

遠心カスラー・放電プラズマ焼結法による Al₂O₃/ZrO₂/SUS304系傾斜機能材料の作製 と評価

今井, 祐斗 / IMAI, Yuto

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

8

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030627>

遠心カスラリー・放電プラズマ焼結法による Al₂O₃/ZrO₂/SUS304 系傾斜機能材料の作製と評価

FABRICATION OF ALUMINA/ ZIRCONIA/ 304 STAINLESS STEEL FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS
USING CENTRIFUGAL SLURRY METHOD AND SPARK PLASMA SINTERING

今井祐斗

Yuto IMAI

指導教員 塚本英明

法政大学大学院理工学研究科機械工学専攻修士課程

Ceramic/ metal functionally graded materials (FGMs) have been promising to sustain coating structures working under super high temperature as well as high temperature gradient conditions. Compositional gradients in the FGMs can be engineered according to functional performance requirements. This study aims to fabricate Al₂O₃/ZrO₂/SUS304 hybrid FGMs with continuous compositional gradient manners using a combination of centrifugal slurry methods and spark plasma sintering (SPS). The compositional gradients in the FGMs were investigated on microstructures with elemental distributions and hardness on the cross sections of the FGMs. It was demonstrated that the compositions of ZrO₂ and SUS304 continuously varied in the FGMs, while Al₂O₃ resided only on ZrO₂-rich sides, which can effectively enhance the fracture toughness of the ZrO₂-rich layer. Ball milling treatments can make the Al₂O₃ layer more formed in the ZrO₂-rich layer. With increasing the amount of Al₂O₃, the Al₂O₃ layer resided closer to the top of the ZrO₂ surfaces in the FGMs subject to ball milling treatments, which can prevent the crack propagation from the ZrO₂ top surfaces.

Key Words : Functionally graded materials (FGMs), Centrifugal slurry method, Spark Plasma Sintering

1. 結論

傾斜機能材料は2種類以上の材料の組成が段階的もしくは連続的に変化している複合材料である。この組成傾斜により素材の特性を活かした材料を作ることができる。例えば、金属とセラミックスの接合材において、界面近傍での組成を傾斜化させることにより熱応力を緩和し、亀裂や剥離を防止することができる。高温環境に長時間晒される航空機及びスペースプレーンの耐熱タイルや、切削工具などに使われている。傾斜機能材料の多くは、2種類の材料を組み合わせた2相材料であり、複合する材料によって、種々の特性を発現させることができる。一方、傾斜機能材料の成形方法は、固相法、液相法、気相法の3つに大別できる。その多くの方法は、高コストかつ、設備も巨大となるため、産業上実用化するにはなかなか難しい。そこで、私たちは、連続的な組成傾斜を有する傾斜機能材料を作製できるスラリー積層法とさらに小設備かつ省コストで作製できる遠心力法を組み合わせた、遠心カスラリー法および放電プラズマ焼結(SPS)法を用いて試料を作製する研究を進めてきた。これまでの研究では、これらの方法を用いて ZrO₂/SUS304 系傾斜機能材料の作製に

成功し、作製方法を確立することができた。それにより、単一材料では成しえなかった双方の素材の特性を生かした材料の作製、評価を行うことができた。ZrO₂/SUS304 系傾斜機能材料は、ZrO₂ 単体、ZrO₂/SUS304 接合材と比べ、耐熱衝撃性が向上した。しかし、ZrO₂ は、生来、脆い材料である。そこで、靱性を向上させた傾斜機能材料の作製が必要である。ZrO₂ の高靱化手法として、少量の Al₂O₃ の添加がある。これにより靱性が向上し、壊れにくい材料となる[8-11]。

本研究では、ZrO₂相に少量の Al₂O₃粉末を添加し、ZrO₂ と SUS304 が連続的に変化する2相の傾斜機能材料に、効率的に Al₂O₃粉末を分散させた、Al₂O₃/ZrO₂/SUS304 3相傾斜機能材料を遠心カスラリー法、SPS法を用いて作製し、その熱機械的特性を評価することを目的とした。

遠心力装置の回転速度は250, 750rpmとし、SUS304粉末はボールミルによる破碎処理で40μm以下にしたものと、未処理のものを使用した。作製した試料はビッカース硬さ測定とSEMによる各試料の元素分析(EDX)から傾斜の組成を評価した。また、性能評価として、EDX分析において得られたデータから同じ配合割合の試料を作り、

常温・高温環境下での曲げ試験を行った。さらに耐熱衝撃性を見るため、熱衝撃試験を行い、高温環境下における材料の耐久性について評価した。

2. 作製手順

SUS304 粉末と平均粒径 62nm の部分安定化 ZrO₂粉末 (PSZ, 3mol%Y₂O₃)、平均粒径 1μm の α-Al₂O₃粉末 (株式会社高純度化学研究所) を用いて試料を作製した。SUS304 粉末は 40μm のふるいを通過した粉末と 40μm 以上の粉末を直径 1mm のボールミルで破碎処理をし、40μm のふるいを通過した粉末を使用した。ボールミル処理の時間は 72 時間と 36 時間で行った。SUS304 と ZrO₂ 粉末の混合比は体積率にて 60%と 40%とした。α-Al₂O₃ 粉末は ZrO₂ 粉末に対して 1, 3, 5%で添加した。混合粉末を蒸留水にポリカルボン酸アンモニウム塩 (PCA) を添加した分散剤を添加し、20 分間超音波処理を施して混合粉末スラリーを調整した。この時、PCA の添加量は粉体に対する質量比として 5%に設定した。スラリーを Fig.1 に示す遠心カスラリー装置の型にセットし、250, 750rpm の回転速度で 30 分間遠心力を負荷した。その後、乾燥炉に入れ、100℃で 24 時間乾燥させ、プレス機を用いて 150kN で圧縮し、グリーン体を得た。それを内径 20.4mm の黒鉛型に入れ、放電プラズマ焼結 (SPS) 装置にて焼結した。焼結条件は、真空度 20Pa 中で 30MPa 単軸圧縮負荷下、1100℃にて 10 分間焼結して試料を作製した。

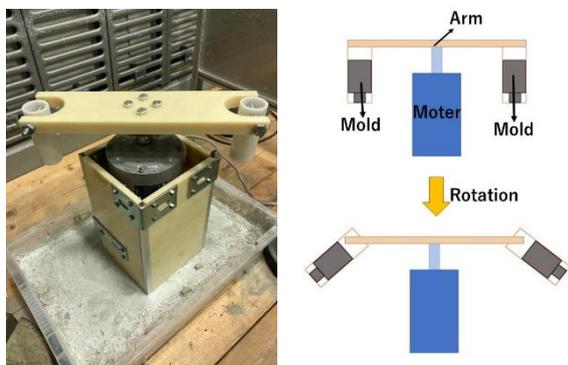


Fig.1 Centrifugal slurry equipment

3. 評価方法

3.1 微視的観察

試料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてマイクロ組織の観察を行った。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により元素解析を行った。元素解析は Fig.2 に示すように試料断面を 10 分割し、それぞれ質量%濃度を計測した。得られた数値を体積%濃度に換算した。

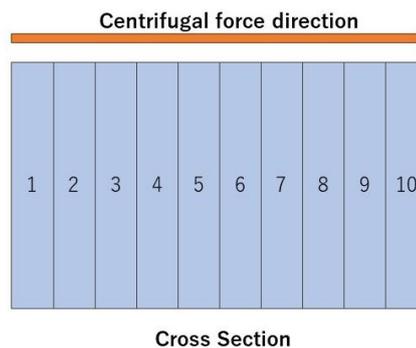


Fig.2 Measurement spectrum for element analysis by EDX

3.2 機械的物性

試料断面の厚さ方向に対して、マイクロビッカース硬さ試験を行い、材料の機械的特性の変化について調べた。試験は 0.5N、圧下時間 10 秒とした。Fig.3 に測定箇所の詳細を示す。

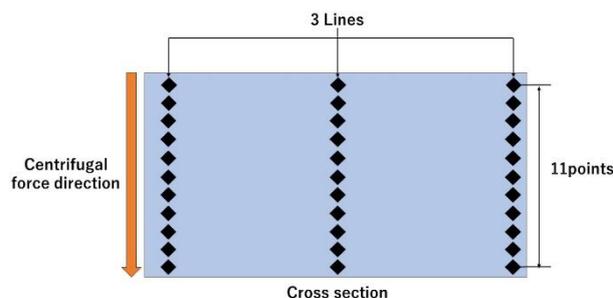


Fig.3 Hardness testing points

3.3 円盤曲げ試験

インストロン型引張試験機 (株式会社島津製作所、オートグラフ AG-10TA) を用いて、平衡二軸面応力を発生させる円盤曲げ試験を行った。変位速度は 0.05mm/min に設定した。試料は遠心カスラリー法を用いて作製した Al₂O₃ が 1, 3% 含まれた試料において、3.1 で得られた 1 から 6 分割目までのデータを用い、厚さ 1mm 直径 20mm の円盤状となるように作製した。また、1 分割目の中で最も曲げ応力が高かった条件に関して、EDX 分析の 1 から 3 分割目の配合比率において SUS304 と ZrO₂ のみの配合比率となるよう試料を作り、同様の試験を行った。曲げモーメントを受けるサンプルの様子とサンプルにバランスの取れた二軸曲げ応力を生成する円盤曲げ試験用のサンプルホルダー部分の概略図をそれぞれ Fig.4, 5 に示す。最大曲げ応力 σ は式 (1) を引張面のひずみ ε は式 (2) を用いて算出した。

$$\varepsilon = \frac{t\omega}{2r_1^2} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{3P}{4\pi t^2} \left\{ \frac{(1-\nu)(r_0^2 - r_i^2)}{R^2} + 2(1+\nu) \ln \left(\frac{r_0}{r_i} \right) \right\} \quad (2)$$

ε は表面ひずみ(-), t は試験片の厚さ(mm), ω はたわみ(mm), r_i はロッド半径(mm), σ は最大曲げ応力(MPa), P は荷重(kN), ν はポアソン比(-), r_0 は治具フランジ半径(mm), R は試験片半径(mm)である.

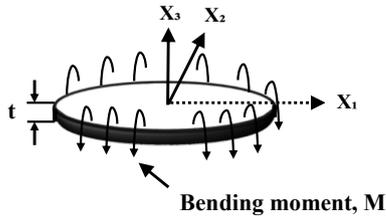


Fig.4 Schematic illustration of the samples subject to bending moment.

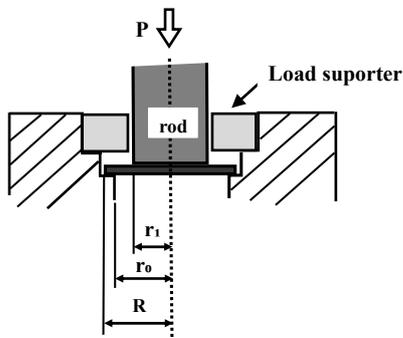


Fig.5 The part of the sample holder for disk bending tests producing balanced biaxial bending stresses in the samples.

3.4 熱衝撃試験

遠心力スラリー法を用いて作製した Al_2O_3 を 1, 3% 添加した試料の表面について, 熱衝撃試験を行った. Fig.6 に概略図を示す.

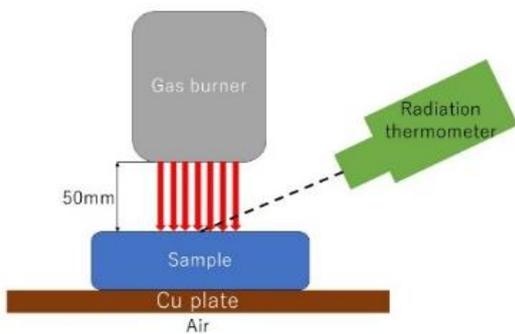


Fig.6 Thermal shock test equipment

試料の ZrO_2 面をガスバーナーで加熱し, 表面温度が 800°C から 900°C に達した状態を 2 分間保持した. その後常温になるまで空冷した. この操作を 60 サイクル行った. 冷却後は試料表面にアセトン塗布し, レプリカフィル

ムを張り付け, 表面に発生した亀裂などの凹凸をフィルムに転写し, その画像を Image-J を用いて亀裂の長さを測定した. フィルムへの転写は 1 から 10, 12, 14, 16, 18, 20, 23, 26, 29 サイクル, 30 サイクル以降からは 5 サイクルにつき 1 回の間隔で行った. なお試験の途中に破断や剥離等が発生した場合は, その時点で試験を終了した. また, 性能比較を行うため, Al_2O_3 が 1, 3% 含まれた試料それぞれで高いサイクル数の条件で $\text{ZrO}_2/\text{SUS304}$ 系傾斜機能材料を作製し, 同様に熱衝撃試験を行った.

4. 結果と考察

4.1 微視的観察

回転速度が 250, 750 rpm のときの SEM および EDX により得られた元素解析の結果を Fig.7, 8 に示す. これらは元素マッピング画像であり, 水色が Zr, 赤色が Fe, 紫色が Al をそれぞれ表している. Al_2O_3 の配合は上から 1, 3, 5%, SUS304 条件は左から未処理, 72 時間, 36 時間となっている.

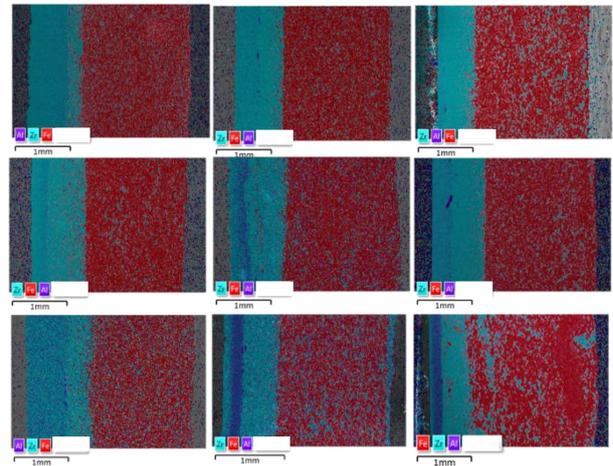


Fig.7 EDX result(750rpm)

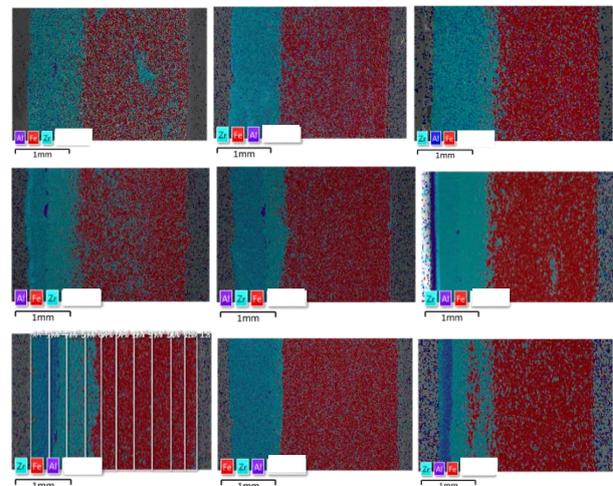


Fig.8 EDX result(250rpm)

マッピング画像の結果から Al_2O_3 が ZrO_2 相に入り込んで

いることがわかる。いずれの条件においても Al_2O_3 が 1% の場合 ZrO_2 相全体に分布しており, 3%, 5% に関しては Al_2O_3 が ZrO_2 相表面側に集中していることがわかる。次に回転速度が 250, 750rpm で SUS304 を 72 時間ボールミル処理した時の試料断面において Fe, Zr, Al の遠心力負荷方向における体積%濃度の変化を Fig.9, 10 に示す。

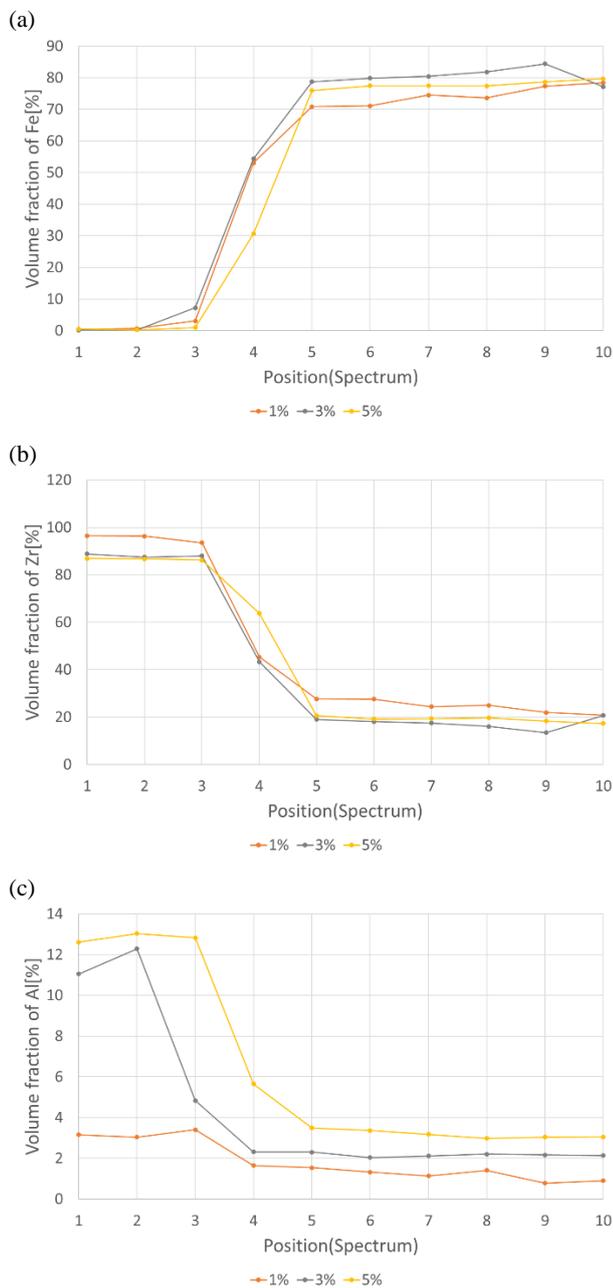


Fig.9 Volume fraction graph (250rpm_72hours)
(a)Fe, (b)Zr, (c)Al

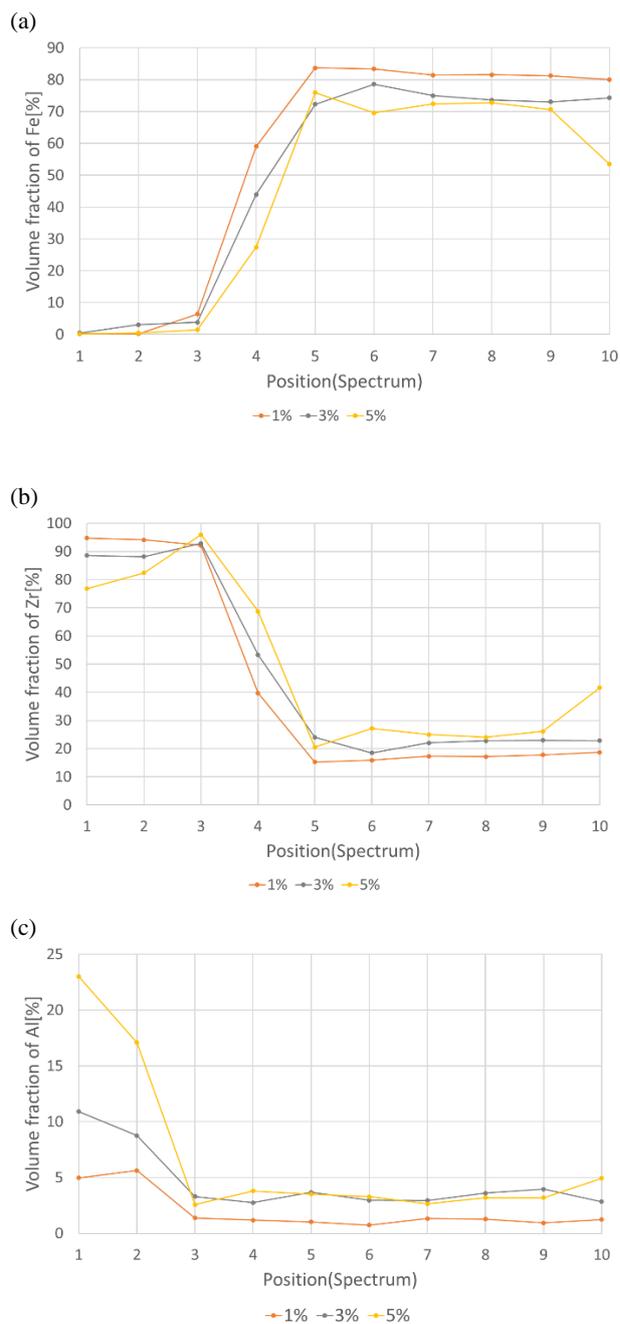


Fig.10 Volume fraction graph (250rpm_72hours)
(a)Fe, (b)Zr, (c)Al

Fig.9, 10 の結果より, Al の分布がスペクトル 1~3 に集中している。また Zr もスペクトル 1~3 に集中している。このことから Al_2O_3 は ZrO_2 相に分布していることがわかる。また, Fe と Zr ではスペクトル 3~5 にかけて変化している。Zr が徐々に減少するほど Fe は徐々に増加している。これは組成内部が連続的に変化していることを示している。このことから SUS304 と ZrO_2 の相の境界には傾斜が発生していることがわかる。

4.2 沈降速度の算出

遠心力下における粘性液体中の粒子の沈降速度をスト

ークスの定理により、式(3)に示す。式(3)中の相対遠心加速度 G は式(4)に示す。

$$V = \frac{Gg(\rho_s - \rho)d^2}{18\mu} \quad (3)$$

$$G = \frac{2\pi^2DN^2}{g} \quad (4)$$

これらの式において ρ_s は粒子の密度、 ρ は流体の密度、 d は粒子の直径、 μ は流体の粘度、 D は回転直径、 N は回転数を表している。これらの式を使い、各材料粉末の沈降速度を算出した。粒子径においては2軸平均径を用いて算出した。2軸平均径は楕円に外接する長方形の縦と横の長さを半分に分けたものである。各材料の粉末をSEMで観察し、得られた画像をImage-Jを用いて2軸平均径を算出した。Fig.11に各回転速度の時の沈降速度を比較したものを示す。

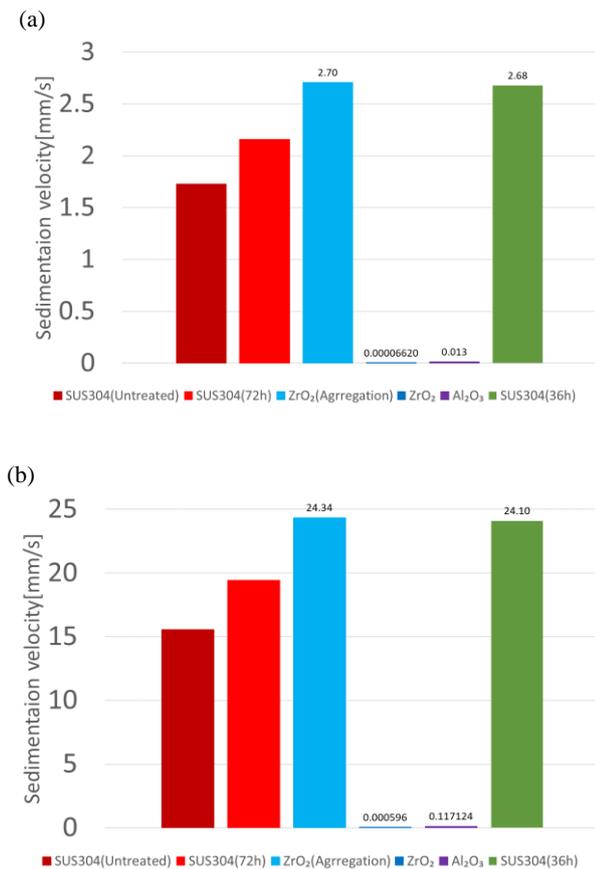


Fig.11 Sedimentation velocity(a)250rpm, (b)750rpm

Fig.10, 11 よりいづれの回転速度でも ZrO₂が凝集していた場合の沈降速度が最も高いことがわかった。4.1の元素分析の結果より、実際に作製した試料では SUS304 が遠心力方向に集まり、ZrO₂はそれとは逆方向に集まっていることから ZrO₂の沈降速度は SUS304 よりも遅いと考

えられる。よって、Fig.10, 11 の結果にある ZrO₂が凝集していた場合の沈降速度ではなく、ZrO₂が凝集していない場合の沈降速度で分散したと考えられる。

4.3 機械的物性評価

回転速度が 250rpm のときの試料断面における遠心力負荷方向に対するビッカース硬さの変化を Fig.12 に、回転速度が 750rpm のときの試料断面における遠心力負荷方向に対するビッカース硬さの変化を Fig.13 に示す。いずれのグラフも青色が 1%、オレンジ色が 3%、灰色が 5%の Al₂O₃が添加されている試料を示している。また、遠心力負荷方向はグラフの Position が増加方向にかかっている。

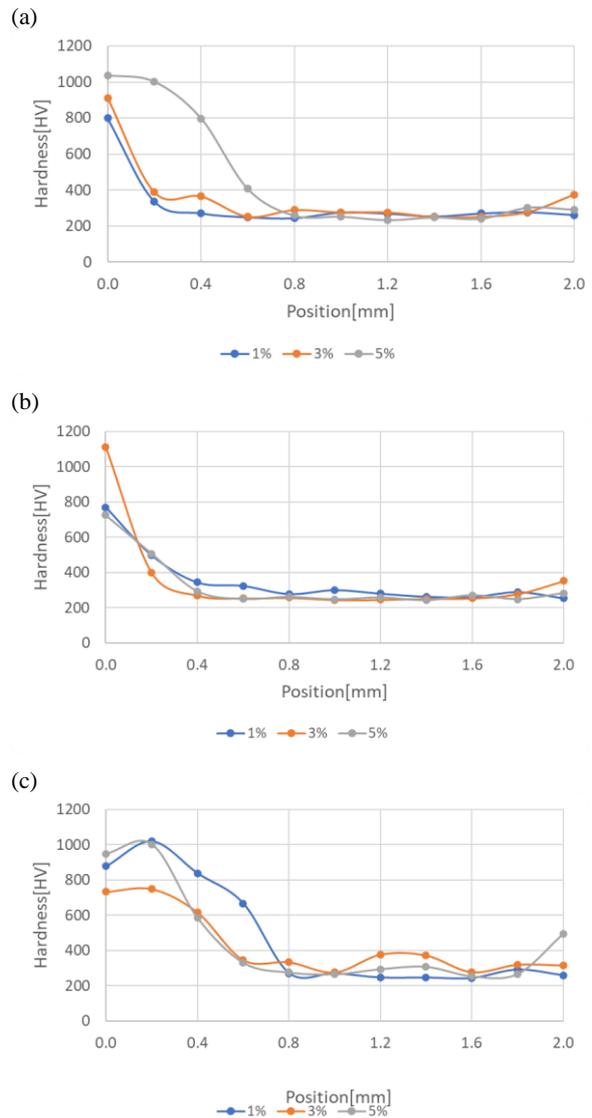


Fig.12 Vickers hardness in cross section (250rpm)
(a)Untreated, (b)72hours, (c)36hours

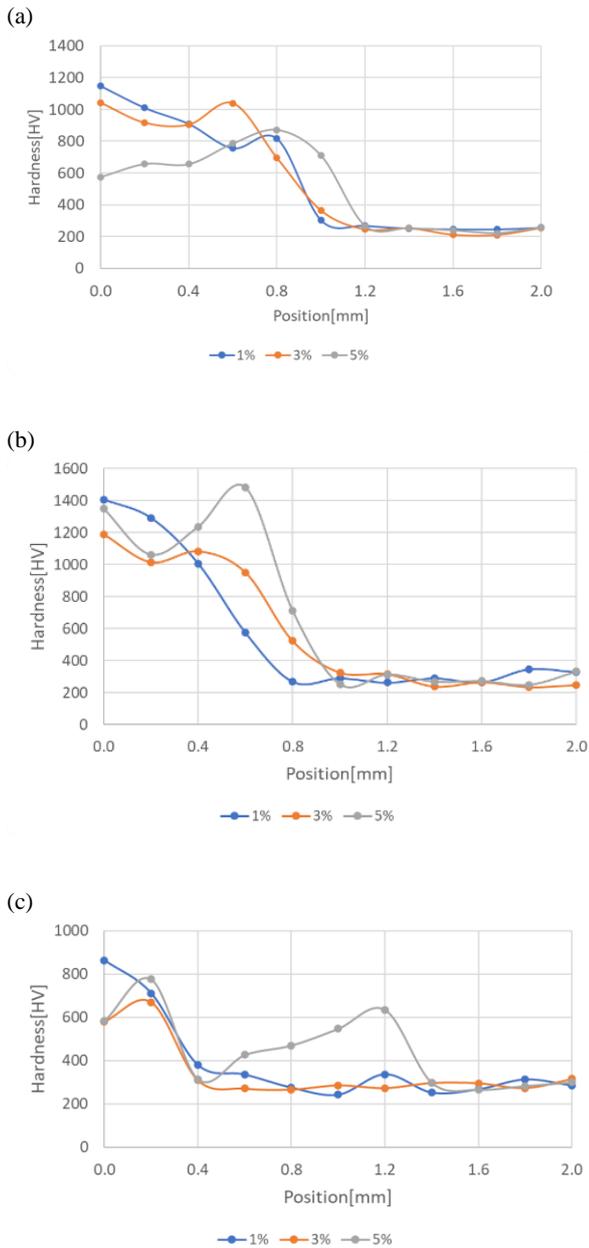


Fig.13 Vickers hardness in cross section (750rpm)
 (a)Untreated, (b)72hours, (c)36hours

全結果より遠心力負荷方向において急激に減少していることがわかる。文献値では SUS304, ZrO_2 , Al_2O_3 のビッカース硬さは 200HV, 1250HV, 1600HV であるため減少した範囲は 4.1 に示した組成変化に対応していると考えられる。以上の実験結果は遠心カスラー法において、3 相傾斜機能材料の構成成分の傾斜勾配が作製可能であることを示している。

4.4 円盤曲げ試験の結果

SUS304 を 72 時間処理し回転速度 250rpm で作られた試料における高温と常温試験の結果を Fig.14, 15 に示す。

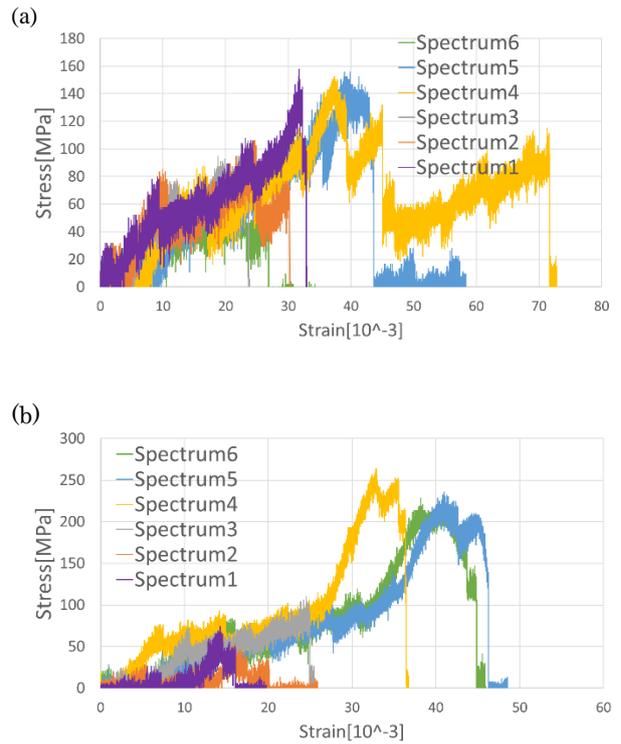


Fig.14 Stress-strain diagrams(250rpm_72hours) high temperature(300°C) (a) Al_2O_3 1%, (b) Al_2O_3 3%

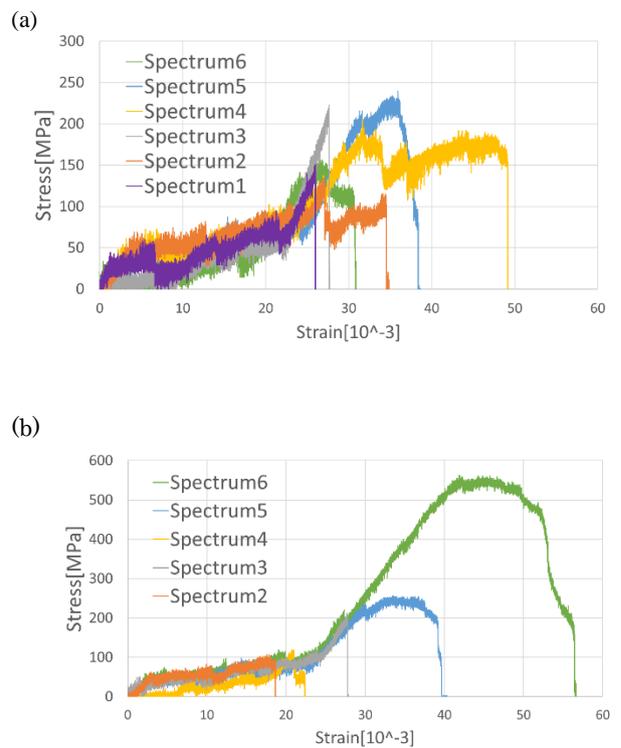


Fig.15 Stress-strain diagrams(250rpm_72hours) room temperature (a) Al_2O_3 1%, (b) Al_2O_3 3%

この結果から SUS304 の相が多く含まれているところが曲げ応力が高くなっている傾向がみられる。これは

SUS304 の特性が影響していると考えられる。また、同条件の試料において、スペクトル 1~3 の配合比率で SUS304 と ZrO₂ のみの配合比率となるよう作製した試料の試験結果と比較したものを Fig.16 に示す。

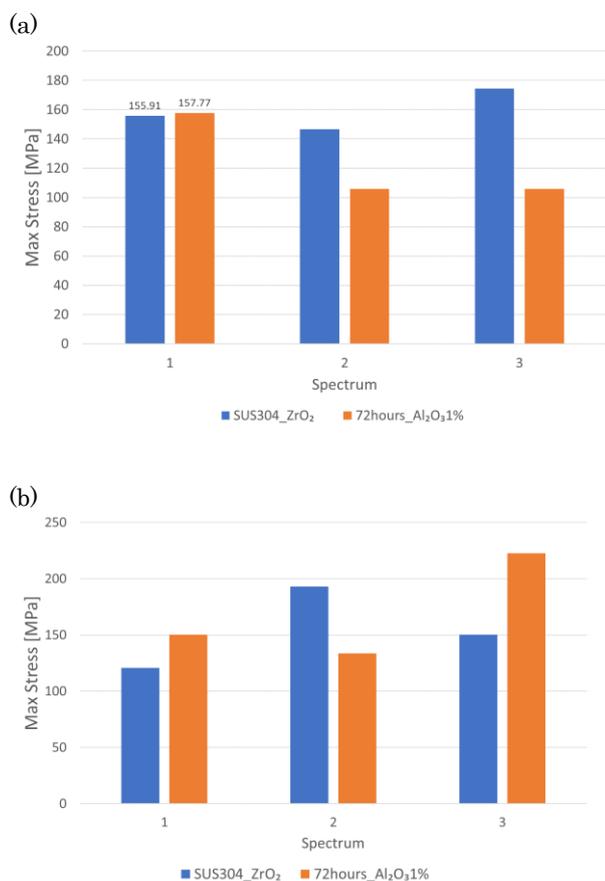


Fig.16 Max stress Spectrum 1~3 (250rpm_72hours_Al₂O₃1% and SUS304_ZrO₂) (a) high temperature(300°C), (b)room temperature

この結果から ZrO₂ が最も含まれている相において常温・高温試験を行った場合、どちらも曲げ応力が高くなっていることがわかる。これによりどちらの環境下においても、Al₂O₃ を ZrO₂ に少量含めると曲げ応力が向上することがわかった。これは Al₂O₃ が ZrO₂ の割れを抑える効果があると考えられる。

4.5 熱衝撃試験の結果

回転速度が 250rpm で SUS304 を 72 時間ボールミル処理した試料と回転速度が 750rpm で SUS304 を 72 時間ボールミル処理をした試料、性能比較のために作製した SUS304/ZrO₂ 系傾斜機能材料の試験前、30 サイクル後、破断直前のサイクルにおける ZrO₂ 面の画像をまとめたものを Fig.17 に示す。

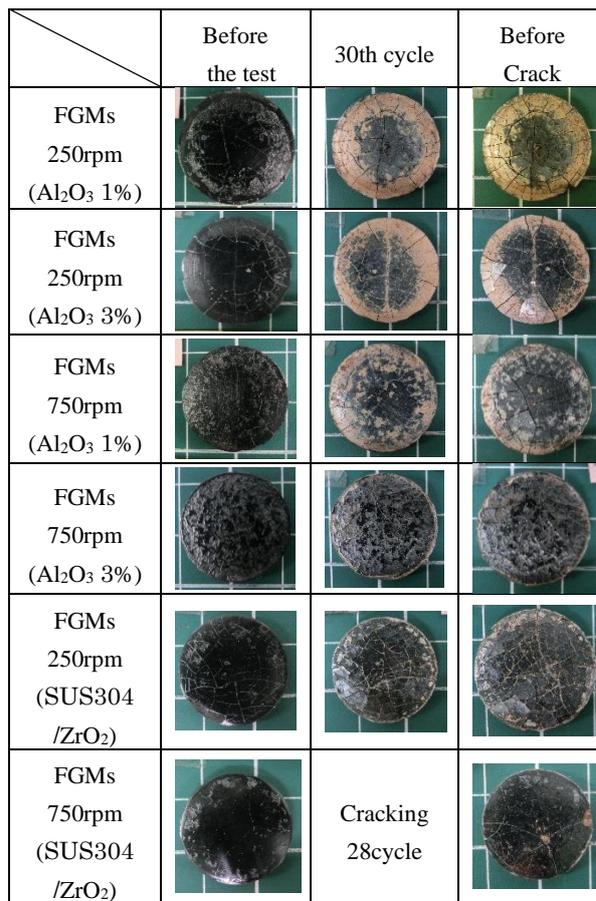


Fig.17 Sample surfaces in cyclic thermal shock test

Fig.17 より全ての条件において亀裂が発生した。サイクルが進むにつれ進展していき、60 サイクルに達する前に剥離が発生した。また、回転速度 750rpm の SUS304/ZrO₂ 系傾斜機能材料については 28 サイクルで剥離が発生した。

次に SUS304 を 72 時間ボールミル処理して作製した試料において ImageJ で測定した亀裂の長さの結果を Fig.18 に示す。

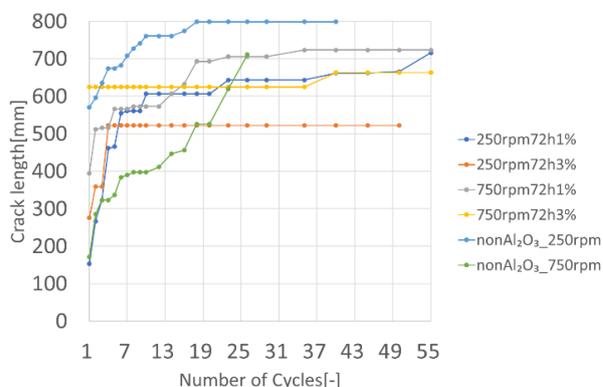


Fig.18 Crack growth by cyclic thermal shock test

Fig.18 のグラフに注目すると ZrO₂ に Al₂O₃ を添加した場

合、添加しなかった時と比べ、サイクル数が伸びていることがわかる。これは Al_2O_3 の添加によって ZrO_2 相の亀裂の進展を緩和し、さらに ZrO_2 と SUS304 の組成傾斜によって熱衝撃によって発生する応力が緩和されたことによって、 Al_2O_3 を添加しなかった試料よりも多くのサイクルに耐えることができたと考えられる。

5. 結論

本研究では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SUS304}$ 傾斜機能材料を遠心カスラリー法および放電プラズマ焼結法を用いて作製した。SEM・EDX による微視的観察や元素分析、ビッカース硬さ試験による機械的性質評価、曲げ試験と熱衝撃試験による性能評価により以下の結論を得た。

1. 組成分布及びマイクロ硬度よりミクロ的構造を調査し、遠心スラリー法を用いて連続的な組成傾斜を有する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SUS304}$ 傾斜機能材料を作製可能であることを確認した。
2. 沈降速度解析と SEM・EDX による微視的観察や元素分析、ビッカース硬さ試験による機械的性質評価において ZrO_2 は凝集状態で分散せず、細かい粒子 (ナノメートルオーダー) となって分散していることがわかった。
3. 曲げ試験において、遠心回転速度 250rpm で SUS304 を 72 時間ボールミル処理を行い Al_2O_3 を 1% 添加した試料は、添加しなかったものに比べて、 ZrO_2 相の曲げ応力が常温・高温環境下ともに向上した。
4. 熱衝撃試験において、遠心回転速度条件によらず、SUS304 を 72 時間ボールミル処理を行い Al_2O_3 を添加した試料の方が、添加しなかったものと比べて、亀裂の進展がより抑制されていることがわかった。

以上の結論により、遠心カスラリー法・放電プラズマ焼結法において $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SUS304}$ 系の 3 相傾斜機能材料は作製可能であり、特に回転速度は 250rpm で SUS304 粉末は 72 時間ボールミル処理をし ZrO_2 に Al_2O_3 を添加した条件が Al_2O_3 を添加しなかった時よりも耐熱衝撃性が向上したという結論を得た。

謝辞：本研究を進めるにあたり大変お世話になりました塚本英明教授に深く感謝いたします。また、実験をお手伝いいただきました本学構造・機能先進材料研究室の修士 2 年の竹本侑生氏、学部 4 年の三輪惟恩氏および山口凌雅氏には大変お世話になりました、御礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. Tsukamoto: Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) p.3217-3226.
- [2] H. Tsukamoto: Mater. Sci. Eng. A 640 (2015) p.338-349.

- [3] M. Naebe, K. Shirvanimoghaddam: Appl. Mater. Today 5 (2016) p.223-245.
- [4] A.D. Pradeep, T. Rameshkumar: Materials Today: Proceedings 45 (2021) p.729-734.
- [5] Y. Imai, Y. Takemoto, H. Tsukamoto, Materials Science Forum 1083 (2023) 111.
- [6] H. Tsukamoto: J. Compos. Sci. 5 (2021) 254.
<https://doi.org/10.3390/jcs5100254>.
- [7] H. Tsukamoto: Mater. Sci. Eng. B 274 (2021) 115464.
- [8] H. Tsukamoto: Comput. Mater. Sci. 48 (2010) p.724-729.
- [9] H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao: J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) p.3539-3546.
- [10] A. Celli, A. Tucci, L. Esposito, C. Palmonari: J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) p.469.
- [11] 渡辺 宏・近崎 充夫「 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の耐熱衝撃性に及ぼす Al_2O_3 あるいは SiO_2 添加の影響」窯業協会誌 94 [2] (1986) p.255