

(2) 複合化技術の研究開発

ア 多重複合材製造技術の開発

機械部 吉浦洋之

1 概要

金属とセラミックスの接合技術は、セラミックスの最大の欠点である脆性、難加工性を補う一つの方策として最良の手段である。セラミックスと金属は原子結合様式や熱膨張係数が異なるため、界面での反応性、熱応力による割れ等接合上に幾多の解決する問題点がある。

今回取り組んだ金属・セラミックスの接合技術は泥漿セラミックスに金属をデッピングによってコーティングし乾燥、焼成を行いその焼成過程において拡散接合する手法である。

2 実験方法

2.1 コーティング方法のフロー

金属・セラミックスの接合には金属材料に対し、セラミックスの合相を考慮して選定する必要がある。

金属材料には銅系、鉄系、ステンレス系及び低融点合金等を用いた。セラミックス材には、ジルコン系、シリカ系、アルミナ系、炭化珪素系等を用いその中でもけい酸ソーダ（以後水ガラスと呼ぶ）を主成分とする材料を用いた。また、水ガラスを主成分とした添加物には、カンラン岩、コロイダルシリカ等を混合し、濡れ性を付与するために界面活性剤を用い、ステンレス材の表面にコーティングを行う。更に乾燥、焼成によって耐薬品性（ HNO_3 、 H_2SO_4 ）の向上と、熱衝撃に対し剥離しない強固な接合面を形成する。

図1にそのフローを示す。

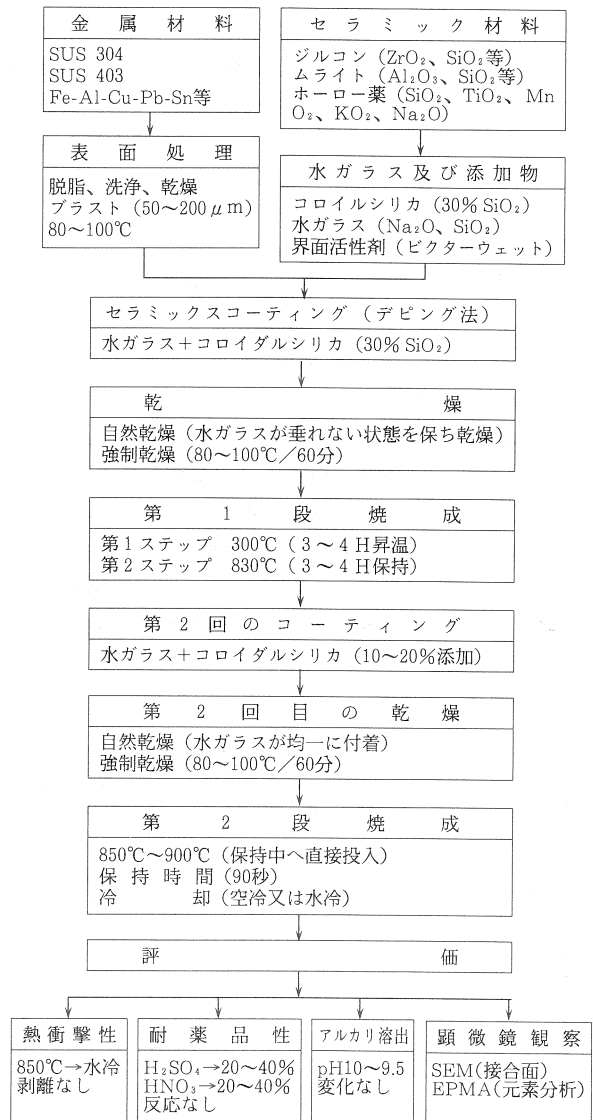


図1 金属・セラミックスのコーティング方法及び評価

2.2 水ガラスのコーティング方法

予備実験の結果を踏まえて水ガラスと金属との性状を調査することとした。金属の素材は SUS403 系を使用し被覆材としてのセラミックスには 2 mol の工業用水ガラス (SiO₂Na₂O) を使用した。

- ① 水ガラス単位でのコーティングでは粘性が高く、不均一なコーティング膜となるため、水で希釈してステンレスの表面にコーティングを行った。
- ② 水ガラスにコロイダルシリカ (30% SiO₂ : 高分子量の無水珪酸超微粒子を水に分散したもの) を添加混合し、希釈してステンレスの表面にコーティングを行った。なお、金属表面への濡れ性及び性状について表面張力で両液を調査した。表面張力は次式で求められる (デュヌイの表面張力)。

$$\gamma = \gamma_0 \times \frac{\theta}{\theta_0}$$

- ここで γ = 検液の表面張力
- γ_0 = t °C における表面張力
- θ_0 = 水の指針の示度
- θ = 検液についての示度

2.3 乾燥及び焼成方法

金属表面 (17mm×17mm×2 mm SUS403) へ水ガラスをコーティング後、100°C 以内の温度で乾燥する。この場合、水ガラスが垂れて硬化すると低面が厚く不均一となるため、流動性のある時点で上下移動し、均一な厚みとなるよう工夫をする。一定の厚みが確保されたら完全乾燥する。(1~2 時間) 乾燥後焼成工程に移る。

図 2 は、焼成のフローを示す。

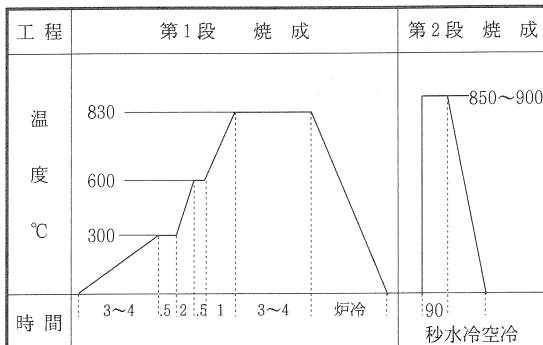


図 2 焼成パターン

第1段の焼成工程では、300°C 付近までは 3~4 時間を要してゆっくり上昇し、その後は 830°C まで 3 時間程度要して昇温する。また、最高 830°C で 3~4 時間保持後炉冷するとステンレスの中のクロムが折出し、酸化反応により結合する。

第2段の焼成工程では、第1段終了後の試料表面に再度水ガラスをコーティングし、乾燥後焼成する。焼成方法として、850~900°C 保持中の炉中に直接投入し、60~90秒間で取り出し、空冷又は水中冷却する。この2段処理によって表面への封孔処理を施し、耐薬品性の向上を図る。

3 実験結果及び考察

3.1 水ガラスの濃度と表面張力の関係

金属表面 (SUS403) へ水ガラスを均一にコーティングし、厚みを保持する方法として、金属表面をブラストによって粗面とし、表面積を大きくしてコーティングの厚みと、焼成後の剥離防止を目的としている。これ等の工程中、水ガラスの濃度が高すぎると不均一となり、焼成時に発泡現象が多く発生する。逆に濃度が薄すぎると焼成時に蒸発及び飛散しコーティングの不均一箇所が発生する。従って水ガラスの粘性及び流動性を知ることが大切であるため、デュヌイの表面張力器を用いて調査した。

図 3 は、水ガラスに対する水の添加量と表面張力との関係を求めたものである。本実験では水ガラスに水を添加して濃度を薄くし流動性を高める目的と、コロイダルシリカ液を用いて濃度を薄くすると同時に SiO₂ の濃度を高める目的の 2 種類について実験した。室温 20°C 時の水の張力は 72.75 dyne/cm である。まず水ガラスに水のみを添加した場合からみると水ガラスだけでは 93 であった。10% の水を添加すると 85 となり、50% 水を添加すると 75 と下降する。一方、水ガラスにコロイダルシリカを添加した場合には、10% の時が 86 となり、50% コロイダルシリカを添加すると 77 となって約 3% 程度水ガラスよりもコロイダルシリカを添加した場合の方が表面張力は大きい。このことは水 100% とコロイダルシリカ 100% を比較しても約 3% 程度コロイダルシリカの方が表面張力が高いことに起因している。

表1 水ガラスを主成分としたディッピングによるコーティング

材質	試料番号	前処理	コーティング材	乾燥		焼成		評価	
				温度 ℃	時間 H	温度 ℃	昇温 時間	20~40% H ₂ SO ₄	800℃ 水冷
CU系 (φ20パイプ)	1-1	細目ブラスト	水ガラス	80	2	750	6H	×	×
	1-2	〃	水ガラス+コロイダルシリカ	〃	〃	〃	〃	×	×
	1-3	〃	水ガラス+オリビンサンド	〃	〃	800	〃	△	△
	1-4	〃	水ガラス+コロイダルシリカ +オリビンサンド	〃	〃	800	8H	×	×
	1-5	〃	ホーロー (銅系)	〃	〃	750	3分	○	×
Fe系 (φ20パイプ)	2-1	荒目ブラスト	水ガラス	90	2	850	10H	△	×
	2-2	〃	水ガラス+コロイダルシリカ	〃	〃	〃	〃	×	×
	2-3	〃	水ガラス+オリビンサンド	〃	〃	〃	〃	△	×
	2-4	〃	水ガラス+コロイダルシリカ +オリビンサンド	〃	〃	900	11H	×	×
	2-5	〃	ホーロー (鉄系)	〃	〃	800	3分	○	×
Fe+Al系 (アルミナイジング) (φ20パイプ)	3-1	荒目ブラスト	水ガラス	90	2	800	10H	△	×
	3-2	〃	水ガラス+コロイダルシリカ	〃	〃	〃	〃	×	×
	3-3	〃	水ガラス+オリビンサンド	〃	〃	850	11H	△	×
	3-4	〃	水ガラス+コロイダルシリカ +オリビンサンド	〃	〃	〃	〃	△	×
	3-5	〃	ホーロー (鉄系)	〃	〃	800	3分	○	△
SUS系 (φ20パイプ) (15×15×1)	4-1	荒目ブラスト	水ガラス	90	2	830	10H	○	○
	4-2	〃	水ガラス+コロイダルシリカ	〃	〃	〃	〃	△	○
	4-3	〃	水ガラス+オリビンサンド	〃	〃	830	11H	○	○
	4-4	〃	水ガラス+コロイダルシリカ +オリビンサンド	〃	〃	〃	〃	△	△
	4-5	〃	ホーロー (SUS系)	〃	〃	830	5分	○	×

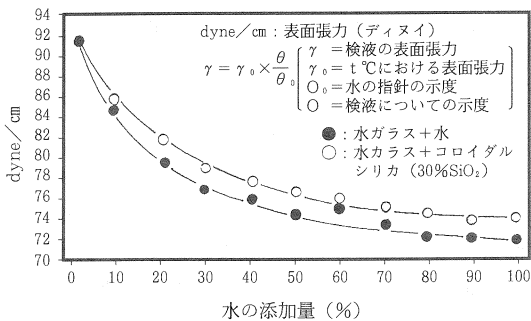


図3 水ガラスの濃度と表面張力との関係

3.2 各種セラミックス材の比較

金属・セラミックスの接合方法の中でもディッピングによるコーティング方法は、最も取扱い易くしかも酸化性雰囲気焼成炉を使用でき、強固なコーティング膜を形成できることから、構造体への応用が可能である。

表1に材質別の結果を示す。銅系へのパイプを用いて表面をブラストで粗面とし、水ガラス単体、水ガラスにコロイダルシリカを10~20%添加した場合、水ガラスにカンラン岩を2~5%添加した場合、及びホーロー等について調査した結果表1に示すとおり水ガラスにカンラン岩を若干加えた場合が比較的良好であった。

その中でもホーローによるコーティングでは、耐薬品性には優れるが熱衝撃性が悪いことが判明した。鉄系でも同様なコーティングを施し、耐薬品、熱衝撃性等について実験したところ、コロイダルシリカを添加したものと、ホーローとの比較では、ホーローの方が耐薬品性は良いものの熱衝撃性はいずれも良くない。しかも鉄表面はすぐに酸化されるため、ふくれ上がる状態となってコーティングが剥離する。また、アルミニウムが過剰に付着している表面のコーティングはよい結果がでない。過剰なアルミニウム

を除去した表面のコーティング膜は、比較的均一な膜が得られる。この理由として、800℃前後での熱処理を施すことから、鉄とアルミの界面は、金属間化合物となり、表面の酸化膜が発生しにくいために水ガラスのコーティングがふくれ上がらないためと思われる。また、耐薬品性は良好であるが熱衝撃には劣る。

ステンレス系の材料でも、ホーロー釉薬によるコーティングは、熱衝撃性はよくなく、剥離現象を起こした。その中でも水ガラスにカンラン岩を添加したものが耐薬品性、耐熱衝撃性では良好な結果が得られた。

今回使用した小片試料（φ10×20mmのSUSパイプ）と長尺試料（φ10×300mmのSUSパイプ）について焼成後の表面を比較したところ小片では表面状態が健全なのに対し、長尺試料では一様な反応層が得られず剥離現象が発生した。この理由として、長尺物では、熱膨張量が大きくまた炉内の温度差もあることが原因と思われる。

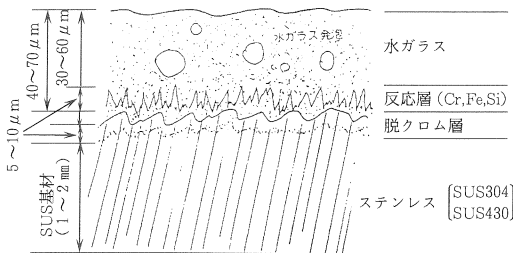


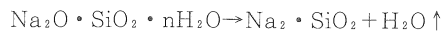
図4 接合界面の複合化形態

図4はステンレス材の表面に水ガラスをコーティングし、100℃以下で十分に乾燥したのち焼成したパターンを示す。発泡現象の激しい300℃までは3～4時間かけてゆっくり昇温し、1時間の保持後600℃まで1時間で昇温した。600℃で30分の保持を行い830℃に到達後3～4時間の保持を行って十分な反応を起こさせた後、炉冷にて常温まで冷却した。冷却後試料を切断し、断面を研磨仕上げ後SEM像にて観察した結果、水ガラスの不溶化したセラミックスとステンレス（SUS403）の界面に針状の結晶反応層のあるのが確認された。その反応層はCr、Fe、Siであり、セラミックス中に拡散されている。

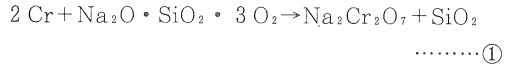
この針状結晶のCr、Feはステンレス中のクロムがアルカリにより酸化されて拡散されたものと思われる。従ってステンレスの界面は脱クロム現象が起きている。試料の表面層を観察すると焼成温度800℃以上では、コーティング層がグリーン色が強くなり、850℃以上では黒ずんだグリーンの色調となる。

更に昇温し、1000℃では表面は滑らかとなるが黒ずんだままだら模様が大きくなって水中冷却における評価試験では、剥離現象が発生する。この水中試験では、800℃～830℃の熱処理温度の範囲が密着度が高く、堅牢の様である。ただし、SUS304とSUS403系の比較では、色調も異なり、SUS403系の方がグリーンの色調が強く表れる。また、表面層の一部には黄色の斑点が表れ、水中に浸漬すると、瞬時に溶解して黄色水となる。この黄色は6価のクロムであり、取扱いには注意を要する。ステンレスとセラミックスの反応機構（推測）は、次式による。

水ガラスの熱分解は



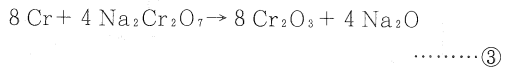
SUS中のCrと雰囲気（空気）との熱分解生成物の反応は



ガラスの生成行程は



上記の反応から酸化クロムの生成行程は



となってSUS表面層のクロムが酸化される。即ち高温加熱されたSUS表面層で水ガラスコーティングにより、凝似的に真空状態が形成され、SUS表面層のCrが水ガラス中の酸素と結合し、針状の結晶を成長させるものと思われる。封孔処理も兼ねて2回のコーティング及び焼成工程により、表面層が完全コーティングされ、水中冷却においても剥離しない状態の時は、耐硫酸（20～40%）にも腐食されない。コーティング層の厚みが100μm以上では水ガラスが片寄り、凸凹が大きくなって剥離され易くなる。そのため適切なコーティング層の厚みは30～70μmが適当と思われる。従って適正な状態を維持すると表面層が滑らかで耐薬品性にも富み、熱衝撃にも耐え得ることが判明した。

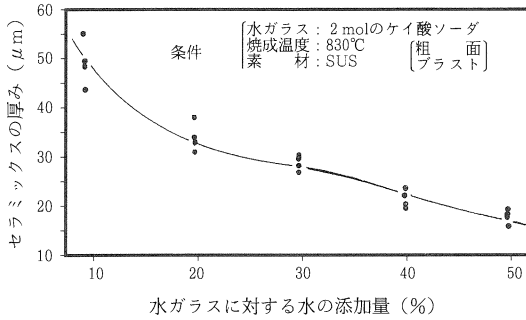


図5 水ガラスの濃度とコーティングの厚さとの関係

3.3 図5は、水ガラスの濃度とコーティング厚さとの関係を示したものである。水ガラスに水のみを加えて濃度を薄くしてコーティングし、1回だけの焼成工程をへて焼結した時の水ガラスの厚みを測定した結果である。素材はSUS403(17mm×17mm×2mm)の試験片に片面はブラストで粗面とし、片面は素材そのままとした、浸漬によって両面を水ガラスでコーティングしたのち乾燥、焼成してコーティングの厚みを顕微鏡にて測定した。顕微鏡で観察すると厚くコーティングされた場所とほとんどコーティングされていない場所があるため非常にバラツキが多いため平均的な厚みとした。その結果、水ガラスに対し10%水を加えた場合は平均厚みが50μmであるのに対し20%では平均35μmと減少し50%添加では20μm以下となる。(水ガラスにSiO₂、ZrO₂、Al₂O₃等を混合した場合はこのグラフには当てはまらないと思われる。)また、コーティングの厚みが不均一になるのは、コーティングした後乾燥して焼成工程に移るとき昇温するに従って発泡現象を起こす。この

発泡現象が高温になるにつれて消失し、ガラス化されて凸凹も少なくなる。しかし、完全には均一な膜とはならない。

更に昇温し900℃以上になると凸凹も少なくなるがSUSとセラミックスの界面が剥離され易い現象が発生する。従って830℃処理温度の密着度がよく、また、表面状態もよく強固な結合体を形成することが確認できた。

3.4 顕微鏡写真について

写真1は403系のステンレス板に片面は粗粒ブラストにより粗面とし、片面はみがき面上に水ガラス20%の水を加えて濃度を薄くし、乾燥後焼成して切断した断面のSEM像である。

上面のコーティングが厚い箇所は水ガラスを乾燥時に不均一層ができたものである。また、粗面とした面は水ガラスの密着度は良好である。

写真2はφ10mm 20mmのSUSパイプにコーティングした状況を示す。外周面は粗粒ブラストにより粗面とし、内面は磨き面のままからのコーティング後切断した断面を示す。外周面の密着度は良好であるが内面は一部剥離され、空洞が観察される。

写真3は上記パイプの拡大写真である。ステンレス中に水ガラスの混入した箇所はステンレス表面を粗粒ブラストで粗面としたとき、一部めくれた部分に水ガラスが混入したものである。黒い部分は水ガラスであり、白色の部分はステンレス材で灰色及び針状組織は反応層である。針状組織は水ガラス中のアルカリによりステンレス中のクロムと反応し、酸化拡散されたものである。また、ステンレス材の下面と上面に挟まれている水ガラスの混合層の中にも

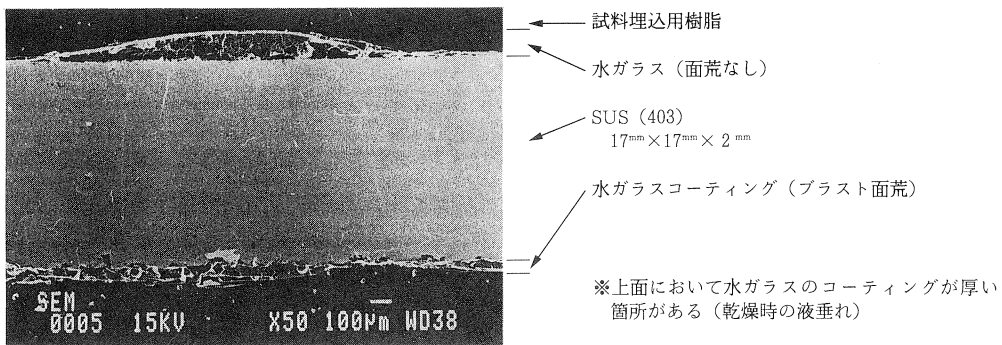


写真1 SUS403×50

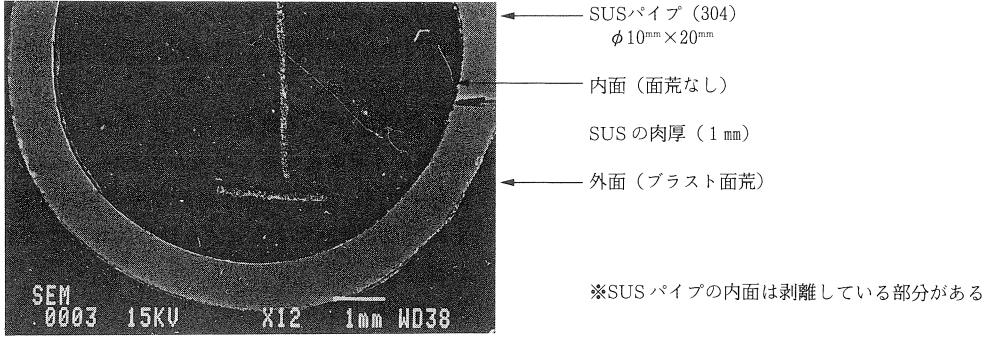


写真2 SUS304×12

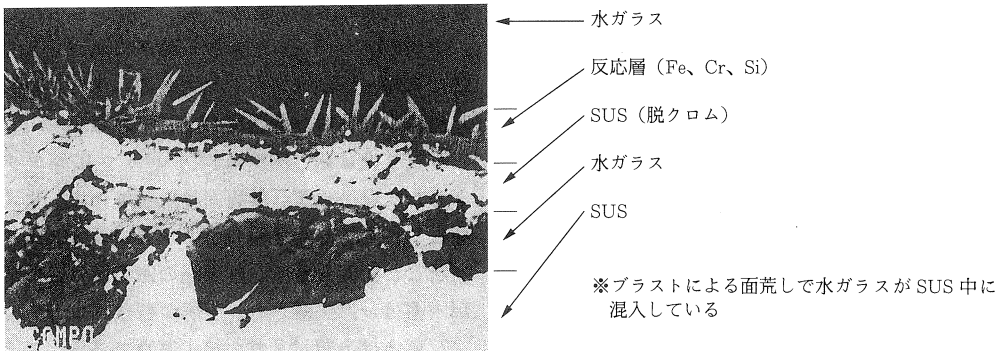


写真3 SUS304×3500

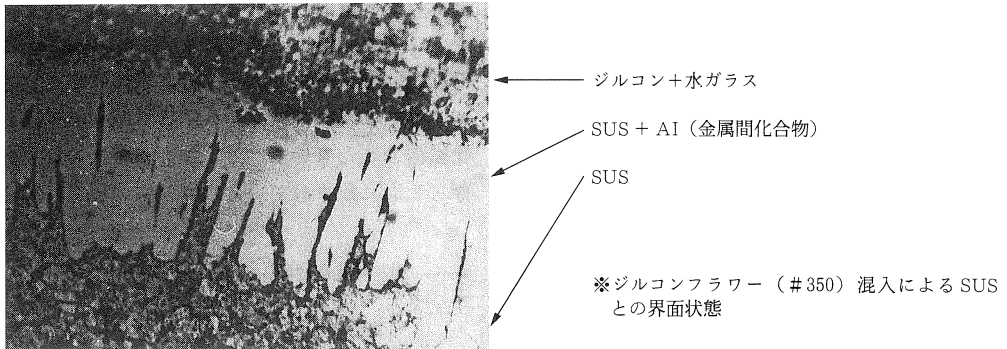


写真4 SUS403×400

少量の針状になった結晶組織が確認された。上部ステンレスは水ガラス中に拡散されたクロムによって脱クロム現象が起り、鉄、ニッケルのみである。

写真4は水ガラスに#350のジルコンフラワー2

%添加した界面の光学顕微鏡写真である。混入したジルコンが不均一になっている状況が確認できる。ジルコンの混入は剥離現象が発生し易い。

4 まとめ

- 4.1 ディッピングによるセラミックスコーティングは取扱いが簡単で、構造体への応用も容易である。
- 4.2 セラミックスの種類としては水ガラス系が最も表面への密着度がよく、耐薬品性、耐熱衝撃性にも耐え得る堅牢な膜が形成される。水ガラス以外のセラミックスで耐薬品性に優れているのはホーロー釉薬であるが水中投入による熱衝撃では弱く剥離する。
- 4.3 水ガラス系のセラミックスに対しての金属はステンレス系が最も良好である。
- 4.4 ステンレスと水ガラス系セラミックスとの反応機構は、ステンレス中のクロムが強アルカリによって溶出され、水ガラス系セラミックスの中に拡散浸透して金属とセラミックスが結合され、熱衝撃にも耐え得る堅牢な膜が形成される。
- 4.5 コーティング層の色調は830℃付近におけるグ

リーン色が堅牢で、高温になると黒ずんだ草色になり、堅牢さがうすれ、部分的に剥離し易くなる。

4.6 高温処理するほど黄色の6価クロムが多く折出され、水には容易に可溶である。しかし取扱いには注意を要する。

4.7 水ガラスに20%水を加えると30~40 μ m程度の厚みか確保される。

5 今後の課題

5.1 熱応力緩和方法として、セラミックスの熱膨張係数に近いTi、Nb、W等の純金属を使用して傾斜機能的に作用できる機構とする。

5.2 窒素、アルゴンガス等の不活性雰囲気中で処理した場合、酸化性雰囲気との差を比較する。

5.3 放電プラズマ焼結法を用いて新しい複合材料の開発をめざす。