

OVERVIEW

セラミックスと金属との接合

高 塩 治 男

東京芝浦電気株式会社生産技術推進部 〒100 東京都千代田区内幸町 1-1-6

(1983年2月4日 受理)

Bonding of Ceramics to Metals

Haruo TAKASHIO

Productivity Division, Toshiba Corporation,
1-6, Uchisaiwai-cho, 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100

(Received February 4, 1983)

Recently, new ceramics which have superior properties have been developed, and ceramics have increased.

In applications of ceramics, there are many cases where ceramics must be bonded to other materials, for example, to metals and plastics. Development of new bonding techniques have expanded the application field of ceramics.

Bonding methods are classified into three system methods: solid-vapor, solid-liquid, and solid-solid. For example, these are the evaporation method, the CVD method, a method utilizing metal solder or oxide solder, and a solid-state bonding method.

This paper discusses ceramics, the bonding methods of ceramics to metals, and the bonding mechanisms.

1. 緒 言

古くからあるセラミックスは天然の原料を直接使っていたので、原料によって製品の品質が左右される欠点があった。一方近年の工業の急速な進歩によって、セラミックス材料に要求される性質は増々苛酷になり、天然原料の使用によってはこのような要求は満足されないことが多く、必然的に酸化物、炭化物、窒化物、硼化物、珪化物などの一次工業製品を原料とした新しいセラミックスが開発されてきた。いわゆるニューセラミックスとかファインセラミックスといわれるものである。

これらの最近の進歩は著しく、電子管用外囲器、集積回路基板、照明用セラミックス、あるいは圧電素子、各種センサーなどをはじめとした多くの分野に進出、活用され、さらに発展しつつある。

これらの応用において、金属あるいはプラスチックなど、異種材料との組み合わせによりデバイス、システムとし、それらの特長を生かしている場合が多い。その方が単独で使用する場合よりはるかに用途が拡大され

る。

また、高耐熱性、高電気抵抗、高硬度といった特長を持つセラミックスも機械的、熱的衝撃に比較的弱いという共通の欠点を持っている。これらの欠点をおぎなうものとしてセラミックスと金属との複合材料が研究、開発されている。その他、応用分野によって導電性を必要とする部分が必要となるため、セラミックスと金属との接合が要求される。

接合の必要性を要約すれば次の通りである。

- (1) 異種材料との組み合わせによる部品の形成（コーティングも含む）
- (2) 複合材料の形成
- (3) 気密接合体の形成
- (4) 複雑あるいは大型形状物の形成

そして、この接合技術の向上はセラミックスの応用分野をさらに広くしていくものである。

2. セラミックス材料とその用途

セラミックスは古くから使用されてきたが、ニューセ

ラミックスとかファインセラミックスの開発とその利用は、第二次大戦後の急速な技術革新にともなうて、ようやくその端緒についたといつてよく、今後の発展がさらに期待される無機材料である。

その用途はあらゆる面におよぶが、耐熱材料として使用されることが多かった。その後、その誘電性、磁性および半導性などの特性を生かした電子材料として使用されるようになり、また硬度、化学的耐食性を利用して、研削材料、耐食材料などへの用途が開発されてきた。そして、その他の特長も生かし、増々多くの用途に活躍ははじめている。

最近では酸化物系セラミックスばかりではなく、

Si_3N_4 , SiC などをはじめとした非酸化物系セラミックスの発展もめざましい。ここでは誌面の関係上、セラミックス材料の機能的分類と主なセラミックス、用途を **Table 1** に示すにとどめる。

3. 接合の基礎

セラミックスと金属とが効果的に接合されるためには、まず第一にセラミックスと金属との熱膨張の相対関係が適切で、セラミックスに無理な歪力がかからないことが必要である。第二にセラミックスと金属および溶剤（接合剤）とがよくなじむこと、即ち、相互に濡れることが必要である。そして拡散がおこることが普通で

Table 1 Functional classification of ceramics.

Property		Ceramic	Use
Thermal property	Thermal resistance	Al_2O_3 , BeO , MgO , ThO_2 , ZrO_2 , ZrC , TiN	Refractory
	Adiabatic property	SiO_2 - Al_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$	Adiabatic material
	Heat transfer	BeO , WC , TiC	Parts for electron tube, etc.
	Mechanical strength at high temperature	MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC	Turbine blade, Rocket nozzle, Bearing, etc.
	Resistance to thermal shock	BeO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	Pipe for induction furnace, Regenerator, etc.
Dynamic property	Mechanical strength	Al_2O_3 , Al_2O_3 whisker, ZrO_2 , SiC , Si_3N_4	Mechanical parts, etc.
	Hardness	B_4C , SiC , TiC , WC , Al_2O_3	Abrasives, Grinding material, etc.
	Resistance to abrasion	B_4C , SiC , Al_2O_3	Shaft, Thread guide, Bearing, etc.
Chemical property	Anti-corrosion	Al_2O_3 , MgO , ThO_2 , SiC , Si_3N_4	Reaction tube, Crucible for melting metal, etc.
	Adsorption, Catalytic action	γ - Al_2O_3 , $\text{Na}_m(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_n \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Adsorbent, Catalyst, etc.
Electrical and magnetic property	Insulation	Al_2O_3 , $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	IC-substrate, IC-package, Envelope for electron tube
	Electrical conduction	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \parallel \text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 - $\text{CeO}_2(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	Element for producing H_2 , etc.
	Semiconduction	TiO_2 , BaTiO_3 , In_2O_3 , ZnO , SiC	Varistor, Gas sensor, Temperature sensor, Resistance heating element, etc.
	Dielectric property	BaTiO_3 , TiO_2	Condenser, etc.
	Piezoelectricity	$\text{PbO} \cdot (\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, LiNbO_3	Firing element, Ultrasonic transducer, Transformer, etc.
	Magnetic property	$(\text{Mn}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	Memory, Magnet, etc.
	Electron emission	LaB_6 , BaO	Cathode, etc.
Optical property	Translucency	SiO_2 glass, Al_2O_3 , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ThO}_2)$	Envelope for Lamp, Window for furnace, etc.
	Illumination	Al_2O_3 , Cr and Nd glass	Laser, etc.
	Sensitive property	Glass contained Au and Ag	Patterned glass, etc.
	Photo transfer	TeO_2 , LiNbO_3 , $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	Polarized light element, Photo shutter, Photo memory element, etc.

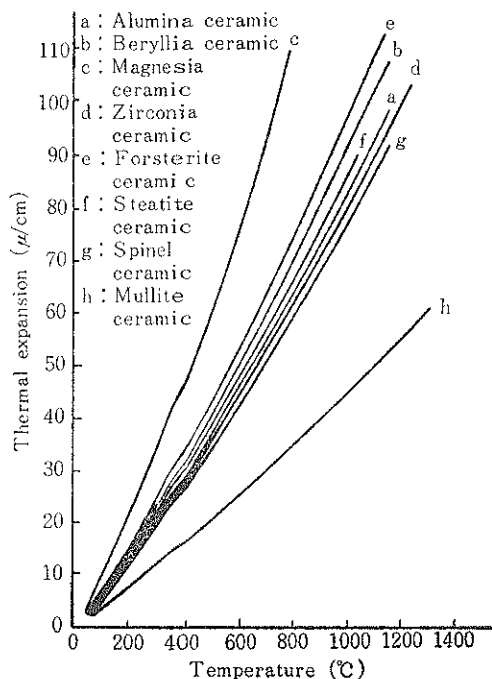


Fig. 1 Thermal expansion curves of ceramics.

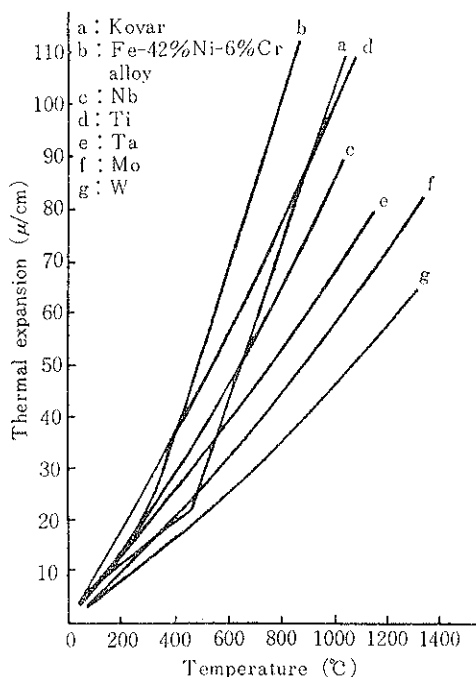


Fig. 2 Thermal expansion curves of sealing metals.

Table 2 Ceramics and sealing metals.

Ceramic	Sealing metal
Alumina ceramic	Kovar, Nb, Ta, Ti
Beryllia ceramic	Fe-42%Ni-6%Cr alloy
Magnesia ceramic	Kovar, Nb, Ti
Zirconia ceramic	Fe-42%Ni-6%Cr alloy
Forsterite ceramic	Ti
Steatite ceramic	Kovar, Nb, Ta, Ti
Spinel ceramic	Nb, Ta, Ti, Kovar
Mullite ceramic	Mo, W

ある。これらについて簡単に述べる。

3.1 セラミックスと金属の熱膨張

セラミックスに無理な歪力がかからないような封着金属を選択することが必要である。セラミックスではその圧縮強度は引張強度の約10倍である。従って、接合後、セラミックスに僅かに圧縮応力に加わっている状態にすることが良いので、セラミックスの熱膨張よりも封着金属のそれが僅かに大きい方が好ましい。

各種セラミックスとその封着金属の熱膨張を Fig. 1, Fig. 2 に、またセラミックスと封着金属との組み合わせを Table 2 に示す。

3.2 濡れ、界面反応および界面における物質移動

接合は、固相-気相系、固相-液相系及び固相-固相系でおこなわれるが、多くは固相-液相系であり、ここではこの場合を主体に述べる。

接合がなされるためには、一般に固体の上に液体が濡れることが必要である。液体が球滴にならないで固体表面に広がるには、

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV} \quad (1)$$

の場合、つまり S-V 面1つを S-L 面1つと L-V 面1つとで置き換える方が正味の自由エネルギーが減少する場合である。これに対し、もし

$$\gamma_{SV} + \gamma_{LV} < \gamma_{SL} \quad (2)$$

であれば、濡れはまったく起らない。

固体の表面では、この3つの表面張力の間には力の平衡が存在していなければならない。これは、力の平衡が成り立つまで液滴は自由に動けるからである。それゆえ、

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

である。これらの関係を Fig. 3 に示す。

固体と液体との組み合わせが酸化物と金属の場合、どちらが液体であっても、 γ_{SL} は比較的大きい。 γ_{SL} を低下させ液体が固体によく濡れるようにするために金属表面を酸化させ、これと酸化物とを接触させるのが普通である。金属表面の酸化は γ_{SL} を低下させるとともに物質相互の化学反応を促進させるのに役立つ。

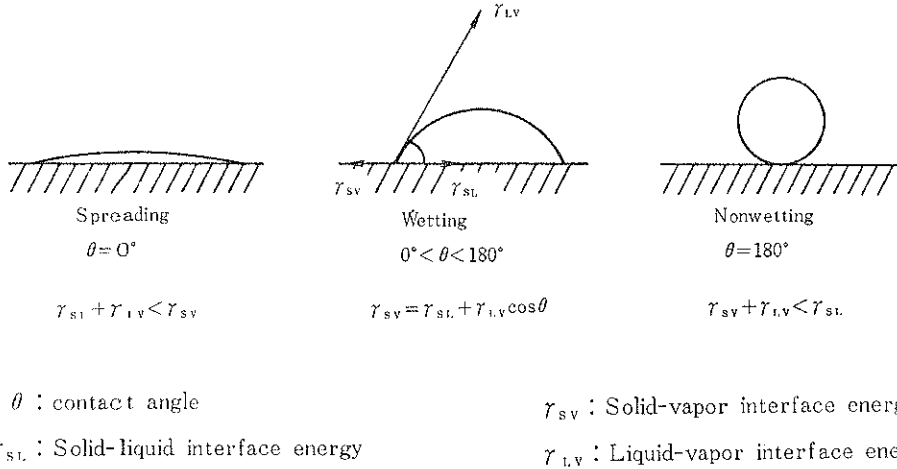


Fig. 3 Wetting of solid surface by a liquid.

また、接合操作の高温下で酸化物と金属とが接触している時に、全表面エネルギー（これが自由エネルギーに加わる）が減少する方向の現象がおこる。即ち、全表面エネルギーが減少するには2つの過程がある。それは表面積の減少と単位面積当りの表面エネルギー（ γ ）の減少とである。この両方が起こるのであろう。各表面の組成も γ が最小になるように調節される。つまり表面では一般に内部とは組成が異なるであろう。 γ を減少させるような不純物や成分は表面に析出し、 γ を増加させるようなものは表面から遠ざけられるであろう¹⁾。

このように内部とは組成が異なる界面において接合操作の高温下で拡散がおこり、完全な接合が行なわれる。従って、接合には、金属の酸化、濡れ、吸着、拡散といった複雑な過程が関与する。

4. 各種接合方法とその接合機構

セラミックスと金属との接合については第2次大戦中、ドイツにおいて種々の異なった方式が研究され、戦後は主にアメリカにおいて盛んに研究されはじめられ、種々独自の方式のものが研究されて、技術的にも発展をとげてきた。中でも高融点金属法（別名テレフンケン法）は、現在もっとも多く使用されているが、この方法は最初、ドイツのテレフンケンの Pulfrich によって1938年に始められたものである。同じ頃シーメンスの Vatter も単独でこの方法を開発しており、1940年頃までにかねら2人によって基礎的特許がとられている。

その他、接合方法としては、酸化物溶剤法、活性金属法、水素化合物法、蒸着法、酸化銅法、インジウム法、電圧印加法等多くの方法がある。

これらの接合は、固相-気相系、固相-液相系および固

相-固相系で行なわれるのが普通である。中でも固相-液相系でおこなう方法が最も多い。これらの系別に分類した主な接合方法を Table 3 に示す。

ここでは現在工業的に使用されている主な接合方法とその接合機構の概要を説明する。

4.1 酸化物溶剤法によるセラミックスと金属との接合

酸化物を溶剤として用い、この溶剤をセラミックスと金属との間に入れ、加熱処理して接合する方法である。接合時の加熱雰囲気としては、一般に低温の場合には空气中、そして高温の場合には、封着金属の酸化防止のため、中性ガスまたは真空中で行なわれる。

酸化物溶剤には各種あり、 PbO を多く含み、融点が $300^{\circ}C$ ないし $400^{\circ}C$ 程度かそれ以上の低融点溶剤から、 Al_2O_3 、 CaO を主成分とする融点が約 $1,700^{\circ}C$ に到るまでの高融点溶剤まで各種ある。

また、接合後、結晶質であるか非晶質であるかにより結晶性溶剤と非結晶性溶剤に分類される。低融点溶剤のうちで結晶性溶剤といわれるものの主な組成系列は（1） B_2O_3 - PbO - ZnO 系、（2） B_2O_3 - ZnO - SiO_2 系を基本にしている。また非結晶性溶剤の主な組成系列は（1） B_2O_3 - PbO - ZnO 系、（2） B_2O_3 - PbO - SiO_2 系を基本にしている。

ここでは CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系高融点結晶性溶剤による透光性アルミナとニオブウム金属との接合について述べる。Fig. 4 に、この接合部における各元素の拡散状態について、EPMA により分析した結果を示す²⁾。透光性アルミナと溶剤との接合は、接合時に熔融状態になっている溶剤中にアルミナが溶出し、遷移層をつくることにより完成される。

Table 3 Methods for bonding of ceramics to metals/ceramics

	Bonding method	Combination
Solid-vapor system	◦ Evaporating method	{ Ceramic-metal Glass-metal
	◦ Ion plating method	{ Ceramic-metal Glass-metal
	◦ Sputtering method	{ Ceramic-metal Glass-metal
	◦ CVD method	{ Ceramic-metal Glass-metal
Solid-liquid system	◦ Method utilizing organic adhesives (1) Epoxide (2) Vinyl acetate etc.	{ Ceramic-ceramic Glass-glass Ceramic-glass Ceramic-metal Glass-metal
	◦ Method utilizing inorganic adhesives (1) Alkali silicate (2) Phosphate etc.	{ Ceramic-ceramic Glass-glass Ceramic-glass Ceramic-metal Glass-metal
	◦ Method utilizing oxide solder (1) Noncrystalline solder (2) Crystalline solder	{ Ceramic-ceramic Glass-glass Ceramic-glass Ceramic-metal Glass-metal
	◦ Method utilizing metal solder (1) In and In alloy (2) Al (3) Pb-Sn-Zn-Sb alloy (4) Ti-Ni, Ti-Cu, Zr-Ni, etc.; Active alloying method (5) TiH ₂ -Ni, TiH ₂ -Cu, ZrH ₂ -Ni, etc.; Hydride method etc.	{ Glass-metal Ceramic-ceramic Glass-glass Ceramic-glass Ceramic-metal
	◦ Sintered metal powder process (1) Mo-Mn process (2) Mo process etc.	Ceramic-metal
	◦ Method utilizing copper sulfide and silver carbonate	Ceramic-metal
	◦ Method utilizing copper oxide	Ceramic-metal
	◦ Direct contact/heating bonding method (1) Heating by furnace or burner (2) Flame spraying etc.	{ Ceramic-ceramic Glass-glass Ceramic-glass Ceramic-metal Glass-metal
	◦ Field assisted method	{ Glass-metal Ceramic-metal
Solid-solid system	◦ Method for bonding green bodies by direct contact and heating	{ Ceramic-ceramic Ceramic-metal
	◦ Direct contact/heating bonding method etc.	

ニオブウム金属と溶ダーとの接合は、ニオブウム表面部が雰囲気中の酸素、溶ダー中の溶存酸素あるいは成分中の酸素により酸化され、酸化ニオブウムとなり、この酸化ニオブウムが溶ダー中に溶出し、遷移層をつくることにより完成される。各界面におけるこれらの遷移層により、膨張差で発生する接合応力が分散し、また

異物質が直接に接触する界面がないので、界面エネルギーも減少し、良好な接合部が得られるものと思われる²⁾。

4.2 高融点金属法によるセラミックスと金属との接合

この方法では、Mo、Mo-Mn あるいはこれらにメタライジングに有効と考えられる添加物を加えたものの微粉末を、有機バインダーに混合して、ペイント状にした

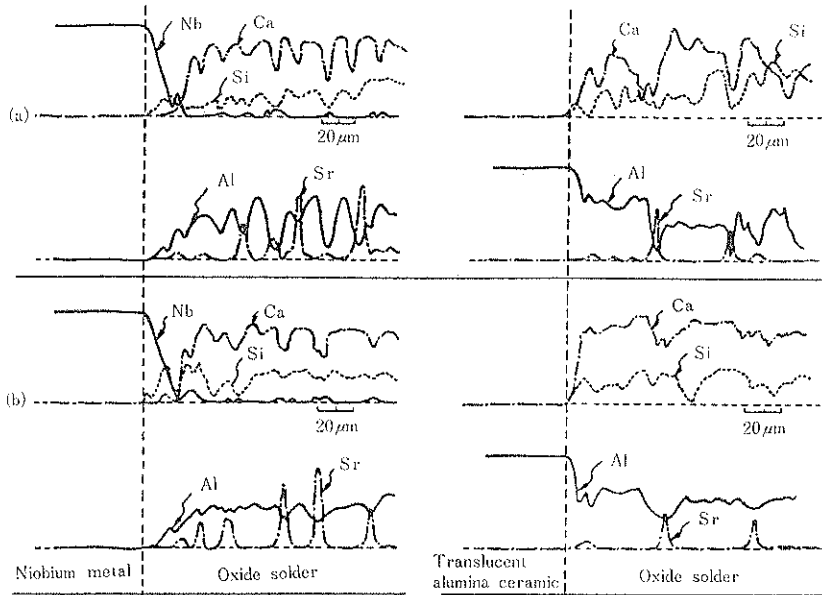


Fig. 4 Diffusion aspects of elements in translucent alumina ceramic-niobium metal seal.²⁾

(a) Sealing temperature; 1500°C Sealing time; 5 min.

(b) Sealing temperature; 1500°C Sealing time; 20 min.

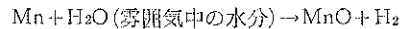
ものをセラミックスの表面に塗布して、加湿水素または加湿フォーミングガス (H_2/N_2) 中において、1,300~1,700°C の温度でメタライジングする。そして Ni メッキを施した後、ろう材を使用して封着金属とろう付する方法である。

使用される高融点金属の種類により Mo 法、Mo-Mn 法などと分類されているが、このメタライジング組成として Mo, MoO_3 , W, WO_3 あるいはこれらに添加物を加えた Mo-Mn, W-Mn, Mo-Mn-Ti, Mo-SiO₂, Mo-MnO₂-TiO₂, MoO_3 -MnO₂-TiO₂-SiO₂, W-MnO₂-TiO₂-SiO₂, W-Re-MnO₂-TiO₂ などが工業的または実験、研究的に使用されている。

封着金属とろう付に使用するろう材には各種あるが、一般には 28% Cu-72% Ag がよく使用される。その他、25% Ni-75% Cu, Cu, 35% Ni-65% Au, Au, 5% Ag-95% Cu, 30% Au-70% Cu, 3% Si-97% Cu, 35% Au-65% Cu, 50% Cu-50% Au, 30% Ag-70% Cu, 40% Ag-60% Cu, 10% Sn-30% Cu-60% Ag, 15% In-24% Cu-61% Ag, 25% In-75% Au 等多くのろう材があり、用途、目的に応じ使い分けが必要である。

ここでは、高融点金属法の中の 1 つの接合方法である Mo-Mn 法の接合機構について述べる。Fig. 5 に、Mo-Mn 法によるアルミナセラミックスとコパールの接合部における各元素の拡散状態について、EPMA により分析した結果を示す³⁾。この場合の接合は次のよう

な過程を経るものと思われる。すなわち、メタライジング時の加湿フォーミングガス中において、メタライジング層中の Mn、特に表面は次の反応により MnO となる。



この MnO は、アルミナセラミックス中のガラス相と接触し、その中に溶け込む。ガラス相は流動しやすくなり、焼結が進行しているメタライジング層の空隙部に侵入して、アルミナセラミックスとメタライジング層を接合させる。また同時に、MnO は Al_2O_3 と反応し、 $MnO \cdot Al_2O_3$ を形成し、これが中間層となる。Mo, Mn の表面は加湿フォーミングガス中において、わずかに酸化されており、ガラス相によく濡れる状態であり、また Mo, Mn の表面の酸化物が侵入してきたガラス相に溶け込んで、完全に接合する。

メタライジング層とその表面に施した Ni メッキ層は、メッキ後の加熱処理時あるいは銀ろう付時に、まだ残っているメタライジング層の空隙部に入り込み、Mo, Mn と相互拡散して完全な接合が行なわれる。

要約すれば、接合部において空隙部のあるメタライジング層は、アルミナセラミックス側よりガラス相が、Ni メッキ側より Ni が浸透し、満たされ、さらにそれらの界面では拡散が起こることにより、真真空気密が達成されると解釈される³⁾。

4.3 活性金属法によるセラミックスと金属との接合
非常に活性な金属である Ti, Zr などと、これと比較

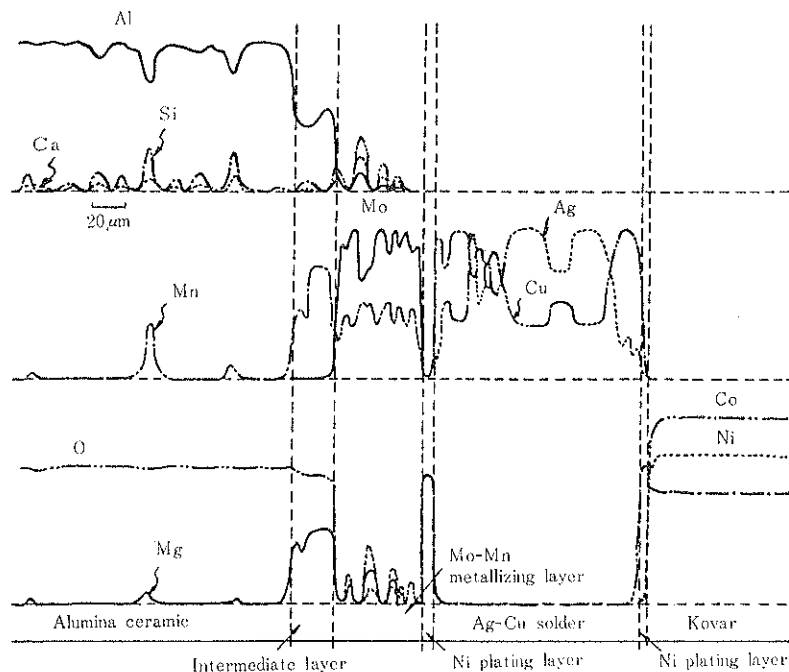


Fig. 5 Diffusion aspects of elements in alumina ceramic-Kovar seal³⁾.

的低融点の合金をつくる Ni, Cu, Ag とを共晶組成になるようにセラミックスと封着金属の間に挿入し、真空中または不活性ガス中で、1回の加熱操作により接合する方法である。

Table 4 に示すように各種の溶ダー組成があり、接合温度も多少異なる。

Ti, Zr の代わりに、これらの水素化合物である TiH_2 , ZrH_2 などを使用する場合もあるが、このような方法も活性金属法の1種であり、特に水素化合物法と呼ぶ。

活性金属法は、1回の加熱操作で接合が完了するとともに、サファイアなどの単結晶、そのほかほとんどのセラミックスに使用でき、便利であるが、真空中または不活性ガス雰囲気中で操作する難点がある。

ここでは Ti-Ni を使用する活性金属法によるサファイアとチタニウム金属との接合について述べる。各種セ

ラミックスに対する溶融金属の接触角と時間との関係を Fig. 6 に示す。真空中でのアルミナに対する Ti-Ni 溶融金属の接触角は、5~10 分で飽和状態に達する。したがって、活性金属法では真空中で 5~10 分の加熱で接合するのが普通である。Fig. 7 にサファイアとチタニウム金属との接合部における各元素の拡散状態について、EPMA により分析した結果を示す⁴⁾。

この場合の接合は、次のような過程を経るものと考えられる。すなわち、接合時に Ti-Ni ソルダ中の Ti がサファイア界面に選択的に吸着され、そしてこの Ti の

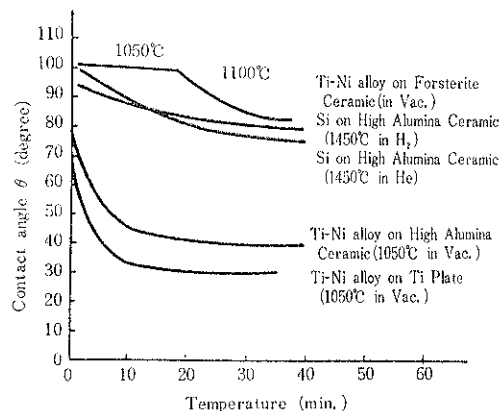


Fig. 6 Change in contact angle of metal-ceramic with time.

Table 4 Solder composition used for active alloying method and sealing temperature.

Solder composition	Sealing temperature
Ti-Ni	about 1000°C
Ti-Cu	about 920°C
Ti-Ni-Ag	about 1000°C
Zr-Ni	about 1000°C
Zr-Fe	about 980°C

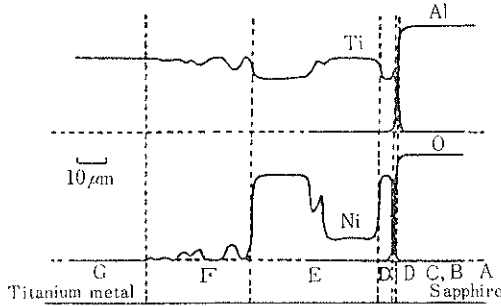


Fig. 7 Diffusion as aspects of elements in sapphire-titanium metal seal⁴⁾.

一部が酸化され、生成された酸化チタン (Ti_2O_3 , TiO など) がサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) と反応するか、あるいは Ti イオンが Al_2O_3 結晶中に拡散することにより、接合の界面に主として Ti-Al-O 系の固溶体あるいは化合物の中間層が形成されて、強固な、そして真空気密性の接合体がつくられると解釈される。

ここで、Ti-Ni ソルダとサファイア (Al_2O_3) との接合において、Ni に比較し、Ti の方がはるかに効果的役割をはたしている⁴⁾。

G. Econmos, W. D. Kingery は酸化物と金属との界面反応を Ar 雰囲気中で $1,800^\circ\text{C}$ において実験し、界面を光学顕微鏡で倍率 10~200 倍で観察することにより Table 5 に示すような 4 つの反応形があることを報告している⁵⁾。すなわち、I は新しい相が明らかに界面で形

成されるもの、II は酸化物の界面が金属により侵蝕されるもの、III は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もの、IV は界面にはほとんど変化がみられないもの、といった 4 つの反応形である。このうち III は I, II の反応とともに生じ、高温における酸化物-金属系についてしばしば観察される。

Ti- Al_2O_3 系は II と III の反応形に属し、Ni- Al_2O_3 系は IV の反応形に属している。サファイアは単結晶で結晶粒界を有していないため III の反応形は生じない。この表においても Ni に比較し Ti が Al_2O_3 に対し非常に活性であることがわかる。

4.4 蒸着法によるセラミックスと金属との接合

真空中 ($5 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ 以下) において、セラミックスの基板を抵抗炉により $500 \sim 1,000^\circ\text{C}$ に加熱する。そして、その上に Mo を $10 \mu\text{m}$ 程度蒸着する。メタライジングされたセラミックスは金属板と真空気密接合をなすようにろう付される。ろう材は一般に使用されている銀ろう、銅ろうを使用すればよい。メタライジング前に、セラミックスの表面をダイヤモンド粉末で研磨し、水洗した後、 $1,000^\circ\text{C}$ で空気焼きして清浄化する。さらにその後プラズマアーク処理により清浄化する。このようにしてメタライジングした高純度アルミナセラミックス ($\sim 99.5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) および 90% ベリリヤセラミックスについて接合強度を測定すると、それぞれ $1,400 \text{ kg/cm}^2$, $1,050 \text{ kg/cm}^2$ にも達している。また透光性アルミナおよびサファイアでは 700 kg/cm^2 を越えた値が得られてい

Table 5 Four types of interfacial reactions of metals with oxides at 1800°C in a neutral atmosphere.

The formation of a definite new phase at the interface	Be- Al_2O_3 , Nb-BeO,	Be-MgO, Ti-MgO,	Si- Al_2O_3 ,	Si-MgO,
The corrosion of the oxide interface by the metal	Ti-BeO, Ti-MgO,	Ti- Al_2O_3 , Zr- Al_2O_3 ,	Ti- TiO_2 , Zr- TiO_2 ,	Ti- ZrO_2 , Zr-MgO,
The penetration along the grain boundaries and the alteration of the oxide phase	Be-BeO, Be-ThO ₂ , Nb-BeO, Ti-BeO, Ti-ThO ₂ , Zr-ThO ₂ , Mo- Al_2O_3 (2100°C)	Be- Al_2O_3 , Si-BeO, Nb-ZrO ₂ , Ti- Al_2O_3 , Zr-BeO,	Be-ZrO ₂ , Si- Al_2O_3 , Nb-MgO, Ti-ZrO ₂ , Zr- Al_2O_3 ,	Be-MgO, Si-ThO ₂ , Nd-ThO ₂ , Ti-MgO, Zr-ZrO ₂ ,
No physical alteration of the metal-oxide interface	Ni-BeO, Ni-MgO, Mo- TiO_2 , Be-BeO, Nb- TiO_2 , Ti-ThO ₂ ,	Ni- Al_2O_3 , Ni-ThO ₂ , Mo-ZrO ₂ , 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_2O_3 , Mo-ThO ₂ , Nb- Al_2O_3 , Nb-ThO ₂ ,

る。このように高い接合強度が得られたことは、セラミックスと金属との接合が単なる mechanical bonding というより、むしろ interatomic bonding であることを示している。このことを確認するために、活性な金属である Ti を同じように蒸着して接合しても Mo の場合とほとんど同じ値しか得られていない。このことは Mo が活性な金属として働いていることを逆に示している。そのほか、このような金属として、Nb, Ta, W, Re などとも使用できると考えられる⁶⁾。

5. 非酸化物系セラミックスの接合

金属元素と炭素、窒素、硼素、珪素などの化合物は融点と硬度が高く、熱や電気を伝えやすく、酸化物に比べて熱衝撃抵抗が大きいので、耐熱材料として有望である。例として次のものがある。

Si_3N_4 , BN, AlN, TiN, SiC, ZrC, B_4C ,

HfC, W_2C , ZrB₂

特に、この中でも最近では Si_3N_4 , SiC に関する研究開発が盛んであり、エンジン部材などへの応用が試みられている。

これら非酸化物系セラミックスの接合も、Table 3 に示す方法を活用することができる。但し、酸化物系であるか非酸化物系セラミックスであるか、十分その性質を熟知して接合する必要がある。次に具体的な例を示す。

遊離 Si を含む反応焼結 SiC セラミックスの接合については、この遊離 Si を有効に活用し、例えば Ge を溶剤とし、真空中にて 1,150~1,200°C で加熱することにより接合することができる。すなわち金属溶剤を使用する方法により接合することができる⁷⁾。

また、 Si_3N_4 セラミックスの接合については、例えば CaO を含む安定化 ZrO_2 粉末を溶剤とし、真空中あるいは空気中にて 1,450~1,500°C で加熱することにより接合することができる。すなわち酸化物溶剤を使用する方法により接合することができる⁸⁾。

また、固相-固相系接合方法により、SiC と Ni, Si, Mo, Ta 等、 B_4C と Mo 等、TiC と Mo, Ta, W 等、 Si_3N_4 と Ti, Ni, Zr, Mo, Ta, Fe 等、AlN と Mo, Ta 等、BN と Mo, W, Ta 等、TiN と Mo 等との接合が研究開発されている。

その他、グラファイトのブレージングアロイとして Ag-Si, Ag-Cr, Ag-Ti, Ag-Zr, Au-Cr, Cu-Cr, Cu-Ti 等が最も推奨されるものであることがわかっているが、これらは金属溶剤を使用する接合方法である。

6. 電子ビーム、レーザービームによる接合

セラミックスの接合は一般に通電加熱による電気炉、高周波加熱炉あるいはガス炉によりおこなう。最近、電子ビーム、レーザービームの発展により、これらがセラミックスの接合に使われるようになってきた⁹⁾。

この方法は加熱方式が異なるのみで、接合の機構まで変化させるものではなく、主としてセラミックス同志の接合に使用されている。セラミックスは熱衝撃にあまり強くないので、ビームで加熱されたときクラックを発生しやすいので、この方法では予熱が必要となる。

この方法によれば、小さな部品でも接合でき、また、耐熱性の高い接合部を得ることができる。

7. あとがき

セラミックスと金属との接合について、その基礎、各種方法とその接合機構の概要について述べた。本稿で述べた以外に、酸化銅法、硫化銅法、粉末圧縮法、ホットプレス法、水素化合物法、電圧印加法、インジウムシール法、セラソルダ法、アルミ箔シール法、有機接着剤を使用する方法、無機接着剤を使用する方法などの方法がある。誌面の関係上本稿で述べることができなかった。また、接合機構についても概論にとどまり、詳細に述べることができなかったのは残念である¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。別の機会にでも述べさせていただく。

文 献

- 1) J. H. Brophy, R. M. Rose and J. Wulf, *Thermodynamics of Structure* (1964) 46.
- 2) 高塩治男, 窯協 80 (1972) 163.
- 3) 高塩治男, 窯協 79 (1971) 330.
- 4) 高塩治男, 窯協 78 (1970) 350.
- 5) G. Ecomos and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 403.
- 6) L. Reed and R. C. Marac, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 4 (1965) 15.
- 7) 井関孝善, 山下和彦, 鈴木弘茂, 窯協 89 (1981) 171.
- 8) Paul F. Becher and Steven A. Halen, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58 (1979) 582.
- 9) 丸尾 大, 宮本 勇, 井上良彦, 荒田吉明, 溶接 51 (1982) 672.
- 10) 高塩治男, 窯協 84 (1976) 383.
- 11) 高塩治男, 窯協 83 (1975) 315.
- 12) 高塩治男, 窯協 84 (1976) 420.
- 13) 高塩治男, 窯協 84 (1976) 594.
- 14) 高塩治男, 窯協 84 (1976) 548.