

微細結晶粒セラミックスの高温変形

佐久間 健人* / 岡田 一樹*²

Taketo SAKUMA / Kazuki OKADA

High-Temperature Plastic Flow in Fine-Grained Ceramics

1 はじめに

一般にセラミックスは脆く、高温においても変形量が限られているものが多い。しかし、結晶粒径がおおよそ $1\mu\text{m}$ 以下になると高温において巨大な延性を生じるようになり、適当な条件下では100%以上の大きな伸びが得られる。この現象は、セラミックスの超塑性として各方面から大きな関心を集めている¹⁾。セラミックスの超塑性には相転移が関与する変態超塑性 (Transformation Superplasticity) と、結晶粒の微細な材料に生じる微細結晶粒超塑性 (Structural Superplasticity/Micrograin Superplasticity) とがある。後者の微細結晶粒超塑性を得るためには、次の2つの条件が満足されねばならない。第1に、変形温度は拡散が十分に起こるような高温、すなわちおおよそ $0.5T_m$ (T_m : 融点) 以上の温度でなければならない。第2に、結晶粒が十分に微細かつ安定でなければならない。金属材料でこの2つの条件を満足するものは二相合金、共晶合金、共析合金などである。

セラミックスの微細結晶粒超塑性は、正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP)、TZP- Al_2O_3 、 Si_3N_4 -SiC、Fe- Fe_3C など、

種々の材料について見出されている。これらの研究成果の一部は既に最近のレビューに要約されており^{2)~9)}、セラミックス超塑性の初期の研究成果は本誌でも紹介されている²⁾。本稿では特に高温変形中の微細組織の安定性に重点をおいて、微細結晶粒セラミックスの高温変形および超塑性に関する最近の研究の進展を紹介する。

2 微細結晶粒セラミックスの高温変形の特徴

Table 1は金属材料とセラミックスの超塑性の特徴をまとめたものである⁹⁾。金属材料について現在までに報告されている最大伸びは、アルミニウム青銅における5500%である¹⁰⁾。これに対して、セラミックスの最大伸びはTZPについて報告された800%であったが¹¹⁾、ごく最近、筆者らのグループでは少量の SiO_2 を添加したTZPについて1000%を超える超塑性伸びを得ることに成功した¹²⁾。

一般に、金属材料では高温の変形応力と歪速度の両対数の関係はS字型の曲線となり、一定温度で3つの異なる領域に分かれる。超塑性が達成されるのはこのうちの中間歪速度領域であり、この領域において歪速度感受性指数 m が最

Table 1. Characteristics of superplasticity in metals and ceramics⁹⁾.

	Metals	Ceramics
Maximum Elongation	5500% (Al-Bronze, 1985)	1038% (2.5Y-TZP+5wt% SiO_2 , 1992)
Strain Rate vs. Stress	3 Regions	Single Region
Necking	Yes	No
Grain Size Requirement	$<10\mu\text{m}$	$<1\mu\text{m}$
Strain Rate Sensitivity	~ 0.5	~ 0.5
Activation Energy	Grain Boundary Diffusion	Grain Boundary Diffusion
Grain Size Exponent	2~3	3

平成4年12月9日受付 平成5年1月8日受理 (Received on Dec. 9, 1992; Accepted on Jan. 8, 1993) (依頼解説)

* 東京大学工学部教授 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*² 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)

Key words: superplasticity; grain size; grain growth; TZP; Al_2O_3 .

大となり、およそ0.5の値をとる。 m 値が大きいことは、ネック部が硬化し変形が安定に進行するための条件のひとつである。金属材料は多くの場合、引張変形に際して試験片の平行部にネックが生じるが、 m 値が大きいときにはネック部が硬化してこの部分に変形が集中することが無いので、高延性が得られるものと考えられている。実際に、金属材料においては m 値と破断伸びの間には良い相関関係のあることが報告されている¹³⁾。これに対して微細結晶粒セラミックスにおいては、変形応力と歪速度の両対数プロットは単一の直線関係で表わされ、その勾配である m 値は約0.5となることが知られている。

微細結晶粒セラミックスの高温変形挙動は、結晶粒径によって著しく異なる。Fig. 1は種々の結晶粒を有するTZPの1400°Cにおける応力-歪曲線を示したものである¹⁴⁾。結晶粒径の増加とともにTZPの変形応力は増大し、結晶粒径が1.82 μm に達すると大きな変形は得られず容易に破壊してしまう。この事実は、微細結晶粒セラミックスの高温変形には、粒界すべりが主要な役割を果たしているためであるとされている。微細結晶粒超塑性実現のための結晶粒径の臨界値は、金属材料ではおよそ10 μm 、セラミックスではおよそ1 μm である。

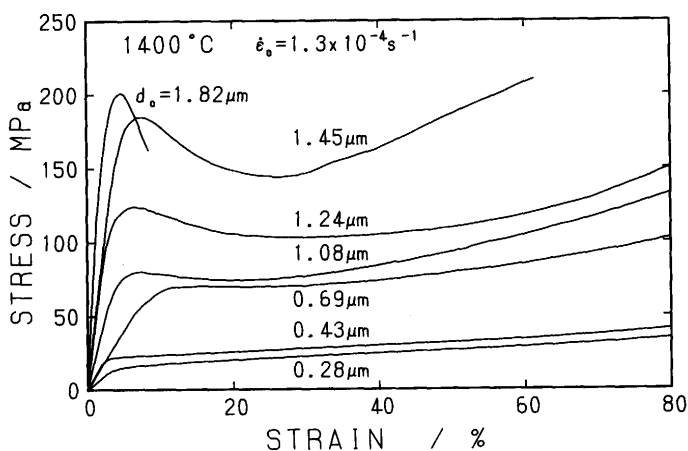


Fig. 1. The stress-strain curves of TZP with seven different initial grain size at 1400°C¹⁴⁾.

3 変形のパラメーター

セラミックスの高温変形は、一般に次の構成方程式で記述される。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ は歪速度、 σ は変形応力、 d は結晶粒径、 n と p はそれぞれ応力指数および粒径指数、 Q は変形の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は変形温度、 A は材料による定数である。以下、(1)式に含まれる3つのパラメーター、すなわち、歪速度感受性指数 m (応力指数 n の逆数)、活性化エネルギーおよび粒径指数について述べる。

3・1 歪速度感受性指数

TZPについて報告されている m の値は0.3~0.5の間にあり^{1)15)~19)}、これは n の値にして2~3に相当する。このような m 値のばらつきに対して、いくつかの解釈が試みられている。Langdonは、この相違はTZPの純度の相違による不純物効果であると主張している⁵⁾。彼は高純度のTZPについては $n=3$ 、純度の低いものは $n=2$ となると指摘している。しかし、彼のデータには不純物の種類および量が示されておらず、どのような不純物が n 値 (あるいは m 値) の変化をもたらすのかは明らかではない。

不純物の影響を議論するには、粒界にガラス相の存在していない高純度TZPと粒界にガラス相を含むTZPのデータを比較するのがよさそうである。粒界ガラス相の見られない高純度TZPとガラス添加TZPについて報告されている m 値を比較すると、1200~1400°Cの温度範囲において高純度TZPの m 値はガラス添加TZPよりやや小さい。この結果は、Langdonの指摘と定性的には一致するものの、高純度TZPの m 値の平均値はおよそ0.45であり、これは $n=3$ ($m=0.33$) よりもかなり大きな値である。一方、ガラス添加TZPの m 値は高純度TZPよりも大きく、0.5~0.65の範囲にあり、これは n 値が1.5~2に相当している。このようなTZPの m 値のばらつきに関する合理的な解釈はなされておらず、その理解は今後のより詳細な研究を待たねばならない。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ においては、 ZrO_2 量に依存して m 値 (あるいは n 値) が変化することが報告されている^{20)~23)}。Fig. 2は ZrO_2 量に対する $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ の m 値と活性化エネルギーの変化を示したものである²²⁾。Fig. 2のデータは、ほぼ同一の平均結晶粒径を持つ試料について得られたものである。 m 値は ZrO_2 量の減少とともに0.45~0.55の範囲で連続的に増加していることが分かる。これは n 値が1.8~2.2の範囲で変化してい

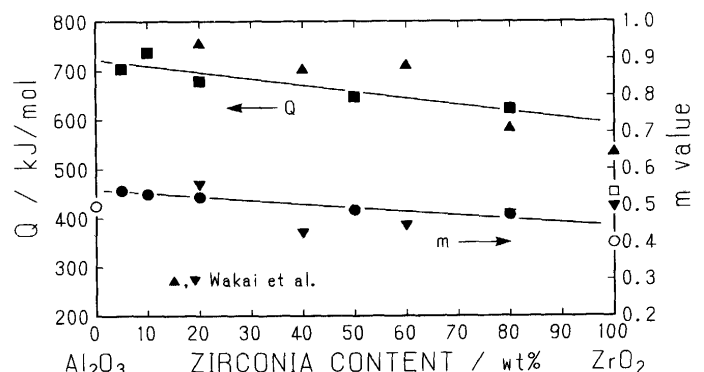


Fig. 2. Activation energy and strain rate sensitivity as a function of zirconia content in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ²²⁾.

ることに相当する。このような m 値(あるいは n 値)の組成依存性は Al_2O_3 の中の ZrO_2 量の増加に伴う変形応力の低下に対応している²²⁾。

3・2 活性化エネルギー

TZPについて報告されている高温変形の活性化エネルギーは、およそ480~590kJ/molの範囲にある⁵⁾。この値は、以前に報告された立方晶ジルコニア(c-ZrO_2)中の陽イオンの体拡散の活性化エネルギー377kJ/molや、粒界拡散の活性化エネルギー255kJ/molよりもかなり大きな値である²⁴⁾。このことがTZPの超塑性変形機構の理解を困難にしていた。最近、正方晶 CeO_2 - ZrO_2 - HfO_2 固溶体について、体拡散の活性化エネルギー623kJ/mol、粒界拡散の活性化エネルギー509kJ/molという値が報告されている²⁵⁾。これらの値がTZPの拡散の活性化エネルギーに等しいと仮定すると、TZPの超塑性変形は粒界拡散あるいは体拡散によって律速される機構によって支配されているものと解釈される。

Al_2O_3 - ZrO_2 の高温変形の活性化エネルギーは、Fig. 2に示すように ZrO_2 添加量に依存して変化する^{20)~23)}。Wakaiらは、 Al_2O_3 - ZrO_2 の活性化エネルギーの値は50vol% ZrO_2 付近を境にして Al_2O_3 母相ではおよそ700kJ/mol、 ZrO_2 母相ではおよそ550kJ/molと異なる値をとると報告している²⁰⁾²¹⁾。彼らは、この結果を球形の第二相粒子が均一に分散した非ニュートン流体のレオロジー・モデル²⁶⁾²⁷⁾を用いて説明している。このモデルに従うと、複合体の変形は母相の変形によって支配され、活性化エネルギーおよび m 値は母相が単体で変形した場合と同じ値をとり、クリープ速度は第二相粒子の体積分率の寄与分だけ変化する。しかしながら、筆者らの実験結果は、活性化エネルギーが ZrO_2 添加量の変化とともに連続的に変化している²²⁾²³⁾。 ZrO_2 添加量による活性化エネルギーの変化は、粒界すべりの起こりやすさが粒界の種類によって異なるためであろうというのが筆者らの予測である。しかし、セラミックスについては変形中の粒界すべりに関するデータが乏しく、現時点ではこの予測を実証することはできていない。

微細結晶粒セラミックスの高温変形機構の解明が難しいことの理由のひとつは、信頼できる拡散データが十分ではないことである。セラミックスの拡散は、微量不純物や雰囲気の影響を受け易く、拡散データの評価は容易ではないが、今後この種のデータの蓄積がなされることを期待したい。

3・3 粒径指数

粒径指数 p はしばしば高温変形における拡散過程が粒界拡散支配であるか体拡散支配であるかを論じるために用いられる。定常クリープモデルによると、拡散過程が体拡散支配であるときは $p=2$ ²⁸⁾²⁹⁾、粒界拡散支配であるときは $p=3$ ³⁰⁾が導かれている。しかしながら、TZPの p 値は1.5~3の範囲でばらついている¹⁾¹¹⁾³¹⁾。Langdonはこの p 値のばら

つきは n 値の変化を考慮していないためであると指摘している⁵⁾。彼によると、 n 値と活性化エネルギーの変化を考慮してデータを解析し直すことにより超塑性TZPの粒径指数は $p=3.0$ となる。この結果は、TZPの超塑性変形において粒界拡散が主要な役割を果たしていることを示唆するものであると考えられる。

4 高温延性を支配する因子

既に述べたように、セラミックスにおいて微細結晶粒超塑性を得るためには結晶粒径がおよそ1 μm 以下でなければならない。結晶粒径の増大はFig. 1に示したように変形応力の増大をもたらし、高温延性を阻害する。従って、優れた延性を得るためには結晶粒径を微細にしなければならないが、十分に緻密で結晶粒の微細なセラミックスを焼成しても、必ずしも超塑性が実現するとは限らない。この理由は、高温変形中に結晶粒成長が促進されるためである。

Al_2O_3 は最も広範囲に用いられている構造用セラミックスのひとつであり、高温変形の研究も古くから盛んに行われてきたが、未だに超塑性と呼べる程の延性は得られていない。Fig. 3は高純度 Al_2O_3 、MgO添加 Al_2O_3 およびTZPの1400°Cにおける応力-歪曲線を比較したものである³²⁾。これら3種類のセラミックスの高温伸びは、

$$\text{TZP} > \text{MgO添加}\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{高純度}\text{Al}_2\text{O}_3$$

の順になっている。また、ピーク応力に達するまでの加工硬化は、伸びの小さな材料ほど大きい。高純度 Al_2O_3 は変形初期より大きな加工硬化を示し、大きな延性を示すことなく破断する。ところが Al_2O_3 に少量のMgOを添加すると、Fig. 3(a)に示されているように加工硬化が抑制され、高温延性が著しく改善される。MgO添加による高純度 Al_2O_3 の加工硬化速度の減少および延性の改善は、MgOがFig. 3(b)のように変形中の結晶粒成長を抑制するためであると解釈されている。 Al_2O_3 と比較するとTZPの結晶粒成長速度は著しく小さく、変形中の加工硬化は無視しうるほど小さい。微細結晶粒組織が安定であることがTZPが高温で優れた延性を示す理由のひとつであると考えられている。この結果に示されているように、セラミックスの高温延性を支配する最も重要な因子は、微細結晶粒組織の安定性である。

微細結晶粒組織が安定なセラミックスの高温延性を支配する因子の解析はKimらによってなされている³³⁾。彼らは、高温延性を支配する因子が、金属材料とセラミックスで異なっていることを明らかにしている。金属材料では、破断伸びと m 値の間には良い相関関係のあることが知られており¹³⁾、 m 値が0.5程度になると200%以上の伸びが得られ、超塑性が実現される。既に述べたように、この結果は引張変形によって生じるネック部の安定性から説明されている。

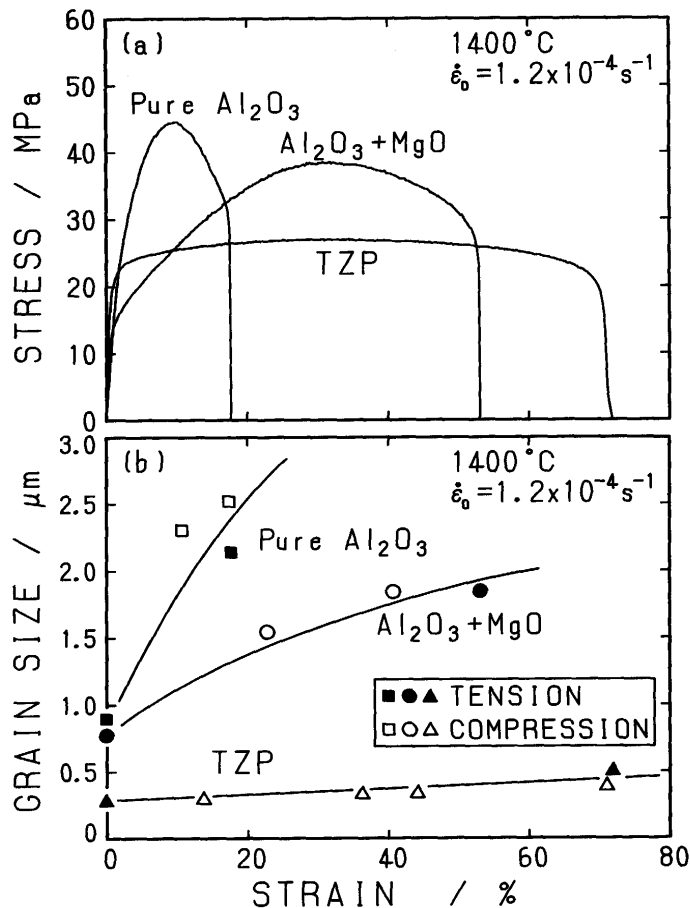


Fig. 3. (a) The stress-strain curves, and (b) grain growth of Al₂O₃, Al₂O₃+MgO and TZP at 1400°C³²⁾.

一方、セラミックスの高温変形においては、変形は試料の平行部全体にわたって一様に起こり、ネックを生じない。このためセラミックスにおいては、 m 値が大きいことは延性を得るための必要条件ではあるが十分条件ではないといわれている。Kimらは超塑性セラミックスの高温伸びはZener-Hollomonパラメータ $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ と良い相関関係のあることを見出しており³³⁾、セラミックスの破断伸びは、

$$\epsilon_f = K' \left[\frac{\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)}{A} \right]^f \dots \dots \dots (2)$$

で与えられるとしている。Fig. 4は種々のセラミックスの破断伸びと $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ の関係を示している³³⁾。この図に示されているように、 K' を 1.4×10^4 、 f を -0.33 とし、材料による定数 A を適当に選ぶことにより、総てのデータを単一の直線関係で表わすことができる。この結果は、セラミックスにおいては、低歪速度、高変形温度でより大きな延性が得られることを意味している。

セラミックスの高温延性改善には粒界ガラス相の存在が大きな役割を果たす。TZPに適当なガラス相を添加すると、

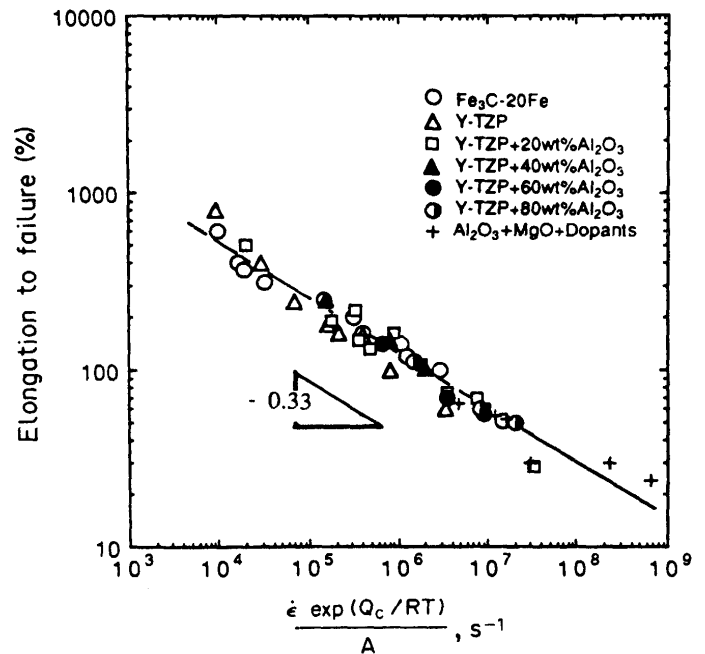


Fig. 4. Tensile ductility data for fine-grained ceramics as a function of normalized strain rate³³⁾.

高温変形応力を低下させ、変形可能な温度域を低下させることが報告されている¹⁹⁾。粒界ガラス相の存在は、ときには粗大なキャビティの生成をもたらす、変形応力の低下が必ずしも延性の改善につながるわけではないが、注意深く調製された材料では延性が著しく向上する。Fig. 5はTZP+5wt%SiO₂の変形前および1038%変形後の試料の写真である¹²⁾。この結果に示されるように、適当なガラス相の添加は、セラミックスの高温延性改善に極めて有効である。また、TZPに5wt%SiO₂を添加することにより、1200°C、歪速度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において210%の伸びが得られた¹²⁾。構造用セラミックスにおいて100%を越える超塑性伸びが1200°Cという比較的低い温度で達成されたことは、将来のセラミックスの超塑性加工の実現に寄与するものであろう。

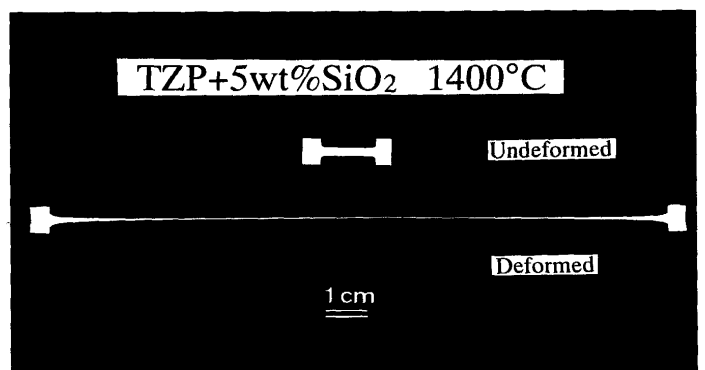


Fig. 5. Superplasticity in TZP+5wt%SiO₂ with an elongation of 1038% at 1400°C and $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ¹²⁾.

5 歪誘起結晶粒成長

前述のように、高温変形中には結晶粒成長が促進されることが知られている。金属材料においては、変形による結晶粒成長の促進は歪誘起結晶粒成長 (Strain-enhanced Grain Growth) と呼ばれている³⁴⁾。WilkinsonとCáceresによると³⁵⁾³⁶⁾、金属材料の多くは、歪誘起結晶粒成長速度と歪速度の両対数プロットがS字型の関係を示し、3つの領域に分けられる。このうちの中間歪速度域において、歪誘起結晶粒成長速度と歪速度の両対数プロットは比例関係を示し、超塑性金属材料の多くのデータはこの中間領域の、ある範囲内に納まることが確かめられている。

セラミックスについても、変形中に結晶粒成長が促進されることが知られているが、この現象に対する理解は研究者によって異なっている。例えばNiehらは、TZPの高温変形中の結晶粒成長挙動を通常の結晶粒成長における速度式を用いて、次のように整理している¹¹⁾³⁷⁾。

$$d^3 - d_0^3 = Kt \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 d_0 は初期粒径、 d は変形後の粒径もしくは変形と同時時間の静的な熱処理を加えたものの粒径、 t は変形時間、 K は定数である。Niehらは、TZPの結晶粒成長は1550、1650℃では促進されるが、1450℃以下では無視できるとしている。しかし、歪誘起結晶粒成長が(3)式のような3乗則で記述されるという理論的な裏付けはなされていない。また、彼らのデータは筆者らのグループのデータよりもかなり大きな歪誘起結晶粒成長速度を与えている³⁸⁾。このような実験結果の相違は、Niehらが静的熱処理後の粒径の見積もりを引張試験片のグリップ部で行ったために、歪誘起結晶粒成長を過大評価してしまったためであろうと思われる。静的結晶粒成長と変形中の結晶粒成長の比較は、厳密に同一温度でなされねばならない。

筆者らはセラミックスの歪誘起結晶粒成長速度がWilkinsonとCáceresの式、

$$\dot{d}_g = ab d \dot{\epsilon} \dots\dots\dots (4)$$

で整理され、金属材料の中間歪速度領域と同じ関係になることを見出した¹⁴⁾³⁹⁾。(4)式において、 a は歪速度に対する境界すべりの寄与率、 b は単位すべり当たりの境界移動量である。Fig. 6は金属材料とセラミックスの、歪誘起結晶粒成長速度と歪速度の両対数プロットである³⁹⁾。高純度 Al_2O_3 、 MgO 添加 Al_2O_3 、TZPのいずれについても勾配が1の直線関係が得られている。しかし、その絶対値は材料によってかなり異なっている。高純度 Al_2O_3 の歪誘起結晶粒成長速度は超塑性金属材料よりも若干大きく、少量の MgO 添加に

よってこの速度はやや小さくなっている。一方、TZPの歪誘起結晶粒成長速度は Al_2O_3 や超塑性金属材料よりもはるかに小さい。この結果は、総ての超塑性金属材料のデータが図中の帯状の範囲に納まるという結果とは異なっている。セラミックスにおいては、材料間による歪誘起結晶粒成長速度が異なる理由は明らかではないが、この速度が通常の結晶粒成長速度と同じく、

$$\text{TZP} < \text{MgO添加Al}_2\text{O}_3 < \text{高純度Al}_2\text{O}_3$$

の順になっている。筆者らはWilkinsonモデルを若干修正することによってセラミックスの歪誘起結晶粒成長を説明できるものと考えている。

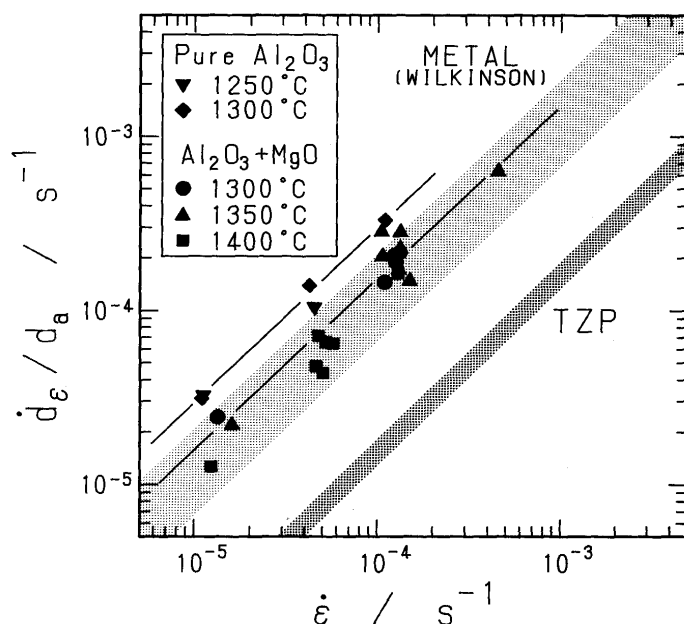


Fig. 6. The log-log plot of normalized strain-enhanced grain growth rate and strain rate for superplastic metals and ceramics³⁹⁾.

6 微細結晶粒組織の安定性

次に、セラミックスの結晶粒を微細に保つ因子について述べる。セラミックスの結晶粒成長挙動は、微量添加元素に大きく影響されることが知られている⁴⁰⁾⁴¹⁾。このうち、結晶粒成長の抑制に有効な因子としては、微量添加元素の固溶もしくは偏析、および第二相分散粒子など種々のものがある。エンジニアリングセラミックスにおいて、前者の例として最もよく知られているのは、 Al_2O_3 の緻密化と結晶粒成長に及ぼす MgO の作用である。 Al_2O_3 に少量の MgO を添加すると異常粒成長が抑制され、緻密化が促進されて理論密度に近い焼結体が得られることは古くから知られている⁴²⁾、このような MgO の効果については多くの解釈が提案

されている⁴³⁾。従来の研究の多くは、緻密化と結晶粒成長が同時に起こっている現象を解析することによってなされているので、現象の理解が困難となっている。 Al_2O_3 の結晶粒成長に及ぼす MgO の作用を明らかにするには、気孔によるドラッグ効果と切り放して捉えるべきである。十分に緻密化し、気孔の作用が無視できるような焼結体における結晶粒成長挙動を調べた結果、 MgO 添加によって Al_2O_3 の結晶粒成長が抑制されるという結果が得られている⁴¹⁾。これは、前述の高温変形中の結晶粒成長の結果と良く符合している。

結晶粒成長抑制に最も有効な因子のひとつは、第二相粒子によるピン止め作用である。例えば、適量の ZrO_2 粒子の添加は Al_2O_3 の結晶粒成長を抑制するとともに、焼結中の Al_2O_3 の異常粒成長をも抑制することが知られている⁴⁴⁾⁴⁵⁾。 ZrO_2 添加による結晶粒成長抑制効果については、いくつかの解釈がなされている。最近の Al_2O_3 - ZrO_2 の結晶粒成長速度の解析結果は、 Al_2O_3 と ZrO_2 の結晶粒径の比が温度によらず ZrO_2 の体積分率の関数として表されることを示している^{46)~48)}。Fig. 7は ZrO_2 の粒子半径と Al_2O_3 の結晶粒径の比を ZrO_2 量に対してプロットしたものである⁴⁷⁾。両者の間には比例関係が成り立ち、 ZrO_2 による Al_2O_3 の結晶粒成長抑制効果がZenerの関係によって説明し得るものであるといえる^{6)46)~48)}。

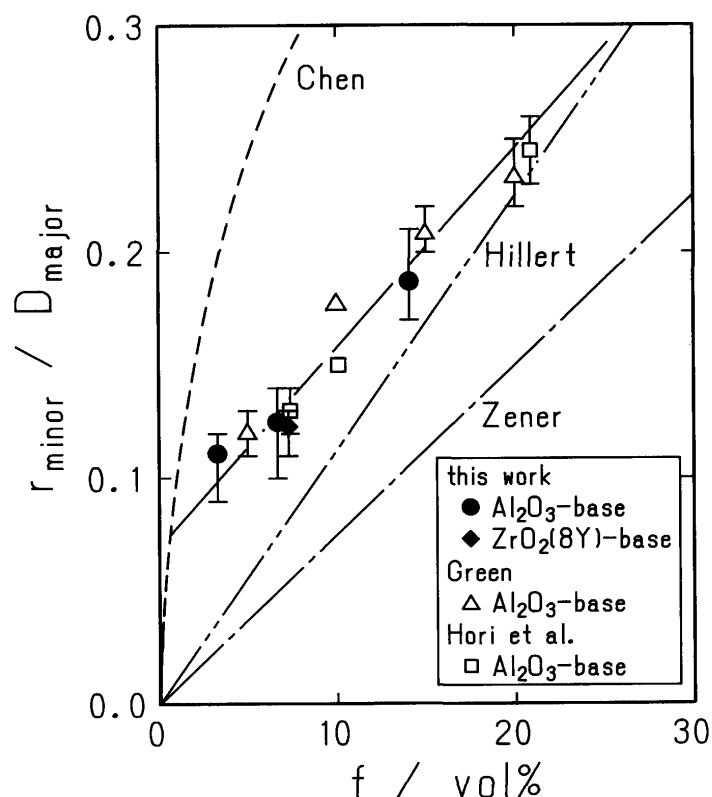


Fig. 7. Ratio of zirconia particle radius and alumina grain size as a function of zirconia volume fraction in Al_2O_3 - ZrO_2 ⁴⁷⁾.

ところが、室温で単相であるTZPの微細組織の安定性はこれとは異なる機構によっている。市販されているTZPには適量の立方晶安定化剤が添加されており、 Y_2O_3 においては通常3 mol%である。 ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 は、その焼成温度範囲においては正方晶/立方晶二相領域内にあり、このためにTZPの結晶粒成長が著しく抑制されている⁴⁹⁾。二相域における焼成過程において、結晶粒間に Y_2O_3 の平衡分配が行われ、最終的に平衡組成の正方晶 (t - ZrO_2) の結晶粒と立方晶 (c - ZrO_2) の結晶粒からなる二相混合組織が得られる^{49)~51)}。Fig. 8は ZrO_2 -4 mol% Y_2O_3 を二相域内の1700°Cで10 h熱処理を施した組織を示している⁴⁹⁾。図中の数値は各結晶粒内の Y_2O_3 濃度である。 Y_2O_3 濃度がおよそ2.0 mol%と6.0 mol%の結晶粒とに分かれている。この2.0 mol% Y_2O_3 および6.0 mol% Y_2O_3 という組成は、それぞれ1700°Cにおける t - ZrO_2 および c - ZrO_2 中の平衡 Y_2O_3 濃度に近い値である⁵²⁾。この事実は c/t 二相域内における熱処理によって Y_2O_3 濃度の低い t - ZrO_2 の結晶粒と Y_2O_3 濃度の高い c - ZrO_2 の結晶粒が混在した二相混合組織となることを示している。このような結晶粒間の Y_2O_3 の分配および二相混合組織の生成が、TZPの微細結晶粒組織の安定性の原因であろう。

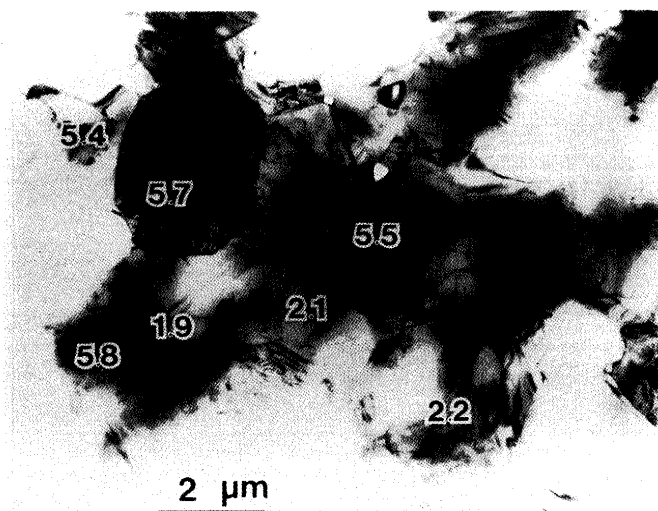


Fig. 8. TEM microstructure of ZrO_2 -4mol% Y_2O_3 heat treated at 1700°C for 10h. Numerical figures are the Y_2O_3 content of each grain in the unit of mol% Y_2O_3 ⁴⁹⁾.

高温において c/t 二相混合組織が、室温において正方晶単相となる理由は次のように説明されている。高温からの冷却過程において t - ZrO_2 はそのまま室温まで保持されるが、 c - ZrO_2 は冷却中に c - t 無拡散相転移を起こし正方晶度の異なる t' - ZrO_2 へ相転移する⁴⁹⁾。この相転移は冷却中に常に完了するという性格を有するため、室温では正方晶単相とみなせるのである。これは、ジルコニアの c - t 相転移が二次相転

移の性格を有するためであると解釈することができる^{53)~55)}。
この点に興味のある読者諸氏は関連の文献を参照されたい。^{53)~57)}。

7 おわりに

微細結晶粒セラミックスの高温変形に関する最近の研究を、微細結晶粒組織の安定性に的を絞って紹介させていた。難加工材であるセラミックスも、結晶粒径を十分微細に保つことができれば高温で大きな延性を示す。既に微細結晶粒セラミックスの優れた変形能を利用して、曲げ加工、バルジ加工など種々の加工法による成形が試みられている。近い将来、超塑性を利用した新しい加工法が工業技術として実用化されることを期待したい。

文 献

- 1) F.Wakai, S.Sakaguchi and Y.Matsuno : Adv. Ceram. Mater., **1** (1986), p.259
- 2) 若井史博 : 鉄と鋼, **75** (1989), p.389
- 3) F.Wakai, Y.Kodama and T.Nagano : Jpn. J. Appl. Phys., Series 2, Lattice Defects in Ceramics, (1989), p.57
- 4) Y.Maehara and T.G.Langdon : J. Mater. Sci., **25** (1990), p.2275
- 5) T.G.Langdon : Superplasticity in Aerospace II, ed. by T. R. McNelley and H.C.Heikkinen, (1990), p.3 [TMS]
- 6) I.-W.Chen and L.A.Xue : J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.2585
- 7) T.G.Nieh, J.Wadsworth and F.Wakai : Int. Mater. Rev., **36** (1991), p.146
- 8) A.K.Mukherjee : Plastic Deformation and Fracture of Materials, ed. by H.Mughrabi, 印刷中
- 9) T.Sakuma : 1st Pacific Rim Int. Conf on Advanced Materials and Processing, ed. by C.Shi, H.Li and A.Scott, (1992), p.881 [TMS]
- 10) K.Higashi, T.Ohnishi and Y.Nakatani : Scr. Metall., **19**(1985), p.821
- 11) T.G.Nieh and J.Wadsworth : Acta Metall. Mater., **38** (1990), p.1121
- 12) K.Kajihara, Y.Yoshizawa and T.Sakuma : Scr. Metall. Mater., **28** (1993), p.559
- 13) D.A.Woodford : Trans ASM, **62** (1969), p.291
- 14) Y.Yoshizawa and T.Sakuma : Eng. Fract. Mech., **40** (1991), p.847
- 15) T.G.Nieh, C.M.McNally and J.Wadsworth : Scr. Metall., **22** (1998), p.1297
- 16) Y.Ma and T.G.Langdon : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. **196**, (1990), p.325 [MRS]
- 17) T.G.Nieh and J.Wadsworth : Scr. Metall. Mater., **24** (1990), p.763
- 18) T.Hermanson, K.P.D.Langerlof and G.L.Dunlop : Superplasticity and Superplastic Forming, ed. by C.H.Hamilton and N.E.Paton, (1988), p.631 [TMS]
- 19) Y.Yoshizawa and T.Sakuma : J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.3069
- 20) F.Wakai and H.Kato : Adv. Ceram. Mater., **3** (1988), p.71
- 21) F.Wakai : Superplasticity of Zirconia Toughened Ceramics, Ph.D thesis, (1988)
- 22) K.Okada, Y.Yoshizawa and T.Sakuma : Superplasticity in Advanced Materials, ed. by S.Hori, M.Tokizane and N.Furushiro, (1991), p.227 [Jpn. Soc. Res. Superplasticity]
- 23) K.Okada, Y.Yoshizawa and T.Sakuma : Proc.1st Int. Symp. on the Science of Engineering Ceramics, ed. by S.Kimura and K.Niihara, (1991), p.251 [Ceram. Soc. Jpn.]
- 24) Y.Oishi, Y.Sakka and K.Ando : J. Nucl. Mater., **96** (1981), p.23
- 25) Y.Sakka, Y.Oishi, K.Ando and S.Morita : J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.2610
- 26) M.Suery and B.Baudelet : Philos. Mag. A, **41** (1980), p.41
- 27) I.-W.Chen : Superplasticity, ed. by B.Baudelet and M.Suery, (1985), p.5.1 [Editions du C.N.R.S.]
- 28) F.R.N.Nabarro : Report of a Conference on the Strength of Solids, (1948), p.75 [Phy. Soc.]
- 29) C.Herring : J. Appl. Phys., **21** (1950), p.437
- 30) R.L.Coble : J. Appl. Phys., **34** (1963), p.1679
- 31) Y.Okamoto, J.Ieji, Y.Yamada, K.Hayashi and T.Nishikawa : Advances in Ceramics vol. **24B**, Science and Technology of Zirconia III, ed. by S.Somiya, N.Yamamoto and H.Yanagida, (1988), p.565 [The Am. Ceram. Soc.]
- 32) Y.Yoshizawa and T.Sakuma : Acta Metall. Mater., **40** (1992), p.2943
- 33) W.J.Kim, J.Wolfenstine and O.D.Sherby : Acta Metall. Mater., **39** (1991), p.199
- 34) 佐藤英一, 栗林一彦, 堀内良 : 鉄と鋼, **78** (1992), p.1414
- 35) D.S.Wilkinson and C.H.Cáceres : J. Mater. Sci. Lett., **3** (1984), p.395
- 36) D.S.Wilkinson and C.H.Cáceres : Acta Metall., **32** (1984), p.1335
- 37) T.G.Nieh and J.Wadsworth : J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.1469
- 38) Y.Yoshizawa and T.Sakuma : Superplasticity in Advanced Materials, ed. by S.Hori, M.Tokizane and N.Furushiro, (1991), p.251 [Jpn. Soc. Res. Superplasticity]
- 39) Y.Yoshizawa and T.Sakuma : Mater. Sci. Engg., **A149**(1991), p.59
- 40) A.M.Glaeser : 窯業協会誌, **92** (1984), p.537
- 41) 佐久間健人 : 熱処理, **32** (1992), p.191
- 42) R.L.Coble : J. Appl. Phys., **32** (1961), p.793
- 43) K.A.Berry and M.P.Harmer : J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986), p.143
- 44) D.J.Green : J. Am. Ceram. Soc., **65** (1982), p.610
- 45) F.F.Lange and M.M.Hirlinger : J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984), p.164
- 46) K.Okada, Y.Yoshizawa and T.Sakuma : J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.2820
- 47) K.Okada and T.Sakuma : J. Ceram. Soc. Jpn., **100** (1992), p.382
- 48) K.Okada and T.Sakuma : Proc. 8th Int. Cong. on Heat Treatment of Materials, ed. by I.Tamura, (1992), p.249 [IFHT]
- 49) Y.Yoshizawa and T.Sakuma : ISIJ Int., **29** (1989), p.746
- 50) T.Stoto, M.Nauer and C.Carry : J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), p.2615
- 51) D.K.Leung, C.-J.Chan, M.Rhüle and F.F.Lange : J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.2786
- 52) H.G.Scott : J. Mater. Sci., **10** (1975), p.1527
- 53) T.Sakuma, Y.Yoshizawa and H.Suto : J. Mater. Sci., **21**(1986), p.1436
- 54) T.Sakuma : J. Mater. Sci., **22** (1987), p.4470
- 55) M.Hillert and T.Sakuma : Acta Metall. Mater., **39** (1991), p.1111
- 56) A.H.Heuer, R.Chaim and V.Lanteri : Advances in Ceramics vol. **24A**, Science and Technology of Zirconia III, ed. by S.Somiya, N.Yamamoto and H.Yanagida, (1988), p.3 [The Am. Ceram. Soc.]
- 57) R.Chaim, V.Lanteri and A.H.Heuer : Acta Metall., **35**(1987),