CURRENT TOPICS IN JOINING CERAMICS TO METALS

セラミックスと金属の接合における最近の研究

M a s a a k i N a k a *

*Welding Reserch Institute, Osaka University,
11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567, Japan. TEL 06-877-5111
(Recieved, 4 Aug. 1989)
(Accepted, 5 Nov. 1989)

Application of ceramics needs to join ceramics to metals. The addition of active element such as titanium which reacts with ceramics necessitate for applying filler metals to join ceramics to metals. Several methods such as amorphous active filler metals method, molten aluminum method and ultrasonic brazing method are described. The filler metals for joining ceramics to metals have to the high chemical reactivity and the ability to relax the thermal stress in the ceramic/metal joints.

Key Words: joining, ceramics, amorphous alloy.

1. 緒言

セラミックスは高温強さや耐食性に優れ、将来の構造材料として注目されている。しかし、このセラミックスは靱性がいまひとつ低い、このため脆く、使用中に破壊に至る場合があろう。このセラミックスの脆性を補うには従来より信頼性の高い金属との複合化、すなわち接合を行って使用することが考えられる。

セラミックスは金属と結合様式がまったく異なり、イオン結合または共有結合性より成り立っているため、金属同士の接合とは異なった考え方・方法がセラミックスの接合では必要とされる。Fig.1に主なセラミックス・金属接合法を示した。接合のために金属の利用する状態として気体、固体、液体の3状態を利用する。

第一は、気体より金属をセラミックス上に付着させる蒸着やスパッタリングを利用する気相接合方法である。

第二は、固体同士を高温・高圧で拡散・反応させ接合するホットプレス法、粉末同士を高温高圧ガス中で加熱するHIP法、超真空中で固体同士を軽く接触させ接合する超高真空常温度接合方法、通電性セラミックス同士に電流を流し、そのジュール熱で加熱接合する通電法、セラミックスと金属を互いに回転させ接合する摩擦圧接、などを含む固相接合方法である。

第三は、溶融合金とセラミックスを反応させ接

合する真空ろう接法、金属ペーストを溶融焼き付ける方法などを含むろう接方法、その他機械的に締め付ける方法など各種の方法がある。これらの方法は用途により使われ方が選ばれる。

2. セラミックス・金属の接合

2-1. アモルファス活性金属法

従来は Al_2O_3 酸化物セラミックスに対する研究が主であったが、耐熱性に優れるSi基セラミックスとして炭化ケイ素SiCや窒化ケイ素 Si_3N_4 が現れ、これらセラミックスに対する研究が必要になってきている。

Gas joining method:
vaporization, sputtering

Solid state joining method:
hot pressing,
HIP applying high voltage or DC current,
ultra high vacuum joining

Brazing method:
paste, vacuum brazing,
ultrasonic brazing

Others:
mechanical joining

Fig. 1 Methods of ceramics to metals.

Table 1 Physical properties of amorphous Ti-based alloy fillers.

	Nominal Composition(at%)			Liquidus temperature(K)
	Ti	Cu	Ni	
Cu ₆₆ Ti ₃₄	34	66	—	1,148
Cu ₅₀ Ti ₅₀	50	50	—	1,248
Cu ₄₃ Ti ₅₇	57	43	—	1,228
Ni _{24.5} Ti _{75.5}	75.5	—	24.5	1,228

一般的には溶融金属はセラミックスに対するぬれが悪くセラミックスの接合には用いられない。すなわち、セラミックス・金属接合用合金ろうとしてはチタン、ジルコニウムなどセラミックスと反応する活性金属を含む必要がある1)。これは活性金属法と言われているが、合金ろうへの活性金属の供給方法としては、純金属の粉末同士、純金属の箔同士、またはTiの芯線をCu—Ag合金で包んだ複合線などが用いられている2)。

著者により製作されたアモルファス活性金属ろうは、その柔軟性、均一性を利用するものとして注目される3～8)。Table 1に著者らが作成したTi系アモルファス合金ろうの組成、液相温度、厚さを示す。合金ろうの厚さは約45μmであり、幅約10mmである。

アモルファス合金ろうの特徴を大別すると、2つがあげられる。

- ①アモルファス構造に由来する変形機構のため、靱性が高く、曲げや一定形状に打ち抜くことができる。たとえば従来Ti系ろう合金の場合、高濃度Ti系ではもろい金属間化合物が存在するので粉末が用いられるが、接合にはバインダを用いるため接合部に形成されるボイドの原因になり、接合体強度低下の原因になる。
- ②アモルファス合金は一種の固溶体であり、組織は均一のため、ろう相内は均一化が容易で良好な接合が得られる。

アモルファスTi基合金ろうを用い、Al₂O₃、Si₃N₄、SiCなど各種セラミックスと金属またはセラミックス同士の接合が行える。

Fig.2はアモルファスCu—Ti合金を用い作成された接合体の耐熱性を示す。Kovar (Fe—29Ni—17Co)合金はAl₂O₃に熱膨張係数が近く、Al₂O₃/Kovar接合体の強さはAl₂O₃/Cu接合体より高い値を示す。すなわち、セラミックスに近い熱膨張係数を示す金属は接合体に冷却後発生する熱応力を緩和するため、高い接合強度を与える。

Fig. 2 Elevated temperature strength of ceramic/metal joint with amorphous Cu-Ti filler metal.

低膨張金属の有用性はSi₃N₄と金属の接合でも示される。Fig.3は各種のSi₃N₄/金属接合体の強さと金属の熱膨張係数との関係を示している。より低い熱膨張係数を持つスーパーインバー、インバー合金では、接合体中の熱応力が緩和され、より高い接合体強度を示す。

接合機構

アモルファス合金中のTiは接合中にAl₂O₃と反応して界面にTiO₂中間酸化物を形成するとともに、TiがAl₂O₃側に僅かに固溶した(Al, Ti)₂O₃固溶体も形成する4)。

窒化ケイ素と合金中のTiは反応して界面にチタン窒化物、TiNが形成される。また、同時に形成された遊離SiはCuと反応して銅シリサイドが形成されるか、チタンシリサイドが形成される。これらの反応を次式に示した。

$\Delta G^0 = -639 + 0.652T \text{ (kJ/mol)}$

$\Delta G^0 = -130.9 + 0.152T \text{ (kJ/mol)}$

界面に形成されるTiNの成長の活性化エネルギーは203kJ/molである。

Fig. 3 Strength of Si_3N_4 /metal joint with amorphous Cu-Ti filler plotted against $\alpha \cdot E$ of metal.

Fig. 4 Strength of Si_3N_4 /metal joint with Al, Al-4Cu fillers plotted against $\alpha \cdot E$ of metal.

2-2. 溶融アルミニウム法

活性金属以外にセラミックスと反応する金属としてはAlがある9)。アルミニウムのセラミックス接合用ろう合金としての利点は2つあり、第一はセラミックスとよく反応するがその反応量は少なく、接合材としては都合がよいこと9)。さらに第二は、アルミニウム自体は柔らかく、接合体中に発生する残留応力を緩和することである。

Al/Al₂O₃、Al/Si₃N₄系とも界面の中間相はかなり薄く、Al/Si₃N₄系ではAlN型サイアロン(Si-Al-O-N)の微細粒が1473K、3.6ksで約1μmの厚さで形成されている10)。Alに4%Cuの添加によりぬれの改善、および接合強さの著しい改善が認められる11)。Al、Al-4Cu合金ろうをもちいて、Al₂O₃または、Si₃N₄をメタライズ化後、Al用ろうをもちいて構造用Alとの接合が行える他、各種金属との接合が行える12,13)。Fig.4にはAl、Al-4Cu合金ろうを用いて作成された各種Si₃N₄/金属接合体の強さと金属の熱膨張係数・弾性係数の関係を示す。熱膨張係数の小さいTi、Nb金属がより高い接合体の強さを与えることがわかる。

2-3. その他の接合法

超音波印書加法

Pb-Snはんだを基本としてZn、Sbなどセラミックス、ガラスと反応を起こしやすい成分を添加し、超音波を印加する方法14)、Zn-Al基合金に超音波を印加する方法がある15)。Fig.5にはその超音波ろう接法を示してある15)。まえて、Al₂O₃をZn-Al合金で超音波メタライズ化(a)後、銅と接合するものである(b)。超音波印加の効果はセラミックス表面上の気体を取り除くことにより溶接合金のぬれを促進し、これにより接合がおこなわれる。

酸化物利用法

セラミックスと金属の接合の場合、その中間の界面には新たな酸化物が形成され、界面構造は金属/中間酸化物/セラミックスの遷移構造となっている。

この中間酸化物をうまく接合中に形成させてやれば接合に応用できる。著者らによれば16)、弱酸性雰囲気中で純銅箔をはさみ、アルミナ/炭素鋼接合体が制作されている。界面にハーシナイト(FeAl₂O₄)中間酸化物が形成されている。接合機構は文献で与えられるごとく、他の酸化物(Cu₂O、FeO)に比べ、ハーシナイトの形成が容易であることが示される15)。

(a) Metallizing
with Zn-Al alloy

(b) Joining

Fig. 5 Ultrasonic brazing of ceramic to metal.

3. セラミックス／金属接合での問題点

接合体中のセラミックスに発生する引張残留応力は次式で与えられる。

$$\sigma_i = A_i \Delta \alpha \Delta T \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 A は弾性係数 E 、およびポアソン比に関わる係数である。さらに、

$$\Delta \alpha = \alpha_{metal} - \alpha_{ceram} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta T = T_{joining} - \alpha_{room} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $\Delta \alpha$ 、 ΔT はそれぞれ熱膨張係数および接合温度と温室の温度差である。(3)式はより残留応力を下げるには、 A_i 、 $\Delta \alpha$ 、 ΔT のいずれかを小さくしてやればよいことがわかる。したがって、その方法は次のいずれかである。

- ① $A_i \rightarrow$ 小；軟質金属を中間層として用いる。
- ② $\Delta \alpha \rightarrow$ 小；低膨張金属を中間層として用いる。
- ③ $\Delta T \rightarrow$ 小；接合温度を下げる。

①の方法に対応するのがAlをセラミックス・金属の中間層として用いる。②の低膨張金属としてコパール、インバー合金が用いられる。③の方法に対応するものは超音波印加方法である。

4. 結言

セラミックスの応用範囲を広げるには金属との接合が必要となる。ところが両者は物理的性質がまったく異なるため従来の単に溶融合金を中間に介して接合できず、両者の間にはセラミックスとよく反応する活性金属を含む合金やアルミニウム合金を用いる必要がある。セラミックスに対する金属の科学的性質の解明が重要となってくる。

他方、セラミックスは合金にくらべ熱膨張係数が小さく接合後、接合体中に両者の熱膨張差に由来する残留応力が発生するのでこれを緩和する必要がでてくる。すなわち、接合に用いられる金属、合金は科学反応に優れた二面性を持たねばならない。したがって、セラミックス・金属合金接合方法の研究もこの両者の性質を考慮しながら行われよう。

References

- 1) M.Naka, T.Tanaka and I.Okamoto, J.High Temp. Soc., 11(1985)218.
- 2) D.Berger, Welding J., 61(1981)25.
- 3) M.Naka, K.Sampath and I.Okamoto, Engineering Application of Ceramic Materials, ASM, (1985) 205.
- 4) M.Naka, K.Asami and I.Okamoto, Quaternary J. Welding Soc., 4(1986)43.
- 5) M.Naka, T.Tanaka and I.Okamoto, J.High Temp. Soc., 12(1986)81.
- 6) M.Naka and I.Okamoto, Materials Science and Engineering, 98(1988)407.
- 7) M.Naka, M.Kubo and I.Okamoto, J.Mater.Sci., Letters, 5(1986)855.
- 8) M.Naka, Joining Technology of ceramics to metals, College of Welding, Welding Soc., 1987, 53.
- 9) M.Naka, M.Kubo and I. Okamoto, J.Mater.Sci., Letters, 6(1987)965.
- 10) M.Naka, M.Kubo and I.Okamoto, J.Mater.Sci., Letters, 5(1988)696.
- 11) M.Naka, M.Kubo and I. Okamoto, J.Mater.Sci., 22(1987)4417.
- 12) M.Naka, U.Hirono and I.Okamoto, Quaternary J. Welding Soc., 5(1987)93.
- 13) M.Naka, M.Kubo and I.Okamoto, Abstract of Autumn Meeting, Japan Inst. Metals, 1986, 131.
- 14) K.Momaki, Kotai Butsuri, 10(1975)49.
- 15) M.Naka, M.Maeda and I.Okamoto, Abstract of Spring Meeting, Welding Soc., 40(1987)208.