

소결법에 의한 ZrO_2 /Metal계 경사기능재료에 관한 연구(1)

정연길 · 최성철

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1993년 12월 1일 접수)

A Study on Zirconia/Metal·Functionally Gradient Materials by Sintering Method(1)

Yeon-Gil Jung and Sung-Churl Choi

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang University

(Received December 1, 1993)

요 약

경사기능재료는 조성과 미세구조를 연속적 혹은 단계적으로 변화시킨 것으로 coating이나 joining 등의 이질상간의 계면에서 기인되는 문제의 해결 및 경사조성에 의한 새로운 기능의 발현을 기대할 수 있는 재료이다. 따라서 본 연구에서는 열차단성 재료로의 가능성을 시험하기 위해 소결법으로 TZP/Mo 경사기능재료와 TZP/Ni 경사기능재료를 제조하였다. 제조된 시험편에 대해 각 조성에서의 소결수축율, 상대밀도 및 경도를 비교 검토하였고, 소결과정 중 소결수축속도 차에 의해 일어나는 현상들과 열팽창계수 차로 경사기능재료 내에 유발되는 열응력을 고찰하였다. 그리고 경사기능재료의 미세구조와 계면에서의 구조변화를 관찰하였다. 그 결과 소결수축율은 TZP와 Mo는 약 14%, TZP와 Ni는 약 7% 정도의 차이가 나타났으며, 상대밀도 및 경도는 금속의 부피분율 변화에 상당한 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 세라믹스와 금속간의 소결수축속도의 불균형으로 다양한 형태의 소결결합등이 발생하였고, 열팽창계수 차에 의해서 열응력이 발생된다. 이러한 소결결합 및 열응력을 억제하기 위해서는 경사기능재료의 경사조성의 세분화가 요구된다. 경사기능재료의 미세구조는 연속적으로 세라믹스에서 금속으로 혹은 금속에서 세라믹스로 구조의 전이가 일어났으며, 이러한 미세구조 변화는 이론적으로 설계한 것과 일치하였다.

ABSTRACT

Functionally gradient materials(FGM), which have the continuous or stepwise variation in a composition and microstructure, are being noticed as the material that solves problems caused by heterogeneous interface of coating or joining. And these materials also expect new functions occurred by gradient composition itself. Therefore, to examine possibility of thermal barrier materials, TZP/Mo-FGM and TZP/Ni-FGM were fabricated by sintering method. As to the sintered specimens, sintering shrinkage, relative density and Vicker's hardness in each composition were examined. The phenomena due to the difference of sintering shrinkage velocity during sintering process and the thermal stress induced through differences of thermal expansion coefficient in FGM were discussed. And the structure changes at interface and microstructure of FGM were investigated. As a results, the difference of shrinkage between ceramic and metal was about 14% in TZP/Mo and 7% in TZP/Ni. The relative density and hardness were considerably influenced by metal content changes. Owing to unbalance of sintering shrinkage velocity between ceramic and metal, various sintering defects were occurred. To control these sintering defects and thermal stress, gradient composition of FGM should be narrow. The microstructure changes of FGM depended on the ceramic or metal volume percents and were analogous to the theoretical design.

1. 서 론

한정되어 있는 지구자원의 유용한 이용을 위해서는

경량한 내열구조재료의 개발이 필요하다. 일반적으로 금속은 열역학적 특성의 균형이 우수한 구조재료이고, 세라믹스는 내열성이 우수한 재료이다. 이러한 점을 고

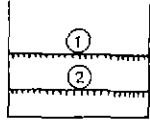
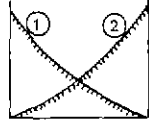
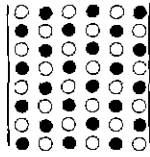
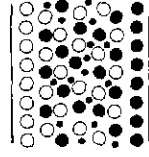
Material	Example	non-FGM	FGM
Function/ Property	①Mechanical Strength ②Thermal Conductivity		
Structure/ Texture	Constituent Elements: Ceramics (○) Metal (●) Micropore (◐)		

Fig. 1. Comparison of homogeneous function material and functionally gradient materials⁴⁾.

려하여 역학적 특성 및 내열성의 두 요구조건에 응하기 위해 세라믹스를 금속에 피복하는 경우가 많은데, 이 경우 이상계면(異相界面)에서 열팽창계수등의 특성차이에 의해 제조시에 큰 열응력이 발생하게 되고 결국 파괴에 이른다. 이와같은 이상계면을 없앤다는 신 개념이 제안되었으며 이것이 경사기능재료(이하 FGM이라 표기)이다. 즉, FGM은 복합재료와 같은 형태로 내열성과 고인성등 종래의 균질재료(일반 기능재료)에서는 만족될 수 없었던 두가지 이상의 기능을 동시에 부여시킬 수 있는 재료이다. 이러한 다기능성을 갖는 FGM에 대한 관심은 1986년 우주왕복선 "challenger"호의 폭발사고 이후, 미국의 "new orient express"계획과 함께 다시 우주왕복선이 각광을 받고 부터이며, 영국, 프랑스, 독일, 일본등에서 활발한 연구가 진행되고 있다¹⁻³⁾.

Fig. 1은 경사기능재료(FGM)와 균질재료사이의 기능적, 조성적 차이를 설명해 주고 있다⁴⁾. 금속부에 열전도성과 기계적 인성을 분담시키고, 그 사이의 중간조성, macro 조직 및 기공율의 분포를 제어하여 열팽창율을 제어하고, 차열성과 내열성 및 기계적 강도를 세라믹스에 분담시키므로 파괴적인 열응력의 발생을 제어할 수 있는 초 내열재료의 개발이 가능하게 되는 것이다. Table 1은 이러한 우수한 열응력완화를 가지는 FGM의 예를 보여준다⁵⁾. 그리고 재료를 구성하는 micro elements(금속, 세라믹스, 미세기공, 섬유)의 조성과 macro 조직을 연속적으로 분포시키고, 한층 더 그것이 사용환경에서 기능발휘에 적합한 최적인 분포형상이 되도록 제어하여 합성한 FGM의 개념은 항공우주용 재료에 국한되지 않고 세라믹스나 금속, 혹은 플라스틱의 복합체에서부터 핵융합 분야, 의약분야, 민생용품 재료등 폭 넓은 응용을 기대할 수 있다^{1,2,5,6)}.

FGM의 제조방법으로는 주로 물리증착법(Physical Vapor Deposition), 화학증착법(Cheical Vapor Deposition), Plasma Spraying, 소결법(Sintering), SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)법 등이 소개되고 있다^{2,7-12)}.

본 연구에서는 다양한 FGM재료를 중에서 열충격성과 내마모성 그리고 내식성 등이 뛰어난 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (TZP)를 세라믹스로 사용하고, 비교적 높은 탄성율과 기계적 특성을 갖는 molybdenum과 열팽창계수가 상대적으로 유사한 nickel 금속을 사용하여 FGM을 제조하였다.

2. 실험방법

본 연구의 출발원료로 3 mol% Y₂O₃를 함유한 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal; 이하 TZP로 약함, Tosho Corp., 99.9%), molybdenum (Nilaco Corp., 99.9%), 및 nickel(Nilaco Corp., 99.8%) 분말을 사용하였다. 출발원료의 특성은 Table 2에서 나타내었으며, 시험편을 제작한 공정도는 Fig. 2와 Fig. 3에서 나타내었다. 금속과 TZP 분말을 금속분말이 10 vol%(Mo의 경우) 및 5 vol%와 10 vol%(Ni의 경우)의 조성구배가 되도록 평량하여 3Y-TZP 혼합분쇄분을 이용하여, 2-propanol을 습식용매로 12시간 동안 습식혼합 분쇄하였다. 또 건조시 세라믹스와 금속의 밀도차에 의한 불균질 분산을 억제하기 위해 중탕기에서 bar stirrer를 이용하여 충분한 점도(viscosity)를 가질때 까지 건조하였으며, 완전한 건조를 위해 항온건조조에서 건조후 조성원료로 취하였다. 건조분말을 유발에서 분쇄한 후, disc형태의 steel die를 사용하여 형태만을 유지할 수

Table 1. Properties of Raw Materials for FGM Formation⁹⁾

Material		Density	Melting point	Thermal conductivity	Thermal expansion coefficient	Young's modulus
		10 ³ Kg m ⁻³	K	W m ⁻¹ K ⁻¹	10 ⁻⁶ K ⁻¹	GPa
for High-temp. side	SiC	3.22	>2473	135	4.2(20~800℃)	320
	TiC	4.94	3430	25.1(100℃) 5.9(1000℃)	7.4	315~450
	TiN	5.43	3223	6.7(500℃) 12.1(1000℃)	9.3	251
	TiB ₂	4.52	3193	35(24℃) 50(500℃)	8.6(300~1000℃)	365~428
	ZrO ₂ (PSZ)	5.4~6.05	2988	1.9~3.3(20℃)	11.8(20~1000℃)	186(20℃)
	SiO ₂	1.95	1823 (quartz)	quartz c-axis 1.3(25℃)	0.54(25~300℃)	172(20℃)
for Low-temp. side	C	1.78	3873	9.5	9.3	28
	Ti	4.50	1933	21.9	9~10(20~800℃)	106
	Cu	8.96	1356	398	17.5(20~300℃)	
	SUS304	8.05	1672~1727	21.5(500℃) 16.2(100℃)	17.3(0~100℃)	193(20℃)
	Ni	8.90	1723	90.5	16.5(300~600℃)	204

Table 2. Properties of Raw Materials

Materials	Density (10 ³ Kg/m ³)	Melting point (℃)	Thermal conductivity (W/mK)	Mean coefficient of thermal expansion (10 ⁻⁶ /℃)	Modulus of elasticity (GPa)	Poisson's ratio	Mean particle size (μm)
TZP	6.05	2715	3.3(20℃) 2.9(600℃)	9.6 (20~400℃) 11.8(20~1000℃)	186(20℃)	0.31	0.3
Molybdenum	10.2	2615	137(0~100℃)	5.1 (20~100℃) 5.77(20~1500℃)	325(20℃) 270(1000℃)	0.38	3~6
Nickel	8.9	1450 (1425~1450)	88.5(0~100℃)	13.3 (20~100℃) 14.65(20~900℃)	204	0.3	3~7

있을 정도의 낮은 압력으로 각 조성별로 시험편을 제작하였다. 이렇게 만든 각 조성의 시험편을 적층하여 다시 형태만을 유지할 수 있는 최소의 압력으로 1차 일축가압 성형후 350 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하여 FGM 성형체를 제작하였다. TZP/Mo·FGM과 각 조성의 TZP/Mo 복합체를 N₂ 분위기하의 Astro로에서 1600℃, 2시간 유지하는 조건으로 소결하였으며, TZP/Ni·FGM과 TZP/Ni 복합체도 역시 N₂ 분위기하의 Astro로에서 1350℃, 2시간 유지하는 조건으로 소결하였다. 금속과 세라믹스의 소결수축속도 차로 인해 발생하는 소결결합들을 제어하기 위해 TZP

/Ni·FGM은 20 MPa의 압력으로 1250℃, 1시간 유지하는 조건으로 hot pressing하였다. 이때 열응력완화를 위해 모든 성형체의 소결시 승온속도와 냉각속도를 5℃/min으로 하였다.

상암소결에 의한 FGM의 제조에 있어서 문제시 되는 소결수축율의 차이를 알아보기 위해 성형체의 소결 수축율을 금속의 조성변화에 따라 조사하였으며, 소결체의 밀도변화는 ASTM C20 방법에 의거하여 금속의 부피분율을 변화시키며 측정하였다. 경도측정은 Vicker's hardness tester(Buehler, U.S.A)를 사용하였으며 균열이 발생하지 않는 최대하중 1 Kg을 15초 동안 indentation한

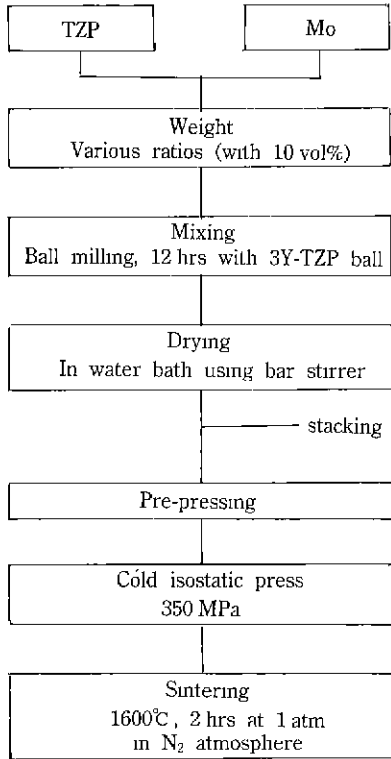


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure for TZP/Mo-FGM.

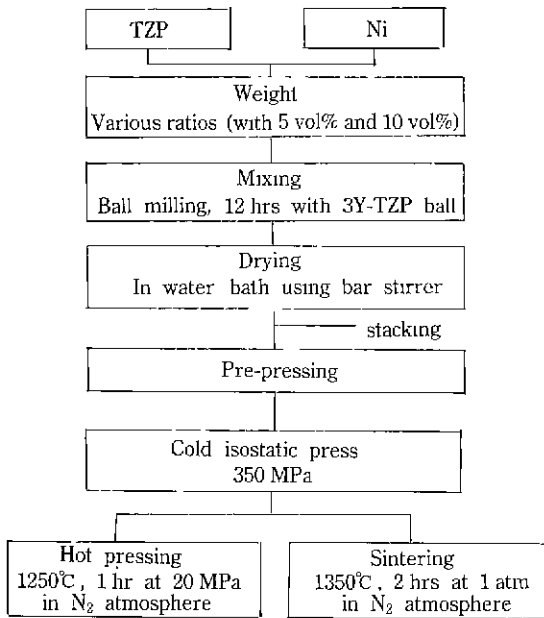


Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure for TZP/Ni-FGM.

후, 압흔의 대각선 길이를 측정하여 Lee와 Brun¹³⁾가 제시한 식을 이용하여 계산하였다.

FGM의 미세구조 및 조성의 연속성을 관찰하기 위해서 광학현미경(Olympus 13H2-UMA) 및 주사전자현미경(SEM, Jeol J-Sm-3c)을 이용하였고, 제조된 시험편을 통해서 열팽창계수 차에 기인하는 열응력과 소결수축속도 차로 인해 발생하는 소결결합들을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FGM의 소결 특성

소결법에 의한 FGM의 제조를 위해서는 소결속도변화의 최소화와 제조중 발생하는 열응력을 완화시켜주어야 하며, 정도 및 파괴강도 등의 기계적 특성도 유지하여야 한다. 이러한 조건들을 만족시키기 위해서는 원료분말의 입경, 혼합조건의 조정, 첨가물, 압력부가 등의 제어가 필요하며, 세라믹스와 금속이 가지는 열팽창계수 차에 의한 열응력을 최소화시켜야 한다. 예비실험을 통해서 TZP/Ni-FGM은 Ni의 용점(1450°C)를 고려하여 1350°C에서, TZP/Mo-FGM은 Mo가 비교적 높은 용점을 갖으므로 TZP의 소결온도를 고려하여 1600°C에서 상압 소결하였을 때, Fig. 4에서 보여주는 것과 같이 TZP와 Ni의 소결수축을 차는 약 7% 정도이고 TZP와 Mo는 약 14%이다. 그리고 중간조성에서 소결수축율이 연속적으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이러한 소결수축을 차로 인해 FGM의 제조시 휘어짐(warping), 절두체(frustum), 쪼개짐(splitting) 및 균열(crack) 등의 소결결합이 형성되게 된다

소결밀도의 변화는 Fig. 5에서 나타난 것과 같이 금속의 부피분을 증가에 따라 연속적인 증가곡선을 나타내며,

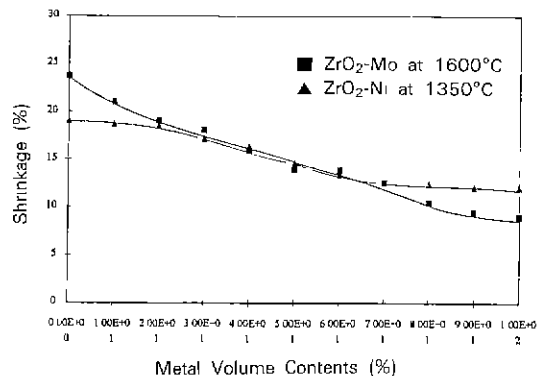


Fig. 4. Sintering shrinkage versus metal volume contents for ZrO₂-Ni and ZrO₂-Mo composites.

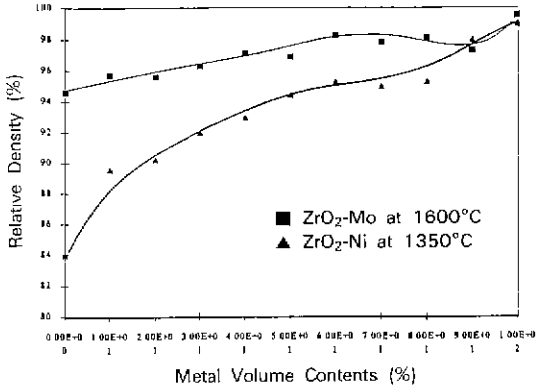


Fig. 5. Relative density versus metal volume contents for ZrO₂-Ni and ZrO₂-Mo composites.

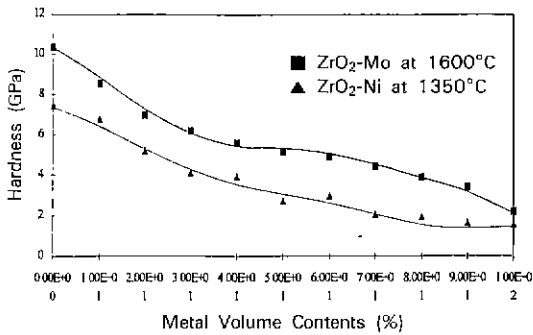


Fig. 6. Vicker's hardness versus metal volume contents for ZrO₂-Ni and ZrO₂-Mo composites.

이와같은 밀도의 증가는 빠른 금속입자의 확산속도에 기인된다. Fig. 6은 금속의 부피분율에 따른 경도값의 변화를 보여주고 있다. 상대적으로 낮은 경도값을 갖는 금속의 영향으로 금속의 부피분율이 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 곡선을 나타내었으며, 일반적으로 경도값은 소결밀도 및 출발원료의 특성에 영향을 받는 물성값으로 TZP/Mo 복합체가 TZP/Ni 복합체보다 전반적으로 높은 경도값을 나타낸 것은 이러한 영향 때문이다. Fig. 7에서는 indentation시 생긴 압흔의 크기로 FGM에서의 조성변화를 확인하였으며, TZP/Ni·FGM과 TZP/Mo·FGM 둘다 금속부분으로 진행함에 따라 압흔의 크기가 연속적으로 커졌으며 이것으로 조성의 연속성을 알 수 있었다.

3.2. 열응력

소결법에 의해 FGM의 제조시 세라믹스와 금속간의 열팽창계수차에 의해 발생하게 되는 열응력은 고온제조

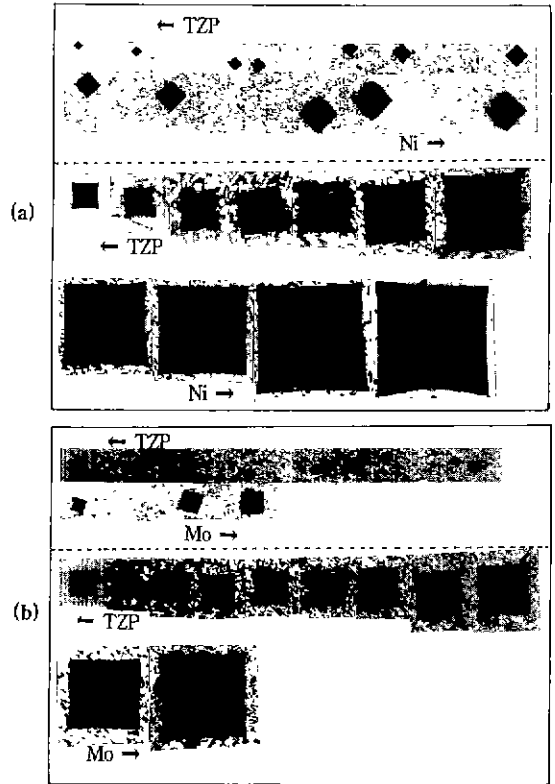


Fig. 7. Variation of indenter marker size with metal volume contents in (a) ZrO₂/Ni·FGM, (b) ZrO₂/Mo·FGM.

공정에 있어서 특유한 성질이다. 이러한 열응력은 냉각 과정에서 발생하게 되며, 그것이 재료의 파괴응력을 넘을 때는 재료에 균열이 발생하게 된다. 그리고 원판상의 FGM의 경우, 제조시 발생하는 열응력으로 가장 주의해야 하는 것은 시료측면에 발생하게 되는 축방향 응력으로 $\alpha_{ceramics} < \alpha_{metal}$ 인 경우는 세라믹측에 인장응력이 형성되며, $\alpha_{ceramics} > \alpha_{metal}$ 인 경우는 금속부에 인장응력이 형성되게 된다. 따라서 $\alpha_{ceramics} < \alpha_{metal}$ 인 경우, 승온과정에서 비 선형적 변형을 일으키게 하는 압축응력이 세라믹스 표면에 형성되어지며 이것을 다시 냉각시킬 때에는 균열형성의 원인이 되는 인장응력이 변형된 부분에 형성된다. 이러한 균열의 발생은 FGM의 강도값을 감소시킬 뿐만 아니라 금속부분을 산화분위기에 노출시키기 때문에 FGM의 내산화성을 저하시키는 결과를 가져오게 된다. 이와같이 균열을 형성하게 되는 축방향 응력을 줄이기 위해서는 인장응력이 형성되는 부분의 경사조성을 좁게하는 것이 FGM의 전반적인 특성향상에 유리하게 된다. Fig. 8의 조성(a)와 (b)의 비교에서 나타

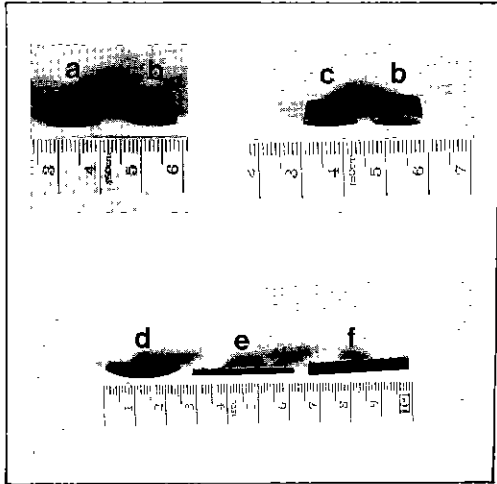


Fig. 8. The photographs of FGM sample.
 (a) ZrO_2/Ni -FGM (with 5 vol% variation)
 (b) ZrO_2/Ni -FGM (with 10 vol% variation)
 (c) ZrO_2/Mo -FGM (with 10 vol% variation)
 (d) ZrO_2/Ni -FGM (with 10 vol% variation by pressureless sintering)
 (e) ZrO_2/Ni -FGM (with 10 vol% variation by hot pressing)
 (f) ZrO_2/Ni -FGM (with 5 vol% variation by hot pressing)

나뉘어 TZP/Ni-FGM에서 5 vol%의 조성변화를 부여한 시험편에서는 관찰되지 않는 쪼개짐(splitting)이 10 vol%의 조성변화를 준 시험편에서는 금속부에서 관찰되었다. 이러한 현상의 원인으로서는 크게 두가지를 고려할 수 있는데, 첫째로는 열응력은 FGM의 조성분할수에 반비례한다는 Kimura *et al.*¹⁴⁾의 보고에서처럼 5 vol%의 조성변화를 가지는 것과 10 vol%의 조성변화를 가지는 FGM에서 형성되는 열응력 차이이다. 두번째로는 열팽창계수 차에 의해 발생하는 응력과 소결수축속도 차에 의해 발생하는 응력의 방향이 상반되기 때문이라고 생각되어지며, 이것은 Fig. 8의 조성(b)와 (c)에서 보여주고 있듯이 열팽창계수 차에 의한 응력과 소결수축속도 차에 의한 응력의 방향이 같은 TZP/Mo-FGM에서는 절구체(frustum)나 휘어짐(warping)이 TZP/Ni-FGM보다 심하게 일어났지만 쪼개짐(splitting)은 발생하지 않은 것에서 비롯된 것이다. 열응력은 경사조성의 크기, $2R/H$ (R : 반경, H : 경사두께)에 비례한다는 Itoh *et al.*¹⁵⁾의 보고와 같이 상압소결한 경우, 큰 $2R/H$ 를 갖는 Fig. 8의 조성(d)에서 금속부의 박리현상이나 심한 휘어짐등의 소결결함이 관찰되었다. 반면 hot pressing을 행한 Fig. 8의 조성

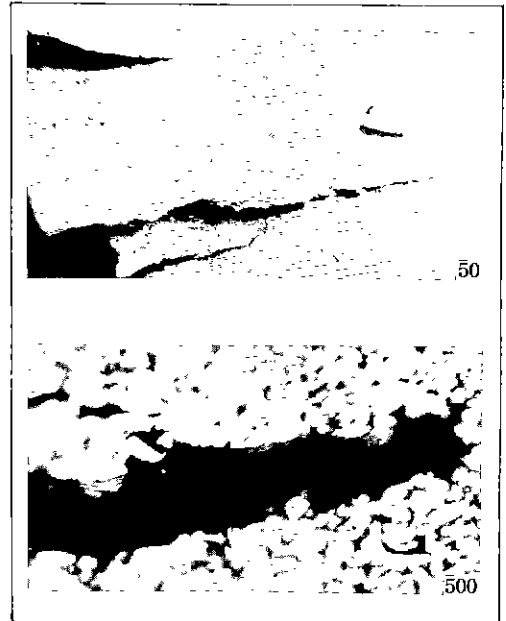


Fig. 9. The photographs of splitted section for ZrO_2/Ni -FGM with 10 vol% variation.

(e)와 (f)에서는 상압소결에서 문제시 되는 소결결함을 발견할 수 없었다. 그러나 앞에서 이야기한 세라믹스부의 표면에 균열이 발생하는 것을 관찰할 수 있었으며, 조성분할 수가 작을수록 균열의 발생은 심하게 일어났다. 따라서 더 큰 FGM을 만들기 위해서는 조성구배를 최소화시키고 열팽창계수 차가 유사한 물질 혹은 같은 온도범위에서 같은 소결거동을 행하는 물질을 hot pressing이나 hot isostatic pressing 방법을 사용하여야 가능할 것이다. Fig. 9는 Fig. 8의 조성(b)에서 쪼개짐(splitting)이 일어난 부분의 확대사진으로 조성이 변하는 계면에서 쪼개짐이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 미세구조

조성별로 10 vol%의 조성변화를 갖는 TZP/Ni-FGM의 다중층 구조와 각조성에서의 미세구조를 Fig. 10에서 나타내었다. 다중층 구조는 조성의 변화에 따라 연속적으로 변화하고 있으며, 각 조성의 미세구조 역시 연속적으로 TZP에서 Ni로 변하는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, FGM의 금속측에서는 세라믹스를 분산상으로 금속상을 기지층으로 하는 분산조직이 되고 세라믹스 측에서는 금속입자가 세라믹스 기지에 분산되는 형태로 분산입자와 기지가 역인 분산조직이 된다. 그리고 중간조성에서는 정도의 차이에 따라서 양쪽상이 각각 연결된 네트워크

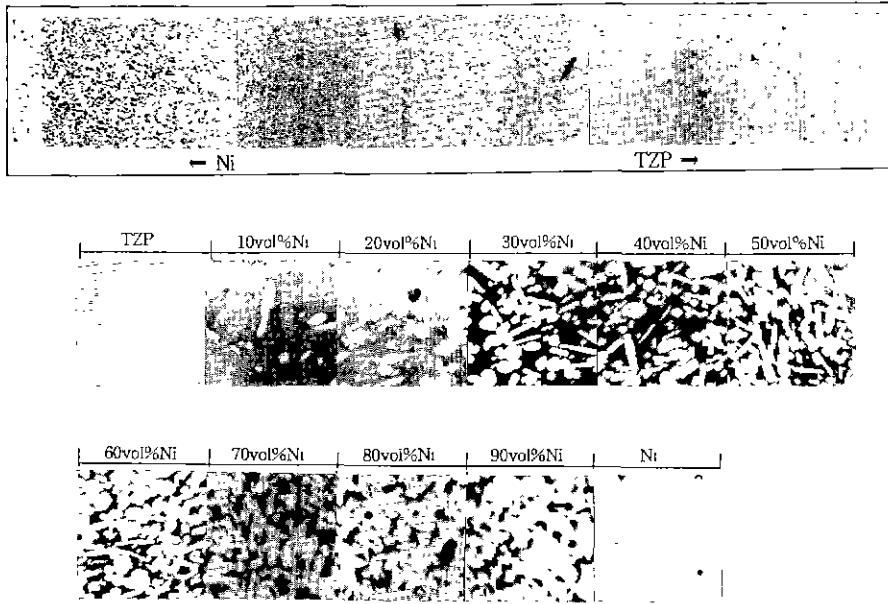


Fig. 10. A multilayer structure and microstructures of a sintered ZrO_2 /Ni-FGM.

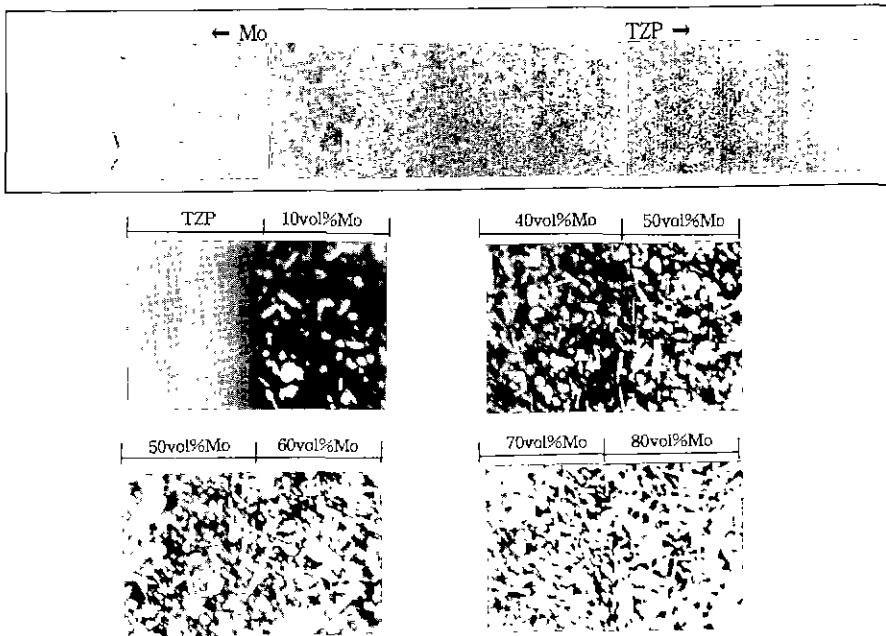


Fig. 11. A multilayer structure and interface structures of a sintered ZrO_2 /Mo-FGM.

구조를 나타낸다. 이러한 미세구조는 R. Watanabe 등이 이론적으로 설계한 미세구조와 일치한다는 것을 알 수 있고, Fig. 11에서 나타낸 TZP/Mo-FGM의 다중층 구조도 앞의 TZP/Ni-FGM과 유사한 구조를 가진다. Fig. 11과 Fig. 12에서는 TZP/Mo-FGM과 TZP/Ni-FGM의 계

면구조를 보여주고 있으며, 여기에서 나타나는 계면에서의 불연속성은 단계적으로 적층하여 제조하는 FGM의 단점으로 지적되고 있다.

소결수축속도 차를 제어하기 위해 hot pressing을 통해 제조한 10 vol%의 조성구배를 갖는 TZP/Ni-FGM의 다

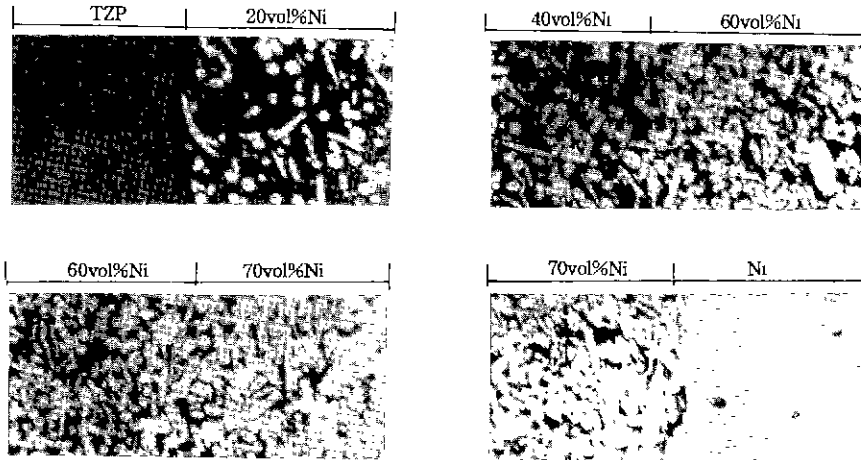


Fig. 12. Interface structures of a sintered ZrO_2/Ni -FGM.

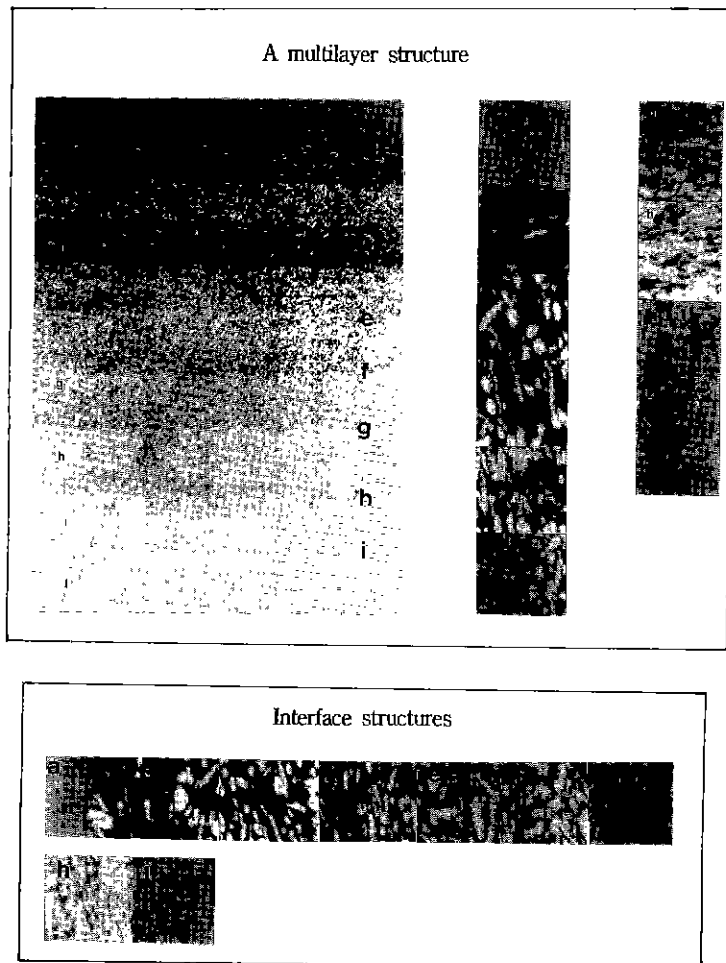


Fig. 13. A multilayer structure and interface structures of a hot pressed ZrO_2/Ni -FGM.

중층 구조와 계면구조를 Fig. 13에서 나타내었다. Hot pressing한 시험편의 미세구조는 금속입자들이 압력 부가방향에 수직한 방향으로 확산되어 네트워크를 형성하고, 계면에서의 조성불연속도 나타난다. 그외의 제반특성도 상압소결한 것과 유사성을 보여주고 있다. 그리고 미세구조 사진에서 전반적으로 기공들이 분포되어 있으며, 이들 기공은 FGM의 제조시 형성되는 열응력완화에 기여하게 된다.

4. 결 론

상압소결법으로 조성구배가 5 vol%와 10 vol%을 가지는 TZP/Ni·FGM 및 10 vol%를 가지는 TZP/Mo·FGM을 제조하였다. 이때 10 vol%의 조성구배를 갖는 TZP/Ni·FGM은 열팽창계수 차에 의한 응력과 소결수축속도 차에 의한 응력이 상반된 방향으로 형성되므로 금속부에서 쪼개짐(splitting)이 나타났으며, 조성구배를 5 vol%로 부여한 경우는 형성된 열응력이 상대적으로 적으므로 이러한 현상은 발생하지 않았다. 그리고 TZP/Mo·FGM은 열팽창계수 차와 소결수축속도 차에 의해 발생하는 응력의 방향이 같으므로 쪼개짐(splitting)은 발생하지 않았지만 휘어짐(warping)이나 절구채(frustum)등이 심하게 형성되었다. Hot pressing한 시험편에서는 소결수축속도 차에 의한 소결결함은 관찰되지 않았지만 여전히 열팽창계수 차로 인해 유기된 열응력으로 표면 균열(surface crack)이 생성되었다.

세라믹스와 금속의 소결수축율 차이는 TZP와 Mo는 약 14%, TZP와 Ni는 약 7%이었으며, 중간조성에서의 수축율은 연속적인 변화를 보였다. 밀도변화는 금속의 부피분율 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 그리고 경도는 소결밀도 및 출발원료의 특성에 영향을 받아 TZP/Mo·FGM이 TZP/Ni·FGM보다 상대적으로 높은 값을 나타내었고, 금속의 부피분율을 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

제조된 FGM의 미세조직들은 세라믹스 혹은 금속의 첨가량에 의존하면서 연속적인 변화를 보였으며 이러한 미세구조 변화는 이론적으로 설계한 구조변화와 일치함을 보여주었다.

REFERENCES

1. M. Nino and Y. Ishibashi, "傾斜機能材料の展望," 日

本複合材料學會誌, **16**(1), 14-21 (1990).
 2. Y. Shinohara, I. Shiota and R. Watanabe, "傾斜機能材料の合成," 日本複合材料學會誌, **17**(5), 179-185 (1991).
 3. M. Sasaki and T. Hirai, "Fabrication and Properties of Functionally Gradient Materials," The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan, **99**(10), 1002-1013 (1991).
 4. M. Niino, T. Hirai and R. Watanabe, "傾斜機能材料-宇宙機用超耐熱材料を目指して," **13**(6), 257-264 (1987).
 5. Wolfgang G.J. Bunk, "Advanced Aerospace Materials," The First International Symposium on FGM, 1-2 (1990).
 6. M. Koizumi, "Challenging to the Inhomogeneous Materials Production - Status and Aspects -," The First International Symposium on FGM, 3-4 (1990).
 7. T. Hirai and M. Sasaki, "相分布制御," *Ceramics*, **24**(10), 925-931 (1989).
 8. R. watanabe and A. Kawasaki, "Development of Functionally Gradient Materials via Powder Metallurgy," 粉體および粉末冶金, **39**(4), 279-286 (1992).
 9. D.P. Stinton, T.M. Besmann and R.A. Lowden, "Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques," *Ceram. Bull.*, **67**(2), 350-355 (1988).
 10. N. Shimoda, H. Hamatani, Y. Ichiyama and T. Saito, "Fabrication of PSZ/Ni Alloy FGM by Applying Low Pressure Plasma Spray," The 3rd IUMRS-ICAM-93 (1993).
 11. Y. Miyamoto, K. Tanihata, Z. Li, Y.S. Kang, M. Nambu and H. Murakawa, "Development of Symmetrical Functionally Gradient Materials by SHS/HIP Compaction," The 3rd IUMRS-ICAM-93 (1993).
 12. H. Takebe, T. Teshima, M. Nakashima and K. Morinaga, "Powder Processing Technique for Development of Zirconia-Nickel Functionally Gradient Materials," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(4), 387-391 (1992).
 13. M. Lee and M.P. Brun, *Cer. Sci Eng. Proc.*, p863 (1983).
 14. O. Kimura and T. Kawashima, "Analysis of Thermal Stress in a Ceramic-Metal Joint with Thermal Expansion Mismatch (IV) -having an interlayer of functionally gradient materials-," *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Met.* **37**, 116-119 (1990).
 15. Y. Itoh and H. Kashiwaya, "Residual Stress Characteristics of Functionally Gradient Materials," *J. Ceram. Soc Jpn.*, **100**(4), 476-481 (1992).