

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：84314

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04683

研究課題名（和文）セラミックス接合界面での非平衡な気液固反応ダイナミクスの解明と高耐熱接合への応用

研究課題名（英文）Investigation of the novel joining dynamics induced by non-equilibrium gas-liquid-solid coexistence state at ceramic joint interface and its application to heat-resistant joint formation

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：セラミックスの低温接合と接合体の高温使用を両立するため、接合時には低い温度で融け、接合後には高い温度でも融けなくなるという、新機能を有したフィラー（接合時に間に挟み込む材料）の開発研究を行った。その機能の根源は、フィラーに含まれる添加元素の蒸発や化学反応を利用して、フィラーの融点を制御する点にある。本研究では、そのダイナミクスに関する知見の体系化とプロセス設計の指導原理の確立をめざした。一連の研究により、主要なセラミックスであるアルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素のいずれでも本原理が適用可能であることを示し、各種セラミックスを接合する際のフィラー設計指針を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ろう付によるセラミックス接合では、通常はフィラーの融点より低温でしか接合体を使用できず、セラミックスの高い耐熱性をいかせない。本研究で提案するフィラーは、接合時には基材元素と添加元素の共晶反応により低い温度で融けるため接合しやすくなる一方、接合後には基材元素の固有の融点まで融けなくなるため耐熱性の高い接合体が得られる。このダイナミクス解明により、各種セラミックスを低温で接合し、かつ接合後の耐熱性を維持できるという、これまでになかった画期的な技術的提案につながる。また、フィラー中の添加元素を蒸発させて相変態を誘起するという極めて独創的な原理に基づいており、学術的な波及効果が高い。

研究成果の概要（英文）：The principal investigator recently developed the novel composite fillers for low-temperature joining of ceramics that maintained high-temperature joint reliability. The filler composition is specially designed to utilize evaporation and chemical reactions of additive elements in the filler to control the melting point, allowing the filler to melt at relatively-low temperatures during bonding, while the resultant joints can endure even temperatures higher than the bonding temperature. This study aimed to investigate the detailed joining dynamics for practical application of the fillers to formation of heat-resistant ceramic joints. In summary, major ceramics such as alumina, silicon nitride and silicon carbide were joined to themselves using the fillers. The interfacial microstructure characterization and thermo-mechanical property evaluation results revealed some important principles of the filler material design for joining various ceramics.

研究分野：材料工学

キーワード：低温接合 高温強度 接合機構 物質移動 相変態 熱力学 自由度

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セラミックスは優れた耐熱材料である反面、複雑形状部材の作製が難しく、単純形状部材の接合による組み立てが必須である。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み溶融・凝固させる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。これらのトレードオフ関係を打破すべく、低温接合と高温使用を両立する接合技術の開発が求められる。

研究代表者は、図1に示すような、新たな設計指針に基づく接合用フィラーの開発に取り組んできた [引用文献①②]。それは融点降下型の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、溶融液相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。フィラー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、画期的な接合技術になり得る。このアイデアのいくつかの検証例では本接合法の原理と効果を実証できたが [引用文献①②]、他の材料や接合条件の組み合わせでは添加元素が十分に蒸発しない例も観察された。つまり、接合したいセラミックスに合わせて、フィラー組成や接合温度・時間などの諸条件を適切に組み合わせなければならないと示唆された。そのような解を提供できるプロセス設計指針はなく、応用展開への大きな障壁となっていた。この課題の核心は、本接合法が極めて特殊な非平衡過程を利用している点にある。つまり、図1②のように、添加元素が系外に蒸散するという非保存系の物質移動により気相・液相・固相の相変態を誘起しており、同時に一部の添加元素が接合面との化学反応にも関与している。このような複合ダイナミクスを接合に応用した例はこれまでになく、途中でどのような変化が起きているかの知見が著しく欠如していた。

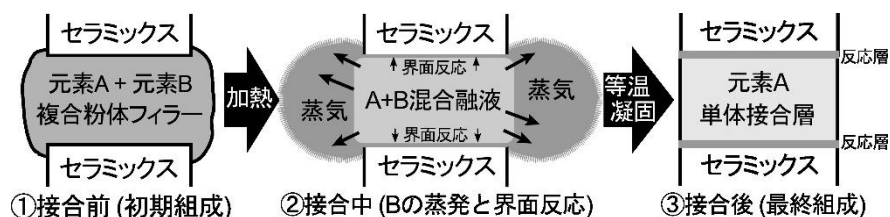


図1 複合粉体フィラーを用いたセラミックスの接合(基材元素A+添加元素B)。

2. 研究の目的

本接合法の応用展開を視野に入れ、上記のダイナミクスに関する基礎的知見を集め、プロセス設計の指導原理を確立することを本研究の目的とした。具体的には、種々のフィラーとセラミックスを組み合わせることで接合条件を変化させ、得られた接合体の接合部について微細組織解析や高温強度評価などを合わせ、材料とプロセスの両面から系統的に調査することとした。

3. 研究の方法

上述のように、本研究では、接合部に出現する気相・液相・固相それぞれの挙動を理解し、その相変態などを引き起こす添加元素の物質移動や化学反応を解明する必要がある。特に、添加元素の振る舞い(物質移動、化学反応など)を速度論的見地から明らかにすることが重要である。これらのモデル推定と検証実験を行い、総合的に接合ダイナミクスの詳細を解明することとした。種々の可能性を踏まえて研究を進めた中で、具体的な成果が得られた研究手法として、次の(1)～(3)に取り組んだ。これらの結果を相互にフィードバックし、プロセス設計の指導原理を確立することをめざした。

(1) 接合ダイナミクスの速度論的な理解

これまでの知見をもとに特定のセラミックスとフィラーの組み合わせに着目し、接合温度・時間などを変化させて接合し、光学顕微鏡や走査電子顕微鏡等を用いて接合部の微細組織や元素分布などを定量的かつ系統的に調査することで、接合機構を速度論的に考察した。具体的な成果として、これまでに開発したSi-Mg複合粉末フィラーを用いて Al_2O_3 を接合し、接合温度と添加元素蒸発量のアレニウスプロットからプロセスの見かけの活性化エネルギーの値を得る試みなどから、プロセスを支配する素過程を考察した。

(2) 上記接合ダイナミクスの支配因子の解明

セラミックスの種類やフィラーの組成などを変化させ、上記(1)の接合ダイナミクスがどのように変化するか調べ、その重要な支配因子を考察した。種々の組み合わせを試行し、手掛かりを積み重ねた。具体的な成果が得られた内容としては、Si-Mg 複合粉末フィラーを用いての接合が困難である SiC を用い、基材元素と添加元素とは異なる第三の粒子として Al をフィラー中に混合し、接合部の微細組織や元素分布などがどのように変化するか調べた[引用文献③]。

(3) 応用展開に向けた室温および高温での機械的特性の評価

上記の取り組みで種々の接合体が得られたため、実用上の重要な特性である機械的強度（室温引張、高温 3 点曲げ）を評価した[引用文献③]。

4. 研究成果

Si と Mg の 2 元系の組み合わせでは、約 950°C 以上で Si-Mg 液相が生成する。その液相中から蒸気圧が高い Mg が蒸発により除去されることで、Si 層が等温凝固する。これまでの研究で、Si-Mg 複合粉末フィラーを用いて Al₂O₃ および Si₃N₄ を真空中・1100°C・10 分保持で接合し、緻密な Si 層を介した接合体が得られることがわかっている [引用文献①②]。このとき、一部の Mg は Si 層とセラミックス母材の界面に Mg 基反応層を形成して Mg の消費を助けるとともに、強固な接合に寄与していた。すなわち、Mg の蒸発と界面反応が並行して起こっていた。これら 2 つの因子を切り分けて考えるため、両者のバランスを変化させることを考えた。

本研究では、Si-Mg 複合粉末フィラーを用いて Al₂O₃ を 950~1100°C、0~60 分の温度・時間範囲で接合し、接合部の残留 Mg 組成の接合温度・時間依存性を調査した。特に接合温度を 1100°C 未満に低減することで、Mg と Al₂O₃ の反応が抑制され、主に Mg 蒸発の様子を把握することができた。また、フィラーの初期組成を一定にすることで、残留 Mg 組成の測定により、Mg の蒸発量を推定できた。調査の結果、接合温度・時間によらず残留 Mg 組成はほぼ同じであり、つまり Mg の蒸発量はほぼ同じであった。見かけの活性化エネルギーとして意味のある値は得られなかったが、総合的に考えて、Mg の蒸発（物質移動）自体は十分に速く、律速過程ではないと推定した。これに加えて、Mg と反応しないセラミックスである SiC の接合を検討した。図 2 にその一例を示す。1100°C・10 分保持での接合において、接合部に多量の Mg が残留し、Mg₂Si や MgO の粒子を含む脆弱な Si 基接合層が形成され、断面観察試料作製のための研磨時にそれらの粒子が脱落して、大部分がボイドからなる接合部が観察された。接合温度を 1300°C 程度まで増大させた場合であっても同様であった。これらの結果から、接合温度・時間を増大させても、それだけでは Mg 蒸発を促進させることはできないと考えられた。

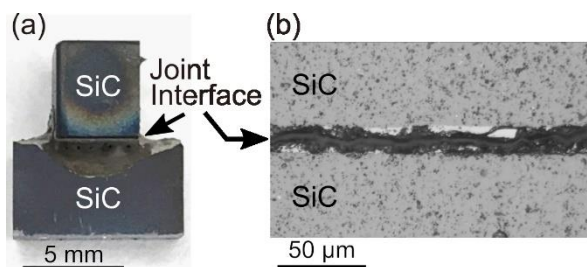


図 2 Si-47at.%Mg 複合粉末フィラーを用いて 1100°C・10 分保持で接合した SiC 接合体の (a) 外観写真と (b) 断面光学顕微鏡写真。[引用文献③]

この原因を明らかにするため、SiC 接合部の Mg 分布や接合層の微細組織などを系統的に調査した。図 3 に示すような SiC 接合体の室温引張試験後に得た接合部の破断面を観察することで、接合層内部の様子を把握した。その結果、例えば図 4(a) に示すように、試料の外側に近い部分（外周部）に Si が多く、それより内側（中央部）に Mg が多く分布していた [引用文献③]。接合部に生成した Si-Mg 液相のうち、試料の外周部に近い箇所で Mg 組成が減少しやすいために先に固相 Si が等温凝固する結果、中央部の液相が外周部近傍の固相 Si に取り囲まれて孤立し、物質移動経路がなくなることで、その残存液相中の Mg が試料外部に到達できないためと結論付けた。つまり、Si-Mg 複合粉末フィラーを用いる場合、接合部に Mg が残留することは不可避であることがわかった。強固な接合を達成するためには、セラミックス母材との界面に Mg 基反応層を形成して Mg の消費を助け、脆弱な化合物である Mg₂Si や MgO の形成を抑制できるかどうかは鍵であると示唆された。Mg と反応しないセラミックス（本研究では SiC）を接合する場合には、特に Mg 蒸発を促進する工夫が必要であると考えられた。

これに対し、Al 粉末を添加した 3 元系フィラーを用いると Mg 蒸発促進と接合強度向上が達成

できることを実験的に見出した[引用文献③]。このような Al 添加の効果の理由を考察するため、フィラーの Si、Mg および Al の組成 (X_{Si} 、 X_{Mg} および X_{Al}) を変化させ、特に X_{Si} と X_{Mg} の比 R_{Mg} ($=X_{Mg}/(X_{Si}+X_{Mg})$) と X_{Al} の組み合わせに着目し、SiC を真空中・1100°C・10 分保持で接合した。そして、得られた SiC 接合部の Mg 分布変化や接合層の微細組織および接合強度への影響を調査した。図 4(b)~(d)に示すように、フィラーに Al を添加した場合、接合部の残留 Mg が著しく減少しており、Mg の蒸発速度それ自体は十分に速いことを示していた。それに加え、Al 添加の効果によって Si と Mg の分布が微細化かつ均一化していた。Si-Mg-Al の 3 元系状態図などに基づく考察を進めた結論として、Al 粉末の添加により系の熱力学的自由度が 1 増加したため、外周部での固相形成速度が低減し、中央部での液相の孤立が抑制され、Mg 蒸発が促進されたことがわかった。また、図 5 に示すように、 R_{Mg} と X_{Al} を同時に増大させた場合に、室温引張強度が増大する R_{Mg} と X_{Al} の組み合わせがあることもわかった。一方で、Al は Mg よりも蒸気圧が低く、Al 残存による接合部の耐熱性への悪影響が懸念された。これに対しては、 R_{Mg} と X_{Al} の組み合わせを適切に制御することにより、接合部において低融点相である Mg_2Si および金属 Al の残存量が低減し、代わりに耐熱性の高い $MgAl_2O_4$ の形成が促進された結果、高温強度が増大することを示した。例えば図 6 に示すように、接合温度よりも高温である大気中・1200°C の状態で測定した高温 3 点曲げ強度は最大で 60 MPa 以上に達した。

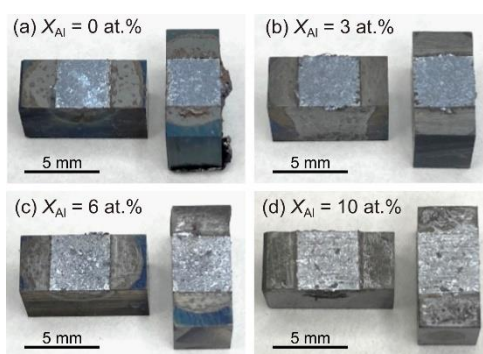


図 3 Al 添加 Si-Mg 複合粉末フィラーを用いて 1100°C・10 分保持で接合した SiC 接合体の室温引張試験後の写真。
 $R_{Mg} = 47at. \%$ 、 $X_{Al} = (a) 0 at. \%$ 、(b) 3 at. %、(c) 6 at. %、(d) 10 at. %。[引用文献③]

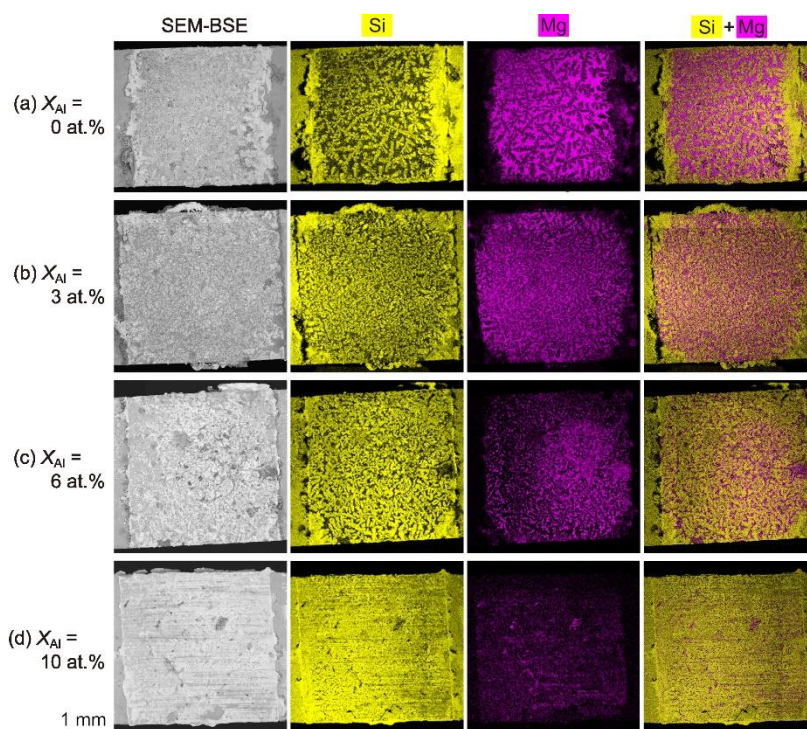


図 4 Al 添加 Si-Mg 複合粉末フィラーを用いて 1100°C・10 分保持で接合した SiC 接合体の室温引張試験後の破断面の走査電子顕微鏡像および元素分布。
 $R_{Mg} = 47at. \%$ 、 $X_{Al} = (a) 0 at. \%$ 、(b) 3 at. %、(c) 6 at. %、(d) 10 at. %。[引用文献③]

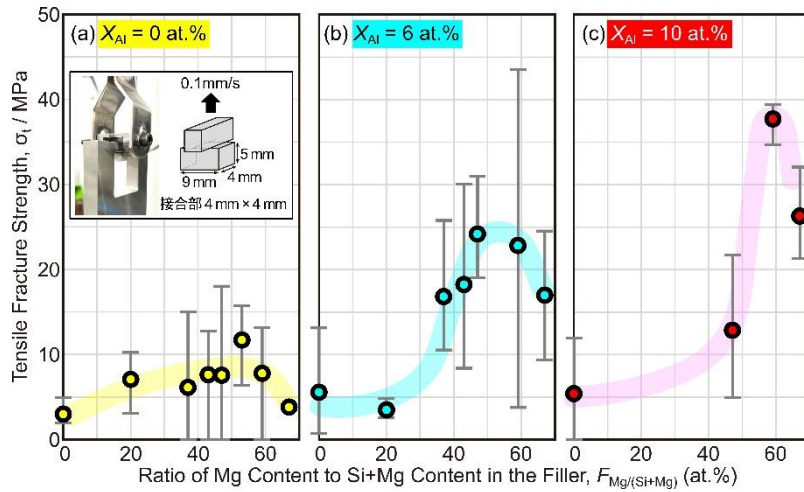


図5 Al添加Si-Mg複合粉末フィラーを用いて1100℃・10分保持で接合したSiC接合体の室温引張試験の結果。平均値を○印で、最大値と最小値をエラーバーで示している。

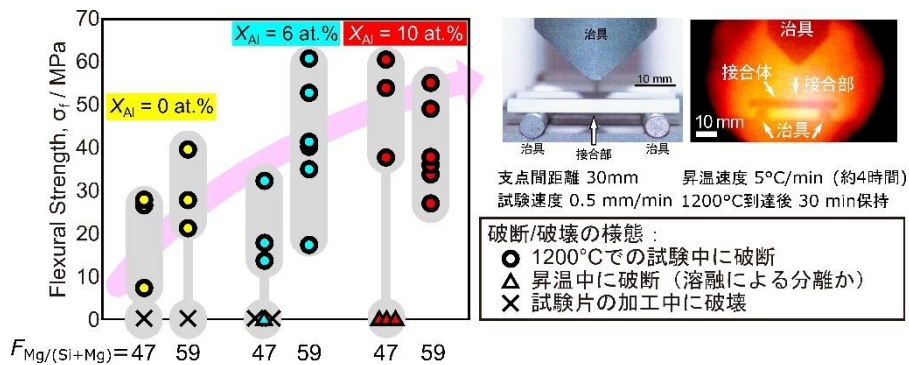


図6 Al添加Si-Mg複合粉末フィラーを用いて1100℃・10分保持で接合したSiC接合体の、大気中・1200℃での3点曲げ試験の結果。各接合体の破壊応力値と破断タイミングを○△×でプロットしている。

以上の一連の研究により、主要な構造用セラミックスである Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiC のいずれに対しても本接合法が適用可能であることを示した。一方で、これらのセラミックスに本接合法を適用した場合に接合機構に差異があることが明らかとなった。具体的には、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 はMgと反応するが、 SiC はMgと反応しないという材料上の差異がある。前者の場合にはMgの蒸発とセラミックスとの反応が同時に起こることにより強固な接合層が形成されるが、後者の場合にはMgの蒸発のみが起こり、それを特に促進させる工夫が必要であることがわかった。その工夫の一つがAl添加によるMg蒸発経路の確保である。このように各種セラミックスを接合する際のフィラー設計指針を得ることができた。

<引用文献>

- ①K. Kohama, Science and Technology of Welding and Joining 25 (2020) 383-390.
- ②K. Kohama, Ceramics International 47 (2021) 22424-22434.
- ③K. Kohama, Ceramics International 50 (2024) 8634-8642.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 小濱 和之	4. 巻 55
2. 論文標題 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	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ふれいず	6. 最初と最後の頁 32-38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohama Kazuyuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Improved mechanical properties of SiC/SiC brazed joints via added Al in Si-Mg composite fillers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 8634 ~ 8642
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2023.12.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小濱和之
2. 発表標題 Si-Mg複合粉末フィラーへのAl添加によるSiC接合強度の向上
3. 学会等名 溶接学会2023年度春季全国大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小濱和之
2. 発表標題 接合後に高融点化するSi基フィラーの材料設計とセラミックス高耐熱接合への応用
3. 学会等名 溶接学会第143回マイクロ接合研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小濱和之
2. 発表標題 Si-Mg-Al複合粉末フィラーによるSiC接合体の作製とその高温強度評価
3. 学会等名 溶接学会2023年度秋季全国大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

小濱和之、「セラミックス高耐熱接合用Si基フィラー」、産業技術支援フェア in KANSAI 2022、大阪、2022年11月11日。
 小濱和之、「接合後に融けにくくなるよう材料設計したセラミックス高耐熱接合用Si基フィラー」、京都先端技術研究会 接合・溶接技術セミナー ~マテリアル接合DAY2023~、京都、2023年2月10日。

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