(2) パルス通電焼結法の界面接合への適用*

才田 一幸**

Application of Pulsed Electric-Current Sintering Technique to Interfacial Bonding*

by SAIDA Kazuyuki**

キーワード

パルス通電焼結, その場通電焼結接合, 酸化物分散強化合金, 緻密化挙動, 粒子間結合力, ミクロ組織, 局部発熱, 接合継手特性

1. はじめに

パルス通電焼結法 (Pulsed electric-current sintering: PECS) は, 高性能焼結体が作製可能な焼結方法のひとつとして注目されている¹⁾。PECS 法は型内に材料粉末を充填後, 圧粉体粒子間に直流パルス電流を印加して焼結する方法であり, 粉体間に発生する放電, 局部発熱, 熱拡散促進および電界拡散などを効果的に応用することにより, 5~15分程度の短時間で焼結を可能とする, 急速昇温が可能であることから粉末の粒成長を抑制でき, 熔融も極力抑えることができるため, 難焼結材料でも容易に焼結が行えるという優れた特徴を持っている²⁾。このような特性を活かして, 近年では, PECS を従来の形成・固化の観点で使用するだけでなく, 難接合材の先進接合に対して適用しようとする検討が進められている。本稿では, PECS 法の界面接合への適用事例ならびに PECS 接合の材料学的現象, 特徴ならびにその優位性について解説する。

2. パルス通電焼結法の界面接合への適用事例

PECS 法を界面接合に適用した事例には, 主として二つの手法が検討されている。すなわち, 図 1 に示すように母材間に挿入したインサート粉末の焼結緻密化と母材への接合を同時に行う, いわゆるその場焼結接合と, 母材間にインサート粉末を挿入せず, 両母材を直接接触さ

せて一体化する接合である。過去約10年間の PECS 法を用いた材料創製・加工および装置に関する研究と PECS 法を界面接合に適用した研究の変遷を国内の代表的な学協会に発表された研究論文をもとにまとめた結果を図 2 に示す。PECS 法自体は1990年頃から研究が開始され, 研究報告は年々増加する傾向にあり, 2001年には27件を数えるに至っている。特に, 最近5年間で発表論文の顕著な増加が見られる。一方, PECS 法を用いた接合に関する研究は, PECS 研究の活発化と時期を同じくして開始された。しかしながら, PECS 研究全体に占める接合研究の割合は未だ多くなく, 1/5 にも満たないのが現状である。これまでに報告された PECS 法を用いた界面接合事例を表 1 にまとめて示す。通常材料接合以外に, 基材への異種材料のその場形成 (表面肉盛) も PECS 法によるその場焼結接合の範疇に加えられる。その場焼結接合では, 母材粉末を用いた共金接合のほか異材接合も検討されており, 粉末利用の特徴を生かした複合材料や傾斜組成材料による接合も実施されている。一方, 直接接合の多くはパルス通電焼結装置を用いた固相拡散接合と見なせる。これらの報告では, 接合性に及ぼす接合条件の影響調査, 接合部の組織解析や接合継手の機械的特性の評価などが行われており, いずれも良好な接合が可能であると報告されている。

以下では, 酸化物分散強化 (ODS) 合金 MA956 および MA754 のパルス通電焼結接合に関する研究を紹介し, パルス通電焼結接合現象の中で最も特徴的である粉末間の空隙消滅ならび粉末粒子間の材料学的結合力 (焼結緻密化挙動) に及ぼすパルス通電の効果およびその発現機構について説明する。また, 接合継手の機械的特性の評価結果に基づき, パルス通電焼結接合法の優位性についても触れる。

*原稿受付 平成14年1月7日

**正 員 大阪大学大学院工学研究科 Member, Graduate School of Eng., Osaka Univ.

図1 パルス通電焼結接合法の模式図

図2 パルス通電焼結に関する研究論文数の変遷

表1 PECS法の界面接合への適用事例

接合法	接合材料	接合条件、インサート材など	文献
その場焼結接合	W-W	インサート粉末: W, Ta, 接合条件: 1869K×120s×62-66MPa (in 2Pa)	3)
	MA956-MA956	インサート粉末: MA956, MA754	4-6)
	MA754-MA754	接合条件: 1023-1373K×0-64.8ks×30-70MPa (in 8.5mPa)	
	A4032-Al青銅	インサート粉末: A4032	7)
		接合条件: 623-773K×300s×16-47MPa (in 10Pa)	
	Al-SS400	インサート粉末: Al	8)
	A1050-SS400	接合条件: 773-873K×0.3-3.6ks×24.5-98MPa (in 10Pa)	
	Al ₂ O ₃ /Cu-Cu/SUS304	インサート粉末: Cu, 接合条件: 523-973K×3.6ks×19.6MPa (in 6.7Pa)	9)
	ZrO ₂ -(Ni-Al)合金	インサート粉末: TiC-Niサーメット, 接合条件: 1073K×300s×33MPa	10)
	SS400-超硬合金	インサート粉末: 傾斜組成WC-Co超硬合金	11)
		接合条件: 1283K×360s×50MPa [表面肉盛]	
	SUS304L-ステライト	インサート粉末: ステライトNo.12	12)
		接合条件: 1173-1373K×0-1.2ks×50MPa [表面肉盛]	
拡散接合	Nb, Ta-MoSi ₂	インサート粉末: MoSi ₂	13)
		接合条件: 1473-1673K×600s×35MPa [表面肉盛]	
	W-W	接合条件: 1820-1931K×120s×58-91MPa (in 2Pa)	3)
	F82H-F82H (低放射化フェライト鋼)	接合条件: 1073-1173K×3.6ks×20MPa	14)
	黒鉛-黒鉛	接合条件: 1873-2873K×100-1050s×60MPa	15)
	Fe(Zn, Sn, Niメッキ)-Al	通電電流: 3000A, 通電時間: 1-8s, 加圧力: 14.7kN [スポット接合]	16)
	Al ₂ O ₃ /Ag-Ag/SUS304	接合条件: 523-973K×3.6ks×19.6MPa (in 6.7Pa)	9)

3. パルス通電焼結接合における接合層の緻密化促進効果

3.1 焼結接合法による緻密化速度の差異

PECS, 連続直流通電焼結 (DECS) およびホットプレス焼結 (HP) 接合による MA956 接合層の緻密化状況を図3に示す。いずれの加熱温度においても, PECS 接合は HP 接合に比べて接合層内の空隙の存在量が少ない。また, DECS 接合より PECS 接合の方が空隙消滅がわずかに速い傾向が認められる。焼結接合法による緻密化進行状況の差異を明確にするために, 各相対密度に到達するのに要する時間を焼結接合法により比較した結果を図4に示す。相対密度が初期 (圧密状態) から 80% まで到達するのに要する時間は PECS 接合が他の焼結接合法に比べ約 1/6 と顕著に短く, DECS 接合<HP 接合の順に長時間を要する。また, 相対密度が 80% から 95% まで到達するのに要する時間は, PECS 接合が他の焼結接合法に比べて約 1/2 程度であるが, DECS 接合と HP 接合には大きな差異は認められない。一方, 相対密度が 95% から 100% まで到達するのに要する時間には, 焼結接合法による大きな差異は認められない。以上のことから, ODS 合金のその場焼結接合では, 接合層の緻密化は PECS 接合が最も速く, DECS 接合, HP 接合の順に遅くなる。また,

PECS 接合の緻密化促進効果は, 主として緻密化初期段階において顕著に認められる。

3.2 緻密化の速度論

これまでの研究によると, 加圧焼結過程の空隙収縮現象の多くは, 緻密化の前半段階で塑性流動機構に基づく緻密化速度式に, 緻密化の最終段階では拡散に基づく緻密化速度式に従うことが予想される。塑性流動 (拡散クリープ) 律速型緻密化速度式は, 相対密度 D , 保持時間 t , 加圧応力 P および拡散係数を含む項 A により式 (1) にて表される (時間指数 1 の Johnson-Mehl 型速度式)。

$$\ln(1-D) = \frac{9AP}{4} t = Kt \quad (1)$$

一方, 体積拡散律速型緻密化速度式は, 初期空隙半径 r_0 , 焼結時間 t 後の空隙半径 r とすると, 式 (2) で表される (3 乗則)。

$$r_0^3 - r^3 = \frac{3\gamma V_0}{RT} D_p t = Kt \quad (2)$$

MA956 を PECS, DECS, HP 接合した場合の緻密化現象に対して, 拡散クリープ律速の緻密化速度式の適合性を検討した結果を図5に示す。接合温度および焼結接合法によらず, 相対密度が約 96% に到達するまでの領域において, $\ln(1-D)$ と保持時間 t の間に比例関係が認められる。したがって, 相対密度が約 96% までの緻密化段階で

は、緻密化現象は拡散クリープ律速の緻密化速度式によく適合する。一方、相対密度が約96%を越える緻密化の最終段階において直線関係からずれを生じる。この緻密化の最終段階に対して、体積拡散律速の緻密化速度式の適合性を検討した結果を図6に示す。拡散クリープが律速する緻密化段階においては、 $(r_0^3-r^3)$ と経過時間 t の間に直線関係は成立しないが、拡散クリープ律速型速度式が適合しなくなる相対密度が約99%を越える緻密化の最

終段階においては、接合温度や焼結接合法によらず、両者の間に直線関係が認められ、体積拡散律速型速度式に適合する。なお、MA754についても同様の傾向を示す。以上のことから、PECS、DECSおよびHP接合のいずれの緻密化現象も連続する2段階の律速機構、すなわち、相対密度が約99%までの緻密化前期段階においては拡散クリープ律速の、相対密度が約99%を越える緻密化最終段階では体積拡散律速の緻密化速度式に従うものと理解される。それぞれの律速段階における緻密化の見かけの活性化エネルギーを求めたところ、PECS、DECSおよびHP接合のいずれも大差なく、これらの焼結接合における接合層の緻密化機構は基本的には同一であると見なせる。

図3 各種焼結接合法層の空隙消滅挙動

図4 各種焼結接合法による緻密化所要時間の比較

図5 接合層の緻密化挙動に対する拡散クリープ律速緻密化速度式の適合性

図6 接合層の緻密化挙動に対する体積拡散律速緻密化速度式の適合性

4. パルス通電焼結における焼結粒子間結合力の向上効果

4.1 焼結接合方法による粒子間結合力の差異

PECS, DECS および HP 接合において、接合層の相対密度を 90%あるいは 100%一定とした接合継手の粒子間結合力を図 7 に示す。いずれの相対密度においても、焼結粒子間結合力は両合金とも PECS>DECS>HP 接合の順となり、PECS 接合の粒子間結合力は完全緻密化直後に母材同等に達する。一方、完全緻密化が達成されるのに要する保持時間と、母材と同程度の粒子間結合力を示す保持時間の関係を調査した結果によると、PECS 接合では完全緻密化条件と母材同等の粒子間結合力に達する保持

図 7 各種焼結接合法による接合層の粒子間結合力の比較

表 2 各種焼結接合層内におけるY₂O₃強化粒子の分散状況

接合継手／測定位置		Y ₂ O ₃ 粒子の分散数 (/μm ²)	Y ₂ O ₃ 粒子の平均 粒径 (nm)
MA956	母材	242	23
	PECS接合層*	235	31
	DECS接合層*	222	29
	HP接合層*	244	26
MA754	母材	241	27
	PECS接合層*	233	30
	DECS接合層*	253	29
	HP接合層*	236	36

*: いずれも旧粉末境界近傍の位置

図 8 接合層内の粉末内部および旧粉末境界近傍の TEM 組織

図 9 各種焼結接合法による旧粉末境界上のCr₂O₃介在物占有率の比較

時間はほとんど一致するが、DECS および HP 接合では完全緻密化の達成のみでは不十分であった。以上のことから、同一の緻密化状況と比較すると、粒子間結合力は PECS>DECS>HP の順となるが、DECS および HP 接合でも完全緻密化後さらなる保持を行うことにより、粒子間結合力が PECS 同等（母材相当）にまで向上する。

4.2 接合層における焼結粒子の組織

ODS 合金接合層内の粒子間結合挙動に影響を及ぼす主たる因子として、酸化物強化粒子の凝集粗大化および粉末境界における介在物の残留などが挙げられる。MA 956 の PECS 接合層内の粉末境界を TEM により直接観察した結果を図 8 に示す。旧粉末境界（PPB）に溶融・凝固した痕跡は認められない。さらに、粉末内部および粉末境界ともに Y₂O₃ 分散粒子が凝集・粗大化したような大きな生成物は認められず、ODS 合金特有の 20~30 nm 程度の大きさの Y₂O₃ 粒子が均一に分散している（表 2）。したがって、ODS 合金の PECS 接合層では酸化物強化粒子の凝集粗大化はほとんど生じないものといえる。なお、DECS および HP 接合層においても、酸化物強化粒子の凝集粗大化は認められない。

一方、図 8 にあわせて示すように、PPB は明瞭な粒界を呈するが、一部の PPB 上には Cr₂O₃ 介在物が認められる。これは、ODS 合金インサート粉末の表面酸化皮膜が残存したものである。焼結接合法を変化させた MA 956 および MA 754 接合継手について、PPB 全周に占める Cr₂O₃ 介在物の占有率（線長比）を図 9 に示す。同一接合条件において、Cr₂O₃ 介在物の占有率は PECS<DECS<HP の順に大きくなる。このことは、PECS 接合では緻密化過程において粉末境界の酸化皮膜が残存しにくいことを意味しており、粉末間の材料的結合（焼結）がより進行していることを示唆するものである。

5. パルス通電焼結接合における焼結緻密化の加速機構

PECS, DECS および HP 接合において、接合層全体の

図10 焼結粒子内のマイクロ温度分布 (模式図)

図11 PECS接合と従来接合法による接合継手のクリープ破断特性の比較

平均温度を同一としたときの粉末接触部近傍のマイクロ温度場解析結果を図10に模式的に示す。HP接合では粉末のいかなる位置においても、平均温度で均一温度場(粉末中心部と粉末接触部の温度差はない)となるが、通電焼結時には通電経路が粉末接触部に限定されるため、粉末接触部において発生する熱量が大きい。特に、PECS接合ではパルス電流のピーク値が大きいため、粉末接触部での温度上昇がDECS接合よりも大きくなる。これらのことから、接合層の平均温度が同じであっても、緻密化速度ならびに粉末間の材料学的結合力がPECS>DECS>HP接合の順になるのは、粉末接触部とその近傍の局部温度上昇がPECS>DECS>HP接合となるため、緻密化の主機構である粉末の塑性流動が促進されるとともに、粉末接触部の酸化皮膜の分解・消滅が加速されることにより、焼結粒子間の材料学的結合が促進されることによるものと考えられる。

6. パルス通電焼結接合継手の機械的特性

ODS合金のPECS接合継手と従来の接合法による接合継手のクリープ破断特性を比較して図11に示す。MA956

では液相拡散接合および摩擦圧接継手、MA754では液相拡散接合および固相拡散接合継手のクリープ破断特性をLarson-Millerパラメータにより整理した。なお、図中の曲線は、一方向焼鈍した母材の長軸(焼鈍)方向とそれに垂直な短軸方向のクリープ破断特性(平均値)を示す。MA956のPECS接合継手のクリープ破断寿命は母材短軸方向の寿命を大きく上回り、母材長軸方向の破断寿命に迫る。しかしながら、摩擦圧接および液相拡散接合継手では、母材短軸方向と同程度か、それをかなり下回る寿命にとどまる。一方、MA754では液相拡散接合および固相拡散接合継手のクリープ破断寿命は母材短軸方向程度にとどまるのに対して、PECS接合継手では母材長軸方向に近い破断寿命を示す。これらのことから、PECS接合では従来接合法に比べ非常に優れた接合継手特性を得ることが可能であることが明らかである。

7. まとめ

本稿では、PECS法の界面接合への適用事例ならびにPECS接合の材料学的現象と特徴について解説した。ここ数年、PECSに関する研究は国内外で非常に活発に進められており、PECSは新材料創成や先端材料加工技術として認知されつつある。しかしながら、PECS研究は材料創成に力点を置いた研究が先行しており、接合に対する適用は少ない。さらに、PECS自体の原理、現象や機構の解明・探求など基礎研究はかなり立ち後れていると言わざるを得ない。PECS接合に関する研究の進展を通じて、これらの点も解明されることを期待したい。本記事が今後のPECS接合の発展の一助になれば幸甚である。最後に、本稿の執筆にあたり、都筑亮一工學博士より多大の協力を頂いた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 鍋田：粉体工学会誌，30 (1993)，26.
- 2) 松本，加藤，安藤：材料と環境，44 (1995)，625.
- 3) 鷲見，水谷，阿部：粉体および粉末冶金，45-10 (1998)，915.
- 4) 西本，才田，都筑：日本金属学会誌，65-4 (2001)，288.
- 5) 西本，才田，都筑：日本金属学会誌，65-8 (2001)，747.
- 6) 西本，才田，都筑：日本金属学会誌，65-8 (2001)，756.
- 7) 大橋，吉岡，萱沼：第4回SPS研究会講演要旨，(1999)，64.
- 8) 富田，長柄，中田，佐治，加藤：第5回SPS研究会講演要旨，(2000)，A36.
- 9) 深谷，奥本，生田，黒木，篠崎，小林：溶接学会論文集，19-2 (2001)，336.
- 10) 小林，尾崎，杉山：粉体および粉末冶金，44-3 (1997)，275.
- 11) 内野，池ヶ谷，宮川，金田：粉体および粉末冶金，44-3 (1997)，269.
- 12) 杉山，菅原，木村，浅利，吉田，泰松：粉体および粉末冶金，45-7 (1998)，675.
- 13) 菱沼，石山：第3回SPS研究会講演要旨，(1998)，58.
- 14) 大森，渋谷，大久保，平井：第3回SPS研究会講演要旨，(1998)，66.
- 15) 筒本，新田：第3回SPS研究会講演要旨，(1998)，64.
- 16) 黒川：第3回SPS研究会講演要旨，(1998)，62.