

## Structural Features to Relax Thermal Stress at Metal/Ceramic Joined Interface

By Yoichi ISHIDA *et al.*

金属とセラミックを直接接合し、界面上に反応相が存在しない。また界面上のレッジ構造が金属のすべり面のトレースに平行で転位の放出が容易な界面をニオブ・アルミナ接合系で実現した。このような界面では熱応力が生じたとき高温ではセラミック成分の金属への固溶度が温度により変化するため生ずるレッジ構造の非保存的運動により、また低温ではミスフィット転位が保存運動して保存運動できないレッジ構造に集積し、その集中応力により金属中に転位が放出されるという機構を通じて熱応力緩和を達成できる。

強固な金属・セラミック接合のひとつの接導原理として注目される。

## Recent Advances in Joining Technology of Ceramics to Metals

By Katsuaki SUGANUMA *et al.*

ここ数年、セラミックス/金属接合技術は著しい進歩を見せている。接合技術を展開するにあたっては、多くの克服すべき難しい問題があった。もちろん、接合界面の化学結合状態を制御することはひとつのポイントである。更に、熱応力を緩和するための適当な中間層構造を構築することが重要である。軟金属中間層や軟金属/硬・低膨張金属積層中間層が、二つの有効な中間層構造であることが判明している。一方、他の接合パラメータである表面粗さや圧力なども、信頼性の高い接合を達成するために十分な検討を必要とされるものである。

## Structural Features of the Joined Interface

### Electronic Structures of Metal-Ceramic Interface

By Fumio S. OHUCHI *et al.*

原子配列と電子構造のよくわかった清浄セラミック表面に超高真空下で金属原子を蒸着し、金属セラミックの界面が生成される過程に於ける界面電子構造を評価する方法について述べる。実験では、金属とセラミックからの各原子の内殻電子束縛エネルギー及び外殻電子状態密度の変化を光電子分光、エネルギー損失等の表面分析手段を用いて測定することにより、金属吸着による電荷の移動や結合状態を「その場」観察し、界面生成時の基盤温度や雰囲気の影響を調べる。本論では、まずその実験手方を説明し、アルミナ表面の電子構造の温度依存性、銅とニッケルのアルミナ表面での結合の電子状態、特に酸素雰囲気の影響について論じる。

## Diffusion Bonding of Niobium and $Y_2O_3$ -stabilized $ZrO_2$ or $HfO_2$

By Shotaro MOROZUMI *et al.*

$Y_2O_3$  で安定化した  $ZrO_2$  及び  $HfO_2$  単結晶を、(100)、(110) 及び (111) の各面について、各温度で多結晶 Nb と接合させ、引張試験によって接合強さを測定するとともに組織観察を行った。

接合強さは、接合温度に依存し、それぞれ適切な接合温度範囲が存在するが、酸化物の表面方位にも依存し、(100) 及び (110) 面で接合したものは (111) 面で接合したものよりも高い。EPMA ではその接合界面に反応が起こっているとは感知できなかったが、1773 K 以上で接合したものでは、引張試験で剝離した酸化物及び Nb の両面に黒色斑点がみられ、接合界面に何らかの反応が起こっていることが示唆された。

X 線及び電子顕微鏡の観察結果をもとに、酸化物と Nb の格子の整合について検討を行った。

## Interfacial Structure and Mechanical Strength of $\beta$ -sialon-Ni Bonded System

By Teruhisa ISHIKAWA *et al.*

Ni をインサート材とした  $\beta$ -サイアロン/Ni/Mo の接合を 1273、1373、1473 K の接合温度のもとで行い、曲げ試験による接合強度評価、及び走査型、透過型電子顕微鏡による  $\beta$ -サイアロン-Ni 接合界面の観察を行った。最大の接合強度は 1373 K での接合で得られ、200 MPa であった。1373 及び 1273 K での接合では、 $\beta$ -サイアロン-Ni 間の界面反応相は見られず、1373 K 接合試料では Ni- $\beta'$  相 ( $\beta$ -サイアロンの主相) 間の直接的な接合が電顕格子像により観察され、また、Ni 側界面域に多くの転位や微細双晶などが見られた。1473 K 接合では、界面反応により生成した  $Ni_5Si_2$  粒子及び  $Si_{2-x}Al_xN_2O$  粒 ( $\beta$ -サイアロン粒界相) をポイド中に含んだ組織などが観察された。これら  $Ni_5Si_2$  相や成長したポイドの存在は 1473 K での接合体の強度減少の原因と考えられる。

## Bonding and Electrical Contact Resistivity of Ag- $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Joints

By Jun-ichi ECHIGOYA *et al.*

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO) 超伝導体への Ag の接合をホットプレス及び真空蒸着法を用いて行った。接合後、接触抵抗、接着強度、界面組織を調べた。その結果、670 K 以上のホットプレスで Ag と YBCO は接合すること、接合界面では Ag と YBCO が直接接合しているところと第三相が存在するところがあることがわかった。接合温度が上昇するにつれ、接触抵抗は下がり、接合強度は上昇することが明らかとなった。ホットプレスによる YBCO の性質の変化などを考慮に入れると最高な熱処理温度は 770 K と決定した。

## Control of the Joining Reaction

### Effect of Applied DC Voltage on the Wettability of Zirconia by Liquid Iron and Strengthening of Sprayed Zirconia to Iron

By Kiyoshi Nogi *et al.*

以前著者らは、ジルコニアの酸素イオン導電性を利用した金属とジルコニアの新しい接合法を開発し報告した。今回の研究では、この接合法を用いて鉄とジルコニア溶射皮膜間の接合強度の強化を試みた。その結果、この接合法が、ジルコニアの溶射材料に対しても適用可能であり、溶射後に皮膜と金属の強度の改善ができることが明らかとなった。また、本手法を用いると鉄-ジルコニア界面に液相が生じるため、熔融鉄によるジルコニアの濡れ性におよぼす直流電圧印加の影響についてもあわせて検討を行った。他の主な結果を以下に示す。

(1) 鉄-ジルコニア界面に直流電圧を印加すると、界面で鉄を酸化あるいはジルコニアを金属ジルコニウムへ還元することができる。

(2) 鉄-ジルコニア界面に直流電圧を印加すると、液体はジルコニアに濡れる傾向にある。

(3) 鉄-ジルコニアの接合機構は二つある。一つは、界面に生成した酸化鉄のジルコニアの粒界内への侵入、もう一つは、鉄と金属ジルコニウムとの間の反応である。

(4) この接合法は、溶射後にジルコニア溶射皮膜と金属の強化が可能な唯一の方法である。

(5) 本接合法には、基盤の前処理(例えば、サンドブラストや基盤とジルコニア間の金属結合層の溶射等)を必要としない有利な点がある。

### Effects of X-ray Beam Collimation on the Measurement of Residual Stress Distribution in a $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Steel Joint

By Shun-ichiro TANAKA *et al.*

従来 FEM などの数値解析によるしな方法がなかった接合界面近傍における残留応力分布評価に関し、我々は直径 0.1 mm という微細束 X 線を用いることにより微細分布を実測することを可能にした。そして  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Cu/鉄鋼接合体に適用し、界面に沿った残留応力分布を測定・評価することに成功した。まず接合界面近傍のように大きな応力勾配がある部位においては、残留応力値は X 線照射面積に大きく依存することを  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /鉄鋼接合体の界面に隣接する箇所での測定から見出し、X 線は少なくとも 0.3 mm 以下にコリメートしないと信頼できる応力値が得られないことを示した。次に直径 0.1 mm (照射面積 0.016-0.031 mm<sup>2</sup>) の Cr-K $\alpha$  線を用いて  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /t 0.2Cu/鉄鋼接合体界面に沿う垂直応力分布を測定し、接合端における大きな引張応力、接合端から 1-2 mm 内側における応力極小、試料中央部における応力極大など従来にない特徴ある微細分布が実測でき

た。この応力極小は Cu 板の局所塑性変形によるもの、中央部の応力極大は三次元効果によるものと解釈できる。

### An Electrical Resistance Heating Technique for Joining Electroconductive Ceramics

By Akihiro SHIMPO *et al.*

セラミックスについて通電加熱接合法の可能性を検討した。セラミックス同士を突き合わせ電極間にはさみ、アルゴンガス中で被接合体に電流を投入し、ジュール発熱させた。使用した接合装置は、投入電流量をサイリスタスイッチにより、微細に電流量を制御できる特色を有している。その結果、制御されない電流が投入されると、被接合体は急速発熱し熱衝撃割れを起こす。しかし、各被接合体について適正な通電条件を把握すれば、短時間に健全な接合体が得られることがわかった。たとえば、 $\text{ZrB}_2$  同士接合は、1173 K の接合温度で 200 MPa の 4 点曲げ強さの接合体を得た。また導電性サイアロン同士接合は、1223 K の接合温度で 450 MPa の曲げ強さの接合体を得た。いずれの接合も、約 5-6 分間で亀裂無し健全な接合体が得られ、低電気エネルギーによる接合を可能とした。

### Ti-Precoating Effect on Wetting and Joining of Cu to SiC

By Masaaki NAKA *et al.*

Ti を予備コーティングした SiC 上の熔融銅のぬれを静滴法で評価した。Ti のコーティングは RF マグネトロン・スパッタにより行った。銅の接触角は真空中 1373 K において写真法により測定した。

SiC 上の銅のぬれは Ti の予備コーティング厚さを増すことにより改善される。Cu/SiC 界面における  $\text{TiC}$  及び  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  のような炭化物やけい化物の形成が SiC 上の銅の良好なぬれを与える。

銅の SiC に対する接合強度は銅に Mo を接合した後、煎断破壊試験により求めた。銅の接合強さは Ti の厚さが 10  $\mu\text{m}$  で最高値を示す。多量の炭化物とけい化物の形成は銅のぬれ性を改善するが、Cu/SiC 界面近くの銅の劣化をもたらす。これが SiC 上の銅の接合強さに最高値を与える理由である。

### Three Wetting Phases in the Chemically Reactive MgO/Al System

By Hidetoshi FUMI *et al.*

セラミックスの表面状態及び界面反応の濡れに対する影響を明確にするため、改良型の静滴法を用いて、三種の MgO (二種の焼結材及び単結晶 (100)) と熔融 Al の濡れを測定した。セラミックス中の不純物量や結晶粒界等の形態によって固液界面反応は変化し、その結果、濡れも変化する。

各系の接触角はいずれも三段階の経時変化を示した。第Ⅰ段階は動的非平衡過程であり、第Ⅱ段階（擬平衡過程）において、単結晶の接触角が多結晶に対する接触角より若干高い傾向にあったが、各系ともほぼ同じ値を示した。一方、接触角に差異が生じるのは第Ⅲ段階（化学反応過程）であった。第Ⅲ段階における接触角の減少速度は単結晶の時が最も小さく、固液界反応速度により強く影響を受けた。また、各系において界面に異なった反応物が生成しており、これが第Ⅲ段階において接触角の差が生じた主要原因と思われる。第Ⅲ段階における濡れを評価する際には、化学反応における濡れの変化を明確にしなければならない。

### Control of the Reaction Product Layer

#### Joining of Silicon Nitride Using Glass Solders

By Nobuya IWAMOTO *et al.*

$\text{Si}_3\text{N}_4$  の接合にさいして、Ag-Cu-Ti のような活性3-合金を用いるとき、Ti の偏析と  $\text{TiN}$  の形成が起こることが良く知られている。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  同志の接合を無加圧で1Aならびに2A元素の活性金属をふくむ酸化物を含有した数種のガラス溶剤を用いて実施した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  とガラスの反応、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  接合部に於けるこれらの元素の接合挙動が研究された。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  系のガラス溶剤を用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  同志の接合体の接合強度は実用に十分な強さを持った。

#### Iron-Alumina Joining with Fe- $\text{Y}_2\text{O}_3$ Composite Interlayer and Control of Its Reaction Layer

By Kimiko SAKATA *et al.*

鉄とアルミナを接合するために、鉄とイットリア ( $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$ ) からなる複合中間層 (I) を用いて、 $\text{Fe/I/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/I/Fe}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/I/Al}_2\text{O}_3$  接合体と  $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$  焼結体を作製した。X線マイクロアナライザーによる観察の結果、バルクの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と複合中間層の界面には最初に Fe, Al 及び酸素からなる化合物反応層1が生成し、次に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中に Fe が点在する反応層2が生成、続いて  $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$  からなる複合中間層、次に中間層中の Fe とバルクの Fe が相互拡散をして、接合体が完成することが判明した。反応層2の幅は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量比に依存し、幅の増加は破断の原因となる反面、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Fe の間の熱応力の差から生ずる歪みの緩和層となる。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  量が増加すると、複合中間層中で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  が凝集し易く、強度の低下を招く。これらの接合体について室温における引張強度の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量比依存性と引張強度の温度依存性及び  $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$  系焼結体の線熱膨張係数を測定した。バルクの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との界面近傍に生成する反応層の幅は、 $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$  に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を添加することにより制御することができた。また線熱膨張係数と反応層の幅との関係を論じた。

#### Joining of Nickel to Magnesia Using Nickel-Nickel-ous Oxide Composite

By Koji ATARASHIYA *et al.*

破壊に対して弱点である平滑接合界面を有しないニッケルとマグネシアの接合体を得る目的で、ニッケルと一酸化ニッケルの傾斜組成複合材を接合フィラーとして用いる実験を行った。粉末冶金法で造った傾斜組成複合材をニッケルとマグネシアの間にはさんで、1573 K、無加圧空气中で熱処理して健全な接合体を得た。

接合体の三点曲げ破壊強度を測定し、72 から 128 MPa の値を得た。平滑接合界面を生じるニッケルとマグネシアの直接接合では、これが 30 から 60 MPa であったので、大幅に改善された。破壊破面はドーム型でマグネシア内で割れた。したがって金属とセラミックスが共存する領域での残留熱応力は接合フィラーによって良く解放されたと考えられる。

接合体の縦断面の EPMA, SEM, EDX などによる観察によって、1 mm の接合フィラー、100  $\mu\text{m}$  の NiO-MgO 固溶体の存在、ニッケルの濃度勾配の連続性などが認められた。

以上に基づき、本接合方法の機構を論じた。

#### Effect of Additional Elements in Ag-Cu Based Filler Metal on Brazing of Aluminum Nitride to Metals

By Toru KUZUMAKI *et al.*

$\text{AlN-Cu}$  の高強度接合を行うための基礎的検討として、ろう材中の添加元素と  $\text{AlN}$  界面に形成される反応層の関係について調べた。ろう材としては、活性金属ろう材である Ag-Cu-Ti 系ろう材を選択し、これに添加元素として Co, Nb を加えた三種類とした。ろう接条件は、ろう接温度を 1123-1223 K、ろう接時間を 0-1.8 ks と変化させ、加熱速度 0.43 K/s でアルゴンガス雰囲気中で接合を行った。形成される反応層の厚さの変化は、Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Ti-Co ろう材ではほぼ同じ傾向を示すのに対し、Ag-Cu-Ti-Nb では反応層が薄く形成されることが明らかとなった。EPMA 及び X 線回折の結果、Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Ti-Co では界面で Ti が濃化し  $\text{TiN}$  が形成され、Ag-Cu-Ti-Nb では、Nb が Ti と固溶体を作りながら界面に濃化し窒化物を形成している可能性が明らかとなった。 $\text{AlN-W}$  継手での接合強度を比較したところ、Nb の添加によって反応層が薄くなった継手の方が約 30 MPa 高い接合強度が得られ、約 150 MPa を示した。

#### Reaction Layer Formation in Nitride Ceramics ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ and $\text{AlN}$ ) to Metal Joints Bonded with Active Filler Metals

By Yoshikuni NAKAO *et al.*

$\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{AlN}$  と金属を Cu 基活性ろう材を用いて

真空炉により接合した。いずれの場合も接合界面近傍には反応層及びろう層内には Cu 富化層が形成された。反応層は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と W 接合体では、活性金属の窒化物及び珪化物から構成されており、 $\text{AlN-Cu}$  接合体では、活性金属の窒化物のみが確認された。熱力学的検討の結果、これらの生成物は、いずれも窒化物セラミックスと熔融インサート金属（ろう材）の界面反応により生成された

ものであると考えられた。

また、反応層成長現象を調査したところ、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-W}$  接合体では、 $n=1/2$  の Johnson-Mehl 型の速度式によく適合した成長現象を示した。反応層成長の律速段階は、反応層中の活性金属元素の拡散であることが推察された。

会員には「鉄と鋼」あるいは「ISIJ International」のいずれかを毎号無料で配布いたします。「鉄と鋼」と「ISIJ International」の両誌希望の会員には、特別料金 5 000 円の追加で両誌が配布されます。

### 第 16 回腐食防食工学入門講習会

1. 主 催：腐食防食協会
2. 協 賛：日本鉄鋼協会，他
3. 会 期：平成 2 年 11 月 28 日（水）～30 日（金）
4. 会 場：自動車会館（東京・市ヶ谷）
5. プログラム
  - 第 1 日 腐食現象とその考え方（腐食の電気化学，腐食形態と局部腐食，応力腐食割れ）
  - 第 2 日 環境の作用と防食法（水による腐食，塗覆装，大気腐食・土壌腐食・電気防食）
  - 第 3 日 材料の耐食性（腐食に影響する冶金学的因子，耐食材料，耐食性試験法）
6. 定 員：80 名
7. 参加費：40,000 円  
（1 日分のみ受講の場合 20,000 円）
8. 申込締切：平成 2 年 11 月 10 日
9. 申込先：〒110 東京都台東区東上野 6-23-5  
第二両宮ビル 腐食防食協会  
TEL 03-884-3553, 5532

### 第 27 回金属関係六学協会東北支部連合シンポジウム 「材料科学における計算機の役割」

1. 共 催：日本鉄鋼協会，他
2. 日 時：平成 2 年 11 月 13 日（火）13:00～17:30
3. 場 所：東北大学工学部金属・材料系大講義室
4. プログラム
  - 1) 13:00～13:05 挨拶  
日本金属学会東北支部支部長 角野 浩二
  - 2) 13:05～13:55 電子状態の計算と物質設計  
東北大理 吉田 博
  - 3) 13:55～14:45 相平衡状態図の非経験的計算  
北大工 毛利 哲雄
  - 4) 14:45～15:35 脆性物質の破壊現象の格子理論  
解析  
東工大総合理工 神藤 欣一
  - 5) 15:50～16:40 製鋼プロセスにおける計算機シ  
ミュレーション  
住金鉄鋼研 高谷 幸司
  - 6) 16:40～17:30 製鉄プロセスシミュレーション  
とエクセルギー解析  
東北大選研 八木順一郎