

JAERI-Research

94-023



超微粒子を接合介在層に用いた
窒化珪素セラミックスの接合

1994年10月

阿部哲也・村上義夫・竹内久雄*
相原智康**・山川 晃*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所

印刷 ㈱原子力資料サービス

超微粒子を接合介在層に用いた窒化珪素セラミックスの接合

日本原子力研究所那珂研究所核融合工学部

阿部 哲也・村上 義夫・竹内 久雄*

相原 智康**・山川 晃*

(1994年9月20日受理)

接合介在層にセラミックス超微粒子(UFP)を用いるセラミックス—セラミックス(C—C)接合法を開発することを目的に各種の試験を行った。対象にした接合母材は Si_3N_4 セラミックスで、接合介在層には Si_3N_4 —UFPと Al_2O_3 —UFPを使用した。1次接合後HIP処理を行う二段階接合法により Si_3N_4 セラミックス接合試験体を試作し、接合部の曲げ強度試験、接合面性状の観察等の評価試験を行った。

試験の結果、接合介在層の種類と接合面の平坦度が接合試験体の曲げ強度に大きな影響を及ぼすことが判明した。接合面の平坦度が $0.3\mu\text{m}$ の Si_3N_4 セラミックス接合母材に Al_2O_3 —UFP接合介在層を用いたC—C接合では、970MPaの曲げ強度が得られ、この値は800℃まで維持された。UFPを接合介在層としたC—C接合の応用例として、 Al_2O_3 —UFPを接合介在層に用いて2本の Si_3N_4 セラミックス製パイプ(外径50mm、長さ50mm、肉厚5mm)の接合を試み、接合部の真空気密性がHeリークディテクタの検出感度($10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}(\text{He})$)以下の良好なパイプ接合体を得た。

那珂研究所：〒311-01 茨城県那珂郡那珂町大字向山801-1

* 住友電気工業株式会社 伊丹研究所

** 現在、東北大学金属材料研究所

Joining of Silicon Nitride Ceramics by Utilizing Interlayers of Ultra-fine Particles

Tetsuya ABE, Yoshio MURAKAMI, Hisao TAKEUCHI*

Tomoyasu AIHARA** and Akira YAMAKAWA*

Department of Fusion Engineering Research

Naka Fusion Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Naka-machi, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 20, 1994)

Various tests have been performed to develop a ceramic-ceramic (C-C) joining method that utilizes ultra-fine particles (UFP) as the joining interlayer. The ceramic material to be joined is silicon nitride (Si_3N_4) and the interlayer material are Si_3N_4 -UFP and Al_2O_3 -UFP. Test samples were made by a two step process consisting of pre-joining and following HIP treatment. The bending strength of the samples and the morphology of the joined parts were measured and examined.

The experimental results revealed that the bending strength of the joined samples was strongly influenced by the kind of UFP material and the surface flatness of the bulk ceramics. A joined sample made of bulk Si_3N_4 rods with a surface flatness of $0.3 \mu\text{m}$ and Al_2O_3 -UFP showed a bending strength of 970 MPa in a wide temperature range up to 800°C . To demonstrate the usefulness of the new C-C joining method, two bulk Si_3N_4 pipes (outer diameter: 50mm, length: 50 mm, thickness: 5mm) were joined by using Al_2O_3 -UFP. The helium leak rate at the joined part was found to be less than a minimum detectable value of $10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ (He).

Keywords: Joining, Ceramics, Si_3N_4 , Interlayer, Ultra-fine Particle,
 Al_2O_3 -UFP, Si_3N_4 -UFP, Experimental.

* Sumitomo Electric Industries, Ltd.

** Present address: Institute for Materials Research, Tohoku University

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 Si ₃ N ₄ セラミックス接合母材の製作	2
2.2 UFPの製造及び塗布方法	2
2.3 接合試験体の製作	3
3. 結果及び考察	3
3.1 UFPの形状	3
3.2 接合強度	4
3.3 接合面観察	5
4. Al ₂ O ₃ -UFPを用いたSi ₃ N ₄ セラミックスパイプの接合	5
5. まとめ	6
謝 辞	7
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Fabrications of Bulk Si ₃ N ₄ Ceramics	2
2.2 Synthesis of UFP's and Formation of UFP Interlayers	2
2.3 Fabrication of Joined Samples	3
3. Results and Discussions	3
3.1 Morphology of UFP	3
3.2 Bending Strength of joined Samples	4
3.3 Observation of Joining Parts	5
4. Joining of Bulk Si ₃ N ₄ Pipes with Al ₂ O ₃ -UFP	5
5. Conclusions	6
Acknowledgments	7
References	7

1. はじめに

セラミックスは、高温における強度・耐食性に優れているため、金属材料のみでは対応できない環境下で使用可能な構造材料として開発が進められている。また、金属材料のように、水素を吸蔵しないことから脱ガスの少ない真空容器としての応用に加え、絶縁体であることから内部の荷電粒子を外部からの電界・磁界によって精密に制御できる等のため加速器等への応用も期待できる。

特に、窒化珪素 (Si_3N_4) セラミックスは、 1000°C の高温領域においても、機械強度・耐食性等に優れた材料として注目されている。

Si_3N_4 セラミックスは、材料特性から構造材として多くの利点を有しているが、実用化という観点からは形状付与の難しさという問題がある。すなわち、焼結後の Si_3N_4 セラミックスは、非常に高硬度であるため、難加工性である。そのため焼結後の加工は、技術およびコスト面からの制約を受けることになる。現在、焼結後の加工を避けるため、射出成形やスリップキャストイング等の成形法が開発されているが、形状に制約があると同時に焼結時に約20%収縮するため高精度な焼結体を得ることは極めて困難である。

このため、この Si_3N_4 セラミックスの難加工性を解決するため、 Si_3N_4 セラミックスの単純形状部品を相互に接合して複雑形状あるいは大型の Si_3N_4 部品を形成させるということが検討されている。しかしながら、 Si_3N_4 は、高温における安定性には優れているが反応性には乏しく、酸化物セラミックスの接合に開発された酸化物溶ダゲ法⁽¹⁾やMo-Mn法⁽¹⁾をそのまま適用することはできない。そのため、反応性の高い元素(例えば、Ti)を添加したメタライズ層(金属製接着材からなる接合介在層)を形成して高真空中で鑢付けしたり、やはりTiを含む鑢材(接着材)を用いること等が行われている。しかし、これらの方法によって接合したセラミックスの接合部は、室温程度の比較的低い温度環境では高い機械的強度を有するものの高温環境では、機械的強度および耐食性等が急速に低下する。これに対し、接合介在層を用いないで接合面を直接接触させて圧力を加えながら高温で熱処理する拡散接合も行われているが、形状変形等の問題がある。

ここでは、新しいセラミックス-セラミックス接合法(C-C接合法)の開発を目的として行った粒径が数十nm以下のセラミックス超微粒子(UFP)を接合介在層として用いるC-C接合について、その試験結果等を中心に述べる。UFPを接合介在層として用いた理由は、その超微粒子形状の効果として焼結性が向上し²⁾、したがってセラミックス接合母材と強固な接合部を形成して一体化することが期待されるからである。ここでは、UFPの材質として Si_3N_4 (焼結助剤を含む)および Al_2O_3 を使用し、接合母材として Si_3N_4 セラミックスを用いた。接合試験体は、UFPからなる接合介在層を用いて所要の温度、圧力下で1次接合され、引き続き熱間等方加圧(Hot Isostatic Pressing, HIP)過程を経て製作された。製作した試験体の接合強度(曲げ強度)、接合面の観察および接合面の平坦度測定は、この試験体から必要な形状に切り出した試験片をそれぞれ用いて行った。

さらに、UFP介在層を用いたC-C接合の応用例として、接合介在層として Al_2O_3 -UFPを用いた Si_3N_4 セラミックス管(パイプ)同士の接合を試みたので、これについても述べる。

2. 実 験

2. 1 Si_3N_4 セラミックス接合母材の製作

接合実験の手順をFig. 1に示す。

接合母材となる Si_3N_4 素材は、イミド分解法によって製造された高純度で微細な市販の Si_3N_4 粉末（宇部興産社製：E10グレード）に、焼結助剤として5% Y_2O_3 及び2% Al_2O_3 を添加し、次いでエタノールを溶媒としてボールミルで混合して得られた混合粉末に、成形バインダーを添加してプレス成形によって圧粉体とし、窒素中で1次焼結、次いでHIP処理して製作された。焼結体の密度は $3.26\text{g}/\text{cm}^3$ であり、理論密度（ Si_3N_4 及び各添加物の密度の加重平均）と一致した。また、常温における平均曲げ強度は、 1050MPa （4点曲げ試験）であった（島津製作所製サーボパルサーEHF-EA1で測定）。

上述の手順で作製した接合母材の接合面を異なる方法で加工し、平坦度の異なる2種類の接合母材A、Bを製作した。平坦度の低い接合母材Aは、ダイヤモンド砥石（#200）で予備研削した後、さらに砥粒の微細な#800砥石で仕上げ研削を施して製作した。平坦度の高い接合母材Bは、接合母材Aをさらに砥粒の細かいダイヤモンド砥石（#1500）で研削加工した後ダイヤモンド砥粒を用いたラッピング加工によって製作した。各接合母材の平坦度は、He-Neレーザー光学干渉計（キャノン製ZYGOP-TI）によって測定した。接合母材A、Bの測定結果の一部を、それぞれFig. 2-(1), (2)に示す。隣接する干渉縞は、接合母材表面の高低差がレーザー光の半波長である $0.31\mu\text{m}$ であることを示す。個々の接合母材によって若干の差はあるが、平坦度は、接合母材Aでは $2\mu\text{m}$ 、接合母材Bでは $0.3\mu\text{m}$ であった。加工後の接合母材Bの外観をPhoto. 1に示す。接合母材の寸法は、 $19\times 49\times 18\text{mm}$ （接合部の面積： $19\times 49\text{mm}$ ）とした。

2. 2 UFPの製造及び塗布方法

接合介在層としては、 Si_3N_4 -UFPに焼結助剤を加えたものと Al_2O_3 -UFPを用いた。

接合介在層の厚さは、 Si_3N_4 -UFPでは厚く、 Al_2O_3 -UFPでは薄く設定した。これは、前者では接合介在層自身が Si_3N_4 セラミックス接合母材と同一材料であるため接合後は一体化することが期待できるからであり、後者では Al_2O_3 層が接合介在層として残留した場合に、接合母材とは異種材であるため接合強度の低下が懸念されるからである。

Si_3N_4 -UFPは、金属シリコン（Si）を窒素のアーク放電によって蒸発させながら雰囲気ガスである窒素と反応させるガス中蒸発法により製造した。本法によれば、蒸発源と雰囲気ガスを選択することにより、各種の金属⁽³⁾あるいは窒化物・炭化物⁽⁴⁾UFPを製造できる。

この Si_3N_4 -UFPに焼結助剤としてイットリウム（Y）及びアルミニウム（Al）アルコキシド（イソプロポキシド）を、それぞれ酸化物換算で5%、2%添加して接合介在層とした。アルコキシドを用いたのは、通常の酸化物粉末を用いた場合に比較して、均一な析出が可能であると考えられるからである。所定量のアルコキシドをイソプロパノールに溶解して Si_3N_4 -UFPと

乳鉢で混合し、乾燥後バインダー等を添加してペースト化し、スクリーン印刷によって約 $10\mu\text{m}$ の厚さで接合母材に塗布した。

Al_2O_3 -UF P 介在層は、純度99.9%以上のAlイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を接合母材に直接塗布し、次いで大気中の水分と反応させて水酸化物層となし、さらに大気中で 600°C 、1時間熱処理して酸化物層に変化させることで形成した。この時、形成したUF P 介在層の厚さが、 $0.5\mu\text{m}$ 前後となるように溶液の濃度及び塗布量をそれぞれ調整した。

UF P の特性評価は、以下の各計測装置を用いて行った。すなわち、含有ガス組成は、ガス化分析装置（堀場製作所製EMGA-2800）により、また金属不純物含有量は発光分光分析装置（セイコー電子工業社製ICP-1200）により定量した。粒子形状は走査型電子顕微鏡（SEM、日立製作所製X-650）及び透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子製JEM-200CX）によって観察し、結晶構造は、X線回折計（理学電機製RU-300）によって測定した。

2. 3 接合試験体の製作

接合試験体は、次の手順で製作された。すなわち接合面にUF P を塗布した2個の接合母材は、各々の塗布面を突き合わせた状態で Si_3N_4 製容器内に設置され、次いでこの Si_3N_4 製容器ごと、カーボン製容器内に挿入され、4気圧の窒素雰囲気下で 1800°C に加熱処理（1時間保持）されて1次結合させられた。さらにこの1次接合体は、1000気圧の窒素雰囲気中 1700°C でHIP処理を行い接合試験体とした。なお、HIP処理の条件は、昇温速度 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 、加熱保持時間 1700°C 、30分である。また、接合介在層の厚さは、 Si_3N_4 -UF P 及び Al_2O_3 -UF P のそれぞれについて、約 $20\mu\text{m}$ および約 $0.6\mu\text{m}$ とした。

接合試験体の接合強度評価は、曲げ試験により行った。一般にセラミックス材の接合強度測定法としては、引張試験、曲げ試験、剪断試験等が行われているが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、ここでは、①高い接合強度が予想されること、②接合試験体の大きさが限られていること、③加工が容易な試験片形状であること、④接合母材自身との強度比較が容易である等を考慮して曲げ試験を選択した。

曲げ試験片としては、上述の接合試験体から接合面を中心に断面が $4\times 5\text{mm}$ の試料片を切り出し、その切断面をダイヤモンド砥石(#200)によって研削加工して、最終的に断面形状を $3\times 4\text{mm}$ としたものを用いた。この試験片の形状は、セラミックスの曲げ強度測定に関するJIS規格(JIS-R1601)に定められたものである。試験片の外観をPhoto. 2に示す。

3. 結果及び考察

3. 1 UF P の形状

Table 1に、接合介在層として製造した Si_3N_4 及び Al_2O_3 -UF P の特性を示す。

Si_3N_4 については、参考のため母材製作に用いた市販 Si_3N_4 粉末の特性（カタログ値）を併記した。 Si_3N_4 -UF P のSEM及びTEM観察像をPhoto. 3-(1), (2)に、 Al_2O_3 -UF P の

乳鉢で混合し、乾燥後バインダー等を添加してペースト化し、スクリーン印刷によって約 $10\mu\text{m}$ の厚さで接合母材に塗布した。

Al_2O_3 -UF P 介在層は、純度99.9%以上のAlイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を接合母材に直接塗布し、次いで大気中の水分と反応させて水酸化物層となし、さらに大気中で 600°C 、1時間熱処理して酸化物層に変化させることで形成した。この時、形成したUF P 介在層の厚さが、 $0.5\mu\text{m}$ 前後となるように溶液の濃度及び塗布量をそれぞれ調整した。

UF P の特性評価は、以下の各計測装置を用いて行った。すなわち、含有ガス組成は、ガス化分析装置（堀場製作所製EMGA-2800）により、また金属不純物含有量は発光分光分析装置（セイコー電子工業社製ICP-1200）により定量した。粒子形状は走査型電子顕微鏡（SEM、日立製作所製X-650）及び透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子製JEM-200CX）によって観察し、結晶構造は、X線回折計（理学電機製RU-300）によって測定した。

2.3 接合試験体の製作

接合試験体は、次の手順で製作された。すなわち接合面にUF P を塗布した2個の接合母材は、各々の塗布面を突き合わせた状態で Si_3N_4 製容器内に設置され、次いでこの Si_3N_4 製容器ごと、カーボン製容器内に挿入され、4気圧の窒素雰囲気下で 1800°C に加熱処理（1時間保持）されて1次結合させられた。さらにこの1次接合体は、1000気圧の窒素雰囲気中 1700°C でHIP処理を行い接合試験体とした。なお、HIP処理の条件は、昇温速度 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 、加熱保持時間 1700°C 、30分である。また、接合介在層の厚さは、 Si_3N_4 -UF P 及び Al_2O_3 -UF P のそれぞれについて、約 $20\mu\text{m}$ および約 $0.6\mu\text{m}$ とした。

接合試験体の接合強度評価は、曲げ試験により行った。一般にセラミックス材の接合強度測定法としては、引張試験、曲げ試験、剪断試験等が行われているが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、ここでは、①高い接合強度が予想されること、②接合試験体の大きさが限られていること、③加工が容易な試験片形状であること、④接合母材自身との強度比較が容易である等を考慮して曲げ試験を選択した。

曲げ試験片としては、上述の接合試験体から接合面を中心に断面が $4\times 5\text{mm}$ の試料片を切り出し、その切断面をダイヤモンド砥石(#200)によって研削加工して、最終的に断面形状を $3\times 4\text{mm}$ としたものを用いた。この試験片の形状は、セラミックスの曲げ強度測定に関するJIS規格(JIS-R1601)に定められたものである。試験片の外観をPhoto. 2に示す。

3. 結果及び考察

3.1 UF P の形状

Table 1に、接合介在層として製造した Si_3N_4 及び Al_2O_3 -UF P の特性を示す。

Si_3N_4 については、参考のため母材製作に用いた市販 Si_3N_4 粉末の特性（カタログ値）を併記した。 Si_3N_4 -UF P のSEM及びTEM観察像をPhoto. 3-(1), (2)に、 Al_2O_3 -UF P の

SEM観察像をPhoto. 4に示す。TEM観察から Si_3N_4 -UFPは、50nm以下の微細な球形粒子から構成されている。またX線回折の結果から、 Si_3N_4 -UFP及び Al_2O_3 -UFPの構造はそれぞれ非晶質であった。

3. 2 接合強度

曲げ試験は、セラミックスの強度測定に関する4点曲げ試験に準じ、下部スパン30mm、上部スパン10mmで行い、次式で強度を算出した。

$$\sigma_{4b} = 3P(L-l) / 2wt$$

(P:加重, L:下部スパン, l:上部スパン, w:試験片幅, t:同厚み)

全試験片(4種類)について常温における強度を、また一部の試料については、大気中、高温領域(最高1000°C)の強度も併せて測定した。

HIP処理後の接合試験体は、そのままの形状では破断するものはなかったが、JIS曲げ試験片への加工時には、かなりの割合で破断した。破断状況をTable 2に示す。また、Table 3には、破断しなかった試験片の室温平均曲げ強度を示す(n:測定試験片数)。

Si_3N_4 -UFPに焼結助剤を加えて接合介在層として用いた場合、平坦度の低い(2 μm)接合母材Aの接合では、約3分の2以上の試験片が加工時に破断すると共に破断しなかった試験片についても平均曲げ強度は50MPa程度であった。平坦度の高い(0.3 μm)接合母材Bの接合では、加工時に破断する試験片の割合は減少し、破断しなかった試験片の平均曲げ強度も85MPaまで向上した。

Al_2O_3 -UFPを接合介在層として用いた場合、接合母材Aの接合では、前述の Si_3N_4 -UFPによる接合同じく試験片への加工中に約3分の2が破断し、破断しなかった試験片の曲げ強度も40MPa程度であったが、接合母材Bの接合では加工時に破断した試験片は皆無であり、平均曲げ強度も970MPaに達した。この曲げ強度は、接合母材(Si_3N_4 セラミックス)の平均曲げ強度(1050MPa)に近く、これまで報告されている曲げ強度では最も高い値である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

曲げ試験における破断箇所は、曲げ強度の低い場合には接合部であるが、曲げ強度の高い接合(接合母材Bを Al_2O_3 -UFPで接合した場合)では、接合部外で破断することもあった。

接合母材Bを Al_2O_3 -UFPで接合した試験片の高温曲げ強度測定結果をFig. 3に示す。同図には、接合母材自身の高温曲げ強度測定結果も併記した。温度領域800°C付近までは、ほとんど曲げ強度が低下せず、平均曲げ強度で970MPaと Si_3N_4 接合母材の曲げ強度に近い値を維持した。

これ以上の温度領域では曲げ強度が低下してくるが、それでも1000°Cで700MPaの曲げ強度を示した。なお、800°C以上の高温領域では室温の場合と異なり、破断はすべて接合部から生じた。これは800°C以上の領域では、接合部の軟化が接合母材自身より大きく、そのため曲げ強度が接合母材より低下したものと考えられる。

C-C接合の接合介在層として多用されている活性金属鍍材(Ag-Cu-Ti等)の場合は、400°C程度から、より耐熱性の高いNi-Cr-Pd鍍材でも600°Cから急激に接合強度が低下することが知られている⁽⁹⁾。これらに比較すると、接合介在層にUFPを用いた上述のC-C接合法は、高温領域での接合強度特性がより優れていることがわかる。

3. 3 接合面観察

接合介在層部の断面観察は、断面をダイヤモンド砥粒によってラッピング加工して光学顕微鏡（日本光学製VMS-F1-1）及びSEMによって観察した。また、各元素の濃度分布状態は、SEMに付属のエネルギー分散型元素分析装置（EDS、堀場製作所製EMAX-3000）により測定した。

平坦度が高い接合母材Bの接合部断面の光学顕微鏡及びSEMによる観察結果を、それぞれ、Photo. 5-(1), (2)及び6-(1), (2)に、EDSで測定した接合部付近の元素分布をPhoto. 7-(1), (2)に示す。

接合介在層として Si_3N_4 -UFPを用いた場合には、Photo. 5-(1)のように約 $15\mu\text{m}$ の厚さの介在層部分がラッピングで選択的に除去されており、介在層自身の焼結強度が十分でなかったと推察される。一方、 Si_3N_4 -UFPに前述の焼結助剤を加えたものを単独で焼結した場合には十分な焼結強度を有することは、すでに確認している。したがって、接合介在層として使用した場合に焼結強度が不十分となった原因としては、熱処理前の介在層の厚さが約 $20\mu\text{m}$ と通常の場合に比較して薄いため、焼結体の粒界強度を高める酸化物成分の一部（特に、 SiO_2 ）が加熱焼結時に蒸発等で失われたためと考えられる。

これに対し Al_2O_3 -UFPによる接合では、Photo. 5-(2)に示されるように、ラッピングで選択的に除去された部分や空孔はほとんど観察されない。また、Photo. 6-(2)のSEM像から、接合部の厚さは、約 $2\mu\text{m}$ であり、しかも直径 $2\mu\text{m}$ 以下の空孔が直線的に並んでいる。さらにこの接合部の組成は、Photo. 7-(2)に示されるようにAlの含有率が接合母材とほぼ同じである。このことから、 Al_2O_3 -UFPから構成される接合介在層の大部分は、最終的に接合母材の内部へ拡散したものと推定される。

Si_3N_4 及び Al_2O_3 -UFPを用いた接合試験片の曲げ強度値の違いについては、次のような機構が考えられる。すなわち、 Si_3N_4 母材の緻密化が起るような高温領域では、 Si_3N_4 母材中に焼結助剤として含有している Al_2O_3 が Si_3N_4 結晶格子中に固溶してサイアロン（ SiAlON ）となるため⁽¹⁰⁾、焼結体の粒界部の Al_2O_3 濃度が低下して粒界部の液相化温度が上昇する。一方、 Al_2O_3 -UFPを介在させた場合には、 Si_3N_4 結晶格子内に取り込まれた Al_2O_3 量を接合介在層として挿入させた Al_2O_3 -UFPが補給するのみならず、むしろ逆に粒界部の Al_2O_3 濃度を高めるため液相化温度を下げる⁽¹¹⁾。このため、比較的低温で粒界部が液相化して欠陥を減少させ、欠陥の少ない接合部を形成することができ、曲げ強度が高くなるものと推察される。

4. Al_2O_3 -UFPを用いた Si_3N_4 セラミックスパイプの接合

UFPを接合介在層としたC-C接合の応用例として、 Al_2O_3 -UFPを接合介在層とした Si_3N_4 セラミックス製パイプ同士の接合を試みた。

接合母材として、外径 50mm 、肉厚 5mm 、長さ 50mm の Si_3N_4 セラミックス製パイプ2本を用いた。なお Si_3N_4 製パイプの製作条件等は、2. 1項で述べた Si_3N_4 セラミックス接合母材の

3. 3 接合面観察

接合介在層部の断面観察は、断面をダイヤモンド砥粒によってラッピング加工して光学顕微鏡（日本光学製VMS-F1-1）及びSEMによって観察した。また、各元素の濃度分布状態は、SEMに付属のエネルギー分散型元素分析装置（EDS、堀場製作所製EMAX-3000）により測定した。

平坦度が高い接合母材Bの接合部断面の光学顕微鏡及びSEMによる観察結果を、それぞれ、Photo. 5-(1), (2)及び6-(1), (2)に、EDSで測定した接合部付近の元素分布をPhoto. 7-(1), (2)に示す。

接合介在層として Si_3N_4 -UFPを用いた場合には、Photo. 5-(1)のように約 $15\mu\text{m}$ の厚さの介在層部分がラッピングで選択的に除去されており、介在層自身の焼結強度が十分でなかったと推察される。一方、 Si_3N_4 -UFPに前述の焼結助剤を加えたものを単独で焼結した場合には十分な焼結強度を有することは、すでに確認している。したがって、接合介在層として使用した場合に焼結強度が不十分となった原因としては、熱処理前の介在層の厚さが約 $20\mu\text{m}$ と通常の場合に比較して薄いため、焼結体の粒界強度を高める酸化物成分の一部（特に、 SiO_2 ）が加熱焼結時に蒸発等で失われたためと考えられる。

これに対し Al_2O_3 -UFPによる接合では、Photo. 5-(2)に示されるように、ラッピングで選択的に除去された部分や空孔はほとんど観察されない。また、Photo. 6-(2)のSEM像から、接合部の厚さは、約 $2\mu\text{m}$ であり、しかも直径 $2\mu\text{m}$ 以下の空孔が直線的に並んでいる。さらにこの接合部の組成は、Photo. 7-(2)に示されるようにAlの含有率が接合母材とほぼ同じである。このことから、 Al_2O_3 -UFPから構成される接合介在層の大部分は、最終的に接合母材の内部へ拡散したものと推定される。

Si_3N_4 及び Al_2O_3 -UFPを用いた接合試験片の曲げ強度値の違いについては、次のような機構が考えられる。すなわち、 Si_3N_4 母材の緻密化が起こるような高温領域では、 Si_3N_4 母材中に焼結助剤として含有している Al_2O_3 が Si_3N_4 結晶格子中に固溶してサイアロン（ SiAlON ）となるため⁽¹⁰⁾、焼結体の粒界部の Al_2O_3 濃度が低下して粒界部の液相化温度が上昇する。一方、 Al_2O_3 -UFPを介在させた場合には、 Si_3N_4 結晶格子内に取り込まれた Al_2O_3 量を接合介在層として挿入させた Al_2O_3 -UFPが補給するのみならず、むしろ逆に粒界部の Al_2O_3 濃度を高めるため液相化温度を下げる⁽¹¹⁾。このため、比較的低温で粒界部が液相化して欠陥を減少させ、欠陥の少ない接合部を形成することができ、曲げ強度が高くなるものと推察される。

4. Al_2O_3 -UFPを用いた Si_3N_4 セラミックスパイプの接合

UFPを接合介在層としたC-C接合の応用例として、 Al_2O_3 -UFPを接合介在層とした Si_3N_4 セラミックス製パイプ同士の接合を試みた。

接合母材として、外径 50mm 、肉厚 5mm 、長さ 50mm の Si_3N_4 セラミックス製パイプ2本を用いた。なお Si_3N_4 製パイプの製作条件等は、2. 1項で述べた Si_3N_4 セラミックス接合母材の

製作条件と同一である。この2本のパイプの各端面をダイヤモンド砥石（#1500）で研削加工し、次いでこの端面にAl-イソプロポキシドのイソプロパノール溶液を厚さ $0.3\mu\text{m}$ （酸化物粉末換算）となるように塗布し、乾燥後、大気中、 600°C で1時間熱処理して、 Al_2O_3 -UFP層を形成させた。次に2本のパイプの Al_2O_3 -UFP形成端面を接触突き合わせた状態で Si_3N_4 製容器内に設置し、4気圧の窒素雰囲気中 1800°C で30分間加熱保持して1次接合を行った。さらに引き続き、1000気圧の窒素雰囲気中 1720°C で30分間HIP処理を行い、パイプ接合試験体とした。パイプ試験体は、2組作製した。接合後のパイプ試験体の外観を、Photo. 8に示す。

パイプ試験体の接合部に対する真空漏洩試験を、アルコール（エタノール）吹き付けによる圧力変化測定及びHeリークディテクタ（島津製作所製MSE-11AP）を用いて行った結果を、Table 4に示す。パイプ試験体1, 2とも1次接合のみでは、アルコールによる方法で検知されるぐらいの大きな真空漏洩が見つかったが、HIP処理後には、Heリークディテクタの検出感度（ $10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}(\text{He})$ ）以下の良好な真空気密性を示した。

5. ま と め

UFPを接合介在層として用いたC-C接合法の開発を目的として、接合介在層として Si_3N_4 -UFPに焼結助剤を加えたもの及び Al_2O_3 -UFPを、接合母材としては Si_3N_4 セラミックスを用い、1次接合及びHIP処理の組み合わせで Si_3N_4 セラミックス接合試験体を製作し、接合部の曲げ強度試験、接合面性状の観察等の評価試験を行った。

その結果は次のとおりである。

- (1) 接合介在層として、 Al_2O_3 -UFPを用いた方が Si_3N_4 -UFPを用いた場合より高い接合部の曲げ強度を示した。
- (2) Al_2O_3 -UFPを接合介在層としたとき、接合母材端面の平坦度が低い（ $2\mu\text{m}$ ）場合には、接合強度は低かったが、平坦度が高い（ $0.3\mu\text{m}$ ）場合には、平均曲げ強度が Si_3N_4 接合母材強度に匹敵する970 MPaに達した。この曲げ強度は 800°C 付近まで維持されるとともに、 1000°C でも700 MPaを示し、他の接合介在層を用いた接合方法に比べて優れた高温特性を示した。
- (3) UFPを接合介在層としたC-C接合の応用例として、 Al_2O_3 -UFPを接合介在層として、 Si_3N_4 セラミックス製パイプ（外形50mm、肉厚5mm）同士の接合を試み、接合部の真空気密性がHeリークディテクタの検出感度（ $10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}(\text{He})$ ）以下である良好なパイプ接合体を得た。

製作条件と同一である。この2本のパイプの各端面をダイヤモンド砥石（#1500）で研削加工し、次いでこの端面にAl-イソプロポキシドのイソプロパノール溶液を厚さ $0.3\mu\text{m}$ （酸化物粉末換算）となるように塗布し、乾燥後、大気中、 600°C で1時間熱処理して、 Al_2O_3 -UFP層を形成させた。次に2本のパイプの Al_2O_3 -UFP形成端面を接触突き合わせた状態で Si_3N_4 製容器内に設置し、4気圧の窒素雰囲気中 1800°C で30分間加熱保持して1次接合を行った。さらに引き続き、1000気圧の窒素雰囲気中 1720°C で30分間HIP処理を行い、パイプ接合試験体とした。パイプ試験体は、2組作製した。接合後のパイプ試験体の外観を、Photo. 8に示す。

パイプ試験体の接合部に対する真空漏洩試験を、アルコール（エタノール）吹き付けによる圧力変化測定及びHeリークディテクタ（島津製作所製MSE-11AP）を用いて行った結果を、Table 4に示す。パイプ試験体1, 2とも1次接合のみでは、アルコールによる方法で検知されるぐらいの大きな真空漏洩が見つかったが、HIP処理後には、Heリークディテクタの検出感度（ $10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}(\text{He})$ ）以下の良好な真空気密性を示した。

5. ま と め

UFPを接合介在層として用いたC-C接合法の開発を目的として、接合介在層として Si_3N_4 -UFPに焼結助剤を加えたもの及び Al_2O_3 -UFPを、接合母材としては Si_3N_4 セラミックスを用い、1次接合及びHIP処理の組み合わせで Si_3N_4 セラミックス接合試験体を製作し、接合部の曲げ強度試験、接合面性状の観察等の評価試験を行った。

その結果は次のとおりである。

- (1) 接合介在層として、 Al_2O_3 -UFPを用いた方が Si_3N_4 -UFPを用いた場合より高い接合部の曲げ強度を示した。
- (2) Al_2O_3 -UFPを接合介在層としたとき、接合母材端面の平坦度が低い（ $2\mu\text{m}$ ）場合には、接合強度は低かったが、平坦度が高い（ $0.3\mu\text{m}$ ）場合には、平均曲げ強度が Si_3N_4 接合母材強度に匹敵する970 MPaに達した。この曲げ強度は 800°C 付近まで維持されるとともに、 1000°C でも700 MPaを示し、他の接合介在層を用いた接合方法に比べて優れた高温特性を示した。
- (3) UFPを接合介在層としたC-C接合の応用例として、 Al_2O_3 -UFPを接合介在層として、 Si_3N_4 セラミックス製パイプ（外形50mm、肉厚5mm）同士の接合を試み、接合部の真空気密性がHeリークディテクタの検出感度（ $10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}(\text{He})$ ）以下である良好なパイプ接合体を得た。

謝 辞

本研究を行うにあたり、日本原子力研究所・那珂研究所・核融合工学部 島本 進部長には終始有益な御指導を戴いた。深く感謝致します。また、文献の収集等で御協力を戴いた住友電気工業株式会社・伊丹研究所の関係各位に深く感謝致します。

参 考 文 献

- (1)高塩治男:セラミックス, 15, No. 6, 427(1980).
- (2)林 主税:応用物理, 50, No. 2, 178(1981).
- (3)K. Tanaka, K. Ishizaki, S. Yumoto and T. Egashira: J. Mater. Sci., 22, 2192(1987).
- (4)K. Ishizaki, T. Egashira, K. Tanaka, and P. B. Celis : J. Mater. Sci., 24, 3553(1989).
- (5)Michael L. Santella: Ceramic Bull. 71, No. 6, 947(1992).
- (6)小林英男:溶接技術, 35, No. 5, 52(1987).
- (7)Neilson H. M. JR and Coon D. N. : Ceram. Eng. Sci. Proc., 10, No. 11-12, 1893(1989).
- (8)大和田豊, 小村和夫:窯業協会誌, 92, 693(1984).
- (9)岡村久宜:溶接技術, 40, No. 7, 87(1992).
- (10)阿部弘ら: "エンジニアリングセラミックス" (セラミックスサイエンスシリーズ5), 技報堂出版, 東京, 13(1984).
- (11)I. A. Bondar and F. Ya. Galakilov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 7, 1325(1963).

謝 辞

本研究を行うにあたり、日本原子力研究所・那珂研究所・核融合工学部 島本 進部長には終始有益な御指導を戴いた。深く感謝致します。また、文献の収集等で御協力を戴いた住友電気工業株式会社・伊丹研究所の関係各位に深く感謝致します。

参 考 文 献

- (1)高塩治男:セラミックス, 15, No. 6, 427(1980).
- (2)林 主税:応用物理, 50, No. 2, 178(1981).
- (3)K. Tanaka, K. Ishizaki, S. Yumoto and T. Egashira: J. Mater. Sci., 22, 2192(1987).
- (4)K. Ishizaki, T. Egashira, K. Tanaka, and P. B. Celis : J. Mater. Sci., 24, 3553(1989).
- (5)Michael L. Santella: Ceramic Bull. 71, No. 6, 947(1992).
- (6)小林英男:溶接技術, 35, No. 5, 52(1987).
- (7)Neilson H. M. JR and Coon D. N. : Ceram. Eng. Sci. Proc., 10, No. 11-12, 1893(1989).
- (8)大和田豊, 小村和夫:窯業協会誌, 92, 693(1984).
- (9)岡村久宜:溶接技術, 40, No. 7, 87(1992).
- (10)阿部弘ら: "エンジニアリングセラミック"(セラミックサイエンスシリーズ5), 技報堂出版, 東京, 13(1984).
- (11)I. A. Bondar and F. Ya. Galakilov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 7, 1325(1963).

Table 1 Properties of joining interlayer materials

Items	Si ₃ N ₄ -UFP	Si ₃ N ₄ Commercial Powder	Al ₂ O ₃ -UFP
Crystalline Phase	Amorphous	α-Si ₃ N ₄ β-Si ₃ N ₄ (tr)	Amorphous
Specific Surface area (m ² g ⁻¹)	64	11	240
Purity (%)	---	---	>99.9
Chemical Composition (%)			
O	7.6	1.1	---
N	30.7	33.9	
W	0.3	---	---
Cu	0.07	---	---

Table 2 Number of Ruptured Specimens during Machining

Items	Si ₃ N ₄ -UFP		Al ₂ O ₃ -UFP	
Surface Flatness (μm)	2 (A)	0.3 (B)	2 (A)	0.3 (B)
Ruptured Numbers	13/18 *	5/18 *	12/18 *	0/18 *

* :Number of Ruptured Specimens/Number of Machined Specimens

Table 3 Bending Strength at Room Temperature

Items	Si ₃ N ₄ -UFP		Al ₂ O ₃ -UFP	
Surface Flatness (μm)	2 (A)	0.3 (B)	2 (A)	0.3 (B)
Bending Strength (MPa)	50 (n=3)	85 (n=3)	40 (n=2)	970 (n=6)

Bending strengths were measured by 4-points bending method.

The each bending strengths are average value

n : The number of measured specimens

Table 4 Results of Vacuum Leakage Test at Joining Points

Items	After 1st Joining Process		After HIP Treatment	
	Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	He	Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	He
No.1 Joining Pipe	Not Detected	Detected	Not Detected	Not Detected *
No.2 Joining Pipe	Detected	--	Not Detected	Not Detected *

* :The minimum detectable limit of He leak rate is 10^{-9} Pa·m³/sec(He).

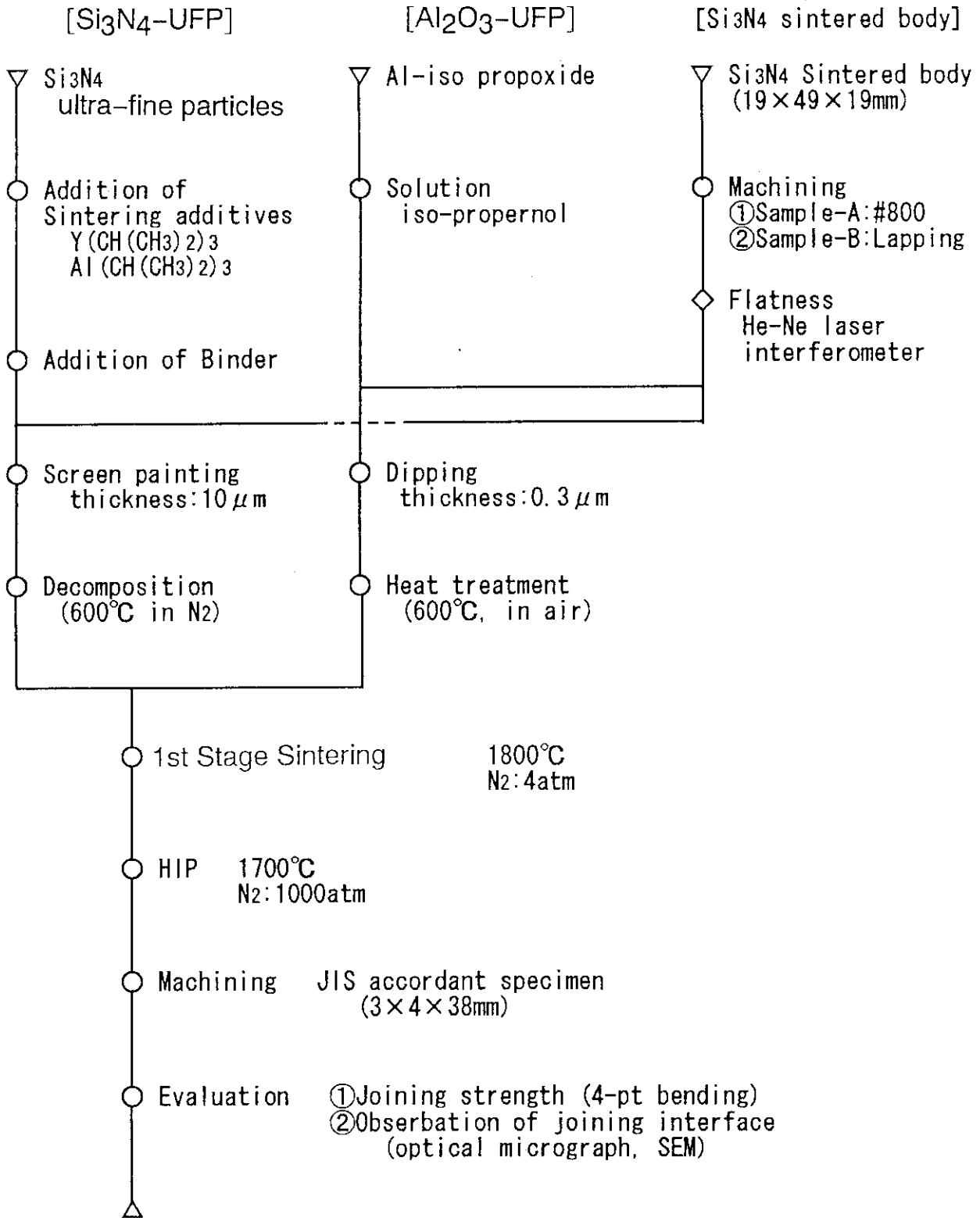
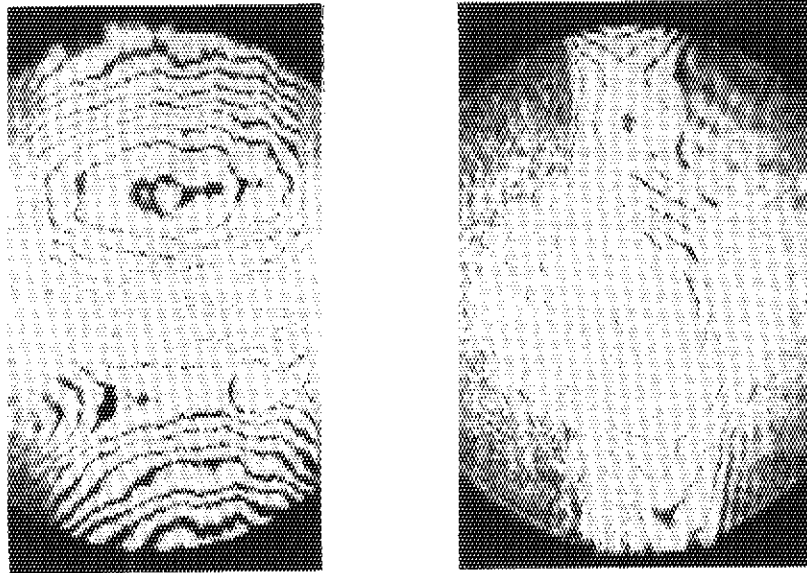


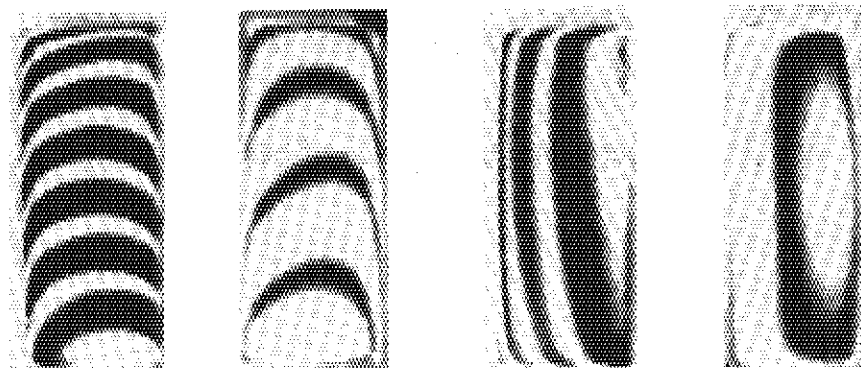
Fig. 1 Experimental procedure of joining.



Interval between
interference fringe : $0.31 \mu\text{m}$

10mm

Fig. 2-(1) Examples of flatness measurement of sample-A.



Interval between
interference fringe : $0.31 \mu\text{m}$

10mm

Fig. 2-(2) Examples of flatness measurement of sample-B.

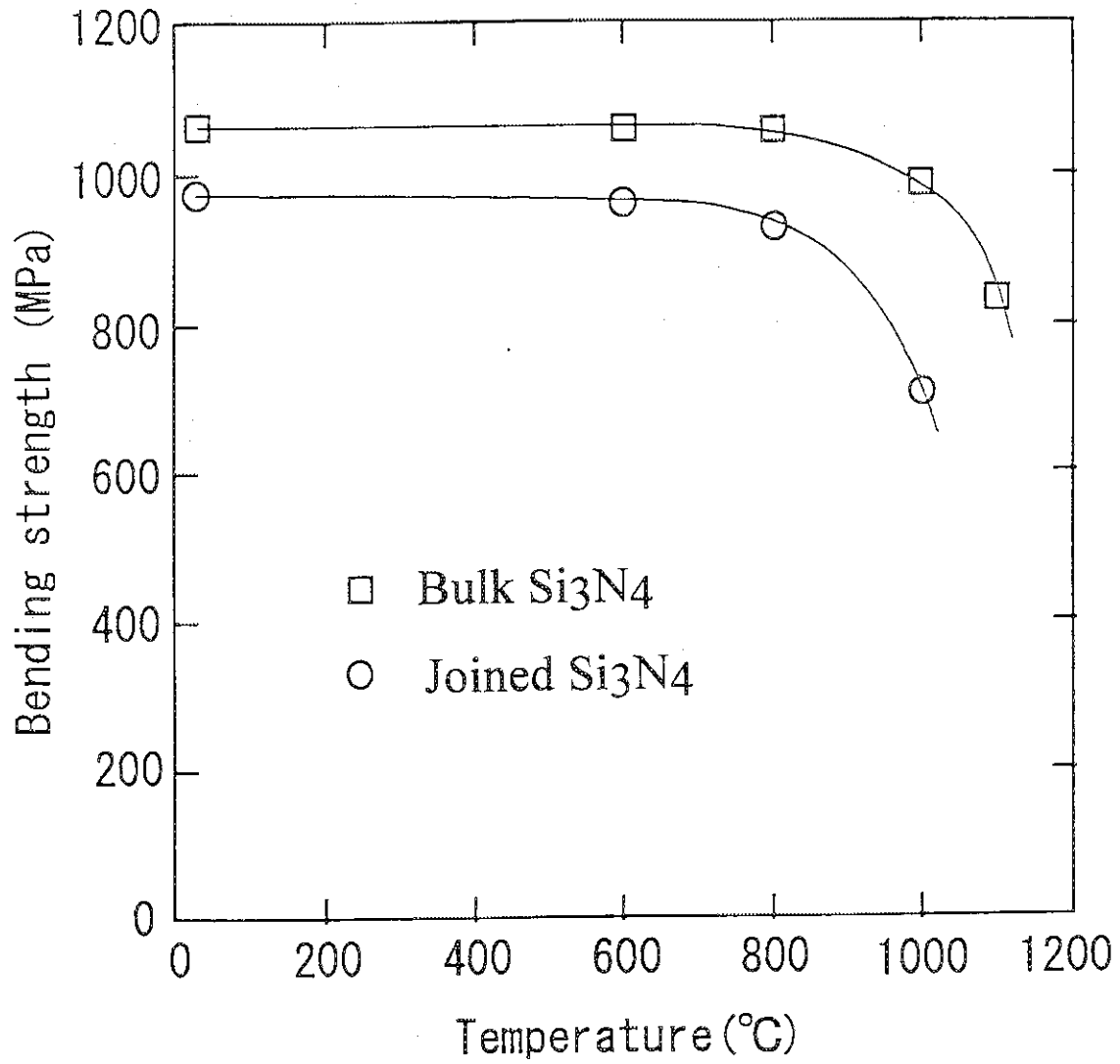


Fig. 3 Temperature dependence of bending strength.

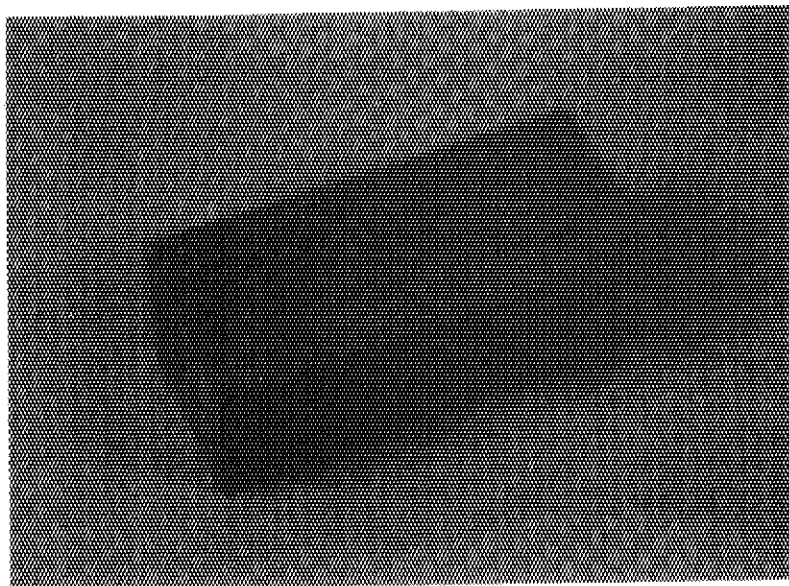


Photo. 1 Appearance of bulk Si₃N₄ ceramics(B sample).

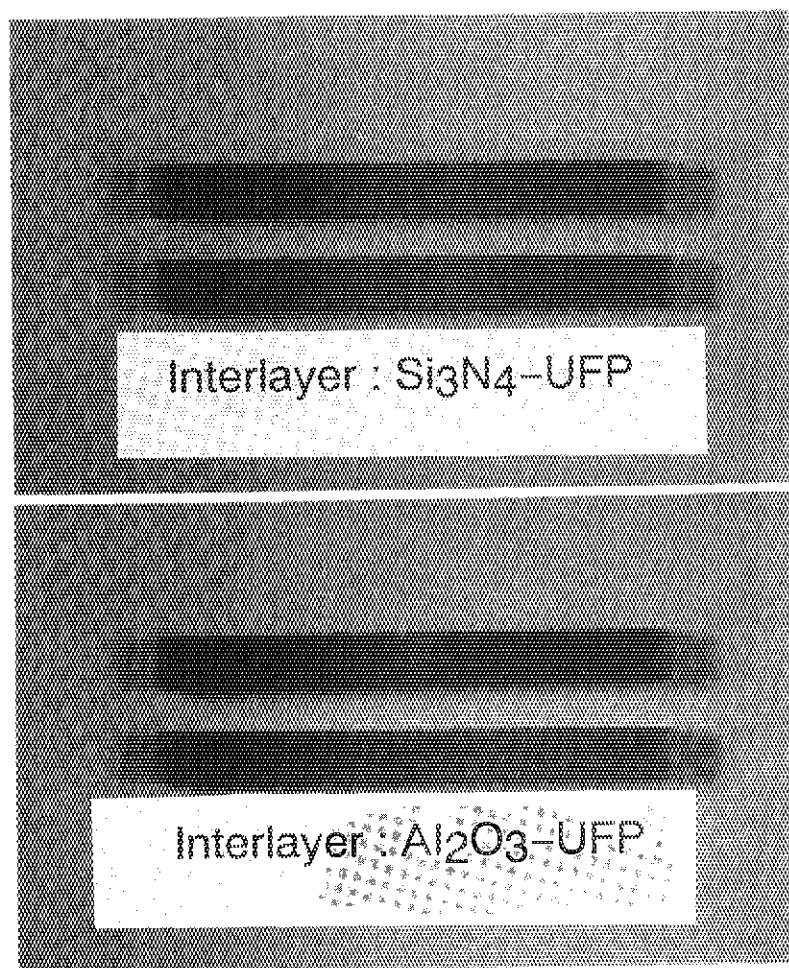


Photo. 2 Specimen appearances for JIS-bending strength test.

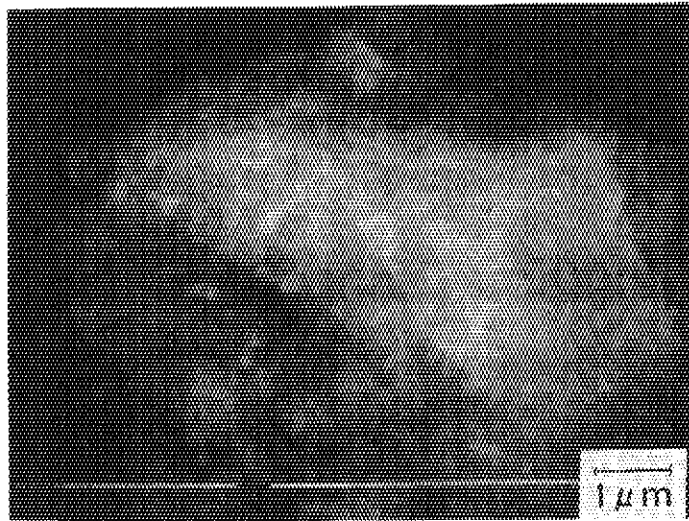


Photo. 3-(1) SEM observation of Si₃N₄-UFP.

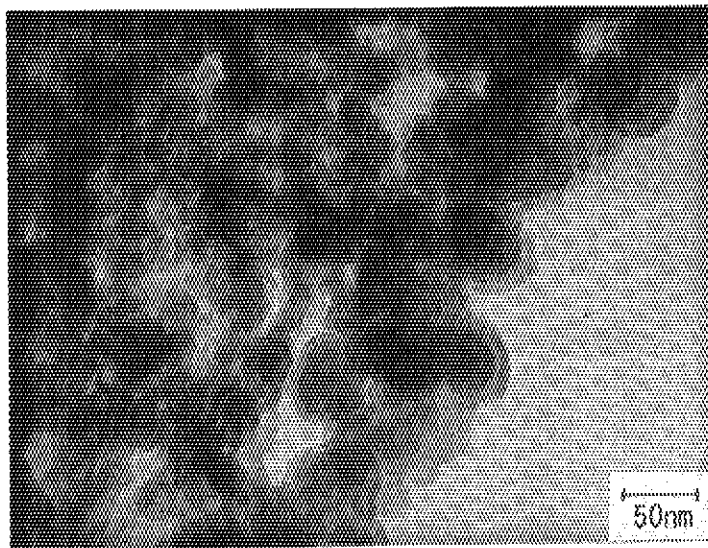


Photo. 3-(2) TEM observation of Si₃N₄-UFP.

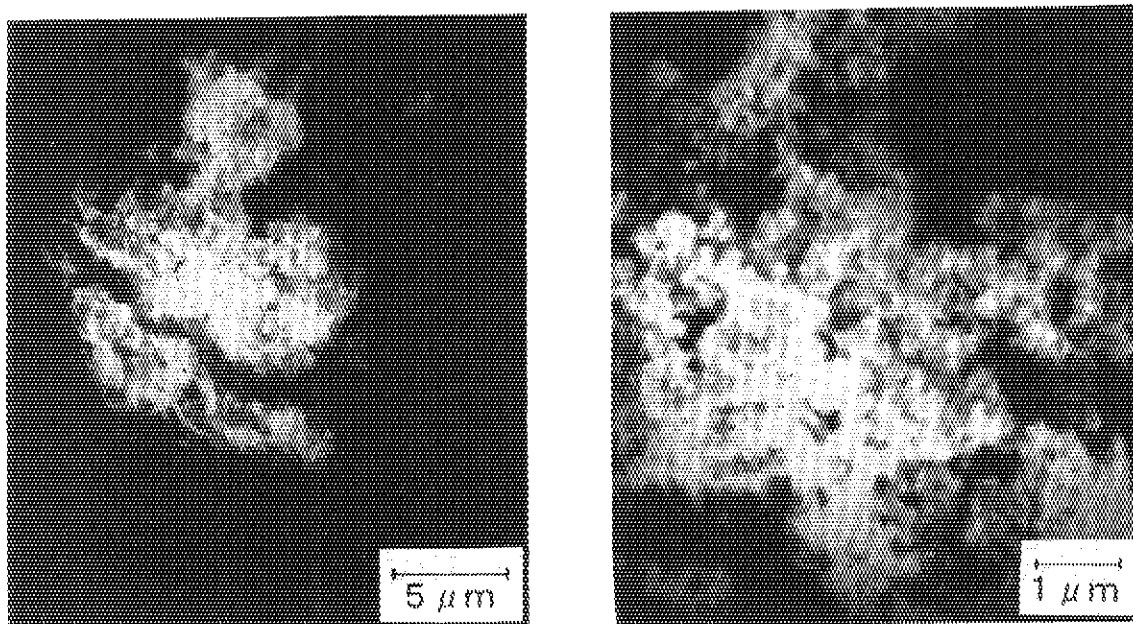


Photo. 4 SEM observation of Al_2O_3 -UFP.

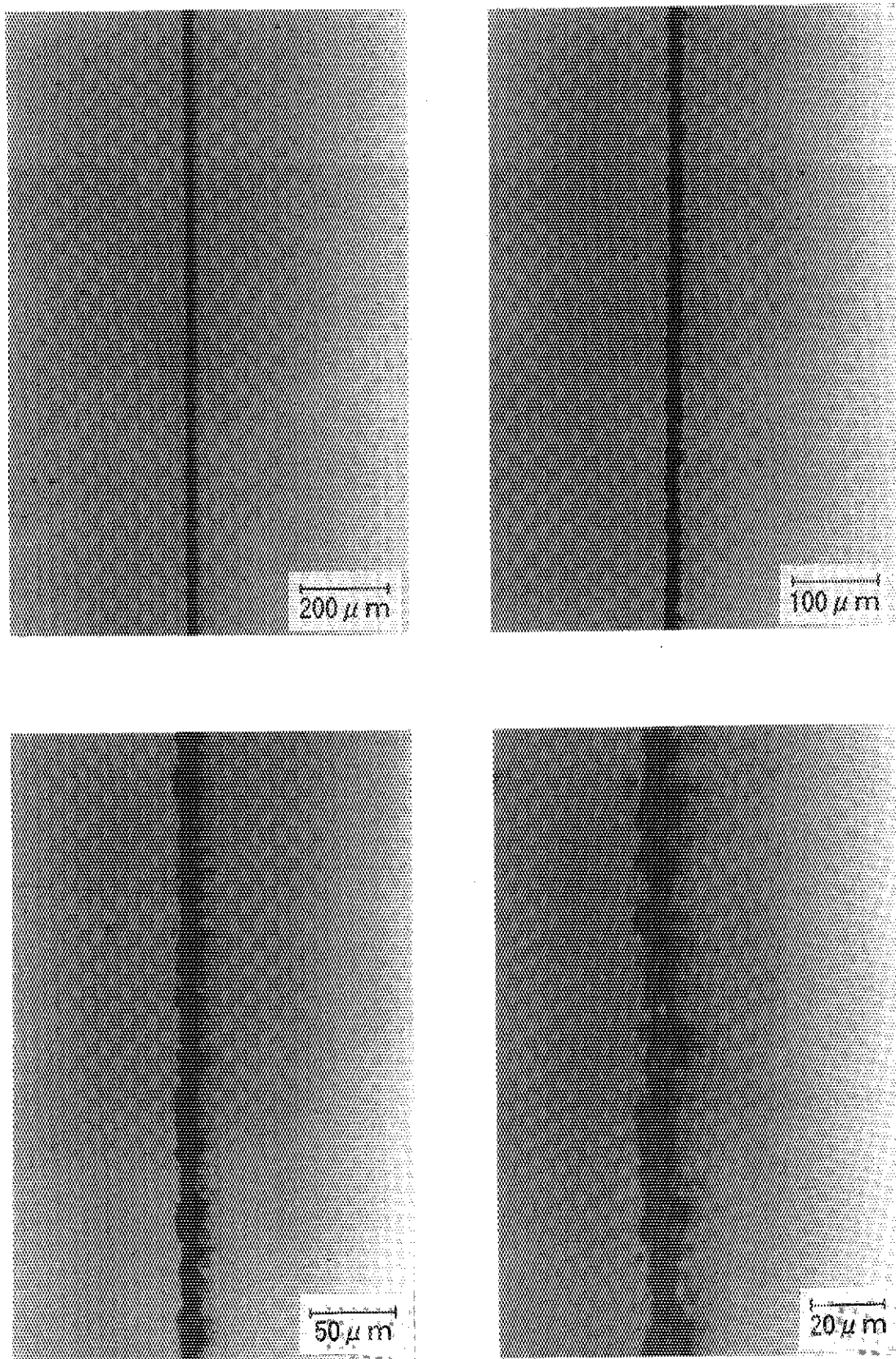


Photo. 5-(1) Optical microscopic observation of joining point.
Joining interlayer : Si_3N_4 -UFP

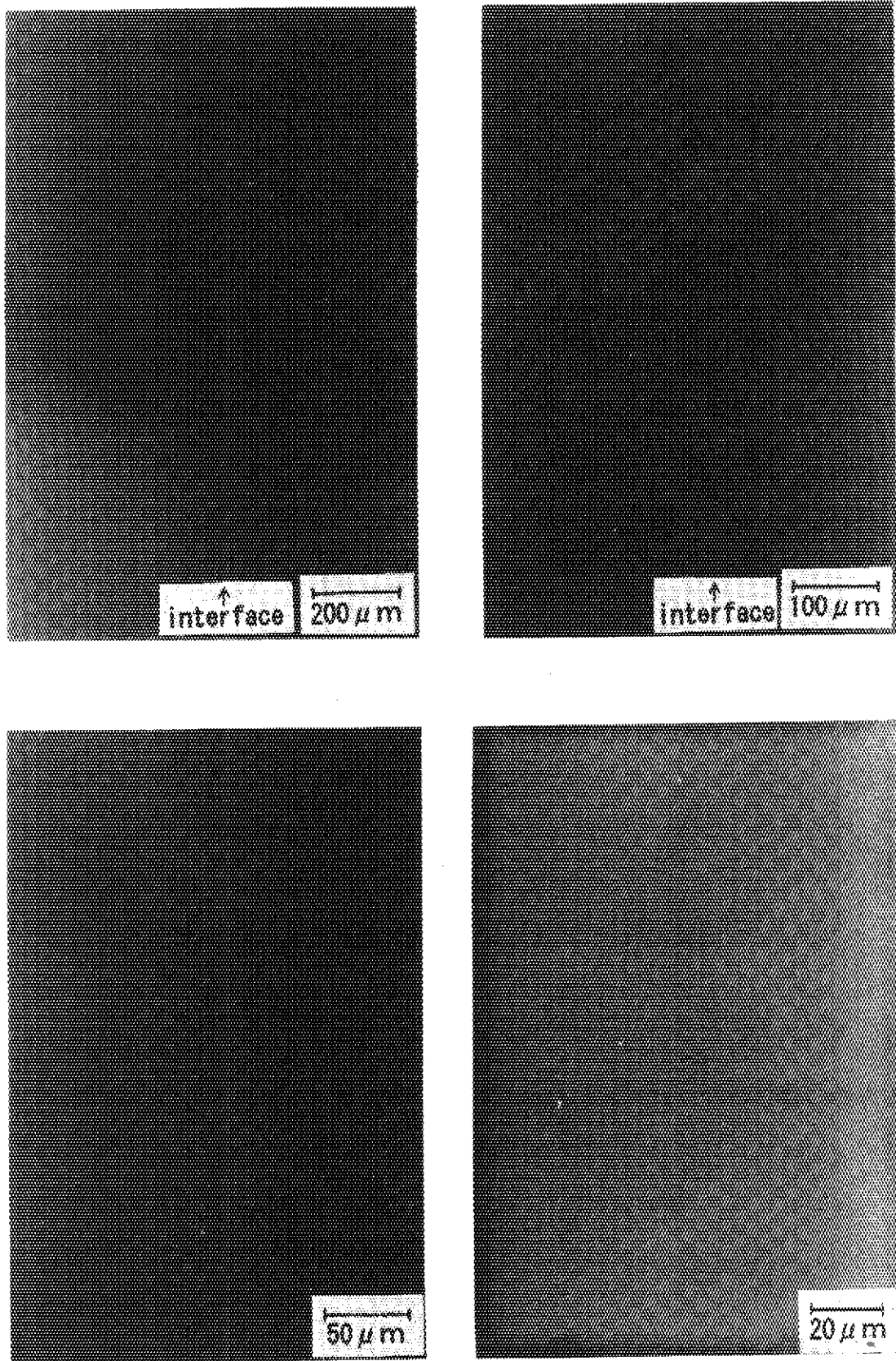


Photo. 5-(2) Optical microscopic observation of joining point.
Joining interlayer : Al₂O₃-UFP

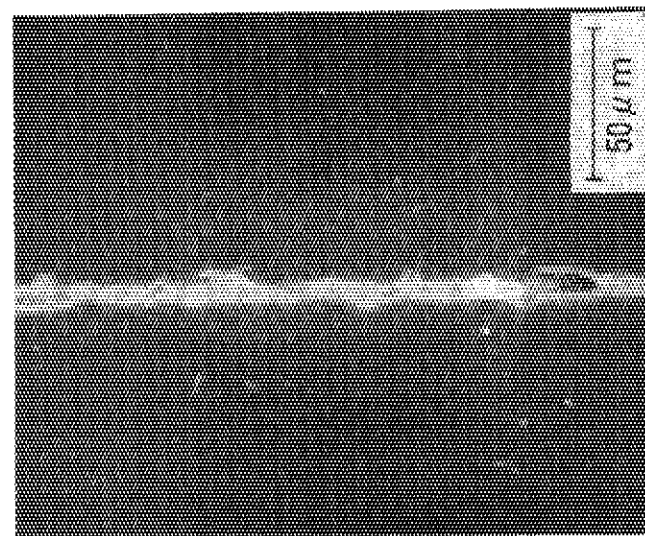
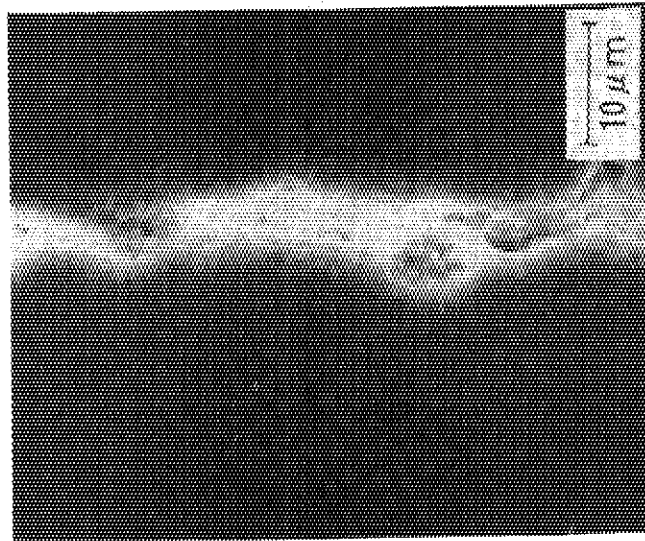
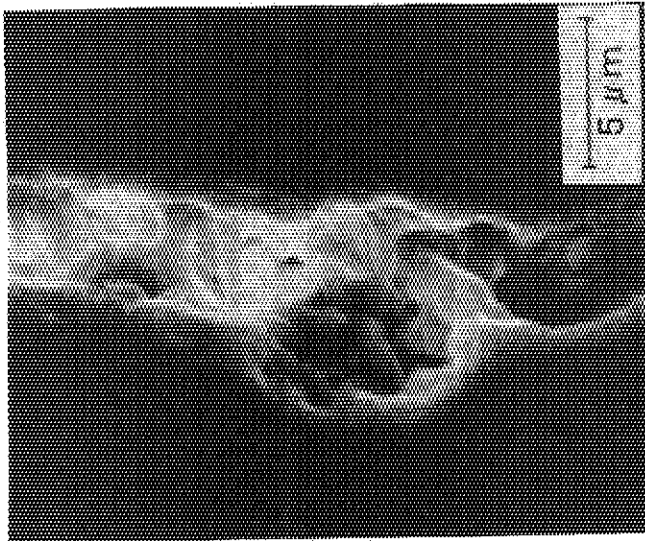
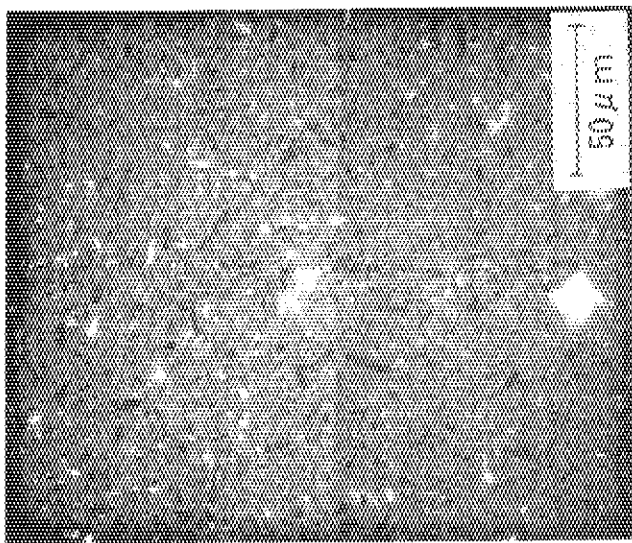
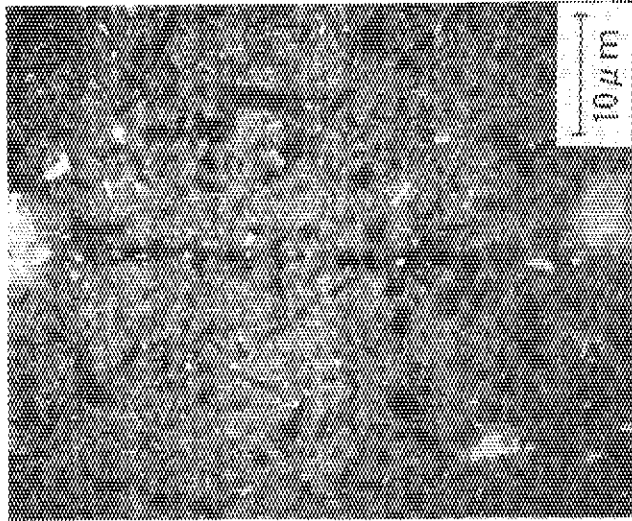
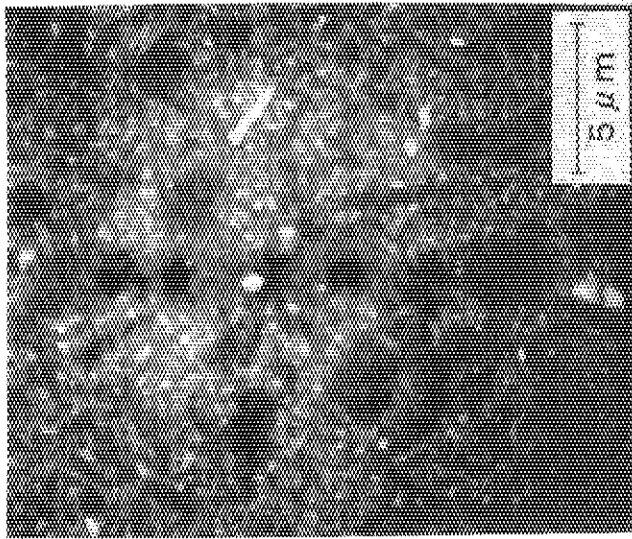


Photo. 6-(1) SEM observation of joining point.
Joining interlayer : Si₃N₄-UFP



↑
interface

Photo. 6-(2) SEM observation of joining point.
Joining interlayer : Al_2O_3 -UFP

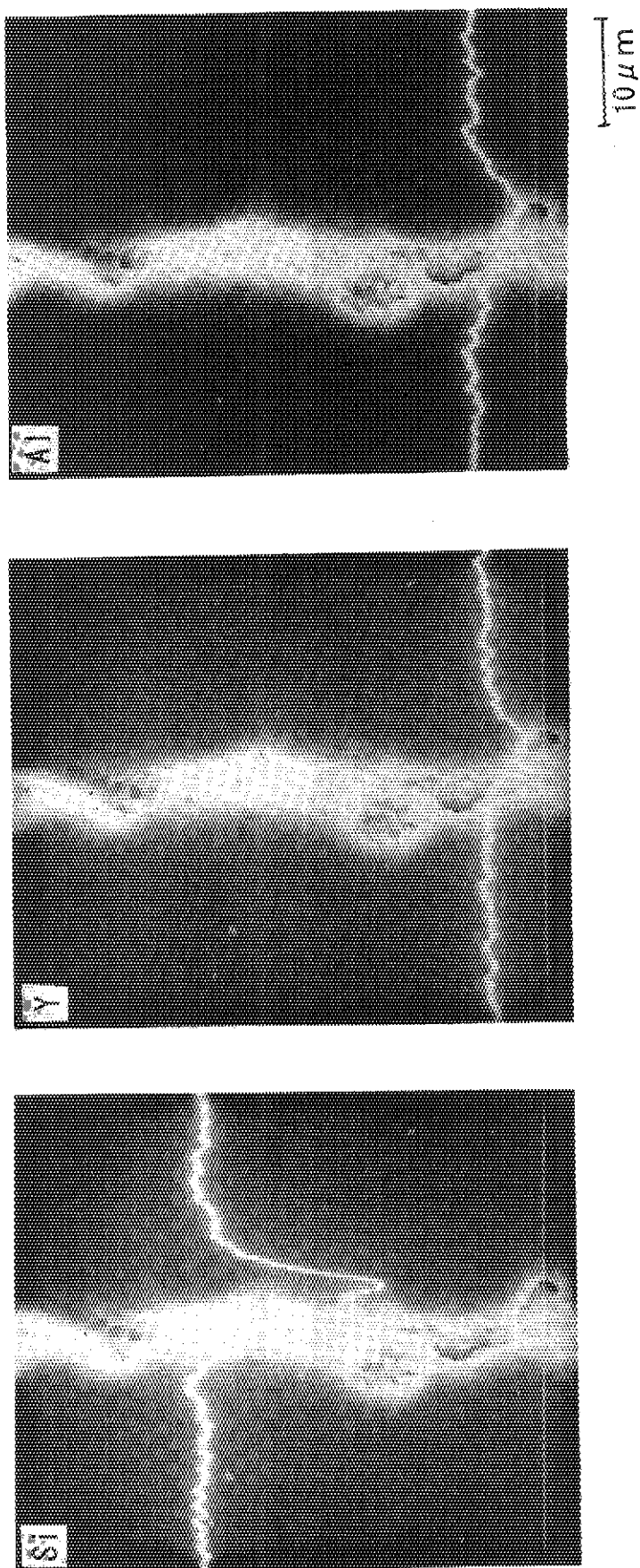


Photo. 7-(1) EDS element distribution analysis of joining point.
Joining interlayer : $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-UFP}$

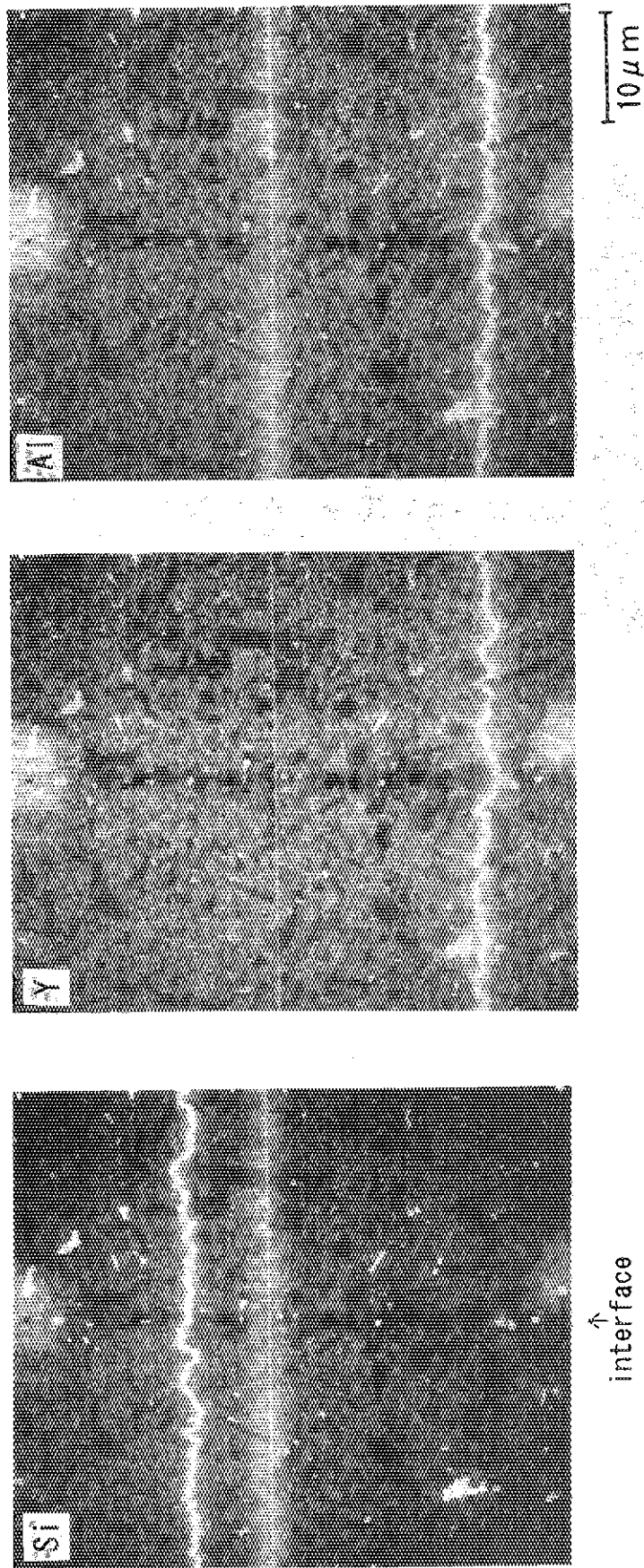


Photo. 7-(2) EDS element distribution analysis of joining point.
Joining interlayer : Al₂O₃-UFP

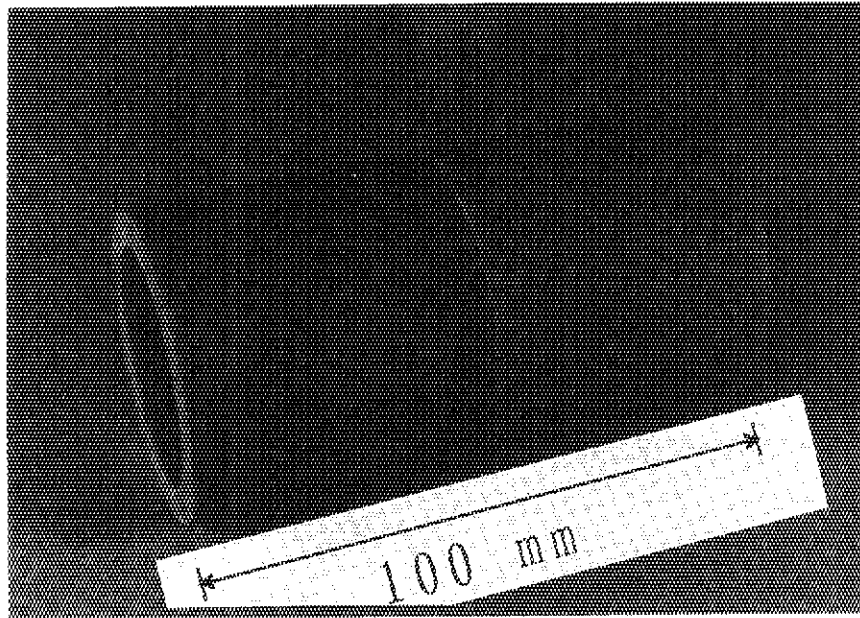


Photo. 8 Appearance of joining Si₃N₄ pipes with Al₂O₃-UFP interlayer.