

セラミックスのマイクロ力学特性と 塑性変形機構

増 田 紘 士*

1. はじめに

金属および合金は構造材料の王様である。金属材料の最大の特徴は、強度・延性・耐環境性など、構造材料に求められる諸特性をバランス良く兼ね備えている点である。さらに、合金設計・加工熱処理技術が高度に発達しており、用途に応じて最適な特性制御が施された部材を、安定かつ大量に供給可能である点も特筆すべきである。

しかし、構造材料に求められる特性は時代を経るごとにますます厳しくなっており、最先端の超高温・超高压・超腐食といった極限環境は、既に金属材料の耐用限界を超えつつある。例えば、ジェットエンジンにおける高压タービンの燃焼温度は、タービン翼基材であるニッケル基超合金の融点を超えている。そのためタービン翼には、空力設計による冷却システムに加えて、イットリア安定化ジルコニア (YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia) セラミックスによる「熱遮蔽コーティング」が施されることで、金属基材の融解を防いでいる⁽¹⁾。こうした極限環境においては、硬度・耐熱性・耐食性に優れたセラミックス材料の利用が必要不可欠である。

しかし、セラミックスは延性・靱性に乏しいという構造材料として致命的な問題をもつ。セラミックスの製造において、鍛造やプレス等による塑性加工は非常に困難であり、高温・長時間での焼結を要することから、その生産性は金属材料と比較して著しく劣る。また、材料の破壊強度は内部亀裂に大きく依存し、構造材料としての信頼性確保は非常に困難である。とはいえ、上述のように構造材料としてのセラミックスの利用は必要不可欠であり、延性・靱性の問題に対して根本から向き合う必要がある。

セラミックスにおける低延性・低靱性は、いずれも塑性変形能の乏しさに起因する。但し、セラミックスにおいても塑性変形機構を活性化させることができれば、これらの問題は解決し得る。例えば、「粒界すべり」を引き出すことができれば、セラミックスも引張伸び1000%を超える「超塑性変形」を示す⁽²⁾。また、TRIP 鋼や超弾性合金のような「応力誘起相変態」を引き出すことができれば、破壊靱性値を高強度合金と同じオーダーである $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 級まで向上させることができる⁽³⁾⁽⁴⁾。このように、塑性変形機構の活性化によって、セラミックスにも金属的な延性・靱性挙動が現れる。すなわち、セラミックスの塑性変形機構を理解し、これを引き出す原理を獲得することが、セラミックスにおける低延性・低靱性克服の鍵となり得る。

著者は最近数年、数 μm^3 以下の微小体積では、セラミックスにおいても塑性変形が生じることに着目し、ナノインデンテーション試験やマイクロピラー圧縮試験を用いて、セラミックスの塑性変形機構を調査してきた。本稿は、YSZ セラミックスにおける転位すべり変形の分析事例を紹介し、セラミックスにも金属材料に比する塑性変形機構が潜在することを、その一端でも示すべく執筆される。誌面の制約上、詳細は割愛する部分もあるため、適宜、著者らの原著論文⁽⁵⁾⁽⁶⁾を参照頂けると幸いである。

2. セラミックスにおける微小領域での塑性発現の原理

ナノインデンテーション法に代表される「マイクロ力学試験」において、セラミックスが塑性変形を示すことは以前から知られている⁽⁷⁾。この原理は、破壊応力 σ_c と主亀裂の半径 a の関係を表す下記式から理解することができる⁽⁸⁾。

* 東京大学大学院 工学系研究科マテリアル工学専攻; 助教(〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)
Micromechanical Behaviors and Plastic Deformation Mechanisms of Ceramics; Hiroshi Masuda (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: yttria-stabilized zirconia, nanoindentation, crystal plasticity, dislocation, kink
2020年11月16日受理[doi:10.2320/materia.60.96]

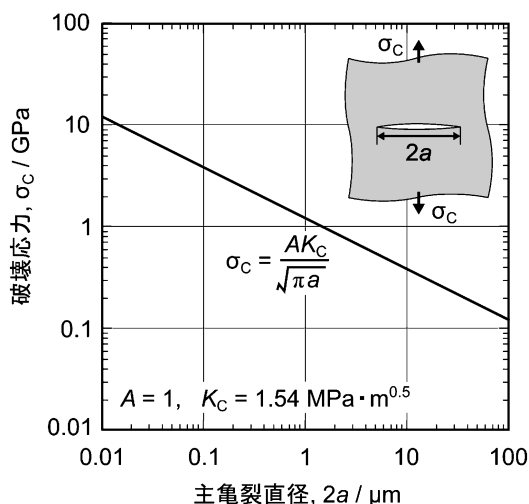


図1 主亀裂直径 $2a$ と破壊応力 σ_c の関係. K_C は破壊靱性値, A は亀裂形状, 応力場, 破壊モードなどにより決まるパラメータ ($A \geq 1$). ここでは, $A=1$ (平面亀裂のモード I 破壊), $K_C=1.54 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ (8YSZ 多結晶体⁽⁹⁾) を用いた.

$$\sigma_c = \frac{AK_C}{\sqrt{\pi a}} \quad (1)$$

ここで, A は亀裂形状, 応力場, 破壊モードなどに依存する定数 (平面亀裂のモード I 破壊のとき $A=1$), K_C は破壊靱性値である. 図1は, 8 mol% YSZ (8YSZ) 多結晶体 ($K_C=1.54 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ⁽⁹⁾) の内部に平面亀裂が存在すると仮定し, 亀裂面と垂直方向へ引張試験を行った際の ($A=1$), 亀裂直径 $2a$ と破壊応力 σ_c の関係を示す.

セラミックスの塑性変形には, 室温付近では数 GPa~数十 GPa の応力が必要であり, 塑性変形が生じるためには, 破壊応力が変形応力を上回らなければならない. 図1より, 破壊応力が 10 GPa を超えるには, 主亀裂サイズが $0.01 \mu\text{m}$ 以下となる必要がある. パルクセラミックスでは, 焼結欠陥をはじめとする数十 μm 程度の亀裂を取り除くことが困難であるため, ほとんどのケースで塑性変形よりも亀裂破壊が支配的となる. しかし, 数 μm^3 以下の微小体積のみに高応力を負荷するマイクロ力学試験であれば, 主亀裂サイズを $0.01 \mu\text{m}$ 以下に抑えることは十分に可能であり, このとき亀裂破壊に先行して塑性変形が発生することになる.

3. ナノインデンテーション試験による変形開始挙動の評価

ナノインデンテーションは, 硬質圧子を材料表面に押し込む「硬さ試験」の一種であり, 高感度なトランスデューサによって, 押し込み試験中の荷重-変位関係を精度良く測定できる点の特徴である. 本手法の最もメジャーな用途は, 微小領域における硬さ・弾性率の計測であるが, 押し込み深さ数十 nm 程度のごく浅い領域に現れる弾塑性遷移 (pop-in) 挙動を解析することで, 完全結晶における塑性降伏機構を評価することもできる⁽¹⁰⁾. 本章では, 後者に着目し, セラミック

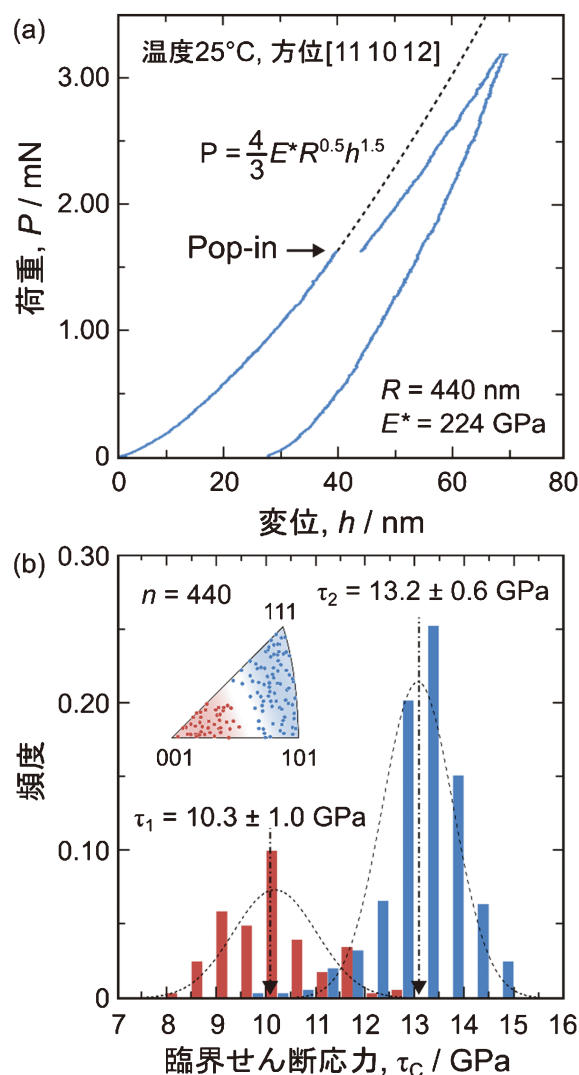


図2 (a) 8YSZ に対する代表的なナノインデンテーション試験 (温度 25°C , 圧入軸//[231]) での荷重-変位曲線, (b) 塑性変形開始のための臨界せん断応力 τ_c の結晶方位依存性⁽⁵⁾.

ス完全結晶における変形開始挙動を議論する.

図2(a)は, 立方晶構造を有する 8YSZ 多結晶体の単一結晶粒内において, 温度 25°C , 荷重速度 $100 \mu\text{N} \cdot \text{s}^{-1}$ でナノインデンテーションを行った際の, 代表的な荷重-変位曲線を示す. 荷重負荷直後の押し込み挙動は弾性的であり, 荷重-変位曲線は, 球面圧子と平面試料の弾性接触を仮定した下記の「Hertz の接触式⁽¹¹⁾」に従っている.

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

ここで, P は荷重, R は接触面における圧子先端の曲率半径, h は変位, E^* は下記式で表される, 圧子と試料の複合弾性率である.

$$E^* = \left(\frac{1-\nu_t^2}{E_t} + \frac{1-\nu^2}{E} \right)^{-1} \quad (3)$$

ここで, E_t および E は圧子および試料のヤング率, ν_t および ν は圧子および試料のポアソン比である. なお, この複合

弾性率は、押し込み試験の除荷曲線から、Oliver-Pharr 法によって直接計測することができる⁽¹²⁾。さらに、弾性変形時に試料内部に発生する最大せん断応力 $\tau_{\max}$ は、下記式で表される。

$$\tau_{\max} = [0.61 - 0.23(1 + \nu)] \left(\frac{6E^* P}{\pi^3 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

ここで強調したいのは、図 2(a) の $P_C = 1.54$ mN において観察される、変位が瞬間的に増加する「pop-in」現象である。この前後で、押し込み挙動が弾性変形から弾塑性変形へと遷移している通り、pop-in は塑性変形開始に対応する現象である。従って、このとき試料内部に発生した最大せん断応力 $\tau_{\max}$ は、塑性変形開始に必要な臨界せん断応力 τ_C とみなすことができ、式(4)で $P = P_C$ とすることで、 $\tau_C = 13.5$ GPa と求まる。

図 2 に、8YSZ 多結晶体中の異なる結晶粒内でナノインデンテーション試験を行った際の τ_C の分布を示す。標準三角形内の赤色領域に該当する「方位 1」の結晶粒では、 $\tau_C = 10.3 \pm 1.0$ GPa、青色領域に該当する「方位 2」の結晶粒では $\tau_C = 13.2 \pm 0.6$ GPa と測定され、両方位における塑性変形開始の臨界せん断応力には有意な差が見られた。これは、ナノインデンテーション試験における 8YSZ の塑性変形開始挙動に結晶方位依存性が存在したことを示す。

特に本稿では、方位 2 における塑性変形開始挙動に着目する。ここでの τ_C の値は、下記の式で求められる理論せん断強度 $\tau_{th} = 13.4$ GPa に近い値をとる。

$$\tau_{th} = \frac{G}{2\pi} \quad (5)$$

従って、ここでの塑性変形開始は、特定の結晶面での原子の集団せん断に基づく転位の均一核生成および増殖機構によって生じたことが示唆される。つまり、方位 2 におけるナノインデンテーション試験では、既存の転位源の活性化に至るより先に、試料内部の最大せん断応力が理論強度に到達し、完全結晶領域からの転位増殖が雪崩的に生じることによって、変位のバースト現象である pop-in を伴い塑性変形が開始したと考えられる。

図 3(a) に、方位 2 でのナノインデンテーション試験による圧痕およびその直下の領域を、集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)によって薄膜化し、透過型電子顕微鏡法(TEM: Transmission Electron Microscopy)によって観察した明視野像を示す。ここでは{001}面トレースに沿った転位列が観察されることから、8YSZ 完全結晶における塑性変形開始は、{001}面でのせん断による転位の核生成・増殖機構によって生じたことが示唆される。

4. マイクロピラー圧縮試験による変形機構の評価

マイクロピラー圧縮試験とは、FIB をはじめとする微細加工技術を利用して、バルク試料から数 μm 寸法の柱状試験片を作製し、フラットエンド圧子を装着したナノインデンテーション装置によって単軸圧縮応力を与えることで、微小試

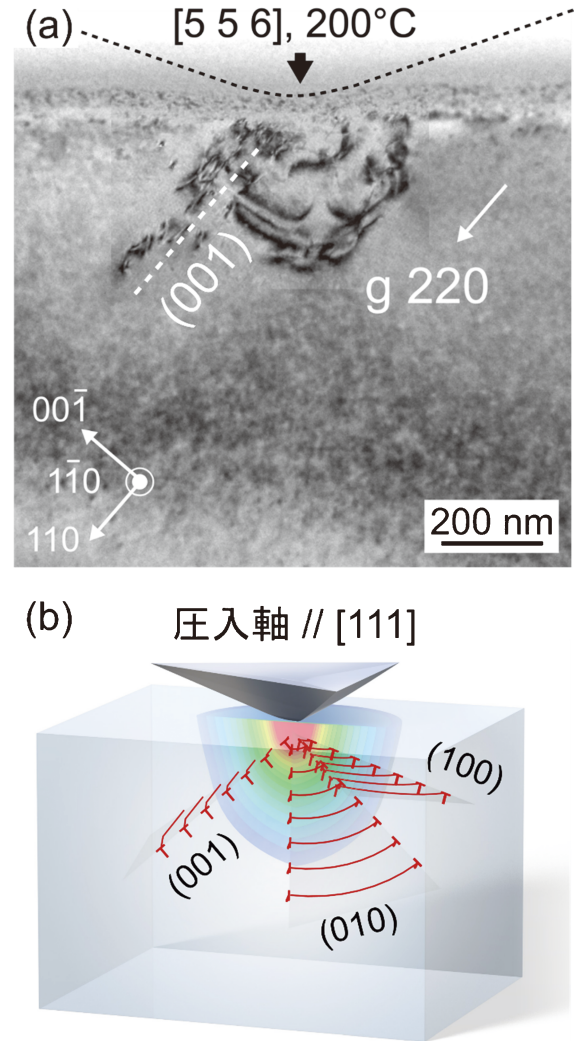


図 3 (a) 8YSZ に対するナノインデンテーション試験(温度 200°C, 圧入軸//[556])で形成した圧痕直下の TEM 明視野像と(b)転位構造の模式図。〈111〉方位近傍の圧入軸に対して、複数の等価な{001}面すべりが活動したと考えられる⁽⁵⁾。

験片の変形特性を評価する試験手法である。特に、電子線後方散乱回折法と組み合わせることで、任意の方位をもつ結晶粒から「単結晶マイクロピラー」を作製することができ、力学特性の方位依存性を効果的に評価することができる。従来、セラミックス単結晶の変形機構は、マクロな延性-脆性遷移温度以上(YSZ では 500°C 以上)で測定されてきたが⁽¹³⁾、本手法を用いることで、これまでは計測不可能であった低温領域での塑性変形能を評価することができる。

マイクロピラー圧縮試験における荷重-変位関係は、マイクロピラーの断面積および高さを、走査電子顕微鏡法(SEM: Scanning Electron Microscopy)によって予め計測することで、応力-ひずみ関係に変換することが可能である。圧子および母材の弾性変形の影響は、剛体ピラーと弾性平面の接触弾性を求める次式の「Sneddon のコンプライアンス $S_i^{(14)}$ 」によって補正することができる。

$$S_i = \frac{\sqrt{\pi} (1 - \nu_i^2)}{2E_i \sqrt{A_i}} \quad (6)$$

ここで、 ν_i , E_i , A_i はそれぞれ圧子もしくは母材のポアソン比、ヤング率、ピラーとの接触面積に当たる。

図4は、4.5 mol% YSZ (4.5YSZ) 多結晶体の単一結晶粒内

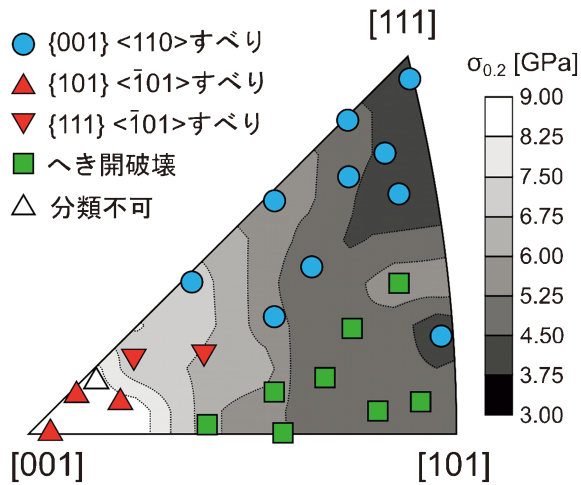


図4 4.5YSZ に対する単結晶マイクロピラー圧縮試験(温度25°C)での0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ および主たる変形・破壊過程の結晶方位依存性⁽⁶⁾。

から、FIBによって直径0.9–1.1 μm 、高さ2.0–3.0 μm の円柱型マイクロピラーを作製し、室温で圧縮試験を行った際の降伏応力(ここでは0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$)と、主たる変形もしくは破壊過程の結晶方位依存性を示す。なお、4.5YSZは正方晶構造を有するが、単位胞の軸比が1に近いことから($c/a = 1.010$)、立方晶構造として近似可能であり、この方がすべり変形の解析には都合が良いことから、本稿での結晶方位は立方晶型で表記する。本材料の降伏挙動は、Schmid 則にはほぼ従っており、各すべり系の臨界分解せん断応力(CRSS: Critical Resolved Shear Stress)を表1のように見積もることができる。先行研究において、500°C以上で報告されていた、 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 軟質すべり、 $\{101\}\langle \bar{1}01 \rangle$ および $\{111\}\langle \bar{1}01 \rangle$ 硬質すべりのCRSS比⁽¹³⁾が、室温においてもほぼ維持されていることが確認できる。

表1 4.5YSZ における単結晶マイクロピラー圧縮試験から計測した各すべり系のCRSS値⁽⁶⁾。

すべり系	CRSS, τ_c / GPa
$\{001\}\langle 110 \rangle$	2.4 ± 0.4
$\{101\}\langle \bar{1}01 \rangle$	4.2 ± 0.1
$\{111\}\langle \bar{1}01 \rangle$	3.0 ± 0.2

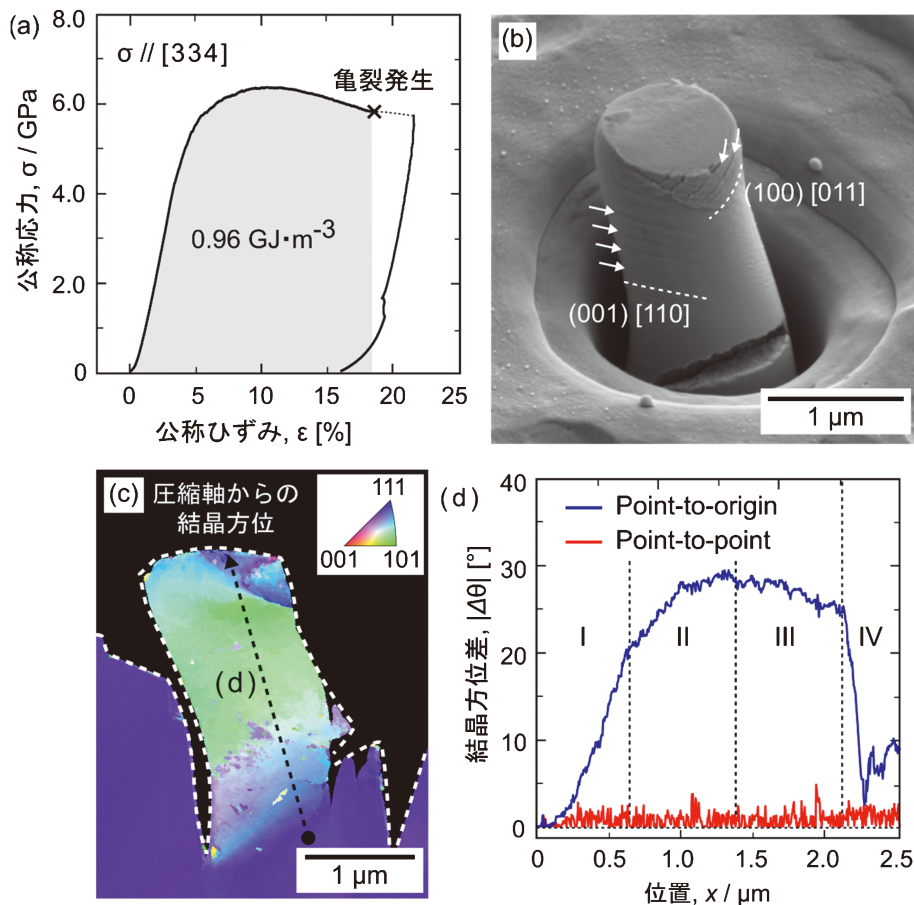


図5 4.5YSZ に対する単結晶マイクロピラー圧縮試験(温度25°C, 圧縮軸//[334])での(a)公称応力-公称ひずみ曲線, (b)変形後のピラーのSEM像, (c)ピラー断面のTEMナノビーム回折測定より得られた逆極点図マップ, (d)ピラー中心部の結晶方位変化プロファイル⁽⁶⁾。

特に本稿では、{001}<110>軟質すべりによって生じる「キンク変形」に注目する。図5は、[111]方位近傍から温度25°C、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ でマイクロピラー圧縮試験を行った際の(a)公称応力-公称ひずみ曲線、(b)変形後のピラーのSEM像、(c)TEM ナノビーム回折測定によるピラー断面の結晶方位マッピング、(d)方位変化プロファイルをそれぞれ示す。図5(a)の応力-ひずみ曲線より、本材料は $\sigma_{0.2} = 4.7 \text{ GPa}$ で降伏し、15%の塑性ひずみを生じた段階で亀裂発生に至った。応力-ひずみ曲線の積分から得られる、破壊に至るまでの吸収エネルギー密度は $0.96 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ である(図5(a)のグレー領域の面積)。比較対象として、TRIP 鋼における吸収エネルギー密度が $0.25\text{--}0.30 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 程度⁽¹⁵⁾であることを考慮すると、これが特殊な条件下で計測された値であることを踏まえても、本材料が優れたエネルギー吸収特性を秘めていることが理解できる。

この優れたエネルギー吸収特性は、本材料に見られる「キンク変形」に由来している可能性がある。図5(b)のSEM像から、本ピラーは{001}<110>系の多重すべりを伴いながら座屈変形(キンク変形)を生じたことが認められる。さらに、図5(c)、(d)の結晶方位解析から、この変形帯(キンク帯)には最大 30° 程度の連続的な結晶方位変化が発生し、局所的な結晶回転勾配は約 $40^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$ (図5(d)の領域I)に達している。この結晶回転が幾何学的に必要な(GN: geometrically necessary)刃状転位列によるものと仮定すると、下記式をもとに領域IにおけるGN転位密度 ρ_{GND} が計算できる。

$$\rho_{\text{GND}} = \frac{2 \sin(\theta/2)}{bd} \quad (7)$$

θ は結晶回転角度、 b はバーガースベクトルの大きさ、 d は測定距離であり、ここから $\rho_{\text{GND}} = 2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ と求まる。これは金属材料の強圧延処理によって導入できる転位密度の上限に近い値であり⁽¹⁶⁾、セラミックスにおいてもこれ程の高密度な転位が蓄積可能であることは注目に値する。このキンク帯は、多重すべりを担った異なる{001}<110>転位同士が絡まり合い、互いの回復を阻害することで形成しており、その発達機構は立方晶金属における「特殊二次すべり帯(キンク帯の一種)」の形成機構と類似している⁽¹⁷⁾。

以上のように、4.5YSZ単結晶マイクロピラーは、圧縮方位に応じて様々な変形機構を示した。特に、<111>方位付近からの圧縮時には、{001}<110>系による多重すべりが発生し、巨大な結晶回転を伴う「キンク帯」が形成した。このキンク帯は、その形成機構および構造において金属的な特徴を有しており、このことが本材料の優れたエネルギー吸収特性に結びついている可能性がある。

5. お わ り に

本稿では、セラミックス材料における塑性変形特性の評価事例として、YSZへのナノインデンテーション試験、マイクロピラー圧縮試験の結果を紹介した。セラミックスは亀裂に対して敏感な脆性材料であるものの、それらの結晶に内在

する塑性変形能は金属材料に比するポテンシャルを秘めており、本稿ではその一端を示せたように思う。

特に、本稿で扱った微小領域における塑性変形機構は、セラミックスが破壊する際に亀裂先端での局所的なエネルギー散逸を担うことで、マクロな破壊靱性の向上に結びつくことが期待される。また著者は、本稿で紹介したようなセラミックス研究を開始する以前には金属材料の超塑性現象を扱っており、これはセラミックスにも応用可能である⁽¹⁸⁾。今後は、マイクロ力学特性と超塑性の両面から研究を進め、セラミックス材料の靱性・延性向上に貢献したい。

本稿で紹介した内容は、森田孝治博士、大村孝仁博士、渡邊誠博士、原徹博士(NIMS)、吉田英弘教授(東京大学)らとの共同研究によって得られた成果である。当該成果は、ICYS Research Grant (NIMS) および JSPS 科研費(18H05944, 19H05136)の支援を受けて行われたものである。またこれらの結果は、NIMS Open Facility および NIMS 電子顕微鏡ステーションの設備と、スタッフの皆様の協力により得られたものである。この場を借りて関係者の皆様に感謝申し上げる。

文 献

- (1) 松原秀彰：まてりあ, **58**(2019), 382-386.
- (2) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and Y. Sakka: Nature, **413**(2001), 288-291.
- (3) T. Sakuma, Y. I. Yoshizawa and H. Suto: J. Mater. Sci., **20**(1985), 2399-2407.
- (4) K. Yoshida, N. Nishiyama, M. Sone and F. Wakai: Acta Mater., **124**(2017), 316-324.
- (5) H. Masuda, K. Morita and T. Ohmura: Acta Mater., **184**(2020), 59-68.
- (6) H. Masuda, K. Morita, M. Watanabe, T. Hara, H. Yoshida and T. Ohmura: Acta Mater., **203**(2021), 116471.
- (7) T. F. Page, W. C. Oliver and C. J. McHargue: J. Mater. Res., **7**(1992), 450-473.
- (8) M. F. Ashby and S. D. Hallam: Acta Metall., **34**(1986), 497-510.
- (9) R. A. Cutler, J. R. Reynolds and A. Jones: J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992), 2173-2183.
- (10) 大村孝仁：まてりあ, **53**(2014), 312-320.
- (11) K. L. Johnson: Contact Mechanics, Cambridge University Press, (1985).
- (12) W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res., **7**(1992), 1564-1583.
- (13) A. Tikhonovsky, M. Bartsch and U. Messerschmidt: Phys. Stat. Sol. A, **201**(2004), 26-45.
- (14) I. Sneddon: Int. J. Eng. Sci., **3**(1965), 47-57.
- (15) 土田紀之, 大倉誠史, 田中孝明, 田路勇樹：鉄と鋼, **103**(2017), 597-605.
- (16) 高木節雄：軽金属, **56**(2006), 609-614.
- (17) K. Kashiwara, M. Tagami and F. Inoko: Mater. Trans., **37**(1996), 564-571.
- (18) H. Masuda and E. Sato: Acta Mater., **197**(2020), 235-252.



増田 紘士

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2018年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
 2018年4月- 物質・材料研究機構 若手国際研究センター ICYS 研究員
 2019年10月- 現職
 専門分野：結晶性材料の塑性変形機構
 ◎金属およびセラミックス材料における転位、双晶、粒界に由来する塑性変形機構の研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★