特 集 号

研究論文

セラミックスとアルミニウムの接合における
アルミニウムによる機械的メタライズ処理の効果*

牧 清二郎**・中村 雅勇**

Effect of mechanical metallizing with aluminum
in joining of ceramics to aluminum*

Seijiro MAKI** and Masao NAKAMURA**

In joining of four kinds of ceramics, Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 and PS-ZrO_2 (partially stabilized), to aluminum with fusible inserts of Al-Mg and Al-Si alloys, mechanical metallizing with aluminum was attempted and its effects were investigated in connection with an insert and joining temperature. As to the metallizing treatment, aluminum was rubbed over the joining surface of ceramics. The metallizing treatment increased bond strength remarkably for Al-Mg alloy insert, but did not for Al-Si insert. The increase in bond strength using Al-Mg alloy insert was due to relief of high thermal stress, which was caused by the metallized aluminum. A large decrease in the joining temperature was not obtained to assure the bond strength higher than the tensile strength of the base aluminum.

Keywords: joining, ceramics, aluminum, metallizing, Al-Mg alloy insert

(Received June 11, 1991)

1. 緒 言

筆者らは、先に、窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、部分安定化ジルコニアとアルミニウムの接合に、アルミニウムより融点が低く、比較的活性な元素を合金成分とする Al-Mg 合金、Al-Si 合金をインサート材に利用することを試みた¹⁾。そして、窒化けい素と炭化けい素については Al-10 wt%Mg 合金、部分安定化ジルコニアとアルミナについては Al-5 wt%Si 合金のインサート材が適当であることを明らかにした。しかし、そのようなインサート材を用いても、母材アルミニウムの破断強度 (約 80 MPa) 以上の接合強度を得るには、878 K より高い温度に加熱する必要がある、アルミニウムより一般に融点が低い実用アルミニウム合金との接合を対象にした場合、接合温度が高過ぎ²⁾、このままの適用には無理がある。ところで、アルミニウム同士の接合では、

Al-10 wt%Mg 合金のインサート材を用いれば、808 K といった低い接合温度でも母材アルミニウムの破断強度以上の接合強度を得ることができる。とすれば、セラミックスと強固に結合したアルミニウムがあらかじめセラミックスの接合面に存在すれば、これと接合させることで、母材アルミニウムの破断強度以上の接合強度が得られるのではと期待される。また、先の研究¹⁾における Al-Mg 系インサート材による接合では、接合温度が低いと高い熱応力が発生し、接合強度は著しく低いものとなったが、セラミックスとの界面にアルミニウムを介在させれば、アルミニウムが軟金属であることで熱応力の緩和^{3),4)}も期待される。そこで、アルミニウム自体がかなり活性で、凝着を起こしやすい金属であることに注目し、セラミックスにアルミニウムをこすり付けるといった機械的なメタライズ処理を施し、先に検討した Al-Mg 系および Al-Si 系インサート材を用いて接合を試み

* 軽金属学会第75回秋期大会 (昭和63年11月) で一部発表。

** 豊橋技術科学大学生産システム工学系 (豊橋市)。Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology (Toyohashi-shi, Aichi)。

Table 1 Properties of ceramics used for the experiments

Ceramics	Flexural strength /GPa	Thermal expansion coefficient / 10^{-6} K^{-1}	Young's modulus /GPa
Si_3N_4	690	3.7	280
SiC	450	4.6	420
Al_2O_3	390	7.7	370
PS-ZrO ₂	1180	10.4	210

た。その結果、Al-Mg系インサート材に対して接合強度の向上を認めた。

本研究では、セラミックス接合面へのアルミニウムの機械的メタライズ処理について、その効果を接合条件との関係で調べると共に、実用アルミニウム合金との接合において要求されるであろう接合温度を下げるといったことが、この処理によってどの程度まで可能か調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材料

セラミックスには、窒化けい素、炭化けい素、アルミナ、部分安定化ジルコニア（以下、 Si_3N_4 、SiC、 Al_2O_3 、PS-ZrO₂とそれぞれ記す）の常圧焼結体（ $\phi 15 \text{ mm}$ ）を用い、ダイヤモンドブレード（CD-SD140B）で厚さ6 mmに精密切断し実験に供した。Table 1には、それらセラミックスの基本的特性値を示す。アルミニウムには、工業用純アルミニウム（A1100、 $\phi 10 \text{ mm}$ ）を用い、所定の形状に旋削し実験に供した。インサート材については、Al-40 wt%Mg合金粉末（機械粉碎、-150 mesh, m.p. 724 K）、Al-25 wt%Si合金粉末（ガスアトマイズ、-200 mesh, m.p. 850 K（共晶温度））、アルミニウム粉末（ガスアトマイズ、-150 mesh）を用い、これらを所定の組成に混合し、一定量（50 mg）を直径8 mmのディスクに圧粉（圧力100 MPa）したものを用いた。Fig. 1は接合試験片の形状を示す。接合面の状態は、セラミックスは切断、アルミニウムは旋削のままで、いずれも実験に先だちアセトンを用いて超音波洗浄した。

2.2 機械的メタライズ処理

機械的なメタライズ処理は、Fig. 2に示すようにメタライズしたい金属をセラミックスの接合面に機械的にこすり付けるといったものである。本研究では、アルミニウムによるメタライズを対象とし、大気中にて、加圧力20~30 MPa、ピッチ0.2 mmにて、一方向に接合面全体にわたり行った。そして、この操作を45°方向を変え、計4回繰り返したものを標準とした。以下、この処理をMM処理と記す。

Fig. 1 Shape and size of specimens used for joining (mm).

Metallizing condition	
Atmosphere	in air
Pressure / MPa	20~30
Pitch / mm	0.2

Fig. 2 Method of mechanical metallizing (MM-treatment).

Fig. 3 Tensile debonding test used for bond strength estimation.

2.3 接合方法

Fig. 1のように、セラミックスとアルミニウムの間にインサート材をはさみ、~0.13 Paの真空中で加熱し、接合させた。接合温度は808~898 Kの範囲で変化させ

た。加熱時間は所定の温度に達してからの保持時間で、ここでは3.6 ksとした。加圧力は3 MPaとし、冷却速度は0.2 deg/sとした。

2.4 接合強度の評価

Fig. 3 に示すような引張破断試験を行い、最大破断荷重 P を接合部分の面積 A ($\phi 8$ mm) で割った値 P/A を接合強度として求めた。また、破断の様子を目視観察し、典型的な5形態(記号A~E)の単独または混合形態として分類した。ここで、記号Aはインサート材とセラミックスの界面での破断、Bはインサート材での破断、Cはセラミックスを浅くえぐるようなセラミックスでの破断、Dはセラミックスを深くえぐるようなセラミックスでの破断、Eは母材アルミニウムのチャック部分($\phi 8$ mm)での破断を示す。単独か混合形態かの判断は、面積占有率20%を基準として行った。接合強度の結果には、これらの記号を付記し、その破断形態を明示した。

3. 実験結果および考察

3.1 MM 処理後のセラミックス接合面

Fig. 4 に、例として、MM 処理を計4回行ったSiCの接合面のSEM写真を、処理なしと比較して示す。MM 処理されたもの(Fig. 4(b))をみると、ところどころにメタライズの不十分な箇所も存在するが、アルミニウムの高い凝着性を反映して、アルミニウムがほぼ全面を被っている。メタライズ層の厚さは標準とした繰返し数4回のこの処理で、不完全な部分を除き、1.5~2.5 μm であった。他のセラミックスについても、SiCに対するのと大差なく、容易にメタライズすることができた。単に機械的にこすり付けるといったこのようなメタライズ処理で、メタライズ金属であるアルミニウムとセラミックスとの間で十分な結合がこの時点で得られているとは考え難いが、接合に際し加熱されることで、両者の結合が強化されることを、ここでは期待している。

3.2 各セラミックスに対する接合結果

3.2.1 インサート材との関係

先の研究¹⁾でインサート材として適当と判断されたAl-10 wt%MgおよびAl-10 wt%Siインサートをを用い、878 Kに加熱して接合させたMM処理ありの結果を、処理なしと対比させて、Fig. 5に示す。セラミックスによって効果の度合いが異なるが、Al-Mg系インサート材に対して著しい効果が認められる。そして、 Si_3N_4 に対しては母材アルミニウムの破断強度以上の強固な接合が得られている。しかし、Al-Si系インサート材に対しては、MM処理ありと処理なしで接合強度に大差はなく、特にMM処理の効果は認められない。

そこで、顕著な効果が認められたAl-Mg系インサ

Fig. 4 SEM photographs of SiC surface.

Fig. 5 Effect of MM-treatment (4 times) on bond strength for Al-10 wt%Mg and Al-10 wt%Si inserts.

Fig. 6 Effect of MM-treatment (4 times) on bond strength for Al-Mg insert.

ト材について、つぎにMg含量との関係でMM処理の効果調べてみた。Fig. 6がその結果である。Fig. 6からわかるように、MM処理の効果が顕著に現れるインサート材の組成はセラミックスによって異なり、Mg含量を5, 10, 20 wt%と変化した範囲では、最高の接合強度は、 Si_3N_4 に対しては10 wt%Mg、セラミックス自体の強度が比較的低いSiCと Al_2O_3 に対しては20 wt%Mgで得られている。しかし、PS-ZrO₂については5,

Fig. 7 Variation of bond strength with MM-treatment times.

10, 20 wt%Mgとも同程度の接合強度で、Mg含量による変化は特に認められない。

3.2.2 MM処理の度合の影響

MM処理が不十分であれば、接合強度の向上は期待できないであろう。そこで、Al-10 wt%Mg インサートでのMM処理の繰返し回数と接合強度との関係を調べた。結果をFig. 7に示す。MM処理の回数が多い、すなわちメタライズ層が厚いほど接合強度が高くなるようすがわかる。そして16回のMM処理では、セラミックス自体の強度が低いAl₂O₃を除けば、いずれも母材アルミニウムの破断強度以上の接合強度が得られている。Fig. 5およびFig. 6の結果は、MM処理の回数が標準とした4回のものであるが、Fig. 7の結果は、処理の回数を多くし、もっと強くメタライズを施せば、接合強度の向上の余地があることを示している。

3.2.3 接合温度との関係

Fig. 8は、それぞれのセラミックスについて、MM処理の効果を接合温度との関係でみたものである。MM処理の回数は標準とした4回である。808 Kの接合温度では、いずれのセラミックスも、処理なしと同程度の低い接合強度しか得られていない。しかし、843 Kあるいはそれより高い接合温度では、MM処理ありの方が処理なしより高い接合強度を示しており、両者の差は明白である。MM処理の有無による差が大きいFig. 8(a)~Fig. 8(c)の結果を比較すると、セラミックスの強度が低いほど (Table 1)、ここでは、Si₃N₄ (Fig. 8(a)), SiC (Fig. 8(b)), Al₂O₃ (Fig. 8(c)) の順で低くなるが、この順でMM処理の効果の現れる接合温度が高温側に移行している。接合温度が高いほど発生する熱応力が小さくなる¹⁾ことと、破断形態の変化の様子から、MM処理による接合強度の向上は、熱応力の緩和、軽減による

Fig. 8 Bond strengths with MM-treatment (4 times) and without as a function of joining temperature for (a) Si₃N₄, (b) SiC, (c) Al₂O₃ and (d) PS-ZrO₂.

ものと考えられる。アルミニウムのかわりに Al-10 wt%Mg 合金で MM 処理することも試みたが、この場合には接合強度の向上が認められず、処理なしと変わらなかった。このことから接合強度の向上が熱応力の緩和、軽減によるものであることが支持される。

Fig. 8 の結果は、熱応力の緩和効果の大きいアルミニウムで MM 処理を行っても、依然として熱応力の影響が大きいことを示している。特に低い温度での接合において、それが顕著に現れている。Fig. 8 の結果は、インサート材の量が 50 mg で比較的多い条件⁹⁾での結果であるが、4 回の MM 処理であっても、熱応力を小さく抑えるような接合条件の適用を考えれば、すなわち、高い熱応力の原因であるインサート材の量そのものを必要最小限に抑え、加熱時間を長くし、冷却速度を遅くするなどすれば、 Si_3N_4 については 843 K での接合でも母材アルミニウムの破断強度以上の接合強度が得られよう。SiC についても、母材アルミニウムの破断強度以上の接合強度を得るには 878 K では 3 時間の加熱が必要であったが¹¹⁾、このように長時間の加熱を行わなくても、母材アルミニウムの破断強度以上の接合強度が得られるであろう。もちろん、Fig. 7 の結果が示すように、MM 処理の回数を多くシメタライズを強く施せば、もっと接合強度の向上が計られる。しかしながら、接合温度の低減については、Fig. 8 の結果からわかるように、当初期待したような大幅な低下をひきだすには至らなかった。

3.3 接合部近傍の EPMA 分析

SiC に対する MM 処理ありと処理なしの接合部近傍の EPMA による元素分析の結果を Fig. 9 に示す。MM 処理ありのもの (Fig. 9(a)) に、予想に反して、界面近傍に Mg の富化がみられる。そのピークは、SiC の界面よりメタライズ層の厚さに相当する $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 離れたところにちょうど位置している。Mg の濃度が高いことは、Al-Mg 合金ではそれだけ降伏応力が高いことを意味する⁹⁾ので、Mg が合金状態で存在すると考えると、熱応力が高くなることが示唆され、MM 処理による接合強度の向上が説明できない。本実験では MM 処理を大気中で行っていることから、MM 処理におけるアルミニウムの酸化が、この富化に関与していると考えられる。Mg は酸素との親和性が Al より高い¹⁰⁾ので、MM 処理の際に生じた酸化アルミニウムと反応を起こし、かなりの量の Mg がこの部分に酸化マグネシウム (MgO) あるいはスピネル (MgAl_2O_4) の形態で存在していると考えられる。

メタライズされたアルミニウムが接合後もそのままの状態では存在しているわけではないが、この部分にアルミニウムが存在することで、MM 処理なしに比べ、Mg 濃度の低い Al-Mg 合金が形成され、これによって

Fig. 9 SEM image and EPMA line profiles on Si, Al and Mg across the interface of SiC/aluminum joints with Al-10 wt%Mg insert.

熱応力の緩和、軽減が計られ、接合強度を向上させたと考えられる。接合温度が高い場合には、Mg の蒸発、Mg の母材アルミニウムへの拡散によって、発生する熱応力そのものも低くなるが、厚さ $2\sim 3\ \mu\text{m}$ のアルミニウムによるメタライズの効果としては注目に値する。しかし、接合温度が低い場合には、Fig. 8 の 808 K での結果が示すように、SiC や Al_2O_3 での破断形態が D であることから、相当に高い熱応力の発生が示唆され、MM 処理による熱応力の緩和にも限界があるといえる。

4. 結 言

Al-Mg 系および Al-Si 系の溶融インサート材を利用したセラミックスとアルミニウムの接合において、セラミックス接合面へのアルミニウムによる機械的メタライズ (MM) 処理の効果を調べ、以下のことがわかった。

(1) Al-Mg 系インサート材ではインサート材に起因する高い熱応力のため、セラミックス自体の強度が低い SiC と Al_2O_3 に対する接合強度は著しく低いものとなったが、アルミニウムによる MM 処理により、その緩和と軽減が計られ、接合強度の著しい向上を得た。そして、 Si_3N_4 と SiC に対しては、MM 処理を施し、Al-10 wt%Mg 合金のインサート材を用い、それぞれ 878 K、888 K 以上の温度で接合すれば、母材アルミニウムの破断強度以上の接合強度を確保できる。

(2) Al-Si 系インサート材では、MM 処理による接合強度の向上は特に認められなかった。Al-Si 合金の低い降伏応力と低熱膨張特性により、高い熱応力の発生がもともと回避されているためである。

(3) アルミニウムによる MM 処理を施しても、接合温度の大幅な低下を期待することはできなかった。したがって、融点がアルミニウムより低い実用アルミニウム合金との接合については、もっと厚いメタライズ層を確

保して、インサート材の量を含め熱応力を低く抑えるような接合条件の適用を考えるか、あるいは、つぎのような2段階の工程の接合方法をとる必要がある。すなわち、セラミックスにアルミニウムをまず接合させ、つぎに、このアルミニウムに通常のろう付等で実用アルミニウム合金を接合させるという方法である。このようにすれば、先に接合させたアルミニウムが熱応力を緩和し、熱応力による接合強度の低下を抑えてくれよう。

参 考 文 献

- 1) 牧清二郎, 中村雅勇: 軽金属, **40** (1990), 75.
- 2) 川瀬 寛: 軽金属, **36** (1986), 514.
- 3) M. G. Nicholas and R. M. Crispin: J. Mater. Sci., **17** (1982), 3347.
- 4) 河野顕臣, 山田俊宏, 横井和明: 日本金属学会誌, **49** (1985), 876.
- 5) R. A. Ayres: Met. Trans., **10A** (1979), 849.
- 6) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善(1974), 81.