

寄書

酸化クロム処理による安定化ジルコニア・
金属接合体の強度の向上

成田敏夫* 三枝利紀** 石川達雄*

Fracture Strength of Joints between Metal and Fully Stabilized Zirconia
Treated by Chromic-Oxide Vapor

Toshio Narita*, Toshiki Mitsueda** and Tatsuo Ishikawa*

Keywords: fully stabilized zirconia, ceramic/metal joint, chromic-oxide vapor, surface modification
of ceramic, fracture strength of fully stabilized zirconia (FSZ)/metal joint

ジルコニアと金属の接合において、部分安定化ジルコニアに対しては比較的高い強度の接合体が報告⁽¹⁾⁽²⁾されている。しかし、安定化ジルコニア(以後FSZという)については、電流印加法⁽³⁾⁽⁴⁾による金属との接合が検討されているものの、現在のところ、強度的に満足できる接合体は得られていない。これは、FSZセラミックス自体の強度が低いため、金属との接合に際してセラミックスの表面状態(表面欠陥、研削痕など)の影響をうけることと、活性金属ろうによる接合では、Ti等の活性元素の界面への凝集と反応層の形成による界面強度の低下、が重要な因子となっているためと考えられる。

著者らは、界面へのTiの凝集はNi中間材を使用することによって抑制できること、さらに、空气中でセラミックスを接合前に再焼成し、研削痕を除去する事によって、強固な接合が可能であることを報告した⁽⁵⁾。

本報では、セラミックスの再焼成の際に、後述する酸化クロム処理(または比較としてMn処理)を施す事によって、接合体の強度と信頼性が向上することを見いだしたので報告する。

本実験に使用したFSZ(日本化学陶業㈱ZR-8Y)は、直径10mm、長さ25mmの丸棒として入手し、安定化度100%(Y₂O₃で安定化)、線膨張係数10.2×10⁻⁶K⁻¹室温での曲げ破断強度は150MPaである。

接合体の配置は、コパール合金/(銀ろう:BAg-8, 0.03mm)/Ni板/(銀ろう:BAg-8, 0.1mm・Ti箔:3μm)/FSZの順に重ね、ずれないように治具で固定した。なお、荷重等は付加していない。

接合実験は真空雰囲気(10⁻³Pa)で行い、昇温・降温速度はそれぞれ0.33と0.167K/sである。接合温度は1123K、接合時間は0.42ksである。

接合体の強度は、接合したまま、または周辺を約0.2mm研削した接合体について、室温における4点曲げ破断強度から評価した。上部と下部スパンはそれぞれ18と

40mm、クロスヘッド速度は8.3×10⁻⁶m/sである。破断のマクロ形態観察、断面組織の光顕観察、ならびに各元素分布のEPMAによる測定を行った。

酸化クロム処理は、クロム酸化物が高温で昇華することを利用して、アルミナるつぼ中にCr₂O₃粉末とFSZを接近させて(接触させない)1773Kに0.9ks加熱し、蒸気拡散浸透させた。その結果、表面は薄緑色(なお、アルミナるつぼの表面は赤色)に変化した。

Fig. 1は四点曲げ強度に対する酸化クロム処理(接合したまま(■)と周辺研削(□))、また、Mn処理(周辺研削(△):FSZ表面にMnを真空蒸着し、1673K、空气中で再焼成)の効果とNi厚さ依存性を示す。図中には、比較のために、無処理(空气中で再焼成したままのもの)で、接合したまま(●)および周辺研削(○)した接合体の結果も示してある。前報⁽⁵⁾に示した無処理で、未研削の接合体(●)に比較して、強度は周辺研削によって約15MPa増大している。Mn処理の結果は、無処理に比較して、強度の若干の増大が見られる程度である。

一方、酸化クロム処理した接合体では、Ni=0.9mmのとき未研削の状態セラミックス自体の強度(150MPa)に匹敵する高い値となっているが、Ni厚さが薄いまは厚過ぎると強度は無処理の接合体の値に急激に低下する。この酸化クロム処理した接合体の周辺を研削すると、0.5~1.5mmの広いNi厚範囲で、140MPa以上の高い強度が得られる事が分かる。

Fig. 2は酸化クロム処理し、接合したままの接合体の破断後の外観写真を示す。これより、破断はNiが薄いとときは界面を、厚くなるとセラミックス内部を走るようになる。この傾向は無処理⁽⁵⁾、Mn処理いずれの接合体でも、未研削接合体で観察された。なお、破断の基点はいずれも界面付近である。

Fig. 3は酸化クロム処理し、周辺を研削した接合体の破断形態を示す。Ni厚さが0.9mmの時、破断は界面か

* 北海道大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Hokkaido University Sapporo)

** 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University, Sapporo)

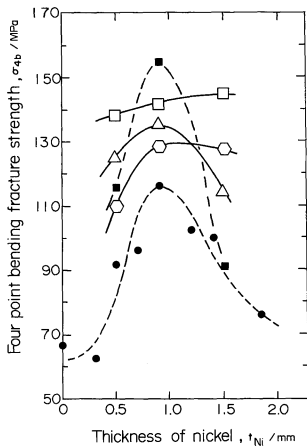


Fig. 1 Fracture strength, measured by a four point bending test at room temperature, of fully stabilized zirconia (FSZ) joined to Kovar alloy with various nickel interlayers. Where ● and ○ are obtained for joints, as bonded and surface polished, with non-treated FSZ, respectively. ■ and □ for joints with FSZ treated by chromic-oxide vapor as bonded and surface polished, respectively, as well as △ for a joint with FSZ treated by Mn-vapor.

ら少し離れたセラミックスで生じているが、Niが厚いまたは薄い接合体では界面から離れたセラミックスの部分で破断している。

酸化クロム処理の効果は、周辺を研削した接合体で顕著に示された。これは次のように考えられる。

接合したままの接合体では、界面付近にろう材のみ出し、ずれ、未接合部などが存在するため、それらが割れの基点となっている。さらに、接合体の強度が無処理の状態ですでに高い(セラミックス強度の75%)値が達成されている。従って、強度はこれら外的欠陥因子に支配され、未研削状態では酸化クロム処理などの効果が隠されてしまったものと推定される。

一方、以下の実験から Mn 処理もまた強度の改善効果を有することを確認した。

前報⁽⁵⁾において、無処理の FSZ とクロム金属との接合体では、約 80 MPa の強度が得られることを報告した。この接合体に Mn 処理を施した FSZ を使用した結果、強度は未研削の状態で約 120 MPa に増大した。破断はいずれも界面付近で生じたが、無処理ではセラミックスとろう材層の界面で割れたのに対して、Mn 処理した接合体ではろう材層を挟んでセラミックスとクロム層を交互に割れが走っていた。

以上の結果から、酸化クロムまたは Mn いずれの処理によっても、セラミックス・ろう材界面の接合強度は改善されている。Ti 入りのろう材で接合した場合に見られる

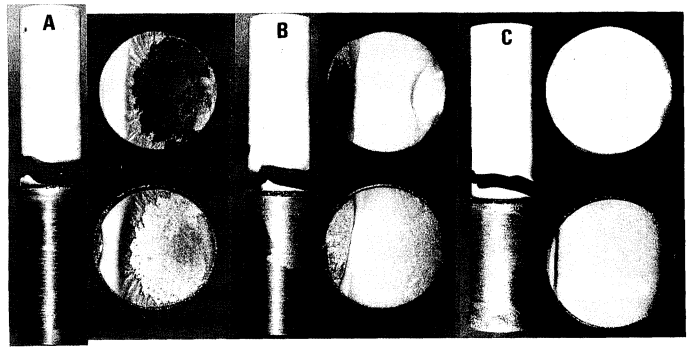


Fig. 2 Fracture morphologies of joints, as bonded, with a FSZ treated by chromic-oxide vapor, after a four point bending test. Where A is of a joint with 0.5 mm Ni interlayer, B of a joint with 0.9 mm Ni interlayer, and C of a joint with 1.5 mm Ni interlayer.

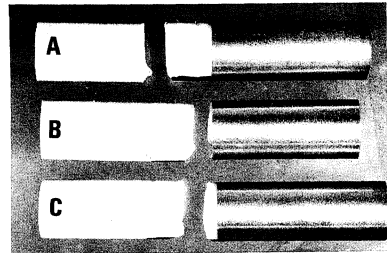


Fig. 3 Fracture morphologies of joints, surface polished, with a FSZ treated by chromic-oxide vapor, after a four point bending test. Where A is of a joint with 0.5 mm Ni interlayer, B of a joint with 0.9 mm Ni interlayer, and C of a joint with 1.5 mm Ni interlayer.

セラミックスの変色⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾の程度も酸化クロムまたは Mn 処理によって軽減される傾向が見られた。

本報で提案した酸化クロム処理または Mn 処理法は部分安定化ジルコニアをはじめ他の酸化物系セラミックス、特に、高純度アルミナの表面改質として有効である。

文 献

- (1) 津野伸夫, 松井 実, 小田 功: 日本金属学会講演概要, (1986・4月), p. 135; (1986・10月), p. 425.
- (2) J. P. Hammond, S. A. David and M. L. Santella: Weld. J., 67(10) (1988), 227-s.
- (3) Y. Arata, A. Ohmori and S. Sano: Trans. of JWRI, 15 No. 2 (1986), 215.
- (4) 野城 清, 武田裕之, 荻野和己: 日本金属学会講演概要, (1989・4月), p. 156.
- (5) 成田敏夫, 三枝利紀, 石川達雄: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (6) 須賀唯知: 日本金属学会講演概要, (1986・4月), p. 141.

(1989年9月20日受理)