

3.技術セミナー原稿

1.日本のファインセラミックス政策

2.ファインセラミックスの課題とニアネットシェイプ技術の動向

3.セラミックス材料の接合

1.日本のファインセラミックス政策

FINE CERAMICS

MITI: an inorganic material that mainly has a fine structure of many bonded crystal particles

ISO/TC206: a highly engineered, high performance, predominantly nonmetallic, inorganic material having specific functional attributes

(note) alternative terms for fine ceramics are advanced ceramics, engineered ceramics, technical ceramics, or high performance ceramics

HISTORY OF THE FINE CERAMICS

(World-wide)

around 1930: electromagnetic features
were first learned

1940s: Cer-met (composite of ceramics and
metals) were developed in USA

1970s: full scale research and development
of structural ceramics after 1972
oil crisis
--- improvement of heat efficiency
through excellent heat resistance

(In Japan)

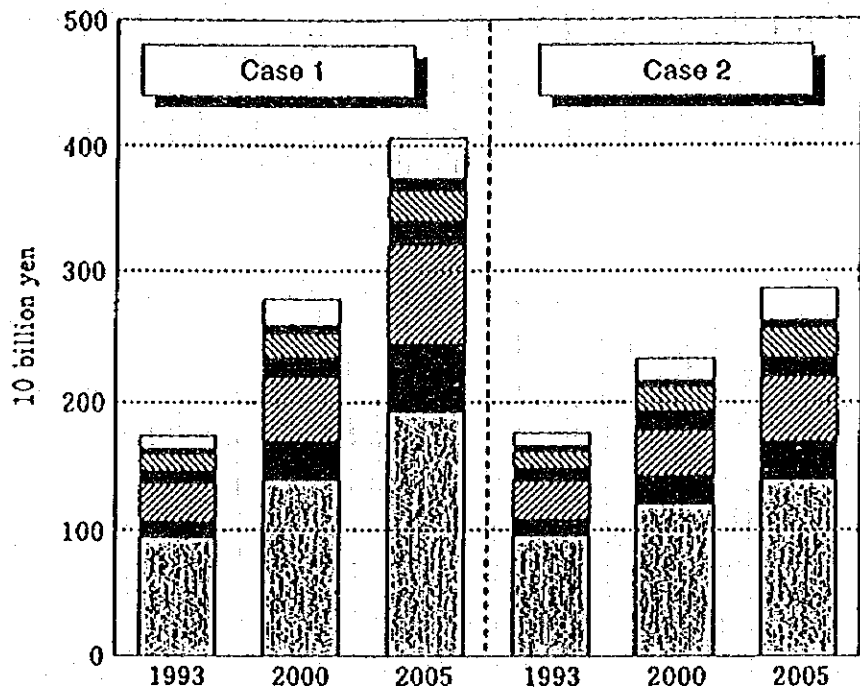
1940s: basic research and development of
fine ceramics

1950s: expansion of uses of fine ceramics
S : --- spark plugs

1970s: --- condensers
--- integrated circuit packages
--- various sensors
--- others along with the growth of
the electronics, machinery and
telecommunications industries

1980s: a fever to enter the fine ceramics
industry among private firms
--- fine ceramics was a central
material in the so-called new
material boom

1985: establishment of Japan Fine Ceramics
Center (JFCC)










X Axis	Case 1			Case 2		
	1993	2000	2005	1993	2000	2005
Electromagnetic Materials 	94.4	140.6	193.5	94.4	119.3	139.2
Optical Materials 	11.9	28.9	54.0	11.9	22.1	30.2
Machinery Materials 	29.4	49.1	74.1	29.4	40.0	52.4
Thermal Materials 	10.7	14.2	18.9	10.7	12.8	14.4
Chemical/Bio Materials 	11.8	17.9	23.6	11.8	14.7	18.5
Life/Cultural Materials 	5.9	7.2	9.1	5.9	6.0	6.6
Other Materials 	11.4	21.2	32.9	11.4	18.0	24.8

Figure 1 Prediction of Scales of the Fine Ceramics Industry

Figure 2 Share Shift in the Fine Ceramics Industrial Market

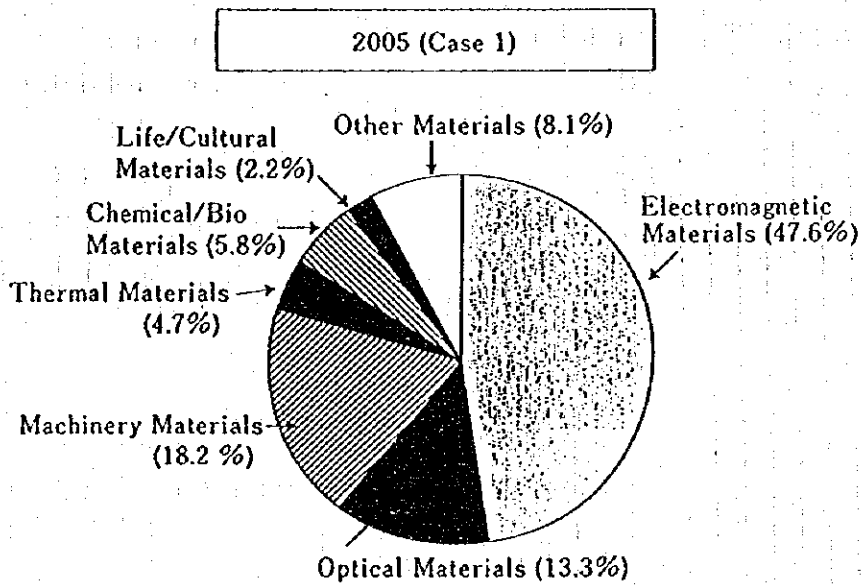
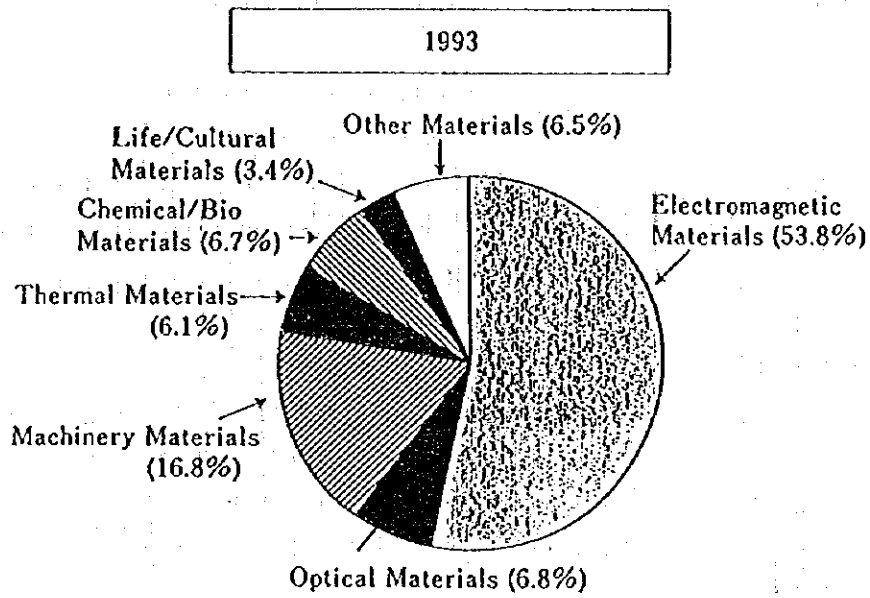


Table 1 Estimates in the industry tendency survey,
by the Japan Fine Ceramics Association

Classification	Representative parts
Electromagnetic parts	Semiconductors, IC parts(IC packaging, circuit board, thermistor, varistor, etc.), magnetic parts(ferrite core, ferrite magnet, etc.), others(piezoelectric element, condenser, spark plug, high-frequency insulation parts, etc.)
Machinery parts	Tools, super hard parts(cutting tool, polishing material, WC die, etc.), bonded parts(cermet, carbon fabric, etc.), wear-out resistant parts(mechanical seal, liner, etc.), others(gauge, etc.)
Optical parts	Optical fiber, radiation and fluorescent parts, mask, etc.
Chemical/medical parts	Oxygen sensor, catalyst carrier(for automobiles), other catalyst carriers, tooth, bone and joints, etc.
Heat-related parts	High temperature wear-out resistant parts(for automobiles), high temperature corrosion-resistant parts(heat treatment tools for semiconductors, carbon sticks, melting pots, etc.), others(heating element, heat-resistant parts, heat-insulator fiber, etc.)
Others	Nuclear-related parts, living and culture products, etc.

TASK FOR FURTHER DEVELOPMENT

Purpose: contribution to the 21th century
as a new material industry

Subjects to be carried out:

----- establishment and unification of
evaluation procedures and standar-
dization

----- further promotion of research and
development

- material itself
- development of new uses and applica-
-tion technologies

----- reserch on manufacturing processes,
and cost-cutting through cooperate
efforts

----- promotion of international coopera-
tion in the fields of research and
development, and standardization

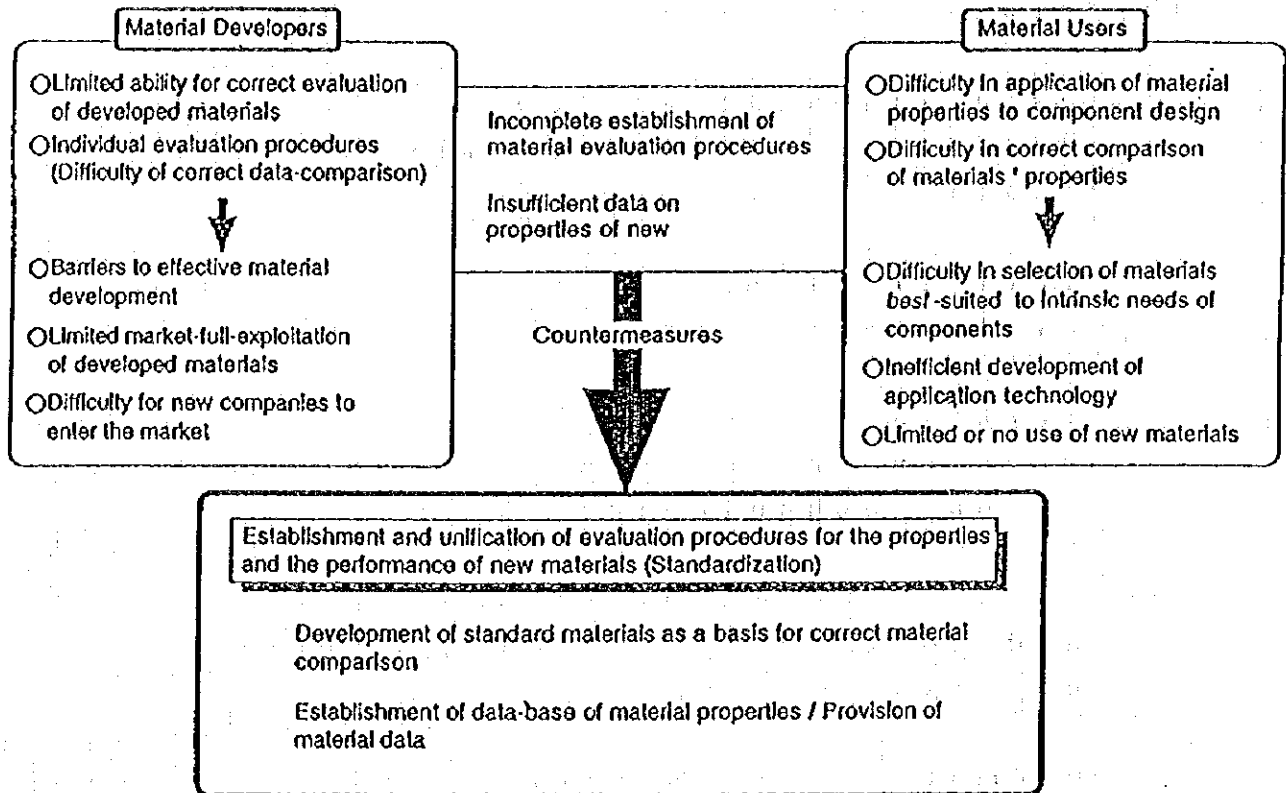


Fig. 3 The Needs of Techno-Infra-Structure

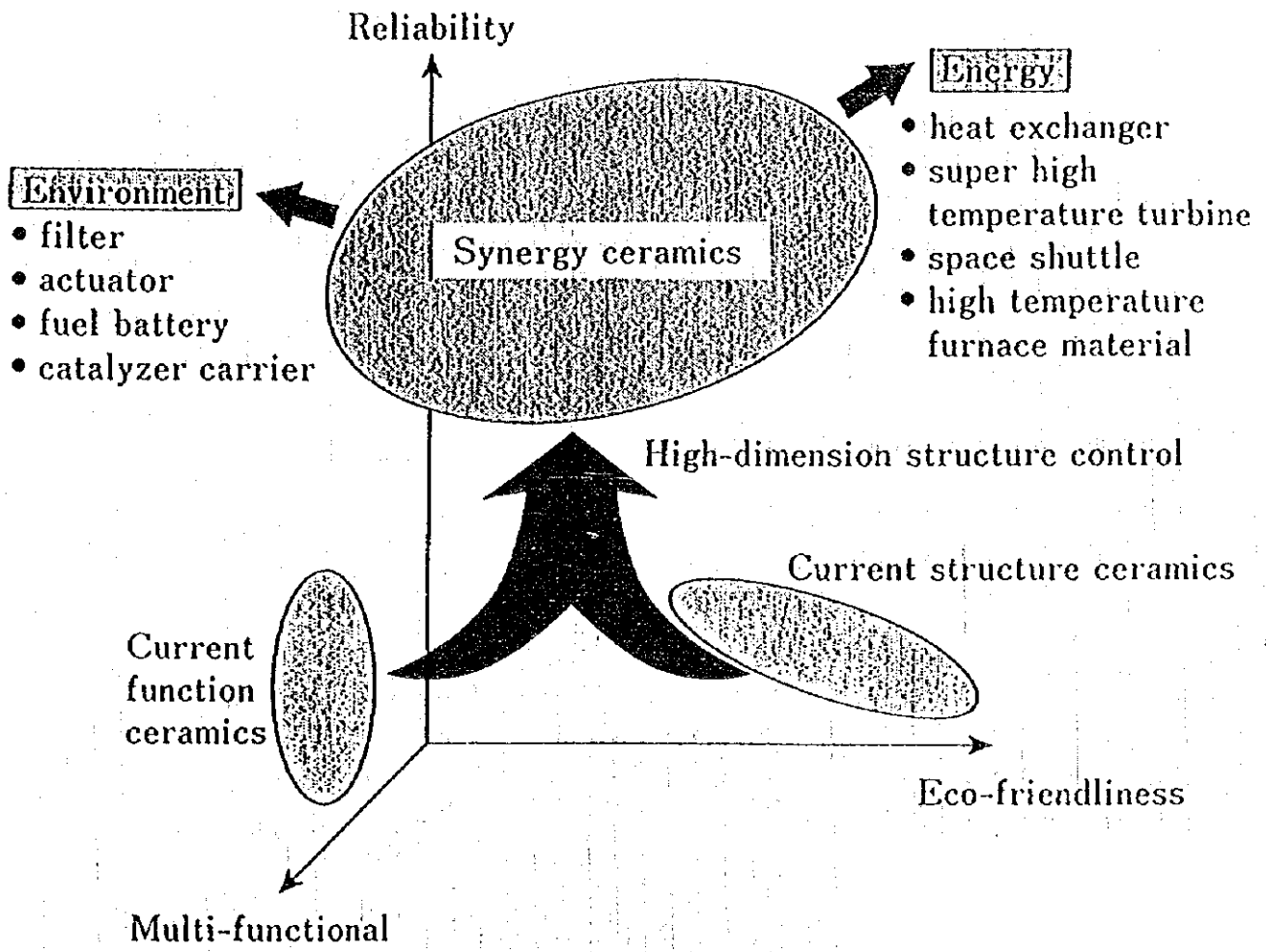


Figure 4

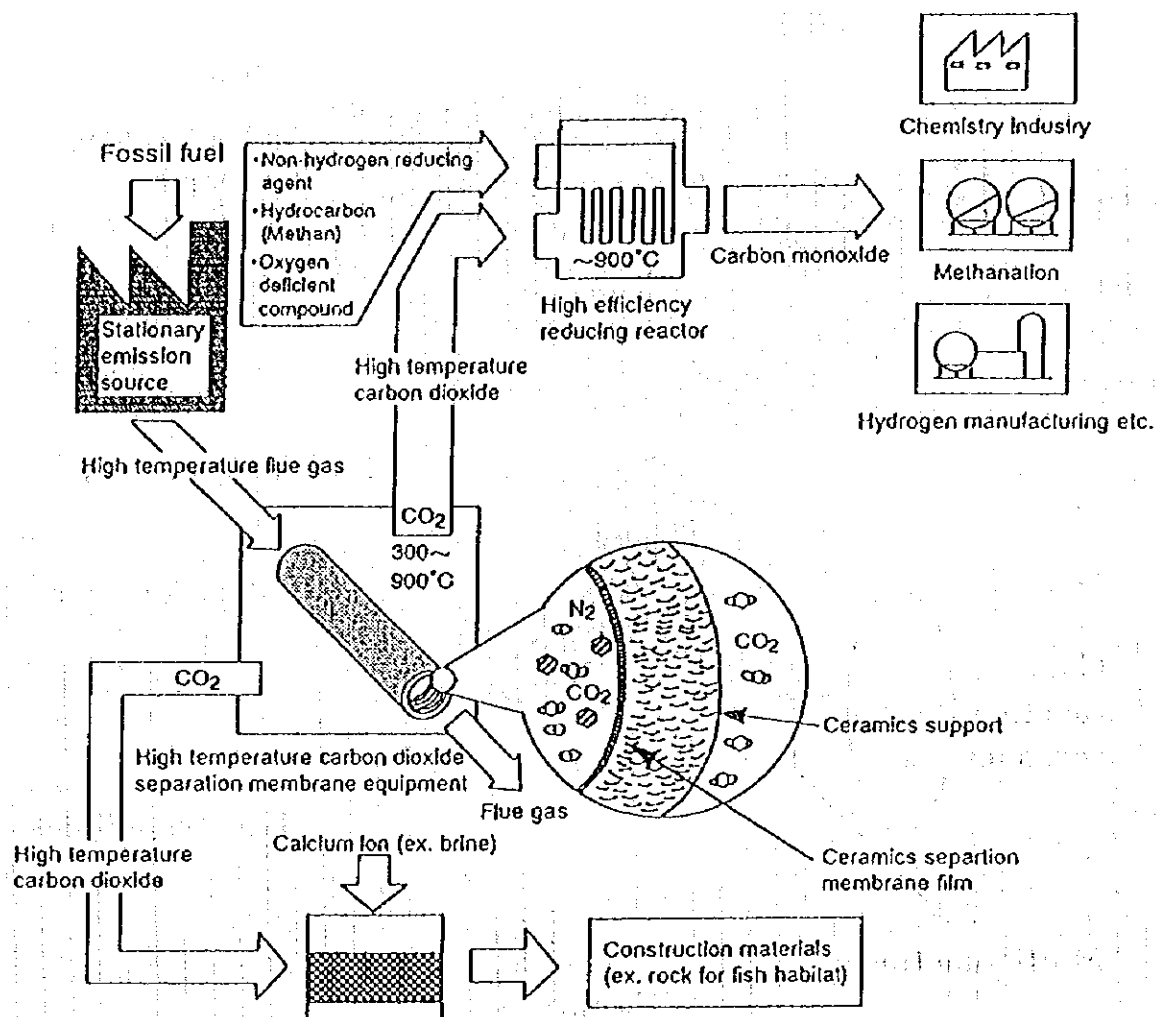


Fig. 5 Concept Drawing for High Temperature CO₂ Fixation and Utilization Technology

PROMOTION OF INTERNATIONAL COOPERATION

=ISO---international standardization

- Apr. 1992: proposal from Japan regarding establishment of a new TC on F. C.

- Nov. 1992:

- a. ISO's decision to set up ISO/TC

- b. appointment of secretariat etc.

- secretariat: JISC (Japanese Industrial Standards Committee)

- chairman: Mr. S. Schneider (National Institute of Standards and Technology, USA)

- secretary: Dr. T. Kanno (Asahi Glass Co. Ltd. Japan)

- July. 1993: establishment of the Japan National Council for International Standardization of fine ceramics

- May 1994: 1st plenary meeting of ISO/TC206 (Tokyo)

- June 1995: 2nd plenary meeting of ISO/TC206 (Malaysia)

- July 1996: 3rd plenary meeting of ISO/TC206 (Australia)

=VAMAS (Versailles project on Advanced Materials and Standards) ---Pre-standardization activities since 1987

=IEA (International Energy Agency) ---Pre-standardization activities since 1979

(on high temperature materials for automotive engines)

2. ファインセラミックスの課題とニアネットシェイプ技術の動向

The Issue of Fine Ceramics and Trend of Near Net Shape Molding

1. ファインセラミックスとは (What is Fine Ceramics ?)

これから、ファインセラミックスの課題とニアネットシェイプ技術の動向という題でお話をするのですが、①ファインセラミックスとは、②ファインセラミックスの課題、③成型技術とその特徴、④ニアネットシェイプ技術の動向の順でお話していきたいと思えます。

この絵 (Fig. 1) をご覧下さい。これは従来のセラミックスとファインセラミックスとの違いを絵で表わしたものです。即ち、原料についてはクラシックセラミックスは天然原料を使うのに対し、ファインセラミックスは成分を精製した合成原料を使います。この原料の粒径で比較するとクラシックセラミックスは数ミクロンから数ミリメートルと分布の巾が広いのに対し、ファインセラミックスはサブミクロンから数ミクロンと非常に細かい粒径で均一な粒度に揃っているのが特徴です。成形、焼成はこの図ほどはっきりと区別はありませんが、ファインセラミックスはこの図にあるような近代的な機械が多く使われています。また、この図にはありませんが加工については、陶磁器はほとんど加工がないのに対し、ファインセラミックスは研削など加工が必要で、それもほとんどがダイヤモンド砥石による加工がある点は大きな違いといえます。製品は、皆様ご存じのように陶磁器、レンガ、タイルなどに対し、ファインセラミックスは自動車用の部品をはじめ先端産業の製品には不可欠の部品として使われています。最後に、組織の差を見ますとクラシックセラミックスは光学顕微鏡の領域の数100倍の倍率で気孔や欠陥等が見えるのに対し、ファインセラミックスは電子顕微鏡で数1000倍から数10000倍に拡大しなければ気孔や微細組織の欠陥を見る事ができないことです。このようにファインセラミックスは「原料」、「粒径」、「組織」の違いから「より純粋に」「より均一に」を追求した材料といえることができます。

さて、ファインセラミックスは次のように定義されています。

『セラミックスのもつ種々の機能のうち、特定の機能に着目して、それを最大限に発揮するよう、精製・調製された原料を用い、制御された化学組成をもち、材料の微細組織・形態等を制御して製造加工した合目的な、主として多数の結晶粒子が結合した微細構造をもつ無機材料』

この定義は難しいかもしれませんが、この図 (Fig. 2) がその内容を示しています。すなわち、ファインセラミックスはある成分を純粋に、均一にすることにより特別の機能が発現する材料で、その機能を最大限に発揮するように作り込んだ材料です。そして、それにより種々多彩な機能が生まれます。その機能はここに示す構造用セラミックス、エレクトロニクスセラミックス、オプティカルセラ

ミックス、バイオセラミックスなどに分類されます。

そして、現在、ファインセラミックスの持つ、これらの多彩な機能により、既にエレクトロニクス分野をはじめ、現在の先端産業に広く応用されています。また、将来の宇宙産業、エネルギー産業、核融合など大型技術を支える有望な材料としての期待から研究が続けられています。

2. ファインセラミックスの課題

現在このように幅広く利用されているファインセラミックスの課題は、多数にあります。ここでは、セラミックスの製造プロセスでの問題点、特に構造用セラミックスの課題を取り上げて説明したいと思います。

先程「純粋に」、「均一に」製造すると申しましたが、電子顕微鏡でようやく見える程、均一な製品で大型のものを作ることは困難を伴います。例えば、この写真（Photo. 1）は、セラミックス（ジルコニア）の破壊の起点となったセラミックス内部の気孔ですが、このような気孔を発生させないような製造法が先ず求められます。

次に、この表（Table 1）をご覧ください。これは構造用セラミックスと新金属やハイテクポリマーのコスト構成の比較です。この表では製造上の欠陥によるロスとセラミックスの硬さ故に仕上げ加工によるコストの高さが際立っています。ファインセラミックスが他の先進材料に比べ極端にコストが高い要因がここにあります。如何に特長のある性質があっても、工業材料としてコストが高いことは致命的な欠陥です。

構造用セラミックスの製造において、これまで、この課題を解決するために製造工程の中であらゆる努力がなされてきました。その中心は成型工程（Forming Process）であると思います。もちろん、仕上げ加工を最少に抑えることでコストを最少にすることを目的としたニアネットシェイプ成型技術（Near Net Shape Forming Technology）も含まれています。ニアネットシェイプ技術によって、構造用セラミックスの製造コストは60～70%低減可能と考えられるからです。

3. 成型技術とその特徴（The forming process and its features）

Fig. 3 は粉体原料がセラミックスに焼成されるまでの組織変化のモデル図です。ここで粉体が成型された時点で前の写真にあったような気孔を発生させないためには、全体が「最密充填」の状態に成型されることが必要です。この「最密充填」（Densest Packing）は、焼結時等方的（Isostatic）に収縮するという点でも重要です。このためにいろいろな成型法が試みられています。Fig. 4 は、セラミッ

クスの製造工程を示しています。ここで示されている成型法は粉体成型、押出成型 (Extrusion)、鑄込成型 (Slip Casting)、射出成型 (Injection Molding) などですが、この他にもいろいろな成型法があります。如何に他種類の成型法が試みられているかお判りになると思います。

ここで感覚的に判りやすいと思う粉体成型法を取り上げ「成型プロセスでの最密充填工夫」を説明します。

これがサブミクロン粉体です。これを「スプレードライヤー」で100~200ミクロンの球状の粉体に造粒したのがこれです。この二つのサンプルの流動性を比べてください。このような処理をするのは、次の工程の金型成型で金型の隅々まで均一に粉を流し込むためです。

これは粉体成型の一例で現在最も多く採用されている工程です。これが金型で200kg/cm³で成型されたもの、これはそれを3000kg/cm³のCIP処理 (Cold Isostatic Press) したもので、これが焼成されたものです。収縮の程度が判ると思います。仕上げ加工を減少するためにCIP処理したものを加工し焼結することもありますし、CIP処理したものを仮焼し加工した後、再度焼成する場合があります。

これらの成型法には、何れも一長一短がありますが、これを焼結体の中に気孔を発生させないとの観点から見た場合、どの成型法がよいでしょうか。

Fig.5 はこれらの成型法で原料のアルミナ粒子が如何に高密度に充填されたか、Table 2 は、それらが焼結された時、その密度を比較したのですが、Fig.5 では、Slip Casting、Injection Molding、Extrusionの順に良く、Table 2 にある焼結後の密度は何れも 3.93 と良好な値を示しています。これらは何れもクラシックセラミックスで用いられた成型法であり、粘土がいかに良い成型媒体であるかを示していると思います。

Fig.5 では Slip Castingが最も高密度のグリーン体を作ることができました。

ここで話題を変えてスラリー中の原料粉体粒子の分散状態について考えてみたいと思います。Fig.6 はスラリーに高分子分散剤を添加した場合のゼータ電位と見掛け粘度を示したものです。適度な添加量でゼータ電位が高く、見掛け粘度が最低になる点があります。Fig.7 はこの高分子分散剤の濃度と粒子の分散凝集 (a) (b) (c) のモデル図です。Fig.8 はこれら粒子分散状態の異なる3種のスラリーのモデル図です。Table 3 はこれらスラリーの性状を示したものです。Photo.2 はこのスラリーの粒子の凝集状態のSEM像です。状態 (b) が何れも理想に近いものであることが判ります。

これら3種の状態のスラリーを鑄込成型した場合のモデル図が Fig.9 です。Fig.5 と Fig.9 とから Slip Castingがそれも石こう型に近い部分が理想に近い「最密充填」の状態になることが推定されます。

4. ニアネット成型技術の動向

(Technology Trend of Near Net Shape Molding)

さてここで話題をニアネットシェイブ技術に戻します。10数年前に自動車のターボチャージャーのローターを窒化ケイ素 (Si_3N_4) で製造しました。これが当時、最も進んだニアネットシェイブ技術でした。これは射出成型で製造されています。これまで約100万台の自動車にセラミックスターボチャージャーが使用され、ほとんどノートラブルです。この製造プロセスの信頼性を大いに高めたものです。「最密充填」の観点から最良と考えられるSlip Casting法は容器を作る場合はよいのですが、このようなブロック状のものを作るのには適さないためです。

しかし、ニアネットシェイブに最適と見なれる射出成型にも大きな欠点があります。それは Fig.4 の工程にあるように成型媒体として用いたWAXの脱脂工程 (Dewaxing Process) です。このターボチャージャーのローターの場合7~10日の時間が必要です。これは製造コストを大きく押し上げています。

このような問題点を解決する可能性を示す2つのプロセスを次に説明します。第1のプロセスは香蘭社の開発した Fig.10 のNKプロセスです。これは今年来日されたJICA研修生の皆様が香蘭社で技術開発部の竹下氏 (Dr. Take-shita) から説明されたプロセスですが、高密度のスラリーを作り、このスラリーに熱硬化性の樹脂を入れることにより、金型に充填、加熱後、硬化したスラリーを脱型し、乾燥、脱脂、焼成するプロセスです。このプロセスを用いてジルコニア焼結体を作った場合のスラリーの組成が Table 4、またスラリーの粘度と温度、時間の関係を Fig.11 に示します。この技術は、前に説明した適度な分散剤の存在下で粘度が最低になることから、高密度のスラリーが調整できること、熱硬化性の樹脂により、金属型でも成型体を得られることから高密度のグリーン体の製造が可能になったことを示しています。

第2のプロセスは米国のアライドシグナル社の提案しているプロセスです。このプロセスは水溶性高分子多糖体ゲルを用いた成型技術で、この高分子多糖体ゲルは熱可塑性を示します (Fig.12)。すなわちこのような性質のバインダーがあれば射出成型が可能で、かつ、脱脂工程は乾燥工程に変えられるということです。Fig.11 と Fig.12 を比較してみてください。温度と粘度の関係が全く逆になっています。

私は、有機物バインダーを利用した2つのプロセス (一方は温度を上げると硬化しSlip Casting法に利用し、他は温度を低下させるとゲル状に硬化することからInjection Moldingに利用する) は、何れも粒子の分散状態をコントロールすることにより、更に高密度のスラリーで成型することが可能であり、将来、まだまだ進歩する技術であると思います。

現実に、現在日本においてターボチャージャーローターの一部はNKプロセス類似の方法で生産されています。即ち、最近10年間でローターのニアネットシェ

イブ技術は射出成型からスリップキャストに変わったこととなります。次はアライドシグナル社の提案しているような射出成型になるかもしれませんが、NKプロセスでのスラリの密度を更に上げるようなバインダー技術が改良されるかもしれません。有機添加剤や粉体の表面状態を変える技術（ゼータ電位）は、このようなハニカムを作る押出成型でも同様です。

無機化学者にとって苦手な分野ですが、有機添加剤の進歩、または有機添加剤を上手に使うことが、ニアネットシェイプ技術の鍵になると思います。

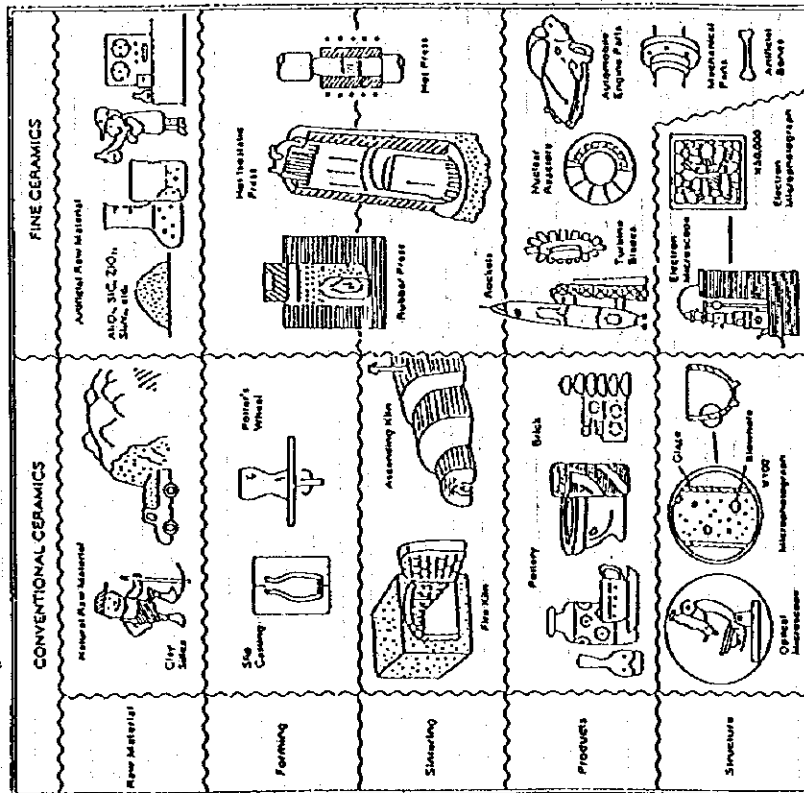


FIGURE 1 Contrast between conventional ceramics and fine ceramics. (Source: Fine Ceramics Office, Ministry of International Trade and Industry, Tokyo)

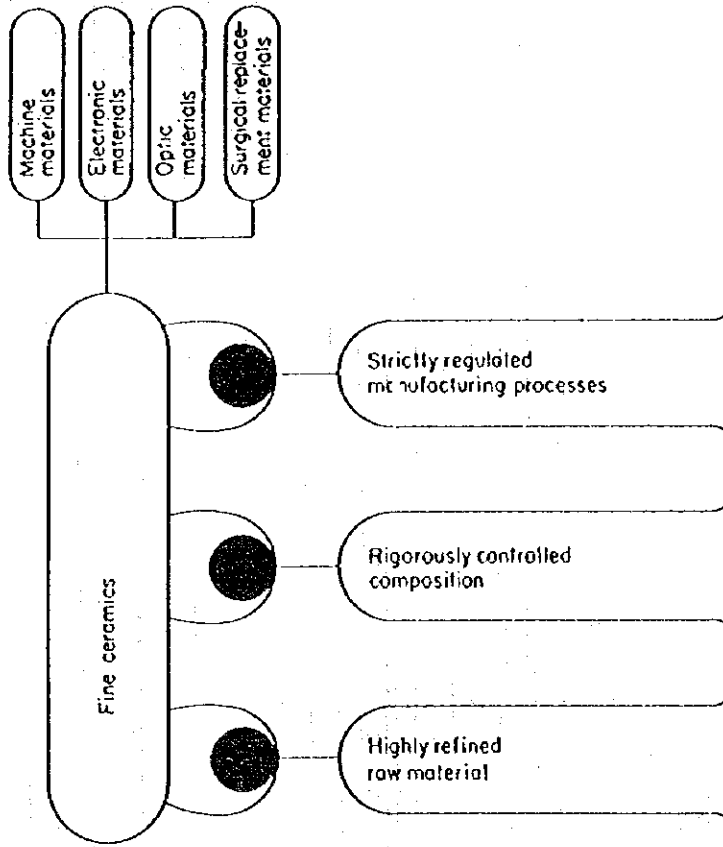


Fig.2 General concepts of fine ceramics

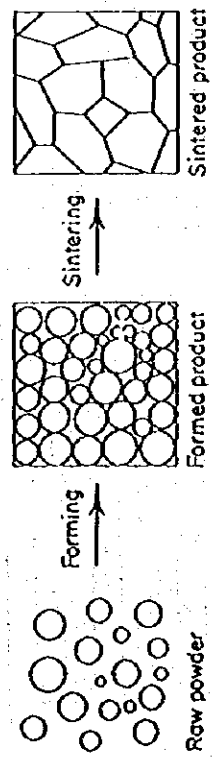


Fig.3 Structural changes accompanying the manufacture of a sintered product

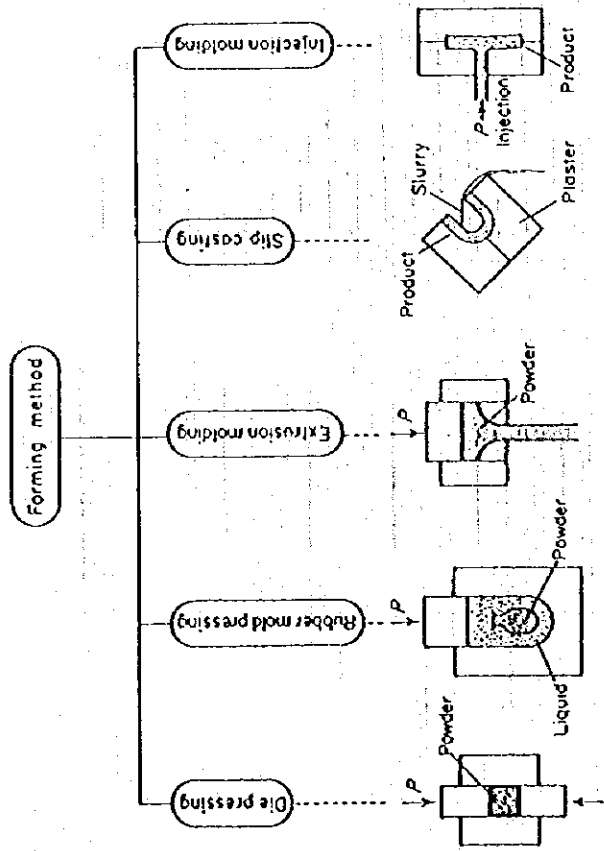
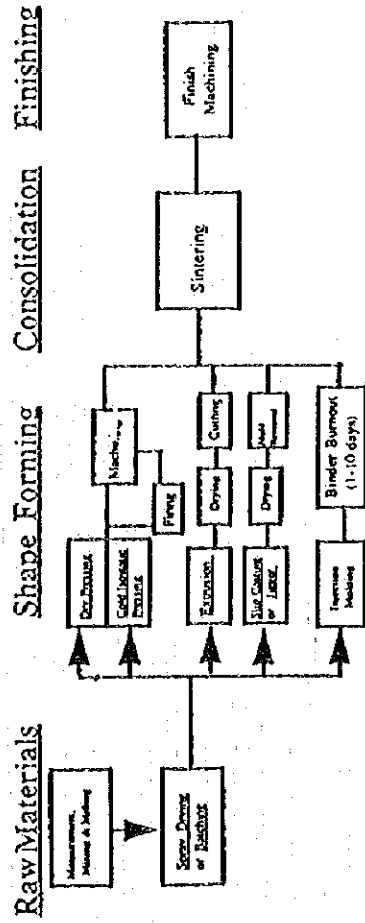


Fig. 4 Fine Ceramics Forming Methods

Fig. 4 Fine Ceramics Manufacturing Process



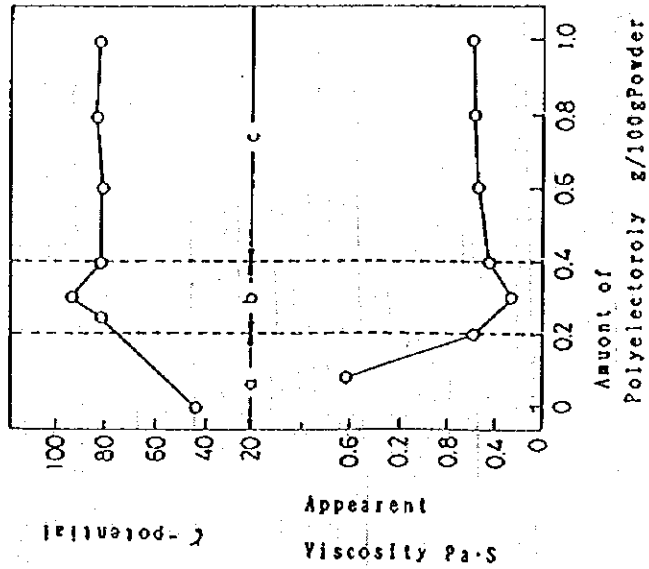


Fig. 6 Relation between ζ -potential and Apparent Viscosity by Amount of Polyelectrolyte

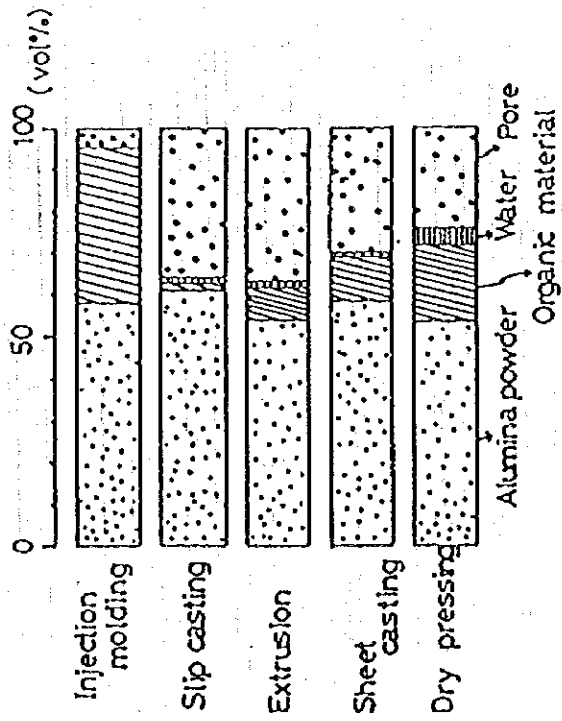


Fig.5 Composition of Green body (vol%)

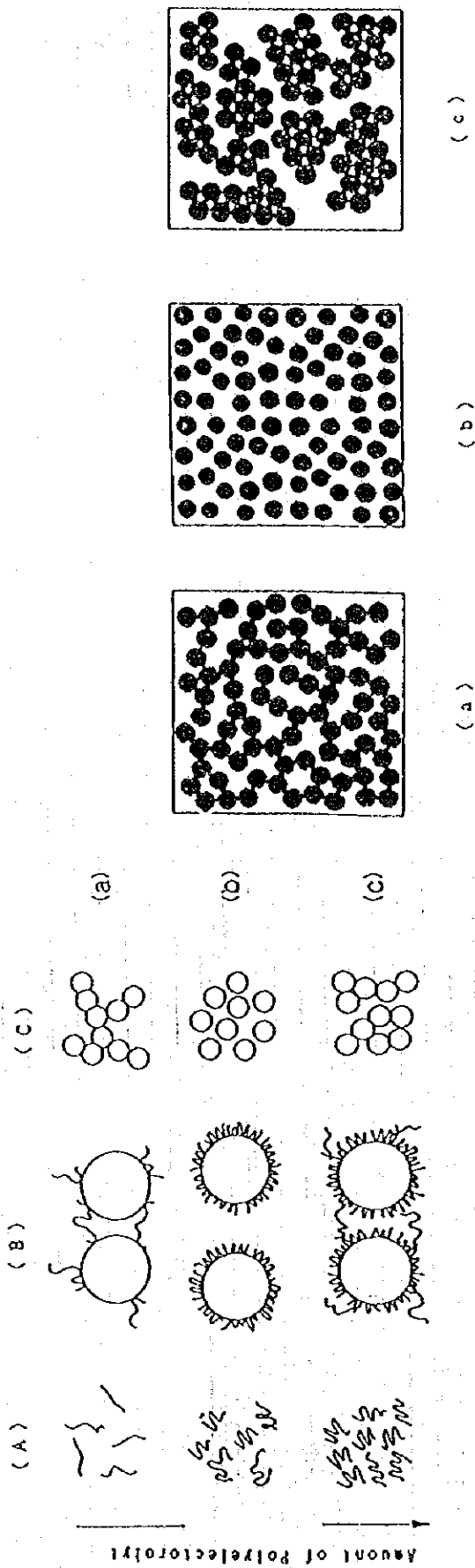


Fig. 7 Cohesion or Dispersion Model of Particle by Polyelectrolyte

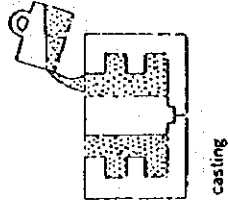
- (a) : State of Bridging Cohesion
- (b) : State of Dispersion
- (c) : State of Recohesion
- (A) : Polyelectrolyte in Liquid
- (B) : State of Adsorption
- (C) : State of Cohesion

Fig. 8 3 Different Types of Slip Model

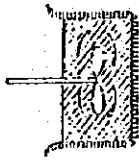
- (a) : State of Bridging Cohesion
- (b) : State of Dispersion
- (c) : State of Recohesion

Fig.10 Forming Technology

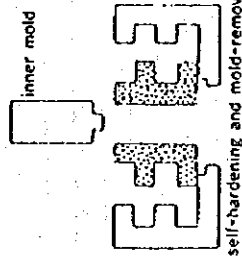
■ NK-Process Mold: made of metal, plastics, rubber, plaster, wood



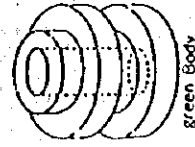
slip: ceramic powder + solvent, dispersant, binder, hardner.



casting



self-hardening and mold-removal



Green Body

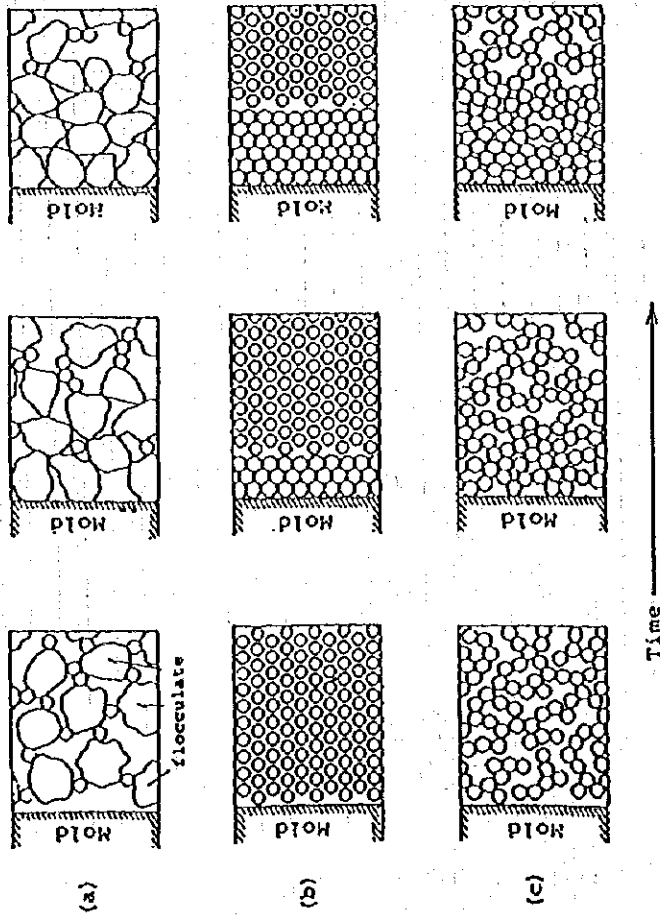


Fig. 9 Cohesion or Dispersion Condition of Particle and Structure Slip Casting Forming Body

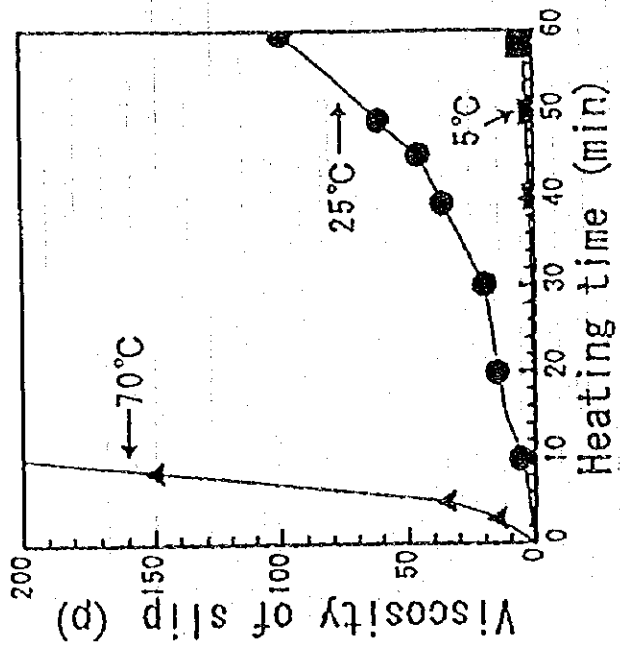


Fig.11 Relation between slip viscosity and heating temperature.

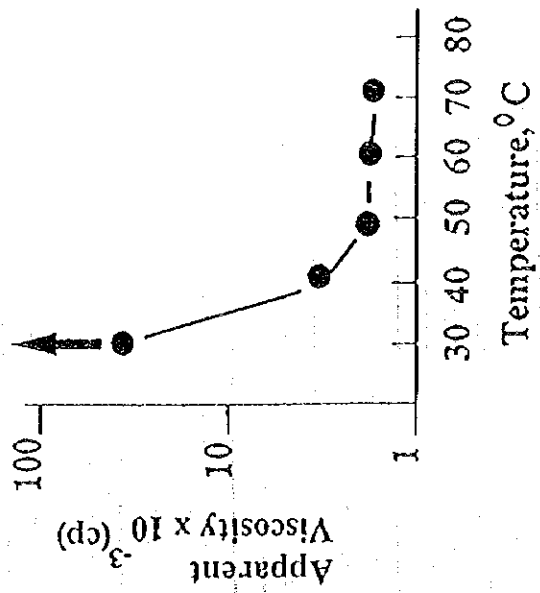


Fig.1 2 Relation between Apparent Viscosity and Temperature

Table.2 Bulk density of Pre-sintered and Sintered Body

Method	bulk density(g/cm ³)	
	1000°C	1620°C
Injection	2.30	3.93
Slip casting	2.41	3.93
Extrusion	2.15	3.93
Dry Pressing 500kg/cm ² 1000 2000	2.00	3.75
	2.22	3.87
	2.32	3.90

Table.1 Comparison of Manufacture Cost
Structural Ceramics & High Technology Materials
(metal, polymer)

Manufacturing Process	Structural Ceramics	High Technology Materials
Raw Material	5 ~ 10 %	30 ~ 60 %
Shape Forming	5 ~ 10 %	10 ~ 20 %
Sintering	10 ~ 15 %	10 ~ 20 %
Machining	30 ~ 50 %	5 %
Loss	40 ~ 60 %	5 ~ 10 %

Table 3 Properties of Slips

Amount of Polyelectrolyte g/100g-A10	ζ -potential (mV)	S I I P		
		Apparent Viscosity (Pa.s)	Concentration of Flocculants (Vol.%)	Water Permeability of Depositlayer (sec.m ⁻¹)
a 0.18	40	1.5	4.6	2.2
b 0.30	100	0.3	5.5	3.2
c 1.00	85	0.7	5.1	2.7

Table 4 Mixing proportion for PSZ

Materials	wt%
PSZ powder	100
Water	15
Hardening resin	3
Dispersing agent	0.5
Hardner	0.4

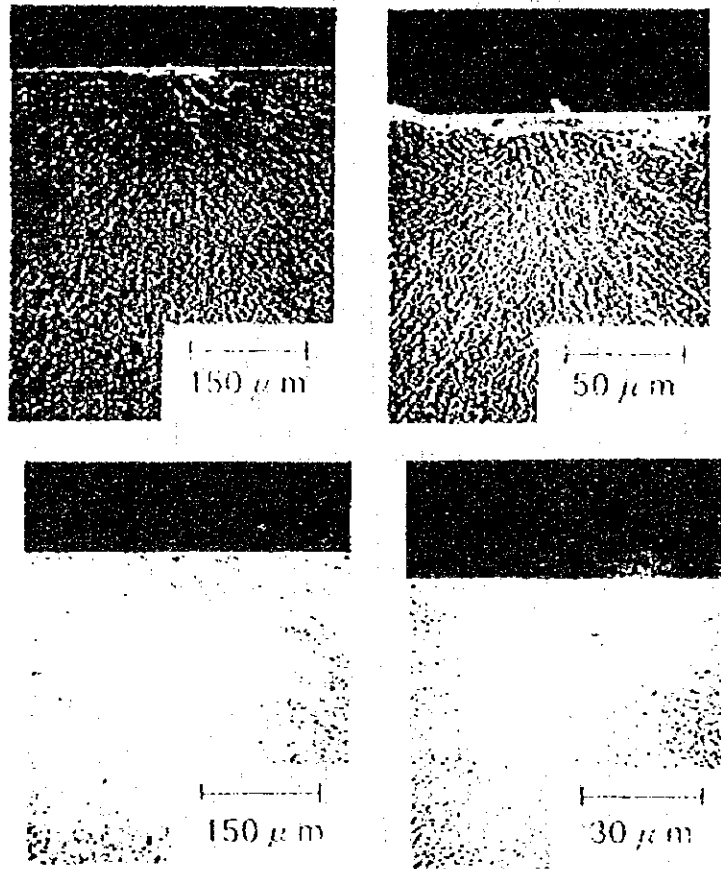


Photo 1 The Origin Point of Frecking

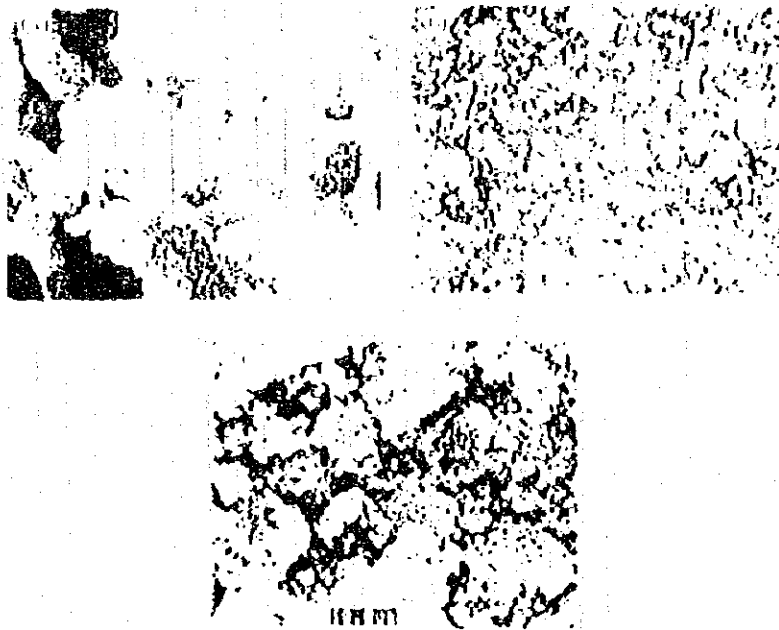


Photo 2 Cohesion or Dispersion State of Slips (SEM)

3. セラミックス材料の接合

(Joining of Ceramics)

1. セラミックスにおける接合の意義(The meaning of joining in ceramics)

ご承知の通りファインセラミックスには他の材料にはない極めて優れた特性があります。しかし大きな欠点も持っており、この欠点を避けて上手く使うことが大切です。

ファインセラミックスの欠点としてあげられる主なものに次の3点があります。(①)

- ① ファインセラミックスは大きなものが作りにくい。
- ② 加工性が悪い。
- ③ 値段が高い。

ファインセラミックスは一般に微粉末を原料として、高温で焼結して製造します。焼結の際に収縮が起こり、このため製品の内部に空洞が出来易く、空洞があるとそこが起点となって亀裂ができるために、製品の強度はきわめて弱くなります。従って鉛筆の芯の先ほどのものは容易に造れても、卓球のボールぐらいのものになるとかなりむずかしく、フットボール位ともなると内部に欠陥のないものを作るのは普通の方法ではほとんど不可能となります。

ファインセラミックスはきわめて硬いものがほとんどで、その硬さは鋼材を削る刃物に使われるほど、つまり焼き入れした鋼よりもずっと硬いのです。そこでこれを切ったり、削ったり、磨いたりするためには、万物の中でもっとも硬い物質、ダイヤモンドの工具が使われ、しかも長い時間が掛かります。したがって、細かな加工を必要とする部分には使いにくいのです。

ファインセラミックスの原料は天然に産するものではありません。ファインセラミックスの優れた特性を安定的に得るためには、その原料や製造工程はきめ細かく管理されていなければなりません。天然原料は一旦精製され成分や形態を細かく調整されます。ファインセラミックスの原料粉は実験室の薬品棚に置いてある試薬の様に、微量の不純物迄が管理されています。製造工程における温度、圧力、異物の混入等についても極めて厳重な管理がなされます。従ってコストは必然的に高くなります。前述の加工性の悪さもコスト上昇の大きな要因です。

そこで、ファインセラミックスの利用にあたってはその優れた特性をどうしても必要とする所にだけに使うことにして、なるべく小さく設計して他の材料に接合して使うのが賢いやり方だということになり、ファインセラミックスと他の材料、ことに金属との接合技術が重要視されるわけです。

2. 接合とは(What is the joining)

物質には一般に固体の状態においては、同じ分子が集まって大きな塊(結晶)を作るという性質があります。分子がバラバラにならないのは相互に引き合う力が働いているからで、その機構として、ファンデアワールスの力、水素結合、共有結合、イオン結合等が考えられています。同じ物質の分子は同じ大きさ、形をしていますから方向さえ揃えば原理的には無限につながっていくと考えられます。現に我々の目に見える物質は少なくとも何千万個以上の同じ

分子が集まって大きな塊を作ったものであります。同じ物質でなくとも分子の並ぶ間隔や、分子の大きさが近いものは条件さえ整えばくっつけることができます。

① 接合を阻害する主要因

それでは何故、割れた茶碗は元通りにくっつかないのでしょうか。いいえ原理的にはくっつくのです。

a. 活性化エネルギー

茶碗には割れることによって新しい表面が出来ました。この表面には破壊エネルギーの一部が表面エネルギーとして貯えられています。このエネルギーを乗り越えるだけのエネルギー（活性化エネルギー）が与えられないと元通りにくっつきません。活性化エネルギーは加熱、電子ビーム照射、レーザービーム照射等によって与えることができます。

b. 異物の混入

もう一つの阻害要因として異物の混入があります。空気中で破壊が起これば破壊表面は活性ですから空気中の酸素やその他のガス、塵、破壊によって発生した微少な破片等が吸着され、全く元通りにくっつく事を妨げます。また、活性化エネルギーを与えるために加熱等を行うと他の化合物が生成してしまうので、活性化エネルギーの賦与は真空あるいは不活性雰囲気チャンバー内で行う必要があります。

さらに二つの破面をきっちりとくっつけ、間の異物を押し出すためには適当な圧力を加えなければなりません。

② 異種材料の場合に加わる要因

異種材料を接合しようとするときに以下の要因が加わります。

a. 膨張係数の違いによる熱応力

①で述べたようにして異種材料を接合したとします。接合は例えば1,000℃で行われたとすると、この時両者の大きさは同一ですが、これを常温まで冷やす間に熱収縮が起こります。材料が異なれば一般に膨張係数は異なりますから、常温では膨張係数のより大きい方の材料はより小さくなって相手の材料から引張応力を受けます。逆に膨張係数のより小さな材料は圧縮応力を受けます。(②)

この応力が材料の強度を上回ると破壊します（一旦くっついていても冷却中にとれてしまう）。塑性材料の場合は両者の間に塑性変形が起こり応力を緩和しますから破壊にまでつながることは少ないのですが、セラミックスは脆性材料で塑性変形がほとんど起こりませんから、何らかの方法で応力を緩和する必要があります。例えば、

- ・膨張係数の近い材料を選択する
- ・熱応力の生じにくい形状の選択
- ・低い温度での接合
- ・中間の膨張係数を持つ緩和層の導入
- ・変形能の大きな中間層の導入
- ・体積変化を伴う相変態の利用

b. 表面の濡れ性

異種材料を接合する時、多くの場合、両者の間に液相が生成するまで加熱します。この時、両者の組み合わせによって生成した液相が固相の表面にくっついて広がる場合と、はじかれて球状になる場合とがあります。この様子を図に示します。(③)

図の θ を接触角といい、 $\theta = 180^\circ$ のとき液体は固体を濡らさないといい、この場合は一般に接合が出来ません。逆に θ が 0° に近いとき濡れ性が良いといい、この場合一般に接合は上手く行きます。接合可否の判断基準としては $\theta < 100^\circ$ 位が目安とされていますが、液体と固体が接触している間に反応が起こり接触角が時間の経過とともに変化して行く場合もあります。(④)

③ 接合界面(拡散層、反応層、格子整合)

異種材料が接合する場合つぎの3つのタイプがある。(⑤)

a. 反応層を形成(c)

両者の間に化学反応が起こり新たに化合物層が出来る。

b. 拡散層を形成(b)

両者の間に元素の拡散が起こり、成分が連続的に変化する層が出来る。

c. 直接接合(a)

両者は全く混ざりあうことなく接合する。(⑥)

3. 接合の方法とその特徴(Joining methods and the feature)(⑦)

① 機械的接合(Mechanical joining)

② 接着剤による接合(Adhesive bonding)

③ 化学的接合(Chemical bonding)

④ 直接接合(Surface activation bonding)

それぞれの特徴を表に示します。

①は強度、気密性を確保するために精密な機械加工が必要で、セラミックスにとっては大きな問題です。

②の有機系は 500°C 以上の高温では使えませんが、安価で使いやすい方法です。

②の無機系は接着強度と気密性に難点がありますが、容易に高温に耐える接合が出来ます。

③のろう付けは耐熱性はありませんが、接着は容易です電子機器に広く使われています。

③のメタライズ法と活性金属法は良く似た方法で対象によって使い分ける必要があります。

③のフリット法はろう材もセラミックスなので膨張率の違いに注意が必要です。

③の直接接合は同種材料の接合には理想的ですが制限条件が多いのが欠点です。

④の表面活性化法は接着の原理そのものの実現ですが、やはりまだ制限条件が多く、ごく小型の部品の組立などに使われています。

4. 機械的接合(Mechanical joining)

機械的接合の例を自動車用部品で示します。

① 自動車用ターボチャージャーローターの例(圧入法)(⑧)

先に述べたようにセラミックスは加工性が悪いので、寸法精度の高い回転軸を作ることは非常に困難です。また、万が一折損した場合エンジンオイルの流出によるエンジン本体の焼き

付き事故の危険もあります。そこで、羽根車は窒化ケイ素（耐熱、軽量）、回転軸は機械構造用鋼で構成し回転軸を中ぐり加工して窒化ケイ素を圧入しています。自動車用ターボチャージャーローターは後で述べる活性金属法によって接合されたものも製造されています。（⑨）

② 自動車用ディーゼルエンジン渦流室（焼きばめ法）

ディーゼルエンジンの燃料吹き込みノズルとグロープラグのある部分です。外側の金属筒内に焼きばめを行っています。

③ 自動車用エンジンロッカーアームチップ（鋳ぐるみ法）

エンジンの吸、排気弁を開閉するためのカムシャフトとの摺動部分です。主目的は摩耗防止対策でロッカーアームが鋳造品であることから、鋳ぐるみ法が採用されています。

5. 接着剤による接合(Adhesive bonding)

① 有機系接着剤

セラミックスを350℃以下で使用する場合には有機系の接着剤が使用されます。

有機系の接着剤は次のような特徴を持っています。

- a. 被着体の種類を問わない。
- b. 極端な不整合がない限り、接合面の形状を問わない。
- c. 被着体に応力集中や残留応力を与えない。
- d. 作業工程が簡単でコストも安い。

用途は航空機、車両、電器、電子、建築等に広く使用されているが、ここではスペースシャトルのオービターの耐熱タイルの接着にシリコン系の接着剤が使用されていることをご紹介します。（⑩） 耐用温度毎の有機系接着剤を表に示します。（⑪）

オービターが地球に帰還する際の大気圏突入時には、機体表面の最高温度は1,200～1,463℃に達するが、それは機体先端部分と翼の前縁部のごく狭い部分でその部分はCCコンジットを炭化ケイ素で被覆した材料が使われている。そのほかの300℃以上になる部分はジュラルミンの機体の表面にシリカタイル（シリカ繊維とシリカの複合材料で、密度は0.144g/cm³、熱膨張率はほとんど0に近い）を貼り付けてある。貼り付けの様子を図に示すが、緩衝材としてノーメックスフェルト（ナイロンで出来ている）を使用し室温硬化型のシリコン系接着剤で接着している。これで最初の打ち上げの時、地球を36周して帰ってきたときに損傷していたタイルは31,000枚中414枚であったといわれております。

② 無機系接着剤

無機系の接着剤には水和反応によって硬化するセメント、石膏（CaSO₄）があり、常温硬化で、簡単に使えるが、接着力は比較的弱く、耐熱性も低い。しかし、アルミナセメントは耐熱性が高く耐火物の接合剤として用いられる。

もう一つ、加熱、縮合反応によって硬化するアルカリケイ酸塩（水ガラス等）、リン酸塩（リン酸アルミニウム）系の接着剤がありこちらは100-300℃に30分以上加熱硬化させる必要があるが耐熱性は高く一般的には1,000℃、ものによっては2,000℃を越える温度に耐える。ただし接着強度は余り大きくなく、被着剤と熱膨張率を合わせる必要がある。

6. 化学的接合(Cheical bonding)

① ろう付け（低融点金属法）

普通のはんだ（Pb-Sn）はセラミックスの表面を濡らさないので使用できないが、Pb-Snに少量のSb、Znを添加するとガラス、セラミックスの表面を濡らすようになり、接合が可能となる。この時超音波を加えてやると接合界面の吸着物、気泡などが除去され、良好な接合状態が得られる。

接合強度は余り大きくないが、熔融温度が $143\sim 297^{\circ}\text{C}$ と低いので電子部品の接合によく用いられる。ろう材の熱膨張率は通常のセラミックス材のおよそ10倍と大きい材料が柔らかく、接合温度も低いのでそれほど問題にはならない。（⑩）

合金成分中のZnがセラミックス側に選択的に拡散している事が認められており、これが濡れ性を改善した理由であると考えられる。

② メタライズ法

セラミックスの表面をメタライズ（メッキ、蒸着）してその上にろう付けする方法で、古くは真空管（セラミックチューブ＝硝子の代わりに耐熱性、絶縁性の良いセラミックスを使用した大型真空管）におけるセラミックス（ Al_2O_3 ）と金属（Fe-Ni-Co合金＝コパール）の接合に始まったもので、テレフンケン法、あるいはMo-Mn法、高融点金属法と呼ばれている。（⑪）

具体的には、まず Al_2O_3 の表面を洗浄後、Mo、Mn、有機バインダーからなるペーストを塗布し乾燥させた後、水分を含む H_2 ガス雰囲気の中で 1500°C で焼成することにより、MoとMnを Al_2O_3 の表面にメタライズする。この時、界面で起こる反応はを图示すると、まず金属Mnが雰囲気中の水分と反応して MnO となりこれが Al_2O_3 中のガラスと接触し、その中にとけ込む。ガラス相はセラミック相とメタライズ層の間に入り込み両者を接合する。また同時にMnは Al_2O_3 と反応して $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルを形成しこれが中間層となる。

さらに、ろう材の濡れ性をよくするためにNiをメッキしその後Ag-Cu共晶ろうやCu-Auろう等でろう付けする。（⑫）

メタライズの方法には上述のMo-Mn法の他に蒸着、メッキ、溶射、酸化銅法、硫化銅法等がある。

非酸化物の窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）には、Fe、Co、Niの粉末を直接表面に置いて高真空中で加熱する直接メタライズ法が行われる。これは、高真空中加熱により、 Si_3N_4 の表面が微量分解して金属Siを生じこれが金属粉と反応して融点の低い化合物をつくり、 Si_3N_4 の表面を濡らすことによると考えられている。鋼材との接合には中間材としてCuを用いてAgろう付けすると強力な接合が出来る。

ろう材には、①で述べた低融点のもの（軟ろうという）と、融点が 450°C 以上の硬ろうがあるが、硬ろうの代表的なものがAgろうで成分系はAg-Cu、Ag-Cu-Zn、Ag-Cu-Zn-Cdなどがあり、Ag-Cu共晶点は 779°C であるが、四元系では融点は 700°C 位まで低下する。これと並んで良く使用されるろう材にリンを含むCuろう（Cu-P、Cu-P-Ag）がありAgろうよりも価格が安く、熱的、電気的性質がCuに近いのでCuの接合に使用されるが、Pを含むため鋼材の接合には適さない。耐熱性の高いろう材としてはNiろう（Ni-Cr系）があり、 900°C 以上の耐熱性がある。

③ 活性金属法（Active Metal Brazing）

元素の周期律表の 4A, 5A に位置する Ti, Zr, V 等は活性金属と呼ばれ、例えば窒化物の場合、Al, Si 等よりも標準生成自由エネルギー (ΔG) が低い。そこで、AlN に Ti を接して加熱すると生成自由エネルギーの違いから Ti が AlN を還元して接合界面に TiN を生成する。つまり、接合界面に反応層が出来たわけで、これによって接合が行われる。(㉔)

接合相手に密着させるには活性金属を溶融しなければならないが、Ti, Zr の溶融温度は Ti が約 1,800°C、Zr が約 1,700°C と高いので、通常は Ti, Zr 等の活性金属に Ag, Ni, Cu の共晶合金を添加して接合温度の低下を図る。(㉕)

具体的には Ti 及び共晶合金の箔、細線、粉末等を接合する部分に銜み、真空あるいは不活性雰囲気中で液層が出来る温度に 10~20 分程度加熱する。

この方法は自動車用ターボチャージャーローターの羽根車と金属軸との接合にも応用されている。

④ フリット法

酸化物をろう材として加熱、溶融、接合を図る。いわばセラミックろうと呼ぶべきもので、接合温度は 300°C 位から 1000°C を越えるものまでである。

代表的なろう材としては PbO を含む低融ガラス、いわゆるガラスはんだがあり、安定で気密封着性に優れているので、特に電子材料の接合に使用される。成分系は PbO-ZnO-B₂O₃, PbO-B₂O₃-SiO₂ を基本とするもので、成分により融点は 300~600°C、膨張率も大幅に変化するので被着物に合わせた選定が必要である。(㉖)

耐熱性の要求されるものには、高融点結晶性ろう材、CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂系および CaO-Al₂O₃-MgO-B₂O₃系があり耐熱温度は 1300°C に及ぶ。これらのろう材とセラミックの界面ではセラミックの成分がろう材中に溶出して遷移層を作ることで接合される。また、金属との界面では金属が酸化され、それがろう材中に拡散して接合が行われる。

非酸化性セラミックに対しても酸化物ろう材が用いられる。Al₂O₃-SiO₂系、Al₂O₃-MgO系、Al₂O₃-MgO-Y₂O₃系およびこれらと Si₃N₄との混合系、酸化ガラス等が用いられる。

Si₃N₄-La₂O₃-MgO-Y₂O₃系ろう材を用いて、不活性雰囲気中で 1600°C で加熱接合した窒化ケイ素は 50 kg/mm² 以上の抗折強度が報告されており、これは常圧焼結の窒化ケイ素に匹敵する。また、同じろう材を用いて SiC 同士の接合にも成功している。

⑤ 直接接合

同種のセラミックは間に他の物質をはさむ事なく接合でき、強度、耐熱性ともに良好である。(基本的に焼結だから) ただし、このためには接合面を密着させるための精密加工と焼結が起きる温度までの加熱及び接合を促進するための加圧が必要である。

接合しようとするもの間に同材の粉末あるいは焼結助剤をはさめば、隙間の充填及び焼結の促進によって接合面の密着条件および加圧条件が緩和される。実例として SiC の接合には B 1%, C 1%, Al 0-6% を含む SiC の粉末を介在層として 1650°C、500Kg/cm²、Ar 雰囲気中、30 分間加熱する。強度は Al 6% の時常温で 55 Kg/mm² が得られるが、高温では Al が添加してあるため低下し、600°C 以上の耐熱性はない。

7. 表面活性化接合 (Surface activation bonding)

表面活性化：低エネルギーのイオンビーム、水素プラズマの照射によって表面に付着して

いる異物を取り除き、表面を化学反応が起りやすい状態にする。

常温で接合：熱膨張の不均一の影響なし、接合部に反応層なし、熱に弱いものの接合が可能。

：接触したところだけで接合（超精密加工が必要、超高压で加圧必要）。

イオン衝撃の為に真空設備が必要（真空チャンバー、特殊治具等が必要）

この接合法の接合界面をみると、真空度が高い場合には接合界面には全く異物は認められず多結晶体の結晶粒界の様にくっついていて、接着強度も 120 MPa と元の材料の強度に匹敵する。真空度がやや低くなると、雰囲気中の水蒸気が原因と思われるアモルファスが生成し、接着強度は 50MPa と半減するが実用上は使用可能なレベルである。(18)

窒化ケイ素と Al の接合界面では窒化ケイ素側にイオン衝撃によると見られるアモルファス相が観察される。

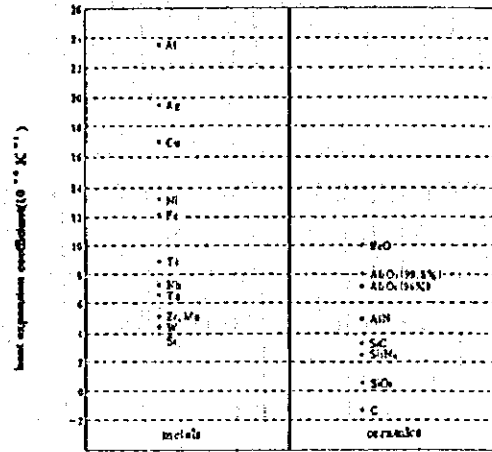
この表面活性化の手法は被接合材の表面の活性化及びクリーニングに応用される。また、極めて精密な接合が出来るので、顕微鏡（SEM）のもとで行うマイクロマシンの組立などに使用される。

8. まとめ

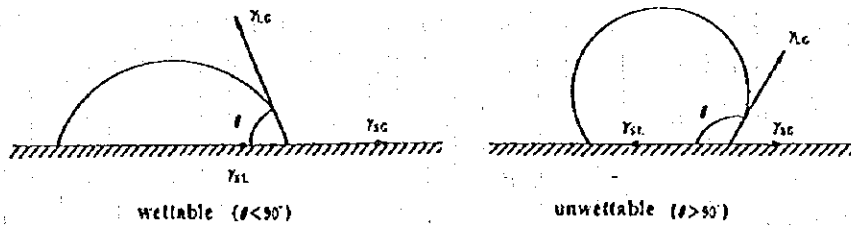
これまで述べた各種の接合法を横軸に耐用温度、縦軸に常温での接合強度をとって図に描いた。一概にセラミックスと言っても多くの種類があり、ろう材の種類によっても強度や耐用温度が異なるのはすでに述べた通りである。この図はそれぞれの接着法の概念を示すものとしてご覧いただきたい。(19)

Three Weak Points of Fine Ceramics

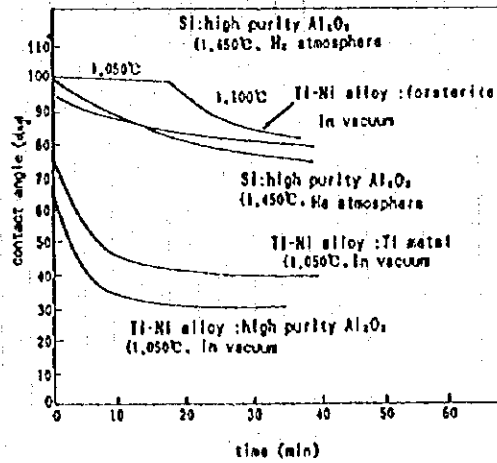
- ① 1. Very difficult to produce defectless big body
2. Hard to machining
3. Expensive



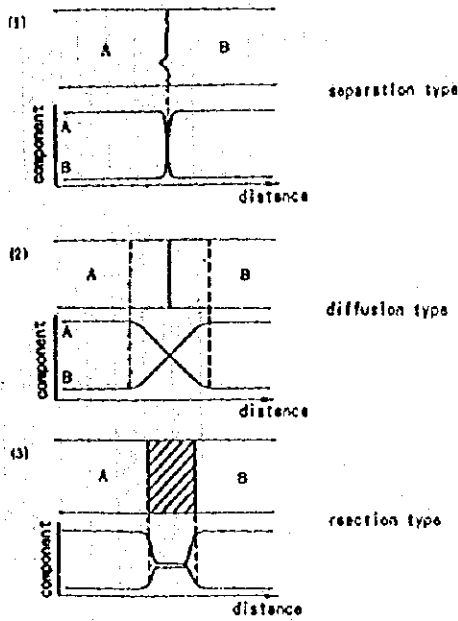
② Heat expansion coefficient of Ceramics and Metals



③ Description of contact angle

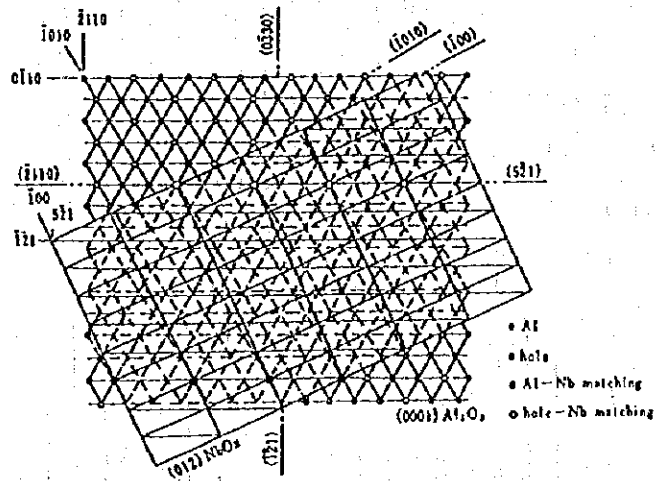


④ Contact angle changes with time



⑤

Description of joining border



⑥

Lattice matching in Alumina and Nb oxide

⑦

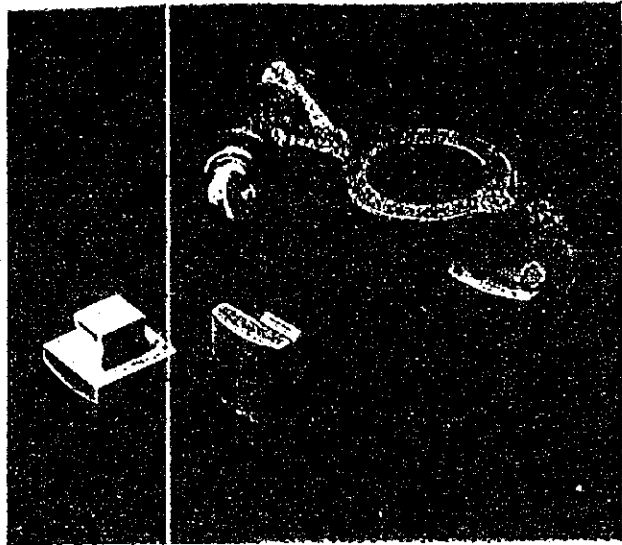
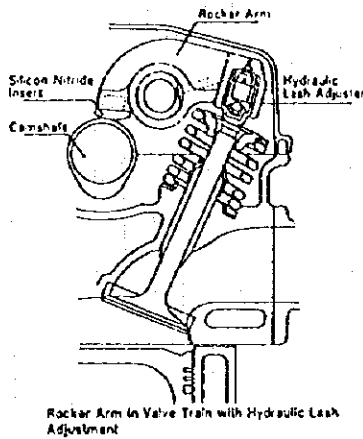
Ceramics joining methods and the feature

- ① 機械的結合 (Mechanical joining)
- ② 接着剤による結合 (Adhesive bonding)
- ③ 化学的結合 (Chemical bonding)
- ④ 直接結合 (Surface activation bonding)

Joining Method	Strength	Heat Resist	abright	Cost	note
①	○	○	△	○	precision machining
② organic	△-○	△	○	△	easy
② inorganic	△	○-△	△	△	easy
③ ordering	○	○	○	△	easy
③ active metal	○	○	○	○	precision control
③ metallize	○	△	○	△-○	multi-stage process
③ fit	○-△	○-△	○	○	affected by expense
④ direct joining	○	○	○	○	simple shape only
④ S.A.B.	○	○	○	○	small & simple shape

Examples of mechanical joining

8



ROCKER ARM TIP Material: Silicon Nitride SAE Technical Paper 860397

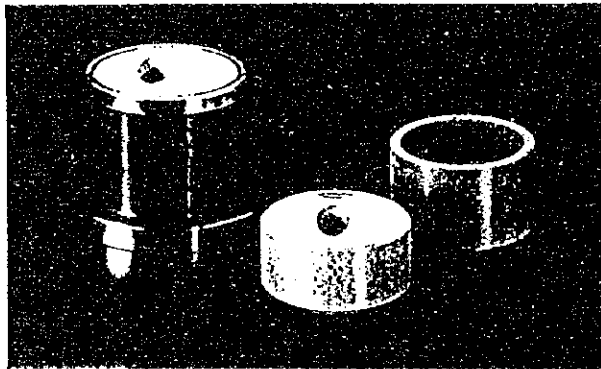
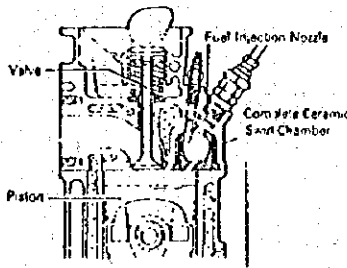
Following extensive research, NGK has successfully developed rocker arm tips made of sintered silicon nitride. This marks world's first; the original factory use of ceramics for automobile engine valve-train parts in non stop commercial vehicles, such as taxi-cabs, where the key words are: wear resistance, maintenance-free operation, weight reduction, dependability and durability.

COMPLETE CERAMIC SWIRL CHAMBER

Material: Silicon Nitride
SAE Technical Paper 870650

NGK has developed the world's first complete ceramic swirl chamber, which is now being mass produced.

Engines equipped with this swirl chamber meet the 1987 MY U.S. diesel particulate regulation for passenger cars.



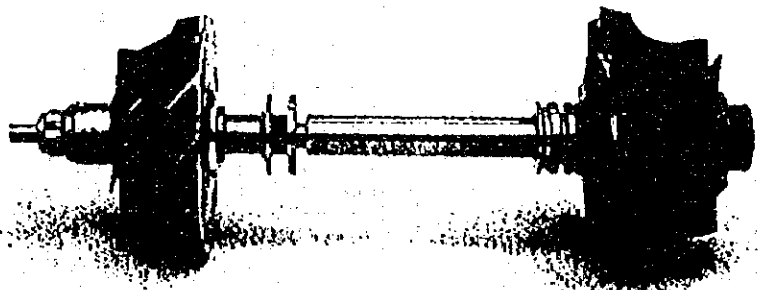
CERAMIC TURBOCHARGER ROTOR

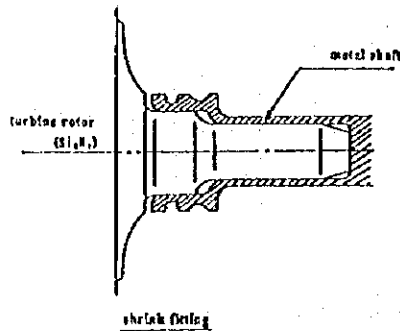
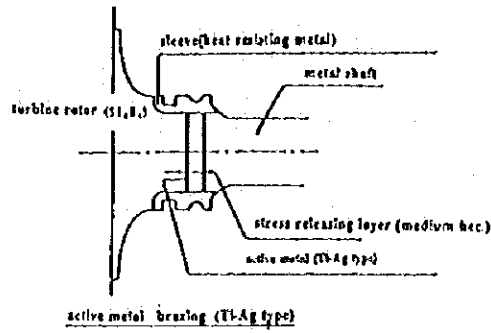
Material: Silicon Nitride

SAE Technical Paper 840013, 860443, 880702

Our ceramic turbocharger rotor has been adopted as the original factory equipment in a number of new engines at major automotive manufacturers. The use of ceramics has the following advantages.

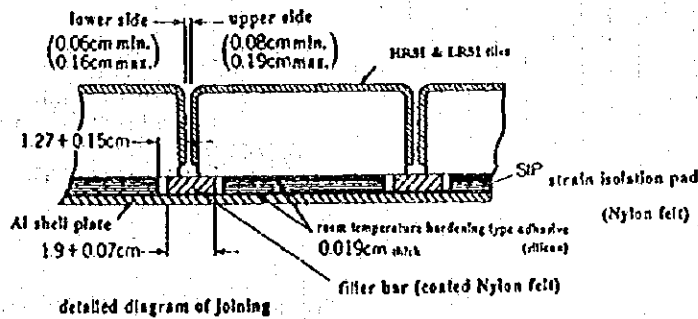
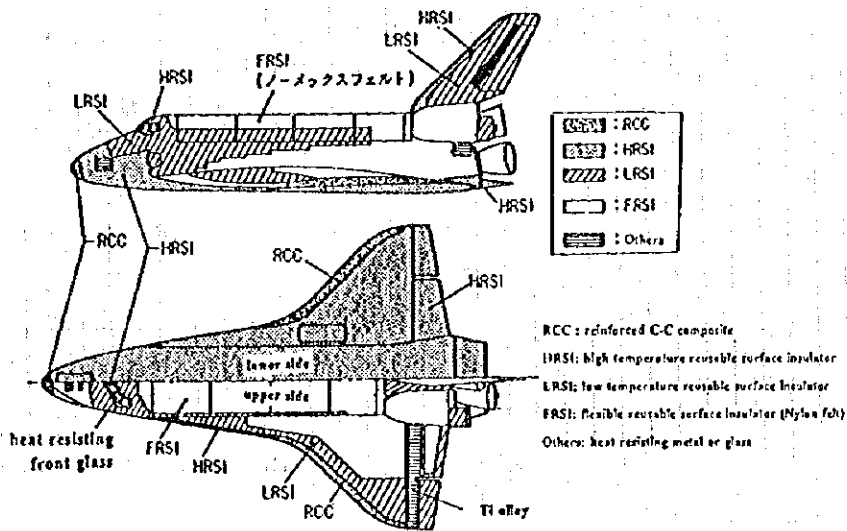
- Improved response during acceleration.
- Better turbocharging at low engine speeds.
- Increased heat resistance.





Description of shrink fitting and active metal brazing

⑨



⑩

Heat resisting materials on space shuttle

⑪

Heat resisting temperature of organic adhesion

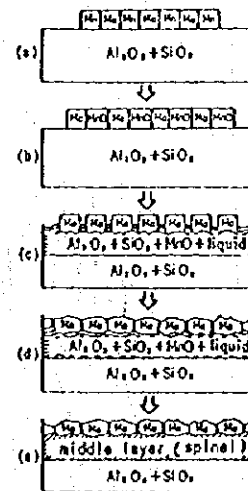
Temp.	Adhesion
540°C	Poly Benzimidazole (Short time)
480°C	Poly Imide (Short time)
370°C	Poly Benzimidazole, Poly Imide
315°C	Silicon, Modified Silicon
260°C	Epoxy/Phenol, Epoxy/Novolac
205°C	Epoxy/Anhydride/Nitril/Phenol
150°C	Epoxy/acrosticaine, Vinyl/Phenol
80°C	Epoxy/Polyamine, Epoxy/Nylon, Epoxy/Fattyamine, Phenol/Neoprene

⑫

Physical properties of solders

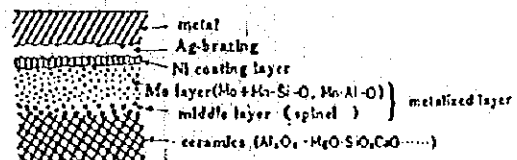
type	melting range (°C)	h.e.c. (15-110°C)	electric resistance (10°C 0-cm)	tensile strength (R.T. kg/mm ²)	elongation (%)	hardness (HV)
# 143	136.1 - 161.6	21.8 × 10 ⁻⁶	13.8 × 10 ⁻¹¹	7.0	60	19.5
# 166	169.5 - 185.6	22.5 × 10 ⁻⁶	14.0 × 10 ⁻¹¹	7.2	2.7	19.3
# 246	169.5 - 210.0	21.8 × 10 ⁻⁶	16.5 × 10 ⁻¹¹	5.4	9.0	14.8
# 297	269.1 - 296.1	22.7 × 10 ⁻⁶	21.8 × 10 ⁻¹¹	4.2	36.0	12.3

h.e.c.: heat expansion coefficient
R.T.: room temperature



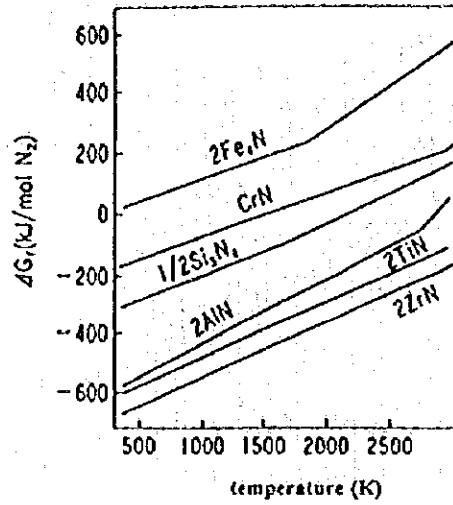
⑬

Mechanism on Mo-Mn Metalizing method



⑭

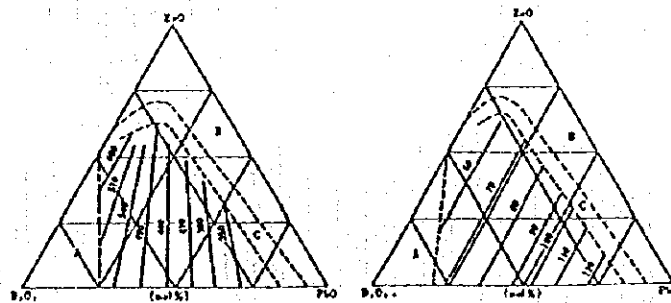
Schematic view of Mo-Mn metalizing cross section



⑮ Nitride formation standard free energy to Temperature

⑯ Eutectic Temperature of TI systems

Combined Element	Eutectic Temperature (°C)	Composition (Atomic % TI)
Cu	870	34
Ag	890	10
Ni	955	76
Fe	1,085	70
Co	1,020	80
Mo	1,175	62



center line of softening temperature

center line of h.e.c.

⑰ Properties of PbO-ZnO-B₂O₃ type glass

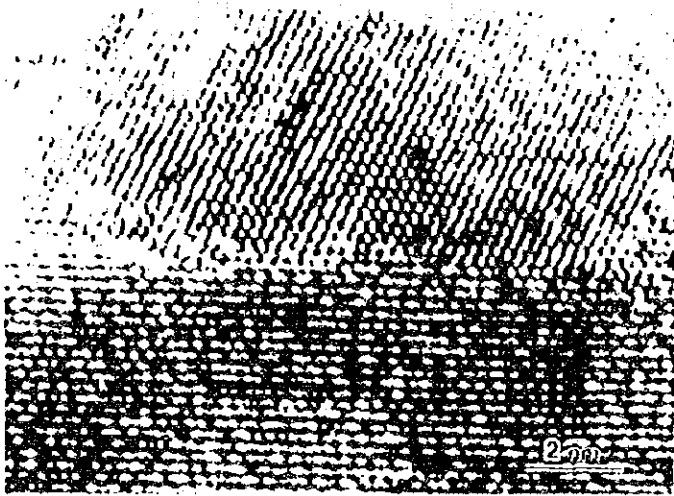


図2 Al-Al 常温接合界面の高分解能電顕観察

Al-Al joining border(1)

joined at R.T.

vacuum : 10^{-4} Pa

Tensile Strength : 120 MPa

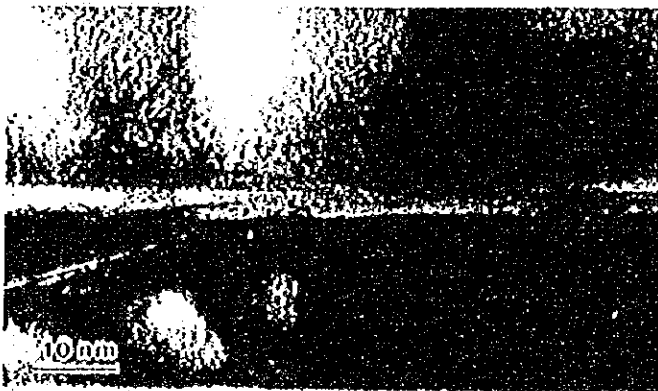


図3 残留ガス中の水に活性面を露出させた場合の Al-Al 常温接合界面

Al-Al joining border(2)

joined at R.T.

vacuum : 10^{-4} Pa

Tensile Strength : 50 MPa

On the border an amorphous layer caused by residual H_2O in the atmosphere is observed.

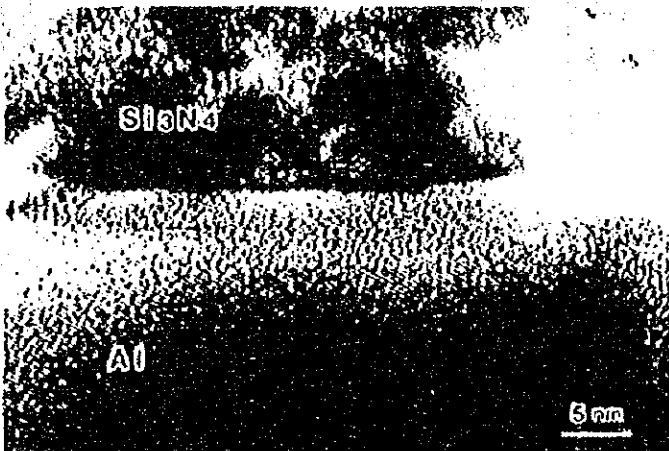


図4 Al-Si₃N₄ 常温接合界面

Al-Si₃N₄ joining border

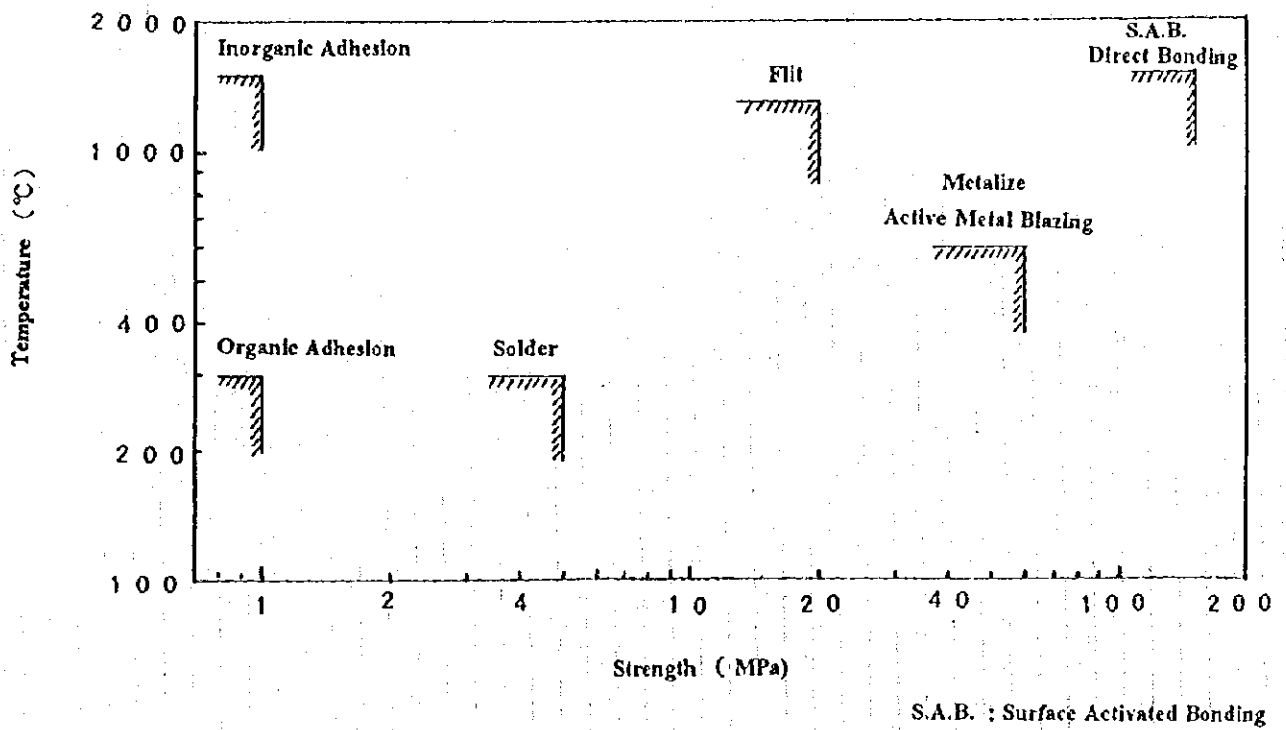
joined at R.T.

vacuum : 10^{-4} Pa

On the border an amorphous layer caused by the ion beam bombardment is observed.

⑱

Joining border of surface activation bonding



19

Service Temperature and Strength of Ceramic Joining

