ファインセラミックスの接合技術*

木 下 実**

Joining Techniques for Fine Ceramics / Makoto KINOSHITA

Key words : joining, fine ceramics, adhesion, brazing, metallizing, solid state bonding

1. は じ め に

新しい材料の一つとしてセラミックスが注目されて久しく、優れた性能を持った材料（ファインセラミックス）が開発され、一部は既に実用化されつつあるなど、今後の発展が期待されている。しかしこのセラミックスが一つの材料としての地位を確保するには、その応用、用途の拡大のための、いろんな周辺技術、例えばセラミックスに適した設計や加工、検査といった技術の開発と確立が必要であり、接合技術もその一端を担うキーテクノロジーである。セラミックスを接合する目的は、セラミックス同士にあっては多分に製造上のあるいは加工上のネックの克服であると思われる。すなわち、大型の部材や複雑な形状の部材の製造加工は困難である。所要の形状と寸法精度のセラミックスを焼成することは、高度な技術を要し、また焼結後の加工は、その硬さのためにはほとんどが高価なダイヤモンド工具による能率の悪い除去加工に限られている。この意味でむしろ単純形状品、小型品を接合することで所要部材を製造するのが得策となる。一方、セラミックスを実用するとき、部材全体がセラミックスである必要がない場合が多いと思われる。むしろセラミックスのもろさからくる致命的な損傷、破壊を回避する意味でも、材料として信頼性の高い金属の必要部分に接合して使用する方が望ましいとも言える。最近のファインセラミックス、特に耐熱高強度特性に優れた非酸化物系材料の発展は著しく、高温構造材料として例えば自動車用エンジンやガスタービン部材としての応用を目指して開発されている。これらもまた多

くは金属と組み合わせての使用が前提となっている。

セラミックスの接合方法は極めて多いが、その多くはまだ研究段階にあると言える。接合法を分類すると表1のようなになる。

2. 機 械 的 接 合

金属では溶接やろう接と共に螺子止めなどによる機械的な接合が広く行われている。この方法はかなり局部的な力が加わるが、変形による応力緩和がセラミックスでは期待できないので、特にセラミックス同士の直接の接触では、この応力集中が起こらないように精密な加工を必要とする。他の材料、例えば金属材料との接合では金属螺子止めのほかに、焼きばめが多用さ

表1 セラミックスの接合法

方 法	一 般 的 特 徴
機械的接合	精密加工を要する 気密性に欠ける
接着剤	実施容易 低コスト
有機系接着	耐熱性に劣る 気密性も問題あり
無機系接着剤	耐熱性に優れる
ブレージング(ろう接)	強度、耐水性などで劣る 高温プロセスを要する
金属系ろう材	強度、気密性に優れる 雰囲気調整を要する 活性金属法などの金属溶剤やメ タライズ
非金属系ろう材	多くはガラス相を含む 低融ガラスなどの酸化物溶剤
固相接合	高温、高圧プロセスを要する 強度、耐熱性に優れる
溶 接	熱応力の回避、設備費が大

* 原稿受付 昭和63年4月30日

** 大阪工業技術試験所（池田市緑ヶ丘1-8-31）

れている。セラミックスは圧縮力に強いので、熱膨張の大きい金属材でセラミックスを囲む焼きばめとなる。

高温ガスタービン用部材、たとえばタービンロータのセラミックス化が考えられているが、発電プラント用などの大出力のものではセラミックス製タービン翼を金属ロータにクリスマスツリーを介して取り付けることになる。この際の接合も機械的なものであり、回転時の遠心力で翼が固定されることになる。クリスマスツリーなどの接触部分での応力集中を避けるために緩衝材を入れる方が良いとされる。その他、セラミックパイプの接合ではガスケットがシールのために用いられ、これは又、緩衝材の役目を持っている。

3. 接着剤による接合

接着剤として金属系のはんだ類を除けば、有機系と無機系の接着剤がある。

有機系の接着剤は極めて多くの種類が市販されており、セラミックスに限らず、一般の工業材料を始めとして各種用途の材料の接合に広く用いられている。ファインセラミックスの特長の一つは優れた耐熱性であるが、この主要な用途条件である高温での接合強度は本質的に望めないものの、容易に実施でき、常温付近での使用には適しているので機能性セラミックス、あるいはセラミックスの硬さ、耐摩耗性、耐食性を利用した常温での用途に使用できる。

耐熱性が要求される場合には無機系の接着剤が用いられる。接合強度、耐水性、気密性に難があるが、常温～300°C程度で接着固化でき、また通常1000°C以上の、中には2000°Cを超える耐熱性の接着剤もある。接着強度は小さい。

これらの無機系接着剤の多くはアルカリけい酸塩やりん酸塩などの結合剤と硬化剤及び充てん剤を混合したスラリー状のものである。接着のほかに金属などの耐酸化、耐食、耐摩用のコーティングにも用いられている。結合剤と硬化剤だけによる接着では体積収縮が大きいので、固体成分の体積比率を増し、耐熱性を向上させると共に被接着材に合わせて接着層の熱膨張率を調整するために、充てん剤が加えられる。これらは結合剤との反応性の低いシリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニアといった耐火性の粉末である。

4. ろう材による接合

この方法は接合しようとする材料の間に高温で溶融するろう材（金属あるいは非金属）を置き、加熱して接合するもので、接合を確実にするため加圧すること

もある。また金属材との接合ではセラミックスの表面を金属化（メタライズ）し、銀ろうなどを用いて接合することも含まれる。この方法による接合ではかなり過酷な使用条件に耐えるものが多く、気密性であり、優れた方法の一つである。最近では非酸化物系セラミックスを対象とした接合法の研究が盛んである。

4.1 活性金属法による接合

金属材料の接合に広く用いられている Pb-Sn 系はんだや銀ろう、銅ろうなどは、その溶融体はセラミックスをほとんど濡らさず、接合できない。ガラスやセラミックスを濡らし、接合できる Pb-Sn 系はんだを改良したろう材があるが¹⁾、耐熱性はない。ある程度耐熱性があり、また強度も大きいものとして、いわゆる活性金属法がある。

活性金属法はセラミックスと反応しやすい、すなわち結合しやすい Ti や Zr などの金属あるいはこれらを含む合金をろう材として用いる方法で、後で述べる Mo-Mn 法によるメタライズではほとんど接合強度が得られない高純度のアルミナやサファイアに対しても適用できる。金属自身はかなり高融点（Ti：約1800°C、Zr：約1700°C）であるので、通常は銀や銅、ニッケルなどとの二元系あるいは三元系などの合金の形で用いられる。共晶組成では融点が低くなり、使用しやすくなる。

これらの合金箔あるいは粉末をセラミックスとセラミックスあるいは金属材との間に置き、液相ができる温度（約900°C）以上に加熱して接合する。この際、金属材及びろう材の酸化を避けるため、高真空中あるいは高純度不活性雰囲気中での加熱が必要である。

アルミナセラミックス（純度94%）とニッケルの間に Ti と Ni, Ag の箔を置き、Ar 雰囲気中、1000°C に加熱して得られた接合界面の元素分布が調べられているが、アルミナ側の界面では Ti が選択的に集まり、中間層が形成されていることが分かる²⁾。接合強度は1.4 kgf/mm²と報告されており、気密な接合ができる。この系の合金のほかに、Ti-Cu-Ag、Ti-Cu-Be、Ti-Ag-Be、Zr-Ni や Zr-Cu-Be などがある。

非酸化物系セラミックスに対してもこの活性金属法による接合法が研究されており³⁾、中には数十 kgf/mm² もの接合強度が報告されている。また実際に自動車エンジンの過給用のタービン翼車として窒化けい素セラミックスが採用され、翼車と金属製回転軸の接合には活性金属法が採用されている。このセラミックタービンの実用化は材質、製造法、翼車の形状、また保証テスト法などの開発の結果である。接合部における温度については約450°Cと推定され、共晶温度が

図1 セラミックス製翼車と回転軸の接合⁴⁾

900°C程度のろう材接合で十分耐えるものと思われる(図1)。

4.2 メタライズ法による接合

セラミックスの表面を何らかの方法で金属化すれば、金属材とは通常の金属ろうで接合できる。金属層を形成させる方法として、蒸着、めっきなどがあるが、高強度接合を目的とした場合、金属あるいはそれと酸化物などの混合物を高温で焼き付けるのが一般的であり、アルミナなどの酸化物セラミックスに対するMo-Mn法が有名である。MoやWを用いるので、高融点金属法とも言われる。アルミナセラミックスのメタライズには15~20%のMnを含むMo粉末を塗布し、加湿した水素雰囲気中で1300~1500°Cに加熱してセラミックスと強固に焼き付いた金属モリブデン層を形成させる。雰囲気中の水分は高温でMnや一部のMoを酸化させる役割を持つ。生じたMnOはアルミナ中のSiO₂と反応してガラス相を形成し、Mo金属層の結合を助ける⁵⁾。通常、このモリブデン層にニッケルめっきを施した後、金属材(コパールなど)と銀ろう付けされる。接合強度はアルミナセラミックス中の不純物、特にSiO₂の量によって影響され⁶⁾、SiO₂の量が多い程メタライズが容易である。アルミナ純度が高くなるとメタライズは困難となる。

非酸化物系のセラミックスについてもMo, Mn, Wなどと各種酸化物の混合物を用いてメタライズする方法が開発されている。メタライズ剤の組成の例を表2に示す。

メタライズ剤として銅を含むものも考えられている。アルミナなどの酸化物ではCuの融点以下、Cuと

Cu₂Oの共融点以上に加熱することにより直接金属銅を接合する方法がある。また銅化合物を焼き付ける方法もある。例えば、硫化銅とカオリンの混合物を空气中で焼き付けた後、表面を還元することによりメタライズすることになる⁸⁾。この方法は実施容易なことが特長である。

4.3 酸化物系ろう材による接合

ろう材として酸化物を用いるもので、ガラス質のもの及び結晶質のものがある。前者として代表的なろう材は成分にPbOを含む低融ガラスがあり、電子材料セラミックスの封着に広く用いられている。耐熱性が要求される場合はCaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂系などの高融点結晶性ろう材がある。

非酸化物セラミックスに対してもAl₂O₃-SiO₂、Al₂O₃-MgO-Y₂O₃系など、またこれらとSi₃N₄との混合系が試みられている⁹⁾。これらの中で、Si₃N₄-La₂O₃-Y₂O₃-MgO系では1600°C加熱による窒化けい素に対して50 kgf/mm²の曲げ接合強度が報告されている¹⁰⁾。La₂O₃、Y₂O₃、MgOは窒化けい素の焼結助剤として有効な成分である。同じ観点からLa₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃系も有効と言われている¹¹⁾。非酸化物の接合剤としてCaF₂を含むものがある¹²⁾。高温でCaF₂の分解反応によって発生するふっ素がセラミックス表面を侵し、酸化物ろう材の結合性を良くすることによってと思われる。このような焼結助剤系を始めとする酸化物、非酸化物を用いたろう材接合はファインセラミックスの接合の有力な手段であると思われる(図2)。

5. 固相接合

高温で液相を作ることなく接合する方法で、直接材料を突き合わせる場合と中間に適当な介在層(多くは同材質の粉末など)を置く場合に分けられる。後者の場合は介在層によっては一種のろう材法とも言える。圧力も併用される場合が多い。

直接接合は他の材料を用いないため、本質的に耐熱性が良く、強度に優れた接合ができる。しかしこのためには材料の融点近くまで(少なくとも焼結やクリープの起こる温度)加熱することのほか、接合を助ける

表2 非酸化物セラミックス用メタライズ剤⁷⁾

組	成
A	Mb : 77.0%, Mn : 9.7%, SiO ₂ : 9.7%, CuO : 1.0%, TiO ₂ : 2.6%,
B	W : 77.0%, Mn : 9.7%, SiO ₂ : 9.7%, Fe ₂ O ₃ : 1.0%, Al ₂ O ₃ : 2.6%,
C	Cr : 77.0%, Si : 9.7%, SiO ₂ : 9.7%, B ₂ O ₃ : 1.0%, Na ₂ O : 0.6%, MgO : 2.0%
D	Ta : 60.0%, Ti : 15.0%, Mn : 11.7%, SiO ₂ : 9.7%, CuO : 1.0%, TiO ₂ : 2.6%
E	Mb : 50.0%, Ti : 11.7%, Si ₃ N ₄ : 25.0%, SiO ₂ : 9.7%, CuO : 1.0%, TiO ₂ : 2.6%

図2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系による窒化けい素の接合強度¹⁹⁾ (1600°C, Ar 雰囲気加熱)

図3 窒化けい素同士の接合強度¹³⁾

図4 アルミナ同士の接合強度¹⁴⁾

ために圧力を加える必要があるので複雑形状品に適用することは難しい。加圧法として HIP が、また超高压装置を用いた接合研究が行われている (図3, 図4)。

直接接合の条件の厳しさを緩和するため、あるいは

異質材料間の物性差を補償するために介在層を利用する。例えばアルミナ-鋼などの接合が試みられているが、熱応力緩和のために適切な介在層の選択がなされている¹⁵⁾。高温強度は望めないが、介在層として Al などの低融点金属も応力緩和に効果があると思われる。

6. 溶 接

金属と同じようにセラミックス同士を溶接できれば、接合部は固相接合と同じく同質であるために、強度、耐熱性に優れた接合となる。しかし、熔融-凝固の間に接合部の組織が母材と異なるであろうこと、局部的な加熱であるので熱応力あるいはひずみの対策が必要である。

熔融法として、アーク、レーザ、電子ビームなどが考えられ、セラミックスの溶接が試みられているが、まだ研究段階である。今後の発展に期待したい。なお、窒化けい素などの融液ができないセラミックスについては接合剤を用いた溶接が試みられている¹⁶⁾。

7. 接合における課題

接合においては界面の結合状態や反応性などいろいろな課題があるが、ここでは濡れ性と熱応力について述べる。

7.1 濡 れ 性

接着剤やろう材による接合は固相-液相系であるので、強固な接合を得るためには固-液間での良好な濡れ性が必要である。すなわち、固-液界面で何らかの反応なり結合が起こらねばならない。例えばセラミックスとの親和性の強い、反応しやすい Ti などが濡れ性を良くするために金属ろう材に加えられる。金属材の表面をあらかじめ酸化しておくのもろう材の濡れ性を良くする効果がある。また、雰囲気も濡れ性に大きく影響する。

7.2 熱 応 力

異種材料を接合するときの最大課題として熱膨張挙動のミスマッチから生じる応力がある。多くの場合、高温に加熱されて接合されるので、熱膨張の差があれば冷却時あるいは高温使用時に接合部に応力が発生し、接合部で剥離したりセラミックス部で破壊することになる。

従って、この熱応力をどのように緩和するか、接合構造を考えることがこの不整合接合で重要である。有限要素法による解析が接合部とその近傍の応力分布を少なくとも定性的には知ることができ、その結果として、例えば、アルミナ-鋼の接合などで介在層の選択に

有効に利用され、多数回の加熱、冷却に耐えている¹⁷⁾。この応力緩和を目的とした介在層として W などの硬くてセラミックスと熱膨張の近いもの、あるいは銅やその複合体¹⁸⁾などの緩和用の材料が考えられている。

8. お わ り に

以上、知識の狭さのため十分ではないがファインセラミックスに適用できる接合法について述べた。セラミックスの接合については、高塩による詳細な解説がある¹⁹⁾。このほかに蒸着や CVD、溶射といった膜を形成させる方法、またキャストボンディング、摩擦圧接などの接合法が研究されている。

現在のところ、実用化されている接合法は接着剤法、活性金属法及び Mo-Mn 法程度である。ファインセラミックスの応用範囲の拡大のためにも、より高性能の接合法、技術の開発、確立が望まれる。また実用化にはコストなども考慮に入れる必要があると考えられる。

文 献

- 1) 野牧耕二：ガラス、セラミックスと金属の接着、セラミックス, 15 (1980) 411.
- 2) 高塩治男：Ti-Ni-Ag ソルダを使用した活性金属法によるアルミナセラミックスとニッケルとの封着、窯業協会誌, 84 (1976) 594.
- 3) 田中俊一郎：非酸化物系セラミックスと金属の接合、素形材, 76, 10 (1985) 36.
- 4) 過給の応答性高めた新顔続々登場——新素材, 新機構など 5 つの工夫, 日経メカニカル, 12/2 (1985) 53.
- 5) 高塩治男：Mo-Mn 法によるアルミナ・セラミックスと金属との封着、窯業協会誌, 79 (1971) 330.
- 6) J. R. Floyd: Effect of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bond Strength, Amer. Ceram. Soc. Bull., 42, (1963) 65.
- 7) 特開昭 55-51777: 57-47787: 58-99184 など.
- 8) 特開昭 61-86488: 61-146778: 61-215280 など.
- 9) 高塩治男：ファインセラミックスの接合技術, 工業材料, 32, 7 (1984) 33.
- 10) 玉利信幸, 八木崇晴, 江畑義弘, 樋端保夫: $Y_2O_3-La_2O_3-MgO-Si_3N_4$ 系接着剤を用いた窒化ケイ素相互間の接着, 窯業協会誌, 93 (1985) 154.
- 11) 山崎 繁, 北川 満, 高津勝美, 末広好伸: $La_2O_3-Y_2O_3-Al_2O_3$ 系接合材による Si_3N_4 の接合, 窯業協会誌, 94 (1986) 102.
- 12) 江畑義弘, 木下 実: フッ素化合物を用いたサイアロンの接着法, 窯業協会誌, 90 (1982) 714.
- 13) S. Kanzaki and H. Tabata: Diffusion Joining of Silicon Nitride Ceramics, 窯業協会誌, 91 (1983) 520.
- 14) 杉田忠彰, 油谷喜三郎, 上田完次: 焼結アルミナの高温拡散接合(第 2 報), 接合強度評価と微視的組織, 粉体及び粉末冶金, 32 (1985) 90.
- 15) 菅沼克昭, 島田昌彦, 岡本 平: セラミックスの固相接合, セラミックス, 18 (1983) 112.
- 16) M. Kohyama, T. Nishi, N. Tamari, M. Kinoshita and Y. Ebata: Electric Discharge Welding of Ceramics, 窯業協会誌, 94 (1985) 1197.
- 17) 岡本 平, 菅沼克昭: 新しい固相接合技術(熱応力の問題), 素形材, 76, 8 (1985) 33.
- 18) 岡村久宣, 宮崎邦夫, 松坂 嬌, 志田朝彦, 浦 満, 奥尾隆保: SiC セラミックスと金属との接合法及びその熱的特性, 溶接学会界面接合委員会資料 IJ-4-85 (1985).
- 19) 高塩治男：ファインセラミックスの接合技術とその応用, 工業材料, 34, 8 (1985) 26.

学 術 白 書 発 表

日本学術会議(近藤次郎会長)では、このほど標記の「日本の学術研究動向」という白書を発表した。

これは人文・社会科学、自然科学にわたる学問分野について、研究の現状や将来の展望をまとめたものである。

それによると、日本の研究レベルは世界的にみて高い水準にあると自認しながらも、明治以来の「富国強兵」的な雰囲気がいまだに続き、自然科学と人文・社会科学の間に格差を生み、自然科学でも実学を優先させる日本の偏りを自己評価している。

同白書は、研究者や学術団体のアンケートと同会議の 7 部門、71 専門分野の総括から成っている。

総括には各分野の自信や不満、問題点が記されている。全般的には、人文・社会科学系は、国際化の遅れが目立ち、研究費の乏しさを訴える声が強い。しかし、今後への意気込みは強い。これに対し自然科学系は、日本の先端技術を支えている自信が感じられるが、国民の期

待する「ノーベル賞級」の独創的研究は弱く、制度面も独創的研究に向かないとしている。

各部門の概要つぎのとおり。

【理 学】 研究水準は国際的にみても高いが、満足なものではない。欧米で隆盛をみせている研究テーマに群がり、欧米で開発された研究法を応用して、やや追従的ながら効率的に多くの成果を上げようとする傾向がみられる。そのため、先駆的で独創性が高い研究は少ない。

大学における環境条件は、日本社会の他の部分に比べると、全く恵まれていない。先端技術分野では、大学が関連企業に研究設備面で立ち遅れている。企業の求人意欲が強く、優秀な若手研究者を大学に確保するのが難しくなっている。

わが国の学術研究は産業に関連する研究に偏っている。基礎科学への国の投資は相対的に下がっている。

(p. 1271 へ続く)