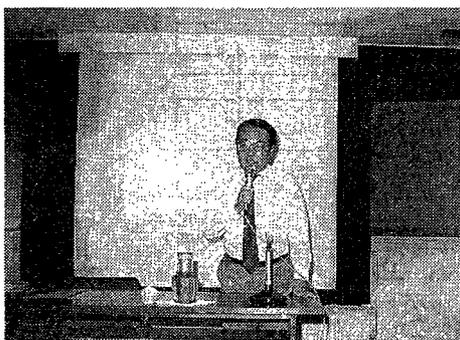


＝ 最近の溶射技術およびセラミックス接合技術 ＝

Recent Thermal Spraying and Ceramics Bonding Technology



講師：大阪大学溶接工学研究所助教授
大森 明
Akira Ōmori
Associated Professor of
Welding Research Institute
Osaka University
抄録：(化)技術部 製品開発課
沢田 雅光
Masamitsu Sawada

Characteristic coatings are given on various materials by thermal spraying which is noticed as functional coating method. For example, TiO_2 coating by plasma spraying increases its electrical conductivity, and WC-Co coating by low pressure spraying improves its mechanical properties, Thermal spraying is well known as most easiest bonding technics for ceramics and metals.

On the other hand, other bonding technics such as metalized bonding, solid state reaction bonding are extensively studied. But these bonding methods have the problem of how to apply them to the structural substances.

This article shows the outline of thermal spraying and bonding of ceramics which is very important in applying new ceramics to structural substances.

1986年7月25日、当社において、大阪大学溶接工学研究所大森明助教授より、首記演題でご講演頂いた。

ご講演内容は、新素材として注目されているセラミックスを構造材料として使用する上で、重要な技術である溶射と、接合に関するもので、本稿は、そのご講演内容を要約したものである。

まえがき

今日、電子、宇宙、原子力などの先端工業の発展に伴い、各種金属材料の使用環境がますます厳しくなり、特に優れた耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性を有するセラミックスの用途が拡大され、構造用材料としても、期待されている。

しかしながら、セラミックス自身の加工性の悪さ、熱衝撃に弱いなどの欠点を有すること、その上、新しい金属材料の立遅れなどから、2種以上の素材を複合して、新しい機能をもたらず複合材料の開発が、重要な課題となってきた。

例えば、材料表面にある物理的、化学的処理を施して、全く異なった材料機能を表面に与える複合化表面処理技術としての溶射や、セラミックス-金属の接合技術が注目されている。

以下、これらのことについて紹介する。

1. セラミックスと金属の接合法の分類

セラミックスと金属の接合法を分類して第1図に示す。

古くから最も広く用いられている方法として、セラミックス・金属より融点の低いインサート材を用いる、ろう付法がある。現在、インサート材を用いず、セラミックスと金属とを直接固体状態で接合する、固体接合法が注目され、使用されている。他に、セラミ

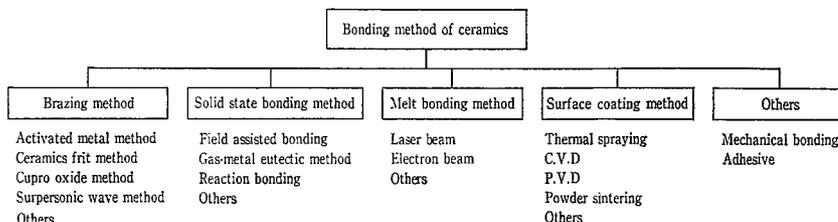
ックス同士の接合に、レーザービームを用いる融接法、溶射、粉末焼結法などの表面被覆法が存在する。

2. 溶射技術

溶射とは、粉末、線、棒状の固体(溶射材料)に何らかの方法で熱を与え、溶融し液体微粒子状にして、ある素材材料に高速で吹き付け、その表面に皮膜を形成させる技術である。第2図に溶射施工の概略を示す。

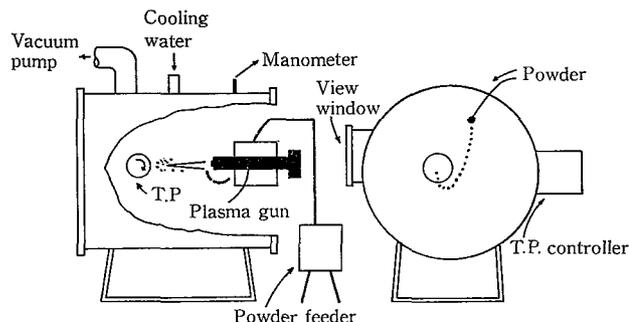
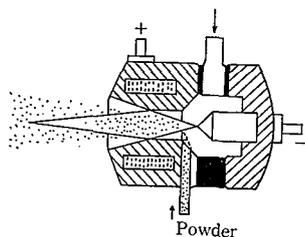
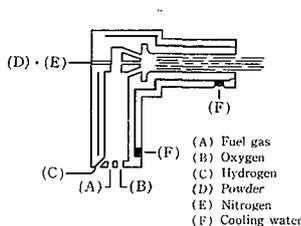
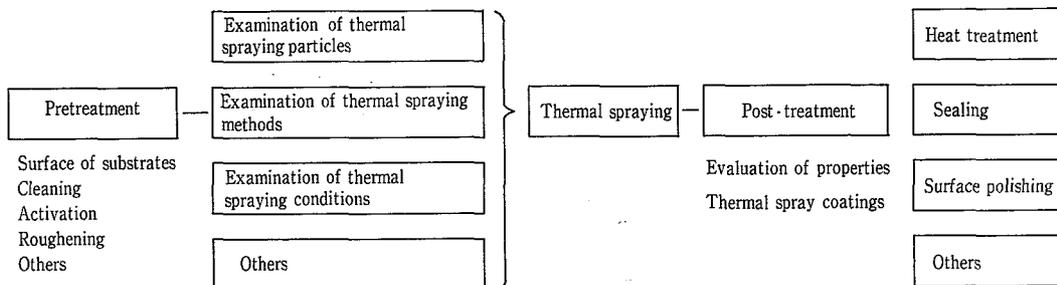
家庭で使う霧吹き、塗料の吹き付けとよく似た現象を利用している。しかし、溶射では液体にして吹き付ける溶射材料の融点が非常に高い(特にセラミックスでは2000℃以上のものがある。)ため、アセチレンなどの燃焼熱あるいはアーク、プラズマなどの電気エネルギーを用いて、何千、何万度という高温を発生させる高エネルギー源が必要であり、更にセラミックス溶射材に、有効に熱を与えるため各種方法が工夫され使用されている。第3図にその数例を示す。

溶射は高エネルギー溶射微粒子を材料表面に、高速度で撃突させ、新しい機能をもつように表面皮膜層を形成させ



第1図 各種セラミックス接合法
Fig. 1 Various ceramics bonding methods

第2図 溶射の施工
Fig. 2 Application of thermal spraying



第3図 主な溶射方法
Fig. 3 Schematic diagram of thermal spraying methods

ため、皮膜性質の安定性、信頼性などが重要となり、新しい溶射工学を確立し、学問として体系化させ、展開させることが緊急課題となっている。

1 溶射技術の特長

溶射技術は、他の表面被覆技術と比較して、以下の特長を有する。

- 1) 表面改質被覆に用いられる溶射としては、熔融可能な、アルミナ・ジルコニアなどのセラミックス・金属・合金などあらゆる材料が改質の目的に応じて使用可能である。
- 2) 改質される相手(素材)としては形状が複雑で、また大型の製品・部品に対して施工可能である。
- 3) 素材が溶射中比較的低い温度(約200°C)に保持されるため、素材自身の組織・物性の維持が可能である。
- 4) 溶射は大気中で可能であるが、目的によっては低真空あるいは不活性ガス雰囲気でも施工できる。

2 セラミックス溶射現象

1) セラミックス溶射皮膜構造

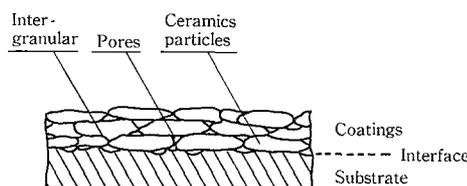
焼結セラミックス自身の構造は多結晶体であり、複雑な複合体である。その組織は、主として粒界・結晶粒・気孔からなる。

セラミックス溶射皮膜構造は、溶射方法、セラミックスの種類などによって、多少の相違が認められるが、第4図の模式図に示すごとく、セラミックス粒子の扁平化され積層構造を有しており、組織はセラミックス結晶粒、粒子間(粒子間), 気孔からなっている。

これら皮膜の気孔量(特に素材まで達する貫通気孔量)、セラミックス結晶粒の構造、物性および粒界での粒子間結合力がセラミックス溶射皮膜の特性、すなわち、耐腐食性、耐摩耗性、耐熱性および機能特性などを支配する。

2) セラミックス溶射皮膜の物性変化

溶射方法、装置および溶射条件の違いにより、セラミッ



第4図 セラミックス溶射皮膜構成図
Fig. 4 Thermal spray coating structure

クス、サーメット、金属溶射材に与えられる溶射環境(温度・スピード・溶射雰囲気など)が大いに異なり、同じセラミックスを溶射材として用いても、形成されるセラミックス溶射皮膜構造が大きく変化し、その皮膜特性に大きな影響を与える。それゆえに、この溶射後における皮膜構造を明確にする必要があり、セラミックス溶射現象として特に重要である。

WC-12% Co サーメットについて、溶射方法、溶射条件による皮膜の構造および物性の変化を検討した。

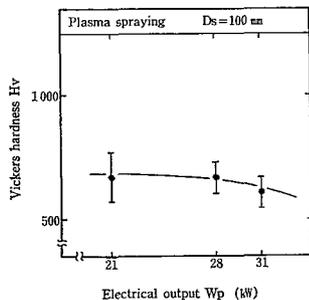
第5図は、大気中プラズマ溶射法で、プラズマ出力とビッカース硬度の関係を、第6図は、高エネルギーガス炎溶射法で、燃料ガス圧とビッカース硬度の関係を、それぞれ調べた結果である。

両図より、大気中プラズマ溶射法は高エネルギーガス炎溶射法に比べ、皮膜の硬度が低く、かつプラズマ出力を上げても硬度が低下する傾向にあることがわかる。

さらにこれらの皮膜をX線回折したところ、大気中プラズマ溶射法によって形成された皮膜は、Wが支配的であることもわかった。

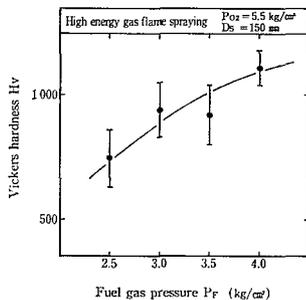
この原因はプラズマ中の超高温下で酸素との反応によりWCが分解したためである。

また、この他にセラミックスでも同様の現象がみられる。一般に熱に対し安定といわれている酸化物セラミックスにTiO₂がある。このTiO₂でさえ、プラズマ溶射によ



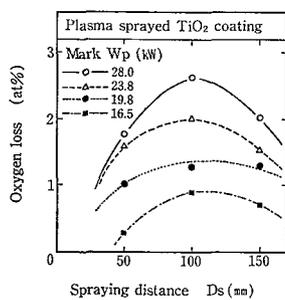
第5図 WC-12% Co 皮膜の硬さとプラズマ出力の関係

Fig. 5 Effect of W_p or the vickers hardness of WC-12% Co coatings



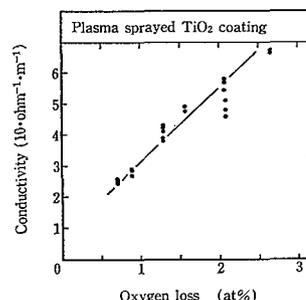
第6図 WC-12% Co 皮膜の硬さと燃料ガス圧の関係

Fig. 6 Effect of P_f on the vickers hardness of WC-12% Co coatings



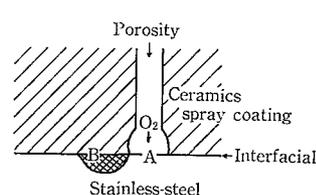
第7図 TiO₂ 溶射皮膜の酸素欠損と溶射条件の関係

Fig. 7 Spraying distance and oxygen loss of coating vs. different electrical output



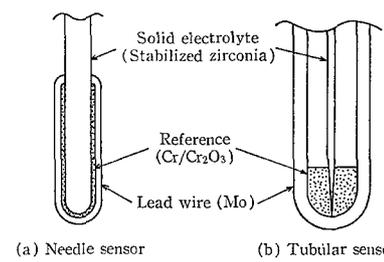
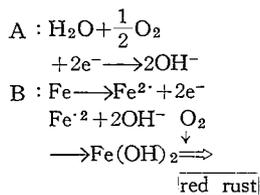
第8図 TiO₂ 溶射皮膜の酸素欠損と電気伝導度との関係

Fig. 8 Relation between oxygen loss and electrical conductivity of coating



第9図 腐食の生成機構

Fig. 9 Corrosion mechanism



第10図 酸素濃度測定素子の模式図

Fig. 10 Oxygen concentration sensor

って形成された皮膜は、溶射前の TiO₂ 粉末と比べ、大きな構造、物性の変化が認められる。それは、白黄色粉末が黒色皮膜になること、電気絶縁体から半導体に変わることなどで示される。

この皮膜を分析すると、皮膜表面に配向が現われており、これは酸素の高温解離によって生じた、非化学量論的 TiO₂ 八面体の生成によるものと思われる。

第7図は、TiO₂ をプラズマ溶射した時の、酸素の解離量を調べたものであり、溶射距離 100 mm にピークがある。距離が100 mm 以下になると、TiO₂ 粉末が十分熱解離する余裕がないため、酸素の解離量が減り、逆に 100 mm 以上になると、大気中の酸素によって、一旦還元された TiO₂ が再度酸化されるため、酸素の解離量としては減少した形になっているものと考えられる。

酸素の解離量と電気伝導性は、第8図より直線的であることが確認できる。TiO₂ のプラズマ溶射皮膜は n 型半導体を示す。

3) セラミックス溶射皮膜の大気中腐食挙動

素材にステンレス鋼を使った場合、セラミックス溶射皮膜中に気孔、特に素材まで達する貫通気孔が存在し、大気中湿潤環境下において、皮膜表面での赤錆の発生、ふくれなどの腐食が発生する。この腐食の発生機構を第9図に示す。

防食を目的として、一般的にフェノール系、シリコン系等の樹脂で封孔処理が行われる。最近では真空中で溶射することによって、貫通気孔を無くす試みもなされている。

2.3 セラミックス溶射による機能性コーティング

セラミックス溶射皮膜により、表面改質を行う目的として、耐摩耗性、耐食性、電気絶縁性などの機能を与えている。現在セラミックス溶射は、T.B.C(Thermal Barrier Coat-

ing)として、ジェットおよびロケットエンジン、タービンブレード、MHD発電の絶縁壁に、耐摩耗用途として、ガイドローラー、シャフトなどへと、広く普及している。新しいところでは、固体電解質の機能を生かした酸素濃度測定用ニードルセンサーがある(第10図(a))。従来は、チューブラーセンサー(第10図(b))が製鋼用として使われていた。当図中1のごとく高エネルギー溶射によって形成されたもので、性能面などで従来型に比べ、損色ないものとなっている。

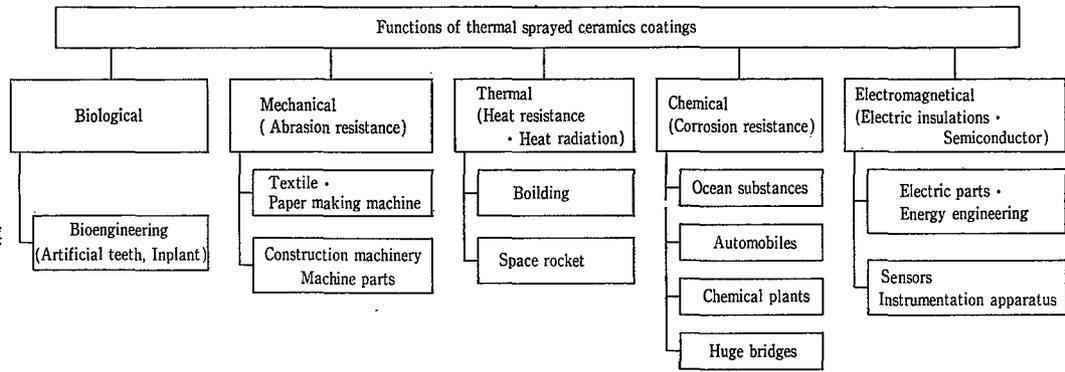
更にファイナセラミックスにより達成されている高機能を目的として、セラミック溶射の研究、開発が進められている。溶射技術の動きとして、プラズマジェットの高出力化、皮膜性状の把握、ロボット溶射、ファイン溶射、低真空を含めた雰囲気溶射、プラスチック上へのセラミック溶射、燃料電池への ZrO₂ 溶射等々、非常に多岐にわたっている。

最後に、第11図でセラミック溶射の機能と、その適用分野を示す。

3. セラミックスのろう付法

セラミックスを金属またはセラミックスに接合する時、古くから用いられている最も一般的な方法として、ろう付の原理、すなわち液体金属、あるいはガラスなどの酸化物を、ろうとしてセラミックスと金属の間にインサートして用いる、ろう付法が工業界に広く用いられ発展してきた。この方法は後述する固体接合法と異なり、素材間の接触表面が、液体(ろう)でぬれることにより、非常に良い気密性のある接合を達成する。しかし、セラミックスは一般の金属ろう付用ろうに対して、本質的にぬれ性が劣る。

それゆえに、セラミックス表面をメタライジング処理を



11 図
セラミックス溶射皮膜
の機能と適用分野
fig. 11
Applications of thermal sprayed ceramics coatings

るとか、Ti などの活性金属をろうりに添加して、ろうのぬれ性を容易にするなどの方法がとられている。

1 活性金属法

液体金属は酸化物固体（セラミックス）より大きい表面エネルギーを有しているため、界面エネルギーが高く、ぬれが悪くセラミックス表面を広がらない。ところが、ある元素を添加することにより界面エネルギーを減少させ、ぬれ性を向上させることが可能である。

第12図はアルミナ表面に存在する液体ニッケルに、Ti, Cr, Sn, In などの金属を添加した時の界面エネルギーの変化を示している。

この方法によるセラミックス-金属の接合として、Cu-Ni 合金の使用、チタン水素化物と Ag-Cu, Au-Cu 合金の併用がある。さらに Zr, Ta, Nb などの水素化物の使用が報告されている。

この方法は、酸素に対して活性な高融点金属 (Ti, Zr, Ta, Nb など) とセラミックスとの界面での反応を利用する方法で、比較的低融点の合金をつくる Cu, Ag, Ni など金属との合金を用いて、真空中とか、Ar などの不活性雰囲気中で行われている。

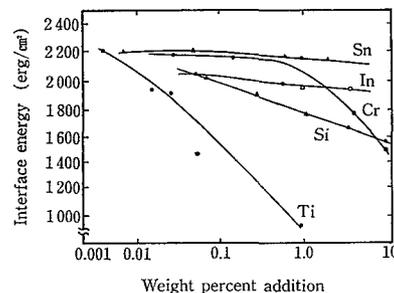
Ti-Ni-Ag 合金を用いたアルミナとニッケルとの接合過程は、次のように説明されている。Ti-Ni-Ag 合金が溶融されると、Ti がアルミナ界面で選択的に吸着され、アルミナに含まれている SiO_2 と反応し、チタン酸化物が形成され、互に拡散反応して接合が生じる。

2 セラミックスフリット法

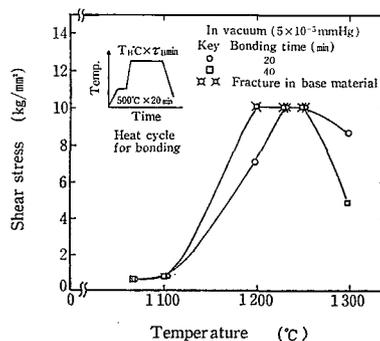
本法はインサート材としてセラミックス、金属接合素材より低融点の酸化物混合系を用いる方法で、代表的酸化物系として、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ が用いられている。前者はセラミックスと耐熱性金属を1200°C 以上で、後者は鉄系合金あるいは耐熱性金属とセラミックスを1140°C 以上で接合を行うのに用いられる。

比較的低融点(1100°C 以下)の $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-ZnO}$ 系も使用されている。さらに低融点の酸化物系としてガラスが用いられて、ハーメチックシールに使用されている。具体的には、有機バインダーにより、10 μm までの酸化物混合粉末をペースト状にして、セラミックスと金属の間に挿入し、酸化物混合系の融点より50°C 高温で、水素などの雰囲気ガス中で行われる。

さらに、透光性アルミナと Nb または Ta との封着が、水晶質ガラス ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$) などの酸化物混



第12図
アルミナ表面に存在する液体ニッケルおよび鉄の界面張力に及ぼす添加元素の影響
Fig. 12
Influence of added elements related to interface energy of liquid nickel and iron on aluminum surface



第13図
酸化第一銅法による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 継手強度の接合温度依存性
Fig. 13
Shear stress of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and bonding temperature by cuprous oxide method

合系を用いて行われている。

本法の接合機構として、アルミナ側ではアルミナが溶融酸化物中へ溶解し遷移層を形成する。金属側では金属酸化物が溶融酸化物と遷移層を形成し接合が生じていると考えられている。

3.3 酸化第一銅法

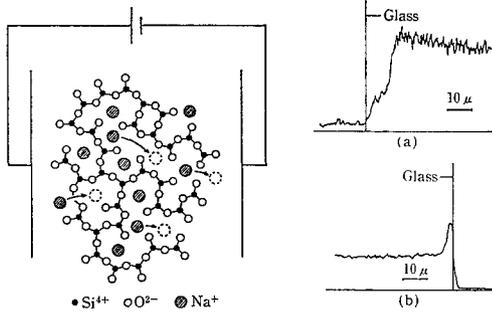
酸化第一銅(Cu_2O)粉末(粒径2~5 μm)をインサート材とするセラミックス(Al_2O_3 , MgO , ZrO_2)同士および、金属との接合法である。溶融銅は大気または、酸素雰囲気中で酸化銅となって、アルミナなどの酸化物セラミックスと反応してぬれる。

真空中、 Cu_2O 粉末をアルミナの間に挿入し、接合時間、20分、40分で接合温度を変化した場合の結果を第13図に示す。

本接合はアルミナ界面での Al_2O_3 と CuO との反応による CuAlO_2 の生成、接合部での Cu_2O の Cu への解離反応により生じている。

4. 固体接合法

この方法はセラミックスと金属を固体状態で直接接合す



第14図 電圧印加によるガラス中 Na⁺ 移動の模式図 (左図) と電圧印加後のガラスのアノード側 (a)、カソード側 (b) の Na の分布状態 (右図)
Fig. 14 Left side: Movement of Na⁺ in glass by field assisted bonding
 Right side: Na in glass near anode(a), and cathode(b) after field assisted bonding

る方法で、電圧印加接合法、ガス-金属共晶接合法、反応接合法に分類される。

4.1 電圧印加接合法

イオン導電性固体と金属あるいは半導体とを、固体状態で加熱し、電圧印加により直接接合する方法で D.I. Pomerantz により開発された。ガラスと金属の接合の場合、ガラスが高温に加熱(固体)された時に電圧が印加されると、Na イオンがカソード側に移動し集積する。一方、アノード側の接合金属と接したガラス部分に、Na 欠陥層が第14図に示すごとく生成する。その結果、ガラス-金属界面で分極が生じ、静電的な圧力が生じ、金属のガラスへの拡散により接合すると考えられている。接合条件として温度300~600 °C、電圧200~2000 Vが採用されている。接合物に外部から加圧を付加することにより、低温、低電圧の接合が可能である。

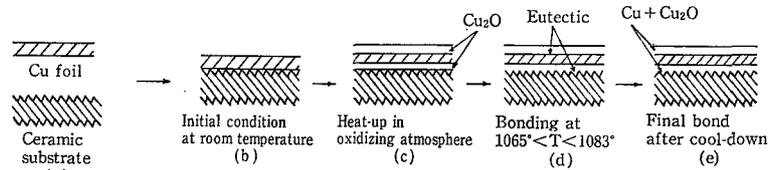
4.2 ガス-金属共晶接合法

ガスと金属の共晶を利用する直接接合法で、少しの酸化雰囲気中で、銅箔をセラミックスに接合するのに主として採用される。酸素と銅の共晶温度(1065 °C)以上で、銅の融点より低い固体状態で、酸素-銅の共晶を利用して接合を行う。その接合過程を第15図に示す。

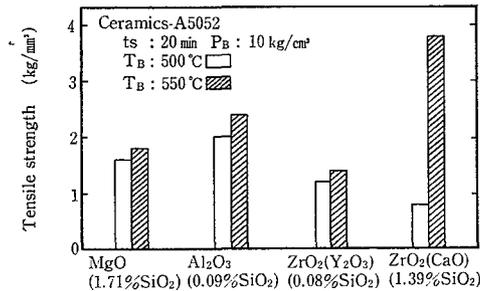
この方法の適用可能な金属は Cu の他に、Fe, Ni, Co, Ag, Cr などである。さらに酸素のかわりに P, S に対しても適用可能である。

4.3 反応接合法

この接合はセラミックスと金属の直接固体反応を界面で



第15図 ガス-金属共晶法による銅とセラミックスの接合過程の模式図
Fig. 15 Copper and ceramics bonding process by gas-metal eutectic method



第16図 Al-Mg 合金と各種酸化セラミックスとの加圧固体反応接合結果
Fig. 16 Pressed solid states reaction bonding results of Al-Mg alloy and various oxidized ceramics

行わせる方法で、外部から加圧を与えず金属を変形させずに行う方法と、加圧を与え金属を変形させて行う方法(加圧固体反応接合法)に分けられる。

前者の場合、接合に長時間必要で、貴金属、遷移金属とその種類によって接合機構は異なる。

後者の場合、使用した金属の酸化物とセラミックス素材との反応による幅広い中間層の形成が認められるが、前者の貴金属では明確な中間層がなく、その接合機構は明らかでない。

第16図に Al-Mg 合金(A 5052)と各種酸化セラミックスの加圧固体反応接合結果を示す。加圧の効果が認められ、短時間で接合が可能である。非酸化セラミックス(Si₃N₄など)と金属の固体反応接合についても報告されている。

むすび

セラミックスの溶射技術および接合技術について説明したが、この種の技術に共通した問題としては、接合体の高精度な評価試験法が確立されていないことである。特に実用化されて久しい溶射技術においては、溶射工学として学問体系化するためにも、高精度な評価試験法の早期確立を達成する必要がある。