

# 金属-セラミックス複合異形中空材の押出し成形

教授 池田 圭介

(東北大学 工学研究科 材料加工プロセス学専攻)

研究開発助成 AF-96007

## 1. 研究の目的と背景

材料使用条件の過酷化に伴い、単一材料での対応から異種材料を組合わせた複合材料の使用頻度が多くなってきている。例えば、円管、異形管は多用途で多種多様に使われているが、管の内・外面が異なる環境に晒されることが多い。単一材料で内・外環境に対応して十分な耐久性を持たせることは困難であり、異種材料、特にセラミックスと金属を組合わせた複合型の中空材への要求が高まりつつある。

一方、セラミックスと金属との諸物性値の大きな相違により接合界面で熱応力が生じ、場合によっては、この熱応力に耐えることができず破壊に至ることがある。したがって、中空材の内面から外面まで組成を変化させ、いわゆる傾斜機能を付与した中空材が今後実用に供されることになろう。

セラミックスと金属との複合中空材、特に厚肉のセラミックス層を有する中空材を形成させることは必ずしも容易ではない。従来の複合管製造法について、例えば、普通の押出し法では、金属-金属複合管の製造技術は高度に発展しているが、セラミックスと金属の複層管の成形への適用が難しい。また、傾斜機能材料の合成法<sup>1)</sup>には、PVD法、CVD法、SHS法、溶射法、粒子配列法などがあるが、多工程を要することから複合中空管の成形については制限がある。

筆者<sup>2), 3)</sup>は金属とセラミックスとの複層パイプの新しい成形法として、多素材押出し法を用いることを提案した。これまで、内層と外層にそれぞれジルコニアとステンレス粉末を素原料とし、また、原料粉末に水溶性バインダーを加え、多素材押出し法により1工程でジルコニア/ステンレス二層パイプが成形できることを確認した。本研究では、これらの結果を踏まえ、傾斜組成を有する多層パイプの多素材押出し成形法を確立するために、ジルコニア・ステンレス複合粉末の単層・二層パイプの押出し成形特性を調べたとともに、押出し後の乾燥・脱脂・焼結緻密化挙動、二層複合パイプの接合状態、破損原因などを検討し、多層傾斜複層パイプの組成設計に対する指針を提供しようとすることを目的とした。

## 2. 実験条件および方法

実験に用いた原料粉末は、それぞれ平均粒径  $0.7 \mu\text{m}$  のジルコニア粉末( $\text{ZrO}_2$ (A)と記す)、 $0.07 \mu\text{m}$  のPSZ粉末( $3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ を固溶させた $\text{ZrO}_2$ 粉末)、および  $5 \mu\text{m}$ 、 $36 \mu\text{m}$  のSUS304L粉末(それぞれSUS(A), SUS(C)と略す)である。バインダーとして、高分子HPMC(ヒドロキ

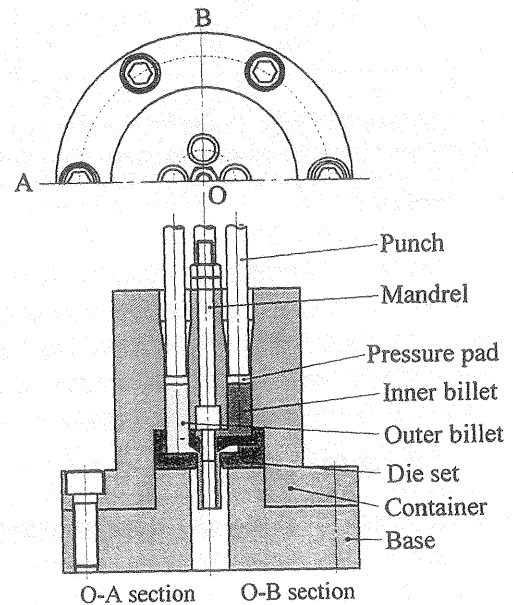


Fig.1 Subpress for two-layer pipes extrusion. Outer material: two holes in O-A section; inner material: two holes in O-B section. Diameter of container holes: 15 mm.

シプロピルメチルセルロース)の水溶液を用い、その組成を15%HPMC-85% $\text{H}_2\text{O}$ 一定とした(本文でvol %とする)。また、粉末-バインダー混合体のレオロジー的特性を改善するために、可塑剤としてグリセリンを用いた。粉末混合体はフローティングダイにより圧粉して押出し用のビレットとする。

押出し実験に用いた工具の組立図はFig.1に示した。コンテナには4つのビレット挿入穴を設けてあり、異なる対角線上のコンテナ穴にそれぞれ内層用ビレットと外層用ビレットを2本ずつ挿入し、同時に押出す。その詳細は文献<sup>2)</sup>に述べられている。二層パイプの内層と外層の肉厚はそれぞれ1.2と1mmで、押出し比はほぼ同じ(8.7)である。なお、押出しは室温、無潤滑で行なった。

押出し成形したパイプに存在する水分の乾燥蒸発については、室温(293K付近、平均相対湿度約55%)での自然乾燥、およびその後383Kに昇温して加熱乾燥し、一定の時間間隔で試料の重量変化を測定した。脱脂に関しては、先ず結合剤として用いたHPMC粉末について、熱重量分析(TGA)を用いてその熱分解特性を検討した。次に、一定組成で押出し成形したジルコニア単層パイプを用い、ある温度範囲で炉中に保持し(2時間)、その前後の試料の重量変化で脱脂率を評価した。脱脂雰囲気には、真空および酸化雰囲気(静止大気中)を用いた。押出し成形したパイプは、乾燥・脱脂を施してか

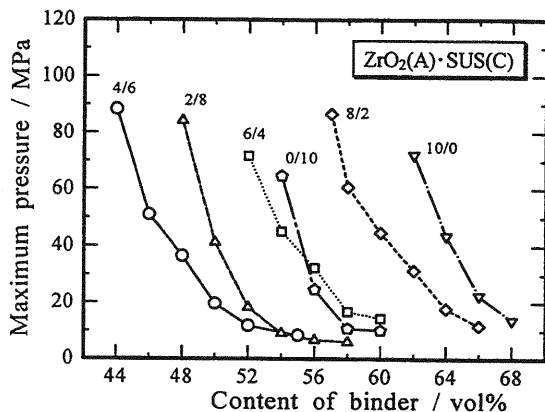


Fig.2 Dependence of extrusion pressures on content of the binder for  $ZrO_2(A) \cdot SUS(C)$  composite powder-binder mixtures with different mixing ratios.

ら、真空中 1573K で 2 時間焼結を行なった。昇温・降温速度については、1273K までを 5K/min、1273K 以上を 3K/min とした。また、押し出し製品の焼結過程における収縮挙動を調べるために、差動トランス式ディラトメータを用いて真空中で収縮率の変化を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 押し出し圧力及びバインダー含有量の組成依存性

Fig.2 と Fig.3 は、異なる混合比の  $ZrO_2 \cdot SUS(C)$  (あるいは  $SUS(A)$ ) 混合粉末を用い、単層パイプ (二層パイプの内層に相当) を押し出し成形した際に、それぞれ押し出し圧力と健全なパイプを成形するのに必要な最低バインダー含有量を示したものである。各混合比においては、押し出し圧力はバインダー含有量に強く依存し、バインダー含有量が低くなるほど圧力は高くなっている。 $ZrO_2$  粉末の混合比が  $V_z > 0.4$  である場合、同じバインダー含有量で比較すると、 $V_z$  が大きいほど圧力が高くなり、また、成形に必要なバインダー量も多くなった。 $V_z < 0.4$  の場合には、それと逆になった。 $V_z = 0.4$  において、 $SUS(A)$ 、 $SUS(C)$  粉末のいずれを用いた場合でも、成形に必要なバインダー含有量は一番低くなっている。これらのことは原料粉末の粒径、粒度分布および粒子の表面状態に関係すると思われる。

$V_z$  が小さい、すなわちステンレスをマトリックスとした場合、粒径の小さい  $ZrO_2$  粉末はステンレス粉末間の隙間に充填するため、成形する際に粒子のすべりが生じやすく、押し出し圧力はステンレス粉末のみの場合に比べ低くなる。また充填密度の増大により少ないバインダー量ですむ。一方、 $ZrO_2$  のマトリックスの中にステンレスを添加する (ステンレスの混合比  $V_s$  が小さい) と、ステンレス粉末の粒径が大きく、且つ粒子表面が平滑であるため、押し出し圧力も添加されたバインダー含有量も減少できる。以上のことを考慮すれば、 $V_z = 0.4$  の場合、混合粉末の粒度分布が適当 (特に  $SUS(C)$  を用いた場合) であることを示唆している。また、図は省略したが、 $V_z = 0.4$  における成形体の相対密度が一番高い傾向が確認された。

なお、 $SUS(A)$  と  $SUS(C)$  を比較する (Fig.3) と、 $ZrO_2$  粉末の混合比  $V_z > 0.2$  である場合、 $SUS(A)$  粉末を用いた場

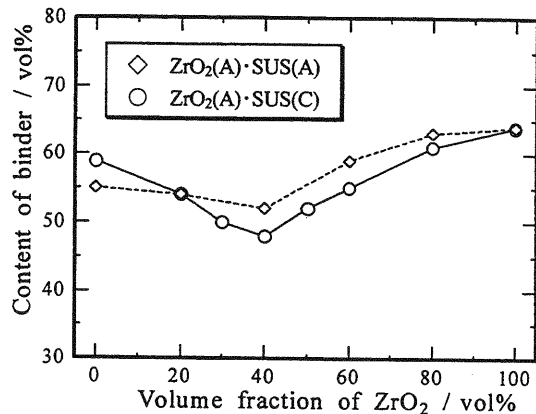


Fig.3 The minimum contents of the binder necessary to form sound pipes in the forming of single layer pipes.

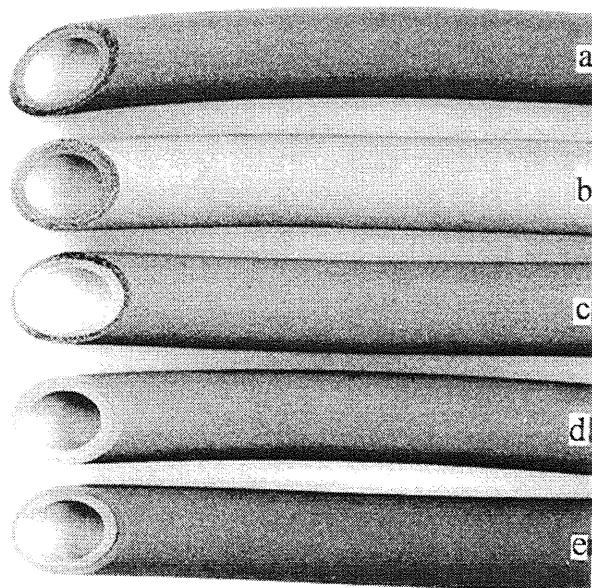


Fig.4 Appearances of the sound two-layer pipes extruded.

- (a) I:  $V_z/V_{SUS(C)}=6/4$ , 57%B; O:  $V_z/V_{SUS(C)}=2/8$ , 56%B.
- (b) I:  $V_z/V_{SUS(C)}=6/4$ , 57%B; O:  $V_z/V_{SUS(C)}=4/6$ , 51%B.
- (c) I:  $V_z/V_{SUS(C)}=8/2$ , 63%B; O:  $V_z/V_{SUS(C)}=2/8$ , 56%B.
- (d) I:  $V_z/V_{SUS(A)}=6/4$ , 59%B; O:  $V_z/V_{SUS(A)}=4/6$ , 57%B.
- (e) I:  $V_z/V_{SUS(A)}=5/5$ , 57%B; O:  $V_z/V_{SUS(A+C)}=0/10$ , 54%B.

合の方が、粒子の比表面積がより大きいため、成形に必要なバインダー含有量は多くなる。 $V_z < 0.2$  の場合、 $SUS(C)$  粉末の平均粒径が大きく、粒子間の隙間も大きくなることにより、粒子間の結合性が悪くなるため、より多くのバインダーを添加する必要があることに起因すると思われる。

#### 3-2 押し出し成形した二層複合パイプの健全性

Fig.4 にジルコニア・ステンレス混合粉末から押し出された二層パイプを自然乾燥させた後の外観写真の代表例を示した。これらの二層パイプは外観上気孔やクラック等の欠陥がなく健全であり、且つ内・外層の接合面で巨視的な接合不良は見当たらなかった。

しかしながら、粉末混合体におけるバインダーの含有量或いは添加されたグリセリンの量は不适当である場合、押し出し製品において様々な欠陥が生じる。それらのうちの代表的な例を Fig.5 に示した。まず(a)であるが、これは押し出し直後は健全な製品と見られたが、乾

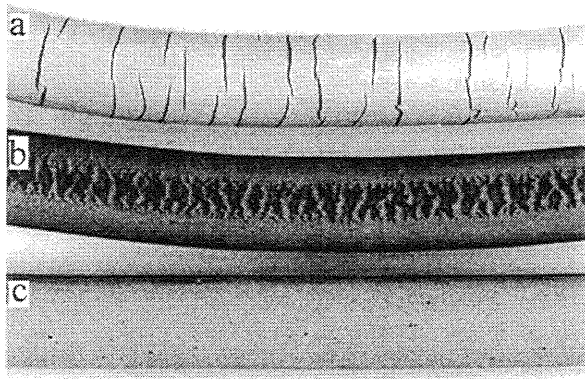


Fig.5 Appearances of the unsound two-layer composite pipes.

- (a) I:  $V_z/V_{SUS(A)}=1/0$ , 65%B; O:  $V_z/V_{SUS(A)}=8/2$ , 68%B.  
 (b) I:  $V_z/V_{SUS(C)}=6/4$ , 56%B; O:  $V_z/V_{SUS(C)}=2/8$ , 56%B.  
 (c) I:  $V_z/V_{SUS(C)}=6/4$ , 56%B; O:  $V_z/V_{SUS(C)}=4/6$ , 51%B.

燥が進むにつれて外層の円周方向にクラックが発生したものである。(b)は外層接合面で正常な接合ができず、波状のような小さな割れを生じたものである。これは外層のバインダー量が少ないため、粉末混合体の流動性が低下し、接合部において粉末混合体の充填不足が生じたためである。また(c)は外層表面に気孔が現れたもので、(b)の場合とは逆にバインダーの含有量が多すぎる、あるいはグリセリンの添加量が多く、バインダーとのバランスが悪いことが原因である。

Fig.5(a)に示したように、押し出しの直後には健全な二層パイプが得られたが、その後の乾燥(自然乾燥)過程で円周方向にクラックが生じるものが見られた。クラック発生を防ぐための、一つの解決策はグリセリンを添加することである。これはグリセリン自身の可塑性、およびグリセリンの添加によりバインダー含有量をある程度減少させることに起因するためである。もう一つのクラック防止法は PSZ 粉末を用いることである。PSZ 粉末を用いた場合、グリセリンを添加しなくても、自然乾燥後クラックが生じず、健全な二層パイプが得られた(図略)。

要するに、押し出し成形の点から、ジルコニアとステンレス粉末に対して、どの混合比でも、内・外層材のバインダー含有量および可塑剤としてのグリセリンを混入すれば、健全な二層パイプが成形できる。成形に

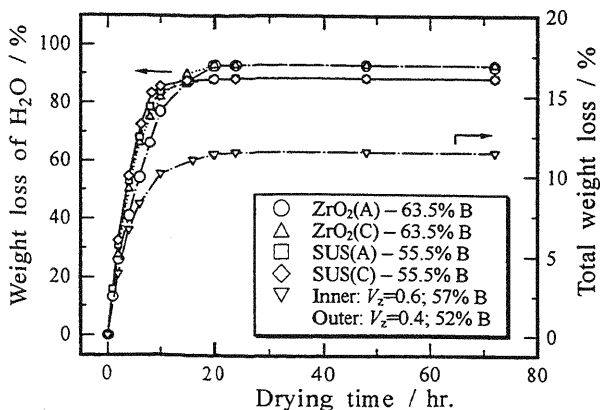


Fig.6 Dependence of weight loss on drying time for as-extruded pipes at room temperature (293K). Relative humidity: 55%.

必要な最低バインダー含有量については、内層の方は Fig.3 に示した結果と同じであるが、内・外層の流動拘束状況の差異により外層材の方をそれより 2~3%以上高くする必要がある。また、PSZ 粉末を用いると、普通のジルコニア粉末と同様な押し出し挙動を示したが、バインダー含有量の減少および押し出し製品のクラック発生抑制に効果があることが分かった。

### 3.3 押し出し製品の乾燥

Fig.6 は多素材押し出し法により成形した単層パイプおよび二層パイプを大気中で自然乾燥させた際の重量変化を示したものである。単層パイプについては、いずれの粉末においても、押し出し直後の初期乾燥段階で試料中の水分の重量減少率がかかなり大きく、最初の 10 時間で約 80%の水分が蒸発した。その後重量の減少が緩やかになっており、大体 20 時間を過ぎた後、重量の変化はほとんどなくなった。結局、約 10%の水分が試料中に残存し、乾燥条件(温度、湿度)に応じて試料の平衡含水率に達すると思われる。最終試料中に残留した水分は、ジルコニアとステンレス粉末の種類によって若干の違いが存在している。二層複合パイプについては、パイプの肉厚が増加しても、24 時間で重量の変化がなくなり、ほぼ一定になっている。なお、自然乾燥の後、試料に残存した水分を完全に抜くために、脱脂を行なう前に 383K で 1~2 時間の保持で十分であることも実験で確認した。

### 3.4 押し出し製品の脱脂

Fig.7 は、流動空気雰囲気中において 10K/min の昇温速度で加熱した場合、結合剤としての HPMC の除去過程を示す TGA 分析の結果である。温度が 570K 付近から HPMC の重量損失が急激に増加し、約 770K で HPMC がほぼ完全に分解されることが分かる。減量過程が 2 段階で進行しているが、570K 前後での分解は主として熱分解、酸化分解過程であり、後段は分解過程で生成残留した炭素の酸化過程に相当すると考えられる。

Fig.8 に、多素材押し出し法により成形した  $ZrO_2(A)$  単層パイプを用い、乾燥を終えた後、それぞれ大気および真空中において脱脂した際の脱脂率と温度の関係を示している。大気および真空の両方の場合とも、温度に伴う脱脂率の変化は傾向的にほぼ同じであるが、真空脱脂では、急激な重量損失に対応する温度範囲は約

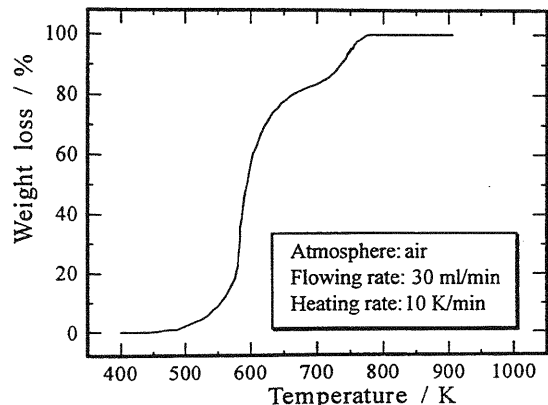


Fig.7 Thermal decomposition curve of HPMC measured by thermogravimetric analysis (TGA) in flowing air.

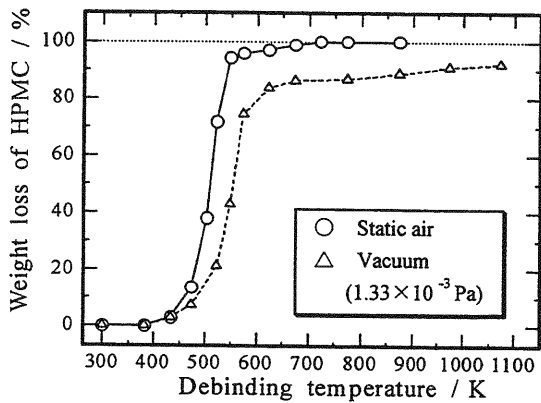


Fig.8 Debinding characteristics of HPMC showing the effect of atmosphere. Specimen:  $ZrO_2$  single layer pipe; composition:  $ZrO_2(A)$ -63.5%Binder. Holding time: 2hr.

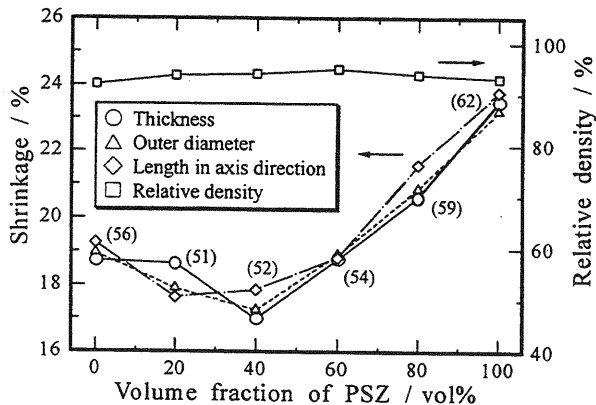


Fig.9 Change in linear shrinkage for PSZ·SUS(A) single layer pipes, sintered at 1573K for 2 hr. The figures in parentheses are contents of the binder in percentages.

50K 程度高温側にシフトしている。同じ温度で比べると、大気脱脂の方が真空脱脂より脱脂率が高い。また、大気脱脂では、最終の緩やかな重量損失段階が短く、約 700K で HPMC の除去がほぼ完全に行われている。これに対して、真空脱脂では 1000K 以上の温度においてもまだ HPMC 或いはその分解物が試料中に残留している。Fig.8 に見るように、 $ZrO_2$  単層パイプを真空中で 1073K、2 時間脱脂しても約 8% の HPMC もしくはその分解物が残存している。このような事実は Fig.7 に示した HPMC の分解挙動とも一致する。すなわち、熱分解、酸化分解で低分子化して蒸発除去し得る量は 85~90% 程度であり、残部は酸化反応によって除去される。したがって、真空雰囲気中で脱脂すると、Fig.7 に示した第 2 段階がない状態に対応し、残部が除去されないことになる。その結果として、脱脂した後の  $ZrO_2$  単層パイプは黒色を呈した。その原因に関しては、大気中で脱脂すると、酸化分解と熱分解が同時に起こるが、真空脱脂では、熱分解のみ進行する。また、熱分解に必要な活性化エネルギーが高い<sup>4)</sup>。そのため、真空脱脂では、HPMC は完全に除去されず、HPMC の分解物、すなわち炭素を主とする不揮発生成物が試料中に残ったものと考えられる。したがって、脱脂雰囲気としては、ある程度酸素の存在が必要であり、大気中で行なうのが適当である。

### 3.5 焼結緻密化挙動

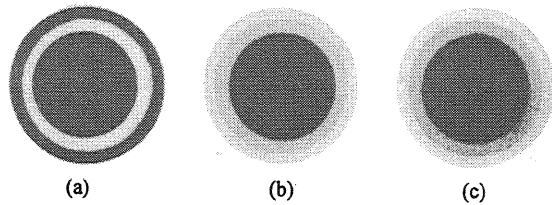


Fig.10 Cross section view of two-layer pipes for composite powders PSZ·SUS(A), sintered at 1573K for 2 hours.

- (a) I:  $V_2=1.0$ , 62% B      O:  $V_2=0.8$ , 61% B
- (b) I:  $V_2=0.8$ , 59% B      O:  $V_2=0.6$ , 58% B
- (c) I:  $V_2=0.8$ , 58% B      O:  $V_2=0.5$ , 55% B

Fig.9 は異なる組成の PSZ·SUS(A) 単層パイプについて、焼結収縮率と相対密度の変化を示したものである。ジルコニア粉末の混合比が 40% で収縮率が最も小さくなっている。ステンレス側では組成による収縮率の変化は小さいが、ジルコニア側ではジルコニアの混合比の増加とともに収縮率が大きくなっている。これより、ステンレス側では、層と層の組成の差が大きくても接合可能であるが、ジルコニア側では層の組成を細かく分ける必要があると示唆している。また、組成によって焼結収縮率に相違があるが、焼結体の相対密度には大きな違いが見られず、全組成範囲で密度は大凡理論密度の 93~95% に達している。

Fig.10 は内・外層に異なる組成の組合せの二層パイプを真空中で 1573K、2 時間焼結したパイプの断面写真の代表例を示したものである。これらの二層パイプは巨視的に健全で、内層と外層の接合も良好である。

Fig.11 は、PSZ と SUS(A) 粉末を原料として、内・外層に PSZ 粉末の混合比  $V_2$  がそれぞれ 0.8、0.6 である二層パイプを焼結して内層、外層および内・外層の界面付近の光学顕微鏡写真を示したものである。二層パイプの内・外層の境界がはっきりしないくらい良好な接合が見られる。また内・外層ともステンレスが分散相として比較的均一に存在しており、組織が緻密で焼結が効果的に行われたことを示している。

Fig.12 に内・外層に異なる組合せの二層パイプの接合部付近の組織を示した。これらの写真から分かるように、焼結後に内・外層の接合界面にき裂や剥離など欠陥の発生は認められず、健全に接合している状態になっている。

前述したように、ジルコニアとステンレス粉末からなる複合粉末に対して、両者の混合比が異なると、各組成の単層パイプの焼結収縮率には相違が現れる。特に  $V_2 > 0.4$  の場合、 $V_2$  の上昇に伴って、収縮率が大きく増加した。内・外層の収縮率については、内・外層の間の組成の幅(すなわちジルコニアとステンレス粉末の混合比の違い)および添加したバインダーの量である程度調整することができる。しかしながら、一定の粉末組成でバインダー量の調整については限られた範囲でのみ有効であり、また押出し成形の条件にも制限される。一番効果的な因子は組成の幅である。Fig.12(a) に示したように、内・外層にそれぞれ  $V_2=1$  および 0.8 では健全な焼結製品ができたが、組成の幅を大きくして、例えば内層  $V_2=1$ 、外層  $V_2=0.7$  では、いくらバインダー

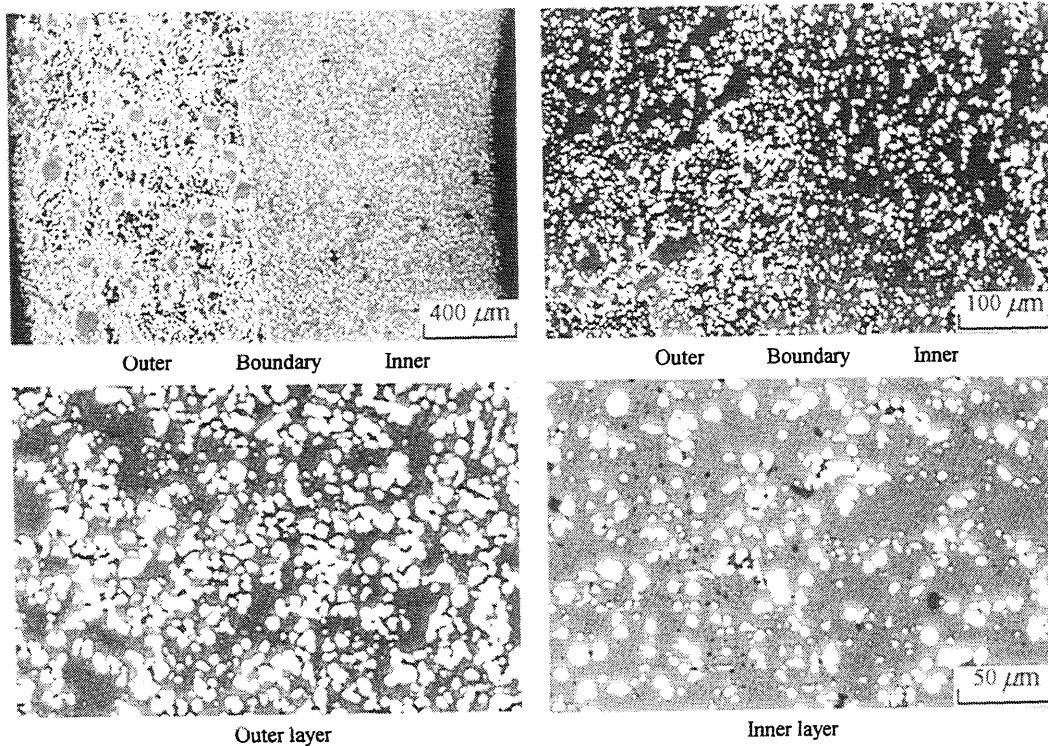
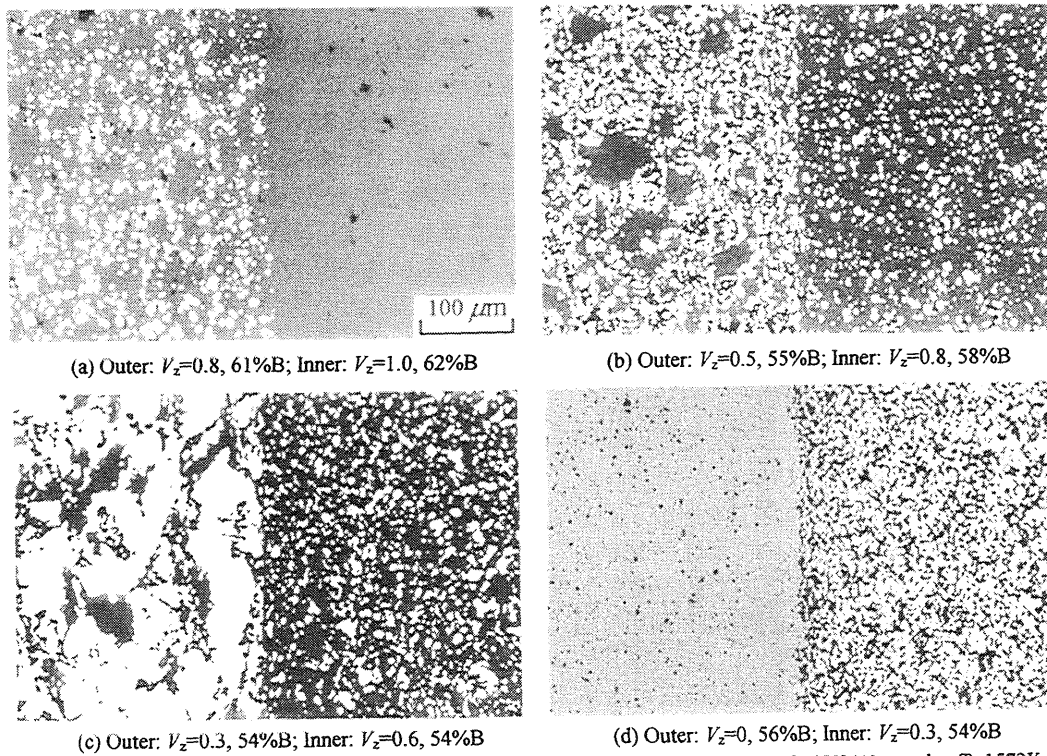


Fig.11 Microstructure of two-layer pipe after sintering. Inner:  $V_z=0.8$ , 59%B; outer:  $V_z=0.6$ , 58%B.



(a) Outer:  $V_z=0.8$ , 61%B; Inner:  $V_z=1.0$ , 62%B

(b) Outer:  $V_z=0.5$ , 55%B; Inner:  $V_z=0.8$ , 58%B

(c) Outer:  $V_z=0.3$ , 54%B; Inner:  $V_z=0.6$ , 54%B

(d) Outer:  $V_z=0$ , 56%B; Inner:  $V_z=0.3$ , 54%B

Fig.12 Microstructure of two-layer pipes after sintering. (a), (b), (c): PSZ·SUS(A) powder,  $T=1573K$ ; (d):  $ZrO_2(A)$ ·SUS(A) powder,  $T=1473K$ .

含有量を調整しても、本実験条件で健全な焼結製品ができなかった。すなわち、ジルコニア側では、内・外層の混合比が比較的近い値でないと、健全な接合が得られない。しかし、内・外層の組成におけるジルコニアの混合比を減らした場合、例えば、内層  $V_z=0.8$ 、外層  $V_z=0.5$  (Fig.12(b))、あるいは内層  $V_z=0.6$ 、外層  $V_z=0.3$  (c)と、それぞれバインダー量の調整により健全な二層パイプができている。さらに、内・外層にステンレスの混合比が高い、すなわちステンレス側で、内・外層

の混合比の差がより大きくても、例えば、外層が 100% ステンレス、内層が 70%、さらに 50%のステンレスでも、二層パイプの内・外層がよく接合している。これはステンレスの混合比が高い場合、内・外層の収縮率が比較的近いことによるものである。

なお、層と層の粉末混合比が近くても、それぞれバインダー量が適当でなく、収縮率の差が大きい場合、必ずしも健全な二層パイプが得られず、Fig.13 の写真に示すような欠陥(a, b, c)が生じ易くなる。まず(a)であ

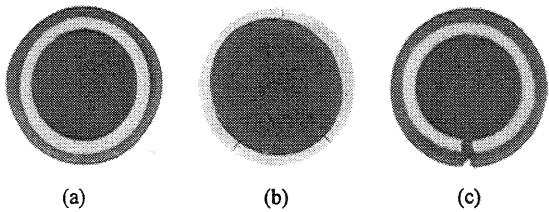


Fig.13 The typical sintering flaws for two-layer pipes, sintered at 1573K for 2 hours. Composite powders PSZ·SUS(A) (a, b) and ZrO<sub>2</sub>(A)·SUS(A) (c) were used.

- (a) I:  $V_z=1.0$ , 62%B    O:  $V_z=0.8$ , 59%B  
 (b) I:  $V_z=0.5$ , 54%B    O:  $V_z=0$ , 56%B  
 (c) I:  $V_z=1.0$ , 65%B-3%G    O:  $V_z=0.8$ , 63%B-3%G.

るが、内層と外層の間に隙間があり、内・外層が剥離している状態である。(b)の場合において、内層は健全であるが、外層は数箇所半径方向のクラックが発生している。(c)では、内・外層にわたって同じ場所で完全に破壊しており、大きなクラックが生じている。本実験条件で、 $V_z=0$ のステンレス側から $V_z=1$ のジルコニアまで粉末の混合比およびバインダー含有量を変化しても、二層焼結パイプの基本的破壊形式はこのような3つのパターンである。

二層パイプの焼結破壊に関しては、粉末混合体の組成や焼結条件などによって破壊の形式が異なるが、その主な破壊原因は、内・外層の焼結収縮の差および熱膨脹係数の差であると考えられる。熱膨脹係数の差による破壊は、一般に複合体(例えばセラミックス/金属複合体)の降温中に生じる熱応力によって発生する<sup>5)</sup>。本研究では、このような熱応力を緩和させるために、内・外層に比較的近い組成(いわゆる傾斜組成)を設定した。また、焼結が十分に行なわれていない二層パイプでも Fig.13 に似た破壊が生じるという実験事実も確認された。したがって、本研究の場合、内・外層の熱膨脹係数の差による二層パイプの焼結破壊の影響は小さく、破壊の原因は主に内・外層の焼結収縮の差によるものであると考えられる。

Fig.14 は、ディラトメータで測定した焼結過程における収縮率の変化である。どの組成の試料に対しても、焼結収縮開始温度は 1300K 付近ではほぼ同じである。この焼結初期段階では、全ての試料において焼結が進行し始めるが、組成によって曲線の傾き、すなわち緻密化速度が異なる。組成の差が大きいほど緻密化速度の差が大きくなった。ところが、初期緻密化段階で、内・外層とも焼結が進んでおらず、また、脱脂がほぼ完全に行われているため粒子間の連結が極めて弱くなっている。そのため、内・外層の組成の差が大きい場合、緻密化速度の差によって破壊が生じ易くなることが考えられる。一方、温度保持が始まると、組成の差が大きい場合、緻密化速度の差も収縮率の差も大きくなるため、二層パイプに欠陥が生じ易いと考えられ、多層化の場合にはこのことを考慮する必要があると思われる。

以上のことより、本研究の場合、焼結破壊は昇温の後期および温度保持段階で発生するものであり、破壊の原因は各層における収縮率の差および緻密化速度の差に起因すると思われる。多層パイプにおける各層の

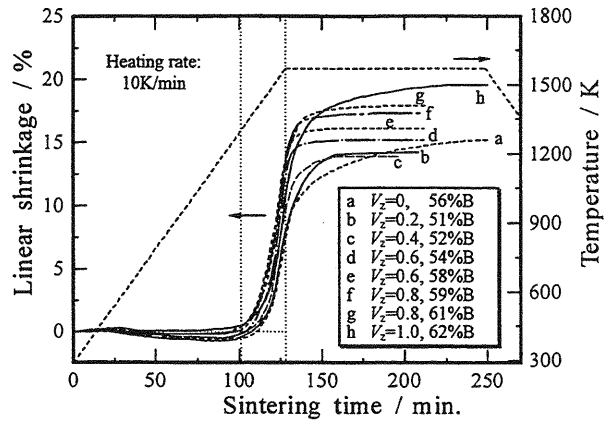


Fig.14 Relation between linear shrinkage and sintering time or temperature, measured by differential transformer dilatometer.

収縮率は、上述のように、それぞれジルコニアとステンレス粉末の混合比およびバインダーの含有量に依存する。また粉末の粒度分布を広くすることによって、バインダーの成形可能な範囲が拡大し、押し出し製品の密度を変化させることもできる。このように、焼結収縮率をある範囲で調整することで対応できると考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、金属とセラミックスのモデル材料として、それぞれステンレスとジルコニアを用い、多素材押し出し法により金属-セラミックス複合異形中空材の押し出し成形について調べた。また、押し出し成形したパイプの乾燥・脱脂・焼結についても検討を行なった。

押し出し圧力および成形に必要なバインダー量は粉末の性質および複合粉末の組成に強く依存する。本実験条件で、バインダーの含有量、有機添加剤、および押し出し条件などの調整を通じて、内・外層にどの成分の粉末組成を用いても健全な複合パイプが得られる。しかし、健全な押し出し製品は、良好な最終製品を得るための前提条件である。内・外層の粉末組成の差が大きい場合、本実験の常圧高温焼結の際に破壊が生じ易い。破壊の原因は各層における収縮率の差および緻密化速度の差によるものである。多層パイプの組成設計において、ステンレス側では、層と層の組成の差が大きい場合でも接合可能であるが、ジルコニア側では層の組成を細かく分ける必要がある。なお、焼結前の脱脂雰囲気には、ある程度酸素の存在が必要であり、大気中で行なうのが適当である。

#### 参考文献

- 1) 未踏科学技術協会, 傾斜機能材料研究会: 傾斜機能材料, 工業調査会, (1993), 239.
- 2) 陳 中春・謝 建新・村上 紘・池田圭介: 塑性と加工, 36-416(1995), 1003.
- 3) 陳 中春・村上 紘・池田圭介: 塑性と加工, 37-431(1996), 1328.
- 4) J. K. Wright, J. R. G. Evans and M. J. Edirisinghe: *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(1989), 1822.
- 5) C. H. Hsueh and A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1985), 241.