

# 放電プラズマ焼結法による対称型積層材料の作製

—金属・セラミックス傾斜・複合材料の開発(第二報)—

二宮信治・吉浦洋之

材料開発部

## Fabrication of Symmetric Layered Material by Spark Plasma Sintering

—Development of Metal-Ceramics Graded Composite Material(Part 2)—

Shinji NINOMIYA・Hiroyuki YOSHIURA

Material Development Division

### 要旨

放電プラズマ焼結法により $Al_2O_3/SUS/Al_2O_3$ 系対称型積層材料の作製を試みた。三層焼結体の場合、内層を100% $SUS$ として $Al_2O_3$ が完全に緻密化する温度で焼結すると溶融した $SUS$ の流れ出しや $Al_2O_3$ 層のクラックが発生したが、 $Al_2O_3$ 50v/v%・ $SUS$ 50v/v%の混合粉末を用いるとクラックの無い健全な焼結体が得られた。そのアルミナ外層には内層との熱膨張率の違いにより残留圧縮応力が発生しており、外層の厚みが薄くなるに従いその値は増加した。残留圧縮応力の増加に伴い外層表面の硬さが増加したが、サンプルの周辺部では中心付近に比べ残留応力が低下しており、硬さの増加も小さかった。

### 1. 緒言

一般にセラミックスは金属と比較して硬度や耐熱性、耐摩耗性に優れ、その特性を生かして幅広い分野で利用されているが、さらにその強度を向上させようとする複合化の研究が進められている。

そのひとつに、異種材料を層状に複合化しセラミックス部分に残留圧縮応力を発生させて強化する手法がある。これには、アルミナとムライトの焼結時の収縮率の差を利用するもの<sup>1)</sup>やジルコニアの相転移を利用するもの<sup>2)</sup>などが試みられているが、これらはセラミックス/セラミックスの組み合わせである。

近年、金属とセラミックスをセラミックス/金属/セラミックスと対称的に積層することで、表面セラミックス層を強化できることが報告されている<sup>3)</sup>。このように熱膨張率の異なるセラミックスと金属を一体化し、それにより発生する圧縮応力を利用してセラミックス部分を強化するためには、金属を挟み込むように両面に対称的にセラミックスを配することで強い自己拘束状態を作ることが必要であると言われている<sup>4)</sup>。

このような構造の焼結体を作製する場合、最も問題となることのひとつが金属とセラミックスの焼結温度の違いである。

放電プラズマ焼結法は黒鉛製焼結型に原料粉末を充填し、圧力をかけながら型に直接通電して加熱・焼結する比較的新しいタイプの近年普及しつつある焼結手法である。型に流す電流をパルス状にすることにより粉末粒子間に放電プラズマを発生させることを特徴とし、それにより均一・短時間焼結や難焼結材料の焼結を可能としている。

本研究ではこの放電プラズマ焼結法を用いて金属・セラミックス対称型積層材料を作製し、その特性を調べたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 原料

原料には市販のアルミナ粉末(純度99.99%、平均粒径 $0.22\mu m$ )とステンレス粉末( $SUS304L$ 、平均粒径 $5\mu m$ )を用いた。混合にはナイロン製のポットとボール、およびステンレス製ボールを用い、エタノール湿式で24hr.混合した。

#### 2.2 焼結

原料粉末を焼結型に充填し、放電プラズマ焼結機(住友石炭鉱業 SPS-2050)により焼結した。使用した焼結型は黒鉛製でそのサイズは内径 $20\times$ 外径 $45\times$ 高さ $40mm$

(以後φ20mm)、内径30×外径70×高さ60mm(以後φ30mm)の二種類である。焼結時の温度は黒鉛焼結型の表面中央部付近を放射温度計で測定することにより制御した。

焼結条件は以下の通りである。

- ・雰囲気 真空 (0.05Torr)
- ・加圧力 49MPa (焼結温度保持工程終了後直ちに解除)
- ・温度 (Fig.1のプログラムにより制御)
- ・冷却 400°Cまで真空中で、その後は空气中で放冷。

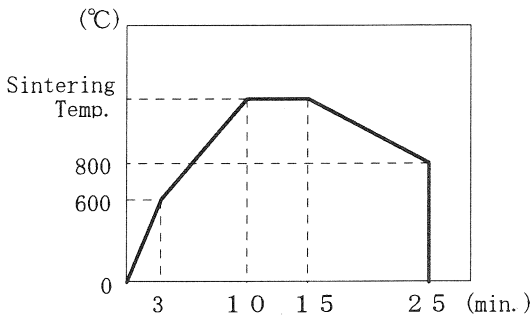


Fig.1 Temperature program of sintering process.

### 2.3 評価

作製したサンプルについて以下の測定を行った。

- ・密度：アルキメデス法
- ・熱膨張率：25~800°C, N<sub>2</sub>気流中。  
(熱分析装置；セイコー電子 TMA320)
- ・焼結体断面の組織観察：(走査型電子顕微鏡；  
日本電子 JSM-840)
- ・アルミナ層表面部のビッカース硬さ：試料中央部付近の7点の平均値。
- ・アルミナ層表面部の残留応力：並傾法によるX線応力測定。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヤング率を390MPa, ポアソン比を0.23とした。  
(X線応力測定装置；リガク MSF-2M)

## 3. 結果及び考察

### 3.1 焼結温度の影響

φ20・30mmの焼結型で焼結したアルミナ単体の焼結温度と密度及びビッカース硬さとの関係をFig.2, Fig.3に示す。

φ20mmの焼結型で焼結した場合、アルミナは1250°Cでほぼ100%の相対密度となって完全に緻密化している。硬さの変化も密度のそれに対応しており、1250°Cで完全に緻密化した場合HV2300近くの値を示した。

一方φ30mmではφ20mmより50°C低い1200°CでHV約2300を示しており、1200°Cで完全に緻密化していると思われる。この焼結温度の違いの原因は、以下のように考えられる。

玉利ら<sup>5)</sup>が指摘しているように、これらの温度は型表面のものであるため、焼結の行われている型内部の温度はこれよりも高いものと考えられる。φ30mmの型はφ20

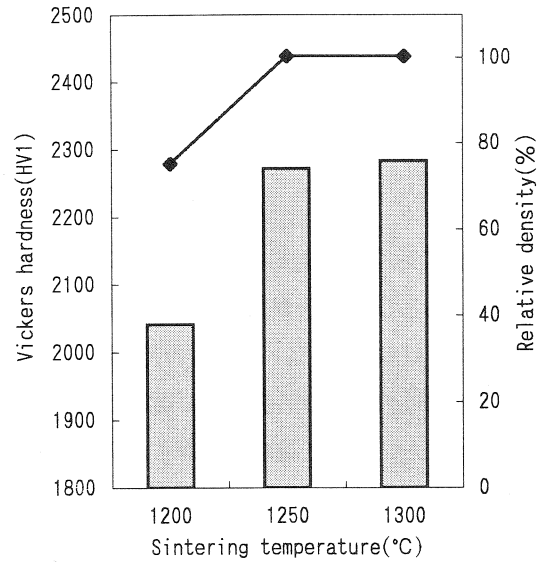


Fig.2 Effect of sintering temperature on hardness and relative density of monolithic alumina by using φ20mm graphite die.

(□ Vickers hardness ◆ Relative density)

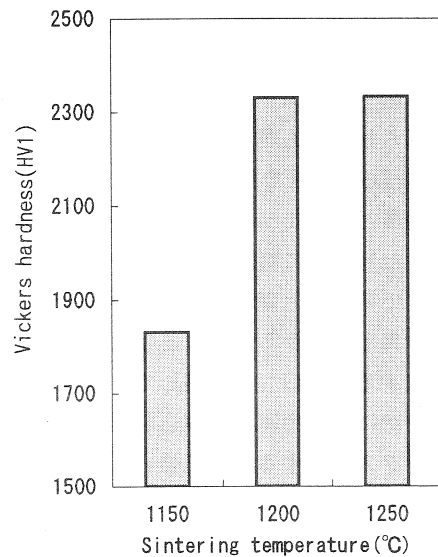


Fig.3 Effect of sintering temperature on hardness of monolithic alumina by using φ30mm graphite die.

mmよりもサイズの大きいいため表面と内部との温度差はより大きく、従って内部が同じアルミナが完全に緻密化して焼結する温度の場合は、表面温度はφ30mmの方が低くなるものと考えられる。

### 3.2 対称型三層焼結体の作製

φ20mm焼結型でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系対称型三層焼結体の作製を試みた。その構造をFig.4に示す。

放電プラズマ焼結法によるSUSの焼結温度は1000℃であり、1250℃ではSUSは溶解している。そのため内層をSUS100%とすると溶解したSUSの一部が型の外まで流れ出した。

また得られた焼結体のアルミナ層にはクラックが発生した。これはアルミナとSUSの熱膨張率が大きく異なるため、クラックを防ぎながらアルミナ外層を圧縮応力で強化するには内・外層の熱膨張率の差を適切にコントロールする必要がある。

アルミナとSUS及びそれらの混合焼結体の熱膨張率をFig.5に示す。アルミナの比率が増すに従い熱膨張率が低下し、アルミナのそれに近づいていく。これによりアルミナとSUSを混合することで、熱膨張率をコントロールできることがわかる。

そこで内層にアルミナ・SUS混合粉体を用いて焼結を試みたところ、内層がSUS50vol%でクラックのない健全な焼結体を得られた。またその際のSUSの流れ出しも極めてわずかであった。その断面の電子顕微鏡写真をFig.6に示す。

SUSの流れ出しを防ぐようにアルミナのネットワークが形成されているが、個々のSUS粒子を三次元的に完全に囲んではないと思われる。そのため焼結工程が長引けば、SUSの流れ出す量も次第に増えていくことが考えられる。

放電プラズマ焼結法の際立った特徴の一つである焼結時間の短さも、このSUS流れ出しを微量にとどめることに極めて有効であったと考えられる。

### 3.3 アルミナ層の強化

φ20mm×5mmのサイズで内層をSUS50%としアルミナ外層の厚さを変えた対称型三層材料を作製し、そのアルミナ層表面のピッカース硬さと残留応力を測定した。その結果をFig.7に示す。

外層アルミナ表面には圧縮応力が発生しており、外層の厚みが薄くなるに従いその値が大きくなっている。これは内・外層の熱膨張率の違いによる外層を圧縮する力が、より狭い範囲に集中したためであると考えられる。

アルミナ表面のピッカース硬さも外層が薄くなるに従い増加している。その変化は残留応力のそれに対応しており、残留圧縮応力によりアルミナ層が強化されている

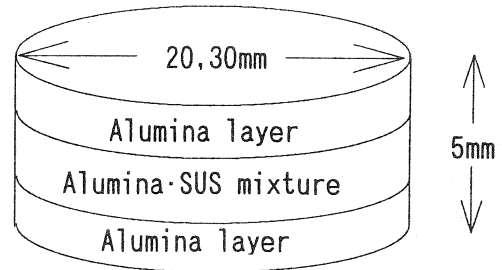


Fig.4 Schematic diagram of symmetric triple layered material.

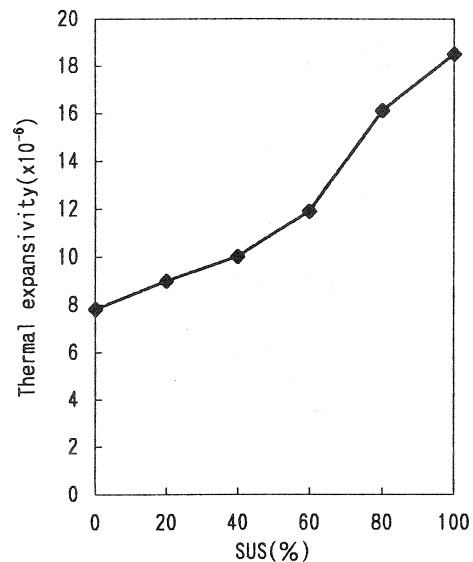


Fig.5 Thermal expansivity vs SUS composition in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SUS mixture.

(25~800℃, Purge gas: N<sub>2</sub>)

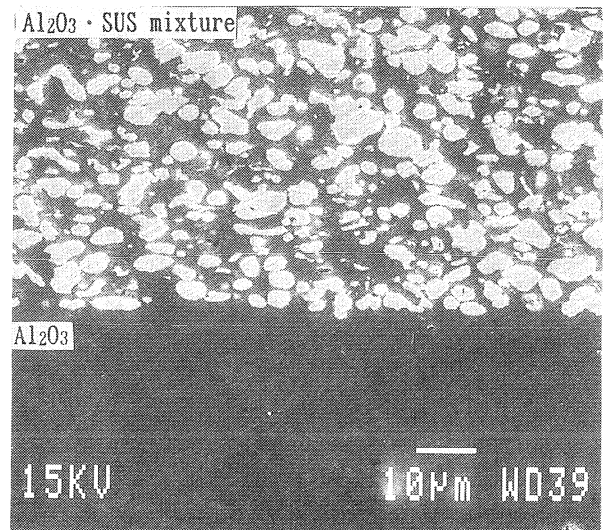


Fig.6 Cross sectional SEM photograph at the boundary of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SUS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ことが確認された。

φ30mm焼結型で作成した外層Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.5mm厚/内層SUS50%4mm厚の試料では、アルミナ層表面中央部から周辺部へ向かい広範囲にわたって硬さの増加がほぼ均一に認められ、その外側では外に行くに従い増加の割合は低下した(Fig.8)。

X線応力測定の結果、中央部に比べ周辺部のほうが残留圧縮応力は低下している傾向がみられた。周辺部では残留応力が開放され、その結果アルミナ層もそれ程強化されていないものと考えられる。これはこのような構造

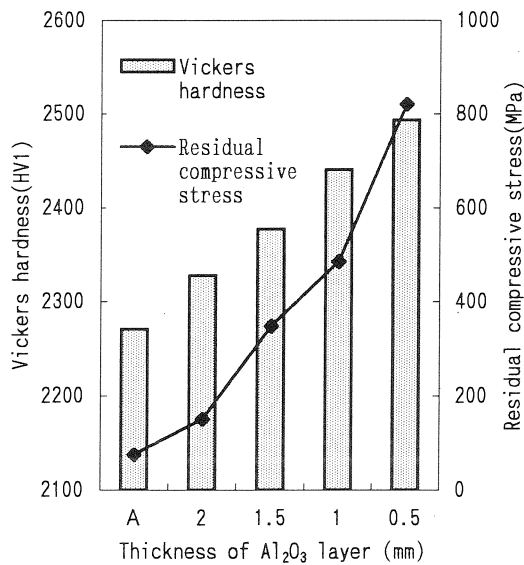


Fig.7 Hardness and residual stress of symmetric triple layered material.(A: monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

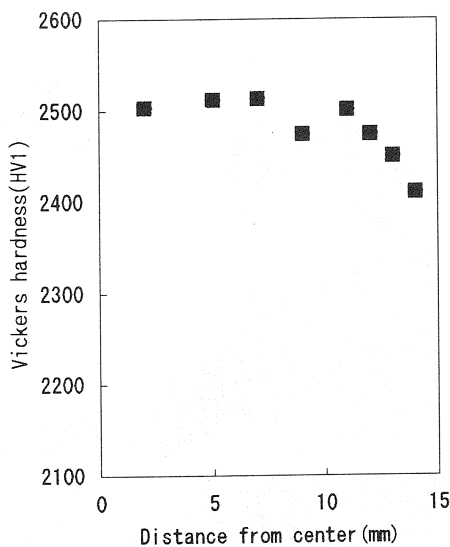


Fig.8 Distribution of hardness on alumina surface of triple layered material.

の材料を実用化に向けて研究する際には注意を要する点である。

#### 4. 結言

放電プラズマ焼結法によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系対称型積層材料の作製と評価を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1).アルミナ焼結体が完全に緻密化する焼結温度は焼結型のサイズによって異なりφ20mmでは1250℃、φ30mmでは1200℃であった。これは温度測定を型表面部で行ったため生じる誤差が、サイズの大きいφ30mmでより大きかったためである。
- (2).内層を100%SUSとすると溶融したSUSの流れ出しやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層のクラックが発生したが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50v/v%・SUS50v/v%の混合粉末を用いるとSUSの流れ出しは極めて微量となりクラックの無い健全な焼結体が得られた。これはSUS粒子を取り囲むように形成されたアルミナのネットワーク構造と放電プラズマ焼結法の短時間焼結、および熱膨張率の適正化によるものと考えられる。
- (3).得られた焼結体のアルミナ外層には内層との熱膨張率の違いにより残留圧縮応力が発生しており、外層の厚みが薄くなるに従いその値は増加した。残留圧縮応力の増加に伴い外層表面の硬さも増加したが、サンプルの周辺部では中心付近に比べ残留応力が低下しており、硬さの増加も小さかった。

本研究においてX線応力測定を行うにあたり、ご指導ご協力いただいた広島市工業技術センターの山口研二専門員、浅野直弘技師に厚く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 中田有香, 濱野健也, 岡田繁: 日本セラミックス協会1995年会講演予稿集, (1995)246.
- 2) Yuichi KOBAYASHI, Etsuro KATO: J.Ceram.Soc.Japan, 102,6(1994)609.
- 3) 宮本欽生, 栗振思, 康燕生, 谷畑公昭: 粉体および粉末冶金, 42.8(1995)933.
- 4) 宮本欽生: セラミックス, 29,3(1994)214.
- 5) Nobuyuki TAMARI, Takahiro TANAKA, Koji TANAKA, Isao KONDO, Masakazu KAWAHARA, Masao TOKITA: J.Ceram.Soc.Japan.103,7(1995)740