

自動車用部品の耐熱性向上技術の開発

瀬知啓久*

Development of Heat Resistance Technology for Silicon Nitride Metallized Parts around Automobile Engines

Yoshihisa SECHI

ディーゼルエンジン始動時に用いられるグロープラグのセラミックスヒーターの先端部分は、数秒で1,000℃を超える急速加熱に曝され、ヒーターの電極部分にも耐久性および高い信頼性が必要とされる。近年、ディーゼルエンジンの高性能化や小型化がトレンドであり、グロープラグにも電極部分の耐熱性向上が求められている。

そこで本研究では、セラミックスの電極部分であるメタライズ層の金属材料組成を検討し、耐熱性と密着性の両立を実現するとともに、コーティング形成による耐熱性向上を図った。その結果、500℃、12時間の大気中加熱に耐え得る電極形成が可能となった。

Keyword : 金属, セラミックス, メタライズ, 耐熱性, グロープラグ

1. 緒言

ディーゼルエンジンに用いられるグロープラグは、低温始動時の着火源としてシリンダ内を予熱して燃焼を安定させるために使用される¹⁾。この部品は、シリンダヘッドや副燃焼室等の燃料が噴射される周辺部に装着されており、世界市場における高性能部品向けの8割が鹿児島県内で生産されている²⁾。自動車市場の予測では、ハイブリッド車や電気自動車の普及が見込まれる一方、ディーゼル車のシェアは今後10年間も全世界で2,000万台規模を維持し、ハイブリッド車や電気自動車の比率が51%に達すると見込まれる2040年においても1,400万台近くを占める³⁾と予測されており、グロープラグについても同様に長期間にわたって安定した需要が見込まれている。

図1に、グロープラグのヒーター部の製造工程概略を示す。セラミックス(窒化ケイ素)製のヒーター部分の表面を金属化すること(以下、メタライズ⁴⁾)により電極を形成し、ステンレス配線をろう付⁵⁾(接合する部材(ここではメタライズ層とステンレス)よりも融点の低い合金(ろう)を溶かして一種の接着剤として用いることにより、母材自体を溶融させずに複数の部材を接合させる手法、ハンダ付けよりも高温の接合)して一体化する。ヒーター部分は、数秒で1,000℃を超える急速加熱に曝され、ヒーター部分に電源を供給する電極にも厳しいヒートサイクルが加えられる。そのため、電極部分には耐久性および高い信頼性が求められている。

近年、ディーゼル車の主な市場である欧州においてはエンジンの高性能化や小型化がトレンドとなっており、グ

ロープラグにも電極部分の耐熱性向上や小型化の必要性が高まっている¹⁾。具体的には、電極部分の耐酸化性向上(耐熱温度500℃)やメタライズ層の密着性向上が重要となる。

ヒーター部分のメタライズには、一般に活性成分として数%のTiを含有するAg-Cu-Ti系材料が使用されている。チタン(以下、Ti)は窒化ケイ素中の窒素(以下、N)と反応し、窒化チタン(以下、TiN⁴⁾)の層を形成することでメタライズ層が窒化ケイ素に密着する。Ti含有率が高い場合、メタライズ層形成が確実となる一方、未反応のTiが残存し、高温に曝された際に酸化が進行し、電極部が劣化する問題点をかかえている。また、TiNの熱膨張係数は $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、窒化ケイ素の熱膨張係数($2.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と大きく異なる。加えて、TiNと窒化ケイ素は双方とも脆性材料である。そのため、TiN層が厚くなると窒化ケイ素との熱膨張係数の差に起因する応力が増大することから、密着性向上を目的とするメタライズ層自身が逆に剥離の原因になっ

①メタライズ(電極焼き付け)

窒化ケイ素



②配線ろう付

↓ ステンレス配線
← 金属ろう材
窒化ケイ素



③一体化

電極部
窒化ケイ素

図1 グロープラグヒーター部の製造工程概略

* 生産技術部

てしまう問題点がある。

そこで本研究では、グロープラグのヒーター部に関し、セラミックスの電極焼き付け部分であるメタライズ層の金属材料組成を検討し、酸化しやすいTiを減らした組成でも安定したメタライズを実現するとともにメタライズ層へのコーティング形成を試み、材料・構造の両面から耐熱性向上を図った。

2. 実験方法

2. 1 メタライズ層の金属材料組成検討

供試材料には、表面をエメリー紙#600で研磨した市販の窒化ケイ素基板ならびに材料組成と種類について表1に示すメタライズ材を使用した。現在使用されているAg-Cu-Ti系材料は、銀（以下、Ag）と銅（以下、Cu）の共晶組成（Ag:Cuの比が2.5:1）に活性成分として数%のTiを含有する。そこで、表1の参考1～3に示す市販のAg-Cu-Ti系材料^{6) 7)}を基準として、Ti組成を変更した3種類、さらにメタライズ時の結晶粒微細化による酸化の抑制を意図してスズ（以下、Sn）を添加したもの1種類の計4種類を作製し、実験に用いた。厚さはいずれも0.1mmである。試料①～③については、Ti添加率の影響を調べる目的で使用し、試料②および④については、Sn添加の有無による影響を比較するために使用した。なお、メタライズ材の熔融挙動が同等となるように、試料①～③についてはAg:Cuの比が概ね2.5:1となるように調製した。試料④については（Ag+Sn）:Cuの比が①～③のAg:Cuの比と同等となるように調製した。これは、5mass%程度のSn添加の条件において、上述の組成に調整することで共晶組成が実現でき、AgとCuの共晶組成の場合と同等の熔融挙動を示すためである⁸⁾。

窒化ケイ素基板ならびに表1に示すメタライズ材料をアセトン中で10分間超音波洗浄した後、窒化ケイ素基板上の中央部に板状のメタライズ材料を置いて真空炉内にセットし、真空排気した後、50Paのアルゴン（以下、Ar）雰囲気にて830℃、10分間の加熱を行ってメタライズを実施した。加熱終了後は500℃まで炉冷し、その後、Arで大気圧まで復圧し、室温まで冷却した。

表1 メタライズ材料組成
(組成:mass%)

No.	Ag	Cu	Sn	Ti
試料①	71.49	28.23	-	0.28
試料②	70.26	28.06	-	1.68
試料③	69.61	27.59	-	2.80
試料④	65.24	28.42	4.55	1.79
(参考1 ⁶⁾)	71.0	27.5		1.5
(参考2 ⁷⁾)	70.5	26.5		3
(参考3 ⁷⁾)	64.8	25.2		10

取り出した試料については、光学顕微鏡による外観観察を行った後に大気中にて500℃、12時間の耐酸化試験を実施した。

作製した試料の密着性については、超音波顕微鏡（日立建機ファインテック（株）製 HSAM220）を用いて観察した。

試料の断面観察は、以下の手順にて実施した。試料を低速ダイヤモンド切断砥石で水冷しながら切断し、冷間硬化樹脂に埋め込み、エメリー紙#120～#800による研磨加工を施した後、最終的に0.05μmのアルミナ粒子でバフ研磨加工を行い、断面観察用試料を作製した。

断面の組織観察ならびに元素分析には、電子線プローブマイクロアナライザ（日本電子（株）製 JXA-8230、以下、EPMA）を用いた。

2. 2 メタライズ層の形成シミュレーション

メタライズ層に含まれるTiは、セラミックスに含まれるN、酸素（以下、O）ならびに炭素（以下、C）と反応し、セラミックス表面を改質することで金属との密着性を高めて電極を形成する。この電極形成過程を明らかにするためにメタライズ層の形成シミュレーションを実施した。なお、シミュレーションに際しては、Tiとの反応性が類似し⁹⁾、入力パラメータの物性が明らかとなっていて数値計算が容易となるCとTiの反応を用いて比較検討することとした。

このシミュレーションには、鉄-アルミ（Fe-Al）系異材金属溶接中における物質の自己拡散、相互拡散ならびに金属間化合物の生成と反応拡散をシミュレーションするプログラム¹⁰⁾を一部改修して使用した。図2に拡散シミュレーションの模式図と用いた式を示す。一定時間後におけるTiおよびCの濃度分布の計算結果から、界面反応層の形成について検討を行った。

濃度分布の不均一な物質を高温に保持すると、濃度勾配を減少させる方向に物質が流れる。このような物質の流れが拡散である。濃度勾配が存在する方向をx方向にとると、その方向に沿った成分iの拡散流速（物質の流れる速さ）は濃度勾配に比例するフィックの第1法則に従う（式(1)）。

流速*J_i*は濃度勾配に垂直な単位断面積を単位時間に流れる物質の量として定義される。式(1)の比例定数*D_i*は拡散係数と呼ばれる。拡散過程において濃度勾配が時間によって変化しない場合を定常状態と呼び、式(1)は定常状態の拡散を記述している。

一方、定常状態が成り立たず、ある場所での濃度が時間とともに変化している場合には、任意体積部に対する流入量と流出量を組み合わせた式が必要となる。微小領域内での物質増加が時間と共に変化する場合は、式(2)で記述されるフィックの第2法則に従う。今回のように2種類以上の原子が関与する拡散は相互拡散と呼ばれ、図2に示すTiは右から左へ、Cは左から右へ拡散する。このときに用い

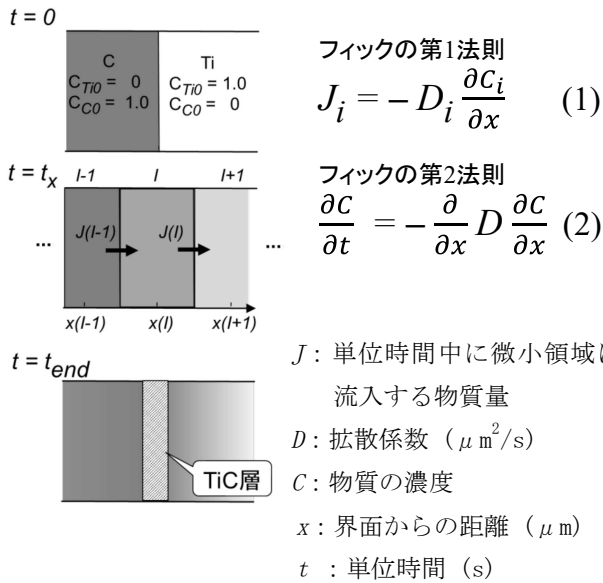


図2 拡散シミュレーションの模式図

られる拡散係数は相互拡散係数である。

解析する領域を分割し、 $t = t_i$ における $I-1$ 番目の領域と I 番目の領域の境界における流速は $J(I-1)$ 、 I 番目の領域と $I+1$ 番目の領域の境界における流速は $J(I)$ となる。これを計算することで、任意の位置および時刻における濃度分布を解析した。今回のシミュレーションに用いたTiとCの場合、界面にTiCを形成する。そのため、シミュレーションには界面反応層であるTiC層の存在も考慮に入れ、計算の終了時点 $t = t_{end}$ におけるTiCの形成位置ならびに厚さを求めた。なお、TiとCによるTiC形成の反応速度は速いため、反応にかかる時間の影響を受けないものとして計算した。

2.3 メタライズ層へのコーティング形成

メタライズ層には酸化しやすいCuやTiを含有しており、大気中で高温に加熱されると酸化が進行する。実際にグロープラグとして使用される場合は、図1に示すようにメタライズ層とステンレス配線をろう付にて接合しているが、金属ろう材成分にもCuを含んでいるため、同様に酸化が懸念される。さらにこれら電極部は非常に狭い隙間に形成されるため、例えばCVDや蒸着等のコーティング技術を電極部のみに適用することは困難である。加えて、コーティング時に電極部が高温になると電極部の密着性低下につながるため、高温で焼結するセラミックスをスラリー状にして塗布するコーティング手法の適用も困難である。

そこで本研究では、電極部の酸化が回避でき、低温でのコーティングが可能で、かつ、高温耐久性を有する手法として、低温で硬化するアルミナ(Al_2O_3)系水和物を用いた水溶性無機ペーストをコーティングに使用することとした。表2に無機ペーストの物性を示す。使用前にペーストを攪拌し、メタライズ後の各試料のメタライズ部分に塗布後、

表2 無機ペーストの物性

外観	白色一液ペースト
粘度	50,000 cps
密度	2.3 g/cm ³
主成分	Al_2O_3
pH	12
硬化後の耐熱温度	1,300°C

24時間室温にて保持し、大気中で90°C、2時間の加熱脱水を実施した。さらに大気中で150°C、3時間の加熱硬化を実施し、その後、自然冷却を行った。

コーティング層を形成後、大気中500°C、12時間の耐酸化試験を実施し、続いて断面観察を実施した。耐熱性試験ならびに断面観察手順は2.1と同様とした。

3. 結果および考察

3.1 メタライズ層の金属材料組成検出

図3に、2.1に示す条件にて作製したメタライズ後の試料外観(左列)ならびに窒化ケイ素/メタライズ界面の超音波顕微鏡像(右列)を示す。外観写真ならびに超音波顕微鏡像は各組成毎に同一試料を観察したものである。外観写真の黒色部分が窒化ケイ素基板、中央部の四角形の領域がメタライズ層である。今回用いたメタライズ材料は、いずれの組成も800°C以上で熔融する。図3左列に示す外観写真では、いずれの組成でも板状のメタライズ金属の形状が加熱前の角張った形状から輪郭が丸みを帯びた形状に変化しており、830°Cの加熱により熔融していることが確認された。また、いずれの試料表面も金属光沢を示しており、明確な酸化物は確認されなかった。

超音波顕微鏡像は、物体に超音波を当てた際に戻ってくる反射波を画像化したものである。超音波は、空気と固体の界面で反射しやすい性質を持つ。具体的には、内部欠陥

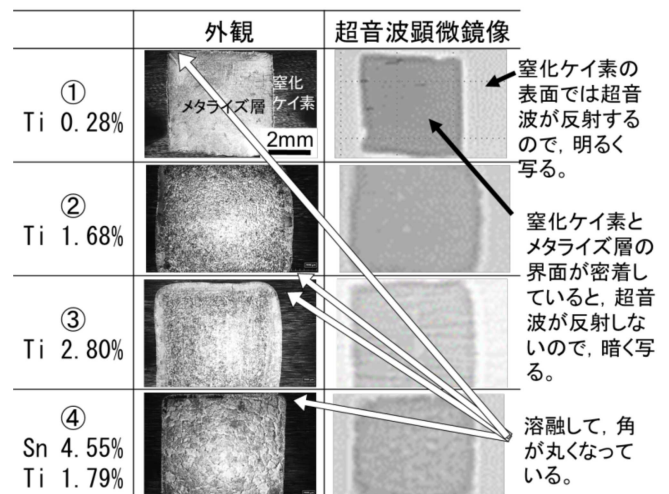


図3 メタライズ後の試料外観ならびに超音波顕微鏡像

の存在領域や物質表面では強い反射波が発生し、画像上では明るく表示される。反対に、欠陥等が存在せずに超音波が透過するような場所は、画像上では暗く表示される。図3右列に示す超音波顕微鏡像は、焦点を窒化ケイ素基板とメタライズ層の界面に合わせて撮影したものである。窒化ケイ素基板の表面部分では明るく写っており、メタライズ層と窒化ケイ素基板の界面ではいずれの組成も暗く写っていた。このことから、メタライズ層と窒化ケイ素基板の界面に大きな空隙が存在していないことが確認された。

これらの外観写真ならびに超音波顕微鏡像から、メタライズ層に含まれる活性成分のTi含有率を0.28%まで少なくした場合でも、内部に大きな欠陥が生じることなく窒化ケイ素基板に密着するメタライズ層を形成可能なことが分かった。

図3の試料と同一条件同一ロットでメタライズ層を形成した試料について、500℃、12時間の大気中での耐酸化試験を実施した。図4に、耐酸化試験後の試料外観（左列）ならびに窒化ケイ素／メタライズ層界面の超音波顕微鏡像（右列）を示す。外観写真ならびに超音波顕微鏡像は各組成毎に同一試料を観察したものである。左列の外観写真では、いずれの試料表面も金属光沢が失われて黒色に変色しており、酸化が確認された。図3と比較すると、メタライズ層部分が暗くなっていることが確認できる。一方、窒化ケイ素基板部分の外観は、図3と比べて特に変化はみられなかった。これは、窒化ケイ素自体が大気中で1,100℃でも使用可能な耐熱性材料であることに起因する。

図4右列に示す窒化ケイ素／メタライズ層界面の超音波顕微鏡観察では、いずれの組成においてもメタライズ層部分は暗く写っており、大きな欠陥は確認できなかった。界面付近まで酸化が進行した場合には、酸化に伴って発生する体積膨張によりメタライズ層部分が窒化ケイ素基板から

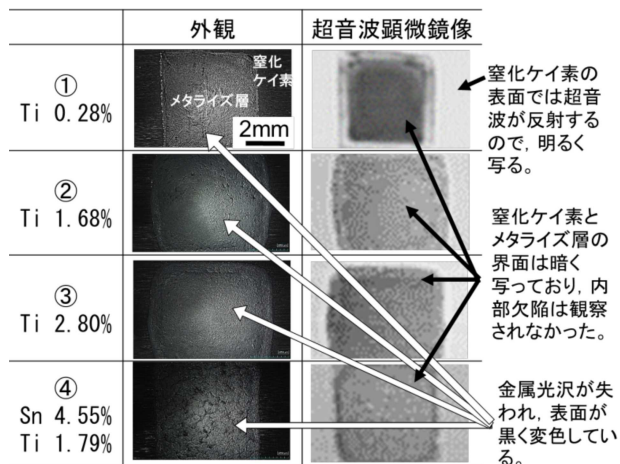


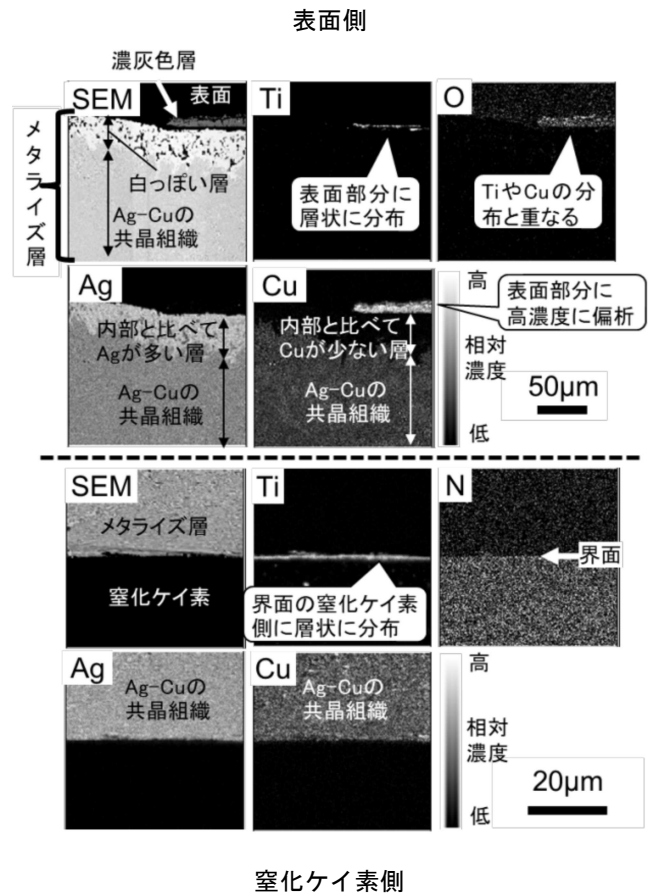
図4 耐酸化試験後の試料外観ならびに超音波顕微鏡像

剥離し、窒化ケイ素とメタライズ層の密着性は低下する。その場合は超音波顕微鏡観察では剥離部分に白い欠陥として観察されるはずであるが、図4右列の観察結果には欠陥に相当する部分は観察されなかった。このことから、耐酸化試験後でもメタライズ層の窒化ケイ素への密着性は維持されていることが分かった。

メタライズ層の酸化状況や窒化ケイ素との密着性を詳細に確認するため、図4に示す試料の中央部分を切断し、各試料の断面観察ならびに元素分析を実施した。①～④それぞれの断面の電子顕微鏡観察および元素分析結果を図5～8に示す。

図5は、試料①(Ag-Cu-0.28%Ti)の断面の電子顕微鏡（以下、SEM）観察ならびに元素分析結果である。図中点線よりも上側に、表面側のSEM観察像と、Ti, O, AgおよびCuの各元素分析結果を示す。各元素分析における明るい部分は相対的に濃度が高い部分を示し、暗い部分は相対的に濃度の低い部分を示している。

SEM観察からは、メタライズ層の内部はAg-Cuに特徴的な共晶組織である一方、表層付近にコントラストの異なる2つの層（白っぽい層、濃灰色の層）が存在していることが分かった。TiはSEMで観察された表面の濃灰色の層にのみ層状に分布しており、メタライズ層内部には分布していな



窒化ケイ素側

図5 試料①(Ag-Cu-0.28%Ti)の断面電子顕微鏡(SEM)観察ならびに元素分析結果

かった。AgおよびCuについては、メタライズ層内部はAg-Cuに特徴的な均一で微細な結晶粒の共晶組織となっていた。SEMで共晶組織の上部に観察された白っぽい層は、内部と比べてAgが多く、Cuが少ない層となっており、最も表面付近に観察された濃灰色層にはCuが高濃度に偏析していた。Ti、CuおよびOの元素分析結果を比較すると、濃灰色層には、数 μm 程度の層状のTiに隣接して10 μm 程度のCuの高濃度層が存在し、表層におけるTiやCuの分布とOの分布が重なっていることが分かった。この結果から、図4で観察された表面の濃灰色層はTiならびにCuが酸化したものであることが分かった。

TiならびにCuは、Agと比べて酸化しやすい⁹⁾。この組成では、耐熱性試験後の酸化は表面に露出したTiおよびCuに限定され、メタライズ層内部までは進まなかったものと推察される。また、Cuが大気中の酸素と反応して酸化したことにより、表面部分に高濃度のCuが偏析した結果、表面に隣接した領域のCu濃度が低下し、この領域のAg濃度が相対的に上昇したものと考えられる。Agは比較的酸化しにくい元素であることから、この層の存在がメタライズ層内部への酸化を抑制した可能性も示唆される。この領域のSEM観察結果にみられる点状の黒色部分については、メタライズ層表面にCuが拡散することで生じた空隙であると考えられる。これらの結果から、酸化による表面部分の影響は表面から50 μm 程度に留まることが明らかとなった。

図中点線よりも下側に、窒化ケイ素側のSEM観察像と、Ti、N、AgおよびCuの各元素分析結果を示す。SEM観察の結果、メタライズ層部分はAg-Cuに特徴的な共晶組織となっていることに加え、窒化ケイ素にメタライズ層が密着しておりボイド等の欠陥がないことが確認できた。なお、観察部位以外の窒化ケイ素とメタライズ層の界面観察でも、ボイド等の欠陥は観察されなかった。Tiは窒化ケイ素との界面の窒化ケイ素側に層状に連続して分布しており、TiとNの分布が重なっている領域がみられた。これはTiNであると推察される¹⁰⁾。このメタライズ材料のTi含有率は0.28%であり、従来使用されているメタライズ材料の数分の1に相当するTi含有率である。

このように、0.28%程度のTi含有率であっても、十分に窒化ケイ素表面の改質が可能となることが明らかとなった。

図6は、試料②(Ag-Cu-1.68%Ti)の断面SEM観察ならびに元素分析結果である。この材料は、市販されているメタライズ材料(表1の参考1)と同等組成である⁶⁾。図中点線よりも上側に、表面側のSEM観察像と、Ti、O、AgおよびCuの各元素分析結果を示す。SEM観察からは、メタライズ層の内部はAg-Cuに特徴的な共晶組織が観察されたが、その粒径は不均一で、SEM像中央部には粗大化した結晶粒が観

察された。元素分析結果から、この粗大結晶粒はAgであることが分かった。一方、表層付近には厚さ20 μm 程度の層が存在していた。Ti、CuおよびOの元素分析結果を比較すると、TiやCuの分布とOの分布が重なっており、この部分は酸化層であることが分かった。

Tiに着目すると、Cuの分布と重なる部分にも濃度の高い領域が存在していた。表層のTiに加え、メタライズ層の深い部分にもTi濃度の領域が存在しており、これらはCuの分布域とも重なっていた。これは、窒化ケイ素中のNと反応しきれずに母相中に残留した過剰なTiがCuとの金属間化合物を形成し、粗大な結晶粒を形成したものと推察される。この結果、メタライズ層の母相部分のAg-Cu組成比が共晶組成から外れ、AgとCuの結晶粒が不均一な粒径ならびに分布を示したものと推察される。

図中点線よりも下側に、窒化ケイ素側のSEM観察像と、Ti、N、AgおよびCuの各元素分析結果を示す。SEM観察からは、メタライズ層と窒化ケイ素は密着しており、界面に連続した層状の組織が観察された。TiおよびNの元素分析結果を比較すると、TiとNの分布が両者の界面の窒化ケイ素側で重なっていることが確認された。この層状の組織は、TiNであると考えられる。図5のTiN層(厚さ1 μm)と比較

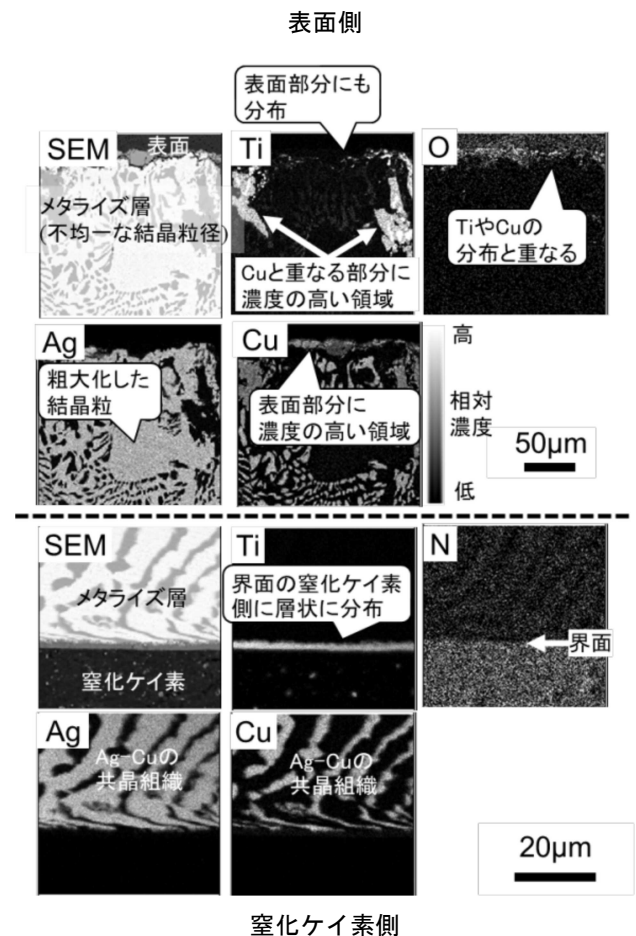


図6 試料②(Ag-Cu-1.68%Ti)の断面電子顕微鏡(SEM)観察ならびに元素分析結果

すると、図6のTiN層は約2 μmと厚くなっていた。これは、メタライズ層のTi含有率の差に起因すると考えられる。また、図5の場合と同様に界面に大きな欠陥は観察されなかった。この結果は図3の超音波顕微鏡観察結果とも一致する。SEM観察結果ならびにAg, Cuの元素分析結果から、メタライズ層の母相部分にみられる数μm幅の縞状の組織はAg-Cu共晶組織であることが確認できた。

共晶組織が図5（微細な点状）と比較して大きく成長していた原因は、窒化ケイ素の表面改質に必要な量よりも過剰なTiがメタライズ層の母相中のCuと反応することでCuが消費され、母相中のAgとCuの組成割合に生じた変化に起因すると考えられる。このことから、1.68%程度のTi含有率の場合、窒化ケイ素のメタライズに関してTiが過剰となっていると推察される。

図7は、試料③(Ag-Cu-2.80%Ti)の断面SEM観察ならびに元素分析結果である。この材料は、市販のメタライズ材料（表1の参考2）⁷⁾と同等のTi含有率の組成である。

図中点線よりも上側に、表面側のSEM観察像と、Ti, O, AgおよびCuの各元素分析結果を示す。SEM観察からは、メタライズ層内部のAg-Cu共晶組織の粒径が図6と比べてさらに不均一となっていることが分かった。SEM像中央部の

丸で囲んだ粗大な結晶粒は、各元素分析の結果によってCuの酸化物であることが明らかとなった。このように、Cuの酸化は深さ100 μmよりも深く進行していた。このことから、過剰なTiの存在はメタライズ層の耐酸化性に悪影響を及ぼすことが明確となった。

一方、表層付近には厚さ20~30 μm程度の層が存在しており、Ti, CuおよびOの元素分析結果との比較から、TiやCuの酸化物層であることが分かった。Tiに着目すると、メタライズ層内部において、Cuの分布と重なる部分にも濃度の高い領域が存在していた。これは図6と同様に窒化ケイ素中のNと反応しきれずに母相中に残留した過剰なTiがCuとの金属間化合物を形成し、粗大な結晶粒を形成したものと推察される。メタライズ層の母相部分のAgとCuの結晶粒が不均一な粒径ならびに分布を示した理由も図6と同様に、Cu-Ti金属間化合物の形成で生じたAgとCuの組成比の変動に起因するものと推察される。

図中点線よりも下側に、窒化ケイ素側のSEM観察像と、Ti, N, AgおよびCuの各元素分析結果を示す。SEM観察からは、メタライズ層と窒化ケイ素は密着しており、界面に連続した層状の組織が観察された。TiおよびNの元素分析結果を比較すると、TiとNの分布が両者の界面の窒化ケイ素側で重なっていることが確認された。この層状の組織は、TiNであると考えられる。図5のTiN層(厚さ1 μm)と比較すると、図7のTiN層は3 μmと厚くなっていた。これは、メタライズ層のTi含有率の差に起因すると考えられる。また、図5, 6の場合と同様に界面に大きな欠陥は観察されなかった。この結果は図3の超音波顕微鏡観察結果とも一致する。断面SEM観察結果ならびにAg, Cuの元素分析結果から、メタライズ層の母相部分（共晶組織）のAgの比率が高く、Cuの比率は低くなっていることが分かった。Cu比率の低下傾向は、図6と比べてさらに顕著であった。これは図6と同様に、過剰なTiの存在によりCu-Tiの金属間化合物が生成することでCuが消費され、母相中のCu比率がより一層低下したことに起因すると考えられる。表面側のメタライズ層の酸化挙動を考慮すると、2.80%のTi含有率は、窒化ケイ素のメタライズに対しては過剰であると推察される。同様に、表1の参考③に示されるように、Ti含有率がさらに高い場合においても界面反応層形成に寄与しない過剰なTiが存在するものと考えられる。

図8は、試料④(Ag-Cu-4.55Sn-1.79%Ti)の断面SEM観察ならびに元素分析結果である。この材料は、図6に示す試料②とTi含有率がほぼ同一でSnを添加している組成である。図中点線よりも上側に、表面側のSEM観察像と、Ti, O, Ag, CuおよびSnの各元素分析結果を示す。SEM観察からは、粗大で細長い結晶粒が確認され、これに沿うようにメタライズ層表面から内部に進展するクラックが確認できた。元

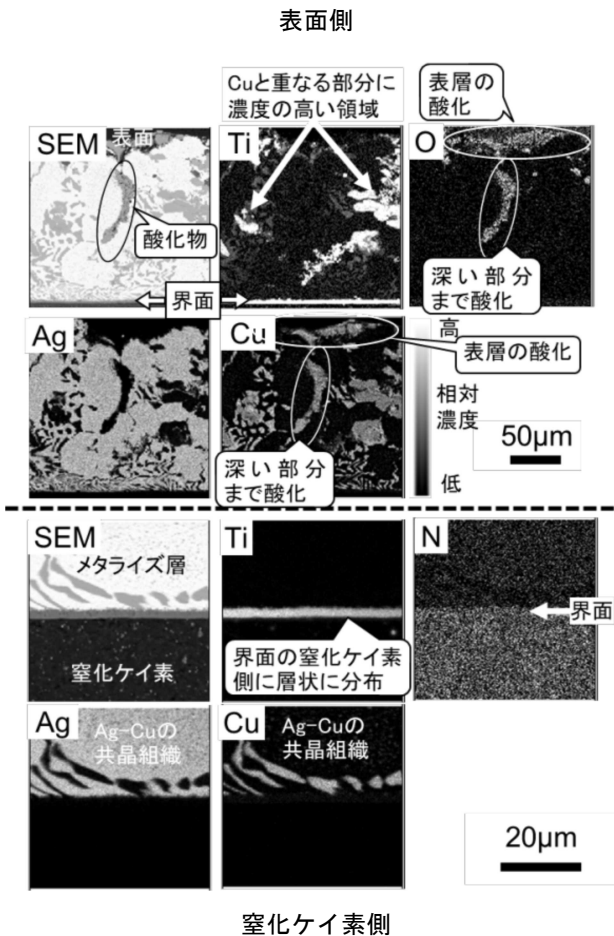


図7 試料③(Ag-Cu-2.80%Ti)の断面電子顕微鏡(SEM)観察ならびに元素分析結果

素分析結果からは、この部分にCu, SnおよびOが分布していることが確認された。したがって、この粗大な結晶粒はCu-Snの金属間化合物が酸化したものと推察される。表層に露出した粗大結晶粒が優先的に酸化することで、メタライズ層の深い部分まで酸化が進行していた。この結晶粒に沿って内部に進展するクラックは、酸化による体積膨張によって生じたものと考えられる。

窒化ケイ素との反応で消費しきれなかったTiは表層付近に分布しており、同領域にはSnも分布していた。この結果から、Snはメタライズの際にCu, Ti双方と金属間化合物を生成し、さらに500°C, 12時間の大気中加熱でこれらの金属間化合物の酸化が進行したものと推察される。

図中の点線よりも下側に、窒化ケイ素側のSEM観察像と、Ti, N, Ag, CuおよびSnの各元素分析結果を示す。SEM観察からは、メタライズ層と窒化ケイ素は密着しており、界面に連続した層状の組織が観察された。これに対応するのがTiの元素分布で線状に表示されている白い部分である。Nの元素分布も踏まえると、メタライズ層と窒化ケイ素の界面に存在する層状のTiNが形成していることが推察され、その厚さは1 μm 程度と図6と比較して薄くなっていることが分かった。また、同界面のTiNに隣接してSnが島状に分

布していた。メタライズ材料に含まれるTiは、窒化ケイ素中のNとの反応性が高いことに加え、メタライズ材料中のSnとの反応性も高い。したがって、メタライズの際、窒化ケイ素との界面でTiとNが反応してTiNが生成した後に、過剰なTiがSnと反応し、Sn-Tiの金属間化合物を生成したものと考えられる。Sn-Tiが島状に分布している原因としては、加熱溶融したメタライズ材料中のSn濃度の揺らぎにより複数箇所と同時に生成が進行（不均質核生成）したものと推察される。窒化ケイ素側のメタライズ層のAg-Cu共晶組織は、図6に示す場合と比較して微細化していた。これは、TiがSnと反応することでCu-Tiの粗大な結晶粒の生成が抑制されたことに起因すると考えられる。このことから、結晶粒微細化にはSnの添加が有効であることが確認できた。

表面側と窒化ケイ素側のメタライズ層の母相の組織を比較すると、Snの存在は結晶粒微細化に寄与する一方、過剰なTiが存在した場合、TiとSnが金属間化合物を形成することで、結果的にCuを多く含有する結晶粒が粗大化する。この粗大化した結晶粒が表面に接することで優先的に酸化し、耐酸化特性に悪影響を及ぼすことが示唆される。また、Snを含有しない組成と比較して、窒化ケイ素との界面反応層が薄くなったことから、Snの添加により、反応層形成能は若干低下するものと推察される。

3.2 メタライズ層の形成シミュレーション

前節の結果から、窒化ケイ素とメタライズ層の密着性、界面でのTiNの生成状況や母相の結晶粒径、また耐酸化特性に対し、メタライズ層中におけるTiの存在形態が大きく影響することが明らかとなった。そこで、メタライズ層の形成シミュレーションを実施し、比較検討を行った。

図9に、850°Cにおける計算開始から2秒後のTiCの形成位置の計算結果を示す。図中、横軸の0 μm に界面が位置し、界面の左側にC、右側にTiが存在している状態が計算開始時点の状態である。すなわち、計算開始時点では0 μm の位置よりマイナス側（左側）でCの濃度分率が1、プラス側（右側）でTiの濃度分率が1である。この状態から2秒後のTiの濃度分率は、-50 μm を境として大きく変化し、-50 μm より右側ではTiの濃度分率が1となり、Cの濃度分率については濃度分率がゼロとなった。この結果は、C側にTiが拡散することで、界面の位置がC側に移動し、初期状態よりもC側に入り込んだ位置にTiCが形成することを示している。この結果は、図5から図8におけるTiNの形成状況と同様の傾向を示した。

図10および図11に、界面反応層(TiC)の厚さと計算時間の相関を示す。図10に示すように、界面反応層の厚さは反応開始直後に0.025 μm となり、それ以降は厚さが変わらない結果となった。計算開始から2秒程度のシミュレー

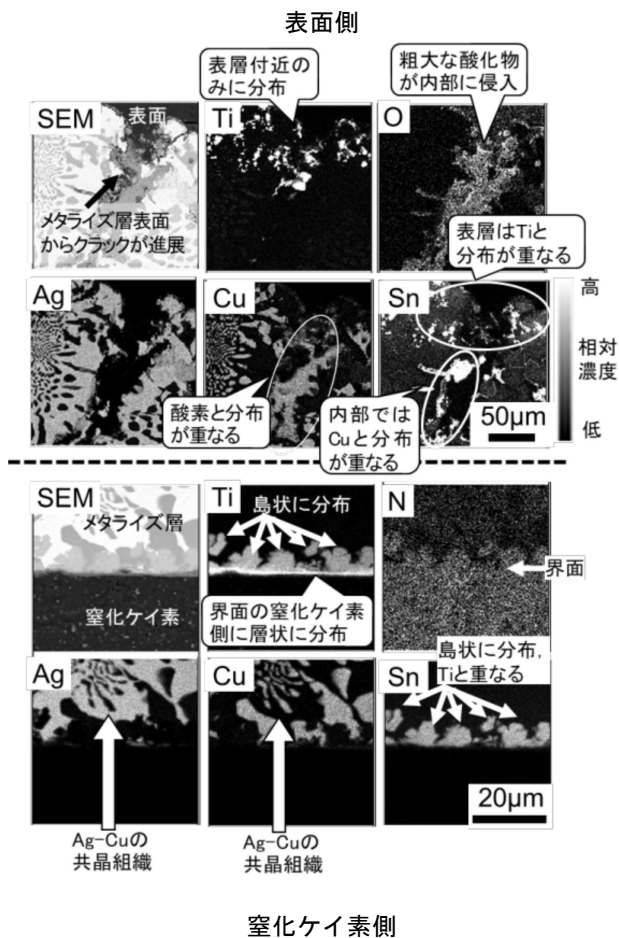


図8 試料④(Ag-Cu-4.55Sn-1.79%Ti)の断面電子顕微鏡(SEM)観察ならびに元素分析結果

シミュレーション時間における界面反応層の厚さは $0.025\mu\text{m}$ で安定していたことから、反応の初期過程をより詳しく検討する目的で計算開始から 0.06 秒までのシミュレーションを実施した。その結果を図11に示す。初期段階では界面反応層(TiC)は形成されていない状態となっているものの、一定時間経過後に厚さ $0.025\mu\text{m}$ の界面反応層が形成され、その後は厚さが変化しない結果となった。

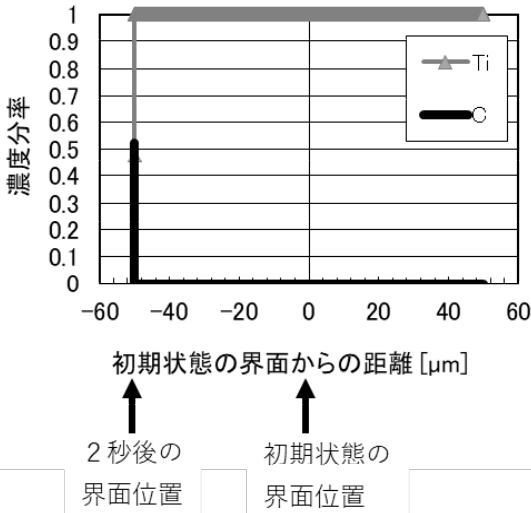


図9 850°Cにおける計算開始から2秒後のTiC形成位置

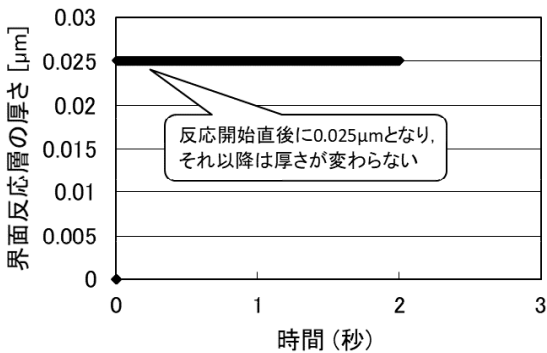


図10 界面反応層(TiC)の厚さと計算時間の相関 (2,000,000ステップ)

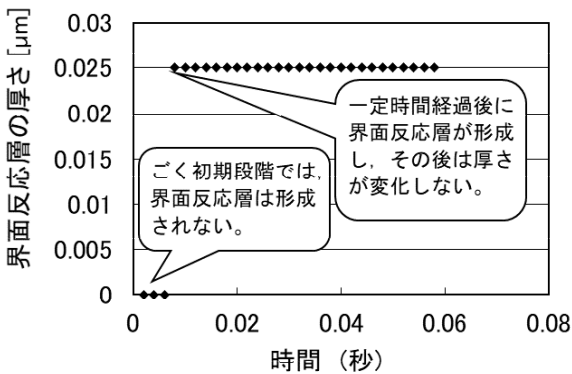


図11 界面反応層(TiC)の厚さと計算時間の相関 (2,000ステップ)

今回のシミュレーションは、用いたプログラムならびにコンピュータの性能等の制限等により、TiN層形成開始から2秒間のシミュレーションに限られている。また、実験結果で検討したTiとNの反応ではなく、TiとCを対象としていることなど、実際の反応状況とは異なる部分も多いことから、得られた数値から定量的な考察を行うのではなく、界面反応層の厚さやTiやCの拡散傾向について定性的に取り扱うことが適切である。例えば、図5~7のTiおよびNの分布から、界面反応層(TiN)の厚さは $1\sim 3\mu\text{m}$ であるものの、その形成位置は窒化ケイ素の表面よりも数 μm 内側となっており、図9~11の結果と定性的に一致する。

このことを踏まえると、TiとCの反応は、初期段階では界面反応層を形成せず、一定時間を経過した後に界面反応層(TiC)が形成され、形成後の厚さの変化は小さく、短時間で安定状態となっている可能性が示唆される。

黒鉛とAg-Cu-In-Ti合金のぬれ性に関する研究¹¹⁾においても、 870°C に急速加熱した場合、ぬれない(接触角が 90° より大きい)状態から一定の時間経過後にAg-Cu-In-Ti合金が黒鉛に対してぬれ拡がる(接触角が 90° 以下となる)結果が得られている。同研究ではAg-Cu-Ti合金に融点を下げる目的でインジウム(In)を添加しており、この合金の融点以外の特性は今回実験に用いたAg-Cu-Ti合金と同等の傾向を示す。したがって、今回のシミュレーション結果は実際の実験結果とも良い一致を示すと考えられる。

上記の結果を勘案すると、メタライズ層の母相中にTiが残存する場合には、界面反応層(TiCやTiN)の形成に対してTiが過剰となっていることが示唆される。

3.3 メタライズ層へのコーティング形成

前節までの結果から、本実験に用いた供試材料の中で、Ti含有率0.28%の試料①が良好なTiN層を形成し、かつ過剰なTiの含有量が最も少ないことが分かった。しかしながら、メタライズ層が露出した条件での大気中での耐熱性は十分ではない。そこで、試料①にコーティングを施すことでメタライズ層の表面酸化抑制を試みた。図12にコーティング後ならびに耐熱性試験後の外観写真を示す。写真中に矢印で示した白色部分が塗布したコーティング膜である。 150°C 、3時間の加熱によるコーティング膜形成後の

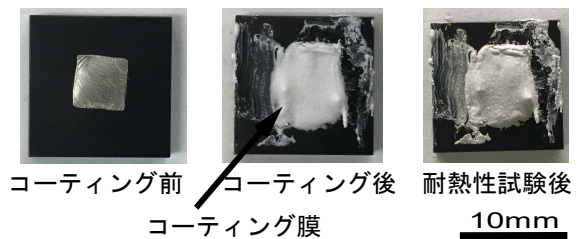


図12 コーティング前後、耐熱性試験後の外観写真

状態において、コーティング膜は、窒化ケイ素基板およびメタライズ層へ密着しており、剥離等は観察されなかった。耐熱性試験前後を比較したところ、コーティング膜の表面の凹凸に多少の差異はあるものの、剥離等は観察されなかった。

このような挙動は、アルミナ水和物の加熱脱水によるアルミナへの変化が原因であると考えられる¹²⁾。室温付近で安定な $Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ のスラリーを室温での乾燥後、大気中90°Cで2時間加熱することで溶媒としての水が蒸発し、固体のアルミナ水和物となる。その後、150°C、3時間の加熱硬化により、準安定相の $Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ となり、耐熱性試験温度である500°Cでは、無水和物の安定相であるアルミナ(コランダム)に変化する。したがって、耐熱性試験前後で発生した表面性状の差異は、それぞれの過程で体積変化に起因するものと推察される。なお、アルミナ(コランダム)は高温まで安定であるため、電極の耐熱コーティングとして好都合である。

また、窒化ケイ素とコーティング膜の密着性発現のメカニズムについては、以下のように考察できる。窒化ケイ素はSi-Nの結合で形成されているものの、その表面は大気中の酸素と結びつくため、Si-Oの結合(シロキサン結合)が存在する。すなわち、窒化ケイ素の表面には微視的には酸素が存在しているため、酸化物であるアルミナを主成分とする無機系コーティング剤が良好に密着したものと推察される。

図13に、耐熱性試験後の低倍での断面観察結果を示す。厚さ200 μm 程度のメタライズ層を厚さ400 μm 程度のコーティング膜が被覆している様子が確認できた。また、コーティング膜に観察される気孔(空隙部)はアルミナの結晶粒界に沿って分布していた。これは、上述のようにアルミナ水和物がアルミナへと変化する際の体積変化(収縮)に起因するものと考えられる。

図14に、断面中央付近を拡大したSEM観察像と、Ti, O, Ag, Cu, Al, SiおよびNの各元素分析結果を示す。SEM観察像の上半分はコーティング部分、下半分の白色部分はメタライズ層である。コーティング部分がメタライズ層に密着していることが確認できた。元素分析結果から、メタライズ層表面にはTiは検出されなかった。OならびにAlの元素分析結果から、SEM観察像で確認されたメタライズ層への密着部分はアルミナ(Al_2O_3)であると考えられる。さらに、AgやCuは図5と同様に微細な共晶組織を呈した。このことから、コーティングによるメタライズ層への影響はみられず、過剰なTiがメタライズ層の表層付近には存在しないことが分かった。なお、コーティング部に欠けがみられるが、これは切断時に発生したクラックや研磨の際に削り取られて発生した脱粒であると考えられる。これは、観察部位の

中央部でAlやOがメタライズ層表面に密着していることから裏付けられ、本来は密着していたものと推測される。

また、コーティング層の一部には濃灰色を示す部分が観察された。同領域のO(酸素)濃度は低くなっていることから、これらの粒子は酸化物由来のものではないことが確認された。この部分は、SiやCuの分布にみられるように、研磨によって発生した窒化ケイ素やメタライズ層由来のCuの粒子がコーティング層にめり込んだものと考えられる。

これらの結果から、メタライズ層の表面酸化抑制手法として、アルミナ水和物を用いたコーティングが有効であることが確認できた。この方法は、水を溶媒としたスラリーを用いることでメタライズ層の表面への密着や粘度の調整が容易となり、さらにはディスペンサー等を利用した塗布を行うこともできる。そのため、グロープラグの電極部位のような複雑形状の微細な空隙へのコーティング手法として有用かつ実用的であると考えられる。

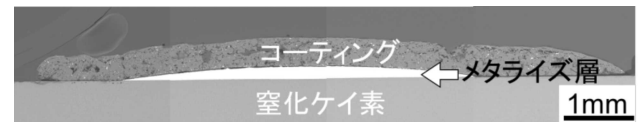


図13 耐熱性試験後の断面観察結果

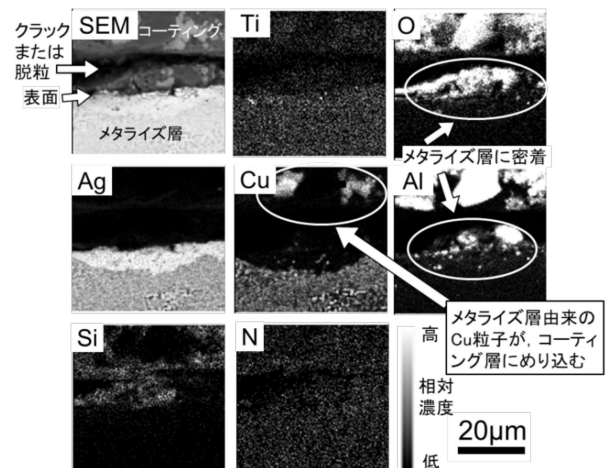


図14 耐熱性試験後の断面中央付近の電子顕微鏡(SEM)観察および元素分析結果

4. 結 言

自動車用部品に使用される窒化ケイ素部品(グロープラグ)のヒーター電極焼き付け部分であるメタライズ層の耐熱性向上を図るための金属材料組成を検討した。さらにコーティング形成による耐熱性向上を試みたところ、以下のことが明らかとなった。

- (1) メタライズ層中のTi含有率を0.28%まで低減しても、安定したメタライズが実現できた。

- (2) 500°C, 12時間耐熱試験において, Ag-Cu-0.28%Tiを用いたメタライズ層の酸化は表面に限定された。
- (3) メタライズ層に含まれるTiとセラミックスの反応は, 短時間で安定状態となっている可能性が示された。
- (4) アルミナ水和物を用いたコーティング膜を形成することで, Ag-Cu-0.28%Tiを用いたメタライズ層の酸化を抑制し, 500°C, 12時間の耐熱性を付与できた。

謝 辞

本研究を進めるに当たり, メタライズ層の形成シミュレーションに関して有益な助言を賜りました大阪大学名誉教授 村川英一先生, 大阪大学大学院工学研究科 (現 大阪ガス株式会社) 榎山元希氏に心より謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 藪田勝久: セラミックス, **42**(9), 672-674(2007)
- 2) 楽天証券経済研究所: “企業調査レポート”, 1-15(2011.08.01)
- 3) 経済産業省: 自動車新時代戦略会議(第1回)資料, 平成30年4月18日
- 4) 日本工業規格: “ファインセラミックス関連用語”, R1600(2011)
- 5) 日本工業規格: “溶接用語—第3部: ろう接”, Z3001-3(2008)
- 6) “再生可能エネルギー最新情報”(2012.07.06)
<http://sustainablejapan.net/?p=1957>
- 7) サクソニア社資料: BrazeTec active brazing alloys and active brazing paste
- 8) P. Villars, A Prince and H.Okamoto: Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams Vol.3, ASM International (1995) p. 2339
- 9) J.F.Elliott, M. Gleiser: Thermochemistry for Steel making, Vol. I, Addison-Wesley (1960)
- 10) 榎山元希: 大阪大学大学院工学研究科地球総合工学専攻博士前期課程論文(2014)
- 11) 瀬知啓久: 溶接学会秋季全国大会講演概要集(2018)
- 12) 坂本憲一: 軽金属, **22**(4), 295-308(1972)