

炭化チタンの表面析出現象を利用したアルミナと SUS 321 ステンレス鋼の固相接合

土 佐 正 弘・吉 原 一 紘

金属材料技術研究所 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1987年5月9日 受理)

Solid State Bonding of Al_2O_3 and SUS 321 Stainless Steel Using the Surface Precipitation Behavior of TiC

Masahiro TOSA and Kazuhiro YOSHIHARA

National Research Institute for Metals
2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153

(Received May 9, 1987)

Solid state bonding of Al_2O_3 and SUS 321 stainless steel was carried out under pressures above 0.19 kgf/mm² at temperatures above 900 K in a vacuum using the surface precipitation behavior of TiC. Bonding strength was evaluated and bonding mechanism was discussed. Bonding of Al_2O_3 to SUS 321 occurred at temperatures above 1000 K. However, SUS 321/ Al_2O_3 /SUS 321 system of measurable strength could be fabricated at temperatures above 1200 K. Bonding strength was measured with an Instron-type machine. The maximum value of bonding strength was 2.2 kgf/mm², which was obtained at 1200 K and under pressure of 0.75 kgf/mm². The change of the composition at the interface between Al_2O_3 and SUS 321 was observed with EPMA in order to examine bonding mechanism. The result of EPMA showed that Ti condensed at the interface. It was considered that titanium combined with carbon to form TiC. TiC precipitated at the interface between Al_2O_3 and SUS 321, and also penetrated into the pore existed in Al_2O_3 . Therefore, the strong bonding between Al_2O_3 and SUS 321 originated from the precipitation of TiC at the interface.

1. 結 言

アルミナ (Al_2O_3) は高温でも安定した硬度を持ち、かつ、優れた耐食性を示すセラミックスであるが、機械的、熱的衝撃に弱いという欠点を持っている¹⁾。しかし、このような Al_2O_3 を靱性のある金属に接合することにより、耐熱・耐食・耐摩耗性に優れていると同時に、高い靱性も兼ね備えた高性能複合材料を創製することができる。 Al_2O_3 を金属や合金に接合する方法としては高融点金属法や酸化物溶剤法などが開発されてきた²⁾。この方法で接合体を作製するためにはメタライジング層や酸化物層などの中間層を作製しなければならないという複雑な工程が必要であり、また、基本的には接合が固相-液相系で行われるために、接合体の種類や高

温における強度や耐熱・耐食性が中間層に左右されやすいという問題点があった。また、 Al_2O_3 を金属に直接、固相接合した例としては、厚さ 100 μm の Pt や Fe などの純金属の箔を Al_2O_3 ではさみ、接合体を作製した報告などがある³⁾。また、バルク材同士の場合としては Nb と Al_2O_3 の接合例のみ⁴⁾で、最も一般的な金属である鉄基合金に Al_2O_3 を直接、固相接合することで接合体の作製に成功した例は、これまで報告されてはいない。

著者らは、SUS 321 ステンレス鋼のようにチタン (Ti) を含む鉄基合金を真空中で加熱するとその表面に炭化チタン (TiC) が析出することを見出した⁵⁾。このように TiC が表面析出する鉄基合金の表面に PVD 法で Al_2O_3 をコーティングしたものについて加熱試験⁶⁾と酸

化試験⁷⁾を行ったが、その Al_2O_3 皮膜は、試験中に剥離しなかった。一方、TiC が表面析出しない鉄基合金に蒸着した皮膜は加熱試験後、剥離し、また、酸化試験では下地金属が著しく酸化した。すなわち、TiC 表面析出現象を利用すれば、密着性が良く、耐酸化性にも有効な Al_2O_3 コーティング膜が容易に得られることがわかった。

そこで、この TiC 表面析出現象を Al_2O_3 焼結体と鉄基合金の直接接合に応用することで、作製法が容易で、かつ、高温での高い安定性を有する Al_2O_3 /金属固相接合法の開発をめざした。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料としては、接合性評価用試料と接合強度測定用試料の2種類を準備した。接合性評価用試料としては、その片面が半球状の凸部をした純度 99.9% の Al_2O_3 焼結体の 10 mm 平方の板と、鉄基合金として、市販の厚さ 0.8 mm の SUS 321 ステンレス鋼板から 10 mm 平方に切り出したものを用いた。接合強度測定用試料として、 Al_2O_3 については直径 13 mm、厚さが 5 mm の純度 99.5% の焼結体の円板で、一方、ステンレス鋼については、直径 13 mm の市販の SUS 321 ステンレス鋼製の棒から、40 mm の長さに切り出した丸棒を用いた。この SUS 321 の化学組成を Table 1 に示す。実験に用いた SUS 321 には Ti が含まれており真空中で加熱すると、900 K 以上の温度でその表面に TiC が析出する⁸⁾。SUS 321 と Al_2O_3 焼結体の表面はエメ

リー紙とダイヤモンドペーストで研磨し、アセトン中で超音波洗浄器を用いて、十分洗浄した。

2.2 接合実験と接合界面の分析

接合性評価装置の模式図を Fig. 1 に示す。半球状の Al_2O_3 焼結体と SUS 321 の板を、それぞれ別々の加熱ホルダーに取付け、測温用の熱電対を、 Al_2O_3 にはネジ留めし、SUS 321 にはスポット溶接した。試料を取付けたホルダーを走査型オージェ電子分光分析器 (SAM: PHI-545) 内に入れ、 10^{-9} Torr 以下の真空中に引いた後、 Al_2O_3 焼結体に SUS 321 を 25 kgf/mm² の力で押し付けながら、試料の裏面からの電子衝撃加熱により 5 K/s で昇温し、900 K、1000 K、1100 K、及び 1200 K の各所定の温度で 3.6 ks 保持した後、1 K/s で降温した。その後、得られた接合体を in-situ で引張破断し、SUS 321 の表面組成分布を SAM を用いて測定した。また、破断による試料表面の形状変化については走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

接合強度測定用試料の作製装置の模式図を Fig. 2 に示す。 Al_2O_3 焼結体の円板をステンレス鋼の丸棒ではさみ、測温用の熱電対をステンレス棒の Al_2O_3 焼結体に近い側面にスポット溶接し、これを真空加圧炉 (日本真空社製) 内に入れ、0.19 kgf/mm²、0.26 kgf/mm²、0.41 kgf/mm²、及び、0.75 kgf/mm² の各所定の荷重をかけたまま、 10^{-5} Torr 以下の真空中に引いた。この真空中で高周波加熱により約 1 K/s で昇温し、1100 K、1200 K、1300 K、1400 K、1500 K、及び、1600 K の各所定の温度で 0.6 ks 保持した後、0.5 K/s で降温した。こうして得られた接合体の接合強度、すなわち、引張強度を、イ

Table 1 Chemical compositions of SUS 321 steels (mass%).

	C	Ti	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Sheet	0.04	0.42	0.81	0.93	0.033	0.0006	9.81	17.29
Rod	0.02	0.20	0.62	1.73	0.033	0.0008	9.45	17.68

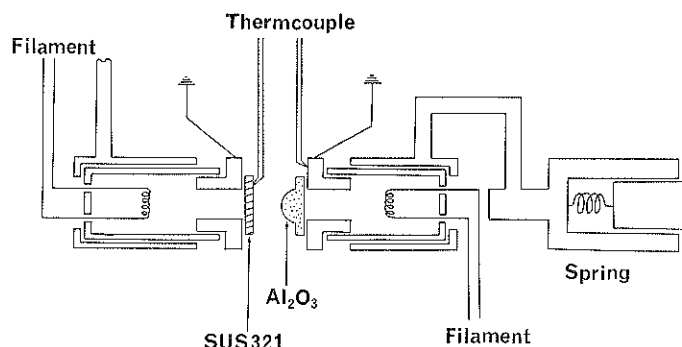


Fig. 1 Schematic view of apparatus for bonding test.

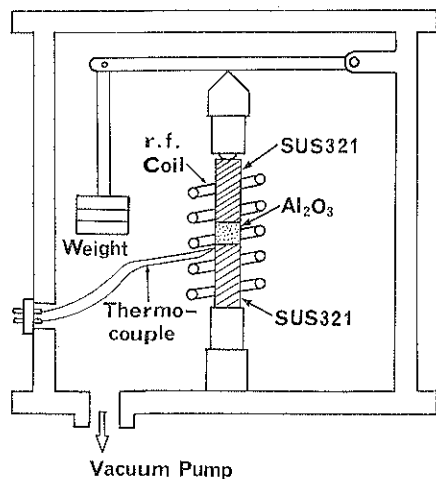


Fig. 2 Schematic view of apparatus for solid state bonding.

ンストロン引張試験機を用いてクロスヘッド速度 5 mm/min で測定した。さらに、作製した接合体の接合界面に垂直に切断したものについて、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて接合界面の組成分布を分析し、接合の機構について検討した。

3. 実験結果

3.1 接合性

真空中、1000 K において SUS 321 と Al_2O_3 焼結体を押し付け、引き離した後の SUS 321 表面の接合箇所を SAM で分析した。その結果、得られた吸収電流像 (ABS) と Al, O, Ti, C, 及び, Fe の元素分布図を Fig. 3 に示す。ABS の白い部分と Al と O の分布が良く一致し、また、Ti と C と Fe の分布も良く一致している。Ti と C と Fe は Al と O をとりかこむように分布していることがわかるが、この Ti と C は、真空中加熱により SUS 321 表面には TiC が析出するという前報告⁶⁾から、TiC として存在しているものと考えられる。また、SUS 321 と Al_2O_3 の接触部分の SEM 像を Fig. 4 に示す。SUS 321 の表面には付着物が存在し、一方、 Al_2O_3 の表面には、その付着物とほぼ同じ形状の穴があいていることがわかる。したがって、Fig. 3 と Fig. 4 から、SUS 321 上の付着物は Al_2O_3 焼結体の一部分が引き剥がされたものであり、SUS 321 には、1000 K でも Al_2O_3 焼結体との接合の可能性があることがわかった。なお、1100 K, 1200 K でも 1000 K と同様、接合の可能性があることが確認されたが、900 K では Al_2O_3 焼結体を SUS 321 表面に押し付けても、接合したと思

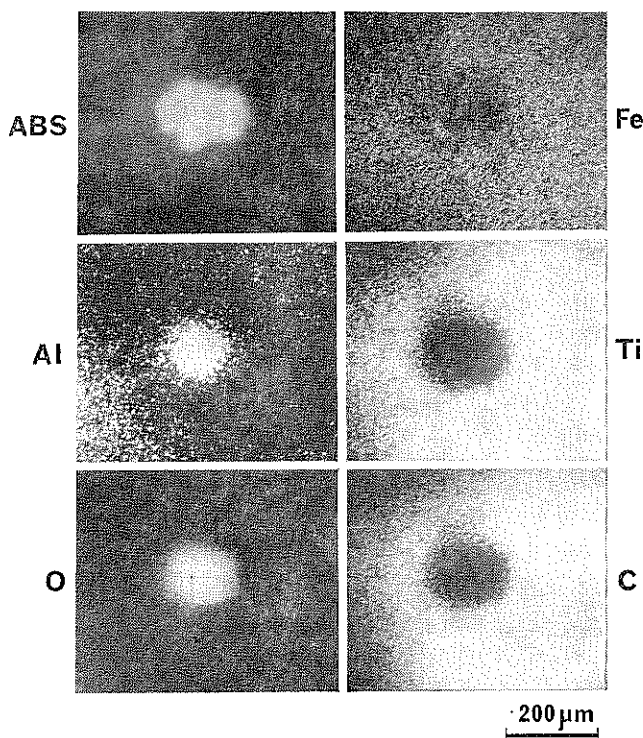


Fig. 3 Auger images of SUS 321 after bonding test.

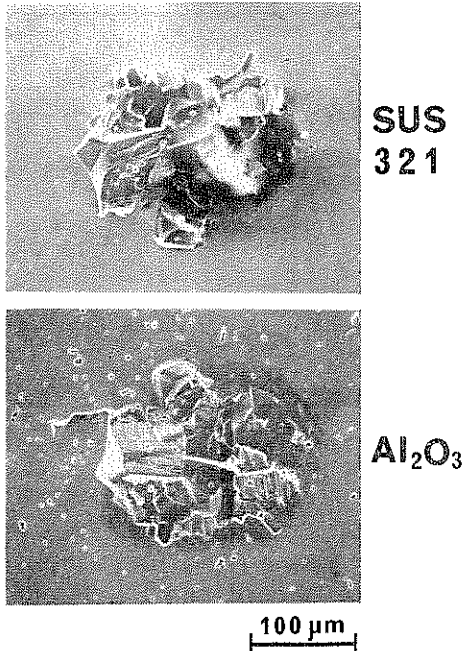


Fig. 4 SEM images of SUS 321 after bonding test.

われる箇所は SAM、及び SEM では観察されなかった。

3.2 実用接合強度

1200 K、荷重 0.75 kgf/mm² で作製した SUS 321/Al₂O₃/SUS 321 固相接合体を Fig. 5(A)に、また、この接合体の引張試験後のものを Fig. 5(B)に示す。Fig.

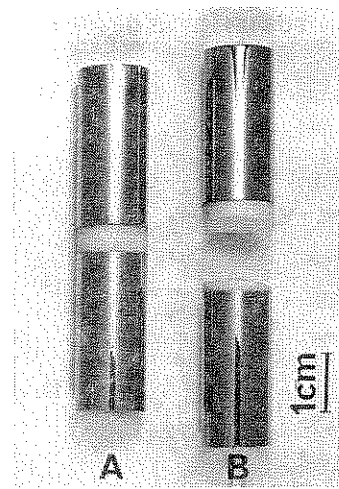


Fig. 5 (A) SUS 321/Al₂O₃/SUS 321 system fabricated at 1200 K. (B) SUS 321/Al₂O₃/SUS 321 system after tensile strength test.

5 (A)に示されるように接合体は、Al₂O₃ 焼結体に亀裂等の損傷をおこさずに作製することができた。この接合体は引張試験の結果、Fig. 5(B)に示されるように、SUS 321/Al₂O₃ の界面よりも、ほとんど Al₂O₃ 焼結体の内部で破断が生じていることがわかる。

Al₂O₃/SUS 321 接合体の接合時の温度と接合強度との関係を Fig. 6 に示す。荷重 0.75 kgf/mm² では、接合時の温度が 1200 K 以上で、また、それ以下の荷重では 1300 K 以上で接合体を作製することができた。また、その接合力の最高値は 1200 K、荷重 0.75 kgf/mm² で 2.2

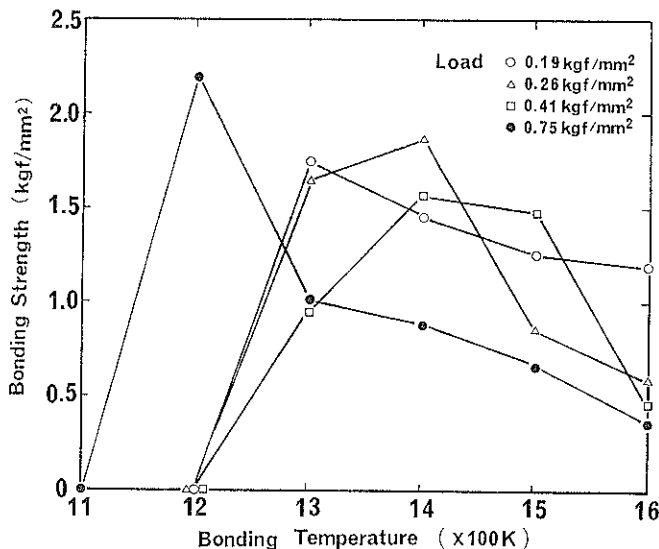


Fig. 6 Effect of bonding temperature on bonding strength.

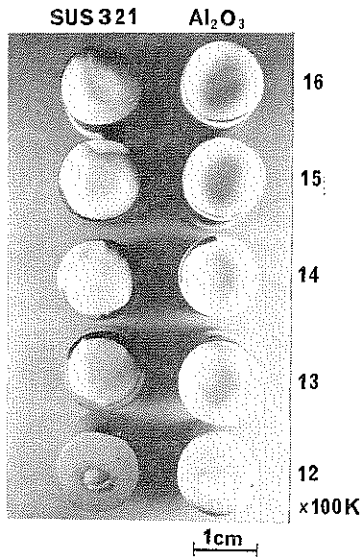


Fig. 7 Surface of Al_2O_3 and SUS 321 after tensile strength test.

kgf/mm^2 となった。各荷重とも、接合力が最大となる温度は、1200 K から 1400 K の範囲内に存在している。

Fig. 7 に荷重 0.26 kgf/mm^2 で作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS 321}$ 接合体の引張試験後の破断面を示す。破断面の形状は接合時の温度によって異なり、1600 K、及び、1500 K では破断は、ほぼ Al_2O_3 焼結体内部で生じているが、1400 K 以下では、破断は接合界面でも起き、温度が低下するにつれ接合界面で破断する面積が増加していくことがわかる。しかしながら、各破断面について顕微鏡観察を行ったところ、接合界面で破断した SUS 321 側の表面には Al_2O_3 が接触したと考えられる痕跡は観察されなかった。このことは、接合界面で破断が生じる場合には、 Al_2O_3 の接触面が一部分であり、また、その破断が Al_2O_3 内で生じていることを示している。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS 321}$ 接合体の引張試験による破断は、すべて Al_2O_3 内部で起こることがわかる。

3.3 接合界面の分析

接合の機構を調べるために、EPMA を用いて接合体

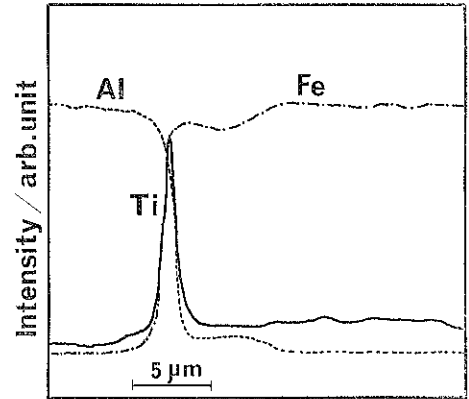


Fig. 8 X ray depth profiles at the interface of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS 321}$ system.

の接合面に垂直に組成分析を行った。1500 K、荷重 0.75 kgf/mm^2 で作製した接合体の接合界面とその近傍の Al、Ti、及び、Fe の組成分布を Fig. 8、及び、Fig. 9 に示す。Fig. 8 から、Al と Fe の強度が急激に変化する地点が Al_2O_3 と SUS 321 の接合界面であり、この界面に Ti の強度のピークが存在していることがわかる。すなわち、 Al_2O_3 と SUS 321 の接合界面に、その幅が約 $1 \mu\text{m}$ 位の Ti の濃縮層が存在していることがわかる。C の組成分布については Al_2O_3 中、SUS 321 中、及び、接合界面にわたって均一に分布しており、局所的に存在している部分は観察されなかった。これは EPMA 測定中の汚染に隠れているためであると考えられる。また、Fig. 8 からは接合界面に濃縮した Ti は一定の幅をもって一様に存在するわけではなく、Ti 層の幅は不均一であり、接合界面に Ti 層の検出されない部分もかなりあることがわかる。

4. 考 察

4.1 接 合 性

接合性評価実験の結果、接合温度が 1000 K 以上で接合することができるが、900 K では、 Al_2O_3 と SUS 321 の接合の可能性はないということがわかった。この理由

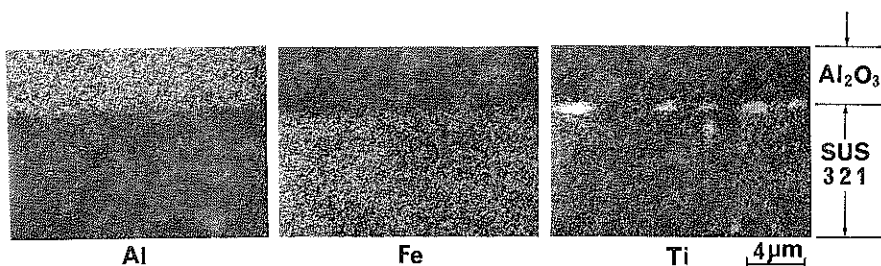


Fig. 9 X ray images at the interface of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS 321}$ system.

は、900 K では SUS 321 の表面に Al_2O_3 との接合の糊となる TiC が、十分に表面析出しなかったためであると考えられる。このように接合性評価試験の場合には、点接触であるために接合時の面積当りの荷重も大きく、TiC の析出があれば接合が生ずる。

4.2 接合強度

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS 321}$ 接合体の接合力は Fig. 6 に示されるように 1300 K 前後で作製したものが最大となり、その温度域以外では低下している。さらに、Fig. 7 から、1500 K 以上の高温で作製した接合体の破断は Al_2O_3 内部で起きているのに対して、1400 K 以下の低温で作製した接合体の破断は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS 321}$ の接合界面で生じるのではなく、SUS 321 に部分的に接合した Al_2O_3 の内部で生じていることが観察された。そこで、接合力に対する接合時の温度の依存性の機構についての考察は、高温領域と低温領域の2つの領域に分離して行った。

接合時の温度が高い場合に作製した接合体の破断が、 Al_2O_3 内部で起きているにもかかわらず、接合力は 2.0 kgf/mm² 以下であった。この値は普通焼結体の Al_2O_3 の破壊強度である 20~27 kgf/mm²⁸⁾ の 1/10 以下である。これは、SUS 321 と Al_2O_3 の熱膨脹率 κ の差 ($\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ⁹⁾, $\kappa_{\text{SUS 321}} \sim 2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ¹⁰⁾) により発生した熱応力のために Al_2O_3 内に亀裂が成長し、 Al_2O_3 自体の引張強度が低下したためであると考えられる。特に、接合時の温度が 1400 K から 1600 K と高くなるにつれ、この熱応力が增大するために Al_2O_3 の強度が一層低下したと考えられる。したがって、高温で作製した接合体の接合力は、 Al_2O_3 と SUS 321 の界面の接合力ではなく、熱応力により劣化した Al_2O_3 の強度である。

一方、低温での接合の場合には、接触した SUS 321 の表面層の塑性変形量が減少する。このため、 Al_2O_3 ブロックと SUS 321 の接触面積が減少するので Al_2O_3 が SUS 321 に接合した箇所の面積も微小となり、見かけ上の接合体の強度は低くなる。したがって、接触面積を考慮すれば、界面の接合力は本実験で得られた値よりもさらに大きくなり、例えば、1300 K, 0.19 kgf/mm² で作製した接合体の接合力は 6.0 kgf/mm² となり、この値は考慮しない場合の約3倍である。このことは、この温度域では接合体を接触面積を増やすなど、その条件によっては接合体の接合力増大の可能性を示唆している。

以上のことから、接合体を作製する場合には、接合温度をあげていくと接触面積が増加し、このために接合力が増加するが、さらに、接合温度をあげると熱応力が増大するために Al_2O_3 の強度が劣化することにより接合力が低下していく。したがって、1300 K 前後の温度で

接合体の接合力が最高となったのは、接触面積の増加による接合力の増大と熱応力増大による Al_2O_3 の強度の低下との兼ね合いによるためであると考えられる。

4.3 接合の機構

Al_2O_3 と SUS 321 の固相接合を可能にした機構を調べるために接合体の界面の組成分布分析を EPMA により行った。その結果、Fig. 8, Fig. 9 より Ti の層が界面に存在することがわかる。Fig. 3 から真空中で加熱した SUS 321 表面には TiC が析出していることがわかる。また、 Al_2O_3 を蒸着した SUS 321 を真空中で加熱しても、 Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の界面に TiC が析出する⁶⁾ ことから接合体の接合界面に存在する Ti 層は TiC 層であると考えられる。この TiC 層は Fig. 9 で観察されるように接合界面に不均一に分布しているが、この原因は、高温になるにつれ S の偏析量が増大し、TiC の析出が抑制される⁵⁾ ためであると考えられる。

TiC の接合界面への析出挙動は以下の様と考えられる^{5,6)}。 Al_2O_3 に SUS 321 を真空中で押しつけながら加熱すると、まず、SUS 321 内部に固溶している Ti と C が、固体内部の歪みエネルギーと界面エネルギーを下げるために Al_2O_3 と SUS 321 の接合界面まで拡散し、その界面で結合して TiC となる。それとともない、鋼中の Ti と C の濃度が固溶限以下になるため、鋼中に析出している TiC が分解して Ti と C になり、さらに、この Ti と C が界面まで拡散し、その界面で再結合して TiC として析出する。この析出した TiC 層中を Ti と C が TiC 層表面まで拡散し、その表面で結合して TiC として析出することにより TiC が成長し、TiC 層を形成していく。

このように析出成長した TiC 層は、厚くなり、Fig. 10 に示すように接合界面を充てんしていく。界面を充てんすると、さらに、 Al_2O_3 中に存在する空隙内へ侵入

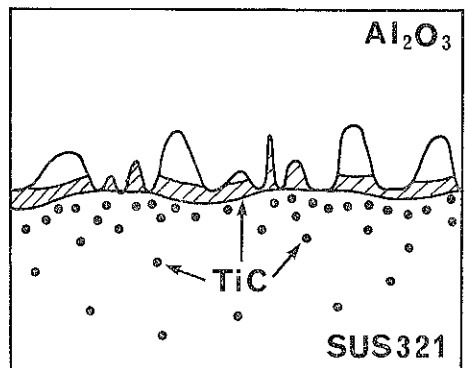


Fig. 10 Schematic model of solid state bonding.

していく。したがって、 Al_2O_3 と SUS 321 の接合界面に Al_2O_3 とのぬれ性に優れているとされる⁶⁾ TiC が析出し、さらに、 Al_2O_3 内に侵入するという構造、すなわち、接合継手を形成することで Al_2O_3 と SUS 321 の固相接合が可能になったものと考えられる。

著者らは先に、TiC 表面析出現象を利用して、TiC¹¹⁾、及び、 Al_2O_3 ^{6,7)} コーティング膜のような薄膜の密着性を改善したが、バルク材同士の接合にもこの TiC 表面析出現象を応用することが可能であることが示された。したがって、TiC 表面析出現象は、さまざまな形状のセラミックスと金属を組み合わせた高性能複合材料の作製の強力な武器になることができるものと期待される。

5. 結 言

TiC 表面析出現象を利用して Al_2O_3 と SUS 321 ステンレス鋼を真空中で加圧しながら加熱することで、 Al_2O_3 と SUS 321 の固相接合を試み、接合力の測定とその接合機構の検討を行った。

(1) SAM 装置内で行った Al_2O_3 と SUS 321 の接合実験の結果、 Al_2O_3 は 1000 K 以上の温度で SUS 321 に接合可能であることが示された。

(2) 接合強度を測定しうる SUS 321/ Al_2O_3 /SUS 321 固相接合体は、接合時の温度が 1200 K 以上で作製することができ、その接合力は 1200 K から 1400 K の範囲で最大となった。

(3) Al_2O_3 /SUS 321 固相接合体の接合界面を EP-MA で分析した結果、接合界面には Ti の濃縮層が存在していることがわかったが、この Ti 層は TiC 析出層であると考えられる。

(4) Al_2O_3 と SUS 321 の接合界面に SUS 321 内

部から TiC が析出し、さらに、 Al_2O_3 内に侵入することにより、 Al_2O_3 と SUS 321 の固相接合体を作製することができたものと考えられる。

以上の結果より、TiC 表面析出現象は、薄膜からバルク材にわたるさまざまな形状のセラミックスと金属を組み合わせた高性能複合材料の作製の強力な武器になることができるものと期待される。

最後に、本研究を遂行するにあたり、接合強度測定用試料の作製に御協力をいただいた大橋 修主任研究官に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 土居 陽, 土井良彦: 日本金属学会会報 22, 8 (1982).
- 2) 高塩治男: 表面科学 4, 2 (1983).
- 3) J. T. Klomp: Ame. Ceram. Soc. Bull. 51, 683 (1972).
- 4) S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino: J. Mater. Sci. 16, 2137 (1981).
- 5) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌 46, 963 (1982).
- 6) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌 50, 915 (1986).
- 7) 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 第 6 回表面科学講演大会講演要旨集, 116 (1986).
- 8) 浜野健也: “ファインセラミックスハンドブック” (朝倉書店, 1984) p. 259.
- 9) グー・ヴェ・サムソノフ: 遠藤啓一訳, “最新酸化物便覧” (日ソ通信社, 1979) p. 126.
- 10) 長谷川正義: “ステンレス鋼便覧” (日刊工業新聞社, 1976) p. 211.
- 11) 土佐正弘, 吉原一紘, 武井 厚, 新居和嘉: 表面科学 5, 494 (1984).