

# セラミックスの超塑性成形／拡散接合 (SPF/DB) を 実用化するための拡散接合法に関する基礎研究

(超塑性セラミック 3Y-TZP をインサートに用いた構造用  $Al_2O_3$  の固相接合)

茨城大学 工学部 機械工学科

助教授 本橋嘉信

(平成3年度研究開発助成 AF-91010)

## 1. 研究の背景と目的

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い出され、その応用が現在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] 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。

本研究では、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  $Al_2O_3$  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。

## 2. 実験方法

被接合材 (寸法:  $3 \times 4 \times 15$ mm) の  $Al_2O_3$  は純度 99.5% 以上の HIP 材 (HIP 条件:  $1773K - 1500Kg/cm^2 - 1h$ ) である。また、インサート材 (寸法:  $3 \times 4 \times 0.1 \sim 0.4$ mm) は 3Y-TZP である。 $Al_2O_3$  と 3Y-TZP の化学組成と材料特

表1 試料の化学組成 (重量%)

$Al_2O_3$	MgO	FeO	NiO	$SiO_2$	$Na_2O$	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:  $1773K - 1500kg/cm^2 - 60min$

表2 試料の材料特性値

	Density ( $g/cm^3$ )	Grain size ( $\mu m$ )	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

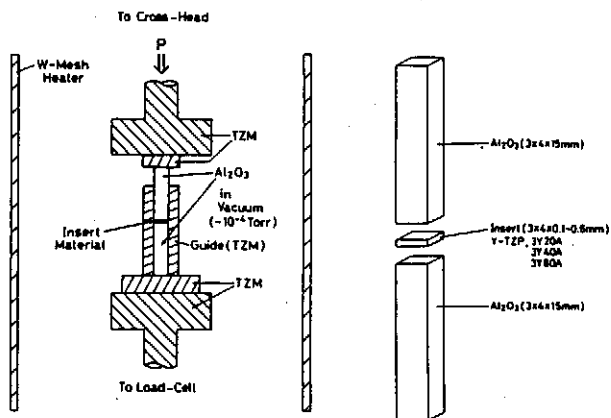


Fig. 1 実験装置の概略と試験片の形状・寸法

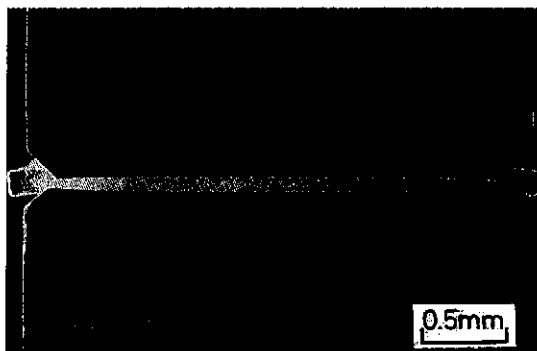


Fig. 2 接合後の状態の例

性をそれぞれ表1と表2に示す。また、Fig. 1に実験装置の概略と試験片形状を示す。

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、約  $10^{-4}$  mmHg の真空中、接合温度 1648~1773K、接合圧力 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 20 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。接合実験用治具には Mo 合金 (TZM) を用いた。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験片の側面を研削、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。

### 3. 実験結果および考察

まず、接合部の状態を調べるため SEM 観察を行った。Fig. 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。

- (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 [Fig. 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 [Fig. 3 (b)]。

Fig. 4 (a)、(b) 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、

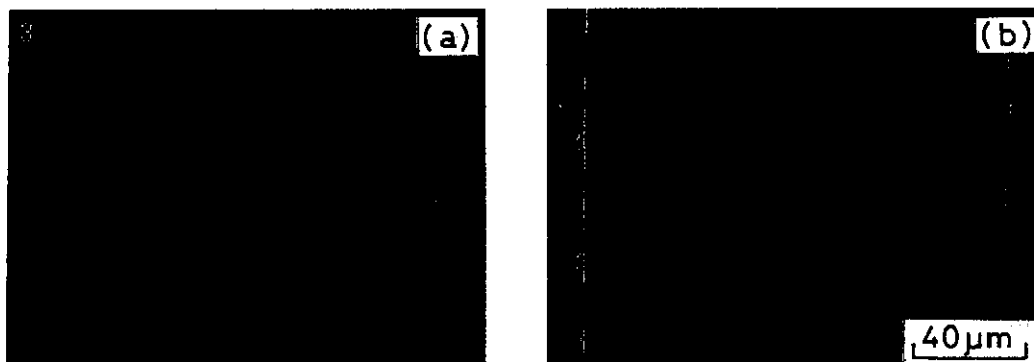


Fig. 3 接合状態 (A) および (B) の SEM 写真

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.

1773Kでは6MPa以上で得られた [表3]。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の拡散は大きくないこと、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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とY-TZPの状態図 [4] において、固溶相が存在しないことから当然予想される結果である。しかし、高温、高圧力の条件下、例えば1773K、10MPaで接合を行った場合の接合部近傍には、Y-TZP中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が小さい島状に点在しているのが観察された。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とY-TZPに固溶相が存在しないにもかかわらず、相互拡散の痕跡が見られるのは、接合応力に誘起された空孔と物質の移動が高温では生じており、その後の冷却過程において固溶できないため島状に析出したものと推定される。いずれにしても、これらの結果は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、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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。Fig. 5に破面のSEM像を示す。Fig. 5から、上記 (B) の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、Fig. 5 (a) から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 側の破断は粒界破壊であることが分かる。

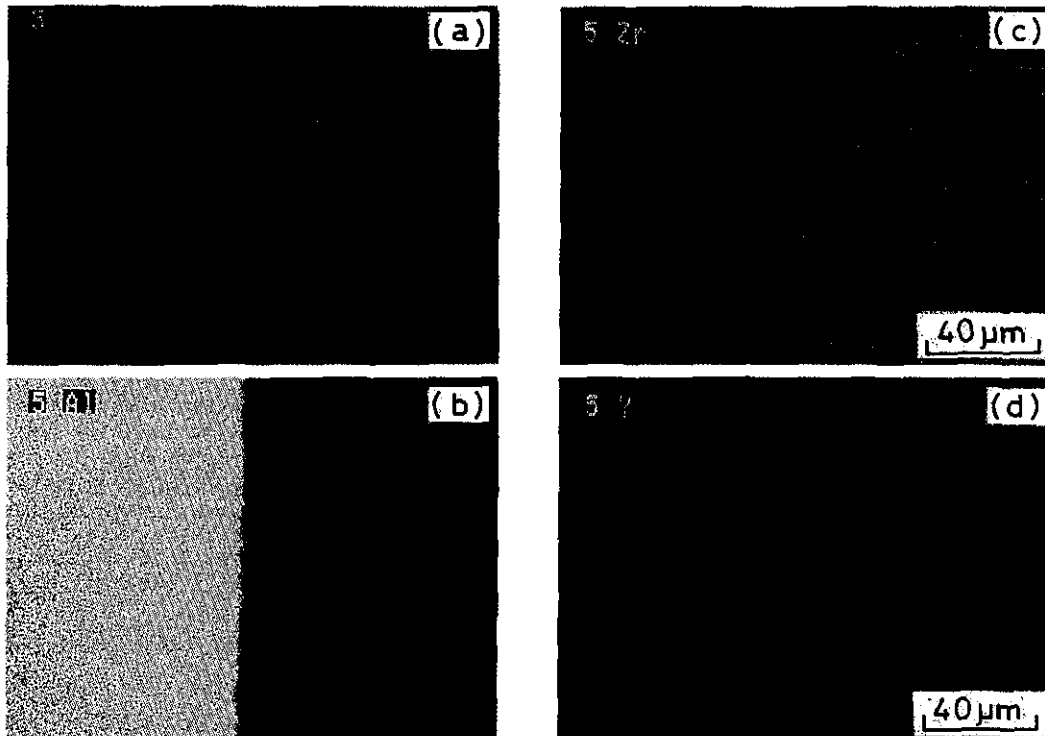


Fig. 4 接合界面近傍の表面上におけるAl, ZrおよびYのX線面分析の結果

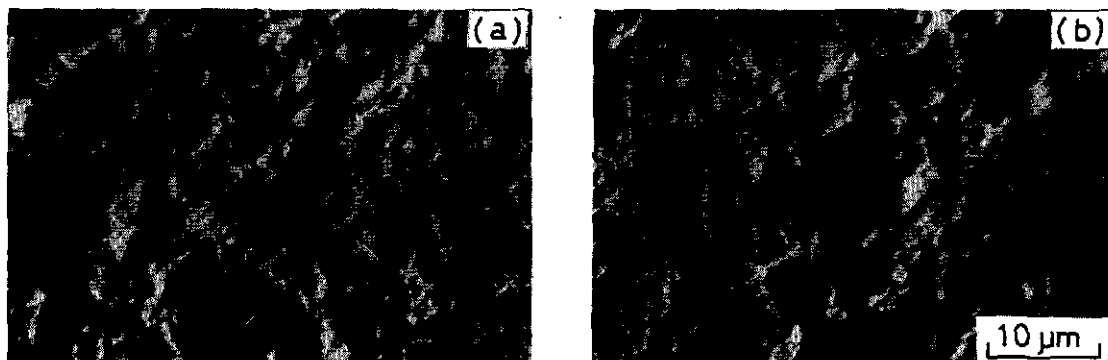


Fig. 5 Fig. 3に示した接合状態 (A) および (B) を有する接合試験片の破面

以上より、好適な条件下では $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の強度低下
- (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、上述のように接合中ZrやYイオンの拡散が活発に生じていることが予想され、これらイオンが冷却過程中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界上に偏析して粒界を弱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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

次に、Y-TZPと $\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱膨張係数差が $2.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 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原因を考える。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ものと考えられる。この残留応力緩和の原因として考えられることは以下のようである。

- (1) Y-TZPの応力誘起マルテンサイト変態(SIM)が残留応力により生じる。
- (2) 超塑性が1573K付近まで生じるので $\Delta T$ が小さくなる。

#### 4. 結 論

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、耐摩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。さらに、接合体の接合強度を支配する要因である[5]、(1)高強度接合界面の形成、(2)残留応力の緩和に対しても(1)については上述のように原子レベルでの凝着が期待出来、また(2)についても弾性係数の差異が金属をインサートとする場合と比べ、一般に小さい、さらに1300°C付近まで超塑性が生じるので $\Delta T$ を小さく出来るなど良好な接合状態が得られることが期待できる。

#### 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。

#### 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] 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.
- [5] 例えば、田中俊一郎：塑性と加工、32-369、(1991) 1190.