研 究

アルミナ磁器と鉄・モリブデン合金の焼結接合

安藤 汀

(株)日本特殊陶業 総合研究所, 〒485 小牧市大字岩崎2808.

Sinter-bonding of Alumina Ceramic onto Iron-Molybdenum Alloy

Minato Ando

R&D Department, NGK Spark Plug Co., Ltd., 2808 Iwasaki, Komaki 485.

Received May 27, 1996

SYNOPSIS

Joining ceramic to metal without interlayer was tried using process from emulsifying of suspension to sintering. Alumina-kerosene suspension (O) was mixed with iron oxide-molybdenum-water suspension (W) and (W/O) emulsion was formed. After casting the emulsion, the (W) particles submerged to bottom due to difference in density between (O) and (W). The dried body was sintered in a reducing atmosphere and transformed to double layer consisting of alumina ceramic and iron-molybdenum alloy. At the area between these layers, protrusions of the alloy were locked in the alumina ceramic and this was considered to be a source of joint strength.

KEY WORDS

joining, emulsion, alumina, interlayer, alloy.

1 緒 言

セラミックと金属との接合には各種の手法が開発されているが、通常、両者の間に遷移層あるいは固溶体や化合物等の中間層が介在した、拡散接合法が多用されている。¹⁻⁵⁾この接合法は、あらかじめ用意された、金属とセラミックあるいは、それぞれの粉末成形体を、接合用材を介して接触させ、熱処理することを基本プロセスとしている。したがって、接合面積が大きく薄手のものになる程、平坦で接合むらのないものを得ることが容易でなくなる。本研究では、熱膨張率の近似したセラミックと金属について、それぞれの粉末懸濁液の調製から出発して両者の混合乳化、キャスト成形、そして焼結に至るプロセスによって機械的に接合する手法を検討した。

即ち、セラミック粉末の油系懸濁液(O)と、少し比重の大きい金属粉末の水系懸濁液(W)とから、(O)中に(W)を乳化分散させた乳濁液(W/O)を調製してこれをキャストした。比重差で、(W)粒子は(O)内を徐々に沈降し、ほぼ(W)と(O)に分離した構造の成形体とした後にこれを焼結した。そして、片側がセラミックで他方が金属から成り、両者の境界部では、マトリックスのセラミックが、突出した金属部を銜え込む、中間層を介在させない焼結接合体の作製を試みた。

2 試料および実験方法

2.1 使用原料

セラミック粉末には、アルミナを選択した。金属材料

には、熱膨張率と焼結温度をアルミナにマッチさせるため、モリブデンと鉄の混合粉末を用いることにした。しかし、鉄については、微細な粉末が入手し難いため、酸化第一鉄(FeO)を用いた。これら粉末の特性を Table 1 に示す。

Table 1 Properties of powder used in this study

Powder	Purity	Specific surface area (m^2Kg^{-1})	Particle size (μm)
Al_2O_3	99.95%	11×10^3	0.2×10^{-6}
Mo	99.9	1.1×10^3	2.3×10^{-6}
FeO	CP	2.1×10^3	1.2×10^{-6}

CP : chemical pure

2.2 懸濁液の調製

油系の懸濁液 (O) は、予めシランカップリング処理して親油性を高めたアルミナ $6 \times 10^{-2}\text{Kg}$ に白灯油 $1 \times 10^{-4}\text{m}^3$ を加え、ボ- ルミルで15時間混合し調製した。水系の懸濁液は、酸化第一鉄 $4.6 \times 10^{-2}\text{Kg}$ 、モリブデン $6.6 \times 10^{-2}\text{Kg}$ 、ポリビニルアルコール $4 \times 10^{-3}\text{Kg}$ 、水 $4 \times 10^{-5}\text{m}^3$ を加え、15 時間ボ- ルミル混合して (W) を調製した。(O) と (W) の比重は、それぞれ 1.22, 1.83 と、(W) を大きく設定した。

2.3 乳濁液の調製とキャストイング

容量 $3 \times 10^{-4}\text{m}^3$ のガラスビ- カに (O) を移し、800rpm でプロペラ攪拌しながら (W) を注ぎ込み、乳濁液 (W/O) を調製した。この乳濁液をポリ塩化ビニルフィルムの上にキャストイングした後、室温で 7日間、排風室に放置して乾燥した。

2.4 焼成

得られた乾燥成形体を、水蒸気露点 21°C のアンモニア分解ガス中、 1480°C で 1.5 時間焼成した。

3 実験結果および考察

3.1 乾燥体の構造

Photo.1 に、キャストイング乾燥体断面の上半部を示す。酸化第一鉄とモリブデンの混合粉末が、径 $(8-30) \cdot 10^{-5}\text{m}$ の球体から楕円体に形状変化しながら、下方に沈降している様子が認められる。しかし、沈降が十分進行しているとは言い難い。これは、生成乳濁液 (W/O) が、

キャストイング後に塑性流動化してきたことによるものと考えられる。又、下方、楕円体の偏平化が進行しているのは、(W) の脱水乾燥過程での上部からの圧迫荷重が、下方ほど大きくなったためと推測される。

Photo.1 Optical micrograph of cross section of casted specimen.

3.2 焼結体の構造

Photo.2 に、アルミナ磁器層を上面にした焼結体の外觀を示す。Photo.3 に、焼結体の断面を示すが、上部にアルミナ磁器層が形成されており、金属球の混入も認められる。下部では、楕円体状をなして沈降した金属粉塊が焼結して金属層を形成している。斜めにした拡大断面部を Photo.4 に示す。磁器層と金属層の境界では、両者がかなり入り乱れた状態にあるが、基本的には焼結金属の数珠状突出部が、マトリックス相のアルミナ磁器に銜え込まれた様相を呈している。又、金属層内の所々にマトリックス相であったアルミナ磁器が閉じ込められているのが認められる。焼結体破面の、磁器相と金属相との境界部の微構造を Photo.5 に示す。左側の金属相は焼結が進展しており、結晶組成は X線回折測定により、 FeMo が主体で他に少量の Fe_3Mo 、 MoN が確認された。右側のセラミック相には緻密化の余地が残されている。これは、カップリング処理で結合したシランから焼成時に誘導された SiO_2 がアルミナの十分な焼結を抑制したものと考えられる⁵⁾。磁器相と金属相の領域は明瞭に区画され、両者の境界に中間層らしきものは認められない。境界の隙間は、成形体における、金属粉体部とセラミック粉体部との焼結収縮率の違いと、焼結後の、金属部と磁器部との

Photo.2 Appearance of sintered specimen.

Photo.4 Magnified optical micrograph of cross section of sintered specimen.

Photo.3 Optical micrograph of cross section of sintered specimen.

Photo.5 SEM image of boundary region between Fe/Mo alloy and alumina ceramic.

冷却収縮率の違いの二つに影響される。Photo.5 の倍率を下げたものを、Photo.6に示すが、左側と右上の境界部のアルミナ磁器側に、長さ $(2-3) \cdot 10^{-5} \text{m}$ の亀裂が認められる。この亀裂は、焼結後の冷却過程で、引っ張り応力がアルミナ磁器に働いた結果と考えられ、アルミナ磁器の冷却収縮が、鉄・モリブデン合金より若干大きかったことを示す。金属層の表面部をPhoto.7 に示す。モリブデンと酸化第一鉄の混合粉末が、乳化粒子の単位で沈積したものを焼結して形成された金属層の表面部にも、マトリックス相であったアルミナ磁器の混在が認められる。

3.3 接合強度

1996年12月

焼結体の両面に、引っ張り金具を接着剤で取り付け、接合強度を測定したが、接着面で金具が剥離したため、剥離強度である $9.2 \times 10^5 \text{ Kg m}^{-2}$ 以上であると推定できるに留まった。

4 ま と め

アルミナ粉末の油系懸濁液 (O) の中に、モリブデンと酸化第一鉄の混合粉末の水系懸濁液 (W) を乳化分散させた乳濁液をキャストした。そして、比重差で (W) 粒子が沈降堆積した乾燥体を、還元性雰囲気中で焼成して磁器と金属との焼結接合体の作製を試み、以下の結果を得た。

Photo.6 Reduced image of photo.5.

Photo.7 Optical micrograph of surface of metal layer.

1) (O)内を、(W)粒子が沈降堆積した構造の成形体を焼結することにより、アルミナ磁器と、鉄・モリブデン合金の積層焼結体が得られた。しかし、金属粉体が乳化粒子の単位でアルミナ懸濁液中を沈降して堆積する過程で、アルミナ粉体の一部が上記乳化粒子間の隙間に閉じ込められた結果、焼結体の、鉄・モリブデン合金層の内部には、アルミナ磁器が分散混入した。又、アルミナ磁器層には、沈降しきれなかった乳化金属粒子が、鉄・モリブデン合金球として混入した。

2) マクロ的には、磁器層と合金層の境界部で、焼結金属の突出部が磁器に銜え込まれた構造が形成された。ミクロ的には、アルミナ磁器相と、鉄・モリブデン合金相の領域は明瞭に区画され、境界部に中間層は存在しなかった。アルミナ磁器層と、鉄・モリブデン合金層との機械的接合力は、このマクロ構造によるものと考えられる。

3) アルミナ磁器層と、鉄・モリブデン合金層との接合強度は $9.2 \times 10^5 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上であった。

謝 辞

本試験を進めるに当たり、焼結体の電子顕微鏡観察、X線回折測定、原料粉末の特性評価等につきまして援助を戴きました。高木博正、倉橋利明、塩津兼一、置田ゆかり、林るみこ、宇佐見妙子、岩田篤子、押村高明、藤代 泉の各氏に感謝します。

文 献

- 1) 菅沼克昭：NEW CERAMICS, **10** (1995) 1.
- 2) Sun, Z.: Int. J. Materials and Product Technology., **10** (1995) 16.
- 3) W. Wlosinski: Int. J. Materials and Product Technology., **10** (1995) 152.
- 4) S. Fukumoto, A. Hirose and K. F. Kobayashi: Composites Engineering., **5** (1995) 1081.
- 5) H. Hao, Y. Wang, Z. Jin, X. Wang: J. Materials. Science., **30** (1995) 4107.
- 6) 片田直伸, 石黒英明, 丹羽 幹：日本化学会1996年春期(第70回)年会講演要旨(1996)p.558.