粉末スプレー積層法による焼結傾斜機能材料の作製

東北大学 工学部 川崎 亮, 広瀬 仁幸,
橋本 等, 渡辺 龍三

Akira Kawasaki, Hiroyuki Hirose, Hiroyoshi Hashimoto, Ryuzo Watanabe:
Fabrication of Sintered Functionally Gradient Material by Powder Spray Forming Process.

A powder spray stacking apparatus has been developed for fine stacking of mixed powders. Functionally gradient material has been successfully fabricated using this process, which has fine microstructural transition from stainless steel to zirconia ceramics.

Mixing ratio of metal and ceramic powders in the suspension using ethanol as a solvent was varied gradually by the computer control. Deposited products, which were prepared by spraying and depositing the suspension on preheated substrates, were CIP'ed, encapsulated and HIP'ed. Detailed observation of the microstructure has revealed that this process could precisely control the various composition profile with the minimum control size of 0.01mm. It has been shown that the thermal shock resistance of spray formed FGM was significantly higher than that of monolithic zirconia ceramics.

(Received August 23, 1990)

1 はじめに

現在、精力的に研究が進められている熱応力緩和型(超)耐熱傾斜機能材料^{(1),(2)}は、超高温に加熱される表面側にセラミックス、靱性が要求される裏面の冷却側に金属を配して、その間を連続的に組成を変化させるものである。組成分布や組成制御層の寸法は、熱応力緩和の他に遮熱性や耐熱衝撃性および高温強度等を考慮して、コンピュータシミュレーションに基づいた材料設計システムによって最も適した状態に設定する必要がある。

一方、最適化された組成分布および組織変化をいかに実現するかが傾斜機能材料開発の上で最も重要な研究課題である。CVD法⁽³⁾や溶射法⁽⁴⁾およびSHS法⁽⁵⁾等が検討されているが、著者らは粉体加工法による研究を進めており^{(6),(7),(8)}、これまでに直径 30mmで板厚 5mmの焼結傾斜機能材料の作製に成功している。

しかし、金型内に段階的に混合粉を充填する方法をとっているため、組成としては段階的組成分布になっているのが現状である。さらに精密な機能分布制御を行うためには、任意の組成分布制御、連続的組成変化および傾斜組成制御層の薄層化が必要である。これらのことは粉末を原料とする他の製造プロセスにおいても必然的な課題である。他方、耐熱衝撃性の向上、遮熱性の制御という観点からも、上述のことが必要であり、特に熱伝導率の低いセラミックスを用いる場合には傾斜層の薄層化が重要であることが明らかになりつつある⁽⁹⁾。

本研究では、金属粉およびセラミックス粉の混合化をコンピュータ制御により、連続的に変化させた懸濁液をノズルから噴射して、傾斜組成充填する粉体スプレー積層装置を試作した。本法は、組成を連続的に変化させた傾斜組成制御層の形成および傾斜層の薄層化が原理的に可能であり、

コンピュータ制御により再現性よく量産化でき、かつ、最適組成分布設計システムと直結することが可能で、オンラインによる設計・製造プロセスの実現が期待できる。本装置により、ジルコニア/ステンレス鋼系連続組成制御体を作製し詳細な組織観察を行なうとともに、遮熱性および耐熱衝撃性を評価した結果について述べる。

2 実験方法

本研究で用いた原料粉末は、平均粒径 0.07 μm の ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 粉(東ソー製)および平均粒径 3 μm の SUS304 ステンレス鋼粉(日本アトマイズ加工製)である。溶媒としてエタノールを用い 1.2ksボールミルして、サスペンシ

Fig.1 Flow chart of fabrication of FGM by powder spray forming process.

オンを調整した。噴射積層させる基板は直径 14mm厚さ約 2mmに金型成形したSUS304圧粉体である。粉体スプレー積層装置によるFGM作製のフローチャートを Fig. 1 に示す。3節で述べる粉末スプレー積層装置を用い、SUSサスペンションを入れた混合容器にPSZサスペンションの供給速度をコンピュータ制御しながら流入させ、超音波混合後噴射ノズルへ供給して噴射・積層・乾燥させた。作製した積層体は 200MPa静水圧成形した後、BNを塗布してバイレックスガラス中に真空封した。1573K、200MPa、3.6ksの条件でHIP焼結して、緻密な連続組織制御した焼結体を得た。光学顕微鏡および、SEMにより詳細に断面組織観察を行った。画像処理により連続的な組成分布の変化を調べるとともにBetti数を測定し組織の連続から分散への遷移を解析した。粉体スプレー積層法により作製した連続組成制御焼結傾斜機能材料の耐熱衝撃特性を評価するためレーザ熱衝撃試験を実施した。

3 粉体スプレー積層装置

3-1 装置構成

Fig. 2に粉体スプレー積層装置の概念図を示す。サスペンションの混合供給系および、噴射・推積系から構成されている。まず、あらかじめ算定した量の金属粉をサスペンション化し、そこへ、セラミックス粉のサスペンションをローラポンプによって供給するようになっている。一般的な考えでは、数個のサスペンション容器を並列にならべ、それから1つの混合容器に流入させ混合することになるが、本研究では、サスペンション容器は直列に配置されている。

Fig.2 Schematic diagram of powder stacking apparatus.

これは、ゼータ電位が異なる粉末粒子の分散を維持し、沈殿を防止しながら、サスペンションを供給することが非常に困難であることを予備実験で確認したためである。

混合サスペンションは、噴射ノズルへ供給され、圧縮空気により噴射され、ヒータにより、あらかじめ予熱された基板上に、推積・乾燥させる。飛散した粉末は、サイクロンに捕集されるか、ファンにより外部に排出される。

3-2 積層装置の緒元

Fig. 2の構造を考えると、考慮すべき重要な点として (1) サスペンションをいかに混合、分散させるか (2) ノズルからの噴射・推積条件 (3) 任意の連続的な組成分布をいかに実現するか、の3点が上げられる。以上の点を考慮した粉体スプレー積層装置の緒元をまとめたものが、Table 1 である。

サスペンションの溶媒として、エタノール、アセトンおよびヘキサンを検討した。アセトンおよびヘキサンではステンレス鋼粉末の分散性に差がなく、取扱いやすさと安全性ではエタノールが優れている。分散性を向上させるために、ポリビニルアルコール (PVA) の添加を試みたが、ステンレス鋼粉の凝集と沈殿を完全に防ぐことができず、逆に乾燥性が低下することがわかった。したがって、使用粉末の分散性と、スプレー中の乾燥性を考慮し、エタノールを溶媒として用いた。サスペンションの混合は、超音波攪拌法を用いた。超音波攪拌を連続的に行うと、発熱し、粉末が凝集する傾向にあるため、水冷ジャケットにより冷却している。サスペンションの濃度は、0.5~1.5%である。また、この粉の混合サスペンションの流出速度は1.4ml/minで一定である。以上のようにすることにより、比較的均一に混合ができ、沈降を押えることが可能であることがわかった。

基板としてはステンレス鋼粉の圧粉成形体を用いた。これは、圧粉体中の密度分布をほぼ均一にすることによって、静水圧成形した際に、噴射堆積層が基板から剝離するのを防止し、かつ、HIP焼結時の収縮歪を少なくするためである。基板-ノズル間距離は 160mm、基板温度は 150℃、空気噴射圧力は 1 kgf/cm² (0.1MPa) である。この条件で、噴射すると、ちょうど基板上で乾燥し、推積する。基板温度が低い場合には乾燥が不十分となり、基板上にエタノールが残留し、粉末が流動し圧粉体が崩壊する場合がある。一方、基板温度が高い、あるいは噴射圧力が高い場合には、一部の粉末は基板上に残留するが、大部分は周囲に飛散してしまい、推積が困難となる。

以上の条件を満足すると、安定した噴射が可能であり、推積速度は約 5 μm/minであることがわかった。

3-3 連続的組成分布制御法

次に、コンピュータによるローラポンプ流量制御による組成分布制御について述べる。

コンピュータによる制御モデル (Fig. 3) について、物質収支に基づく基礎式をたてると次式のようなになる。

C_{pin}	: Concentration of PSZ-suspension
C_p	: Concentration of PSZ in mixed suspension
C_s	: Concentration of stainless steel in mixed suspension
v_{in} (m^3/s)	: Flow rate of PSZ-suspension controlled by computer
V_{mix} (m^3)	: Volume of mixed suspension
v_{out} (m^3/s)	: Flow rate of mixed suspension constant
V_0 (m^3)	: Initial volume of stainless steel suspension
f	: Volume fraction of stainless steel in the deposit
p	: Parameter of composition profile
t (s)	: Time
L (m)	: Thickness of FGM
D (m)	: Diameter of a substrate
E	: Deposition efficiency on a substrate

Fig.3 Model of computer control for varying the mixing ratio of metals and ceramics. V_{in} is changed by rotating speed of a roller pump which is controlled by microcomputer.

$$d(V_{mix})/dt = v_{in} - v_{out} \quad (1)$$

$$d(V_{mix} \cdot C_s)/dt = v_{out} \cdot C_s \quad (2)$$

$$d(V_{mix} \cdot C_p)/dt = v_{in} \cdot C_{pin} - v_{out} \cdot C_p \quad (3)$$

$$v_{out} \cdot C_s = (\pi D^2/4) dL/dt \cdot f \cdot (1/E) \quad (4)$$

$$v_{out} \cdot C_p = (\pi D^2/4) dL/dt \cdot (1-f) \cdot (1/E) \quad (5)$$

本装置では、混合サスペンションの流出速度（噴射ノズルへの供給速度） v_{out} が一定であり、ステンレス鋼粉および、PSZ粉のサスペンション濃度は等しくなるように調整した。また、実験的に基板上への推積効率も、一定であることを確認しており、 v_{out} が一定であれば、推積速度も一定となる。

ここで、 f は積層体中の厚み方向のステンレス鋼相の分布を表す体積分率である。しかし、Fig. 2の構成では $f=0$ とすることができないことがわかる。そこで、本研究では $f_{min}=10vol\%$ として、最終的な表面相にはPSZを噴射推積させる方法を用いた。

$$f(L) = 1 - (f_{min}/L_c^p) L^p \quad (6)$$

ここで、 L_c は f_{min} のときのFGM層の厚さである。 L_c をその

ときの時間とし、推積速度が一定であるので式(6)を時間の関数で表すと

$$f(t) = 1 - (f_{min}/L_c^p) t^p \quad (7)$$

以上の条件を考慮し、ローラーポンプ回転速度をコンピュータにより制御するために必要なPSZサスペンション供給速度を導出すると式(8)となる。

$$v_{in} = \dot{f}/f^2 \cdot v_{out} \cdot \int_0^t f dt - \dot{f}/f^2 \cdot V_0 \quad (8)$$

式(7)、式(8)から各時間において、PSZサスペンションの流入速度を制御することにより、任意の厚さで任意の組成分布を有する傾斜組成制御層を形成することができる。

4 実験結果および考察

Table 1に示した条件により連続的に混合組成を制御して噴射・積層することが可能であった。積層体表面を観察すると表面状態は均一な平面でなく、中心から放射状に伸びる凹凸の形成が観察された。Fig. 4は、種々の条件でSUS304 サスペンションを噴射した場合の積層体の表面写真である。噴射時間1minでは表面に小さな粒が点在しており、5minではその粒径が大きくなり、10minでは放射状

Table 1 Typical specifications for powder spray stacking apparatus

Preparation of suspension	
solvent	: ethanol
mixing	: ultrasonic homogenizing
concentration of suspension	: 0.5 - 1.5 vol%
flow rate of mixed suspension	: 1.4 ml/min
Spraying condition	
diameter of substrate	: 14 mm
distance between nozzle and substrate	: 160 mm
preheated temperature	: 423 K
pressure of compressed air	: 1 Kg/cm ²
depositing rate	: 5 um/min
composition controll	: micro-computer

に伸びていることがわかる。したがって、噴射初期には均一な状態であるが比較的早い時期に小さな粒が形成され、一度小さな粒が形成されると、それが核になり時間の経過とともに成長していくと考えられた。放射状に凹凸が形成されるのは噴射した気流が中心から外側へ流れているためと考えられる。この傾向はサスペンションの濃度が高いほど強くなるが、この凹凸はCIPによって平坦化できることがわかった。しかし、サスペンションが非常に濃くなると凹凸が激しくなり、最終的な焼結組織にも影響があるのでサスペンション濃度を適度に低くすることは必要である。

Fig. 5は、粉末スプレー積層法により作製した積層体をガラスカプセル法によりHIP焼結した焼結体の断面組織写真の一例である。白く見える部分が、ステンレス鋼基板およびステンレス鋼相であり灰色の部分がジルコニア相である。段階状の不連続層は、まったく観察されない。ステンレス鋼相が、ネットワーク構造から分散相へ滑らかに遷移しており、連続的に組織が変化していることがわかる。従来の金型充填法により作製した傾斜材の組織と比較し結果をFig. 6に示す。金型充填した場合には、組織的には均一であるが、明確に層状組織を呈していることがわかる。

Fig.4 Surface configuration of sprayed and deposited products.

Fig.5 Optical micrograph of powder spray formed FGM.

Fig.6 (b) は噴射・堆積において、段階的に組成を変化させたサスペンションを準備し、それを逐次、供給した場合である。境界がぼやけているが、よく観察するとやはり遷移層が観察される。Fig.6 (c) は完全にコンピュータ制御したものであり、これによってはじめて、段階的遷移層のない連続した組織制御が行えることがわかった。

一方、図中のスケールから、金型充填の場合、各層の厚さが約200 μmで全体の厚さは約1 mmである。コンピュータ制御による噴射・堆積法では傾斜組成制御層の厚さは約150 μmであり、非常に薄い傾斜層が形成されていることが

Fig.7 Optical micrograph of powder spray formed FGM with different composition profile.

わかる。金型充填法による作製限界は傾斜層の厚さが約1 mmであると考えられ、粉体スプレー積層法によって100 μmオーダの薄層が形成可能になり、しかも組成を連続的に変化させることが可能であることがわかった。当初、粉体加工法による傾斜機能材料の製作では1 mm～10 mm厚さのものに制限されたと考えられていたが、コーティングに相当する薄層まで広い範囲の厚さで傾斜層を形成できることがわかった。

Fig.6 Comparison of microstructure of FGM fabricated by
(a) stepwise stacking
(b) manually controlled spray forming
(c) complete computer controlled spray forming

Fig. 8 Comparison between controlled and measured value of volume fraction of stainless steel phase.

Fig. 9 Relation between Betti number and composition for spray formed FGM.

Fig. 7は、コンピュータ制御により組成分布を種々変化させて作製した傾斜材の断面組織写真の一例である。ステンレス鋼相に着目して観察すると、直線的、あるいは、曲線的になめらかにかつ連続的に組成が制御されていることがわかる。ステンレス鋼相の、体積分率を画像解析により測定した結果をFig. 8に示す。図中点線は、組成分布の設定値であり、白丸は実測値である。PSZの低体積率のところで、設定値と実測値に差が見られるが、その他はよく一致しており、組成が設定値となるようにほぼ正確に制御されていることがわかった。

Fig. 6、Fig. 7に示したように粉体スプレー積層法で作製した傾斜材においても低PSZ組成ではSUS304マトリックス中にPSZ相が分散した組織となっているが、PSZの比率が増加するにしたがいPSZネットワーク形成が顕著になり逆にSUS304相がPSZ相中に分散した組織になっている。すなわち金属およびセラミックス相は分散組織から連続組織そして再び分散組織へと組成の変化にともなって互いに逆の遷移をする特徴的な組織となる。ステンレス鋼相に着目しその連続から分散への遷移を評価するためステンレス鋼相のBetti数とPSZ体積分率との関係を調べた。Fig. 9に示すようにPSZ体積分率が増加するにともなってステンレス鋼相の多重連続性は減少し、60～80vol%PSZでステンレス鋼相はPSZマトリックス中に離散分散することを示している。この結果は無傾斜材で測定した遷移点とほぼ一致し、無傾斜材で観察された組織変化が、150 μ m～300 μ mの厚さの傾斜層において再現性よく連続的に形成されていることが明らかになった。また、組成分布制御した場合でも、組織変化は同様であり同じ組成で連続から分散へ遷移することが示された。

Table 3はレーザー熱衝撃試験結果を示す。レーザーは発振波長10.6 μ m最大出力50Wの炭酸ガスレーザーであり、レンズで集光したのち、チョッパーにより時間を制御して試料表面に照射した。レーザービームのスポット径は約1.5mm、照射時間は1秒、その後空冷である。臨界レーザー出力密度はAE信号が計測される最小レーザー出力をスポット面積で除した値である。熱衝撃破壊き裂の発生はレーザー照射1秒後の空冷時であることをAE信号を検出することにより確認した。マコール材の臨界レーザー出力密度が5.13W/mm²であるのに対しPSZ単体は2.63W/mm²で、マコール材の約1/2である。段階的組成充填法により作製した傾斜材のレーザー出力密度は5.36W/mm²でマコール材に匹敵する値に改善されている。一方、粉体スプレー積層法で作製した傾斜材では7.01W/mm²であり、PSZ単体の約2.5倍に熱衝撃性を向上し得ることがわかった。

5 結論

エタノールを溶媒として用いた懸濁液中の金属粉および

Table 2 Results of thermal shock test

	Thickness (mm)	Critical power ₂ density (W/mm ²)
PSZ/SUS FGM (stepwise stacking)	1.0	5.36
PSZ/SUS FGM (spray forming)	0.3	7.01
Macor. NFGM	2.0	5.13
3Y-PSZ NFGM	1.1	2.63

セラミックス粉の混合比を、コンピュータより連続的に制御し、圧粉体基板上に積層できる粉体スプレー積層装置を試作した。本装置によって、連続した組織変化を有する薄い層から比較的厚い層までの傾斜機能材料の作製が可能になり、機能分布制御のためのコンピュータシミュレーションにより最適化された傾斜組成制御層を形成できるようになった。Betti数の測定結果から、無傾斜材で観察された組織変化が比較的薄い連続組織の傾斜層においても再現性よく形成されていることがわかった。最適化された連続組成制御傾斜機能材は、均質材に比べて2倍以上高い耐熱衝撃を示すことがわかった。

6. 文献

- (1) R. Watanabe, A. Kawasaki and H. Takahashi :
Design, Fabrication and Evaluation of
Functionally Gradient Material for High
Temperature Use., MECAMAT 1989 International
Conference, Saint Etienne, France, November,
15-17 (1989).
- (2) 新野、平井、渡辺：日本複合材料学会誌、13(1987),
257.
- (3) 佐々木、王、大久保、平井、橋田、高橋：粉体および
粉末冶金、37(1990), 271.
- (4) 福島：第3回傾斜機能材料シンポジウム講演集、(1989),
1.
- (5) 佐多、柳沢、永田、浅野、真田：第3回傾斜機能材料
シンポジウム講演集、(1989), 23.
- (6) A. Kawasaki and R. Watanabe: Powder
Metallurgical Fabrication of the Thermal-stress
Relief Type of Functionally Gradient Materials
Sintering '87, December 1988, Elsevier, London,
1197.
- (7) 渡辺、川崎、村橋：素材物性学雑誌、1(1989), 36.
- (8) 川崎、渡辺：粉体および粉末冶金、37(1990),
253.
- (9) 橋田、高橋、宮脇：粉体および粉末冶金、37(1990),
307.