

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：84314

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04726

研究課題名(和文)多元素インサート材の添加元素蒸発による等温凝固を用いた耐熱部材の接合

研究課題名(英文)Joining of Heat-Resistant Materials Using Isothermal Solidification by Evaporation of Additives in Multi-Element Insert Material

研究代表者

小濱 和之(Kohama, Kazuyuki)

地方独立行政法人京都市産業技術研究所・京都市産業技術研究所・次席研究員

研究者番号：00710287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：セラミックスの優れた耐熱性を維持した接合体を得るため、低温での接合と接合体の高温での使用を両立すべく、接合時には低温溶融するが接合後には融点上昇するという新設計指針に合致したインサート材(接合時に挟み込む材料)を提案した。具体的には、インサート材の基材元素に対して蒸気圧が著しく高い添加元素を組合せて低温溶融させ、その溶融液相中から添加元素を蒸発させてインサート材の融点を上昇させる手法に取り組んだ。そのような元素の組合せとして、Si-Mg複合インサート材を提案し、本手法が実現可能であることを示した。得られた接合体の高温強度特性など優れた特徴を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案した接合用インサート材は、低温で溶融させて接合し、かつ接合後のインサート材の融点を上昇させる手法である。融点を制御するために融点降下元素を添加すること自体は一般的であるが、それを蒸発させて系外に排出するというこれはこれまでにない極めて独創的な着想である。それが実現可能であることを示すだけでなく、得られた接合体の高温強度特性など優れた特徴を実証した。新たな学術的着想の応用展開を図るという点で、本研究の意義は非常に大きい。セラミックスの大型・複雑形状部材作製の大幅な簡便化と低コスト化につながり、軽量化や燃焼温度の向上によるエンジン低燃費化など社会的貢献につながる。

研究成果の概要(英文)：This study proposes a novel materials-design concept for development of ceramics bonding fillers, for low-temperature joining of ceramics while maintaining the joint's high-temperature reliability. In the concept, the filler comprises an additive element whose vapor pressure is much higher than that of the filler matrix element. The elemental combination contributes to formation of a molten liquid phase at a low bonding temperature. The additive element is likely to evaporate and be removed from the liquid phase because of its high vapor pressure, and thus, the filler melting point increases gradually toward the inherent melting point of the matrix element during joining.

As a major achievement, sets of ceramic components were successfully joined using a Si-Mg composite filler, showing the practicality of the concept. Investigation on thermo-mechanical properties of the resultant joints led to the conclusion that they were suitable for use in a high-temperature, oxidizing atmosphere.

研究分野：材料工学・接合

キーワード：セラミックス ろう接 引張強度 界面微細組織 曲げ強度 高温強度 状態図

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

セラミックスや第 V・VI 族金属などの高融点材料は、タービンなど高温環境に耐えうる材料としてエンジン低燃費化や新エネルギー開発など環境負荷低減の取組みに欠かせない。一方、これら材料の共通課題として、大型・複雑形状部材の一体形成が難しく、小型・単純形状部材の接合による組立てが必須である。直接接合すれば耐熱性の高い構造体を作製できるが、極めて高い接合温度が必要など、技術的困難を伴う。他方、接合部に低融点金属を挟み込むような接合などの低温接合では、接合体を接合温度以上で使用することは本質的に不可能となる。これらの本質をまとめると、高融点材料に対し、低温で接合可能でありながら、得られた接合体が高温で使用可能であるような接合法が求められている。しかし、これら 2 つの要求は通常トレードオフの関係にあり、現状技術で容易に達成することはできない。

### 2. 研究の目的

上記課題の解決のため、接合時には低温溶融するが、接合後には融点が上昇するという、新機能を有した多元素インサート材（接合するときに間に挟み込む材料）を、材料とプロセスの両面からのアプローチで開発する。具体的な手法は次項で述べるが、基本原理としては、元素間の蒸気圧差に着目し、インサート材の熔融液相中から融点降下元素（添加元素）のみを蒸発させて系外に排出し、融点を再上昇させ、基材元素をその接合温度で等温凝固させる。このようなアイデアが実現可能か実証するとともに、得られた接合体の高温強度等を評価して本手法の有効性を示す。また、接合部微細組織の解析を通じて接合機構を解明する。

### 3. 研究の方法

本研究で提案する新発想に基づくインサート材は、融点降下型の 2 元素の粉体を混ぜた複合粉体であり、一方の元素（添加元素）の蒸気圧が他方の元素（基材元素）のそれよりも著しく高いという材料選択になっている。この複合粉体の低温溶融特性を利用し、低温接合すると同時に、熔融液相中から添加元素が系外に蒸発することで、液相線温度が上昇し、基材元素が等温凝固して接合が完了する。インサート材の融点は基材元素固有の融点まで上昇するので、接合温度以上での高温使用が可能となる点で、これまでにない画期的な接合技術になり得る。このような接合法を確立するには、インサート材元素の具体的な組合せを見出し、接合プロセス条件（温度・時間など）についての基礎的な知見を得る必要がある。同時に、得られた接合体の室温強度や高温強度等の評価を実施し、本接合法の実用上の有効性も実証しなければならない。これらを踏まえ、本研究では次の (1) ~ (3) に取り組んだ。

#### (1) インサート材元素の選択・室温接合強度の評価

状態図や蒸気圧曲線などの材料科学的な知見を活用して、本接合法に応用可能なインサート材元素の組合せを探索した。そこで見出した成分元素を含む粉末を混合し、多元素インサート材とした。添加元素の割合（インサート材初期組成）を変化させた種々のインサート材を作製した。粉末の均一な混合や接合面への塗布などのためにポリエチレングリコールによりペーストを作製した。被接合材（母材）である高融点金属またはセラミックスの接合面にインサート材ペーストを塗布し、接合面同士を突き合せ、適当な負荷応力を与えた。ロータリーポンプによる真空中で、接合温度は 1000~1500℃、保持時間は 0~1 時間の範囲で接合した。このようにして、多元素インサート材による接合が可能かどうか調べた。接合体が得られた場合には、室温引張試験にて接合強度を評価し、室温引張強度が増大するインサート材初期組成を探索した。

#### (2) 微細組織解析・接合機構考察

光学顕微鏡、電子顕微鏡、元素分析等を用いて接合体の微細組織観察を行った。特に接合部においては、接合層中の添加元素の濃度やその分布形態に着目し、インサート材初期組成などとの関係を調べた。これにより、添加元素の蒸発速度や蒸発経路を検討し、熱力学的データを参照しながら接合機構を考察した。また、インサート材元素と母材との反応や相互拡散による反応層形成の有無などに着目し、室温強度・高温強度・耐酸化性などに及ぼす効果を考察した。

#### (3) 接合体の高温強度の評価

室温での接合強度が高かった接合体について、接合温度以上での高温曲げ試験を行うことで、本接合法の効果（インサート材融点の再上昇、接合部耐酸化性の維持）を検証した。これら試験後の破断部近傍においても微細組織および酸化状態を観察評価した。これらの結果を総合し、低温接合と高温強度、耐熱性・耐酸化性の向上を両立できるか検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) インサート材元素の選択・室温接合強度の評価

種々のインサート材元素と被接合材の組合せを検討し、予備実験を重ねた結果、顕著な成功例として、ケイ素 (Si) とマグネシウム (Mg) による Si-Mg 複合インサート材 (基材元素=Si, 添加元素=Mg) を見出した。これを用い、比較的強固な接合体の作製条件を見出すことができた各種セラミックス材料 (アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), 炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ )) の接合に注力することとした。Si は、約  $1400^\circ\text{C}$  の高い融点を有し、 $1000^\circ\text{C}$  程度以上では延性が発現するとされる。また、表面に緻密な酸化皮膜を形成しやすく、接合部を高温酸化から保護する効果が期待される。さらに、従来の金属インサート材に比べて多くのセラミックスとの熱膨張係数差が小さく、接合部での熱応力の発生が抑制されると考えられる。一方、Si-Mg 状態図に基づくと、Si に Mg を添加することで、 $1100^\circ\text{C}$  程度以下の低い接合温度で Si-Mg 共融液相を生成させることができるため、比較的低温での接合に供することができる。さらに、蒸気圧が高い Mg の多くが共融液相中から蒸発して取り除かれることで、接合部では Si 基の接合層が形成される。この接合層の融点は本来の Si の融点 (約  $1400^\circ\text{C}$ ) と同等程度であると期待される。このような原理に基づく接合が可能かどうか検証するため、Si-Mg 複合インサート材を用い、真空中  $1100^\circ\text{C} \cdot 10$  分間保持により、上記の各種セラミックス接合体を作製した。図 1 [引用文献①] に例示するように、いずれの組合せにおいても接合可能であり、得られた接合体は  $10 \sim 50 \text{ MPa}$  程の室温引張強度を示した。特にアルミナ同士の接合体では、室温引張試験でアルミナ自体が破壊する高い接合強度を示すものもあった (図 2) [引用文献①]。窒化ケイ素接合体についても最大で  $50 \text{ MPa}$  に近い室温引張強度が得られた (図 3) [引用文献②]。

##### (2) 微細組織解析・接合機構考察

上記の各種セラミックス接合体の接合部断面観察および元素分布解析を行い、適切なインサート材初期組成の場合には緻密な Si 層を介した接合部が形成され得ることを明らかにした (図 4) [引用文献①]。接合部の Mg 組成はインサート材初期組成よりも大きく減少していたことから、多くの Mg が蒸発して接合部から除去されたとわかった。これらの結果から、インサート材熔融液相中から添加元素が系外に蒸発することで、液相線温度が上昇し、基材元素である Si が等温凝固して接合が達成されたと結論した。つまり、本接合法の基本原理を実証することができた。接合体の室温引張強度を増大させるためには、ボイドの少ない緻密な接合部を形成させる必要があり、そのためには接合時に十分な量の液相が形成されるよう、インサート材初期組成を液相線組成よりも高くすることが必須であることがわかった。一方、多くの場合、Mg がセラミックスと反応して界面反応層を形成し、セラミックス接合面を改質することなどにより強固な接合に寄与していた。しかしながら、このような界面反応が過多になると、ボイドの形成を促進することもあり、界面反応の制御が重要であることも示唆された。Mg がセラミックスと反応しない場合には、強固な接合が得られにくいこともわかった。このように、接合部微細組織を明らかにしたうえで、種々の接合条件 (接合温度、インサート材初期組成、セラミックスの種類など) の違いが接合部の微細組織に及ぼす影響を明らかにし、接合強度向上の指針を得た。

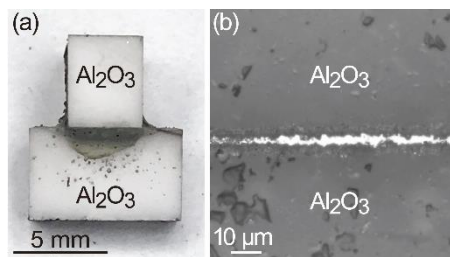


図 1 アルミナ接合体の、(a)外観写真、(b)接合部断面光学顕微鏡写真 [引用文献①]。

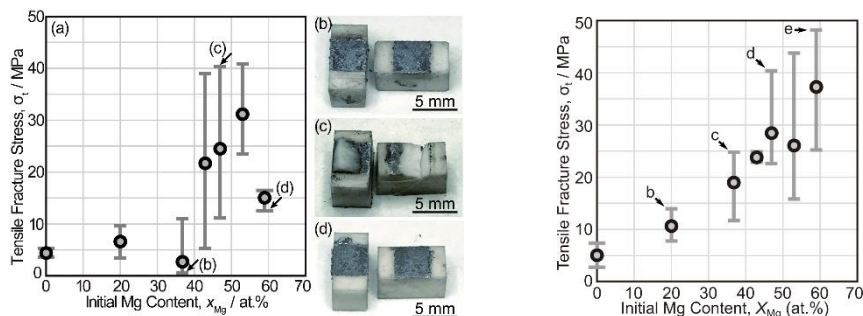


図 2 アルミナ接合体の、(a)室温引張破壊強度、(b)-(d)試験後の試料 [引用文献①]。

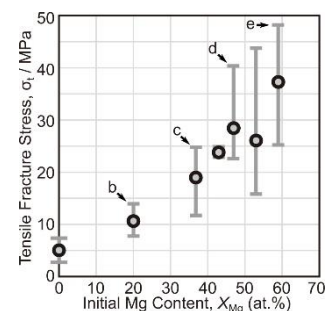


図 3 窒化ケイ素接合体の室温引張破壊強度 [引用文献②]。

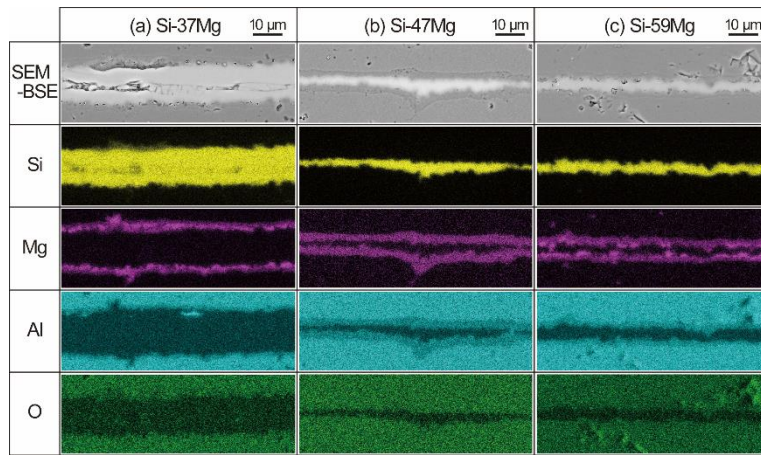


図4 アルミナ接合体の接合部断面の電子顕微鏡観察と元素分布解析結果 [引用文献①]。(a), (b), (c)はインサート材初期組成の違いを表す(at.% Mg)。

### (3) 接合体の高温強度の評価

室温での強度が高かった接合体について、大気中・800℃～1350℃での3点曲げ試験を行った(図5)。いずれの条件・試料においても昇温中や試験温度での保持中には分離せず、曲げ応力の付加により接合部近傍で破壊した。特筆すべき成功例として、大気中・1200℃において、アルミナ接合体については最大65 MPa程度(図6) [引用文献①]、窒化ケイ素接合体については最大200 MPa程度の曲げ強度が得られ(図7) [引用文献②]、接合温度を100℃超える温度でも比較的高い強度を有することがわかった。これらの結果から、本接合法の効果(インサート材融点の再上昇、接合部耐酸化性の維持)を実証した。

### (4) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

セラミックスの優れた耐熱性を維持した接合を達成するため、Si基インサート材の熔融・凝固による接合が広く試みられている[引用文献④など]。また、Si基インサート材の融点を低下させるという点で、本研究と類似のセラミックス接合法がいくつか報告されている。例えば、SiC繊維強化SiC複合セラミックスの接合を目的として、HfやCrを添加した共晶系Si基フィラーが開発されている[引用文献⑤]。これらはいずれもSiの本来の融点(約1400℃)より低温の1300~1350℃程度で熔融する。しかし、添加元素は接合部に残存するため、融点は上昇しない。そのため、接合温度以上の温度で接合体を使用することはできない。それに対し、本研究で提案する接合法は、インサート材を低温で熔融させて接合し、かつ接合後のインサート材の融点を上昇させる手法である。つまり、上記のようにインサート材の融点を制御するために融点降下元素を添加すること自体は一般的であるが、それを蒸発させて系外に排出するというこれは



図5 (a)窒化ケイ素接合体の曲げ試験片。(b)高温曲げ試験の実施中の様子。

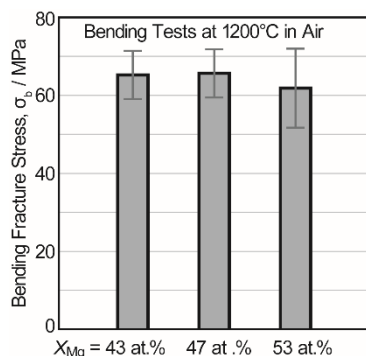


図6 アルミナ接合体の大気中・1200℃での3点曲げ強度 [引用文献①]。横軸はインサート材初期組成の違いを表す。

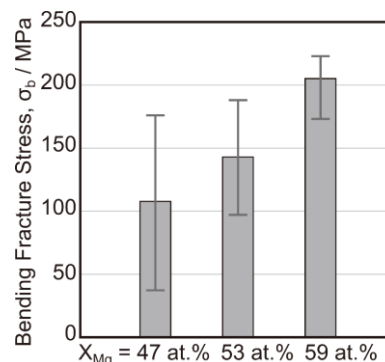


図7 窒化ケイ素接合体の大気中・1200℃での3点曲げ強度 [引用文献②]。横軸はインサート材初期組成の違いを表す。

でない極めて独創的な着想である。本研究課題では、そのような発想が実現可能であることを具体的な元素の組合せを提示して実証した。接合分野ではあまり応用例の見られない開放系（非保存系）の材料熱力学を利用しており、新たな学術的着想の応用展開を図るという点でも、本研究の意義は非常に大きい。一方、本接合法の適用範囲が広がれば、接合に要するコストと接合体の耐熱性のどちらも犠牲にせず、各種セラミックス材料を低温で接合し、かつ接合後の耐熱性を維持するという、画期的な手法となる。大型・複雑形状部材作製の大幅な簡便化と低コスト化につながり、軽量化や燃焼温度の向上によるエンジン低燃費化など社会的貢献につながる。

#### （５）今後の展望

接合するセラミックスの種類などによっては、強固な接合が得られにくい例や、インサート材の融点上昇機能が十分に発揮されない例が観察されている。４（２）で示唆されたように、接合部での添加元素の物質移動（蒸発）と化学反応のバランス制御が接合強度向上のために重要と考えており、そのような非平衡な接合機構についてさらなる考察を行っている。今後、速度論的見地から本接合法のプロセス設計の指導原理を確立することで、上記のような障壁を取り除き、本接合法の応用展開を図っていく。

#### <引用文献>

- ①K.Kohama, Sci. Technol. Weld. Join. 25 (2020) 383-390.
- ②K.Kohama, Ceram. Int. (2021) in press.
- ③K.Kohama, Ceramic Bonding Material, International Patent Application WO/2021/025106, published on Feb 11, 2021.
- ④Y. Takamori, X. Zhang, M. Miyata, H. Kawanaka, Silicon Carbide Ceramic Assembly, International Patent Application WO/2016/194444, published on Dec 8, 2016.
- ⑤M.C. Halbig and M. Singh, in Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects (eds T. Ohji and M. Singh), John Wiley & Sons, Inc. (2016) 352-380.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kohama Kazuyuki	4. 巻 25
2. 論文標題 Joining of alumina ceramics using silicon-magnesium composite filler for high-temperature applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science and Technology of Welding and Joining	6. 最初と最後の頁 383 ~ 390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/13621718.2020.1714874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kohama Kazuyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Interfacial microstructure characterization and strength evaluation of Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> joints with Si-Mg composite filler for high-temperature applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2021.04.252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小濱和之
2. 発表標題 Mg含有Si基ペーストによるアルミナセラミックスの接合
3. 学会等名 一般社団法人溶接学会2019年度秋季全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuyuki KOHAMA
2. 発表標題 Joining of Alumina Ceramics Using Si-Mg Pastes for High-Temperature Application
3. 学会等名 The 5th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小濱和之
2. 発表標題 Si-Mg混合粉末フィラーによる窒化ケイ素接合体の作製とその高温強度評価
3. 学会等名 一般社団法人溶接学会2020年度秋季全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小濱和之
2. 発表標題 Si基複合粉末フィラーの添加元素蒸発による等温凝固を用いたセラミックスの高耐熱接合
3. 学会等名 溶接学会2020年度第2回先端材料接合委員会 / 日本溶接協会第115回界面接合研究委員会 合同委員会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 セラミックス接合材	発明者 小濱和之	権利者 京都市産業技術 研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-145396	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 CERAMIC BONDING MATERIAL	発明者 小濱和之	権利者 京都市産業技術 研究所
産業財産権の種類、番号 特許、WO/2021/025106	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>令和2年度 研究成果発表会 接合後に高融点化する接合用フィラーの新規材料設計とセラミックス高耐熱接合への応用  <a href="http://tc-kyoto.or.jp/info/news/post-359.html">http://tc-kyoto.or.jp/info/news/post-359.html</a>  <a href="https://www.youtube.com/watch?v=LK7uvmKM95E&amp;t=5s">https://www.youtube.com/watch?v=LK7uvmKM95E&amp;t=5s</a></p> <p>産技研ニュース「ちえのわ」No.27 (令和2年度 第4号) 接合後に高融点化する接合用フィラーの新規材料設計とセラミックス高耐熱接合への応用  <a href="http://tc-kyoto.or.jp/info/2021/03/chienowa27.pdf">http://tc-kyoto.or.jp/info/2021/03/chienowa27.pdf</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------