



R. Tomoshide

熱間爆発圧接法を用いたセラミック -金属接合体の作製技術の開発とその応用

友重 竜一*

1. まえがき

セラミックス材料は、軽量で、耐熱性、耐摩耗性、高温強度などに優れた性質を持つ一方で、欠点とも言える低破壊靱性のため金属製品のように柔軟性に富んだ使い方はできない。しかしながら、セラミックスの特性を活かすことは有益である。その解決方法の一つが異種材料と組み合わせるハイブリッド材料の開発であろう。これまでも機械的性質や熱的特性に優れた金属とのハイブリッド材料が開発されてきた^{1,2)}。その製造方法として、天田財団殿が重点研究開発助成の課題研究テーマとして掲げられているレーザープロセッシングであったり、古くから行われているろう付けなどが挙げられる^{3,4)}。しかし、このような接合プロセスには比較的長い加工時間を必要とすることが多い。これに対して、爆薬が放つ強力なエネルギーを利用した爆発衝撃プロセッシングは、マイクロ秒オーダーで材料の成形・加工が行える方法である。その中でも「爆発圧接」と呼ばれる技術は、チタンと鋼の組み合わせのような圧延等での作製が難しいものも接合させることができる有用な技術として知られている⁵⁻⁹⁾。このような極めて短い加工時間を特徴とする爆発圧接の技術を金属とセラミックスの接合に適用できるならば、加工方法の選択肢の拡がりにもつながると思われる。しかしながら、セラミックス材料は硬質で破壊靱性値が低いため、大きなエネルギーを瞬間的に負荷する衝撃加工を冷間で施せばセラミックス材料は粉碎されてしまう。このため、爆発圧接を金属とセラミックスの接合に用いた例は、Hokamoto ら¹⁰⁾による金属箔とバルクセラミックスを接合した報告などごく一部に限られる。

ところで、化学合成法の一つに、高い発熱反応が自発的に進行する燃焼合成法と呼ばれる方法がある¹¹⁾。この合成プロセスは、金属と炭素やホウ素等の非金属の素粉末を原料とし、それらを所定の比率で混合したものを任意の形に成形し、この端部でコイル等を用いて通電着火するとセラミックスや金属間化合物を数秒オーダーで合成できるというものである。発熱反応中は数千℃のレベルまで上昇するため *in-situ* で合成されるセラミックス材料を半熔融状態で衝撃加工を施すことができ、冷間加工のように破壊することなく材料が得られると考えた。

本研究では、燃焼合成による高温と爆薬による超高压を

同時に作用させることでセラミックスと金属を接合した複合クラッド材を得る「熱間爆発圧接」技術の開発を目指してきた。これまでに燃焼合成で生成させるセラミックス材料として TiN-TiB₂ 系複合セラミックスを用い、母材となる金属材に鋼を用いた研究結果を報告してきた^{12,13)}。本稿では、これに続く TiC-Al₂O₃ 系複合セラミックスと金属との爆発圧接の事例を紹介する。

2. 実験方法

2.1 実験装置の概要

図1は熱間爆発加工実験装置の外観を示す。この実験装置は、爆薬を装填する部分と燃焼合成を行う化学反応部分に分かれている。前者は、飛翔板 (Flyer Plate; FP) と呼ばれる銅製または SUS304 ステンレス製板上に高性能爆薬 SEP が設置されている。後者に用いる原料粉末には、市販の酸化チタン (アナターゼ型, 粒径 0.1~0.3 μm, 純度 98.0%), アルミニウム (約 2.0 μm, 99.5%), 黒鉛 (1.0~2.0 μm, 99.0%), チタン (45 μm 以下, 99.4%) およびニッケル粉 (3~7 μm, 99.0%) を使用した。これら原料粉末を式 (1) と (2) に従って秤量し、エタノール中で湿式混合を1時間行った後、十分に乾燥させた。その後、飛翔板を受け止める側となる銅製の Base plate (BP; サイズ 70mm×70mm×2mm) 上に、上記の混合粉末を上からセラミックス層、金属間化合物層の順に積み重ねた。その後、混合粉末を油圧プレスで圧粉し、厚さ3mmの粉末床とした。

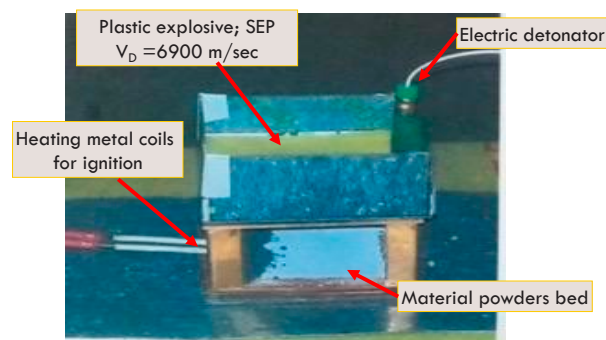


図1 熱間爆発圧接法の装置外観

* 君が淵学園 崇城大学 工学部ナノサイエンス学科 教授

表 1 熱間爆発圧接の実験条件とビッカース硬度試験結果

As-welded hybrid materials									
Sample No.	Apparatus setup			Powder mixtures for synthesis			Welding condition		Hardness values of ceramics / GPa
	Materials and thickness		Distance between FP and BP	Upper layer	Lower layer	Total layer thickness	Time window / sec	Amount of explosive / g	
	FP	BP							
1	Cu, 2 mm	Cu, 2 mm	33 mm	TiC + Al ₂ O ₃ ceramics	TiNi	3 mm	10	56	13.7
2							20		7.1
3							30		---
4							40		---
5	SS*, 2 mm						20	113	6.6
6									13.7
Hybrid materials after 50 times of rapid quenching tests									
7	Original welding condition corresponding to No. 2								9.5
8	Original welding condition corresponding to No. 6								13.0

* SS : Stainless steel

この粉末床の端部にタングステン細線製で作製した着火用コイルを包埋し、同コイルに数秒間通電することで燃焼合成を開始した。反応開始後、10秒から40秒の間に電気雷管で爆薬を爆発させると共に、爆薬量も変化させて最適な爆発圧接条件を求めた。本研究では、セラミックス層とBPの間に、燃焼合成後にTiNiとして生成する層を挿入した。このTiNi相は擬弾性効果を有する金属間化合物として知られている^{14,15)}。その擬弾性効果は、本研究で作製する複合材料が高温下にある場合、セラミックスと金属の間の熱膨張係数差に起因して発生する熱応力を緩和させるための重要な役割を果たす。本研究で用いた高性能爆薬SEPの爆轟速度は約6900 m/sである。燃焼合成によって生成するセラミックスに負荷する圧力を変えるため、装薬のサイズは70 mm × 70 mm × 10mm (爆薬量: 56 g) または 70 mm × 70 mm × 20mm (同: 113 g) とした。上記の各種実験条件を一覧表の形にして表1に示す。

2.2 評価方法

反応生成物の相同定は、X線回折(XRD, PANalytical, X'pert PRO)により行った。また、得られた爆発圧接材を高速切断機で切り出したものを樹脂に包埋し鏡面研磨したものを用いて、その接合界面を走査型電子顕微鏡(SEM, キーエンス社製, VE-7800)で観察した。加えて、ビッカース硬度試験機(ミツトヨ, HMV)を用いて、爆発圧接材の硬度値を測定した。また、TiNi層による熱衝撃特性および熱応力緩和効果を評価するために高温下に置いた複合材料を急冷する試験も実施した。この試験は、圧接材を13mm×5mm×4mmの直方体形状に切断したものをを用いて、電気炉中600℃で10分間保持した後に室温の水槽に落下させる方法で行った。

3. 実験結果および考察

本研究では、上述のように飛翔板がセラミックス層に衝突する際の衝撃波の効果を調べるため、爆薬量を変化させて実験を行った。ここで、その加速された飛翔板の速度 V を式(3)に示されるOpen-faced sandwich構造におけるGurneyの式¹⁶⁾を用いて推定した。

$$V = \sqrt{2E} \left[\left\{ \frac{1 + (1 + \frac{2M}{C})^3}{6(1 + \frac{M}{C})} \right\} + \frac{M}{C} \right]^{-1/2} \dots (3)$$

ここで、 E は爆薬の単位質量あたりのエネルギー、 M は金属飛翔板の質量、 C は爆薬の質量である。 E には同じSEP爆薬を用いた研究報告¹⁷⁾から2.16 MJ/kgの値を採用した。その結果、SEP爆薬を56.0g、113g使用した場合の飛翔体の計算速度は約835 m/s、1330 m/sであった。この結果は、使用する爆薬が多いほど燃焼合成で生成する物質への衝撃圧力が強くなることを示している。

図2は、燃焼合成している最中の粉末床端部における温度プロファイルを示す。測温はPt-PtRh熱電対で測り得る温度域内で反応が進行するTi+Ni混合粉末層で行った。

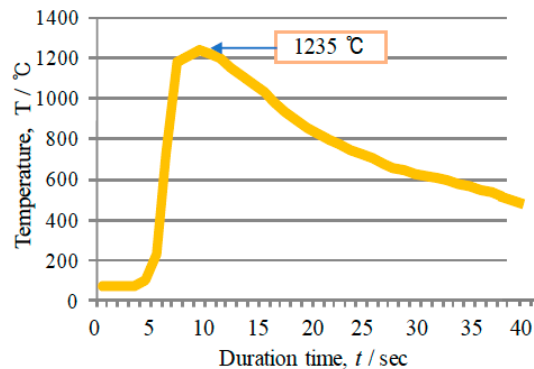


図2 Ti+Ni層における燃焼合成中の温度プロファイル

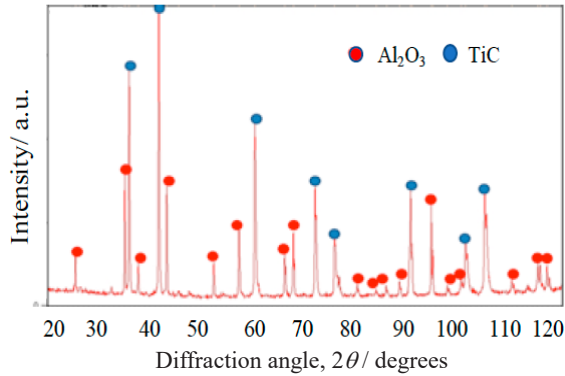


図3 セラミックス層の相同定結果

同図からは、反応の初期段階で燃焼合成の特徴である急激な温度変化が読み取れる。また、その最高到達温度は1235℃であった。

図3は、燃焼合成後のセラミックス層におけるXRDによる相同定の結果である。Al₂O₃とTiCの両相が検出され、未反応物質は検出されなかった。未反応物質は、セラミックス層だけでなく、TiNi層でも検出されなかった。図4は、熱間爆発圧接後に切り出した小片の外観(図4(a))と、光学顕微鏡およびSEMで観察した断面組織(図4(b),(c))を示している。図4(a)から、セラミックス複合材、TiNi、銅の三層が波状界面を介して良好に接合していることがわかる。これに関して、2枚以上の金属板からなる爆発圧接材の接合界面は波状を示し、その波長と振幅は爆薬の爆轟速度や金属板の飛翔速度に依存することはよく知られている⁹⁾。そして、この波状界面が一種くさび形構造を成していることから、接合強度が高まることも過去に報告されている。また、燃焼合成の反応は不連続な燃焼波の伝播であるため、未反応領域と反応進行中の領域との温度差が激しくなる箇所が生じる、これに起因して表面または界面が波状になる場合がある。以上のことから、衝撃波と燃焼波の特性が同時に作用したことで、高い接合強度を持つと思われるセラミックス-金属クラッド材が得られたと考えている。一方、図4(c)には、界面付近にいくつかのポイ

ド(矢印で示す)が見られる。これは、爆発加工時に燃焼合成で生成し、物質間に閉じ込められた気孔であると推測される。

次に、セラミックス層の領域で測定した硬度値の結果を、実験条件に対応させながら表1に示す。硬度値は、爆薬量と飛翔板の材質に依存して変動していることがわかる。少量の爆薬(56g)と銅板を用いた場合、すなわち、ゆるやかな加工条件の場合では硬度値が6.6GPaであるのに対して、113gの爆薬とステンレス鋼を使用した厳しい加工条件では13.7GPaの値を示した。これはアルミナ焼結体¹⁸⁾の硬度値に相当する。この結果は、比較的多くの爆薬量とより剛性が高い材質の飛翔板を使用することで、セラミックス層の緻密化に効果があることを示している。さらに、硬度値はTime Window(TW; 燃焼合成の開始から爆薬の起爆までの時間)に依存していることも注目すべき結果である。図2に示したように、TWが10秒の時の反応生成物の温度は約1235℃となる。このTWにおける銅製の飛翔板を用いた加工ではセラミックス層の平均硬度値が13.7GPaであった。一方、反応生成物の温度が約800℃となる20秒のTWでは、硬度値は6.6GPaに低下した。これらの結果は、反応生成物をより高温に保ち、比較的多くの爆薬量を用いて加工することで、セラミックスや金属間化合物を容易に緻密化できることを示唆している。

次に、熱的特性における接合材の健全性を調べるため、表1に示したNo.2とNo.6の2種類の試験片を用いて高温から急冷する試験を50回実施した。同試験の前後で得られたセラミックス層の硬度値と界面の観察結果を比較することにより評価した。その結果、表1に示すように、急冷試験を50回行うと、硬度値はかなり低下した。これは、同試験が大気中で行われたため、複合セラミックス材料中の炭化チタンが酸化し、劣化が進行したためと考えられる。また、図5に示すように、急冷試験後のセラミックス層の一部にクラックが観察された。このクラックの発生も酸化に起因するものと考えられる。しかしながら、各層の急激な温度変化を受けたにもかかわらず、層間の剥離は見られ

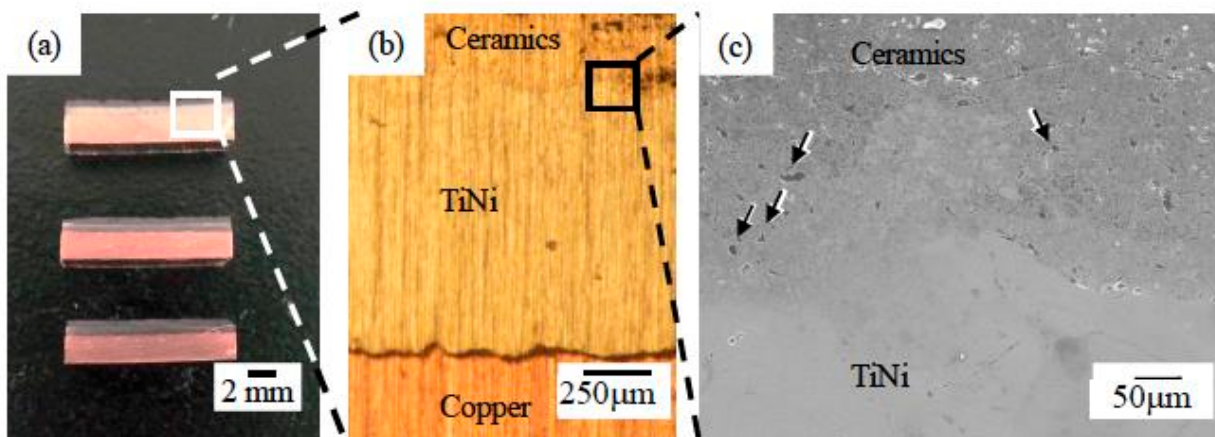


図4 (a) 切断後のハイブリッド材料の外観、(b) 光学顕微鏡および、(c) 走査型電子顕微鏡による界面の観察像

なかった。このことより、TiNi 層が熱応力の緩和に有効であることが明らかになった。

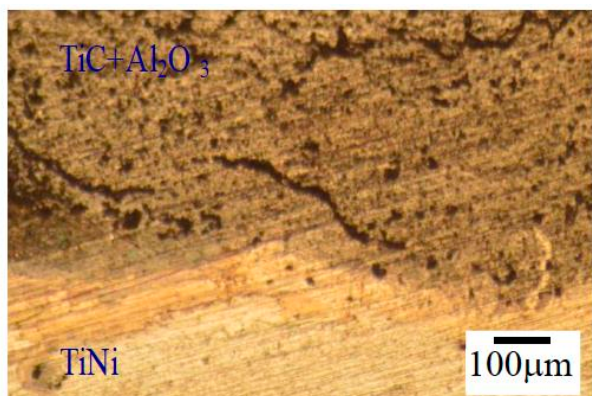


図 5 急冷試験後のハイブリッド材料におけるセラミックスと金属間化合物の界面の光学顕微鏡写真

4. 結論

燃焼合成と爆発圧接を組み合わせることにより、セラミックス/金属間化合物/金属から成る三層構造のハイブリッド材料を作製できる技術を開発した。層状材料を作製するための最適な条件は以下の通りである。すなわち、(1) 合成開始から比較的短時間で衝撃圧を負荷させること、(2) 比較的多くの爆薬量を用いること、(3) 飛翔板にステンレス鋼などの剛性の高い材料を使用することの三点である。また、急冷試験を 50 回まで実施したところ、界面での剥離は発生しなかった。さらに、急冷試験後、セラミックス層に若干のクラックが観察されたものの、各層間は強固に接合した界面が維持されていた。このことから、TiNi 金属間化合物の擬似弾性効果により熱応力が効果的に緩和されたことが明らかとなった。既に述べたように、この熱間爆発圧接の技術は、加工時間が短く、非酸化物系セラミックス材料と金属材料との接合が可能であるという利点がある。実際、本稿で紹介した系以外にも TiN—TiB₂ セラミックスと金属材料を組み合わせた系のハイブリッド材料の作製にも成功している。このように、溶射などの方法でも製造が簡単ではない非常に高い融点を持つ窒化物や硼化物材料と金属材料を接合できる。これらの接合材料は、耐放射線性、耐久性、耐食性などそれぞれの材料特性を活かして、宇宙開発や原子力発電の反応容器などの極限環境での利用が期待できる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団から 2015 年度に助成を受けて実施したものであります。また、本研究に関連して、国際会議等参加助成 (2017 年度後期) によるご支援も賜りました。この紙面をお借りして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) B. S. Munjal, H. V. Trivedi, and P.V.B.A.S. Sarma, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **19**, 1281-1294 (2008).
- 2) T. V. Gestel, D. Sebold, W. A. Meulenberg, M. Bram, and H-P. Buchkremer, *Solid State Ionics*, **179**, 1360-1366 (2008).
- 3) K. Sukanuma, *ISIJ. Int.*, **30**, 1046-1058 (1990).
- 4) R. M. Nascimento, A. E. Martinelli, and A.J.A. Buschinelli, *Cerâmica*, **49**, 178-198 (2003).
- 5) A. Loureiro, R. Mendes, J.B. Ribeiro, R.M. Leal, I. Galvão, *Mater. Des.*, **95**, 256-267 (2016).
- 6) A. Yu. Malakhov, I.V. Saikov, O.L. Pervukhina & L. B. Pervukhin, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **7**, 300-302 (2016).
- 7) Satyanarayan, A. Mori, M. Nishi, K. Hokamoto, *J. Mater. Proc. Technol.*, **267**, 152-158 (2019).
- 8) M.S. Pushkin, B.A. Greenberg, M.A.Ivanov, A.V. Inozemtsev, A.M. Patselov, Y.P. Besshaposhnikov, *Compos. Interfaces*, **28**, 63-76 (2021).
- 9) P.L.N Fernand, D. Mohotti, A. Remennikov, *Int. J. Mech. Sci.*, **163**, 105124 (2019).
- 10) K. Hokamoto, M. Fujita, H. Shimokawa, H.Okugawa, *J. Mater. Process Technol.*, **185**, 175-179 (1999).
- 11) A.E. Sytschev and A.G. Merzhanov, *Rus. Chem. Rev.*, **73**, 147-159 (2004).
- 12) R.Tomoshige, S.Ii, Y.Morizono, K.Sonoda, *2018-Sustainable Ind. Process. Summit & Exhibition*, **4**, 201-206 (2018)
- 13) R.Tomoshige, K.Sonoda, T.Nakamura, T.Tanaka, S.Ii, Y.Morizono, *Ceram. Modern Technol.*, **1**, 75-82 (2019)
- 14) A.C. Kneissl, K. Mehrabi, M. Bruncko, and B. J. McKay, *Int. J. Mater. Res.*, **100** 1038-1045 (2009).
- 15) M. Nishida, A. Chiba, K. Imamura, H. Minato, and J. Shudo, *Metall. Trans. A*, **24**, 735-742 (1993).
- 16) R.W. Gurney, Army Ballistic Research Lab Report BRL 405, Philadelphia, PA, USA, (1943).
- 17) S.Tanaka, A.Mori, H Oda, D Inao, and K.Hokamoto, *Sci. Tech. Energetic Mater.*, **78**, 93-98 (2017).
- 18) H. Warlimont, Oxide ceramics, "Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data", Springer-Verlag (2005).