研 究

レーザビームによる PSZ/Mo 系圧粉体の温度傾斜付加焼結

石川島播磨重工業(株) 結城 正弘, 村山 敏一, 入沢 敏夫
東北大学 工学部 川崎 亮, 渡辺 龍三

Masahiro Yuki, Murayama Toshikazu, Irisawa Toshio, Akira Kawasaki, Ryuzo Watanabe : Temperature Gradient Sintering Process of PSZ/Mo Powder Compacts by Laser Beam Irradiation.

The equipment for temperature gradient sintering by laser beam irradiation which is suitable heat source for heat control and local heating was developed. In this equipment, the laser beam(YAG-laser, 1.06 μm , maximum power 300W) will be scanned by two oscillating mirrors and will irradiate the specimen set in the chamber. Temperature profiles in PSZ(Zirconia-stabilized with 3%Ytria) irradiated by laser beam with power 200W were calculated by steady state FEM analysis. The calculated result showed that the temperature of top surface was about 2100K and the temperature gradient between top and bottom surface was about 300K. By means of this laser irradiation condition, PSZ and PSZ/Mo-functionally stepwise gradient material sintered in temperature gradient could be obtained. (Received August 1, 1990)

I 結 言

従来の焼結材料は、成分、形状は様々であるが、均質・一様であるという特徴を持っている。これに対し、傾斜機能材料は、例えば板厚方向に組成が傾斜化しており、不均質が特徴である。したがって、焼結時にも特別の配慮や方法が不可欠となる^{1), 2)}。温度傾斜付加焼結法はその一つの方法であり、焼結温度の異なる成分が組合わさった傾斜機能材料の作製時にそれぞれに最適焼結温度を与えることを目的としている。

温度傾斜付加焼結に関する研究は少ないが、たとえば、川崎らは集光ランプ熱源を用いたPSZの温度傾斜付加焼結を実施し、密度の傾斜化により特殊な圧電特性を得ている³⁾。また、D.Berutoらは温度勾配炉によりMgOの温度傾斜焼結について研究し、温度傾斜下の方が均一温度下よりも密度が大きくなることを報告している^{4), 5)}。一方、レーザを用いたセラミックスの焼結については、奥富らの研究がある。かれらは、高エネルギー密度のレーザの照射により新素材の合成の可能性を指摘している⁶⁾。このように、レーザ照射を用いた温度傾斜付加焼結は、表面近傍の密度分布や組織の制御、および表面改質も含め機能分布の制御にも有効と考えられる。

本研究では、傾斜機能材料の合成技術への適用を目的とし、熱源としての制御性ならびに局所加熱性に優れているレーザを用いた温度傾斜付加装置を試作した。さらに、実験ならびに数値解析法により温度分布制御法を検討したうえで、同装置を用いて、PSZおよびPSZ/Mo傾斜組成圧粉体の焼結をおこなった。

II 焼 結 装 置

試作した温度傾斜付加焼結装置をFig.1に示す。定格出力300WのYAGレーザ発振器からでたビームは、ビーム径調整用レンズを通り、オシレートミラーにより折り返され、石英ガラス窓を通して、チャンパー内の試料に照射される。レーザビームを走査して試料に照射する方式とした理由は、試料への入熱を任意に設定できるためである。チャンパー内では、Moヒータにより試料を均一に加熱でき、必要に応じて試料表面の冷却を可能としている。ただし、本実験において試料表面は冷却していない。

実験に用いたレーザの出力は、市販のパワーメータ(コヒーレント社、MODEL213)により測定した。

Fig.1 Equipment for temperature gradient sintering by laser beam irradiation.

予備試験として、試料内部の温度分布に及ぼすビームオシレート方法の影響を調べるため、室温のPSZ圧粉体(Ⅲ、2項参照)直径14mm・厚さ10mmに、円状およびジグザグ状に高速に走査された75Wのレーザビームを照射し、試料

内に埋め込んだ熱電対により温度分布を測定した。ジグザグ状のビーム走査では試料中心部の温度が高くなり、面内が不均一になった。これに対して、試料中心への入熱を減らした円走査にすると、面内の温度はほぼ均一になり、かつ深さ方向に温度傾斜が得られることが確認できた。以下のレーザ焼結実験では、円走査を用いることとした。

III 焼結実験

1. 焼結プロセス

レーザ照射による温度傾斜付加焼結法の本実験におけるプロセスの概略は、

- (1)原料粉を金型により加圧成形 (100MPa)、さらに200MPaで静水圧成形、
- (2)圧粉体を焼結チャンパーにセット、雰囲気をArに置換、
- (3)チャンパー内のヒータにより予備加熱 (973Kまで昇温)、
- (4)試料の片面にあらかじめプログラムしたオシレートパターンのレーザビーム照射、
- (5)レーザ照射面と裏面との間に温度傾斜が付き、その温度に対応した焼結の進行、
- (6)レーザ照射停止、およびヒータ加熱停止、完了、となる。

2. 供試材料

原料粉末には平均粒径 $0.025\mu\text{m}$ 、純度99.9%の $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 部分安定化ジルコニア (PSZ)、平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$ 、純度99.9%のMoを用いた。また、Mo粉末には焼結活性化効果のあるNiを0.4mass%添加した⁷⁾。

これらの原料粉末から、温度傾斜付加焼結の確認試験のためPSZ直径10mm・厚さ3mm圧粉体、および、FGMの焼結試験のためPSZ/Moの段階傾斜体 (PSZ, PSZ-20%Mo, PSZ-40%Mo, PSZ-60%Mo, PSZ-80%Mo, Moの充填体:%は体積分率) 直径10mm・厚さ3mm圧粉体を成形し、供試した。

3. レーザ照射条件

予備加熱とレーザ照射の条件をFig.2に示す。レーザ照射出力は、試料の急熱・急冷を避けるため段階的に上昇・下降させた。ここで、レーザ出力の最高値 P_{max} を140W~200W、その保持時間 t_{keep} を30sec~120secと変化させ、焼結に及ぼす影響をPSZに対して調べた。

PSZ/Mo段階傾斜圧粉体に対しては、 $P_{\text{max}}=170\text{W}$ 、 $t_{\text{keep}}=60\text{sec}$ を用いた。

4. 定常熱伝導解析

本実験の供試体は、寸法が小さいため熱電対を用いた温度測定ができない。そこで、レーザ照射時のおよその温度分布を把握するため、FEMによる定常熱伝導解析を実施した。円筒形状の試料を、二次元軸対称モデル (10x10分割) と

Fig.2 Irradiation condition of laser beam and heating pattern during sintering. Atmosphere: Ar, Beam dia.: 6mm, Beam scan dia.: 7mm, Scan speed: 100mm/min.

して解析した。円状に高速走査されたレーザビームは、ドーナツ状の定常的な熱源として扱った。計算に用いた諸条件をTable 1に示す。熱伝達係数、熱伝導率は実験による温度の実測値と、計算値が比較的一致するように試行錯誤により求めた。その他の定数は、ジルコニア焼結材の文献値を用いた^{2) 8) 9)}。

III 結果と考察

1. レーザ照射体の温度分布解析結果

レーザ保持出力 $P=200\text{W}$ 照射時の計算結果をFig.3に示す。レーザ照射面は2173K程度、裏面は1873K程度であり、約3mmの厚さの間に300Kの温度傾斜がついていると推定できた。

Table 1 Data used for heat transfer calculation.

Thermal conductivity	$2.2 \times 10^{-3} \text{ J/mm}\cdot\text{s}\cdot\text{deg}$
Density	5600 kg/m^3
Specific heat	$708 \text{ J/kg}\cdot\text{deg}$
Heat transfer coefficient at all surfaces	$8.3 \times 10^{-5} \text{ J/mm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{deg}$
Laser power	200 W
Laser beam diameter	8 mm
Laser scan radius	3 mm
Laser absorptivity	0.2
Initial temperature	973 K

Fig.3 Calculated temperature profiles of laser irradiation sintering by steady state FEM heat transfer analysis.

Photo.1 PSZ sintered in temperature gradient by laser irradiation.

Fig.4 Shrinkage profiles in diameter of PSZ sintered in temperature gradient by laser irradiation. Numbers in figure mean P_{max} and t_{keep} .

Fig.5 Hardness profiles of PSZ sintered in temperature gradient by laser irradiation. Numbers in figure mean P_{max} and t_{keep} .

2. PSZの温度傾斜付加焼結

焼結完了後の試料の外観をPhoto.1に示した。レーザ照射中の観察から、試料は瞬時に高温になるのではなく、表面の局所領域が赤熱したのち試料全体に伝播し焼結が進行することがわかった。

試料の直径収縮率の測定結果をFig.4に示した。試料表面（レーザ照射面）から裏面にかけて収縮量が連続的に変化しており、収縮の程度は、レーザ保持出力 P_{max} または保持時間 t_{keep} が長いほど大きいことがわかる。また、比較のためチャンパー内には、レーザビームが当たらない位置に同一形状のPSZを置いたが、こちらは寸法変化が無く焼結が認められなかった。焼結体の断面の厚さ方向のビッカース硬さ分布測定結果をFig.5に示したが、収縮率の分布と良く対応していた。

レーザ保持出力 $P_{max}=200W$ 、保持時間 $t_{keep}=60sec$ 照射時の焼結体の表面近傍での硬さは10GPa程度であり、1623K、3.6ksecの通常焼結で得られる硬さ:12GPaに比べて低い。焼結体の断面（研磨面）のSEM写真をPhoto.2に示す。粒界には多くのポアが存在しており、このため十分な硬さがでなかったと考えられる。結晶粒サイズは、同一試料内部では表面から裏面にかけて連続的に小さくなること、レーザ保持出力 P_{max} が高いほど大きくなることが確認できた。ただし、 $P_{max}=140W$ 照射時の試料の結晶粒は微細なままで

Photo.2 Microstructures of sections observed at various levels on PSZ samples sintered in temperature gradient by laser irradiation. (a): layer close to top surface, (b): mid-thickness, (c): layer close to back surface.

あり、焼結があまり進行していないことがわかった。吉川らは、1873 K 250 hr の条件で焼結した PSZ の粒径は $5\mu\text{m}$ 程度であることを報告している¹⁰⁾。これに比べてレーザ保持出力 $P_{\text{max}} = 200\text{W}$ 照射時の表面近傍の結晶粒は $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度に粗大化している。このことから、表面温度はレーザ照射によりかなり高温に達していることが推察される。

3. PSZ/Mo 系 FGM の温度傾斜付加焼結の結果

焼結完了後の試料の外観を Photo.3 に、また、断面マクロ組織の一例を Photo.4 に示す。PSZ 単体の時と同様に、試料表面（レーザ照射面）から裏面にかけて収縮量が連続的に変化していることがわかる。また、試料内にはマクロな割れは見られず、比較的良好な焼結体が生成できた。このことから、温度傾斜付加により PSZ/Mo 系の段階的 FGM 焼結体が得られることが確認できた。

Photo.3 PSZ/Mo functionally stepwise gradient material sintered in temperature gradient by laser irradiation. $P_{\text{max}} = 170\text{W}$, $t_{\text{keep}} = 80\text{s}$.

Photo.4 Macrosection of PSZ/Mo functionally stepwise gradient material.

IV ま と め

1. YAG レーザを利用した温度傾斜付加装置を試作し、温度傾斜付加焼結を PSZ および PSZ/Mo 傾斜体により確認した。すなわち、本装置は、傾斜機能材料の温度傾斜付加焼結に有効であることを確かめた。

2. 直径 10 mm - 厚さ 3 mm PSZ では、973 K 予備加熱下でレーザ保持出力 $P_{\text{max}} = 200\text{W}$ 照射時の定常熱伝導解析によれば、レーザ照射面は 2173 K 程度、裏面は 1873 K 程度の温度傾斜

がついていと推定できた。

3. PSZ 温度傾斜焼結体は、レーザ保持出力 P_{max} が大きいほど、保持時間 t_{keep} が長いほど、収縮率ならびに硬さは大きくなる。また、いずれの場合でも収縮率、硬さはレーザ照射面から裏面にかけて徐々に低下する。

V 文 献

- 1) 渡辺龍三, 川崎亮, 村橋紀昭: 素材物性学雑誌, 1(1988), 36
- 2) 川崎亮, 飯島昌彦, 渡辺龍三: 第3回傾斜機能シンポジウム講演集, 1989, 49
- 3) 川崎亮, 渡辺龍三: 第3回傾斜機能シンポジウム講演集, 1989, 55
- 4) A.W.Searcy: J. Am. Ceram. Soc., 70(1987), C-61
- 5) D.Beruto, R.Botter and A.W.Searcy: J. Am. Ceram. Soc., 72(1989), 232
- 6) 奥富衛: 高温学会誌, 12(1986), 109
- 7) German, R.M. and Munir, Z.A.: J. Less-Common Metals, 58(1978), 58
- 8) 浜野健也: ファインセラミクスハンドブック, 朝倉書店, (1984)
- 9) 牧野俊郎: 日本機械学会論文集B, 50(1984), 1045
- 10) 吉川昇, 須藤一: ジルコニアセラミックス, 5, 内田老鶴圃, (1985), 53