

令和 3 年 4 月 23 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15332

研究課題名(和文) セラミックスの焼結及び金属とセラミックスの接合を一挙に達成する革新的鑄造プロセス

研究課題名(英文) Innovative Casting Process Simultaneously to Achieve Sintering of Ceramics and Joining of Metals and Ceramics

研究代表者

後藤 育壮 (Goto, Ikuzo)

秋田大学・理工学研究科・講師

研究者番号：10632812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：チタン酸バリウム粉末の加圧成形挙動、及び圧粉体の常圧焼結挙動を調査し、圧粉体の焼結と純アルミニウムとの酸化接合を同時に短時間で行うことが可能なプロセスの実現性について検討した。加圧成形挙動に関しては、成形圧力が大き過ぎる場合には圧粉体は低密度となった。また、粒径1 μm 及び25nmの粉末の混合使用時の常圧焼結挙動に関しては、粒径25nm粉末の混合割合が多い場合に焼結体は高密度となった。さらに、焼結条件下で圧粉体と溶融純アルミニウムの接触保持を行ったところ、アルミナと考えられる層の接触界面への生成により接合体が得られた。これらを通じて、焼結と酸化接合の短時間での同時実施の実現性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は、金属の鑄造による成形と同時にセラミックスの焼結・金属とセラミックスの接合を行う革新的プロセスを実現することである。これまでの研究を通じて、高温保持により純アルミニウム溶湯とチタン酸バリウムの界面にアルミナ層を形成させることで、冷却・凝固後に接合が得られることを明らかにした(酸化接合)。これには、少なくとも780℃では24時間以上の接触保持が必要であったが、1000℃以上の高温下で酸化を促進することにより短時間で接合が得られることを示すことができた。さらに、この過程でチタン酸バリウムの焼結も同時に行うことによる高効率な鑄造接合プロセスの実現性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：The pressing behavior of barium titanate powder and the sintering behavior of the green pellets were examined. The possibility of the process conditions simultaneously to achieve both the sintering and the joining of pure aluminum and the sintered barium titanate. For the uniaxial pressing behavior, excessive pressing pressure leads to decrease in density of the green pellets. For the pressureless sintering behavior of the green pellets produced by mixing different powder with particle sizes of 1 μm and 25nm, high content of the powder with particle size of 25nm also leads to the increase in density of the sintered compacts. In addition, the holding of the contact between the green pellets and pure molten aluminum under the sintering condition caused the interfacial joint due to the generation of intermediate alumina layer. These results suggest that the sintering and the oxidation joining can be simultaneously achieved within a short time.

研究分野：鑄造工学

キーワード：焼結 酸化接合 チタン酸バリウム 純アルミニウム 接合界面 アルミナ 鑄造

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気自動車は、エンジンの廃熱を利用できないため、暖房の搭載が必要となる。暖房用の電気ヒーターには、省エネルギー性や安全性に優れることから、チタン酸バリウム (BaTiO_3) などの PTC (Positive Temperature Coefficient) セラミックが用いられる¹⁾。一方、暖房使用时には動力源である電力が常に消費され、走行距離が短縮されるため、暖房効率の向上が求められている。現状の PTC ヒーターは、PTC セラミックが絶縁被膜やサーマルグリスなどの熱伝導率が低い物質を介して熱拡散部と接触する構造となっており、熱伝達の際の温度降下に伴うエネルギーロスが生じていると考えられる。このため、それらを介さない構造の採用により、熱抵抗低減による伝熱効率の向上及びそれに伴う走行距離の延長が期待できる。また、熱拡散部の材料として純アルミニウムを用いることで、優れた熱伝導性や熱応力緩和特性が見込まれる²⁾。さらに、純アルミニウムの鋳造による熱拡散部の成形とともに、鋳型内に設置した PTC セラミックとの接合 (鋳造接合) を行うことができれば、高い形状自由度に加え、製造コストの大幅な低減も期待できる²⁻⁴⁾。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属の鋳造による成形と同時にセラミックスの焼結・金属とセラミックスの接合を行う革新的プロセスを実現することである。我々の研究グループでは、熔融純アルミニウムと BaTiO_3 を接触させ種々の条件下での保持後に凝固させることで接合体を作製し、その接合強度の評価に取り組んできた。その結果、 780°C で $16\sim 32\text{h}$ の保持を行った場合には、せん断試験時に BaTiO_3 の母材破壊が生じることを明らかにした⁵⁾。これらの接合界面にはアルミナ (Al_2O_3) 層が観察されたことから、熔融純アルミニウムの長時間保持に伴う $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成及び成長により、 BaTiO_3 との接合 (酸化接合) が得られたと考えられる⁵⁻⁷⁾。一方、 780°C よりも高い温度下で酸化を促進することで、短時間で接合が得られることが期待できる。さらに、 BaTiO_3 の圧粉体を設置した鋳型への純アルミニウムの鋳込み後に、高温保持により酸化促進と同時に圧粉体の焼結を行うことができれば、高効率な鋳造接合プロセスを確立できる可能性もある。そこで本研究では、 BaTiO_3 粉末の加圧成形挙動、及び作製した圧粉体の常圧焼結挙動を調査し、 BaTiO_3 圧粉体の焼結と純アルミニウムとの酸化接合を同時に短時間で行うことが可能なプロセス条件の実現性について検討した。

3. 研究の方法

原料には、粒径 $1\mu\text{m}$ (高純度化学研究所製) 及び 25nm (関東電化工業製) の BaTiO_3 粉末を用い、混合には乳鉢を用いた。粉末成形用のプレス機とダイス ($\phi 10\text{mm}$) を用いた上下一軸加圧により、円柱形の圧粉体を作製した。この際、ダイスには市販の潤滑剤 (呉工業 5-56) を塗布した。圧粉体の焼結には空気雰囲気のマッフル炉を用い、昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持温度は 1150°C 、保持時間は 2h 、保持後の冷却は炉冷とした^{5,8-12)}。高密度は寸法及び重量に基づき算出し、相対密度算出の際の基準となる理論密度は $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ とした^{13,14)}。また、 $\phi 10\text{mm}$ 、厚さ 0.5mm の純アルミニウム板 (A1050) を圧粉体 2 個で挟み、錘 (加圧力 2.5kPa 相当) を載せた状態で、焼結及び熔融純アルミニウムとの接触保持を行い⁵⁾、その断面の研磨面のマイクロスコープ観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 及び電子線マイクロアナライザー (EPMA) による分析を行った。さらに、熔融純アルミニウムの高温保持過程における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成に伴う酸化挙動を、示差熱・熱重量分析 (TG-DTA) 装置を用いて調査した。試料には純アルミニウム粒 1 個 (純度 99.9% 、約 65mg) を用い、高温保持前後の加熱・冷却速度は $5\text{K}/\text{min}$ とした。また、装置内は、試料設置部までは置換されない程度の流量 ($100\text{ml}/\text{min}$) の窒素ガスフロー雰囲気とした。

4. 研究成果

ホットプレス成形や加圧焼結を行わない場合には、成形圧力 $50\sim 300\text{MPa}$ 、焼結温度 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $1\sim 2\text{h}$ の条件が用いられる場合が多い^{8-12,15-20)}。また、相対密度は、圧粉体は $52\sim 55\%$ ^{10,16,17,21)}、焼結体は種々の要因の影響により $58\sim 95\%$ となることが報告されている^{8,10-12,15-19,21)}。これらを参考に、予備実験として、粒径 $1\mu\text{m}$ の粉末 $1.5\sim 4\text{g}$ を用い、成形圧力 250MPa 、焼結温度 $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $1\sim 3\text{h}$ の条件下で、焼結体の作製を試みた。しかし、相対密度は $56\sim 64\%$ となり、緻密な焼結体を得ることはできなかった。一方、圧粉体の段階での相対密度は $52\sim 57\%$ であり、焼結性が悪く、焼結時の緻密化が進行していなかったことが示唆された。また、圧粉体の外面にはクラックや割れが見られる場合も多く、それらの発生割合 (不良率) は約 76% であった。割れが発生した圧粉体の外観の例を図 1 に示す。作製した圧粉体には、図 1 に示すように、圧縮に伴うせん断破壊に類似した斜め方向の割れが見られる場合もあり、成形圧力が過剰であることが推測された。

作製した圧粉体の密度と成形圧力の関係を図 2 に示す。圧粉体は、図 2 に示すように、成形

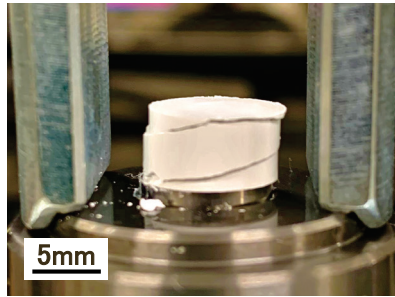


図1 割れが発生した圧粉体の外観
(粒径 $1\mu\text{m}$ 粉末 1.5g, 成形圧力 250MPa)

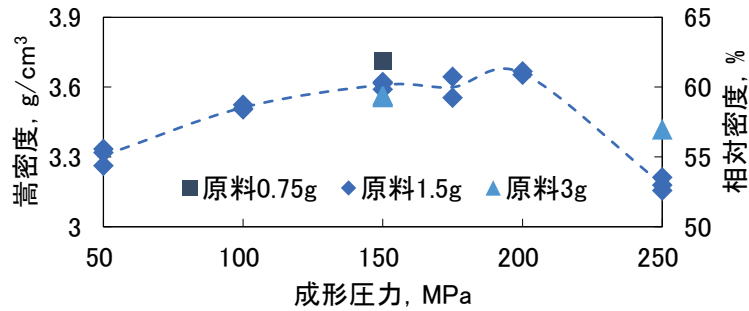


図2 圧粉体の密度と成形圧力の関係
(粒径 $1\mu\text{m}$ 粉末)

圧力が大きいほど高密度となる傾向が見られたが、成形圧力 250MPa では低密度となった。また、成形圧力が 150MPa 以下の場合にはクラックや割れは観察されなかったが、成形圧力が 175MPa 以上の場合には、成形圧力が大きいほど、クラックや割れの発生に伴い不良率が高くなる傾向が見られた。成形圧力の増加に伴う高密度化は一般的な傾向と同様であるが^{22,23)}、本実験では成形圧力が大きいほど微細なクラックなどが生じやすく、これが焼結時の緻密化にも悪影響を及ぼしていたことが推察される。一方、成形圧力が 150MPa の場合は、原料粉末量が多いほど低密度となる傾向が見られたが、成形圧力 250MPa に関しては、原料粉末が 1.5g の場合に比べ、原料粉末が 3g の場合に高密度となった。これは、原料粉末量が多いことに起因する加圧時の圧力伝達能の低下によるものであり²²⁾、成形圧力が 250MPa の場合はそれが良い方向に作用していたと考えないと矛盾はない。

次に、粒径 $1\mu\text{m}$ 及び 25nm の粉末の混合使用^{22,24,25)}の効果について調査した。成形圧力 150MPa の下で作製した圧粉体及び焼結体の密度と混合割合の関係を図 3 に示す。粒径 25nm 粉末の混合割合が多いほど、図 3 に示すように、圧粉体は低密度となる傾向が見られた。この原因としては、粒径 25nm 粉末の凝集に伴う加圧成形性の悪化が考えられる。一方、粒径 25nm 粉末の混合割合が 40mass% 以上の場合には、粒径 25nm 粉末の混合割合が多いほど焼結体の密度が増加し、粒径 25nm 粉末 1.5g の使用時には約 90% の相対密度が得られた。以上のことから、粒

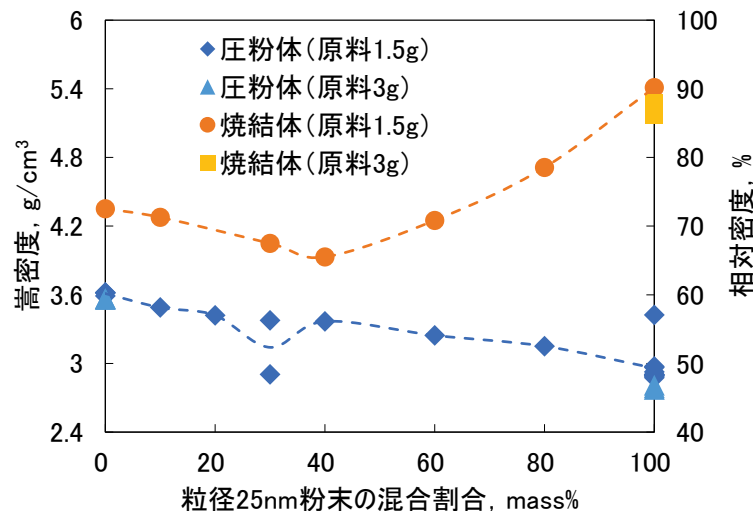


図3 密度と混合割合の関係
(成形圧力 150MPa)

径 25nm 粉末の使用が焼結性の向上及び焼結体の緻密化に有効であると判断できる²⁵⁾。

ここで、前報では、熔融純アルミニウムと焼結体の接触保持を砂型内で行っており⁵⁾、珪砂の主成分である SiO₂ の共存に伴う酸化・還元反応が生じていた可能性も推測されたが、砂型を使用しない場合も同様に Al₂O₃ 層が形成することを別途確認している。また、熔融純アルミニウムの高温保持後の重量増加率及び想定される酸化膜厚さを表 1 に示す。熔融純アルミニウムを 1150℃ 下で 2h 保持した場合の重量増加率は、表 1 に示すように、少なくとも 720℃ 下で 16h 保持した場合を大幅に上回ることを⁶⁾実際に確認することができた。なお、これらの重量増加及び試料が球体であるという仮定に基づき、高温保持後に試料表面に形成された Al₂O₃ 厚さを見積もったところ、いずれも数 μm のオーダーとなり、酸化挙動は焼結体との接触保持時⁵⁾と概ね同様であると考えられる。

これらの点を踏まえた上で、焼結条件下で圧粉体と熔融純アルミニウムの接触保持を行い、得られた接合体の断面を図 4 に示す。接触界面には、図 4(a) に示すように、Al₂O₃ と考えられる層が観察された。一方、焼結部の側面には、図 4 に示すように、複数のクラックが見られた。これは、焼結と Al₂O₃ 層形成の同時進行に伴う不均一な収縮挙動によるものであると考えられ、現状以上に緻密な圧粉体を作製することができれば、焼結中の収縮量の低減により、クラックの発生を抑制できることが推測される。また、接合体の断面の EPMA による元素分布を図 5 に示す。Al₂O₃ 層内では、図 5 に示すように、チタンやバリウムがわずかに検出された。これらの元素は、粒径 1μm 粉末の圧粉体より作製した接合体に比べ、粒径 25nm 粉末の圧粉体より作製した場合の方が多く含有されている様子を別途確認している。このことから、圧粉体より接合体を作製する場合は、焼結体より作製する場合に比べ、BaTiO₃ の分解・還元が生じやすく、BaTiO₃ からの酸素供給により Al₂O₃ が生成していることも推測される。以上を通じて、改善の余地はあるが、焼結と酸化接合の短時間での同時実施の実現性を示すことができた。

表 1 熔融純アルミニウムの高温保持後の重量増加率及び想定される Al₂O₃ 層厚さ

保持温度 (°C)	保持時間 (h)	重量増加率 (%)	想定される Al ₂ O ₃ 層厚さ (μm)
720	16	0.48	4.1
1150	2	1.1	9.2

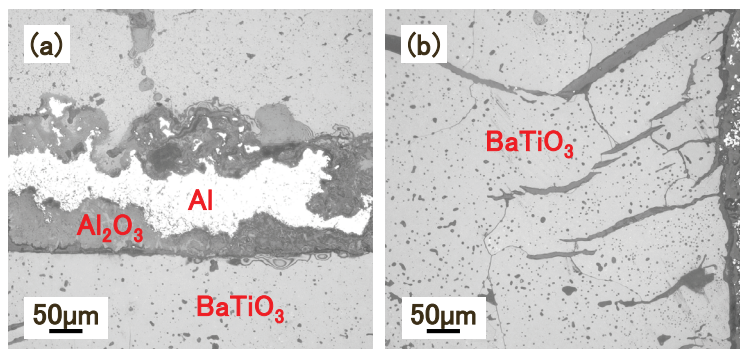


図 4 焼結及び熔融純アルミニウムとの接触保持後の(a)接合界面、(b)焼結部側面 (粒径 25nm 粉末 1.5g, 成形圧力 150MPa)

<引用文献>

- 1) 三菱重工業冷熱事業本部カーエアコン部営業課：三菱重工技報 47 (2010) 4, 29
- 2) 高橋貴幸, 中村潤二, 沢辺明朗, 小山内英世, 菅原章：Journal of MMIJ, 124 (2008) 333
- 3) 後藤育壮, 安斎浩一, 井手口悟：溶接学会論文集 30 (2012) 345
- 4) 後藤育壮：アルミニウム 20 (2013) 88, 37
- 5) I. Goto, S. Aso and K. Ohguchi: Mater. Trans., 58 (2017) 1175
- 6) 萩野谷生郎, 福迫達一：鋳物 54 (1982) 664
- 7) S. Rattanachan, Y. Miyashita and Y. Mutoh: J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003) 1269
- 8) 久高克也, 飯泉清賢, 丸山哲司, 高橋明：東京工芸大学工学部紀要 6 (1983) 35
- 9) 沖中秀行, 上野玲子, 熊崎寛子, 満田宏通：粉体および粉末冶金 36 (1989) 727
- 10) J.M. Blamey and T.V. Parry: J. Mater. Sci., 28 (1993) 4311
- 11) 鎌田公一, 小林勲：岩手県工業技術センター研究報告 3 (1996) 57
- 12) 竹内信行, 山崎裕司, 石田信伍：材料 51 (2002) 1267
- 13) 岡崎清, 吉岡恒彦：窯業協会誌 70 (1962) 245
- 14) 福島英沖, 渡辺吾朗, 松居正夫：精密工学会誌 58 (1992) 75
- 15) 杉原淳, 寺島良充, 木佐森克彦, 岡崎清：粉体および粉末冶金 38 (1991) 749
- 16) J.M. Blamey and T.V. Parry: J. Mater. Sci., 28 (1993) 4988
- 17) I.-C. Ho: J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994) 829
- 18) 杉原淳, 清塚博通, 岡崎清：粉体および粉末冶金 44 (1997) 73

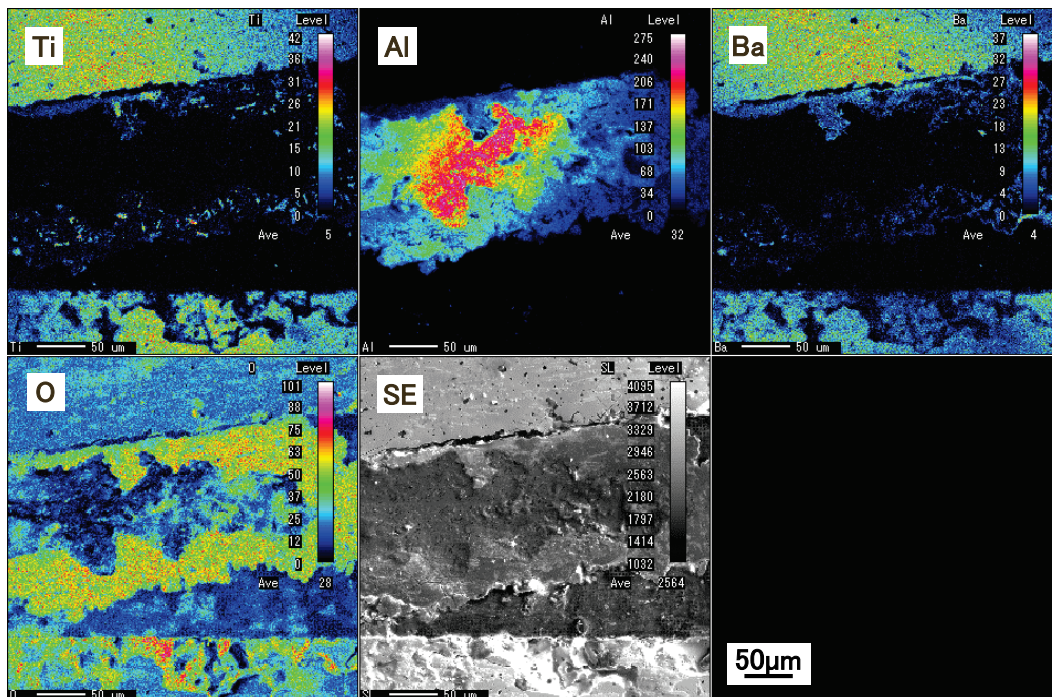


図5 焼結及び熔融純アルミニウムとの接触保持後の接合界面の EPMA による元素分布
(粒径 25nm 粉末 1.5g, 成形圧力 150MPa)

- 19) 谷孝夫, 鷹取一雅, 渡辺直義 : [J. Ceram. Soc. Jpn., 109 \(2001\) 981](#)
- 20) 竹内信行, 上之原勝, 小林久芳 : [材料 61 \(2012\) 490](#)
- 21) 金濤圭, 林宏爾 : [粉体および粉末冶金 46 \(1999\) 348](#)
- 22) R.M. German : 粉末冶金の科学 (内田老鶴圃) (1996) 184-250
- 23) 五味健二郎, 田中謙次, 神谷秀博 : [J. Ceram. Soc. Jpn., 111 \(2003\) 271](#)
- 24) 樽田誠一, 岡田清, 大津賀望 : [J. Ceram. Soc. Jpn., 98 \(1990\) 29](#)
- 25) 樽田誠一, 北島罔夫, 田草川信雄, 岡田清, 大津賀望 : [J. Ceram. Soc. Jpn., 101 \(1993\) 583](#)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 後藤 育壮, 佐藤 龍土, 仁野 章弘, 柳沢 柊希, 土田 菜摘, 後藤 勇貴, 田中 聖也, 小熊 幸成, 深江 功也
2. 発表標題 チタン酸バリウムの焼結と純アルミニウムとの鑄造接合の同時プロセス条件
3. 学会等名 日本鑄造工学会第176回全国講演大会講演概要集
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------