金属・セラミック接合における課題

諸 住 正 太 郎*

Issues of Metal-Ceramic Joining

Shotaro MOROZUMI*

Key Words : Metal-Ceramic Joining, Bonding Interface, Diffusion Bonding, Brazing, Residual Stress

金属・セラミック接合の今後の研究課題として、各種接合界面形態の構成過程とそれに及ぼす諸因子効果の解明、接合プロセスへの諸工学技法の応用による高強度接合界面の製造技術の開発、接合界面の欠陥非破壊検査法および残留応力測定法の確立、接合界面の挙動に関する基礎知見の確立、等の必要性を強調する。

1. 緒 言

金属とセラミックスとが接合された形で構成される構造物材料としては、接合材はもちろん、セラミック被覆材、粒子または繊維複合材料、分散強化材、超硬合金などの粉末冶金材、等数多くあり、これらは今後益々その用途が拡大されてゆくと思われる。そして、各材料には厳しい使用環境が求められ、その期待される性能の限界ぎりぎりの使用が検討され、部材に含まれる金属とセラミックスとの接合界面に対しても過大な要求がなされるであろう。したがって、金属・セラミック接合界面について、それに課せられる目的・機能、合目的な接合界面の構成形態、接合部材製造プロセスの精細な制御、部材の製造時及び使用時における接合界面の挙動及び安定性などに関し、これまで以上に細部にわたる基礎的な研究を行って、金属・セラミック接合に関しての学問体系の確立とともに実用に供し得るデータベースの構築が必要であろう。そして、それによって得られる異種材料接合界面に関する基礎知見は、一般材料における析出物、介在物、複相などの異相界面の挙動に関してもきわめて有用な情報を提供するものと思われる。よって、本稿では金属・セラミック接合に関し、接合界面構成形態、接合プロセスとその制御、得られた界面のチェック、使用中の界面挙動といった点について今後の研究動向を模索する立場から考えてみたい。

2. 界面構成形態

対象とする部材が機能材料であり、目的とする界面が、たとえば電子や正孔など電気的な状態の異なる相境界である場合は、界面の強度が多少犠牲性になっても、その変移界面の構造が目的とする電気的挙動を示すような原子や電子の配置・分布をとることが望まれよう。一方、構造物材料における金属・セラミック界面は接合強度が最も重要な因子となる。これは、両相間に化合物の生成があろうとなかろうと、結果的に両相間の結晶学的な整合性がまず問題となろう。その界面を構成するときの接合反応が固相-固相、液相-固相いずれの反応によろうとも、接合後に、金属とセラミックスとの熱膨張係数の差などにより生じられる残留応力が界面を構成する層のいずれかを破壊したり、接合強度を著しく低下させることのないようにしなければならない。したがって、理想的な接合界面は、残留応力や使用中の外力によってその近傍に生じられる応力集中が延性の高い金属相の変形によって緩和され、しかも金属とセラミックス両者の結晶整合性がよく保たれているものであろう。この接合界面層の構成には、金属とセラミックスという原子・電子構造の大きく異なる二材料が関わることから、その構成される界面構造はそれらの材料の本質に大きく依存するので、多くの金属・セラミック接合系についてそれぞれの構造解析結果から各接合系における知見をまとめ、モデリング等によってそれを検証し、さらに多くの接合系における成果を基に界面構成形態を体系化させるべきである。それにより金属・セラミック接合界面として望まれる形態の総論的な姿が浮かび出されるであろう。

ところで、上述のように、金属・セラミック接合界面を構成するとき、そこに両者の反応により化合物を形成するときとそうでないときがある。このことは雰囲気など接合時の諸条件にも大きく依存するようである。また、生成する化合物の組成は必ずしも主成分のものではなく、不純物や添加元素などが大きく関わりあっている

* 千葉工業大学 (〒275 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)
Chiba Inst. of Tech. (17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino-shi, Chiba 275)

ことが多い。次に、ニオブ (Nb) とアルミナ (Al_2O_3) の接合系を例にとり、界面構成形態とそれに及ぼす諸因子の影響について述べる。

Nb/ Al_2O_3 接合系の研究は、両者の熱膨張係数が非常に近く、高温加熱により直接接合ができるので、実用的な視点から焼結アルミナをニオブ箔により接合し、接合強度を試験するという方式で古くから行われているが¹⁾、その接合機構についてはあまり詳しく調べられていなかった。そこで、著者ら²⁾はアルミナ単結晶(サファイア)と多結晶Nbとを組み合わせるとして結晶整合性を求め、両者の格子のマッチングを透過電子顕微鏡により観察した。その結果、これらの界面にNbと非常に格子定数の近い正方晶NbO₂相が約30ミクロンの厚さでできており、それが Al_2O_3 と一定の格子間隔でよい格子マッチングを保っていることを知った。その後、Florjancicら³⁾は、あらかじめ整合性のよい結晶方位を整えたサファイアとNbの両単結晶を用いて同様な実験を行い、高分解能電子顕微鏡により観察して、その界面の格子像を得ている。これでは、なんらの反応生成物も観察されていない。さらに、石田ら⁴⁾も同様な実験を行い、類似の格子像を得ている。しかし一方、Elssnerら⁵⁾によると、接合界面付近で Al_2O_3 がNb中に固溶し、冷却の際に界面から約20ミクロンの位置のNb中に析出しているのが観察されている。また、石田ら⁴⁾は、Nb中に不純物として微量のCaが存在すると、界面層として Al_2O_3 とCaOとの複酸化物ができることを示している。これらの実験結果を総括して石田らは、界面でのNbに接する Al_2O_3 部分は高温でNb中に固溶したAlやOが接合界面へ再析出(戻り析出)して構成されるとし、上記の複酸化物もそのようにしてできたものであると説明している。この考え方を拡張すれば、試料の状態や処理条件とくに冷却条件によってはNbO₂の形成やNb中の Al_2O_3 の生成などの現象も説明が可能になるのではなかろうか。いずれにせよ、試料の純度、真空中度などの実験条件が結果的に生成する界面の様相を大きく変えることが伺えよう。

なお、このNb/ Al_2O_3 界面の構成に関し、基礎的に解析しようという試みがなされている。すなわち、その一つは光電子分光等の表面分析手段を用いて界面電子状態を測定し、高温においてNb-O結合層が生成することを確認した⁶⁾。また、電子構造についての理論計算により、原子レベルにおいてNb-Oの結合が存在することが示唆されている⁸⁾。

3. 接合プロセス及びそれに及ぼす諸因子の影響

金属とセラミックスとの接合プロセスについては、これまでにいくつかの解説^{7)~11)}があるので、詳細はそれらにゆずり、ここでは、基本的な課題について2, 3の例

を挙げて説明しよう。接合界面にある相が生成するかどうかはまずその相の生成自由エネルギーの大小によって平衡論的に論じられよう¹²⁾。しかし、接合反応に関与する因子としてはほかに、単に接合系を構成する主要化学成分のみならず、同時に含まれる助剤や不純物の種類及び量、メタライズ、表面析出、イオン注入等による接合表面の組成及び相状態の変化に伴う改質、接合材自身の温度に依存する状態変化など接合系固有の状態に起因するものと、雰囲気ガス相の種類と分圧、接合系に加えられる荷重、電場、超音波などの外的なものがある。これらの多くの因子の影響については未知の点が多く、かつ、それらの重畳効果も知られていない。いずれにしろ、終局的には接合プロセス条件を精細に制御して合目的の界面を形成させる技術を確立しなければならない。

いま、多くの金属・セラミック接合プロセスの中から代表的な例として、金属とセラミックスともに固体であり、それらの間になんらの挿入材を置かず直接接合させる方法と合金ろう材を挟んで接合する方法の2つを取り上げ、それらにおける接合プロセスについて考えてみよう。

直接接合においては、金属とセラミックスとの間に反応生成層を形成する場合とそうでない場合とがある。後者の接合系には、たとえば、Nb/ Al_2O_3 、Pt/ZrO₂¹³⁾、Pt/TiO₂¹⁴⁾、Nb/ZrO₂ (またはHfO₂)、V/ Al_2O_3 ¹⁵⁾などがある。Nb/ Al_2O_3 についてはすでに述べた。Pt/ZrO₂およびPt/TiO₂の両系における結晶整合性についてはあまりよく分かっていない。Nb/ZrO₂ (またはHfO₂) については、イットリウム (Y) により安定化されたZrO₂ (またはHfO₂) 単結晶と多結晶Nbとを接合した試料についてX線などにより結晶方位関係が調べられており、いくつかの格子のマッチングが得られているが、この場合、Nbは再結晶・粗大化しており、両者の間には反応生成物の生成がはっきりと認められなかった¹⁶⁾。

接合系を高温で加熱したとき両材料間に化学反応が起こり、界面に化合物層が生成すると、それは母相よりもはるかに脆いことが多い。したがって、その層の生成は極力抑えなければならない。しかしながら、この層が両母相の結晶整合性を保つに重要な役割をもつならば、必要最小限の厚さになるように接合条件を制御すべきである。このとき処理条件によっては、反応層を非常に薄い層として塑性拘束により脆性を抑制させたり、非平衡相として改質させることが可能な場合があろう。また、古くから用いられているメタライズ法や表面酸化法、さらに最近、表面改質法として大きく進展してきているイオン注入法などの採用を検討すべきであろう。しかし、これらを通して実用的に重要なことは、接合界面付近の残留応力を最小限にすることや挿入材の使用により腐食などが促進されないように配慮すべきである。

ところで、イオン注入による改質には次のことが期待できよう。すなわち、(1)たとえば、結晶質を非晶質に変化させるように、組成をあまり変えずに表面皮質に相変化を起こさせる、(2)他元素を注入して表面層の組成や組織を変える、(3)不活性ガス元素を打ち込みポイドを細かく分布させる、などである。これらにより、接合反応を促進または遅滞させるとか、残留応力を緩和させるなどなんらかの効果が望めるのではなからうか。その一つの例として、Tiイオン注入により鉄鋼の表面を改質してTiC被覆との密着性を向上させている¹⁷⁾。すなわち、Tiの注入により鉄及びステンレス鋼表面が非晶質化し、これが密着性を改良しているとしている。

Tiの効果を利用する接合法の一つとしてはかに表面析出法がある。たとえば、Tiを含む321ステンレス鋼を高温で加熱処理すると、表面にTiC相が析出して点在し、その上にさらにイオンめっきによりTiC層を形成させると、熱サイクルに対して耐性の高いTiC皮膜が得られるといわれている^{18), 19)}。

なお、接合界面における残留応力を軽減する一つの方法として、接合処理時または処理後の冷却過程において界面構造の変化や界面付近の金属相内に相変態等を起こさせて発生する応力を緩和させることなども考えられよう。

次に、ろう材による接合を考える。この場合は、金属およびセラミックスのそれぞれとろう材との反応が接合界面の強度に影響を与えることになるが、一般にはセラミックスとろう材との接合が問題である。この問題は、いわゆる濡れ性が目安となろう。濡れ性については古くから多くの解説^{20)~23)}が書かれているので、ここでは基礎的なことは省略し、ろう材接合における具体的な問題例について考えてみる。濡れ現象には表面層における物理的または化学的反応が関与しており、温度、雰囲気、固体表面、添加元素などが影響を与えるといわれているが、接合性という点では、一般的に濡れ性のよいものは接合性がよく、ろう材中の添加元素はこの性質を大きく左右する。とくに、ろう材中にTiのような活性な金属が含まれていると接合性がよいが、このときのろう材中におけるTiの挙動は重要である。セラミックスの種類にもよるが、多くの場合、セラミックスを還元しTiの化合物を生成し、それが界面に存在して接合に重要な役割をもち、接合強度に大きな影響を与えるとみられる。しかしながら、化合物の生成自由エネルギーの立場でみたときに説明のつきにくい現象がみられる。

たとえば、AlNとZrB₂のそれぞれをTiを含むCuろう材により接合した場合、図1および図2²⁴⁾にみられるように、どちらの場合もTiはろう材中を移動し接合界面に偏析している。これらの場合、化合物の標準生成自由エネルギー G は、 $G(\text{AlN}) > G(\text{TiN})$ 、 $G(\text{TiB}_2) >$

$G(\text{ZrB}_2)$ の関係にあるから、前者ではTiNの生成があってもよいが、後者ではTiB₂の生成は起こりにくいはずである。しかし、ZrB₂の界面にTiの偏析がみられ、一部にTiB₂が生成しているとみられる。このTiの偏析現象については電気化学的な立場からの研究が行われており、セラミックスにおける分極を考慮に入れるよう提案されている²⁵⁾。ろう材中への第三元素添加の効果等を含めて一層の研究の進展が望まれる。

ところで上述したように、接合されるセラミックスの助剤や不純物が接合強度に大きく影響する。その代表的な例としてはすでにSiCについてまとめられているが²⁶⁾、このことは、最終部材の組み立てに接合工程が組み入れられているならば、セラミックス素材の製造時にこのことを十分考慮に入れておくべきであろう。

4. 接合界面の非破壊検査法の確立

実験室では、接合は小試験片を用いて行われる。その試料においてさえ接合界面を完全なものとするのは難しい。実用での大きく複雑な部材においてはなおさらである。したがって、接合界面に存在する各種の欠陥を非破壊的測定技法により検知し、それらを同定・分類して接合体の安全性を評価する技術を確立することが必要である。その技法として現有のX線²⁷⁾等各種の非破壊検査技術が利用できよう。とくに最近、超音波探傷技術が接合界面での未接合部や割れの存在及び大きさの検出に応用され、測定機器が商品化されてきたが、各種の材質や形状の部材に対して有効に用いる高精度で信頼性の高い機器の開発は今後の課題であろう。

これと関連して、接合界面付近の残留応力の測定・評価の技術の確立も極めて重要である。これは、実験データを基にモデリングにより部材表面部での実測結果から内部界面付近の応力分布を推定する方法を確立することなどによりなされよう。残留応力の測定法としては、レーザスペクル法²⁸⁾、微小X線束法²⁹⁾、超音波顕微鏡³⁰⁾などにより残留ひずみや応力を測定する方法が研究されている。

5. 界面の挙動

金属とセラミックスとの接合界面をもつ部材は接合材のみならず複合材料、粉末冶金材等多く材料形態がある。それらの材料がそれぞれの用途に応じて室温または高温で種々の応力状態下において使用される。そのとき、低温では疲労、高温ではクリープが主要な課題であろう。そのような荷重状態において最初に塑性変形挙動つまり転位や点欠陥の運動が活動するのは金属相であろう。そのような格子欠陥が移動して接合界面に集積されたときに界面がどのようにそれに応答するかが問題である。それは、同じ金属・セラミック界面であっても、部材の種

図1 Cu-10%Ti合金ろう材により接合したAlNの接合界面でのTi偏析の様相

図2 Cu-10%Ti合金ろう材により接合したZrB₂の接合界面でのTi偏析の様相

類によって要求される応答の様相は異なるであろう。たとえば、金属中に細かく分散している粒子や短繊維での界面では、界面強度がかなり高いと転位は粒子や繊維の回りにループを残して進むことができるし、たとえ界面強度が低くはく離が起こってもそこで応力の緩和が行われ、重大な割れの成長を招かず外力に耐え得ることが可能である。しかし、広い面積にわたって接合面をもつ部材ではその界面に到達した転位の集積を緩和させるのが困難である。高温では金属側での転位の上昇運動等に期待がもたれるが、セラミックス側での変形は望めないで界面での破壊が起こりやすい。この問題をいかに解決するかが今後の接合部材の用途の開発につながる。これまで、金属・セラミック接合界面について引張り、曲げなどの試験法によりその強度が調べられてきており、破壊面の精細な観察も行われてきた。たとえば、ターボチャージャー³¹⁾のように実用にあたっては、個々の接合系において部品の設計を含めて検討されるものであろうが、基礎的かつ解析的な基本的知見を整理してまとめておく必要がある。

6. 結 言

以上、金属・セラミック接合に関し、今後研究されるべきと思われる課題を挙げた。すなわち、その主なるものをまとめると、

- (1) 各種の接合界面についてその形態とそれを構成する過程を原子・電子状態にわたって明らかにし、接合界面の分類・体系化を行い、さらに構成素過程に及ぼす諸因子の影響を整理する。
 - (2) 実用上の視点から各種接合プロセスとそれに及ぼす諸因子を調べ、工学的な諸技法を広く活用して、高強度の接合界面を製造する技術を開発する。
 - (3) 接合界面の欠陥非破壊検査法および残留応力測定法の高精度化をはかり、信頼性の高い測定・検査技法を確立する。
 - (4) 使用下の接合界面の挙動に関する基礎知見を確立し、設計に有用なデータベースを整備する。
- などであろう。

以上、思いつくままに述べたので、筆の及ばぬところが多々あると思われるが、前述したように、金属・セラミック接合界面は複合材料等多くの实用材料においてみられ、その基盤とする学問領域は基礎から応用にわたり、かつ広い専門領域にまたがる。したがって、関連する研究者・技術者は互いに情報を交換し、討論を重ね、異種材料界面科学ともいべきこの分野の発展に多くの方々が参加されることを最後に切望したい。

(1990-2-7 受理)

文 献

- 1) たとえば, G. Elssner, H. Jehn and E. From; *High Temperature-High Pressure*, **10**, 487 (1978)
- 2) S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino; *J. Mater. Sci.*, **16**, 213 (1981)
- 3) M. Florjancic, W. Mader, M. Ruhle and M. Turwitt; *J. de Physique*, **C4**, 129 (1985)
- 4) 王 建義, 須賀唯知, 石田洋一; 日本金属学会誌, **53**, 429 (1989)
- 5) 大内二三夫; 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要, p.96 (1989)
- 6) 香山正憲, 小瀬三郎, 木下 実, 山本良一; 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要, p.98 (1989)
- 7) 高塩治男; 日本金属学会報, **24**, 113 (1985)
- 8) 速水諒三; 素形材'85, **11**, 26 (1985)
- 9) 田中俊一郎; 素形材'85, **10**, 36 (1985)
- 10) 岩本信也; 材料科学, **22**, 185 (1986)
- 11) 諸住正太郎; 機械の研究, **40**, 119 (1988)
- 12) J. T. Klomp; *Fundamentals of Diffusion Bonding*, p.3 (ed. Y. Ishida, Elsevier, 1987)
- 13) 越後谷淳一, 須藤 一; 日本金属学会春期大会講演概要, p.270 (1987)
- 14) 越後谷淳一, 須藤 一, 佐藤義人; 日本金属学会秋期大会一般講演概要, p.695 (1989)
- 15) 岡村 潔, 菊地迪夫, 阿部勝憲; 日本金属学会秋期大会一般講演概要, p.430 (1987)
- 16) S. Morozumi, M. Kikuchi, K. Saito and S. Mukaiyama; *ISIJ International*, 掲載予定
- 17) 斎藤一男, 武井 厚, 土佐正弘, 吉原一紘, 岩木正哉, 新居和嘉; 金属学会誌, **53**, 393 (1989)
- 18) 土佐正弘, 吉原一紘, 武井 厚, 新居和嘉; 表面科学, **5**, 136 (1984)
- 19) K. Nii and K. Yoshihara; *J. Mater. Eng.*, **9**, 41 (1987)
- 20) 戸田堯三, 角田光雄; 表面, **4**, 608 (1967)
- 21) 玉井康勝; 日本金属学会報, **7**, 592 (1968)
- 22) 川崎弘司; 応用物理, **42**, 825 (1973)
- 23) 三刀基郷; 表面技術, **40**, 1152 (1989)
- 24) 諸住正太郎, 桜井健夫, 峯岸知弘; 日本金属学会秋期大会一般講演概要, p.507 (1988)
- 25) 峯岸知弘, 高阪泰郎, 桜井健夫, 諸住正太郎; 日本金属学会秋期大会一般講演概要, p.700 (1989)
- 26) S. Morozumi; *J. Nucl. Mater.*, **169**, 270 (1989)
- 27) たとえば, 田中俊一郎, 古村一郎; 日本金属学会春期大会講演概要, p.356 (1988)
- 28) 川崎 亮, 渡辺竜三, 島田平八, 鈴木英夫; 日本金属学会誌, **50**, 1056 (1986)
- 29) 田中俊一郎, 高橋由美子; 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要, p.116 (1989)
- 30) 三浦一真, 成田敏夫, 石川達雄, 石川 潔; 日本金属学会秋期大会シンポジウム, p.118 (1989)
- 31) M. Ito, N. Ishida and N. Kato; SAE Tech. Paper Series 880704, Automotive Ceramics-Recent Developments, Intern. Congress & Exposition, Detroit, Michigan (1988)