

ソルダー法による接合法

大阪大学溶接工学研究所

岩本 信也
○梅咲 則正

1. 緒言

窒化ケイ素セラミックスは高温構造材料として優れた特性を有しているために、高温下で高強度と高耐摩耗性を必要とする部材または、溶融金属や化学反応管の耐食ライニング部材への適用が期待されている。しかしながら、種々の成型・焼結技術の開発がなされている現在においても、複雑な形状品の一体化製造や機械加工はコストや信頼性などの点で制約も多いために、窒化ケイ素セラミックスの同種あるいは異種材料との接合技術が不可欠である。その接合方法としては、ねじ止めなどの機械的接合法、セラミックス表面をメタライズするメタライズ法、高温・高圧下において直接もしくはインサート材を介して接合するホットプレス法、そしてソルダー法等が知られている。そこで著者らは、共有結合性で溶融物に対して濡れ性が悪く、しかも信頼性の高い接合が困難であった窒化ケイ素セラミックス同士の接合をケイ酸塩ガラスソルダーを用いて容易に行なうことができたので報告する。

2. 接合方法

接合には、予じめ#600のダイヤモンド砥石で平行研削した寸法 $15 \times 30 \times 4$ mmの常圧焼結 Si_3N_4 ($6.5 \mu\text{m}$ R_{max} L 0.8 mm)を用いた。ケイ酸塩ガラスソルダー ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CeO}_2$ 系)は、特級試薬と無水ケイ酸塩を所定の重量比に混合した後、 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ で30分間から1時間程度溶解、急冷して得た。このようにして得られたガラスを粉砕して粉末状にした後、有機バインダーを介して Si_3N_4 試験片にサンドイッチ状に塗布し、乾燥後窒素雰囲気下で $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ で30分間加熱して接合試料を得た。得られた試料の接合界面は、光学顕微鏡、SEM、微小X線回折、分析電顕等により調べた。また、接合強度は、4点曲げ試験により評価した。

3. 接合界面の微細構造と強度

ここでは紙面の関係上、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスソルダーの結果を中心に述べる。

接合に使用したガラスソルダーの組成は共晶点付近であるために $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ の間で融点を持ち、重合度の低いケイ酸塩陰イオン種と TiO_4 四面体と TiO_6 八面体とが共存しているために、溶融時の粘性は低いものと考えられる。このガラスの熱膨張は図1に示すように、室温から 628°C までにおいて $\alpha_g = 1.29 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ となり、 Si_3N_4

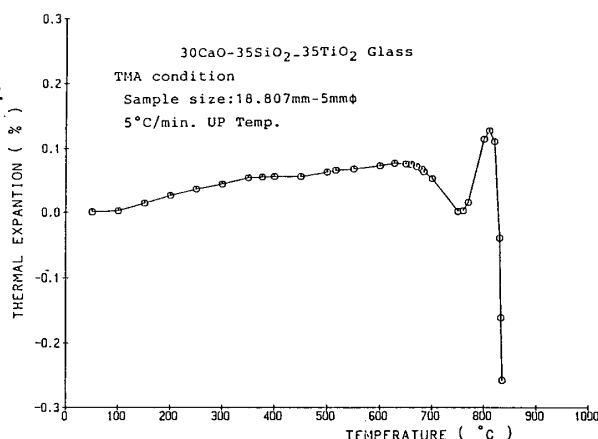


図1 30wt%CaO-35wt%SiO₂-35wt%TiO₂ガラスソルダーの熱膨張曲線

よりも約 $\frac{2}{3}$ 小さい値を示した。図2には、 5 kg/cm^2 の加圧 N_2 雰囲気下 $35\text{ wt}\%\text{CaO}-40\text{ wt}\%\text{SiO}_2-25\text{ wt}\%\text{TiO}_2$ ガラス溶剤を用いて $1500^\circ\text{C}\times 30$ 分間で接合させた試料の光学顕微鏡写真である。この図よりわかるように、接合層の厚さは $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ で、緻密な接合層を形成していた。 Si_3N_4 界面付近の接合層に層状の化合物が析出していた。EPMA観察より、この層状化合物にはTiが濃縮していた。図3に示す微小X線回折パターンから、このTiが濃縮した析出物は TiN であることが判明した。得られたX線回折パターンからわかるように、 TiN の (111) 面の回折ピークが現われていない。これは、析出した TiN 層にOやCa, Si, Al, Y等が固溶し、 TiN の結晶構造が歪んだためと考えられる。さらに、SEM-EDXと分析電顕の観察より、この TiN 析出物が直径 $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の球状粒子から構成されており、この TiN 析出物と Si_3N_4 との間に組成の異なる2種類のサイアロン系オキシナイトライドガラスが存在していた。この2種類のSi-Al-Y-Ca-Ti系ガラスは、接合のための焼結過程に Si_3N_4 の結晶粒界成分が拡散して形成されたものと考えられる。 Si_3N_4 の焼結助剤である Al_2O_3 や溶剤の TiO_2 は、複雑なケイ酸塩融体中で不混合現象を助長する成分であることが知られている。このために、2種類の異なるオキシナイトライドガラスが形成されたと考えられる。また、このガラス層の存在のために、 Si_3N_4 と接合層との界面エネルギーが低下することにより、良好な接合特性が得られたものと考えられる。

表1に、4点曲げ試験により得られた接合強度を示す。接合強度は平均して 24 kg/mm^2 となり、実用性の高い接合強度が得られた。また、溶剤に Si_3N_4 を混合すると、接合強度の増加が認められた。

表1 接合強度

	N_2 -Atmosphere					$5\text{ kg/cm}^2\text{ N}_2$	
	$35\text{ wt}\%\text{CaO}-40\text{ wt}\%\text{SiO}_2-25\text{ wt}\%\text{TiO}_2$					$30\text{CaO}-35\text{SiO}_2-35\text{TiO}_2$	
	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4^{*2}$	0	10	20	30	40%	$35\text{CaO}-40\text{SiO}_2-25\text{TiO}_2$
1.		28.8	27.0	21.1	25.3	26.9	1. 30.5
2.		25.6	30.3	22.9	23.7	12.5	2. 16.1
3.		21.9	21.3	38.4	29.4	19.5	3. 14.4
4.		19.6	18.8	25.3	32.5	20.5	4. 33.4
Av.		24.0	24.3	26.9	27.7	19.9	Av. 23.6
kgf/mm^2							

*1 : Reacting at $1500^\circ\text{C} - 30\text{ min.}$ in each atmosphere.

*2 : $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ powder, $10\mu\text{m} \geq 97\%$, $\alpha\text{-powder ratio} \geq 90\%$

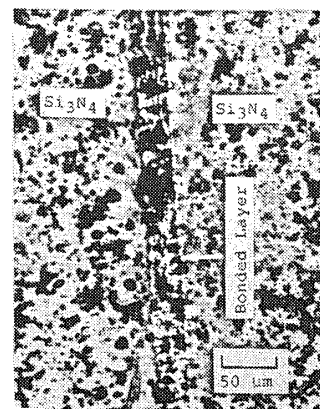


図2 $35\text{CaO}-40\text{SiO}_2-25\text{TiO}_2$ ガラス溶剤を使用して接合した Si_3N_4 の接合界面

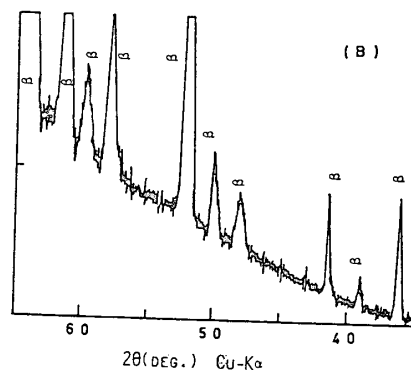
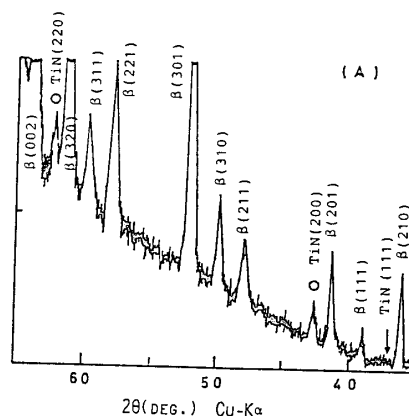
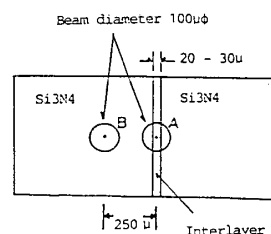


図3 接合部の微小X線回折パターン