

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7684535号
(P7684535)

(45)発行日 令和7年5月28日(2025. 5. 28)

(24)登録日 令和7年5月20日(2025. 5. 20)

(51)Int. Cl.

C 0 4 B 37/00 (2006. 01)

F I

C 0 4 B 37/00

B

請求項の数 12 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2021-537373(P2021-537373)	(73)特許権者	514168843
(86)(22)出願日	令和2年8月6日(2020. 8. 6)		地方独立行政法人京都市産業技術研究所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/030156		京都府京都市下京区中堂寺粟田町 9 1 番地
(87)国際公開番号	W02021/025106	(74)代理人	100212255
(87)国際公開日	令和3年2月11日(2021. 2. 11)		弁理士 中川 将之
審査請求日	令和5年7月31日(2023. 7. 31)	(72)発明者	小濱 和之
(31)優先権主張番号	特願2019-145396(P2019-145396)		京都府京都市下京区中堂寺粟田町 9 1 番地
(32)優先日	令和1年8月7日(2019. 8. 7)		京都市産業技術研究所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	酒井 英夫
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】セラミックス接合材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合用材料であって、ケイ素および1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属を主成分として含み、かつ、前記ケイ素および前記1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属の全部または一部をケイ化金属として含むことを特徴とする、接合用材料。

【請求項 2】

セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合用材料であって、ケイ素および1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属を主成分として含み、かつ、前記ケイ素に対して前記1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属が、原子として1/4以上含まれていることを特徴とする、接合用材料。

【請求項 3】

前記ケイ素および前記1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属の全部または一部をケイ化金属として含むことを特徴とする、請求項2の接合用材料。

【請求項 4】

1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属が、1000℃での蒸気圧が1x10⁴Pa以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の接合用材料。

【請求項 5】

1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属が、マグネシウム、リチウム、カルシウム、ナトリウムからなる群から選択される1種またはそれ以上の金属であることを特

徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の接合用材料。

【請求項 6】

1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属が、マグネシウムであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の接合用材料。

【請求項 7】

前記ケイ素に対して前記1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属が、原子として1/2以上含まれていることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の接合用材料。

【請求項 8】

1000℃での蒸気圧が0.1Pa以下である金属を実質的に含まないことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の接合用材料。

【請求項 9】

担体中に分散されていることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の接合用材料。

【請求項 10】

セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合部材であって、セラミックス成分の金属化合物層及びケイ素の単体の層を含み、前記セラミックス成分の金属化合物層における金属が1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上であることを特徴とする、接合部材。

【請求項 11】

2つのセラミックス部材またはセラミックス部材と金属部材の接合方法であって、

1) 両部材間に請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の接合用材料を適用する工程、

2) 接合用材料を適用した両部材を1200℃以下で加熱して、ケイ素と金属の共融液相を得る工程、および

3) さらに1200℃以下で過熱をして、金属を蒸発させることによって、共融液相の組成をケイ素リッチにしてケイ素を単体として凝固させ、ケイ素の単体の層を得る工程を含む、方法。

【請求項 12】

工程 2) および工程 3) を 1×10^2 Pa 以下の減圧条件下で行うことを特徴とする、請求項 11 の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合用材料、当該接合用材料を用いたセラミックス間またはセラミックス-金属間の接合方法ならびに当該接合方法によって得られる接合部材を提供する。

【背景技術】

【0002】

高温に耐えうる材料は、低燃費化や新エネルギー開発など様々な場面で求められており、かかる材料としてセラミックスおよび高融点金属が候補として期待されている。なかでもセラミックスは、高融点金属材料に比較して、軽量かつ安価で、加工も容易であるという利点を有するが、一方で、金属とは異なり溶接が不可能なため、タービンなどの複雑形状の作成が困難であるという欠点もある。2つのセラミックス部材またはセラミックス部材と金属部材とを組み合わせるために、溶接に代わって、ろう材などのインサート材を用いた接合技術やメタライズ法なども存在するが（例えば、特許文献1～4）、いずれもセラミックスよりも耐熱性や耐酸化性が低いうろろ材が残存して、高温条件下で使用すると接合部分が融解するであるとか、空气中で酸化して接合部分が割れるといった問題や、接合のために高温で長時間の加熱が必要であるといった問題がある。

【0003】

そこで、融点が高いケイ素を用いてセラミックスを接合しようとする試みがなされてい

る（非特許文献1～3）。例えば非特許文献1は、セラミックス間の接合方法であって、Si基Al混合粉末のペーストを塗布し、約20Paの減圧条件下にて800～1300℃で60分間加熱してAlを蒸発させて、Si基ペースト接合層を形成する方法を提供する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2017-52673号公報

【特許文献2】特開2016-216352号公報

【特許文献3】特開2007-119313号公報

【特許文献4】特開2015-20927号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】溶接学会全国大会講演概要 第99集（2016-9）

【非特許文献2】溶接学会全国大会講演概要 第100集（2017-4）

【非特許文献3】溶接学会全国大会講演概要 第101集（2018-9）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、セラミックス間またはセラミックス-金属間を高温条件下での使用に耐えるように接合しようとするものであるが、とりわけ、接合材の加熱温度および加熱時間を低減することを目的とする。非特許文献1～3が提示するSi基Al混合粉末を用いた接合方法は、800℃程度の加熱では十分な接合ができておらず、減圧条件下であっても1300℃までの加熱を必要とするものであり、また、その加熱時間も長時間にわたるものであるから、炉への負担が極めて大きく、耐熱性の高い高級な炉が必要であるうえ、製造コストがかさむ。そこで、高温用ヒーターや炉壁冷却機構などが不要な簡易な電気炉でも作業可能なように、1200℃以下、好ましくは1100℃以下、より好ましくは1000℃以下での短時間の加熱で足りる接合用材料を探索した。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第一の態様において、本発明は、セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合用材料であって、ケイ素および1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属を含むことを特徴とする、接合用材料（以下、本発明の接合用材料）を提供する。本発明の接合用材料は、共晶反応によりケイ素単体の融点よりも低い温度、例えば1200℃以下、好ましくは1100℃以下、より好ましくは1000℃以下での短時間の加熱によって、ケイ素と金属の共融液相を形成し、さらに得られた共融液相から金属を蒸発させることによって、ケイ素単体の接合部材となる。ケイ素の単体は融点が1414℃であり耐酸化性を有することが知られているから、本発明の接合用材料から得られる接合部材は、耐熱性および耐酸化性を有する接合材である。

【0008】

ある温度における蒸気圧が高いということは、より蒸発させやすいということを意味するから、好ましい態様において、本発明の接合用材料に含まれる金属は、好ましくは1000℃での蒸気圧が1Pa以上、より好ましくは10Pa以上、さらに好ましくは 1×10^2 Pa以上、極めて好ましくは 1×10^4 Pa以上である。かかる金属の例としては、マグネシウム、リチウム、カルシウムおよびナトリウムなどが含まれ、とりわけ金属化合物の取扱いの容易さ、入手のしやすさなどの点で、マグネシウムが特に好ましい。

【0009】

好ましい態様において、本発明の接合用材料における前記ケイ素および前記1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属の全部または一部は、ケイ化金属として含まれている。ケイ化金属を用いた場合には、ケイ素が十分に液化する前に金属が蒸発してしまう

10

20

30

40

50

ことを防ぐことができ、共融液相を得やすくなり、接合工程の制御が容易となる。さらに接合工程を容易にすべく、本発明の接合用材料におけるケイ素と金属の混合割合を調節してもよく、好ましい態様において、例えば前記ケイ素に対して、前記1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属が、原子として1/4以上、好ましくは1/3以上、より好ましくは1/2以上含まれている。

【0010】

さらに好ましい態様において、本発明の接合用材料は、取り扱いの容易さのために、適当な担体中に分散されていてもよい。

【0011】

かくして得られた本発明の接合用材料をセラミックスの被接合部材間に適用して加熱し、接合部材となしたところ、驚くべきことに、ケイ素単体の層のみならず、前記金属がセラミックス成分と反応して金属化合物層を形成し、より強固な接合となることを見出した。したがって、第二の態様において、本発明は、セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合部材であって、セラミックス成分の金属化合物層及びケイ素の単体の層を含み、前記セラミックス成分の金属化合物層における金属が1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上であることを特徴とする、接合部材（以下、本発明の接合部材）を提供する。

【0012】

さらに、第三の態様において、本発明は、2つのセラミックス部材またはセラミックス部材と金属部材の接合方法であって、

- 1) 両部材間に本発明の接合用材料を適用する工程、
- 2) 接合用材料を適用した両部材を加熱して、ケイ素と金属の共融液相を得る工程、および
- 3) さらに過熱をして、金属を蒸発させるとともにケイ素の単体の層を得る工程を含む方法（以下、本発明の接合方法）を提供する。好ましくは、工程2)および工程3)を 1×10^2 Pa以下の減圧条件下で行う。

【発明の効果】

【0013】

本発明の接合用材料は、耐熱性および耐酸化性に優れたケイ素を主とした接合部材を提供可能なものであるうえ、従来の接合材ないし接合用材料よりも低温かつ短時間で作業可能であることから、性能およびコストの両面で優れる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】ケイ素とマグネシウムの相図を示す。横軸はマグネシウムの原子パーセント（at%）を、縦軸は温度（℃）を示す。

【図2】被接合部材をいずれもアルミナとし、接合用材料をケイ素の単体とケイ化マグネシウムの混合物（47at%Mg）とした場合の接合部材のSEM写真を示す。

【図3】被接合部材をいずれもアルミナとし、接合用材料をケイ素の単体とケイ化マグネシウムの混合物（47at%Mg）とした場合の接合部材のEPMA写真（ケイ素）を示す。

【図4】被接合部材をいずれもアルミナとし、接合用材料をケイ素の単体とケイ化マグネシウムの混合物（47at%Mg）とした場合の接合部材のEPMA写真（マグネシウム）を示す。

【図5】被接合部材をいずれもアルミナとし、ケイ素とマグネシウムを含む接合用材料を用いた場合の接合部材の室温での引張強度を示す。横軸はマグネシウムの原子パーセント（at%）を、縦軸は引張破壊強度（MPa）を示す。

【図6】被接合部材をいずれもアルミナとし、ケイ素とマグネシウムを含む接合用材料を用いた場合の接合部材の高温での3点曲げ強度を示す。横軸はマグネシウムの原子パーセント（at%）を、縦軸は曲げ破壊強度（MPa）を示す。

【図7】被接合部材をいずれも窒化ケイ素とし、接合用材料をケイ素の単体とケイ化マグネシウムの混合物（47at%Mg）とした場合の接合部材のSEM写真を示す。

【図 8】被接合部材をいずれも窒化ケイ素とし、接合用材料をケイ素の単体とケイ化マグネシウムの混合物（47 at % Mg）とした場合の接合部材の E D X 写真（ケイ素）を示す。

【図 9】被接合部材をいずれも窒化ケイ素とし、接合用材料をケイ素の単体とケイ化マグネシウムの混合物（47 at % Mg）とした場合の接合部材の E D X 写真（マグネシウム）を示す。

【図 10】被接合部材をいずれも窒化ケイ素とし、ケイ素とマグネシウムを含む接合用材料を用いた場合の接合部材の室温での引張強度を示す。横軸はマグネシウムの原子パーセント（at %）を、縦軸は引張破壊強度（MPa）を示す。

【図 11】被接合部材をいずれも窒化ケイ素とし、ケイ素とマグネシウムを含む接合用材料を用いた場合の接合部材の高温での3点曲げ強度を示す。横軸はマグネシウムの原子パーセント（at %）を、縦軸は曲げ破壊強度（MPa）を示す。

【図 12】被接合部材をいずれも炭化ケイ素とし、ケイ素とマグネシウムを含む接合用材料を用いた場合の接合部材の室温での引張強度を示す。横軸はマグネシウムの原子パーセント（at %）を、縦軸は引張破壊強度（MPa）を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合用材料であって、ケイ素および1000℃での蒸気圧が0.1 Pa以上である金属を含むことを特徴とする、接合用材料を提供する。ここで、ケイ素や金属を「含む」とは、それぞれを元素として含んでいることを意味しており、単体であるか化合物であるか、あるいは1種の化合物が複数の化合物であるかを問わない。したがって、本発明の接合用材料は、1種のケイ化金属のみを含むものであってもよいし、あるいはケイ素と金属とがそれぞれ単体または1種以上の化合物であってよい。

【0016】

本発明において、セラミックスは、無機物の焼結体という程度の広義のセラミックスを意味し、天然原料から作られたクラシックセラミックスはもちろんのこと、酸化アルミニウム（アルミナ）、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニアなどのいわゆるファインセラミックスも含まれる。

【0017】

本発明において、接合するセラミックスは、同一の成分からなるセラミックスであっても、異なる成分からなるセラミックスであってもよい。例えば、接合するセラミックスは、アルミナセラミックスの第一被接合部材と、アルミナセラミックスの第二被接合部材とであってもよいし、アルミナセラミックスの第一被接合部材と、炭化ケイ素セラミックスの第二被接合部材とであってもよい。また、セラミックスの接合面を含む形状は、いかなるものであってもよい。また、セラミックス被接合部材と接合する金属被接合部材も、組成、形状等の点において、当業者が通常用いるどのような金属被接合部材であってもよい。

【0018】

本発明において、接合用材料とは、2つの被接合部材間の接合に用いる材料を意味し、接合の完了後に全く同じ組成であることを要しない。すなわち、2つの被接合部材間に当該接合用材料を適用した後、加熱等の接合作業を行うことで当該材料の組成が化学的ないし物理的に変化して、2つの部材間の接合を果たす接合部材が得られる。したがって、本発明において、接合部材とは、被接合部材間の接合を現に達成している層状の部材を意味し、現に接合が果たされる前に被接合部材間に適用されるべき接合用材料とは区別される。

【0019】

本発明において、1000℃での蒸気圧が0.1 Pa以上である金属とは、元素周期表の1～12族のうち水素を除くもののうち、エフュージョン法、蒸発法、流動法などの通常の蒸気圧測定法で、金属の単体が0.1 Paでの沸点が1000℃以下であるか、ある

いは1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属元素であることを意味する。金属は1種であっても、それ以上であってもよいが、反応の管理のしやすさや必要性などの観点から、1種であることが好ましい。金属単体の蒸気圧曲線は既知であるから、それらの文献を参照して金属を選択してもよい。典型的には、1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属には、例えばマグネシウム、リチウム、カルシウム、ナトリウムなどが含まれるが、これらに限定されない。

【0020】

好ましい本発明の態様において、より低温あるいはより大気圧に近い条件下で接合作業ができるように、本発明の接合用材料に含まれる金属は、好ましくは1000℃での蒸気圧が1Pa以上、より好ましくは10Pa以上、さらに好ましくは 1×10^2 Pa以上、極めて好ましくは 1×10^4 Pa以上である。さらには、使用する金属単体または金属化合物の取り扱いの容易さや入手のしやすさなどを考慮して金属元素を選択してもよい。これらの観点を総合的に考慮して、とりわけ好ましい1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属は、1000℃での蒸気圧が約 3×10^4 Paであることが知られているマグネシウムである。

【0021】

本発明の接合用材料に含まれるケイ素は、元素としてケイ素が含まれていればよく、ケイ素単体であっても良いが、ケイ化物であることも好ましい。ケイ化物としては、例えば、ケイ化ニッケル、ケイ化リチウム、ケイ化カルシウム、ケイ化ナトリウム、ケイ化マグネシウムなどが含まれるが、これらに限定されない。上記の通り、本発明の接合用材料は、元素としてケイ素と1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属を含むものであるから、当該金属のケイ化物、すなわちケイ化金属、例えばケイ化カルシウム、ケイ化ナトリウムまたはケイ化マグネシウムなどを含んでいれば、それだけで足りると理解される。ケイ化金属を用いた場合には、ケイ素が十分に液化する前に金属が蒸発してしまうことを防ぐことができ、後述の共融液相を得やすくなり、接合工程の制御が容易となる利点も見込める。さらには、所望の接合条件で接合が可能となるように、本発明の接合用材料は、1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属のケイ化物に加えて、ケイ素の単体、さらなるケイ化物、金属の単体またはさらなる金属化合物を含んでいてもよい。

【0022】

ケイ素の単体の融点は1414℃であることが知られているが、ケイ素の単体とケイ化金属との混合物では、共晶反応により、ケイ素の単体よりも融点が低下する。同様の共晶反応は、ケイ素の単体および／またはケイ化物と、金属の単体および／またはケイ化金属の組み合わせの混合物であっても起こり得る。このような共晶反応が起こるケイ素と金属の混合物では、共晶温度以上であれば、ケイ素単体の融点より低い温度であっても、混合物の一部または全部が共融液相となる。ケイ化金属の多くの融点も1414℃より低く、例えばケイ化カルシウムの融点は約1020℃であり、ケイ化マグネシウムの融点は約1100℃である。そうすると、本発明の接合用材料を融解させてケイ素と金属の共融液相を得た後、金属を蒸発させることによって、ケイ素単体の接合部材が得られることになる。

【0023】

本発明の接合用材料によって接合を行った場合に、金属とセラミックス被接合部材の成分とが反応してセラミックス成分の金属化合物の層が形成されることもあるが、このようなセラミックス成分の金属化合物の層は、セラミックス被接合部材の接合面を改質してより強固な接合に寄与することが十分に期待でき、むしろ好ましい副産物である。例えばセラミックスとしてアルミナ(Al_2O_3)を用い、金属としてマグネシウムを用いた場合、アルミナとマグネシウムが反応し、かつ、ケイ素の単体が緻密な層を形成する結果、 $MgAl_2O_4$ 層、Si層および $MgAl_2O_4$ 層を含む接合部材が得られる。 $MgAl_2O_4$ の融点は2130℃であり、Siの融点は1414℃であるから、本発明の接合部材は耐熱性に極めて優れる。1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属として上記例示したマグネシウム、リチウム、カルシウムおよびナトリウムは、セラミックスとの反応性が良く、セラミックス被接合部材の接合面を改質することで、強固な接合状態を得ること

10

20

30

40

50

が容易である点からも、好ましい金属である。

【0024】

したがって、本発明のさらなる態様として、セラミックス間またはセラミックス-金属間の接合部材であって、セラミックス成分の金属化合物層およびケイ素の単体の層を含み、前記セラミックス成分の金属化合物層における金属が1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上であることを特徴とする接合部材を提供する。

【0025】

上記の共晶温度は、ケイ素と組み合わせる金属元素の種類に依存して変化するが、ケイ素と金属の混合物における金属元素の組成（原子パーセント、at%とも）に対する液相線（混合物の全部が液相の状態が存在し得る下限の温度を示す線）および固相線（共晶等温線）（混合物の全部が固相の状態が存在し得る上限の温度を示す線）の関係を相図で示すことによって容易に得ることができる。2本の液相線と1本の固相線が交わる三重点が共晶点であり、その点に対応する温度と組成がそれぞれ共晶温度と共晶組成である。ケイ素と金属の混合物における金属元素の原子パーセントは、0at%でケイ素の単体のみであることを意味し、100at%で金属の単体のみであることを意味する。0at%を超え100at%未満の範囲では、ケイ素と金属が元素として混合した状態を意味するが、その形態はケイ素の単体、ケイ化物、金属の単体、ケイ化金属のいずれを含む場合もあり得る。かかる組み合わせの例としては、ケイ化金属単独であってもよいし、ケイ素の単体とケイ化金属、ケイ素の単体と金属の単体、ケイ化物とケイ化金属、ケイ化物と金属の単体、ケイ素の単体とケイ化物とケイ化金属、ケイ素の単体とケイ化物と金属の単体、ケイ化物とケイ化金属と金属の単体またはケイ素の単体とケイ化物とケイ化金属と金属の単体であってよい。例えば金属元素がマグネシウムの場合は、66.7at%Mgとは、マグネシウムを66.7at%含むケイ素とマグネシウムの混合物（ケイ化マグネシウム（ Mg_2Si ）単独の場合を含む）を意味する。0～66.6at%Mgとは、ケイ素の単体であるか、あるいはマグネシウムを66.6at%以下で含むケイ素とマグネシウム（ケイ化マグネシウム（ Mg_2Si ）であってもよい）の混合物を意味する。マグネシウムとケイ素の共晶点は、共晶組成47at%Mg、共晶温度945.6℃である。

【0026】

ここで重要な点は、所望の接合条件（温度、気圧および加熱時間）において、ケイ素が十分に液化することである。ケイ素の液化が不十分であれば材料ケイ素の粉体が接合部材中に残存することによってクラックやボイドの原因となり得るためである。かかる融点降下を得るために必要な金属の原子パーセントは、上記の共晶点を得るための相図から容易に得ることができ、例えば20at%以上（ケイ素に対して金属が原子として1/4以上）、好ましくは25at%以上（ケイ素に対して金属が原子として1/3以上）、より好ましくは33.3at%以上（ケイ素に対して金属が原子として1/2以上）である。

【0027】

ケイ素の単体およびケイ化金属はいずれも粉体等の固体であるため、被接合部材に適用するに際して、当該固体を適当な担体中に分散してもよい。例えば本発明の接合用材料をペースト状にする場合には、かかる担体は、セラミックスまたは金属表面に適用できる液体であって、1000℃以下、例えば600℃以下で容易に蒸発するものが好ましく、典型的には、例えばポリエチレングリコール、水、エタノール、イソプロピルアルコールなどが含まれるが、これらに限定されない。あるいは本発明の接合用材料を箔状にする場合には、かかる担体は、1000℃以下、例えば600℃以下で容易に蒸発するものであって、箔状に加工可能なものが好ましく、例えばポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、パラフィンなどが含まれるが、これらに限定されない。担体中に分散されたケイ素および1000℃での蒸気圧が0.1Pa以上である金属もまた、本発明の接合用材料に含まれる。

【0028】

本発明の接合用材料は、さらに、接合用材料の濡れ特性の改良、熱膨張係数の調節、被接合部材との接着性の改善、接合部材の強度の向上または接合部材の耐熱性の向上などの種

々の目的に応じて、当該技術分野において通常用いられる添加物を含んでいてもよい。かかる添加物の例としては、炭素の単体（いわゆるカーボン粉）、炭化ケイ素（SiC）粒子、アルミナ（Al₂O₃）粒子などが含まれるが、これらに限定されない。例えばカーボン粉を添加することで、ケイ素と炭素とが反応して耐熱性の高い炭化ケイ素を含んだ接合部材を得ることができる。

【0029】

別の態様において、本発明は、本発明の接合用材料の使用方法、すなわち2つのセラミックス部材またはセラミックス部材と金属部材の接合方法を提供する。具体的には、本発明は、2つのセラミックス部材またはセラミックス部材と金属部材の接合方法であって、

- 1) 両部材間に本発明の接合用材料を適用する工程、
 - 2) 接合用材料を適用した両部材を加熱して、ケイ素と金属の共融液相を得る工程、および
 - 3) さらに過熱をして、金属を蒸発させるとともにケイ素の単体の層を得る工程
- を含む、方法を提供する。

【0030】

本発明の接合方法において使用される本発明の接合用材料については上記の通りであり、とりわけ上で好ましいとされている接合用材料を使用することができる。好ましい本発明の接合用材料などの詳細な説明は、すべて本発明の接合方法において準用する。

【0031】

本発明の接合方法における工程1)は、第一の被接合部材の接合面と第二の被接合部材の接合面との間に、本発明の接合用材料を適用する工程である。ここで、適用とは、粉体をそのまま接合面に乗せてもよいし、箔状の本発明の接合用材料を挟み込んでもよいし、あるいは本発明の接合用材料が粉体のままでは接合面に乗らない場合には、粉体を担体中に分散させて例えばペースト状、糊状または液状の本発明の接合用材料を調製して塗布してもよい。本発明の接合用材料の適用量は、セラミックスの接合分野において通常適量と理解される量であり、特に限定されない。

【0032】

本発明の接合方法における工程2)は、加熱により本発明の接合用材料の融解を行う工程である。加熱の温度は、実際に使用する本発明の接合用材料の組成によって変化するが、各成分の融点やそれらの相図を作成することで、容易に決定することができる。例えば本発明の接合用材料がケイ素の単体とケイ化マグネシウムの混合物である場合には、少なくともそれらの共晶温度である945.6℃以上、例えば約1000℃～約1100℃で加熱する。本発明の接合用材料が担体を含むものである場合には、この工程中に担体が蒸発することが望ましい。例えばポリエチレングリコールであれば沸点が約250℃であるから、例えば400℃程度にまで加熱すれば十分に蒸発させることができる。典型的には、加熱は市販の電気炉や放電プラズマ焼結装置で行うことができるが、これに限定されない。

【0033】

工程2)において、製造コストの観点から加熱時間は可能な限り短いほうが好ましいが、本発明の接合用材料の組成および加熱温度に応じて加熱時間を容易に決定することができる。例えば加熱時間は30分以下、好ましくは20分以下、より好ましくは10分以下である。本発明においてはケイ素と金属の共融液相を得るに際して、金属が空気中の酸素で酸化しないように、不活性雰囲気下、例えばアルゴン雰囲気下で、あるいは例えば真空ポンプを用いて、真空中で加熱を行ってもよい。

【0034】

本発明の接合方法における工程3)は、工程2)で得られたケイ素と金属の共融液相をさらに過熱して、金属成分を蒸発させる工程である。工程2)と工程3)とは目的こそ異なる工程であるがいずれも加熱工程であるから、工程2)と工程3)とは、区別されずに1つの工程であってもよいし、温度や減圧などの条件で区別される別の工程としてもよい。金属が蒸発する条件は、金属の単体の蒸気圧から容易に理解可能である。例えば金属が

マグネシウムの場合、蒸気圧は 1000°C で約 $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 1100°C で約 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるから、例えば 1100°C で減圧せずに加熱を行ってもよいし、 1100°C で $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、例えば $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、例えば $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下、好ましくは 10 Pa 以下に減圧して加熱を行ってもよく、あるいは 1000°C で $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、例えば $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、例えば $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下、好ましくは 10 Pa 以下に減圧して加熱を行ってもよい。十分に減圧しない場合には、空気中の酸素と金属との反応を回避するために、不活性雰囲気下、例えばアルゴン雰囲気下で加熱を行ってもよい。

【0035】

工程3)において金属を蒸発させることによって、共融液相がケイ素リッチとなって融点が上昇し、等温凝固によりケイ素が凝固する。すなわち、金属が蒸発することでケイ素本来の融点である 1414°C に融点が近付いていき、液相を維持できなくなってケイ素が凝固する。この性質のために、好ましい本発明の接合部材は、接合温度程度に再加熱しても融解しないという特徴を持つ。

【0036】

かくして得られた本発明の接合部材は、その接合強度が十分であることを確認するために、当該技術分野において通常行われる強度試験に付されてもよい。かかる試験は、特に限定されないが、例えば接合体の被接合部材をそれぞれ固定して引っ張り、破断する強度を測定するような引張試験や、接合体の片方の被接合部材を固定して、他方の被接合部材に横向き（接合面に平行の向き）の荷重を加えて、せん断破壊応力を測定するせん断試験を行うことができる。あるいは、JISなどの規格に準拠した強度試験を行ってもよく、例えばJIS R1624やJIS R1606-1995に準拠して試験することができる。あるいはより単純に、室温にて被接合部材を各々固定して引っ張り、接合部のみが破壊される場合には接合強度が不十分であり、いずれかのセラミックスの被接合部材が破壊される場合には接合強度が十分であると判別してもよい。例えばセラミックスの被接合部材がアルミナ、窒化ケイ素または炭化ケイ素のブロックである場合には、室温にて例えば約 5 MPa 、好ましくは 10 MPa 、より好ましくは 15 MPa 、さらに好ましくは 20 MPa の引張破壊応力があれば、十分強力に接合しているといえる。

【0037】

本発明の実施形態は、上記の各態様のほか、下記実施例のとおりであるが、実施例の記載はあくまで例示であって、その範囲に本発明が限定されると理解されるべきではない。

【実施例】

【0038】

アルミナ(Al_2O_3)焼結体の板材（純度99.6%、板厚5mm）から、底面（接合面）が $4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ の直方体を切り出した。接合面は受け入れままの状態（約 $0.5 \mu\text{m Ra}$ ）で、アセトン洗浄のみ行った。

【0039】

ケイ化マグネシウムとケイ素単体の混合物を、 $20 \text{ at}\% \text{ Mg}$ （実施例1）、 $43 \text{ at}\% \text{ Mg}$ （実施例2）、 $47 \text{ at}\% \text{ Mg}$ （実施例3）、 $53 \text{ at}\% \text{ Mg}$ （実施例4）および $59 \text{ at}\% \text{ Mg}$ （実施例5）として調製した。実施例1～5の混合物に加えて、ケイ化マグネシウムのみ（実施例6）およびケイ素単体のみ（比較例1）をそれぞれポリエチレングリコール（PEG）中に分散させて各ペーストを作製した。実施例1～6および比較例のペーストをアルミナ焼結体の接合面に塗布してアルミナ焼結体同士を突合せた。

【0040】

放電プラズマ焼結（SPS）装置を用いたパルス通電加熱により、上記の各突合せ試料を接合した。具体的には、グラファイトダイス中に試料を挿入し、両端からグラファイトパンチで挟み、さらにSPS装置内の電極で上下から挟み、接合面に一定の圧力（ 10 MPa ）がかかるよう保持した。約 10 Pa に真空排気し、保持温度 1100°C 、保持時間10分とし、パルス通電加熱した。PEGは昇温中に 250°C 程度で蒸発・分解して真空中に除去された。

【0041】

10

20

30

40

50

実施例 1～6 および比較例 1 のいずれのペーストを用いた場合でも、アルミナに割れや変形を生じず接合可能であった。接合部組織を SEM および電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、X 線回折装置 (XRD) で観察および評価した。47 at % Mg ペースト (実施例 3) での接合部組織の SEM イメージを図 2 に、EPMA イメージを図 3 および 4 に示す。接合部では薄く空隙のほとんどない Si 層が観察された。また、Si 層と Al_2O_3 層の界面に Mg が偏析していた。XRD の結果も合わせると、一部の Mg が Al_2O_3 と反応して $MgAl_2O_4$ が層状に形成したと判明した。

【0042】

接合体の室温での引張強度を試験した。具体的には、各被接合部材をそれぞれ固定して一方の被接合部材を引っ張り、破断を生じた時点での破断箇所および引張強度を測定した。接合体の室温引張強度とペーストの初期 Mg 組成との関係を図 5 に示す。いずれも接合部近傍で破壊していた。0 at % Mg (比較例) では引張強度は 5 MPa 以下であったのに対し、20 at % Mg (実施例 1) では引張強度は約 10 MPa まで増大し、43 at % Mg (実施例 2) で 20 MPa を超え、53 at % Mg (実施例 4) で平均約 30 MPa まで顕著に増大した。ケイ化マグネシウムのみペースト (実施例 6) でも平均約 30 MPa と高い引張強度を示した。

【0043】

さらに実施例 2、3 および 4 について、それぞれ高温での 3 点曲げ強度試験も行った。具体的には、厚さ 5 mm のアルミナ焼結体の板から 8 mm x 21 mm の直方体を 2 個切り出し、各直方体の 5 mm x 8 mm の面を接合面として、実施例 2、3 および 4 のペーストを用いて上記実施例 1～6 と同様に接合体を作製した。接合体を 4 mm x 5 mm x 42 mm に切り出して研磨し、大気中で、昇温速度 5 °C/分 で 4 時間、1200 °C に達するまで加熱した後、さらに 30 分間 1200 °C で保持した各接合体を、接合部位に上から、支点間距離 30 mm、加圧速度 0.5 mm/分 にて加圧することで、破断するまでの最大曲げ応力として測定した。結果を図 6 に示す。いずれも約 65 MPa の曲げ強度を示したことから、実施例の接合材は、接合後に接合温度以上に加熱してもなお接合状態を強力に維持していることが判明した。さらには、実施例 2～4 の接合材で接合した接合体に酸化防止コーティングなどを何も施していないにもかかわらず、大気中 1200 °C まで加熱・保持しても割れなどが生じなかったことから、実施例の接合材の耐酸化性の高さと、接合材とアルミナとの熱膨張係数差の小ささも明らかとなった。

【0044】

焼結体を窒化ケイ素 (Si_3N_4) として、混合物を 20 at % Mg (実施例 7)、37 at % Mg (実施例 8)、43 at % Mg (実施例 9)、47 at % Mg (実施例 10)、53 at % Mg (実施例 11) および 59 at % Mg (実施例 12) として調製した。実施例 7～12 の混合物に加えて、ケイ素の単体のみ (比較例 2) またはケイ化マグネシウムのみ (実施例 13) をそれぞれポリエチレングリコール (PEG) 中に分散させて各ペーストを作製した。各ペーストを窒化ケイ素試料片に塗布して、上記と同様に接合を行った。いずれのペーストを用いた場合でも、 Si_3N_4 に割れや変形を生じず接合可能であった。接合部組織を SEM およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、X 線回折装置 (XRD) で観察および評価した。47 at % Mg ペースト (実施例 10) での接合部組織の SEM イメージを図 7 に、EDX イメージを図 8 および 9 に示す。接合部では薄く空隙のほとんどない Si 層が観察された。また、Si 層と Si_3N_4 層の界面に Mg が偏析していた。XRD の結果も合わせると、一部の Mg が Si_3N_4 と反応して $MgSiN_2$ が層状に形成したと判明した。

【0045】

実施例 7～13 および比較例 1 について、上記と同様に接合体の室温での引張強度を試験した。結果を、図 10 に示す。37 at % Mg (実施例 8) では引張強度が約 12～25 MPa まで増大し、43～59 at % Mg (実施例 9～12) ではほとんどの例で 25 MPa を超え、40 MPa を超えた例すらあった。ケイ化マグネシウムのみ (実施例 13) でも約 10～20 MPa の引張強度を示した。

【0046】

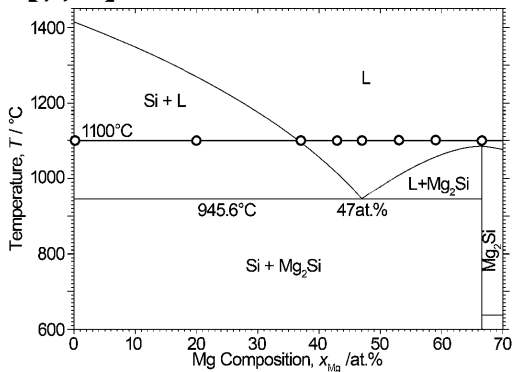
さらに実施例10、11および12で接合した接合体について、それぞれ高温での3点曲げ強度試験も行った。3点曲げ強度試験の方法は上記の通りとした。結果を図11に示す。いずれも100～200MPaの曲げ強度を示したことから、実施例の接合材は、接合後に接合温度以上に加熱してもなお接合状態を強力に維持していることが判明した。さらには、実施例10～12の接合材で接合した接合体に酸化防止コーティングなどを何も施していないにもかかわらず、大気中1200℃まで加熱・保持しても割れなどが生じなかったことから、実施例の接合材の耐酸化性の高さと、接合材と Si_3N_4 との熱膨張係数差の小ささも明らかとなった。

【0047】

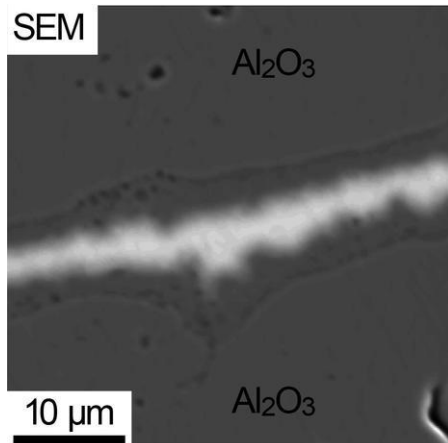
焼結体を炭化ケイ素(SiC)として、混合物を37at%Mg(実施例14)、43at%Mg(実施例15)、47at%Mg(実施例16)、53at%Mg(実施例17)および59at%Mg(実施例18)として調製した。実施例14～18の混合物に加えて、ケイ化マグネシウムのみ(実施例19)をそれぞれポリエチレングリコール(PEG)中に分散させて各ペーストを作製した。各ペーストを炭化ケイ素試料片に塗布して、上記と同様に接合を行った。上記と同様に接合体の室温での引張強度を試験した結果を、図12に示す。37～47at%Mg(実施例14～16)では引張強度が約10MPaまで増大し、53at%Mg(実施例17)では約15MPaまで増大した。

10

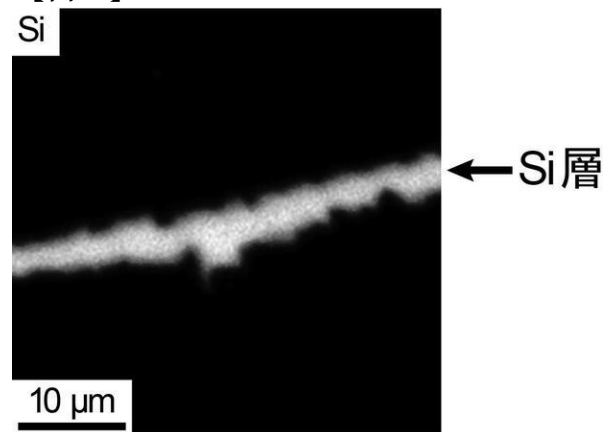
【図1】



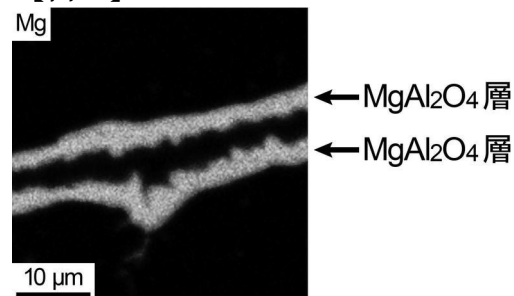
【図2】



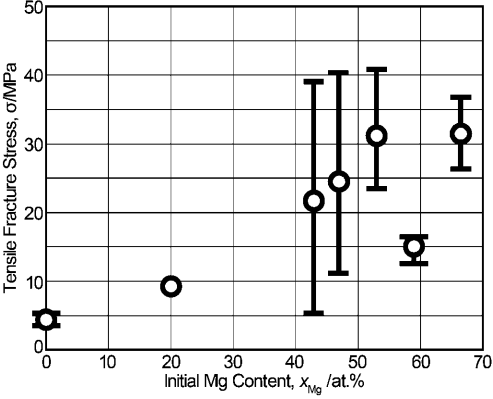
【図3】



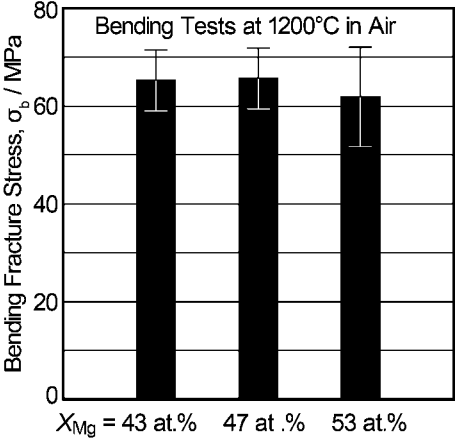
【図4】



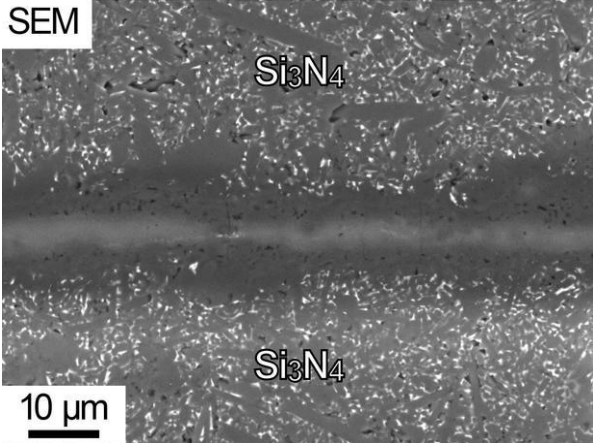
【図 5】



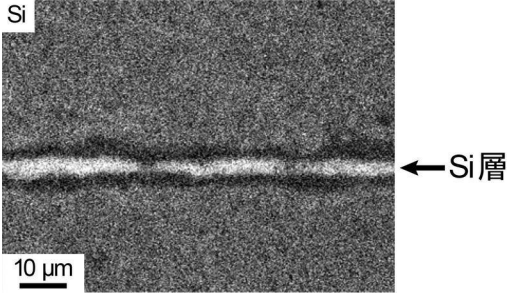
【図 6】



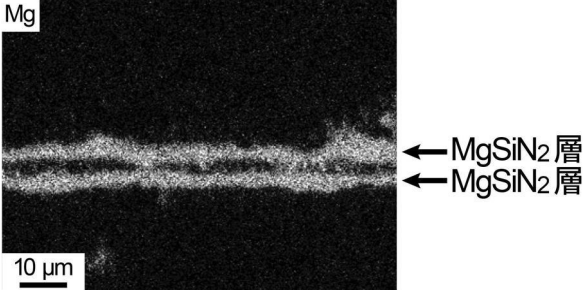
【図 7】



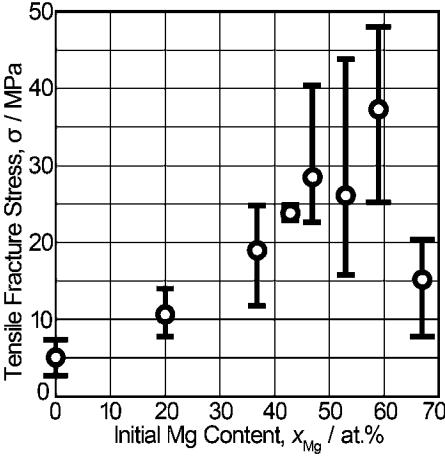
【図 8】



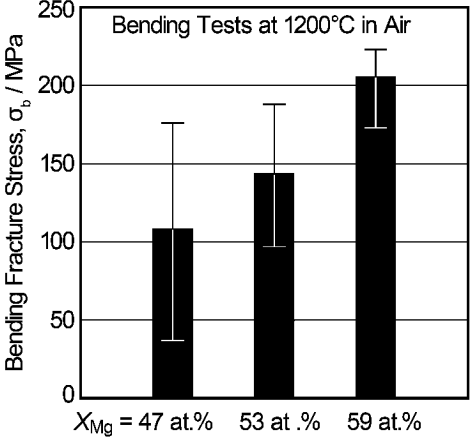
【図 9】



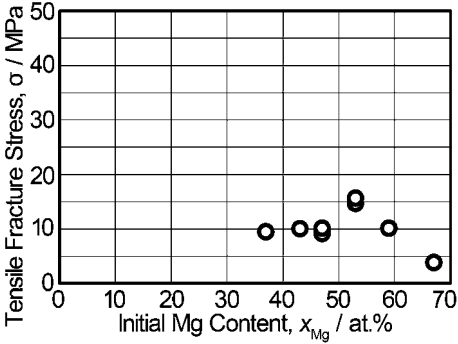
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭61-132569 (JP, A)
特開2000-327442 (JP, A)
特開2012-116683 (JP, A)
特開2018-32732 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 37/00-37/04,
JSTPlus (JDreamII)