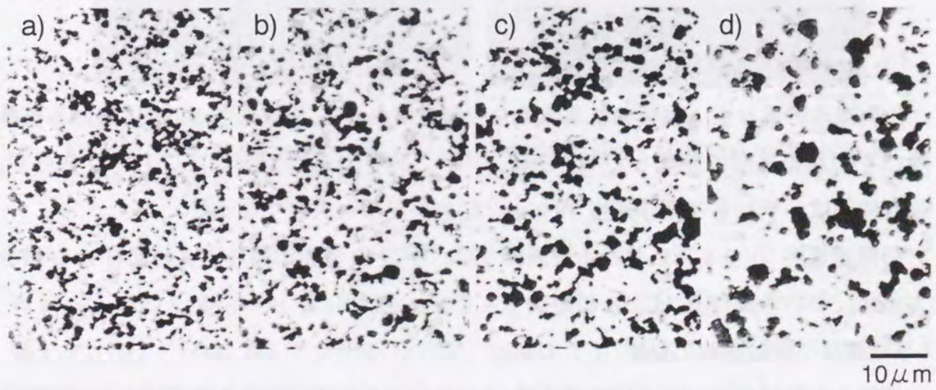


Fig. 3.2 Optical micrographs of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloy prepared under various condituions as Fig. 3.1. a): Alloy A, b): Alloy B, c): Alloy C and d): Alloy D.

組織とも，丸みを帯びた形状の Si 粒が均一に分布している。しかし，その大きさは素材により異なり，素材 A が最も細かく（平均粒径 2.3μm），素材 B（2.9 μm），素材 C（3.4μm），素材 D（4.7μm）の順に粗大化している。

最も平均 Si 粒径の小さい素材 A と最も大きい素材 D について，透過電子顕微鏡により観察したマトリックス組織を Fig. 3.3 に示す。明視野像では，マトリックスの結晶粒が識別しにくいが，暗視野像で観察すると，個々の結晶粒によりコントラストが異なるため，結晶粒の形態がある程度識別できる。素材 A，D のいずれも暗視野像で観察したマトリックスの結晶粒形状はほぼ等軸粒であり，画像処理により求めた平均結晶粒径はそれぞれ，3.3μm（素材 A），3.5μm（素材 D）と大差はなかった。

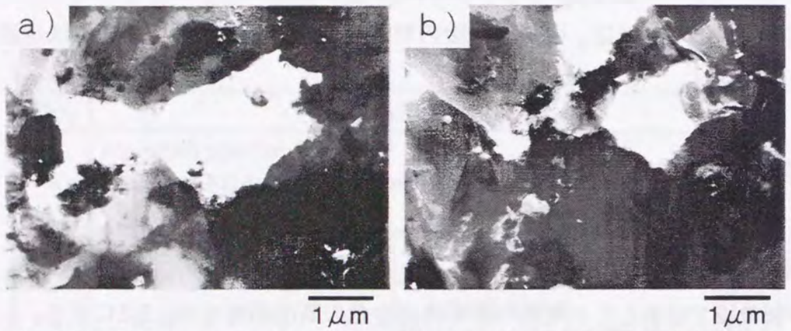


Fig. 3.3 TEM images of matrix grain, a): alloy A and b): alloy D. (Dark field image)

（2）高温引張試験

作製条件の異なる 4 種類の基本組成合金素材において，試験温度 500℃における破断伸びを初期歪速度で整理して Fig. 3.4 に示す。平均 Si 粒径が異なるにもかかわらず，破断伸びはいずれも初期歪速度 $10^{-2}\,s^{-1}$ において最も大きくなった。

初期歪速度 $10^{-2}\,s^{-1}$ における破断伸びは，平均 Si 粒径の最も小さい素材 A が最も大きく，ついで素材 B，C，D の順に小さくなった。

（3）高温引張試験後の組織

素材 A と素材 D における初期歪速度 $10^{-2}\,s^{-1}$ での引張試験後の断面組織を走査電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 3.5 に示す。両者ともに断面のいたるところに空隙が観察

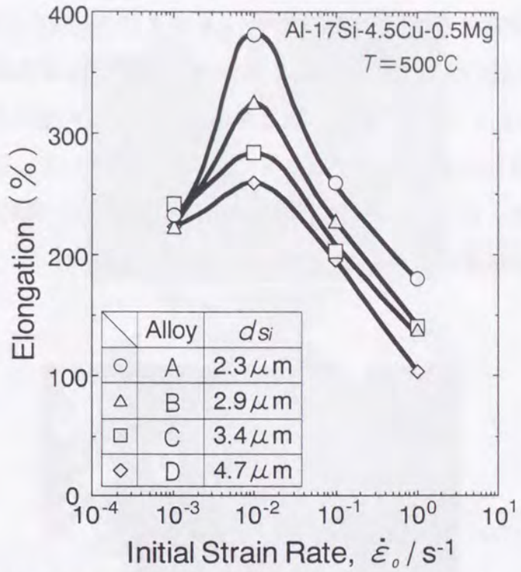


Fig. 3.4 Elongations at 500°C as a function of initial strain rate for Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloys with different Si particle sizes.

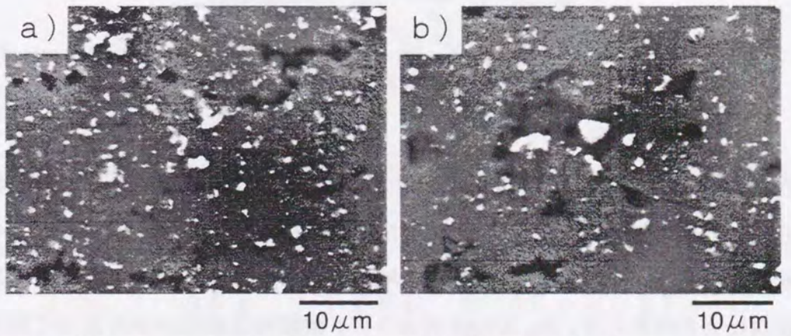


Fig. 3.5 SEM micrographs of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloys, a): alloy A and b): alloy D, after tensile test at 500°C and at initial strain rate of $10^{-2}s^{-1}$.

された。平均 Si 粒径の小さい素材 A では，空隙はほとんどマトリックスの領域内で生じていた。これに対して，素材 D では，空隙はマトリックス領域内だけではなく，比較的粗大な Si 粒とマトリックスとの境界においても生じていた。

初期歪速度 $10^{-2}s^{-1}$ での高温引張試験後，破面から約 5mm ほど内部のマトリックス

組織を透過電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 3.6 および Fig. 3.7 に示す。素材 A（Fig. 3.6）の場合，400% 近い大きな伸びの後にもかかわらず，ほぼ等軸粒形状の結晶粒が多数認められた。それとともに，引張方向に伸張された比較的粗大な結晶粒もいくつか観察された。伸張された結晶粒を含め，多くの結晶粒において，結晶粒内に高密度の転位が含まれていた。さらに，等軸粒形状の結晶粒の中には，微細なものも多数あり，これらの結晶粒内には転位が少なかった。

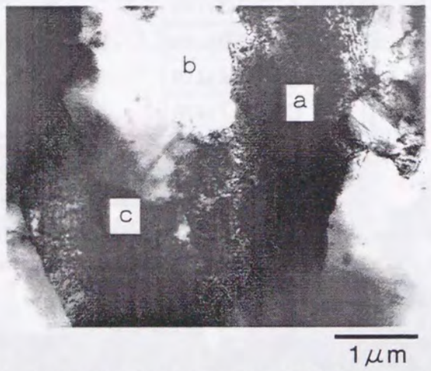


Fig. 3.6 TEM micrographs of alloy A, after tensile test at 500°C and at initial strain rate of $10^{-2}s^{-1}$ (a: elongated grain, b: Si particle, c: smaller grain).

平均 Si 粒径の大きな素材 D（Fig. 3.7）においても，ほぼ等軸粒形状の結晶粒が多数認められ，多くの結晶粒内には，高密度の転位が観察された。ただし，いくつかの結晶粒は Fig. 3.7-a）のように，かなり粗大化していた。その一方，同一の透過電子顕微鏡試料にもかかわらず，Fig. 3.7-b）のように，微細な結晶粒がかたまって観察される領域もあった。結晶粒内の転位は多くの場合ほぼ均一であったが，Fig. 3.7-c）のように，転位の再配列が進んでいる領域も一部観察された。

３．３．２．合金組成の影響

（１）組織

各合金素材における X 線回折の結果を Table 3.1 にまとめて示す。Fe を含む素材では，Fe 添加量が増えるにしたがって，生じる化合物相の種類は異なった。また，ミッシュ

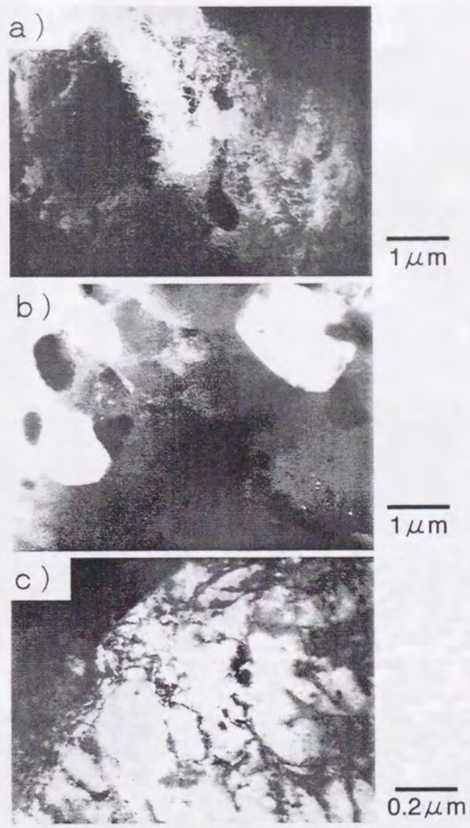


Fig. 3.7 TEM micrographs of alloy D, after tensile test at 500°C and at initial strain rate of $10^{-2}s^{-1}$.

Table 3.1 Phases of Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-xFe-yMm alloys detected by X-ray diffraction.

	0Fe	2Fe	4Fe	6Fe
0Mm	Al Si Al_2Cu	Al Si Al_7Cu_2Fe Al_5FeSi	Al Si Al_7Cu_2Fe Al_5FeSi	Al Si Al_7Cu_2Fe Al_5FeSi
2Mm	Al Si Al_2Cu $Al_2(Si,Cu)_2RE$	Al Si Al_7Cu_2Fe Al_5FeSi $Al_2(Si,Cu)_2RE$		

※RE：Lanthanoid

メタルメタルを添加した合金の素材では，いずれも $Al_2(Si,Cu)_2RE$ 化合物相が認められた（REはランタノイドを示す)。

光学顕微鏡で観察した各合金素材の断面組織を Fig. 3.8 に示す。いずれの組織にも丸みを帯びたSi粒および化合物相が均一に分布している。Feまたはミッシュメタルを添加した合金においてはSi粒以外になんらかの化合物相も多く分布しており，Fe添加量が多くなるにしたがって，マトリックス中に分散する化合物相の量は多くなっていた。

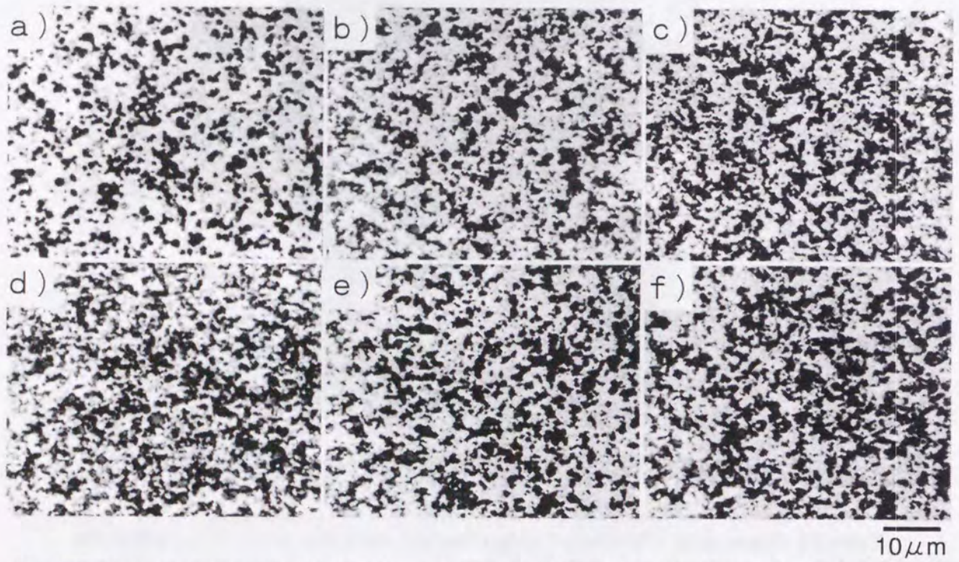


Fig. 3.8 Optical micrographs of P/M alloys, a): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg, b) :Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Fe, c): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-4Fe, d): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-6Fe, e): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Mm, f): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Fe-2Mm.

透過電子顕微鏡暗視野で観察した各合金の組織を Fig. 3.9 に示す。Fe添加量が多くなると，多数の化合物相が観察されたが，いずれの化合物相とも，Si粒と比較して著しく粗大なものはなく，形状はほぼ球状または塊状であった。また，マトリックス組織は，いずれの合金ともほぼ等軸の結晶粒形状であった。Feを添加した合金においては，Fe添加量が多くなるほど結晶粒は微細となった。

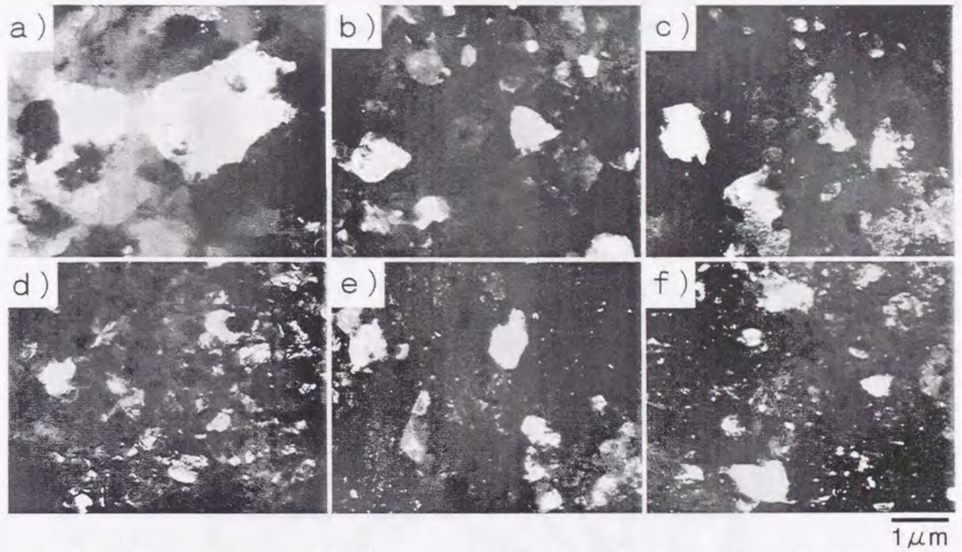


Fig. 3.9 TEM micrographs of P/M alloys, a): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg, b): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Fe, c): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-4Fe, d): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-6Fe, e): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Mm, f): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Fe-2Mm.

ミッシュメタルを添加した合金におけるマトリックスの結晶粒もやはりほぼ等軸粒形状であり，2Fe合金と比べてもさらに微細になっている。また，ミッシュメタルを添加した合金のマトリックス内には，2Fe合金の化合物相よりも微細な化合物相が多数観察された。

（2）高温引張試験

試験温度500℃での破断伸びと変形応力に及ぼすFe添加量の影響をFig. 3.10に示す。なお，各試料の引張試験における真応力－真歪曲線から求めた真歪0.1における真応力を変形応力値とした。基本組成合金では，初期歪速度 $10^{-2}s^{-1}$ で超塑性が発現したが，Fe添加量が多くなるにしたがって，破断伸びが最大となる初期歪速度は高くなり，6Fe合金では $10^{0}s^{-1}$ で発現した。しかし，各合金における破断伸びの最大値は，Fe添加量とともに低下した。

いずれの合金においても初期歪速度が高いほど変形応力値は高くなった。超塑性を含め，高温における拡散支配の定常変形では，応力 σ と歪速度 $\dot{\varepsilon}$ の関係は，一般に，

$$\sigma = K\dot{\varepsilon}^{m} \qquad (3.1)$$

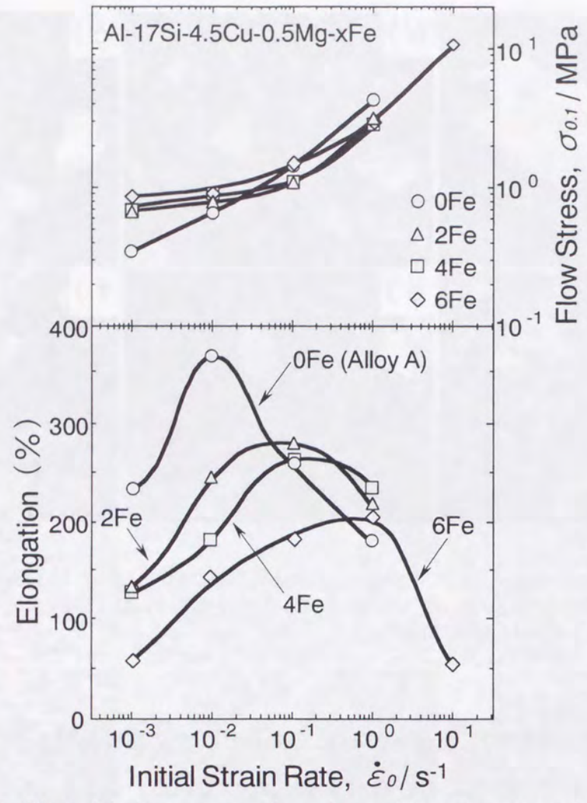


Fig. 3.10 Effect of the Fe content on elongations and flow stresses as a function of initial strain rate for Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-xFe P/M alloys.

で記述できる[10]。ここで，Kとmは定数であり，mは歪速度感受性指数と称されている[11]。m値は，(3.1) 式から

$$m = d\log\sigma / d\log\dot{\varepsilon} \qquad (3.2)$$

となり，変形応力曲線における接線の傾きに相当する。基本組成合金のm値は，初期歪速度$10^{-1}s^{-1}$から$10^{0}s^{-1}$において，最大値が約0.5となった。Fe添加量が多くなるほどm値の大きくなる初期歪速度は高くなったが，m値の最大値はいずれも約0.5とほぼ一定であった。

試験温度500℃での破断伸びと変形応力に及ぼすミッシュメタル添加の影響をFig. 3.11に示す。2Mm合金と2Mm-2Fe合金では，基本組成や2Fe合金より高い$10^{0}s^{-1}$の初期

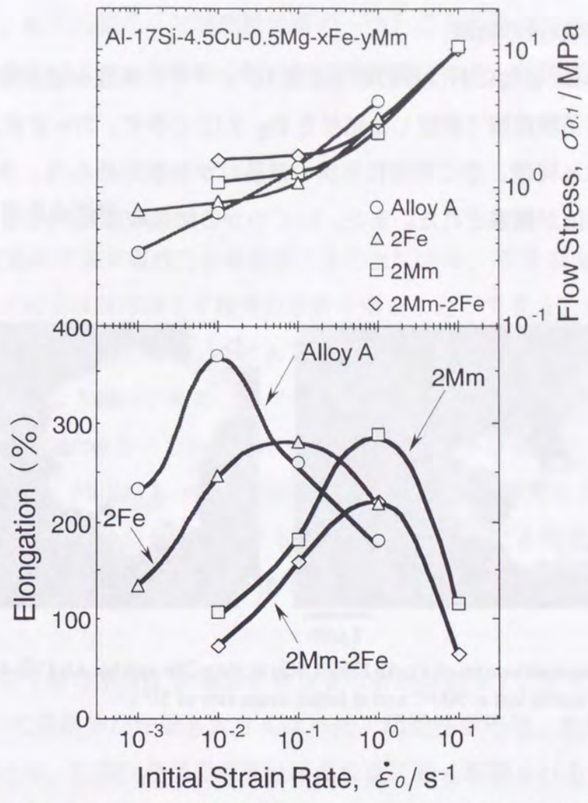


Fig. 3.11 Effect of the Mm addition on elongations and flow stresses as a function of initial strain rate for Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-xFe P/M alloys.

歪速度で超塑性が発現した。2Mm合金を2Fe合金と比較すると，添加元素をFeからミッシュメタルに代えることにより，同じ2%の添加で，ほぼ同じ程度の破断伸びが1桁高い初期歪速度で得られたことになる。

ミッシュメタルと共にFeを添加 (2Mm-2Fe合金) しても，超塑性発現初期歪速度を高めることはできず，2Mm合金より破断伸びは低下した。

ミッシュメタルを添加した合金においても，初期歪速度が高いほど変形応力値は高くなり，m値の最大値は約0.5であった。ミッシュメタルを添加した合金では，m値が最大となる初期歪速度は$10^{0}s^{-1}$から$10^{1}s^{-1}$であり，基本組成合金や2Fe合金よりも高かった。

（3）高温引張試験後の組織

2Fe 合金と 2Mm 合金における初期歪速度 $10^{0}s^{-1}$での高温引張試験後のマトリックス組織を透過電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 3.12 に示す。2Fe 合金，2Mm 合金ともに基本組成合金と同様，ほぼ等軸粒形状の結晶粒が多数認められ，多くの結晶粒内には，高密度の転位が観察された。また，いくつかの結晶粒は粗大化していた。

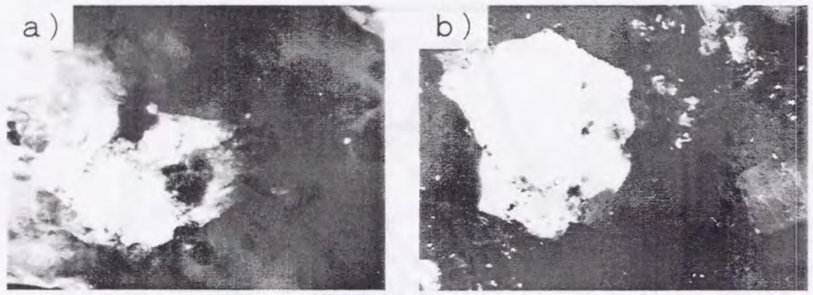


Fig. 3.12 TEM microstructures of a): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Fe and b): Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Mm P/M alloys, after tensile test at 500°C and at initial strain rate of $10^{0}s^{-1}$.

3．4．考察

3．4．1．変形機構

本研究では，いずれの合金組成においても，m 値の最大値が約 0.5 であった。変形後の組織観察の結果からも，等軸粒組織が維持されていること，空隙（キャビティ）が生じていることなど，超塑性変形特有の現象が観察された。したがって，これらの合金において大きな破断伸びが得られたのは，粒界すべりを主変形機構とする超塑性が発現しているためと判断される。

試験後の組織（Fig. 3.7）においては，比較的粗大な結晶粒とともに，微細なほぼ等軸粒形状の結晶粒も多数観察された。この微細な結晶粒は，もとの結晶粒内の転位が堆積，再配列することによって発生したものと考えられる。すなわち，動的再結晶が変形中に生じた可能性が高い。このような動的再結晶が生じているならば，結晶粒界すべりによって生じた応力集中は，転位の移動および再結晶による消滅で解消することができる。すなわち，動的再結晶も付随調整機構の一つとなることができる。また，動的再結晶が生じることにより，等軸粒の結晶粒組織を維持でき，超塑性変形が継続されやすくなる。

3．4．2．Si粒径の影響

Fig. 3.1 に示す条件で基本組成合金を作製することにより，平均 Si 粒径は異なるが，平均マトリックス粒径はほぼ同じ 4 種類の素材を得ることができる。素材 A の平均 Si 粒径が素材 B に比べて小さいのは，素材 A を作製するのに用いた粉末が素材 B を作製するのに用いた粉末より細かいため，エアアトマイズでの冷却速度が高く，したがって，急冷凝固の効果が大きかったからである。素材 C および D の平均 Si 粒径が素材 B に比べて大きいのは，押出材を 480℃で加熱した際に Si 粒が粗大化したためである。このように，各素材の平均 Si 粒径は異なるが，いずれの素材にも熱間スエージ加工を施しているため，再結晶が生じてほぼ同様の粒径のマトリックス組織になったと考えられる。

基本組成合金の 4 種の素材は Si 粒径が異なるにもかかわらず，いずれも初期歪速度 $10^{-2}s^{-1}$ において破断伸びが最も大きくなった。超塑性変形は，粒界すべりにより変形が進行するため，超塑性発現歪速度は結晶粒径に強く影響されることが知られている。透過電子顕微鏡観察（Fig. 3.3）で確認されたように，各素材のマトリックスの結晶粒径はほぼ同じであった。したがって，4 種の粉末合金素材で超塑性発現初期歪速度が同じであったことは，本系合金の超塑性発現歪速度はマトリックスの結晶粒径に依存するが，マトリックスの結晶粒径が同じであれば，平均 Si 粒径にはほとんど依存しないことを示唆している。

光学顕微鏡観察に用いた各試料を走査電子顕微鏡で観察し，平均 Si 粒径を画像処理装置で求め，初期歪速度 $10^{-2}s^{-1}$における破断伸びの値を平均 Si 粒径で整理した結果を Fig. 3.13 に示す。破断伸びは平均 Si 粒径に依存し，特に 3.3μm 程度より小さくなると，破断伸びが著しく大きくなることがわかる。この 3.3μm という数値は，基本組成合金の平均マトリックス粒径とほぼ一致する。また，Fig. 3.5 に示すように，Si 粒が微細な素材 A では，Si 粒とマトリックスとの境界にほとんどキャビティが生じないのに対し，素材 D では比較的粗大な Si 粒とマトリックスとの境界にキャビティが生じ

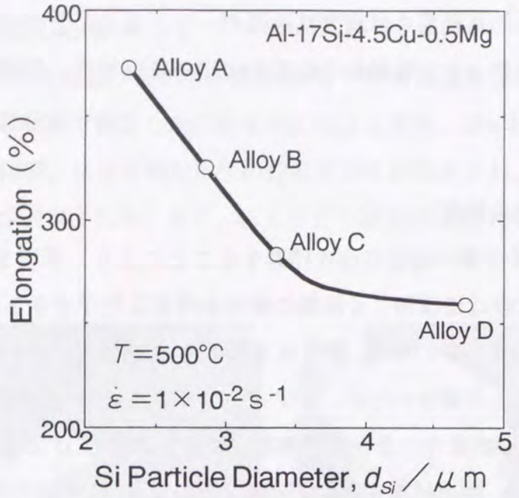


Fig. 3.13 Plots of elongation against Si particle size for Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg P/M alloys.

ていた。このことから，マトリックスの結晶粒より粗大な Si 粒の場合にはマトリックスとの境界におけるすべりが生じにくく，その境界においてキャビテイが生じやすいため，平均 Si 粒径が大きくなるほど破断伸びが低下したと考えられる。

素材 A と素材 D の変形後の透過電顕組織を比較すると，素材 D の方が Fig. 3.7-a) のように，より粗大化した結晶粒が観察された。このことは，Si 粒径の粗大なほど，超塑性発現歪速度を大きく変化させるほどではないが，マトリックスの結晶粒粗大化を抑制する効果が小さいことを示唆している。

4 種の粉末合金素材とも，初期歪速度が $10^{-3}s^{-1}$ の場合には $10^{-2}s^{-1}$ と比べて破断伸びは低下し，しかも素材の種類によらずほぼ同じ値となった。破断伸びが低下するのは，この初期歪速度においては，変形応力の歪速度依存性が小さくなることに加え，試験温度が素材の熱処理温度より高く，かつ，歪速度が低くなるほど変形に要する時間が長くなることから，試験中に急冷凝固の効果が失われて組織の粗大化が進行し，変形が阻害されるためと考えられる。また，この初期歪速度において破断伸びが素材の種類によらずほぼ同じ値となったのは，やはり，試験中に急冷凝固の効果が失われて組織の粗大化が進行し，素材間における平均Si粒径の差が小さくなるためと考えられる。

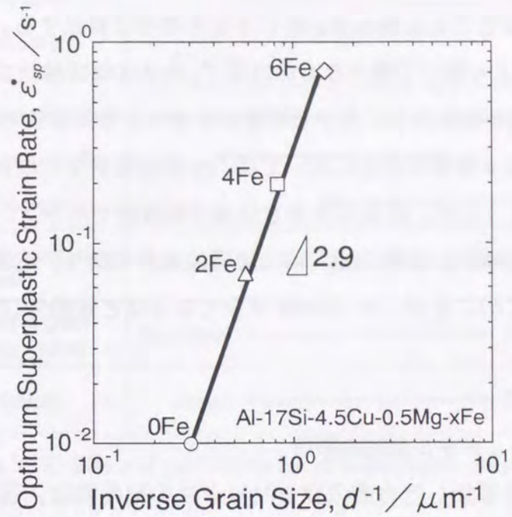


Fig. 3.14 Plots of optimum superplastic strain rate against inverse grain size of P/M alloys with different Fe content.

3．4．3．Fe添加量の影響

Fe を添加した合金においては，Fe 添加量が多くなるほど結晶粒は微細となった。これは，Fe 添加量が多くなるにしたがい，Fe を含む化合物が多くなり，それらが熱間スエージ加工の際に生じた再結晶粒の粗大化を抑制するためと考えられる。

Fe 添加量の異なる各合金のマトリックス結晶粒径の逆数と破断伸びが最大となる初期歪速度の関係を両対数で Fig. 3.14 に示す。これに示されたプロットは直線で近似でき，その傾き（結晶粒度指数）は約 3 であった。この結果は種々の組成およびプロセスの超塑性アルミニウム合金におけるマトリックス結晶粒径の逆数と超塑性発現歪速度の関係[12]と一致している。すなわち，Al-Si 系粉末合金においても，他のアルミニウム合金と同様に，超塑性発現歪速度はマトリックスの結晶粒径に強く依存していることを示している。

各合金の破断伸びの最大値は，Fe 添加量が多くなるにしたがって低下した。この原因としては，第一に，Fe 添加量が多くなるにしたがって，マトリックス中に分散する化合物相の量が増加し，超塑性の主な変形機構である結晶粒界すべりを阻害したためと考えられる。

Fe 添加量が多くなるにしたがって，生じる化合物相は変化する。しかし，いずれの化合物相とも，Si 粒より著しく粗大なものはなく，形状はほぼ球状または塊状であるので，化合物相の種類が破断伸びに対する影響は小さいと考えられる。

Fe 添加量が異なる 4 種類の合金においては，Fe 添加量が多くなるほどマトリックス結晶粒径は小さくなったが，Si 粒の大きさはほぼ同程度であった。このために，マトリックス結晶粒径に対する Si 粒の相対的な粒径は大きくなり，結晶粒界すべりが阻害されやすくなる。このことが，Fe 添加量が多くなるほど破断伸びが低下する第二の原因と考えられる。

3．4．4．ミッシュメタル添加の影響

ミッシュメタルを添加した合金のマトリックスの結晶粒は，基本組成合金および 2Fe 合金と比べても微細であった。また，ミッシュメタルを添加した合金のマトリックス内には，2Fe 合金の化合物相よりも微細な化合物相が多数観察された。一般に，析出粒子が結晶粒界を固着することによる再結晶粒の粗大化抑制効果は，析出粒子径が小さいほど大きいことが知られている[13]。2Fe 合金よりミッシュメタルを添加した合金のマトリックスの結晶粒径が小さいのは，Fe を含む化合物相より $Al_2(Si,Cu)_2RE$ 化合物相が微細であり，熱間スエージ加工の際に生じた再結晶粒の粗大化を抑制する効果が大きいためと考えられる。

3．4．5．超塑性に及ぼす分散相の影響

Al-Si 系粉末合金には，マトリックス中に Si 粒および組成に応じて化合物相が存在する。組織観察の結果，Si 粒およびいずれの化合物相とも，形状はほぼ球状または塊状であり，これらの分布はほぼ均一であった。また，これらの粉末合金は，6Fe 合金を除き，ほぼ同じ変形機構で超塑性が生じていると考えられる。

本系粉末合金の超塑性破断伸びに及ぼす Si 粒および各化合物相の影響を，それらの粒径で整理して Fig. 3.15 にまとめた。Fe 添加量の影響で考察したように，破断伸びに対しては，分散粒子径に加えて，量（体積分率）も影響すると考えられる。そこで，Fig. 3.15 では，各分散粒子がそれぞれ単独の種類で，かつ，同程度の体積分率で分散したと仮定して考察したものである。Si 粒，Fe を含む化合物相，および，ミッシュメタルを含む化合物相はそれぞれ Fig. 3.15 に示すオーダーの粒径で分散している。2 項で考察したように，粗大な相ほど，粒界すべりを阻害しやすいため，超塑性での破断伸びを低下させる。逆に，ミッシュメタルを含む化合物相のように，微細な相ほど粒界すべりを阻害しにくく，また，マトリックス結晶粒の粗大化を抑制する効果が大きいため，超塑性での破断伸びが大きくなりやすい。また，マトリックス粒径が小さくなることは，超塑性発現歪速度を高めることになる。

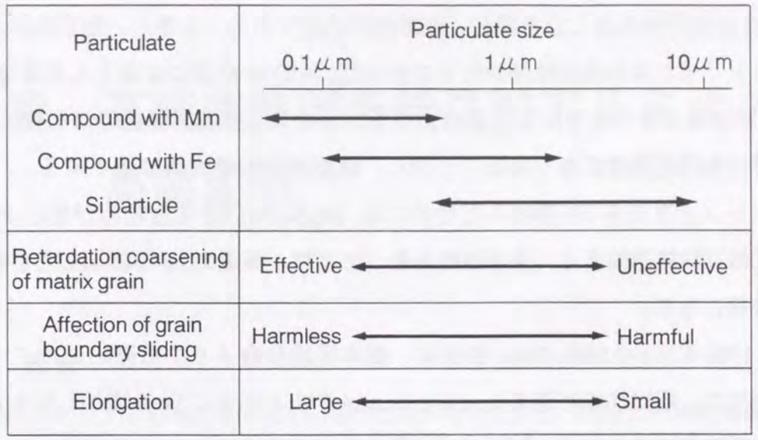


Fig. 3.15 Effect of particulate on the superplastic property.

すなわち，なるべく微細な粒子が分散することは，超塑性を得るためには有利である。分散する粒子がなるべく微細になるように組織制御を行うことは，Al-Si 系の超塑性粉末合金を開発するための重要な指針である。

3．5．結言

急冷凝固 Al-Si 系粉末合金金の超塑性における，(i) Si 粒径の影響，(ii) Fe 添加量の影響，および，(iii) ミッシュメタル添加の影響について検討した。得られた結果を以下に示す。

（1）異なる熱履歴を加え，その後熱間加工することにより，平均 Si 粒径は異なるが，平均マトリックス粒径はほぼ同じ素材を得ることができる。

(2) 平均Si粒径が大きくなるほど，破断伸びは低下する。しかし，超塑性発現歪速度はマトリックスの結晶粒径が同じであれば,平均 Si 粒径にはほとんど依存しない。
(3) Fe 添加量が多くなるにしたがい，マトリックスの平均結晶粒径は微細になり，超塑性発現歪速度は高くなる。しかし，破断伸びの最大値は低下する。
(4) ミッシュメタルを 2% 添加した合金には，$Al_2(Si,Cu)_2RE$ 化合物相が生じ，マトリックスの平均結晶粒径は，基本組成合金，および，等量の Fe を添加した合金と比べて微細になる。
(5) Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Mm 合金は，基本組成合金より 2 桁高い $10^0 s^{-1}$ の初期歪速度で，超塑性が発現する。ミッシュメタルとともに Fe を添加しても，超塑性発現歪速度は変わらず，破断伸びの最大値は低下する。
(6) 組織中に分散する相がそれぞれ単独の種類で，かつ，同程度の体積分率で分散したと仮定すると，微細な相ほど粒界すべりを阻害しにくく，破断伸びが大きくなる。また，マトリックス結晶粒の粗大化を抑制する効果が大きいため，平均結晶粒径が小さくなり，超塑性発現歪速度を高める。

参考文献

1) 古城紀雄：塑性と加工 (日本塑性加工学会誌), **35** (1994), 312.
2) 東健司：日本金属学会会報，**27** (1988), 489.
3) 佐藤富雄，沖本邦郎，西田新一，松木賢司：材料，**44** (1995), 608.
4) 小谷雄介，林哲也，武田義信，明智清明，黒石農士：日本金属学会会報，**27** (1988), 489.
5) 山内重徳，渋江和久，大久保喜正，佐野秀男，犬丸晋：日本金属学会会報，**27** (1988), 492.
6) 村松繁，福原弘之：P/Mアルミニウム合金の最近の進歩，軽金属学会,(1992), 54.
7) 平船保宏：P/Mアルミニウム合金の最近の進歩，軽金属学会,(1992)，42.
8) 馬渕守，今井恒道，久保勝司：軽金属，**41** (1991), 108.
9) 超塑性材料の特性標準化に関する調査報告書：超塑性材料の特性評価法調査委員会,(1988), 4.
10) A. K. Mukherjee, J. E. Bird, J. E. Dorn：Trans. ASM, **62** (1969), 155.
11) JIS-H-7007
12) K. Higashi：Mater. Sci. and Eng., **A166** (1993), 109.
13) たとえば，西沢泰二：鉄と鋼，**70** (1984), 1984.

第４章　高純度微細多結晶粒アルミナの高温変形

４．１．緒言

近年，セラミックス材料においては，原料粉末の高純度化，微細化の開発技術が進歩し，従来のセラミックスと比べて，機能材料，構造材料の両面で大きな期待を担っている。アルミナは，セラミックス材料の中でも工業的に実績の多い材料の一つである。また，室温ではほとんど塑性加工が困難なセラミックス材料でも，高い温度域ではクリープなどによる変形が知られている。とくに，アルミナの高温変形については単結晶材・多結晶材ともに既に多くの研究がなされ，巨視的な変形特性の研究は確立されているようである[1-19]。しかし，微視的な変形挙動については，未だに不明な点も多い。また，これまでに報告されている結果は，MgO などの焼結助材を添加した材料によるものが多く，また，焼結助材を添加していないものでも，純度が十分高くない場合が多い。

最近，極微細な多結晶粒組織を有する種々のセラミックス材料において，超塑性現象が報告されている[20-22]。しかしながら，その微視的な変形機構については不明な点が多い。アルミナ多結晶材料においても，超塑性変形に関する報告はいくつかあるが，結晶粒成長を抑制するために，何らかの添加物を加えたものが多く[23-26]，アルミナ多結晶材料本来の高温変形挙動が，十分に調べられているとは言えない。

アルミナ多結晶材料にたとえば MgO を添加することにより，高温での結晶粒成長などに影響を及ぼすことが知られている[27]。したがって，アルミナ多結晶材料の高温変形挙動を明らかにするためには，できるだけ高純度の材料を用いる必要がある。最近では，セラミックス材料の作製プロセスが進展し，高純度かつ微細なアルミナ粉末が製造できるようになり，焼結助材を用いなくても，このような粉末から十分緻密な焼結体が得られるようになった。そこで本章では，微細結晶粒アルミナの高温変形挙動を明らか

にするために，焼結助材なしに焼成された高純度アルミナ多結晶材料を用いて，高温圧縮試験と組織観察を行った結果について述べる。

4．2．実験方法

4．2．1．試料

本実験に用いた試料は，住友化学株式会社製造の α-Al_2O_3 粉末 AKP-30 を焼成して作られたものである。化学組成および製造条件を Table 4.1 に示す。試料は受取状態で，10mm × 5mm × 5mm の直方体に研削加工されている。

Table 4.1 Chemistry and sintering condition of the specimen

Mean powder size	0.4 μm
Chemical composition	
Al_2O_3	＞99.99%
Si	＜40ppm
Fe	＜20ppm
Mg	＜10ppm
Na	＜10ppm
Cu	＜10ppm
Sintering temperature	1600℃
time	7.2ks
Density of as sintered specimen	3.96 Mg／m³
Pore area fraction	0.31%
Mean grain size	6 μm

4．2．2．組織観察

試料の断面をエメリーペーパーとダイヤモンドペーストで機械的に鏡面研磨し，化学腐食を施して光学顕微鏡または走査電子顕微鏡（日本電子株式会社S840A）により観察した。化学腐食には 220 ～ 230℃の燐酸を用いた。

試料組織を走査電顕で観察し，その組織写真から結晶粒径または空隙を透明フィルムに写し取り，それぞれ画像解析装置を用いて評価した。結晶粒径 D はリニアインターセプト法により，

$$D = 1.74\ L_l \qquad (4.1)$$

式[28]により算出した。ここで，L_l はリニアインターセプト平均である。

4．2．3．高温圧縮試験

$LaCrO_3$ 発熱体の電気抵抗加熱炉およびインストロン型材料試験機（株式会社オリエンテック製，UTM-1T）を用い，1300 ～ 1600℃の試験温度，$1.2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ から $8.3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ の初期歪速度で定速圧縮試験を行った。試験温度に昇温後，600 s 間保持してから試験を開始した。

一部の試料については，圧縮試験後の断面組織を走査電子顕微鏡で観察した。

4．3．結果

4．3．1．組織

（1）受取材の組織

走査電子顕微鏡で観察した断面組織を Fig. 4.1 に示す。また，結晶粒径と空隙の面積率について，画像解析の結果を Table 4.1 に併せて示す。この組織の結晶粒形状はほぼ等軸粒であり，平均結晶粒径は 6μm であった。いくつかの粒界三重点には，丸い空隙が存在する。これらは焼結段階で残留した空隙と考えられる。空隙の面積率は，約 0.3% であった。

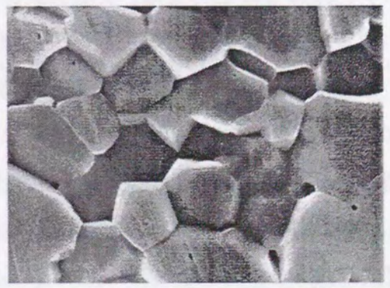


Fig. 4.1 SEM microstructure of the as-sintered pure alumina specimen.

（２）静的粒成長

1400～1600℃の各温度における結晶粒径の変化をFig. 4.2に示す。加熱温度を1400℃とすると，7 ks 加熱の後でも結晶粒成長はほとんど認められなかった。これに対し，1500℃と1600℃では，2ks 加熱の後においても既に結晶粒成長が認められた。

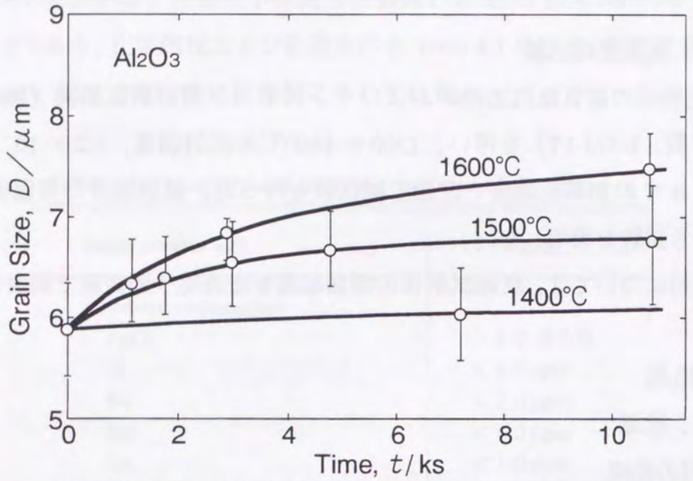


Fig. 4.2 Static grain growth in high temperature of pure alumina.

４．３．２．高温変形

（１）高温変形の温度依存性

初期歪速度を$1.0 \times 10^{-4}\,s^{-1}$とし，異なる試験温度における圧縮試験で得られた応力－歪曲線を Fig. 4.3 に示す。1300℃においては，変形は試験機の容量内で弾性変形のみであった。1400℃では，約 400MPa の応力で脆性破壊し，塑性変形はほとんど認められなかった。1500℃では，塑性変形が可能となり，ある最大応力を示した後，徐々に応力は低下した。さらに1600℃では，応力はほぼ一定を保ちながら塑性変形が進行した。

各圧縮試験における応力－歪曲線から得た最大応力の温度依存性を Fig. 4.4 に示す。同じ歪速度においては，試験温度が上昇するとともに最大応力値は低下した。

（２）高温変形の歪速度依存性

試験温度1500℃での圧縮試験で得られた応力－歪曲線を Fig. 4.3 に併せて示す。初期

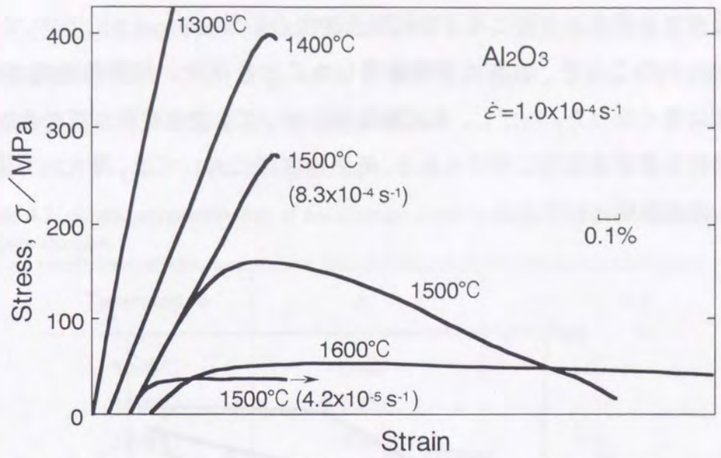


Fig. 4.3 Stress-strain curves of high temperature deformation in pure alumina.

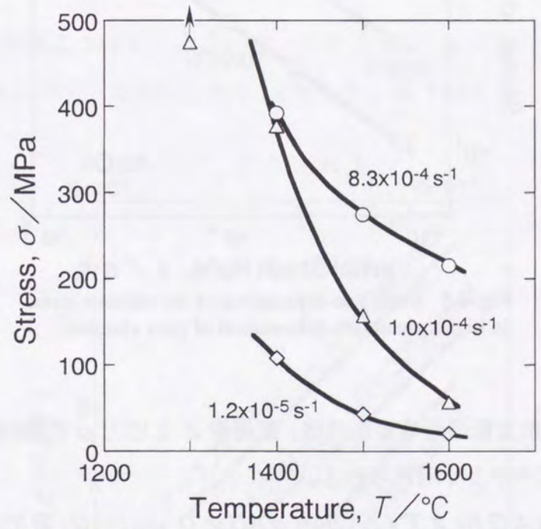


Fig. 4.4 Temperature dependence of the ultimate stress in high temperature deformation of pure alumina.

歪速度$1.0 \times 10^{-4}\,s^{-1}$では，ある最大応力を示した後，徐々に応力が低下しながら変形したのに対し，より低い初期歪速度$4.2 \times 10^{-5}\,s^{-1}$では，ほぼ一定の応力を保ちながら塑性変形が進行した。また，より高い初期歪速度$8.3 \times 10^{-4}\,s^{-1}$では，塑性歪はほとんど得られず，脆性破壊を示した。

各試験温度での最大応力値に及ぼす初期歪速度の影響をFig. 4.5に示す。○印は塑性変形が認められたことを，△印は脆性破壊したことを示す。初期歪速度が高いほど，変形応力値は高くなった。ただし，本試験範囲において，塑性変形が認められる低歪速度域と脆性的な高歪速度域に分けられる。低歪速度域においては，最大応力値の歪速度依存性は，ほぼ直線近似できる。

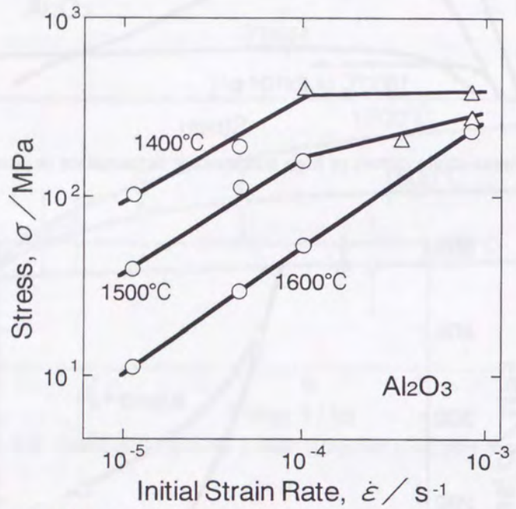


Fig. 4.5 Strain rate dependence of the ultimate stress in high temperature deformation of pure alumina.

高温における拡散支配の定常変形では，歪速度 $\dot{\varepsilon}$ と応力 σ の関係を表す構成方程式として，Dornの式[29]がよく用いられる。

$$\dot{\varepsilon}=(AGb/kT)(b/d)^p(\sigma/G)^n D_o \exp(-Q/RT) \qquad (4.2)$$

ここで，A は定数，G は剛性率，b はバーガースベクトル，k はボルツマン定数，T は絶対温度，d は平均結晶粒径，p は結晶粒径依存指数，n は応力依存指数，$D_o \exp(-Q/RT)$ は拡散係数（ただし，D_o：拡散の振動数項，Q：活性化エネルギー，R：気体定数）である。これから，応力 σ と歪速度 $\dot{\varepsilon}$ の関係は，他の変数が一定であると仮定すれば，次式で記述できる。

$$\sigma=K\dot{\varepsilon}^m \qquad (4.3)$$

ここで，K と m は定数である。m は $1/n$ に等しく，歪速度感受性指数と称されている。低歪速度域においては，Fig. 4.5から求めた m 値は，Table 4.2に示すように，いずれの試験温度においてもほぼ0.6であった。

Table 4.2 Strain rate sensitivities of the ultimate stress in high temperature deformation of pure alumina

Temperature	m	n ($=1/m$)
1400℃	0.60	1.7
1500℃	0.65	1.5
1600℃	0.68	1.5
Ave.	0.64	1.6

さらに，低歪速度域について，$\dot{\varepsilon}$ を一定としたときの $\ln(\sigma^n/T)$ と $1/T$ のプロットをFig. 4.6に示す。ただし，$n=1.6$ とした。式（4.2）に従い，この傾きから

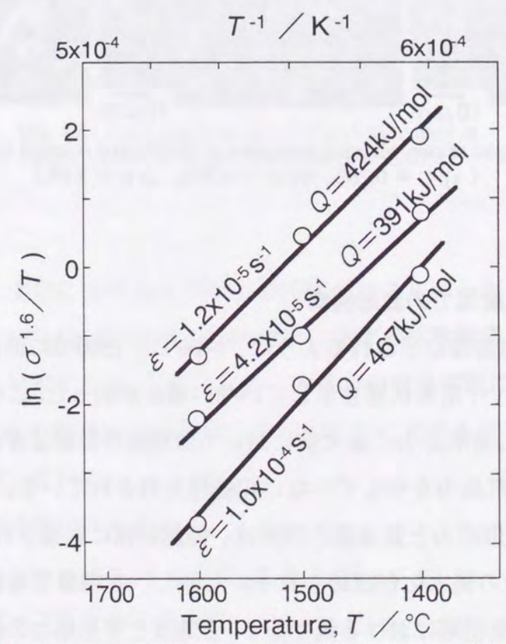


Fig. 4.6 Apparent activation energy of high temperature deformation in pure alumina.

求めた変形におけるみかけの活性化エネルギー Q の値は，390～460kJ/mol であった。その平均は 427kJ/mol であった。

（3）高温変形による組織変化

試験温度 1600℃，歪速度 $4.2\times10^{-5}s^{-1}$ における高温圧縮試験において，試料中心部における変形による組織の変化を Fig. 4.7 に示す。空隙が主に粒界三重点に発生し，それが粗大化するとともに連結していくことがわかる。また，変形による平均結晶粒径と空隙面積率の変化を Fig. 4.8 に示す。平均結晶粒径は，圧縮試験と同じ熱履歴を加えた圧縮しない試料の平均結晶粒径の変化と比べてより粗大になることがわかる。すなわち，応力誘起結晶粒成長が認められた。また，空隙面積率は，歪量とともにほぼ直線的に増加した。

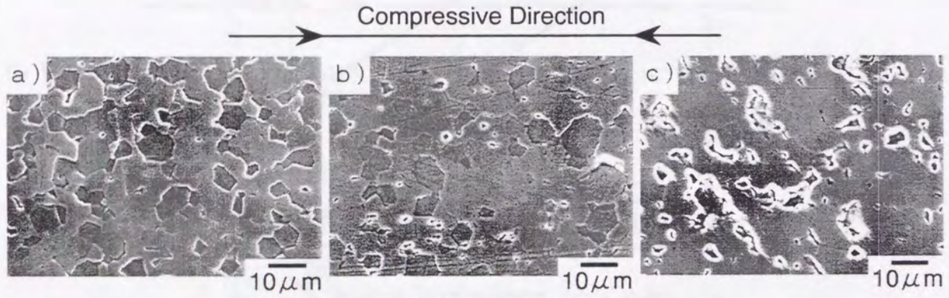


Fig. 4.7 SEM micrographs of pure alumina deformed at 1600°C and at initial strain rate of $4.2\times10^{-5}s^{-1}$. (a): $\varepsilon = 0.26\%$, b): $\varepsilon = 0.70\%$, c): $\varepsilon = 3.8\%$)

4．4．考察

4．4．1．低歪速度域での変形機構

Fig. 4.3 の応力－歪曲線に示されるように，1400℃と 1500℃においては，塑性変形が変形応力の低下を伴い，定常状態を示していない場合があった。この低下は空隙が生じたためと考えられる。変形応力の最大値においては空隙の影響はきわめて小さいと考えられるが，正確な変形応力を示していない可能性も残されている。また，式 (4.2) から明らかなように，変形応力と歪速度の関係は，結晶粒径に影響される。本実験の結果，変形とともに結晶粒の粗大化が認められた。しかし，本結果で考察する変形応力の値は，いずれも変形の極初期における値であり，歪速度と変形応力の関係に及ぼす結晶粒の粗大化の影響は小さく，変形前の結晶粒径の値を用いて考察してよいと考えられる。

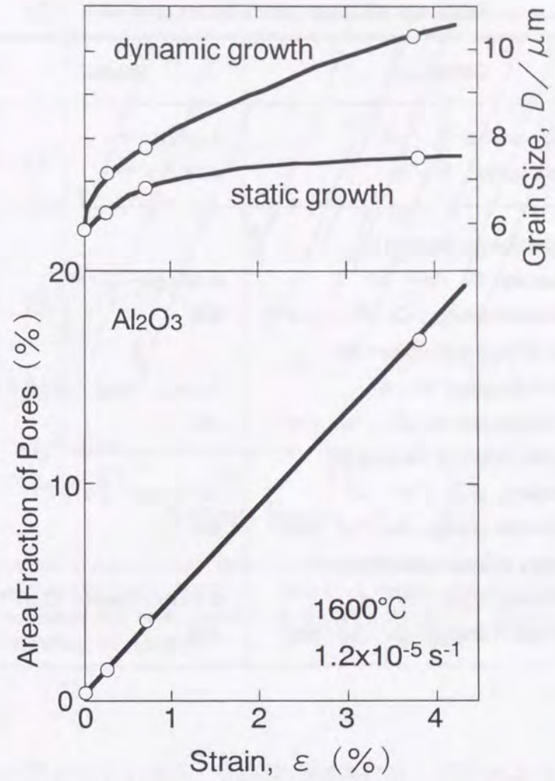


Fig. 4.8 Grain and pore growth by deformation at 1600°C and at the initial strain rate of $4.2\times10^{-5}s^{-1}$.

低歪速度域では，変形におけるみかけ上の活性化エネルギーが 390～460kJ/mol であった。その平均は 427kJ/mol であり，Table 4.3 に示す各拡散機構における活性化エネルギーの文献値[30]と比較すると，アルミニウムイオンの粒界拡散による値に近い。この結果は，Wang と Raj の無添加多結晶粒アルミナ材料における定荷重クリープ試験の結果[31]ともよく一致している。

格子拡散クリープモデルによる式

$$\dot{\varepsilon} = 14\,\sigma\Omega D_v / kTd^2 \qquad (4.4)$$

または粒界拡散クリープモデルによる式

$$\dot{\varepsilon} = 14\,\sigma\Omega\pi\delta D_b / kTd^3 \qquad (4.5)$$

Table 4.3 Material constants for alumina[30]

Constants	Values
Atomic volume, Ω / m^3	4.25×10^{-29}
Burgers vector, b / m	4.76×10^{-10}
Lattice diffusion: Oxygen ion	
diffusivity, D_v / $m^2 \cdot s^{-1}$	$0.19 \exp(-Q/RT)$
Activation energy, Q_v / $kJ \cdot mol^{-1}$	636
Lattice diffusion: Aluminum ion	
diffusivity, D_v / $m^2 \cdot s^{-1}$	$2.8 \times 10^{-3} \exp(-Q/RT)$
Activation energy, Q_v / $kJ \cdot mol^{-1}$	477
Boundary diffusion: Oxygen ion	
diffusivity, δD_b / $m^3 \cdot s^{-1}$	$10^{-8} \exp(-Q/RT)$
Activation energy, Q_b / $kJ \cdot mol^{-1}$	380
Boundary diffusion: Aluminum ion	
diffusivity, δD_b / $m^3 \cdot s^{-1}$	$8.6 \times 10^{-10} \exp(-Q/RT)$
Activation energy, Q_b / $kJ \cdot mol^{-1}$	419

に Table 4.3 の各定数を代入して変形応力と歪速度の関係を計算すると，Fig. 4.9 のようになる。ここで，Ω は拡散種の原子容，D_v は格子拡散係数，δ は粒界の幅，D_b は粒界拡散係数である。クリープ速度の実験値と理論値が十分よく一致する場合，あるいは，実験値が理論値より小さい場合もまれではないものの，実際には，クリープ速度の実験値は理論値より数倍大きい場合が多い[32]ことを考慮に入れると，本実験結果は，アルミニウムイオンの粒界拡散支配クリープモデルと一致していると言える。変形機構が格子拡散支配クリープであると仮定すれば，実験結果と比べて歪速度は大きすぎ，酸素イオンによる粒界拡散支配クリープであると仮定すれば，歪速度は小さすぎる。

しかしながら，本実験で得られた応力指数 n の値は約 1.6 であり，式（4.4）に示される $n=1$ とは異なる結果となっている。Cannon らは MgO を 0.25% 添加したアルミナ多結晶材料の高温変形挙動を調べて，高歪速度域では $n=1$ であるが，低歪速度域では $n=1.5$ の結果を得ており[4]，この低速度域での変形機構は，界面反応により律速

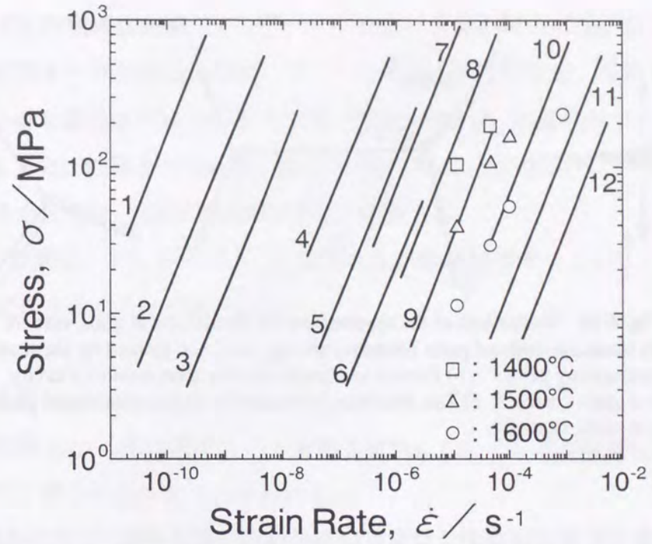


Fig. 4.9 Comparison of experimental data (○△□) and caluculation by various creep models. (1:Lattice diff. of O-1400°C, 2:-1500°C, 3:-1600°C, 4:Lattice diff. of Al-1400°C, 5:-1500°C, 6:-1600°C, 7:Boundary diff. of Al-1400°C, 8:-1500°C, 9:-1600°C, 10:Boundary diff. of O-1400°C, 11:-1500°C, 12:-1600°C)

される拡散クリープとしている[5]。本実験の場合にも，アルミニウムイオンの粒界拡散が変形を支配していると考えられる。ただし，本実験の場合，歪速度が高くなっても，$n=1$ となる領域は認められなかった。この差異は，MgO 添加の有無によるものと思われる。

４．４．２．低歪速度域における空隙の成長機構

本実験での低歪速度域においては，応力誘起結晶粒成長が確認された。それとともに，結晶粒界三重点において空隙が生じ，空隙の面積率は歪量とともに直線的に増加することが認められた。すなわち，空隙面積率の変形による増加は，歪量にほぼ比例した。

結晶粒界三重点において生じる空隙の成長機構としては，Williams[33]が，Cottrell[34]による Fig. 4.10-(a) のようなモデルでくさび型き裂の成長を考察している。しかしながら，本実験での空隙は粒界三重点に生じているものの，くさび型ではなく，等方的に成長している。

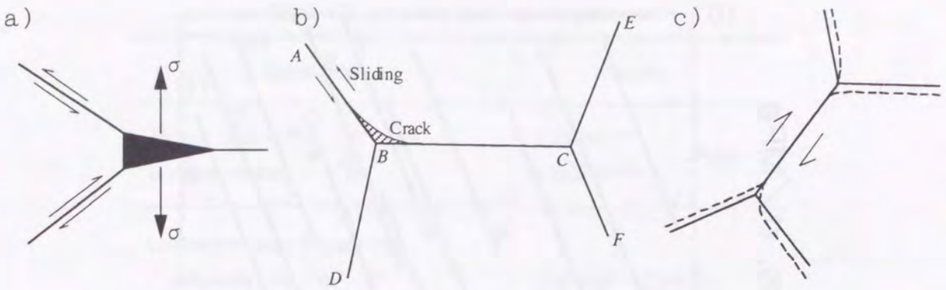


Fig. 4.10 Illustrations of the mechanisms for the defects at grain corners by unaccommodated grain boundary sliding. a) Crack formed by shear on intersecting planes[33], b) Zener's mechanism for the formation of a cavity at a grain corner[36], c) The distortions produced by unaccommodated grain boundary sliding[37].

微細結晶粒アルミナ材料の高温変形においては,変形中に粒界すべりが生じることが報告されている[14,15]。Zener[35]は,粒界すべりによる Fig. 4.10-(b) のような粒界三重点における空隙の生成・成長を考察している。また,Wilkinson と Caceres は,超塑性合金の動的粒成長に関する考察において,粒界すべりによる三重点近傍の変化を Fig. 4.10-(c) のようなモデルで示している[37]。しかしながら,粒界すべりによる粒界三重点での応力

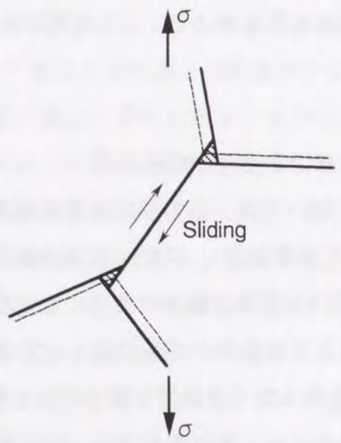


Fig. 4.11 Unaccommodated grain boundary sliding and its resultant cavitation at triple points (broken lines are grain boundaries before sliding).

集中を緩和する付随調整機構（アコモデーション）がない場合には,むしろ,Fig. 4.11 のように,粒界すべりと結晶粒回転に伴い,三重点に空隙が生成,成長するであろう。Fig. 4.11 のような変形モデルを仮定すれば,空隙の面積は,結晶粒界すべり量に比例して増加する。また,粒界すべり量は,歪量に比例することが多い[36]。したがって,このような仮定のもとでは,空隙の面積は歪量に比例する。

すなわち,空隙は,アコモデーションを伴わない結晶粒界すべりによって,粒界三重点に生成,成長するものと推察される。

4．5．結言

平均結晶粒径 6μm の高純度アルミナ多結晶材料について,高温圧縮試験および組織観察を行った。得られた結果を以下に示す。

（1）本試験条件内で,塑性変形が可能な低歪速度域と脆性的な高歪速度域に分けられる。

（2）変形応力は,同じ歪速度では試験温度が高いほど低く,同じ試験温度では歪速度が高いほど高い。

（3）低歪速度域での変形における変形応力の温度依存性から求めた活性化エネルギーは,アルミニウムイオンの粒界拡散における活性化エネルギーとほぼ一致する。

（4）低歪速度域での変形において,応力誘起結晶粒成長が生じる。

（5）低歪速度域での変形中に空隙が主に粒界三重点から生じ,その面積率の増加は歪量にほぼ比例する。

（6）空隙は,アコモデーションを伴わない結晶粒界すべりにより,粒界三重点に生成,成長するものと考えられる。

参考文献

1）R. C. Folweiler：J. Appl. Phys., **32** (1961), 773.
2）P. Shahinian：J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971), 67.
3）D. J. Gooch and G. W. Groves：J. Am. Ceram. Soc., **55** (1972), 105.
4）R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer：J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), 46.
5）A. H. Heuer, N. J. Tighe and R. M. Cannon：J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), 53.
6）R. A. Page, J. Lankford and S. Spooner：J. Mater. Sci., **19** (1984), 3360.
7）A. H. Chokshi and J. R. Porter：J. Mater. Sci., **21** (1986), 705.

8）R. A. Page, J. Lankford and K. S. Chan：J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987), 137.
9）R. A. Page and K. S. Chan：J. Mater. Sci. Lett., **8** (1989), 938.
10）K. S. Chan and R. A. Page：J. Mater. Sci., **25** (1990), 4622.
11）A. G. Robertson, D. S. Wilkinson and C. H. Caceres：J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), 915.
12）D. S. Wilkinson, C. H. Caceres and A. G. Robertson：J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), 922.
13）A. Xu and A. A. Solomon：J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992), 985.
14）C. R. Blanchard and R. A. Page：J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992), 1612.
15）C. R. Blanchard and K. S. Chan：J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993), 1651.
16）R. M. Cannon and R. L. Coble：Deformation of Ceramic materials, Plenum, (1974).
17）J. R. Porter, W. Blumenthal and A. G. Evans：Acta Metal., **29** (1981), 1899.
18）B. J. Dalgleish, S. M. Jhonson and A. G. Evans：J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984), 741.
19）W. R. Cannon and T. G. Langdon：J. Mater. Sci., **18** (1983), 1.
20）F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno：Adv. Mater., **1** (1986), 259.
21）F. Wakai：Br. Ceram. Trans. J., **88** (1989), 205.
22）T. G. Nieh, C. M. McNally and J. Wadsworth：JOM., **41** (1989), 31.
23）Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Acta Metal. Mater., **40** (1992), 2943.
24）Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Mater. Sci. Eng., **A176** (1984), 447.
25）Z. C. Wang, T. J. Davies and N. Ridley：Third Euro-Ceramics, Faenza Editrice Iberica S. L., (1993), 681.
26）L. A. Xue and I-W. Chen：J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996), 233.
27）K. A. Berry and M. P. Harmer：J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986), 143.
28）A. W. Thompson：Metallography, *5* (1972), 366.
29）A. K. Mukherjee, J. E. Bird and J. E. Dorn：Trans. ASM, **62** (1969), 155.
30）H. J. Frost and M. F. Ashby：Deformation-mechanism maps, Pergamon Press, (1982), 98.
31）J. Wang and R. Raj：Acta Metal. Mater., **39** (1991), 2909.
32）J. P. Poirier（小口醇訳）：結晶の高温塑性, 養賢堂,(1980),178.
33）J. A. Williams：Philos. Mag., **15** (1967), 1289.
34）A. H. Cottrell：Trans. AIME, **212** (1961), 191.
35）C. Zener：Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, (1948), 158.
36）R. C. Gifkins：Fracture, chapman and Hall, (1959), 579.
37）D. S. Wilkinson and C. H. Caceres：Acta Metal., **32** (1984), 1335.

第５章　アルミナ・ジルコニア二相セラミックスの超塑性における粒界すべりの寄与

５．１．緒言

極微細な多結晶粒組織を有する種々のセラミックス材料において，超塑性の発現が報告されている[1-3]。高純度のアルミナにおいては，粒成長が著しいために，超塑性は発現しないが[4]，何らかの添加物を含むことにより，大きな塑性変形が可能となる[4-7]。アルミナのマトリックスに正方晶ジルコニア粒子が分散した材料は，ジルコニア強化アルミナ（Zirconia toughened alumina）として知られ，室温付近においては破壊靭性値が高い[8-12]。また，高温においては超塑性が発現する[13-20]。しかしながら，その超塑性変形挙動については，未だに不明な点も多い。

微細結晶粒超塑性は，粒界すべりが重要な役割を果たしているとされている。金属材料の場合では，試料表面にあらかじめけがき線を付与しておき，変形後に粒界でのけがき線のずれを測定することにより，粒界すべり量を評価した例が多く報告されている[21,22]。セラミックスにおいても，結晶粒の比較的粗大な材料におけるクリープ変形の場合には，変形後，けがき線のずれから粒界すべりによる歪を測定した例がいくつか報告されている[23-25]。

しかしながら，超塑性が発現するようなセラミックスの場合，結晶粒が微細であり，変形温度が高いことから，このようなけがき線を用いた方法は一般に用いることができない。Martinez ら[15] はアルミナー 20% ジルコニア二相セラミックスの圧縮試験において，また，Wakai ら[13] はジルコニアー 20% アルミナ二相セラミックスの引張試験において，それぞれ，粒内変形の結果をもとにして粒界すべりの寄与率を逆算することにより評価しているが，粒界すべり量を直接測定しているわけではない。セラミックスの

超塑性においても粒界すべりが主な変形機構であると考えられているにもかかわらず，超塑性変形における粒界すべりの寄与を直接評価した報告はほとんどない。

本章では，アルミナー20% ジルコニア二相セラミックスの超塑性変形において，粒界すべりの寄与を明らかにするために，粒内変形の評価とともに，仮想けがき線法およびステレオ写真解析法により，粒界すべり量を評価した結果について述べる。

5．2．実験方法

5．2．1．試料

本実験に用いた試料は，高純度のアルミナ粉末に，3mol% のイットリアを添加したジルコニア粉末を 20mass% 混合して焼結した複合材であり，日立化成工業株式会社にて作製された。焼結温度は 1550℃であり，焼結助材は用いていない。受取材の化学組成を Table 5.1 に示す。SiO_2など，不純物の組成は，合計で 0.01mass% 程度である。試料は受取状態で，10mm × 5mm × 5mm の直方体に研削加工されている。

Table 5.1 Chemical conposition of the specimen (mass%)

Al_2O_3	ZrO_2	Y_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O
80.28	18.56	1.150	0.004	0.002	0.003

5．2．2．組織観察

試料の断面をエメリーペーパーとダイヤモンドペーストで機械的に鏡面研磨し，熱腐食と Au-Pd 蒸着を施して走査電子顕微鏡（日本電子株式会社，S840A）により観察した。熱間腐食の条件は 1300℃-3.6ks とした。

試料組織を走査電子顕微鏡で観察し，その組織写真から結晶粒のリニアインターセプト径を画像解析装置を用いて評価した。

5．2．3．高温圧縮試験

$LaCrO_3$ 発熱体の電気抵抗加熱炉およびインストロン型材料試験機（株式会社オリエンテック製，UTM-1T）を用い，1400 または 1500℃の試験温度，$3.3 \times 10^{-5}\,s^{-1}$から

$3.3 \times 10^{-3}\,s^{-1}$の初期歪速度で定速圧縮試験を行った。試験温度に昇温後，600 s 間保持してから試験を開始した。

5．2．4．粒内変形の評価

粒内変形の全歪に対する寄与は，圧縮試験後の断面組織における結晶粒のアスペクト比から評価した。圧縮方向に対して垂直方向と水平方向について，結晶粒のリニアインターセプト径を測定し，そのアスペクト比を求めた。粒内変形による歪E_g は次式で表される[26,27]。

$$E_g = 1 - (R_o / R)^{(2/3)} \tag{5.1}$$

ここで，R_oは変形前のアスペクト比，R は変形後のアスペクト比である。本実験の場合，変形前の結晶粒は等軸粒形状であるため，

$$R_o = 1 \tag{5.2}$$

としてよい。したがって，粒内変形による歪E_gは，

$$E_g = 1 - R^{(-2/3)} \tag{5.3}$$

より評価できる。

5．2．5．粒界すべり量の測定

（1）仮想けがき線法

粒界すべり量を測定する場合，金属材料では，あらかじめ研磨した試料表面にけがき線を引いておき，変形後にその線が粒界でずれている量を測定する方法がよく用いられる。しかし，本材料の場合，結晶粒径が 1μm 程度と微細であり，試験温度が高いためにけがき線を引いても試験中にほとんど消失してしまうため，この方法は，用いることができない。

そこで，変形前後の組織変化が著しく生じないことに注目し，Fig. 5.1 に示すような仮想けがき線を想定することを試みた。すなわち，変形前の試料側面における組織写真上に仮想のけがき線を描き，変形後，同一視野の組織写真において，変形前と対応する各結晶粒について，このけがき線を描き直す。そして，各粒界でのけがき線の圧縮方向へのずれを測定した。なお，粒界すべりによって隣接する粒の下に隠れた結晶粒については，粒内変形のデータを考慮して，その形状を推定した。

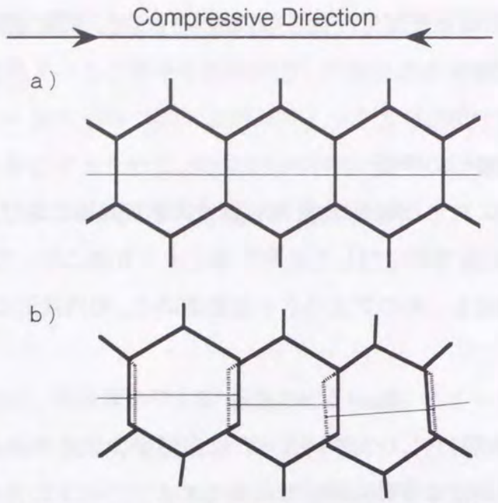


Fig. 5.1 Schematic illustrations of the imaginary scratch line method for estimation of grain boundary sliding. (a): before and b): after the compression test)

（２）ステレオ写真解析法

圧縮試験前にあらかじめ鏡面研磨した試料側面は，圧縮変形により，粒界すべりによって，結晶粒間に段差が生じる。この段差を，試料表面のステレオ写真解析法で測定することによって粒界すべり量を測定することを試みた。

側面を鏡面研摩，および熱腐食した試料に公称歪で38%の圧縮変形を加えた。その試料表面にAu-Pdを蒸着し，さらに1000℃で600 s間の熱処理を施すことによって，Fig. 5.2のように，Au-Pd粒子が適度に分布し，各粒子をマーカーとして用いることができる。このような試料を走査電子顕微鏡を用いて同一の表面領域を傾斜角の異なる二つの条件で写真撮影した。なお，本実験では，傾斜角の差は20°とした。これらの写真から，Fig. 5.3のように各Au-Pd粒子の基準面からの相対的高さ h を次式

$$h=(x'-x)\ /\ 2M\sin\theta \qquad (5.4)$$

から計算することができる。ただし，$x'-x$ は両写真での同一粒子の変位差，M は写真の倍率，θ は基準面からの傾斜角（基準面は入射電子ビームに垂直な面としているので，θ は撮影傾斜角の半分となる）である。Fig. 5.3に示されるように，各結晶粒の表面は変形後も平面であると仮定し，各粒子の空間における座標を（x，y，h）と

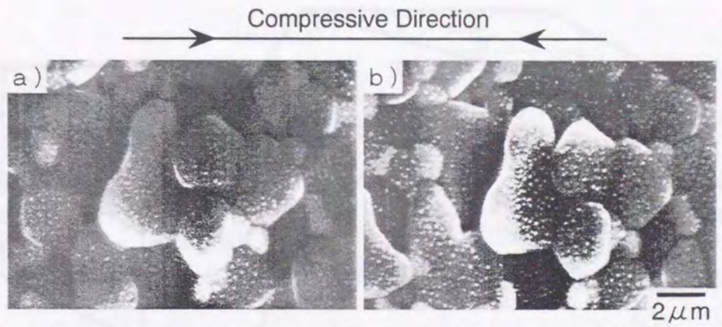


Fig. 5.2 Stereographs of the surface of the specimen deformed at 1500°C by 38%. (a):tilt angle $\theta=-10°$, b):tilt angle $\theta=+10°$)

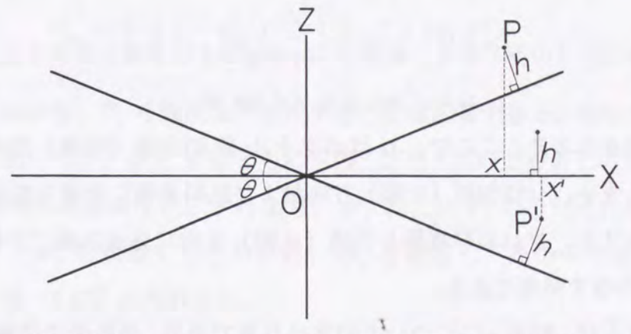


Fig. 5.3 Schematic illustration of a principle for stereo analysis.

すると，β_0，β_1，β_2 を係数とし，x，y，h の間に一次的な関係式

$$h=\beta_0+\beta_1 x+\beta_2 y \qquad (5.5)$$

が成り立つ。各粒子について式（5.4）により算出した高さ h の値より，最小二乗法により回帰平面の式を求める（求め方については付録参照）。この平面式は，（x，y，h）座標系における各結晶粒表面を表していることになる。このようにして得られた各結晶粒の平面式を用いて粒界での段差を算出することができる。

次に，Fig. 5.4のような引張試験における粒界すべりの模式図を示す（本実験は圧縮試験にて評価したが原理的には引張試験と同じである）。変形中にベクトル S の粒界すべりが生じたとする。そのうち，引張（圧縮）方向の変形に寄与するのは，引張（圧縮）

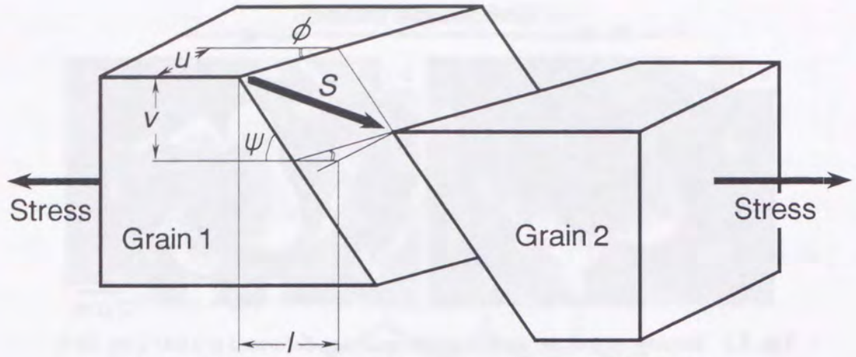


Fig. 5.4 Schematic illustration for measuring grain boundary sliding.

方向に平行な成分 l のみである。成分 l は，Fig. 5.4 に示されるように，

$$l = u / \tan \phi + v / \tan \Psi \tag{5.6}$$

の関係式で表される[28]。ここで，u はベクトル S の引張（圧縮）方向に垂直で試料表面に平行な成分，v は引張（圧縮）方向および試料表面に垂直な成分である。ϕ は試料表面における，Ψ は試料表面と引張（圧縮）方向に垂直な面における粒界と引張（圧縮）方向のなす角度である。

式 (5.6) の l は，粒界一つについてのすべり量である。変形後の組織写真において，長さ L の線分を想定する。この線分が横切る粒界の数を n 個とすると，変形によって，この線分における粒界すべり量 L_{gbs} は，各粒界でのすべり量 l_k の総和，

$$L_{gbs} = \sum_{k=1}^{n} l_k$$

$$= \sum_{k=1}^{n} (u_k / \tan \phi_k + v_k / \tan \Psi_k) \tag{5.7}$$

で表される。ここで，u_k，ϕ_k，v_k，および，Ψ_k は，k 番目の粒界における u，ϕ，v，および，Ψ である。

粒界すべりによる公称歪 E_{gbs} は，

$$E_{gbs} = L_{gbs} / L_o \tag{5.8}$$

で定義される。ここで，L_o はこの線分の変形前の長さである。試料が均一に変形していると仮定すると，

$$E_{tot} = (L_o - L) / L_o \tag{5.9}$$

としてよいから，したがって，式 (5.8) は，式 (5.7) と式 (5.9) から，

$$E_{gbs} = (1 - E_{tot}) \sum_{k=1}^{n} (u_k / L \tan \phi_k + v_k / L \tan \Psi_k) \tag{5.10}$$

となる。

ここで，変形方向と垂直な方向への粒界すべりが同等の頻度で生じると仮定すると，

$$\sum_{k=1}^{n} u_k / \tan \phi_k = \sum_{k=1}^{n} v_k / \tan \Psi_k \tag{5.11}$$

としてよい[29]から，

$$E_{gbs} = 2 (1 - E_{tot}) \sum_{k=1}^{n} (v_k / L \tan \Psi_k) \tag{5.12}$$

となる。しかしながら，Ψ_k を精度よく測定することは困難である。実際の変形に寄与する試料内部においては，ϕ と Ψ はともに引張（圧縮）方向と粒界とのなす角度であり，物理的な意味に相違はない。すわなち，ϕ_k および Ψ_k のそれぞれ平均値は等しくなる。そこで，Ψ_k を測定する代わりに，ϕ_k を測定し，その平均値 ϕ_{Ave} を用いた。すわなち，式 (5.12) の代わりに，

$$E_{gbs} = 2 (1 - E_{tot}) \sum_{k=1}^{n} (v_k / L \tan \phi_{Ave}) \tag{5.13}$$

を用いることにより，各粒界における段差 v_k，および圧縮方向と粒界のなす角度 ϕ_k を測定することによって，粒界すべり量を求めることができる。線分１０本について測定し，最大値と最小値を除いた平均値を採用した。

５．３．結果

５．３．１．高温圧縮試験

いくつかの条件における圧縮試験で得られた応力－歪曲線を Fig. 5.5 に示す。本実験のいずれの条件においても，40% 以上の圧縮変形が可能であった。ただし，1400℃の場合，初期歪速度が $8.4 \times 10^{-4} s^{-1}$ 以上では，荷重が試験機の容量を越えるために，圧縮試験を行っていない。

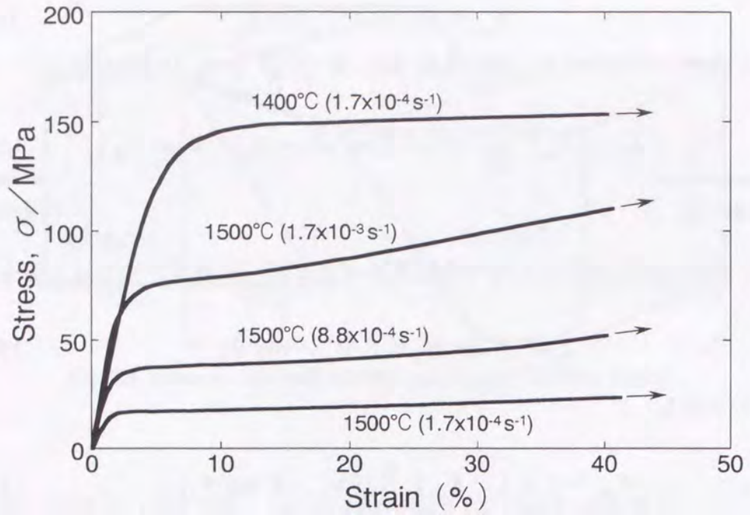


Fig. 5.5 Stress-strain curves during compressive deformation at high temperatures for alumina-20%zirconia ceramics.

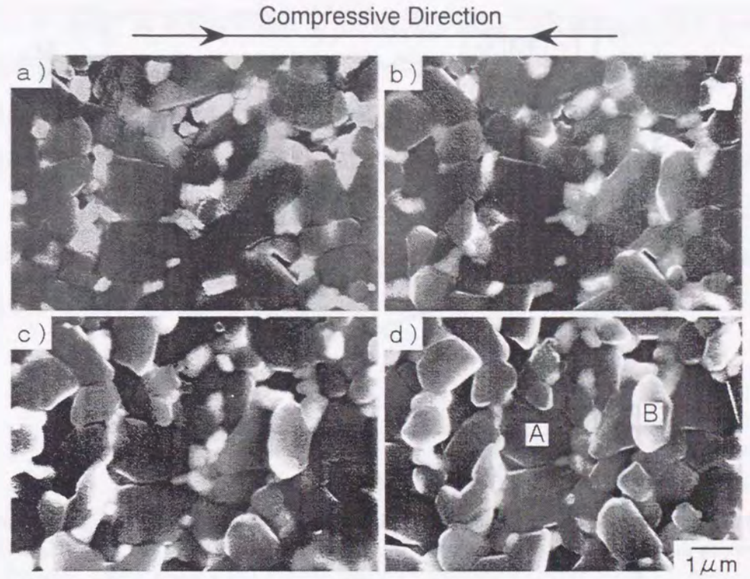


Fig. 5.6 Microstructural change during deformation at 1400°C and the initial strain rate of $1.7x10^{-4}s^{-1}$. (a):before test, b): $\varepsilon = 9.3\%$, c): $\varepsilon = 18\%$, d): $\varepsilon = 28\%$, A: a submerged grain by the deformation, B: a projected grain by the deformation)

５．３．２．変形による組織変化

（１）組織変化

試験温度 1400℃，歪速度 $1.7 \times 10^{-4}s^{-1}$ における圧縮試験において，試料中心部の同一部位における組織の変化を Fig. 5.6 に示す。黒く観察される粒がアルミナであり，白く観察される粒がジルコニアである。変形前においては，それぞれの粒の平均リニアインターセプト径は，アルミナ粒が 0.9μm，ジルコニア粒が 0.4μm であった。

変形が進むにしたがって，各結晶粒は，その形状はあまり変化していないにもかかわらず，試料内部に入り込む結晶粒（たとえば，Fig. 5.6 における結晶粒Ａ）や突出する結晶粒（結晶粒Ｂ），および，隣接する結晶粒と粒界で位置がずれた結晶粒が観察される。すなわち，粒界すべりが認められた。

しかし，20%を越える変形によっても，粒界またはその三重点におけるキャビテイはほとんど生じていなかった。

（２）粒内変形の評価

変形量が大きい場合には，ジルコニア結晶粒に比べて粗大なアルミナ結晶粒において，圧縮方向に垂直方向に少し伸長する傾向が観察された。試験温度 1400℃，歪速度 $1.7 \times 10^{-4}s^{-1}$ における高温圧縮試験において，圧縮方向に対して垂直方向と水平方向について，圧縮変形によるアルミナ結晶粒のリニアインターセプト径の変化を Fig. 5.7 に示す。変形とともに，圧縮方向に対し，平行な方向ではやや小さくなり，垂直な方向では大きくなっている。すなわち，アスペクト比は大きくなり，圧縮方向に垂直に伸長していることがわかる。

また，種々の条件で歪量 38% まで圧縮試験した後におけるアルミナ結晶粒の平均リニアインターセプト径を Fig. 5.8 に示す。いずれの試験条件の場合でも，リニアインターセプト径は，変形が進むにつれてほぼ同様の変化を示しているが，歪量が 38% におけるリニアインターセプト径は，初期歪速度が $10^{-3}s^{-1}$ 以上では，初期歪速度が高いほど，垂直方向，水平方向ともにリニアインターセプト径は大きくなっていた。これは初期歪速度が高くなるほど，変形応力が高くなるために，粒成長が促進されるものと考えられる。また，歪速度が $10^{-3}s^{-1}$ 以下では，歪速度が低いほど，垂直方向，水平

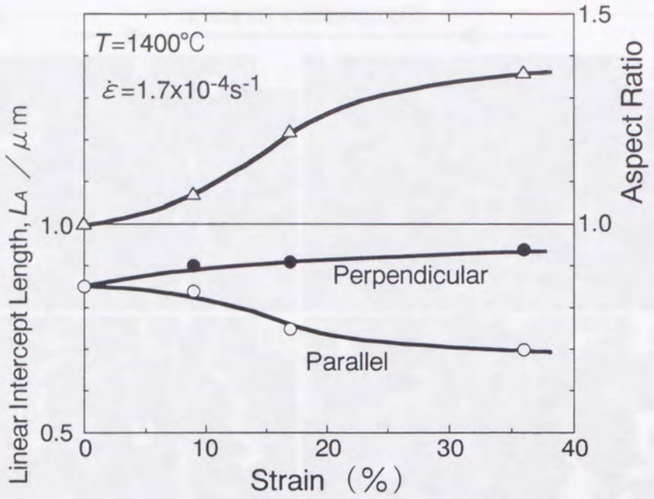


Fig. 5.7 Changes in perpendicular and parallel linear intercept lengths of the alumina grain to the compression direction during deformation at 1400°C and the initial strain rate of $1.7\times10^{-4}s^{-1}$.

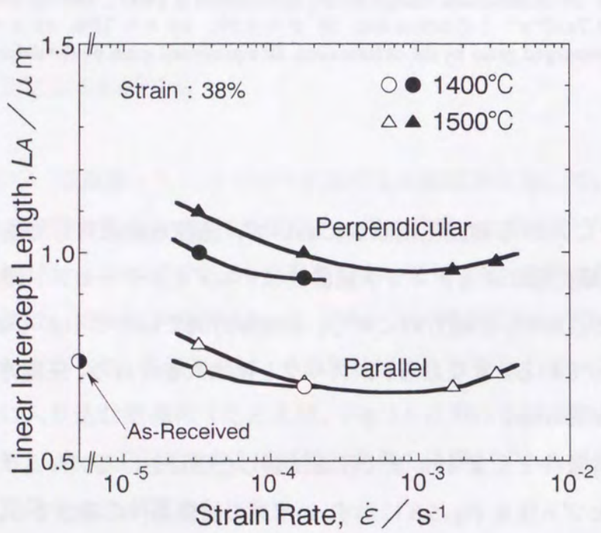


Fig. 5.8 Perpendicular and parallel linear intercept length of the alumina grain to the compression direction deformed by 38% strain under various conditions.

方向ともにリニアインターセプト径は大きくなっていた。これは，歪速度が低いほど試験時間が長くなるために，粒成長が生じたためと考えられる。

さらに，式（5.3）をもとに評価した粒内変形の歪E_g の全歪E_{tot} に対する寄与率をFig. 5.9 に示す。粒内変形の寄与率は，試験条件によらず，ほぼ 50% であった。Martinezらは，同じくアルミナー 20% ジルコニアセラミックスを 1350℃，$3\times10^{-5}\,s^{-1}$ の試験条件で 100% 歪まで圧縮試験を行ったところ，圧縮方向と垂直な方向に結晶粒の伸長が観察され，結晶粒のアスペクト比から求めた粒内変形の全歪に対する寄与率は 38% であったと報告している[15]。したがって，本材料の高温変形においては粒内変形の寄与も重要であることがわかる。

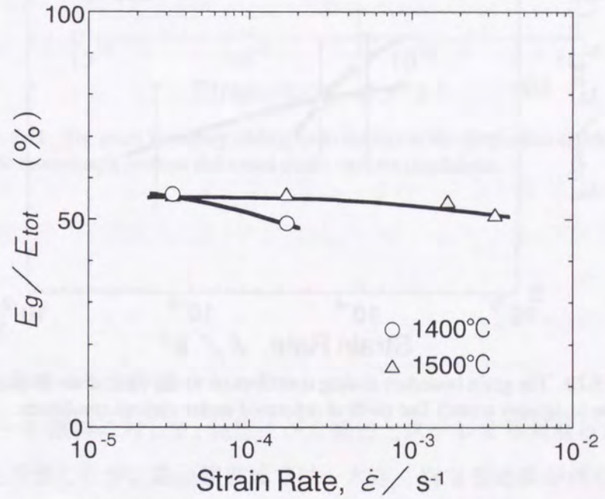


Fig. 5.9 The intragranular strain contribution of the alumina grain to the total strain deformed under various conditions.

5．3．3．粒界すべりの評価

（1）仮想けがき線法

粒界すべり量を測定する場合，金属材料では，あらかじめ研磨した試料表面にけがき線を引いておき，変形後にその線が粒界でずれている量を測定する方法がよく用いられる。これまでに報告されている例では，変形後でも，けがき線が十分に確認されている。しかしながら，本材料の場合には，ダイヤモンドペーストによりけがき線を描いたが，圧縮試験後には消滅した。

種々の条件による圧縮試験において,仮想けがき線法により求めた粒界すべりの寄与率を Fig. 5.10 に示す。試験温度が 1500℃の場合，歪速度が $10^{-4}s^{-1}$ 程度では，粒界すべりの寄与率は約 50% であった。歪速度が高くなると粒界すべりの寄与率はやや低下した。1400℃の場合には，歪速度が高くなると粒界すべりの寄与率は大きく低下した。

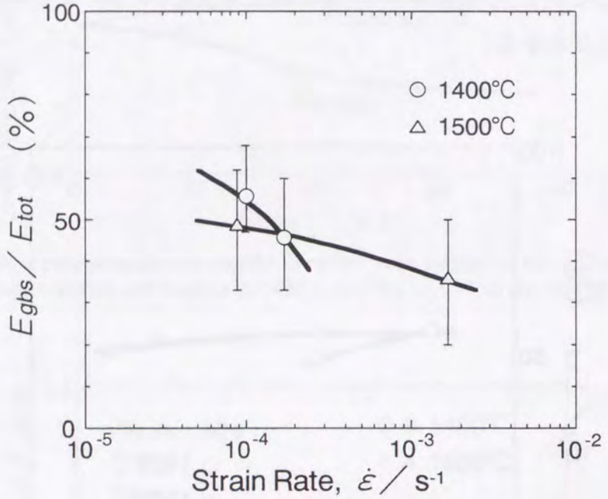


Fig. 5.10 The grain boundary sliding contribution to the total strain estimated by the imaginary scratch line method deformed under various conditions.

（２）ステレオ写真解析法

本実験で測定された試料表面における粒界と圧縮方向のなす角度 ϕ_k の平均値 ϕ_{Ave} は，59° であった。この結果は，Bell と Langdon[30] が測定した試料表面と引張方向に垂直な面における粒界と引張圧縮方向のなす角度 Ψ_k の平均値 Ψ_{Ave},58° とよく一致している。したがって，Ψ_k を測定する代わりに，ϕ_k を測定し，その平均値 ϕ_{Ave} を用いてもよいと考えられる。

ステレオ写真解析法により求めた粒界すべりの寄与率を Fig. 5.11 に示す。試験温度が 1500℃の場合，歪速度が $10^{-4}s^{-1}$ 程度では，仮想けがき線法と同様，粒界すべりの寄与率は約 50% であった。歪速度が高くなると粒界すべりの寄与率はやや上昇した。1400℃の場合は，1500℃の場合と比べて，粒界すべりの寄与率は高かった。

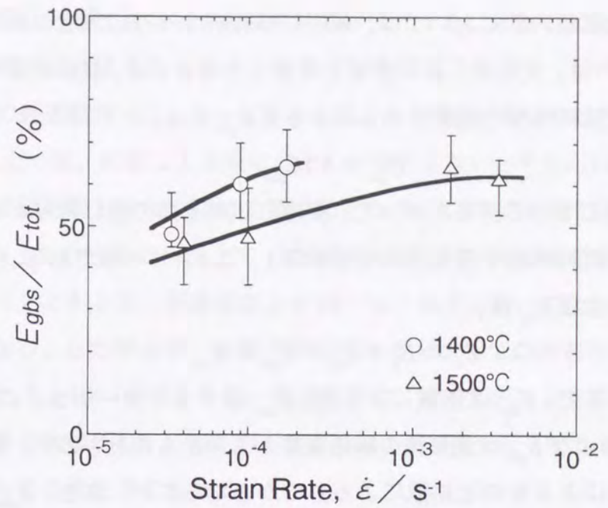


Fig. 5.11 The grain boundary sliding contribution to the total strain estimated by the stereograph method deformed under various conditions.

５．４．考察

５．４．１．粒界すべりの評価

本実験で，同一の試料に対して，仮想けがき線法とステレオ写真解析法の二つの方法で粒界すべりを評価したが，高歪速度域では，大きく異なる結果が得られた。これは，第一の原因として，仮想けがき線法の場合，変形後に隣接する結晶粒の下に一部分が隠れてしまう結晶粒の人為的な取り扱いに誤差が大きくなるためと考えられる。第二の原因として，仮想けがき線法の場合，実際に生じた粒界すべりに対して，試料表面に平行な成分を測定しているために,実際の粒界すべり量よりも小さく評価されたものと考えられる。

Fig. 5.9 に示される粒内変形の結果はアルミナ結晶粒のみを測定している。ジルコニア粒はほとんど変形していないことから，アルミナ粒は体積分率に換算すると全体の 86% であることを考慮して，試料全体の粒内変形による寄与率は Fig. 5.9 に示される結果の 86% と考えられる。

試料表面にある結晶粒は,試料内部の結晶粒と比べて隣接する結晶粒の数が少ないの

で，試料表面と試料内部においては，厳密には粒界すべりの程度が異なると考えられる。Langdon ら[31]は，変形前に試料表面を研磨した場合には，試料表面での粒界すべりによる歪 E'_{gbs} と試料内部の粒界すべりによる歪 E_{gbs} には，

$$E'_{gbs} = 1.1E_{gbs} \tag{5.15}$$

の関係があるとしている。したがって，実際に試料全体の歪に寄与する試料内部での粒界すべりは，試料表面で測定された結果の 1／1.1 とすべきである。

一般に変形の全歪 E_{tot} は，

$$E_{tot} = E_g + E_{dif} + E_{gbs} + E_{cav} \tag{5.16}$$

で表される。ここで，E_{dif} は拡散による歪，E_{cav} はキャビテーションによる歪である。本実験での E_g および E_{gbs} は変形後の組織観察から求められたもので，実際には，E_g は dislocation glide によるものと拡散によるものからなること，また，E_{gbs} も glide によるものと拡散的なものからなると考えられる。これに対し，E_{dif} は結晶粒の形状や相対的な位置の変化など，組織変化を伴わない拡散によるものである。その具体的な拡散機構は明らかではないが，たとえば，粒界拡散により試料上下部分の構成物質が試料側面

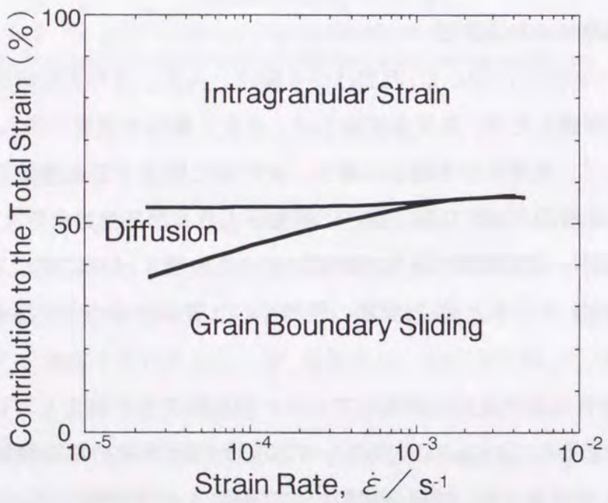


Fig. 5.12 The estimated contributions of the each deformation modes to the total strain during deformation at 1500°C. The intragranular strain contribution is estimated as 86% of the data in Fig. 5.8 and the grain boundary sliding contribution is estimated as 91% (1/1.1) of the data in Fig. 5.10.

近傍に移動することができれば，結晶粒組織が変化することなく試料全体に歪が生じることが理論的には考えられる。

圧縮変形後の組織観察では，キャビティはほとんど観察されなかった。また，歪速度が $10^{-3}s^{-1}$ 以上では，拡散による歪はほとんど寄与しないと考えられるので，全歪は粒内変形による歪と粒界すべりによる歪の和となる。本実験の結果では，粒内変形による寄与率を Fig. 5.9 の結果の 86% とし，試料内部の粒界すべりによる寄与率を Fig. 5.11 の結果の 1／1.1 とすると，歪速度が $2 \times 10^{-3}s^{-1}$ 程度においては，両寄与率の和はほぼ 100% となる。したがって，全体の歪に対する 1500℃での各寄与率は Fig. 5.12 のように評価される。$10^{-3}s^{-1}$ より低い歪速度では，粒内変形による寄与率と粒界すべりによる寄与率の和は 100% に満たない。これは，歪速度が低くなるほど，拡散による寄与が大きくなるためと考えられる。

5．4．2．変形における粒界すべりの寄与

アルミナージルコニア二相セラミックスにおいては，粒界はアルミナ／アルミナ，アルミナ／ジルコニアおよびジルコニア／ジルコニアの３種類が存在する。変形後，いずれの界面においても空隙が生じていないことから，界面の種類により移動度の程度に相違がある[16]ものの，３種類の界面とも粒界すべりは生じていると考えられる。本実験の結果における粒界すべりの寄与率は，３種類の界面を含む全体の平均値として求められたものである。

金属材料の場合，たとえば，松本らがけがき線法により求めた，Al-Zn-Mg 合金の超塑性変形における粒界すべりの寄与率は約 70% であった[21]。また，Furushiro と Hori は，Sn-Pb 共晶合金および Al-Cu 共晶合金において，粒界すべりの寄与率は変形応力の歪速度依存指数にほぼ比例して上昇し，超塑性が顕著に現れる条件では，粒界すべりの寄与率は 70 ～ 80% であったと報告している[22]。アルミナー 20% ジルコニア二相セラミックスにおいては Martinez らが，1350℃，$3 \times 10^{-5}s^{-1}$ の圧縮試験における粒内変形の結果から逆算して求めた粒界すべりの寄与率は 62% であった[15]。また，ジルコニアー 20% アルミナ二相セラミックスにおいては，Wakai と Kato が 1450℃，$10^{-4}s^{-1}$ 程度の引張試験における粒内変形の結果から逆算して求めた粒界すべりの寄与率は，60 ～ 80% であった[13]。

これに対し，本実験で求められた粒界すべりの寄与率は，歪速度に依存するが，40～60% であった。Martinez らおよび Wakai らの結果は，粒内変形の結果から逆算して求めており，拡散による変形を考慮していない。$10^{-4}s^{-1}$ 程度の歪速度では，拡散による寄与が含まれると考えられ，ジルコニアー20% アルミナ二相セラミックスにおいても粒界すべりによる寄与は，むしろ本実験での結果に近いと予想される。

本実験で求められたアルミナー20% ジルコニア二相セラミックスにおける粒界すべりの寄与率は 40～60% であり，金属材料における超塑性の場合と比べると少し低いが，セラミックスの超塑性においても，粒界すべりが大きく寄与していると考えられる。

5．5．結言

アルミナ／ジルコニア二相セラミックスについて，高温圧縮試験および組織観察を行い，粒内変形の評価とともに，仮想けがき線法およびステレオ写真解析法により，粒界すべり量を評価した。得られた結果を以下に示す。

（1）試験温度 1400 および 1500℃において，大きな圧縮変形が可能である。

（2）圧縮変形中に粒界すべりが生じる。またアルミナ結晶粒は，圧縮方向に垂直な方向へ少し伸長する。

（3）ステレオ写真解析法により試料表面での粒界すべりによる歪を測定し，試料表面と内部での相違に起因する補正を考慮して，全歪に対する粒界すべりの寄与率を評価することができる。

（4）1500℃における全歪に対する粒界すべりの寄与率は，40～60% であり，歪速度が高くなると粒界すべりの寄与率は上昇する。

参考文献

1）F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno：Adv. Mater., **1** (1986), 259.
2）F. Wakai：Br. Ceram. Trans. J., **88** (1989), 205.
3）T. G. Nieh, C. M. McNally and J. Wadsworth：JOM., **41** (1989), 31.
4）Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Acta Metal. Mater., **40** (1992), 2943.
5）Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Mater. Sci. Eng., **A176** (1994), 447.
6）Z. C. Wang, T. J. Davies and N. Ridley：Third Euro-Ceramics, (1993), 681.
7）L. A. Xue and I-W. Chen：J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996), 233.
8）N. Claussen：J. Am. Ceram. Soc., **59** (1976), 49.

9）U. Dworak, H. Olapinski and G. Thamerus：Sci. Ceram., **9** (1977), 543.
10）S. Hori, M. Yoshimura and S. Somoya：J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986), 169.
11）B. Kibbel and A. H. Heuer：J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986), 231.
12）M. Rühle, A. G. Evans, R. M. Mcmeeking and P. G. Charalambides：Acta Metal., **35** (1987), 2701.
13）F. Wakai and H. Kato：Adv. Mater., **3** (1988), 71.
14）L. A. Xue and I-W. Chen：J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), 3518.
15）R. Martinez, R. Duclos and J. Crampon：Scripta Metal., **24** (1990), 1979.
16）K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Superplasticity in Advanced materials, The Japanese Society for Research on Superplasticity, (1991), 227.
17）J. Wang and R. Raj：Acta Metal. Mater., **39** (1991), 2909.
18）O. Flacher, J. J. Blandin and M. Suery：Mater. Sci. Forum, **170-72** (1994), 403.
19）L. A. Xue and I-W. Chen：J. Am. Ceram. Soc., **73** (1996), 233.
20）岡　宗雄，今井眞二，松浦太一，岡本尚機：日本金属学会誌，**61** (1997), 326.
21）松本賢司，針山典篤，時沢　貢：日本金属学会誌，**45** (1981), 935.
22）N. Furushiro and S. Hori：Trans. JIM. Suppl., **27** (1985), 937.
23）W. M. Armstrong and W. R. Irvine：J. Nucl. Mater., **9** (1963), 121.
24）S. M. Copley and J. A. Pask：J. Am. Ceram. Soc., **48** (1965), 636.
25）L. E. Poteat and C. S. Yust：J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966), 410.
26）W. A. Rachinger：J. Inst. Metals, **81** (1952), 33.
27）Y, Ishida, A. W. Mullendore and N. J. Grant：Trans. Metal. Soc. AIME, **233** (1965), 204.
28）R. N. Stevens：Trans. Metal. Soc. AIME, **236** (1966), 1762.
29）R. L. Bell, C. Graeme-Barber and T. G. Langdon：Trans. Metal. Soc. AIME, **233** (1965), 1648.
30）R. L. Bell and T. G. Langdon：J. Mater. Sci., **2** (1967), 313.
31）T. G. Langdon：Metal. Trans., **3** (1972), 797.

補足．回帰平面式の求め方

β_0，β_1，β_2 を係数として，x，y，h の間に一次的な関係式

$$h=\beta_0+\beta_1 x+\beta_2 y \qquad \text{(A5.1)}$$

が成り立つとして，(x，y) における n 個の各粒子について算出された高さ h の値より，最小二乗法により回帰平面の式を求める。

n 個の測定値

$$\left.\begin{aligned} h_1 &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 y_1 \\ h_2 &= \beta_0 + \beta_1 x_2 + \beta_2 y_2 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ h_n &= \beta_0 + \beta_1 x_n + \beta_2 y_n \end{aligned}\right\} \quad \text{(A5.2)}$$

について，残差平方和

$$S_E = \sum_{i=1}^{n} (h_i - \beta_0 - \beta_1 x_i - \beta_2 y_i)^2 \quad \text{(A4.3)}$$

が最小になるように，最小二乗法により，β_0，β_1，および，β_2 を決定する。その条件式は，

$$\left.\begin{aligned} \partial S_E / \partial \beta_0 &= 0 \\ \partial S_E / \partial \beta_1 &= 0 \\ \partial S_E / \partial \beta_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{(A5.4)}$$

である。式（A5.4）より，β_0，β_1 および β_2 に関する連立方程式

$$\left.\begin{aligned} \beta_0 \sum_{i=1}^{n} 1 + \beta_1 \sum_{i=1}^{n} x_i + \beta_2 \sum_{i=1}^{n} y_i &= \sum_{i=1}^{n} h_i \\ \beta_0 \sum_{i=1}^{n} x_i + \beta_1 \sum_{i=1}^{n} x_i^2 + \beta_2 \sum_{i=1}^{n} x_i y_i &= \sum_{i=1}^{n} x_i h_i \\ \beta_0 \sum_{i=1}^{n} y_i + \beta_1 \sum_{i=1}^{n} x_i y_i + \beta_2 \sum_{i=1}^{n} y_i^2 &= \sum_{i=1}^{n} y_i h_i \end{aligned}\right\} \quad \text{(A5.5)}$$

を解くと，β_0，β_1 および β_2 が決定する。

第６章　アルミナ・ジルコニア二相セラミックスの超塑性変形機構

６．１．緒言

アルミナマトリックスに正方晶ジルコニア粒子が分散した材料は，結晶粒の粗大化が抑制されるために，超塑性の発現が多く報告されている[1-9]。さらに，その超塑性に及ぼすジルコニア添加量の影響やジルコニア粒に添加されたイットリア添加量の影響についても報告されている。

しかしながら，その超塑性変形挙動については，金属材料の超塑性と比べても，未だに不明な点が多い。ある程度のガラス相を粒界に含むセラミックス材料の超塑性に関しては，比較的大きな破断伸びが得られる[10]ことから，多くの研究がなされている。それに比べ，より本質的な超塑性現象と考えられる，粒界にガラス相をほとんど含まないセラミックスの超塑性における変形機構は，粒界すべりが主変形機構であるということ以外は，ほとんど明らかにされていない。一般に，変形機構を考察するためには，変形応力の歪速度依存性（応力指数）や温度依存性（活性化エネルギー）が実験結果から算出されている。しかしながら，応力指数や活性化エネルギーから求められる変形機構は，変形を律速する機構であり，変形に寄与する機構であるとは必ずしも限らない。

これまでの文献の多くにおいて，アルミナ／ジルコニア二相セラミックスの超塑性における応力指数は約 2 と報告されている[1,4,7,8]。最近，Clarisse ら[9]は，アルミナ／ジルコニア複合材料について，1275 から 1400℃の定荷重圧縮クリープ試験において，応力が上昇するとともに，応力指数が 2 から 1 に遷移することを見出している。

本章では，アルミナー 20% ジルコニア二相セラミックスを用いて，超塑性が発現する 1400 から 1600℃の温度において広範囲の歪速度で定速圧縮試験を行い，応力指数と活性化エネルギーを求めた。さらに，第５章における全歪に対する粒界すべりと粒内変形の寄与率に関する結果と併せて，高温変形機構を総括的に考察した。

6．2．実験方法

6．2．1．試料

本実験に用いた試料は，高純度のアルミナ粉末に，3mol% のイットリアを添加したジルコニア粉末を 20mass% 混合して焼結した複合材であり，第５章の実験で用いたものと同一である。化学組成など，試料の詳細については，第５章で述べた。

6．2．2．組織観察

試料の断面をエメリーペーパーとダイヤモンドペーストで機械的に鏡面研摩し，熱腐食と Au-Pd 蒸着を施して走査電子顕微鏡（日本電子株式会社，S840A）により観察した。熱腐食の条件は 1300℃-3.6ks とした。

試料組織を走査電子顕微鏡で観察し，その組織写真から結晶粒のリニアインターセプト径を画像解析装置を用いて評価した。

また，透過電子顕微鏡（株式会社日立製作所，H-9000，加速電圧は 300kV）による組織観察も行った。観察用試料は，厚さ 100μm まで機械的研摩を行い，その後，イオン研摩により処理した。

6．2．3．高温圧縮試験

$LaCrO_3$ 発熱体の電気抵抗加熱炉およびインストロン型材料試験機（株式会社オリエンテック，UTM-1T）を用い，1400～1600℃の試験温度，$4.1 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ から $1.7 \times 10^{-2}\,s^{-1}$ の初期歪速度で定速圧縮試験を行った。試験温度に昇温後，600 s 間保持してから試験を開始した。

一部の試料については，圧縮試験後の組織を走査電子顕微鏡で観察した。

6．3．結果

6．3．1．組織

（１）受取材の組織

走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡で観察した断面組織を Fig. 6.1 に示す。走査電子顕微鏡で観察した組織（a）において，黒く観察される粒がアルミナであり，白く観察される粒がジルコニアである。それぞれの平均リニアインターセプト径は，アルミナ粒が 0.9μm，ジルコニア粒が 0.4μm であった。いずれも結晶粒形状は，ほぼ等軸粒であり，ジルコニア粒の分散はほぼ均一であった。

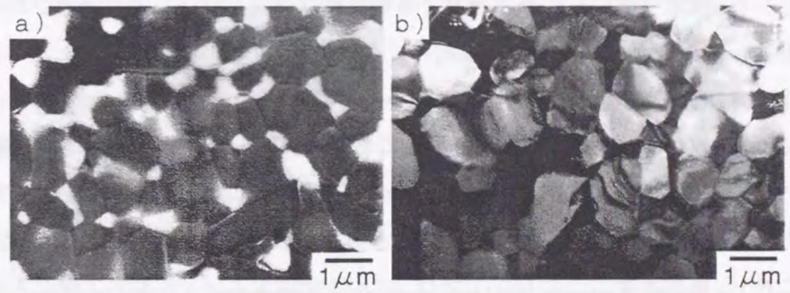


Fig. 6.1 a) : SEM and b) : TEM microstructures of the as-sintered alumina-20%zirconia ceramics.

透過電子顕微鏡で観察した組織（b）においては，白く観察される粒がアルミナであり，黒く観察される粒がジルコニアである。結晶粒界および粒内ともに，析出物などの異相は観察されなかった。また，粒界三重点において，いわゆるアモルファスポケットは，観察されなかった。

さらに，高分解能で観察したアルミナ／ジルコニア粒界を Fig. 6.2 に示す。結晶粒界両側の粒内には，格子縞が粒界まで連続的に観察された。すなわち，結晶粒界には，

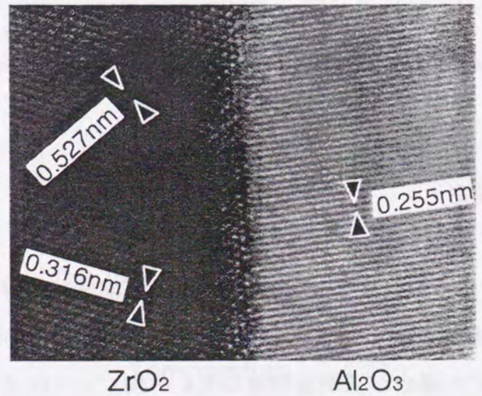


Fig. 6.2 High resolution TEM image showing an interface between ZrO_2 and Al_2O_3 grains.

少なくとも，数原子層以上の厚さを有する粒界相は存在しないことが確認された。同様な結果は，アルミナ／アルミナ結晶粒界にも観察された。

（２）静的粒成長

1400から1600℃の温度で加熱した場合において，アルミナ粒とジルコニア粒の粒径（リニアインターセプト径）の変化をFig. 6.3に示す。加熱温度が焼成温度以下である1400℃と1500℃の場合，10 ks加熱後においても粒成長はほとんど認められなかった。これに対し，焼成温度以上の1600℃では，アルミナ粒およびジルコニア粒ともに，粒成長が認められた。

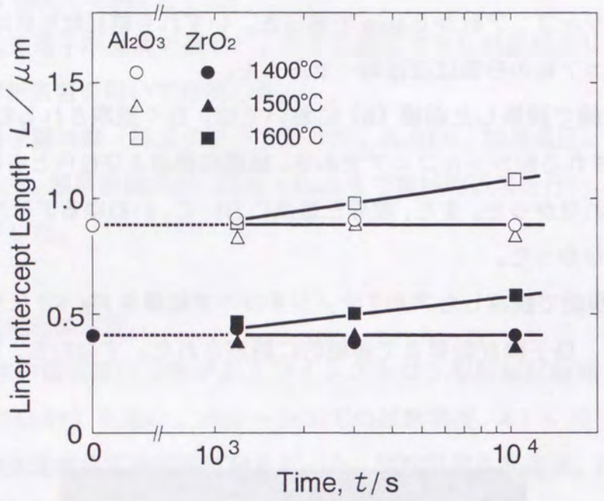


Fig. 6.3 Static grain growth at high-temperatures for alumina-20%zirconia ceramics.

６．３．２．高温変形

（１）温度依存性

初期歪速度 $1.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ での各温度における圧縮試験で得られた応力－歪曲線をFig. 6.4に示す。本実験のいずれの条件においても，40% 以上の圧縮変形が可能であった。ただし，1400℃の場合，初期歪速度が $8.4 \times 10^{-4} s^{-1}$ 以上では，荷重が試験機の容量を越えるために，圧縮試験を行っていない。

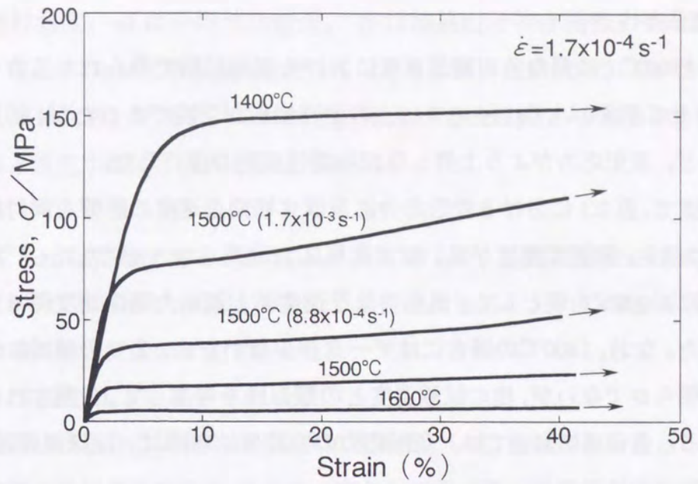


Fig. 6.4 Stress-strain curves during compressive deformation at high temperatures for alumina-20%zirconia ceramics.

各圧縮試験での応力－歪曲線から得た歪0.1における応力の温度依存性をFig. 6.5に示す。同じ初期歪速度においては，試験温度が上昇するとともに変形応力は低下した。

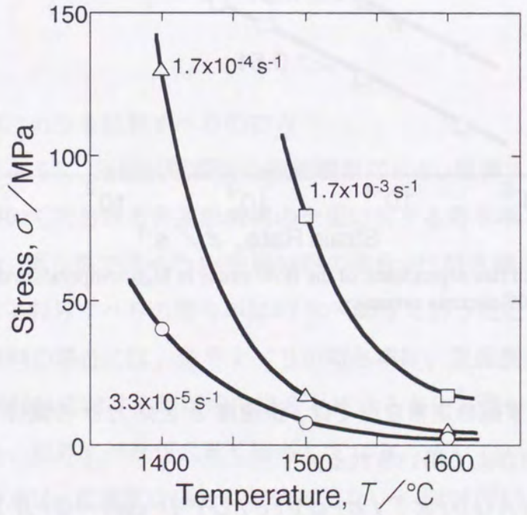


Fig. 6.5 Temperature dependence of the flow stress in high-temperature deformation for alumina-20%zirconia ceramics.

（２）歪速度依存性

試験温度 1500℃での異なる初期歪速度における圧縮試験で得られた応力－歪曲線を Fig. 6.4 に併せて示す。いずれも 40% 以上の塑性変形が可能であったが，初期歪速度が高くなるほど，変形応力がより上昇しながら塑性変形が進行した。

各試験温度で，歪 0.1 における変形応力に及ぼす初期歪速度の影響を両対数で表示して Fig. 6.6 に示す。初期歪速度が高いほど変形応力は高くなった。ただし，本試験範囲において，約 40 MPa を境として，低応力低歪速度側と高応力高歪速度側で歪速度依存性が異なった。なお，1400℃の場合にはデータが少ないため，２つの領域に分割されるか厳密には明らかでないが，他の試験温度との類似性を考慮して，分割されるとした方が自然である。各領域においては，変形応力の歪速度依存性は，ほぼ直線近似できる。

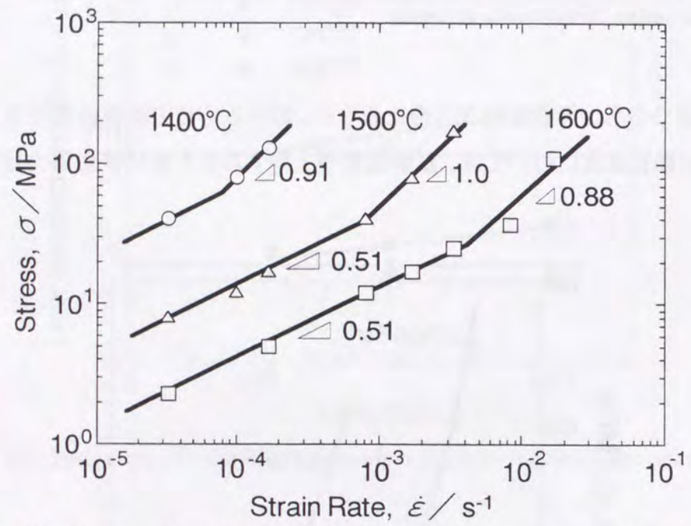


Fig. 6.6 Strain rate dependence of the flow stress in high-temperature deformation for alumina-20%zirconia ceramics.

高温における拡散支配の定常変形では，歪速度 $\dot{\varepsilon}$ と応力 σ の関係を表す構成方程式として，Dorn の式[11]がよく用いられる。

$$\dot{\varepsilon}=(AGb/kT)(b/d)^{p}(\sigma/G)^{n}D_{o}\exp(-Q/RT) \qquad (6.1)$$

ここで，A は定数，G は剛性率，b はバーガースベクトル，k はボルツマン定

数，T は絶対温度，d は平均結晶粒径，p は結晶粒径依存指数，n は応力指数，$D_{o}\exp(-Q/RT)$ は拡散係数（ただし，D_{o}：拡散の振動数項，Q：活性化エネルギー，R：気体定数）である。これから，応力 σ と歪速度 $\dot{\varepsilon}$ の関係は，他の変数が一定であると仮定すれば，次式で記述できる。

$$\sigma=K\dot{\varepsilon}^{m} \qquad (6.2)$$

ここで，K と m は定数である。m は $1/n$ に等しく，歪速度感受性指数と称されている。Fig. 6.6 から求めた m 値は，低応力低歪速度領域においてはほぼ 0.5，高応力高歪速度領域においてはほぼ 1 であった。

（３）みかけの活性化エネルギー

変形のみかけの活性化エネルギーを求める方法として，歪速度を一定として変形応力の温度依存性を算出する方法と，応力を一定として歪速度の温度依存性を算出する方法がある。低応力低歪速度領域と高応力高歪速度領域の両領域を跨がらないように，一定の変形応力で温度依存性を求めた。歪 0.1 におけるいくつかの変形応力について，Fig. 6.6 からその応力値をとる歪速度 $\dot{\varepsilon}$ を読み取り，$\ln(\dot{\varepsilon}T)$ と $1/T$ のプロットを Fig. 6.7 に示す。式（6.1）に従い，この傾きから求めたみかけの活性化エネルギー Q の値は，高応力高歪速度領域においては約 650kJ/mol，低応力低歪速度領域においては約 750kJ/mol であった。

６．４．考察

６．４．１．変形における粒界すべりの寄与

第５章で述べたように，圧縮試験前後の組織観察により，粒界すべりが明瞭に認められた。本材料の 1500℃における各変形機構の全歪に対する寄与率を Fig. 6.8 に示す（この詳細については，第５章で述べた）。金属材料の場合，けがき線法により求められた，超塑性変形における粒界すべりの寄与率は約 70～80% であったと報告されている[12,13]。これに対し，本材料の場合には，粒界すべりの寄与率は，歪速度に依存するが，40～60% であり，金属材料における超塑性の場合と比べると少し低いが，セラミックスの超塑性においても，粒界すべりが大きく寄与している。

粒内変形の寄与率は，歪速度にほとんど依存しない。これに対し，粒界すべりの寄与率は，歪速度とともに少しずつ上昇している。歪速度が約 $10^{-3}s^{-1}$ より小さいところ

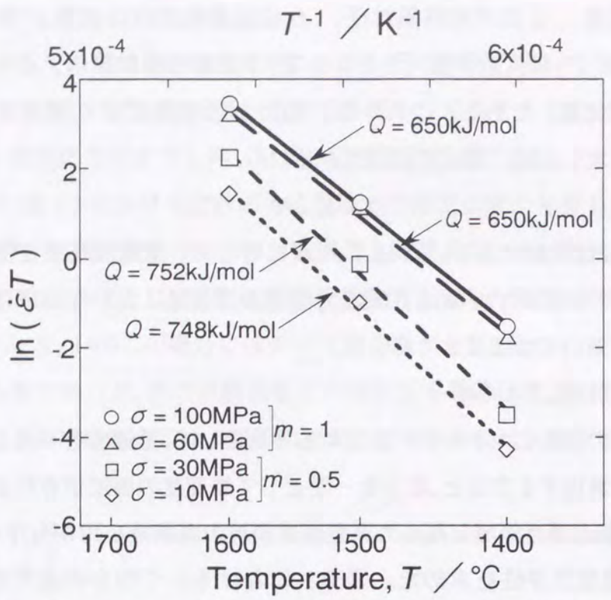


Fig. 6.7 Apparent activation energy of high-temperature deformation for alumina-20%zirconia ceramics.

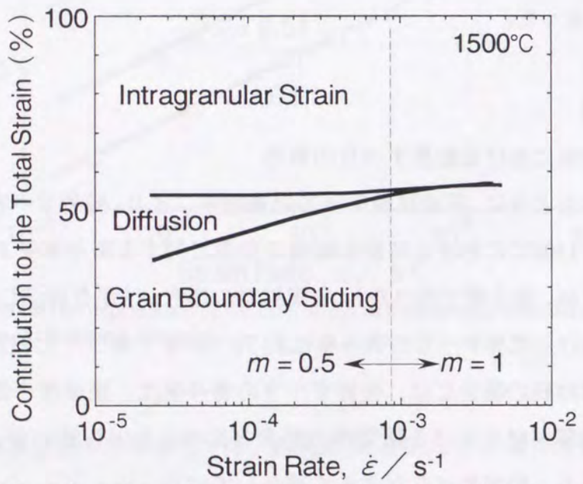


Fig. 6.8 The estimated contributions of each deformation mode to the total strain during deformation at 1500°C.

では，粒内変形の寄与率と粒界すべりの寄与率の和は100%に満たない。これは，歪速度が小さくなるほど，粒内変形と粒界すべりの寄与以外に，拡散の寄与が大きくなるためと考えられる。この歪速度 $10^{-3}s^{-1}$ という値は，ちょうど，変形応力の歪速度感受性指数が0.5から1に変化する歪速度に相当する。

アルミナー20% ジルコニア二相セラミックスの場合には，歪量が40%以上まで，粒界あるいはその三重点に大きな空隙を生じることなく変形が継続された。これに対し，第4章で述べたように，高純度アルミナの場合には，変形の初期から結晶粒界三重点において空隙が生じ,空隙の面積率は歪量とともに直線的に増加することが認められた。すなわち，高純度アルミナおよびアルミナージルコニア二相セラミックスともに高温では粒界すべりが生じるが，アルミナにジルコニアを含むことにより，粒界すべりによって生じた粒界近傍での応力集中を緩和する何らかの付随調整機構が加わり，キャビティの生成が抑制されていることを示唆している。

6．4．2．変形応力の歪速度，温度依存性

アルミナージルコニア二相セラミックス材料においては，超塑性の発現が多く報告されている[1-9]。本実験においても，これら文献における圧縮試験に関する報告内容と類似した結果が得られた。変形応力の歪速度依存指数は0.5または1で，超塑性変形における一般的な値，0.3以上に合致しており，また，変形が粒界すべりによることから，本結果の大きな圧縮塑性変形は超塑性によるものと考えられる。第2，3章のAl-Si系合金を含め，金属材料の超塑性においては，変形応力の歪速度依存指数が0.3以上となるのは限られた歪速度範囲となるのに対し，セラミックス材料における超塑性の場合，比較的広範囲な歪速度範囲において，一定の，なおかつ，0.3以上の歪速度依存指数が一般的に得られている。この点は，金属材料とセラミックスの超塑性における大きな相違の一つである。

(6.1) 式から明らかなように，変形応力と歪速度の関係は，結晶粒径に影響される。応力を加えずに試料を加熱した結果 (Fig. 6.3)，1400℃および1500℃の場合には，結晶粒の粗大化は認められず，1600℃の場合には結晶粒の粗大化が認められた。また，第5章で述べたように，同じ材料について1400℃での圧縮試験におけるアルミナ粒径の歪量の影響を調べた結果，歪量0.1の変形後における粒成長はわずかであった。これら

の結果から，本結果で考察する変形応力の値は，いずれも変形の初期における値であり，変形誘起粒成長（動的粒成長）の影響も含めて歪速度と変形応力の関係に及ぼす結晶粒粗大化の影響は小さく，変形前における結晶粒径の値を用いて考察してよいと考えられる。

一般に，粒界拡散クリープなどは試験中の個々の瞬間における変形機構となり，これに対し，超塑性は粒界拡散クリープなどの変形機構によってもたらされる変形応力に対する高い歪速度依存性による変形の安定化を必要条件として得られる現象と考えられる。本試験範囲において，約 40 MPa を境として，低応力低歪速度側と高応力高歪速度側で歪速度依存性が異なった。m 値は，低応力低歪速度領域においてはほぼ 0.5，高応力高歪速度領域においてはほぼ 1 であった。このことは，本試験範囲のいずれにおいても同様に大きな塑性変形が可能であるものの，二つの領域において，変形機構に何らかの相違があることを示唆している。また，応力が高くなるに伴い，m 値が 0.5 から 1 に遷移する結果は，試験温度と試験方法が異なるにもかかわらず，Clarisse らの結果[9]とよく一致している。

変形のみかけの活性化エネルギーは，低応力低歪速度領域においては約 750 kJ/mol，高応力高歪速度領域においては約650 kJ/mol の値であった。二つの領域でみかけの活性化エネルギーが異なり，高応力高歪速度側の方で値が低いことも，Clarisse らの結果[9]とよく一致している。高純度アルミナの場合，みかけの活性化エネルギーは 427 kJ/mol であることから，アルミナにジルコニウム粒が添加されることにより，活性化エネルギーが大きく上昇する。この結果は，他の結果[4, 9, 14]ともよく一致している。また，本材料におけるみかけの活性化エネルギーの値は Table 6.1 に示すアルミナの各変形機構による活性化エネルギーの文献値[15]と比較すると，いずれの変形機構における活性化エネルギーの値よりかなり大きい。イットリアを添加した正方晶ジルコニアの各変形機構による活性化エネルギーはほとんど報告されていない[16]が，そのような多結晶ジルコニアの高温変形における実験値，約 550 kJ/mol[17, 18]と比べても，本材料におけるみかけの活性化エネルギーは大きい。このジルコニア添加に伴う活性化エネルギーの上昇は，アルミナに微量のジルコニアやチタニアを添加した場合の焼結挙動においても認められている[19]。

（6.1）式を基にして，歪速度と変形応力の関係から，本材料の変形を律速する変形

Table 6.1 Material constants for alumina [15]

Constants	Values
Atomic volume : Al, Ω_{Al} ／m^3	2.13×10^{-29}
Atomic volume : O, Ω_O ／m^3	1.42×10^{-29}
Lattice diffusion: Oxygen ion	
Diffusivity, D_v ／$m^2 \cdot s^{-1}$	$0.19 \exp(-Q_v / RT)$
Activation energy, Q_v ／kJ · mol^{-1}	636
Lattice diffusion: Aluminum ion	
Diffusivity, D_v ／$m^2 \cdot s^{-1}$	$2.8 \times 10^{-3} \exp(-Q_v / RT)$
Activation energy, Q_v ／kJ · mol^{-1}	477
Boundary diffusion: Oxygen ion	
Diffusivity, δD_b ／$m^3 \cdot s^{-1}$	$10^{-8} \exp(-Q_b / RT)$
Activation energy, Q_b ／kJ · mol^{-1}	380
Boundary diffusion: Aluminum ion	
Diffusivity, δD_b ／$m^3 \cdot s^{-1}$	$8.6 \times 10^{-10} \exp(-Q_b / RT)$
Activation energy, Q_b ／kJ · mol^{-1}	419

機構を考察することができる。3mol% のイットリアを添加した正方晶ジルコニア多結晶体の高温変形においても，低応力低歪速度側と高応力高歪速度側で歪速度依存性が異なる結果が報告されている[18]。しかしながら，低応力低歪速度領域においては応力指数が 3，高応力高歪速度領域においては 2 である。本実験の結果は，両領域での応力指数が異なっていることから，ジルコニア粒に関与した変形機構が，材料全体の変形を律速しているとは考えにくい。

アルミナについて，格子拡散クリープモデルによる理論式

$$\dot{\varepsilon} = 14\,\sigma\Omega D_v / kTd^2 \qquad (6.3)$$

および，粒界拡散クリープモデルによる理論式

$$\dot{\varepsilon} = 14\,\sigma\Omega\pi\delta D_b / kTd^3 \qquad (6.4)$$

に Table 6.1 の各定数および結晶粒径の測定結果を代入して変形応力と歪速度の関係を計算すると，Fig. 6.9 のようになる。ここで，Ω は拡散種の原子容，D_v は格子拡散係数，δ は粒界の幅，D_b は粒界拡散係数である。実験値は，アルミニウムイオンの

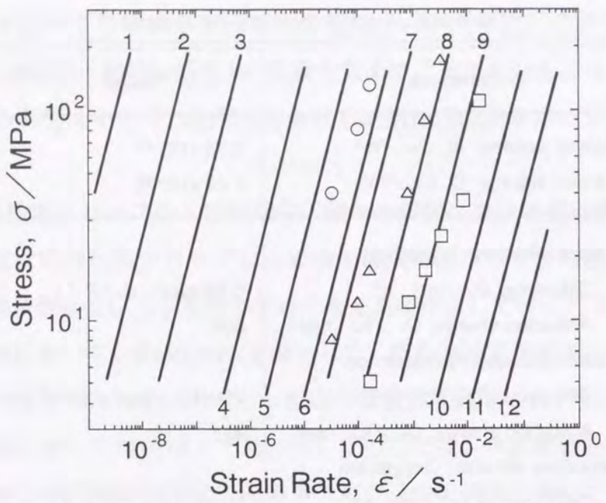


Fig. 6.9 Comparison of experimental data (○:1400°C, △:1500°C, □:1600°C) and caluculation by various creep models. (1:Lattice diff. of O-1400°C, 2:-1500°C, 3:-1600°C, 4:Lattice diff. of Al-1400°C, 5:-1500°C, 6:-1600°C, 7:Boundary diff. of Al-1400°C, 8:-1500°C, 9:-1600°C, 10:Boundary diff. of O-1400°C, 11:-1500°C, 12:-1600°C)

粒界拡散クリープモデルによる計算値と最もよく一致している。したがって，変形応力の歪速度依存性から求められる変形律速機構は，高応力高歪速度領域においては，応力指数 n が1であることも考慮して，アルミニウムイオンの粒界拡散である。

これに対し，低応力低歪速度領域では応力指数 n は1とは異なる。Cannon らは，MgO を 0.25% 添加したアルミナ多結晶材料の高温変形挙動を調べて，高歪速度域では $n=1$ であるが，低歪速度域では $n=1.5$ の結果を得ており[20]，この低速度域での変形機構は，界面反応律速拡散クリープとしている[21]。本材料の低応力定歪速度領域においても，変形応力の歪速度依存性から求められる変形律速機構は，界面反応律速拡散クリープと同様の粒界拡散と推察される。

これまでの結果を低応力低歪速度領域と高応力高歪速度領域に分けて，Table 6.2 に整理した。

6．4．3．低応力低歪速度領域での変形機構

前述のように，低応力定歪速度領域では，変形に寄与する機構は，粒内変形，粒界すべりおよび粒界拡散である。また，変形応力と歪速度の関係から求められる変形律速

Table 6.2 Deformation mechanism of alumina-20%zirconia ceramics at 1500°C

Strain rate Stress	$< 1\times10^{-3}$ s^{-1} < 40 MPa	$> 1\times10^{-3}$ s^{-1} > 40 MPa
n (m) value Activation energy	2 (0.5) 750 kJ/mol	1 (1) 650 kJ/mol
Contributing mechanism to deformation	· Grain boundary sliding · Intragranular strain · Grain boundary diffusion	· Grain boundary sliding · Intragranular strain
Rate controlling mechanism	Grain boundary diffusion	Grain boundary diffusion

機構は，粒界拡散である。両結果をまとめると，低応力低歪速度領域における変形機構は，粒内変形，粒界すべりおよび粒界拡散である。変形は粒界拡散により律速される。

6．4．4．高応力高歪速度領域での変形機構

高応力高歪速度領域における変形応力と歪速度の関係から求められた律速変形機構は，アルミニウムイオンの粒界拡散である。これに対し，変形後の組織変化から，変形機構は粒内変形と粒界すべりであるという結果が得られた。ここで，両結果を比較してみると，粒界拡散が変形機構となっているか否か，一見矛盾した結果となっている。これは，粒界拡散は変形機構の一つであり，ただし，変形を律速する機構であるために，変形には量的にほとんど寄与しないためと説明できる。

すなわち，高応力高歪速度領域での変形機構は，粒内変形および粒界すべりであり，変形はアルミニウムイオンの粒界拡散により律速される。

6．5．結言

アルミナ／ジルコニア二相セラミックスについて，高温圧縮試験および組織観察を行い，第5章の結果と併せて変形機構を考察した。得られた結果をまとめると，

（1）同じ初期歪速度においては，試験温度が上昇するとともに変形応力は低下する。

（2）同じ試験温度においては，初期歪速度が高くなるほど変形応力は高くなる。変形

応力の歪速度依存性は約 40MPa を境として異なり，歪速度感受性指数は，低応力低歪速度領域においてほぼ 0.5，高応力高歪速度領域においてほぼ 1 である。

（3）変形におけるみかけの活性化エネルギーは，低応力低歪速度領域においては約 650kJ/mol，高応力高歪速度領域においては約 750kJ/mol の値である。

（4）低応力低歪速度領域における変形機構は，粒内変形，粒界すべりおよび粒界拡散である。変形は粒界拡散により律速される。

（5）高応力高歪速度領域での変形機構は，粒内変形および粒界すべりであり，変形はアルミニウムイオンの粒界拡散により律速される。

参考文献

1）F. Wakai and H. Kato：Adv. Mater., **3** (1988), 71.
2）L. A. Xue and I-W. Chen：J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), 3518.
3）R. Martinez, R. Duclos and J. Crampon：Scripta Metal., **24** (1990), 1979.
4）K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Superplasticity in Advanced materials, The Japanese Society for Research on Superplasticity, (1991), 227.
5）J. Wang and R. Raj：Acta Metal. Mater., **39** (1991), 2909.
6）O. Flacher, J. J. Blandin and M. Suery：Mater. Sci. Forum, **170-72** (1994), 403.
7）O. Flacher, J. J. Blandin and R. Dendievel：Acta Mater., **45** (1997), 2851.
8）M. Oka, S. Imai, T. Matsuura and H. Okamoto：J. Japan Inst. Metal., **61** (1997), 326.
9）L. Clarisse, R. Baddi, A.Bataille, et al.：Acta Mater., **45** (1997), 3843.
10）K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma：Acta Metal. Mater., **43** (1995), 1235.
11）A. K. Mukherjee, J. E. Bird and J. E. Dorn：Trans. ASM, **62** (1969), 155.
12）K. Matsuki, N. Hariyama and M. Tokizawa：J. Japan Inst. Metal., **45** (1981), 935.
13）N. Furushiro and S. Hori：Trans. JIM. Suppl., **27** (1985), 937.
14）F. Wakai, T. Nagano and T. Iga：J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997), 2361.
15）H. J. Frost and M. F. Ashby：Deformation-mechanism maps, Pergamon Press, (1982), 98.
16）伊熊泰朗：材料強度と破壊総合シンポジウム論文集，**36** (1991), 111.
17）M. J.-Melendo, A. D.-Rodriguez, D. G.-Garcia, A. B.-Leon and J. M.-Fernandez：Mater. Sci. Forum, **239-241** (1997), 61.
18）D. M. Owen and A. H. Chokshi：Acta Mater., **46** (1998), 667.
19）J. Wang and R. Raj：J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), 1172.
20）R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer：J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), 46.
21）A. H. Heuer, N. J. Tighe and R. M. Cannon：J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), 53.

第７章　高分子プリカーサーから作製したSi-C-Nセラミックスの熱間静水圧プレス法による緻密化

７．１．緒言

第１章で概説したように，1920年代に，Zn系やSn系など，比較的融点の低い合金系で見い出された超塑性現象は，Al系，Fe系などの各種合金，酸化物セラミックス材料，金属間化合物合金など，次第に融点の高い材料系においても見い出されてきた。また，第４章から第６章で述べたように，セラミックス材料の超塑性においても，変形機構として粒界すべりの寄与が大きいことが明らかとなった。このように，あらゆる種類の材料において，粒界すべりに基づく超塑性変形が発現していることから，超塑性は，材料を構成する原子結合には依存しない，微細結晶粒材料に共通の現象であると予想される。

炭化ケイ素や窒化ケイ素は，構成する原子間の共有結合性が強く，地球上に存在する物質の中でも最も変形しにくい部類に属する。これらの材料においても，酸化物が焼結助材として添加され，粒界ガラス相を形成するものでは超塑性の発現が報告されている[1-3]。しかしながら，粒界ガラス相をほとんど含まない材料については，大きな超塑性変形を得ることは困難である。もし，共有結合性の強い非酸化物系セラミックス材料においても，粒界ガラス相に拠らない超塑性現象を見い出すことができれば，超塑性は材料の原子結合の種類に依存しない，微細結晶粒材料に共通の現象であることを示す例証の一つとなる。しかしながら，非酸化物系セラミックス材料において，粒界ガラス相に拠らない超塑性変形を実現するためには，酸化物系セラミックスと比べても，より微細な結晶粒組織を構築する必要があると予想される。そのためには，第２章および第３章で述べた急冷凝固Al-Si系粉末合金の例にも示されたように，非平衡組織制御

に基づいて，微細結晶粒組織を得ることが最も有効であると思われる。すなわち，非平衡組織制御に基づいて，微細結晶粒組織を構築することができれば，共有結合性の強い非酸化物系セラミックス材料においても，超塑性変形が実現できるという仮説を立てることができる。しかしながら，酸化物ガラスを除くセラミックスの場合，急冷凝固やメカニカルアロイングの手法を応用することは，一般に困難である。そのため，非酸化物系セラミックス材料の超塑性において，非平衡組織制御を利用した研究は，ほとんどない。

一方，アモルファスのセラミックス材料を得る方法として，有機質の高分子を焼成して無機質のセラミックスに変換する高分子プリカーサー法がある[4-7]。これを応用したバルク材を得るプロセスとして，冷間静水圧プレス（ＣＩＰ）法を用いて高分子粉末の圧粉成形体を作製し，焼成する手法が最初に試みられた[5]。さらに，粉末同士の結合を改善するために，ＣＩＰ法の代わりに高分子が軟化する温度で加圧成形する温間成形法が試みられた[8,9]。しかしながら，焼成中にガス成分が生じるために，材料内部に空隙が残存し，緻密なバルク材は得られていない。

一般に，緻密な焼結体を得る手法として，ホットプレス（ＨＰ）法や熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）法などの高圧焼結法が知られている。含窒素有機ケイ素化合物から気相反応法で作製したSi-C-Nアモルファス粉末に酸化物焼結助材を添加してホットプレス法により緻密なバルク体が得られている[10]。しかしながら，酸化物を焼結助材として添加すると，結晶粒界に酸素を含む粒界相が生じる。ごく最近では，緻密なナノ結晶粒SiCセラミックス材料が，980MPaという高い圧力でのＨＩＰ法により，焼結助材を添加することなく得られている[11]。このような熱間加工による手法は，緻密化に対して，拡散による焼結の効果に加えて，高温変形の効果を適応している。しかしながら，高分子プリカーサー法により作製されたアモルファスセラミックス材料の高温変形に関する情報は少ない[12-16]。

本章では，高分子プリカーサー法を基に緻密なセラミックス材料を得ることを目的として,ポリビニルシラザン高分子粉末から温間成形と焼成によるプロセスで作製したSi-C-N系セラミックスを用い，高温圧縮試験により変形挙動を調べ，さらに，ＨＩＰ処理による材料の緻密化について検討した結果を述べる。

７．２．実験方法

本実験に用いた材料は，Fig. 7.1 に示すような分子構造を持つポリビニルシラザン高分子（Hoechist社，ＶＴ５０）から焼成して作製されたものである。本実験において，３種類の試料を作製した。各試料の作製方法を Fig. 7.2 にまとめた。第１の試料は，高温圧縮試験のために，従来法である温間成形および焼成により作製されたバルク材である。第２の試料は，この焼成バルク材にＨＩＰ処理を施したものである。第３の試料は，焼成したセラミックス粉末の圧粉成形体にＨＩＰ処理を施したものである。

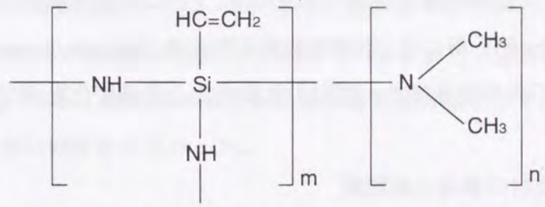


Fig. 7.1 Molecular structure of the polyvinylsilazane polymer used for the precursor of the Si-C-N ceramic materials.

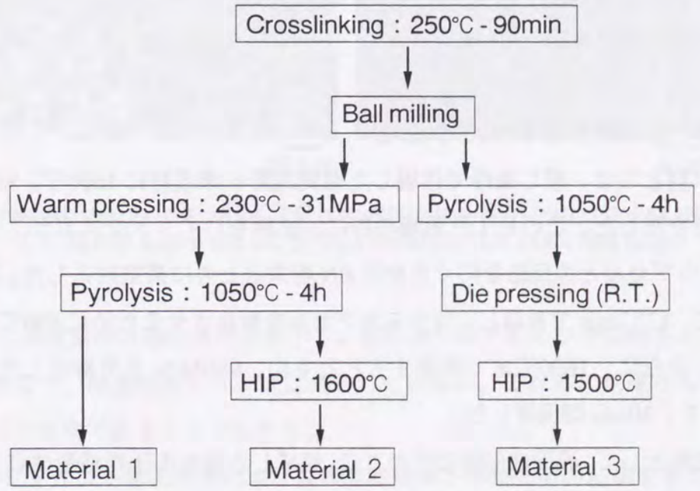


Fig. 7.2 Preparation procedures of the Si-C-N ceramic samples.

７．２．１．焼成材

原料の高分子から溶剤を除去した後，250℃で熱的に架橋すると，さらに加熱しても溶融しない不融性高分子に変化する。得られた不融性高分子をボールミルで粉砕し，32μm 以下に篩い分けを行った。この粉末を温度 230℃，最高圧力 31MPa で一軸圧縮することにより，φ25 のデイスク状成形体を作製した。さらに，この成形体を 1050℃で焼成することにより，高分子からセラミックスへ変換させた[17]。これらの各プロセスは，材料の酸化を防ぐために，アルゴン雰囲気中にて行った。

材料の評価として，X線回折（Rigaku，RINT2000），および，断面組織の光学顕微鏡観察と透過電子顕微鏡観察（VG Scientific，HB601UX/R2，加速電圧 100kV）を行った。また，アモルファス相の結晶化を調べるために，アルゴン雰囲気中および窒素雰囲気中で熱分析を行った。熱分析には，示差走査熱分析装置（Netzsch-Geraetebau，STA409/429）を用い，毎分 10℃の昇温速度で，試料の熱量変化と重量変化を測定した。

７．２．２．焼成材の高温圧縮試験

高温圧縮試験の試料は，温間成形ー焼成材（Material 3）から，温間成形方向に平行に，3mm × 2mm × 2mmの形状に切り出し，ダイヤモンド粒で研摩した。油圧制御型の材料試験機（島津製作所，サーボパルサー，EHF-EG10kNT-10L type）を用い，窒素雰囲気中で定速圧縮試験を行った。加熱方法として，タングステンのパイプを高周波で加熱する間接加熱方式を用いた。

７．２．３．熱間静水圧（ＨＩＰ）処理

第２の試料として，同じ条件で作製した温間成形ー焼成材に 1600℃，980MPa でのＨＩＰ処理を施した。このＨＩＰ処理の前に，試料をパイレックスガラスカプセル内に，ガラスカプセルとの反応を防ぐための BN 粉末とともに真空封入した。ＨＩＰ処理条件として，13℃/min で昇温し，ガラスカプセルを軟化させるために 800℃で 20min 間保持した。さらに，1600℃まで昇温するとともに，980MPa まで昇圧した。1600℃，980MPa にて，30min 間保持した。

第３の試料として，温間成形体の代わりに，焼成した粉末の圧粉成形体にＨＩＰ処理を施した。高分子粉末の焼成は前述と同じ条件で行った。焼成した粉末を室温にて，

40MPa の圧力で 48mm × 10mm × 10mm に型成形した。成形体は，BN 粉末とともに圧力 200MPa でＣＩＰ処理を施した。さらに，パイレックスガラス管に真空封入した。ＨＩＰ処理の条件として，800℃で 20min 間保持し，さらに 1500℃，950MPa まで昇温，昇圧した。

７．３．結果

７．３．１．焼成材の組織

焼成処理後の化学組成は，$Si_{1.0}C_{1.6}N_{1.3}$ であった。不純物元素として酸素が約 1 wt% 含まれていた。圧縮試験片の質量と各辺の長さから求めた密度は 1.9g/cm^3 であった。Fig. 7.3-a に焼成材の断面組織を示す。黒い部分は空隙を示している。焼成材の組織には，数 μm 程度の大きさの微細な空隙が多数観察される。また，空隙の分布はほぼ均一である。また，Fig. 7.3-b に焼成材の高分解能電子顕微鏡組織を示す。格子状の原子配列を示す結晶質の相は観察されなかった。

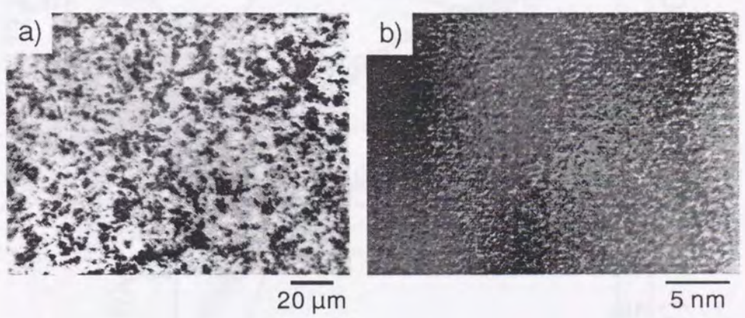


Fig. 7.3 Cross-sectional structure of the Si-C-N monolith prepared by warm pressing and pyrolyzing. (a): Optical micrograph, and b): High-resolution TEM bright field image)

Fig. 7.4 に焼成材のＸ線回折図形を示す。回折図形はアモルファス特有のブロードなピークからなり，結晶性のピークは認められていない。これらの結果から，焼成材はアモルファス状態であることがわかる。

Fig. 7.5 にアルゴン雰囲気中および窒素雰囲気中での熱分析の結果を示す。ＤＴＡは熱量変化を，ＴＧは重量変化を示している。10℃/minの昇温において，アルゴン雰囲気

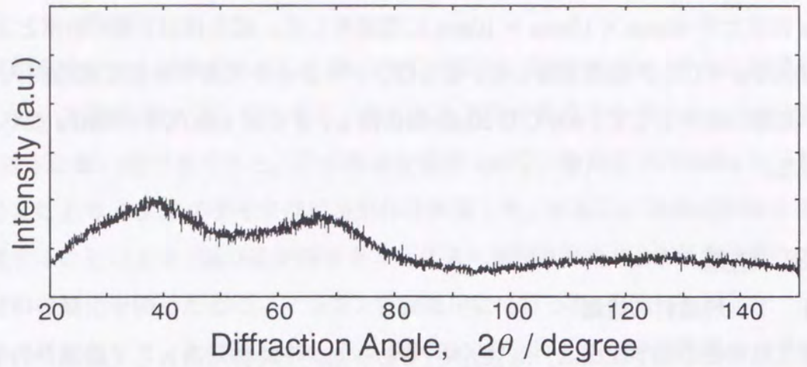


Fig. 7.4 X-ray diffraction pattern of the as-pyrolyzed Si-C-N material.

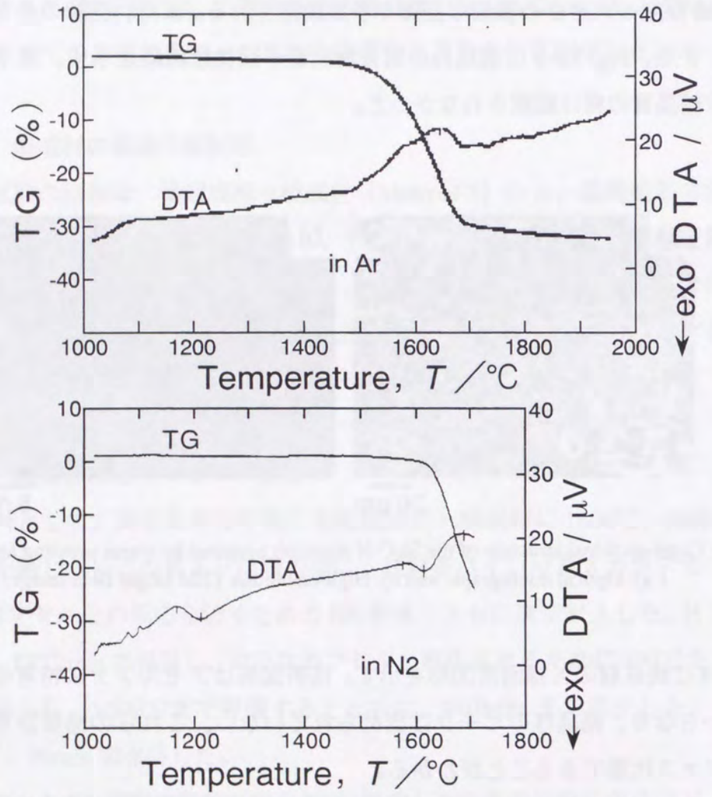


Fig. 7.5 Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TG) curves of the precursor-derived Si-C-Nmaterial. (Upper side : measured in Ar atmosphere, and lower side : in N_2 atmosphere)

中では約 1500℃から大きな重量減少とともに，吸熱反応が認められた。これに対して，窒素雰囲気中では，より高い約 1600℃から重量減少と吸熱反応が認められた。また，吸熱反応が生じるより少し低い温度で，弱い発熱反応が生じていた。

７．３．２．焼成材の高温変形

種々の温度における温間成形ー焼成材の圧縮試験で得られた真応力ー真歪曲線を Fig. 7.6 に示す。1300℃においては，弾性変形範囲内の約 400MPa で破断した。これに対し，1400℃では，変形応力が歪とともに高くなりながら，数％の圧縮歪が得られ，約 1200MPa で破断した。1500℃においては，塑性変形はほとんど認められず，約 500MPa で破断した。さらに高い温度，1600℃においては，再び，塑性変形が可能になった。この場合，1400℃の場合と比較して，低い変形応力で変形した。

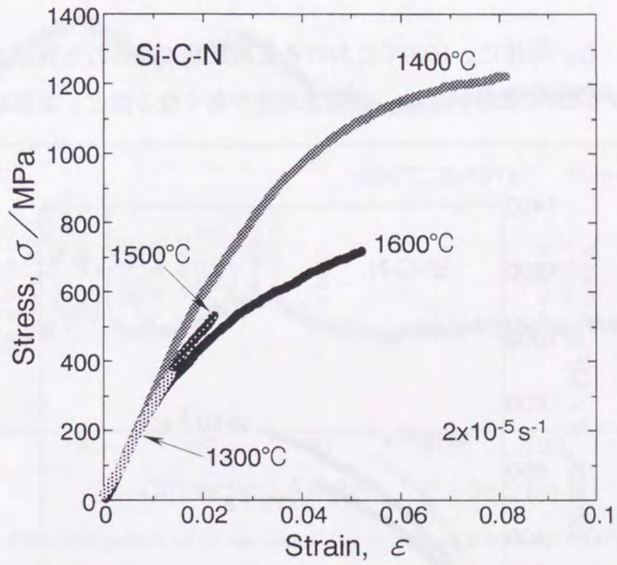


Fig. 7.6 Stress-strain curves compression tested at high temperatures of the as-pyrolyzed monolith.

1400℃における圧縮試験で得られた真応力ー真歪曲線を Fig. 7.7 に示す。破断に至るまでに得られた変形量は異なるものの，初期歪速度が異なっても，ほとんど同じ変形

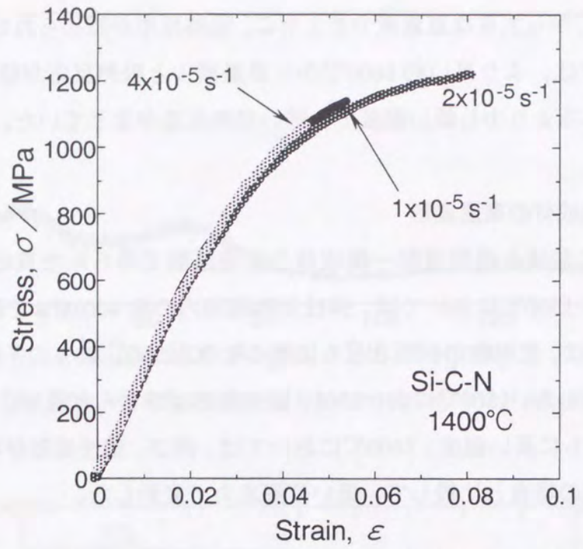


Fig. 7.7 Stress-strain curves compression tested at 1400°C of the as-pyrolyzed monolith.

応力を示している。同様に，1600℃における圧縮試験で得られた真応力ー真歪曲線を Fig. 7.8 に示す。1600℃においては，初期歪速度が高くなるほど，変形応力は高くなっ

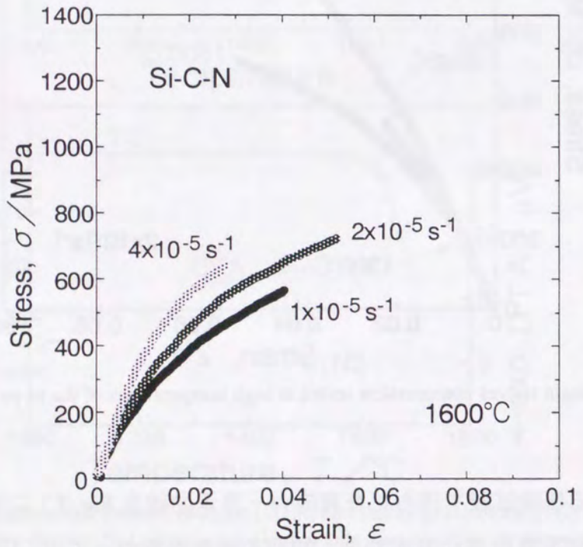


Fig. 7.8 Stress-strain curves compression tested at 1600°C of the as-pyrolyzed monolith.

た。

1500℃，$2 \times 10^{-5}\,s^{-1}$で圧縮試験を行った試験片のＸ線回折の結果を Fig. 7.9-(a) に示す。1500℃での試験後，わずかに結晶化しているが，まだ，アモルファス相が支配的である。これに対し，1600℃，$2 \times 10^{-5}\,s^{-1}$で圧縮試験を行った試験片のＸ線回折の結果を Fig. 7.9-(b) に示す。1600℃での試験後では，1500℃の場合と比べて，結晶化がある程度進行していた。この結晶相は，Si_3N_4 相と推定される。1600℃におけるこの圧縮試験後の試験片の密度は 2.1 g/cm³ であった。すなわち，この圧縮により，約10%の密度向上が得られた。

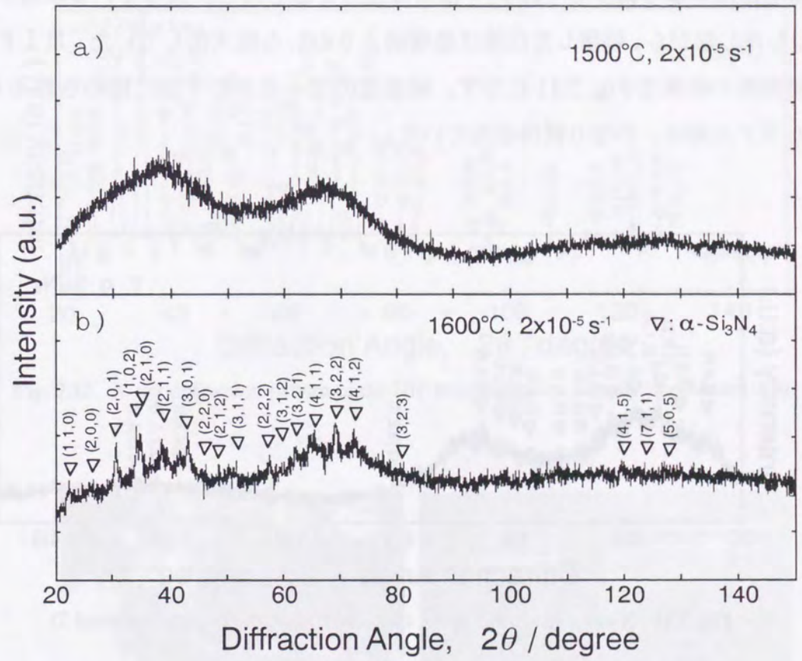


Fig. 7.9 X-ray diffraction pattern of the specimen after compression tests, a): 1500°C and b): 1600°C.

７．３．３．ＨＩＰ処理による緻密化

材料の緻密化を目的として，焼成材に，1600℃，980 MPaのＨＩＰ処理を施した結果，密度は 2.4 g/cm³ に上昇した。ＨＩＰ処理後の断面組織を Fig. 7.10 に示す。断面組織に



Fig. 7.10 Cross-sectional structure of the HIP treated monolith (Material 2).

おける空隙はかなり減少しており，一部には空隙がほとんど消滅している領域が観察された。しかしながら，残留した空隙は処理前よりむしろ粗大化していた。ＨＩＰ処理材のＸ線回折の結果を Fig. 7.11 に示す。結晶性のピークがわずかに認められるものの，アモルファス相は，かなり維持されている。

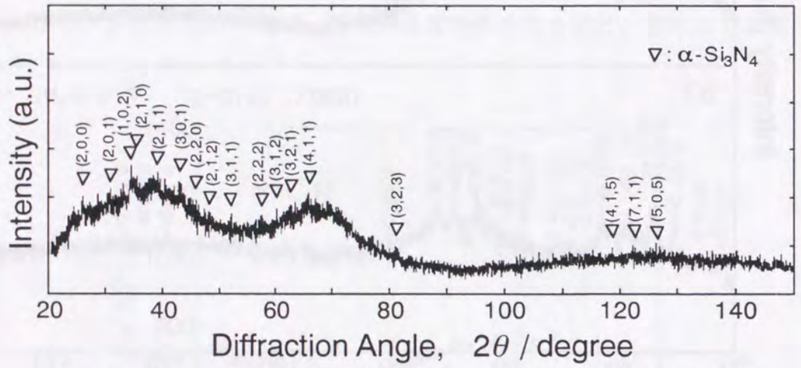


Fig. 7.11 X-ray diffraction pattern of the HIP treated monolith (Material 2).

次に，第３の試料として，焼成した粉末の圧粉成形体に 1500℃，950 MPa のＨＩＰ処理を施したものの断面組織を Fig. 7.12 に示す。断面組織において，空隙はほとんど観察されなかった。この試料の密度は，2.5 g/cm³ であった。これは，焼成材と比較すると，約25％の密度向上が得られたことになる。また，この試料におけるＸ線回折の結果を Fig. 7.13 に示す。結晶性のピークが多数認められ，ほぼ結晶化していることがわか



Fig. 7.12 Cross-sectional structure of the sample HIP treated powder compaction (Material 3).

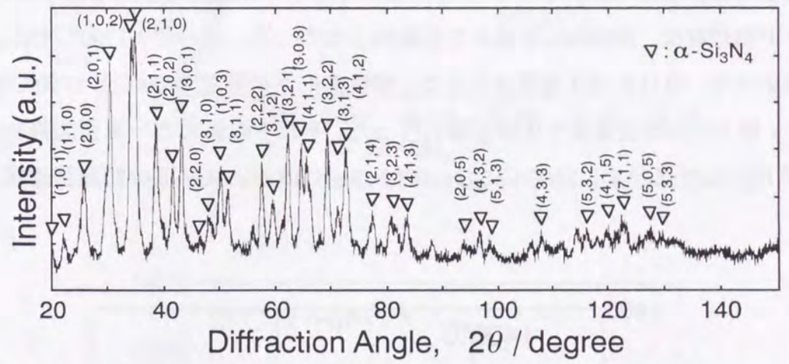


Fig. 7.13 X-ray diffraction pattern of the HIP treated powder compaction (Material 3).

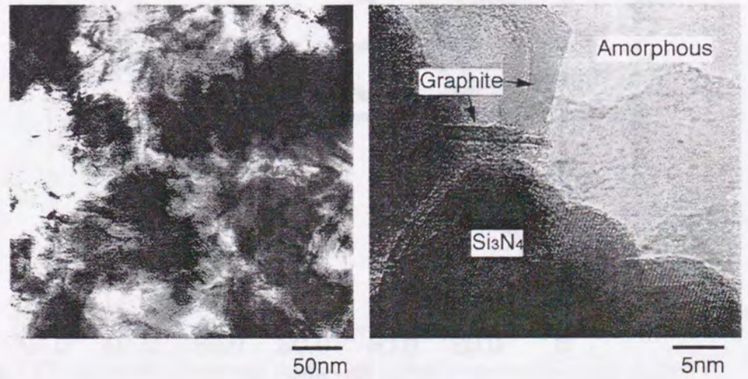


Fig. 7.14 TEM micrographs of the sample HIP treated powder compaction (Material 3).

る。さらに，Fig. 7.14 に高分解能透過電子顕微鏡組織を示す。この組織においては，ほぼ球状の Si_3N_4 相と帯状のグラファイト相が観察された。また，局所的にアモルファス相が観察された。

７．３．４．ＨＩＰ材の高温変形

焼成粉末の圧粉成形体をＨＩＰ処理で緻密化させた材料 (Material 3) において，種々の温度における圧縮試験で得られた真応力ー真歪曲線を Fig. 7.15 に示す。1400℃および1500℃においては，試験機の容量内で塑性変形はほとんど認められなかった。1600℃では，試験機の容量内で 7% 程度の圧縮歪を示した。Fig. 7.6 に示されたように，焼成材の場合には，1500℃および 1600℃では 800MPa 以下の応力で破断したのに対し，このＨＩＰ処理材は，1000MPa を越えても破断しなかった。さらに，1700℃では，より低い変形応力で，約11% の圧縮歪を示した。塑性変形が可能な 1600℃と 1700℃の温度において，種々の初期歪速度で圧縮試験を行った。それらの真応力ー真歪曲線を Fig. 7.16 および Fig. 7.17 に示す。1600℃においては，$4 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ 以下の初期歪速度では 6%

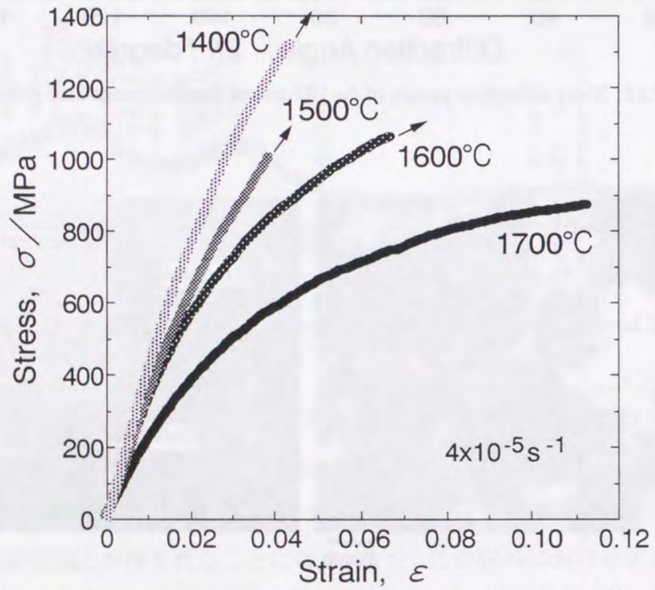


Fig. 7.15 Stress-strain curves compression tested at high temperatures of the Si-C-N material.

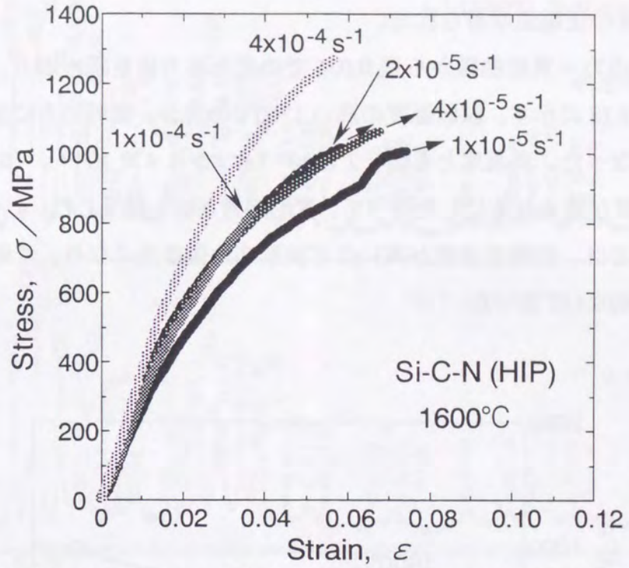


Fig. 7.16 Stress-strain curves of the Si-C-N sample compression tested at 1600°C.

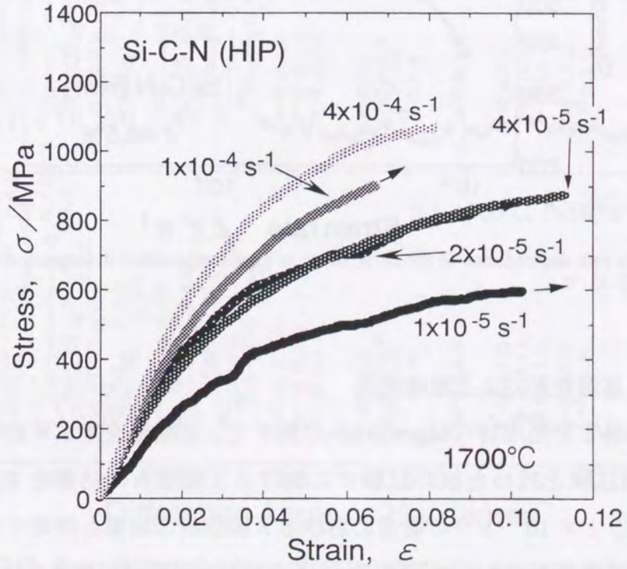


Fig. 7.17 Stress-strain curves of the Si-C-N sample compression tested at 1700°C.

以上の圧縮変形が得られた。さらに1700℃の場合には，$4 \times 10^{-4}\,s^{-1}$ の初期歪速度においても約 8% の圧縮歪が得られた。

これらの真応力ー真歪曲線から歪 0.035 での変形応力値を読み取り，初期歪速度で整理して Fig. 7.18 に示す。試験温度の高い 1700℃の方が，変形応力に及ぼす歪速度の影響が大きくなった。両温度ともに，$2 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ から $4 \times 10^{-4}\,s^{-1}$ の初期歪速度にかけて，歪速度が高くなるにしたがって，変形応力が少し低下した。$4 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ 以上の初期歪速度では，初期歪速度が高いほど変形応力値は高くなり，変形応力の歪速度依存指数は，約 0.1 であった。

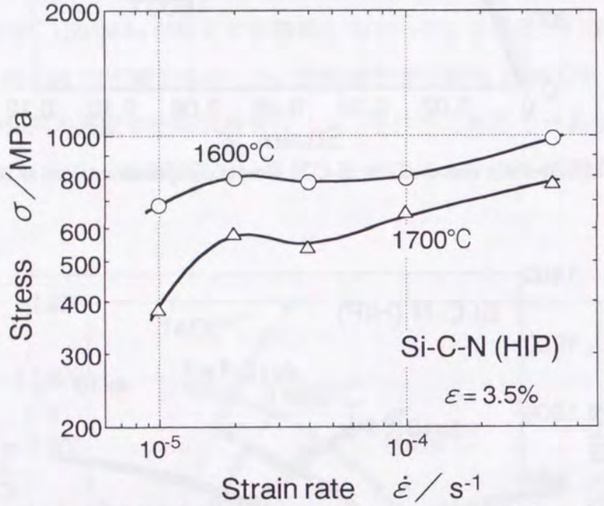


Fig. 7.18 Strain rate dependence of the flow stress in high temperature deformation of Si-C-N sample.

7．4．4．高温変形による組織変化

焼成粉末のＨＩＰ処理材（Material 3）に関して，初期歪速度 $2 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ における各温度で圧縮試験を行った後の試験片におけるＸ線回折の結果を Fig. 7.19 に示す。また，1700℃，$1 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ の場合におけるＸ線回折の結果も併せて示す。これらの試験後，試験条件にかかわらず，Fig. 7.13 に示された試験前の結果と比べて，Ｘ線回折図形に変化はほとんど認められなかった。

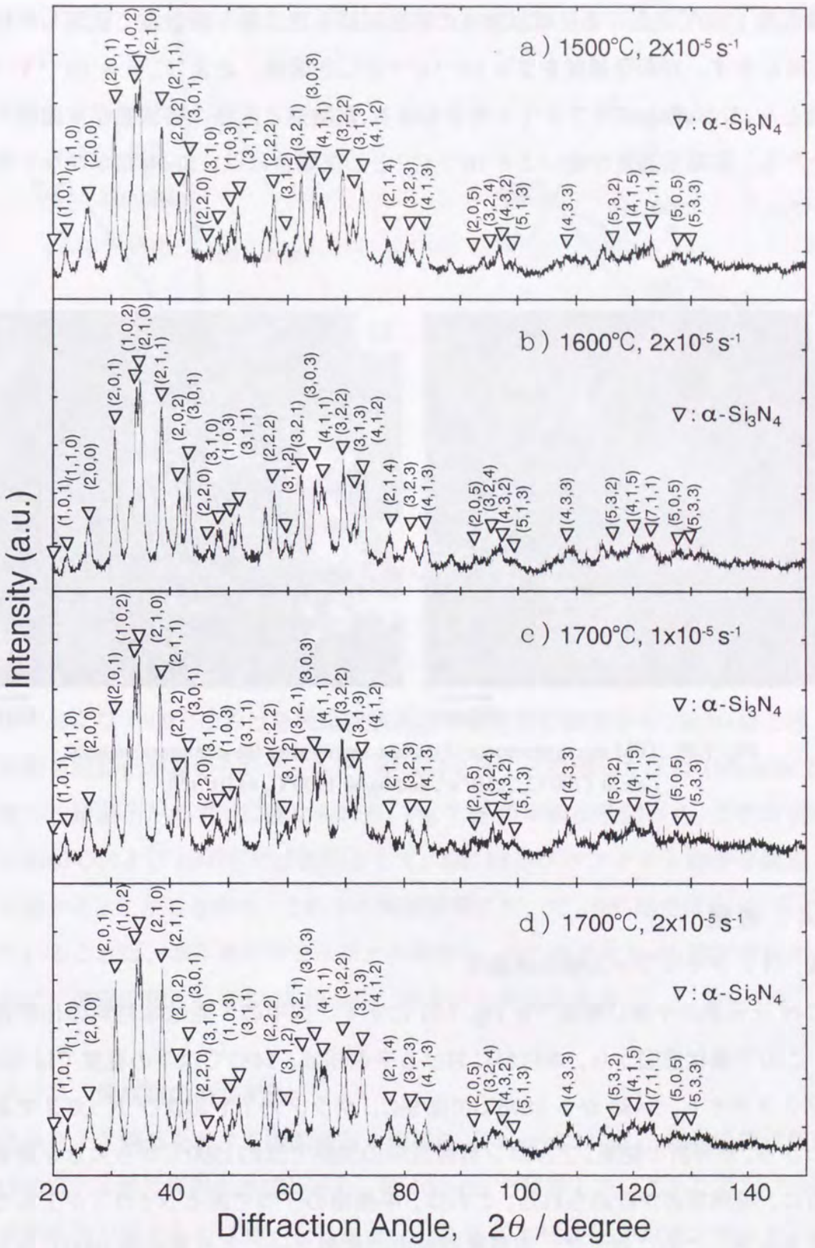


Fig. 7.19 X-ray diffraction patterns of the specimens after the compression tests, (a): at 1500°C and $2x10^{-5}\,s^{-1}$, b): at 1600°C and $2x10^{-5}\,s^{-1}$, c): at 1700°C and $1x10^{-5}\,s^{-1}$, and, d): at 1700°C and $2x10^{-5}\,s^{-1}$,).

試験温度 1700℃における圧縮試験後の断面組織を透過電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 7.20 に示す。初期歪速度を $2 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ とした場合，および，$4 \times 10^{-4}\,s^{-1}$ とした場合とも，Si_3N_4 相とグラファイト相からなる，試験前と同様の特徴を示す組織であった。ただし，初期歪速度が低い $2 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ とした場合には，Si_3N_4 相がかなり粗大化していた。

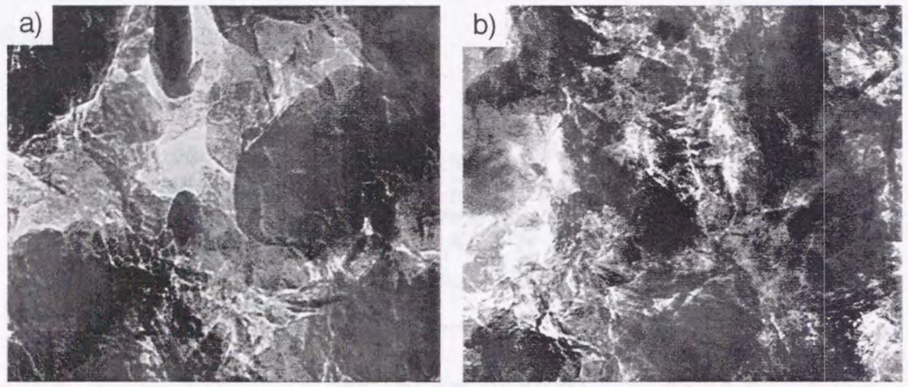


Fig. 7.20 TEM microstructures of the specimens after the compression tests, (a): at 1700°C, $2x10^{-5}s^{-1}$, and b): at 1700°C, $4x10^{-4}s^{-1}$).

7．4．考察

7．4．1．アモルファス相の結晶化

Si-C-N 三元系の平衡状態図[7]を Fig. 7.21 に示す。図中の・点は本材料の化学組成を示す。この平衡状態図から，本材料における平衡相は，1483℃以下の温度では Si_3N_4 およびグラファイト，1483 から 1876℃では SiC，グラファイトおよび N_2 ガスであることがわかる。熱分析の結果，アルゴン雰囲気中の加熱では約1500℃から大きな重量減少とともに，吸熱反応が認められた。これは，平衡相の一つである N_2 ガスが生じたためと考えられる。これに対して，窒素雰囲気中の加熱では，より高い約1600℃から重量減少と吸熱反応が認められた。この相違は，窒素雰囲気中の方がアルゴン雰囲気の場合と比べて N_2 ガスが生じる反応が抑制され，その結果，反応の生じる温度が高くなった

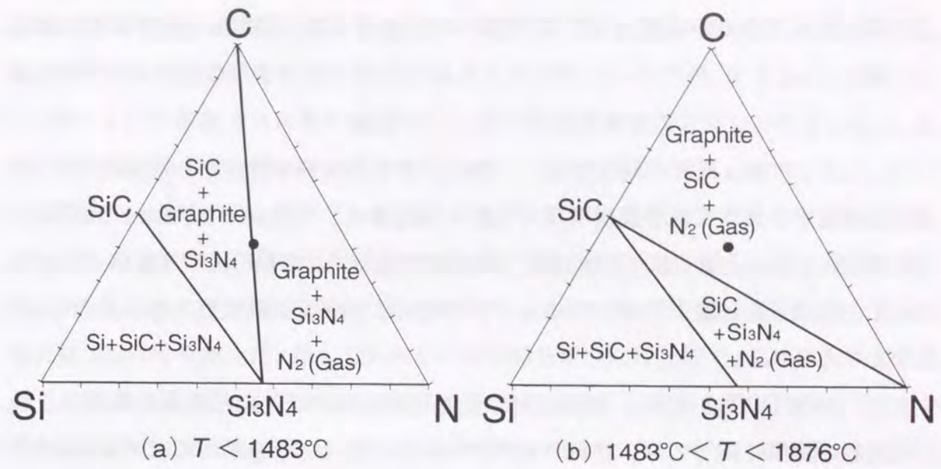


Fig. 7.21 Phase equilibria in the Si-C-N system.

ものと考えられる。また，窒素雰囲気中では，吸熱反応が生じるより少し低い温度で，弱い発熱反応が生じていた。これは，アモルファス相の結晶化によるものと考えられる。

1500℃および 1600℃における圧縮試験後のＸ線回折の結果から，Si_3N_4 相と考えられる部分的な結晶化が認められた。また，焼成材をＨＩＰ処理した試料（Material 2）からも類似した結晶化がわずかに認められた。Fig. 7.15 の平衡状態図から，この材料においては，1500℃および 1600℃では固相として，SiC 相とグラファイト相が平衡相となることがわかる。しかしながら，これらの実験結果において，SiC 相ではなく，Si_3N_4 相が生じていることは，非平衡のアモルファス相から，SiC 相より Si_3N_4 相が結晶化しやすいために，準安定相として Si_3N_4 相が生じたものと考えられる。

7．4．2．焼成材の高温変形

アモルファス構造を有する温間成形ー焼成材（Material 1）は，高温圧縮試験において，1300℃では弾性変形のみ認められ，約 400MPa で破断した。これに対し，1400℃では，変形応力が歪とともに高くなりながら，数％の塑性変形が可能であった。1400℃では，800～1200MPa の応力で変形したことから，変形応力 σ と歪速度 $\dot{\varepsilon}$ より，

$$\eta = \sigma / 3\,\dot{\varepsilon} \qquad (7.1)$$

式で算出されるせん断粘性ηは，本実験での歪速度では，10^{13} Pa s程度に相当する。この値は，An ら[13] がポリハイドリドメチルシラザン高分子を焼成させて作製した$Si_{1.7}C_{1.0}N_{1.5}$セラミックスの窒素雰囲気中クリープ試験で得られた結果とよく一致している。この10^{13} Pa s程度の粘性値は，一般に，ガラス材料が脆性から流動性を有する状態に変化するガラス転移温度で示す粘性に相当する。したがって，1400℃における変形能の大きな向上は,1300℃と1400℃の間にアモルファス相のガラス転移点があり，1300℃ではほとんど変形しないアモルファス相が，1400℃では変形できるようになるためと考えられる。

また，1400℃においては，変形応力の歪速度依存性がほとんど認められなかった。この材料の変形に関しては，材料の本質的な変形に加えて，空隙が低減する緻密化の影響および加熱による結晶化や粒成長など組織変化の影響を受けている。したがって，変形応力の歪速度依存性がほとんど認められない原因として,歪速度の依存性が小さい緻密化の影響および,歪速度が低いほど変形に長い時間を要することによる組織変化の影響が考えられる。一方，材料の高温変形において，変形応力の歪速度依存性がほとんど認められない現象は，急冷凝固法により作製されたPd-Ni-Cu-P系およびZr-Al-Ni-Cu系アモルファス合金における比較的高い歪速度での高温圧縮試験においても認められている[18]。このアモルファス合金における粘性流動挙動は，反応速度論に基づく自由体積モデルを用いて説明されている[19]。さらに，歪速度が高くなると粘性が低下するのは，せん断応力が高くなると，自由体積が大きくなり，流動が容易になるためと説明されている[20]。本材料においても，アモルファス金属の場合に類似した粘性流動を示しているものと考えられるが，この点に関してはさらに詳細な検討が必要である。ただし，より高い歪速度においては，十分な塑性変形を示す前に破断し，より低い歪速度では，試験に長時間を要するために，結晶化の影響を受ける。

1500℃においては，塑性変形はほとんど認められず，約500MPaで破断した。これは，1500℃ではアモルファス相の一部が結晶化するために，アモルファス相の流動が阻害されるためと考えられる。さらに，1600℃においては，再び，塑性変形が可能になった。また，1400℃の場合と比較して，低い応力で変形し，変形応力は歪速度とともに上昇した。1600℃の場合，試験後のX線回折の結果（Fig. 7.10-b）によれば，1500℃の場合と比べて結晶化がさらに進んでいたことから，昇温中および試験中にアモルファス

組織は微細な結晶粒組織に変化することにより，粒界拡散あるいは粒界すべりにより，変形できるようになるためと考えられる。

７．４．３．ＨＩＰ処理による緻密化

温間成形ー焼成材に1600℃，980MPaのＨＩＰ処理を施すことにより（Material 2），20%以上の密度向上が得られ，断面組織における空隙がかなり減少した。温間成形ー焼成材（Material 1）の高温圧縮試験の結果から，1600℃では，塑性変形における変形応力は500MPaを越えた。静水圧圧縮と一軸圧縮を単純には比較できないが，一般的なＨＩＰ装置の最高圧力は200MPaであり，一般的なＨＩＰ装置を用いたとしても，本材料の緻密化には圧力が不十分であると考えられる。これに対し，本実験のように，950MPaの圧力によるＨＩＰ処理は，緻密化に有効であった。しかしながら，残留した空隙は，処理前よりむしろ粗大化していた。これは，ＨＩＰ処理により，多くの小さな空隙は消滅するが，比較的大きな空隙は周囲の小さな空隙を吸収するために，さらに粗大化するものと考えられる。

これに対し，焼成した粉末の圧粉成形体にＨＩＰ処理を施した場合（Material 3）には，密度は2.5g/cm^{3}となり，本実験における３種類の試料で最も高い値であった。また，断面組織において，空隙はほとんど観察されなかった。焼成バルク材の場合，試料内部のほとんどの空隙は，各々孤立して存在するのに対し，圧粉成形体においては，粉末間の空隙は試料表面と通じている。このため，圧粉成形体にＨＩＰ処理を施した場合，ＨＩＰ圧力の上昇とともに，内部の空隙は試料表面に排出されるようにして緻密化が進むものと考えられる。

温間成形ー焼成材に，1600℃でＨＩＰ処理を施した場合（Material 2），アモルファス相は，かなり維持されていた。これに対し，焼成した粉末の圧粉成形体にＨＩＰ処理を施した場合（Material 3）には，処理温度が1500℃と低いにもかかわらず，ほぼ結晶化していた。酸化物ガラスを加熱した場合，結晶化は試料表面から始まることが知られている。温間成形材の場合，高分子の粉末はある程度結合しているのに対し，焼成粉末の圧粉成形体の場合には，粉末同士は化学的には十分に結合していない。したがって，圧粉成形体をＨＩＰ処理した場合に結晶化していたのは，試料表面だけでなく，個々の粉末表面においても結晶化の核ができるためと考えられる。

圧粉成形体にＨＩＰ処理を施した材料(Material 3)の透過電子顕微鏡で観察した組織は，結晶化していたが，基本的に Si_3N_4 相およびグラファイト相からなる数十 nm オーダーの二相組織であった。このような組織は，一種のナノコンポジット材料[18]であることを示している。また，グラファイト相を数十nm のスケールで均一に分散させることは，通常の粉末焼結法では困難であり，高分子プリカーサー法によりこのようなナノコンポジット材料が得られることは，金属系の急冷凝固合金と同様，非平衡相を利用することの特長の一つと言える。

７．４．４．ＨＩＰ処理材の高温変形

Fig. 7.6 に示されたように，焼成材（Material 1）を 1500℃および 1600℃で圧縮した結果，800MPa 以下の応力で破断したのに対し，焼成粉末の圧粉成形体をＨＩＰ処理で緻密化させた材料（Material 3）においては，Fig. 7.15 に示されたように，圧縮応力が 1000MPa を越えても破断しなかった。これは，緻密化することにより，圧縮強度が大幅に向上したことを意味する。この圧縮強度の向上は，緻密化により，破壊の起点となりやすい空隙が，消滅したためと考えられる。

ＨＩＰ処理材（Material 3）においては，1400℃および 1500℃では，塑性変形は認められなかったが，1600℃では，塑性変形が可能となり，さらに，1700℃では，より低い変形応力で 10% 以上の圧縮変形が可能となった。この材料の微細組織は，基本的に Si_3N_4 相とグラファイト相からなる微細な二相組織であり，1700℃における圧縮変形後にもその特徴が維持されていることから，この塑性変形は，粒界拡散クリープに類似した機構，もしくは，相の境界ですべりが生じる超塑性変形に類似した機構によるものと思われる。ただし，変形機構に関しては，より詳細な検討が必要である。

1600℃および 1700℃における変形応力を初期歪速度で整理した結果，両温度ともに，$4\times10^{-5}\,s^{-1}$ 以上の初期歪速度では，初期歪速度が高いほど変形応力値は高くなったが，$2\times10^{-5}\,s^{-1}$ から $4\times10^{-4}\,s^{-1}$ の初期歪速度にかけては，歪速度が高くなるにしたがって，変形応力が少し低下した。このような逆依存性は，材料の本質的な変形としては考えにくい。1700℃における圧縮試験後の断面組織を透過電子顕微鏡で観察した結果(Fig. 7.20)，初期歪速度を $2\times10^{-5}\,s^{-1}$ とした場合には，$4\times10^{-4}\,s^{-1}$ とした場合と比較して，組織がかなり粗大化していたことから，歪速度が低いほど，一定の歪に達するまでの時間が長くなるために，組織が粗大化し，そのため，変形応力が高くなり，変形応力の歪速度依存性において逆依存性が生じたものと考えられる。

７．５．結言

ポリビニルシラゼン高分子プリカーサーから温間成形と焼成によるプロセスで作製された Si-C-N 系セラミックス材料を用い，高温圧縮試験により変形挙動を調べた。さらに，ＨＩＰ処理による材料の緻密化を試みた。また，緻密化した材料の高温変形挙動を調べた。それらの結果をまとめると，

（１）アルゴン雰囲気より窒素雰囲気における加熱の方が，焼成材のアモルファス相の高温安定性が高い。

（２）温間成形－焼成材の圧縮試験において，1300℃および 1500℃の場合には，塑性変形が認められないのに対し，1400℃および 1600℃では，数％程度の圧縮変形が可能である。

（３）温間成形－焼成材に 980MPa の圧力でＨＩＰ処理を施すことにより，２割以上の密度向上が得られる。しかしながら，残留する空隙は，処理前よりむしろ粗大化する。

（４）焼成した粉末の圧粉成形体に 950MPa の圧力でＨＩＰ処理を施すことにより，空隙がほとんどない，微細な二相組織からなるバルク材を作製することができる。

（５）焼成粉末の圧粉成形体をＨＩＰ処理で緻密化させた材料は，温間成形－焼成材より高い高温圧縮強度を示し，1600℃以上で圧縮変形が可能である。

参考文献

1）F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara：Nature, **344** (1990), 421.

2）N. Kondo, F. Wakai, T. Nishioka and A. Yamakawa：J. Mat. Sci. Let., **14** (1995), 1369.

3）T. Nagano, H. Gu, Y. Shinoda, G. D. Zhan M.Mitomo and F. Wakai：Mater. Sci. Forum, **304-306** (1999), 507.

4）S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura：Nature, **261**, (1976), 683.

5）R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder and R. J. Brook：Nature, **355**, (1992), 714.

6）J. Bill and F. Aldinger：Adv. Mater., **7** (1995), 775.

7）J. Bill and F. Aldinger：Z. Metallkd. **87** (1996), 827.

8）J. Seitz and J. Bill：J. Mat. Sci. Let., **15** (1996), 391.
9）R. Haug, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger：J. Europ. Ceram. Soc., **19** (1999), 1.
10）鈴木　喬，川上殿正，小山剛司，伊崎寛正，中野里愛子，設楽琢治，八京孝一，平井敏雄，新原皓一：窯業協会誌，**95** (1987), 81.
11）Y. Shinoda, T. Nagano and F. Wakai：J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999), 771.
12）J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. J. Janos, A, Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer and F. Aldinger：Phys. Stat. Sol., **A166** (1998), 269.
13）L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe and R. Raj：J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998), 1349.
14）R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. An and R. Raj：J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998), 3341.
15）G. Thurn and F. Aldinger：Precursor-Derived Ceramics, Wiley-VCH Publishers, Weinheim, (1999), 237.
16）B. Baufeld, H. Gu, J. Bill, F. Wakai and F. Aldinger：J. Europ. Ceram. Soc., **19** (1999), 2797.
17）J. Seitz, J. Bill, N. Egger and F. Aldinger：J. Europ. Ceram. Soc., **16** (1996), 885.
18）H. Kato, H. S. Chen, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto：Appl. Phys. Lett., **73** (1998), 3663.
19）J. H. Li and D. R. Uhlmann：J. Non-Cryst. Solids, **3** (1970), 127.
20）F. Spaepen：Acta Metal., **25** (1977), 407.
21）新原皓一，中平　敦，菅沼克昭：ニューセラミックス,(1989), 65.

第８章　高分子プリカーサーから作製したSi-C-N-B系微細結晶相分散アモルファスセラミックスの高温変形

８．１．緒言

炭化ケイ素や窒化ケイ素は，構成する原子間の共有結合性が強く，高温においても変形しにくいため，耐熱材料として期待されている。高温でも変形しにくいことは，反面，加工性に乏しいことでもある。これに対し，石英ガラスなど酸化物ガラスが高温で著しい延性を示すことは，古くから知られている。また，金属材料においても，急冷凝固などの手法により，アモルファス組織が得られ，アモルファス相の粘性流動による大きな高温延性が報告されている[1,2]。共有結合性が強く，塑性変形しにくい非酸化物系セラミックス材料においても，非平衡組織制御に基づいてアモルファス組織を得ることができれば，変形能の向上が期待できる。しかしながら，酸化物ガラスを除くセラミックスの場合，急冷凝固やメカニカルアロイングの手法を用いてアモルファス相を得ることは一般に困難である。

一方，アモルファスのセラミックス材料を得る方法として，有機質の高分子を焼成して無機質のセラミックスに変換する高分子プリカーサー法がある[3,4]。この方法により，Si-C-N 系および Si-C-N-B 系の焼成材においては，アモルファス単相の組織が得られている[5,6]。しかしながら，焼成されたバルク材は，共有結合性セラミックスの拡散係数が低いため，また，焼成中にガス成分が生じるために，従来のセラミックス材料より気孔率が高い。

高分子プリカーサーから温間成形と焼成のプロセス[7,8]により作製された Si-C-N 系および Si-C-N-B 系のアモルファスセラミックス材料の高温変形に関する研究としては，クリープ試験の結果が Thurn ら[6,9]，An ら[10]，および Riedel ら[11]によって報告されて

いる。しかしながら，これらは 300MPa 以下の応力による定荷重クリープ試験の結果であり，それより高い応力での変形挙動については，Baufeld ら[12] による Si-C-N-B 系セラミックス材料に関する高温定速圧縮試験の報告のみである。しかも，これらの研究では，温間成形ー焼成材を用いているため，材料には多数の空隙が含まれ，その高温変形においては，緻密化の影響が無視できない。

これに対し，第７章で述べたように，高分子プリカーサー法で作製した Si-C-N 系のアモルファスセラミックス粉末を圧力 950MPa の熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）処理で緻密化することにより，焼結助材を用いなくても十分な緻密化が得られる。ところが，この Si-C-N 系セラミックス材料の場合，ＨＩＰ処理後の組織においては，アモルファス相はすでにほぼ結晶化していた。

そこで，この章では，Si-C-N 系よりアモルファス相の熱的安定性が高い，Si-C-N-B 系セラミックス材料[13]について，同様のＨＩＰ処理で緻密化した材料における高温変形挙動を圧縮試験により調べた結果について述べる。

８．２．実験方法

８．２．１．試料

本実験に用いた材料は，Fig. 8.1 に示すような分子構造を持つ珊素を含むポリシラザン系高分子[5,6]を原料とするものである。溶剤を除去した後，この高分子を熱的に架橋すると，さらに加熱しても溶融しない不融性高分子に変化する。この不融性高分子をボールミルで粉砕し，1400℃で焼成することにより，高分子からセラミックスへ変換させた。さらに，焼成粉末を遊星ボールミルで粉砕し，32μm 以下に篩い分けを

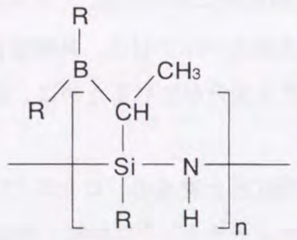


Fig. 8.1 Molecular structure of the boron containing polysilazane polymer used for the precursor of the ceramic material (R: H or CH_3).

行った。これらの各プロセスは，材料の酸化を防ぐために，アルゴン雰囲気中にて行った。

次に，焼成した粉末を室温にて，40MPa の圧力で 48mm × 10mm × 10mm に型成形した。成形体は，ガラス管との反応を防ぐための BN 粉末とともに圧力 200MPa で冷間静水圧プレス（ＣＩＰ）処理を施し，さらに，パイレックスガラス管に真空封入した。この封入した圧粉成形体にＨＩＰ処理を施した。ＨＩＰ処理条件として，13℃/min で昇温して，ガラスカプセルの軟化のために 800℃で 20 min 間保持し，さらに 1450℃，900MPa に昇温，昇圧し，30 min 間保持した。

８．２．２．組織観察

ＨＩＰ処理を施した試料について，X線回折および断面組織の光学顕微鏡観察を行った。また，透過電子顕微鏡（日立製作所，HF2000，加速電圧 200kV）による断面組織観察も行った。観察用試料は，試料を炭化ケイ素製乳鉢にて粉砕し，電子線が透過する微粉末を観察した。

８．２．３．高温圧縮試験

高温圧縮試験の試料は，圧粉成形方向に平行に，3mm × 2mm × 2mm の形状に切り出し，表面をダイヤモンド粒で研摩した。油圧制御型の材料試験機（島津製作所，サーボパルサー，EHF-EG10kNT-10L type）を用い，窒素雰囲気中で定速圧縮試験を行った。加熱は，タングステンのパイプを高周波で加熱する間接加熱方式を用いた。

８．３．結果

８．３．１．ＨＩＰ処理材の組織

ＨＩＰ処理を施した試料の化学組成は，$Si_{3.0}C_{4.3}N_{2.0}B_{1.0}$であった。不純物元素として，酸素が約 3 wt% 含まれていた。圧縮試験片の質量と各辺の長さから求めた密度は，2.5g/cm^{3}であった。Fig. 8.2 に光学顕微鏡で観察したＨＩＰ処理材の断面組織を示す。断面組織において，空隙は 1μm 程度の大きさものがいくらか観察される程度であった。

Fig. 8.3 にＨＩＰ処理を施した試料のＸ線回折図形を示す。アモルファス特有の幅広いピークに加え，結晶性のピークがいくつか認められ，一部結晶化していることがわか



Fig. 8.2 Cross-sectional structure of the HIP-treated Si-C-N-B sample.

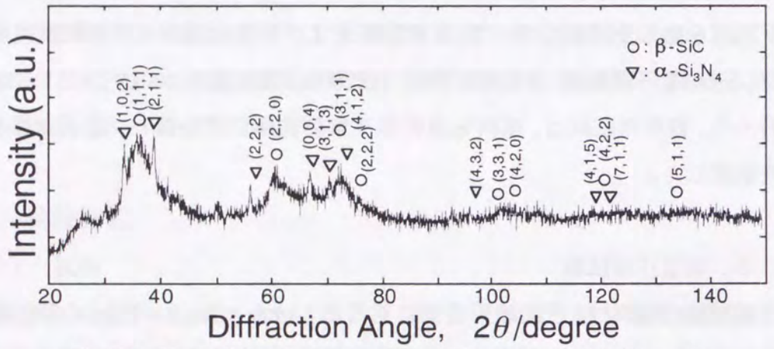


Fig. 8.3 X-ray diffraction pattern of the HIP-treated Si-C-N-B sample.

る。さらに，Fig. 8.4 に高分解能透過電子顕微鏡組織を示す。この組織においては，アモルファス相をマトリックスとし，20 nm 程度の Si_3N_4 相がマトリックス中に分散して観察された。

８．３．２．ＨＩＰ処理材の高温変形

種々の温度における初期歪速度 $4 \times 10^{-5} s^{-1}$ の圧縮試験で得られた真応力ー真歪曲線を Fig. 8.5 に示す。1200℃から 1500℃においては，試験機の容量内ではほぼ弾性変形のみ認められ，塑性歪はほとんど得られなかった。これに対し，1600℃では，試験機の容量内で 5% 程度の圧縮歪が得られた。1650℃以上では，いずれも変形応力が歪とともに高くなりながら，10% 以上の圧縮変形が可能であった。また，温度が高くなる

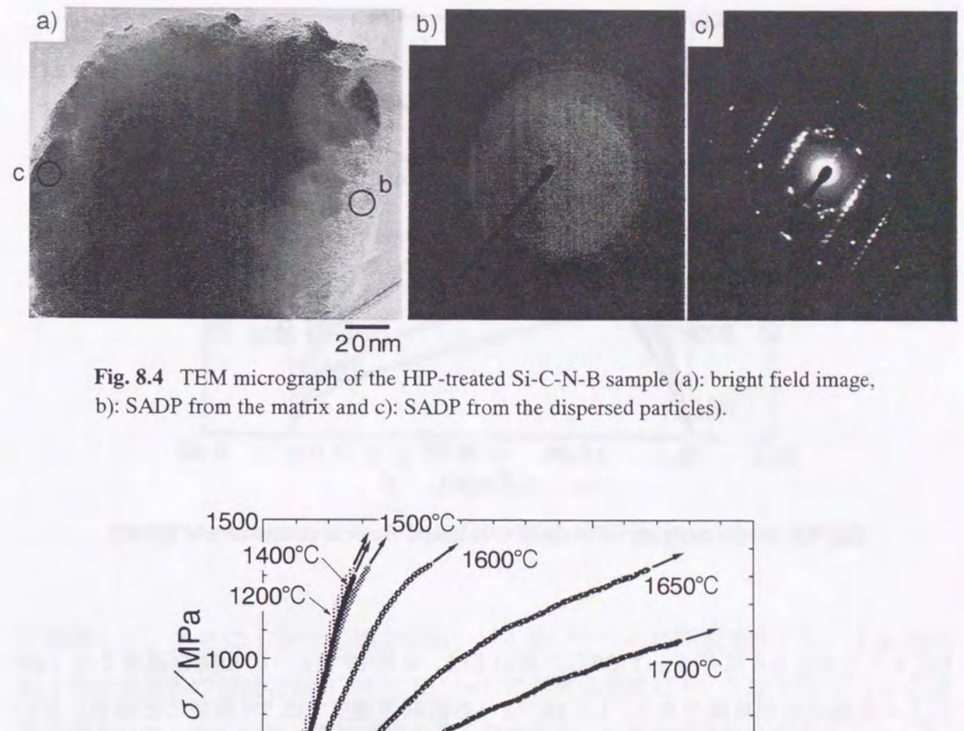


Fig. 8.4 TEM micrograph of the HIP-treated Si-C-N-B sample (a): bright field image, b): SADP from the matrix and c): SADP from the dispersed particles).

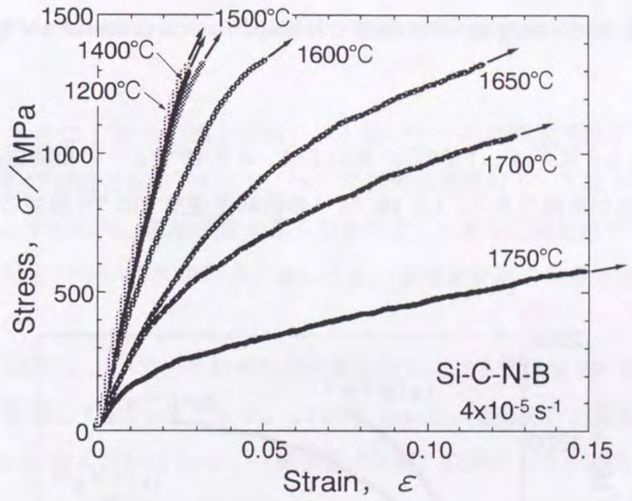


Fig. 8.5 Stress-strain curves of the Si-C-N-B material tested in compression at high temperatures.

ほど低い変形応力で塑性変形が進行した。

1650℃における種々の初期歪速度での圧縮試験で得られた真応力ー真歪曲線を Fig. 8.6 に示す。$2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 以下の初期歪速度では，9% 以上の圧縮変形が可能であった。これに対し，$4 \times 10^{-4} s^{-1}$ の初期歪速度では塑性歪がほとんど得られずに破断した。同様に，1700 および 1750℃における圧縮試験で得られた真応力ー真歪曲線を，それぞれ

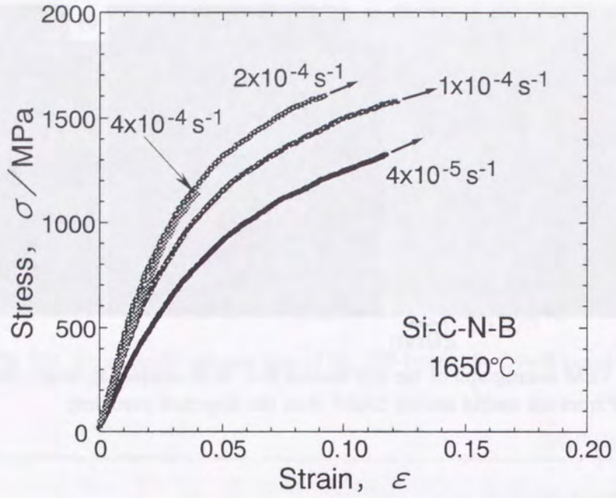


Fig. 8.6 Stress-strain curves of the Si-C-N sample tested in compression at 1650°C.

Fig. 8.7 と Fig. 8.8 に示す。1700℃においては，$4 \times 10^{-4}\,s^{-1}$の初期歪速度でも 12% 以上の圧縮変形が可能であり，$1 \times 10^{-3}\,s^{-1}$の初期歪速度では 7% 程度の圧縮歪におい

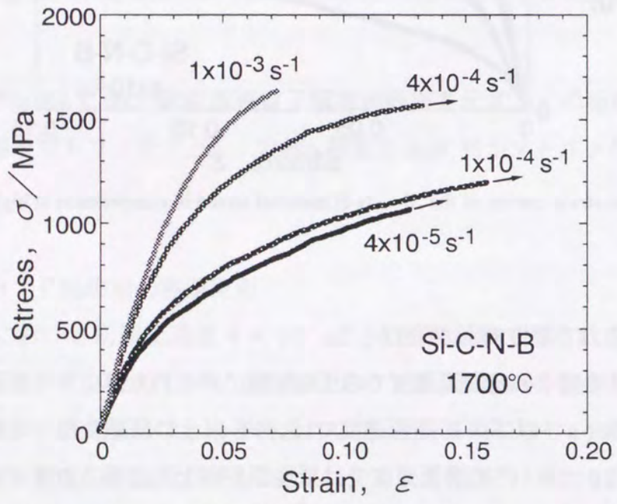


Fig. 8.7 Stress-strain curves of the Si-C-N sample tested in compression at 1700°C.

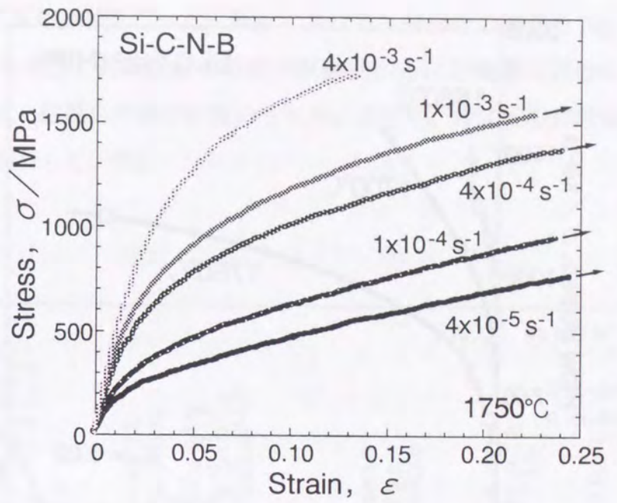


Fig. 8.8 Stress-strain curves of the Si-C-N sample tested in compression at 1750°C.

て破断した。さらに1750℃の場合には，$1 \times 10^{-3}\,s^{-1}$の初期歪速度においても 20% 以上の圧縮変形が可能となり，$4 \times 10^{-3}\,s^{-1}$の初期歪速度においては 10% 以上の圧縮歪が得られた。すなわち，試験温度が高くなるほど，大きな圧縮変形が可能となった。また，塑性変形を示すいずれの場合においても，歪速度が高くなるほど，変形応力は高くなった。

1650 から 1750℃において、それぞれの圧縮試験における塑性歪 2% での変形応力を初期歪速度で整理して Fig. 8.9 に示す。これらにおいて，変形応力と歪速度に比例関係は認められない。せん断粘性 η は，一軸引張（圧縮）における変形応力 σ と歪速度 $\dot{\varepsilon}$ から，

$$\eta = \sigma / 3\,\dot{\varepsilon}\,, \tag{8.1}$$

式で求められる。変形応力をせん断粘性に換算して Fig. 8.10 に両対数表示で示す。せん断粘性は，1650 から 1750℃において $10^{11} \sim 10^{13}$ Pa s 程度であり，歪速度が高くなるにしたがい低下した。せん断粘性の歪速度依存性は両対数表示では直線で近似できる。すなわち，せん断粘性は歪速度のべき乗則で表すことができる。近似直線の傾きから求めた歪速度依存指数は -0.68 から -0.84 であり，試験温度が高くなるほど歪速度依存性は弱くなる傾向を示した。

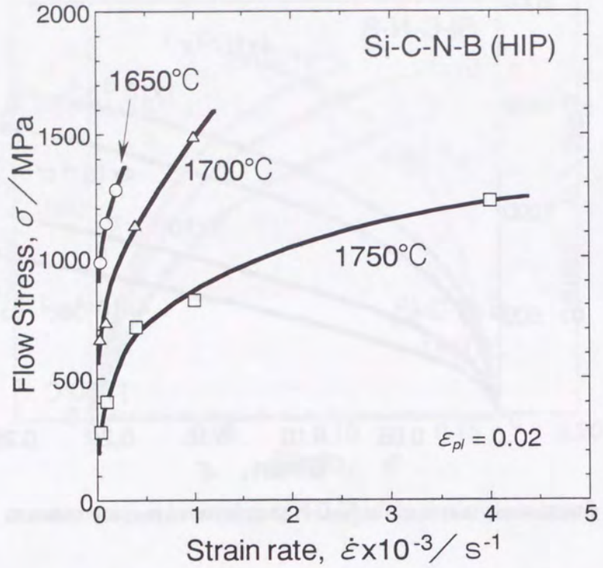


Fig. 8. 9 Strain rate dependence of the flow stress in high temperature deformation for the Si-C-N-B material.

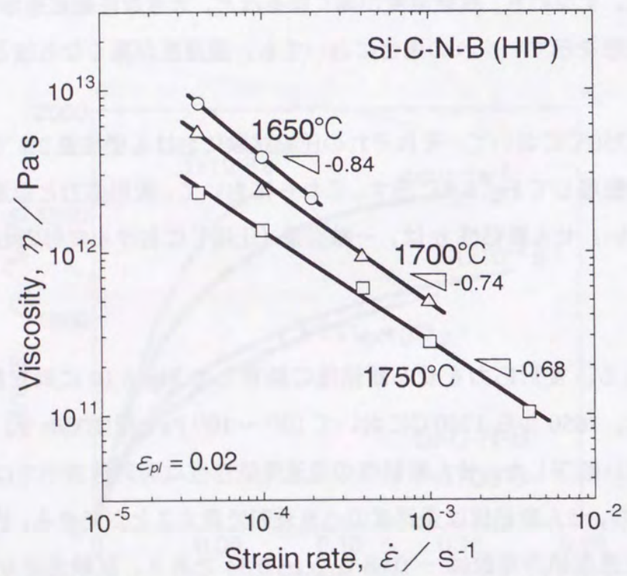


Fig. 8.10 Strain rate dependence of the viscosity in high temperature deformation for the Si-C-N-B material.

$4 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ で圧縮試験を行った試験片におけるX線回折の結果を Fig. 8.11 に示す。1600℃で試験した場合，X線回折の結果は試験前のものと相違は認められなかった。1700℃の場合には，結晶化の進行が認められた。さらに，1750℃の試験後においては，かなり結晶化が進行していた。

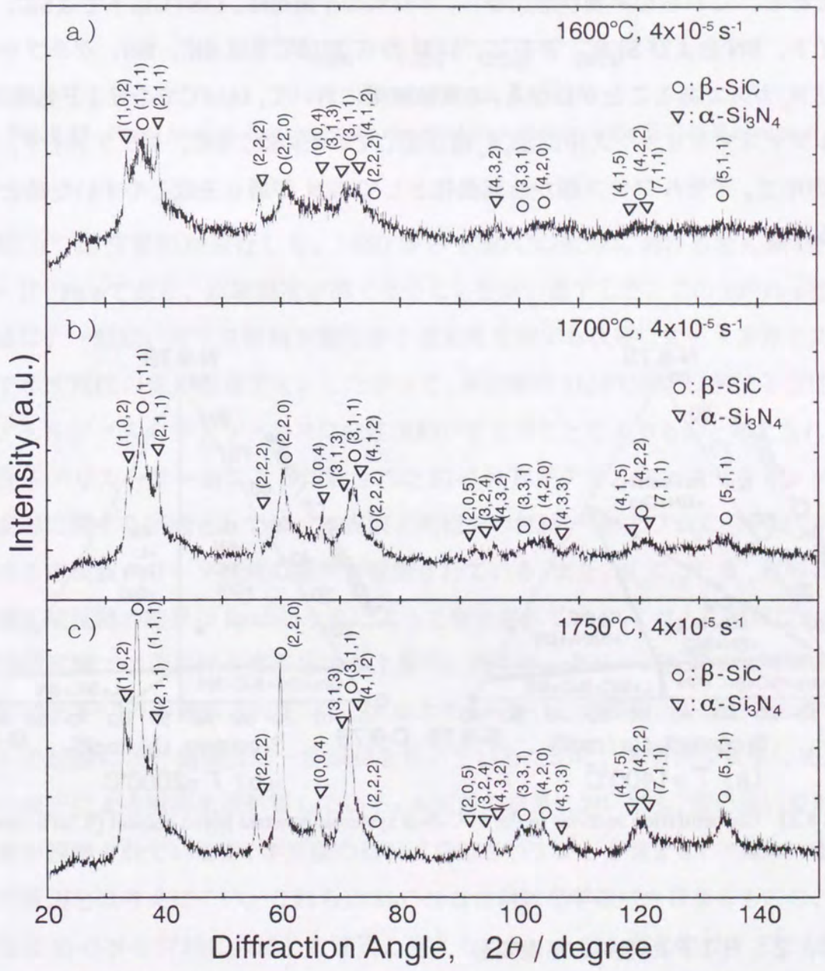


Fig. 8.11 X-ray diffraction patterns of the specimens after compression tests (a): 1600˚C, b): 1700˚C and c): 1750˚C).

８．４．考察

８．４．１．ＨＩＰ処理材の組織

B 量を 9.7mol% に固定した組成断面の 1400℃と 2000℃における Si-C-N-B 四元系の平衡状態図[14]を Fig. 8.12 に示す。図中の・点は本材料の化学組成を示す。また，本材料の化学組成における平衡相分率の温度依存性[14]を Fig. 8.13 に示す。これらの計算状態図は，CALPHAD法[15]により，相平衡計算ソフトウエア Thermo-Calc[16]を用いて計算したものである。これらの平衡状態図から，本材料の平衡相は，1484℃以下では SiC，グラファイト，BN および Si_3N_4，さらに，1484 から 2310℃では SiC，BN，グラファイトおよび N_2 ガスであることがわかる。本実験結果において，1450℃でのＨＩＰ処理の後，アモルファスマトリックス中に Si_3N_4 相が生じていたのは，SiC，グラファイト，BN，Si_3N_4 の中で，アモルファス相から結晶相として Si_3N_4 が最も生成しやすいためと考えられる。

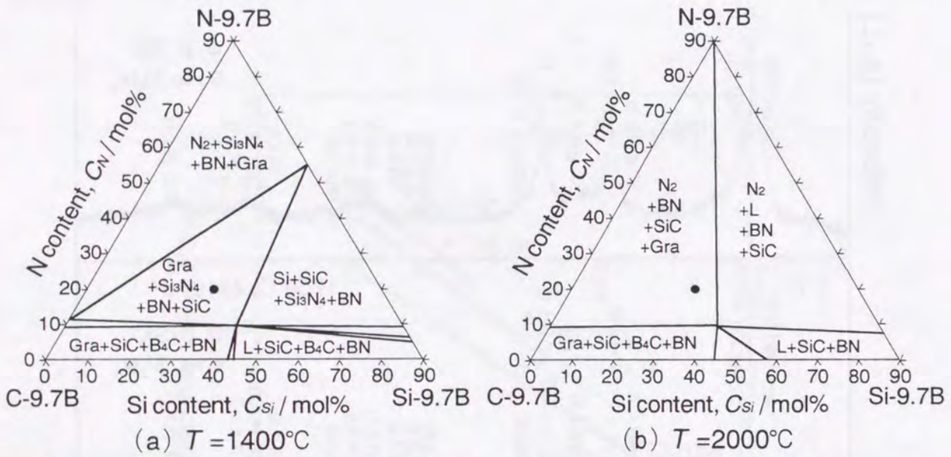


Fig. 8.12 Concentration sections in the Si-C-N-B systemat constant boron content (9.7at%) and temperatures.

８．４．２．ＨＩＰ処理材の高温変形

1200 から 1500℃においては，試験機の容量内では塑性変形がほとんど認められなかったのに対し，1600℃以上では塑性変形が可能となり，温度が高くなるほど低い

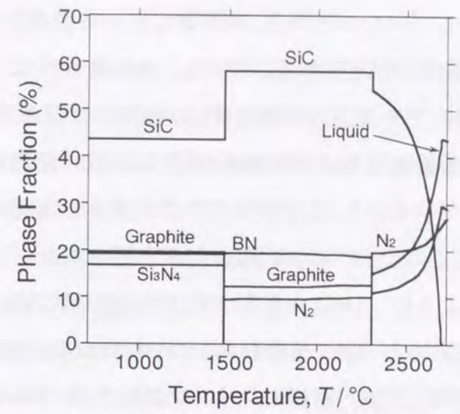


Fig. 8.13 Phase fraction diagram on the chemical composition of the Si-C-N-B ceramics.

変形応力で塑性変形が進行した。1650 から 1750℃の変形におけるせん断粘性は，10^{11} ～ 10^{13} Pa s であり，試験温度が高くなるにしたがい低下した。この 10^{12} Pa s 程度の粘性値は，一般に，ガラス材料が脆性から流動性を有する状態に変化するガラス転移温度で示す粘性の値に相当する。したがって，本材料の 1650℃以上における塑性変形は，アモルファスのマトリックスに粘性流動が生じることによるものと考えられる。

高分子プリカーサー法により作製された Si-C-N-B 系アモルファスセラミックスの高温変形に関する研究としては，本実験と同組成の材料[6,9]および $Si_2C_{3.4}N_{2.3}B_{1.0}$ 材料[11]における定荷重クリープ試験の結果が報告されている。また，$Si_{1.0}C_{3.4}N_{2.4}B_{0.4}$ 材料における定速圧縮試験の結果が Baufeld ら[12]によって報告されている。これらの結果において，高温圧縮試験では歪に伴う変形応力の上昇[12]，および，クリープ試験では時間と共に歪速度の低下[6,9,11]が観察されている。すなわち，みかけ上の歪硬化が認められている。これらの試験には，温間成形－焼成材を用いているために，本質的な変形に加えて，焼結の進行による緻密化が影響している。本実験の結果においても，歪に伴い変形応力の上昇が観察されているが，本実験の材料は空隙をわずかしか含まないために，緻密化がその原因とは考えにくい。これらの Si-C-N-B 材料は化学組成が異なるものの，この歪硬化は Si-C-N-B 材料に共通した性質と考えられる。一方，酸化物ガラスにおいて，歪硬化が結晶化や二相分離に伴って生じることが知られている[17]。Fig.8.11 に示されたように，1700 および 1750℃で圧縮試験を行った後の試験片におけるＸ線回折の結果に

おいて，結晶化が進行していたことから，本実験における歪硬化の原因の一つとして，アモルファス相の結晶化が考えられる。ただし，Riedelら[11]による報告においては，クリープ試験後におけるアモルファス相の著しい結晶化は認められていないことから，歪硬化の原因として結晶化以外の可能性も考えられる。結晶化以外の原因として，Baufeldら[12]が考察しているように，アモルファス相における歪に伴う自由体積の減少が考えられるが，この点については詳細な検討が必要である。

Fig. 8.9 に示されたように，1650 から 1750℃の圧縮試験において，変形応力と歪速度に比例関係は認められなかった。すなわち，この材料の変形は non-Newtonian 流動である。硼素を含まない $Si_{1.7}C_{1.0}N_{1.5}$ 材料のクリープ試験では，Newtonian 流動が認められたのに対し[10]，$Si_2C_{3.4}N_{2.3}B_{1.0}$ 材料では non-Newtonian 流動が報告されている[11]。また，$Si_{1.0}C_{3.4}N_{2.4}B_{0.4}$ 材料の圧縮試験においても，non-Newtonian 流動が認められている[12]。これらの報告において，変形応力と歪速度の関係については詳細に記述されていないが，本実験で認められた non-Newtonian 流動と共通の結果が得られているものと思われる。また，変形応力から換算したせん断粘性は，歪速度が高くなるにしたがい低下した。歪速度に伴う粘性の低下は，酸化物ガラス材料[18,19]，高分子材料[20]，アモルファス金属[21]など，多くの種類の非晶質材料において，高応力高歪速度域で認められている。本実験の材料も，より低い歪速度域で他の非晶質材料のようにNewtonian流動を示すか確認するためには，広範囲の歪速度で実験が必要となる。しかしながら，本実験の歪速度範囲より低い条件では，試験機の精度が十分でない可能性があり，また，長時間の試験となることから，アモルファスマトリックスの結晶化が予想される。

高分子材料においては，歪速度に伴う粘性の低下は，材料を構成する分子鎖の絡み合いの密度の影響として説明されている[20]。これに対し，アモルファス金属の場合には，粘性流動挙動は反応速度論に基づく自由体積モデルを用いて説明されている[21]。すなわち，歪速度が高くなると粘性が低下するのは，せん断応力が高くなると，自由体積が大きくなり，流動が容易になるためと説明されている[22]。本材料においては，アモルファスの原子構造は分子鎖ではなく，Si原子を中心とする４面体構造の非周期的連接に基づくものであることから，アモルファス金属の場合に類似した粘性流動を示しているものと考えられる。

８．５．結論

高分子プリカーサーから作製されたSi-C-N-B 系セラミックス材料について，ＨＩＰ処理による材料の緻密化を行い，高温圧縮変形挙動を調べた。その結果をまとめると，

（１） 焼成した粉末の圧粉成形体に圧力 900MPa のＨＩＰ処理を施すことにより，空隙がほとんどない材料を作製することができる。

（２） ＨＩＰ処理後の組織においては，アモルファス相をマトリックスとし，微細な Si_3N_4 相がマトリックス中に分散している。

（３） ＨＩＰ処理材は，1200℃から1500℃においては，1300MPa までの応力範囲では弾性変形のみ認められるが，1600℃以上では，塑性変形が可能となる。また，温度が高くなるほど低い変形応力で塑性変形が進行する。

（４） 1650から1700℃の圧縮試験において，変形応力と歪速度に比例関係は認められない。

（５） 1650 から 1750℃の塑性変形におけるせん断粘性は，10^{11} ～ 10^{13} Pa s であり，試験温度および歪速度が高くなるにしたがい低下する。

参考文献

1）Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto：Scripta. Metal. Mater., **37** (1997), 431.

2）Y. Kawamura, T. Nakamura, A. Inoue and T. Masumoto：Mater. Trans. JIM, **40** (1999), 794.

3）S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura：Nature, **261**, (1976), 683.

4）R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder and R. J. Brook：Nature, **355**, (1992), 714.

5）J. Bill and F. Aldinger：Adv. Mater., **7** (1995), 775.

6）J. Bill and F. Aldinger：Z. Metallkd. **87** (1996), 827.

7）R. Haug, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger：J. Europ. Ceram. Soc., **19** (1999), 1.

8）J. Seitz and J. Bill：J. Mat. Sci. Let., **15** (1996), 391.

9）G. Thurn and F. Aldinger：Precursor-Derived Ceramics, Wiley-VCH Publishers, Weinheim, (1999), 237.

10）L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe and R. Raj：J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998), 1349.

11）R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. An and R. Raj：J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998), 3341.

12）B. Baufeld, H. Gu, J. Bill, F. Wakai and F. Aldinger：J. Europ. Ceram. Soc., **19** (1999), 2797.

13）R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill and F. Aldinger：Nature, **382** (1996), 796.
14）H. J. Seifert and F Aldinger : New Properties from Atomic Level Processing, Symposium on International Joint Project Ceramic Superplasticity, (1999), 8.
15）たとえば，長谷部光弘：軽金属，**46** (1996), 45.
16）B. Sundman, B. Jansson, A. O. Andersson：CALPHAD, **9** (1985), 153.
17）J. H. Li and D. R. Uhlmann：J. Non-Cryst. Solids, **3** (1970), 205.
18）J. H. Li and D. R. Uhlmann：J. Non-Cryst. Solids, **3** (1970), 127.
19）J. H. Simmons, R. K. Mohr and C. J. Montrose：J. Appl. Phys., **53** (1982) 4075.
20）W. W. Graessley：J. Chem. Phys., **47** (1967), 1942.
21）H. Kato, H. S. Chen, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto：Appl. Phys. Lett., **73** (1998), 3663.
22）F. Spaepen：Acta Metal., **25** (1977), 407.

第９章　総括

粉末冶金合金，ファインセラミックスなど，新素材の多くが，強度や耐熱性などの特性に優れている反面，塑性加工性および被削性に乏しい難加工性材料である。これらの熱間加工性を著しく向上させる方策として，超塑性現象の応用が考えられる。これまでに，セラミックス材料，金属間化合物合金，複合材料など，難加工性材料においても，超塑性現象が見い出されている。しかしながら，これら新素材の超塑性変形機構は，不明な点が多い。また，超塑性の発現する歪速度が材料の結晶粒径に依存することは知られているが，破断伸びに対してはいろいろな要因が影響しており，系統的には必ずしも明らかにされていない。

新素材の一つである，急冷凝固アルミニウム粉末合金は，合金系に応じて優れた諸特性を示し，また，多くの合金で高速超塑性が報告されている。ところが，Al-Si系粉末合金は，アルミニウム粉末合金の中で最も実用的な合金系にもかかわらず，その超塑性に関する研究は少なく，高速超塑性の報告はほとんどない。

極微細な多結晶粒組織を有する種々のセラミックス材料においても，超塑性現象が報告されている。しかしながら，その超塑性変形挙動については，金属材料の超塑性と比べても，未だに不明な点が多い。とくに，セラミックスの超塑性においても粒界すべりが主な変形機構であると考えられているにもかかわらず，超塑性変形における粒界すべりの寄与を直接評価した報告は，ほとんどない。また，セラミックス材料においても，非平衡相に基づく微細結晶粒組織あるいはアモルファス組織を得ることができれば，塑性変形能が向上すると予想される。しかしながら，非酸化物系セラミックス材料の超塑性において，非平衡相に基づく組織制御を利用した研究は少ない。

本研究は，

（１）Al-Si-Cu-Mg 系粉末合金の 超塑性に及ぼす金属組織的要因を調べ，さらに，高速超塑性を示すAl-Si系粉末合金を開発し，

（２）焼結助材なしに焼成された高純度のアルミナ多結晶体およびアルミナ－20% ジルコニア二相セラミックスを用いて，圧縮試験による高温変形挙動を調べ，

（3）高分子プリカーサー法から作製された材料の緻密化について検討し，緻密化した材料の高温変形挙動を調べた

ものである。

第1章では，本研究の背景と目的について述べた。

第2章では，Al-Si系粉末合金の基本的な組成であるAl-17Si-4.5Cu-0.5Mg組成の粉末合金における超塑性変形挙動を明らかにすることを目的として，引張変形に及ぼす温度と歪速度の影響について検討した結果を述べた。得られた結果は，以下のようにまとめられる。

（1）400～500℃においては，試験温度が高いほど破断伸びが大きくなり，500℃では歪速度$10^{-2}s^{-1}$において超塑性が発現する。試験温度を520℃とした場合には，500℃の場合より1桁高い$10^{-1}s^{-1}$で破断伸びが最大となる。

（2）500℃および520℃においては，応力の歪速度感受性指数の最大値が約0.5となる。

（3）520℃とした場合には，結晶粒界またはその三重点に微量の液相が生じ，破断の際には破面にフィラメントを形成する。

（4）500℃または520℃での変形中，多くの結晶粒は高密度の転位を含む。

（5）500℃および520℃での主変形機構は，結晶粒界すべりである。520℃の場合には，さらに液相が付随調整機構を補助していると考えられる。

第3章では，急冷凝固Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg粉末合金において，超塑性に及ぼす金属組織的要因を明らかにすること，および，超塑性発現歪速度を高めることを目的とし，(i) Si粒径の影響，(ii) Fe添加量の影響，および，(iii) ミッシュメタル（Mm）添加の影響について検討した結果を述べた。得られた結果は，以下のようにまとめられる。

（1）異なる熱履歴を加え，その後熱間加工することにより，平均Si粒径は異なるが，平均マトリックス粒径はほぼ同じ素材を得ることができる。

（2）平均Si粒径が大きくなるほど，破断伸びは低下する。しかし，超塑性発現歪速度はマトリックスの結晶粒径が同じであれば，平均Si粒径にはほとんど依存しない。

（3）Fe添加量が多くなるにしたがい，マトリックスの平均結晶粒径は微細になり，超塑性発現歪速度は高くなる。しかし，破断伸びの最大値は低下する。

（4）ミッシュメタルを2%添加した合金には，$Al_2(Si,Cu)_2RE$化合物相が生じ，マトリックスの平均結晶粒径は，基本組成合金，および，等量のFeを添加した合金と比べて微細になる。

（5）Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg-2Mm合金は，基本組成合金より2桁高い10^0s^{-1}の初期歪速度で，超塑性が発現する。ミッシュメタルとともにFeを添加しても，超塑性発現歪速度は変わらず，破断伸びの最大値は低下する。

（6）組織中に分散する相がそれぞれ単独の種類で，かつ，同程度の体積分率で分散したと仮定すると，微細な相ほど粒界すべりを阻害しにくく，破断伸びが大きくなる。また，マトリックス結晶粒の粗大化を抑制する効果が大きいため，平均結晶粒径が小さくなり，超塑性発現歪速度を高める。

第4章では，微細結晶粒アルミナの高温変形挙動を明らかにするために，焼結助材なしに焼成された高純度アルミナ多結晶材料を用いて，高温圧縮試験と組織観察を行った結果について述べた。得られた結果は，以下のようにまとめられる。

（1）本試験条件内で，塑性変形が可能な低歪速度域と脆性的な高歪速度域に分けられる。

（2）変形応力は，同じ歪速度では試験温度が高いほど低く，同じ試験温度では歪速度が高いほど高い。

（3）低歪速度域での変形における変形応力の温度依存性から求めた活性化エネルギーは，アルミニウムイオンの粒界拡散における活性化エネルギーとほぼ一致する。

（4）低歪速度域での変形において，応力誘起結晶粒成長が生じる。

（5）低歪速度域での変形中に空隙が主に粒界三重点から生じ，その面積率の増加は歪量にほぼ比例する。

（6）空隙は，アコモデーションを伴わない結晶粒界すべりにより，粒界三重点に生成，成長するものと考えられる。

第５章では，アルミナー20％ジルコニア二相セラミックスの超塑性変形において，粒界すべりの寄与を明らかにするために，粒内変形の評価とともに，仮想けがき線法およびステレオ写真解析法により，粒界すべり量を評価した結果について述べた。得られた結果は，以下のようにまとめられる。

（１）試験温度1400および1500℃において，大きな圧縮変形が可能である。

（２）圧縮変形中に粒界すべりが生じる。またアルミナ結晶粒は，圧縮方向に垂直な方向へ少し伸長する。

（３）ステレオ写真解析法により試料表面での粒界すべりによる歪を測定し，試料表面と内部での相違に起因する補正を考慮して，全歪に対する粒界すべりの寄与率を評価することができる。

（４）1500℃における全歪に対する粒界すべりの寄与率は，40～60％であり，歪速度が高くなると粒界すべりの寄与率は上昇する。

第６章では，アルミナー20％ジルコニア二相セラミックスを用いて，超塑性が発現する1400から1600℃の温度において広範囲の歪速度で定速圧縮試験を行い，応力指数と活性化エネルギーを求めた。さらに，第５章における全歪に対する粒界すべりと粒内変形の寄与率に関する結果と併せて，高温変形機構を総括的に考察した。得られた結果は，以下のようにまとめられる。

（１）同じ初期歪速度においては，試験温度が上昇するとともに変形応力は低下する。

（２）同じ試験温度においては，初期歪速度が高くなるほど変形応力は高くなる。変形応力の歪速度依存性は約40MPaを境として異なり，歪速度感受性指数は，低応力低歪速度領域においてほぼ0.5，高応力高歪速度領域においてほぼ1である。

（３）変形におけるみかけの活性化エネルギーは，低応力低歪速度領域においては約650kJ/mol，高応力高歪速度領域においては約750kJ/molの値である。

（４）低応力低歪速度領域における変形機構は，粒内変形，粒界すべりおよび粒界拡散である。変形は粒界拡散により律速される。

（５）高応力高歪速度領域での変形機構は，粒内変形および粒界すべりであり，変形はアルミニウムイオンの粒界拡散により律速される。

第７章では，高分子プリカーサー法を基に緻密なセラミックス材料を得ることを目的として，ポリビニルシラゼン高分子から焼成したSi-C-N系セラミックスを用い，高温圧縮試験による焼成材の変形挙動を調べ，さらに，ＨＩＰ処理による材料の緻密化について検討した結果を述べた。得られた結果は，以下のようにまとめられる。

（１）アルゴン雰囲気より窒素雰囲気における加熱の方が，焼成材のアモルファス相の高温安定性が高い。

（２）温間成形ー焼成材の圧縮試験において，1300℃および1500℃の場合には，塑性変形が認められないのに対し，1400℃および1600℃では，数％程度の圧縮変形が可能である。

（３）温間成形ー焼成材に980MPaの圧力でＨＩＰ処理を施すことにより，２割以上の密度向上が得られる。しかしながら，残留する空隙は，処理前よりむしろ粗大化する。

（４）焼成した粉末の圧粉成形体に950MPaの圧力でＨＩＰ処理を施すことにより，空隙がほとんどない，微細な二相組織からなるバルク材を作製することができる。

（５）焼成粉末の圧粉成形体をＨＩＰ処理で緻密化させた材料は，温間成形ー焼成材より高い高温圧縮強度を示し，1600℃以上で圧縮変形が可能である。

第８章では，第７章で述べたSi-C-N系セラミックスより，アモルファス相の熱的安定性が高い，Si-C-N-B系セラミックスについて，同様のＨＩＰ処理で緻密化した材料における高温変形挙動を圧縮試験により調べた結果について述べた。得られた結果は，以下のようにまとめられる。

（１） 焼成した粉末の圧粉成形体に圧力950MPaのＨＩＰ処理を施すことにより，空隙がほとんどない材料を作製することができる。

（２） ＨＩＰ処理後の組織においては，アモルファス相をマトリックスとし，微細なSi_3N_4相がマトリックス中に分散している。

（３） ＨＩＰ処理材は，1200℃から1500℃においては，1300MPaまでの応力範囲では弾性変形のみ認められるが，1600℃以上では，塑性変形が可能となる。また，温度が高くなるほど低い変形応力で塑性変形が進行する。

（４） 1650から1700℃の圧縮試験において，変形応力と歪速度に比例関係は認められ

ない。

（５） 1650 から 1750℃の塑性変形におけるせん断粘性は，10^{11} ～ 10^{13} Pa s であり，試験温度および歪速度が高くなるにしたがい低下する。

以上のように，本研究で，

（１）高速超塑性を示すAl-Si系粉末合金を見い出した。

（２）セラミックスの超塑性変形において，ステレオ写真解析法により，粒界すべりの寄与を評価できることを見い出した。

（３）高分子プリカーサーを焼成して得られた粉末の圧粉成形体にＨＩＰ処理を施すことにより，緻密なセラミックスバルク材を作製することができることを見い出した。

（４）共有結合性が強い非酸化物系セラミックス材料においても，非平衡相に基づく微細結晶粒組織あるいはアモルファス組織を得ることができれば，高温で大きな塑性変形が可能となることを見い出した。

本論文に関する投稿論文

（１）Al-17%Si-4.5%Cu-0.5%Mg P/M 合金の超塑性に及ぼす温度の影響
石原　知、近藤幹夫
軽金属，47 (1997), 427-433

（２）急冷凝固 Al-Si 系粉末合金の高速超塑性
石原　知、近藤幹夫、伊東一彦
日本金属学会誌，61 (1997), 1211-1219

（３）高純度微細多結晶粒アルミナの高温変形
石原　知、古城紀雄、堀　茂徳
日本金属学会誌，62 (1998), 748-753

（４）High Temperature Deformation of Fine Grained High Purity Alumina
S. Ishihara, N. Furushiro and S. Hori
Mater. Trans., JIM, 40 (1999), 1005-1010

（５）アルミナ・ジルコニア二相セラミックスの超塑性におけるステレオ写真解析法を用いた粒界すべりの評価
石原　知、谷澤恒幸、赤城耕太郎、古城紀雄、堀　茂徳
日本金属学会誌，63 (1999), 333-340

（６）Stereographic Analysis of Grain Boundary Sliding in Superplastic Deformation of Alumina-Zirconia Two Phase Ceramics
S. Ishihara, T. Tanizawa, K. Akashiro, N. Furushiro and S. Hori
Mater. Trans., JIM, 40 (1999), 1158-1165

（７）アルミナ・ジルコニア二相セラミックスの超塑性変形機構
赤城耕太郎、谷澤恒幸、石原　知、古城紀雄、馬越佑吉、堀　茂徳
日本金属学会誌，63 (1999), 888-894

（８）Superplastic Deformation Mechanisms of Alumina Zirconia Two Phase Ceramics
S. Ishihara, K. Akashiro, T. Tanizawa, N. Furushiro, Y. Umakoshi and S. Hori
Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 376-382

(９)Densification of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics by High-Pressure Hot Isostatic Pressing
S. Ishihara, H. Gu, J. Bill, F. Aldinger and F. Wakai
J. Am. Ceram. Soc.,（投稿中）

（１０）Deformation of Partially Crystallized Amorphous Si-B-C-N Ceramics at High Temperature
S. Ishihara, T. Hirayama, J. Bill, F. Aldinger and F. Wakai
J. Am. Ceram. Soc.,（投稿中）

本論文に参考となる投稿論文

（１）Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金の引張り特性の温度依存性
古城紀雄、石原　知、張　荻、堀　茂徳
軽金属，36 (1986), 744-751

（２）Al-Cu-Mg 系 P/M 合金の再結晶に及ぼす Zr 添加の影響
石原　知、近藤幹夫、伊東一彦、真鍋　明、毛利敏洋
軽金属，47 (1997), 357-362

（３）Sn-In-Sb 三元系状態図の熱力学的解析
石原　知、大谷博司、斎藤　卓、石田清仁
日本金属学会誌，63 (1999), 695-701

（４）Phase Equilibria of Sn-In Base Micro-Soldering Alloys
I. Ohnuma, Y. Cui, X. J. Liu, Y. Inohana, S. Ishihara, H. Ohtani, R. Kainuma and K. Ishida
Journal of Electronic Materials, 29 (2000), 1113-1121

（５）Grain Switching in Three-Dimensional Grain Growth
F. Wakai, Y. Shinoda, S. Ishihara and A. Dominguez-Rodriguez
Acta Materialia,（投稿中）

（６）Statistics of Disappearing Grains in Three-Dimensional Normal Grain Growth
F. Wakai, Y. Shinoda, S. Ishihara and A. Dominguez-Rodriguez
Acta Materialia,（投稿中）

本論文に関するその他著作

（１）アルミニウム粉末合金（解説）
石原　知
豊田中央研究所Ｒ＆Ｄレビュー，30 (1995), 13-22

（２）Al-Si 系粉末合金の超塑性（解説）
石原　知、近藤幹夫、伊東一彦
豊田中央研究所Ｒ＆Ｄレビュー，32 (1997), 89-100

（３）Effect of Temperature on Superplastic Deformation Behavior of Al-17%Si-4.5%Cu-0.5%Mg P/M Alloy
S. Ishihara and M. Kondoh
Light Metal Review 1999, (1999), 1-6

（４）High Temperature Deformation of Precursor Derived Si-C-N Ceramics（国際会議論文）
S. Ishihara, F. Aldinger and F. Wakai
Material Science Forum, 304-306 (1999), 501-506

（５）Densification and Deformation of Precursor-Derived Ceramics（国際会議論文）
S. Ishihara
New Properties from Atomic Level Processing, Symposium on International Joint Project Ceramic Superplasticity, (1999), 46-55

（６）緻密な Si-C-N 系アモルファスセラミックスバルク材への挑戦（解説）
石原　知、若井史博
粉体および粉末冶金，47, (2000), 381-385

（７）高分子プリカーサーから作製した Si-C-N 系セラミックスの緻密化と高温変形（解説）
石原　知
科学技術振興事業団セラミックス超塑性プロジェクト終了報告書,(2000), 72-89

（８）高分子プレカーサーからのバルク・共有結合性アモルファス及びセラミックス（解説）
若井史博、柿本健一、石原　知
素形材，41-8, (2000), 8-12

本論文に関する特許出願

（１）超塑性アルミニウム基合金材料およびその製造方法
石原　知、近藤幹夫、伊東一彦
H7-1100447

（２）フレッテイング疲労強度に優れたAl合金複合材料
石原　知、近藤幹夫、伊東一彦、真鍋　明、毛利敏洋
H7-126892

（３）バルク状Si-C-N系セラミックス材料とその製造方法
石原　知、ヨワヒムビル、ユリアンヌザイツ、マルコスワインマン
H10-265440

（４）バルク状Si-C-N系セラミックス材料の製造方法
石原　知、ヨワヒムビル、ユリアンヌザイツ、マルコスワインマン
H11-274417

本論文に関する受賞

（１）アルミニウム系新素材の変形挙動に及ぼす金属組織学的要因の研究
軽金属学会、第１６回軽金属奨励賞

（２）Al-17%Si-4.5%Cu-0.5%Mg P/M合金の超塑性に及ぼす温度の影響
軽金属学会、平成１０年度軽金属論文賞

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり，終始，懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学工学研究科（留学生センター）教授 古城紀雄先生に心より感謝の意を表します。また，本論文の作成にあたり，ご多忙中にもかかわらず，有益な御教示と懇篤な御高覧を賜りました大阪大学工学研究科教授 齋藤好弘先生，大阪大学工学研究科教授 馬越佑吉先生，大阪大学超高圧電子顕微鏡センター教授 森博太郎先生に厚く感謝の意を表します。

また，大阪大学名誉教授 堀茂徳先生，富山大学工学部教授 佐治重興先生，大阪大学接合科学研究所助教授 柴柳敏哉先生，宇都宮大学工学部助教授 高山善匡先生，大阪大学工学研究科技官 藤谷渉氏には，大阪大学在学中より，親身の御指導を賜りました。さらに，高分解能透過電子顕微鏡観察には，大阪大学超高圧電子顕微鏡センター技官 坂田孝夫氏および小松正雄氏の協力を得ました。心よりお礼申し上げます。また，大阪大学大学院に在学中，実験に御協力いただきました赤城耕太郎氏および谷澤恒幸氏に感謝いたします。

株式会社豊田中央研究所におきましては，浜本弘氏，斎藤卓博士，近藤幹夫技師，伊東一彦技師，杉本久氏，砥綿真一博士，亀岡猛氏，西野和彰博士他，金属材料研究室の皆様に直接の御指導いただきました。また，小松登博士，新井透博士，大林幹男博士，鈴木隆敏氏，松居正夫博士，粟野洋司博士，岩堀弘昭博士，伊藤勇一氏から，多くの有益な御助言をいただきました。さらに，同所分析計測部の方々には，化学分析，透過電子顕微鏡観察，オージェ電子分光分析などで多大な御協力をいただきました。長年，公私共にお世話になりました豊田中央研究所の皆々様方に心より感謝いたします。併せて，トヨタ自動車株式会社第一材料技術部の菅沼徹哉氏，真鍋明氏，毛利敏洋氏，射場英毅博士，同社第三材料技術部の加藤晃博士および三宅慶治氏から，度々有益な御助言をいただきました。心よりお礼申し上げます。また，東北大学金属材料研究所教授 井上明久先生，東北大学工学研究科教授 石田清仁先生，学際科学研究センター助教授 大谷博司先生，工学研究科助教授 貝沼亮介先生，同助手 大沼郁雄先生には，御多忙のところ，時間を割いていただき，親切に御指導いただきました。また，通商産業省工業技術院名古屋工業技術研究所の今井恒道博士および馬渕守博士から御助言を

いただきました。御指導，御助言いただきました諸先生方に心より感謝いたします。

科学技術振興事業団セラミックス超塑性プロジェクトにおきましては，ドイツ，マックス・プランク金属研究所の Fritz Aldinger 教授，Joachim Bill 博士，東京工業大学応用セラミックス研究所教授 若井史博先生，科学技術庁無機材質研究所の三友護先生，坂東義雄先生，室蘭工業大学工学部助教授 佐々木眞先生，京都大学工学研究科助教授 田中功先生，東京大学工学研究科助教授 幾原雄一先生，文部省宇宙科学研究所助教授 佐藤英一先生，東北大学工学研究科助教授 連川貞弘先生に御指導いただきました。感謝いたします。また，ドイツ，マックス・プランク金属研究所の Günter Thurn 博士，Marcus Weinmann 博士，Hans J. Seifert 博士，Bernd Baufeld 博士，Artur Jalowiecki 博士および Jiangiang Peng 博士には，御多忙中にもかかわらず，熱心な討論に時間を割いていただき，有益なご助言を頂きました。お礼申し上げます。実験に御協力いただきました同研究所の Juliane Seitz 博士，Rainer Haug 氏，Peter Gerstel 氏，Sabine Prinz 氏，Sabine Katz 氏，Jerome Canel 氏 および Martin Christ 氏に感謝します。ドイツ滞在中，お世話になりましたマックス・プランク金属研究所の皆様にお礼申し上げます。さらに，大阪大学接合科学研究所教授 宮本欽生先生には，ＨＩＰ法および前処理に関してご指導いただきましたこと，感謝いたします。透過電子顕微鏡観察は，財団法人ファインセラミックスセンターの平山司博士，加藤史晴博士，および，同プロジェクトの Hui Gu 博士にご協力いただきました。また，同プロジェクト研究員の柿本健一博士，金子賢治博士，永野孝幸博士にご助言をいただきました。高温材料試験におきましては，本多沢雄氏および篠田豊氏に御協力いただきました。心よりお礼申し上げます。

さらに，ドイツ，ダルムシュタット工科大学教授 Ralf Riedel 博士，バイロイト大学教授 Hans J. Kleebe 博士，カールスルーエ大学教授 Michael J. Hoffmann 博士，イタリア，トレント大学助教授 Gian D. Soraru 博士，アメリカ，カリフォルニア大学デービス校教授 Amiya K. Mukherjee 博士，ローレンスバークレー研究所 Rowland M. Cannon 博士，ペンシルベニア大学教授 I-Wei Chen 博士，コロラド大学教授 Rishi Raj 博士，および，Linan An 博士，東北大学金属材料研究所助教授 河村能人先生，同助手 加藤秀実先生には，御討論いただき，有益な御助言をいただきました。心より感謝いたします。

また，科学技術振興事業団本部，および，井上過冷金属プロジェクトの皆さんには，なにかとお世話になりました。お礼申し上げます。