

ジルコニアと金属チタンの無加圧接合

小暮英治[†]・星野浩邦・飯田武揚・三田村 孝

(埼玉大学工学部応用化学学科, 388 浦和市下大久保 255)

Pressureless Bonding of 3Y-TZP to Titanium

Eiji KOGURE[†], Hirokuni HOSHINO, Takeaki IIDA and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338)

The pressureless bonding of 3Y-TZP and Ti metal using a bonding agent containing Cu₂O-added 5 wt % activated carbon as a reductant has been investigated. The test specimen consisting of two kinds of the materials in question with the bonding agent interposed between the two has been heat-treated at 1000°C for 0 min to 8 h, exposed in an argon stream. The average strength of the test specimens bonded under the conditions of 4°C/min of heating rate and 30 min of treatment time was 53 MPa. An observation of the interfacial composition and an analysis of the micro-constituents have been performed with the bonded body thus obtained, employing EPMA and SEM with an energy-dispersive-type X-ray analyser. As the result, Cu produced by the carbon reduction of Cu₂O is diffused into the Ti metal to form CuTi₂. It has been made known that the structure of the bonded interface comprised of plural layers is as shown below. The reaction layers from 3Y-TZP sequential to Ti metal are titanium oxides layer (TiO, Ti₂O)/Ti-rich layer (Ti with scanty Cu)/Cu-Ti alloy layer (CuTi₂). The most effective parameters affecting the bonding strength are surface roughness of TZP and heating rate when heat-treatment is conducted. The bonding strength obtained by utilizing a specimen of TZP with 3 μm of surface roughness and 20°C/min of heating rate for 30 min of treatment time was higher than 110 MPa. None of strength degradation has been noticed at all with the bonding strength of the bonded bodies thus obtained in Ar gas, N₂ gas, and the air up to 1000°, 800° and 400°C, respectively. The result implies that the bonded bodies are thermally stabilized.

[Received March 4, 1988; Accepted July 22, 1988]

Key-words : Pressureless bonding, 3Y-TZP, Titanium, Bonding strength, Tensile test

1. 緒 言

最近, セラミックスと金属の異種材料間の接合技術に関する報告が増えてはいるものの, 接合に要するプロセスが多く, 単純な形状をしたものに限定されている. そのため特殊な形状をしたものや大型形状といった材料同士の間にはいまだに問題が残されている.

酸化物セラミックスと金属の接合では固相接合法^{1)~6)}, 反応接合法⁷⁾, 液相接合法⁸⁾が主流である. しかし, 酸化物セラミックスの接合例は従来より主にアルミナ (以下 Al₂O₃ とする) に関するものであるが, 最近ではジルコニア (以下 ZrO₂ とする) に関する接合例も比較的多く認められる⁹⁾. 中でも酸化イットリウム (以下 Y₂O₃ とする) を 3 mol % 含む正方晶 ZrO₂ 多結晶体 (以下 3Y-TZP と略す) が高強度, 高靱性セラミックスの代表的なものであり¹⁰⁾, 今後ますますその拡大する用途への期待は大きい.

そこで著者らは, これまでに無加圧下で 3Y-TZP と金属材料として最も注目されており, 接合報告例の少な

い金属チタン (以下 Ti と略する) との接合に関していくつか報告してきた^{11)~12)}. 本研究では, 主にアルゴン雰囲気下, 比較的低温度において, 亜酸化銅 (以下 Cu₂O とする) に所定量の活性炭を添加したものを接合剤に用いて, 無加圧下で 3Y-TZP と Ti との接合を行った. その際の合成雰囲気, ZrO₂ 面粗さなどの接合強度に及ぼす影響について検討し, 併せて接合機構を考察したので報告する.

2. 実験方法

2.1 接合材

母材として用いた ZrO₂ 焼結体は, 3Y-TZP 粉末 (東ソー製, 粒径 0.1~0.2 μm) をラバープレスで均一に成形したもの (成形圧; 1 t/cm²) を空气中, 常圧で 1500°C, 2 h で焼成したものを用いた (4×5×10 mm, 相対密度 99 % 以上). また, 比較のために各種焼成温度で焼成したのも併せて用いた.

金属 Ti は純 Ti (高純度化学研究所製, 純度 99.9 % 以上) と JIS 規格 2 種相当品 (純度 99 %) の 2 種類で, 5 φ×5 mm の円柱タブレットを用いた. これらの接合材は, 接合面を 1 μm のダイヤモンドペーストを用いて鏡面仕上げした. なお, 比較のために ZrO₂ 接合材にか

現在: 日産自動車 (株) テクニカルセンター, 243-01 厚木市岡津古久 560-2

Now with Technical Center, Nissan Motor Co., Ltd., 560-2, Okatsukoku, Atsugi-shi 243-01

ぎり, #50~#200 のダイヤモンド砥石並びに $1\sim 9\ \mu\text{m}$ の各粒度のダイヤモンドペーストを用いて種々の面粗さに仕上げた. 表面研削及び研磨した接合材は, 表面の不純物を除去するためにエタノールとアセトン混合液 (混合比 1:1) 中にて超音波洗浄器で洗浄した後, 水洗, 乾燥させた.

2.2 接合体の合成

接合に用いた接合剤は最も良好な接合強度が得られた $\text{Cu}_2\text{O}^{11)}$ に還元剤として 5 wt % 活性炭を混合し, エチレングリコールを加えてペースト状にしたものを用いた. この接合剤を Ti, 3Y-TZP との間に塗布し, 石英ガラス反応管 (30 mm ϕ , 長さ 350 mm) に納めアルゴンガス気流中 (比較のために窒素ガス気流中でも行う. ガス流量 200 ml/min), カンタル線抵抗加熱型管状炉 (内径 35 mm ϕ , 炉長 300 mm) で接合体を合成した. 接合は, 昇降温速度 $4\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$, 熱処理時間 0 min~8 h の条件で行い, 試料は炉が室温になった時点で取り出した. なお, 接合温度は最適温度である 1000°C と一定にした. ここで熱処理時間 0 min とは 1000°C まで所定速度で昇温させた後, 直ちに同じ速度で降温する操作を指している.

2.3 接合強度測定

接合強度は, 島津製作所製, オートグラフ IS-5000 型を用い, 引張試験法によって評価した. 接合体界面に垂直な引張応力が加わるように所定の治具に装着してクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で, 空气中, 室温で測定した. 引張強度は, 破断荷重を接合面積で割った値とし, 信頼性を考慮して 1 バッチ最低 10 サンプルの平均値として算出した.

2.4 接合体の解析方法

接合体界面の組織観察及び元素分析は, X 線マイクロアナライザー (EPMA)-走査型電子顕微鏡 (SEM) (島津製作所 EMX-SM 型) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX) (Kevex Delta System) を備えた分析型電子顕微鏡 (日立製作所 S-2300 型) を用いて行った. 接合体をエポキシ樹脂に包埋し, 接合体界面に垂直な方向に切断し, $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨することにより観察用試料とした. また, 接合体断面の界面組成の検出及び同定には, 微小部 X 線回折装置 (理学電機製, PSPC/NDG システム) により行った.

3. 結果及び考察

3.1 接合剤としての Cu_2O

接合強度に及ぼす接合剤の影響について Cu_2O , 酸化銅 (以下, CuO とする), 金属銅粉末 (以下, Cu 粉末とする) を用いて比較検討した. なお, Cu 粉末以外の接合剤には, 還元剤として活性炭を 5 wt % 混合した. 接合時の昇降温速度は, $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 接合温度は 1000°C

と一定にした. 結果を図 1 に示す. 図より明らかなように接合剤として Cu_2O が適切であることがわかる. 金属 Cu を用いた場合, 熱処理時間 0 min で平均 13 MPa, CuO を用いた場合, 30 min で平均 11 MPa, それに対して Cu_2O では 30 min で平均 53 MPa の接合強度が得られた. このことは, 接合界面において酸化物の還元によって生成した金属 Cu 成分が Cu 粉末よりも活性な状態で作用することを示唆するものである. また, 同じ酸化物でも Cu_2O が効果的であるのは単位質量当たりの Cu 成分の占める割合が高く, 還元された金属 Cu 成分が十分に接合に寄与するためであろうと思われる. 接合剤として金属 Cu 成分を用いる方法はいくつかあるが, Cowan は¹³⁾ Cu_2O 粉末と微量の Al_2O_3 粉末を混合したものを空气中で 1250°C , 30 min 加熱融解させ, 更に還

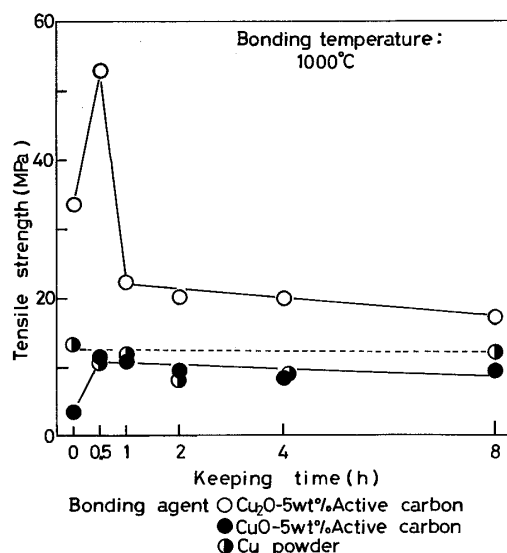


Fig. 1. Effect of bonding agent on bonding strength.

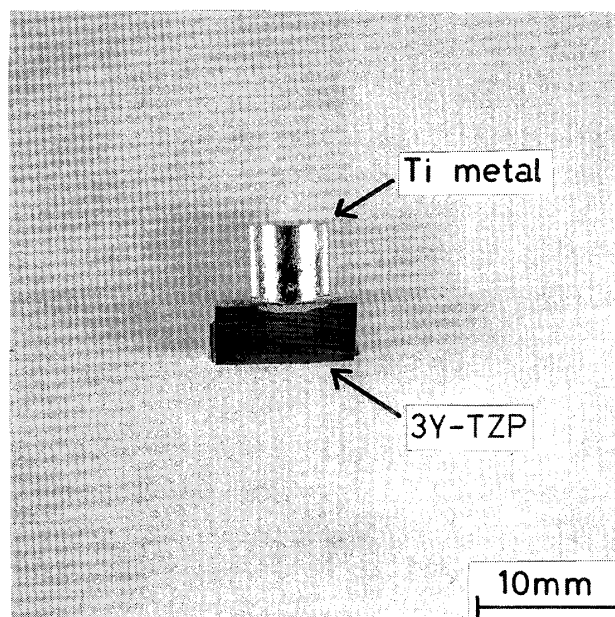


Fig. 2. A 3Y-TZP/Ti joint.

元雰囲気中で約 1000°C に加熱して Cu 成分をメタライズ処理した後、ろう付け法により金属とセラミックスを接合している。本接合法ではこうした複数のプロセスを経なくても簡単に接合が可能で、しかも比較的低温度及び短時間で接合できる利点を持っている。Cu₂O を用いて最適条件で接合した試料の全体の写真を図 2 に示す。通常異種材料間の熱膨張係数の相違に起因する熱応力が直接セラミックス接合界面に生じるために、図 2 のような形態で接合用金属を直接セラミックスに接合するのはまれである。

3.2 接合強度に及ぼす金属 Ti の純度の影響

2 種類の Ti を用いて接合温度 1000°C、昇降温速度 4°C/min と一定にし、アルゴン雰囲気中で接合した。結果を図 3 に示す。金属の純度が強度に及ぼす影響は非常に大きく、JIS 規格 2 種の Ti では、処理時間 30 min における最適条件でも平均 28 MPa となり、純 Ti 接合体のはば半分の強度となった。また、金属の純度によらず 30 min 以上の熱処理は接合強度を低下させたが、これは界面組織と密接な関係があった。界面の SEM 観察により界面組織は熱処理時間の増加に伴ってポーラスな組織が顕著となり、破断はこのポーアに沿って進行する

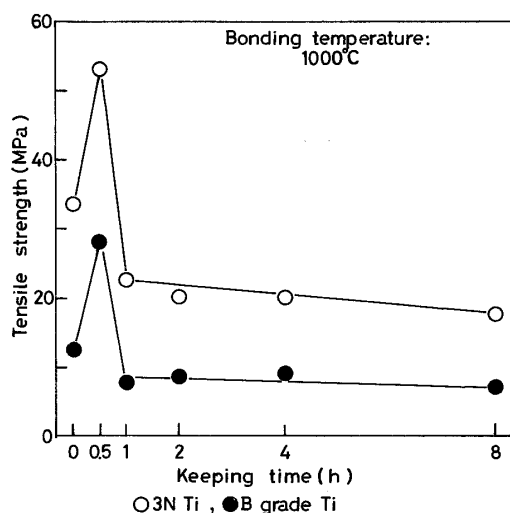


Fig. 3. Effect of titanium purity on bonding strength.

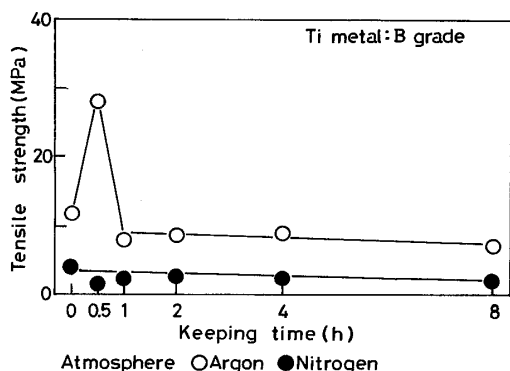


Fig. 4. Effect of bonding atmosphere on bonding strength.

ことが確認された。

3.3 接合強度に及ぼす合成雰囲気の影響

接合時における合成雰囲気が接合強度に及ぼす影響について調査した。用いた金属は JIS 規格 2 種相当品であり、温度 1000°C と一定にして接合体を合成した。用いた雰囲気用ガスは純度 99.99 % の窒素とアルゴンである。接合強度と熱処理時間の関係を図 4 に示す。図からも明らかなように窒素雰囲気中ではほとんど強度を発現しておらず、熱処理時間を変化させても数 MPa 程度の接合強度にすぎない。EPMA-SEM による接合体断面の組織観察並びに元素分析の結果、界面に脆い組織が確認され、その点を中心に破断していた。この脆い組織は PSPC で同定したところ TiN と Ti₂N の混合物であった。よって合成雰囲気には特に Ti と反応することのない、不活性雰囲気であるアルゴンガス下での接合が適切であることがわかった。

3.4 接合強度に及ぼす 3Y-TZP 焼結体中に分散した Al₂O₃ 粒子の影響

用いた接合材は 3Y-TZP に 20 wt % Al₂O₃ を分散させた焼結体（東ソー製、室温強度 2400 MPa、以下 3Y-TZP-20 A と略す）と、比較のために Al₂O₃ 焼結体（相対密度 99 %、常圧焼結体）を併せて用いた。接合は 1000°C、昇降温速度 4°C/min、アルゴン流通下で行った。図 5 に熱処理時間と接合強度の関係を示す。Al₂O₃ 無添加の 3Y-TZP では、30 min の処理により平均 53 MPa、3Y-TZP-20 A では 0 min の処理で平均 13 MPa、Al₂O₃ では平均 6 MPa の最高強度が得られた。明らかに母材に Al₂O₃ を添加することにより接合強度は顕著に低下した。これは、母材の ZrO₂ と Ti との間の熱膨張係数の差に起因していると思われる。Ti の室温における熱膨張係数は $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、3Y-TZP は $8.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、Al₂O₃ は $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり Ti と 3Y-TZP との熱膨張係数の差は非常に小さいのに対して Al₂O₃ との差は室温

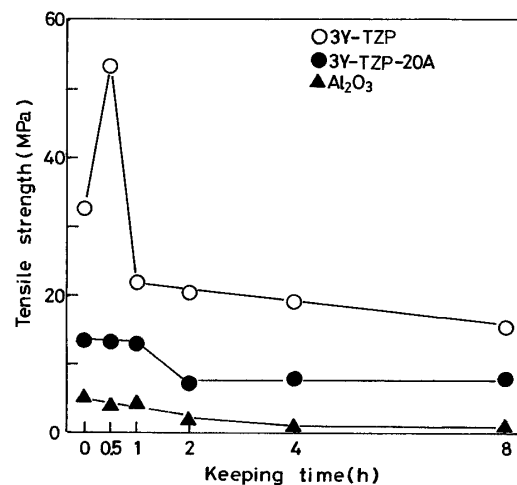


Fig. 5. Effect of Al₂O₃ addition to zirconia on bonding strength.

において $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の差がある. 3Y-TZP に Al_2O_3 を分散させた場合, Al_2O_3 の持つ熱膨張係数の影響を直接受け, Ti との膨張率の差が拡大するものと推察される. そのため接合温度からの冷却過程で接合界面における熱膨張係数の差に起因する熱応力を無視できず, この界面に発生する残留応力が真の接合強度を相殺するためと思われる. 特に Al_2O_3 と Ti との接合においては, 破断源が Al_2O_3 内部であったことから示唆される. Suganu-

ma らは²⁾ 有限要素法を用いて接合界面に発生する残留応力の評価を行い, 特に熱膨張係数の差の著しい材料間の接合では発生する熱応力だけでセラミックスは破壊することを示唆しており, この解決法としてインサート金属の導入が最も適切であることを報告している. すなわち, Al_2O_3 を分散させたことにより, 接合時の残留応力を無視できないことがわかった.

次に, 得られた接合体界面の組織観察並びに EDAX

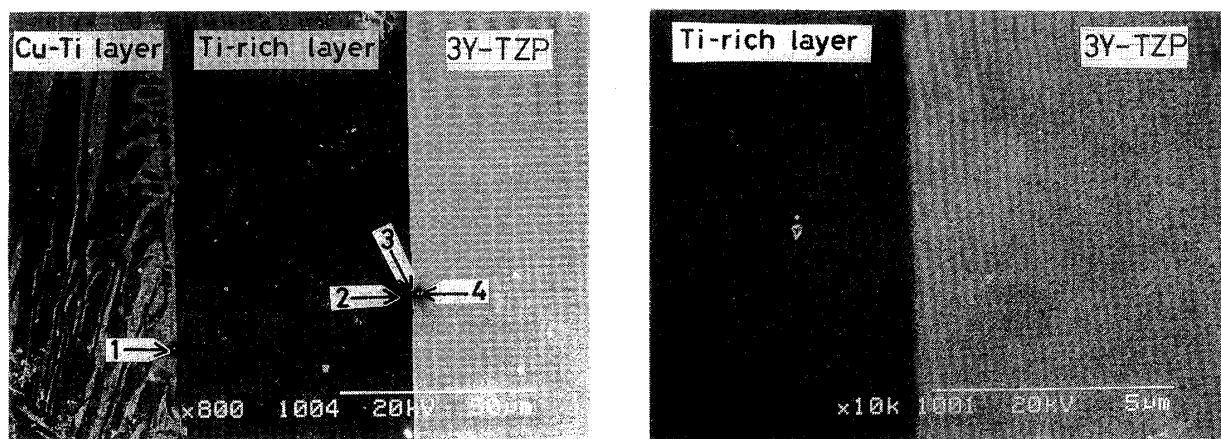


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the bonded interface of the Ti/3Y-TZP joint heat-treated at 1000°C for 30 min.

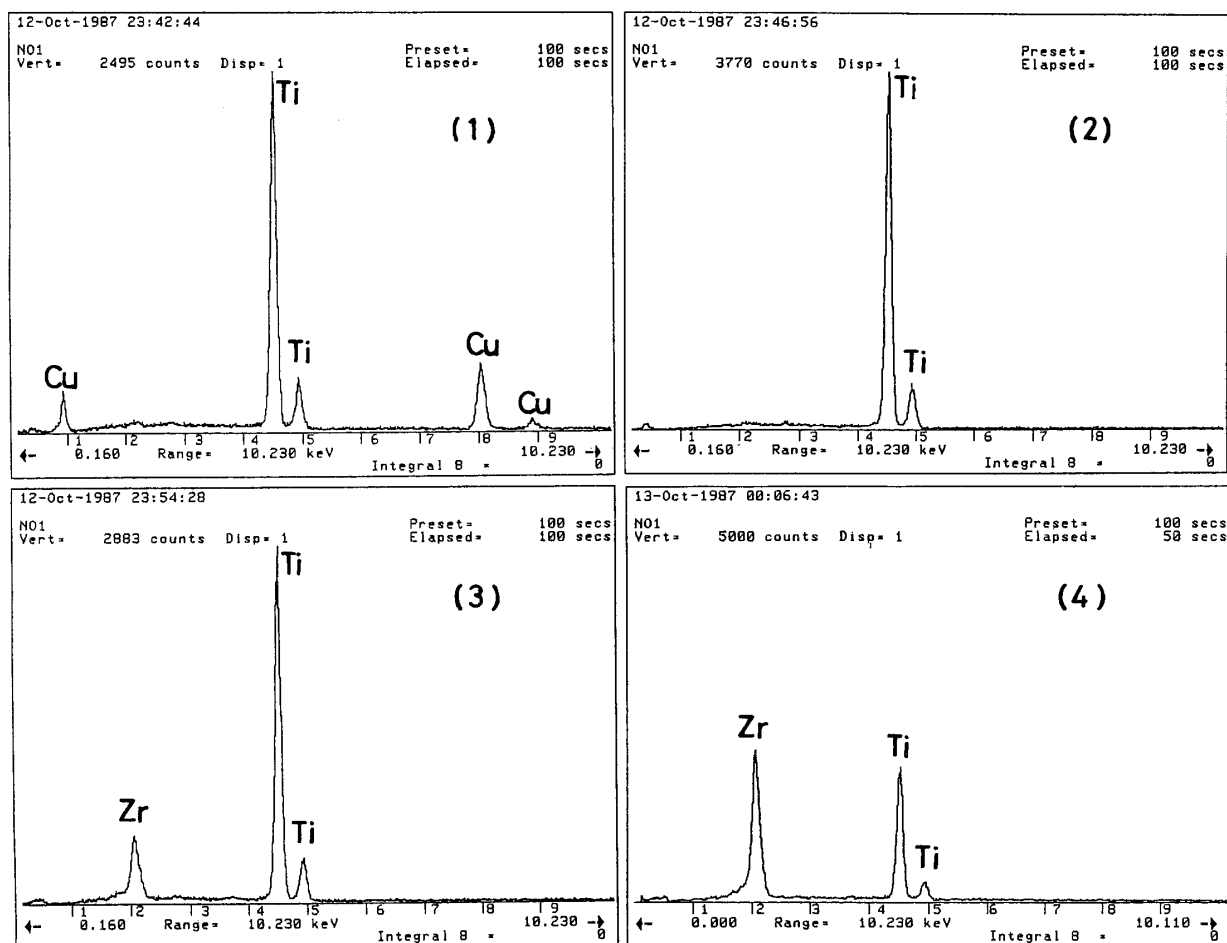


Fig. 7. EDAX profiles of the interface for Ti/3Y-TZP joint.

による元素分析を行った。図 6 は Ti と 3Y-TZP を 1000°C , 30 min で接合した界面の SEM 像である。写真からもわかるように金属側の組織は ZrO_2 に接して Ti リッチ層が、更に内部に Ti と Cu との共晶組織が樹枝状になって形成されている。PSPC により界面化合物を検出したところ、Cu-Ti 共晶層には CuTi_2 が、Ti リッチ層には主成分の Ti と微量成分の $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ が、そして ZrO_2 に接して TiO や Ti_2O など Ti の低次酸化物の形成が確認された。この酸素源は ZrO_2 側からの拡散酸素と思われる。事実、接合後の 3Y-TZP 焼結体は黒化しており、 ZrO_2 中の酸素の一部が還元されたことを示すものである。しかし、Ti と ZrO_2 との反応物は検出されなかった。SEM 像から界面は非常に密接に接合されていることがわかる。Ti と 3Y-TZP との接合で高強度を発現する理由は、接合剤を塗布して熱処理する際に顕著な Cu 成分の Ti 側への拡散を生じる結果、 ZrO_2 接合面に Ti 金属側からの拡散により Ti リッチ層を形成するためである。Ti リッチ層は ZrO_2 との熱膨張係数差も純 Ti のそれよりわずかの Cu が含まれているため一層接近していると予測される。しかも、 ZrO_2 に隣接して Ti の低次酸化物が形成されることで酸素によって ZrO_2 と結合しているものと思われる。Morozumi らは³⁾ Nb と Al_2O_3 との固相接合において、界面に形成される NbO_x の酸素が接合に寄与すると報告しており、岡本らは¹⁴⁾ 3 Y-TZP と鋼との固相接合に Ti シートを挿入して接合しているが、この TZP と Ti の界面に形成される酸化物層の厚さが強度を大きく左右するとしている。本接合法においても、熱処理時間を増加させることによって強度が大きく低下することがわかったが、これは ZrO_2 側からの酸素の拡散による Ti の酸化物層の厚さが増加したためであると思われる。この層の増加により、界面組織が粗雑になることが SEM 観察によっても確認されている。このように、接合界面に形成される薄い酸化物層が接合強度を大きく向上させることがわかった。そこで図 6 にある矢印の番号における EDAX による元素分析の結果を図 7 に示す。(1) が Cu-Ti 共晶層の部分で Cu と Ti のみのピークが確認され、(2) が ZrO_2 に近い部分の Ti リッチ層で Ti のみのピークがみられ、(3) が接合界面部分で、(4) が界面に近い ZrO_2 内部の部分である。(3) と (4) のピークから界面をはさんで主に Ti 成分がミクロンオーダーの幅で ZrO_2 内部へ拡散しているのがわかる。このように無加圧接合においても接合界面からわずかの幅で Ti が拡散していることは、接合時に界面状態が非常に活性な状態となっていることを示唆するものである。こうした拡散浸透によって Ti は ZrO_2 との接合面にくさび状に入り組み、より強固な接合界面の形成に寄与するものと思われる。

また、3Y-TZP-20 A と Ti とを 1000°C , 30 min にお

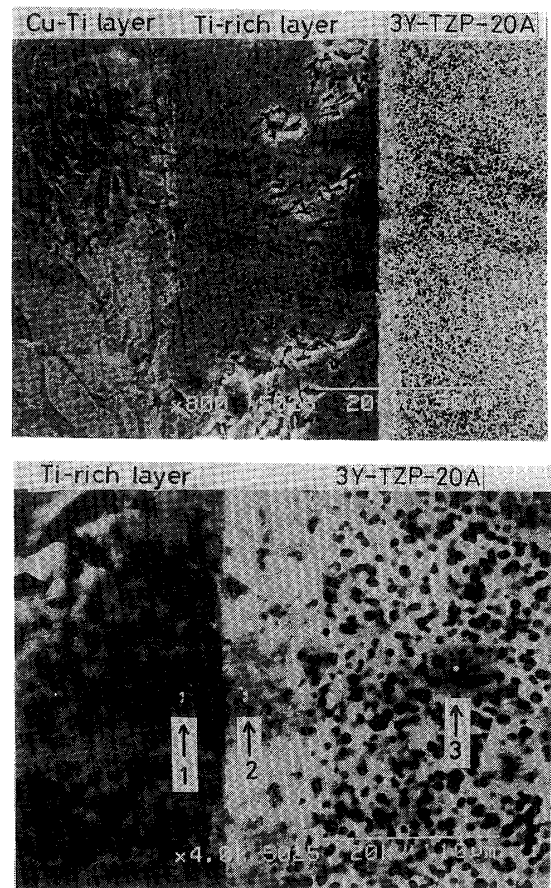


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the bonded interface of the Ti/3Y-TZP-20 A joint heat-treated at 1000°C for 30 min.

いて接合した際の界面の SEM 像を図 8 に示す。上の写真が低倍率、下の写真が接合界面部分の高倍率の写真である。 ZrO_2 焼結体中に確認される黒点は分散した Al_2O_3 粒子である。界面の組織は 3Y-TZP と Ti の接合体とほぼ同じであったが、唯一異なるのは Ti リッチ層がややポーラスな組織になっており、また、3Y-TZP-20 A と Ti リッチ層の界面において ZrO_2 側に幅 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度にわたり変質層が形成されたことである。この部分を中心に図 8 の下の写真の矢印の番号の位置における EDAX による元素分析の結果を図 9 に示す。(1) が ZrO_2 に隣接した Ti リッチ層の部分で、Ti 以外に Al と Zr のピークが確認された。(2) は変質層の部分で Zr と Al 以外に Ti と Cu のピークが確認され、接合剤成分と Ti 側からの拡散層といえる。(3) は ZrO_2 母材の部分で Al と Zr の両ピークが確認された。変質層の部分には、Al 成分が内部に比べて少ないことがわかる。これは、Ti リッチ層中に拡散してなくなった部分である。この変質層の部分の組織は非常に脆く、破断源の組織観察によりこの部分を中心に破壊したものと完全にセラミックス内部で破壊したものの二つの破壊モードがあった。こうして ZrO_2 中の Al_2O_3 粒子の存在によって界面の拡散状況も大きく異なり、より一層、相互拡散が顕著

になることがわかった。

3.5 接合強度に及ぼす ZrO_2 母材密度の影響

接合において問題となるのは、セラミックスが金属に対してどの程度濡れ性があるかということで、セラミックスの母材密度に関してどの程度接合に寄与するかといった報告例はない。そこで、 ZrO_2 密度と接合強度の関係について調査した。1000°C、30 min、昇降温速度 4°C/min の条件で接合した。結果を図 10 に示す。図から母材の焼成温度の向上に伴い、1300°C まで接合強度

の増加を示すが、1400°C で焼成した接合体（平均曲げ強度 1100 MPa、硬度 1150 kg/mm²）の接合強度は 11 MPa まで減少した。しかし、1500°C で焼成した接合体の接合強度は母材密度がやや低下（相対密度 99.4 %）するものの、母材の中で最も良好な値（53 MPa）になった。このことは母材の密度と関連しており、前者の母材は相対密度がほぼ理論密度に近いために接合面は緻密な組織になっていることが予測され、わずかの欠陥等が界面において有効に作用し、金属の濡れ性を促進させることを示唆するものである。1100°C で焼成したものは相対密度 91.4 % とかなり低く接合面には多くの欠陥が存在すると思われる。通常、接合材は機械的特性に優れた高密度体を用いることが多いが、本研究ではやや機械的特性に劣る 1500°C で焼成した母材（平均曲げ強度 950 MPa、硬度 1100 kg/mm²）が接合体としての強度が優れているために十分に母材の特性をもカバーするもの

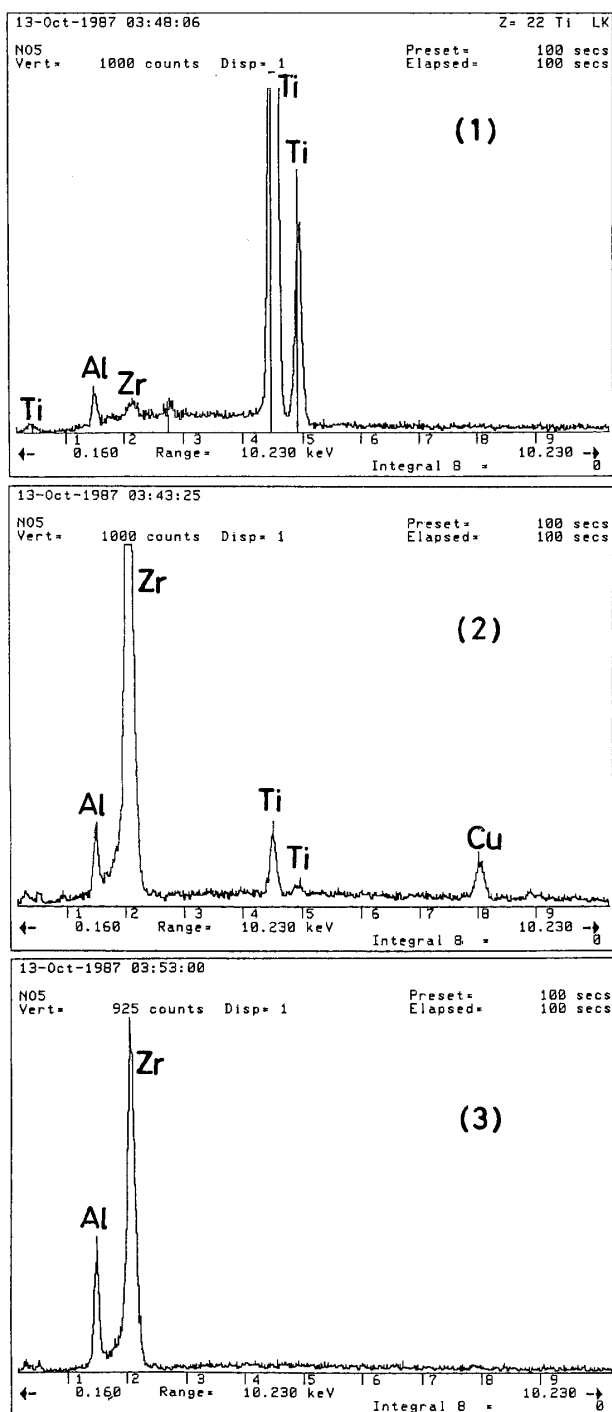


Fig. 9. EDAX profiles of the interface for Ti/3 Y-TZP-20 A joint.

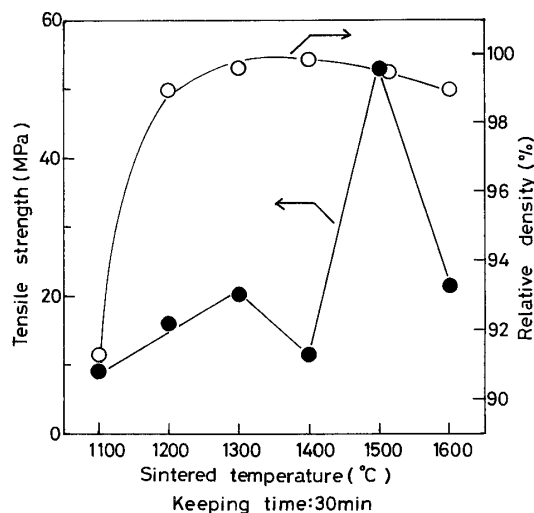


Fig. 10. Effect of density of 3 Y-TZP (sintering temperature) on bonding strength.

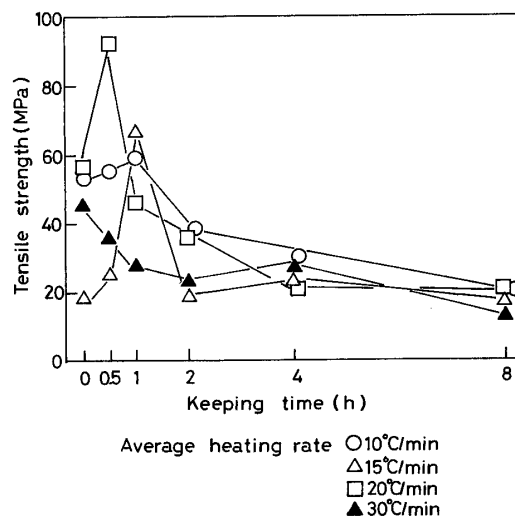


Fig. 11. Effect of heating rate on bonding strength.

と考えられる。以上のことより母材密度が接合強度に及ぼす影響が大きく、1500°C、2 h の焼成体が最も適切な母材であることがわかった。

3.6 接合強度に及ぼす熱処理の際の昇降温速度の影響

今まで記述してきた接合体は、昇降温速度が4°C/min で極めて遅く、実用的なものとは言えない。そこで1 バッチに要する時間を短縮する目的で熱処理の際の昇降温速度を変えて強度に及ぼす効果について検討した。接合温度は1000°C と一定にした。図11に結果を示す。昇降温速度4°C/min では、30 min の処理によって接合強度は平均53 MPa であるが、昇降温速度を増加させることによって徐々に強度が増加し、20°C/min の条件で最高の値が得られた。本接合法では、どのような熱処理を行っても比較的短時間の30 min 前後で最高値が得られ、20°C/min、30 min で平均93 MPa の接合強度が得られた。これは、昇降温速度を増加させることによって接合剤中のCu成分の拡散を促進して、接合面をより活性な状態にし、ZrO₂中の酸素の拡散をある程度抑制して適切な厚さのTi酸化物層を形成させたためと思われる。酸素の拡散層の厚さは数μm程度の薄いものが有効であると推察される。昇降温速度を20°C/min とすることによって接合強度は4°C/min のほぼ2倍向上することが確認され、1 バッチに要する時間の短縮が可能で極めて信頼性の高い接合体を合成できることがわかった。

3.7 接合強度に及ぼすZrO₂の面粗さの影響

接合においてセラミックス表面の表面研削状態が接合強度に大きく影響を与える。そこでTi側の面粗さを一定にしてZrO₂表面の研削状況が接合強度に及ぼす影響について調査した。面粗さは0.05 μm のほかに0.2, 1.5, 3.0, 5.0 μm のものを用意した。これらは研削方向に対

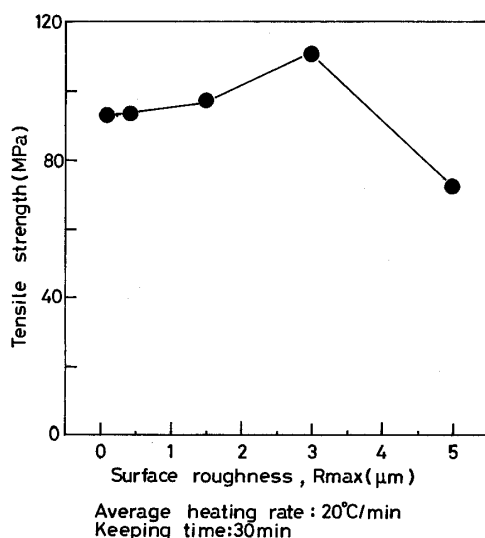


Fig. 12. Effect of surface roughness of ZrO₂ on bonding strength.

して垂直方向について面粗さ計で測定したものである。また、粗さのばらつきを考慮して試験用試料はすべて平均値を示している。接合は、昇降温速度20°C/min、30 min の最適条件で行った。結果を図12に示す。図より明らかに面粗さのある程度粗い方が強度を高めることがわかる。面粗さ3 μm まで強度は徐々に増加していき、3 μm で強度110 MPa に達し、この条件で接合した試料のいくつかはこの強度で破断しなかったために更に強度は高いものと思われる。しかし、5 μm になると強度の急激な低下を示した。以上のことより面粗さは3 μm 程度まで効果的に金属の接触あるいは濡れ性に寄与するが、3 μm 以上では反対に接合面における有効接触面積を低下させ強度の低下の要因になるものと思われる。菅沼らの報告では¹⁵⁾、金属側の面粗さを一定にした場合、セラミックスの面粗さは滑らかなもののほど強度が増加するとしているが、本研究ではやや粗い方が強度の向上が確認された。これは、接合方法が異なるためで、固相接合では加圧によって金属の塑性変形を界面領域に起こして接合するために、なるべく接合面積を大きくするため接合面を円滑にする方が効果的であると思われる。しかし本接合法では、反対にやや粗い試料で強度が発現した理由として無加圧接合では、接合面を粗くすることで界面の凹凸が噛み合って接合されるためと考えられる。以上のことより、ZrO₂ 接合面には3 μm 程度の粗さが適切であり通常鏡面仕上げして調製する試料に比べて研削時間を短縮する効果があることがわかった。

3.8 接合体の各種雰囲気における熱安定性

得られた接合体の各種雰囲気における熱安定性を調査するため、接合体を昇温速度45°C/min で急速加熱して所定温度及び時間保持した後、急速冷却し、室温に達したものの接合強度を測定した。用いた接合体は、B級Ti金属を昇降温速度20°C/min、1000°C、0 min で接合

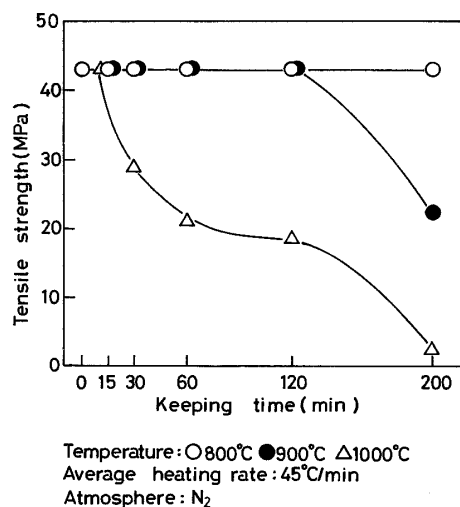


Fig. 13. Thermal stability in N₂ of the Ti/3 Y-TZP joint heat-treated at 1000°C for 0 min.

した平均接合強度 43 MPa のものである。窒素雰囲気中における熱安定性を調査した結果を図 13 に示す。図から、窒素雰囲気中において 800°C まで全く強度劣化が見られず、900°C、200 min 保持してもほぼ 2 分の 1 の強度を保持していることがわかった。しかし、1000°C では 15 min でも強度が低下する傾向が見られた。接合強度の低下は、接合界面に形成される Ti リッチ層の窒化と関連がある。すなわち、接合面に TiN や Ti_2N が生成して接合界面組織を脆くするために強度が低下することがわかった。

一方、空気中では温度 400°C まで、アルゴン雰囲気中においては 1000°C、200 min 保持しても全く強度劣化のない優れた熱安定性を有することがわかった。急速加熱及び冷却によって熱安定性試験を行っているために接合体には熱衝撃の影響も加味されると予測されるが、それでもかなり高温まで安定性の高い接合体であることがわかった。

3.9 Ti/3Y-TZP 接合のメカニズム

接合界面の組織観察及び元素分析、界面化合物の検出及び同定によって Ti/3Y-TZP 接合メカニズムについて考察した。図 14 に Ti/3Y-TZP 接合メカニズムの模式図を示す。最初の段階は接合剤を間にはさんだ状態で熱処理前である。この状態から、熱処理温度 800°C~900°C、アルゴン中にて処理すると、接合剤の酸化物成分の酸素は還元剤によって CO_2 ガスとなって反応系外へ除かれて金属 Cu が生成する。この温度では殆ど接合強度を発現せず、Cu の拡散や反応は生じない。950°C では Cu 成分が主に Ti 側へ拡散し始め、一部において Ti と Cu

の反応物である $CuTi_2$ を生成する。 $CuTi_2$ は Cu-Ti 系状態図から液相状態となることより Cu の拡散過程で形成される Ti リッチ層と Cu-Ti 合金層との間に強い結合を生じさせるものと思われる。このことは、接合体の破断状態を観察した結果、破断が ZrO_2 と Ti リッチ層の界面で生じたことから示唆される。この段階では、完全に Cu 成分の拡散が生じず ZrO_2 表面に Cu が残留し十分な接合強度に至っておらず接合の変移過程と言える。次に 1000°C では Cu 成分の Ti 中への拡散が一層活発になり、一方的な Cu の拡散に伴って Ti 内部から Ti 成分の拡散が生じる。ここで初めて ZrO_2 表面に Ti リッチ層が形成される。また、Ti リッチ層の形成と同時に ZrO_2 表面から一部酸素の拡散によって Ti の低次酸化物を生成して接合力を高め、接合強度の増加に寄与する。最終的に接合界面の組織は以下のようになることがわかった。

ZrO_2 /Ti 低次酸化物層/Ti リッチ層/Cu-Ti 合金層/Ti 金属

ここで重要なことは、Cu の拡散に伴って ZrO_2 表面に Ti リッチ層を形成したことで ZrO_2 側からの酸素の拡散を伴い一部 Ti の低次酸化物が生じたことである。Ti リッチ層は ZrO_2 に熱膨張係数が比較的近いため接合時における残留熱応力を軽減でき、しかも ZrO_2 接合面に Ti の低次酸化物を形成することで酸素による結合力の増加が計れるためである。以上より通常ろう接法はろう材の組成に対して非常に厳密であるため用いる接合剤の選択に注意を要する。しかし、本接合法では特に接合剤に対してそれほど注意を払う必要はなく、生成する Cu の主に金属側への拡散によって Ti の接合面に対し自然に接合面に馴染むので、極めて実用的方法であることがわかった。

4. 総 括

本研究では金属として比較的汎用性の高い金属 Ti と酸化物セラミックスの中でも高強度、高靱性セラミックスとされる 3Y-TZP との接合を無加圧下、アルゴン雰囲気中で接合できた。以下に得られた結果についてまとめる。

(1) 接合剤として Cu_2O に 5 wt % 活性炭を添加したものをを用いて接合すると、昇降温速度 4°C/min で、比較的低温度の 1000°C、短時間の 30 min において接合強度が平均 53 MPa に達した。

(2) 接合強度に及ぼす各種パラメーターの中で、重要であるのは合成雰囲気、Ti の純度、接合時の昇降温速度、 ZrO_2 の面粗さであった。

(3) アルゴン雰囲気下、1000°C、30 min、昇降温速度 20°C/min、 ZrO_2 面粗さ 3 μm の条件で接合すると、接合強度は 110 MPa 以上に達することがわかった。

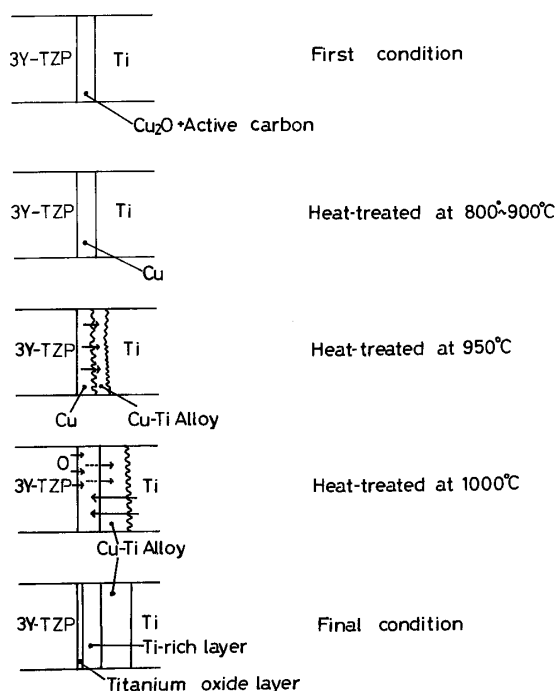


Fig. 14. Bonding mechanism of Ti/3 Y-TZP system.

(4) 得られた接合体の熱安定性を調べた結果、空気中において 400°C、窒素雰囲気中において 800°C、アルゴン雰囲気中において 1000°C、時間 200 min 保持しても全く強度劣化のない優れた熱安定性を有する接合体であることがわかった。

本接合法では、特に試料調製の際や、合成時に特殊な処理を行わなくても、極めて簡便な方法で信頼性の高い比較的高強度の接合体を合成でき、実用的な方法であることがわかった。

文 献

- 1) K. Suganuma, T. Okamoto, M. Shimada and M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C 117-18 (1983).
- 2) K. Suganuma, T. Okamoto, M. Shimada and M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C 256-57 (1984).
- 3) S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishio, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2137-44 (1981).
- 4) F.P. Bailey and K.J. Black, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1045-52 (1978).
- 5) M. Nicholas, *J. Mater. Sci.*, **3**, 571-76 (1968).
- 6) N.G. Nicholas and R.M. Crispin, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3347-60 (1982).
- 7) R.V. Allen and W.E. Borbidge, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2835-43 (1983).
- 8) M. Wittmer, C.R. Born and P. Gudmundson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 149-53 (1982).
- 9) R.V. Allen, W.E. Borbidge and P.T. Whelan, "Advances in Ceramics", Vol. 12, Am. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio (1984) pp. 537-43.
- 10) K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, "Advances in Ceramics", Vol. 12, Am. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio (1984) pp. 382-90.
- 11) 小暮英治, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村 孝, 窯業協会昭和 62 年度年会講演予稿集, 第三分冊 (1987) p. 1077.
- 12) 小暮英治, 松本直樹, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村 孝, 第 26 回窯業基礎討論会講演予稿集 (1988) p. 117.
- 13) R.E. Cowan, 米国特許 3,180,756 (1965-4-27).
- 14) 岡本 平, 菅沼克昭, 昭和 60 年度日本金属学会分科会シンポジウム講演予稿集 (1985) p. 11.
- 15) 菅沼克昭, 岡本 平, 小泉光恵, 永田京一郎, 合田 進, 第 25 回窯業基礎討論会講演予稿集 (1987) p. 149.