

# プラズマ溶射拡散接合法による超高温耐熱接合構造の創製 と特性評価に関する研究

群馬大学工学部 機械システム工学科  
教授 乙黒靖男  
(平成6年度研究開発助成AF-94010)

キーワード：プラズマ溶射、拡散接合、特性評価

## 1. 研究の目的と背景

現在、環境問題は地球的規模でその関心が高まりつつある。これを解消するためのエネルギー利用技術としては、従来にない革新的でかつクリーンなエネルギー利用技術の開発が必要となる。エネルギー変換型傾斜機能材料は適当な熱源を基にして、エネルギー効率が最適となるように熱電変換材料、熱電子変換材料を組み合わせることによって、エネルギーを高効率に利用しようとするものであり、世界的にも注目を集めつつある材料技術である。しかし、核熱などの恒久的な熱源を利用することを中心として考えていることから月面エネルギー基地(図1参照)などの宇宙環境における実用化が考えられており、このため実用化段階においてはエネルギー変換型傾斜機能材料によって構成されたプラントが限りなくメンテナンスフリーに近いことが要求される。このため、

エネルギー変換型傾斜機能材料では高効率での熱電変換材料、熱電子変換材料の使用が可能となる1273K(1000°C)以上のいわゆる超高温領域における長期間にわたる使用を想定した機能の安定性が求められる。また、エネルギー変換型傾斜機能材料では図2および3に示すように、同時に多数の接合部分が混在すると共に、これらの接合部分が超高温領域に晒されるというこれまでに例を見ない極めて特異な構造となっている。

このように、現在国のプロジェクトとして研究開発中のエネルギー変換型傾斜機能材料における熱電材料、熱電子材料、電極材料および絶縁材料の接合部は1300Kから2300Kのいわゆる超高温領域に晒される。しかし、現状超高温領域に耐熱性を有する接合技術は確立されておらず、その開発が上記の先端技術の実現の成否を握っている。本研究で提案するプラズマ溶射拡散接合法は、接

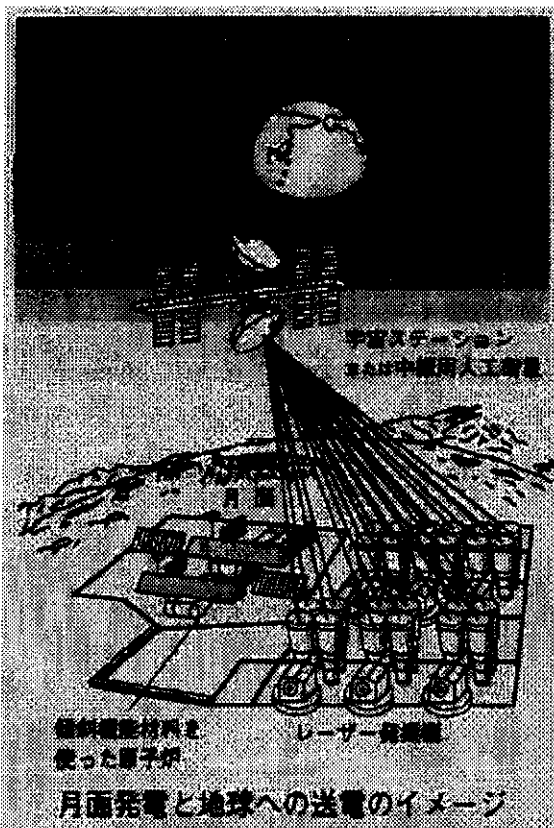


図1. 月面エネルギー基地の概念図

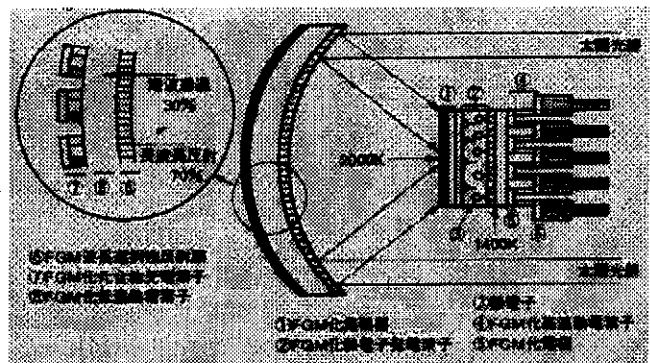


図2. エネルギー変換システムの一例の概念図

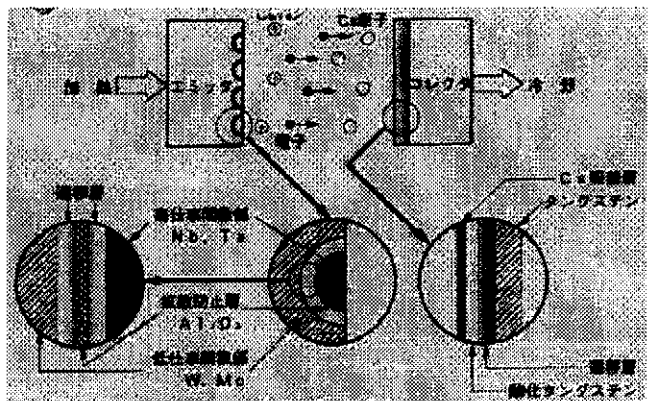


図3. 熱電子発電素子の一例

合用のインサート材料を接合面に溶射することによってその拡散性を高めて、高効率の接合継手を創製しようとする新しい拡散接合技術であり、従来法と比較して拡散現象を適切に制御した上での接合加工を可能とすることができるといった優位性を期待することができる。本研究では具体的には、プラズマ溶射拡散接合法開発に関する要素技術について検討すると共に、従来の拡散接合法との比較によって同法の拡散制御の有効性を確認する。その後、創製された超高温耐熱構造に対する強度特性を中心とした特性評価を実施する。

## 2. 供試材料および実験方法

具体的な研究評価対象として、エネルギー変換型傾斜機能材料における熱電材料と熱電子材料の間にある電極材料と絶縁材料の接合部を想定した。ここでは電極材料としてニッケルNiを、絶縁材料としてアルミナ $Al_2O_3$ をそれぞれ用いた。ろう材としては、最適接合条件の検討という観点から2種類を選択した。一方は本学において開発した大気中のアルミ・スズ合金系Al-0.5Snのインサートメタルであり<sup>(1)</sup>、他方は5種のニッケルろうBNi-5に2%のチタンTiを加えたものである。2種類のろう材は粉末にされた後、減圧プラズマ溶射の材料として供試材料であるニッケルとアルミナそれぞれに溶射された。5種ニッケルろうに添加されたチタンは高温での接合性を高めるためのものであるが、減圧条件での溶射であったためにチタンが著しく酸化し、アルミナ側の溶射部では溶射した部分とアルミナ母材との間で割れが生じた。したがって、プラズマ溶射材での接合実験はアルミ・スズ合金を用いたもののみとなった。図4に供試材料とろう材の組み合わせを示す。図4の上に表示された供試材料とろう材の組み合わせは、本学にてこれまで実施してきた接合強度研究に用いられてきたものであり、本研究では高温強度特性評価の検討対象として用いた。

図5に接合条件を示す。従来の5種ニッケルろうを用いたニッケル・アルミナのろう付けでは、接合温度1473K(1200°C)、保持時間30minとなっている。アルミナ・スズ合金プラズマ溶射材では、接合温度933K(660°C)、保持時間10minとなっている。プラズマ溶射材では、ろう材成分の都合上接合温度を高く設定できず、したがって高温での強度特性評価を実施することができなかった。ろう付けは全て $5 \times 10^{-5}$  torrの真空中で行い、加熱および冷却速度はいずれの場合においても10K/minおよび-6K/minとした。

本研究の高温強度特性評価対象とするような金属・セラミックス接合体の強度評価方法は、引張型、せん断型および曲げ型に大きく分けられる。表1にこれまでに実施されてきた金属・セラミックス接合体の強度評価に関する研究例を示す。表から明らかなように、試験方法のほとんどが引張および曲げ試験に基づくものである。また、金属・セラミックス接合体の強度評価に関する研究

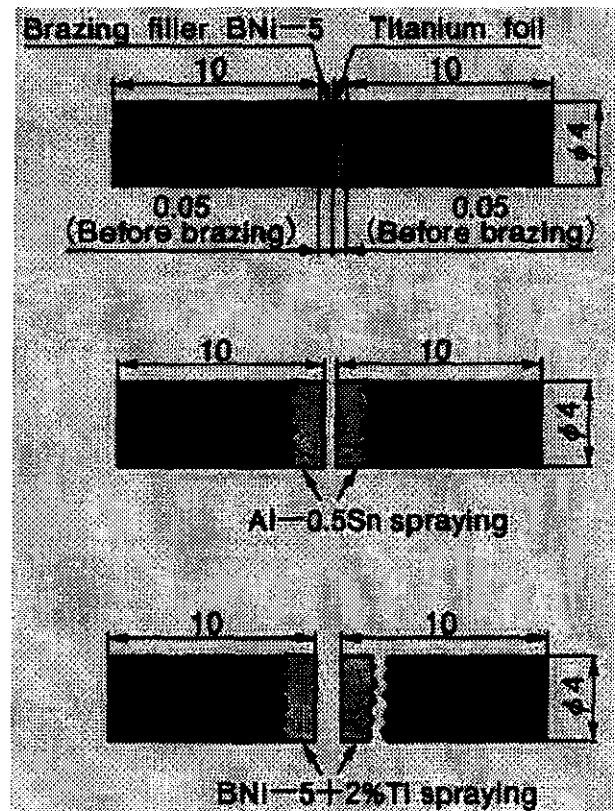


図4. 本研究で用いる接合体の組み合わせ

Test temperature	$Al_2O_3/Ni$ (BNi-5)	1473K	$Al_2O_3/Ni$ (Al-0.5Sn)	933K
Hold time		30min		10min
heating rate		10K/min		10K/min
Cooling rate		-6K/min		-6K/min

図5. 本研究で用いる接合条件

はほとんどが常温で行われており、本研究で行うような高温で実施されたものは一部に限られている。加えて、高温で使用される構造物において大きな問題となる金属・セラミックス接合体のクリープ強度に関する研究例は見当たらない。

本研究では、著者が開発したせん断型試験用治具<sup>(7)</sup>を用いて一連の高温強度評価特性実験を行った。本治具は図6に示すように、本体摺動部、カラーおよびボールからなっており、試験に際しては本体摺動部とニッケル・アルミナ接合体の接合界面を一致させた。本治具では、ボールとカラーのクリアランスを適切にとることによって摺動面での摺動抵抗を軽減すると共に、通常せん断型試験で問題となる曲げ応力の影響を除去できる構造となっている。また、本体摺動部およびカラーをインコネ

表1. 接合強度評価に関する従来研究例

試料	試験方法	試験温度	特徴	研究者
SiN/S45C	4点曲げ	室温	JIS-R1601に準じた試験法	小林、ほか2名 <sup>(2)</sup>
SiN/S45C	4点曲げ	室温	JIS-R1601に準じた試験法	小林、ほか3名 <sup>(3)</sup>
SiN/Ni	引張	室温	形状を変えた試験片 熱サイクルを与えた試験片	古口、ほか3名 <sup>(4)</sup>
SiN/S45C	引張	室温	軸心の不一致を矯正できる治具	浅見、白木 <sup>(5)</sup>
SiN/S45C	引張	高温 573~973K	高温強度試験	澤毛、門田 <sup>(6)</sup>

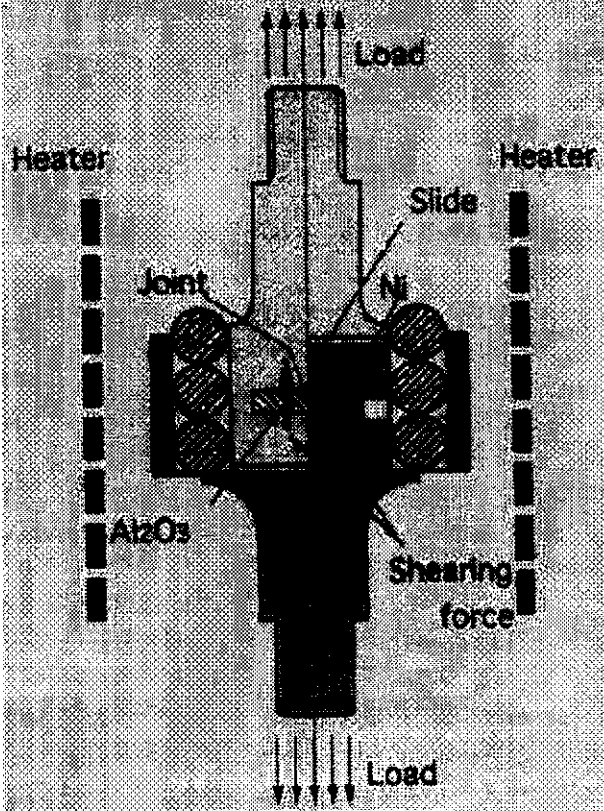


図6. 高温せん断強度評価用試験治具

ル合金製およびボールをアルミナ製とすることにより、高温での強度特性評価試験を実施可能なものとした。

### 3. 実験結果

#### 3.1. 接合試験結果

ニッケルおよびアルミナそれぞれの接合面にアルミ・スズ合金をプラズマ溶射した場合について図5に示した接合条件で接合可能であることが明らかとなった。但し、本接合条件では接合温度が933K(660°C)であることから当

初の目的とする1300K級の超高温耐熱接合構造の創製は不可能である。これを可能とするために前述の如く、5種ニッケルろうに2%のチタンを加えたものを同様にニッケルおよびアルミナそれぞれの接合面にプラズマ溶射したが、アルミナ側で溶射部分と母材の剥離を起こした。これは減圧溶射下でのチタンの酸化が原因であることから、今後の改善点として次のようなことが考えられる。すなわち真空中等の還元性雰囲気において、イオン・スパッタリング法によって上記ろう材をアルミナ接合界面に蒸着する。これによってチタンの酸化を防ぐと共に、チタンによるろう材とアルミナとの還元反応が促進され、高強度の耐熱接合構造の創製が可能となる。本技術に関しては今後の検討課題である。

#### 3.2. 高温せん断強度評価試験

図7にニッケルおよびアルミナそれぞれの接合面にアルミ・スズ合金をプラズマ溶射した場合についての高温せん断強度評価試験結果を示す。同図には、これまで実施してきた5種ニッケルろう箔とチタン箔を用いてろう付けした場合(図4参照)の高温せん断強度評価試験結

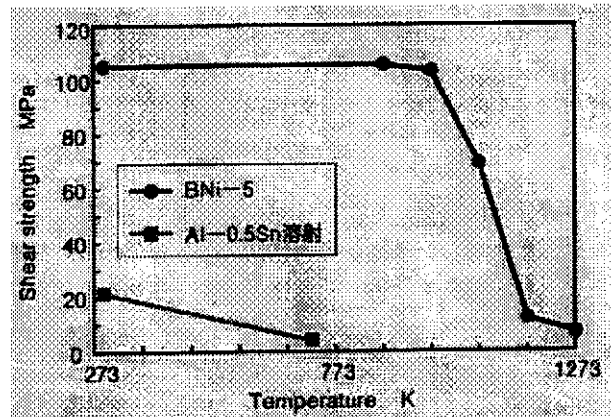


図7. 高温せん断強度評価試験結果

果も併せて示す。図7において縦軸は高温せん断強度を、横軸は試験温度をそれぞれ示す。

従来のろう付け法によるニッケル・アルミナ接合体の高温せん断強度は973Kまではほとんど常温と変わらないが、それ以上の温度になると急激に強度が低下することがわかる。これは接合温度に近い温度となったため、ろう材の強度が低下したことが原因である。

ニッケルおよびアルミナそれぞれの接合面にアルミ・スズ合金をプラズマ溶射した場合については、接合温度条件より723Kまでの高温せん断強度評価試験までしか実施することができなかった。高温せん断強度評価試験データは2点しか得られていないが、温度が高くなるにつれてせん断強度が低下する傾向がうかがわれる。

### 3.3. 高温せん断クリープ強度評価試験

ニッケルおよびアルミナそれぞれの接合面にアルミ・スズ合金をプラズマ溶射した場合については、高温せん断クリープ強度評価試験が実施できる程の高温強度を有しなかった。したがって、高温せん断クリープ強度評価に関しては従来のろう付け法によるニッケル・アルミナ接合体に対して実施した評価試験結果について以下の議論を進めることとする。

従来のろう付け法によるニッケル・アルミナ接合体に対する高温せん断クリープ強度評価試験は超高温領域に近い1073K(800°C)および1173K(900°C)で実施した。図8に高温せん断クリープ強度評価試験結果を示す。図において、縦軸は負荷したせん断応力を、横軸は破断時間をそれぞれ示す。それぞれの試験温度においてデータのばらつきが多少あるものの、従来の引張型クリープ試験で一般的となっている実験結果がせん断クリープ試験においても得られていることがわかる。すなわち、それぞれの試験温度において、せん断応力と破断時間との間に一対一の関係がある。また、同じ負荷せん断応力であれば、温度が高くなるほど破断時間は短くなる傾向にある。

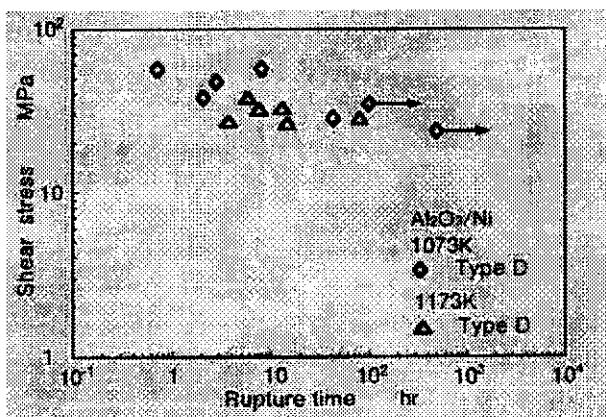


図8. 高温せん断クリープ強度評価試験結果

これより、耐熱接合構造の高温強度評価には本研究で採用したせん断試験方法が適していることが明らかとなった。図6に示したせん断強度評価試験用器具を用い、これを既存のオートグラフ試験機やクリープ試験機に組

み込むことによって接合体の高温強度評価を行うことが可能である。

図9は負荷したせん断応力と代表的な温度時間パラメータであるラーソン・ミラー・パラメータとの関係を示す。ラーソン・ミラー・パラメータ、LMPは次式で与えられる。

$$LMP = T(C + \log t_r) \times 10^{-3}$$

ここで、T: 試験温度(K)、 $t_r$ : 破断時間(hr)およびC: 定数である。

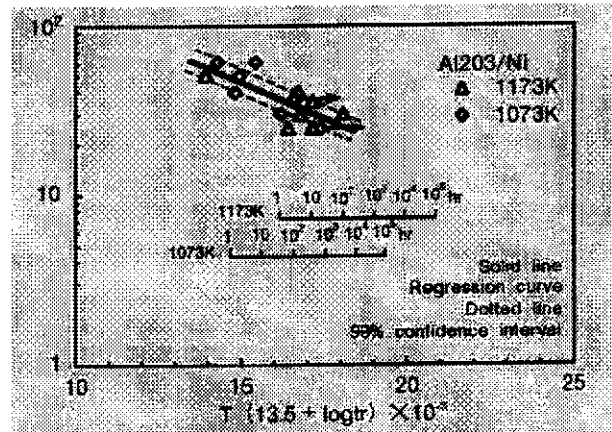


図9. 高温せん断クリープ強度評価試験結果 (ラーソン・ミラー・パラメータを用いた整理結果)

定数Cについては通常の耐熱材料では20とされているが、材料によっては必ずしもこの値が最適とは限らない。せん断クリープ強度特性に関しても、当初C=20でデータ整理を行ってみたがデータのばらつきが大きかった。そこで、せん断クリープ強度特性を的確に記述しうる定数Cの決定を行うこととした。その結果として、ラーソン・ミラー・パラメータの定数C決定手順に基づき、最適の定数としてC=13.5が得られた。

図9はこうして得られた定数C=13.5を用いてせん断クリープ強度評価試験結果を示したものである。図より、温度条件に関係なく負荷したせん断応力とラーソン・ミラー・パラメータの間には一対一の対応関係があることがわかる。このことより、ラーソン・ミラー・パラメータの外挿性の可能性がうかがわれる。すなわちラーソン・ミラー・パラメータを用いることによって、高温短破断時間の実験結果からより実際に近い低温長破断時間のデータの推定が可能となる。エネルギー変換型傾斜機能材料では10年程度の耐用寿命を見込むことが予想される。したがって、実際のエネルギー変換型傾斜機能材料の高温部分の構造設計に当たっては、これに匹敵する試験時間のクリープデータ取得の必要性が生じてくる。しかし、設計に資する試験時間10年間のクリープデータを相当程度蓄積するという事は現実的には不可能なことである。図9の結果からラーソン・ミラー・パラメータによる外挿の可能性が確認されたことは、通常10年程度かかって取得しなければならないデータを1年程度の試験期間で取得することが可能となり、合理的な試験期

間で高温構造設計のために必要となるデータを蓄積できることを意味する。以上より、本研究で用いているせん断クリープ強度評価試験の有効性も併せて確認できた。

#### 4. 結言

プラズマ溶射拡散接合法による超高温耐熱接合構造の創製と特性評価に関する研究を行い、以下の知見を得た。

(1) プラズマ溶射拡散接合法によって耐熱接合の創製が可能であることが明らかとなった。しかし、本研究で当初目的としていた超高温耐熱接合創製のためにはプラズマ溶射環境条件および溶射するろう材成分の2面から再検討を行う必要がある。

(2) 著者が提案したせん断強度評価試験用治具を用いた高温強度評価試験の実施によって、接合体の適切な高温強度評価が可能となる。特に、クリープ試験については従来の引張型クリープ試験と同様な評価ができる。

(3) せん断クリープ強度評価試験結果をラーソン・ミラー・パラメータを用いて整理した結果、従来の引張型クリープ試験の場合と同じく、加速度試験実施の可能性がうかがわれた。すなわち、合理的に実験実施可能な高温短時間クリープ強度データから、現実の高温構造設計等において問題となる低温長時間側クリープ強度の推定をできることが確認できた。

#### 参考文献

- (1) 伊藤, 乙黒; 大気中の拡散接合におけるアルミニウム-錫系合金インサートメタルの開発 - Al-Sn 法 -, 軽金属溶接, Vol.32, No.4, (1994), 154.
- (2) 小林, 荒居, 長島; セラミックス/金属接合材のフラクトグラフィと破壊強度の評価, 材料, Vol.40, No.453, (1991), 689.
- (3) 小林, 荒居, 中村, 中村; セラミックス/金属接合強度の力学的評価, 日本機械学会論文集(A編), Vol.55, No.512, (1989), 750.
- (4) 古口, 日野, 菊池, 天田; セラミックス-金属接合体の形状の強度に及ぼす影響, 日本機械学会論文集(A編), Vol.59, No.560, (1993), 1114.
- (5) 浅見, 白木; S45C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/S45C接合体の引張破断応力に及ぼす残留応力の影響, 日本機械学会論文集(A編), Vol.59, No.561, (1993), 1202.
- (6) 海老原, 門田; セラミックス/金属接合部の強度特性の評価, 日本機械学会論文集(A編), Vol.57, No.541, (1991), 2036.
- (7) 松原, 木ノ内, 小棚木, 坂本, 乙黒, 伊藤; エネルギー変換型傾斜機能材料のせん断クリープ特性評価, シンポジウム材料と構造物の強度と破壊講演論文集, No.940-34, (1994), 15.