

自由曲面を有するセラミックスと金属の接合技術の研究

川原正弘*、高橋幾久雄*、米倉勇雄*
桑嶋孝幸*、橘秀一**、亀田和夫***

岩手県工業試験場機械金属部 化学部

Joining of Ceramics with Free Surface to Metals

KAWAHARA Masahiro, TAKAHASHI Ikuo, YONEKURA Isao,
KUWASHIMA Takayuki, TACHIBANA Shuuichi, KAMEDA Kazuo

セラミックスと金属の接合は熱膨張係数が異なることから、熱応力によってセラミックスに亀裂が発生する。熱応力を緩和するために、金属の接合面に銅を溶射し、曲面を有する4種類のセラミックスとろう接法で接合して、接合部の強さや冶金的構造を調べた。この結果、炭化珪素接合体はセラミックス内に亀裂が発生していたが、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素は健全に接合でき、溶射皮膜による熱応力緩和効果が認められた。

キーワード：接合 セラミックス アルミナ ジルコニア 炭化珪素 窒化珪素

1. 緒言

近年、機械や装置の高速化、大型化が進み、これに用いられる部品や部材はより過酷な条件で使用されるようになり、金属に代わって、セラミックスを必要箇所に必要厚さだけ張り付けることができる接合技術の開発が望まれている。

セラミックスと金属の接合方法は拡散接合法やろう接法などで行われているが、接合の容易さから本研究ではろう接法について検討を行った。ろう接法において必要とされる要素は、①セラミックスと金属の熱膨張係数の差異に起因する熱応力の緩和、②セラミックスとろうのぬれ性、③接合部の信頼性の確認、に集約される。本研究は、①に対しては金属基材の接合面に溶射皮膜による熱応力緩和層の形成、②に対しては活性金属ろうの採用、③に対しては接合体の破壊試験と非破壊試験による品質確認、によって解決することを狙いとしている。

機械や装置の部品や部材の形状は平面もあるが、エンジンやバルブ、金型、ガイドローラーなど曲面も多い。本研究は酸化物系セラミックスであるアルミナとジルコニア、非酸化物系セラミックスの炭化珪素と窒化珪素を用いて、曲面の接合技術について検討した。

2. 実験方法

接合に用いたセラミックス基材はアルミナ、部分安定化ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素の4種類で、その形状は接合強さ測定用として、図1に示す接合面が単純曲面型を、接合性を調べるために、自由曲面型と波型を用いた。これらのセラミックスの物性値を表1に示す。

接合に用いた金属基材はS50C材で、熱膨張係数は $15.1 \times 10^{-6}/K$ である。形状は単純曲面型の接合相手基材は長さ25mm、幅と厚さはセラミックスと同じで、接合面はR4.5mmに機械加工し、溶射を行った後に、R3.5mmに機械加工して作成した。自由曲面型や波型の金属基材は3次元座標測定装置を用いて、形状と寸法を測定し、コンピューターで加工データを作成した後に、マシニング

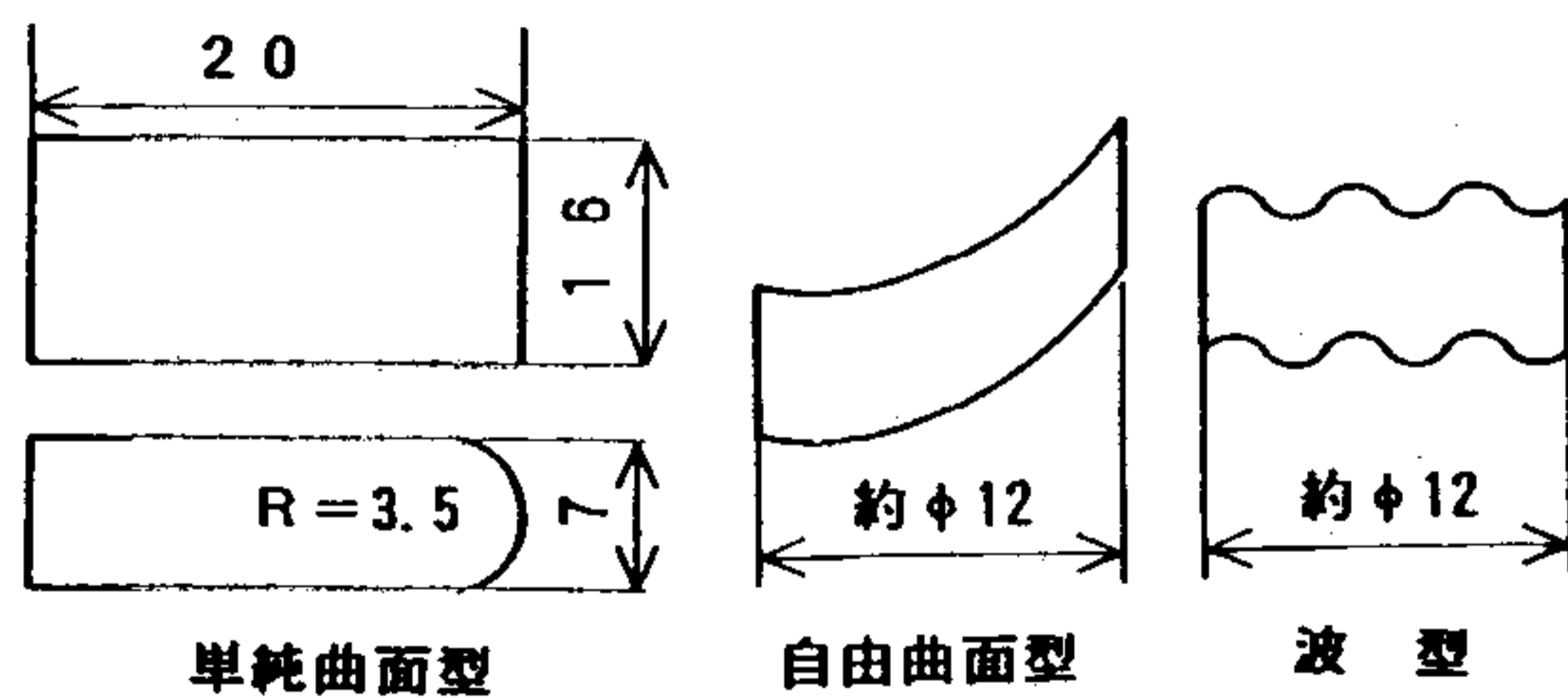


図1 セラミックスの形状寸法

現在 *	岩手県工業技術センター 金属材料部	岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2
**	岩手県工業技術センター 化学部	岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2
***	岩手大学工学部材料物性工学科	岩手県盛岡市上田 4-3-5

表1 セラミックスの物性値

セラミックス	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiC	Si ₃ N ₄
密度(g/cm ³)	3.8	6.0	3.0	2.8
4点曲げ強さ(N/mm ²)	588	735	372	490
熱膨張係数(X10 ⁻⁵ /K)	8.2	11.0	4.0	3.5

センターで旋削加工をし、この面に溶射を行って作成した。直径はセラミックスと同じで、長さは40mmである。

金属基材への溶射は図2に示す減圧プラズマ溶射装置を用いて、雰囲気圧力13.3kPaで行った。溶射の積層方法は下地溶射材料のニッケルクロムと熱応力緩和効果の高い銅の粉末供給割合を積層順に、表2に示すように変化させる、いわゆる傾斜材料化させる漸変溶射で行った。溶射皮膜の厚さは約1mmになるようにパス数を調節した。溶射材料の組成と粒径を表3に、溶射条件を表4に示す。溶射後に溶射皮膜がセラミックスと接合面が合致するように機械加工やヤスリ加工をして、623~673Kで水素還元を施し、接合に供した。

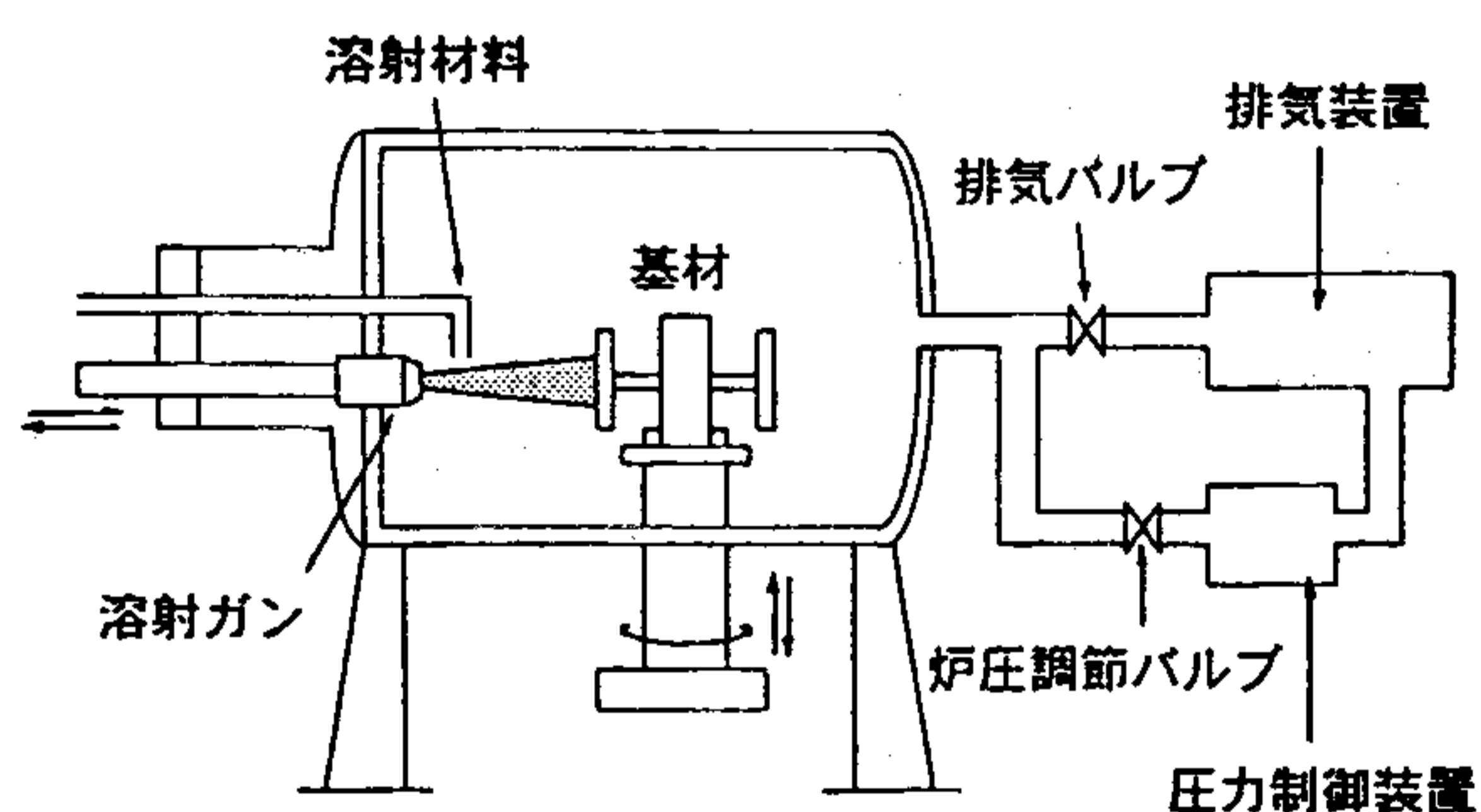


図2 減圧溶射装置の概略図

表2 漸変容射の積層方法

溶射材料	粉末供給量 (g/分)						
	パス数 (回)						
	1	2	3	4	5	6	7~22
Ni-Cr	60	50	40	30	20	10	0
Cu	0	10	20	30	40	50	60

表3 容射材料の組成 (wt%) と粒径

溶射材料	組成	粒径 (μm)
Ni-Cr	80% Ni-20% Cr	53~10
Cu	>99% Cu	63~15

表4 容射条件

因子	条件
作動電流 (A)	600
作動電圧 (V)	65
一次ガス流量 Ar (ℓ/分)	82
二次ガス流量 H ₂ (ℓ/分)	9
ガン移動速度 (m/分)	45
溶射距離 (mm)	250
ピッチ (mm)	3

接合に用いたろう材は銀と銅の共晶組成にチタンを含有した活性金属ろうで、曲面の接合に適したペースト入りの粉末ろうを用いた。このろう材の化学組成を表5に示す。ろう材の熱重量及び示差走査熱量測定結果を図3に示す。昇温速度はいずれも6K/分である。ペーストは365~449Kで気化する成分と556~714Kで気化する成分の2種類が存在している。また、ろう材中に占めるペースト分の重量割合は8.8%になっている。熱量測定結果からろう材の固相線温度は1049K、液相線温度は1062Kになっている。

表5 ろう材の化学組成 (wt%)

Ag	Cu	Ti
69.9	27.5	2.54

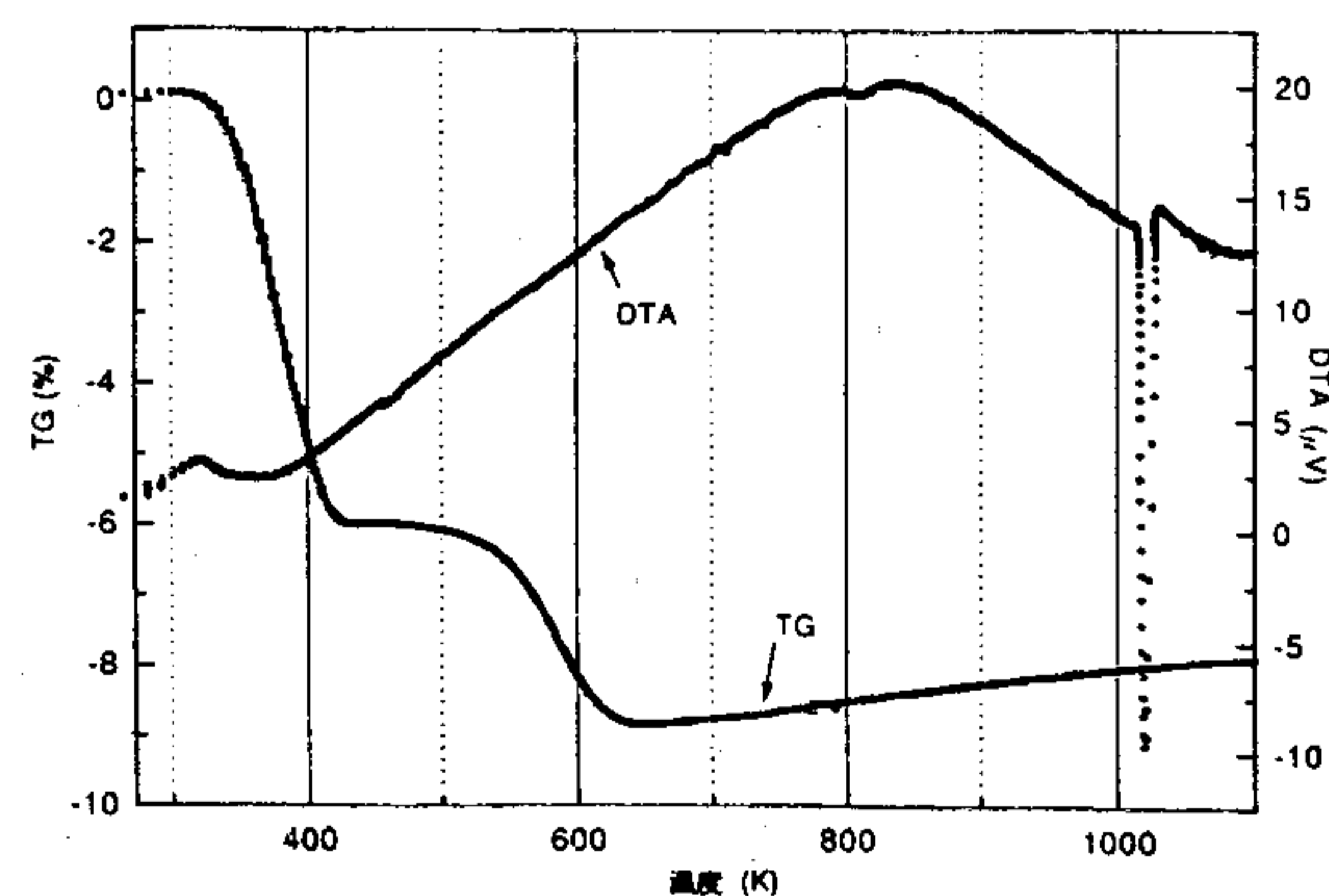


図3 ろう材の熱重量及び示差走査熱量測定結果

ろう接は真空加熱炉を用いて、黒鉛ブロックを加工した治具で、セラミックス基材の上に金属基材を保持して行った。ろう接の熱サイクルは図3の結果とろう材中のチタンは約473K以上で酸化が始まることを考慮して、図4に示す熱サイクル、すなわち、昇温423Kまではアルゴンガスフローで、それ以上の温度では真空雰囲気、それぞれ昇温速度6K/分で加熱した。最高加熱温度は1073Kで、保持時間は10分とした。冷却は773Kまでは2K/分、それ以下は炉冷である。

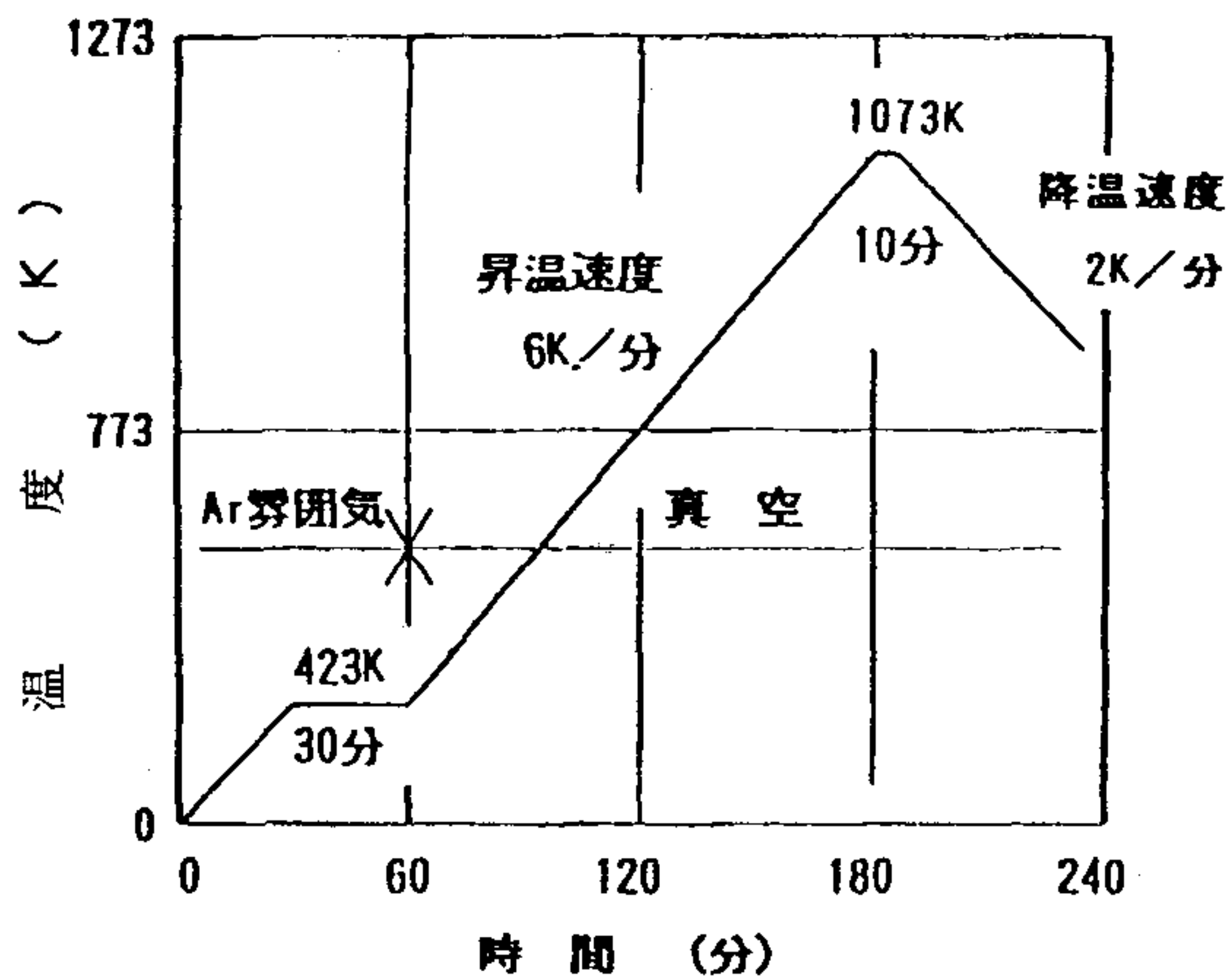


図4 ろう接の熱サイクル

単純曲面型の接合体は、主として4点曲げ試験法で接合強さを測定するためのものであるが、セラミックス基材の強さのバラツキが大きいために、各セラミックスともに約20体接合した。接合体は精密切断機で切断し、#325のダイヤモンド砥石で研削加工して、厚さ5mm、幅6mmに仕上げ、JIS R 1610の4点曲げ強さ試験法で接合強さを測定した。同時にAE計測を行い、破壊の進行を調査した。また、EPMAによる接合界面の分析、X線回折装置によるセラミックスとろうの化学的反応の形態調査を行った。

自由曲面型と波型の接合体は主として断面の観察を行うもので、各セラミックスともに2体ずつ接合した。この接合体は精密切断機で接合部の中心部を切断し、ダイヤモンドラッピング盤で研磨して、SEM像による断面観察及び微焦点X線回折装置を用いて、接合部断面の金属基材部分の残留応力の測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3-1 接合体の4点曲げ法による接合強さ

炭化珪素接合体のほとんどはろう接時に炭化珪素基材の接合部近傍に接合面に沿って亀裂の発生が認められた。炭化珪素は熱膨張係数が小さいために熱応力が発生し易いことと、強さが低いことの相乗効果で亀裂が発生したと思われる。このため、黙視で亀裂の発生していないと思われる数点を選んで、その他のセラミックスの接合体は黙視で外部欠陥が認められない5~10体を選んで、4点曲げ試験を行った。

4点曲げ法による接合強さの測定結果を図5に示す。炭化珪素接合体は小さな荷重で簡単に破断した。黙視で亀裂は認められなかったが、微細な亀裂が発生していることも懸念される。また、亀裂が発生しなくても残留応力が高いことも考えられる。

ジルコニア接合体はろう接で亀裂の発生は認められず、熱膨張係数が大きいことと、強さが高いことに起因して、4点曲げ強さは高くなっている。破断箇所を調べると、比較的強さの高い接合体の場合はジルコニア基材とろうの界面、強さの低い場合はセラミックス内で破断している。強さのバラツキが大きいのはセラミックスの強さのバラツキ範囲が広いためである。

アルミナや窒化珪素接合体はろう接で一部亀裂の発生が認められたが、大部分は健全に接合していた。アルミナや窒化珪素接合体の破断箇所はセラミックス内で、接合強さはジルコニアに比べて低くなっている。アルミナは表1に示すように、ジルコニアよりも熱膨張係数が小さく、4点曲げ強さも低いために、また、窒化珪素は熱膨張係数が更に小さいが、4点曲げ強さがアルミナに比べて高いために、このような結果になったと考えている。

疲労試験機に4点曲げ試験の治具を固定して、各セラミックス接合体の曲げ試験を行いながら、AE計測をした。荷重速度は10mm/分である。ジルコニアと窒化珪素の結果を図6に示す。横軸は時間、縦軸の1は荷重、2は単位時間内のAE信号発生回数である。セ

セラミックスの種類	4点曲げ強さ (N/mm ²)						
	0	100	200	300	400	500	600
Al ₂ O ₃		■					
ZrO ₂				■			
SiC							
Si ₃ N ₄		■					

図5 接合体の接合強さ

ラミックスの種類によって、縦軸のフルスケールが異なっているが、荷重とAE信号の関係から破壊の形態を調べてみると、アルミナや炭化珪素はジルコニアと同じ経過を示し、荷重がかかりはじめると急速にAE信号を発するので、早い時点で破壊が始まり、最大荷重あるいはその直後にAE信号発生回数が最大になり、破断することを示している。窒化珪素は最大荷重の2/3位の荷重になってAE信号を発していることから、小さい荷重では亀裂の発生が生じないことを示している。また、窒化珪素は短時間で破断荷重に到達していることから、セラミックスの変形能が小さいことも推察される。

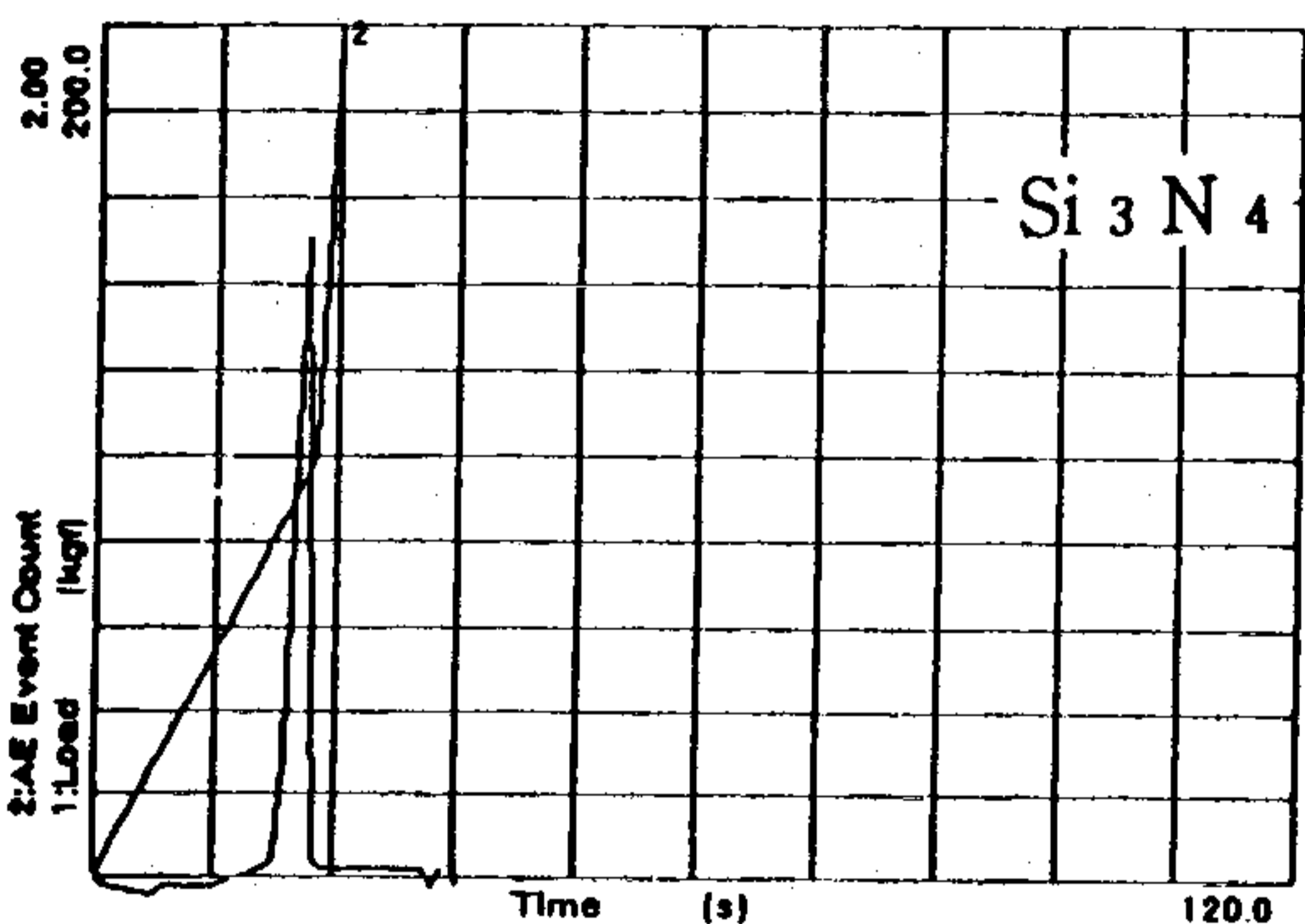
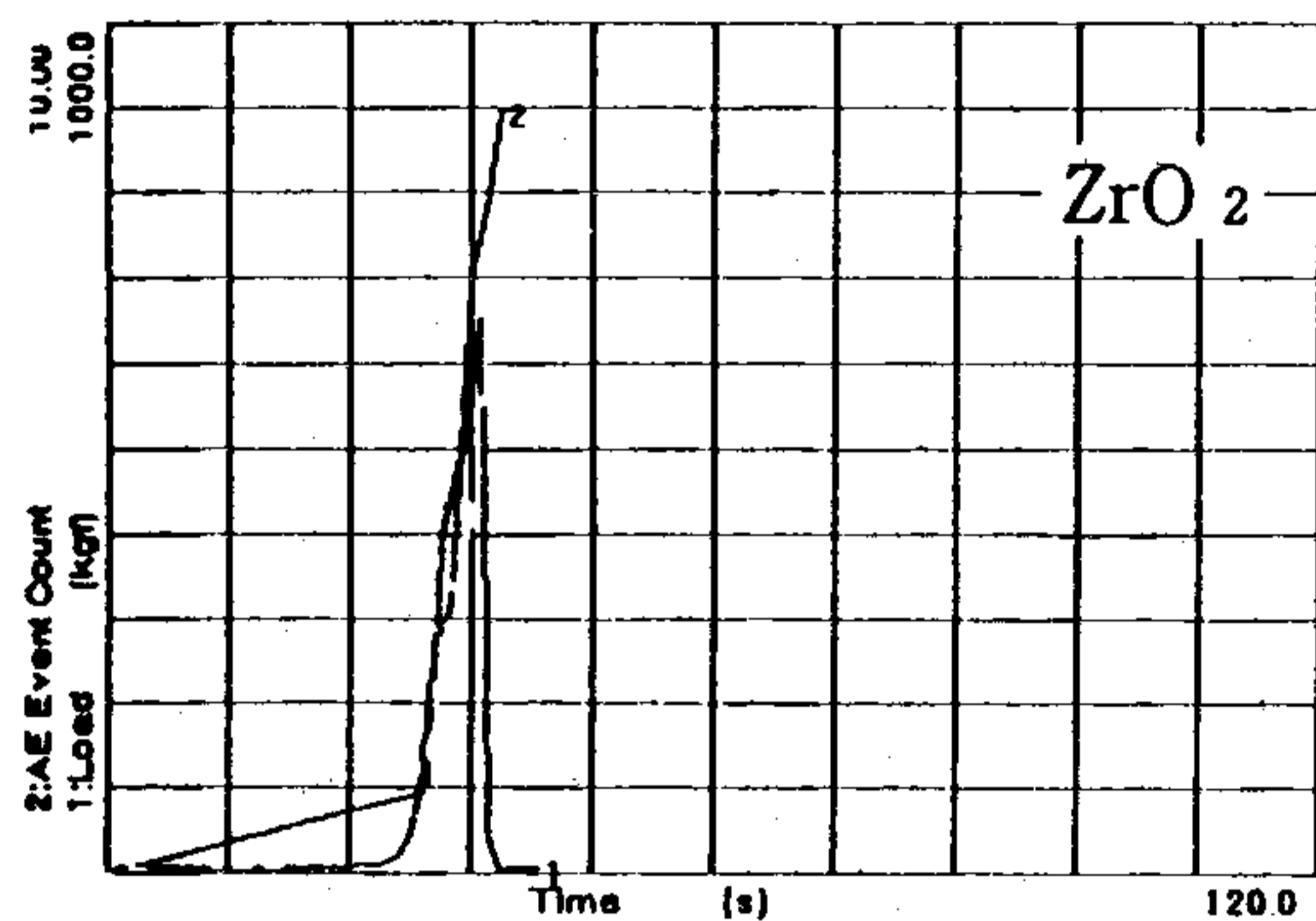


図6 単純曲面型接合体の曲げ試験時のAE計測結果

3-2 マクロ写真やSEM像による断面観察

単純曲面型、自由曲面型及び波型の接合体の断面観察結果を図7～図9に示す。図7は単純曲面の接合部断面のマクロ写真であるが、写真の左から金属基材、溶射皮膜、ろう接部、セラミックス基材の順になっている。アルミナ、ジルコニア、窒化珪素は容易に接合できたが、炭化珪素はこのような、亀裂の発生しない接合は数点のみであった。図8はアルミナとジルコニアの自由曲面型及び波型の接合部断面のSEM像である。接合部の端部には未溶着部が認められたが、中央部は健全に接合されていることが判る。このことはセ

ラミックス基材の曲面と金属基材の曲面が完全に一致しなくても溶射皮膜のろうと接する部分が溶融して、また、ろうの厚さが変化して、両基材の曲面が合致して接合できることを示している。しかし、ろうの厚さは厚い部分で約0.3mmになる。

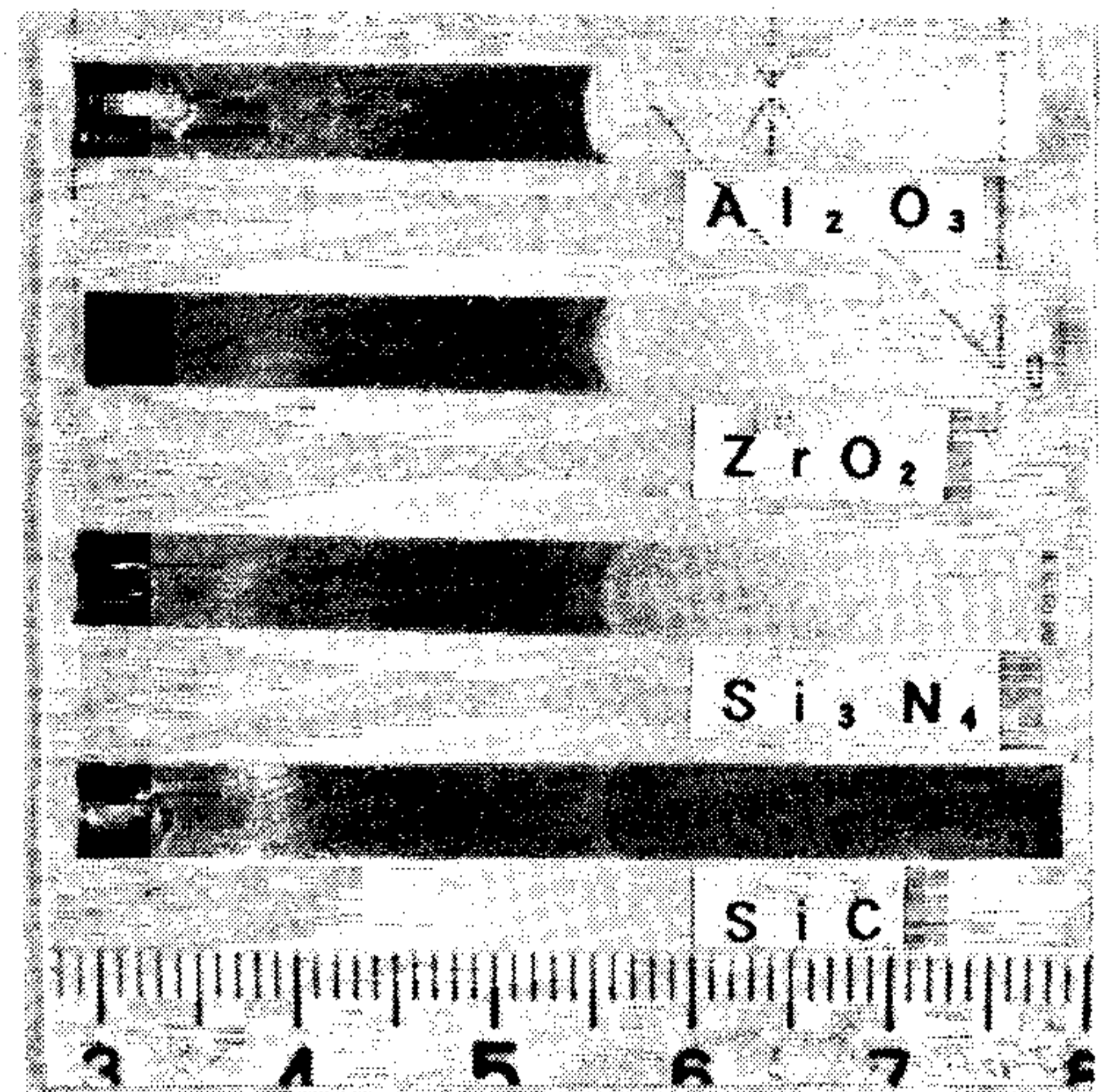


図7 単純曲面型接合部のマクロ写真

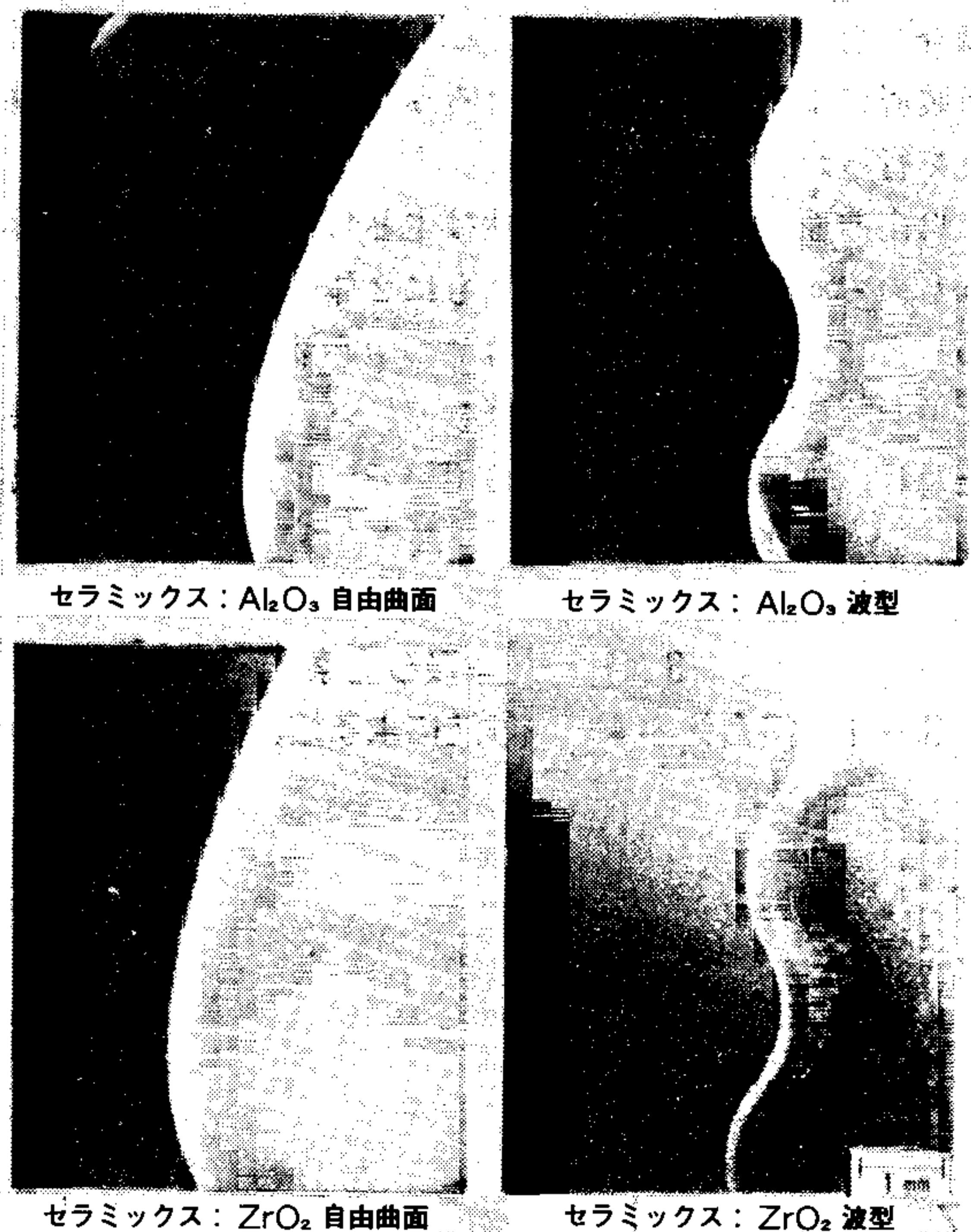


図8 セラミックスと金属の接合断面のSEM像

図9は炭化珪素と窒化珪素の自由曲面型及び波型の接合部断面を示している。炭化珪素接合体は自由曲面型及び波型共にろう接時に亀裂が発生して、断面切断時に破断しているため、炭化珪素は接合部から3mm程

度の厚さしか残っていない。窒化珪素接合体は接合部の端部に未溶着部が認められたが、中央部は健全に接合している。波型の接合において、金属基材の機械加工で工具干渉により、セラミックスの波型形状と一致せず、1mm近く隙間が生じる箇所もあったが溶射皮膜の溶融とろうの浸透によって、内部欠陥のない接合が可能であることが判明した。

同様にアルミナ、ジルコニア、炭化珪素接合体の断面の線分析結果でも、反応層にチタンのピークが認められた。同じ手法でチタンとそれぞれのセラミックス粉末を混合加熱して、X線回折法で定性分析した結果、アルミナではTiO、ジルコニアではTi₂O、炭化珪素ではTiC、Ti₅Si₃が確認された。反応層の生成物はこれらであると推定している。

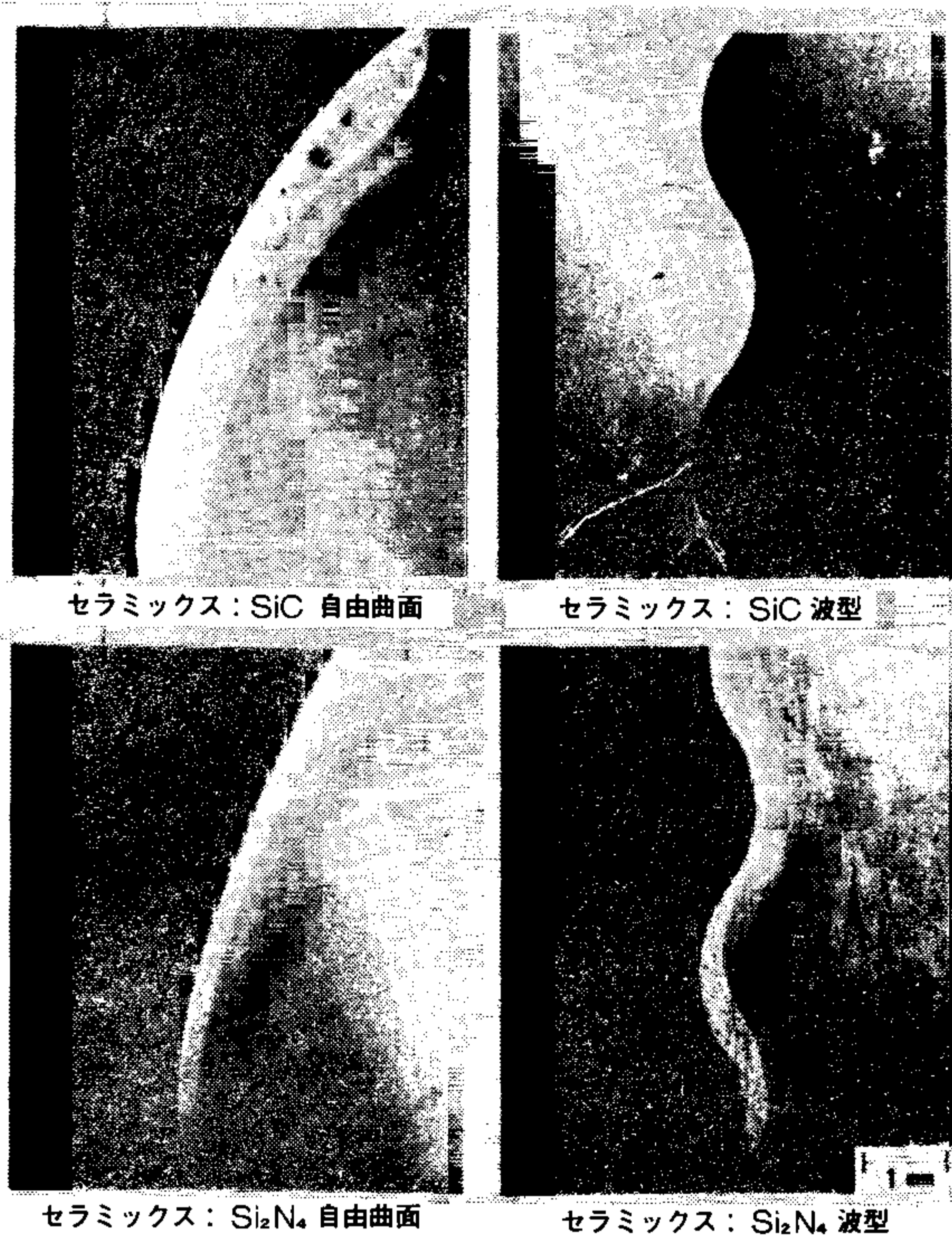


図9 セラミックスと金属の接合断面のSEM像

3-3 セラミックスとろうの反応層の同定

酸化物系セラミックスとろう間の反応層を同定するためにEPMAで単純曲面の接合体断面の線分析を行った。反応層の厚さは薄ければ薄いほど接合強さがたかくなると言われているが、ろう接の加熱温度を低く抑えているので、いずれのセラミックスも反応層の厚さは5μm以下になっている。窒化珪素接合体の組成像と線分析結果を図10に示す。反応層内にチタンが凝縮している。また、反応層のセラミックス側ではチタンのX線量が増大するにしたがって、珪素のX線量が減少し、X線量を示す曲線が互に交差している。このことから反応層にチタンと珪素の化合物が生成していると考えられる。

図11は窒化珪素粉末とチタン粉末を重量比1:1に混合して、プレス成形し、1223Kまで加熱した後、X線回折法で定性分析した結果を示している。窒化珪素の他にTiN、Ti₂N、Ti₅Si₃が確認された。反応の生成物はこれらであると考えている。

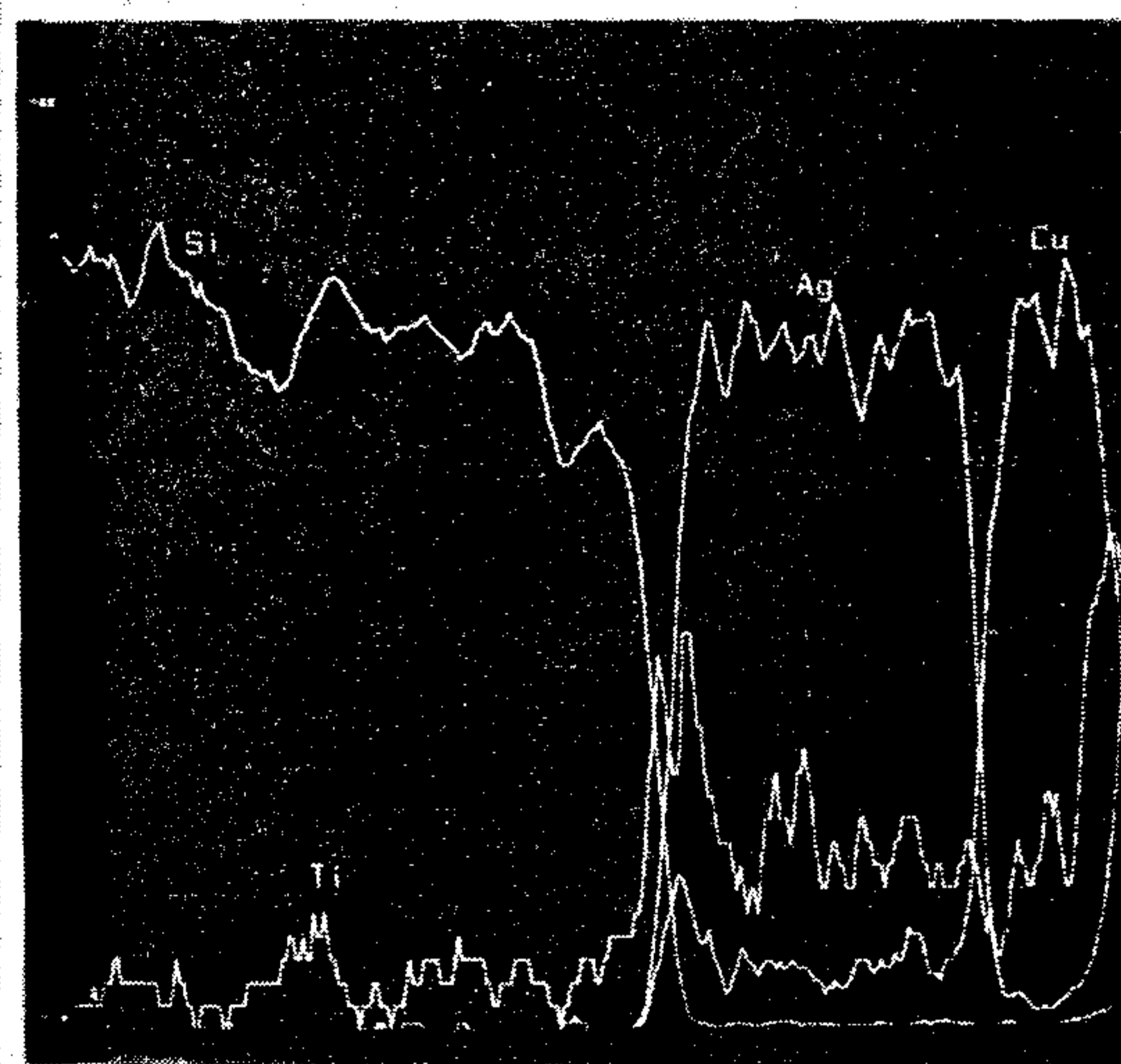


図10 窒化珪素接合体断面の組成像と線分析結果

3-4 接合部の残留応力

自由曲面接合体断面の接合部から1mm金属基材内側に入った箇所のX方向(図の横方向)の残留応力を微焦点X線回折装置を用いて、測定した結果を図12に示す。横軸は接合線中心を0として、外周部への距離を示している。炭化珪素接合体はいずれもろう接時に亀裂が発生していたので、残留応力の測定はできなかった。残留応力は圧縮で、中央部、外周部共にほぼ一定の応力になっている。これは平面の接合体の残留応力

測定結果⁽¹⁾、中央部の応力が約200MPaに対して、外周部の応力が約300MPaと外周部ほど残留応力が高くなる傾向を示しているのに対して、金属基材が凸型の曲面の接合体は外周部の残留応力が低下することを

示している。溶射皮膜の厚さは一定でも、曲面の場合はY方向の皮膜厚さが外周部ほど厚くなるためと思われる。

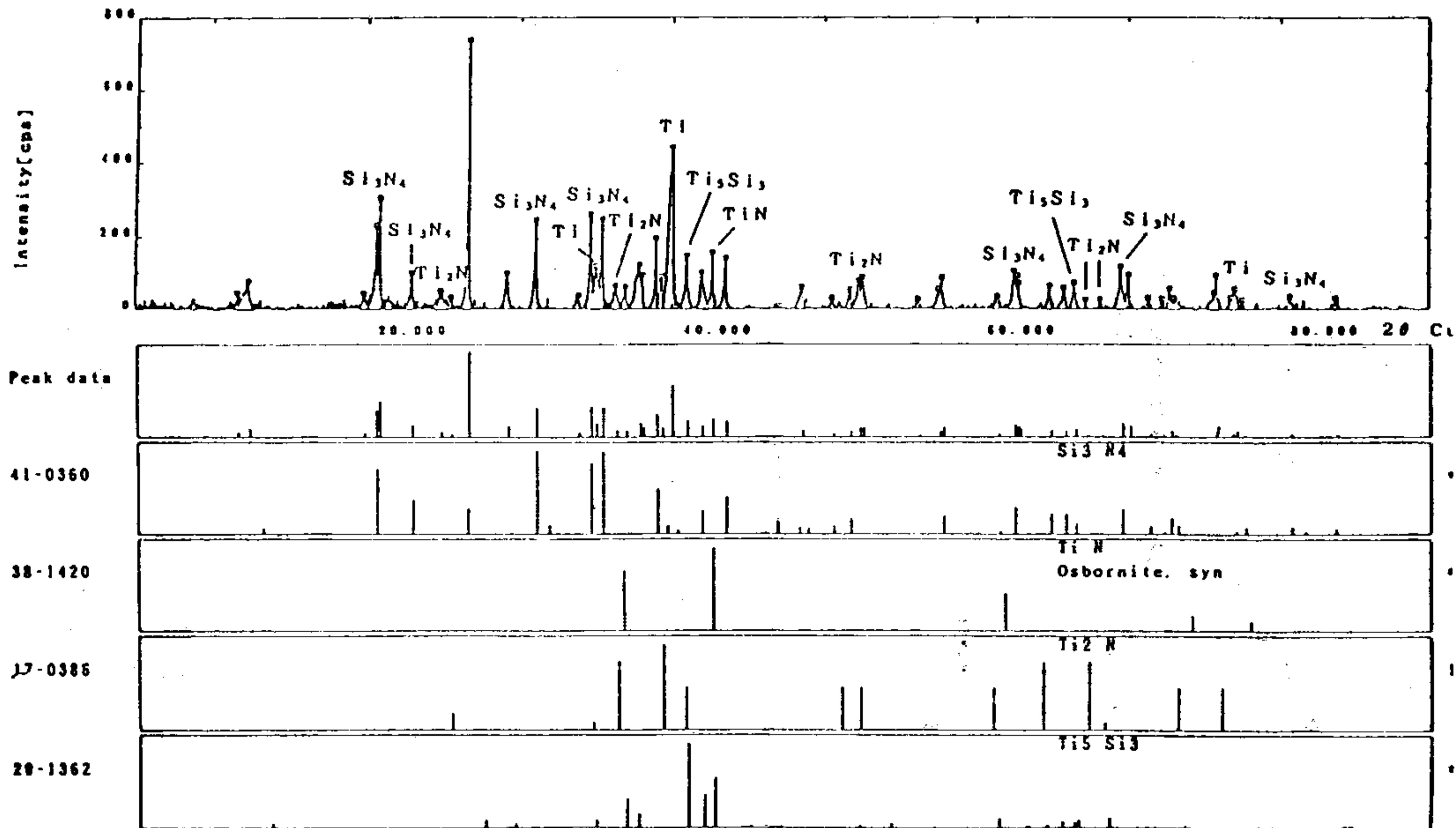


図11 窒化珪素とチタン混合粉末の加熱後のX線回折法による定性分析結果

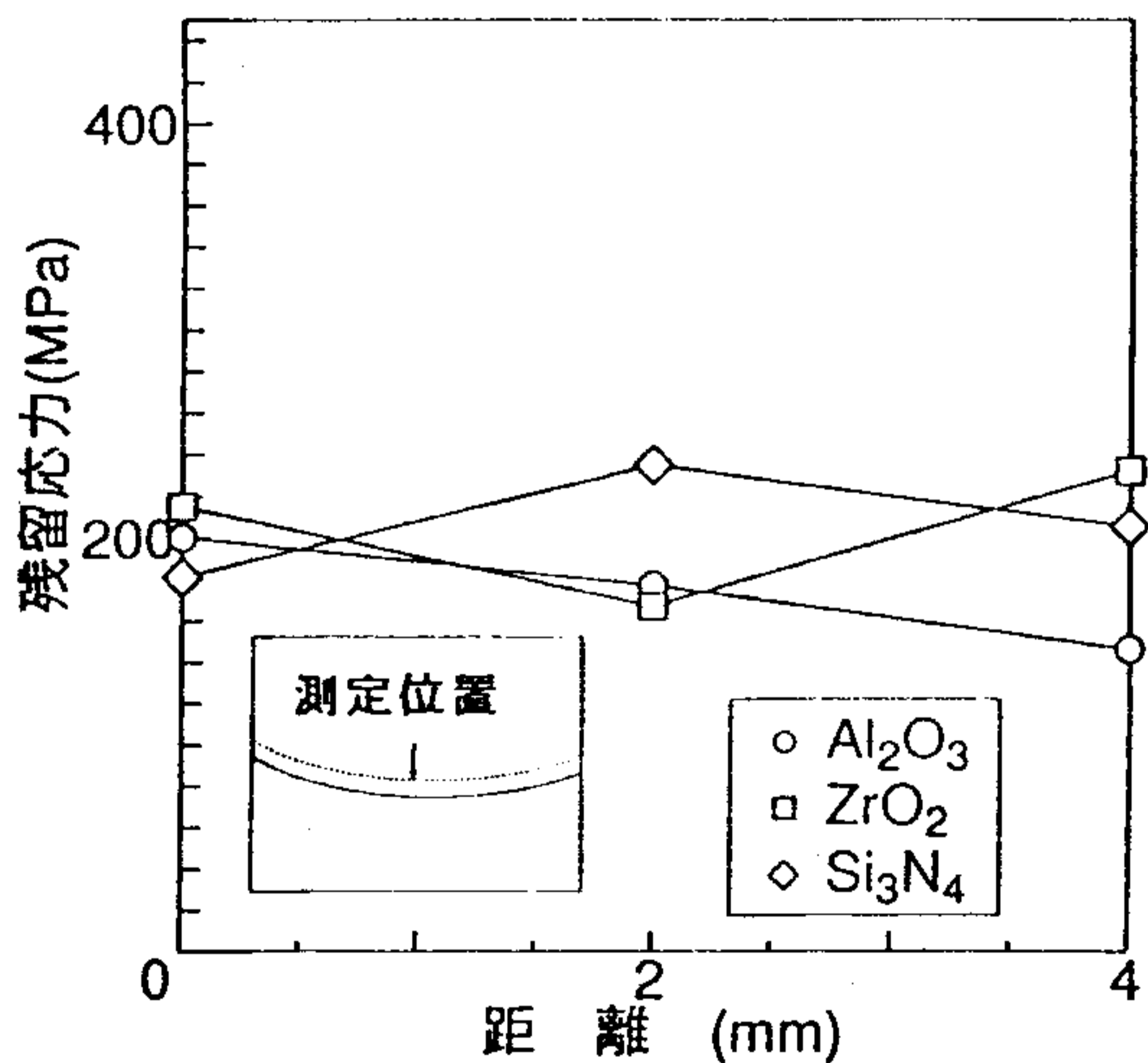


図12 自由曲面型接合体の残留応力

4. 結 言

曲面を有するセラミックスと金属の接合に関して検討した結果を総括すると、

- (1) 金属基材に溶射皮膜による熱応力緩和層を形成して、4種類のセラミックスと炭素鋼の曲面接合を、ろう接法で行った結果、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素と炭素鋼の接合は、両基材の曲面が完全に一

致しなくても、溶射皮膜の溶融とろうの浸透で、完全に合致した接合ができることを明らかにした。

- (2) 炭化珪素と金属の接合は炭化珪素の熱膨張係数が小さいことと、強さが低いことの相乗効果で、接合時にセラミックス内に亀裂が入り、接合は不可能であった。
- (3) 曲面接合体の4点曲げ法による接合強さは、ジルコニア接合体が250~550N/mm²と高く、アルミナと窒化珪素接合体は100~250N/mm²になるのに対して、炭化珪素接合体は約10N/mm²と弱く、このことから炭化珪素の接合は不可能であることが判った。
- (4) セラミックスとろうの界面には反応層が生成しているが、その反応層の主たる生成物を明らかにした。
- (5) 接合体の残留応力は圧縮の約200MPaで、平面の接合と異なることを明らかにした。

本研究の遂行に協力をいただいた当時岩手大学学生山田浩司君に感謝します。

参考文献

- (1) 川原等、自由曲面を有するセラミックスと金属の接合技術の研究、東北・北海道ブロック広域共同研究成果集、1992、22-33