極低温下でのアルミナ・セラミックスの強度と接合強度

杉本 誠, 高野 克敏, 辻 博史, 阿部 和彦*,
長山 俊毅*, 奥 隆司*

日本原子力研究所那珂研究所 茨城県那珂郡那珂町向山 801-1

* 日立原町電子工業(株) 日立市弁天町 3-10-2

(1998年7月14日受理)

Mechanical Strength of Alumina Ceramics in Low Temperatures

Makoto SUGIMOTO, Katsutoshi TAKANO, Hiroshi TSUJI,
Kazuhiko ABE, * Toshitake NAGAYAMA* and Ryuji OKU*

Naka Fusion Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,
801-1 Mukouyama, Naka-machi, Naka-gun, Ibaraki 311-0193

* Hitachi Haramachi Electronics Co., Ltd., 3-10-2 Benten-cho, Hitachi 317-0072

(Received July 14, 1998)

Synopsis:

Alumina ceramics (Al_2O_3) is well known as an excellent material for insulation equipment, such as insulation breaks and feed-through terminals, at room temperature. A mechanical test of the ceramics was carried out for the application of an insulation break at low temperature. The insulation break consisted of the ceramics and the transition metal with a joint between them. The brazing was applied to the joint and its mechanical strength was measured. A mechanical test of the ceramics itself was also carried out. The testing temperatures were 4.2 K, 77 K and room temperature. The tensile strength of the alumina was slightly increased at the liquid helium temperature comparison with room temperature. The maximum of the tensile strength on the brazing joint was achieved as 270 MPa at 4.2 K testing, which consists of copper and alumina of 95% purity. The stress distribution at the joint was evaluated by the finite element analysis to discuss the tensile strength of the brazing joint. A trial fabrication of the insulation break was carried out by using alumina. The results of the trial showed that the insulation break made from alumina had sufficient enough mechanical and electric properties for a low temperature application.

Keywords: ceramics, alumina, Al_2O_3 , mechanical strength, brazing, joint, low temperatures, insulation break

1. はじめに

室温以上の温度で用いられる電力機器では、その優れた耐電圧性能からアルミナ・セラミックス（以下、アルミナと略す）(Al_2O_3) が、絶縁端子やフィード・スルー端子などの絶縁材として一般的に用いられている¹⁾。一方、極低温で用いられる超電導コイルでも絶縁機器を数多く必要とするが、これらの絶縁機器の絶縁材料としては、GFRP（ガラス強化型プラスチック, Glass Fiber Reinforced Plastic）が用いられているのが現状である。

超電導コイルの冷凍配管には、電気絶縁継手と呼ばれる絶縁機器が用いられている。これは超電導コイルと冷凍設備とを電氣的に絶縁する機能と、超電導コイルに冷媒を供給するための流路としての機能を有する。この電気絶縁継手の絶縁材料にも GFRP を用いている^{2,3)}。

一方、大型超電導コイルの開発過程では、品質保証の一環として、その製造や据付工事の過程でヘリウム・リーク試験を行っている。またコイル据付工事が終了し、コイルの実験が開始すれば、常時ヘリウム・リークを監視し、コイルの運転を行っている。

日本原子力研究所（原研）では、これまで実験を行ったすべての超電導コイルの据付作業では、品質保証の一環として、真空法によるヘリウム・リーク試験をその過程で行っている。これによりリークがないことを確認し、コイルの予冷を開始している。

GFRP は室温のヘリウム・ガスを透過してしまう。その透過量は 2×10^{-8} atm・cc/s/cm² 程度である。ヘリウム・ガス透過量は、ガス温度の低下とともに減少し、低温では無視できる。

室温でヘリウム・リーク試験を実施すると、本当のリークであるのか GFRP 製電気絶縁継手からの透過であるのか判別がつかない場合がある。電気絶縁継手の設置個数が少ないうちは、そこからのヘリウム・ガスの透過は小さい。従って、この透過量はヘリウム・リーク試験の合格基準に比べ十分小さいので問題はない。しかし、電気絶縁継手の設置個数が増加すると、室温でのヘリウム・リーク試験の実施意義が薄れてしまう恐れがある。

アルミナの場合、このような室温でのヘリウム・ガスの透過はない。従って、電気絶縁継手の設置個数が増加しても、これまで通り室温でのヘリウム・リーク試験が実施できる。この点は大型超電導コイルの品質保証の上で利点となる。

アルミナ製電気絶縁継手の極低温応用を検討する場合、その機械強度を定量的に把握しておくことは不可欠である。これまでアルミナの機械強度について多くのデータが蓄積されているが、これは室温から 1,800 K までの温度である⁴⁻⁶⁾。このため、室温以下でのセラミックスの機械試験を実施した。試験温度は液体ヘリウム温度、液体窒素温度、及び室温である。

アルミナに限らず一般にセラミックスは接合金属とろう付けされ、その後接合金属は適当な部材と溶接さ

れる。たとえば電気絶縁継手では、ステンレス鋼製の冷凍配管と溶接されることになる。アルミナと接合金属間の、ろう付けによる接合箇所の強度測定を室温以下の温度で行った。

これまでのセラミックスのろう付けによる接合部の曲げ強度⁷⁾や、ろう材の材料選択の物理化学的な検討⁸⁾が報告されている。いずれもその適用温度は室温より高い範囲である。

また試験結果の検討のために、有限要素法により応力解析を行った。これにより試験片形状や材質を考慮した、実際の試験片に発生する応力分布を評価した。

これらの測定結果に基づき、液体ヘリウム温度で使用する可能なセラミックス製電気絶縁継手の試作を行った。

2. 試験方法

2.1 試験片材料

純度の異なる 2 つのアルミナについて機械強度を測定した。また、3 種類の接合金属を選び、2 つのアルミナと組合せてそのろう付け強度を測定した。接合金属は成分の異なる 2 種類の鉄合金、及び電気銅を選択した。アルミナと接合金属の組合せを Table 1 に示す。

アルミナは、純度 95% のもの（日立化成工業^株製、商品名 Halox 538）と、純度 90% のもの（同 Halox 537）を選択した。

鉄合金の化学成分を Table 2 に示す。これらの大きな違いは、コバルト（Co）の有無である。いずれの鉄合金も、アルミナとの接合に一般的に用いられている材料である。また、電気銅は日本工業規格 JIS C 1020 の規格品を用いた。

2.2 試験片形状

アルミナと接合金属とのろう付け強度を測定するた

Table 1 Combination of the ceramics and metal for test pieces.

Test	Ceramics	Transition metal	No. of tests		
			4 K	77 K	300 K
Brazing strength	Al ₂ O ₃ 95% (Halox 538)	Fe-Ni-Co	4	2	2
		Fe-Ni	3	2	2
		Copper	2	2	2
	Al ₂ O ₃ 90% (Halox 537)	Fe-Ni-Co	6	2	2
		Fe-Ni	3	3	2
		Copper	3	2	2
Ceramics strength	Al ₂ O ₃ 95%	Copper	3	1	2
	Al ₂ O ₃ 90%	Copper	2	1	3

Table 2 Chemical property of the transition metal for alumina insulator. (Unit: wt%)

	Fe	Ni	Co	Mn	Si	C
Fe-Ni	58	41		0.5	0.2	0.01
Fe-Ni-Co	54	29	17			

めの試験片（ろう付け強度試験片）とアルミナそのものの強度を測定するための試験片（材料強度試験片）を用意した。

ろう付け強度試験片形状を Fig. 1 に示す。アルミナと接合金属とのろう付け強度を測定する場合、ろう付け部分の面積を小さくとり、ろう付け面から壊れるようにするため、接合金属側に中空円筒状の接合面をとり、この端面をアルミナとろう付けした。

材料強度試験片形状を Fig. 2 に示す。この試験片もアルミナと接合金属である銅とのろう付け部分を有するが、ろう付けの面積を大きくとり、ろう付け面から壊れる前にアルミナそのものが壊れるようにした。接合金属側に穴加工をして、この穴にアルミナを差込む。接合金属側の穴加工内面がろう付けの接合面となる。また、アルミナと接合金属の熱収縮率の差を利用して、アルミナと接合金属との接合強度を多少なりとも向上させることを期待した。

2.3 ろう付け及び試験手順

ろう付け強度試験片は、試験片の部材を加工した段階で接合面の内・外径をマイクロ・メータにて測定し、ろう付け強度を評価するための断面積を算出した。材料強度試験片は、アルミナの外径をマイクロ・メータにて測定し、アルミナの断面積を求めた。

寸法測定後、アルミナと接合金属のろう付けを、a) メタライズ、b) Ni メッキ、c) ろう付けの3つのプロセスを行なった。

まず、ろう付けを行うアルミナの表面に Mo を塗布・焼成し、10~20 μm 厚さの Mo 層を形成した。次に電気メッキにより、この Mo 層の上に3~5 μm 厚さの Ni 層を形成した。この後、この上に接合金属をろう付けした。ろう材には銀ろう (72 Ag-28 Cu, JIS Z 3261 BA8-8 規格品) を用いた。ろう付け温度は 820°C×10 分であり、1 気圧の水素ガス雰囲気で行った。ろう材の厚さは 50 μm であった。

試験装置は原研所有の 10 トン試験機を用いた。液体ヘリウム、液体窒素温度の試験にはステンレス鋼製のクライオスタットを用いた。本試験装置は一度の冷

Fig. 1 Test piece for the brazing strength between the alumina and transition metals.

Fig. 2 Test piece for the tensile strength of the alumina.

却で 10 個の試験片が実験できるようにタレットと呼ばれる回転式の治具を有している。

試験は液体ヘリウム温度、液体窒素温度、室温で行った。各温度での試験本数を Table 1 に示す。低温での試験では、試験片を冷媒（液体ヘリウム及び液体窒素）に浸して試験を行った。また、どの温度での試験でも試験機のクロス・ヘッド速度は 0.5 mm/min とした。

3. 試験結果

3.1 アルミナ強度

アルミナそのものの強度試験結果を Fig. 3 に示す。4 K でのアルミナの引張強さは 130~200 MPa であった。室温でのそれは 110~150 MPa であった。各測定温度での引張強度は、アルミナ純度 90% (H 537) 及び 95% の材料 (H 538) でほとんど差がない。4 K では、室温に比べ 38% のアルミナの引張強さの向上が見られた。

3.2 ろう付け強度

ろう付け強度の測定結果を Fig. 4 に示す。アルミナ純度 90% の材料と銅及び Fe-Ni 合金を組み合わせた試験片の場合、4 K でのろう付け強度は室温のそれと比べ差がない (Fig. 4(a))。また、アルミナ純度 90% の材料と Fe-Ni-Co 合金を組み合わせた試験片の場合、4 K でのろう付け強度は室温に比べ、劣化している。

Fig. 3 Tensile strength of the alumina.

Fig. 4 Tensile strength of the brazed joint between the alumina and transition metals. (a) Alumina purity 90% (Halox 537); (b) Alumina purity 95% (Halox 538).

またアルミナ純度 90% の材料とどの接合金属を組み合わせた場合でも、4 K でのろう付け強度はばらつきが多く見られた。なかでも接合金属が Fe-Ni 合金あるいは Fe-Ni-Co 合金の場合では、4 K でのろう付け強度の最低値はいずれの場合も 29 MPa と小さい。

アルミナ純度 95% の材料と Fe-Ni 合金及び Fe-Ni-

Fig. 5 Failure surface of the brazed joint. (a) Photograph of the failure surface. View from the longitudinal direction of the test piece. (b) Location of the failure surface in the cross section.

Co 合金を組み合わせた試験片の場合、4 K でのろう付け強度は室温に比べ、劣化している。それとは反対に、アルミナ純度 95% の材料と銅を組み合わせた試験片の場合、4 K でのろう付け強度は室温のそれと比べ向上している。アルミナ純度 95% の材料と Fe-Ni 合金を組み合わせた場合は、4 K でのろう付け強度はばらつきが大きい。また、その値の最低値も 51 MPa と小さい。

ろう付け強度試験片の破断面を Fig. 5 に示す。室温、低温下でのどの試験でも、破断はアルミナとろう材の界面で発生している (Fig. 5(b))。

4. 応力解析

4.1 モデル

有限要素法により、試験片に発生する応力を評価した。有限要素モデルを Fig. 6 に示す。応力解析はろう付け強度試験片についてのみ行った。解析は 2 次元軸対称問題として行った。また、試験片のチャック部はモデルから除外した。試験片長手方向の対称性から、本有限要素解析では実際の試験片の 1/4 をモデル化している。

有限要素解析は市販のコード (Ansys 5.3) を用い

て行った。用いた要素は1次要素 (Plane 42) である。接合金属を銅あるいはFe-Ni-Co 合金とし、これに純度 95% のアルミナを組み合わせた試験片を想定して解析を行った。

4.2 材料定数

計算に用いた物性値を Table 3 に示す。アルミナ及び Fe-Ni-Co 合金は弾性体として取り扱った。銅は弾塑性体として取り扱った。銅の応力・ひずみ曲線を2直線近似し、弾塑性解析を行った。これらの値も併せて Table 3 に示した。

4.3 荷重条件

応力解析を実施する際に、試験片へ負荷した荷重を Table 4 にまとめる。荷重は室温での試験と 4 K での実際の試験状態を模擬できるように定めた。

Fig. 6 Finite element model for a stress evaluation of the test piece to determine the brazing strength.

室温での試験を模擬した解析の場合、試験片温度をろう付け温度 (1,100 K) から室温 (300 K) まで変化させる。試験片を構成するアルミナと接合金属の熱収縮率の差により発生する応力を計算した。その後、機械試験機による負荷を模擬する。このとき負荷する荷重は、実験値を参考に決定した。このため負荷荷重は試験片により異なる。接合金属が Fe-Ni-Co 合金の場合、その値を 300 MPa とした。また接合金属が銅の場合は、150 MPa とした。

4 K での試験片模擬の場合も室温と同様に、まずろう付け温度 (1,100 K) から試験温度 (4 K) までの熱収縮差により発生する応力を計算する。その後、機械試験機の負荷による応力を計算する。このとき負荷する荷重は、室温と同様に実験値を参考に決定した。接合金属が Fe-Ni-Co 合金の場合、その値を 150 MPa とした。また接合金属が銅の場合は、300 MPa とした。

4.4 計算結果

4.4.1 接合金属が Fe-Ni-Co 合金の場合

ろう付け温度から室温まで、及びろう付け温度から 4 K までの冷却によりろう付け部に発生する応力を Fig. 7(a) に示す。これは接合金属とアルミナの熱収縮差により発生する応力である。室温では、試験片長手方向の応力及びトレスカ応力の最大値はそれぞれ、24 及び 21 MPa である。4 K ではそれぞれ、32 及び 28 MPa である。

室温及び 4 K でのろう付け部の応力分布を Fig. 7(b) に示す。この応力分布は、荷重負荷による引張応力と上記の熱収縮差により発生する応力の和になっている。室温では、試験片長手方向の応力及びトレスカ応力の最大値はそれぞれ、329 及び 287 MPa である。4 K ではそれぞれ、185 及び 162 MPa である。

Table 3 Mechanical property of alumina, Fe-Ni-Co and copper for finite element analysis.

	Copper ⁹⁾		Fe-Ni-Co	Alumina
Model	Elastoplastic bilinear, Kinematic hardening		Elastic	Elastic
Temperature (K)	300	4	300 & 4	300 & 4
Elastic modules (GPa)	126	137	140	330
Poisson's ratio	0.34		0.30	0.20
Thermal contraction (1/K)	9.7×10^{-6}		4.7×10^{-6}	4.5×10^{-6}
Yield stress (MPa)	21.7	31.5	—	—
Tangential modules (MPa)	375	890	—	—

4.4.2 接合金属が銅の場合

ろう付け温度から室温まで、及びろう付け温度から4 Kまでの冷却によりろう付け部に発生する応力をFig. 8(a)に示す。室温では、試験片長手方向の応力及びトレスカ応力の最大値はそれぞれ、27 及び 23 MPa である。4 K ではそれぞれ、45 及び 39 MPa である。

室温及び4 Kでのろう付け部の応力分布をFig. 8(b)に示す。室温では、試験片長手方向の応力及びトレスカ応力の最大値はそれぞれ、204 及び 181 MPa である。4 Kではそれぞれ350 及び341 MPaである。

5. 考 察

接合金属がFe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金の場合、低温でのろう付け強度測定結果に劣化が見られる。これは純度が90%、95%のどちらのアルミナとろう付けした場合のどちらにも見られる。また、この4種類の組合せのうち純度95%とFe-Ni-Co合金以外の組合せでは、4 Kでの測定結果にはばらつきが大きい。その上、その最低値も小さい。純度95%のアルミナとFe-Ni-Co合金の4 Kでのろう付け強度は、室温からの劣化は見られるものの、160 MPa（最低値は130 MPa）と良好な値を示した。

一方、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金はアルミナとの熱収縮率の差は小さい。この熱収縮率の差によりろう付け部に発生する引張応力の最大値は、室温で24 MPa、4 Kで32 MPaである。これらの値は実測されているろう付け強度に比べ小さい。このため、熱収縮率の差により発生する応力は、実測された4 Kと室温のろう付け強度の劣化の原因とはいえない。実際

にろう付け強度が、4 Kでは室温にくらべ劣化しているものと考えられる。

接合金属が銅の場合、低温でのろう付け強度の実験結果は、室温に比べ同程度かあるいは向上している。計算結果では、銅及びアルミナの熱収縮率の差によりろう付け部に発生する引張応力の最大値は、室温で27 MPa、4 Kで45 MPa程度である。これらの値もは実測されているろう付け強度に比べ小さい。実際にろう付け強度が室温に比べ向上していると考えられる。

低温でのろう付け強度の試験結果に、データのばらつきが大きく見られた。この原因として次の2つの可能性が考えられる。1つは、メタライズに用いる材料及び施工法が極低温で十分最適化されていないため、データのばらつきが大きくなった可能性があること。従って、極低温でのアルミナ利用のため、この最適化を行うことは今後の検討課題といえる。

また4 Kでの試験は、試験片を液体ヘリウムに浸して試験をしたが、この際液体窒素を予冷のために投入している。予冷時には試験片の冷却速度は制御していないため、試験片は急激な速度で冷却され、この熱衝撃によりろう付け面に微小なクラックが入り、データのばらつきが大きくなった可能性がある。

6. 電気絶縁継手の試作

上記の試験を行ったアルミナを用いて、強制冷凍型超電導コイル用の電気絶縁継手の試作を行った。試作を行った電気絶縁継手の寸法及び外観をそれぞれFig. 9に示す。これまで用いているGFRP製の電気絶縁継手³⁾の絶縁材料をアルミナに変更した点が大き

Table 4 Load condition of the finite element analysis. This is to obtain the stress caused by (1) the difference of the thermal contraction between the alumina and transition metals and (2) the load applied by the test machine.

Transition metal Alumina purity	Fe-Ni-CoAlloy 95%	Cu 95%
300 K testing simulation		
Temperature difference	1,100 K to 300 K	1,100 K to 300 K
Applied stress	300 MPa	150 MPa
4 K testing simulation		
Temperature difference	1,100 K to 4 K	1,100 K to 4 K
Applied stress	150 MPa	300 MPa

な差異である。

絶縁材料は純度 95% のアルミナを用いた。接合金属は電気銅 (JIS C 1020) を用いた。装置側の冷凍配管との取り合いを考慮して、ステンレス鋼のパイプを電気絶縁継手の両端に取り付けた。これにより装置側の冷凍配管には溶接により接続する。

また、絶縁継手の片端にはステンレス鋼製のベローズを取り付けた。これによりセラミックスそのものやろう付け部への冷凍配管の熱収縮による負荷を避けるためである。

電気絶縁継手の試作後、ヘリウム・リーク試験と耐電圧試験を行った。いずれの試験も室温で実施した。ヘリウム・リーク試験は真空法 (電気絶縁継手の配管内を真空とし、外面に大気圧のヘリウム・ガスを充満させた) により実施した。このリーク試験のヘリウム検出感度は 1×10^{-10} atm $\cdot$ cc/s であったが、リークは検出されなかった。

また耐電圧試験は直流 20 kV を負荷し、空气中で試験を行った。電圧印加時間は 1 分間である。これも異常はなかった。

(a)

(a)

(b)

(b)

Fig. 7 Stress distribution on the brazing surface between the alumina and Fe-Ni-Co alloy. (a) Stress because of the difference of the thermal contraction from the brazing temperature to room temperature and 4 K. (b) Stress distribution on testing at room temperature and 4 K. It includes the stress caused by the testing machine load and the difference of the thermal contraction at the testing temperature shown in Fig. 7(a).

Fig. 8 Stress distribution on the brazing surface between the alumina and copper. (a) Stress resulting from the difference of the thermal contraction from the brazing temperature to room temperature and 4 K. (b) Stress distribution on testing at room temperature and 4 K. It includes the stress because of the testing machine load and the the difference of the thermal contraction at the testing temperature shown in (a).

Fig. 9 Insulation break made of alumina.

7. 結 論

セラミックス製電気絶縁継手の極低温応用を念頭に置き、その機械強度を測定した。セラミックとしてアルミナ（純度 95% 及び 90%）を選択し、試験を行った。得られた結論は次のとおりである。

1) 4 K でのアルミナ自身の引張強度は、室温に比べ 38 % 増加し、170 MPa となった。

2) アルミナと接合金属とのろう付け強度を測定した。接合金属は Fe-Ni 合金、Fe-Ni-Co 合金、銅の 3 種類である。その測定結果は次のとおりである。

a) 接合金属が銅の場合、4 K でのろう付け強度は室温に比べ大きくなる。

b) 4 K でのろう付け強度は、純度 95% のアルミナと接合金属が銅の組合せが試験した材料の中で最も高い値 (270 MPa) を示した。

c) 接合金属が Fe-Ni 合金、Fe-Ni-Co 合金の場合、4 K でのろう付け強度は室温に比べ劣化が見られる。

d) 4 K でのろう付け強度は純度 95% のアルミナと Fe-Ni-Co 合金の組合せが良好な値 (150 MPa) を示した。

e) 純度 90% のアルミナと接合金属が Fe-Ni 合金あるいは Fe-Ni-Co 合金の場合、測定された 4 K でのろう付け強度の最低値は 29 MPa であった。

f) 純度 95% のアルミナと Fe-Ni 合金の場合、測定された 4 K でのろう付け強度の最低値は 50 MPa であった。

3) 有限要素法によるろう付け部の応力評価では、室温と 4 K での熱収縮率の差により発生する応力に

大きな差がない。室温と 4 K あるいは 77 K でのろう付け部の強度の差に、この応力は直接寄与していない。

4) 得られた実験結果をもとに、極低温用電気絶縁継手の試作を行った。ヘリウム・リーク試験及び耐電圧試験 (DC 20 kV) を実施し、いずれも良好な結果を得た。

参 考 文 献

- 1) 電気学会編：がいし，オーム社 (1983)
- 2) M. Darweschsad, et al. : Development and test of the poloidal field prototype coil POLO at the Forschungszentrum Karlsruhe, Fusion Eng. Design **36** (1997) 227
- 3) K. Yoshida, et al. : Components for the demonstration poloidal coils, IEEE Trans. Magn. **Mag-23** (1987) 1517
- 4) J.F. Lynch, C.G. Ruderer and W.H. Duckworth (eds.) : Engineering properties of selected ceramics materials, The American Ceramic Society (1966)
- 5) W.H. Gitzen (ed.) : Alumina as a ceramic material, The American Ceramic Society (1970)
- 6) 窯業協会編集委員会講座小委員会編：セラミックスの機械的性質，窯業協会 (1979)
- 7) 岩本信也，須賀唯知：セラミックス接合工学，日刊工業新聞社 (1990)
- 8) F. Moret and N. Eustathopoulos : Ceramics to metal direct brazing, J. de Phys. IV **3** (1993) 1043
- 9) N.J. Simon, E.S. Drexler and R.P. Reed : Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures, NIST Monograph 177 (1992)