

(2) (イ) 金属・セラミックス複合化技術の研究開発 (放電プラズマ焼結法による接合技術)

機械部 吉 浦 洋 之
化学部 佐 藤 壱 二 宮 信 治

要 旨

放電プラズマ焼結法は、圧粉体粒子間隙に電気エネルギーを投入し、瞬時に発生する放電プラズマの高エネルギーを用いて焼結する方法であり、焼結と複合の同時複合加工技術である。

本実験では、金属とセラミックスを混合し、その圧粉体を用いて傾斜的に接合を試みた。また、水ガラスをコーティングした金属板とセラミックス粉との接合についても試みた。その結果、圧粉体による傾斜接合では、境界部において、素材間の境界がないように材料の組織が滑らかに変化し、完全な傾斜状態となった。

また、水ガラスをコーティングした金属板と、セラミックスの接合状態は、溶融した金属の一部がセラミックス中に拡散して傾斜状態となった。

1 緒 言

熱応力に強く、耐高温性が要求される傾斜機能材料の作成法として、放電プラズマ焼結法を用いて金属とセラミックスの結合を試みた。

この放電プラズマ焼結法は、粉体粒子間で起こるマイクロの放電現象を利用して焼結する方法であり、粉体を予め高圧力で加圧し、機械的歪を与え、内部ポテンシャルエネルギーを高めた状態でパルス電圧を印加し、通電すると粒子接触界面は絶縁破壊を起こし、放電現象が発生する。放電現象によって粉体粒子の陰極から飛び出した電子と謡曲で発生したイオンの衝撃により粉体の放電部分が浄化し、塑性変形し易くなり、原始的結合される。

そこで本実験では放電プラズマ焼結法により、金属（ステンレス）とセラミックス（ジルコン、オリビン、エメリー）材を用いて傾斜的に接合し、その界面を顕微鏡観察により評価した。

2 実験方法

(1)実験装置

図1には、放電プラズマ焼結法の概略図を示す。

放電プラズマ焼結機は、圧粉体試料にON-OFFの直流パルス電圧を印加し、粉体粒子間隙で起こる放電現象を利用するものであり、最大圧力20ton、最高使用温度2500℃、試料作製ストローク150mm等からなる本体と、最大出力5000A、自動温度制御PID等からなる特殊焼結電源及び赤外線放射温度計から構成されている。また、

試料を焼結する焼結ダイ（黒鉛製鋳型）を上・下パンチ電極からの通電と上・下加圧によって真空又はガス雰囲気により、試料を焼結する装置である。

(2)供試材

金属材料にはSuS316（150μm以下）を用い、セラミックス材にはジルコン（53μm以下）ZrSiO₄（ZrO₂66%、SiO₂33%）オリビン（75μm以下）MgO（46%）、SiO₂（44%）、Fe₂O₃（9%）エメリー（1μm以下）Al₂O₃（49%）Fe₂O₃（20%）、SiO₂（9%）の含有するセラミックス材を用いた。

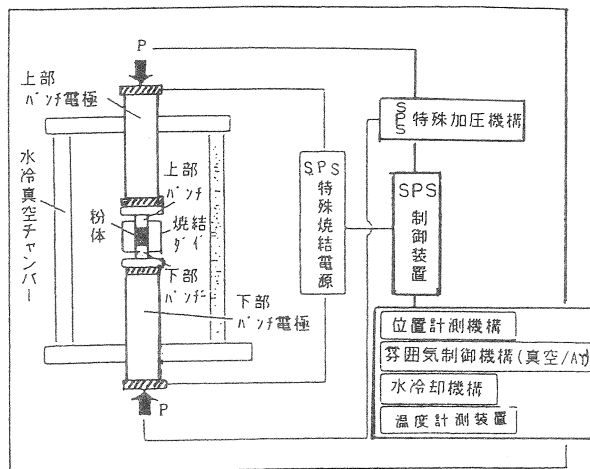


図1 放電プラズマ焼結装置

(3)焼結模式図

図2は、放電プラズマ焼結法による焼結の機構について模式的に示す。①粉体を黒鉛鋳型内に（雌型φ20）充填し②機械的歪による塑性変形を起こさせる。③加圧状

態を保ちながらパルス状電気エネルギーをかけると（＋）側の粉体粒子と（－）側の粉体粒子間にイオンの移動が起こり、粒子と粒子の界面が結合される。④粒子と粒子の結合と同時に塑性変形が完了し、空隙のない状態となり、焼結される。

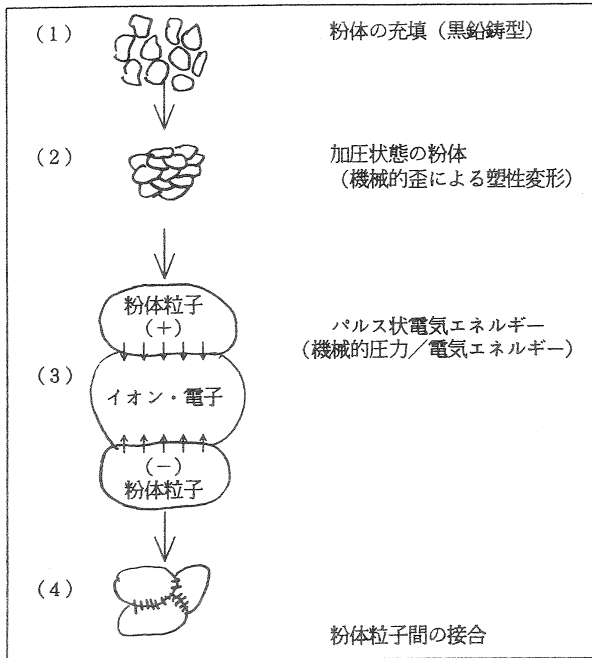


図2 放電プラズマ焼結法による焼結の模式図

(4)粉体と粉体の傾斜配合

図3に示すように金属の粉末とセラミックスの粉末について配合割合を変えながら8ステップで完全に表から裏へ順次傾斜になるように変化させ、7～8mmの厚さになるよう調整して試料を作製した。その作成方法として金属側からSUSの粉末100%を第一層とし、次にSUS80%にセラミックス20%を混合したものを第二層とし、SUS70%にセラミックス30%混合したものを第三層とするなどして、混合割合を序々に変化し、セラミックス100%で八層になるように調整した。

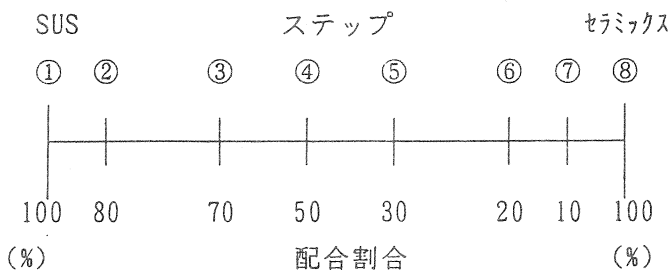


図3 供試材の傾斜配合割合

(5)固体と粉体の接合

図4は、固体用材料としてステンレス材を用い粉体材料には、ジルコン、オリビン、エメリーの粉末を用いた。

金属表面（17mm×17mm×1.2mmSuS316）は、ブラストにて表面処理した材料と、その上から2molの工業用水ガラス（SiO²Na²O）で被膜した2通りをサンプルとして用いた。

一方のセラミックス材は、粉末を用い、先に準備した金属板に加圧し、圧粉体として、放電プラズマ焼結法により接合界面を評価した。

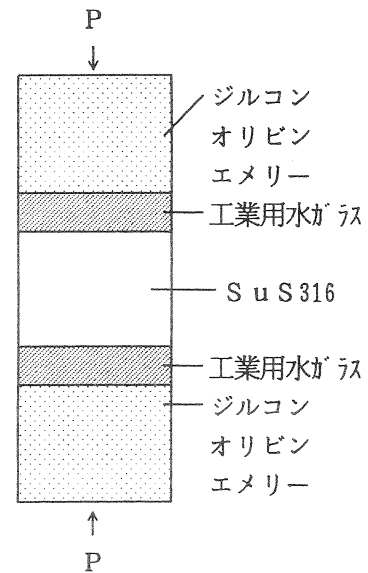


図4 粉体と固体の接合法

3 実験結果及び考察

(1)粉体と粉体の傾斜接合

図3に示したように、金属材料として、SuS316を用いセラミックス材には鋳型用材のジルコン及び県内より産出するオリビン、エメリーの計3種類を用い、傾斜的に配合するため8段階に設定した。

充填方法として、ステップ①は100%のSuS316粉体を鋳型の低部へ充填し、ステップ②はSuSの粉体80%にジルコン20%を混合して2層目とし、ステップ③ではSuS70%ジルコン30%の混合した試料を3層目とするなどして、順次配合割合を変化し、ステップ④ではSuS50%、ジルコン50%の半々から順次金属とセラミックスの割合が逆転するように配合し、最終層のステップ⑧ではジルコン100%とした。

表1は、SuS316に対して、各種セラミックス材料

(ジルコン、オリビン、エメリー)の最適焼結条件を示す。

加圧力は、いずれのセラミックスも500kg/cm²となった。焼結温度はジルコン、オリビン共1050℃が最適であったがエメリーは酸化鉄分を含有しているため、100℃下限の950℃が最適であった。(1050℃では溶解)焼結時間は7~10分、昇温時間は3~6分の条件としたが、これ等の時間設定には予備実験を数回繰り返して設定した値である。焼結雰囲気は真空度2Paに一定とした。また、電流値はジルコン、オリビンとも1200Aとしたがエメリーは焼結温度が低い関係から1000Aに設定し、実験を行った。尚電圧についてもエメリーは若干低い値となった。

焼 結 方 法	ジルコン	オリビン	エメリー
加圧力(kg/cm ²)	500	500	500
焼 結 温 度 (℃)	1,050	1,050	950
焼 結 時 間 (分)	7	10	10
昇 温 時 間 (分)	3	6	6
焼 結 需 囲 気 (Pa)	2	2	2
鋳 型 (黒 鉛) φ	20	20	20
電 流 (A)	1,200	1,200	1,000
電 圧 (V)	5.1	5.1	3.8

表1 各種のセラミックスに対する焼結条件

写真1は、8ステップにより配合して焼結した3種類の焼結状況を示す。

左端は、SuS316の粉体とジルコン粉体を傾斜的に配合し、焼結した状況である。写真①の左端がSuS100%で右端がジルコン100%である。徐々に配合割合が変化している状況が観察され、金属材料として用いたSuSは150μm以下であるがセラミックスの粒度は、(今回の

実験ではセラミックス粒子の粒度を揃えず)減量のまま使用したため写真上からのバラツキが観察される。

また、写真③の右端エメリーは1μm以下を使用したため、境界部分(混合比を変えた境目)が明確に判別できないほど傾斜的に接合されている。特にエメリーは950℃の低温において(溶融寸前)部分的に溶融しているために境界が判別し難い状態となった。それに反し、ジルコンの焼結温度は高く(1200℃以上)又、粒度も荒い(53μm)ため、完全傾斜には工夫を要する。写真②のオリビンも焼結温度が若干低いため(1200℃以下)ジルコンに比較して、傾斜状態は良好である。

写真2は、写真1によって傾斜的に接合された金属・セラミックスの金属側とセラミックス側からの接合界面を示す。

左側3枚の写真が金属リッチに10%のセラミックを添加した境界面であり、300倍に拡大した写真である。上段のジルコン粒子(黒色)がSuS中に点在しているのが確認されるがSuSの粒子はほとんど確認されず、溶融した状態となった。中段のオリビン粒子は荒い状態のまま確認されるがSuS316の粉体は部分的に結晶粒界が確認されるものの焼結温度が若干高すぎるため、溶融によって一部粒界が消失している。

下段のエメリーも上記と同様であるがSuSの溶融した粒界面にエメリーの溶融した一部が混入し、一体化されている。

一方、右側3枚の写真はセラミックリッチにSuSを10%添加した状況であり、黒又は鼠色がセラミックスで白色がSuSである。

上段の写真はジルコンリッチにSuSが10%混入した界面である。ジルコン粒子は完全に焼結されており、その

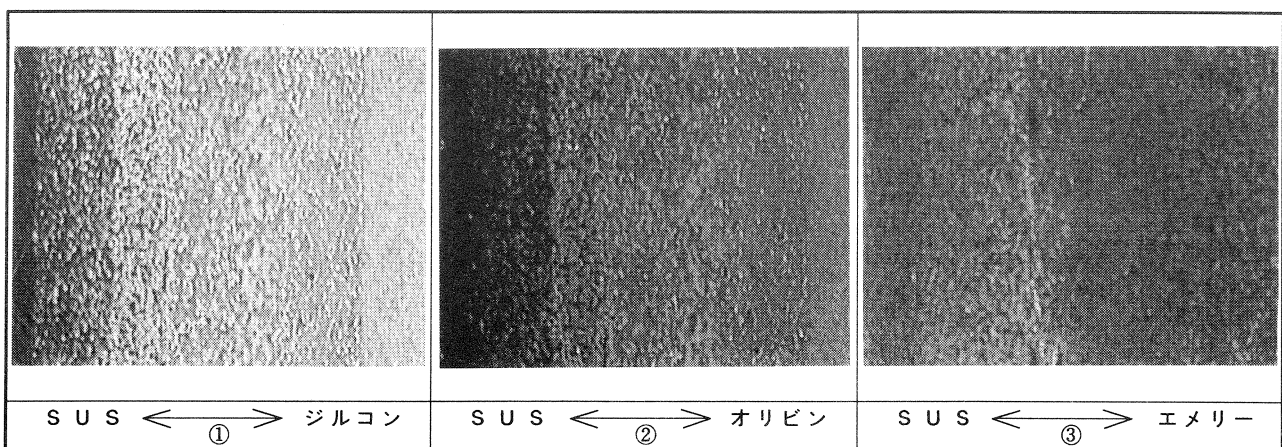


写真1 金属・セラミックスの傾斜接合

1mm

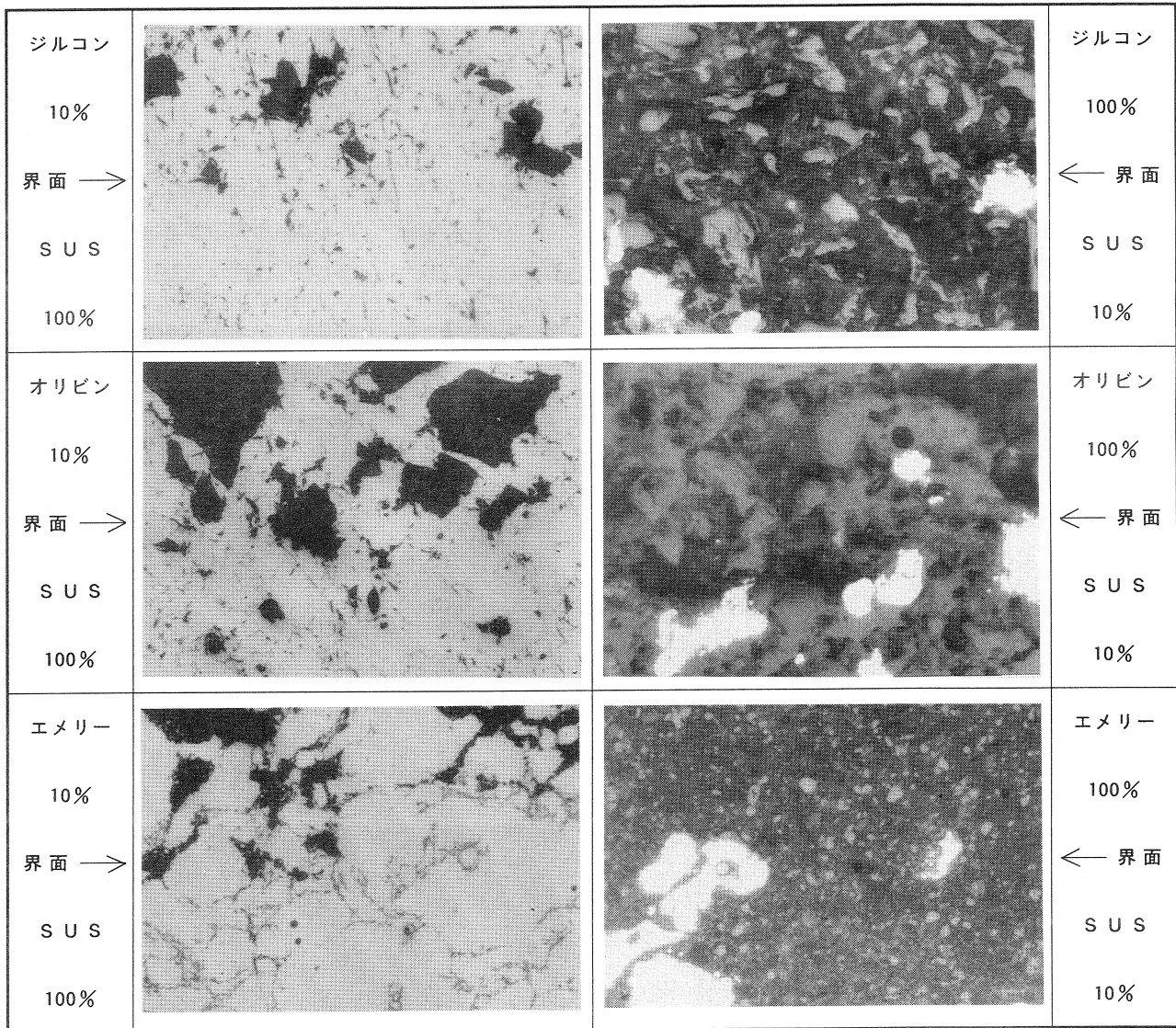


写真2 金属・セラミックスの接合界面(×300) 30 μm

中に点在するSuSも溶融状態となっている。

中段のオリビン粒子も明確な形状を留めず溶融状態となっており、その中にSuSが点在しているがいずれも溶融状態となった。

下段のエメリーは、1 μm以下の粒子を用いたが焼結された粒子間は完全に密となり、空隙は認められず完全焼結されており、その中に点在するSuSも溶融状態となった。

図5は金属(SuS)・セラミックスの配合割合を変化し、傾斜接合した試料の硬度分布を示したものである。

エメリー、ジルコン、オリビン共配合割合が50%位までは徐々に硬度は上昇するが50%を越すとエメリーは急激に上昇しセラミックス100%では、焼結したステンレスに対し、4倍強の硬さとなる。ジルコン、オリビンも同様の傾向にあるが上昇率が穏やかである。なお、オリ

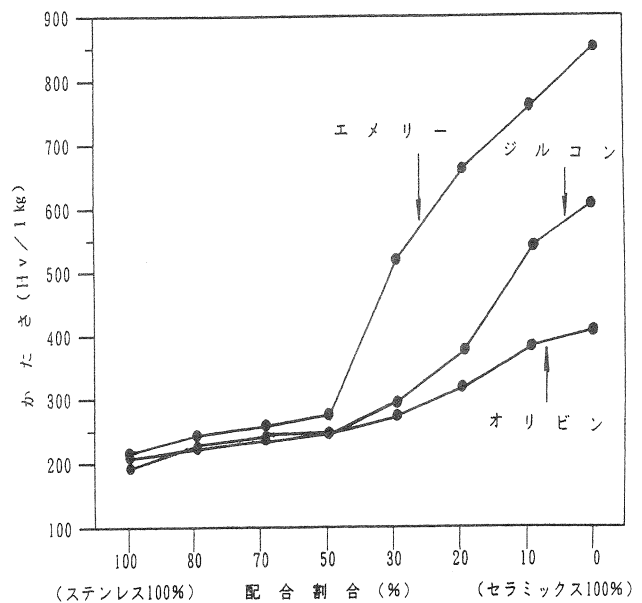


図5 金属・セラミックスの配合割合と硬さの関係

ビン100%でHV400、ジルコン100%でHV600、エメリー100%でHV850となり、約HV200ずつの差となった。エメリーについては1μm以下の微粉体であり、エメリーの基地自体、硬度が高い材料であるため、他のセラミックス材に比較して高い値になったものと考えられる。

しかしジルコン及びオリビン、粗粉体を用いたのが原因とは思われるが、オリビンではSuS硬度の2倍くらいであるため、今後原因を追求していきたい。

(2)粉体と固体の傾斜接合

表2はステンレス板とジルコンの粉末を放電プラズマ焼結機により焼結した条件を示す。表1で示した粉末/粉末条件よりも温度及び焼結条件を若干高く設定したのは金属がステンレス板であるため、粉体/粉体よりも接合が困難であろうと仮定したためである。

特に焼結温度は1350℃、焼結時間30分、電流値1900Aとするなど、粉体/粉体よりも大幅に高い値が適正値であったため、この値を設定して実験をおこなった。

SUS + ジルコンの接合	
測定項目	測定値
加 圧 力 (kg/cm ²)	500
焼 結 温 度 (℃)	1,050
焼 結 時 間 (分)	30
電 流 (A)	1,900
電 圧 (V)	4.9
昇 温 時 間 (分)	7
真 空 度 (Pa)	2
鋳 型 (Gr)	1

表2 SUS316(板)とジルコンの焼結条件

図4は、粉体と固体の接合法について概略を示したものである。まず、SuS316の板にセラミックス(ジルコン、オリビン、エメリー)を加圧して焼結した場合と、SuS316の表面に水ガラスをコーティングし、乾燥後セラミックス材の圧粉体と接合した2通りについて比較した。その結果については写真で示す。

写真3はSuS板/ジルコン粉末の接合によるSEM像である。ジルコン中にはジルコニヤとシリカを含有しているが焼結・接合によってSuSとジルコンの界面にジルコニヤが形成されており、ジルコン中にはSuSが分布している。SuSは板であるため、ジルコン中には混入しな

いと思われるが焼成温度が高く、電流値も高いことからステンレスの一部が溶融し、このような現象が発生したものである。

更にSuSとジルコンの界面に発生したジルコニヤはジルコン中のジルコニヤとシリカに分解し、シリカはSuS中に拡散され易く、ジルコニヤのみが界面に形成したものである。

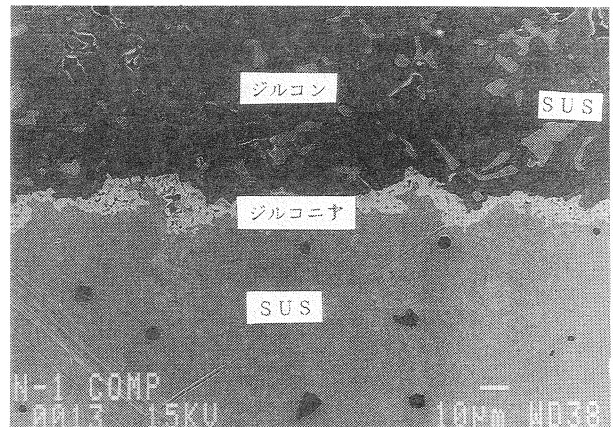


写真3 SUS/ジルコン接合によるSEM像

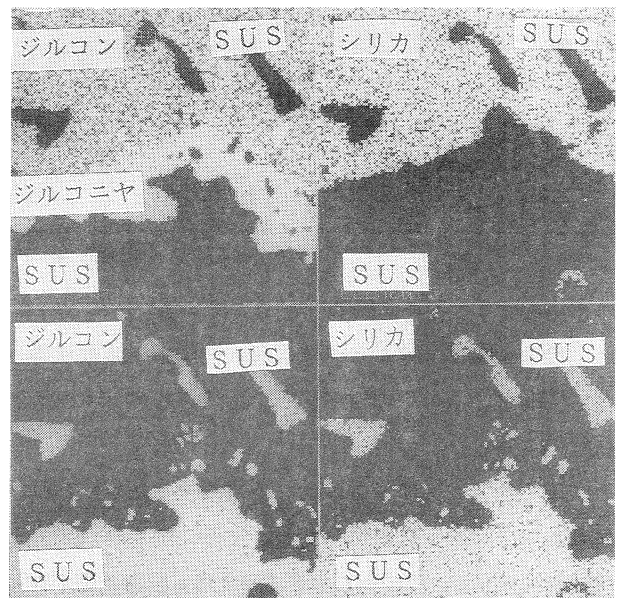


写真4 写真3のEPMA像

写真4は写真3のEPMA像である。

左上はSuSとジルコンの界面に形成したジルコニヤを示し、右上はシリカを中心に分析した場合であり、界面にはシリカは全く形成されていない。左下はジルコン中の分布状態であり、右下はシリカ中のSuSの分布状態を示している。このことから、ジルコンはSuSと反応し

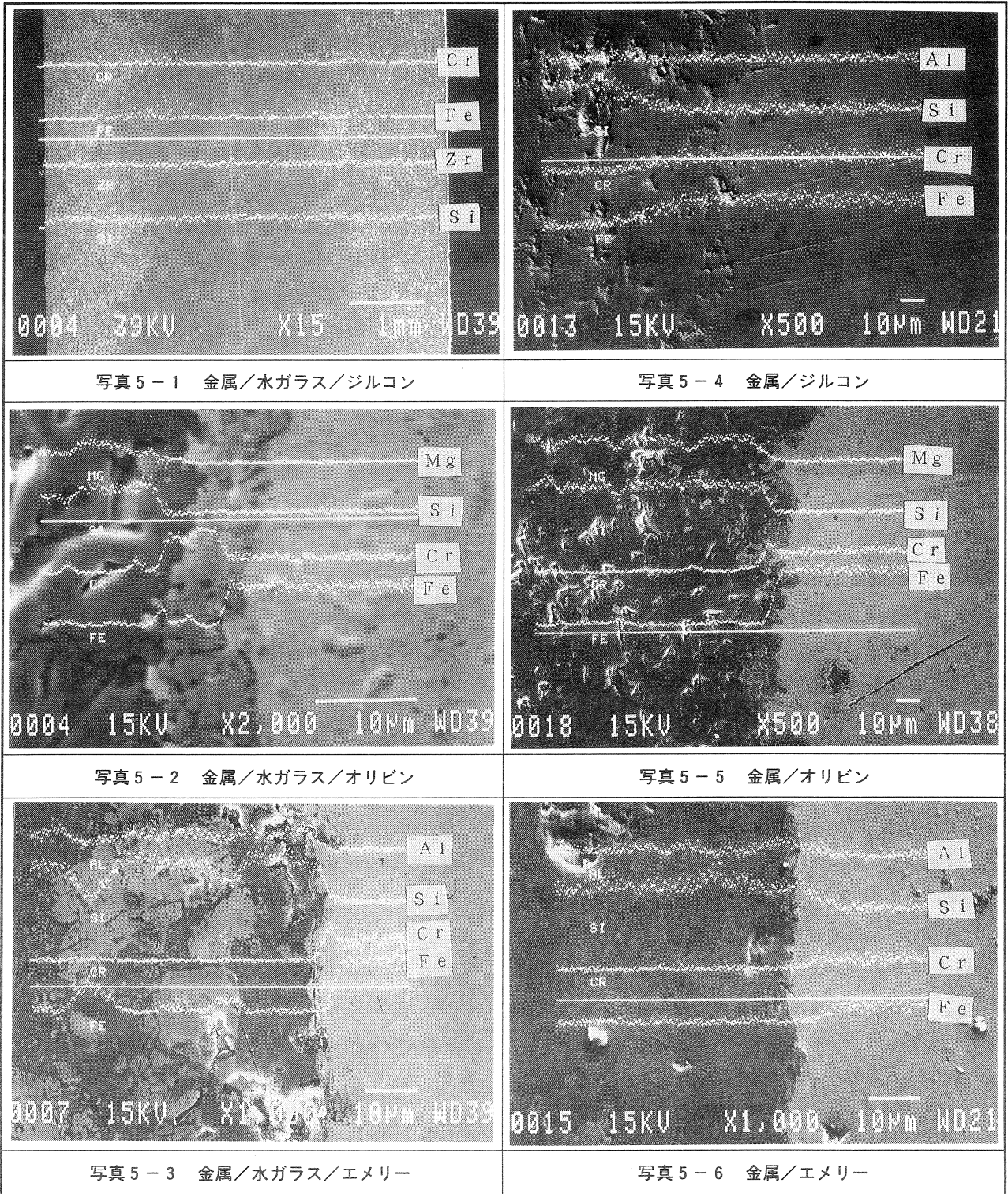


写真5 金属・セラミックス接合界面のライン分析

易く、複合的な界面が形成され易い。

写真5は金属・セラミックス接合界面のライン分析を示したものである。写真5-1、5-2、5-3はSuSの板に工業用水ガラスをコーティングし、その周辺にジルコン、オリビン、エメリーのセラミックス材を用いて焼結した界面のEPMA像である。また写真5-4、5

-5、5-6は水ガラスを用いないものである。

写真5-1はステンレスがジルコン中に拡散し、ステンレス板としての形状を留めない状態となっている。この部分を拡大したのが写真6で示すように完全に傾斜状態となっている。金属板/水ガラス/セラミックスは水ガラス中のアルカリ分が加熱によって分解し、金属の融

点を下げ熔融した状態を保ちつつ、加圧することによって、セラミックス中に熔融金属が拡散したものと考えられる。一方、水ガラスを使用しない写真5-4では、拡散状態はみられない。

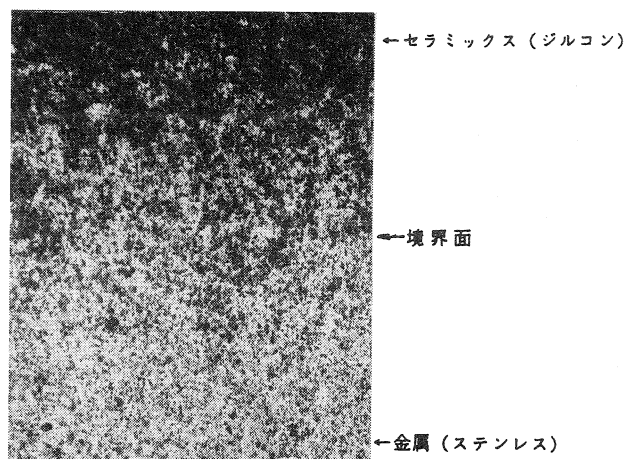


写真6 金属・セラミックスの傾斜

写真5-2はオリビン材の焼結状態を示す。写真中央部分の金属とオリビンとの界面に反応層が形成され、ライン分析の結果、金属中のクロムが析出し、層を形成しているのが確認できる。この原因として、オリビン中の成分がアルカリ分を介在にして、ステンレスと反応し、ステンレス中のクロムが析出したものと考えられる。しかしながら水ガラスを用いないオリビン材の写真5-5では、ほとんどこのような状態は見受けられない。写真5-3はSuS/水ガラス/エメリーの接合界面であり、写真5-2のような反応層は形成されていないがエメリー中にシリカ分が形成されている。一方、写真5-6の水ガラスを用いない材料ではこのような変化はみられない。

従って金属板にアルカリ性の水ガラスをコーティングすることにより、アルカリ成分によって融点が低下し、金属が熔融し、セラミックス中に拡散するものと思われる。特にジルコン材においてこの傾向が強い。

4 まとめ

(1)粉体と粉体の傾斜接合

①金属とセラミックスを傾斜的に配合し、放電プラズマ焼結機を用いて焼結した結果、ジルコン及びオリビンはエメリーに対して焼結温度で100℃高く電流値は200A高くすることにより、完全に猖獗することが判明した。

エメリーの焼結温度が低いのは、酸化鉄分を多く含

んでいるためと思われる。

②顕微鏡写真による観察では、金属及びセラミックス材が一部熔融し、空隙のない完全傾斜接合されているのが確認できた。

③硬度試験の結果では金属とセラミックスの配合割合が50%位までは穏やかな上昇を示すが50%以上セラミックスが増すと急激に硬度は上昇する。

また、エメリーが金属素地の4倍強の硬さを示したがジルコンでは3倍、オリビンでは2倍強としかならなかったのは粒度にも問題があると思われる。

(2)粉体と固体の傾斜接合

①ステンレス板とジルコンとの接合では、ステンレスとジルコンの界面にジルコニアが形成され、ジルコン中にもステンレスの一部が拡散し、完全接合する。しかし短時間の焼結では、この現象は起こらない。また、ジルコン中のシリカは鉄中に溶解し拡散しているがオリビン、エメリーにはこの現象はみられない。

②ステンレス板に水ガラスをコーティングし、その上からセラミックスの圧粉体を接合した結果、ジルコンでは、ステンレスが熔融し、ジルコン中に拡散して完全傾斜状態となった。またオリビンでは、界面にクロムの反応層が形成された。エメリーでは、シリカ分が形成された。いずれも水ガラス中のアルカリ分が金属の融点を下げたため、セラミック中に金属が拡散し、複合化されたものと思われる。

5 おわりに

放電プラズマ焼結法による金属・セラミックスの接合について試みたが、セラミック材が鋳物用材料であることから不純物が混入しており、次回からは純粋な材料として Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiC 等を用い、複合材として繊維強化材を混入し、材質の強化を図りたい。

なお本研究に使用した走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーは日本自転車振興会から、競輪収益の一部である機械工業振興資金の補助を受けて設置したものである。

参考文献

- ①吉浦洋之：大分県工業試験場平成4年度研究報告 (1993)
- ②セラミック接合工学 日刊工業新聞社