メタライズ法を超えるSiC/SUS接合を高強度化にするレーザアンカー形成技術の開発

北海道立総合研究機構　産業技術環境研究本部　工業試験場　材料技術部
主査　坂村　喬史
（2022年度 一般研究開発助成 AF-2022207-B2）

キーワード：炭化ケイ素，SUS304鋼，レーザエッチング，ニッケルめっき，レーザ溶接

１．研究の目的と背景

炭化ケイ素（以下，SiC）は軽量かつ優れた耐熱性等の特徴を有する材料であるが，セラミックスのため低靭性であり，割れやすい欠点を有する．それに対し，近年，SiCファイバーが開発されたことで，靭性を向上するためにSiC 繊維で強化された SiC マトリックスの複合材料，SiC/SiC複合材料が開発された．この材料は，原子力分野や宇宙航空分野などで，高温強度や放射線などの耐環境特性に優れた構造用材料として注目されている[1]．

ここで，SiCを含むセラミックスを構造材料として実用化するにあたっての課題の一つが，金属との接合技術の確立である．当該研究者の過去の研究でSiCおよびSiC/SiC複合材料とステンレス鋼の突合せ接合の研究の中で，アルミナ/金属の接合法であるメタライズ法[2]を試みたが，SiCでは良好な接合は得られなかった．そこで図１に示すように，SiC板にニッケルめっきを成膜し，ニッケルめっきをインサート層とすることでステンレス鋼との溶接が可能となる，接合技術を開発した[3]．しかし，接合材の３点曲げ試験を行ったところ，図２に示すように，破断面はSiCとニッケルめっき界面での剥離が観察され，図 1(a)のような，ダイアモンド工具で付与した凹凸では，めっき皮膜の密着力が十分ではないことが確認された．

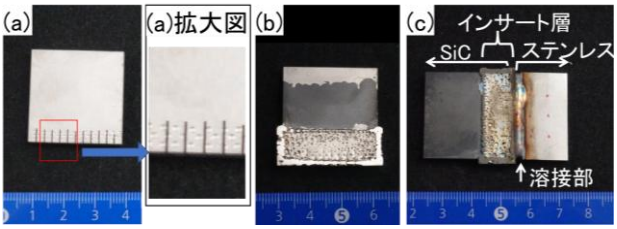

図１　ニッケルめっきを介したSiCとステンレス鋼との溶接試験片の外観写真，(a)ダイアモンド工具で凹凸を付与したSiC，(b)無電解および電解ニッケルめっきを施したSiC，(c)レーザ溶接後の試験片

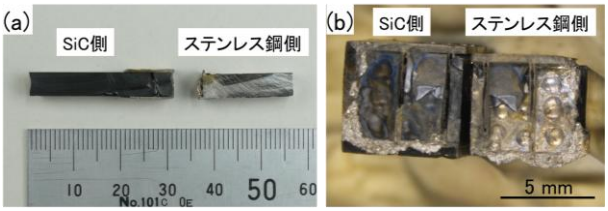

図２　(a)SiC/ステンレス鋼接合試験片の３点曲げ試験後の外観写真，(b)破断面の実体顕微鏡観察像

めっき密着力を上げることが出来れば接合材の高強度化が見込めるため，SiC表面に微細かつ複雑な形状が深く続きニッケルめっきを固定することが可能な，アンカー形成を考えた．樹脂めっきの場合は，樹脂基材を酸などの薬品に浸漬させる化学エッチングが用いられる[4]．しかし，SiCに関しては耐薬品性が高く，フッ酸以外の酸では浸食されないため，化学エッチングは困難と考えられる[5]．一方，難加工性のSiCに対しては，レーザアブレーションを用いた表面加工法の研究が行われており，加工後の SiC表面にはレーザの偏光に垂直な方向に周期的溝構造が形成された報告がある[6]．このような構造形成メカニズムを応用することで，アンカー形成が出来ないかと考えた．

そこで本研究では，汎用のレーザ加工機を用い，彫刻などの表面加工により，めっき密着力を向上させるためのアンカー形成を試みた．また，ニッケルめっきをインサート層とした板および丸棒状の SiC とステンレス鋼との溶接試験片を作製し，引張試験および押込み試験で接合強度を評価した．

２．SiC板のレーザ加工および溶接

２・１　実験方法

SiCは市販の30×30×5 ㎜の板材を供試材として用いた．レーザ加工機（トロテック・レーザー，SPEEDY300 60W，λ=10.6 μm）を用い，線状に走査するカットおよびハッチングを行う彫刻(以下，エッチング)を実施した．レーザ加工の条件は，出力：42～60 W，パルス振幅:1～60 kHz（カット時），500,1000 PPI（pulses per inch）（エッチング時），走査速度:0.0355～355 ㎜/s の範囲とし，SiC板に対して，めっき密着力向上に有効なアンカー形成条件を探索した．レーザ加工後は，実体顕微鏡（オリンパス，SZX16）および FE-SEM-EDX（日本電子，JSM-7001F）による表面観察，成分分析を行った．

ニッケルめっきは，無電解めっきおよび電解めっきを行った．前処理を含む，めっき工程を表１に示す．めっき皮膜の評価は光学顕微鏡（オリンパス，GX71）による断面観察，密着性はJIS K5400-8.5 碁盤目試験を行った．

めっき部分とステンレス鋼のレーザ溶接は，ファイバーレーザ（IPG Photonics，YSL-2000，λ=1070 nm）を使用

し，出力: 700 W，照射時間:2.0 s でスポット溶接もしくは出力: 700 W，走査速度: 1 mm/s，溶接長さ：10 mmでライン溶接した．溶加材には，ステンレス鋼用の溶加棒（タセト，TG308，φ2.0）を用い，めっき部分と溶加棒を溶接し，これを引張試験片とした．

引張試験は万能材料試験機(島津製作所,AG-100kNXplus)を用い，引張速度：0.1 mm/min で行った．

表 1　前処理およびめっき処理の工程

工程	成分		
①触媒付与	キャタリストC-10 塩酸（35%）	13 mL 200 mL/L	奥野製薬
②活性化	硫酸	80 g/L	
③無電解ニッケルめっき	ﾅｼｮﾝ化学ﾆｯｹﾙA ﾅｼｮﾝ化学ﾆｯｹﾙB ﾅｼｮﾝ化学ﾆｯｹﾙC 化学ニッケルMU アンモニア水(25%)	13 mL/L 30 mL/L 37 mL/L 25 mL/L 29 mL/L	奥野製薬 〃 〃 〃
④電解ニッケルめっき	硫酸ニッケル 塩化ニッケル ホウ酸 光沢剤	280 g/L 45 g/L 40 g/L 適量	 奥野製薬

2・2　実験結果および考察

SiC 表面を，カットおよびエッチングの各種レーザ条件で加工した.図 3 に各種の形状およびレーザ条件によるカット加工後の SiC の実体顕微鏡観察像を示す.出力:48 W，パルス振幅:2 kHz とし，図 3(a) は,直線状に走査速度:3.55 mm/s で加工したものであり，図 3(ｂ) の円形状では走査速度:0.355 mm/s で加工した．図 3(a) 中，白点線は加工中，割れて破断した部分を示しており，レーザの軌跡が交差した点が起点となりレーザの軌跡に沿って割れが生じた．また，図 3(ｂ)においても拡大観察すると，レーザの軌跡が交差した個所では細かい無数の割れが確認された．図 3(ｂ)中の白四角形で囲った部分の拡大図を図 3(c)(d)に示す．図 3(c)中には，レーザの軌跡と異なる割れを図中の白矢印で指しているが,交差部で割れが生じているのが確認できる．それに対して，図 3(d)の交差がない軌跡では割れが確認されなかった．これより，カットでの加工は，軌跡を交差させないような，図 3(b)中の左上部および左下部のような,小さい円が並ぶ形状が適していると考えられる．また，図 3(c)(d)ではレーザアブレーションの加工痕が確認できるが，図 3(a)では見られず，SiC 上に白色や茶色の変色が見られた．EDX 分析を行った結果から酸素が検出されたため，これらは SiC が酸化し SiO_2 等が生成されたと考えられる．

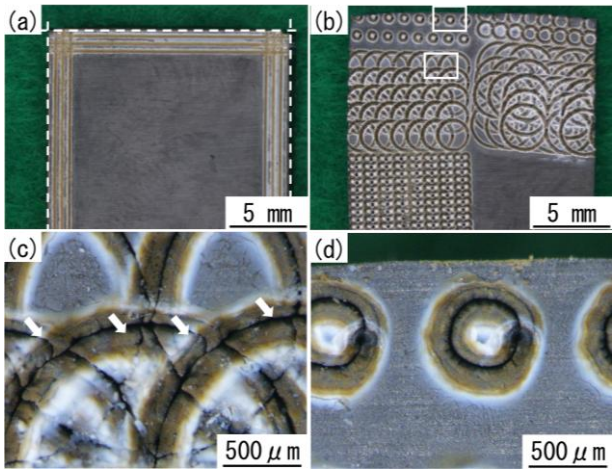

図 3　各形状およびレーザ条件で加工後の実体顕微鏡写真 (a)直線状，(b)円形状，(c)(b)中の下部四角部の拡大図，(d) (b)中の上部四角部の拡大図

図 4 に走査速度を変化させて加工した SiC 試験片の実体顕微鏡観察像を示す．レーザ条件は出力：48 W，パルス振幅:1 kHz とし，走査速度:0.355～1.78 mm/s とした．実体顕微鏡観察像からレーザアブレーションの加工痕は速度：0.71 mm/s 以下のときに確認され，断面方向からの観察で,この溝の深さは 100 μm 程度であることを確認した．速度変化によるアブレーション率の変化を探ったが,アブレーション率の変化は見られず，出力：48 W のとき，走査速度：0.71 mm/s 以下でアブレーションが起こり，アブレーション率：100 μm/pulse 程度の深さであった．

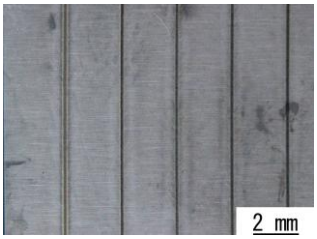

図 4　各走査速度での加工後の実体顕微鏡観察像
(左から 1.78，1.42，1.065，0.71，0.355 mm/s)

次にエッチングで加工した場合の SiC 表面の変化を調査した．出力：48 W，パルス振幅:1000 PPI，走査速度:3.55 mm/s で，同一箇所を 2～10 回繰り返し加工を行った．加工後，白く変色し，レーザ加工痕も確認できるが，回数を重ねても外観および顕微鏡観察で,大きな差異や割れは確認できなかった．また，カットおよびエッチングを同一箇所に施しても割れが発生しないことが確認された.このことから,アンカー形成をする工程は①面全体のエッチングを実施後，②カットで凹凸形成の順で実施するとした．

上記の条件でレーザ加工し，ばりや SiO_2 の除去を目的とした超音波洗浄を行い，実体顕微鏡および FE-SEM を用い観察を行った．図 5(a)に実体顕微鏡観察像，図 5(b)(c)に FE-SEM 像を示す．また，比較のため図 5(d)に未加工の SiC の FE-SEM 像を示す．図 5(a)(b)から，微細な割れがないことが確認された．また，図 5(d)で見られる SiC 結晶が，図 5(c)では複雑かつ微細な凹凸状に変化したことが確認された．既報 [6] に示された周期的溝構造は確認できなかったが，複雑な凹凸が形成されたことにより，めっき皮膜へのアンカー効果は期待できると考えられる．

エッチングで SiC 板全面をレーザ加工し,超音波洗浄後,

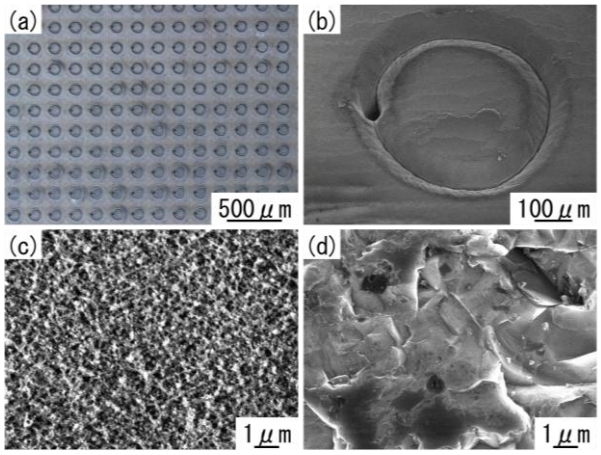

図 5　(a)カットおよびエッチング後の実体顕微鏡観察像,
(b)カット部の SEM 像, (c)エッチング部の SEM 像,
(b)未加工部の SEM 像

無電解ニッケルめっきを成膜した. 密着力の変化を確認するため JIS K5400-8.5 碁盤目試験を行った結果を図 6 に示す. 図 6(a)のエッチングした試験片は, ニッケルめっきの剥離は全面で確認できなかった. それに対し, 図 6(b)の未加工の試験片では, クロスカット部での剥離は確認されなかったが, 端部からの剥離が確認されたことより, レーザ加工により, ニッケルめっきの密着力が向上していることが伺えた. また, 電解ニッケルめっき後, 光学顕微鏡による断面観察を行ったところ, レーザ加工による SiC 表面の凹凸形状に, ニッケルめっきが追従し成膜されていることを確認した.

次に溶接実験を実施した. 図 7(a)に示すように SiC 板の中心部のみに 5 ㎜角のサイズでレーザ加工を施し, 図 7(b)に示すように, SiC 全体に無電解ニッケルめっき, 加工部のみに電解ニッケルめっきを成膜した. 成膜後, TG308 溶加棒と溶接を行った. しかし, 図 7(c)に示すように溶接時の熱衝撃により, めっき部が剥離した. 剥離したニッケルめっき部を, 樹脂に埋め込み, 中心部近傍で切断, 研磨後, 実体顕微鏡にて観察した. 図 7(d)に断面観察写真を示す. ニッケルめっきの表面に SiC が付着していることが確認された. また, 剥離は SiC の表面近傍での破壊であった. このことからも, めっき密着力の向上が伺える. その一方で剥離が SiC 表面近傍であることから, レーザ加工によるアンカー部が亀裂の起点となることが示唆された.

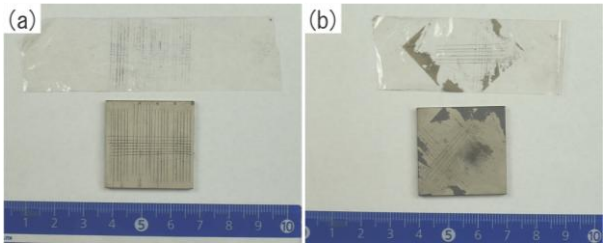

図 6　碁盤目試験後の試験片およびテープの外観写真,
(a) レーザエッチング有, (b)　レーザエッチング無

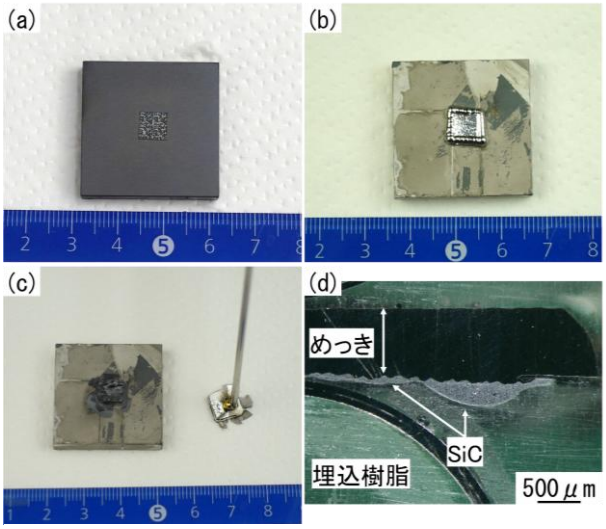

図 7　(a) レーザ加工後の外観写真, (b)めっき成膜後,
(c) レーザ溶接後のめっきが剥離した試験片,
(d)剥離しためっきの実体顕微鏡による断面観察像

そこで, 過剰なアンカーは避け, SiC 全面にエッチングし, カット条件で 5 本直線を 5 ㎜間隔で加工した. また, ニッケルめっきは剥離し難いように, 全面を覆うように成膜した. 図 8(a)に TG308 溶接棒とライン溶接後の外観写真を示す. この試験片を用い引張試験を N=2 で行った. 引張試験の結果, 平均最大荷重は 57.6 N となった. 図 8(b)に引張試験後の SiC 板側の実体顕微鏡による破面観察像を示す. 破面全体が黒色であることから, SiC 部が割れていることが伺える. また, 溶接した溶接棒の形状より, 図中左端が破壊の起点となる. 図 8(c)に図 8(b)の破面左端の拡大像を示す. 観察の結果, 図中に黒矢印で示す平坦な SiC 面が観察された。これはめっきとの界面と考えられる. そこで図 8(d)に, この箇所に対応する溶接棒側の破面を示す. この像は図 8(c)と対応させるために反転させている. 破面より黒色の SiC と金属光沢のあるニッケルめっき

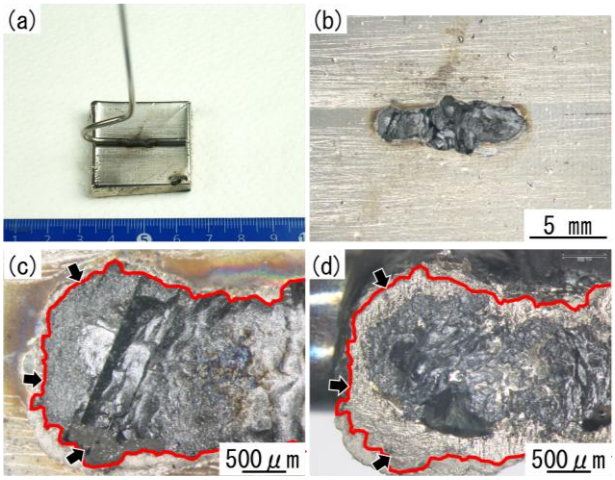

図 8(a)SiC 全面にめっきを成膜しライン溶接した引張試験片, (b)実体顕微鏡による SiC 側の破面観察像, (c)(b)中の亀裂の起点部の拡大像, (d)TG308 側の破面観察像

が観察された. 図 8(c)の SiC 破面の外枠を赤線で示すが, この個所に対応するのが, 図 8(d)中の赤線となる. また, 黒矢印も同個所に合わせて示す. 平坦部に対応する個所では, めっき面が観察された. アンカー加工を控えたため, 十分な密着力が出ていないようにも見られるが, 亀裂起点部以外では SiC 内部での破壊であることから, めっきとの密着強度は十分あると考えられる.

3. SiC 丸棒と SUS304 ステンレス鋼パイプとの溶接

3・1　実験方法

SiC は市販の φ10×50 ㎜の丸棒を使用し, ステンレスパイプは SUS304 製の外径：φ12 ㎜, 肉厚：2.0 ㎜もしくは外径：φ12 ㎜, 肉厚：0.5 ㎜のものを 50 ㎜程度の長さに切断し, 溶接用の試験片として用いた.

SiC 丸棒の円周上へのレーザ加工は, レーザ加工機のロータリーアタッチメントを用い, 全周加工を行った. 加工条件は, カット時は出力：48 W, パルス振幅：2 kHz, 周速度：0.355 ㎜/s 範囲で, エッチング時は出力：48 W, パルス振幅：1000 PPI, 周速度：1.78 ㎜/s で行った.

SiC 製の丸棒とステンレスパイプを図 9 に示すように, (a)突合せおよび(b)嵌合の状態で溶接試験片を製作した. レーザ溶接は, 試験片を回転させるモータおよび治具を用意し, 周速度：1.0 ㎜/s, 突合せ溶接時は出力:1000 W, 嵌合溶接時は 700 W の条件で, 溶接後, 引張試験および圧縮試験で強度評価を行った.

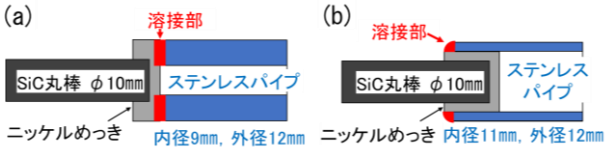

図 9　各接合材の形状および寸法, (a) 突合せ, (b)嵌合

3・2　実験結果および考察

SiC 丸棒に対して, 端部から 10 ㎜程の範囲にエッチングを行い, 円周方向に 3 本の直線をカット加工した. また, 端面もエッチングを行った. レーザ加工後の外観写真を図 10(a)に示す. 図 10(b)に示すように, 無電解および電解ニッケルめっき処理を行い, 旋盤でめっき部を面出しし, 図 10(c)の突合せ接合, 若しくは図 10(d)の嵌合接合でステンレスパイプとレーザ溶接を行った. 嵌合接合は旋盤加工後のめっき部外径とステンレスパイプ内径に差がある場合は, 旋盤でカシメ加工も行った.

引張試験を各接合試験片で行った, その結果を図 11 に示す. 突合せ接合試験片の引張試験後の外観および引張強度を図 11(a)中に示す. N=3 本で試験したが, 図中上 2 本の試験片はめっき部で剥離し, 1 本は溶接部近傍で破断した. 溶接部で破断した試験片の強度が一番高く, 最大荷重は 1368 N となった. 破断面を実体顕微鏡観察したところ, めっき部で剥離した試験片に関しては, めっきと SiC の界

図 10　(a) レーザ加工後の外観写真, (b) 無電解および電解ニッケルめっき処理後, (c)突合せ接合, (d)嵌合接合

面ではなく, めっき上に黒色の SiC の付着が認められ, アンカー部での破壊が示唆された. 溶接部近傍で破断した試験片に関しても, SiC の端面のめっき界面近傍での破壊であり, このことから破壊位置は異なるが 3 本とも SiC 表面近傍のアンカー部を起点とする破壊と示唆される. 破壊位置が異なったのは, 溶接時の残留応力などが考えられ, 溶接条件の詳細な設定が必要であったと考えられる.

図 11(b)に示す嵌合接合試験片の引張試験では, 1 本は引張試験機のチャックに掴んだ瞬間に SiC 丸棒で折損してしまい, 試験に供せなかった. また, 引張試験を行った 2 本のうち 1 本は接合部の SiC 丸棒部で破断したが, 強度は一番高く 2150 N となったが, 接合強度については得ることができなかった. もう 1 本の試験片は, SiC とめっきの界面近傍で剥離し, これもめっき側に SiC の付着が観察されたことから, アンカー部での破壊と考えられる. このような破壊形態になったのは, 嵌合接合部の長さが他の試験片より短いことが影響していると考えられる. 引張強度は上記の突合せ試験片より若干高い値となった. これは接

図 11　接合試験片の引張試験後の外観写真および強度, (a)突合せ, (b)嵌合

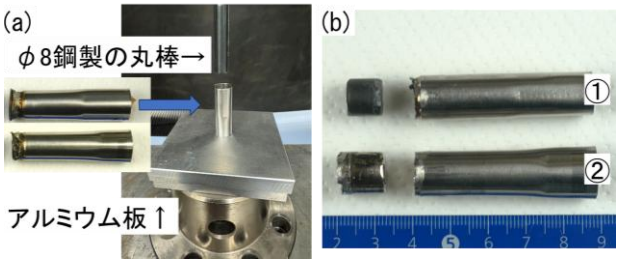

図 12　(a)押込み試験の外観写真，(b)試験後の試験片

合形状の他に，ステンレスパイプの肉厚，レーザ溶接の出力の違いから，発生する残留応力が小さく，めっきと SiC の剥離強度にも影響したものと考えられる．また，このことからも溶接条件の詳細な設定の必要性が挙げられる．

SiC 部で破断した図 11(b)の試験片①②に関しては，接合部の強度評価が出来ていないため，これらの試験片は，図 12(a)に示すように，圧縮による押込み試験で接合強度を測定した．試験片はφ12 およびφ11.5 の穴を開けたアルミニウム板に固定し，φ8 の鋼製丸棒で押込み試験を行った．その結果，最大荷重は①4261N および②14089N となり，破断個所は①ではアンカー部，②では溶接部であった．押込み試験後の試験片外観写真を図 12(b)に示す．図中上側の試験片がアンカー部での破壊，下側が溶接部で破壊した試験片で，図中左側の小さい試験片が押し出てきた部分である．界面近傍で破壊した試験片は押込んだ際，底面部のめっきが割れ SiC 丸棒を直接押込むことが出来たが，もう一方の試験片は，めっきが割れなかったため，めっきごと SiC 丸棒が押込まれ，破壊個所に違いが現れたと考えられる．上記最大荷重を，めっきおよびステンレンスパイプの断面積から応力換算した結果，押込み試験の最大応力は 258MPa および 549 MPa となった．

４．まとめ

1. めっき密着力向上のための，SiC 表面へ微細な凹凸が形成されるレーザ加工条件を探索した結果，SiC 表面にレーザアブレーションおよび複雑かつ微細な凹凸形状を形成することできた．
2. SiC に成膜されたニッケルめっきと TG308 溶加棒との溶接を行ったが，溶接時の熱衝撃により，めっき部が剥離した．顕微鏡観察からアンカー部が亀裂の起点と示唆された．
3. SiC 丸棒とステンレスパイプを突合せ接合および篏合接合でレーザ溶接試験片を製作し，引張試験を行った結果，突合せ接合試験片は溶接部で破断し，最大荷重は 1368 N となり，また，篏合接合試験片は最大荷重 2150 N であり，SiC 丸棒部で破断した．
4. SiC 丸棒部で破断した篏合接合試験片を，押込み試験した結果，最大荷重は 4261N および 14089N となった．

謝　辞

本研究は，公益財団法人天田財団の 2022 年度一般研究助成事業（AF-2022207-B2）により実施したものであり，深甚なる謝意を表します．

また，本研究で使用したオートグラフ AG-100kNXplus は競輪の補助を受けて，北海道立総合研究機構　工業試験場に整備されました．謝意を表します．

参考文献

1)　香山晃：まてりあ，141-145（2001），40.
2)　高島敏行・成田敏夫：材料と環境，300-305(1995)，44.
3)　坂村喬史：技術移転フォーラム 2025　工業試験場成果発表会プログラム，p34. https://www.hro.or.jp/upload/27229/happyou2022.pdf
4)　北晃治：表面技術，622-627，(2013)，64.
5)　米屋勝利・西田勝利：防食技術，646-654，(1986)，35.
6)　宮坂泰弘：天田財団助成研究成果報告書，435-439，(2022)，35.