複合材料講座

セラミックスと金属の接合

I. 接合における界面の問題

石 田 洋 一*

1. はじめに

新素材として、その利用が期待されているニューセラミックスは重要な未解決問題として、靱性不足を抱えている。変形にともない強度が向上するという金属ではあたりまえの、この力学的性質は結合の性格に由来するものだけに、セラミックスにこれを付与することは容易でない。そこで金属と貼り合わせて、複合体全体として、この性質をもたせることが、まずは当面の解決策として期待されている。セラミックスと金属の接合が、ここ数年、急に注目されている¹⁻³⁾のはこのためである。一般に材料の諸問題において界面の問題は母相や表面のそれとくらべてつねに副次的な位置を占めてきたとおもう。材料の性質を支配するのは、おもに母相のそれであって、粒界破壊とか、通常は破壊が起こらない応力範囲で環境が苛酷なため生ずる脆性破壊とか、特殊な場合において界面の役割が主役として研究されてきた。界面の存在が主題である複合材料においてすら、このことは例外でなく、研究の中心はあくまで複合則であり、複合相の分散度であり、結局、複合した母相の性質を扱うものであった。接合問題に至ってはじめて、界面が主役というか、界面の議論なしにはすまされない課題に出会った感じである。永年、界面構造を研究のテーマとしてきた筆者がこの課題を気に入っている一つの理由はここにある。

問題は、しかし決して容易でない。異物質界面であることによって生ずる問題は基礎的にみても数多い。原理的にはヤング率、熱膨張率、導電性、誘電率等、すべての物性のちがいとなって派生し、界面化学反応がこれに追いつけをかける。結合の性格が異なり、したがって物性が大幅にちがうセラミックスと金属の接合では、これらの問題がなにかにつけて顕在化しやすい。このため

接合技術の開発にあたっては対応すべき問題の数が多いというところが、まず問題となる。

これらの諸問題を体系的に扱うのは経験の浅い筆者の手に余る。まずは問題となっている項目をあげるにとどめ、次の章からは問題を絞り、界面構造の側に着目して記述することをお許しいただきたい。

2. 接合界面の性質と諸問題

今後、範囲の拡大が予想される接合界面の諸問題を体系的に扱うには界面の性質を枠組とした分類が便利である。ここでは力学的性質、物理的性質、化学的性質という三つの項目にわけて記述することにする。セラミックスと金属の接合の場合には接合強度、すなわち力学的性質が直接の問題となるが、これには熱膨張率、熱伝導度などセラミックスと金属との間の物理的性質の差が強く影響する。つぎに接合面上に生成する界面層の性質が接合強度を支配するものとして重要である。これは化学的性質としてまとめて記述されるべき項目であろう。ここではセラミックスと金属の接合において現在問題とされていることだけに絞って言及する。

2.1 力学的性質

ひとくちに接合界面の強度といっても、この表現に適当な力学的因子の定義にはまだ問題が残されている⁴⁾。これは評価法の問題でもある。おもに問題となるのは、もちろん界面に垂直な方向の引張り強度であるが、これがセラミックス自身の強度向上に伴い目標値の上昇となって顕在化していることが問題である。現在、この引張り強度に最も強く影響しているのは次項に述べるセラミックスと金属の熱膨張係数差に由来する熱応力で、両者の弾性係数差や金属の延性が重要な因子となって影響している。結局、両者の応力・歪曲線に現われる弾性・塑性・高温クリープ特性そして将来は熱疲労特性まで含めた力学的諸性質がすべて問題となってくる。これらの知識を総動員し計算機の力を借りた破壊の力学と、これ

* Yoichi ISHIDA: 東京大学生産技術研究所 (106 東京都港区六本木 7-22-1)

にもとづく界面層の設計が、ここでは要請されているわけ、接合は近年の工学の流れである総合的研究に適した課題ということができよう。中間緩和層を設け、セラミックス中に引張り応力が集中する場所をつくらないようにする研究など、この流れに沿った研究が精力的に行なわれている⁵⁾。

2.2 物理的性質

セラミックスと金属という物性の異なる材料を貼りつけることによって生ずる物性的諸問題のうちで当面、最も深刻なのはなんといっても熱膨張係数差である。これによって界面周辺に熱応力が生じ、それが割れを引き起こすことがセラミックスと金属の接合の緊急課題となっている。図1はおもなセラミックスと金属の熱膨張曲線を示したものである⁶⁾。金属の熱膨張係数がセラミックスのそれより一般に大きいのは結合の本質に由来するだけに、この問題に対する根本的対応は容易でない。Invar, Kovar など熱膨張係数の低い金属材料の利用が試みられている⁷⁾が、これは磁気変態など温度範囲のある現象にその起源を求めているから、すべての温度範囲にわたって熱膨張率が低いわけではないという弱点がある。現在、基本的には金属側の延性を利用してこれに対処している。これは転位の運動を伴う非可逆的プロセスだから、将来、熱疲労など使用中の強度劣化の問題となって浮上し、再検討が必要とされる可能性が大きい。可逆性があるプロセスとして金属のマルテンサイト型相変

態を利用することも行なわれている⁸⁾が、これもまた温度範囲が限定される。高温側では超塑性を利用して熱応力緩和を行なわせることもできる。これも組成や温度範囲が限定されるのがつらいところである。ただし細粒型超塑性の場合、界面上に微細粒層を設計するプロセスだから、低温側では強度向上をもたらす点で魅力がある。これとは反対に金属側を単結晶にして、熱膨張係数の異方性など結晶のもつ特性を利用する手もある⁹⁾。立方晶金属では熱膨張率の異方性は使えないが、銅合金のように弾性定数の異方性が大きい材料では、これにより熱応力を1/3程度、引き下げることができる。破壊は局所的に熱応力の高い場所の存在につよく影響されていると考えられるから、単結晶使用により均質化する効果まで含めると、かなり大きな熱応力緩和効果が期待される。

物理的因子としては、このほかに熱伝導度など直接・間接に接合強度に影響する因子が数多い。接合界面の設計が高度化するにしたがい、これらの問題が浮上してくると予想される。以上の議論は両側の物質であるセラミックスと金属に関するものであるが、接合の場合、接合界面に中間相が生ずることが多く、これが厚いとき中間層自体の物理的性質も無視できない。中間相の生成の影響は次項に界面化学反応の問題として、まとめて取り扱うことにする。

2.3 化学的性質

一般に、高温で二つの、それもセラミックスと金属という性質のまったく異なる物質を接触させるとき、化学反応が生じないのはむしろまれである。銅と酸化銅のように大気中で平衡に比較的近い場合はともかくとして、アルミニウム、鉄、チタンなど酸化しやすい金属は雰囲気との相互作用も考慮しなければならない。高塩は Kingery らを参照して接合を表1のように4種類に分類し、化学反応のまったくみられない接合を一つの項目として示している¹⁰⁾が、これは光学顕微鏡レベルのはなしと解釈するべきであろう。最近 Rühle らは Nb/Al₂O₃ 系でこのような第2相のない接合界面の高分解能電子顕微鏡写真を発表している¹¹⁾が、この結果は諸住ら¹²⁾の観察とく違っている。現在のところ、このく違いがいかなる理由によるものか結論はついていない。もちろん、反応生成相が界面上になくても、広い意味の化学反応がなかったというわけではない。一般に金属はセラミックスとくらべ、他元素の固溶度が大きいから、セラミックス表面を溶解し、侵蝕する。Nb/Al₂O₃ 接合系の場合、ニオブはアルミニウムおよび酸素の固溶度が大きいから、接合面ではアルミナの溶解が生じている¹³⁾。アルミナの溶

図1 おもなセラミックスおよび金属材料の熱膨張曲線⁶⁾

表 1 セラミックスと金属との接合界面状態に関する四つのタイプ (Ar 雰囲気中, 2,073 K (1,800°C) にて)¹⁰⁾

新しい相が明らかに界面で形成されるタイプ	Be-Al ₂ O ₃ , Nb-BeO,	Be-MgO, Ti-MgO,	Si-Al ₂ O ₃ ,	Si-MgO
酸化物の界面が金属により全面的に侵食されるタイプ	Ti-BeO, Ti-MgO,	Ti-Al ₂ O ₃ , Zr-Al ₂ O ₃ ,	Ti-TiO ₂ , Zr-TiO ₂ ,	Ti-ZrO ₂ , Zr-MgO
金属が酸化物の結晶粒界にそってペネトレーションをおこすタイプ	Be-BeO, Be-ThO ₂ , Nb-BeO, Ti-BeO, Ti-ThO ₂ , Zr-ThO ₂ , Mo-Al ₂ O ₃ (2,373 K (2,100°C))	Be-Al ₂ O ₃ , Si-BeO, Nb-ZrO ₂ , Ti-Al ₂ O ₃ , Zr-BeO,	Be-ZrO ₂ , Si-Al ₂ O ₃ , Nb-MgO, Ti-ZrO ₂ , Zr-Al ₂ O ₃ ,	Be-MgO, Si-ThO ₂ , Nd-ThO ₂ , Ti-MgO, Zr-ZrO ₂ ,
界面には変化がみられないタイプ	Ni-BeO, Ni-MgO, Mo-TiO ₂ , Be-BeO, Nb-TiO ₂ , Ti-ThO ₂ ,	Ni-Al ₂ O ₃ , Ni-ThO ₂ , Mo-ZrO ₃ , Be-ZrO ₂ , Nb-ZrO ₂ , Zr-ZrO ₂ ,	Ni-TiO ₂ , Mo-BeO, Mo-MgO, Be-ThO ₂ , Nb-MgO, Zr-ThO ₂ ,	Ni-ZrO ₂ , Mo-Al ₂ O ₃ , Mo-ThO ₂ , Nb-Al ₂ O ₃ , Nb-ThO ₂ ,

解があるためにアルミナ/金属界面は汚染や欠陥が多い旧アルミナ表面ではなくなり、良好な接合を生じているものと解釈されている。アルミナの旧焼結界面にそって優先的に侵食が生じ、ジグザグな界面となることも接合強度に寄与している。このようなスケールの異なる構造の影響については、あとの章で言及する。

一般に界面反応で界面上に液相が生ずるとき、接合面は清浄化されやすいし、反応も加速され、有利である。溶接とのちがいがはっきりしなくなるが、この場合、母相が液化しない低い温度で、組成的理由により接合期に、一時的に液相が生ずる場合を指している。ろう接はすべて、この分類にはいる。界面層がいったん溶けるので、凝固の際、母相と凝固層との間にはエピソードが生じやすい。強度の点からは凝固層の生成が問題となるが、液相の組成を選んで細粒層とすることもできるし、接合後、母相に拡散もさせ、化学反応層を残さないですませることもできる。共晶反応系のように、第三元素を選ばなくても、両者の接触部分に液相が生ずる場合、ただ高温で接触させればよいので便利であるが、反応を止める機構がないから、反応生成融体を絞り出すなど、接合の際の反応制御が必要となる¹⁴⁾。

界面上に反応生成物の層が生成されるとき、接合温度あるいは接合時間を横軸にとると、接合強度は極大値を

示すことが一般である。低温度、短時間側の強度低下は良好な接合が行なわれない条件となるので当然であるが、高温、長時間接合側のそれは反応生成相の粗粒化、厚膜化が、この部分の亀裂の長さに関係し、応力集中度をたかめているためと解釈されている。延性のある界面反応層が設計できれば、このような問題はないけれど、一般に反応生成相は金属のような延性をもたないから、亀裂発生場所となり、したがって接合には反応生成層の制御が重要な課題となる。これはしかし、界面組織の問題といえる。界面の性質はいずれも、どのような組織が界面近傍にあり、どのような構造の界面が生成しているかに、つよく影響される。次章に界面構造の問題として、まとめて紹介することにする。

3. 接合方法と界面構造の諸問題

セラミックスと金属の接合には次号以下の各解説が詳細に示すであろうように、かなり多様な手法がこれまでに開発されている。いずれも前項でふれた界面の諸性質をふまえて設計されたものであり、当然それぞれが異なる界面問題を抱えている。ここではしかし、個々の技法にはふれないで論じ、また界面構造に関連した問題に絞って言及することにする。

まず接合法の分類であるが、これは研究者によりさま

ざまな分類が行なわれ、若干、用語の乱れもないとはいえない。ここでは界面構造の議論に便利のように、直接的接合、表面処理接合、メタライズ接合、ロウ接という四つの項目にわけてとり扱う。後になるものほど界面層は厚く、かつ化学組成的にも大幅な細工がほどこされた接合となる。それについて界面構造の問題も、より複雑なものとなる。

3.1 直接的接合

拡散接合（狭義の固相接合）、爆発接合、摩擦圧接などがこの項目にはいる。界面になにも挿入しないで、ひたすら高温・高圧力を利用して接着してしまう方式であるため、材料の種類・形状などが限定されるが、界面構造的には比較的単純となりやすい。プロセスも単純になりうるし、なによりも化学組成的に単純なため、今後、接合部の耐食性などあたらしい問題が生じてくるとき、有利で将来性に富んでいる。瞬間的ながら融体が生じていることが多いから、必ずしも反応層がないわけではなく、単純なセラミックス/金属界面になっているとは限らないが、セラミックスを構成する諸元素に対する金属側の固溶度が十分あるとき、次章にのべるセラミックス/金属直接接合界面が生成する。

3.2 表面処理接合

イオン注入、プラズマ CVD、スパッタリング、レーザー処理などの手法でセラミックスや金属の表面を化学的、組織的に活性化し、接合を促進するもので、最近の高真空表面処理技術の発展の成果を生かしたものである。前項の固相接合をより低い温度で達成する技法として、その将来性が注目される。この接合の組織的側面は表面層に格子欠陥を導入し、この層の原子拡散を促進するというところにあり、比較的単純であるが、化学的には表面層に生ずる高い濃度勾配が非平衡な反応相の出現を可能にするため、接合面の構造をかなり複雑にする。一般にセラミックス/金属の接合は量的に限定された化学反応を接合界面で起こさせ、旧セラミックス表面層をある程度除去することが必要条件になっているが、表面処理はこのような限定された化学反応を設計する手法として今後が重視される。

3.3 メタライズ接合

表面塗布・熱分解など、なんらかの方法でセラミックスの表面に薄い金属層を生成させ、ついでこれと金属材料とを接合させるという2段階プロセスである。

硫化銅法、炭酸蝕法など酸化物系セラミックスには大気中で酸化物と金属との自由エネルギー差の小さい貴金属を用いた雰囲気制御を必要としない接合法が開発され

ている¹⁵⁾が、最近注目されている非酸化物系セラミックス；SiC や Si_3N_4 には、これでは十分でない。活性金属法、Mo-Mn 法など、もっと反応性に富む方法がとられている¹⁶⁾。これはセラミックス表面層上に金属層を形成させるまえに、ある程度セラミックス表面層を侵食することが接合の前提条件として必要なためであろう。で上がる界面は設計されたセラミックス/金属界面と金属/金属界面の2層構造となる。後者は単純であるが前者は反応生成物が微結晶粒となって介在していたり構造的には複雑になる。一般に界面構造的裏付けが十分ない時代が開発されたものが多く、必ずしも構造は明瞭にされていない。

3.4 ロウ 接

セラミックス、金属両者より低融点で接合時に液相となり、その流動性により良好な接合を達成できるように調成したロウ材を間にはさんで行なう接合である。ここではロウ材の定義の範囲をひろげて、通常ハンダとかフイラーとか呼ばれるもの、すなわちソルダー法、ブレージング法、インサート金属法とか呼称されるものまで含めて考えている。いずれもたんに融体となるだけでなく、セラミックス表面層を侵食し、表面を清浄化する合金元素を含んでいる。界面構造の側からこれをみると、融体が凝固するとき、また反応生成相が界面に形成するとき、母相に対してエピソードをもって析出することが多いことが注目される。一般にヌレ性という言葉で表現している低エネルギー界面生成の背景にはこのような規則界面生成機構の存在がある。図2はこのような接合界面の例である。窒化ケイ素とチタンを含む銀ロウの界面を

図2 窒化ケイ素/銀ロウ接合界面の高分解能電顕像
左端部の窒化ケイ素に平行な中央部右の交差像はチタンシリサイド微結晶で窒化ケイ素とエピソードにあると結論された¹⁷⁾。

透過観察したものである¹⁷⁾が、反応生成物であるチタンの窒化物（あるいはシリサイド）と窒化ケイ素との間にはエピ関係が認められる。

4. 界面構造と接合特性

上述したように接合法は酸化物系セラミックスと金属との接合まで含めると、かなり多様になっていて、相互関係がわかりにくい。これを界面構造側からみると比較的単純な分類が可能で、それぞれ異なる接合特性が期待されている。前章の分類にあわせて、直接接合界面、中間層介在界面、複合層界面に分類する。界面構造の観察は最近になってはじめて原子配列レベルのものとなったので、この章で議論する接合特性の多くは、まだ十分な実験的検証を経っていないが、接合界面設計の将来に関与する問題なので簡単にふれることにする。

4.1 直接接合界面

溶解した旧セラミックス表面層構成元素やイオン注入などで接合面に導入した第3元素が、金属側に固溶吸収されたり、あるいは真空中に脱離したりして、接合界面上に反応生成相がない単純な接合界面になる場合である。反応相はなくても固溶を含めた広い意味での化学反応は起こっているわけで、この際に界面の低エネルギー化も進行する。したがって適当な方位関係を設定して接合を行なわせることにより、整合性のよい、したがって接合強度がたかく、高温挙動に規則界面特有の特殊な性格の期待できる界面を設計することができる。最近の Rühle ら¹¹⁾ の Nb/Al₂O₃ 接合界面の写真(図3)は、このような接合界面が実際に作れることを示している点で興味深い。

4.2 中間層介在界面

界面が単一でなく、複数の界面が重なったかたちになった界面である。延性のある金属薄膜とフィラーとして挿入した場合や、メタライズ接合界面の場合とはちがく

図3 アルミナ/ニオブ接合界面の高分解能電顕像¹¹⁾

として、中間層がセラミックスと金属が反応してできた反応生成物である場合、これは一般に延性に欠けるから、これが亀裂の核となって界面強度を劣化させることが多いことは前述のとおりである。このため中間層はなるべく薄く、あるいは微細にして、応力集中を小さくする必要がある。反応生成相は一般にその生成履歴によりセラミックスあるいは金属に対し、エピ関係をもつことが多いが、界面強度を支配するのは、もっと巨視的な界面組織ということになる。

前章でふれた窒化ケイ素とチタンを含む銀ロウの界面の場合¹⁷⁾、反応生成物であるチタン窒化物（あるいはシリサイド）の層が界面層としてこの接合界面の強度に関与している可能性が大きい。極微粒組織から期待される熱応力緩和能を考えると、接合強度はこの結晶粒が微粒なほど良好と推論される。

4.3 複合層界面

これは、もはや界面というより界面領域であるが、実際の接合ではこのような複雑な構造のものが一般である。高級な複合層界面を設計することができるから、界面整合構造から期待されるものとまったく別種の高強度接合が期待できる。たとえばセラミックスと金属を両者とも微粉にして50-50の組成で混ぜあわせ、中間層として接合面にはさんで焼結させると、熱膨張率が両者の中間となるために熱応力自体も低下し、強固な接合が生ずると報告されている¹⁸⁾。

結局、接合界面の強化はスケールの異なる三つのタイプの界面構造制御により行なわれると考えられる。それぞれ、

- 1) 界面整合構造と重畳するミスフィット転位網の形成、
- 2) 島状整合界面の複合によるジグザグ形状化、
- 3) 非晶質あるいは極微細粒界面層の形成。

このうち最もマイクロなスケールの構造制御はいうまでもなく1)で、ミスフィット転位の易動度が熱歪の解放機構としての是非をきめる。金属-金属間化合物系ではミスフィット転位の易動度は比較的良好に知られているが、セラミックス-金属界面では、まだ十分な観察はなく、今後の課題である。

第2のジグザグ形状は応力集中を防ぐ機構としてよく知られた、より巨視的な構造であり、耐高温クリープ性に関連して、金属材料ではよく研究された対象である¹⁹⁾。これをもっと大規模にした界面層の設計として考えられるのが3)である。現実には、セラミックス-金属接合界面では反応析出相が微細で、このような界面層と

っている場合があり¹⁷⁾、超塑性的熱応力緩和が期待されている。このような組織を積極的に設計し利用した接合例は、まだしかし報告されていない。いずれも今後の課題である。

5. あとがき

以上、将来への課題ばかりで講座とはとうていいえない内容になって恐縮であるが、接合界面の構造研究の現状を反映したものとして、お許し願いたい。

この講座は編集企画によれば以下のようになっている。

複合材料講座「セラミックスと金属の接合」

1) 接合における界面の問題	東大生研	石田洋一
2) 接合における熱応力	阪大産研	菅沼克昭
3) ロウ付け	東芝総研	中橋昌子
4) 固相接合	金材技研	坂田君子
5) 嵌合	電力中研	阿部俊夫
6) プラズマ溶射によるセラミックコーティング		

金材技研 北原 繁

1)はともかくとして、いずれもその分野を担う主力研究者の解説が並んでいる。界面構造をやっているためとはいえ、このような執筆陣の先頭をきるのは気恥しく思う次第である。しかし蛇頭竜尾というか、内容的にも読みごたえのある講座が続く企画となっているわけで、筆者自身も次号以降の解説を読み、これにより本解説の諸課題を再検討することを楽しみにしている。ご期待いただきたい。

参考文献

- 1) 新しい固相接合技術, 素形材, **85**, 6-12 (1985).
- 2) 金属とセラミックスの接合における諸問題, 金属学会報, **25**, 5 (1986).
- 3) 接合・接着の材料科学, 材料科学, **22**, 4(1986).
- 4) 須賀唯知: 固相接合の材料科学的基礎シンポジウム予稿, 日本金属学会 (1985), p. 13.
- 5) 菅沼克昭: エンジニアのための材料技術, 日本金属学会関東支部講習会テキスト (1985), p. 3.
- 6) 田中俊一郎: 固相接合技術部会報告, 素形材センター (1985).
- 7) 山田俊宏: エンジニアのための材料技術, 日本金属学会関東支部講習会テキスト (1985), p. 4.
- 8) 奈賀正明: 固相接合技術部会報告, 素形材センター (1985).
- 9) 石田洋一: 素形材, **85**, 6 (1985), 34.
- 10) 高塩治男: 日本金属学会報, **24**, 2 (1985), 113.
- 11) M. Florjancic, W. Mader, M. Rühle & M. Turwit: *J. Phys.*, **46**, 4 (1985), 129.
- 12) S. Morozumi, M. Kikuchi & T. Nishio: *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 2137.
- 13) J.T. Klomp: *Proc. Seiken Int. Symp.* (1986).
- 14) 宮崎邦夫, 玉村建雄, 落合和泉: 日立評論, **63**, 4 (1981), 1.
- 15) 速水諒三: 固相接合技術部会報告, 素形材センター (1984).
- 16) 岩本信也: 材料科学, **22**, 4 (1986), 185.
- 17) 石田洋一, 市野瀬英喜, 田中俊一郎: 日本金属学会昭和 60 年度秋期講演概要 (一般講演) (1985), p. 313.
- 18) 坂田君子: 固相接合の材料科学的基礎シンポジウム予稿, 日本金属学会 (1985), p. 17.
- 19) 宮川大海: 界面制御技術部会報告, 素形材センター (1982).