研 究

Ni-PSZ 傾斜機能材料の作製とその内部欠陥観察

鷺見 新一, 水谷 芳樹, 阿部 利彦

東北工業技術研究所, 〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹 4-2-1.

Fabrication of Ni-PSZ FGM by Pulse Discharge Sintering and Observation of its Internal Defects

Shin-ichi Sumi, Yoshiki Mizutani and Toshihiko Abe

Tohoku National Industrial Research Institute, 4-2-1 Nigateke Miyagino-ku, Sendai 983-8551.

Received July 27, 1998

SYNOPSIS

Functionally graded materials (FGM), composed of zirconia and nickel system, were sintered from laminated mixtures by the pulse discharge sintering method (PDS). The partially stabilized zirconia (Y_2O_3 -3mol%, size; $0.8\mu m$) and nickel (size; $5\mu m$) were mixed at 90, 80, 60, 40vol%PSZ in a ceramic ball mill for 2 hours with ethanol. These mixtures and two pure materials were laminated in a mold made of graphite. The designed thickness of each layer varies from 0.2mm to 2mm. The different thickness FGM specimens were sintered. These were evaluated by the ultrasonic imaging, and also observed by the optical microscope at the cross section. By the microscope, it was found that the matrix of the FGM specimens consisted of zirconia and very fine nickel particles dispersed in the matrix. In some FGM, ultrasonic images showed no clear defect in all interfaces at just after sintering, however after about 2 weeks, slight defect images were recognized, then the defect changed to the crack image after about 2 months. To know the mechanism of the change, 3 kinds of 2 layers sintered samples (90/80, 80/60, 90/60vol%PSZ) were fabricated, these samples were examined by ultrasonic imaging after each thermal treatment. As the results, it was observed that some of defects gradually propagated to inside, then finally changed to large cracks or a delamination.

KEY WORDS

ultrasonic imaging, functionally graded material, FGM, pulse discharge sintering, PSZ

1 緒 言

パルス通電加圧焼結法は、加圧している粉体試料に800A程度のパルスを通電し、粉体粒子間隙で生じる放電現象によって粉体表面を活性化させ、その後の大電流によるジュール熱で試料を高温にすることによって成形と焼結を短時間で行うものである。パルス通電加圧焼結機を使い、3mol%イットリア含有ジルコニア(PSZ)粉末とニッケル(Ni)粉末の混合比を変えて作った混合粉末を層状に積み重ねた試料を焼結し、傾斜機能材料(FGM)を作製した¹⁻⁶⁾。FGMの作製に大きな影響を与える混合粉末の作製法の検討、焼結温度とFGMの厚さとの関係の検討、作製したFGMの各層の光学顕微鏡での組織、超音波映像法で割れなどの内部欠陥観察などを行った。さらに、微小欠陥が割れや剥離に進展する過程を調べるため2層構造焼結体を作製し、それらの加熱・水冷処理による内部欠陥の進展を観察し、それらを考察した結果などについて報告する。

2 実験方法

2.1 混合粉末の作製

PSZ粉末(平均粒径 $0.8\mu m$)とNi粉末(粒径 $3\sim 7\mu m$)を混合し、PSZの含有量を100, 90, 80, 60, 40, 0vol%の混合粉末を作製した。混合方法は、磁製ポットミルに秤量した両粉末とエチルアルコールおよび磁製ボールを装填し、2時間混合した。混合粉末のミルからの回収は、2種類の方法で行った。すなわち、Fig.1に示すように、(A)洗浄ビンのアルコールでミルとボールを洗い、アルコールと混合粉末をバットに入れ、363Kで乾燥した。(B)ボールをバット内に直接取り出し、混合粉末の付着しているミルとボールを363Kでそのまま乾燥後、付着している混合粉末を回収した。(A)の方法は、回収にアルコールを使用するためスラリー濃度が低下し、両粉末の再分散が生じ易いと考えられた。

2.2 6層構造FGMの作製

Fig.1 Two mixing methods for PSZ and nickel powders.

Fig.2 Schematic picture of constitution of FGM.

Fig.4 Procedure of controlling the sample temperature by fitting the sample thickness with additional PSZ layer.

Fig.3 Temperature difference between die and samples at different sample thickness.

Fig.2に示すように得られた混合粉末を $\phi 20\text{mm}$ のグラファイト製ダイに混合割合順に装填した。パルス通電加圧焼結機はソディック製(PAS-V-1)を使用し、真空度約2Paで焼結圧力は52MPa、焼結温度は1333~1403Kで600s保持して焼結した。

Fig.2に示すように6層構造のFGMで各層の厚さは0.2~2mmとし、設計厚さを1.8~8mmに変えて作製した。本法の焼結において試料厚さが薄くなるほど、試料温度が高くなることが知られており⁷⁻⁸⁾、それを示す結果をFig.3に示す。これは厚さの異なるステンレス鋼をダミー試料として使い、試料の中心温度とグラファイトダイの表面から3mmの深さでの温度を測定したものである。この結果から、ダイの温度が1000Kの時、厚さ14mmの試料温度が約1120Kであり、また、厚さ3mmでは約1210Kであった。FGMの作製においても、6mmの設計厚さで良好なFGMが作製できた焼結温度である1393Kで4mmの設計厚さのFGMを焼結すると純Ni層が溶融した。Niの融点は1726Kであるのでダイ表面と試料温度の差が300K以上も存在していたと考えられる。この問題を解決するために良好なFGMを作製できた焼結条件に設定し、それより薄いFGMの作製時にはダミー試料として、その差の分だけ純PSZをFGMの純PSZ層の上に重ね、その間をグラファイトシートで区切り、焼結後に分離できるようにした。その概念図をFig.4に示す。

2.3 2層構造焼結体の作製と加熱・水冷処理

後述するように6層構造FGMが焼結後、割れや剥離が発生したため、それらの生じた界面を含む2層構造焼結体(以後、単に2層焼結体と記す)をFig.1(B)の方法で作った混合粉末を使用し、作製した。すなわち、90/80、80/60および90/60vol%PSZの3種類を各層の厚さ3mmで、焼結圧力は52MPa、

焼結温度 1373K で 600s 保持し、作製した。これらの 2 層焼結体の作製直後および割れや剥離の進展を加速するために焼結体を加熱・水冷処理し、それらの進展を超音波映像法によって観察した。加熱装置は通常の管状炉を使用し、大気中において焼結体を所定の温度で 1200s 保持し、293K の水中に投入した。

2.4 超音波映像法

超音波映像法は、材料に照射した超音波の反射(あるいは透過)波の強度を輝度変換し、材料内部を映像化する技術である⁹⁾。反射波を使用する場合、任意の深さ位置からの信号を検出することができるので、Fig.5 の模式図に示すように FGM の積層界面の位置に設定することによって、その界面の状態を画像として評価することができる。界面に割れや剥離が存在する場合には、接合界面から反射する超音波の信号強度が大きくなり、より白っぽい画像になる。本研究では超音波の発信器と受信器の機能を時分割で動作している集束型の 25MHz の探触子を使用した。光学像と同様に超音波の分解能は、使用する探触子の 1/2 波長が限度であり、この探触子の分解能は約 0.05mm 程度である。

3 実験結果および考察

3.1 6 層構造 FGM の組織観察と超音波映像法による観察

Fig.5 Schematic figure of an ultrasonic imaging.

Fig.6 Optical micrograph of 6 layers FGM, (a): by (A) method as shown in Fig.1, (b): by (B) method as shown in Fig.1.

Fig.1(A) および (B) の回収法の混合粉末で作製した FGM の各層の光学顕微鏡写真を Fig.6(a) と (b) に示す。図の上方が純 PSZ であり、最下層が純 Ni 層である。黒く見えるのが PSZ の組織であり、(A) の回収方法で作製した Fig.6(a) では 100 μ m 以上の PSZ の粒子が観察されるが、(B) の回収方法で作製した Fig.6(b) では、PSZ のマトリックス中に Ni が均一に分散している。このような組織の違いが FGM の物性に影響を与えると考えられ、Fig.6(a) の組織で試料厚さ 8mm の FGM の超音波映像を Fig.7 に示す。図中の白い円内は、FGM の超音波映像を示している。作製直後には割れや剥離などの欠陥は、全ての界面において観測されなかったが、下図の 80/60vol%PSZ の界面において、数週間後には超音波映像で微細割れ(マイクロクラック)と推定される像が観察され始め、約 60 日後には白い三日月状の層と平行な明確な剥離が、超音波映像として観測された。また、上図の 90/80vol%PSZ の界面では、数週間後に中心部を除く微細割れが生じ、約 60 日後には、その中心部にも微細割れが生じていた。この界面に明確な割れは起こら

Fig.7 Ultrasonic image of FGM after fabrication of the sample by (A) method as shown in Fig.1. (upper: 90/80 vol%PSZ interface, lower: 80/60 vol%PSZ interface, sample thickness: 8mm)

Fig.8 Ultrasonic image of FGM after fabrication of the sample by (A) method as shown in Fig.1. (upper: just after, lower: 35 days after, sample thickness: 6mm)

なかったのは、割れに関わる残留応力が、80/60vol%PSZの界面の割れによって開放されたためと考えられる。さらに、Fig.6(a)の組織で試料厚さ6mmのFGMでは、約35日後には明確な割れが観察された。それらの様子をFig.8に示す。この超音波映像が示すように、白く見える割れの部分が中心まで至らず、周辺部の一部のみに留まったため、残留応力の開放が進行せず、割れは90/80, 80/60, 60/40vol%PSZ界面まで影響したものと考えている。

一方、Fig.6(b)の組織の試料厚さ8mmのFGMでは、作製直後から数ヶ月間は、割れなどの発生が超音波映像法でも確認できなかったが、約3年後の再検査においてFig.9に示すように、80/60vol%PSZの界面で微細割れと判断される超音波映像が観察され、60/40vol%PSZの界面近傍で割れが発生していた。この割れの複雑な形状から割れが長時間にわたって進行しており、おくれ破壊が関係していると考えられる。なお、これらの試料は室温でスチロール製試料ビンに保管していた。

3.2 2層焼結体の超音波映像法による検査

FGMの割れや剥離がどのように発生し、進展するかを知る

Fig.9 Ultrasonic image of FGM about 3 years after fabrication of the sample by (B) method as shown in Fig.1. (sample thickness: 8mm)

Fig.10 Ultrasonic images and optical micrograph of 2 layers sintered 90/80vol%PSZ sample. (a): just after fabrication, (b): first heat treatment, (c): second heat treatment, (d): ultrasonic image of crack, (e): optical micrograph of fracture surface, (f): section figure at A-A' (dotted line: interface).

ことは良好なFGMの作製や、それらを使用するためにも極めて重要である。それらを把握するために前述した2層焼結体の作製と、それらの加熱・水冷処理による欠陥の発生とその進展の状況について、超音波映像法で調べた結果をFig.10から12に示す。それぞれ90/80, 80/60および90/60vol%PSZの2層焼結体の界面および破壊部における超音波映像である。それぞれの(a)は作製直後、(b)は523Kで一回目の加熱・水冷処理後、(c)は573Kで二回目の加熱・水冷処理後、(d)は破壊面の超音波映像、(e)は破面の光学顕微鏡写真、(f)はA-A'での切断形状を模式図で示した。

Fig.11 Ultrasonic images and optical micrograph of 2 layers sintered 80/60vol%PSZ sample. (a): just after fabrication, (b): first heat treatment, (c): second heat treatment, (d): ultrasonic image of crack, (e): optical micrograph of fracture surface, (f): section figure at A-A' (dotted line: interface).

Fig.12 Ultrasonic images and optical micrograph of 2 layers sintered 90/60vol%PSZ sample. (a): just after fabrication, (b): first heat treatment, (c): second heat treatment, (d): ultrasonic image of crack, (e): optical micrograph of fracture surface, (f): section figure at A-A' (dotted line: interface).

Fig.10の90/80vol%PSZの2層焼結体では、作製直後(a)の超音波映像には、焼結体の周辺部の一部に欠陥が観察された。これは一層目の粉末を装填した際にモールド内部に塗布した剥離剤として使用しているBNがパンチに押されて少量剥離し、粉末表面の周辺部の粉末と混合したのが原因していると考えられる。加熱・水冷処理1回目(b)の超音波映像では、周辺部の欠陥がさらに発達し、中心部にも剥離が発生している。加熱・水冷処理2回目の(c)の超音波映像では、試料全体に割れが発生しており、その後の加熱・水冷処理によって2層焼結体は、界面近傍から破壊した。Fig.10(e)の破面写真は、80vol%PSZ側のもので、Fig.10(f)が示すように、破面はテーブル状に中心部が凸になっており、最後に破壊した部分を示す左上の円形状の破面は、さらに上に凸状になっている。Fig.10(d)の超音波映像は、テーブル状の面からの反射像であるので、周辺部と円形状部が観察されていない。また、円形状の周辺の小さな円形状の像は、破面写真のボイドと良く一致している。

Fig.11の80/60vol%PSZの2層焼結体では、作製直後の(a)および加熱・水冷処理1回目(b)の超音波映像でも、ほとんど欠陥が観察されない。この焼結体の作製に際しては、BNを使用せずに行った。しかしながら、加熱・水冷処理2回目(c)の超音波映像では、中心部の一部を除いて割れが発生していた。その後の加熱・水冷処理によって、2層焼結体は、80vol%PSZ層の中心の少し界面側から破壊した。Fig.11(e)の破面写真は、60vol%PSZ側のもので、Fig.11(f)が示すように、周辺部が少し高くなっているテーブル状で、中心よりやや右の円形の破面は、周囲がわずかにへこみ、中心部がやや凸になっている。Fig.11(d)と(e)には、ボイドが観察されていない。

Fig.12の90/60vol%PSZの2層焼結体では、作製直後(a)と加熱・水冷処理1回目(b)の超音波映像は、ほぼ同じであり、わずかに焼結ムラと考えられる像が観察される。加熱・水冷処理2回目(c)では、周辺から発達した剥離と中心部から発生した割れが観察される。同様に、その後の加熱・水冷処理によって、2層焼結体は、90vol%PSZ層の中心より少し界面側から破壊した。Fig.12(e)の破面写真は、60vol%PSZ側のもので、Fig.12(f)が示すように、周辺部が少し高くなっているテーブル状で、左下の複雑な破面は、中心部がやや凹になっている。Fig.12(d)に示す小さな円形状の超音波映像は、破面写真のボイドと良く一致している。別に実施した熱処理試験において、真空中2Paで2層焼結体の両側を約450Kの温度差にした後、空気吹き付けによる強制空冷処理を8回繰り返し行い、処理毎に超音波映像法による内部観察を行ったが、わずかに欠陥の成長が認められた程度であった。従って、2層焼結体の割れや剥離の発生は、加熱による熱膨張に起因するのではなく、加熱後の水冷による焼結体表面と内部における温度変化の速

度差による熱収縮量の差によって生じたと考えられる。

4 結 論

パルス通電加圧焼結機を使い、PSZ粉末とNi粉末のFGMを作製した。作製したFGMの各層の光学顕微鏡による組織、超音波映像法で割れなどの内部欠陥観察を行った。さらに、2層構造焼結体による微細欠陥が割れや剥離に進展する過程を調べ、以下のような知見が得られた。

- (1) 混合粉末の作製法によって、組織が大きく異なりFGMの物性に影響を与えた。
- (2) 作製直後は超音波映像法で内部欠陥が観察されないFGMが数週間後には、微細欠陥が観察され、2ヶ月後には明らかな剥離が観察された。その原因は作製時の残留応力によるものであると考えられる。
- (3) 作製直後から数ヶ月間は、割れなどの発生が超音波映像法でも確認できなかったFGMが数年後の再検査で割れが確認された。その複雑な形状から割れが長時間にわたって進行しており、おくれ破壊が関係していると考えられる。
- (4) 2層焼結体の加熱・水冷処理により欠陥が割れに進展する様子が観察され、FGMの非破壊内部評価において、超音波映像法の有効性が明らかになった。
- (5) その割れの主原因は、加熱後の水冷による2層焼結体の表面と内部における温度変化の速度差によって生じる熱収縮量の差によるものと考えられる。

文 献

- 1) 阿部知行, 橋本 薫: "焼結法による PSZ/Ti 系傾斜機能材料", FGM ニュース, 15(1991).
- 2) 木村 博, 小林信一: "異形ダイを用いた温度勾配制御...", 日本金属学会誌, 57(1993)1345-1351.
- 3) 大森 守, 川原正和, 酒井広隆, 大久保 昭, 平井敏雄: "温度差プラズマ焼結法による...", 粉体および粉末冶金, 41(1994)649-652.
- 4) 柳沢 平, 畑山東明, 松木一弘: "放電焼結法に関する最近の研究", まてりあ, 33(1994)1489-1496.
- 5) 大森 守, 平井敏雄: "放電を用いた新しい焼結技術...", ニューセラミック, 7(1994)27-31.
- 6) H.Kimura and K.Toda: "Design and development of Al_2O_3 ", Powder metallurgy, 39(1996)59-62.
- 7) 富野寿和, 渡部 浩, 近藤祥人: "放電焼結における通電経路...", 粉体および粉末冶金, 44(1997)974-979.
- 8) 鷺見新一, 水谷芳樹, 米谷道夫: "パルス通電加圧焼結法における...", 粉体および粉末冶金, 45(1998)153-157.
- 9) 阿部利彦, 鷺見新一, 橋本 等, 栗山 卓: "超音波映像による材料の評価", まてりあ, 35(1996)804-809.