研 究

フィルタ効果を利用した SUS316L/3Y-PSZ 系傾斜機能材料の作製

丹野 浩一^{☆1}, 工藤 育美^{☆2}, 後迫 勉^{☆3}

^{☆1} 宮城工業高等専門学校, 〒981-12 名取市愛島塩手字野田山48. ^{☆2} 宮城工業高等専門学校学生〔(現) 宮城沖電気㈱〕. ^{☆3} 宮城工業高等専門学校学生, 〒981-12 名取市愛島塩手郡野田山48.

Fabrication of Functionally Graded Materials of SUS316L/3Y-PSZ System by Filter-effect

Koichi Tanno^{☆1}, Ikumi Kudo^{☆2} and Tutomu Ushirozako^{☆3}

^{☆1} Miyagi National College of Technology, 48 Nodayama Medeshima Shiote, Natori 981-12. ^{☆2} Miyagi National College of Technology, [Present Address: Miyagi Oki Electric Co., Ltd.], ^{☆3} Miyagi National College of Technology, 48 Nodayama Medeshima Shiote, Natori 981-12.

Received August 17, 1995

SYNOPSIS

A novel technique for fabricating functionally graded materials (FGMs) of stainless steel / zirconia system has been developed. Composite particles coated with 3Y-PSZ powder on SUS316L particles were used as starting powders. The designing of the gradational distribution of SUS316L and 3Y-PSZ was achieved by adding vibration to stacked powder beds of composite particles with differential blending ratio (from 10wt.%~90wt.% in 10% steps) respectively. The interface of several stacked layers of differential coating ratio became indistinct by the powder technological filter effect which occurred by the vibration. The structure and the compositional gradient of FGM block were examined by OM, SEM, EPMA, X-ray analyses. And the properties of the FGM block such as density, hardness, heat resistant were measured. The FGMs of the SUS316L / 3Y-PSZ system without a visible crack-like discontinuity throughout in the overall cross section were accomplished by the vibrational frequency in 50Hz, amplitude of 0.35~0.5mm and sintered at 1353K for 7.2ks, at the pressure of 19.6MPa in Ar gas atmosphere.

KEY WORDS

functionally graded materials, composite particles, SUS316L/3Y-PSZ system, stainless steel / zirconia system

1 緒言

金属とセラミックスのように熱膨張係数が大きく異なる系の傾斜機能材料は広範な用途が期待され熱応力緩和に関する多くの研究がなされている¹⁻³⁾。粉末法の場合、粉体相互の密度や大きさなどの性質が異なると粉体操作中に偏析が起こるため、設計通りに粉体を傾斜充填させることは困難になり、焼結時に熱応力割れの発生しない健全な試料を、再現性よくしかも簡便に作製することは難しい。傾斜機能材料の用途拡大のためには複雑な粉体特性に対応した製造プロセスの確立が急がれる。

著者らがやっている機械的粒子複合に関する研究結果⁴⁻⁹⁾によれば、被覆型複合粒子は配合比が増えるのに伴って核粒子は球状化して流動性を増し、また粒子径が増大する傾向にあることがわかっている。

一般に粒子サイズや密度などの異なる粉体層に振動を加えると、小粒子は大粒子の間隙を流下し偏析する、いわゆるフィルタ現象が生じ偏析する。前記したように粉体混合法ではこのことが均一混合の弊害になってきた。ところが球状化した複合粒子にこの振動付加を併用すると互いの物質の偏析を起こすことなしに、フィルタ効果を引き出し組成の傾斜化をはかることができる。このため熱応力割れのない傾斜機能材料を調製できることが期待される。

本研究は密度や粒子サイズが異なることが多い金属/セラミックス系の平板型傾斜機能材料の作製に対する応用を期待し、ステンレスとジルコニア系傾斜機能材料の調製について研究を行った。その結果、焼結割れのない健全な傾斜機能材料を調製できることがわかったので報告する。

Fig.1 Flowchart of preparation of M/C FGM.

Fig.2 Powder charging in PET cells and vibration.

2 実験方法

実験はFig. 1に示すように、まず配合比の異なる複合粒子を調製し、それらの積層充填層に加振し組成の傾斜化をはかり、それを加圧焼結して得られた傾斜機能材料を解析する手順で行った。

2. 1 試料粉体

原料粉末のうち核粒子として、大同特殊鋼製の平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の水アトマイズステンレス(SUS316L)粉体を、ゲスト粒子として東ソー製の $0.3\mu\text{m}$ の未造粒部分安定化ジルコニア(3Y-PSZ)粉体を使用した。

2. 2 複合粒子の調製

複合粒子の調製は機械的粒子複合装置のひとつホソカワミクロン社の雰囲気気変換型メカノフュージョン装置⁵⁾で行った。SUS316Lに対する3Y-PSZの配合比を10wt.%~90wt.%まで10wt.%づつとし、それぞれ粉体を複合処理容器内に供給してからその内部を $3.6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ まで排気した後、回転速度16.6Hz、処理時間3.6ksで粒子複合化処理を行った。

2. 3 粉体充填法

熱応力破壊はセラミックス側に起こるため、セラミックス90wt.%層付近でフィルタ効果が現れるように3Y-PSZ層を最上部に充填し、下層に向かって3Y-PSZの配合比が90wt.%から順に10wt.%ごとに最下層SUS316L層まで全11層をFig.2に示す外径 $\phi 30\text{mm}$ 、厚さ 0.1mm のPETセルに積層充填させた。各層厚は3Y-PSZ層、SUS316L層は約 3mm 、複合粒子層は約 2mm とした。この積層充填層をフルレンジスピーカのコーン中心部にセットし、周波数発振器を使って加振した。実際の振幅をカセットメータで測定し出力電圧との関係性を求めた結果完全な直線関係があることがわかったので、オシロスコープで電圧をチェックしながら所定の振幅を付加した。加振した粉体層を乱すことなくそのままの状態でダイスに充填させるようにするため、グラファイトダイスを予め上下反転させた状態にセルごと装填し、その後再びダイスを上下反転させ正常位置にしてからセル

Fig.3 Charging process in dies with stratiform powder beds.

を上方に引き抜く。その過程をFig.3に示す。グラファイトダイスに直接傾斜充填し、これを振動試験機に治具で固定し振動を加える方法も行ったが、共振点でダイスが破損することがあったため、セルを用いる方法をとることにした。

2. 4 焼結

焼結は、ネムス社製のマルチパーパスホットプレス装置で 3.6×10^{-3} Paで真空排気後、高純度Arガス置換し8K/60sで昇温、1373Kで7.2ks保持、5K/60sで降温しホットプレス焼結を行った。加圧は19.6MPaで保持開始3.6ks経過後から573Kまで行った。

2. 5 試料観察

焼結体を研磨し光学顕微鏡観察、SEM組織観察、EPMAによる組成分析、X線構造解析を行った。SUS316L側を水冷し、3Y-PSZ側をブタン酸素混合ガスで加熱し簡単な熱落差試験を行った。なお複合

Fig.4 Coating states of composite particles.
white ground: 3Y-PSZ layer
black ground: SUS316L particles

粒子の断面組織観察は、核粒子に $5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子も含まれているため、粒子を直接埋め込み樹脂に包埋する方法では被覆断面を直接SEM観察することは困難であったので、一旦複合粒子を焼結してからその断面を研磨し被覆状態をみた。

3 結果

3. 1 複合粒子調製

複合粒子の断面組織の一例として配合比30wt.%の場合をFig.4に示す。 $5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子も核粒子全体が被覆されている様子が分かる。また、配合比の増加に伴う複合粒子の平均粒子径の変化を核粒子の平均径が 35mm の場合についてFig.5に示す。

Fig.5 Increasing of particle size with combining of SUS316L powder and 3Y-PSZ powder.

Fig.6 External view and cross sectional view of sintered compacts or FGM.

Table 1 Relation between ratio of frequency and structure of cross-section.

Composite particles

(SUS316L(5 μ m)/3Y-PSZ(0.3 μ m)systems, 11 steps in chip)

Non vibration	× ○	Interface (3) Interface, Cross	Heating test
200Hz, 0.05mm, 60s	× ○	(5)	
100Hz, 0.05mm, 15s	×	Interface (1)	
100Hz, 0.22mm, 60s	×	Interface, Cross (1)	
50Hz, 0.09mm, 15s	×	Interface (2)	
50Hz, 0.35mm, 15s	○ × ○	Cross (1)	
50Hz, 0.35mm, 60s	○ ○		
50Hz, 0.5mm, 15s	○ ○		
50Hz, 0.5mm, 60s	○		Heating test
50Hz, 0.78mm, 60s	○ ○	Disorder structure of Site-A・B	

○ NON CRACK
× CRACK

(a)

(b)

Fig.7 SEM of crack in cross-section.

配合比が50wt.%まではほぼ比例して増大しているが60wt.%～80wt.%の範囲で急激に大きさを増している。これはその程度の配合比になると、被覆に寄与できない3Y-PSZの凝集粒子が多く介在するようになるためである。

3. 2 焼結体の外観と断面組織

いろいろな混合条件や振動条件の焼結体の外観をFig.6に示す。(1)はSUS316Lと3Y-PSZを2層充填し振動を加えず加圧焼結した場合、(2)はこれに振動を付加して常圧焼結した場合、(3)は複合粒子を11層充填し振動を加えず常圧焼結した場合、(4), (5), (6)は11層の充填層に振動数、振幅それぞれ100Hz, 0.05mm, 50Hz, 0.22mm, 50Hz, 0.78mmの振動を加え加圧焼結した焼結体断面の外観である。(1), (2)では完全に界面剥離を起こしていることがわかる。(3)にみられるように複合粒子を11層充填しても常圧焼結した場合には3Y-PSZ側に反り返り、3Y-PSZ層表面に多少の層剥離とクラックの発生が見られる。また振動を加えても振動付加条件によって(4), (5), (6)にみるようにクラックの発生状況が全く異なることがわかった。その結果を整理したものをTable 1に示す。表中の○印は断面の光学顕微鏡観察でクラックが認められなかった場合を示し、×印は1箇所以上のクラックが認められた場合を示す。また、クラックの発生方向が下図の模式図に示すようにそれぞれ界面に沿って発生している場合には

Interfaceと、3Y-PSZ側から層を縦断するように発生している場合はCrossと表示した。なお、() 内数字は断面に現れたそれらクラックの数を示す。周波数が50Hzで振幅が0.35mm以上になるとクラックの発生がみられないようになり、本研究の条件下においては振幅0.35mm~0.5mm付近に最適範囲があることがわかる。また振幅0.78mmになるとクラックの発生はみられないものの粉体層内で対流がおこる傾向が見られ、3Y-PSZ層は下図コーナーA・Bに集まり3Y-PSZ層の境界面は右図実線のようになり、粉体層の組成不均一が生じ工業化を考えた場合には好ましくない。さらに振幅を大きくすると容器壁を左図に示す太い矢印の方向に流下する傾向が見られた。

クラックのSEM像の一例をFig.7 (a), (b)に示す。(a)は100Hz, 0.22mm, 60sの場合で、クラックはすべて3Y-PSZ層内の外周端から開始しているが、しばしば配合比90wt.%層と3Y-PSZ層の界面から開始しているものもみられた。一般にクラックの長さはペレット中心部にあるものは短く、外周部のものは長くなる傾向にある。また、振幅が大きくなるとクロス方向のものになる傾向が見られる。また、界面方向のクラックには、その周辺にしばしば(b)にみるような光学顕微鏡でもわかるミクロクラックの発生がみられる。またボールミル処理した混合粉体の積層充填層に振動を加えず焼結したものと、複合粒子の積層充填層に振動を加えたもののクラックを比較してみると、前者の方のクラックの幅が後者のそれに比較すると著しく大きく完全に剥離している。

Fig.8 は、振動付加の有無による粉体積層界面の様子を3Y-PSZの配合比が10wt.%と20wt.%の界面において比

Fig.8 Irregularity of structure (interface10wt.% and 20wt.%) with vibration.
(a): Non vibration (b): Vibration(50Hz,0.35mm)

較したものである。(a)は粉体を積層充填したままの場合、(b)は積層充填層に振動を付加した場合のものである。(b)の場合には界面に周期的に共振による振動の節とみられる粉体層の乱れ(矢印)がみられる。その焼結体の外観は(a)は3Y-PSZ90wt.層付近に界面に沿ったクラックがみられ、(b)では振動による界面間での粉体の相互移動の効果と思われるがクラックの発生は見られなかった。

Fig.9は組成の傾斜の様子を調べるためにEPMA分析を行った結果の一例である。(a)は複合粒子の11層の積層充填層に振動を付加しない場合、(b)はボールミル混合粉の11層積層充填したものに振動を付加した場合、(c)は複合粒子の11層積層充填層に振動を付加した場合である。(a)ではX線強度が明瞭にステップ状に変化しており各階層の境界がはっきり分かれていることがわかる。(b), (c)ではSUS316L層近傍でステップ状が残っているものの3Y-PSZ層側ではステップ状が認められず、比例的に変化し組成の傾斜化がはかられていることがわかり、加振によってフィルタ効果が起こったことを示している。

つぎにX線回折により構造解析を調べた結果をFig.10に示すように、ジルコニア層はすべて正方晶であることがわかる。またビッカース硬度試験を行った結果をFig.11に示す。SUS316L側で硬度変化

Fig.9 EPMA analysis of composition with various conditions of vibration.

が小さいのは充填にあたりステンレス層を肉厚にし

Fig.10 X-ray diffraction pattern of SUS316L/3Y-PSZ FGM.

Fig.11 Vickers hardness of cross-section

ているためである。また、深さ4mmおよび6mm付近で硬度が低下していることについて、前者はFig.5からわかるように複合粒子の調製が不十分で3Y-PSZの粗大凝集と被覆に寄与できない一部のSUS316L粒子の振動による多少の偏析によるものと見られる。後者は3Y-PSZ層とその90wt.%層界面付近で顕微鏡では認められないほどの焼結不全による粒界破壊が起きているのかもしれないと思われるが、局所的X線解析を行うなどして今後検討が必要である。

Fig.12は焼結によるクラックの見られなかったものについて、試料のSUS316L側を水冷し、3Y-PSZ側をボタンガスバーナ(2073K以上)で加熱する簡単な熱落差試験を行った様子を示す。120s経過までは外面的には何の変化も見られなかったが、その後3Y-PSZ層表面の微小剥離飛散が起こり、180s経過したところで3Y-PSZ層表面の陥没が見られた。

4 まとめ

配合比率10%ごとの複合粒子の積層充填層に振動を加えることによって、傾斜勾配を持った組成構造の粉体充填層を構成させることができ、焼結時にクラックの発生しない健全な傾斜機能材料を作製できることがわかった。本研究の条件下において振動の最適条件は周波数50Hz、振幅0.35mm~0.5mmの範囲にあることがわかった。

文献

- 1) 渡辺龍三, 川崎 亮: 粉体および粉末冶金, **39** (1992) 279.
- 2) 木村 博, 小林信一: 粉体および粉末冶金, **39** (1992) 287.
- 3) 大森 守, 川原正和, 酒井広隆, 大久保昭, 平井敏雄: 粉体および粉末冶金, **41**(1994)549.
- 4) 丹野浩一: 機能性粉体, 信山社サイテック (1991) 54.
- 5) 丹野浩一: 粉体工学会誌, **27** (1990) 13.
- 6) 丹野浩一: 粉体工学会誌, **30** (1993) 30.

11 layers (Composite powders)
+ Vibration(50Hz, 0.55mm)

Sintering(HP): Ar, 1373K, 7.2ks, 19.6MPa

Fig.12 Burner heating test