



傾斜機能材料と製造技術の現状と展望

—放電プラズマ焼結法を利用した製造技術を中心として—

Functionally Graded Materials : State of the Art and Perspectives

市川 洸

経済産業省 機械技術研究所 材料設計研究室長

Kiyoshi Ichikawa

1 はじめに

これまでの金属系における材料開発は、その製造工程で必然的に生じる不均質性をいかにして均質化させることに重点が置かれ、界面の制御が重要視されてきた。それとは全く正反対の立場から、材料内部で化学組成や組織が次第に変化し、それにつれて性質も変わっていく傾斜機能材料 (Functionally Graded Material、FGM) という新しい概念が1970年代に誕生し、1980年に入ると本格的な研究開発が開始された。例えば、金属とセラミックスの割合を徐々に変化させ組成と組織を傾斜化して、界面を無くしてやると、いろいろな機能を複合化できるだけでなく、硬度と靱性のように両立しがたい機能を一体の材料に組み込むことができる。さらに、その異なる機能の相乗効果によって新たな機能を創造することも可能になる。しかもその機能の組み合わせが無限にあるので、傾斜機能材料の応用分野も極めて広範囲である。特に最近、高周波伝送用傾斜機能性電子基板、屈折率傾斜型多層膜光フィルタやポリマー光ファイバ等、純然たる機能材料としての研究開発が非常に盛んであるが、本稿では、主として放電プラズマ焼結法を利用した構造用傾斜機能材料の研究開発に焦点を当てることにする。

2 放電プラズマ焼結プロセス

火花放電現象を利用した金属加工法を研究していた我が国の井上清博士が放電加工技術の応用として1960年初頭にパルス通電方式の放電焼結 (Spark Sintering) 法を発明した。その後、ジャパックス (株) がプラズマ活性化焼結 (Plasma Activated Sintering (PAS)) 法に改良した。さらに1990年代に入ると、PAS法に改良を加えた放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering (SPS)) 法が開発された。

このSPS法¹⁾は、ON-OFF直流パルス通電による加圧焼

結法の一種である。縦一軸加圧下で繰り返し通電加熱される過程で、火花放電の発生により圧粉体粒子間隙では瞬間的に数千～1万℃の局所的高温状態が生じ、粒子表面では気化と溶融が起こる。隣接粒子の接触部にはネックができ、溶着状態となる。隣接粒子間で生じたネックが次第に発達し、塑性変形を起こしながら焼結が進行し、最終的に密度99%以上の高密度焼結体ができあがる。

このように粒子表層部のみ急速昇温が可能であるために、出発原料の粒成長を抑制することができ、短時間で緻密な焼結体を得られるのが本プロセスの特徴である。したがって、パルス通電加熱しても圧粉体内部の組織が変化することを阻止できる可能性があるので、アモルファス構造やナノ結晶組織を持つ粉末をそのままの状態バルク材に製造するのに有効な焼結法として、このSPS法は期待されている。

この焼結法を放電プラズマ焼結と名付けた結果、プラズマが本当に発生しているのかという議論²⁾が最近特に盛んである。この議論の行方に関心が集まり、本焼結プロセスの研究開発の発展に大きな期待がかけられている。

エンジンの高効率化には、燃焼温度の高温化が最も有効な手段であるが、現在使用されている鉄系エンジン部材では鉄自身の耐熱性が不十分である。酸化性雰囲気で使用できるニッケル基やコバルト基の超合金などでも、その使用温度は摩擦を伴わない条件下で1,100℃程度が上限であり、目標とするエンジンの高効率化には不十分である。理想的な高温エンジン部品用材料には、セラミックスから金属へと段階的に化学組成を変化させ、多数の層の積層による中間層で熱応力を緩和した、厚肉で耐熱性及び耐摩耗性に優れたバルク状の傾斜機能性材料が必要となる。

通商産業省工業技術院機械技術研究所は、日米包括協議で合意した「日米民需産業技術協力」における日米共同研究の一環として、平成8年(1996年)度より平成11年(1999

年)度まで傾斜機能性材料の競争前加工技術プロジェクトを新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、及び米国商務省国立標準技術院(National Institute of Standards and Technology(NIST))との間で協力して進めてきた。日本側には住友石炭鉱業(株)(現在(株)イズミテック)とヤンマーディーゼル(株)が参画し、機械技術研究所が材料設計、住友石炭鉱業が放電プラズマ焼結法と装置の開発、ヤンマーディーゼル(株)がエンジン部材用傾斜機能性材料の評価を担当した。また、米国側はNISTが日本側の創製した傾斜機能性材料のナノインデンテーションによる評価を行った。

この傾斜機能性材料開発プロジェクトで住友石炭鉱業(株)が開発し、機械技術研究所に導入した世界最大級の大型放電プラズマ焼結装置を図1に示す。本装置は、最大成形圧力が2,942kN(300t)の加圧条件下で20,000Aもの大電流パルス通電により、直径150mm以上の大型傾斜機能性材料バルク材を短時間に焼結できる能力を持っている。チャンバ雰囲気は真空等諸条件に対応できる。ON-OFFパルス電流条件はON時間を1~99段階、OFF時間を1~9段階に分けることができる。1段階の時間は3.3msである。パルス通電時間の最適条件は、ONとOFFの比が12:2とされている。本装置の製造能力の限界を調べる目的で製造したSPS材の最大寸法としては、アルミ合金の直径300mm、厚さ20mmで、1時間以内に製造できることを確認している。

(株)イズミテックは、大形セラミック/金属系傾斜機能性材料を放電プラズマ焼結(SPS)技術で製造した。使用したセラミックは3 mass% イットリア部分安定化ジルコニアで、金属はステンレス鋼SUS410Lである³⁾。両者の熱膨張率がほぼ同程度であることから、これらの組成を選択した。一方、両者の最適な焼結温度はジルコニアが1,250℃、ステンレス鋼が950℃と、最適焼結温度が異なるので、グラファ

イト製焼結型を「温度傾斜型」と称した上下異径で中間をテーパ状にすることによって、同時に最適焼結条件が得られるように設定した。試料サイズは、最初は直径50mmであったが、次第に大形化を図り、直径100mmから直径150mm、厚さ17mmの大形バルク状FGMを作製することに成功した。直径150mm、厚さ17mmの上記ステンレス鋼/ジルコニア系傾斜機能材料縦断面のジルコニア含有量とビッカース硬度の関係を図2に示す。このように、硬度はジルコニア含有量の増加とともに170から1,480Hvへとスムーズに増大することが認められた⁴⁾。また、FGM用の原料をSUS410L粉末粒径9及び60 μ m、ジルコニア粉末粒径50 μ mとし、圧力19.6、29.4及び39.2MPaの焼結条件で放電プラズマ焼結法により作製した直径50mm、厚さ17mmのステンレス鋼/ジルコニア系傾斜機能材料の引張試験を行った。その結果を図3に示す⁵⁾。これによると、SUS410L粉末粒径9 μ m、圧力29.4及び39.2MPaの焼結条件において室温引張強度が100MPa以上になることが確認された。

3 工業化へのシナリオ

放電プラズマ焼結法により製造されたFGMの用途として最短距離にある工具材を紹介したい。

鋼の耐摩耗性を向上させるために、硬い材料でコーティングする方法が広く用いられている。しかしコーティング層は熱膨張の不整合による熱応力の発生により、望むような厚さと接合強度が得られない。住友電気工業(株)は、この問題を克服し、硬質材料の特性を向上させるため、新しいFGMを研究した⁶⁾。この目的は、熱応力の緩和、及び高耐摩耗性の表面と、高靱性の内側とに機能的に硬い材料を配分することにある。このFGMはCoの含有量が傾斜した硬い炭化物層と、鋼の基板とで構成される。Coの含有量が

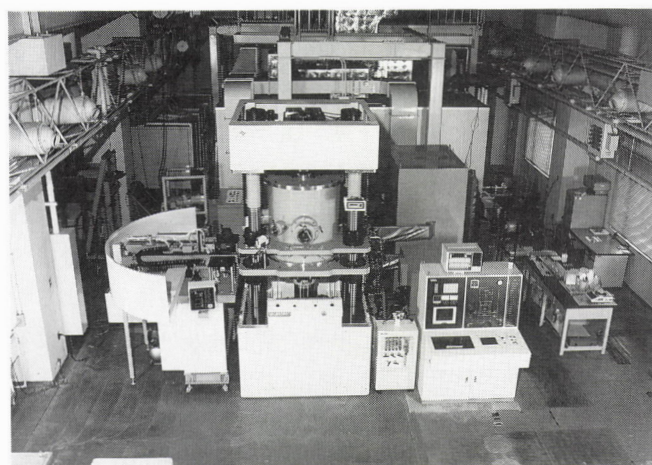


図1 大型放電プラズマ焼結装置

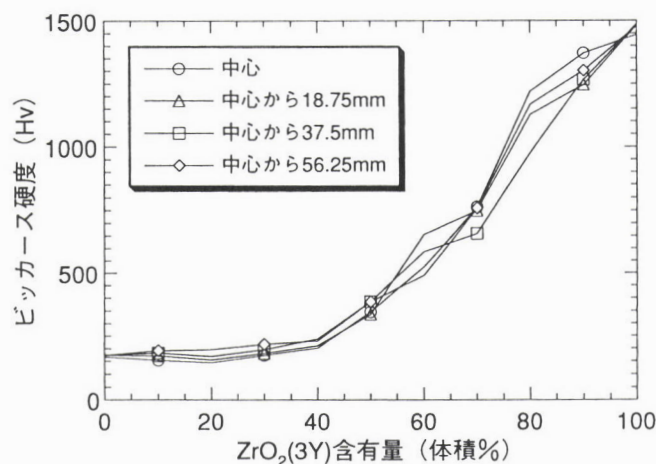


図2 直径150mm、厚さ17mmのステンレス鋼/ジルコニア系FGMのジルコニア含有量とビッカース硬度の関係

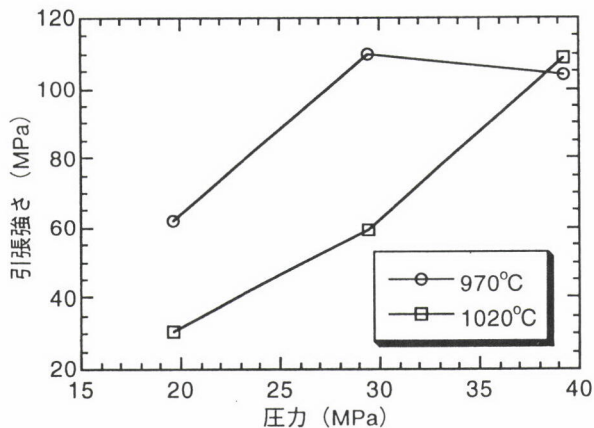


図3 直径50mm、厚さ17mmのステンレス鋼／ジルコニア系FGMの室温引張強度

傾斜した硬い炭化物の粉末層を鋼の上に積み重ね、加圧及びパルス電流による直接抵抗加熱を用いた新しい焼結 (SPS) 法で鋼に焼結接合した。これにより目的とした構造の焼結体を得ることができ、①応力が緩和されていること、②コーティング層の接合強度が高いこと、及び③コーティング層の機械特性の分布がスムーズなことを確認した。さらにこのFGMをドリル工具のスタビライザーブレードに応用することを研究した。その際ブレードは曲面形状を持っているが、ニアネットシェイプの鋼基板に、傾斜した硬い炭化物層を一定の傾斜構造で焼結接合できた。3個のブレードをスタビライザー本体に溶接した。FGMブレードは溶接の際の熱サイクルに耐え、良好な溶接性を示した。耐摩耗性及び製品寿命は、従来品の3～5倍、コストは約2倍であった。このように、掘削機に使用するスタビライザーブレードについてコストパフォーマンスに優れたFGMが開発され、実用化段階に近いものが見られるようになった。

(株)イズミテックは、放電プラズマ焼結法を用いた大形バルク状積層型傾斜機能材料の工業生産用製造システムを開発した(図4参照)⁷⁾。このシステムはFGMに限らず、他の材料系の大形焼結体製造システムにも応用できる。このシステムは、①FGM自動粉体充填装置、②トンネル型SPS装置本体部(雰囲気制御(予熱)室、SPS焼結室、FGM冷却室)、③自動離型装置、④自動材料搬送システム、及び⑤自動制御システム装置で構成され、粉体からFGM製品が全自動で製造できる仕組みになっている。現在、直径150mm、厚さ17mmのジルコニア／ステンレス鋼系FGMを36ksで12個の製造を目標に実験を行っている。今後さらに製造時間の短縮を目指して、本システムの用途拡大を図る予定である。

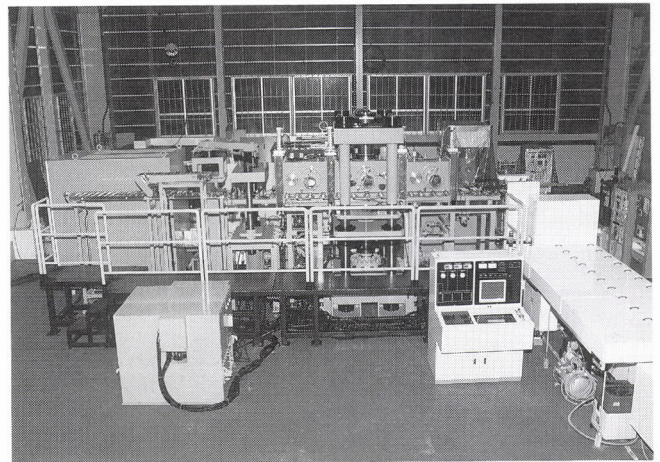


図4 全自動FGM生産用SPSシステム

4 FGM製造法の国際的な研究開発動向

傾斜機能材料の研究開発は、世界中の研究機関で精力的に取り組まれている。その中で今後重要と考えられる研究の主な流れを紹介する。

4.1 コンピュータ支援プロセス

傾斜機能材料を生産ベースにのせるには、組成や構造の傾斜化プロセスを自動化し、連続的かつ3次的に組成／構造制御できるようにしなければならない。最近、MITのYooらは、ラピッドプロトタイプング法の一つの3Dプリンティング法を傾斜組成化に適用し、 Al_2O_3 - ZrO_2 系複合材料においてイットリア濃度を3次的に変え、表面は正方晶ジルコニア、内部は単斜晶ジルコニアが分散された傾斜材を成形し焼結した⁸⁾。正方晶と単斜晶ジルコニアの組成を3次的に傾斜させることで、材料を強化する残留圧縮応力を自在に変えることができることが特徴である。

また、アドバンスセラミックス社のHilmasらは、セラミックスや金属の微粒子を樹脂に混ぜて3種類の組成の異なるクリーム状のものをづくり、それらを3本のノズルから押し出して自由成形するプロセスをコンピュータ制御することにより、3次的に傾斜組成化した製品をつくる技術開発を行った⁹⁾。

4.2 遠心成形プロセス

傾斜機能材料をつくるのに遠心力を利用することは、以前にも盛んであったし、この研究開発は今後も世界的な潮流の一つになるものと考えられる。その中で特に注目されるのは、ドイツのドレスデン工科大学の金属系材料の傾斜組成形成法である¹⁰⁾。これは、コンピュータ制御粉末フィー

ダから供給される粉体スラリを回転円筒の中心近傍から注入し、遠心力を利用して円筒内壁に噴霧積層させる手法である。

また、米国カルフォルニア大学のLaiらは、遠心力が働いている条件下で燃焼合成を行い、比重分離により合成と同時に傾斜化する方法を開発した¹¹⁾。しかしながら、これらの手法もコンピュータ制御による自動制御が不可欠である。

4.3 サーマルバリアコーティングプロセス

Verdyらは、メタンや酸素を混合したHVOFガンを用いて、内部を循環水で連続的に冷却した銅ブロックの上に、プラズマ溶射で高熱流束をつくり、銅合金/MCrAlY/部分安定化ジルコニアで構成される多重積層を形成させた¹²⁾。その際、熱流束を100MW/m²以上で積層して、数分間から数時間継続させた。その後、微細構造の積層特性を光学顕微鏡と走査顕微鏡で調べた結果、MCrAlY/PSZ系FGMサーマルバリアコーティング材の耐エロージョン性を改善することができた。

4.4 電気泳動プロセス

Zhaoらは、電気泳動を利用した手法で、硬度、靱性及び耐摩耗性のような機械的機能特性を合わせ持つ材料を製造できるかどうかを調べた¹³⁾。電気泳動析出及び大気中での通常の無圧焼結によって、Y-TZP/Ce-TZP及びAl₂O₃/Ce-TZP系傾斜機能性複合材料を製造した。電気泳動析出過程では、Y-TZP、Ce-TZP及びAl₂O₃粉末の適当な懸垂状態をつくり、ある電圧を加えると電極の一つに2つの懸垂状態の物質が共析する。組成の傾斜は、析出中の懸垂物質の置換によって実現される。その結果生じた複合材料は、組成とマイクロ組織が連続的な変化を示した。ビッカース硬度は、Ce-TZP側からもう一方の側へと増加することが分

かった。また、インデンテーションによる破壊靱性値は、同一方向に低下した。Ce-TZP/Y-TZP FGMでは、Ce-TZPからY-TZPへと、ビッカース硬度が10.5から12.8 GPa、破壊靱性値が10.2から3.2MPa・m^{1/2}に変化した(図5)。Ce-TZP/Al₂O₃系では、Ce-TZPからAl₂O₃へと、ビッカース硬度が10.0から10.8GPa、破壊靱性値が11.5から2.2MPa・m^{1/2}に変化した。

4.5 自己燃焼合成-加圧成形プロセス

Borovinskayaらは、金属-セラミックス系合金の耐衝撃性を改善するために、自己燃焼合成(SHS)法と加圧成形法を応用して、Ni分散非対称傾斜によるTiC-Ni及びTiC-Cr₃C₂-Ni系傾斜機能材料を製造した¹⁴⁾。試料の寸法形状は70×70×7mmの板状である。一方の端は高い硬度と耐摩耗性を示し、他方は純ニッケルとニッケル含有量を徐々に厚さ方向に変化させた。その結果、金属-セラミックス系FGMの耐衝撃性は驚くほど高く、同組成均質材料に比べ約30~40%改善された。

5 将来への展望

FGMは、理想的には弾性率など特性の異なる2種類の材料の組成が連続的に変化する複合材料であるが、現在では組成が多層的に変化するものだけでなく、異種の接合面(接合界面付近では拡散などにより傾斜化している)をも広く含めてFGMという用語を用いるようになってきている。我が国では1988年にFGMフォーラムが設立され活動している。我が国の傾斜機能材料の研究開発プロジェクトは、文部省、通産省、NEDO、科学技術庁等でそれぞれ別の組織・体制で行われている。文部省では科研費による「傾斜機能材料の物理と化学」と題するプロジェクトで1996年度から3年計画で実施された。このFGMプロジェクトではSHS、SPS及びプラズマスプレー法を用いて、光学分野でFGM干渉フィルタなど、生物や化学分野で選択透過フィルターなどの開発が行われた¹⁵⁾。1996年にはつくばでFGMシンポジウムを開催した。この会議で注目されたのは、CVD法を用いてSiC-C系FGMの作製に世界に先駆けて成功した東北大平井研究室の発表であった¹⁵⁾。また、通産省工業技術院では、産業科学技術研究開発制度に基づく「超耐環境性先進材料の研究開発」プロジェクトの一環として、C/CコンポジットへのCVD SiC-C系FGMコーティングの研究が1989年度から8年間行われた。さらに、NEDOでは、1996年度から4年計画で大形傾斜機能材料の開発プロジェクトが実施された。一方、科学技術庁では、科学技術振興調整費による「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技

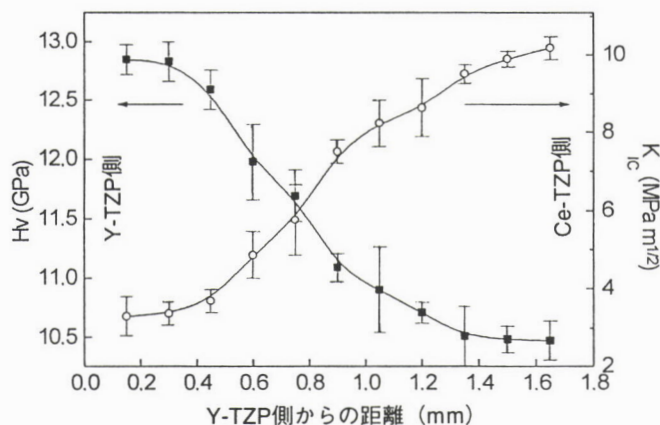


図5 Y-TZP/Ce-TZP系FGMのビッカース硬度と破壊靱性

術に関する研究」で1987年度から5年計画で実施された。

1998年にドイツのドレスデンで開催された第5回FGM国際シンポジウムから最近までに特徴的とも言える流れは、バルク材製造技術の重要性が急速に高まっていることである。一方で米国を中心にモデリング、シミュレーション等の机上の研究が相変わらず盛んなこと、また我が国ではエネルギー変換材料の研究が多いことも事実である。

このような状況の下に、ドイツのRödel教授のように、2005年ごろには学術的な基礎研究よりも工業化のための研究開発が盛んになるであろうと予測する研究者がいる。また一方で、学術的な基礎研究はその時代においてもなお加速されると希望的観測を持っている研究者もいる。いずれにしても各研究分野において実用化のためのポテンシャルは整いつつあることは事実である。

6 おわりに

傾斜機能材料のバルク材製造技術はサーマルバリアコーティング技術と同様に、FGMの実用化に最も近い位置にあるといっても過言ではない。しかしながら、バルク材製造技術は重要性は十分認識されているものの、現在でも研究段階で適正な試料の製造ができていないところに、一気に工業化への壁を乗り越えられない問題点があると考えられる。即ち、評価技術の確立のためには均質で再現性のある製品形状と成り得るバルク材が必要となる。筆者らは(株)イズミテックと共同で放電プラズマ焼結法による均質で再現性のある製品形状バルクFGM製造技術の開発を行っている。また21世紀には、世界中で小さな自動車部品のような数百万個／年といった量産品で実用的なFGM応用製品の研究開発が盛んに行われているものと期待している。

参考文献

- 1) 鶴田正雄：粉体工学会誌，30（1993），790.
- 2) 大森 守，平井敏雄：まてりあ，37（1998），295.
- 3) M. Tokita：Proceedings of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials, NEDO, (1999), 23.
- 4) A. Ikagaya, K. Tsuda, K. Uchino, T. Miyagawa and Y. Suehiro：Functionally Graded Materials 1998, ed. by W. A. Kaysser, Trans Tech Publications, (1999), 487.
- 5) 平井敏雄ら：傾斜機能性材料の開発評価報告書，NEDO, (2000), 41.
- 6) K. Ichikawa and S. Miyamoto：Functionally Graded Materials：A Workshop on Trends and Forecasts, ed. by K. Ichikawa, Kluwer Academic Publishers, (2000), 149.
- 7) Y. Nakayama：Proceedings of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials, NEDO, (1999), 63.
- 8) J. Yoo, M. Cima, E. Sachs and S. Suresh：Ceram. Eng. Soc. Proc., 16（1995），755.
- 9) G. E. Hilmas, J. L. Lombardi and R. A. Hoffman：Functionally Graded Materials 1996, ed. by I. Shiotani and M. Y. Miyamoto, Elsevier Science B. V., (1997), 319.
- 10) M. Jonsson and M. Kieback：Proc. 3th Int'l Symp. on FGM, (1994), 33.
- 11) W. Lai, Z. A. Munir, B. J. McCoy and R. H. Risbud：Functionally Graded Materials 1996, ed. by I. Shiotani and M. Y. Miyamoto, Elsevier Science B. V., (1997), 275.
- 12) C. Verdy, S. Abboudi, C. Coddet, D. Cornu and J. M. DeMonicault：Functionally Graded Materials 1998, ed. by W. A. Kaysser, Trans Tech Publications, (1999), 434.
- 13) C. Zhao, J. Vleugels, L. Vandeperre, B. Basu and O. Van Der Biest：Functionally Graded Materials 1998, ed. by W. A. Kaysser, Trans Tech Publications, (1999), 95.
- 14) I. P. Borovinskaya and A. N. Pityulin：Functionally Graded Materials 1998, ed. by W. A. Kaysser, Trans Tech Publications, (1999), 134.
- 15) T. Hirai and L. Chen：Functionally Graded Materials 1998, ed. by W. A. Kaysser, Trans Tech Publications, (1999), 509.

(2000年8月30日受付)