

セラミックスの超塑性を利用した固相接合法

本橋嘉信*

1. はじめに

セラミックス同士の接合に関しては、接着や機械的結合のような伝統的方法のほか、メタライジングや活性金属を利用する化学的接合法などが研究開発されてきているが、これらの方法では高温強度や信頼性などについて、まだ解決されねばならない点が少ないようである。一方、接合部に中間材を用いずにホットプレスやHIPにより直接接合する方法では、接合部の接触面積を増加させ密着させるために高温、高圧力を必要とし、そのため被接合部材に塑性変形が生じる。すなわち寸法精度の低下が避けられない。

最近3Y-TZP(3mol % Y_2O_3 部分安定化正方晶 ZrO_2 多結晶体)など数種のセラミックスにおいて金属材料の場合と同様の超塑性が発現することが見出され、その応用が大変注目されている[1]。超塑性の特徴は、極めて大きな延性と低い変形抵抗、そして弾性的はねかえりがほとんど生じないことである。この超塑性現象を利用して、Y-TZPや ZrO_2/Al_2O_3 系複合材同士の拡散接合およびこれらと通常の Al_2O_3 との固相接合[2]、またMullite/ ZrO_2 系複合材同士の拡散接合実験[3]などが行われ、大変良好な接合結果が得られている。しかし、これらの場合被接合材の両方またはいずれか一方が超塑性を発現するセラミックス部材との組合せであり、接合中超塑性セラミックス側で塑性変形が生じる。

一般の接合では、被接合部材の寸法変化なしに接合させたい場合も多い。そこで、セラミックス同士の接合に超塑性セラミックスをインサート材として用い、インサート材は超塑性を発現するが、被接合部材は全く塑性変形を生じない条件下で接合を行えば、被接合部材の接合面の凹凸はインサート材の超塑性流動により埋められ、また超塑性状態では拡散が活発に生じるので原子レベルでの接触、そして凝着が可能になることが期待できる。さらにインサート材もセラミックスであるので、セラミックスの特長である優れた耐熱性、耐磨耗性、耐食性などが、接合後も損なわれない。

このような考えのもとに、優れた電氣的、化学的、構造的機能を有し、広い範囲で賞用されている Al_2O_3 多結晶体の固相接合を、超塑性を発現する3Y-TZPをインサート材として用い試みたところ、大変良好な接合状態が得られることが分かった[4-6]。本小文では、それらの結果の大略を紹介する。

2. 実験の方法

被接合材として用いた Al_2O_3 多結晶体(寸法: $3 \times 4 \times 15$ mm)は、純度99.5%以上のHIP材(HIP条件: 1773K-1500kg/cm²-1h)である。また、インサート材(寸法: $3 \times 4 \times 0.1 \sim 0.6$ mm)は3Y-TZPである。 Al_2O_3 と3Y-TZPの化学組成と材料特性をそれぞれ表1と表2に示す。

表1 試料の化学組成(重量%)

Al_2O_3	MgO	FeO	NiO	SiO ₂	Na ₂ O	CuO	Al_2O_3
	<0.2	<0.05	<0.01	<0.05	<0.02	<0.01	bal.
3Y-TZP	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO ₂	MgO	ZrO ₂		
	5.10	0.06	0.014	0.01	bal.		

HIP condition : 1773K - 1500kg/cm² - 60min

表2 試料の材料特性値

	Density (g/cm ³)	Grain size (μ m)	Bending strength (MPa)	K_{IC}^*1 (MN/m ^{3/2})	Young's modulus (GPa)	Thermal expansion (10 ⁻⁶ /K) *2	Manufacturing process
Al_2O_3	3.97	1.35	680	3.7	370	7.6	HIP
3Y-TZP	6.05	0.3	1180	7.2	206	12.0	sintered

*1 Micro indentation, *2 473~1573K

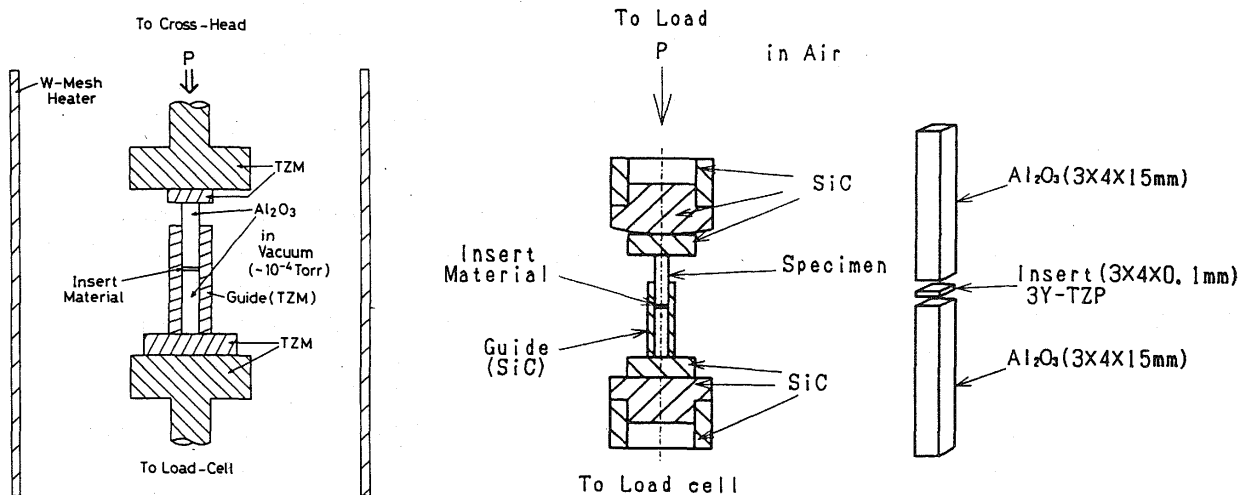


図1 実験装置の概略と試験片の形状・寸法 (a) : 真空中、(b) : 大気中

また、図1に実験装置の概略と試験片の形状を示す。

各試料はアセトン中で超音波洗浄後に実験に供した。固相接合は、(a) 約 10^{-4} mm Hg の真空中、および(b) 大気中で行った。接合温度は1648~1773K の範囲、また接合圧力は6~10MPa の範囲で行った。目的の接合温度まで約30分で昇温し、その温度に真空中の接合では20分、大気中の接合では20~60分保持後、室温まで約2h かけて冷却した。接合部の温度変化は最大で約5度以内であった。接合状態の観察並びに破面観察は、SEM、EPMA、ESCA、顕微鏡などを併用して行った。また、接合強度を調べるため接合後の試片の側面を研削、研磨後、室温で4点曲げ試験(下部スパン17.5mm・上部スパン10mm)を行った。さらに、インデントーションフラクチャー(IF)法により、接合材の破壊靱性値の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 真空中における接合

まず、接合部の状態を調べるためSEM 観察を行った。図2に接合状態の例を示す。接合状態は接合条件に依存するが大別して次の2種類に分けられた。

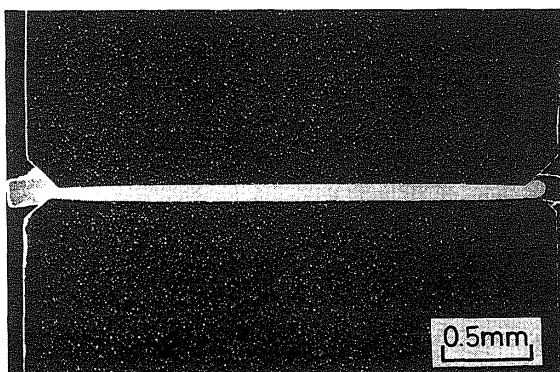


図2 接合された試験片の状況の例

- (A) インサート材の超塑性流動により被接合材界面の凹凸がほぼ完全に埋められている状態 [図3 (a)]。
- (B) インサート材の超塑性が十分に発現せず、そのため超塑性流動により被接合材界面の凹凸が完全に埋められていない状態 [図3 (b)]。

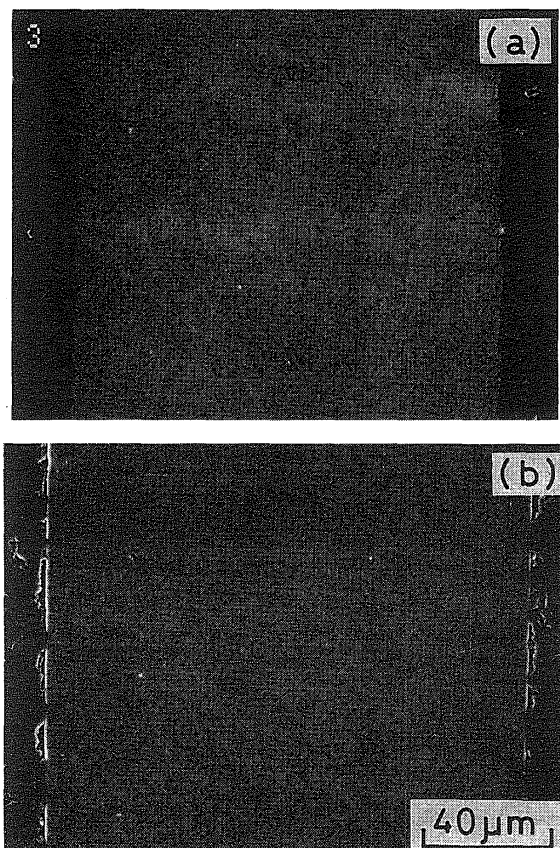


図3 接合状態を示すSEM写真
(a) : 接合状態(A)、(b) : 接合状態(B)

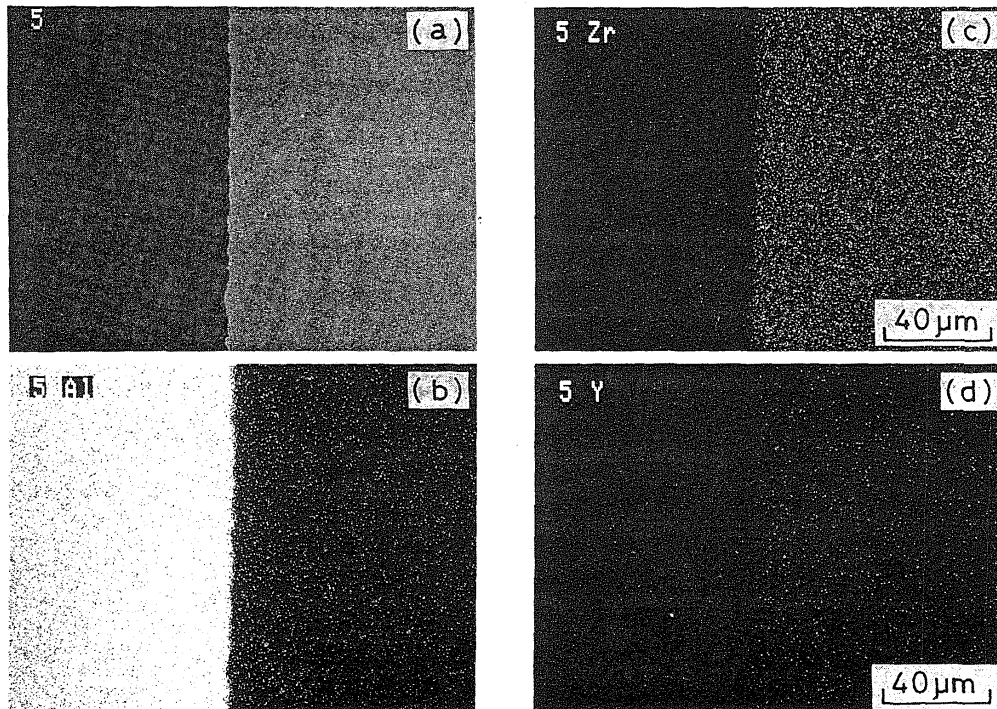


図4 接合界面近傍の表面上におけるSEM像およびAl, Zr, YのX線面分析の結果

図4 (a)~(d)に、上記(A)の状態のSEM像およびX線面分析結果を示す。(A)のような良好な接合状態は、1673Kでは接合圧力10MPa以上、1723Kでは8MPa以上、1773Kでは6MPa以上で得られた[表3]。接合温度が低いほど、良好な接合状態を得るための接合応力は大きくなる。これは、超塑性流動のひずみ速度は変形温度が低いほど小さいためと考えられる。低接合温度でも、超塑性流動が生じるならば、接合時間を長くすれば良好な接合状態となることが期待されるが、かなり長時間の接合が必要と考えられ、実用的ではない。また、高温、高応力下での接合の場合、 Al_2O_3 側に塑性変形が生じる。したがって、インサート材の超塑性流動だけが生じて接合が出来る接合条件の範囲が存在する。

X線分析結果から分かるように、インサート材および被接合材の構成元素であるZr, YおよびAlの拡散はほとんどないこと、また接合部付近に固溶相や化合物相が形成

されていないことが知れる。これは、 Al_2O_3 とY-TZPの状態図[7]において、固溶相や化合物相が存在しないことから当然予想される結果である。またSEM写真(図4(a))が示すように、上記(A)の接合状態では接合界面には空隙はほとんどみられず、接合界面の完全な接触と十分な拡散が接合中に生じ、原子レベルでの凝着が起こっていることを示唆している。

次に、接合強度を調べるため、接合した試験片の4点曲げ試験を行った。曲げ強さは一般に接合温度が高いほど、接合圧力が大きいほど大きく、上記(A)のような接合状態が生じる条件下ではas-received状態の Al_2O_3 の曲げ強さ(カタログ値680MPa)の70~90%の強度が得られた。

破断は、上記(A)のような接合状態の場合は接合界面より0.2~1.0mm離れた Al_2O_3 側に破断の起点が存在し、また(B)のような接合状態の場合は接合界面部で破断が生じた。図5に破面のSEM像を示す。図5から、上記(B)の

表3 接合された試験片の破壊モード

Temp.(K)	Insert : 3Y-TZP Holding time : 20min			
	1648	1673	1723	1773
6MPa	—	—	●	○
8MPa	—	●	○	○
10MPa	●	○	○	○

● : Fractured at the bonded interface, bending strength is low.
○ : Fractured at Al_2O_3 side, bending strength is high.

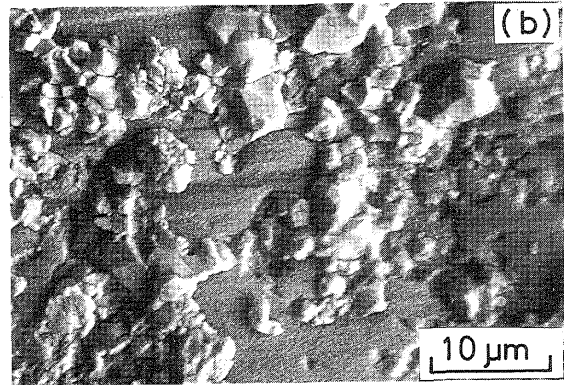
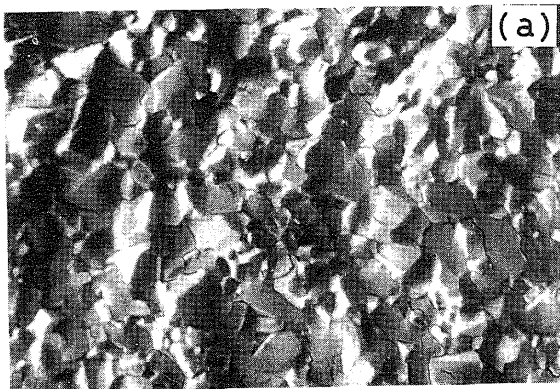


図5 図3に示した接合状態(A)および(B)を有する接合試験片の破面 (a) : 接合状態(A)、(b) : 接合状態(B)

接合状態ではインサート材の十分な超塑性流動が生じておらず、接合が不完全であったことが分かる。また、図5(a)から、 Al_2O_3 側の破断は粒界破壊であることが分かる。

以上より、好適な条件下では Al_2O_3 とインサート材のY-TZPは強固に接合されることが分かった。しかし、曲げ強さは as-received Al_2O_3 材のそれより小さかった。この原因については以下のことが考えられる：

- (1) 被接合材 (Al_2O_3) の強度低下
- (2) Al_2O_3 粒界上に脆い層が生じる
- (3) 残留応力の存在

まず(1)について、 Al_2O_3 の強度低下の主因は結晶成長であるので、接合前後の結晶粒径を測定したが、粒成長は僅かであった。また as-received 材に接合の場合と同一の熱履歴を与えた後、曲げ強さを測定したが強度の低下はほとんど認められなかった。次に(2)について、接合中 Zr や Y イオンの拡散が主に粒界を経路として生じていることが予想され、これらイオンが冷却過程で Al_2O_3 粒界上に偏析して粒界を弱体化させていることが考えられる。そこで破面の ESCA 観察を行ったが、Zr や Y は Al_2O_3 粒界上に存在していないことが分かった。したがって、結局(3)の残留応力の存在が接合材の強度を支配しているものと考えられる。破断の起点が最大引張残留応力が生じる点とほぼ一致していることもこのことを裏づけている。

そこで、IF法により接合材の破壊靱性の測定を行って、残留応力の分布状態を評価してみた。IF法は圧子圧入により発生した圧痕と亀裂および圧入荷重から、破壊靱性値 K_{IC} を次式より求める方法で[8]、局所的な K_{IC} 値を測定できる長所がある。

$$K_{IC} = 0.019E^{0.5}P^{0.5}a^{-0.5}(c/a)^{-1.5}$$

ここで、E はヤング率、P は圧子圧入荷重、a は圧痕の対角線長さの半分、C は亀裂の半長である。

亀裂の生成・成長は圧子圧入による残留応力によるもので、既に残留応力が生じている表面では、その残留応力のため見掛けの K_{IC} 値が変化する。そこで、接合した Al_2O_3 多結晶体表面上で、残留応力がほぼ零と考えられる接合界面から 10mm 離れた点における $K_{IC(0)}$ 値と、接合部近傍

の K_{IC} の測定値の比を求めることにより、残留熱応力の状態を評価した。この方法では、残留応力の絶対値については議論があるが、定性的な破壊靱性値の分布状態およびその変化から残留応力の分布状態が推定できる。さらに、圧痕のまわりの亀裂は接合界面に平行方向(x方向)と垂直方向(y方向)の両方に生じさせることができるので、 K_{IC} 値の x および y 方向の分布を同時に知ることができる。

図6に圧子圧入を行って K_{IC} 値を測定した位置を示す。曲げ試験を行った場合の破壊は Al_2O_3 側または接合界面で生じるので、測定は全て Al_2O_3 側で行った。 K_{IC} の測定結果を図7(a)(b)に示す。添字の x と y はそれぞれ x 方向と y 方向の亀裂長さから求めた K_{IC} 値である。接合界面より同一距離の線上での $K_{ICy}/K_{IC(0)}$ 値は両端部と中央付近で小さく、y 方向に引張の残留応力が存在していることが推定される。とくに、接合部より 1mm 離れた線上での端面における K_{ICy} は、残留応力がないと考えられる 10mm 離れた点の場合の 1/2 程度である。このことは、破壊の起点がこの付近であることと符合している。

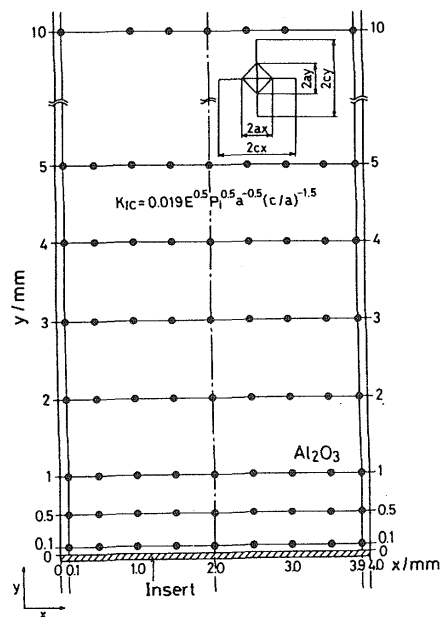


図6 IF法により破壊靱性値を測定した位置(黒丸印)

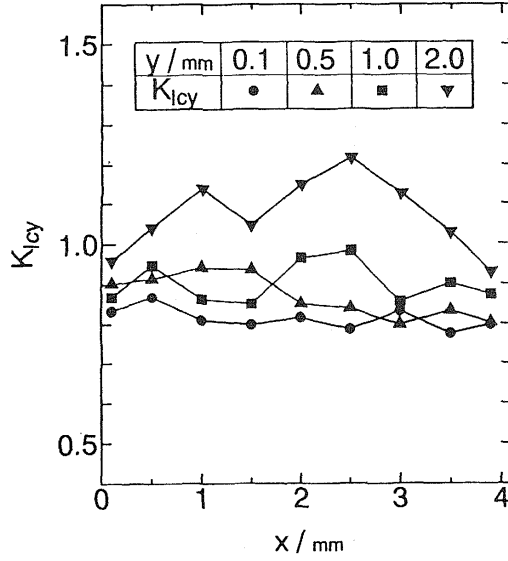
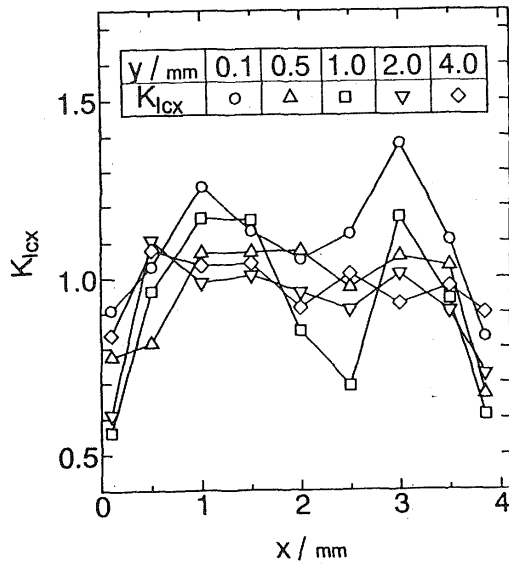


図7 IF法により測定した被接合材 (Al_2O_3) 表面上の破壊靱性値の分布、
(a) $K_{IcX}/K_{Ic(O)-X}$ 、(b) $K_{IcY}/K_{Ic(O)-Y}$

一方、 K_{IcX} の値は大きな変化を示さず、x 方向の引張残留応力はあまり大きくないことが推測される。これら残留応力の分布状態は、熱膨張係数が、 Al_2O_3 と 3Y-TZP の組合せに類似している Si_3N_4 と steel の場合について、X 線法で測定された残留応力や、FEM 解析より求められた残留応力の結果 [9] と定性的に一致している。

以上のように、IF 法は実用的意味の大きい破壊靱性の分布や残留応力の分布が定性的ではあるが測定できる利点がある。

ところで、Y-TZP と Al_2O_3 の熱膨張係数差が $2.8 \times 10^{-6} / K$ と大きいにもかかわらず、接合後割れや残留空隙が観察されず、良好な接合状態が得られた。これは上述のように強度を支配しているのは残留応力であるからこの残留応力を緩和する何らかの作用が働いたことを示唆する。この残留応力緩和の原因については、現在検討を進めている。

3.2 大気中における接合

大気中の接合においても、真空中の場合と同様に接合状態は (A) および (B) に大別された。しかし、同一の接合温度と応力および接合時間の条件下で接合を行った場合と比較すると、接合界面の残留空隙、すなわち未接合部分は真空中より大気中で接合した方が多い傾向がみられた。これは、大気中の接合では接合界面に残留空気層が残存するためと考えられる。

接合界面近傍の X 線分析結果も、真空中で接合した場合と同じく、Al、Zr、Y イオンの拡散はほとんど認められない。また、別の相の形成もみられない。したがって Al_2O_3 とインサート材 3Y-TZP の接合は、真空中の場合と同じく原子間の凝着力に起因するものと考えられる。

次に接合強度であるが、同一の温度と応力および接合時間の条件下で接合した場合の 4 点曲げ強さは、接合界面で破壊が起こる場合は、真空中のそれより 100MPa 程度小さい値となった。これは主に接合界面に残留空気層が存在

するためと考えられる。なお、接合材の破壊は真空中の場合と同じく、接合状態が良好な場合は、 Al_2O_3 側で生じた。すなわち接合部の強度は十分あるといえる。

接合時間の影響については、同一の接合温度と接合応力の条件下では、接合時間が長い程、接合界面における残留空隙が少ない。さらに、接合時間が長い程、接合材の曲げ強さが大きくなる傾向がある。これは、インサート材の超塑性流動量は接合時間が長い程増加するので、接合界面の凹凸がインサート材の流動により十分埋められること、また残留空気層が分散して球状化するためと推定される。

以上より、大気中で接合した場合は、真空中の場合と比較して接合界面に残留空気層に起因すると考えられる空隙が多くみられたが、真空中の場合より接合時間を 2 倍程度以上長くすれば、良好な接合状態が得られることが分かった。

大気中で接合しても十分な接合強度が得られることは、試みた固相接合法の実用性が高いことを示すといえよう。本接合法ではインサート材に平板状の薄板を用いているが、インサート材を小さな円板状などとして用いれば、図 8 に示すように曲面の接合も可能であるなど、本接合法は種々の用途に応用できる可能性をひめている。

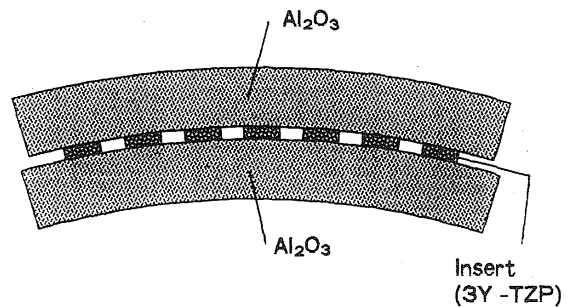


図8 曲面を有する被接合部材に本接合法を応用した例 (案)

4. おわりに

Al₂O₃の固相接合に超塑性3Y-TZPをインサートに用いると良好な接合が得られることが分かった。この方法の特長は、インサート材もセラミックスであるので高温でも接合強度が大きい、すなわち耐熱性が期待できるほか、耐磨耗性や耐酸化性などのセラミックスの特長が損なわれないうことである。本固相接合法は大気中で実施することも可能で、今後種々の用途への応用が期待される。

5. 謝辞

本研究は天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成によってなされたものであることを付記し、財団及び関係各位に深甚な謝意を表します。

6. 参考文献

- [1] 本橋嘉信：新素材、4-6、(1993)33
- [2] T.Nagano, H.Kato and F.Wakai: J.Am. Ceram. Soc., 73-11, (1990)3476.
- [3] T.Nagano, H.Kato and F.Wakai: J.Mater. Sci., 26, (1991)4985.
- [4] Y.Motohashi et al.: Proc. 1st. Int. Conf. on Processing Materials for Properties, ed.by H.Henein and T.Oki, The MMMS, Hawaii,(1993)269.
- [5] Y.Motohashi, K.Jyumonji and T.Sakuma: Materials Science Forum, Vols. 170-172(1994)427.
- [6] Y.Motohashi, Lien C-L, T.Sakuma: IUMRS-ICA-'94 Symposia Proc., Taiwan(1994)683.
- [7] 例えば、小松正雄、藤田広志、吉久一志：日本セラミックス協会学術論文誌、97-3(1989)302.
- [8] B.R.Lawn, A.G.Evans and D.B.Marshall: J.Am.ceram. Soc.,63(1980)574.
- [9] 田中俊一郎：塑性と加工, 32-369(1991)1190.