

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18246

研究課題名(和文) セラミックス微粒子ペーストを用いた耐熱部材の高信頼性異材接合

研究課題名(英文) Dissimilar Heat-Resistant Materials Bonding Using Paste-Like Ceramics Powder

研究代表者

小濱 和之 (KOHAMA, Kazuyuki)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：00710287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Si系セラミックスや高融点金属などの先進耐熱材料を直接接合できれば非常に耐熱性の高い構造物の製造が可能になると考えられるが、極めて高い接合温度が必要となる場合が多い。本研究では、接合部へのセラミックスペースト塗布や直接通電接合などを用い、材料とプロセスの両面からの検討を加えることで、従来よりも大幅に低い温度で接合可能でありながら、得られた接合体は高温で使用可能であるような、高信頼性異材接合法の開発に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：Realizing refractory joint structures for high-temperature applications requires reliable joining methods for advanced heat-resistant materials such as Si-based ceramics and refractory metals. Brazing is widely used for joining such materials, but filler metals degrade the joint high-temperature reliability. Although direct diffusion bonding is one of the possible methods, its practical utilization is limited because of extremely-high bonding temperatures. This study aims at the development of low-temperature bonding process to join heat-resistant materials while maintaining high-temperature reliability of the joints. From the viewpoints of materials science and process design, paste-like ceramic powder was selected as the insert material to reduce bonding temperature. The refractory joints were produced by this method due to formation of bonding layer consisting of the ceramic materials, while the bonding temperature was much lower compared with other existing methods.

研究分野：接合

キーワード：異材接合 セラミックス 耐熱部材 粉末 融点降下 液相焼結 等温凝固

1. 研究開始当初の背景

ターボチャージャー等のローター用耐熱部材の軽量化のため、従来材の Ni 基超合金よりも高比強度で耐熱・耐酸化性に優れた Ti-Al 系合金や Si 系セラミックス複合材の適用が検討されている。しかしこれらの材料による大型・複雑形状部材の作製は困難であり、棒や板などの単純形状部材の接合・組み立てを実現することで、プロセス簡便化や低コスト化、量産化などが必須である。また、回転軸となる高耐磨耗性鋼棒など汎用材料との異材接合が必要となる場合もある。現状では Ag, Ti, V, Cu 基などの金属ろう材を用いた同材・異材接合が多く報告されているが[1]、接合部に金属ろう材が残存するため、耐熱・耐酸化性の劣化が懸念される。

2. 研究の目的

本研究では、セラミックス微粒子ペーストを用いた耐熱部材の高信頼性接合法を検討する。鋼材等との異材接合への適用も可能となるよう低温接合を可能としつつ、得られた接合体は高温での使用が可能であるような接合法の確立をめざす。具体的には、接合部にセラミックス微粒子ペーストを塗布したのち、加熱・保持し、厚さ数 μm 以下の薄いセラミックス焼結層の形成により接合する手法を提案する。本法により、上記のような金属ろう材に起因する問題を克服しつつ、接合部の強度・靱性の向上と耐熱・耐酸化性の維持を試みる。これらが達成可能な微粒子材料やペースト作製条件、適切な焼結助剤、接合プロセス条件範囲等を明らかにして本法の有効性を示すとともに、セラミックス焼結層を介した接合機構を材料学的視点から解明する。

3. 研究の方法

被接合材として TiAl 合金、低炭素鋼、中炭素鋼、SiC 焼結体、 Si_3N_4 焼結体を用い、インサート材として、Si 粉体、TiC 粉体、Al 粉末などを混合してペースト状にしたものを用いた。ペーストは粉末をポリエチレングリコール中に分散させて作製した。放電プラズマ焼結 (SPS) 装置によるパルス通電加熱を用いて、保持温度 800~2000、保持時間 0~60 分で接合を行った。比較実験として、ペーストを用いない直接接合や、その他セラミックスの接合も行った。得られた接合体の接合強度を室温で評価した。また、接合部の断面および試験後の破断面の微細組織や元素分布などを光学顕微鏡や電子顕微鏡等で観察し、接合強度との関係を明らかにした。

4. 研究成果

(1) TiAl/鋼材, SiC/鋼材の異材接合

TiC/Al 混合粉末ペーストを用い、SiC 焼結体または TiAl 合金と、中炭素モリブデンクロム鋼である SCM440 を接合した。Al は TiC の融点を降下させるため液相焼結による接合層

緻密化に寄与する一方、蒸気圧が高いため接合時の高温保持時に真空中へ蒸発・除去されると考えられる。このため接合温度を低減できると同時に接合後の接合部の耐熱性を高温維持することが可能と期待される。上記の混合ペーストを用いることで、接合部に TiC 焼結層が形成され、接合可能だった。一方、母材同士の熱膨張差に起因する接合界面近傍の熱応力を、TiC 焼結層の存在によりある程度緩和できることがわかったが、TiAl 合金や SiC 焼結体中の微小なクラックの発生等を完全に抑えることはできず、接合部の強度が低く、まとまった成果 (学会発表等) には至らなかった。

一方、SPS 装置の特徴を活かして TiAl 合金と鋼材の直接拡散接合を試みた。SPS 装置は試料やグラファイト治具へ直接パルス通電することで高速昇温し短時間で接合するとともに、界面近傍での局所的ジュール発熱により、試料全体としては低温での接合が期待できる。接合時には試料と周囲のグラファイト治具との熱膨張差に起因する圧縮応力を付加した。上記の SCM440 と低炭素鋼である SS400 の 2 種類の鋼材を用いて、界面微細組織形成や接合強度への影響を調査した。接合前の SCM440 の微細組織は焼き戻しマルテンサイト、SS400 はフェライト・パーライト混合組織だった。いずれの試料でも、0~60 分の保持時間において 600°C という低温で接合できた。接合後、TiAl 合金はほぼ無変形だったが、鋼材試料に長さ方向の圧縮塑性ひずみがみられ、SCM440 よりも SS400 試料の方がひずみは大きかった。図 1 に室温せん断試験の結果を示す。いずれの TiAl/鋼材試料も、室温せん断強度は、保持時間 20 分までは保持時間とともに増大し、20 分以上で平均的にほぼ一定となった。TiAl/SS400 試料のせん断強度は最大でも 100 MPa 程度だったのに対し、TiAl/SCM440 試料はいずれもそれより高く、250 MPa 以上の高強度を示すものもあった。TiAl/SCM440 試料の破断面では、SCM440 側に Ti や Al 等が、TiAl 側に Fe 等が付着していたが、TiAl/SS400 試料の破断面では、どちら側も平坦で付着物がほとんどなかった。このことから TiAl/鋼材の界面の接合強度が異なると示唆された。そこで界面近傍の鋼材微細組織を詳細に観察したところ、SS400 試料の組織は不均一で界面に凹凸が見られた。一方、SCM440 試料では界面に凹凸は観察されず、鋼材部に微細な炭化物が析出しており、組織は比較的均一であった。また、電子線後方散乱回折法で観察すると、SCM440 試料では特に界面近傍のごく狭い範囲 (~1 μm 程度) にひずみが集中していた。さらに透過型電子顕微鏡では、SCM440 試料では界面から 500 nm 程度以内の層状の範囲で微細な再結晶粒が見られた。また、両試料の界面に自然酸化膜由来と考えられる酸化層が観察されたが、特に TiAl/SS400 試料では酸化層が厚く、空隙が存在していたのに対し、

TiAl/SCM440 試料では酸化物層は薄くなっており、空隙は見られなかった。このように、SCM440 試料は SS400 試料よりも界面が密着しており、接合時にパルス通電による抵抗発熱が促進され局所的に高温となったと示唆された。この原因が接合前の鋼材の接合面の表面状態の差である可能性があるため、原子間力顕微鏡を用いてその表面形状を測定した。同様に研磨したにも関わらず、SS400 試料には複数の突出部が見られたが、SCM440 試料は比較的平坦だった。突出部はセメントイト部分であり、研磨時にフェライト組織部分との硬度の違いから研磨時に残存したと考えられる。この結果から、TiAl/SS400 界面に比べて TiAl/SCM440 界面では接触面積が大きく、パルス電流の経路が増加し、局所発熱が促進されたと考えられる。本研究ではパルス電流によって接合部近傍が局所的に高温になることで、試料全体の温度としては 600°C という低温で、室温せん断強度が最大 250 MPa 以上の高強度の TiAl/SCM440 の接合を達成できた。界面の接触面積が大きくなるように、接合面を平滑にすることで、局所的な発熱を促進させることができると考えられる。

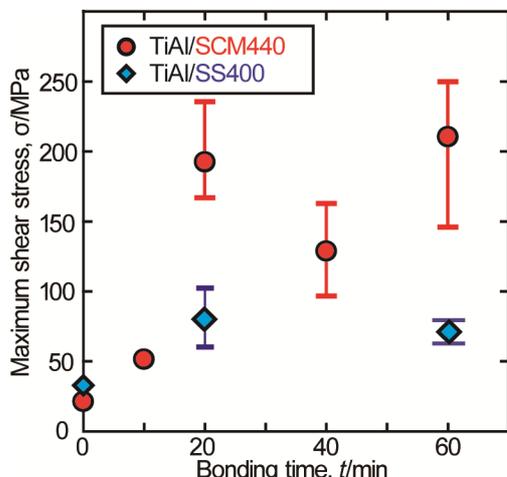


図1 600 で接合した TiAl/鋼材の室温せん断強度の保持時間依存性。

(2) W/Ta 異材接合

V・VI 族の高融点金属の異材接合に取り組んだ。W は融点が 3378°C と高く、1000~1300°C 程度の高温環境下での機械的強度に優れているが、脆性-延性遷移温度が高く室温付近であっても脆性材料であり、また高温では耐食性が劣るなどといった問題がある。それに対し Ta は融点が 2296°C と高く、低温での延性が高い、耐食性に優れている、といった特性を持っている。これらの金属は熱膨張係数差が比較的小さく、熱応力による接合部の割れなどの欠陥が生じにくい。また、特に W の欠点を補い有効活用するために W と Ta の接合による複合化が期待されているが [2-4]、母材が劣化しないよう 1300 以下で接合しつつ、1300 程度の高温に耐えられる接

合体を作ることが望ましく、本研究で提案するセラミックスペーストを用いた低温接合の効果を実証しやすいと考えた。具体的手法としては、W と Ta の丸棒を用い、Si/Al 混合粉末ペースト中の初期 Al 組成を 0~10 at.% と変化させ、接合温度 1200 もしくは 1300、保持時間 10 分の条件で接合したところ、全て接合可能だった。Si ペーストに Al を少量添加することで Si が融点以下で溶融し、低温接合が可能になったと考えられる。大部分の Al は接合時に周囲の真空中へ蒸発・除去されていたが、微量の Al 酸化物が接合部に残留していた。接合部には W と Si もしくは Ta と Si からなる金属間化合物層が形成されていた。Al 酸化物と金属間化合物のいずれも 2000 程度以上の高温に耐えられるものであり、接合部の耐熱性が維持された接合体が形成できた。図 2 に、接合温度が低い 1200°C で接合した場合の室温せん断試験の結果を示す。Si-0 at.%Al ペーストを用いたときに平均で約 14 MPa と低く、Si-1 at.%Al ペーストを用いたとき最大で約 70 MPa と高強度の接合体が得られた。それ以降は初期 Al 組成の増大とともに強度は低減した。接合部の微細組織との関係を調べた結果、接合強度増大のためには、初期 Al 組成を適切に選択し、金属間化合物層中の微細なボイドと残留 Al 酸化物をともに減少させることが重要と明らかにした。

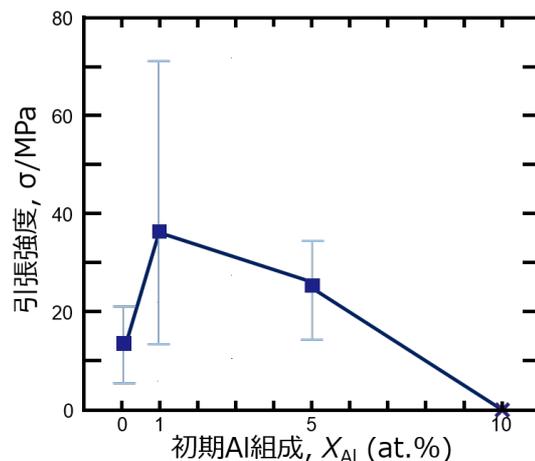


図2 1200 ・10 分保持で接合した W/Ta 接合体の室温引張強度のペースト中初期 Al 組成依存性。

(3) SiC/SiC 低温接合

Si/Al 混合粉末ペーストを用いた SiC 焼結体同士の接合を行い、本研究課題で提案する接合手法の有効性の実証に取り組んだ。Si ペーストに Al を 5~40 at.% 添加し、SPS による真空中・1150~1250 保持で Si-Al 混合液相を生成させ、蒸気圧が高く Si 中の固溶限が非常に小さい Al のみを蒸発・除去させ、保持温度において Si を等温凝固させる手法を検討した。いずれも空隙の少ない緻密な Si 基接合層が形成され接合可能だった。接合層中の平

均 Al 組成は Si ペーストに添加した初期 Al 組成よりも低減していたことから、上記機構で Si の等温凝固が起こったと考えられる。残存 Al の多くは塊状の Al 基酸化物を形成し、一部は Si/Al 共晶組織を形成していたが、初期 Al 組成の低減および保持温度の増大とともにそれらは減少し、より細かく分散していた。図 3 に室温せん断試験の結果を示す。初期 Al 組成が 5 at.% と小さい場合にはせん断強度は比較的小さく、接合層中で破壊していた。一方、中間の初期 Al 組成の場合にせん断強度は最大で、接合部は母材と同等以上の強度だった。初期 Al 組成がさらに増大し 40 at.% 程度になるとせん断強度は再び小さくなり、母材と接合層のそれぞれ一部が破断した。このような接合強度の初期 Al 組成依存性の原因を調べるため、接合層微細組織の EBSD 観察を行い接合強度との関係を考察した。Si-Al 液相線組成よりも初期 Al 組成が小さい場合には、接合部において液相と一部の未溶融 Si が共存した状態から凝固が起こり、凝固 Si と未溶融 Si が一体化した比較的微細な結晶組織が形成されるが、未溶融 Si の存在により液相が薄く広がらないため、ポイドが多く厚い接合層となる。初期 Al 組成の増大とともに接合部における液相生成量は増大し、液相が薄く濡れ広がることにより接合層は薄膜化・緻密化してその高強度化に寄与するが、一方で Si の凝固組織が主体の粗大な結晶組織になっていくことで破壊強度の低下につながる。これらの相反する特性の競合により、接合層の破壊強度が変化したと示唆された。このように、初期 Al 組成と Si-Al 液相線組成との関係に基づいて、保持温度における接合部の液相生成量を制御することで、接合層の組織微細化・高強度化と接合体の接合強度の向上が可能と示唆され、接合強度向上のための初期 Al 組成・保持温度の選択指針を明らかにした。これらの成果を基に、新規の SiC 部材接合法としての実用化に向け、企業との連携による耐熱性等の実証実験へ発展することができた。

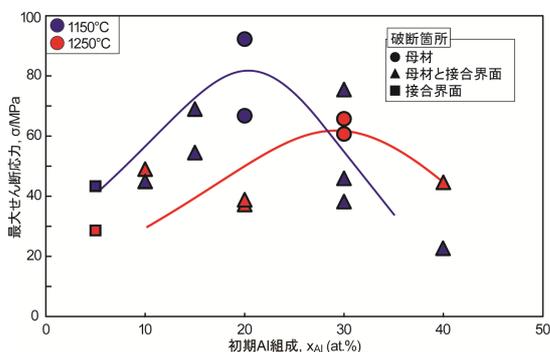


図 3 1150・60 分保持および 1250・60 分保持で接合した SiC/SiC 接合体の室温せん断強度のペースト中初期 Al 組成依存性。

< 引用文献 >

- [1] J. Cao, J. Qi, X. Song and J. Feng, Materials, 7, 4930-4962 (2014).
- [2] Y. Zhang, T. Ouyang, D. Liu, Y. Wang, J. Du, C. Zhang, S. Feng, J. Suo, Journal of Alloys and Compounds, 666, 30-37 (2016)
- [3] A.T. Nelson, J.A. O'Toole, R.A. Valicenti, S.A. Maloy, Journal of Nuclear Materials, 431, 172-184 (2012).
- [4] J. F. Li, M. Kawai, K. Kikuchi, T. Igarashi, H. Kurishita, R. Watanabe, A. Kawasaki, Journal of Nuclear Materials, 321, 129-134 (2003).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Kazuyuki Kohama, K. Ito, Direct solid-state diffusion bonding of zirconium carbide using a spark plasma sintering system, Materials and Design, 110 (2016) 888-894. [Refereed]
DOI: 10.1016/j.matdes.2016.08.060

Kazuyuki Kohama, K. Ito, S. Terada, S. Kirihara, SiC/SiC Joining Utilizing Paste-like Si Powder in a Graphite Pipe Heated Electrically, Proceedings of 10th International Conference on Trends in Welding Research (Trends 2016) & 9th International Welding Symposium of Japan Welding Society (9WS) (2016) 895-898. [Non-Refereed]

[学会発表](計 11 件)

小濱和之, 寺田俊一, 伊藤和博, 篠原貴彦, 坂元理絵, Si/Al 混合粉末ろう材を用いた SiC/SiC 低温接合, (一社) 溶接学会 第 107 回界面接合研究委員会, 2018 年, キャンパスイノベーションセンター東京 (東京都)

西端惇, 小濱和之, 伊藤和博, 江川相輝, 放電プラズマ焼結装置を用いた TiAl 合金と鋼の直接通電加熱接合, (一社) 溶接学会平成 29 年秋季全国大会, 2017 年, 九州工業大学戸畑キャンパス (福岡県)

小濱和之, 西端惇, 伊藤和博, 江川相輝, 放電プラズマ焼結装置を用いた直接通電加熱による TiAl 合金/鋼の拡散接合, (公社) 日本金属学会 2017 年秋季大会, 2017 年, 北海道大学札幌キャンパス (北海道)

小濱和之, 寺田俊一, 伊藤和博, 山本啓, 篠原貴彦, 坂元理絵, Si/Al 混合粉末ろう材の Al 蒸発による等温凝固を用いた SiC の低温接合, (一社) 溶接学会平成 29 年度春季全国大会, 2017 年, 学術総合センター橋講堂 (東京都)

小濱和之, 寺田俊一, 伊藤和博, 山本啓, 篠原貴彦, 坂元理絵, 共晶系 Si-Al ろう材の Al 蒸発による等温凝固を用いた SiC の低温接合, (公社) 日本金属学会 2017 年春季大会, 2017 年, 首都大学東京南大沢キャンパス (東

京都)

小濱和之, Si 微粒子をインサート材に用いた SiC の低温接合と接合部耐熱性維持 (一社) 溶接学会若手会員の会溶接・接合若手研究会, 2016 年, (株) ダイヘン六甲事業所 (兵庫県)

Shunichi Terada, Kazuyuki Kohama, Kazuhiro Ito, Soshu Kirihara, SiC/SiC Joint Formation by Diffusion Bonding Using Paste-Like Si Powder for High-Temperature Application, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2016), 2016, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, Japan

Kazuyuki Kohama, Kazuhiro Ito, Shunichi Terada, Soshu Kirihara, SiC/SiC Joining Utilizing Paste-like Si Powder in a Graphite Pipe Heated Electrically, 10th International Conference on Trends in Welding Research (Trends 2016) & 9th International Welding Symposium of Japan Welding Society (9WS), 2016, Tokyo, Japan

寺田俊一, 小濱和之, 伊藤和博, Si 微粒子と Al の混合インサート材による SiC の低温接合と接合部再溶融温度の高温維持, (公社) 日本金属学会 2016 年秋期大会, 2016 年, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府)

寺田俊一, 小濱和之, 山本啓, 伊藤和博, Si 微粒子と Al を用いた SiC 接合における再溶融温度を高温維持した接合温度低減, (一社) 溶接学会平成 28 年度秋季全国大会, 2016 年, ホテル天坊 (群馬県)

Kazuyuki Kohama, Shunichi Terada, Kazuhiro Ito, Soshu Kirihara, Diffusion Bonding of SiC with Si Powder Application for High-Temperature Resistant Joint, The 6th East Asia Symposium on Technology for Welding and Joining, 2016, Incheon, Korea

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :

番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小濱 和之 (KOHAMA, Kazuyuki)
大阪大学・接合科学研究所・助教
研究者番号 : 00710287

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし