② 半熔融域での加圧溶浸による 金属-セラミックの接合複合化*

城 田 透**, 田 頭 扶**

城田 透

田頭 扶

Infiltrating and Joining Processes under Semi-Molten State for Making Metal-Ceramic Composite*

by Tohru SHIROTA** and Tasuku DENDO**

キーワード：加圧溶浸，セラミック，半熔融金属，複合化，接合

1. ま え が き

近年，材料ニーズの多様化に伴い，材料の複合化が盛んに行われている。一般に材料の複合化形態として，分散型，繊維型及び積層型に大別されるが，本稿は，積層型の複合化を目的とした筆者らが提案している金属-セラミックの接合複合化¹⁾についてその概要を述べたものである。金属-セラミックの積層複合化に関しては，両者の界面反応による接合という観点から，これまで多くの研究開発が行われているが，本稿で紹介する接合複合化プロセスでは，これまでとは異なる接合形態ならびに材料特性が期待できるものと考えられる。ここで紹介するプロセスは，多孔質のセラミックに半溶融合金の液相を加圧溶浸させ，複合化を図るものであるが，得られる複合形態として次の2つを考えている。第1は，セラミックの表面部に複合組織を層状に形成させるものであり，第2は，セラミックと金属との接合を目的とするものである。本稿では，上記複合化プロセスの要素技術である加圧溶浸ならびに半熔融加工に触れながら本接合複合化プロセスの概要とその実施例について述べる。

2. 加圧溶浸と材料の複合化

本稿で紹介する接合複合化プロセスでは加圧溶浸が基本となっている。そもそも溶浸法とは，多孔質体の空隙に，これより融点の低い異種の溶融金属を浸入させることにより合金を製造するという粉末冶金技術のひとつで

あり，浸透法，含浸法，浸潤法とも呼ばれている。同法は，液相金属の多孔質体への毛細管現象を利用するというかたちで発達したものであり，具体的には，Fe-Cu, TiC-高速度鋼などの組み合わせによる製造が行われている。しかし，多孔質体との濡れ性がない材料組み合わせでは液相金属の毛細管現象は期待できず，同法は適用できない。この欠点を補うのが加圧溶浸法である。加圧溶浸は，何らかの手段で液相金属に圧力を加え，強制的に多孔質体の空隙に液相金属を浸入させる方法である。溶融金属の加圧には，多くの場合，金型およびポンチを用いた高圧鑄造(加圧鑄造)が利用されている²⁾。同法は，粒子分散強化型の複合材料の製造，金属間化合物の合成，通気性金属の製造，繊維強化型複合材料の製造に應用されている。このように加圧溶浸は，材料複合化のためにはきわめて有効な手段を提供し得る。後述するように，筆者らが提案している金属-セラミックの接合複合化においても，上記加圧溶浸法が適用されるが，本プロセスでは，溶融金属の代わりに半溶融金属が用いられるところに特徴がある。

図1 半熔融状態での溶浸および接合の模式図

*原稿受付 平成10年12月24日

** 金属材料技術研究所 National Research Institute for Metals

3. 半溶融加工と材料の複合化

半溶融金属は、固相粒子とそれらの間隙を埋める液相で構成されており、これに外力を加えると、特異な変形機構（固相粒子の相対すべり、回転、破壊、移動など）により、変形する。これにより、加工負荷の大きな低減が図れるばかりでなく、多様な組織制御が可能となる。例えば、機械的攪拌による組織の微細化・粒状化（レオキャストリング）、同じく攪拌による粒子分散強化（コンポキャストリング）、半溶融金属の圧延、押し出し、鍛造などによる成形および組織制御が行われている³⁾。一方、上記のような組織制御のみならず、半溶融加工は、材料の接合・複合化の手段としても大いに注目され、現在、種々の接合・複合化モードの提案がある⁴⁾。筆者らも、以下に示すような半溶融金属の特異な流動特性を利用し、材料の接合複合化を試みている。半溶融金属に外力を加え、これを変形させると、固相粒子の流動に先んじて液相の先行的な流動が起こり、材料表面に流出する現象がある。とくに圧延、押し出しなどの塑性加工を行う場合に起こり易い。これは内部組織の均一化という観点から問題となるが、この現象を積極的に利用すれば、固相と液相を分離することができる。筆者らはこの点に着目し、前記の加圧溶浸との組み合わせで、以下に紹介する接合複合化プロセスを提案している。

4. 本接合複合化プロセスの原理と特長

図1は、筆者らが提案している金属-セラミックの接合複合化プロセスの模式図である。まず、セラミック多孔質体と合金を金型中で重ね、合金を半溶融状態⁽¹⁾（参照）にして加圧する⁽²⁾（参照）。加圧により合金中の液相は多孔質体に溶浸し、固相はセラミックの表面に堆積する。この堆積した固相の処理如何により、次の二つの複合形態の部材が得られる。ひとつは溶浸後、堆積した固相を取り除いた場合で、表面部に金属とセラミックとの複合組織をもつセラミックの部材が得られる⁽³⁾（参照⁵⁾）。もうひとつは溶浸後、加圧を保持したまま液相を

凝固させる場合で、セラミック上に堆積した固相は、溶浸層を介してセラミックと一体化し、金属とセラミックとの接合体が得られる⁽⁴⁾（参照⁶⁾）。本プロセスには、①溶浸層における複合組織の形成ならびに両材料の接合が短時間で終わる、②互いに濡れ性の低いあるいは反応性の低い固液の組み合わせでも接合が可能である、③加圧溶浸が半溶融状態で行われていることにより、溶浸温度を低くできる、④半溶融金属は固体的取り扱いができ、作業が容易かつ安全である、⑤軟質な固相の存在による圧力シールが期待できるなどの利点がある。

5. 半溶融金属の加圧溶浸挙動

5.1 多孔質体の気孔状態

一般に、多孔質体に存在する気孔のうち表面に通じているものは開放気孔、表面に通じていないものは閉塞気孔と呼ばれている。このうち前者の存在は、溶浸の前提として不可欠である。例として、筆者らの実験で使用したアルミナ多孔質体（粒径 $1\mu\text{m}$ の半焼結状態のもの）について、その相対密度と開放気孔率及び閉塞気孔率との関係を調べた結果を図2に示す。図中、破線は上記両気孔率の和である全気孔率を示す。この例では相対密度として75, 80, 90, 95%の四水準の試料について測定されているが、75%及び80%のものは存在する気孔のうち、ほとんどが開放気孔である。逆に95%のものはほとんどが閉塞気孔である。本プロセスでは、接合あるいは複合化の目的によって相対密度を選ぶべきであるが、いずれ

図3 溶浸層が形成された試料の断面

図2 アルミナ多孔質体の相対密度と気孔状態

図4 溶浸量に及ぼす溶浸圧力と固相分率の影響

図5 溶浸層のマイクロ組織

図6 充填率と除荷温度との関係

にしても気孔率の制御は重要な留意点となる。

5.2 半熔融金属の溶浸挙動

半熔融金属を用いた溶浸については、これまでに例がない。そこで、半熔融状態の金属の溶浸挙動について、筆者らの実験結果の一部を紹介する。実験には、半熔融金属としてPb-Sn合金が、セラミック多孔質体としてアルミナが用いられている。これらを重ね、金型中で同合金を半熔融状態とし、これらをポンチで加圧した。実験で得られた試料の縦断面の一例を図3に示す。図中で黒く層状に取り巻いている部分がPb-Sn合金の溶浸した部分である。多孔質体への溶浸量は加圧条件によって大きく影響される。例えば、図4は、上記実験例での圧力(p)および固相分率(ψ)の影響を示したものである。無加圧あるいは圧力が低い範囲ではほとんど溶浸しない。この実験では、約10MPa以上の圧力で溶浸が起きるようになった。このように、互いに濡れ性のない組み合わせでは、溶浸のためにはある値を越えた圧力が必要である。一方、固相分率の影響も大きい。固相分率が増加し、これがある程度以上大きくなると溶浸量は急激に減少する。これは、液相量の低下によるというよりむしろ、固相粒子同士が接触するような固相分率になると加圧ポンチの進行が急激に妨げられ、合金中に液相が存在しても流出し得なくなるためと考えられる。

図7 接合体の断面

図8 接合界面のマイクロ組織

5.3 溶浸層における合金の充填状態

加圧溶浸により液相が多孔質体の開放気孔を完全に充填するか否かは本プロセスによる接合複合化にとって大きな問題点となる。例えば、上記の筆者らの実験で得られた一部の試料について溶浸状態をミクロ的に観察してみると、図5のようにアルミナ(灰色の部分)の中に混じって合金の充填部分(白色の部分)とともに未充填の気孔(黒い点状の部分)が認められる。この試料は相対密度75%のものであり、前出の図2によれば、これに含まれる気孔はほとんど開放気孔のはずである。この様に、開放気孔であっても必ずしも液相で充填されていないことがわかる。これは、濡れ性が悪いため、圧力を除荷したとき、一旦気孔に浸入した液相が多孔質体の外に流出したことによる。図6は、溶浸温度一定(T=483K)の条件で、除荷時の温度(Tu)と充填率(β)との関係をみたものである。ここに、充填率(β)とは、溶浸層中の全開放気孔を満たし得る最大溶浸量に対する実測溶浸量の割合である。除荷温度を下げると充填率が著しく増加し、本合金の共晶点である456K以下になると充填率は0.8以上となり、423Kではほぼ1になるのがわかる。この結果は、溶浸した液相の流動性の低下により、除荷後の流出が抑制されたことを示すものである。以上のことから、本プロセスで接合複合化を図る場合には加圧溶浸後の除荷時の温度に充分留意する必要がある。

6. 金属-セラミック間の溶浸層を介した接合

前述のように、半熔融合金の加圧溶浸では、液相はセラミックの多孔質体に浸入し、固相は多孔質体の表面に

図9 接合強さに及ぼす相対密度の影響

図10 本プロセスで得られる複合形態および複合組織のミクロ的模式図

堆積する。このとき、浸入した液相が凝固するまで加圧を保持すると、堆積した固相と多孔質体は溶浸層を介して一体化する。浸入し凝固した合金は、堆積合金とセラミックを結ぶアンカーとして働く。従って、接合体の材料間に反応性がなくても接合可能である。図7に、本プロセスで得られた接合体の断面の一例を示す。さらに界面のミクロ組織をみると図8のように、界面において固相合金が、セラミックに浸入している様子がわかる。界面の接合強さを調べてみると図9のような結果を示し、接合強さは多孔質体の相対密度に大きく依存することがわかり、本プロセスによる接合が溶浸合金のアンカー効果に強く依存することを裏付けている。

7. 用途開発

図10は本プロセスにより得られる複合形態の例である。(a)は、複合組織層(M+C、但し、M:金属、C:セラミック)を表面にもつセラミック部材、(b)は、複

合組織のバルクと金属の接合部材、(c)は金属とセラミックとの接合部材(複合組織層を介しての接合)である。この様に溶浸による複合組織を軸に多様な形態が考えられ、それぞれに応じた用途があり得る。また(d)は上記複合組織(M+C)のミクロ的な模式図であるが、この複合組織の構造は金属がセラミックのマトリックスに単純に分散したものではなく、金属同士が互いに網目状につながり、これが焼結状態にあるセラミックに絡まりあったものである。従って、本複合組織はセラミックの性質と金属の性質とを併せもつことになり、この特徴から、これまでにない材料特性が期待できる。例えば、セラミックの強靱化、複合組織層を伸介とする異種金属との接合への利用がある。また、積層型の複合形態としては、金属とセラミックとの適切な組み合わせにより、表面に摺動、振動、熱伝導、電気伝導に関連した機能をもたせたセラミック部品、あるいは耐摩性、耐熱性、耐食性の表面をもつ金属部品などへの適用が考えられる。

8. あとがき

本稿では、半熔融金属の加圧溶浸を応用することにより、セラミックと金属の積層型の接合複合化を図る方法について、筆者らの研究を中心に紹介するとともに、本プロセス実施に向けての技術的留意点にも触れた。本プロセス提案の主たる動機は、粉末冶金、塑性加工、接合といった従前技術の融合を図ることにより、材料機能の高度化ならびにそのための省エネルギー、省プロセスを指向した加工技術の探索にある。現在のところ、本プロセスは試験的段階にあり、具体的適用には至っていないが、筆者らとしては、本プロセスで得られる複合部材の特長を活かした応用が拓けることを期待している。

参考文献

- 1) 城田, 田頭, 木内: 塑性と加工, 36-416 (1995), pp. 960-966.
- 2) 長田, 坂本, 松田: 日本金属学会会報, 25-12 (1986), pp. 1026-1033.
- 3) 素形材センター素形材技術調査委員会凝固制御・凝固加工技術調査部会編: 素形材技術調査報告書 (IV), pp. 205-226.
- 4) 木内, 柳本, 杉山: 第48回塑性加工連合講演会講演論文集, pp. 407-408.
- 5) 特許第2104109号, 平成8年.
- 6) 特許第2099131号, 平成8年.