



Title	セラミックスと金属の接合に関する研究
Author(s)	佐野, 三郎
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1964
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

セラミックスと金属の
接合に関する研究

昭和63年1月

佐野三郎

目 次

第 1 章	緒 論	1
1.1	本研究の背景と目的	1
1.2	本論文の構成	3
第 2 章	ガラスと金属の電圧印加接合	5
2.1	緒 言	5
2.2	実験方法	6
2.3	ガラスとアルミニウムの電圧印加接合	9
2.3.1	ガラスとアルミニウムの電圧印加接合に対する 外部からの加圧の効果	9
2.3.2	ガラスと各種形状のアルミニウムの接合	10
2.3.3	接合性におよぼす接合電圧の影響	11
2.3.4	接合性におよぼす接合時間の影響	12
2.3.5	接合性におよぼすガラス中の Na_2O 量の影響	13
2.3.6	接合性におよぼす通電電気量の影響	13
2.4	ガラスと各種金属の電圧印加接合	15
2.5	ガラス/金属接合界面での元素挙動	16
2.6	外部からの加圧の効果に関する考察	19
2.7	結 言	21
第 3 章	安定化ジルコニアと各種金属の電圧印加接合	22
3.1	緒 言	22
3.2	実験方法	22
3.3	電圧印加による安定化ジルコニア自身の変化	23
3.4	マグネシア安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合	26
3.4.1	$\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ と各種金属の電圧印加接合	26
3.4.2	大気中での $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ とCuの電圧印加接合	33
3.5	イットリア部分安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合	35

3.5.1	P S Z (Y_2O_3)とCuの電圧印加接合	35
3.5.2	P S Z (Y_2O_3)とCuの電圧印加接合におよぼす 電圧印加方向変化の影響	39
3.5.3	P S Z (Y_2O_3)とNiの電圧印加接合	42
3.6	結 言	45
第4章	安定化ジルコニア溶射皮膜の電圧印加処理	47
4.1	緒 言	47
4.2	実験方法	47
4.3	安定化ジルコニア溶射皮膜の電圧印加処理	48
4.4	結 言	53
第5章	電圧印加法による酸化物系超電導体の作成	54
5.1	緒 言	54
5.2	実験方法	54
5.2.1	酸化物系超電導体の熱処理方法	54
5.2.2	電圧印加法による酸化物系超電導体の作成方法	55
5.2.3	溶射法による酸化物系超電導体の作成方法	56
5.3	酸化物系超電導体の超電導特性に対する熱処理の影響	57
5.4	電圧印加法による酸化物系超電導体の作成	63
5.5	溶射法による酸化物系超電導体の作成	67
5.5.1	Y-Ba-Cu-O 系溶射皮膜の作成	67
5.5.2	Y-Ba-Cu-O 系溶射皮膜の熱処理による超電導特性の発現	70
5.6	結 言	75
第6章	セラミックスと金属の固体反応接合	77
6.1	緒 言	77
6.2	実験方法	77
6.3	安定化ジルコニアとAl-Mg合金の固体反応接合	80
6.3.1	接合性におよぼす安定化ジルコニア中の不純物量の影響	80

6.3.2	接合性におよぼす接合雰囲気の影響	82
6.4	アルミナとCu-4Ti合金の固体反応接合	84
6.5	窒化珪素とAl合金の固体反応接合	88
6.5.1	Si ₃ N ₄ とAlの固体反応接合	88
6.5.2	Si ₃ N ₄ とAl-Si合金の固体反応接合	91
6.6	炭化珪素とAl合金の固体反応接合	93
6.7	結言	95
第7章	セラミックスと金属の摩擦圧接	96
7.1	緒言	96
7.2	実験方法	96
7.3	摩擦圧接面の到達温度	97
7.4	セラミックスとAlおよびAl-Mg合金の摩擦圧接	99
7.5	結言	102
第8章	セラミックスと金属の反応	103
8.1	緒言	103
8.2	実験方法	104
8.2.1	セラミックス板と金属板の反応実験方法	104
8.2.2	四重極質量分析計を用いたセラミックスと金属の 反応による生成ガスの分析方法	105
8.3	常圧焼結Si ₃ N ₄ 、SiC板と各種金属板の反応	107
8.4	QMSを用いたSi ₃ N ₄ と金属の混合粉末の 真空加熱による発生ガスの分析	115
8.4.1	Si ₃ N ₄ と遷移金属の反応	115
8.4.2	Si ₃ N ₄ とAlの反応	122
8.5	QMSを用いたSiCと金属の混合粉末の 真空加熱による発生ガスの分析	124
8.5.2	SiCと遷移金属の反応	124
8.5.3	SiCとAlの反応	128

8.6	アルミナとCu-4Ti合金の反応	130
8.7	結 言	134
第9章	結 論	136
謝 辞		138
参 考 文 献		139
本論文に関連した発表論文		144

第 1 章 緒 論

1.1 本研究の背景と目的

最近の宇宙、航空、原子力、自動車、エレクトロニクスなどの先端工業の急速な発展に伴い、材料の使用環境がしだいに過酷になり、従来使用してきた材料では使用に耐えることが困難になってきている。そこで、従来使用されてきた金属、プラスチックなどに替え、優れた耐熱性、耐摩耗性、耐高温酸化性などの特徴を持つセラミックスを、構造用材料として使用することが期待されている。

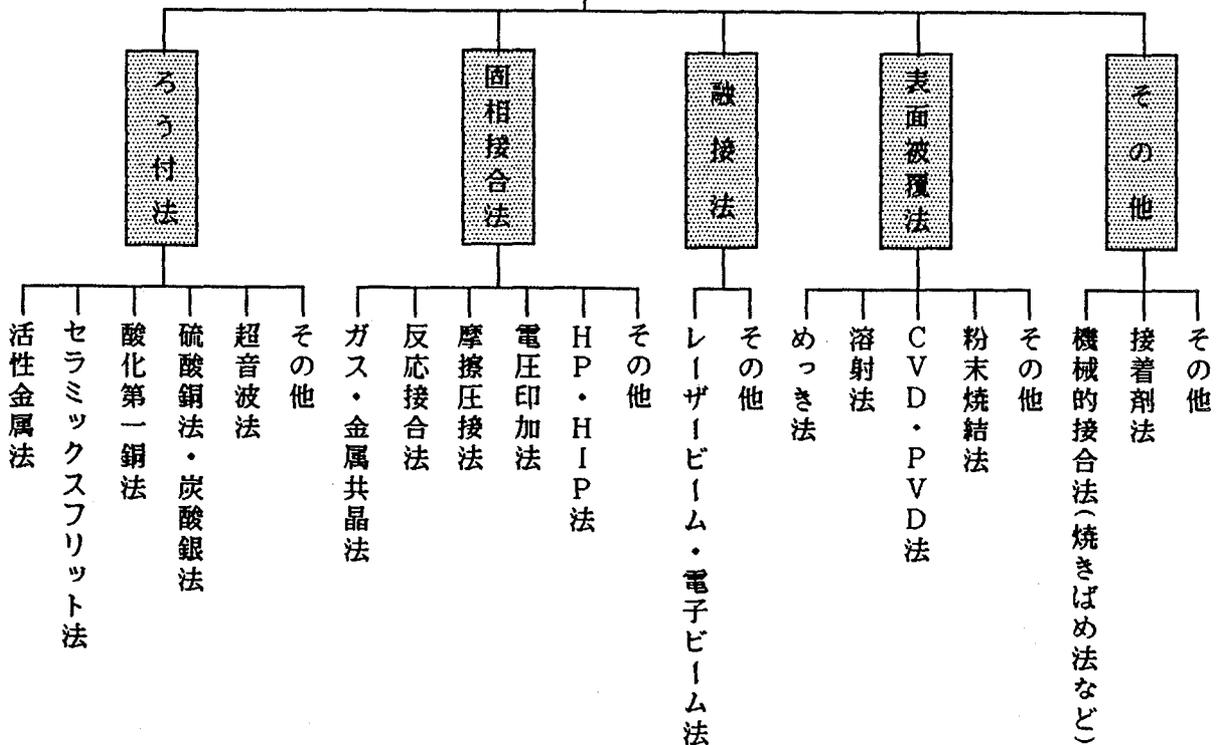
しかしながら、複雑な形状の製品、部品などに対して、セラミックスは加工性が悪い、熱衝撃に弱いなどの欠点を持つために、実際に使用するにあたってはこれらの欠点を補うために、金属材料などとの2種以上の素材を複合した複合材料としての使用が考えられている。このセラミックスと金属の複合化の際には、セラミックスと金属の接合技術が重要な加工技術であり、ここ数年この分野での研究が盛んに行われるようになってきた。

セラミックスと金属の接合技術をその接合法の立場からみると、セラミックスと金属の結合様式が異なるために、従来の金属同士の接合と比較して難しく、従来から金属の接合に用いられている各種方法、特に拡散接合法、ろう付法、摩擦圧接法などが工夫・改良して用いられている[1~3]。次ページに、セラミックスと金属の接合法の分類の一例を示す[4]。

これらの接合法の中で最も広く用いられているのは、セラミックス、金属よりも融点の低いインサート材を使用するろう付法である。しかしながら、インサート材を用いた場合、接合体の耐熱性はインサート材自身の性質に大きく影響される。そこで、インサート材を用いずセラミックスと金属を固体状態のまま直接接合する固相接合法が注目されている。

これまでの研究は、酸化物系セラミックスを対象としたものが多かったが、高温構造用材料としての実用化を考えて、 Si_3N_4 （窒化珪素）、 SiC （炭化珪素）などの非酸化物系セラミックスを対象とした研究がしだいに多くなってきている。一方、相手側の金属として、高温強度、セラミックスとの反応性などを考慮して、Ni-Cr系、Fe-Ni系などの耐熱合金、接合界面での熱応力を考慮して低熱膨張率

セラミックスと金属の接合法



のインバー、46アロイなどの合金の使用が考えられている。このように、使用材料の観点からみればセラミックス、金属共に、非常に広範囲のものが対象として扱われるようになってきている。

セラミックスと金属の接合技術の目的とすることは「セラミックスの特性を生かした、強度が高く信頼性のある接合体の作成」である。この目的に対して以下のことが研究課題として考えられる。

- (1) セラミックスと金属の組合せの選択
- (2) セラミックス—金属接合界面での反応
- (3) セラミックス—金属接合体界面での熱歪の問題
- (4) 接合方法の検討（インサート材の選択を含む）
- (5) その他

本論文は、固相状態でのセラミックスと金属の接合を目的としており、(4)の接合方法の検討に関連して、上に示した固相接合法の中から電圧印加法、固体反応接合法および摩擦圧接法を取り上げ、これらの接合法の有用性および接合性に影響する諸因子について検討している。また、上記の研究課題(2)に関連して、

上記の各接合法におけるセラミックス—金属界面での両者の反応挙動について検討している。さらに、応用として電圧印加法による安定化ジルコニア溶射皮膜の金属基板への密着強度の改善および電圧印加法を利用した酸化物系超電導体の作成、セラミックス/金属界面での反応挙動を明らかにするための基礎的な研究として、四重極質量分析計を用いてセラミックスと金属の反応挙動を検討した結果などについても述べている。

1.2 本論文の構成

本論文は、1.1節で示したセラミックスと金属の接合法の中で、主として固相接合法によるセラミックスと金属の接合を試み、接合性に影響する諸因子について実験的に検討し、セラミックスと金属の接合法およびその基礎と応用に関する一連の研究成果をまとめたものである。

第1章は緒論であり、本論文の背景と目的について述べている。

第2章では、ガラスと金属の電圧印加接合を行い、主として接合性に対する外部からの加圧の効果について述べている。

第3章では、電圧印加法を酸素イオン電導体である安定化ジルコニアあるいは部分安定化ジルコニアと金属の接合に適用し、主として接合界面での現象について調べた結果を述べている。

第4章では、電圧印加法の応用として、溶射皮膜の金属基板への密着強度を向上させることを目的として、安定化ジルコニア溶射皮膜に対して電圧印加処理を行った結果について述べている。

第5章では、電圧印加法の応用として、電圧印加による安定化ジルコニアの酸素イオンの移動を利用する酸化物系超電導体の作成について述べている。これと関連して、溶射法による酸化物系超電導体の作成についても述べている。

第6章では、セラミックスと金属の固体反応接合を種々の接合条件で行い、接合支配因子について検討している。セラミックスとしては、安定化ジルコニア、アルミナなどの酸化物系セラミックスの他に非酸化物系セラミックスである窒化珪素、炭化珪素も用いた。

第7章では、簡便な接合方法である摩擦圧接法をセラミックスと金属の接合に

適用した結果について述べている。

第8章では、セラミックスと金属の接合における接合界面での反応挙動に関する基礎的な知見を得ることを目的として、四重極質量分析計、X線回折などによりセラミックスと金属との反応挙動について検討した結果について述べている。

第9章は結論であり、本研究で得られた結果を総括して述べている。

第2章 ガラスと金属の 電圧印加接合

2.1 緒言

電圧印加接合 (Field Assisted bonding あるいは Anodic bonding) は、ガラスと金属あるいは半導体とを接合する方法として Pomerantz らにより開発され、1969年に発表されている[5]。この方法は、 Na^+ イオンを導電種とするガラスと Fe-Ni-Co合金の接合[6]、 β -アルミナと各種金属との接合[7]、シリコン太陽電池の製造[8]などに適用されている。その接合条件としては、接合温度 700K から1000K、接合電圧 200V から2000Vが必要であるとされている。そして、接合機構は次のように説明されている[9]。

- (1) ガラスあるいは β -アルミナ中のアルカリ成分 (主としてNa) は、高温ではイオンとして存在しており、直流電圧を印加することによりカソード側に移動する。
- (2) その結果、アノード側に Na^+ イオン濃度が低くなったNa欠乏層を生じる。そして、Na欠乏層を介して分極を生じ、アノード側の金属とセラミックスの界面に静電的な加圧力が生じる。
- (3) この静電的な加圧力によりイオン化した金属が、セラミックス中に侵入して化学結合を形成し、接合が生じる。

電圧印加接合に関する研究として、その他にガラス/金属接合界面のEPMAによる分析[10]、接合後のガラス表面の観察[11]、接合性に対する表面形状の影響[12] などについて報告されている。

しかしながら、接合支配因子、接合機構に関する詳細な研究は少なく、接合性におよぼす接合諸因子について完全に明らかにされているとは言いがたい。

本章では、ガラスと金属の電圧印加接合をより容易に行うことを目的として、外部からの加圧を付加した状態でのガラスと金属の電圧印加接合を試み、接合支配因子について検討した結果について述べる。

2.2 実験方法

本実験に使用したガラスは市販板ガラスおよびNa₂O含有量を変化させた4種類のSiO₂-CaO-MgO-NaO₂系試作ガラスである。使用したガラスの化学組成をTable 2.1に示す。この表で、No.1は市販板

Table 2.1 Chemical compositions of glasses used for field assisted bonding

No	Chemical compositions (mol%)						
	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	As ₂ O ₃
1	72	8	4	15	1	-	-
2	65	20	10	5	1	1	1
3	60	20	10	10	1	1	1
4	55	20	10	15	1	1	1
5	50	20	10	20	1	1	1

*Al₂O₃, ZrO₂ and As₂O₃ were added as dopant

ガラス、No.2からNo.5はSiO₂-CaO-MgO-NaO₂系試作ガラスである。ガラスとの接合に用いた金属は純度99.5%以上のAl、Ag、Co、Cu、FeおよびNiである。各金属は板厚2mmの板状のものを用いたが、Alについては厚さ35μmの箔および直径1mmの線も用いた。

本実験に使用した接合装置の模式図をFig. 2.1に示す。この装置は真空排気系（最高到達真空度：7×10⁻³Pa）、加圧系（最大加圧力：700kg/cm²）、加熱系（抵抗発熱体：Ni-CrまたはMo、最高加熱温度：1200K）および電圧印加用電源（最大電圧：500V、最大電流：3A）からなる。本接合装置は、真空の他に各種雰囲気ガス（例えば、Ar、N₂など）中での実験が可能であり、加熱用の抵抗発熱体としてNi-Crを用いることにより酸化性雰囲気（例えば、大気中）での実験も可能である。

加圧力はオイルポンプの油圧の測定によると同時に、装置下部に取り付けたロードセルにより測定した。加熱はPID制御によるプログラム設定が可能である。実験中の試験片温度は試験片に取り付けた熱電対（JIS-K熱電対）により測定した。電圧印加用電源は500V、1Aの試作直流電源および市販の直流定電圧定電流電源（容量100V、3Aおよび500V、1.2Aの2台）が使用可能である。ガラスと金属の電圧印加接合においては試作電源を使用し、Fig. 2.1中の電流測定用抵抗を500Ωとした。実験中の試験片温度、通電電流、真空度などの変化はペンレコーダで記録した。

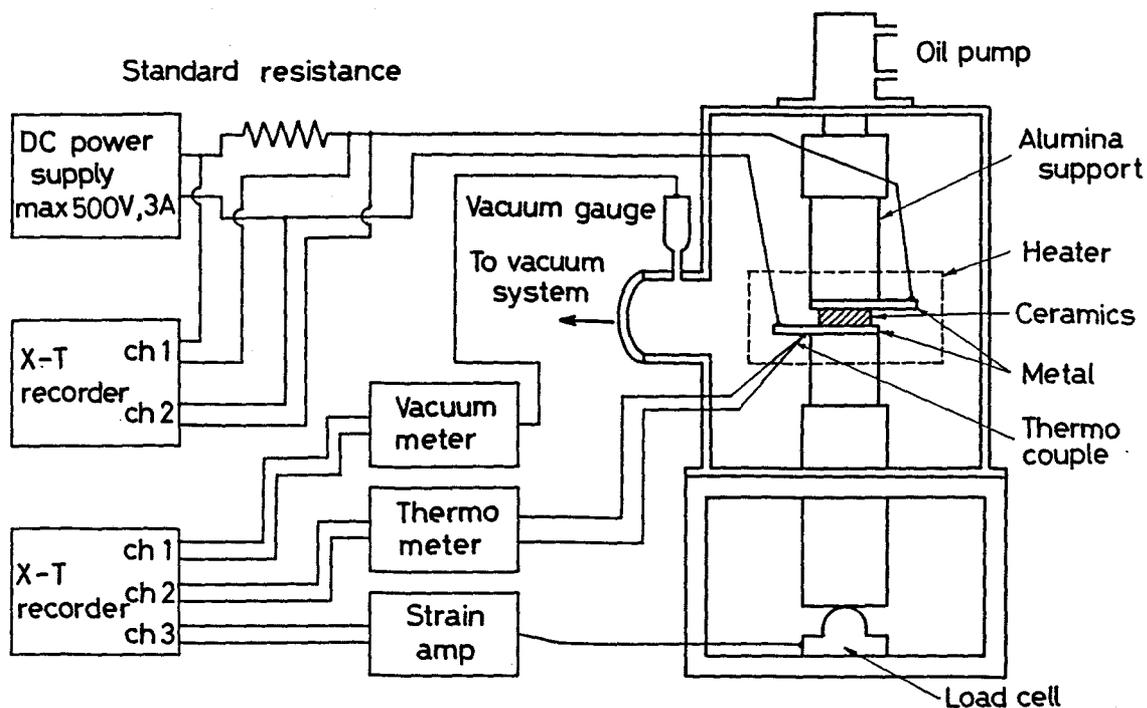
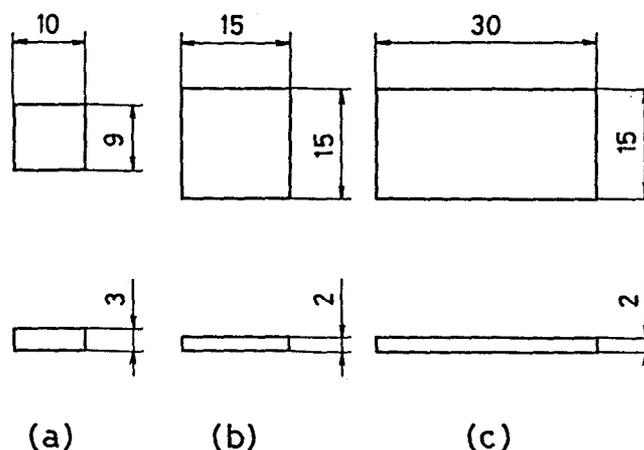


Fig. 2. 1 Schematic diagram of apparatus for field assisted bonding

接合方法の詳細は以下の
とおりである。

- (1) Fig. 2. 2 に示した形状の、ガラスの両面およびアノード側およびカソード側金属の片面（ガラスと接触する面）をエメリー紙の1500番まで研磨する。研磨後、アセトン中超音波洗浄により脱脂する。

- (2) 試験片を乾燥した



- (a) Glass
(b) Cathode side metal
(c) Anode side metal

Fig. 2. 2 Specimen size and form for field assisted bonding of glasses to metals

後、アノード側およびカソード側の金属にリード線をバーカッション溶接する。

(3) このようにして準備した試験片を Fig.2.3に示すように設定し、Fig. 2. 1に示した接合装置中に設置する。

(4) 金属の酸化を防ぐために、装置内を真空(7×10^{-3} Pa)にし、Fig. 2. 4に示した熱サイクルで加熱する。直流電圧は Fig. 2. 4の所定温度 T_b Kに保持し、印加した。

なお、外部から加える加圧力は特別の記述がない限り0.7MPaである。以上のような手順でガラスと金属の電圧印加接合を行い、接合性におよぼす接合温度、接合時間、接合電圧など接合諸因子の影響について検討した。

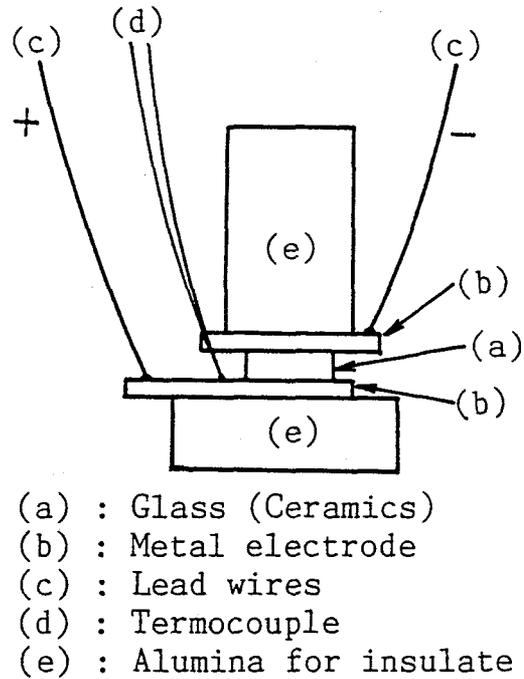


Fig. 2. 3 Assembly for field assisted bonding of glasses to metals

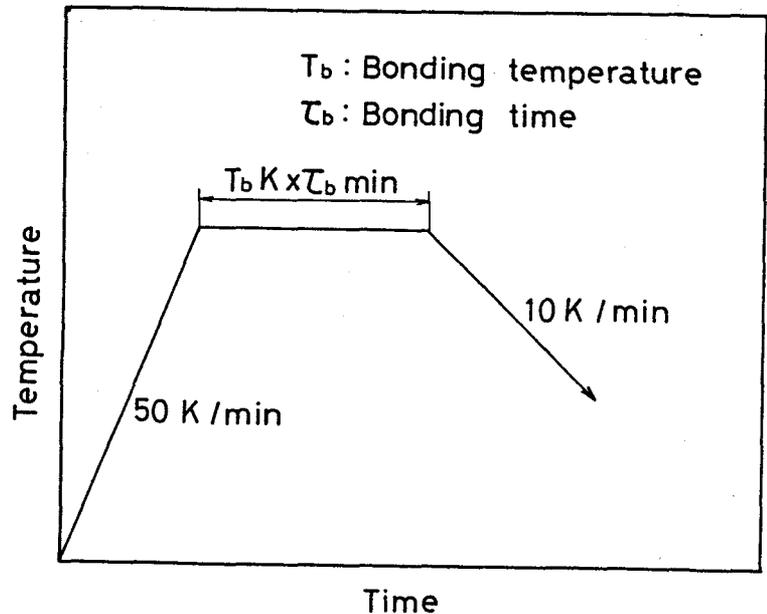


Fig. 2. 4 Heat cycle for field assisted bonding

2.3 ガラスとアルミニウムの電圧印加接合

2.3.1 ガラスとアルミニウムの電圧印加接合に対する外部からの加圧の効果

ガラスと金属の電圧印加接合においては、約 700 K から 1000 K の加熱および印加電圧として 200 から 1000 V が必要であるとされている。本研究では外部からの機械的な加圧の効果について検討するために、加圧下でのガラスと金属の電圧印加接合を行った。

Table 2.2 に Fig. 2.2 に示した形状の市販板ガラスと板厚 2mm の Al 板を、外部からの加圧力を変化させて電圧印加接合した結果を示す。この表で No.1 と No.2 を比較すると、接合時間 10min、印加電圧 200V、外部からの加圧力 0.03MPa と一定にし、接合温度だけを変化させた場合、823K では接合するのに対し、773K では接合しなかった。No.3 は No.1 の接合条件のうち、外部からの加圧力だけを約 23 倍の 0.7MPa にした場合であり、外部からの加圧力を大きくすることにより接合可能となっている。また、外部からの加圧力が 0.7MPa と大きい場合、No.4 に示したように接合温度 673K、接合電圧 100V という非常に低い接合温度、接合電圧でも接合するのが認められる。

接合電圧を一定としてガラスと Al の電圧印加接合を行った場合、電流値は時間と共に変化する。通電初期においては、電流値は時間と共に増加するが、極大値をとった後、電流値は対数的にゆるやかに減少する。この、最大値に達するのに要する時間は、外部からの加圧力が大きいほど短くなっている。

Table 2.2 Effect of external pressure on field assisted bonding of commercial plate glass to Al plate

No.	Bonding conditins				Current (μ A)	Amount of electricity (mC)	Bonding observed
	Pressure (MPa)	Temp. (K)	Voltage (V)	Time (min)			
1	0.03	773	200	10	13- 34	16	No
2	0.03	823	200	10	80-500	84	Yes
3	0.70	773	200	10	33-200	35	Yes
4	0.70	673	100	10	2- 10	5	Yes

このように、ガラスとAlの電圧印加接合においては、外部からの加圧は大きな効果があり、これまで行われてきた通常の電圧印加接合と比較してより低い接合温度、接合電圧での接合が可能となる。

2.3.2 ガラスと各種形状のアルミニウムの接合

Fig. 2. 5 に市販板ガラスと各種形状のAlを接合した場合の、接合体の外観写真を示す。線状のAlは、(a)のように線がつぶれた形で接合し、その接合は非常に強固である。箔状のAlは(b)のように非常にきれいに接合し、接合強度が大きく機械的にガラス板からAl箔をはがすことはできなかった。(c)および(d)は板状のAlとガラスを接合した場合である。(c)は接合した場合、(d)は接合しな

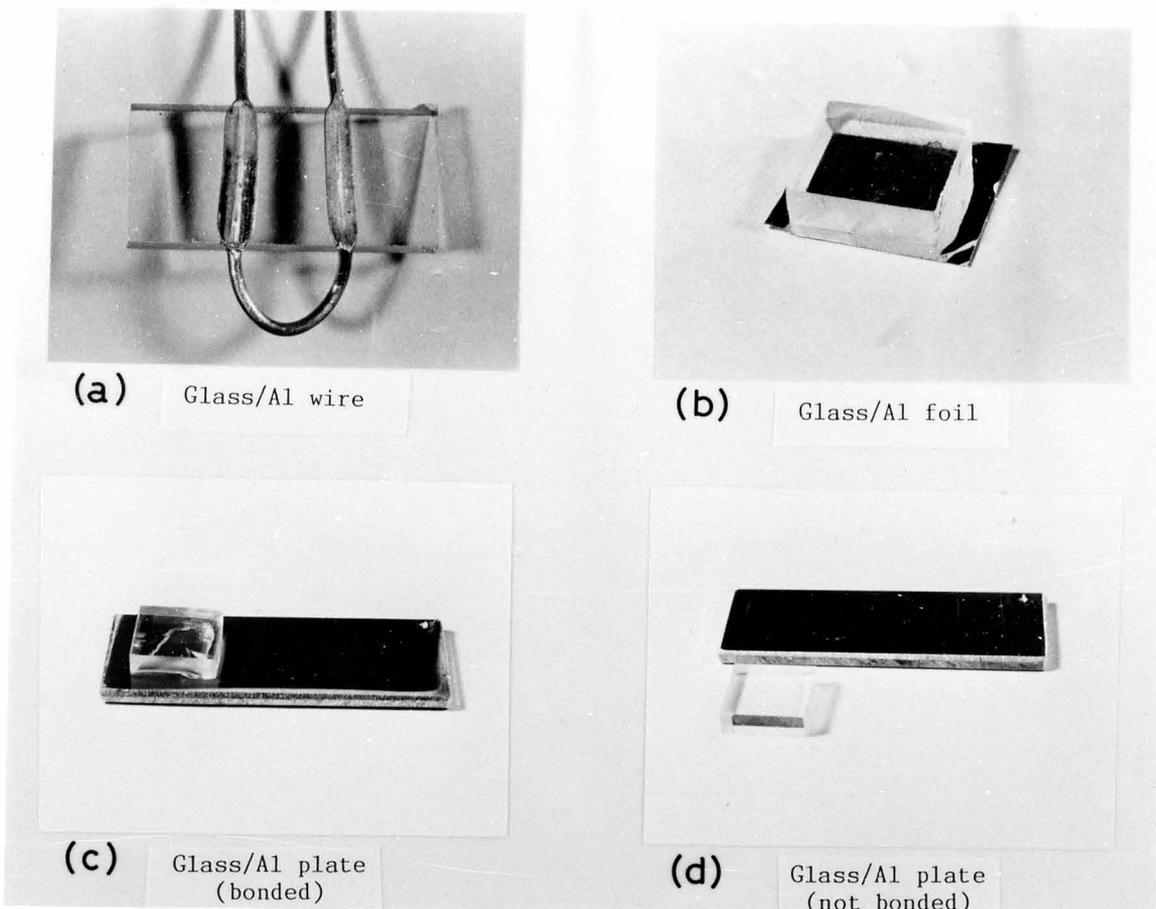


Fig. 2. 5 Appearance of field assisted bonded specimens (a) glass to Al wire, (b) glass to Al foil, and (c)(d) glass to Al plate, (d) does not bonded

った場合である。(c)では、ガラス内部にAlとの熱膨張率の差に起因すると考えられる割れの発生が認められる。この場合、ガラスとAlの接合部の強度はガラスの強度以上であると考えられる。実際には、ガラスと金属の電圧印加接合においては、金属としてコバルト、Fe-Ni-Cr合金[6]など熱膨張率の小さい金属が用いられている。Alを用いた場合にも、箔あるいは線であれば(a)(b)のようにき裂の発生しない強固な結合が得られる。しかしながら、ガラスとAl板を接合をした場合のガラス中でのき裂の発生の有無により、両者の接合の可否を簡便に判定することができる。そこで、以下の実験ではガラス中でのき裂発生の有無により、ガラスと金属との接合の可否を判定した。

2.3.3 接合性におよぼす接合電圧の影響

ガラスとアルミニウムの電圧印加接合における各接合支配因子の影響について検討するために、まず、接合時間を10min、接合圧力(外部からの加圧力)を0.70MPaと一定にし、接合温度および接合電圧を変化させて両者の電圧印加接合を行った。供試ガラスとしては市販板ガラスを使用した。

Fig. 2.6に接合可能領域を調べた結果を示す。図中○印は接合が認められる接合条件、×印は接合しなかった接合条件を示す。この図から、接合電圧50Vから200Vでは613K以上の温度で接合が可能であることが認められる。それ以下の接合電圧においては、高

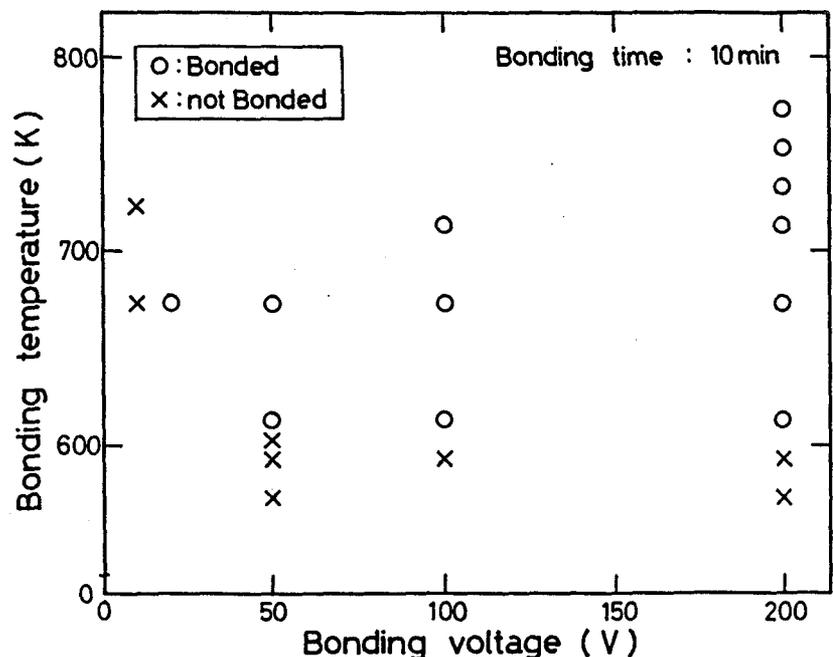


Fig. 2.6 Effect of bonding voltage on field assisted bonding of commercial plate glass to Al plate

温への加熱が必要であり、接合電圧10Vでは接合温度 723Kでも接合は認められなかった。

図中で接合が認められている、接合温度 673K、接合電圧20Vおよび接合温度 613K、接合電圧50Vという接合条件は、Table 2.2 で接合が認められないNo.1と比較して非常に低温、低電圧の接合条件である。

2.3.4 接合性におよぼす接合時間の影響

前項では、市販ガラスとアルミニウムの電圧印加接合において、接合を得るためには、接合電圧が低い場合高温への加熱が必要であり、接合電圧50V以上では接合温度 613K以上で接合が可能であることを述べた。

ここでは、接合性におよぼす接合時間の影響を明らかにするために、接合電圧を 200V、接合圧力を 0.70MPaと一定にし、接合温度および接合時間を変化させて接合可能領域を調べた結果について述べる。 Fig. 2. 7に示したように、接合電圧を大きくすることにより、より低温

での接合が可能となっていることが認められる。例えば、接合時間を 60minと長くすると、533Kという非常に低い温度でも接合が可能となる。

このように、接合時間を長くすることにより、より低温での接合が可能となる。

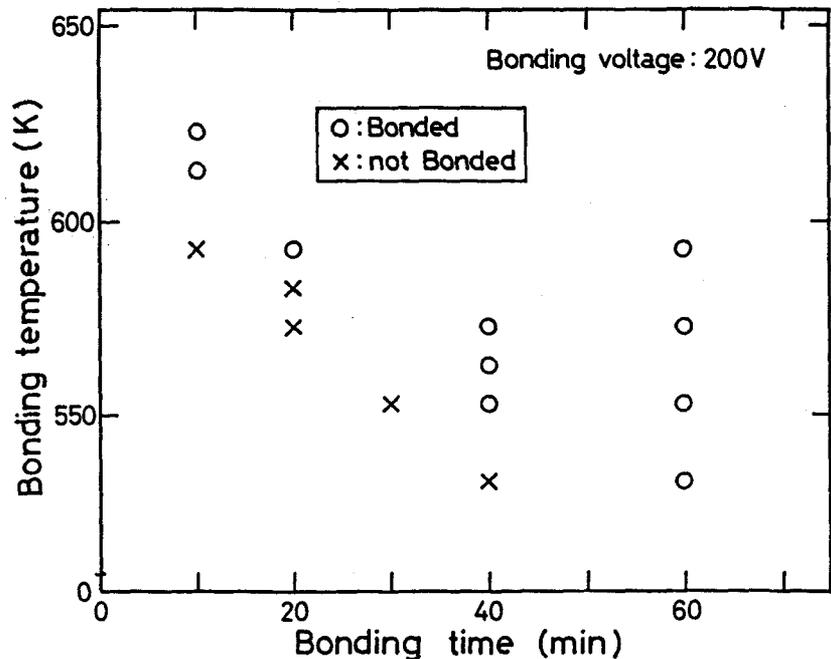


Fig. 2. 7 Effect of bonding time on field assisted bonding of commercial plate glass to Al plate

2.3.5 接合性におよぼすガラス中のNa₂O量の影響

ガラスの電気電導度はガラス中のアルカリイオン濃度の変化によって大きく変化する。例えば、SiO₂-Na₂O系ガラスではガラス中のNa₂O量が10%変化すると、導電率は約一桁変化する[13]。そこで、Na₂O含有量の異なるSiO₂-CaO-MgO-Na₂O系試作ガラスを用いて、ガラスとアルミニウムの電圧印加接合におけるガラスの導電率の接合性におよぼす影響について検討した。

Table 2.1 中のNo.2からNo.5のSiO₂-CaO-MgO-Na₂O系試作ガラスを用いて、接合時間を10min、接合電圧を200Vと一定にしてAl板と接合した場合の、接合可能領域を調べた結果をFig. 2.8に示す。この図から、

ガラス中のNa₂O量の増加と共に接合可能温度はほぼ直線的に低くなっているのが認められる。すなわち、Na₂O濃度の高いガラスはより低温での電圧印加接合が可能であり、Na⁺イオンの移動の容易さによるものと考えられる。

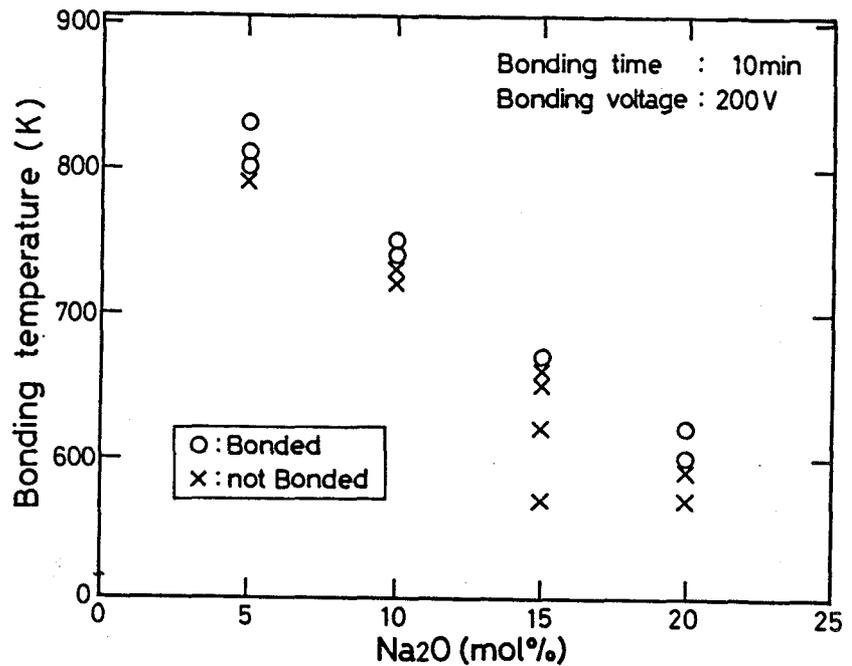


Fig. 2. 8 Effect of Na₂O concentration in glass on field assisted bonding of glass to Al plate

2.3.6 接合性におよぼす通電電気量の影響

前項までに述べた結果から、外部からの加圧を加えることにより、ガラスとAlの電圧印加接合はより容易に行えることが明らかとなった。さらに、接合電圧の増加、接合時間の増加、ガラス中のNa₂O量の増加により、より低温での接合が可

能となることを明らかにした。

上記の各接合支配因子の接合性への影響について考えた場合、これらの接合条件は接合中に被接合体を流れた電気量に影響する因子であると考えられる。そこで本節では、接合支配因子として電圧印加接合中の通電電気量を取りあげて検討した結果について述べる。

Fig. 2. 9に、Fig. 2. 6に示した結果を接合中に流れた全通電電気量と接合電圧の関係に整理して示す。この図から、通電電気量が約5mC以上の場合に接合しているのが認められ、接合電圧が高くても、通電電気量が少なければ接合は認められない。通電電気量は、2.5節で述べるようにガラスのアノード側に生じるNa欠乏層の生成を支配する因子であり、通電電気量の増加と共にNa欠乏層の幅も増加する。つまり、ガラスとAlの電圧印加接合においては、ある一定の幅のNa欠乏層が生成したときに接合が達成されるものと考えられる。

Fig. 2.10に、Fig. 2. 8に示した結果を接合中に流れた全通電電気量とガラス中のNa₂O濃度の関係に整理して示す。この図から、ガラス中のNa₂O濃度が変化すると、接合に必要な通電電気量も変化するのが認められる。通電電気量が一定の場合、Na欠乏層の幅

はガラス中のNa₂O濃度の増加に反比例して大きくなると考えられる。しかしながら、接合に必要な通電電気量は、ガラス中のNa₂O濃度が大きくなると共に減少するのが認められ、接合に必要なNa欠乏層の幅は小さくなると考えられる。

Table 2.1のNo.1に示した、外部からの加圧力が0.03MPaと小さ

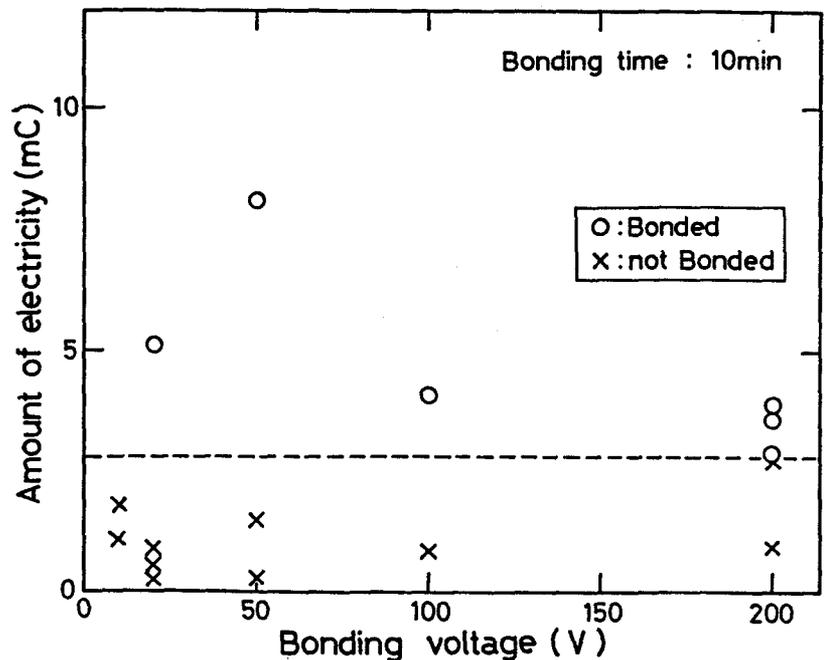


Fig. 2. 9 Effect of total amount of electricity during bonding on field assisted bonding of commercial plate glass to Al plate

い場合、通電電気量は16mCとNo.4の5mCと比較して大きいにもかかわらず、接合は認められなかった。つまり、外部からの機械的な加圧力を付加することにより、Na欠乏層の幅が小さくてもガラスとAlの接合が可能になると考えられる。

以上の結果から、ガラスとAlの接合においてはある加圧力の下で、ある一定の通電電気量、つまり、ある一定の幅のNa欠乏層の生成により接合が達成されることが考えられる。また、接合に必要なNa欠乏層の幅は、ガラス中のNa₂O濃度の変化、外部からの機械的な加圧力の付加によって変化することが明らかとなった。

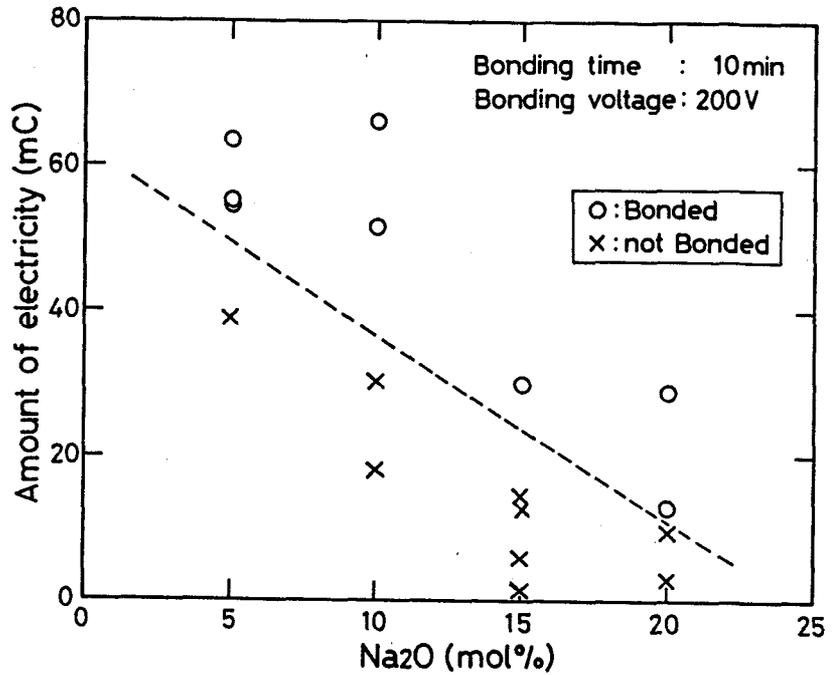


Fig. 2.10 Effect of total amount of electricity during bonding on field assisted bonding of glasses to Al plate

2.4 ガラスと各種金属の電圧印加接合

2.3節では、ガラスとAlの電圧印加接合を外部からの機械的な加圧力を付加して行った結果について述べた。本節では、この外部からの機械的な加圧力を付加した電圧印加接合を、市販板ガラスと各種金属の接合に適用した結果について述べる。

市販板ガラスと板状のAg、Co、Cu、Fe、Niを電圧印加接合した結果を、Table 2.3 にまとめて示す。参考として、市販板ガラスとAlを接合した結果についても掲げた。Table 2.3 に示した接合条件において、Fe以外の金属は市販板ガラスと接合するのが認められる。Cuについては、接合は認められたがその接合強度は非常に弱い。

Table 2.3 Bonding conditions and results for field assisted bonding of commercial plate glass to various metals

Anode metals	Bonding conditions				Current (μA)	Amount of electricity (mC)	Bonding observed
	Pressure (MPa)	Temp. (K)	Voltage (V)	Time (min)			
Co	0.70	723	200	30	14- 210	84	Yes
Ni	0.70	723	200	30	20- 1200	58	Yes
Fe	0.70	723	200	30	115- 350	44	No
Cu	0.70	723	200	30	1750- 4600	5290	Slight
Ag	0.70	773	200	7	1850-18550	3480	Yes
Al	0.70	673	200	40	3- 27	10	Yes

Table 2.3 に示したように、ガラスとCuおよびAgの電圧印加接合においては、接合中に非常に高い電流値を示し、通電電気量で比較すれば、他の金属との接合の場合の100倍程度の値となっている。また、他の金属を使用した場合、2.3.1項で述べたように、接合中の電流値は最大値をとった後ゆるやかに減少するのに対し、CuあるいはAgを使用した場合、Table 2.3 に示した時間内では上昇し続けた。さらに、他の金属を用いた場合には接合後のガラスの色の変化は認められなかったが、CuあるいはAgを用いた場合、接合後、アノード側のガラス内部が黒変しているのが認められた。

以上の結果から、ガラスと金属の電圧印加接合においては、金属を二つのタイプに分類することができる。それは、(I)通電電気量が小さく、通電電流が極大値をとった後ゆるやかに減少するCo、Ni、FeおよびAl、(II)通電電気量が大きく、通電電流が時間と共に増加し続け、接合後アノード側のガラス内部に黒変が認められるCuおよびAgである。

2.5 ガラス/金属接合界面での元素挙動

ガラスと金属の電圧印加接合においては、ガラスへの電圧印加によりガラス中の Na^+ イオンはアノード側からカソード側に移動する。Fig. 2.11に、電圧印加後のガラスのアノード側およびカソード側のNa濃度をEPMAにより分析した結果を示す。この図から、アノード側ではNa濃度が減少し約 $10\mu\text{m}$ のNa欠乏層を生

じ、カソード側では約 $5\mu\text{m}$ にわたってNa濃度が大きくなっているのが認められる。

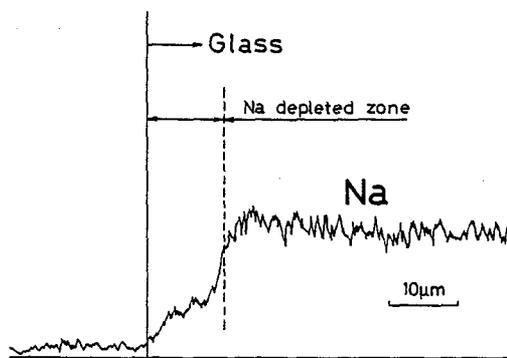
この、電圧印加による Na^+ イオンのアノード側からカソード側への移動を、模式的に Fig. 2.12に示す。

この図に示されるような Na^+ イオンのアノード側からカソード側への移動により、

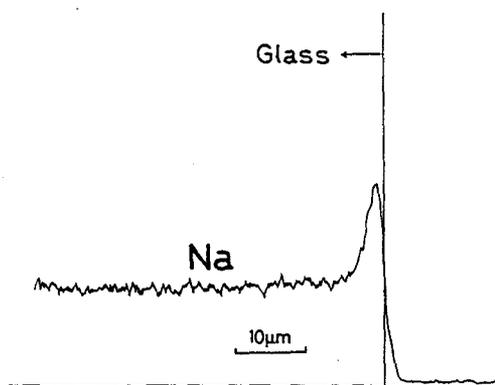
Fig. 2.11に示したようなアノード側のNa欠乏層が生成するものと考えられる。

このNa欠乏層を介して分極を生じており、ガラスマトリックスはマイナス(-)に帯電し、プラス(+)イオンを引きつけやすいと考えられる。そこで、ガラスと金属を電圧印加接合した場合の、アノード側界面でのガラス中への金属の侵入を調べるために、アノード側界面での元素の挙動を調べた。

Fig. 2.13に、Table 2.3に示した条件で市販板ガラスとAl板を接合した場合の、Fig. 2.14に、市販板ガラスとAg板を接合した場



(a)



(b)

Fig. 2.11 EDX line analysis results of Na in glass after field assisted bonding of glass to Al plate (a) anode side and (b) cathode side

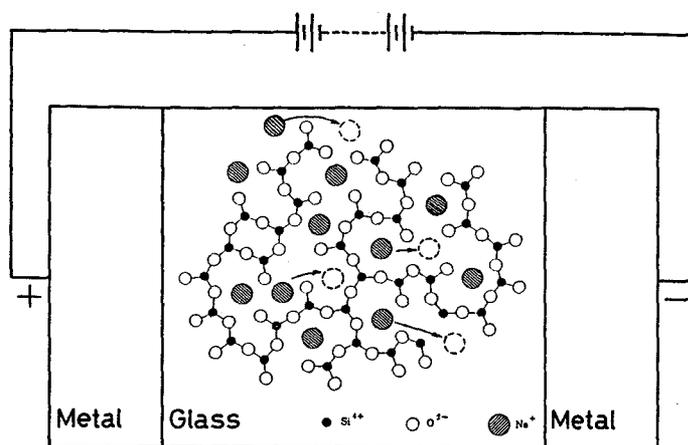


Fig. 2.12 Schematic drawing of Na^+ ion transfer in glass under electric field

合のアノード側界面部のEDX線分析結果を示す。Fig. 2.13およびFig. 2.14では、Na欠乏層の幅が大きく異なっているが、共にガラス中のNa欠乏層への金属の侵入が認められる。Na欠乏層の幅は、Agの場合は非常に大きく約 $50\mu\text{m}$ となっているのに対し、Alの場合は数 μm である。これは、2.4節で述べた通電電気量の差に対応しており、接合中に流れた通電電気量が大きくなるとNa欠乏層の幅が大きくなっている。そして、Agの場合にはガラス中にAgが深く侵入しており、その部分が黒化しているのが認められた。同様に、Table 2.3で接合中の通電電気量が大きかったCuではNa欠乏層の幅が大きく、通電電気量の少なかった他の金属ではNa欠乏層の幅が小

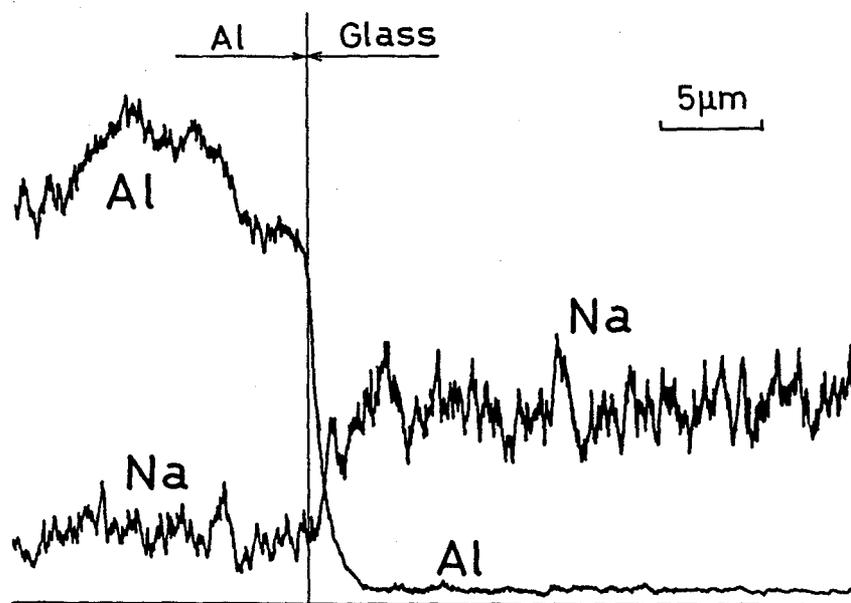


Fig. 2.13 EDX line analysis results of metals at Al/glass interface of anode side after field assisted bonding

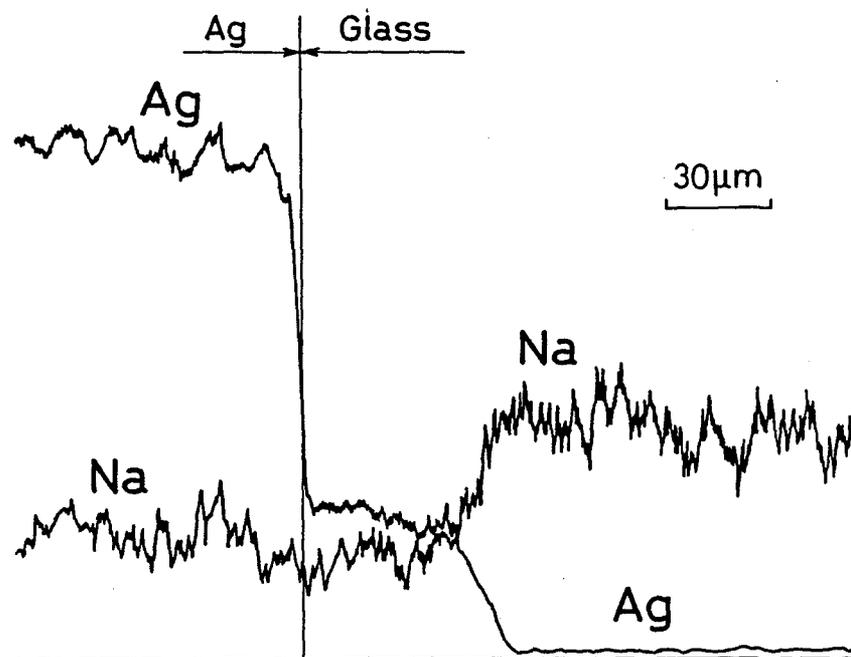


Fig. 2.14 EDX line analysis results of metals at Ag/glass interface of anode side after field assisted bonding

さいことが認められた。

以上に示したように、2.4節で述べたタイプ(I)の金属とタイプ(II)の金属とでは、ガラス中のNa欠乏層の幅に大きな差異が認められた。これは、CuイオンおよびAgイオンがガラス中を移動しやすく[14]、容易にNa欠乏層先端まで達することができるためと考えられる。ガラス中のCuあるいはAgが侵入した部分の導電率は、元のガラスと比較して非常に高いと考えられる。そのために、時間と共にCuあるいはAgの侵入部の幅が大きくなり、全体としての電気抵抗が小さくなる結果、2.4節で述べたように電流値は時間と共に上昇を続ける。それに対し、Alなどのタイプ(II)の金属ではタイプ(I)の金属と比較して、ガラス中のNa欠乏層に侵入しにくく、ガラス中のNa欠乏層に金属に充填されていない部分が残っていると考えられる。したがって、通電初期においては、ガラス/金属界面での接触がしだいに良くなり電流値が増加するが、金属に充填されていないNa欠乏層が時間と共に大きくなるために、電流値は極大値をとった後、時間と共に徐々に減少する。

以上の結果から、ガラスと金属の電圧印加接合は、ガラス中のアノード側に生成するNa欠乏層への、イオン化した金属の侵入によって達成されており、タイプ(I)の金属とタイプ(II)の金属での差異は、ガラス中での金属の移動のしやすさの違いによると考えられる。

2.6 外部からの加圧の効果に関する考察

ガラスと金属の電圧印加接合の通電初期においては、ガラス/金属界面にギャップが存在し、その両面に電荷が集中する。また、直流電場によりNa⁺イオンがアノード側からカソード側に移動すると、ガラス中のアノード側にNa欠乏層を生じ、その両面に電荷が集中することとなる。このような場所では分極を生じ、その電荷間の静電的な作用により圧縮力が生じる。その際に生じる静電的な圧縮力は次式で表現される[5]。

$$P = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 E^2 \quad (1)$$

P : 静電的な圧縮力(N/m²)

ϵ : ガラスの誘電率(-)

ϵ_0 : 真空の誘電率(F/m)

E : 分極による電場の強さ(V/m)

ここで、分極電圧を V (V)、ガラス/金属間のギャップの幅あるいはNa欠乏層の幅を δ (m) とすると、

$$E = \frac{V}{\delta} \quad (2)$$

となる。(1)式と(2)式から

$$P = \frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon \epsilon_0 V^2}{\delta^2} \quad (3)$$

が得られる。

(3)式から、分極によって引き起こされる静電的な加圧力(圧縮力)を計算することができる。ガラスでは $\epsilon = 10$ 程度であり、 ϵ_0 は 8.55×10^{-12} (Fm⁻¹) である。一般に、 δ は数 μm であると考えられるので(例えば、Fig. 2.13ではNa欠乏層の幅は $1 \mu\text{m}$ 程度であるのが認められる)、 $\delta = 1, 2, 3, 5, 10 \mu\text{m}$ の場合について、分極電圧と静電的な圧縮力の関係について計算を行った。その結果をFig. 2.15に示す。図中で破線は、本実験で主として用いた外部からの機械的な加圧力 0.7MPa を示す。Fig. 2.15から、この値は $\delta = 1 \mu\text{m}$ における分極電圧約 130V に相当する。

また、2.1節で述べた

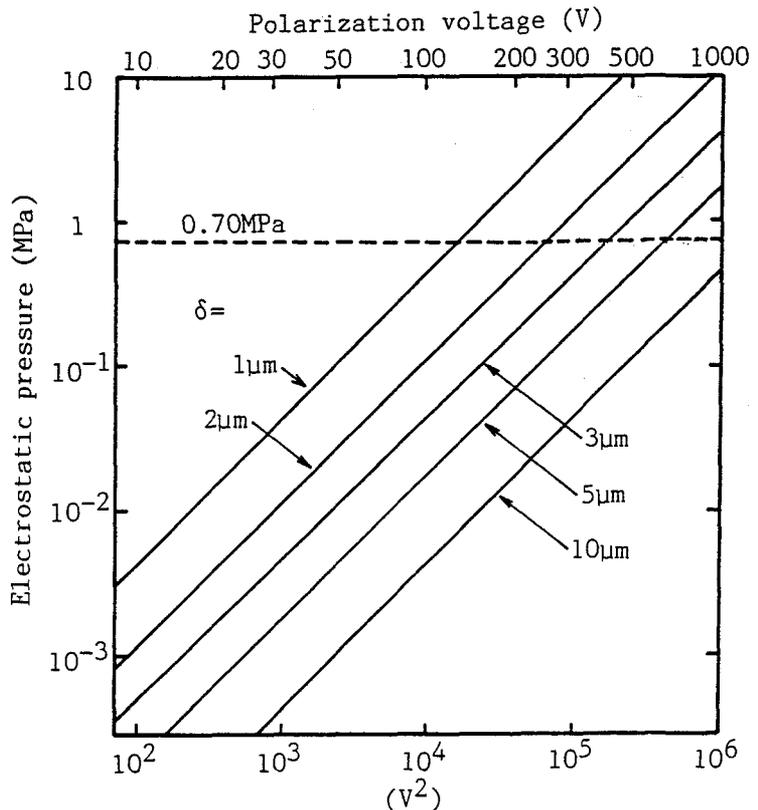


Fig. 2.15 Relation between applied voltage and electrostatic attraction by electrical polarization

ように外部からの機械的な加圧がある場合、より低い通電電気量でのガラスとAlの接合が可能であり、外部からの加圧はガラス中への金属イオンの侵入、通電初期におけるガラス/金属界面での接触状態の改善に対しても有効に作用しているものと考えられる。

2.7 結 言

本章では、従来から行われてきた電圧印加法に外部からの機械的な加圧力を付加して、ガラスと金属の接合を行った結果について述べた。

得られた結果を以下に要約する。

- (1) 通常の電圧印加接合に、さらに外部からの機械的な加圧力を加えることにより、より低温、低電圧でのガラスとセラミックスの接合が可能となる。
- (2) ガラスと金属の電圧印加接合においては、ある一定値の通電電気量に達したとき、つまり、ある一定の幅のNa欠乏層の生成により接合が達成される。その値は、ガラス中の Na_2O 濃度、外部からの機械的な加圧力の大きさにより変化する。
- (3) 外部からの機械的な加圧の効果として、通電初期におけるガラス/金属界面での両者の接触状態の改善、静電的な圧縮力に付加することによるガラス中への金属イオンの侵入の促進などが考えられる。
- (4) ガラスとCuあるいはAgを電圧印加接合した場合、他の金属を使用した場合と比較して通電電気量が非常に大きくなり、それに対応して、Na欠乏層の幅も非常に大きくなる。これは、CuおよびAgがガラス中を移動しやすいためと考えられる。

第3章 安定化ジルコニアと各種金属 の電圧印加接合

3.1 緒言

第2章では、ガラスと金属の接合に電圧印加法を適用した結果について述べ、外部からの加圧を加えることにより、従来行われている外部からの加圧を加えない場合と比較して、接合をより低温、低電圧で行えることを明らかにした。

電圧印加接合法は、 Na^+ イオン電導体であるガラスあるいは β アルミナに対して適用されているだけであり、その他の元素イオンを導電種とするイオン電導性セラミックスに対して適用されたという報告はない。しかしながら、イオン導電性セラミックスは元素イオンの移動により一方の電極から導電種元素が侵入し、他方の極で電極元素との化合物を作ることが知られている[15]。一般には、イオン導電性セラミックスは雰囲気から導電種元素を供給できる状態、すなわち、雰囲気を導電種元素で満たし、小さな通電電流で使用されているが、雰囲気からの導電種元素の供給を制限し、大きな電流を流した場合、強制的なイオン導電性セラミックスの解離が可能であると考えられる。そして、電極金属と導電種イオンあるいは解離によって生じた元素との反応により、イオン導電性セラミックスと金属の接合が可能と考えられる。

酸素イオン電導体である安定化ジルコニアに大電流を流した場合、安定化ジルコニア自身は黒化し、導電率が大きくなる[16]が、安定化ジルコニアの解離による金属Zrは生成しないとされている[17]。本章では、酸素イオン電導体である安定化ジルコニアあるいは部分安定化ジルコニアと金属の接合に電圧印加接合法を適用し、主として接合界面での現象について検討した結果について述べる。

3.2 実験方法

セラミックスとしては酸素イオン電導体である15mol%の MgO を含む安定化ジルコニア(ZR15M:日本化学陶業製、以下 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ と表記する)およびイットリア部分安定化ジルコニア(Z201:京セラ製、以下PSZ(Y_2O_3))

と表記する)を用いた。金属としては工業用高純度の純Cu板および純Ni板を主として用いた。その他に、工業用純Al板(A 1050)も用いた。

Fig. 3. 1に、接合に用いた試験片の形状および試験片の組立形状を示す。Fig. 3. 1右側の試験片は引張試験用にデザインしたものである。接合装置は、2.2節 Fig. 2. 1に

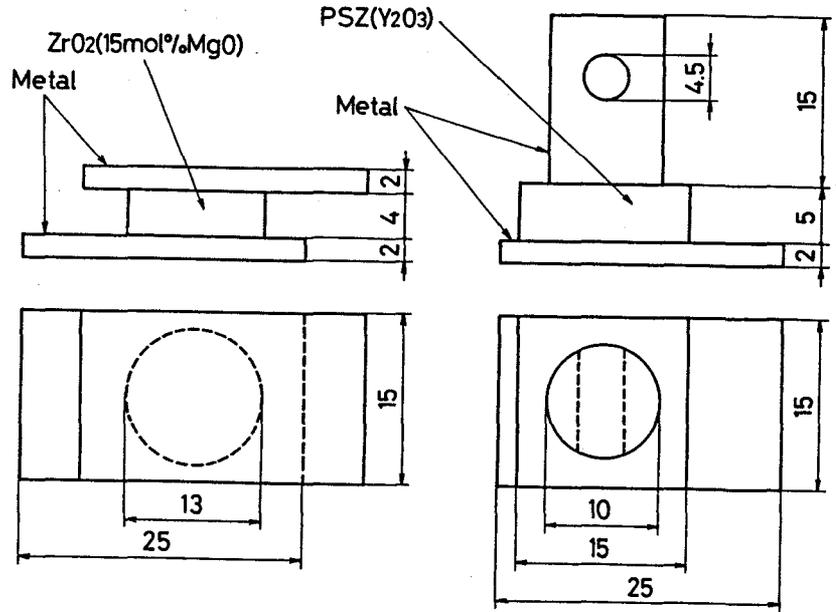


Fig. 3. 1 Size and setting of specimens used for field assisted bonding of zirconia ceramics to metals

示したものを用い、電流測定用抵抗として $1\ \Omega$ の標準抵抗を用いた。電圧印加用電源としては、電源容量 100V、3A および 500V、1.2A の直流定電圧・定電流電源を用いた。雰囲気からの酸素の供給および金属の酸化を防ぐために、接合装置内は $7 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空とした。安定化ジルコニアと金属の接触を良くするために、Cu および Al を使用した実験においては大気圧による 0.5MPa、Ni を使用した実験においては油圧ポンプにより 20MPa の加圧を加えた。なお、大気中での実験も行った。また、アノード側およびカソード側の金属は同種のものを用い、所定温度において所定時間の電圧印加を行った。実験手順の詳細は 2.2 節で述べた通りである。

3.3 電圧印加による安定化ジルコニア自身の変化

安定化ジルコニアは、大電流を流すことにより黒化し、電気電導度が大きくなり、ぜい化することが知られている [16,17]。定電圧を印加した場合には、電流値は時間と共に増加し、カソード側から発生した安定化ジルコニア中の黒化部の、アノード側電極方向への成長と対応している [17]。その際の電流値は、通電初期

と比較して数桁大きくなる。

また、文献[16]では黒化部の成長は電流密度の変化と対応しているとしている。

Fig. 3. 2に $ZrO_2(15mol\%MgO)$ をNiではさんで電圧印加接合した場合の、印加電圧および通電電流の時間変化の一例を示す。直流定電圧・定電流電源により電圧印加を行っているため、まず定電圧のもとで通電電流が時間と共に対数的に増

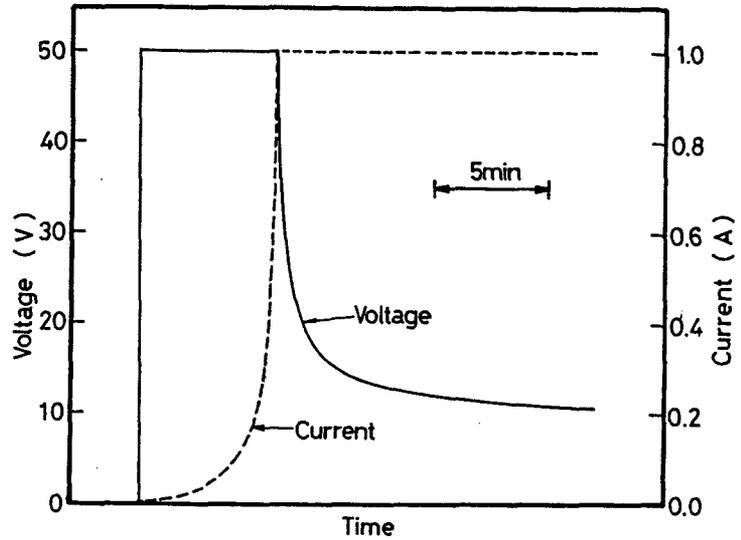


Fig. 3. 2 Example of voltage and current change in time during field assisted bonding of $ZrO_2(15mol\%MgO)$ to Ni at 1073K

加する。電流値が設定値に達すると電源は定電流特性をとり、印加電圧が時間と共に対数的に減少する。安定化ジルコニアの抵抗値に換算すれば、通電初期と終期では3桁以上の変化となっている。同種のジルコニアを用いた場合、温度が高く、印加電圧が大きいほど電流値の増加速度は速くなり、設定した定電流値に達するのに要する時間は短くなる。同一条件で電圧印加を行った場合、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ に比べてP S Z (Y_2O_3)の方がより早く設定した定電流値に達する。使用する金属の違いによる、印加電圧および通電電流の時間変化の差異はほとんど認められなかった。

安定化ジルコニアの黒化は、酸素イオンの移動により酸素空孔の濃度が大きくなり、色中心が生成したためであり、その酸素空孔を通して電子が移動する電子電導により、導電率が大きくなるとされている[18]。

Fig. 3. 3に、電圧印加処理により黒化したP S Z (Y_2O_3)の外観写真を示す。比較のために、受入材および熱処理だけを行ったものの外観写真も示す。この写真に認められるように、電圧印加によりP S Z (Y_2O_3)の全体が黒化するのが認められた。同様に、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ も電圧印加により黒化するのが認められる。また、X線回折により、P S Z (Y_2O_3)の黒化部では斜方晶ジルコニアの量が増加しているのが確認されている。

Fig. 3. 4に、安定化ジルコニアの黒化による機械的性質の測定結果の一例として、Fig. 3. 3 に示した各試片のビッカース硬さの測定結果を示す。

この図から、PSZ (Y_2O_3)は熱処理だけではビッカース硬さは変化しないが、電圧印加による黒化によりビッカース硬さが減少しているのが認められる。

これは、文献[16]で述べられているように、黒化による安定化ジルコニアのぜい化と対応していると考えられる。

また、本論文では言及していないが、金属との電圧印加接合に安定化ジルコニアとしてカルシア安定化ジルコニア (Z R 1 1 : 日本化学陶業製、 ZrO_2 (11mol %CaO)) を使用した場合、実験後安定化ジルコニアがぜい化し、こなごなになるのが認め

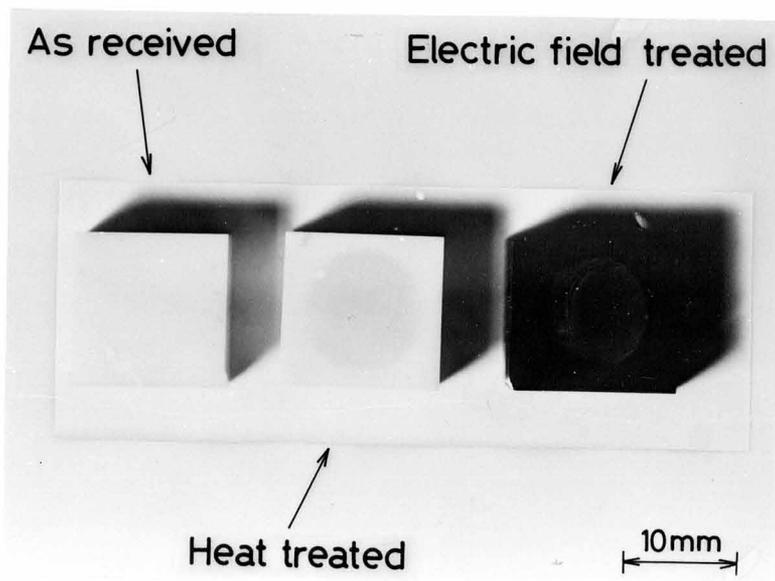


Fig. 3. 3 Appearance of PSZ(Y_2O_3) after various treatments

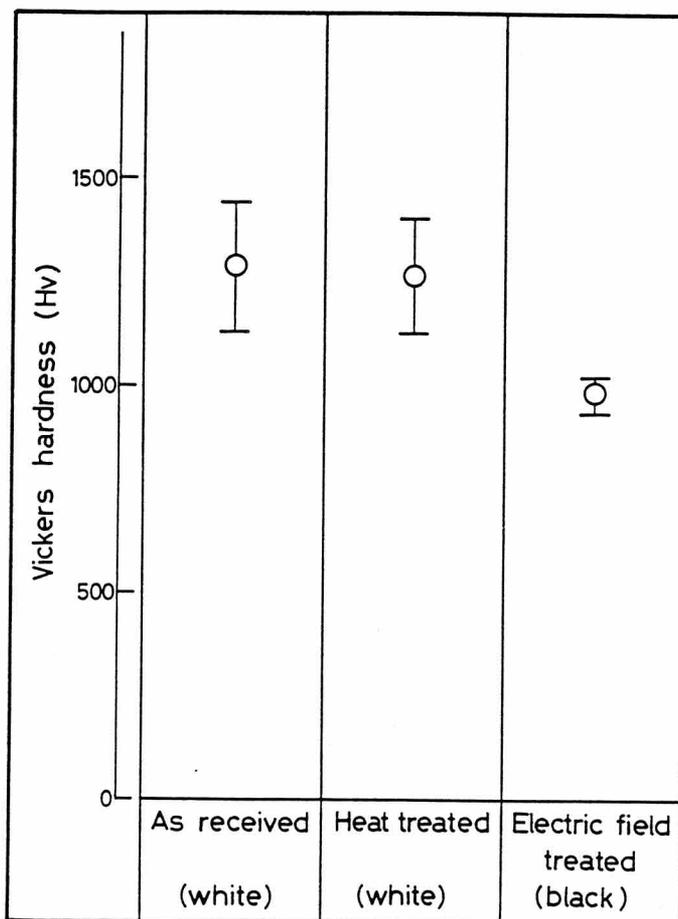


Fig. 3. 4 Effect of electric field treatment on vickers hardness of PSZ(Y_2O_3)

られている。これは、
 ZrO_2 (11mol%CaO) が
 ZrO_2 (15mol%MgO)ある
 いは PSZ (Y_2O_3)と
 比較して強度的に弱く、
 電圧印加によるジルコ
 ニア自身の変化（例え
 ば相変態）に強度的に
 耐えられなかったため
 と考えられる。

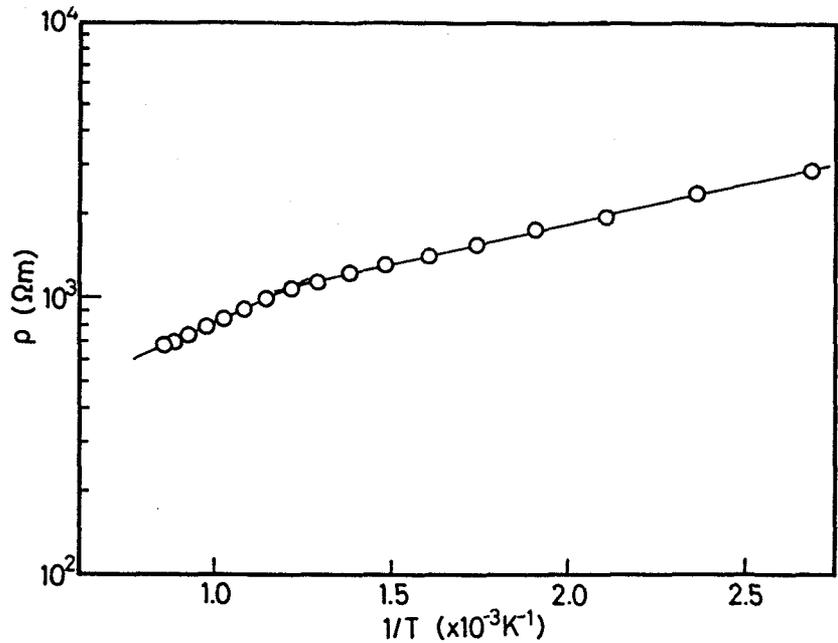


Fig. 3. 5 Resistivity vs. 1/T relation of blackened PSZ(Y_2O_3) measured during cooling after field assisted bonding with Cu at 1073K for 20min

Fig. 3. 5に、電圧
 印加処理により PSZ
 (Y_2O_3)を1073Kにおい
 て、1000mAの電流を
 20min 流して黒化させ

た後、測定電流を100mAとして降温過程での導電率を測定した結果を示す。黒化
 したPSZ (Y_2O_3)の導電率は温度の低下と共に減少するが、その変化は黒化して
 いないものに比較して非常に小さく、絶対値も数桁小さくなっている。

以上述べたように、安定化ジルコニア自身は電圧印加により黒化し、導電率が
 大きく増加し、機械的性質が劣化することが、本研究においても認められた。

3.4 マグネシア安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合

3.4.1 ZrO_2 (15Mol%MgO)と各種金属の電圧印加接合

3.3節では、電圧印加による安定化ジルコニア自身の変化について述べた。
 本節以降では、電圧印加法を安定化ジルコニアと各種金属の接合に適用した結果
 について述べる。

Fig. 3. 6に、アノード側およびカソード側の金属をCuとして、 ZrO_2 (15mol%
 MgO)と電圧印加接合した場合のアノード側およびカソード側界面部の光学顕微鏡

写真を示す。 接合条件は真空中、接合温度 1073K、接合時間 20 min とし、印加電圧 50 V で、通電電流密度が $750\text{mA}/\text{cm}^2$ に達するまで保持し、その後通電電流密度 $750\text{mA}/\text{cm}^2$ で保持した。この写真から、 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ はアノード側、カソード側両方の Cu との界面で約 $50\mu\text{m}$ の厚さの反応層を形成し、接合しているのが認められる。接合強度は、アノード側が比較的弱く約 0.5 MPa であるのに対し、カソード側では強固な接合が得られた。カソード側の引張強度は約 5MPa であり、 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ 中で破断し

た。これは 3.3 節で述べた、電圧印加による安定化ジルコニア自身のぜい化に起因しているものと考えられ、カソード側界面での接合強度は非常に大きいと予想される。

アノード側に生成した層は、 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ 中の酸素が電圧印加により移動し、アノードの Cu と反応してできた Cu 酸化物であると考えられる。そこで、接合体をアノード側界面で破断させ、生成物の X 線回折を行った結果を Fig. 3. 7 に示す。この X 線回折結果から、アノード側界面に生成した層は Cu_2O であることが

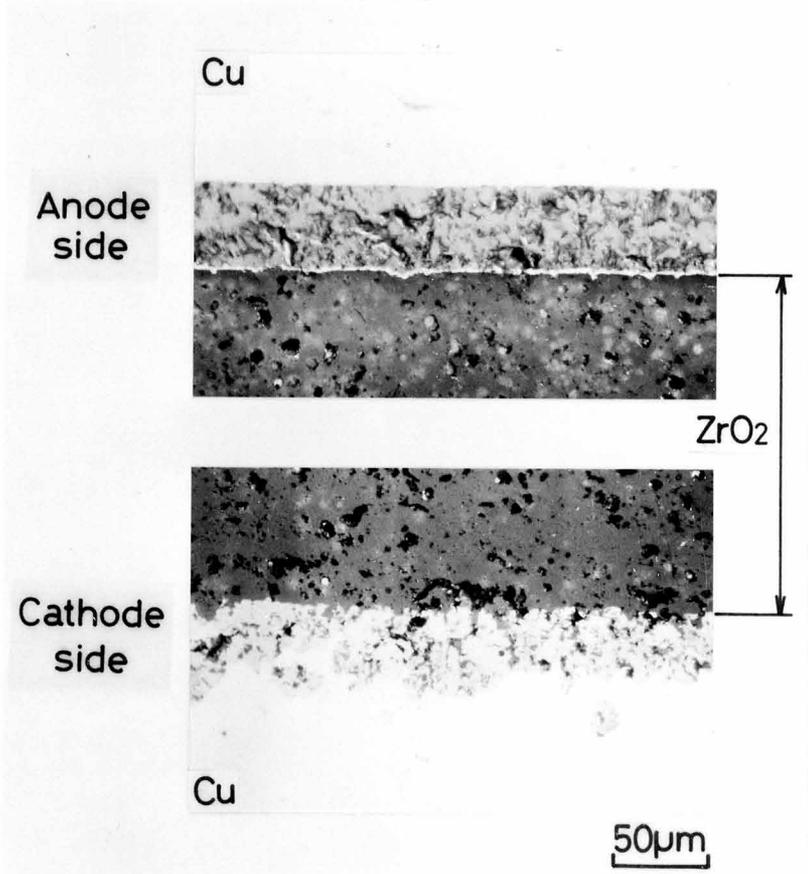


Fig. 3. 6 Microphotographs of both anode and cathode sides cross-sections of Cu/ $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Cu}$ joint bonded at 1073K for 20 min under electric field of $50\text{V}\rightarrow 750\text{mA}/\text{cm}^2$

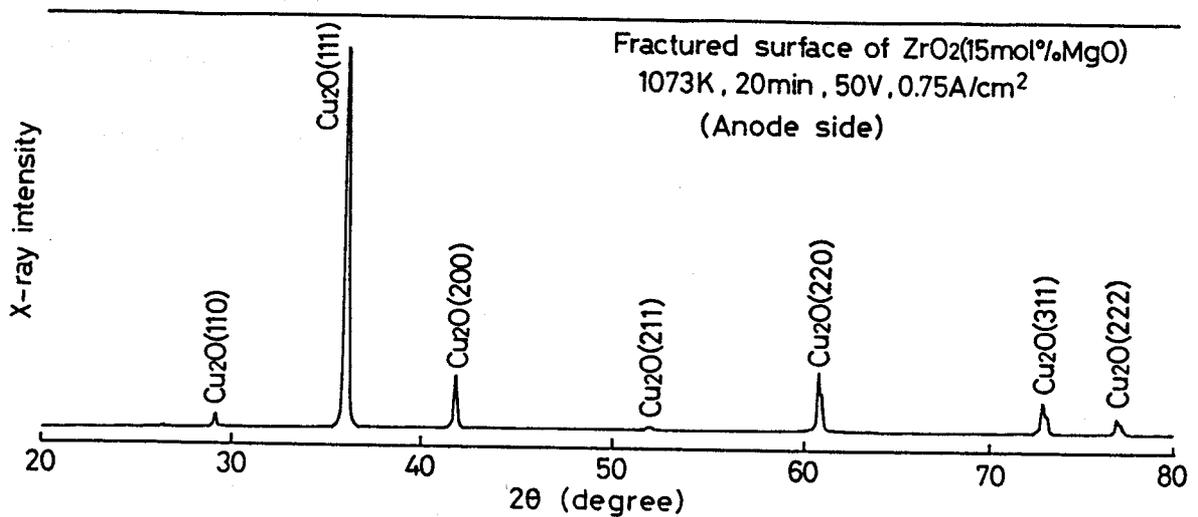


Fig. 3. 7 X-ray diffraction pattern for anode side fracture surface of Cu/ZrO₂(15mol%MgO)/Cu joint bonded at 1073K for 20 min under electric field of 50V-->750mA

認められる。つまり、電圧印加によりZrO₂(15mol%MgO)中をカソード側からアノード側に移動した酸素イオンは、アノード側界面でCuと反応しCu₂Oを生成したと考えられる。アノード側のZrO₂(15mol%MgO)とCu₂O層の間に非常に薄い、金属光沢を有する層がみられるが、これは3.4.2項および4.3節で述べるように、冷却中にCu₂Oの還元により生じたCuの層である。

カソード側に生成した層はFig. 3. 6に示したように金属光沢を有している。アノード側のCu₂O層が界面部全面にわたってほぼ均一な連続した層を作るのに対し、カソード側の層はZrO₂(15mol%MgO)との界面では直線的であるが、Cuとの界面では複雑な曲線を描いているのが認められる。Fig. 3. 8に、カソード側界面部のSEM写真およびEDXによる元素分析結果を示す。この図から、カソード側に生成した層はZrとCuを主成分としているのが認められる。また、ジルコニアの安定化元素であるMgの存在も確認されているが、主成分はZrおよび電極金属であることから以下Zr-(金属)層と表記する。Zr-Cu層内部には、未反応のジルコニアの残留が認められる。このように、カソード側のZrO₂(15mol%MgO)とCuの界面では複雑な形状の反応層を形成するが、これは安定化ジルコニア中の酸素イオンがカソード側からアノード側に移動したために、安定化ジルコニアがカソード

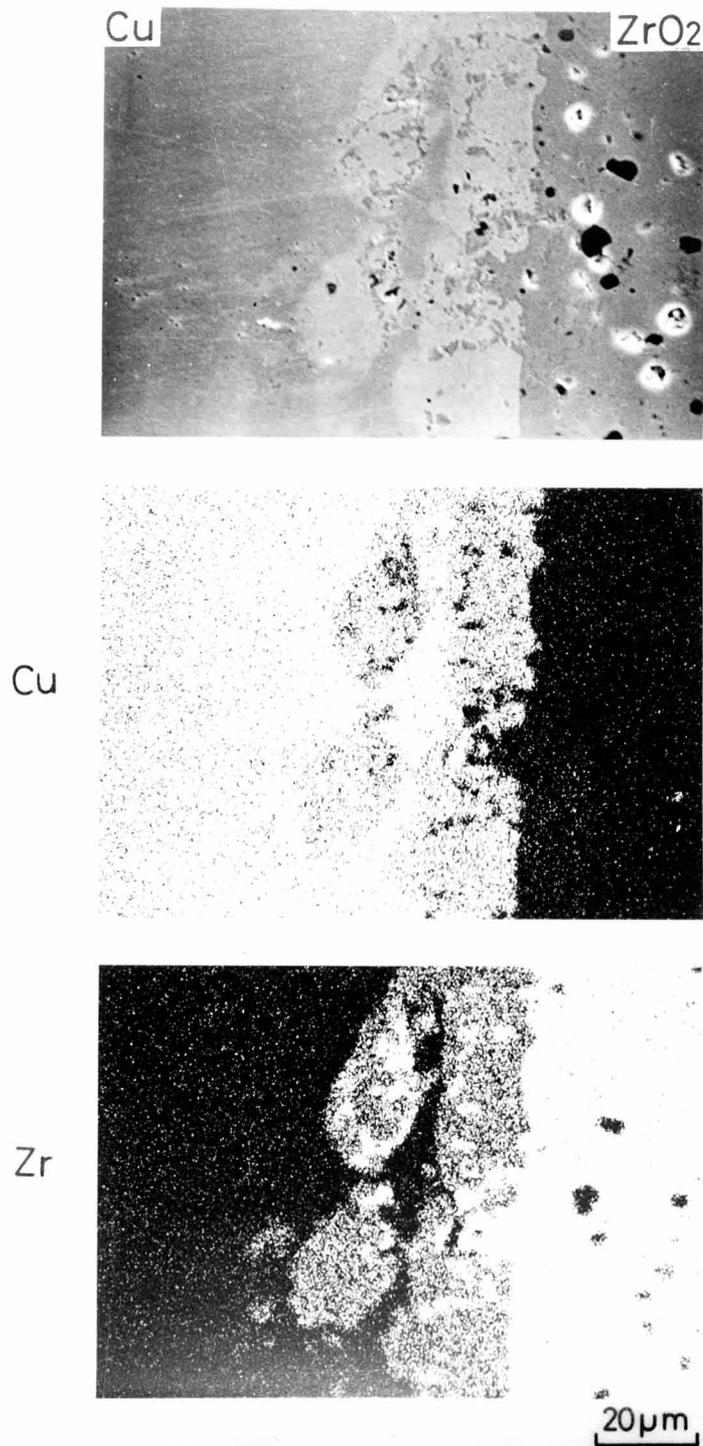


Fig. 3. 8 SEM photograph and EDX element analysis results for cathode side interface of Cu/ZrO₂(15mol%MgO)/Cu joint bonded at 1073K for 20 min under electric field of 50V--> 750mA/cm²

側で分解し、生成した元素 (ZrおよびMg) がCuと合金化したものと考えられる。

Fig. 3. 9に、アノード側およびカソード側の金属をNiとして、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ と電圧印加接合した場合のアノード側およびカソード側界面部の光学顕微鏡写真を示す。接合条件は真空中、接合温度1073K、接合時間60 min とし、印加電圧100V で通電電流密度が $750mA/cm^2$ に達するまで保持した後、通電電流密度を $750mA/cm^2$ で保持した。この写真から、Niと $ZrO_2(15mol$

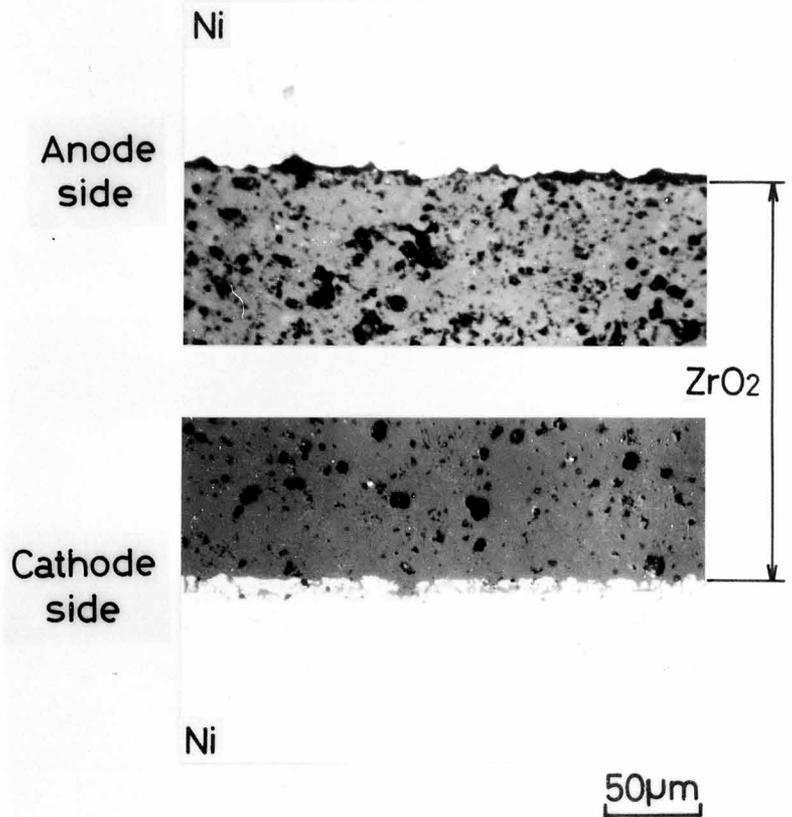


Fig. 3. 9 Microphotographs of both anode and cathode sides cross-sections of Ni/ $ZrO_2(15mol\%MgO)$ /Ni joint bonded at 1073K for 60 min under electric field of $100V \rightarrow 750mA/cm^2$.

%MgO)はカソード側では約 $10\mu m$ の反応層を作るが、アノード側では明瞭に観察できる酸化物層を生成していないのが認められる。このカソード側の層は、Cuとの電圧印加接合において生じた層と同様に金属光沢を有している。そして、カソード側ではこの反応層の生成により非常に強固な接合が達成されるのに対し、アノード側の接合強度は非常に弱い。

Fig. 3.10に、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ とNiのカソード側のSEM写真およびEDXによる元素分析結果を示す。この図から、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ とNiを電圧印加接合した場合にも、ZrとNiを主成分とする層を生成しているのが認められる。この層内の $ZrO_2(15mol\%MgO)$ 側ではZrリッチ、Ni側ではNiリッチになっており、中間部

では両者が連続的に変化しているのが認められる。

Fig. 3.11にアノード側およびカソード側の金属をAlとして、 ZrO_2 (15mol% MgO)と電圧印加接合した場合のカソード側界面部のSEM写真およびDEXによる元素分析結果を示す。接合条件は真空中、接合温度873K、接合時間40minとし、印加電圧100Vで通電電流密度が $70mA/cm^2$ に達するまで保持した後、通電電流密度 $70mA/cm^2$ で保持した。この接合条件は、Cu、Niに比べてAlの融点が低いため、接合温度を低くしている。この図で(a)点は ZrO_2 (15mol%MgO)内部、(b)点はAl内部である。(c)点は、カソード側界面に生成した層であり、ZrとAlを主成分としており、Mgの存在も認められる。このような層は、 ZrO_2 (15mol%MgO)とAlを電圧印加接合したカソード側界面で部分的に認められる。

以上のように、 ZrO_2 (15

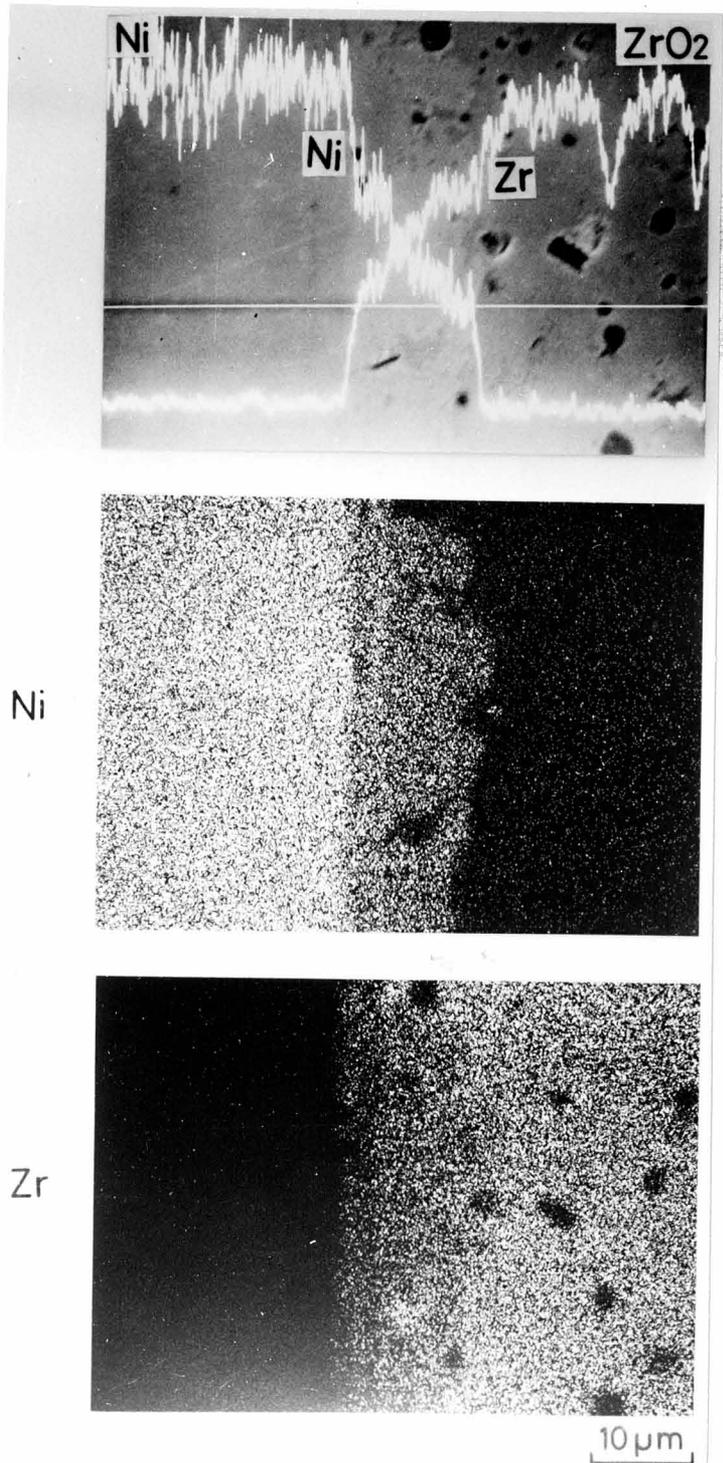


Fig. 3.10 SEM photograph and EDX element analysis results for cathode side interface of Ni/ ZrO_2 (15mol%MgO)/Ni joint bonded at 1073K for 60 min under electric field of 100V \rightarrow 750mA/cm²

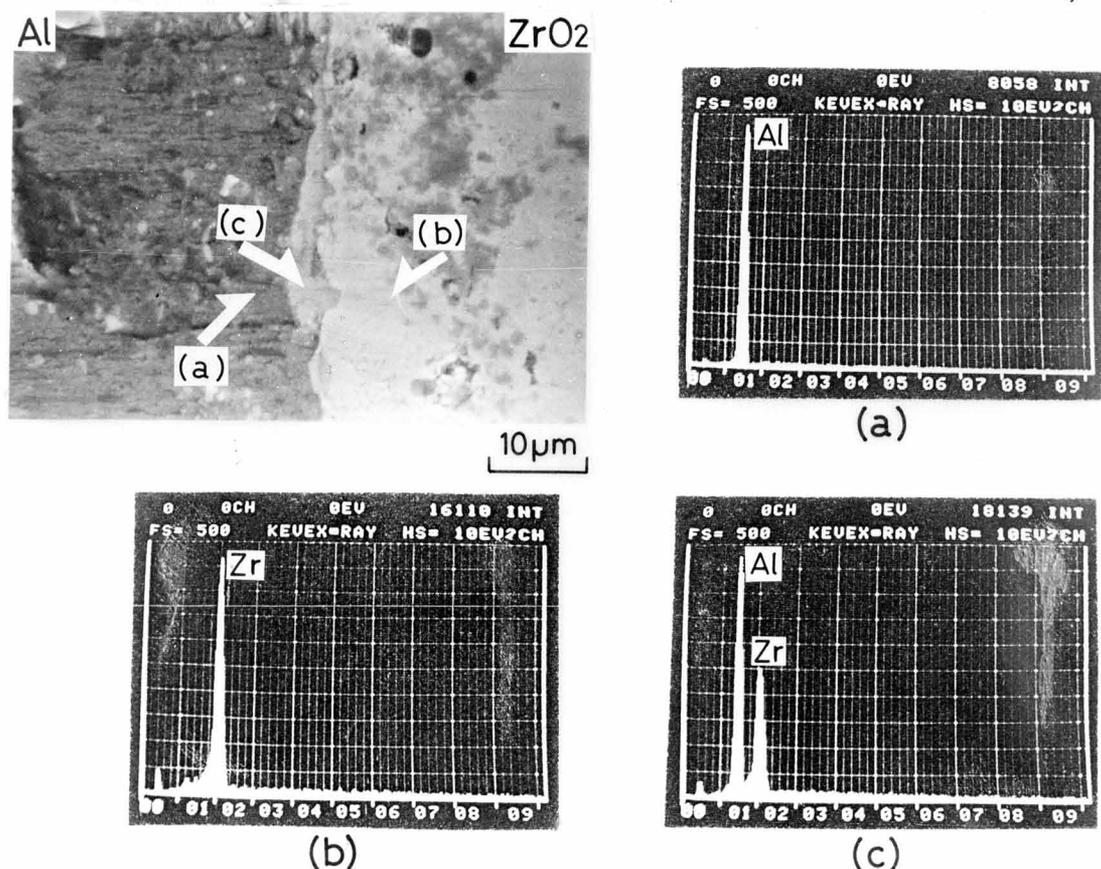


Fig. 3.11 SEM photograph and EDX element analysis results for cathode side interface of Al/ZrO₂(15mol%MgO)/Al joint bonded at 873K for 40 min under electric field of 100V-->70mA/cm²

mol%MgO) と Cu、Ni および Al は電圧印加接合による接合が可能であり、アノード側の接合強度が比較的弱いのにに対し、カソード側では強固な接合が得られる。Table 3.1 に実験結果の一例を示す。この表に示したように、アノード側で明瞭に観察される層を形成するのはCuのみであり、NiおよびAlではアノード側界面での生成層は観察できなかった。カソード側でのZr-金属層は、NiおよびAlが 873 Kで生成するのに対し、Cuでは 973以上の温度への加熱が必要である。また、電圧印加を行わない場合(第6章で述べる固体反応接合)、No.5およびNo.9に示したようにアノード側、カソード側共に層の生成は認められない。したがって、安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合におけるカソード側界面でのZr-金属層の生成は、電圧印加(大電流通電)による強制的な安定化ジルコニアの分解により生じたZr元素と、カソード側の金属との合金化によるものと考えられる。

Pt点接触電極を用いた安定化ジルコニアへの電圧印加においては、カソード側

Table 3.1 Bonding conditions and results of field assisted bonding of $ZrO_2(15mol\%MgO)$ to metals

No.	Metals	Bonding conditions					Formation of layer	
		Temp. (K)	Time (min)	Voltage (V)	Current (mA/cm ²)	Amount of electricity (C/cm ²)	Anode side	Cathode side
1	Cu	873	60	100	750	1130	Yes	No
2	Cu	973	60	50	1510	3840	Yes	Yes
3	Cu	973	60	50	750	1210	Yes	Yes
4	Cu	1073	20	50	750	680	Yes	Yes
5	Cu	1073	20	0	0	0	No	No
6	Ni	873	60	100	750	790	No	Yes
7	Ni	973	30	50	750	680	No	Yes
8	Ni	1073	60	50	750	2560	No	Yes
9	Ni	1073	60	0	0	0	No	No
10	Al	873	40	100	70	60	No	Yes

での安定化ジルコニア分解によるZrの生成は認められないとされているが[17]、本実験では、Cu、NiあるいはAlを $ZrO_2(15mol\%MgO)$ と面接触させ大電流を通電することにより、カソード側界面でのZr-金属層の生成が認められた。このカソード側のZr-金属層の生成により、安定化ジルコニアと金属の強固な接合が得られる。

3.4.2 大気中での $ZrO_2(15Mol\%MgO)$ とCuの電圧印加接合

3.4.1項では、真空中で $ZrO_2(15mol\%MgO)$ と金属の電圧印加接合を行い、両者のカソード側界面でのZr-金属層の生成により接合が得られることを明らかにした。真空中では、安定化ジルコニアへの雰囲気からの酸素供給がほとんどなく、比較的容易に安定化ジルコニアは解離するものと考えられる。大気中では、安定化ジルコニアへの雰囲気からの酸素供給が容易であり、電圧印加による安定化ジルコニアの解離は困難であると予想される。そこで、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ とCuの電圧印加接合を大気中で行い、接合の可否について検討した。

Fig. 3.12に、アノード側およびカソード側の金属をCuとして、 $ZrO_2(15mol\%$

MgO)と電圧印加接合した場合のアノード側およびカソード側界面部の光学顕微鏡写真を示す。接合条件は真空中、接合温度 973K、接合時間 60minとし、印加電圧50Vで通電電流密度が750mA/cm²に達するまで保持した後、通電電流密度750mA/cm²で保持した。この図から、真空中で電圧印加接合を行った場合と同様に、大気中でもアノード側、カソード側両界面で層を生成するのが認められる。大気中

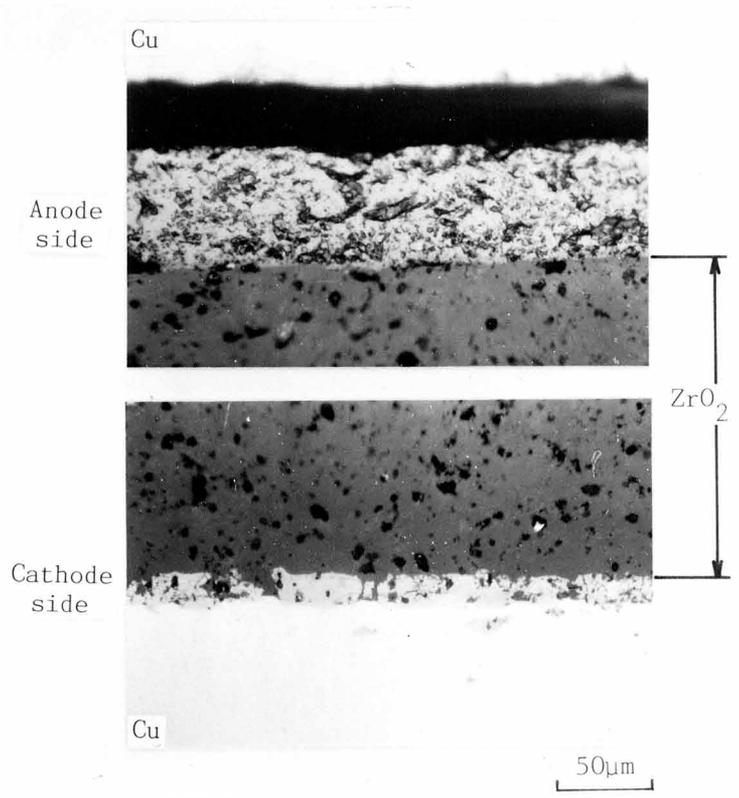


Fig. 3.12 Microphotographs of both anode and cathode sides cross-sections of Cu/ZrO₂(15mol%MgO)/Cu joint bonded at 973K for 60 min in Air under electric field of 50V-->750mA/cm²

での接合ではアノード側に生成したCu₂O層とCuとの間にき裂が認められる。また、真空中での接合においてみられた、Cu₂O層とZrO₂(15mol%MgO)の間の薄いCuの層がみられない。真空中での接合においては、電圧印加を停止した後の冷却中に、酸素の欠乏により黒化したZrO₂(15mol%MgO)中にCu₂O中の酸素が一部移動するためCu₂Oが還元され、両者の間に薄いCuの層を生成すると考えられる。それに対して、大気中での接合においては雰囲気からの酸素供給が容易であり、Cu₂Oが解離することなく酸素の欠乏により黒化したZrO₂(15mol%MgO)への酸素供給が行われたため、Cu₂Oの還元によるCu層は生成しなかったものと考えられる。実際、大気中での電圧印加接合においては、Cuの大気に接している部分での酸化が認められた。また、4.3節で述べるように、冷却中にも電圧印加を続けた場合には安定化ジルコニア溶射皮膜とCu₂O層の間でのCu層の生成は認められない。このことから、真空中での電圧印加接合における安定化ジルコニアとCu₂O層の間に生成

するCu層は、酸素の欠乏により黒化した安定化ジルコニアによるCu₂Oの還元によると考えられる。

Fig. 3.13に、カソード側界面部のSEM写真およびEDXによる元素分析結果を示す。大気中での接合により生じたカソード側の層は、真空中での接合により生じる層と同様にZr-Cu層であるのが認められる。

大気中での安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合においては、雰囲気からの

安定化ジルコニアへの酸素の供給が可能であるが、雰囲気からの酸素供給速度が電圧印加による安定化ジルコニア中の酸素イオンの移動速度に比べて遅ければ、カソード側界面での安定化ジルコニアの分解が生じ、Zr-金属層を生成するものと考えられる。上記の電圧印加条件はこの条件を満たしており、大気中でも真空中と同様にカソード側界面でのZr-金属層の生成による、ZrO₂(15mol%MgO)とCuの電圧印加接合が可能であったと考えられる。

以上のように、大気中においても真空中と同様に安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合が可能であり、強固な接合はカソード側界面でのZr-金属層の生成により達成される。

3.5 イットリア部分安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合

3.5.1 P S Z (Y₂O₃)とCuの電圧印加接合

3.4節では、ZrO₂(15mol%MgO)と金属の電圧印加接合を行い、カソード側で

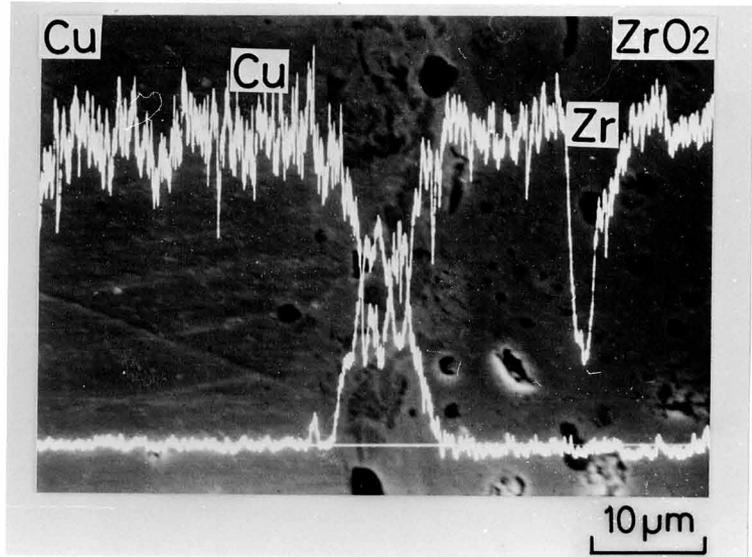


Fig. 3.13 SEM photograph and EDX element analysis results for cathode side interface of Cu/ZrO₂(15mol%MgO)/Cu joint bonded in Air at 973K for 60 min under electric field of 50V-->750mA/cm²

のZr-金属層の生成による接合が得られることを明らかにした。しかしながら、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ は電圧印加による劣化のために、引張強度測定においては $ZrO_2(15mol\%MgO)$ 内部で破断するにもかかわらず、その強度は5MPa程度であった。イットリア部分安定化ジルコニアは、正方晶から単斜晶へのマルテンサイトの變態の利用により強化されており[19]、その曲げ強度は $ZrO_2(15mol\%MgO)$ の約4倍である。Fig. 3. 4に示したように、PSZ(Y_2O_3)は電圧印加処理によりビッカース硬さが約30%低下するが、かなりの強度をもっているものと考えられる。そこで、本節では安定化ジルコニアとしてPSZ(Y_2O_3)を用いて金属との電圧印加接合を行った結果について述べる。

Fig. 3.14に、アノード側およびカソード側の金属をCuとして、PSZ(Y_2O_3)と電圧印加接合した場合の、アノード側およびカソード側界面部の光学顕微鏡写真を示す。接合条件は真空中、接合温度 973K、接合時間 60minとし、印加電圧

100V で通電電流密度が $2550mA/cm^2$ に達するまで保持した後、通電電流密度を $2550mA/cm^2$ で保持した。この図から、 $ZrO_2(15mol\%MgO)$ との接合同様にPSZ(Y_2O_3)とCuの接合が可能であり、アノード側、カソード側両界面で層を形成するのが認められる。アノード側の層は電圧印加によりアノード側に移動した酸素イオンとCuとの反応により生成した Cu_2O である。冷却時の還元により生じたCuの

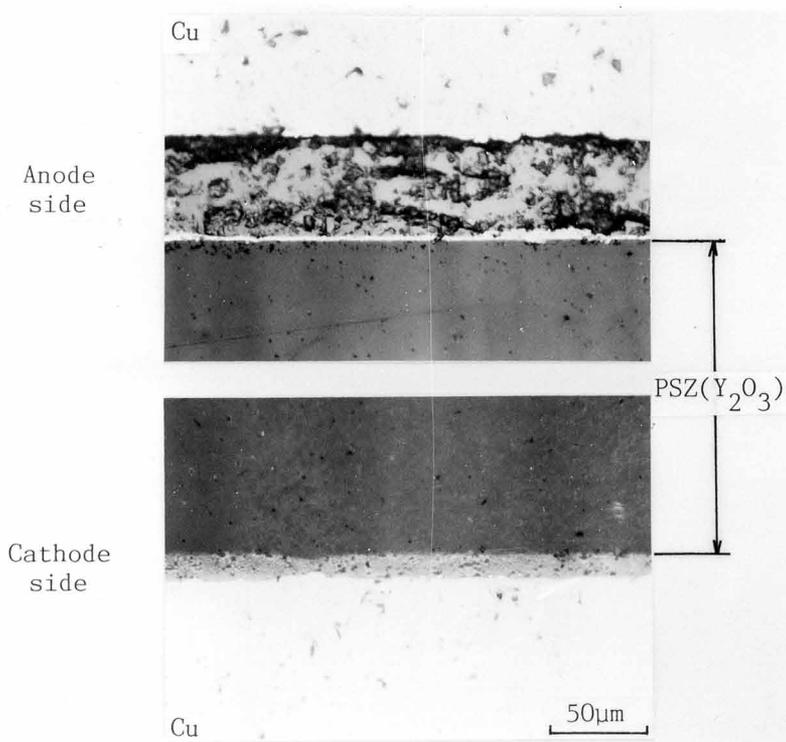


Fig. 3.14 Microphotographs of both anode and cathode sides cross-sections of Cu/PSZ(Y_2O_3)/Cu joint bonded at 973K for 60 min under electric field of 100V--> $2550mA/cm^2$

層が PSZ (Y_2O_3) と Cu_2O 層の間に認められる。この Cu_2O 層はアノード側の界面全体にわたって均一に、連続して生成している。

カソード側の層は、 ZrO_2 (15mol%MgO) との接合においては Cu 中に複雑に入り組んだ形状であるが (Fig. 3.6 参照)、 Fig. 3.14 に認められるように、PSZ (Y_2O_3) との接合においては縞状の層がカソード側界面全面にわたって連続して生成した。 Fig. 3.15 に、カソード側界面部の SEM 写真および EDX による元素分析結果を示す。この層は、 ZrO_2 (15mol%MgO) との接合の場合と同様に Zr と Cu を主成分とする層である。

このカソード側に生成する層の形成機構としては、(1) 電圧印加により安定化ジルコニ

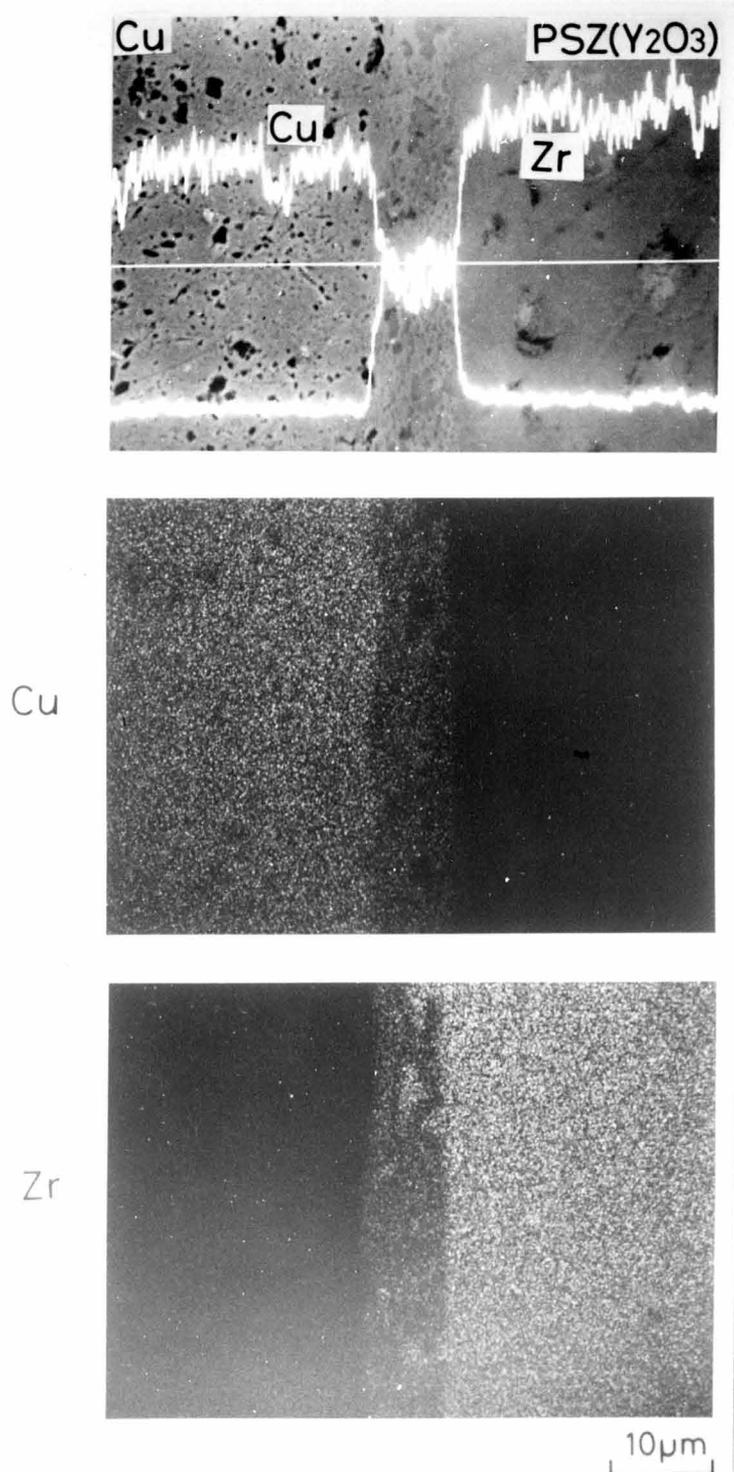


Fig. 3.15 SEM photograph and EDX element analysis results for cathode side interface of Cu/PSZ(Y_2O_3)/Cu joint bonded at 973K for 60 min under electric field of 50V \rightarrow 2550mA/cm²

アが解離し、そこに金属原子が侵入する、(2)電圧印加による安定化ジルコニアの解離により生じたZrが金属中に侵入する、あるいは(3)電圧印加による安定化ジルコニアの解離により生じたZrと金属が相互に拡散するという機構が考えられる。そこで、カソード側界面に $10\mu\text{m}$ のW線をマーカとしてはさんだ状態でのPSZ(Y_2O_3)とCuとの接合を試みた。接合条件は真空中、 1073K 、 20min とし、 750mA

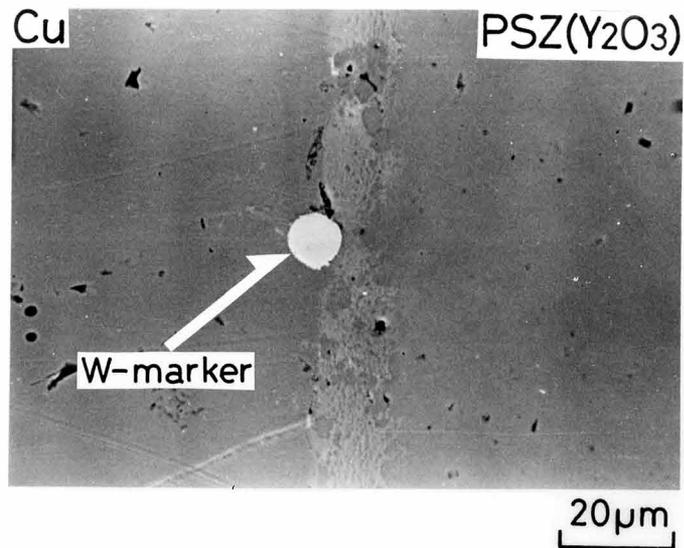


Fig. 3.16 SEM photograph for cathode side interface of Cu/PSZ(Y_2O_3)/Cu joint bonded with W-marker at 1073K for 20min under electric field of 100V $\rightarrow 750\text{mA}/\text{cm}^2$

$/\text{cm}^2$ まで 100V で保持した後 $750\text{mA}/\text{cm}^2$ で保持した。Wマーカ線がCu板中に埋め込まれるように、昇温途中 873K において 20min 、 10MPa の加圧を行った後加圧を除去し、接合時の加圧力は大気圧による 0.5MPa とした。このようにして作成した試験片のカソード側接合部のSEM写真を、Fig. 3.16に示す。この写真の中央部のWマーカ線とPSZ(Y_2O_3)の接触した部分が、接合前の界面であると考えられる。この図から、WマーカとPSZ(Y_2O_3)は反応しておらず、Wマーカ近傍ではZr-Cu層が途切れているのが認められる。そして、Wマーカ線とPSZ(Y_2O_3)の接触点、すなわち接合前の界面はZr-Cu層のほぼ中央部となっているのが認められる。つまり、カソード側の層の形成機構は上記(3)に示した、電圧印加による安定化ジルコニアの解離により生じたZrと金属が相互に拡散するという機構であると考えられる。

以上の結果から、 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ とCuとの電圧印加接合同様に、PSZ(Y_2O_3)とCuとの電圧印加接合が可能であることが明らかとなった。カソード側の層は、 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})$ との接合においてはCu中に複雑に入り組んだ形状であるが、PSZ(Y_2O_3)との接合においては縞状の層がカソード側界面全面にわたって

連続して生成した。このカソード側の層は、電圧印加による安定化ジルコニアの解離により生じたZrと金属が相互に拡散することにより生成すると考えられる。

3.5.2 PSZ(Y₂O₃)とCuの電圧印加接合におよぼす電圧印加方向変化の影響

3.5.1項では、PSZ(Y₂O₃)とCuとの電圧印加接合が可能であり、カソード側の層は、電圧印加による安定化ジルコニアの解離により生じたZrと金属が相互に拡散することにより生成することを示した。ここでは、電圧印加接合における安定化ジルコニアと金属の界面での現象についてさらに検討するために、電圧印加方向を変化させてPSZ(Y₂O₃)とCuの電圧印加接合を試みた結果について述べる。

Fig. 3.17に、アノード側およびカソード側の金属をCuとして、PSZ(Y₂O₃)と電圧印加方向を変化させて電圧印加接合した場合の、アノード側およびカソー

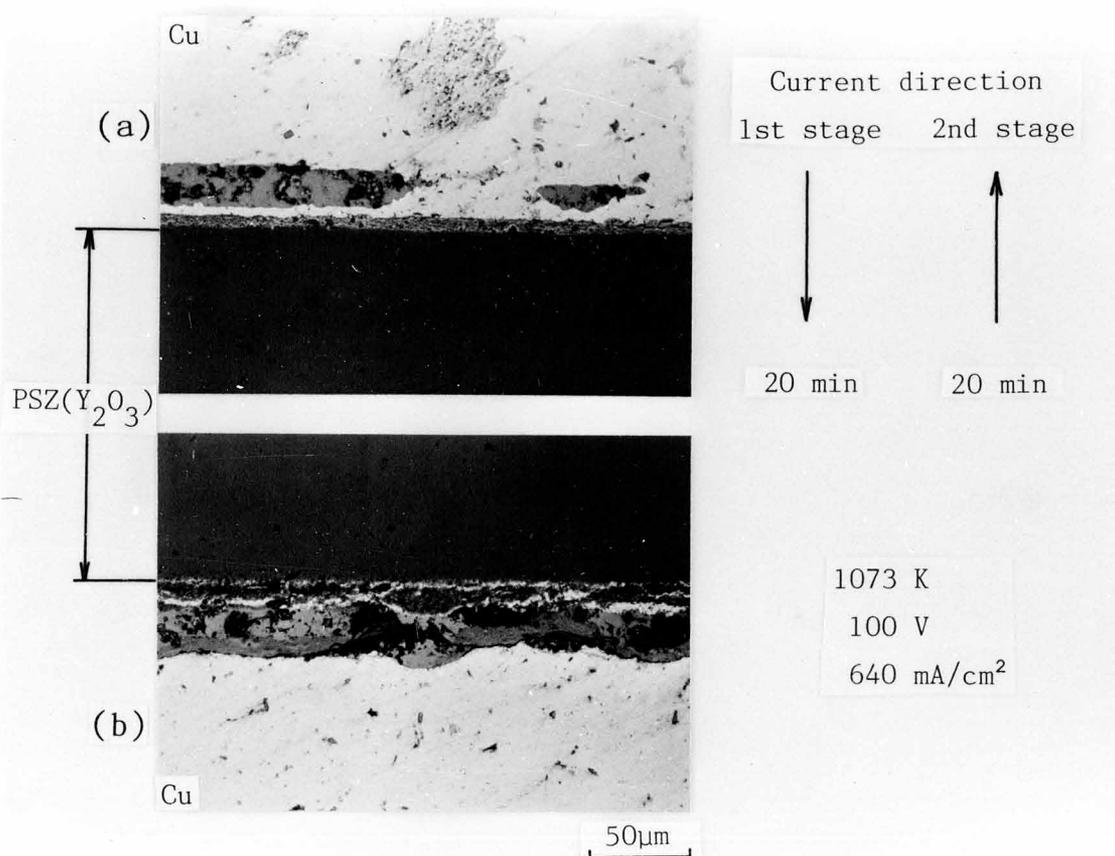


Fig. 3.17 Microphotographs of cross-sections of Ni/PSZ(Y₂O₃)/Ni joint bonded by changing current direction at 1073K under electric field of 100V-->640mA/cm²

ド側界面部の光学顕微鏡写真を示す。接合条件は真空中、接合温度1073K、接合時間40minとした。まず(a)がアノード側、(b)がカソード側になるようにして20minの間、印加電圧100Vで通電電流密度が640mA/cm²に達するまで保持した後、通電電流密度を640mA/cm²で保持した。次に、電圧印加方向を逆転させ(b)がアノード側、(a)がカソード側になるようにして、20minの間通電電流密度を640mA/cm²で保持した。

Fig. 3.17中、(a)側ではCu₂O層が途中で途切れているのが認められる。これは、最初に生成したCu₂O層が電圧印加方向を逆転したことにより還元されたためであると考えられる。Cu₂O層は電圧印加時間を長くする、あるいは通電電流密度を大きくすることにより完全にCuまで還元できると考えられる。PSZ(Y₂O₃)との界面には、Fig. 3.14のカソード側にみられるの

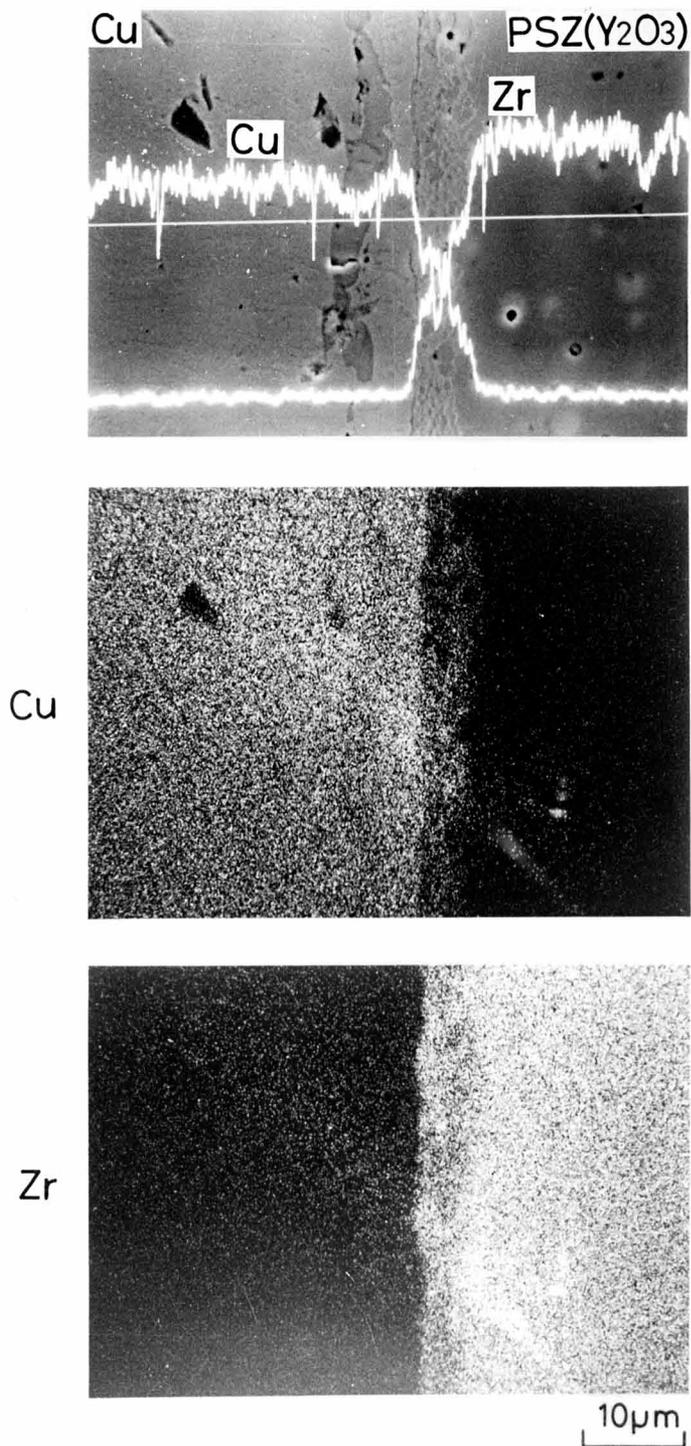


Fig. 3.18 SEM photograph and EDX element analysis results of (a) side in Fig. 3.17

と同様な、縞状の層が界面全面にわたって連続して生成した。そして、この縞状の層と残存している Cu_2O 層の間には、還元によって生じた薄いCuの層が存在するのが認められる。 Fig. 3.18に、Fig. 3.17の(a)側のSEM写真およびEDXによる元素分析結果を示す。この図から、 Fig. 3.17(a)にみられる縞状の層はZr-Cu層であることが認められる。つまり、(a)側では最初に Cu_2O 層が形成され、電圧印加方向を逆転することにより Cu_2O 層のPSZ(Y_2O_3)側が還元されてCuを生成すると考えられ、PSZ(Y_2O_3)/Cuの構造が存在することとなる。このとき、この界面はカソード側であり、電圧印加によるZr-Cu層を生成したものと考えられる。

Fig. 3.17中、(b)側では界面部は非常に複雑な形状をしているのが認められる。 Fig. 3.19のSEM写真およびEDXによる元

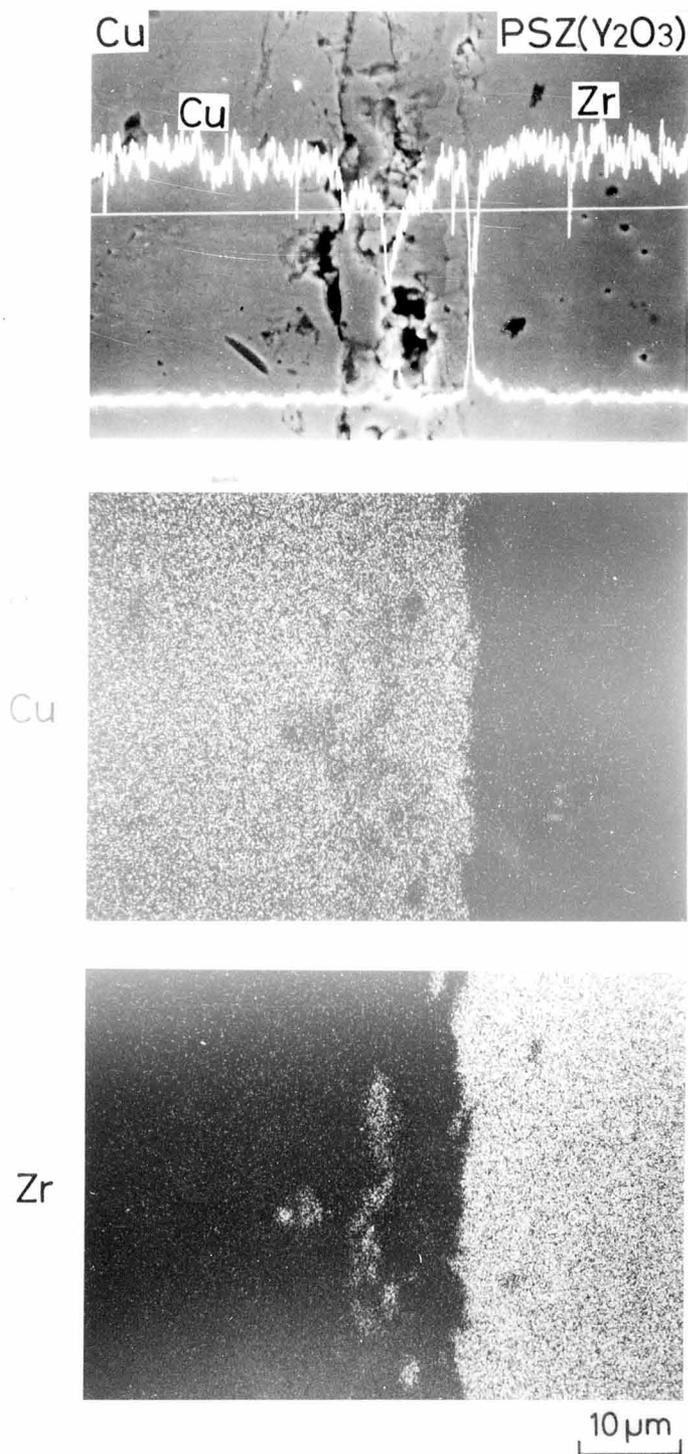


Fig. 3.19 SEM photograph and EDX element analysis results of (b) side in Fig. 3.17

素分析結果ではZrが層の中心部に存在しているのが認められる。つまり、最初に生成したZr-Cu層は、電圧印加方向を逆転させアノード側として電圧印加を行ったとき、Cuが優先的に酸化され、酸素はこの層内を容易に通過することができ、Cu母材を酸化させるものと考えられる。この反応は均一には起こりにくく、その結果、中央部にZrの残存する複雑な形状の層が生成したのと考えられる。このZrが金属状態であるか、酸化物状態であるかの確認はできなかった。

以上のように、電圧印加方向を変化させることにより、アノード側からカソード側に変化させた界面では、Cu₂O層が還元されたCuが安定化ジルコニアと界面全面にわたって連続したZr-Cu層を作るのに対し、カソード側からアノード側へ変化させた界面では、中央部にZrの残存する複雑な形状の層を生成することが明らかになった。

3.5.3 PSZ (Y₂O₃)

とNiの電圧印

加接合

3.5.1項および3.5.2項では、PSZ (Y₂O₃)とCuの電圧印加接合を行い、接合界面での現象について検討した結果について述べた。本節では、PSZ (Y₂O₃)とNiの電圧印加接合を行い界面での現象について検討すると共に、カソード側での接合強度を測定した結果について述べる。

Fig. 3.20に、アノード側およびカソード側の

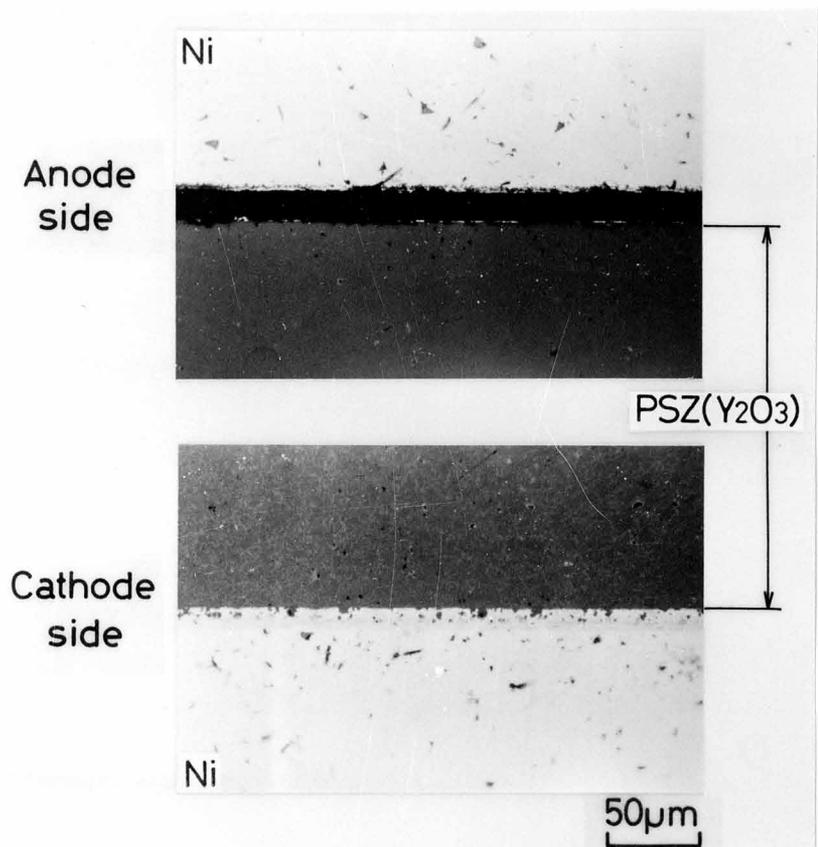


Fig. 3.20 Microphotographs of both anode and cathode sides cross-sections of Ni/PSZ(Y₂O₃)/Ni joint bonded at 973K for 60 min under electric field of 100V-->2550mA/cm²

金属をNiとして、PSZ (Y_2O_3)と電圧印加接合した場合の、アノード側およびカソード側界面部の光学顕微鏡写真を示す。接合条件は真空中、接合温度973K、接合時間 60minとし、印加電圧 100Vで通電電流密度が $2550mA/cm^2$ に達するまで保持した後、通電電流密度を $2550mA/cm^2$ で保持した。この写真から、PSZ (Y_2O_3)とNiはカソード側で層を生成するのに対し、アノード側での層の生成は認められない。

Fig. 3.21にカソード側界面部のSEM写真およびEDXによる元素分析結果を示す。この図から、層内のPSZ (Y_2O_3)側ではZrリッチ、Ni側ではNiリッチとなっており、中間部では両者の濃度が連続的に変化しているのが認められる。また、光学顕微鏡による観察ではカソード側に生成する層は金属光沢を有しているが、この層のZrは酸化物であるPSZ (Y_2O_3)に由来す

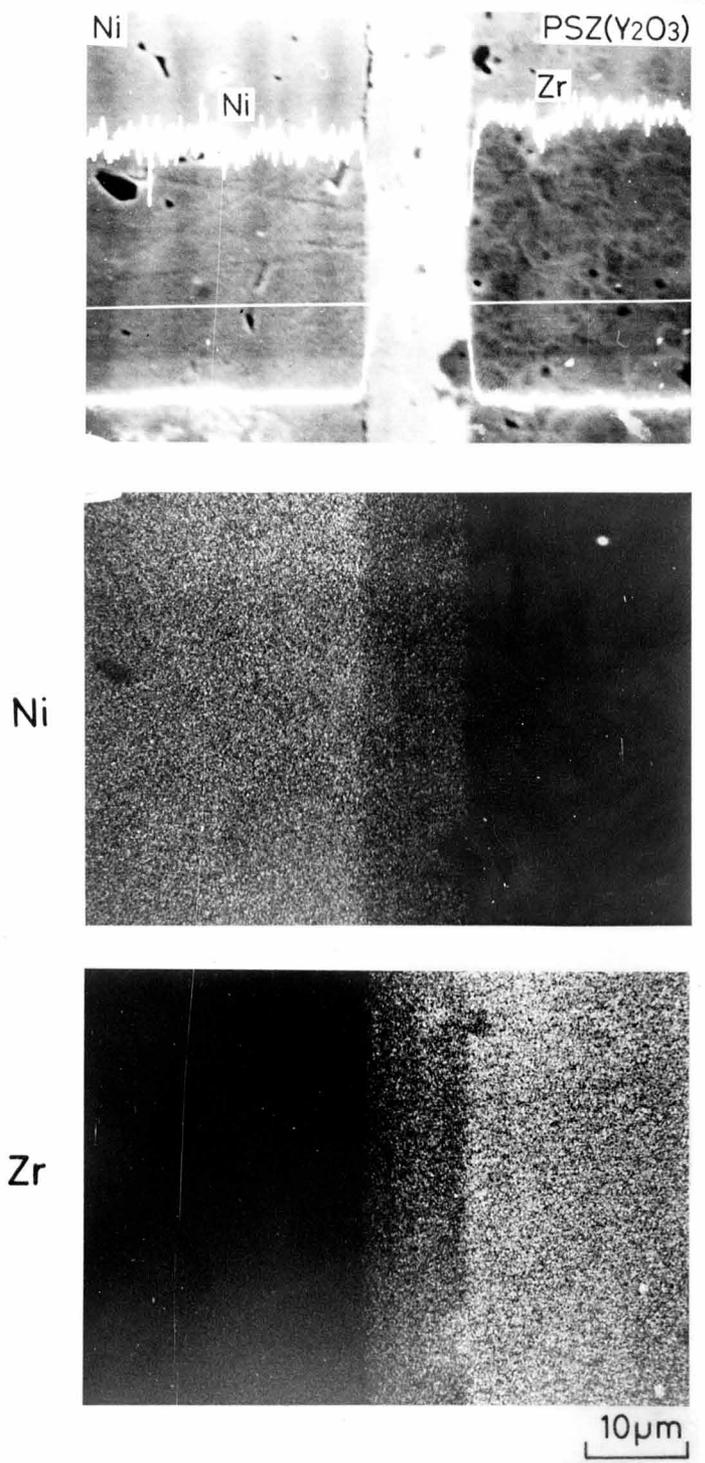


Fig. 3.21 SEM photograph and EDX element analysis results for cathode side interface of Ni/PSZ(Y_2O_3)/Ni joint bonded at 973K for 60 min under electric field of 100V--> $2550mA/cm^2$

るため、層内では酸素の存在が予想される。そこで、この試験片についてはEDXによる酸素分析も行った。その結果を Fig. 3.22に示す。この図から、カソード側のZr-Ni層内には少量の酸素の存在が認められる。つまり、安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合により、カソード側界面に生成する層は、安定化ジルコニアの解離によって生じたZrと金属が合金化することにより生成したものであり、そこには少量の酸素を固溶していると考えられる。

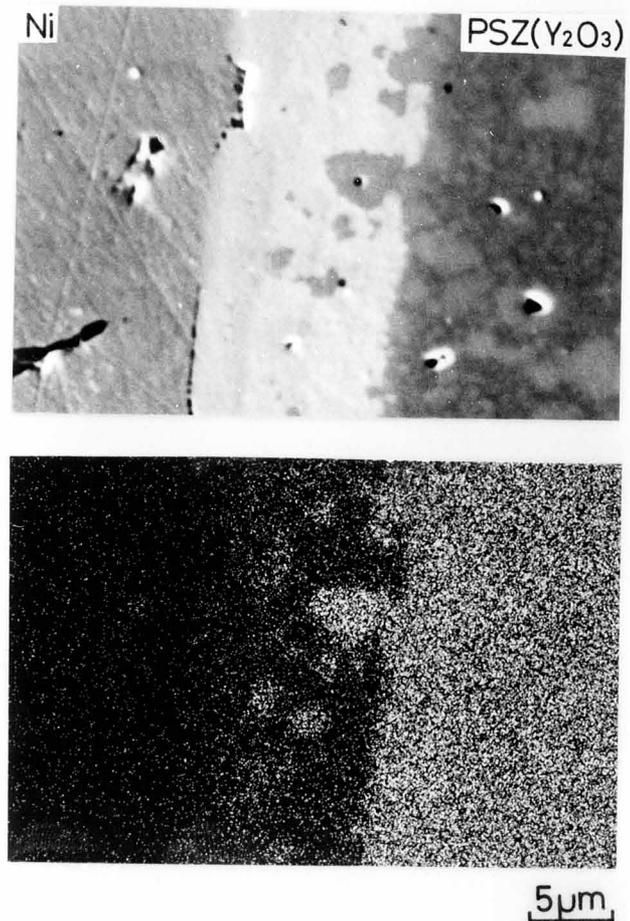


Fig. 3.22 SEM photograph and EDX oxygen analysis results for cathode side interface of Ni/PSZ(Y_2O_3)/Ni joint bonded at 973K for 60 min under electric field of 100V \rightarrow 2550mA/cm²

Fig. 3.23に、接合時間を 20min、接合圧力を 20MPa、印加電圧を 100V、通電電流密度を 1270mA/cm²と一定にし、接合温度を変化させてPSZ(Y_2O_3)とNiを接合した場合の、カソード側での接合強度を測定した結果を示す。参考のために、電圧印加を行わず 20MPaの加圧だけにより接合した場合(第6章で述べる固体反応接合に相当する)の結果についても示した。この図から、電圧印加接合では接合温度 773Kでは接合しなかったが、873K以上では接合し、その接合強度は接合温度の上昇と共に増加しているのが認められる。電圧印加を行わない場合、987Kでは接合せず、1073Kで接合しているのが認められる。このように、電圧印加を行った場合、電圧印加を行わない場合と比較してより低温での接合が可能であることが認められる。

以上のように、PSZ(Y_2O_3)とNi電圧印加接合が可能であり、カソード側での

Zr-Ni層の形成により強固な接合が得られる。電圧印加を行うことにより、電圧印加を行わない場合と比べて、より低温での接合が可能である。そして、カソード側の層は安定化ジルコニアの分解によって生じたZrと、カソード側の金属が合金化したものであると考えられ、少量の酸素が存在していることが認められた。

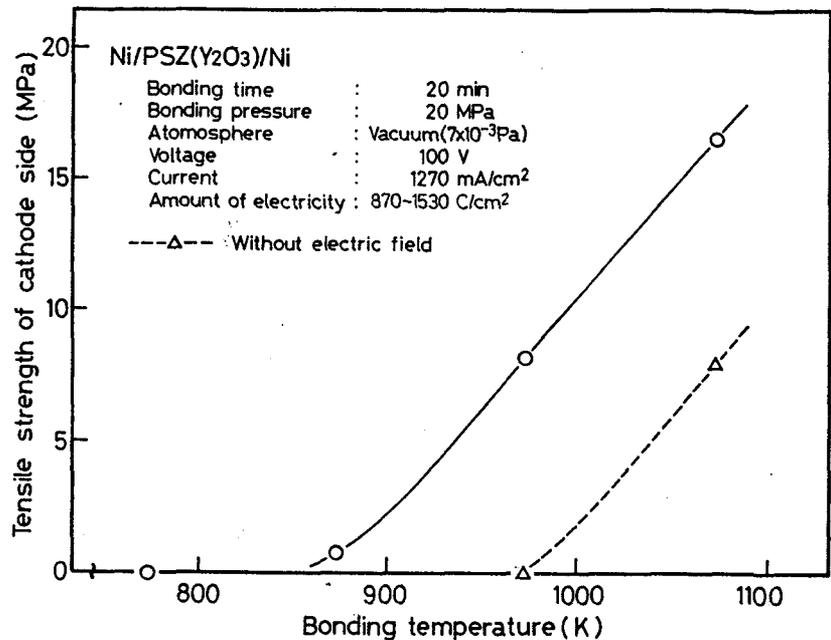


Fig. 3.23 Tensile strength test results of cathode side for field assisted bonded Ni/PSZ(Y₂O₃)/Ni joints

3.6 結言

本章では、従来 Na⁺ イオン電導体であるガラスあるいはβ-アルミナと金属の接合に適用されていた電圧印加法を、酸素イオン電導体である安定化ジルコニアと金属の接合に適用した結果について述べた。

得られた結果を要約すれば、以下のとおりである。

- (1) 電圧印加法により安定化ジルコニアあるいは部分安定化ジルコニアと金属との接合が可能であり、強固な接合がカソード側でのジルコニウムと金属の反応層 (Zr-金属層) の生成により得られる。
- (2) 電圧印加法により、電圧印加を行わない場合と比較してより低温での接合が可能となる。
- (3) 電圧印加により、安定化ジルコニアとCuはアノード側界面でCu₂O層を生成するが、その接合強度はカソード側のZr-金属層による接合に比べて非常に弱い。また、NiおよびAlとの接合においてはアノード側界面での

明瞭な酸化物層の生成は観察されなかった。

- (4) カソード側に生成するZr-金属層は、電圧印加による安定化ジルコニアの分解により生じたZrと電極金属との合金化によるものと考えられ、この層は少量の酸素を含んでいる。
- (5) 従来報告されているように、安定化ジルコニア自身は大電流を通電することにより黒化し、電気電導度が増大し、機械的強度が低下する。

第4章 安定化ジルコニア溶射皮膜の 電圧印加処理

4.1 緒言

第3章では、電圧印加法による酸素イオン電導体である安定化ジルコニアと金属との接合が可能であり、カソード側でのZr-金属層の生成により強固な接合が得られることを明らかにした。

安定化ジルコニア溶射皮膜は、断熱皮膜[20]、酸素センサー[21]などとして広く使用されている。しかしながら、一般的にセラミックス溶射皮膜と金属基板との密着強度は比較的弱く問題となっている[21]。ここで、安定化ジルコニア溶射皮膜と金属基板の関係について考えれば、第3章で述べた安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合において、安定化ジルコニアと金属が密着した構造であると考えることができる。つまり、安定化ジルコニア溶射皮膜表面にアノード側金属を接触させて電圧印加を行うことにより、カソード側となる金属基板との界面にZr-金属層を生成させ、密着強度を向上させることが可能であると考えられる。

本章では、安定化ジルコニア溶射皮膜の密着強度を向上させることを目的として、電圧印加処理を行った結果について述べる。

4.2 実験方法

溶射用粉末としては、マグネシア安定化ジルコニア（24wt%MgO、以下 ZrO_2 (24wt%MgO) と表記する）およびイットリア安定化ジルコニア（8wt% Y_2O_3 以下、 ZrO_2 (8wt% Y_2O_3) と表記する）を用いた。これらの溶射粉末を、直径10mm、高さ15mmのブラスト処理したCu円柱の端面にプラズマ溶射し、膜厚300 μ mの溶射皮膜を作成した。プラズマ作動ガスとしてはArを用い、プラズマ出力は28kWとした。

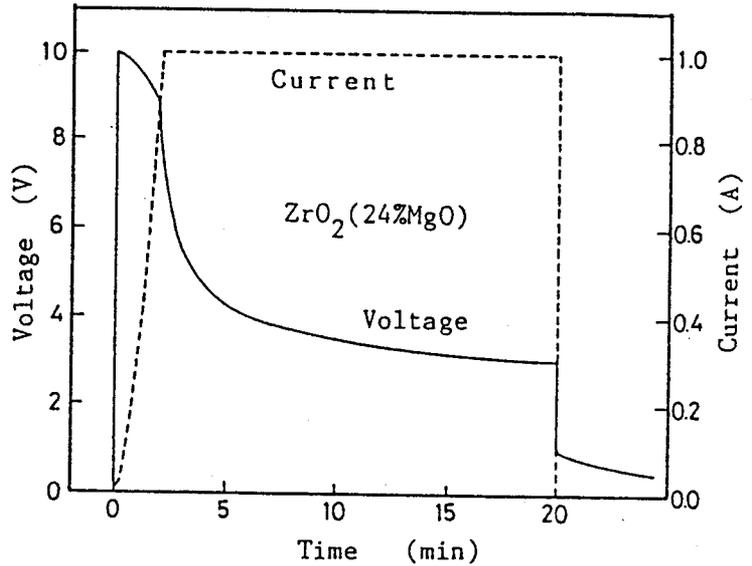
このようにして作成した溶射試験片の安定化ジルコニア皮膜表面に、厚さ2mm、15mm \times 25mmの形状のCu板を接触させ、Fig. 1. 1に示した装置中に設置した。そして、真空中でCu円柱（基板）をカソード、ジルコニア溶射皮膜に接触させたCu板をアノードとして、第2章および第3章と同様の方法で電圧印加を行った。

4.3 安定化ジルコニア溶射皮膜の電圧印加処理

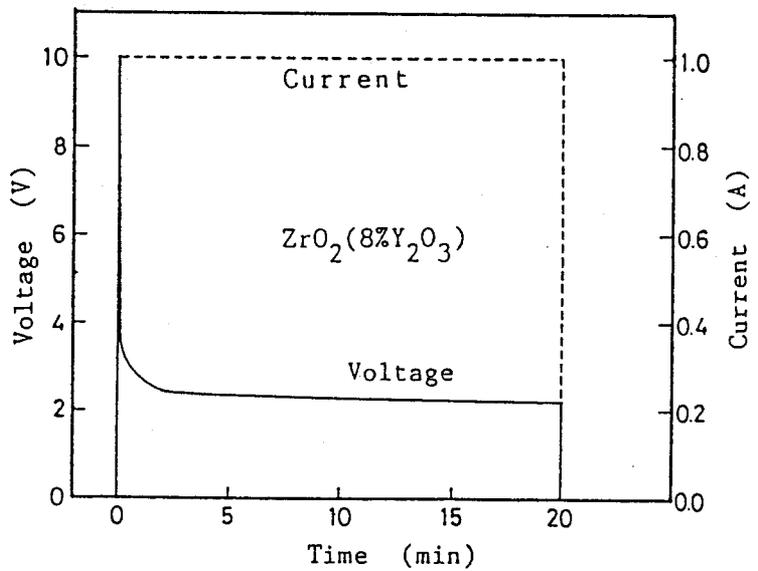
Fig. 4. 1に、電圧印加処理中の印加電圧および通電電流の時間変化を示す。(a)は $ZrO_2(24wt\%MgO)$ 溶射皮膜、(b)は $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 溶射皮膜を電圧印加処理した場合の結果であり、

真空中で処理温度は1073Kとした。(a)、(b)共に定電流のもとで通電電流が時間と共に増加し、通電電流が設定値に到達した後は定電流のもとで電圧が時間と共に低下しているのが認められる。これは、Fig. 3. 2に示した安定化ジルコニア焼結体を電圧印加接合した場合と同様の結果である。(a)と比較して、(b)の方が通電電流の設定値に達するのに要する時間が短くなっているが、これは $ZrO_2(24wt\%MgO)$ 溶射皮膜と比較して $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 溶射皮膜の方が、イオン電導性が良いためと考えられる。

Fig. 4. 2に、電圧印加処理前後での $ZrO_2(24wt\%MgO)$ 溶射皮膜とCuの界面部の観察結果を示す。電圧印加処理条件は真空中、1073Kで20minとし、印加電圧



(a)



(b)

Fig. 4. 1 Examples of voltage and current change during field assisted treatment of plasma sprayed zirconia coatings at 1073K, (a) $ZrO_2(24wt\%MgO)$ and (b) $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$

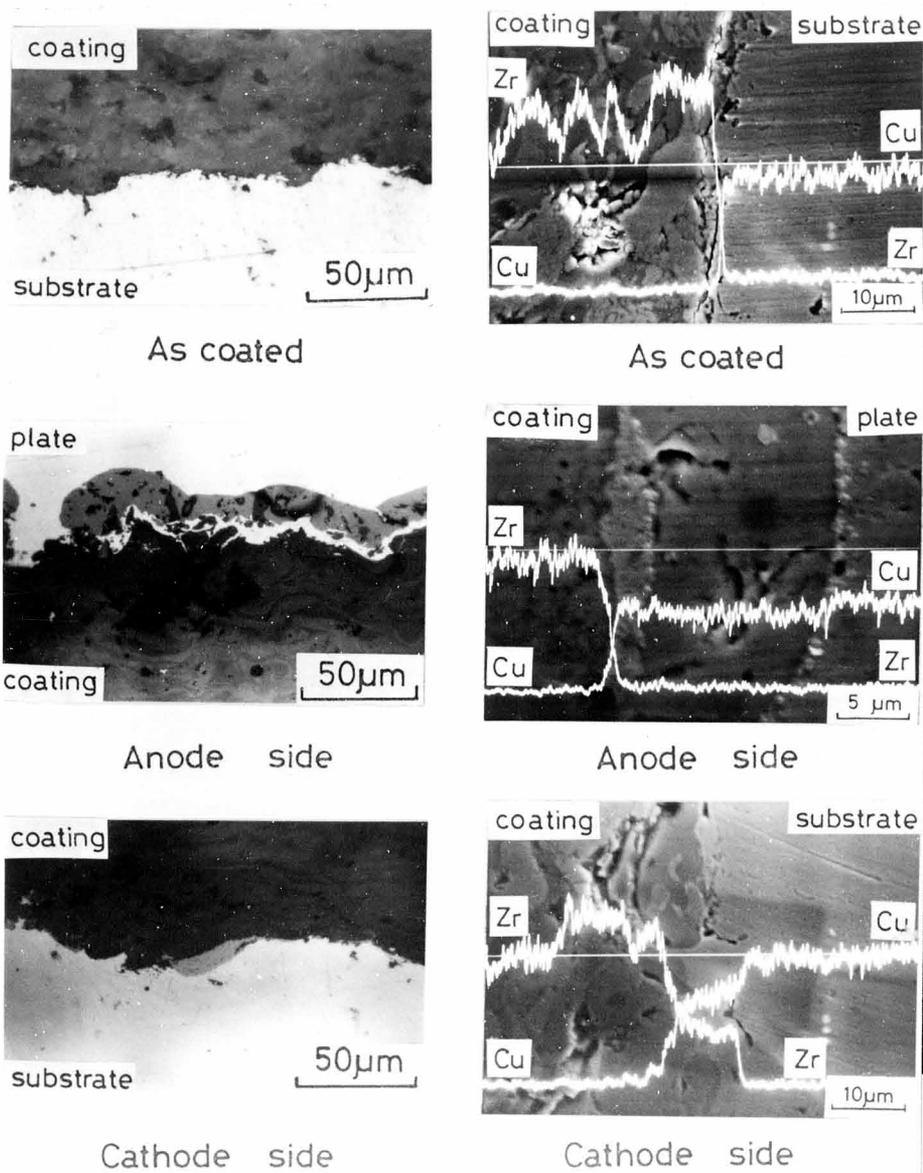


Fig. 4. 2 Microphotographs and EDX analysis results of electric field treated $ZrO_2(24wt\%MgO)$ coatings on Cu substrate electric field treated at 1073K for 20min under electric field of 10V-->1000mA

10Vで通電電流が1000mAに達するまで10Vに保持した後、通電電流を1000mAで保持した。この図から、溶射したままの $ZrO_2(24wt\%MgO)$ 溶射皮膜とCu基板との界面での反応層の生成は認められない。電圧印加処理後のアノード側の溶射皮膜とCu板の界面では、断続的な Cu_2O 層の形成が認められる。カソード側の溶射皮膜とCu基板の界面では、断続的にZr-Cu層が生成しているのが認められる。

Fig. 4. 3に、電圧印加処理前後での $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 溶射皮膜とCuの界面部

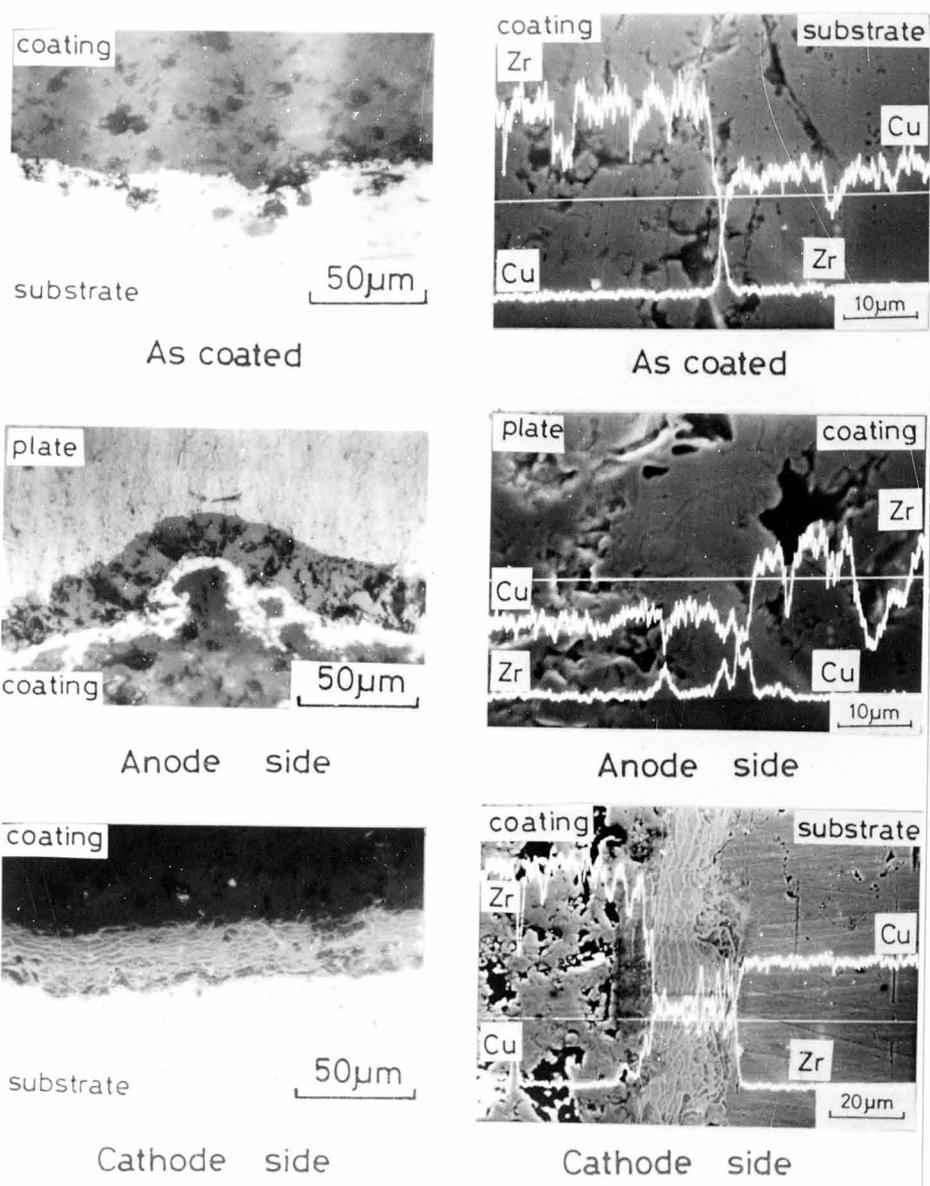


Fig. 4. 3 Microphotographs and EDX analysis results of electric field treated $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ coatings on Cu substrate electric field treated at 1073K for 20min under electric field of 10V \rightarrow 1000mA

の観察結果を示す。電圧印加処理条件は真空中、1073Kで20minとし、印加電圧10Vで通電電流が1000mAに達するまで10Vに保持した後、通電電流を1000mAで保持した。この図から、溶射したままの $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 溶射皮膜とCu基板との界面での反応層の生成は認められない。電圧印加処理後のアノード側の溶射皮膜とCu板の界面では、界面全体にわたって連続的な Cu_2O 層の形成が認められる。カソード側の溶射皮膜とCu基板の界面では、界面全体にわたって連続的に縞状の

Zr-Cu層が生成しているのが認められる。

Fig. 4. 2と Fig. 4. 3を比較すれば、アノード側およびカソード側で生成する層が、 $ZrO_2(24wt\%MgO)$ 溶射皮膜を電圧印加処理した場合には断続的に生成するのに対し、 $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 溶射皮膜を電圧印加処理した場合には連続的に生成している。これは、第3章で述べたマグネシア安定化ジルコニアとCuがカソード側で比較的複雑な形状のZr-Cu層を生成するのに対し、イットリア部分安定化ジルコニアが均一で連続的なZr-Cu層を生成するという結果と良い対応関係にある。また、 $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 溶射皮膜とCu基板の界面（カソード側）で生成するZr-Cu層が縞状の組織であるのは、イットリア部分安定化ジルコニアとCuがカソード側で縞状のZr-Cu層を生成するという結果とよく対応している。

このように、Cu基板に溶射した安定化ジルコニア皮膜を電圧印加処理した場合にも、安定化ジルコニア焼結体をCuと電圧印加接合した場合と同様に、アノード側で Cu_2O 層、カソード側でZr-Cu層を生成する。また、Fig. 3. 2および Fig. 3. 3のアノード側では、安定化ジルコニア焼結体をCuと電圧印加接合した場合と同様に、 Cu_2O 層とジルコニア溶射皮膜の間にCuの層を生成している。これは、第3章で述べたように、冷却中に黒化した安定化ジルコニアにより Cu_2O が還元されたためであると考えられる。したがって、冷却中も電圧印加を保持すれば、酸素イオンは Cu_2O 層から安定化ジルコニア溶射皮膜に移動することができず、 Cu_2O 層は還元されないと考えられる。このことについて確認するために、電圧印加処理を行った後電圧印加したままで試験片を冷却し、アノード側界面部の観察を行った。

Fig. 3. 4に、 $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 溶射皮膜を真空中、1073 Kで20min、印加電圧10Vで通電電流が1000mAに達するまで10Vに保持した後、通電電流を

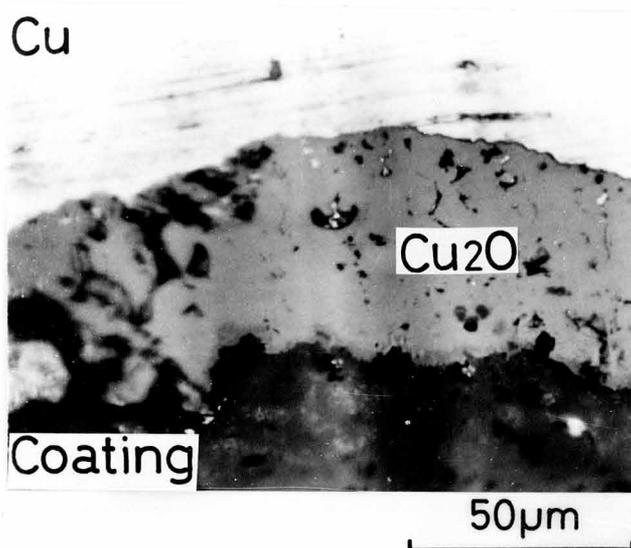


Fig. 4. 4 Microphotograph of anode side interface part of $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ and Cu plate kept electric field on cooling

1000mAで保持し、冷却中も約 550Kまで 1000mAの通電電流を保持した場合の、アノード側界面部の光学顕微鏡写真を示す。この写真から、 Cu_2O 層と ZrO_2 (8wt% Y_2O_3) 溶射皮膜の間でのCu層の生成は認められない。つまり、 Cu_2O 層とジルコニア溶射皮膜の間でのCu層の生成は、冷却中に黒化した安定化ジルコニアにより Cu_2O が還元されたためであることが明らかとなった。

電圧印加処理により、Cu基板と安定化ジルコニア溶射皮膜の界面でZr-Cu層を生成させることによる、皮膜性能の変化について検討するために、 ZrO_2 (24wt% MgO)溶射皮膜の密着強度試験を行った。Fig. 3. 5に、

その結果を示す。溶射したままの場合と比較して、電圧印加処理により引張強度の増加が認められる。電圧印加処理中の通電電気量の増加と共に引張強度が低下する傾向が認められるが、通電電気量 116Cの場合には、溶射したままのものと比較して2倍以上の強度となっている。

以上のように、電圧印加処理により安定化ジルコニア溶射皮膜とCu基板との界面にZr-Cu層を生成させることにより、両者の界面での密着強度の改善が可能である。

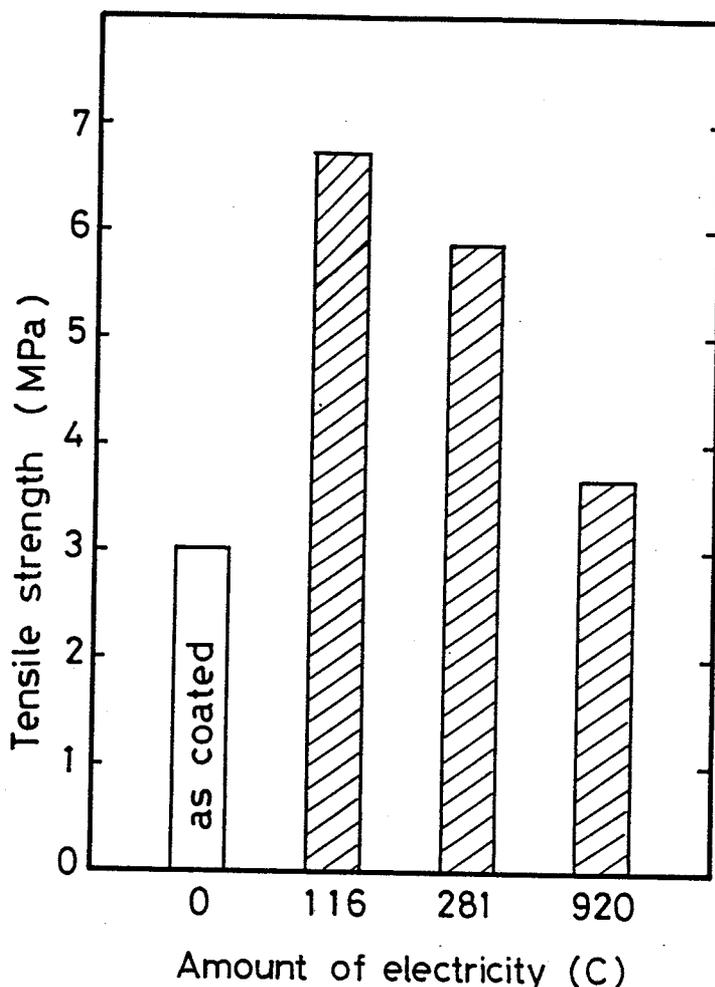


Fig. 4. 5 Effect of electric field treatment on tensile strength of ZrO_2 (24wt%MgO) coating to Cu substrate

4.5 結 言

本章では、安定化ジルコニア溶射皮膜の密着強度を向上させることを目的として、安定化ジルコニア溶射皮膜の電圧印加処理を行った結果について述べた。

得られた結果を要約すれば、以下のとおりである。

- (1) 安定化ジルコニア溶射皮膜とCuは電圧印加処理をすることにより、安定化ジルコニア焼結材の場合と同様にアノード側で Cu_2O 層、カソード側でZr-Cu層を生成する。
- (2) 電圧印加処理により安定化ジルコニア溶射皮膜とCu基板との密着強度の改善が可能である。これは、両者の界面でのZr-Cu層の生成により界面が強化されるためと考えられる。

第5章 電圧印加法による酸化物系超電導体の作成

5.1 緒言

MüllerおよびBednoltzによるLa-Ba-Cu-O系での超電導の発見[22]に始まった高温超電導フィーバーは、ChuらによるY-Ba-Cu-O系での超電導の発見[23]で一つのピークを迎え、現在では多くの大学、研究機関、企業などにおいて基礎・応用両面での研究が精力的に行われている[24]。

Y-Ba-Cu-O系超電導体における超電導相は、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ で示される斜方晶ペロブスカイト型化合物であることが明らかにされている[25]。また、Y-Ba-Cu-O系の超電導特性は酸化物中の酸素量に大きく支配され、化学式 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ におけるXの値が0に近いほど良い超電導特性を示し、Xが0では斜方晶ペロブスカイト構造、Xが1になると正方晶ペロブスカイト構造になるとされている[26]。

本章では、第3章で述べた安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合における、安定化ジルコニア中の酸素の移動に着目し、電圧印加により安定化ジルコニアからY-Ba-Cu-O系酸化物に酸素供給することにより超電導体を作成した結果について述べる。さらに、電圧印加法の利用が有用であることを確認するために、焼結法によりY-Ba-Cu-O系超電導体を作成し、超電導特性におよぼす熱処理の影響について比較検討した。

また、酸化物系超電導体は焼結法の他にスパッタリング法[27]、溶射法[28~32]、液体急冷合金の酸化[33]など各種方法での作成が試みられている。ここでは、容易に酸化物皮膜を作成する方法である溶射法を利用してY-Ba-Cu-O系超電導体皮膜の作成を試みた結果についても述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 酸化物系超電導体の熱処理方法

焼結法による酸化物系超電導体の作成および作成した焼結体の熱処理の手順を

Fig. 5. 1に示す。素材原料として Y_2O_3 （純度 99.99%）、 $BaCO_3$ （化学試薬特級）、 CuO （化学試薬特級）の各粉末を用いた。これらの原料粉末を $YBa_2Cu_3-O_{7-x}$ 組成になるように混合した後大気中、1223K、6hrの条件で仮焼を行った。この仮焼粉末を粉砕した後、冷間プレスを用いて直径10mm、厚さ 1.5mmの円盤状に成型し（重量約0.5g）、大気中、1203K、6hrの条件で焼結した。

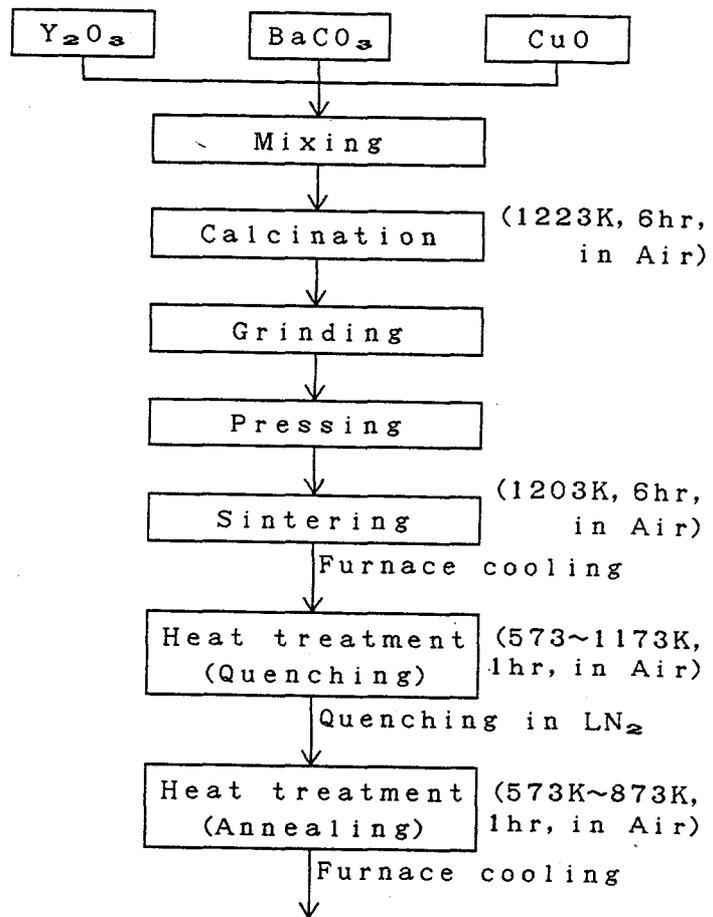


Fig. 5. 1 Experimental procedure for sintering and heat treatment of Y-Ba-Cu-O superconductor

このようにして作成した Y-Ba-Cu-O焼結体を、大気

中で 573K から 1173K の温度で 1hr 保持した後、液体窒素中に投入し急冷した。この各温度からの急冷により作成した急冷試験片を、再び大気中で 573K から 973K の温度で 1hr 保持し、徐冷（炉中冷却）した。

以上のような手順で作成した各試験片の抵抗を、直流四端子法により液体窒素温度まで測定し、超電導特性におよぼす熱処理の影響について検討した。

5.2.2 電圧印加法による酸化物系超電導体の作成方法

試験片として、5.2.1 項で述べた液体窒素中での急冷の段階までの熱処理を行い、超電導特性を示さない焼結体を用いた。この焼結体がアノード側、安定化ジルコニアがカソード側となるように Fig. 5. 2 に示した形状に組立て、2.2 節の Fig. 2. 1 に示した装置中に設置し、大気圧下で電圧印加処理を行った。電

圧印加処理にあたっては、安定化ジルコニアとして厚さ 5mm のイットリア部分安定化ジルコニア (Z201; 京セラ製)、アノード側電極用金属として厚さ 0.5mm の Ag 板を用いた。

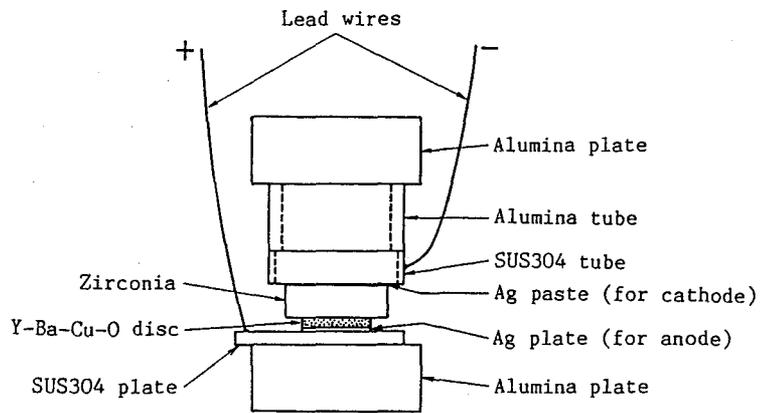


Fig. 5. 2 Assembly for electric field treatment of Y-Ba-Cu-O/zirconia contact body

カソード側の電極は、安定化ジルコニア表面に Ag ペーストを格子状に塗布した上に長径 20mm、短径 10mm、高さ 5mm、肉厚 1mm の SUS304 楕円管を乗せた構造とし、雰囲気中の酸素を安定化ジルコニアのカソード側表面から供給できるようにした。

大気中、加熱速度 50 K/min で加熱し、所定の温度に到達後ただちに所定の直流電圧を印加し、所定時間保持した。冷却速度は 5 K/min とし、冷却中に試験片から安定化ジルコニアへ酸素が移動するのを防ぐために、約 400 K まで電圧印加を続けた。

以上のような手順で作成した試験片の抵抗を、直流四端子法により液体窒素温度まで測定し、超電導特性に対する電圧印加処理の効果について検討した。

5.2.3 溶射法による酸化物系超電導体の作成方法

溶射法としては、大気中でのプラズマ溶射、および低気圧雰囲気中でのプラズマ溶射 (LPC プラズマ溶射: Low Pressure condition Plasma Spraying) を採用した。大気中での溶射においては、溶射プラズマの雰囲気の影響を知るために、プラズマ作動ガスとして、Ar ガスの他により還元性の強い Ar-H₂ 混合ガスも用いた。溶射法による Y-Ba-Cu-O 系超電導体の作成手順を Fig. 5. 3 に示す。

溶射用粉末としては、Y₂O₃ (純度 99.99%)、BaCO₃ (化学試薬特級)、CuO (化学試薬特級) の各粉末を YBa₂Cu₃-O_{7-x} 組成になるように混合した後大気中、1273 K、6hr の条件で仮焼を行い、粉碎、ふるいわけした粒径 74 μm 以下の粉末

を用いた。溶射用粉末として、原料粉末を混合したままのものを使用した場合、原料粉末が微粒であること、混合粉末は凝集して直径数mmの団子状になりやすいことなどのために、溶射ガンへの粉末供給ができず溶射できなかった。そこで、各種仮焼条件で混合粉末を仮焼した結果、上記仮焼条件で溶射可能な粉末を得た。

上記各種溶射法により、厚さ2mm、5mm×50mmのSUS304板上にY-Ba-Cu-O皮膜を作成した。溶射に先立ち、SUS304板の表面をアルミナブラストした。

作成した皮膜をSUS304板からはく離させ、大気中での熱処理を行い、直流四端子法により液体窒素温度までの抵抗測定を行った。

5.3 酸化物系超電導体の超電導特性に対する熱処理の影響

Fig. 5.4に、5.2.1項で述べた方法により作成した焼結Y-Ba-Cu-O系超電導体の抵抗を、直流四端子法により測定した結果を示す。抵抗は280Kでの値を基準とした無次元化抵抗 R_0 ($R_0 \equiv R_T / R_{280K}$)で示してある。この図に認められるように、焼結法により作成した試験片は超電導特性を示し、温度の低下と共に抵抗は徐々に減少し、100K付近から急激な抵抗の減少が始まり、95Kで零抵抗を示している。この値は多くの報告とほぼ同様の値である[24]。Fig. 5.5にこの焼結体のX線回折パターンを示す。この図から、作成したY-Ba-Cu-O焼結

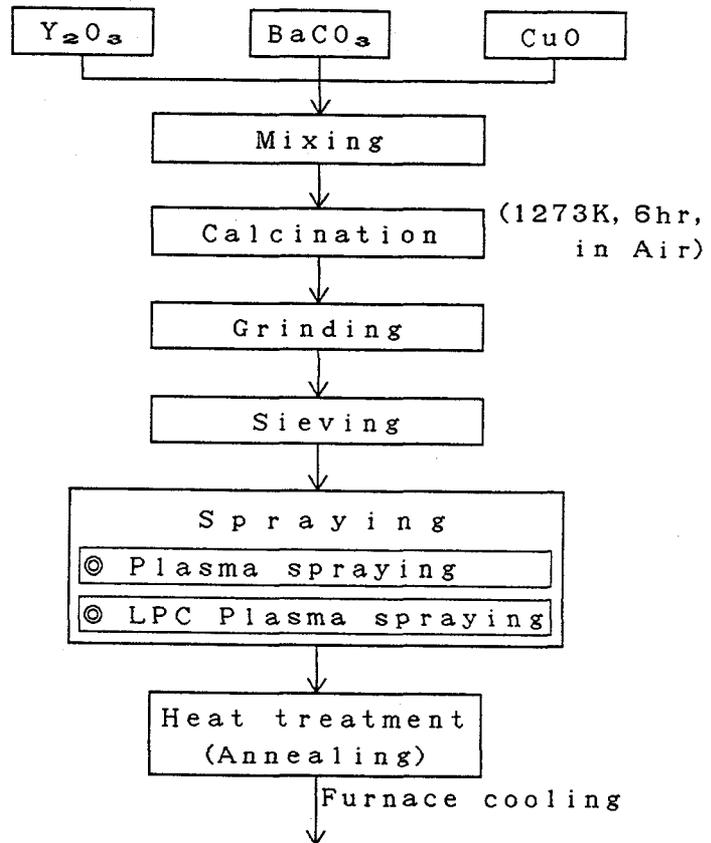


Fig. 5.3 Experimental procedure for spraying and heat treatment of Y-Ba-Cu-O superconductor

体は斜方晶ペロブスカイト構造であることが認められる。

上述のようにして作成した焼結体を大気中、573Kから1173Kの温度で1hr保持し、液体窒素中に投入して急冷した場合の、処理前後での重量変化の測定結果を Fig. 5. 6に示す。

この図から、加熱温度773Kまでは重量変化はほとんど認められないが、それ以上の温度

では温度と共に重量減少が大きくなっているのが認められる。1173Kから急冷した場合の重量減少は約1.7%であり、化学式 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ における、 $X=1.5$ の変化に相当する。

Fig. 5. 7からFig. 5. 9に573K、1073Kおよび773Kから急冷した試験片の

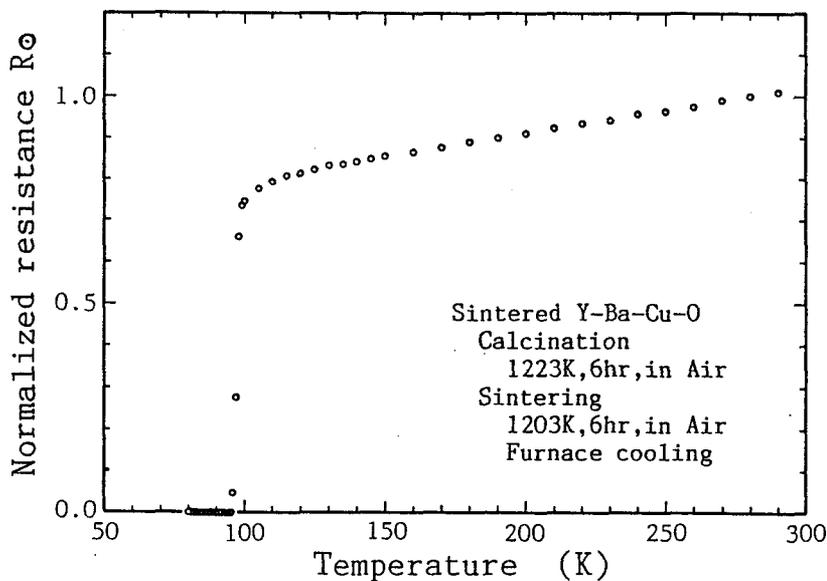


Fig. 5. 4 Temperature dependence of resistance for as sintered Y-Ba-Cu-O

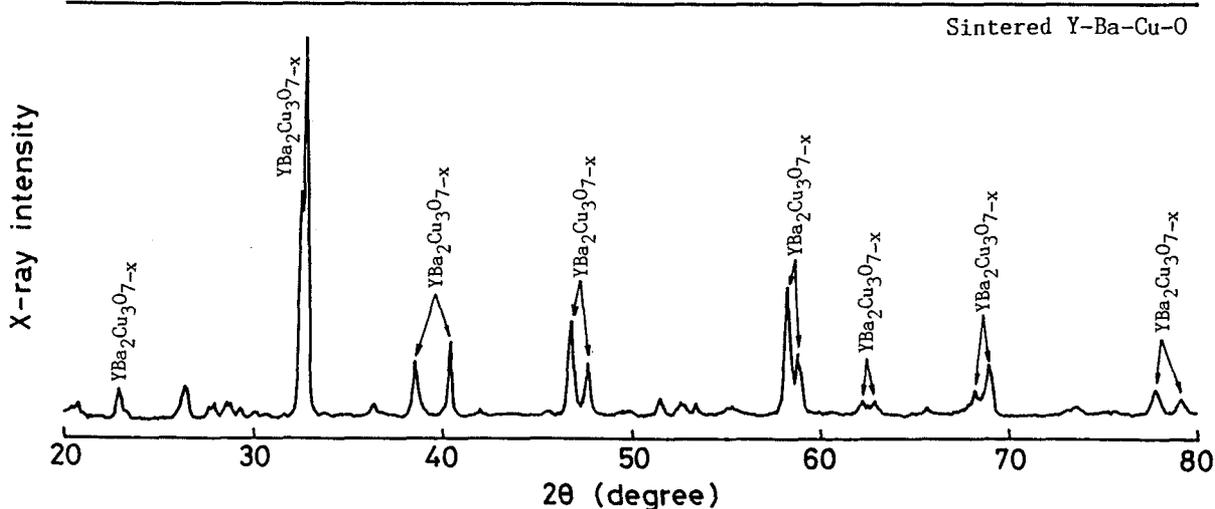


Fig. 5. 5 X-ray diffraction pattern of as sintered Y-Ba-Cu-O

抵抗を測定した結果を示す。573Kから急冷した場合、Fig. 5. 4に示した焼結したままのものからの変化は認められず、94Kで零抵抗を示している (Fig. 5. 7)。1073Kから急冷したものは、液体窒素温度まで温度の低下と共に抵抗が上昇するのが認められる (Fig. 5. 8)。斜方晶ペロブスカイトは温度の低下と共に抵抗が減少する金属的な温度-抵抗特性を示し、正方晶ペロブスカイトは温度の低下と共に抵抗が上昇する半導体的な温度-抵抗特性を示すとされており[34]、1073Kから急冷した場合、正方晶ペロブスカイト構造であると考えられる。773Kから急冷した場合、573Kから急冷したものと1073Kから急冷したものの中間的な温度-抵抗特性を示し

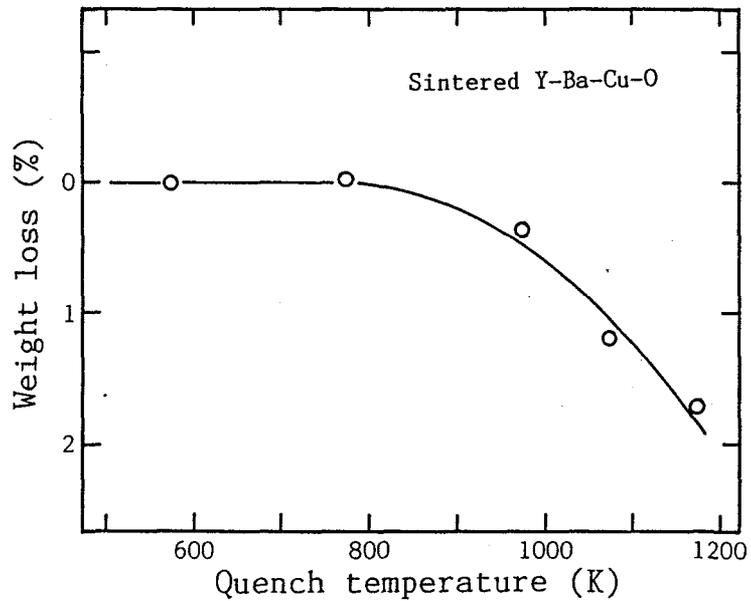


Fig. 5. 6 Weight loss of sintered Y-Ba-Cu-O quenched in LN₂ from various temperature (after heat treatment for 1hr in Air)

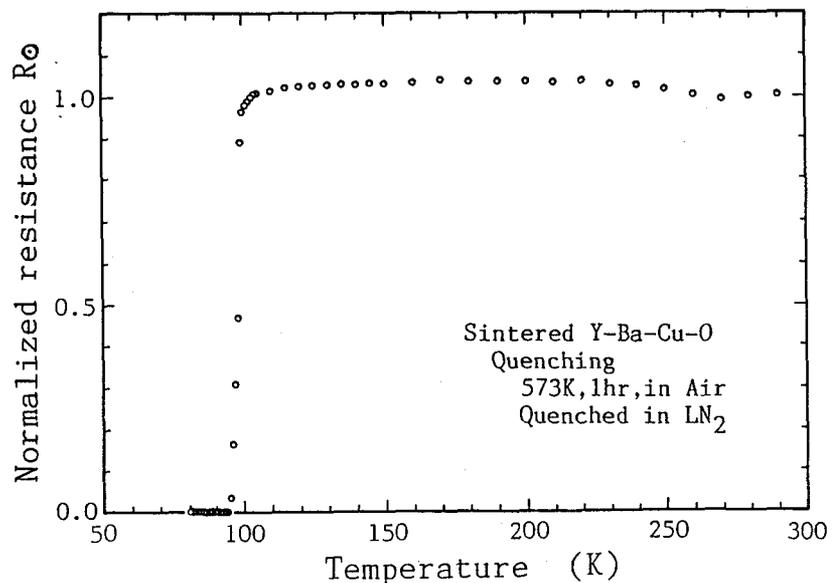


Fig. 5. 7 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O quenched in LN₂ from 573K

ており、約 100K まで温度の低下と共に抵抗が上昇し、100K 付近から急激な抵抗減少を示すが、零抵抗には至らず 95K 以下ではほぼ一定の抵抗値を示している (Fig. 5. 9)。これは、773K という温度が斜方晶ペロブスカイトから正方晶ペロブスカイトへの相変化の過渡的な状態にあたり、両相が混在しているためであると考えられる。 Fig. 5.10 に 1073K から急冷した試験片の X 線回折パターンを示す。1073K から急冷した場合、焼結したままのものでは 2 本に分離している 33° 付近のピークの分離が認められず、正方晶ペロブスカイト構造であると考えられる。

Fig. 5.11 に 773K から 1173K の温度から液体窒素中で急冷した Y-Ba-Cu-O 焼結体を、

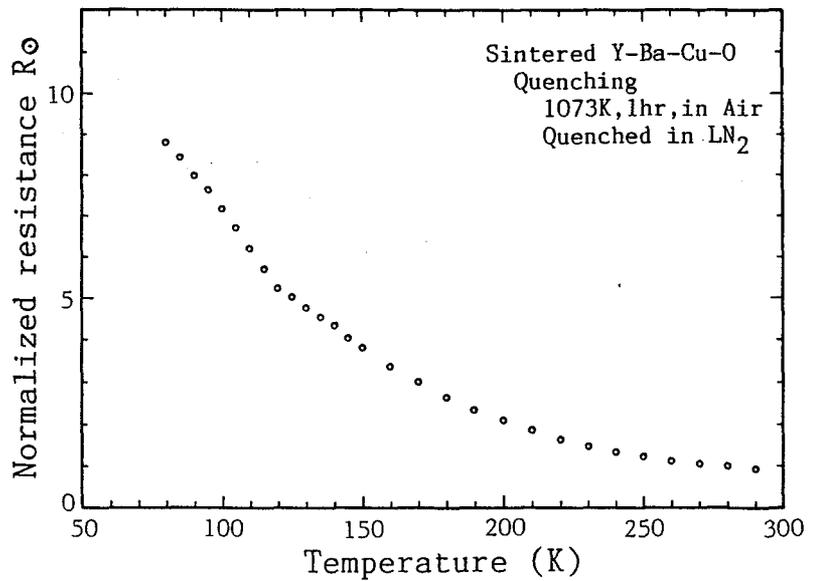


Fig. 5. 8 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O quenched in LN₂ from 1073K

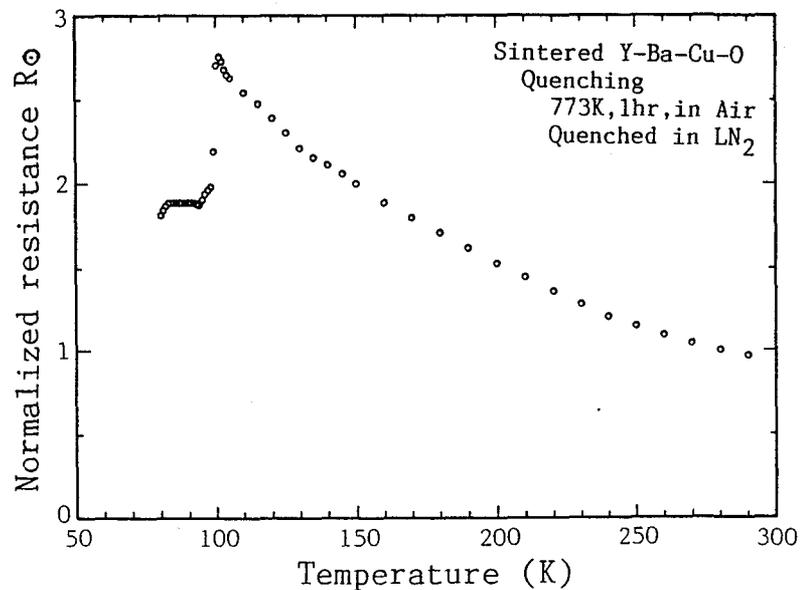


Fig. 5. 9 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O quenched in LN₂ from 773K

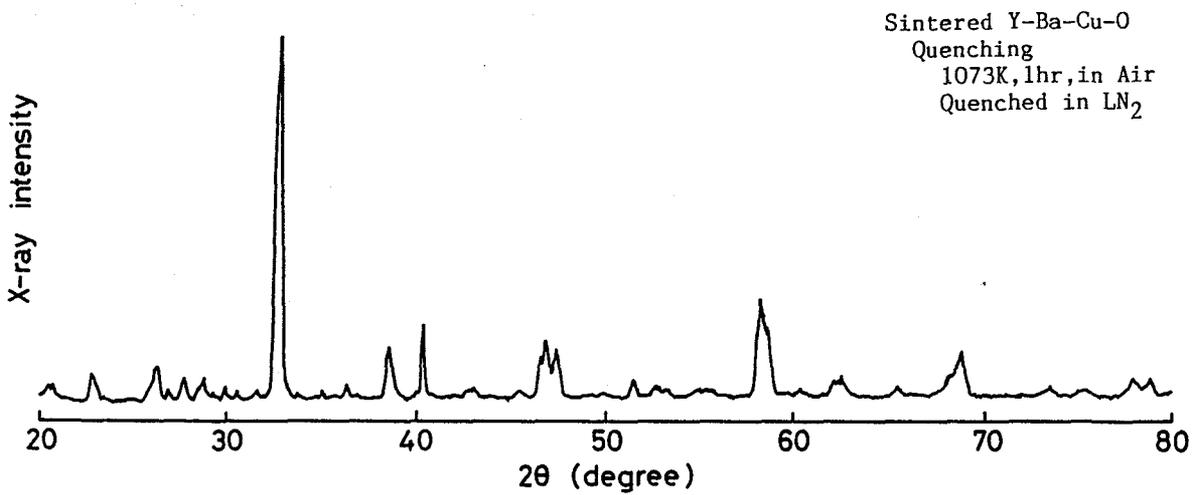


Fig. 5.10 X-ray diffraction pattern of sintered Y-Ba-Cu-O quenched in LN₂ from 1073K

大気中、533Kから873Kの温度で1hr保持し、炉中で徐冷した場合の重量変化を示す。この図から、加熱温度の上昇と共に重量の増加が認められ、加熱温度773K以上ではほぼ一定の値になっている。773Kから急冷した試験片は徐冷による重量変化がほとんど認められず、Fig. 5. 6に示したように、773Kから急冷した場合にも焼結したままのものから重量

はほとんど変化していないことから、急冷したままの状態ではほぼ飽和量の酸素を有していると考えられる。Fig. 5.11および Fig. 5. 6から、773K以上への加熱、徐冷により重量は液体窒素中での急冷以前の値に戻っているのが認められる。Fig. 5.12に、大気中、773Kで1hr加熱し、

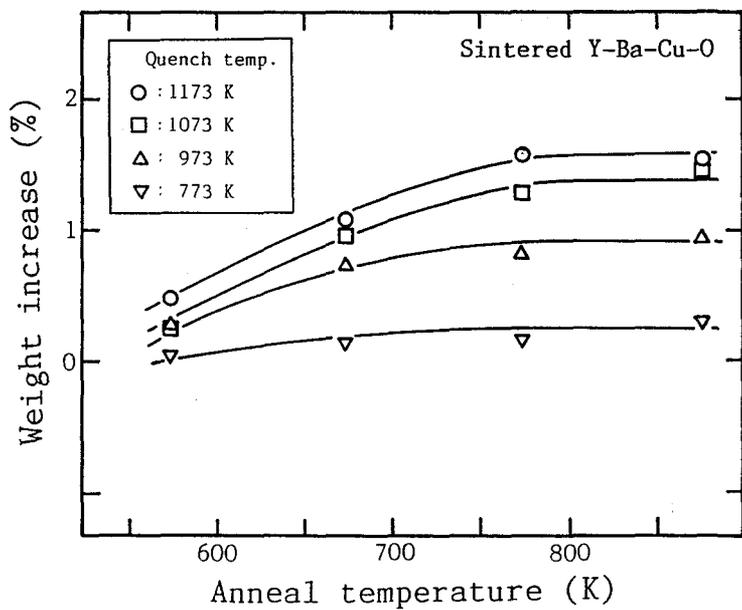


Fig. 5.11 Weight increase of sintered Y-Ba-Cu-O annealed at various temperature for 1hr in Air (furnace cooled)

炉中冷却した試験片の抵抗測定結果を示す。

この図から、Y-Ba-Cu-O焼結体は773Kでのアニールにより超電導特性を回復し、92Kで零抵抗を示しているのが認められる。Fig. 5.13に、大気中673K

で1hr加熱し、炉中冷却した場合の抵抗測定結果を示す。この図から、1173Kから液体窒素中で急冷したY-Ba-Cu-O焼結体は、673K

でのアニールでは超電導特性を回復せず、半導体的な特性を示しているのが認められる。同様に、673K以下の

温度でのアニールでは超電導特性を回復しないのが認められた。Fig. 5.14に、1173Kから液体窒素中で急冷したY-Ba-Cu-O焼結体を773Kでアニールし、超電導特性を回復した試験片のX線回折パターンを示す。Fig. 5.

同様に、673K以下の温度でのアニールでは超電導特性を回復しないのが認められた。

Fig. 5.14に、1173Kから液体窒素中で急冷したY-Ba-Cu-O焼結体を773Kでアニールし、超電導特性を回復した試験片のX線回折パターンを示す。Fig. 5.

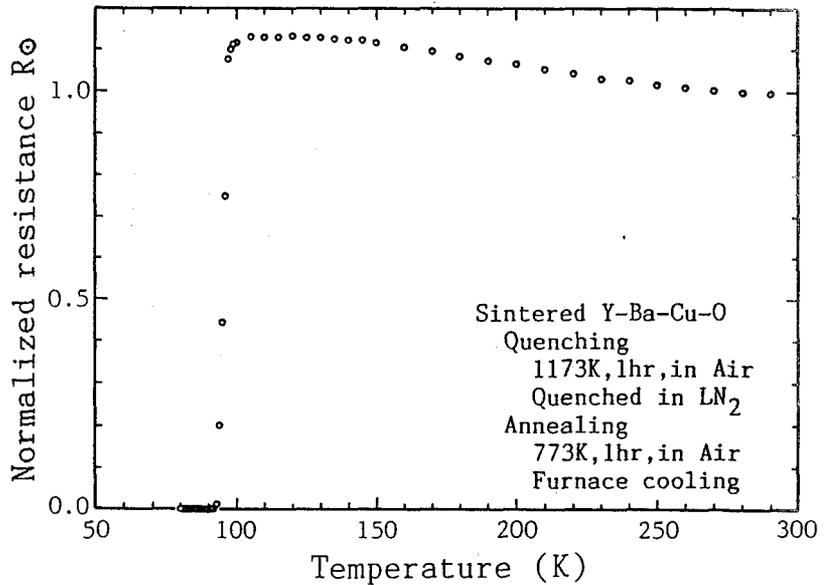


Fig. 5.12 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O annealed at 773K

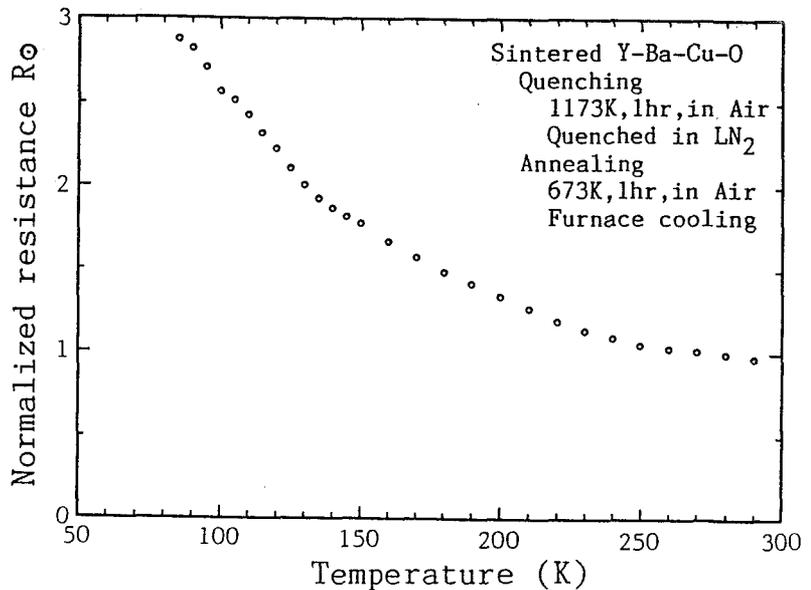


Fig. 5.13 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O annealed at 673K

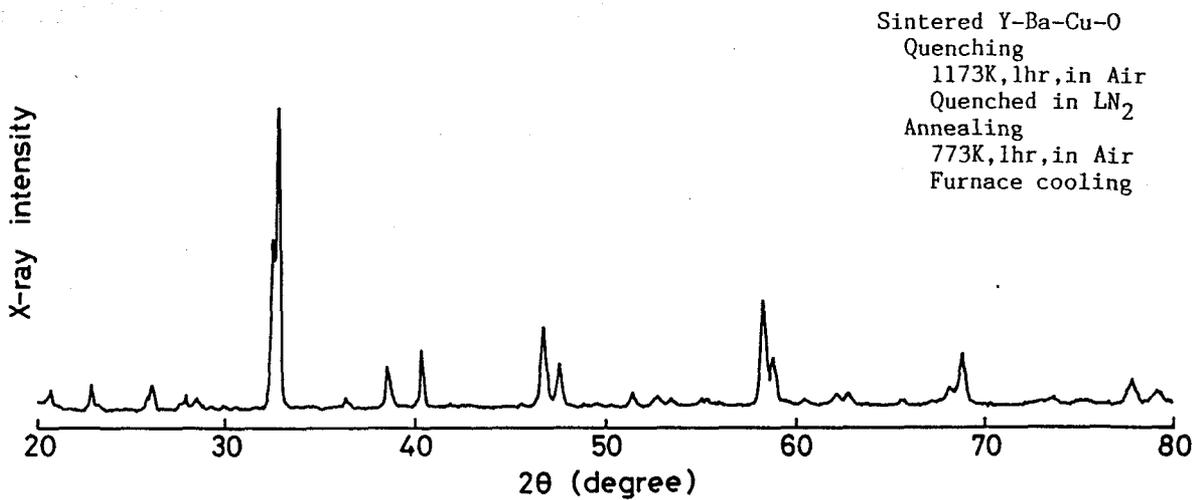


Fig. 5.14 X-ray diffraction pattern of sintered Y-Ba-Cu-O annealed at 773K

5 および Fig. 5.10と比較すれば、33° 付近のピークが分離しているのが認められ、液体窒素中への急冷により正方晶ペロブスカイト構造になっていたものが、大気中、773Kでのアニールにより斜方晶ペロブスカイト構造を回復したことが認められる。

以上の結果から、焼結法により作成した Y-Ba-Cu-O系超電導体は、液体窒素中への急冷により超電導特性が変化することが明らかとなった。すなわち、573Kからの急冷では超電導体のままであるが、急冷温度の上昇と共に次第に超電導特性を失い、1073K以上からの急冷では完全に超電導特性が消失し、その構造は正方晶ペロブスカイト構造となる。さらに、液体窒素中での急冷により超電導特性を失った Y-Ba-Cu-O焼結体は、大気中でのアニールにより斜方晶ペロブスカイト構造となり超電導特性を回復するが、そのためには 773K以上の加熱が必要であり、673K以下の温度でのアニールでは超電導特性を回復しないことが明らかとなった。

5.4 電圧印加法による酸化物系超電導体の作成

5.3節では、焼結法により作成した Y-Ba-Cu-O系超電導体は、1073K以上の温度からの液体窒素中への急冷により超電導特性を失い、超電導特性は 673K以下の温度でのアニールでは回復しないことを明らかにした。本節では、液体窒素

中での急冷により超電導特性を失った Y-Ba-Cu-O焼結体に対し、電圧印加した安定化ジルコニアからの酸素供給による超電導特性の回復を試みた結果について述べる。

第3章で述べたように、安定化ジルコニアは酸素イオン電導体であり、電圧印加により酸素イオンがカソード側からアノード側に移動する。この安定化ジルコニアから Y-Ba-Cu-O焼結体に酸素イオンを供給できるように Fig. 5. 2に示したように組立て、電圧印加処理を行った。安定化ジルコニアとしては、低温までイオン電導特性の良好な Y_2O_3 部分安定化ジルコニアを、電極用金属としては、Y-Ba-Cu-O系超電導体に対して安定と考えられるAgを用いた。

Fig. 5.15に、1173Kから液体窒素中で急冷し超電導特性を失った Y-Ba-Cu-O焼結体を、大気中、673K、印加電圧 500V、通電電流100mA、処理時間 1hrの条件で電圧印加処理した場合の抵抗測定結果を示す。この図から、約 100Kまで半導体的な特性を示し、温度の低下と共に抵抗が上昇するが、約 100Kから抵抗が急激に減少するのが認められる。しかしながら、抵抗は完全には零にならず、室温抵抗の約15%となっている。Fig. 5.13に示したように、673でのアニールでは超電導特性は回復

しておらず、電圧印加処理が効果があるのが認められる。なお、印加電圧および通電電流は時間的に変化し、その特性は第3章 Fig. 3. 2と同様の特性であり、所定電流に到達するのに 10min程度必要である。

通電電流100mAでは、零抵抗は示さず Fig. 5. 9に示した 773Kから液体窒素中に急冷し

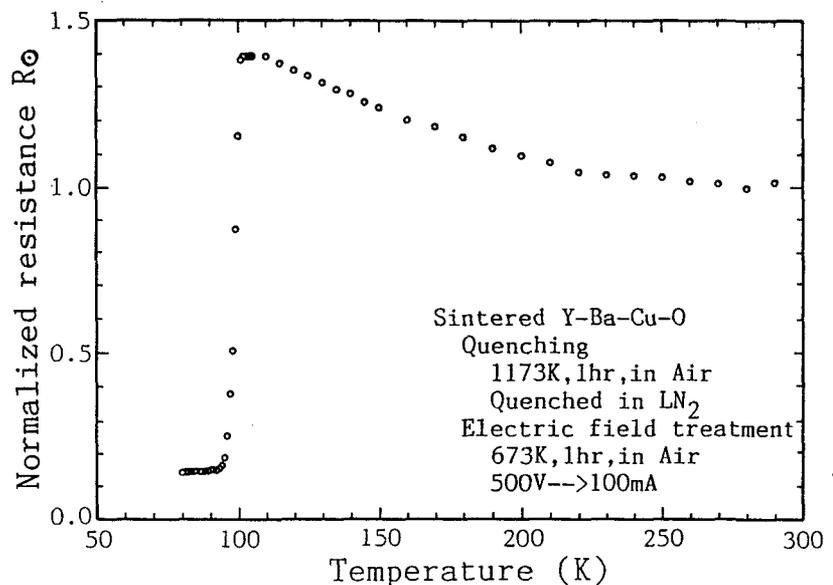


Fig. 5.15 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O electric field treated at 673K

た場合と同様に部分的に超電導層が存在しているものと考えられる。そこで、Y-Ba-Cu-O焼結体により多くの酸素イオンを供給することを目的として、通電電流を500mAとして電圧印加処理を行った。

Fig. 5.16 に、その結果を示す。大気中、673K、印加電圧 500V、通電電流500mA、処理時間 1hrの条件で電圧印加処理したY-Ba

-Cu-O 焼結体は、約90Kまで金属的な温度-抵抗特性を示し、90Kから急激に抵抗が減少し87Kで零抵抗を示している。このように、電圧印加処理により低温での超電導特性の回復が可能である。

電圧印加処理実験における問題点として、通電による被処理体のジュール加熱が考えられる。実際には、第2章 Fig. 2. 1に示した装置を用いており、被処理体自身の発熱が大きくなれば、抵抗発熱体による加熱が抑えられ被処理体の温度は時間的にほとんど変化しないものと考えられる。しかしながら、印加電圧 500V、通電電流500mAの処理条件では瞬間的に 250Wの電力が加わることとなり、ジュール加熱による瞬間的な被処理体の温度上昇の問題を無視することはできない。そこで、電圧印加の極正を逆方向、すなわち、安定化ジルコニアがアノード、Y-Ba-Cu-O焼結体がカソードとなるようにして電圧印加処理を行い、被処理体自身の発熱について検討した。

Fig. 5.17に通電方向を逆にして、大気中、673K、印加電圧 500V、通電電流500mA、処理時間 1hrの条件で電圧印加処理した Y-Ba-Cu-O焼結体の抵抗測定結果を示す。この電圧印加処理条件は、通電方向以外は Fig. 5.16に示したもの

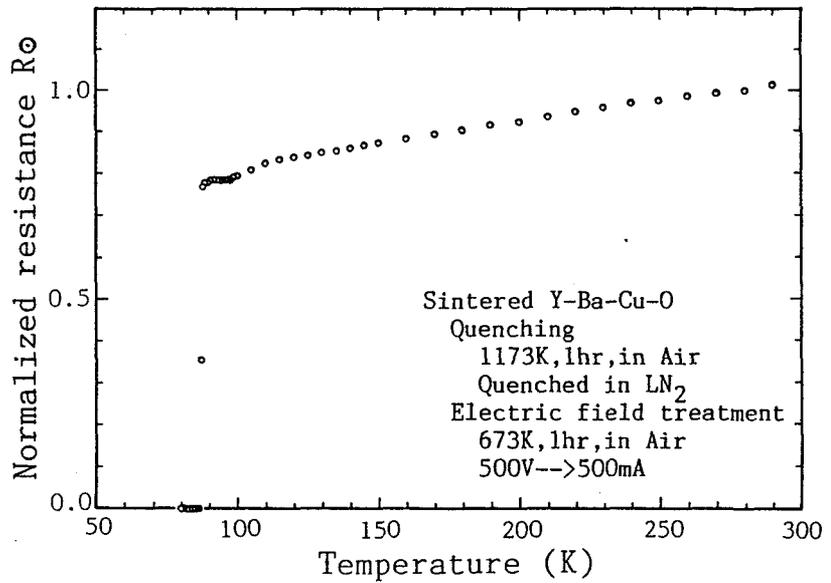


Fig. 5.16 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O electric field treated at 673K

と同じである。両者は共に瞬間的に 250W の電力が加わることとなり、電圧印加処理中の両者の温度履歴は同じであると考えられる。Fig. 5.16 に示したように、安定化ジルコニアがカソード、Y-Ba-Cu-O 焼結体がアノードとなるように電圧印加処理を行ったものが超電導特性を示すのに対し、Fig. 5.17 に示したように、逆方向に電

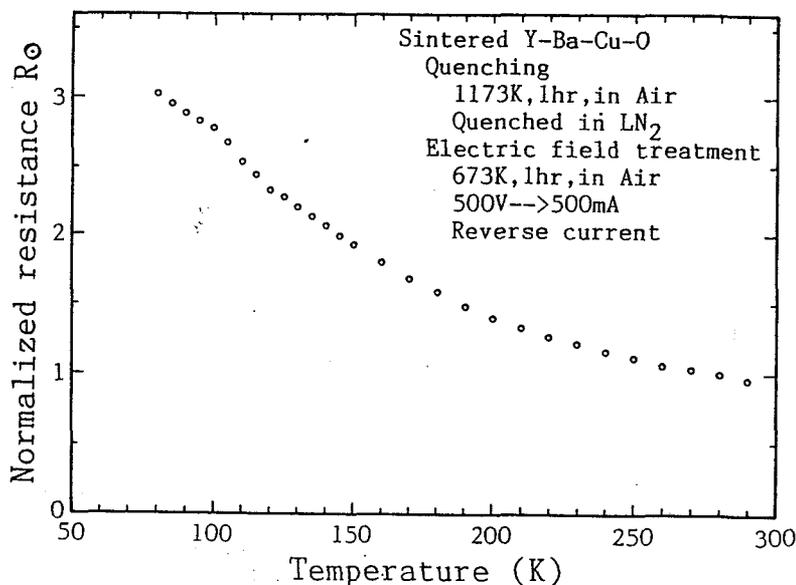


Fig. 5.17 Temperature dependence of resistance for sintered Y-Ba-Cu-O electric field treated at 673K by reverse current

圧印加を行ったものは半導体的な温度-抵抗特性を示し、超電導特性を示さない。すなわち、本実験においては電圧印加による被処理体自身のジュール発熱の超電導特性発現に対する効果はなく、Fig. 5.15 および Fig. 5.16 に示した Y-Ba-Cu-O 焼結体の超電導特性の発現は、電圧印加処理による安定化ジルコニアから Y-Ba-Cu-O 焼結体への酸素イオン供給の効果によるものと考えられる。

また、厚さ 5mm のイットリア部分安定化ジルコニアを用いた場合 673K 以下の温度、例えば 623K では印加電圧 500V において数 mA 以下の電流しか流れず、1173K から液体窒素中へ急冷した Y-Ba-Cu-O 焼結体に対して超電導特性を発現させることはできなかった。印加電圧をより大きくする、あるいは低温での酸素イオン電導性のより良い酸素イオン電導体を使用することにより、より低温での電圧印加処理による超電導特性の発現が可能であると考えられる。

以上の結果から、Y-Ba-Cu-O 系超電導体に対し安定化ジルコニアから酸素イオンを供給する電圧印加処理により、大気中でのアニール処理と比較して、より低温での処理により超電導特性の発現が可能である。

5.5 溶射法による酸化物系超電導体の作成

5.5.1 Y-Ba-Cu-O 系溶射皮膜の作成

5.3節および5.4節では、Y-Ba-Cu-O焼結体を用いた超電導特性に対する各種熱処理の効果および、電圧印加法による超電導体の作成について述べた。本節では、簡便に金属あるいはセラミックスの皮膜を作成する方法である溶射法を用いて、Y-Ba-Cu-O系超電導体の作成を試みた結果について述べる。

Fig. 5.18に、大気中のプラズマ溶射により作成したY-Ba-Cu-O皮膜の外観写真を示す。溶射皮膜は黒色を呈しており、溶射前にブラスト処理したSUS304基板表面に有機系の離型剤を塗布することにより、Fig. 5.18(b)のように容易に基板からはく離させることができる。

本実験で用いた溶射用Y-Cu-Ba-O粉末は、前述のように Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO の各粉末を $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 組成

になるように混合した後大気中、1273K、6hrの条件で仮焼を行い、粉碎、ふるいわけした粒径 $74\mu m$ 以下の粉末である。この粉末の、X線回折パターンをFig. 5.19に示す。この図から、この粉末は多量の未反応の $BaCO_3$ および CuO が残存しており、 Y_2O_3 は残存していないのが認められる。反応生成物として $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の他に $Cu_2Y_2O_5$ が生成し、未同定のピークが存在しているのが認められる。原料が残存しているのは、高温では $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ は解離しやすいこと[35]、一回あたりの仮焼量が100gから200gと多く充分には酸素が供給されなかったことなどが原因

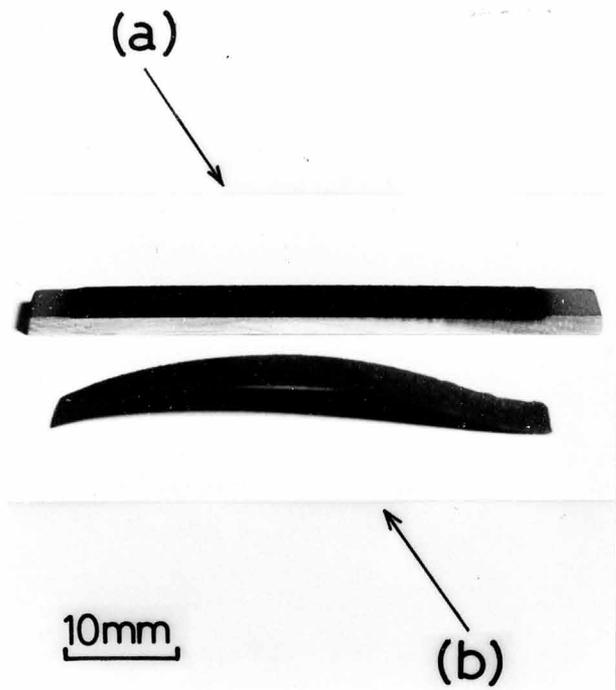


Fig. 5.18 Appearance of (a) as sprayed Y-Ba-Cu-O coating on SUS304 substrate and (b) separated coating

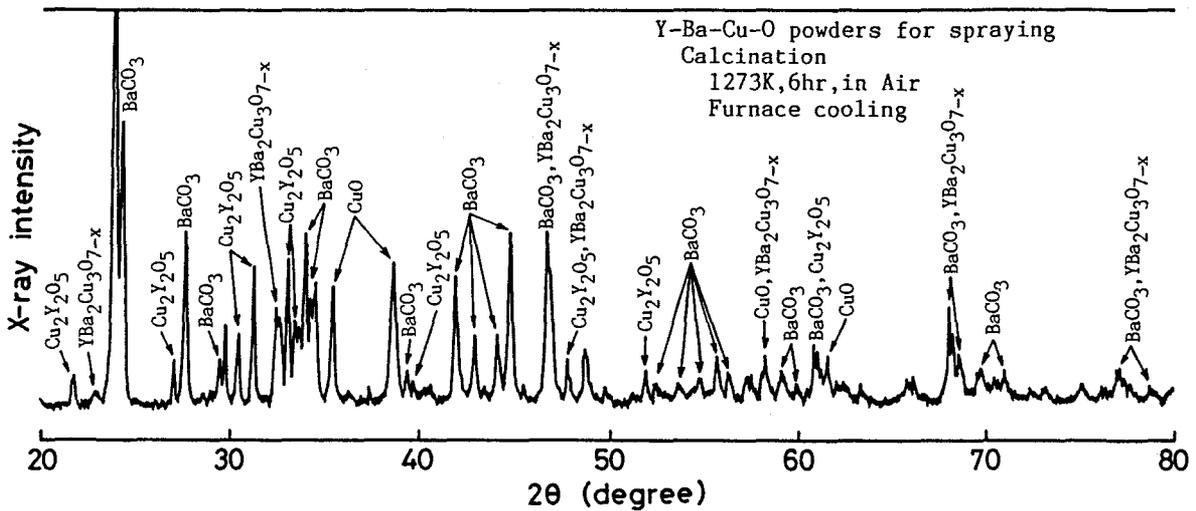


Fig. 5.19 X-ray diffraction pattern of as calcined Y-Ba-Cu-O powders used for spraying

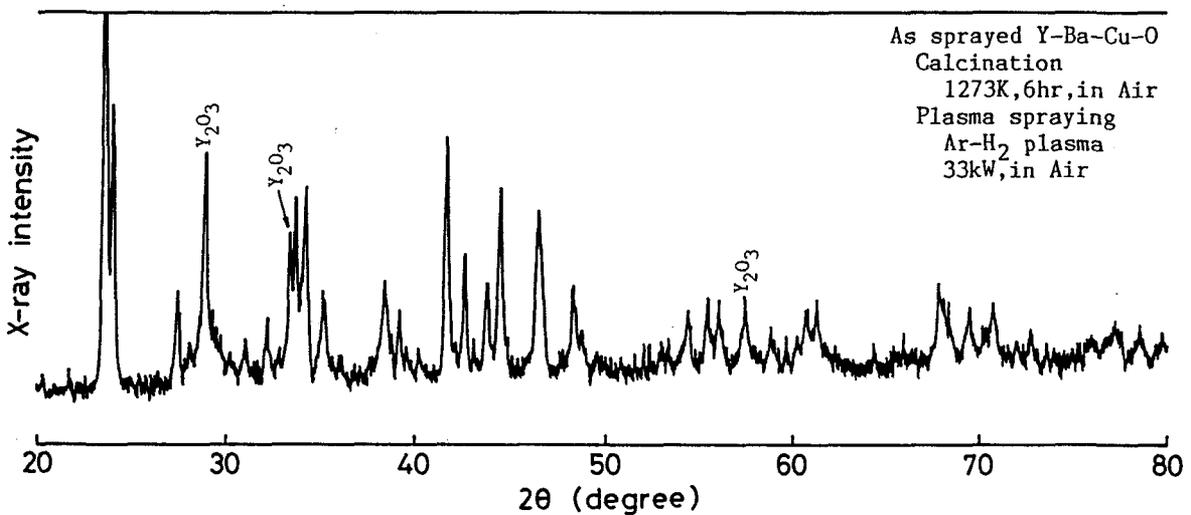


Fig. 5.20 X-ray diffraction pattern of as plasma sprayed Y-Ba-Cu-O coating sprayed in Air by Ar-H₂ plasma

であると考えられる。しかしながら、この仮焼条件で作成した粉末が溶射ガンへの粉末供給が最も良好であったことから、この条件で作成した粉末を溶射に用いた。

大気中でのプラズマ溶射により作成した Y-Ba-Cu-O皮膜は、プラズマ作動ガスとしてArガス、Ar-H₂混合ガスを使用した場合共に黒色を呈している。 Fig. 5.20に大気中でプラズマ作動ガスとしてAr-H₂混合ガスを用いて作製した Y-Ba-Cu-O皮膜表面の X線回折パターンを示す。この図から、皮膜表面ではいくつかの未

同定の小さなピークの他は原料である $BaCO_3$ 、 CuO および Y_2O_3 のピークであり、溶射前の粉末で生成が確認された $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ および $Cu_2Y_2O_5$ の存在は認められない。これは、溶射プラズマが非常に高温であるために、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ および $Cu_2Y_2O_5$ が解離する方向に反応が進んだためであると考えられる。このことは、溶射前の粉末では消失していた Y_2O_3 のピークが溶射後の皮膜表面には認められることから支持される。プラズマ作動ガスとしてArガスを用いた場合とAr-H₂混合ガスを用いた場合での、Y-Ba-Cu-O溶射皮膜表面のX線回折パターンの差異はほとんど認められなかった。溶射したままのY-Ba-Cu-O皮膜は非常に大きな電気抵抗を示し、超電導特性は示さなかった。

Fig. 5.21に、LPCプラズマ溶射により作成したY-Ba-Cu-O皮膜表面のX線回折パターンを示す。プラズマ作動ガスとしてはAr-H₂混合ガスを用い、溶射チャンバー内は100TorrのAr雰囲気とした。LPCプラズマ溶射により作成したY-Ba-Cu-O皮膜は赤紫色を呈しており、そのX線パターンには大気中でのプラズマ溶射の場合には認められない、Fig. 5.21中にXで示した未同定のピークが認められた。これは、Fig. 5.22に示したY-Ba-Cu-O粉末を真空炉中で熱処理した場合のX線回折パターンにみられるピークと同じものである。Y-Ba-Cu-O粉末を真空炉中で熱処理した場合にも、処理後の粉末はLPCプラズマ溶射により作成したY-Ba-Cu-O皮膜表面と同様の赤紫色を呈していた。つまり、LPCプラズマ溶射により作成したY-Ba-Cu-O皮膜は、大気中でのプラズマ溶射からさらに

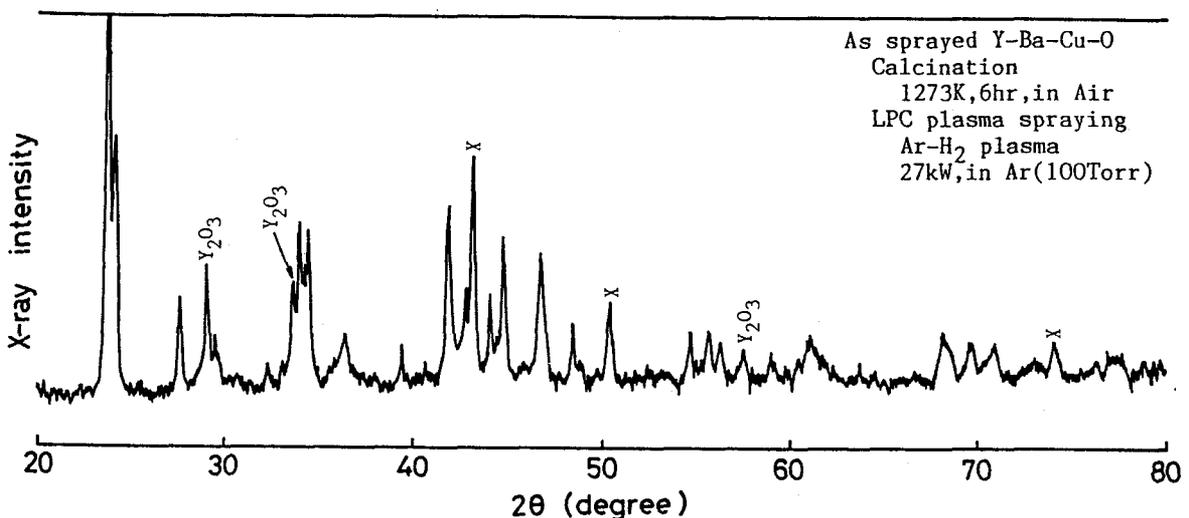


Fig. 5.21 X-ray diffraction pattern of as LPC plasma sprayed Y-Ba-Cu-O coating sprayed in Ar(100Torr) by Ar-H₂ plasma

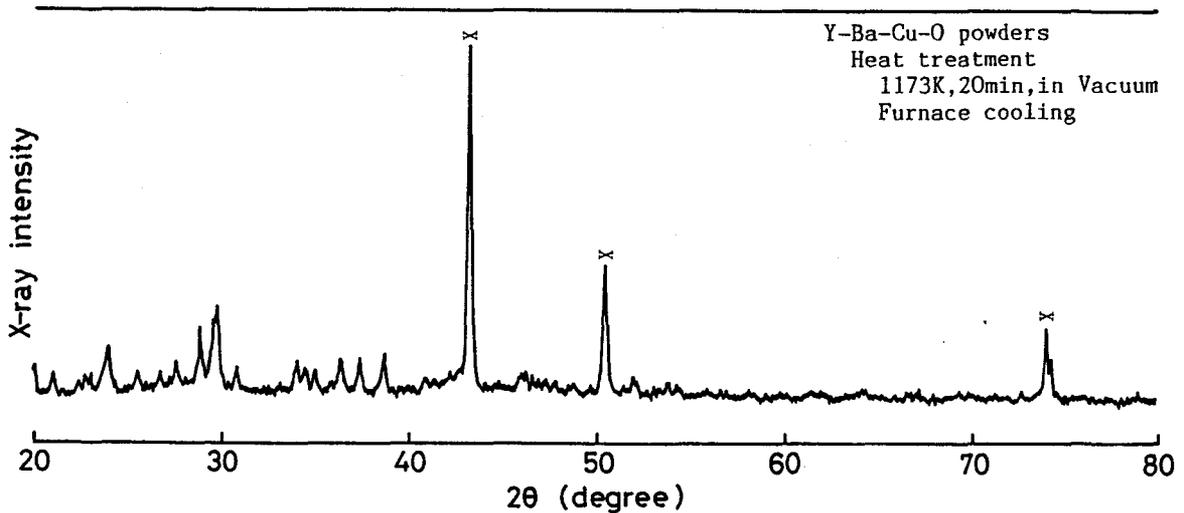


Fig. 5.22 X-ray diffraction pattern of vacuum heated Y-Ba-Cu-O powders heated at 1173K for 20min

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ および $Cu_2Y_2O_5$ が解離する方向に反応が進んだ状態であると考えられる。この溶射したままの Y-Ba-Cu-O 皮膜は、大気中でのプラズマ溶射で作成した場合と同様に非常に大きな電気抵抗を示し、超電導特性は示さなかった。

以上の結果から、本実験の溶射条件ではプラズマ溶射したままの Y-Ba-Cu-O 皮膜は非常に大きな電気抵抗を示し、超電導特性は示さないことが認められた。これは、溶射プラズマが非常に高温であるために、超電導相である $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ が解離する方向への反応が進行するためであると考えられる。また、大気中でのプラズマ溶射と比較して、より還元性の強い LPC プラズマ溶射により作成した Y-Ba-Cu-O 皮膜では、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の分解する方向への反応がより進んだ状態となる。しかしながら、Fig. 5.18 に示したように溶射法により容易に Y-Ba-Cu-O 皮膜を作成することが可能である。そこで、溶射法により作成した Y-Ba-Cu-O 皮膜に超電導特性を発現させることを目的として、Y-Ba-Cu-O 溶射皮膜の大気中での熱処理を試みた結果について次節で述べる。

5.5.2 Y-Ba-Cu-O 系溶射皮膜の熱処理による超電導特性の発現

5.5.1 節で述べたように、溶射したままの Y-Ba-Cu-O 皮膜は非常に大きな電気抵抗を示し、超電導特性は示さなかった。そこで、溶射法により作成した Y-Ba-Cu-O 皮膜に超電導特性を発現させることを目的として、SUS304 基板か

らはく離させた Y-Ba-Cu-O 溶射皮膜の大気中での熱処理を行い、液体窒素温度までの抵抗変化を測定した。

Fig. 5.23 から Fig. 5.25 に、それぞれ、プラズマ作動ガスとして Ar ガスを用いて大気中でのプラズマ溶射により作成した Y-Ba-Cu-O 皮膜、プラズマ作動ガスとして Ar-H₂ 混合ガスを用いて大気中でのプラズマ溶射により作成した Y-Ba-Cu-O 皮膜、プラズマ作動ガスとして Ar-H₂ 混合ガスを用いて LPC プラズマ溶射により作成した Y-Ba-Cu-O 皮膜を、大気中でアニールした場合の抵抗測定結果を示す。これらの図から、熱処理による超電導特性の発現が認められる。5.5.1 節で述べたように、溶射したままの Y-Ba-Cu-O 溶射皮膜では、大気中でのプラズマ溶

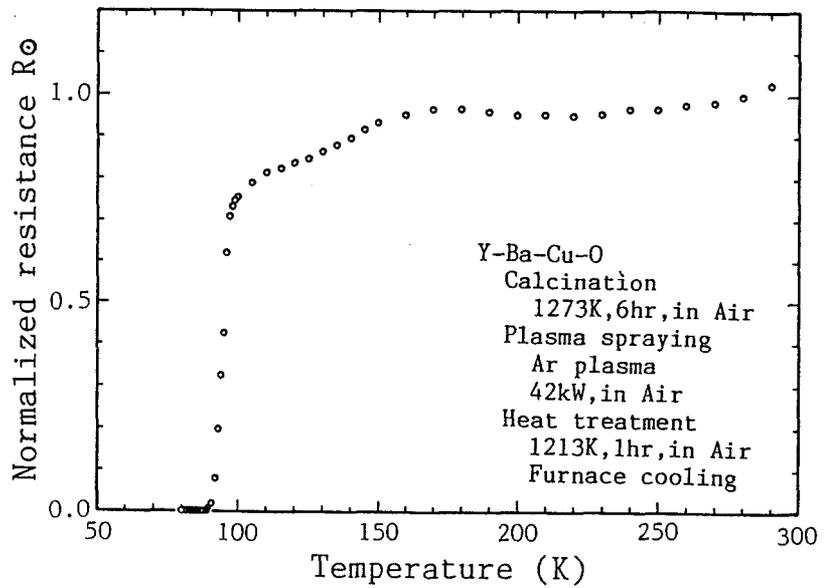


Fig. 5.23 Temperature dependence of resistance for plasma sprayed Y-Ba-Cu-O by Ar-H₂ plasma in Air, after heat treatment at 1213K for 1hr in Air

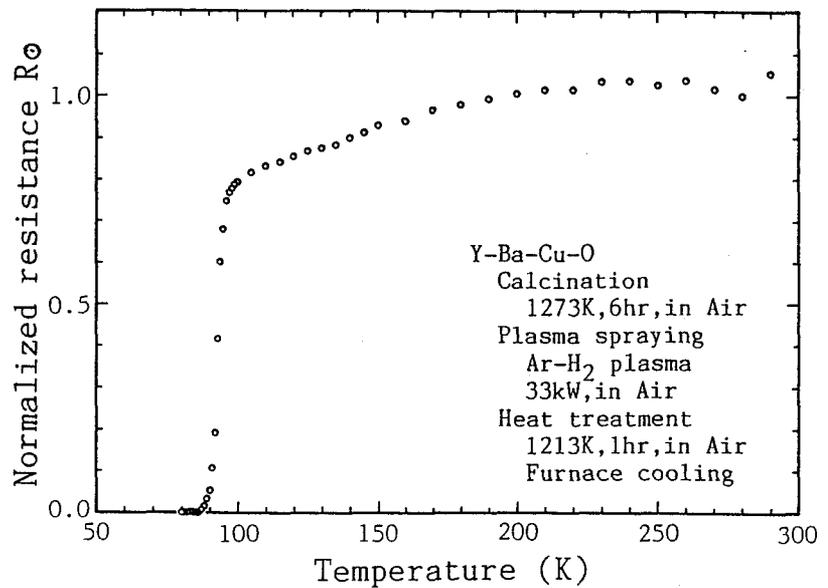


Fig. 5.24 Temperature dependence of resistance for plasma sprayed Y-Ba-Cu-O by Ar plasma in Air, after heat treatment at 1213K for 1hr in Air

射により作成したものと、より還元性の強い LPC プラズマ溶射により作成したものの皮膜表面の X 線回折パターンに差異が認められたが、両者共に大気中でのアニールにより超電導特性を発現させることが可能である。大気中でのプラズマ溶射および LPC プラズマ溶射により作成した Y-Ba-Cu-O 皮膜は、アニール温度 1200K 前後で

数十 min から数 hr 保持した後、炉中冷却することにより超電導特性を発現することが確認された。

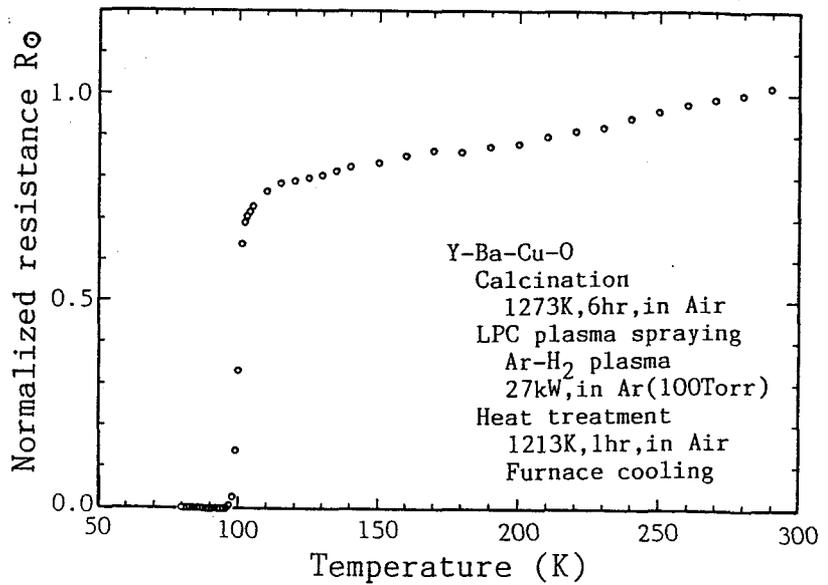


Fig. 5.25 Temperature dependence of resistance for LPC plasma sprayed Y-Ba-Cu-O by Ar-H₂ plasma in Ar(100Torr), after heat treatment at 1223K for 3hr in Air

Fig. 5.26に、大気中でのアニールにより超電導特性を発現した Y-Ba-Cu-O 溶

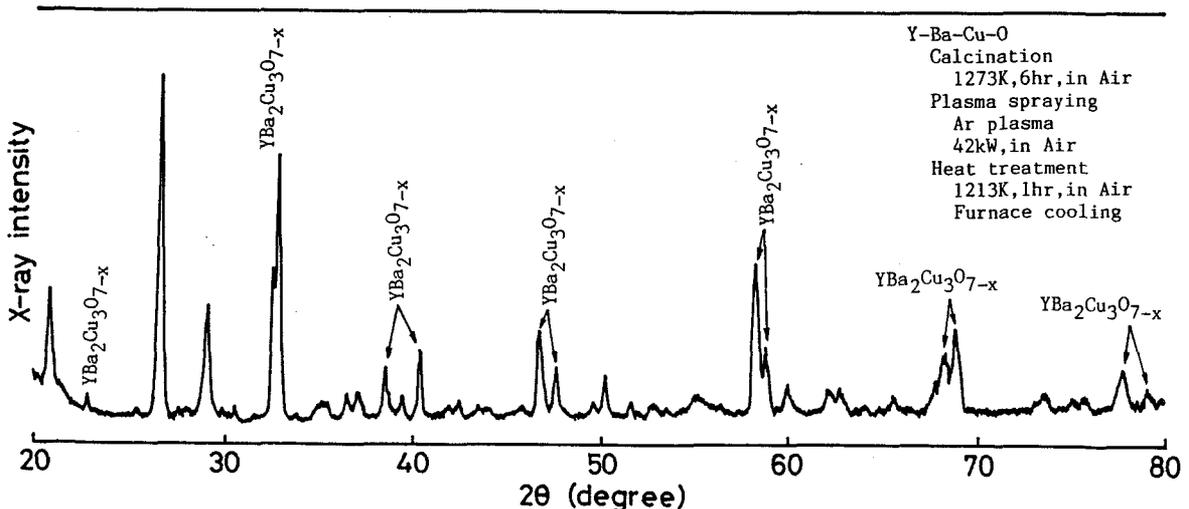


Fig. 5.26 X-ray diffraction pattern of plasma sprayed Y-Ba-Cu-O coating sprayed in Air by Ar plasma, after heat treatment at 1213K for 1hr in Air

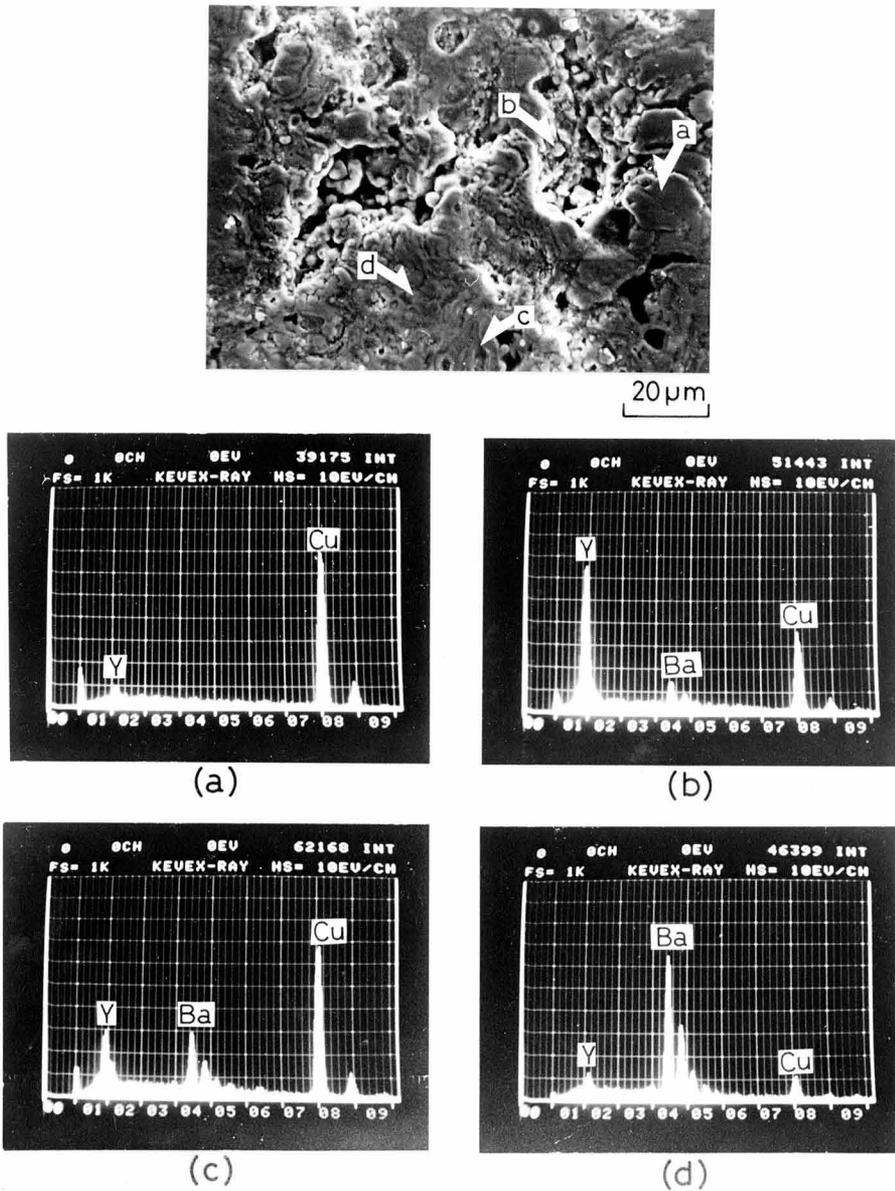


Fig. 5.27 SEM microphotograph and EDX element analysis results of cross-section of as plasma sprayed Y-Ba-Cu-O coating by Ar plasma in Air

射皮膜のX線回折パターンの一例を示す。この図から、 33° 付近のピークが2本に分離しており、斜方晶ペロブスカイト構造の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ であることが認められる。同様に、超電導特性を発現した Y-Ba-Cu-O 溶射皮膜は、斜方晶ペロブスカイト構造の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ を有していることが確認されている。このことから、溶射したままの Y-Ba-Cu-O 皮膜は原料粉末に近い構造であるが、大気中でのアニール処理により斜方晶ペロブスカイト構造の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ となり、液体窒素温度以上の温度で超電導特性を発現することが明らかとなった。

Fig. 5.27 および Fig. 5.28 に、大気中でのアニール処理前後の Y-Ba-Cu-O 溶

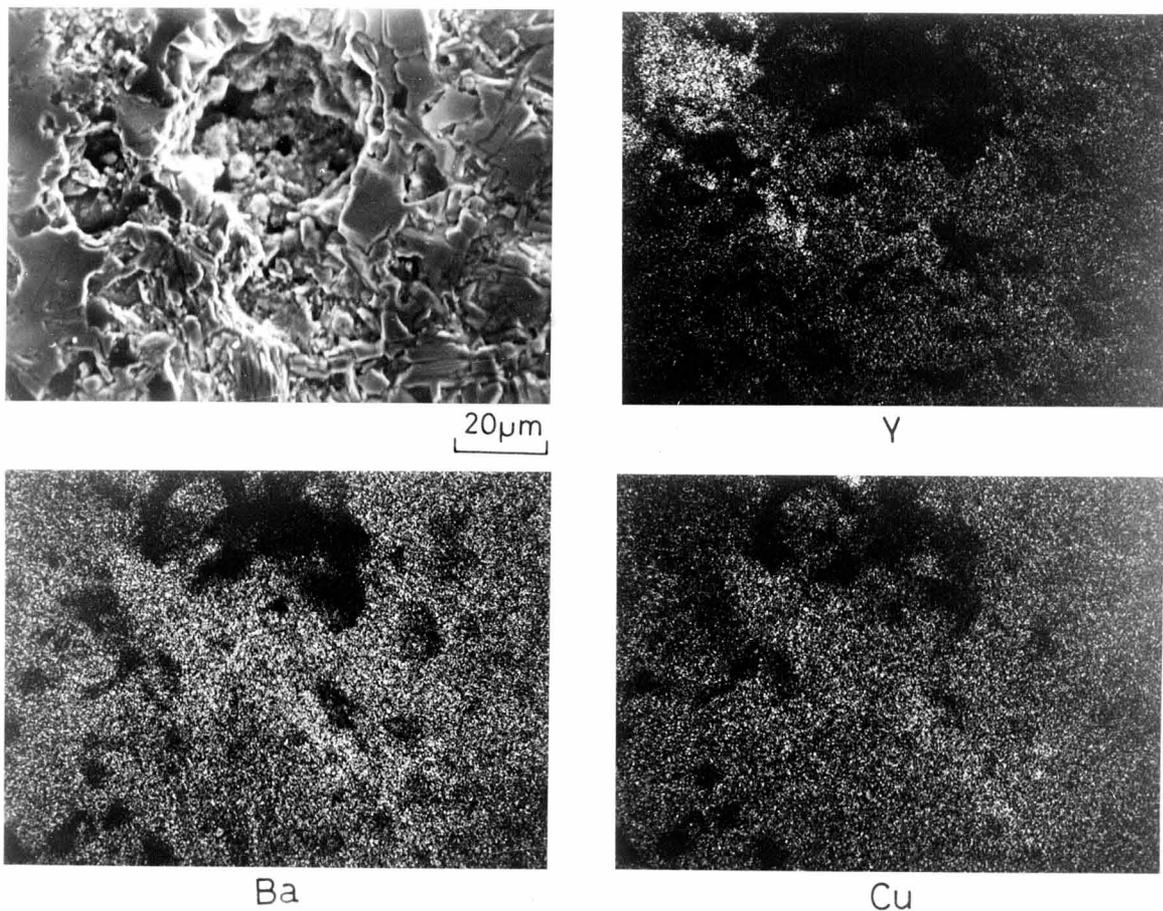


Fig. 5.28 SEM microphotograph and EDX element analysis results of cross-section of plasma sprayed Y-Ba-Cu-O coating by Ar plasma in Air, after heat treatment at 1213K for 3hr in air (furnace cooled)

射皮膜断面のSEMによる観察結果およびEDXによる元素分析結果を示す。両図から、皮膜内部には気孔の存在が認められる。溶射したままの皮膜断面である Fig. 5.27 の(a)点ではほぼCuのみとなっており、この部分は未反応あるいは溶射粉末中の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ あるいは $Cu_2Y_2O_5$ の解離によって生じたCuOであると考えられる。(b)点は主としてYおよびCuであり Y_2O_3 -CuO系の複合酸化物であると考えられる。(c)点および(d)点は縞状の組織を有する粒内の、それぞれSEM写真で濃く観察される部分と淡く観察される部分であり、(c)点でY、BaおよびCuが検出されるのに対し(d)点は主としてBaとなっている。さらに、場所により(a)から(d)とは異なったさまざまな元素組成であることが認められた。 Fig. 5.20に示した、大気中でのプラズマ溶射により作成したY-Ba-Cu-O皮膜表面のX線回折パターンでは、皮膜表面は主として原料粉末である $BaCO_3$ 、CuOおよび

Y_2O_3 となっているが、皮膜内部は Fig. 3.27に認められるように非常に複雑な構造となっている。これは、Y-Ba-Cu-O溶射粉末は溶射プラズマにより急加熱され、SUS304基板により急冷されるために、溶射によって作成された皮膜内部で複雑な温度分布を生じることとなり、また雰囲気による酸化・還元の状態も場所により異なると考えられ、そのために皮膜内部で非常に複雑な反応を起こしたためであると考えられる。このような、溶射皮膜をアニールして超電導特性を発現したものの断面が Fig. 5.28である。この写真では、左側上部に主としてYからなる部分が認められるが、Fig. 3.27でみられたような縞状の組織を有する粒子は認められず、Y、BaおよびCuが全体的にほぼ均一に分布している。Fig. 5.26に示したX線回折パターンとあわせて考えれば、Y-Ba-Cu-O溶射皮膜は大気中でのアニールにより、皮膜全体が超電導特性を有する斜方晶ペロブスカイト構造の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ になると考えられる。

以上の結果から、Y-Ba-Cu-O溶射皮膜は溶射したままでは超電導特性を示さないが、大気中でのアニール処理を行うことにより皮膜全体が斜方晶ペロブスカイト構造の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ になり、超電導特性を発現することが明らかとなった。

5.6 結言

本章では、電圧印加法の応用として、電圧印加により安定化ジルコニア中を移動する酸素イオンをY-Ba-Cu-O系酸化物に供給することにより超電導体を作成した結果について述べた。さらに、簡便にセラミックス皮膜を作成する方法である溶射法を利用して、酸化物系超電導体を作成した結果についても述べた。

本章で得られた結果を要約すれば、次のとおりである。

- (1) 焼結法により作成したY-Ba-Cu-O系超電導体は、1073K以上からの液体窒素中への急冷により完全に超電導特性を失う。超電導特性を失ったY-Ba-Cu-O焼結体は大気中、773K以上でのアニールにより超電導特性を回復する。
- (2) 電圧印加により安定化ジルコニア中を移動する酸素イオンをY-Ba-Cu-O系酸化物に供給することにより超電導特性を発現させることが可能であり、大気中でのアニールと比較してより低い温度での処理により超電導

特性を発現させることが可能である。

- (3) 溶射法により作成した Y-Ba-Cu-O皮膜を大気中で熱処理することにより、酸化物系超電導体皮膜を作成可能である。
- (4) 溶射したままの Y-Ba-Cu-O皮膜は非常に複雑な構造を有し、超電導特性を示さないが、大気中でのアニールにより皮膜全体が斜方晶ペロブスカイト構造の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ となり、超電導特性を発現する。

第6章 セラミックスと金属の 固体反応接合

6.1 緒言

セラミックスと金属をろう付法により接合した場合、その耐熱性はろう自身の融点により支配される。そこで、ろうを使用せず直接セラミックスと金属を固体状態で接合する種々の方法が行われている（第1章に示したセラミックスと金属の接合法の分類参照）。その中で、固体反応接合法はセラミックスと金属の界面での両者の固体状態での反応を利用して接合する方法であり、外部から加圧し変形を与える方法（拡散法）と、加圧をほとんど与えない方法とに区別される[4]。この方法は Bruinらの各種酸化物系セラミックスとAu、Ptなどの貴金属およびFe、Niなどの遷移金属との接合[36]をはじめ、安定化ジルコニアとAl-Mg合金の接合[37]、アルミナとNbおよび窒化珪素とZrの接合[38]、Al中間層を用いたアルミナとステンレス鋼の接合[39]、アルミナと炭素鋼の接合[40]、窒化珪素および炭化珪素とNimonic 80Aの接合[41]などについて報告されている。さらには、圧力源として数GPaの加圧が可能なHIPを利用したセラミックスと金属の固相接合も報告されている[42]。

本章では、この固体反応接合法をアルミナ、安定化ジルコニアなどの酸化物系セラミックスおよび非酸化物系セラミックスである窒化珪素、炭化珪素と各種金属との接合に適用し、その接合支配因子について検討した結果について述べる。

6.2 実験方法

本実験に使用したセラミックスは安定化ジルコニア、アルミナなどの酸化物系セラミックスおよび非酸化物系セラミックスである窒化珪素および炭化珪素である。ジルコニアとして不純物含有量の異なる二種類のCaOで立方晶を安定化したジルコニア（ZR-11：日本化学陶業製、CaO:5.8wt%、SiO₂:1.4wt%、MgO:1.2wt%、以下ZrO₂(11mol%CaO)Hと表記する、およびZR-11C：日本化学陶業製、CaO:5.8wt%、SiO₂:0.1wt%、MgO:trace、以下ZrO₂(11mol%CaO)Lと表記

する)を、アルミナとして高純度アルミナ (SSA-S:日本化学陶業製、純度 99.7wt%、以下 Al_2O_3 と表記する) を用いた。非酸化物系セラミックスとしては常圧焼結窒化珪素 (SN220:京セラ製、以下 Si_3N_4 と表記する) および常圧焼結炭化珪素 (SC201:京セラ製、以下 SiC と表記する) を用いた。

金属としては工業用純Al (A1050 (Al>99.5wt%))、Al-Mg合金 (A5052 (Mg:2.2~2.8wt%) および A5083 (Mg:4.0~4.9wt%))、Al-Si合金 (AC-8A (Si:11~13wt%))、試作Cu-4wt%Ti合金および工業用純Cuを用いた。

Fig. 6. 1に、本実験に用いた接合装置の模式図を示す。この装置は真空排气系 (最高到達真空度: $7 \times 10^{-3} Pa$)、加圧系 (最大加圧力: $700 kg/cm^2$)、加熱系 (抵抗発熱体: Ni-CrまたはMo、最高加熱温度: $950^\circ C$) からなる。本接合装置は、真空の外に各種雰囲気ガス (例えば、Ar、 N_2 など) 中での実験ができるように設計しており、加熱用の抵抗発熱体として Ni-Crを用いることにより酸化性雰囲気 (例えば、大気中) での実験も可能である。

加圧力はオイルポンプの油圧の測定と同時に、装置下部に取り付けたロードセルにより測定した。加熱装置はPID制御が可能であり、昇温速度 $50 K/min$ 、降温速度 $10 K/min$ としてプログラム設定した。接合中の試験片の温度は試験片に取り付けた熱電対 (JIS-K熱電対) により測定した。接合雰囲気は金属の酸化を防ぐために真空中 ($7 \times 10^{-2} Pa$) としたが、一部の実験は大気中で

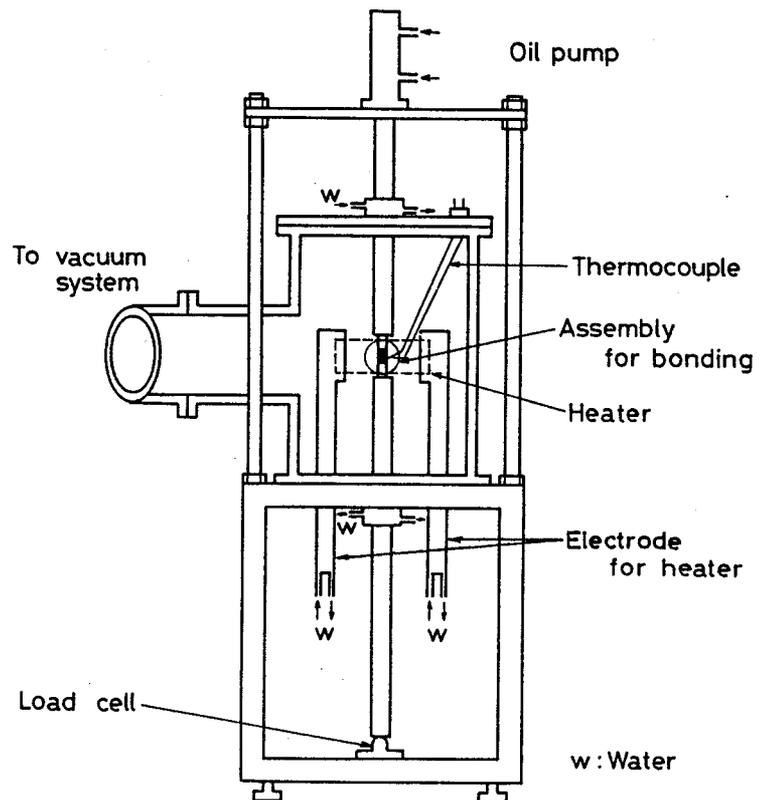


Fig. 6. 1 Schematic diagram of bonding apparatus for solid state reaction bonding of ceramics to metals

行った。接合中の試験片温度、加圧力、真空度の変化はX-Tレコーダで記録した。

実験手順の詳細は次のとおりである。

(1) Fig. 6. 2に示した形状の試片の金属は両面、セラミックスは金属との接合面をエメリー紙の1500番まで研磨する。

(2) 試験片をアセトン中での超音波洗浄による脱脂、乾燥の後、Fig. 6. 3に示したように組み立て、Fig. 6. 1に示した接合装置中に設置する。

(3) 接合装置内を 7×10^{-2} Paの真空にし、加熱速度50K/minで加熱し、所定の接合温度で所定時間保持した。加圧は温度保持中のみ加えた。

(4) 接合終了後、加圧を除去し降温速度10K/minで冷却した。

接合後の試験片は、試験片をエポキシ系接着剤で治具に接着し、インストロン形引張試験機により引張強度を測定することにより接合性を評価した。また、引張破断面および接合部断面を光学顕微鏡、SEMなど

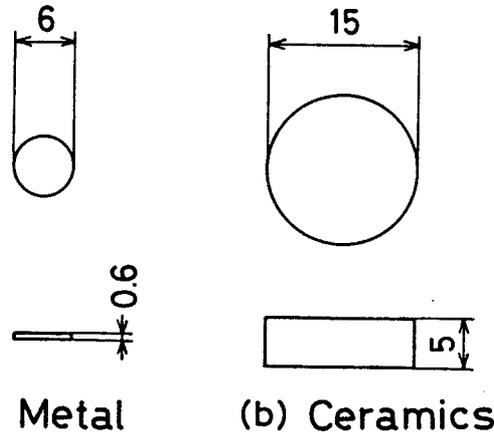


Fig. 6. 2 Size and shape of specimens used for solid state reaction bonding

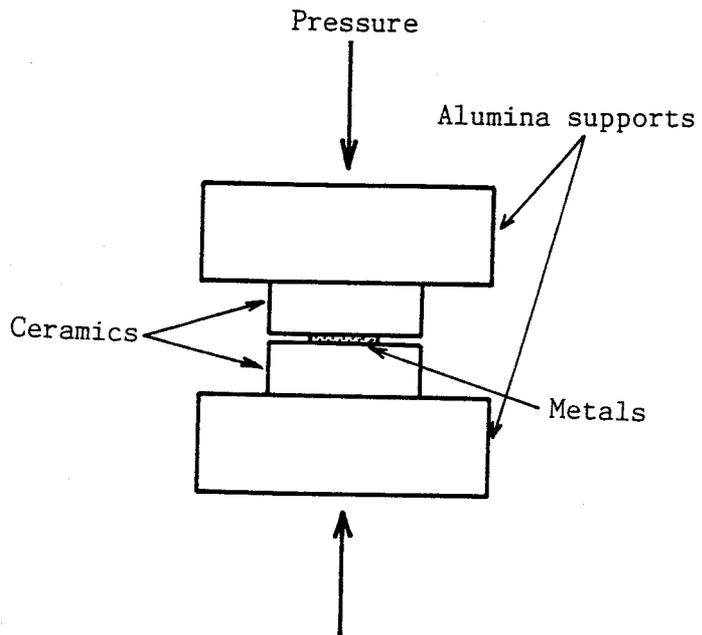


Fig. 6. 3 Schematic drawing of assembly for solid state reaction bonding

により観察した。

6.3 安定化ジルコニアとAl-Mg合金の固体反応接合

6.3.1 接合性におよぼす安定化ジルコニア中の不純物量の影響

安定化ジルコニアとAl-Mg合金の固体反応接合については、その接合機構は、安定化ジルコニア表面の気孔へのAl-Mg合金の充填と、それに続く安定化ジルコニアの粒界に存在する不純物（ SiO_2 、 MgO など）と金属の反応によることが明らかにされている[37]。本節では、安定化ジルコニアとAl-Mg合金の固体反応接合についてさらに詳しく検討するために、安定化ジルコニア中の不純物量および接合雰囲気を変化させて両者の接合を試み、これらの接合支配因子の接合性におよぼす影響について検討した結果について述べる。

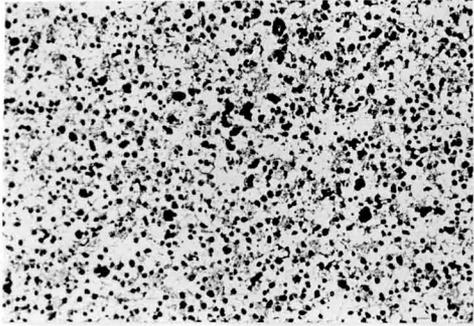
一般的に、セラミックスは焼結の際に焼結助剤が添加されている。例えば、カルシア安定化ジルコニアでは立方晶安定化酸化物である CaO 以外に SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO などが焼結助剤として添加されており、不純物として主として粒界に存在する。そこで、固体反応接合におけるセラミックス中の不純物量の影響について調べるために、不純物量の異なる二種類のカルシア安定化ジルコニアとAl-Mg合金の接合を試みた。

Fig. 6. 4に、接合に使用した不純物量の異なる二種類のカルシア安定化ジルコニア、 $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{H}$ および $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{L}$ の光学顕微鏡写真を示す。この写真から、 $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{H}$ (High impurity type) は $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{L}$ (Low impurity type) と比較して結晶粒が大きく、気孔も大きいことが認められる。さらに、 $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{L}$ は $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{H}$ に多量に存在する粒界相 (EDX分析において、 CaO 、 SiO_2 、 MgO などの存在が確認されており、ガラス質の相であると考えられる) が少なく、その組織は非常に緻密である。

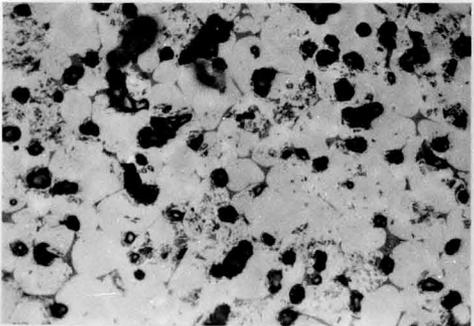
Fig. 6. 5に、接合温度を 823 K、接合時間を 20 min、接合圧力を 50 MPaとし、真空中 (7×10^{-3} Pa) で $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{H}$ および $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{L}$ とAl-Mg合金を固体反応接合し、引張強度を測定した結果を示す。この図から、不純物量の多い $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})\text{H}$ との接合と比べて、不純物量の少ない $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%$

Stabilized ZrO₂ (CaO)

High impurity type

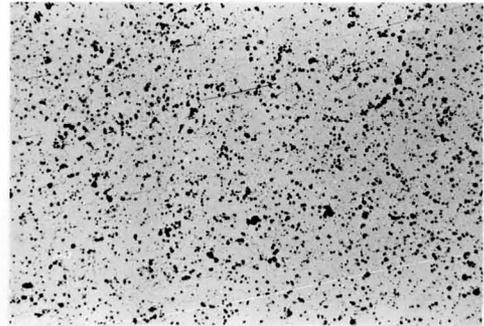


200µm

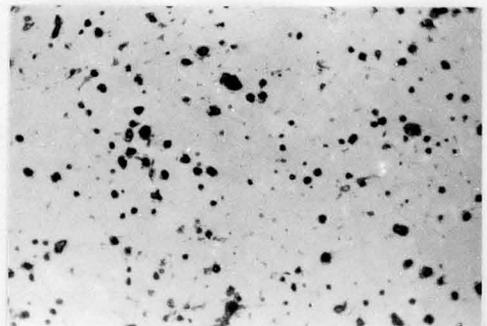


50µm

Low impurity type



200µm



50µm

Fig. 6. 4 Microphotographs of both high impurity type and low impurity type ZrO₂(11mol%CaO)

CaO)ととの接合の方が接合強度が小さいのが認められる。これは、安定化ジルコニアとAl-Mg合金の接合においては、安定化ジルコニアの粒界に存在する不純物であるSiO₂などと金属との反応が両者の接合に大きく寄与しているためであると考えられる。

また、A 1050との接合と比べてAl-Mg合金であるA 5052およびA 5083の方が、安定化ジルコニア中の不純物量の変化に対して接合強度の変化が少ないのが認められる。これは、安定化ジルコニア中の不純物量が少なくなり、Alと不純物との反応による接合が困難になった際に、Al-Mg合金中のMgが安定化ジルコニアマトリックスとの反応に対して寄与しているためであると考えられる。

このように、安定化ジルコニア中の不純物量はAl-Mg合金との接合性に大きく

影響し、不純物量が多いほどその接合強度は大きくなる。これは、両者の接合時における安定化ジルコニアの粒界成分 (SiO_2 など) と金属との反応が接合に大きく寄与しているためであると考えられる。

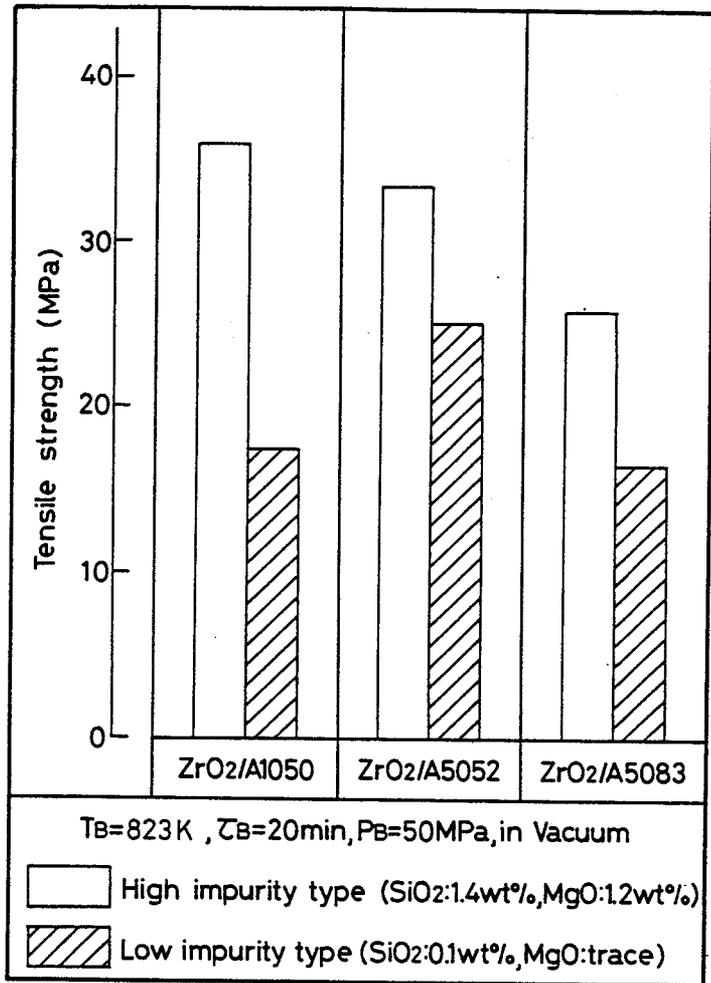


Fig. 6. 5 Effect of impurity in ceramics on bonding strength of solid state reaction bonded $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})/\text{Al}$ alloys joints

6.3.2 接合性におよぼす接合雰囲気の影響

次に、安定化ジルコニアとAl-Mg合金の固体反応接合におよぼす接合雰囲気の影響について調べた。Fig. 6. 6に、接合温度を 823K、接合時間を 20min、接合圧力を 50MPaとし、真空中 ($7 \times 10^{-3}\text{Pa}$) および大気中で $\text{ZrO}_2(11\text{mol}\%\text{CaO})$ と Al-Mg合金の固体反応接合を行った結果を示す。この図から、大気中でも真空中と同様に安定化ジルコニアとAl-Mg合金の接合が可能であるが、その接合強度は真空中での接合と比較して半分以下になっているのが認められる。この接合強度の差異は、引張試験における破断面形状の違いとしても認められ、Fig. 6. 7に示すように、真空中で接合したものが Fig. 6. 7(a)のように安定化ジルコニ

アが大きくお椀形にえぐられた状態で破断するのに対し、大気中で接合したものは Fig. 6. 7(b)に示すようにAl上に薄く Al_2O_3 が付着した状態で破断するのが認められた。また、大気中での接合においては破断面のAl-Mg合金表面は黒く変色しており、Al-Mg合金表面に付着している安定化ジルコニアはもろくなっているのが認められた。つまり、大気中での接合においてはAl-Mg合金自身の大気による酸化が接合強度に影響し、その生成した酸化物と安定

化ジルコニアの反応により接合界面でもろい層を形成したと考えられる。

以上のように、安定化ジルコニアとAl-Mg合金の固体反応接合においてはその接合性は接合雰囲気の影響され、真空中での接合と比較して大気中で接合した場合は接合強度が低くなる。これは、大気による酸化により界面部でもろい層を形成するためであると考えられる。

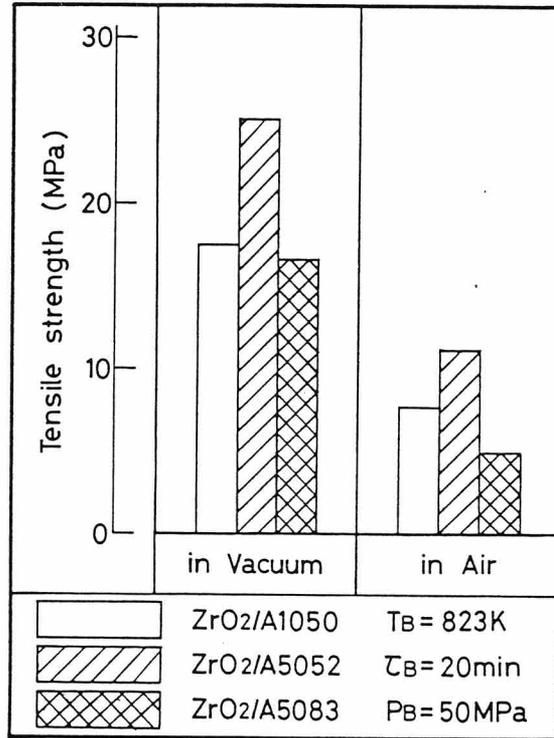


Fig. 6. 6 Tensile strength test results for solid state reaction bonded $ZrO_2(11 \text{ mol}\%CaO)/Al$ alloys joints bonded in vacuum and in air

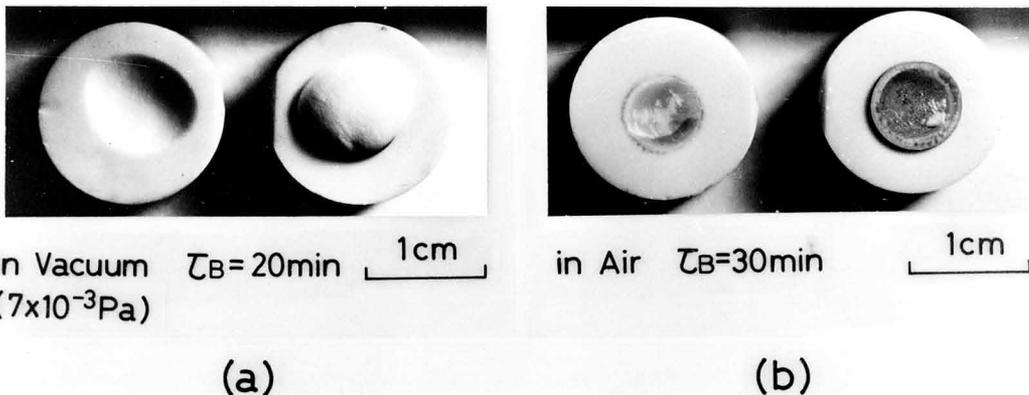


Fig. 6. 7 Appearance of fractured surfaces of ZrO_2/Al joints bonded (a) in vacuum and (b) in air

6.4 アルミナとCu-4Ti合金の固体反応接合

セラミックスと金属のろう付においては、ろう材へのTi、Zrなどの酸素に対して活性な金属の添加が接合性を大きく向上させることが知られている[1]。この、TiまたはZrを添加したろう材を使用したろう付法は活性金属法とも呼ばれ、Ti-Ni-Agろう材を使用したアルミナとNiの接合[43]、アモルファスCu-Tiろう材を使用したアルミナと銅の接合[44]などをはじめとして多くの報告がある。接合中の液相状態のろう材中でTiはセラミックス表面に選択的に吸着し、セラミックス中を拡散、反応して界面部に中間層が形成され接合が達成されると説明されている[43]。しかしながら、ろう材の融点以下の固相状態におけるTiの挙動については明らかではない。そこで、本節ではセラミックスと金属の固相接合における金属中のTiの挙動について明らかにすることを目的として、アルミナと試作Cu-4Ti合金の固体反応接合を試みた結果について述べる。

Fig. 6. 8に、真空中 (7×10^{-3} Pa) で接合時間を 20min、接合圧力を 50MPa と一定にし、接合温度を変化させて Al_2O_3 とCu-4Ti合金の固体反応接合を行い、引張破断強度を測定し

た結果を示す。比較のために、同一接合条件による Al_2O_3 とCuの接合結果についても示した。この図から、接合強度は接合温度の上昇と共に増加し、接合温度1073K以上では接合強度は飽和しているのが認められる。飽和時における接合強度は、Cuとの接合が約 20MPa であるのに対し、Cu-4Ti合金との接合の場合

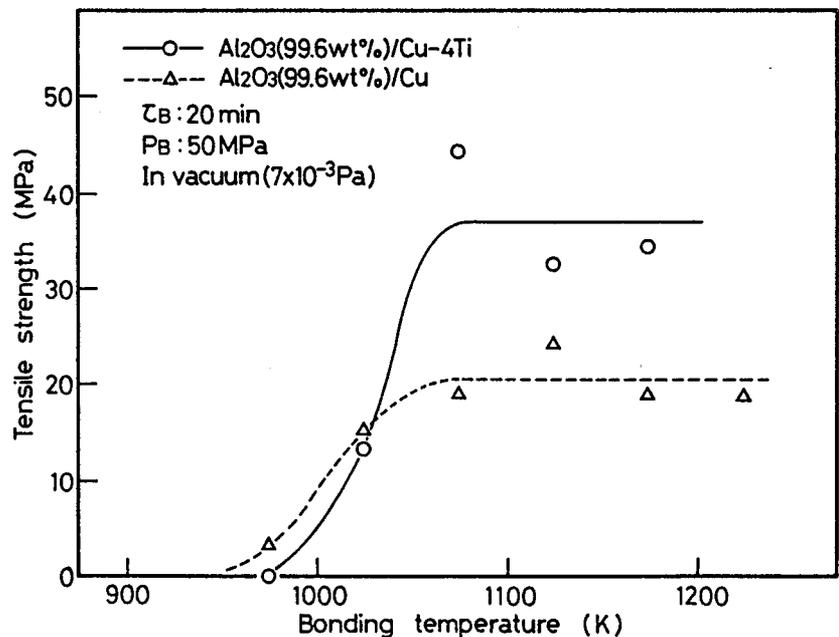


Fig. 6. 8 Effect of bonding temperature on bonding strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-4Ti}$ alloy joints compared with joints of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$

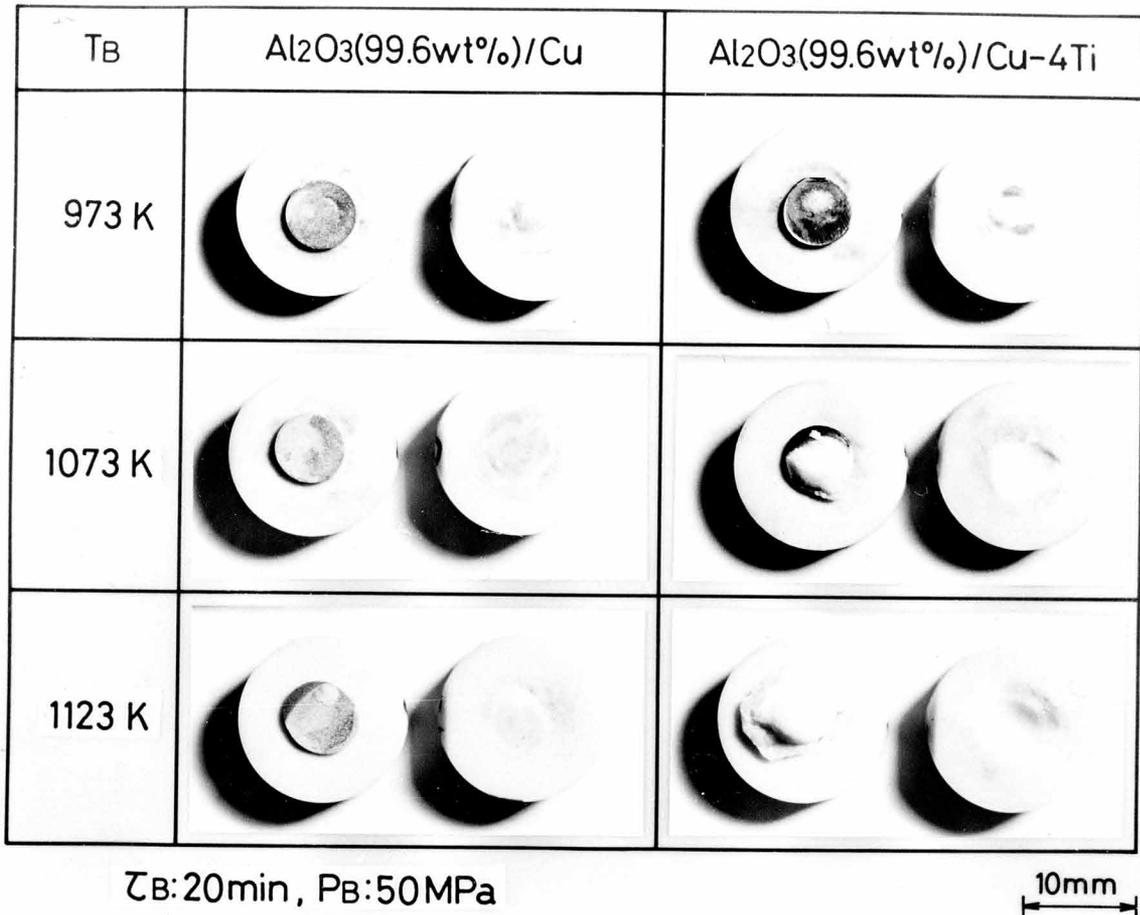


Fig. 6. 9 Appearance of fractured surfaces of Al₂O₃/Cu-4Ti alloy joints compared with joints of Al₂O₃/Cu bonded with change of bonding temperature

は約 40MPaと約二倍の値になっている。

上記の接合強度の差は、引張破断面の観察からも認められる。 Fig. 6. 9に接合温度 973K、1073K および1123K で接合した試験片の破断面の状態を、Cuとの接合とCu-4Ti合金との接合を比較して示す。この図から、Al₂O₃とCuを固体反応接合した場合の引張破断面では、接合温度1073Kまでは Al₂O₃母材での破断は認められず、接合温度1123KにおいてCu表面に Al₂O₃が部分的に付着した状態で破断しているのが認められる。これに対して、Al₂O₃とCu-4Ti合金の接合においては接合強度が 0MPaである接合温度 973Kにおいても、Cu-4Ti合金表面に Al₂O₃

が部分的に付着した状態で破断しており、接合温度1073K以上では Al_2O_3 が大きくえぐられた状態で破断しているのが認められる。このように、引張破断面の観察からもCuとの接合と、Cu-4Ti合金との接合の間に差異が認められ、 Al_2O_3 とCu-4Ti合金の接合の方が接合性が良いと考えられる。

そこで、 Al_2O_3 とCuおよびCu-4Ti合金との固体反応接合における接合界面部での現象について検討するために、接合界面部を光学顕微鏡およびSEMにより観察した。Fig. 6.10に、真空中で接合温度

1173K、接合時間 20 min、接合圧力50MPa の接合条件で接合した場合の、接合界面部の光学顕微鏡写真を示す。この写真から、安定化ジルコニアとAl-Mg合金との接合同様に、金属としてCu、Cu-4Ti合金を用いた場合共に Al_2O_3 の気孔中への金属の侵入が認められ、接合界面での両者のよい接触状態が得られているのが認められる。この写真では、金属としてCuまたはCu-4Ti合金を用いた場合の差異は確認しにくいですが、Cu-4Ti合金中の Al_2O_3 側に非常に薄いCu-4Ti母材とは異なった層が生成しているのが認められる。さらに、接合界面の状態を詳しく観察す

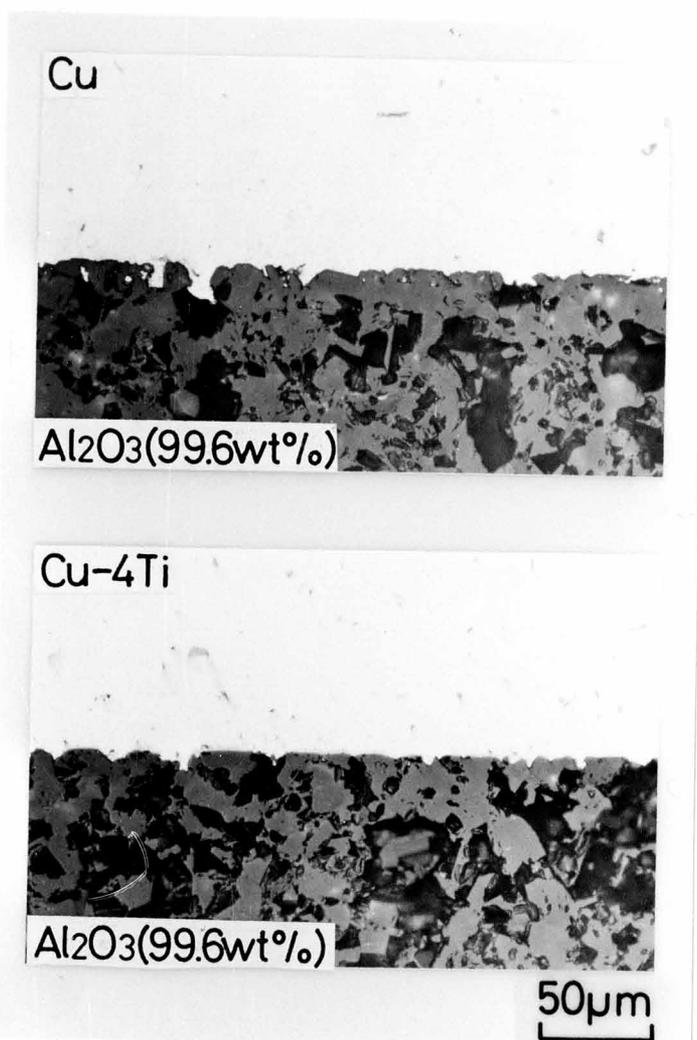


Fig. 6.10 Microphotographs of bonding interface for Al_2O_3 /Cu-4Ti alloy joint compared with Al_2O_3 /Cu joint bonded at 1173K for 20min under pressure of 50MPa in vacuum

るために、接合界面部のSEM観察およびEDXによる元素分析を行った。Fig. 6.11およびFig. 6.12に、それぞれ Al_2O_3 とCu-4Ti合金および Al_2O_3 とCuの接合界面部のSEM写真およびEDXによる元素分析結果を示す。

Fig. 6.11とFig. 6.12共に、CuおよびAlの分析線は接合界面付近で交差しており、その遷移幅は $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度と非常に狭い。Fig. 6.11に注目すれば、Cu-4Ti合金中の Al_2O_3 近傍に非常に薄い層の生成が認められ、この部分ではTiの濃度が高くなっていることが認められる。つまり、固相状態での固体反応接合においても、ろう材に

Tiを添加した液相状態での場合[43,44]と同様に、CuにTiを添加したCu-4Ti合金中のTiが Al_2O_3 表面に選択的に吸着され、接合界面でTi富化層を生成したものと考えられる。この、 Al_2O_3 との接合界面に集積したTiの効果により、 Al_2O_3 とCuの固体反応接合と比較して Al_2O_3 とCu-4Ti合金の固体反応接合の方がよい接合性を示したと考えられる。

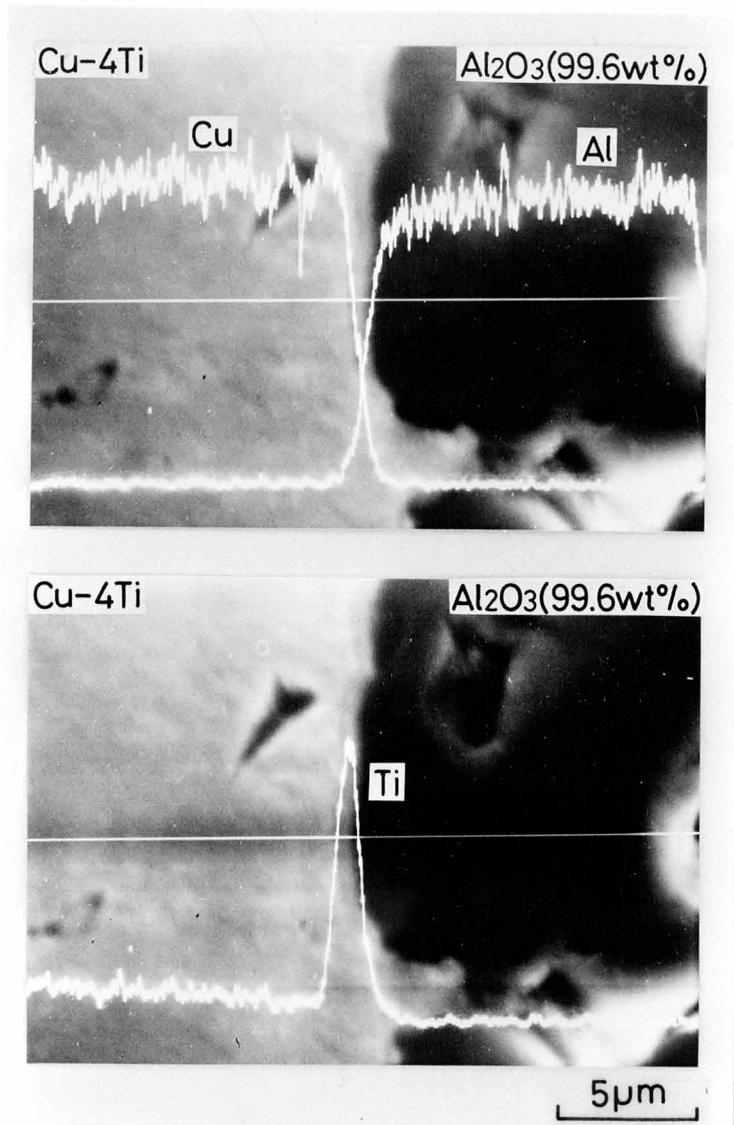


Fig. 6.11 SEM photographs and EDX line analysis results for solid state reaction bonded $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-4Ti}$ alloy joint bonded at 1173K for 20min under pressure of 50MPa in vacuum

以上の結果から、固相状態においても金属中に添加されたTiは、液相状態の場合と同様にセラミックスとの接合界面に集積し、セラミックスと金属の接合性を改善することが明らかとなった。この、 Al_2O_3 表面に集積したTiと Al_2O_3 との反応については、8.6節で詳しく検討する。

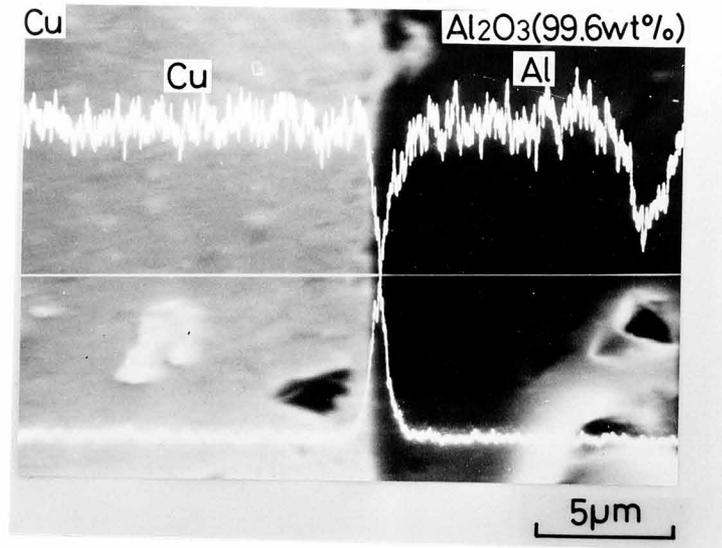


Fig. 6.12 SEM photograph and EDX line analysis results for solid state reaction bonded $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ joint bonded at 1173K for 20min under pressure of 50MPa in vacuum

6.5 窒化珪素とAl合金の固体反応接合

6.5.1 Si_3N_4 とAlの固体反応接合

6.3節および6.4節では、酸化物系セラミックスである安定化ジルコニアおよびアルミナと金属の固体反応接合を行い、その接合支配因子について検討した結果について述べた。本節以下では、セラミックスとして代表的な非酸化物系セラミックスである窒化珪素および炭化珪素を取り上げ、金属との固体反応接合を行い、その接合支配因子について検討した結果について述べる。

まず、非酸化物系セラミックスとして常圧焼結 Si_3N_4 を用いてAlとの接合を試みた。Fig. 6.13に、真空中で接合時間を10min、接合圧力を100MPaと一定にし、接合温度を変化させて Si_3N_4 とAlの固体反応接合を行い、接合強度におよぼす接合温度の影響について調べた結果を示す。この図で、○印は接合界面での破断、◇印は Si_3N_4 母材中での破断を示す。Fig. 6.14に、接合界面で破断した場合と Si_3N_4 母材中で破断した場合の破断面の一例を示す。 Si_3N_4 とAlの固体反応接合におけるセラミックス母材中での破断では、Fig. 6.7あるいはFig. 6.9にみ

られるような、セラミックスがお椀形に大きくえぐられた形状での破断はほとんどなく、

Fig. 6.14に示したようなAl表面に Si_3N_4 が部分的に付着した状態での破断が認められた。このような、母材破断にいたる接合においては Si_3N_4 とAlの接合界面で両者は強固に結合していると考えられる。

Fig. 6.13から、接合温度 748K から接合可

能となり、接合温度の上昇と共に接合強度が増加し、接合温度 823K 以上では Si_3N_4 中での破断にいたる強固な接合が得られているのが認められる。

Fig. 6.15に、真空中で接合温度を 773K、接合圧力を100MPaと一定にし、接合時間を変化させて Si_3N_4 とAlの固体反応接合を行い、接合強度におよぼす接合時間の影響について調べた結果を示す。この図から、接合時間0minおよび3minで

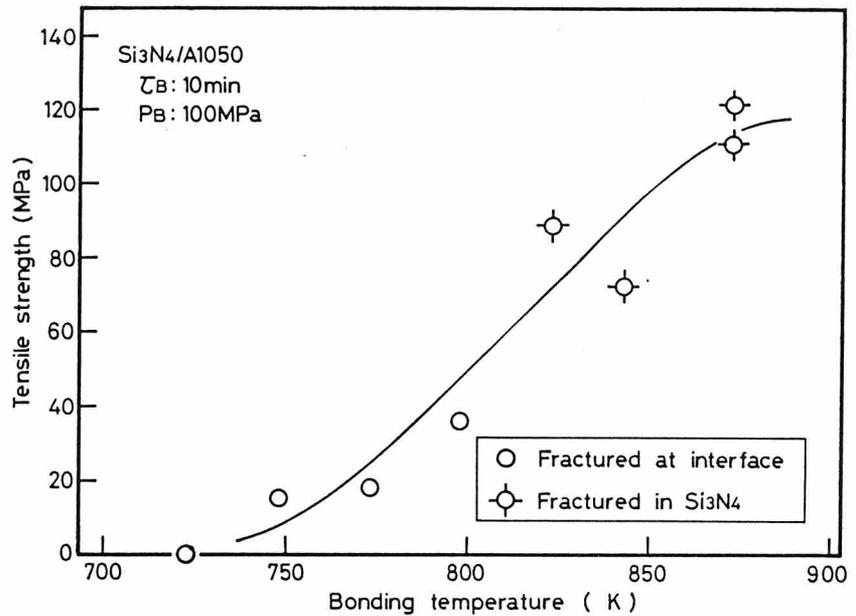
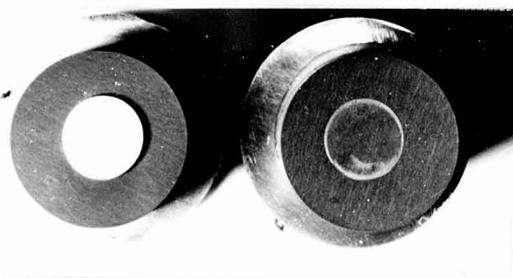
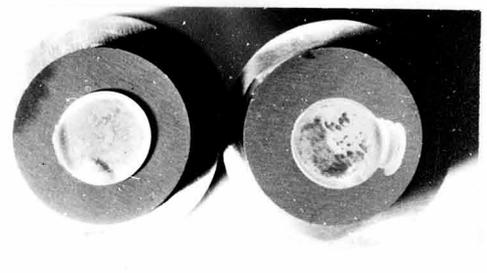


Fig. 6.13 Effect of bonding temperature on bonding strength of solid state reaction bonded Si_3N_4 /Al joints



(a)

Fractured at interface



(b)

Fractured in Si_3N_4

Fig. 6.14 Examples of fracture surface of solid state reaction bonded Si_3N_4 /Al joints

は接合は得られないが、
 接合時間 5min 以上で
 接合が得られその接合
 強度は接合時間の増加
 と共に増加するのが認め
 られる。そして、接
 合時間 60min以上では
 Si_3N_4 母材中での破断
 にいたる接合強度が得
 られ、その接合強度は
 約120MPaで飽和する。

Fig. 6.16に、真空
 中で接合温度を 823K
 または 773K、接合時
 間を 10minと一定にし、
 接合圧力を変化させて

Si_3N_4 とAlの固体反応
 接合を行い、接合強度
 におよぼす接合圧力の
 影響について調べた結
 果を示す。この図から、
 接合温度 823Kの場合
 は接合圧力の増加と共に
 接合強度は急激に増加し、
 接合強度 50MPa
 以上で Si_3N_4 母材中
 の破断にいたり、その
 接合強度は約100MPaで
 飽和しているのが認め
 られる。接合温度 773

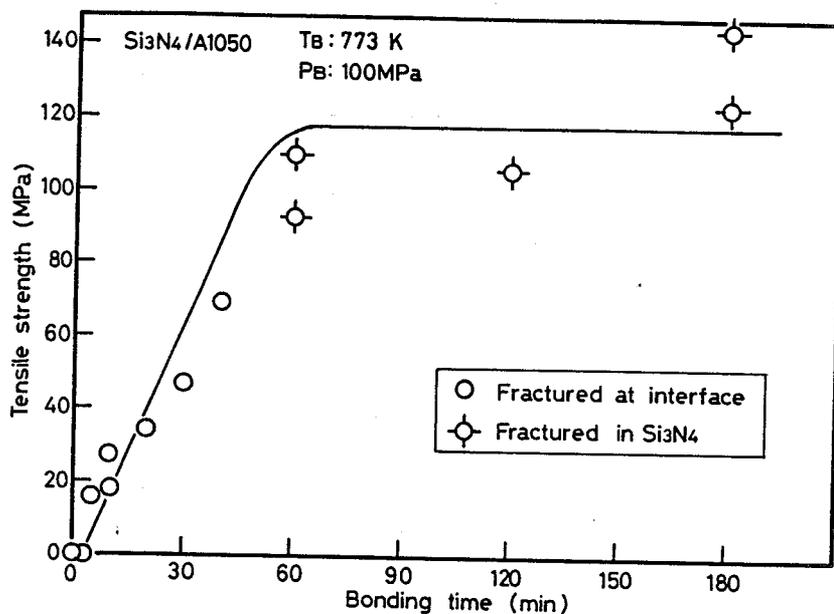


Fig. 6.15 Effect of bonding time on bonding strength of solid state reaction bonded $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ joints

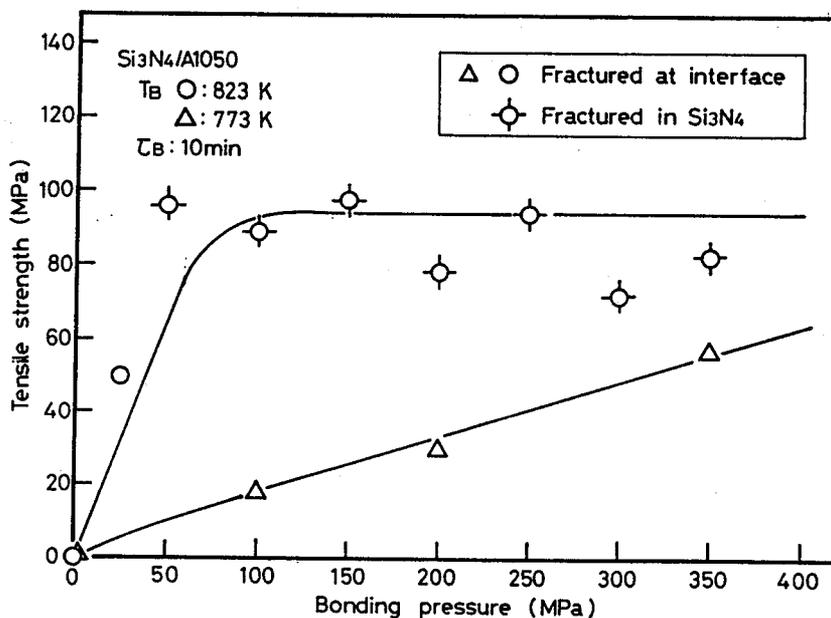


Fig. 6.16 Effect of bonding pressure on bonding strength of solid state reaction bonded $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ joints

Kの場合には、接合圧力の増加と共に接合強度は徐々に増加し、接合圧力350MPaにおいて約60MPaの接合強度に達するが、 Si_3N_4 母材中での破断にはいたらない。

Fig. 6.16から、接合温度が高い場合、接合圧力が低くても Si_3N_4 母材中での破断にいたる接合が得られるのに対して、接合温度が773Kと接合温度が低いと Si_3N_4 母材破断にいたる接合は得られないこと、Fig. 6.15から、接合温度が773Kの場合でも接合時間が60min以上になると Si_3N_4 母材中での破断にいたる接合が得られていることから、接合性におよぼす接合圧力の増加は接合初期における Si_3N_4 とAlの接合界面での密着性の改善に寄与していると考えられる。つまり、このことは外部からの加圧により接合界面での密着性を良くした後、 Si_3N_4 とAlの接合界面での両者の反応が接合性を支配しており、強固な結合を得るためには接合時間を長くする、あるいは接合温度を高くすることにより、両者の反応を促進させる必要があると考えられる。しかしながら、接合圧力0MPaでは接合温度823Kにおいても接合が得られないことから、加圧により接合初期において金属表面の酸化物を除去し、セラミックスと金属の良好な接触を得ることも重要であると考えられる。

以上の結果をまとめれば、 Si_3N_4 とAlの固体反応接合においては、接合初期に外部からの加圧により両者の接合界面での良好な接触が達成され、その後の加熱下での保持により両者間での十分な反応が起こり、 Si_3N_4 母材中での破断にいたる強固な接合が得られる。 Si_3N_4 とAlを含めた各種金属との反応については、第8章で詳しく検討する。

6.5.2 Si_3N_4 とAl-Si合金の固体反応接合

鑄造用Al-Si合金であるAC-8Aは、エンジンピストンなど高温環境下で使用されており、Lo-Ex合金として知られている[45]。本項では、このAC-8Aと Si_3N_4 を固体反応接合により接合し、接合性におよぼすAl中のSiの影響について検討した結果について述べる。

Fig. 6.17に、各種の接合条件下で Si_3N_4 とAC-8Aを固体反応接合した結果を、同一条件で Si_3N_4 とAlを接合した結果と比較して示す。接合温度773K、接合時間10min、接合圧力100MPaにおいては Si_3N_4 とAC-8Aは接合しないが、

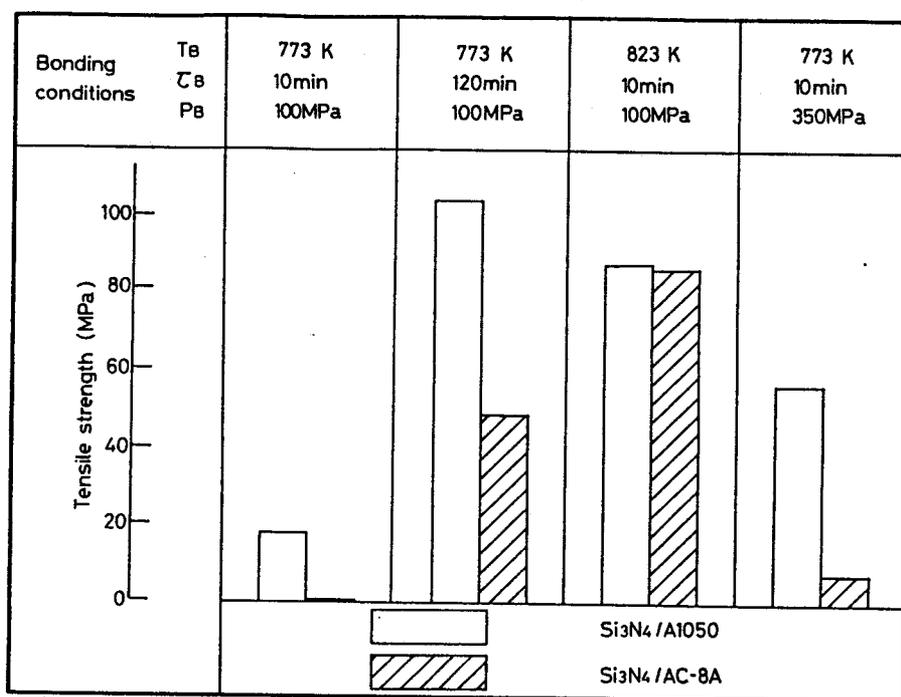


Fig. 6.17 Results of solid state reaction bonding of Si_3N_4 to Al-Si alloy

接合時間を120minと長くする、あるいは接合圧力を350MPaと大きくすると接合が得られているのが認められる。しかし、その接合強度は Si_3N_4 と Al の接合の場合と比較して半分以下であり、非常に低い。接合温度を高くして 823K とした場合、 Si_3N_4 と AC-8A の接合強度は Si_3N_4 と Al の接合強度とほとんど等しくなり、その値は約 80MPa となる。このように、 Si_3N_4 と AC-8A の固体反応接合においては、その接合性に対して接合温度が顕著に影響するのが認められる。この原因としては、AC-8A が高温用として使用される Al-Si 合金であり、優れた高温特性をもつために [45]、 Si_3N_4 とのよい接触を得るためにはより大きな加圧、あるいはより高温への加熱が必要であり、AC-8A 中の Si が接合界面での反応を抑制することなどが考えられる。

Fig. 6.18 に、実用に近い形状での接合として、直径 20mm の AC-8A と厚さ 5mm で 25mm × 25mm の大きさの Si_3N_4 板を、固体反応接合により接合した接合体の外観を示す。接合条件は真空中で接合温度 823K、接合時間 120min、接合圧力

27MPaとした。 Fig. 6.18の接合体上部にみられる板は、加圧のための中間体として使用したSUS304板である。この写真に認められるように、大形状の試験片に対しても Si_3N_4 とAC-8Aの接合が可能である。

このように、固体反応接合により Si_3N_4 とAl-Si合金の接合が可能であるが、Al-Si合金自身の高温特性が優れているために、その適正接合条件

範囲はAlとの接合と比べて狭くなる。

6.6 炭化珪素とAlの固体反応接合

6.5節では、代表的な非酸化物系セラミックスである Si_3N_4 とAl合金との固体反応接合について述べ、適正な接合条件を選ぶことにより、 Si_3N_4 母材中での破断にいたる強固な接合が得られることを示した。本節では、もう一つの代表的な非酸化物系セラミックスである反応焼結炭化珪素とAlの接合に固体反応接合を適用し、接合支配因子について検討した結果について述べる。

Fig. 6.19に、真空中で接合時間を10min、接合圧力を100MPaと一定にし、接合温度を変化させてSiCとAlを接合した場合の接合強度の測定結果を示す。この図から、接合温度の上昇と共に接合強度が上昇し、接合温度873Kにおいても接合強度は上昇傾向にあるのが認められる。なお、接合温度873Kで作成した試験片は、引張強度測定時に接合体と治具の接着部分で破断したため、真の接合強度は得られていないが80MPa以上のSiC母材中での破断にいたる接合強度を有して

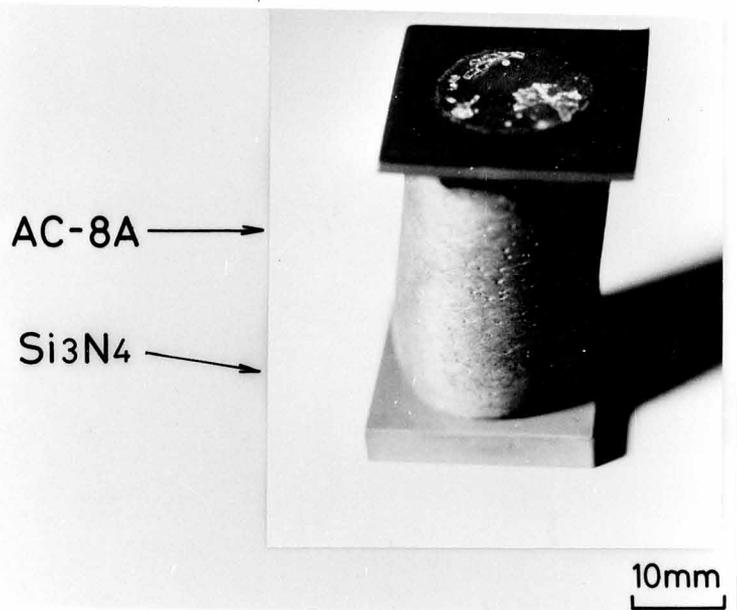


Fig. 6.18 Appearance of solid state reaction bonded Si_3N_4 /Al-Si alloy body

いると考えられる。

Fig. 6.20に、真空中で接合温度を 773 K、接合圧力を100MPaと一定にし、接合時間を変化させて SiCとAlを接合した場合の接合強度の測定結果を示す。この図から、接合時間の増加と共に接合強度も増加しているが、しだいに接合強度が飽和する傾向が認められる。

以上のことから、SiCとAlの固体反応接合が可能であり、強固な接合が得られることが明らかとなった。しかし、6.5で述べた Si_3N_4 とAlの固体反応接合と比較すれば、その適正接合条件範囲は狭くなっている。SiCとAlを含む各種金属との反応については第8章で詳しく述べる。

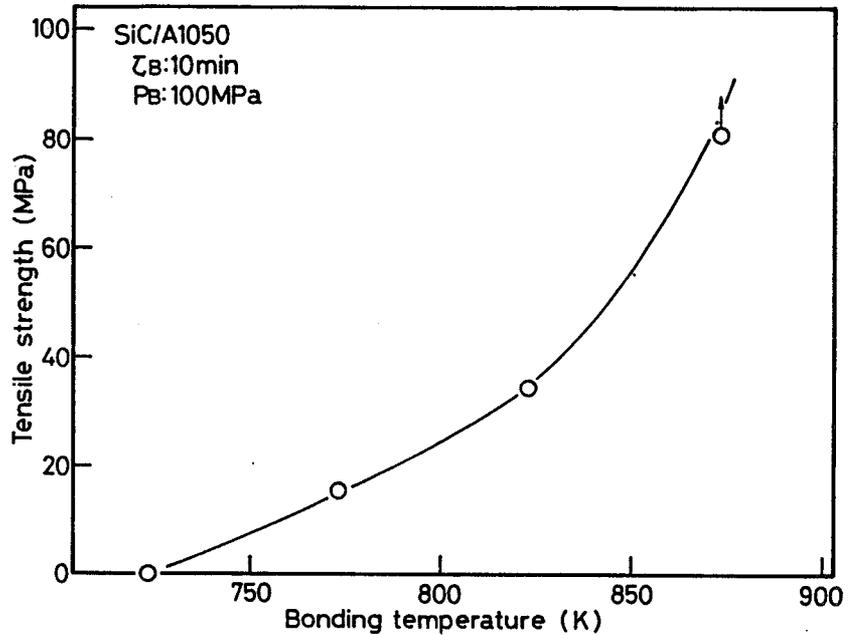


Fig. 6.19 Effect of bonding temperature on bonding strength of solid state reaction bonded SiC/Al joints

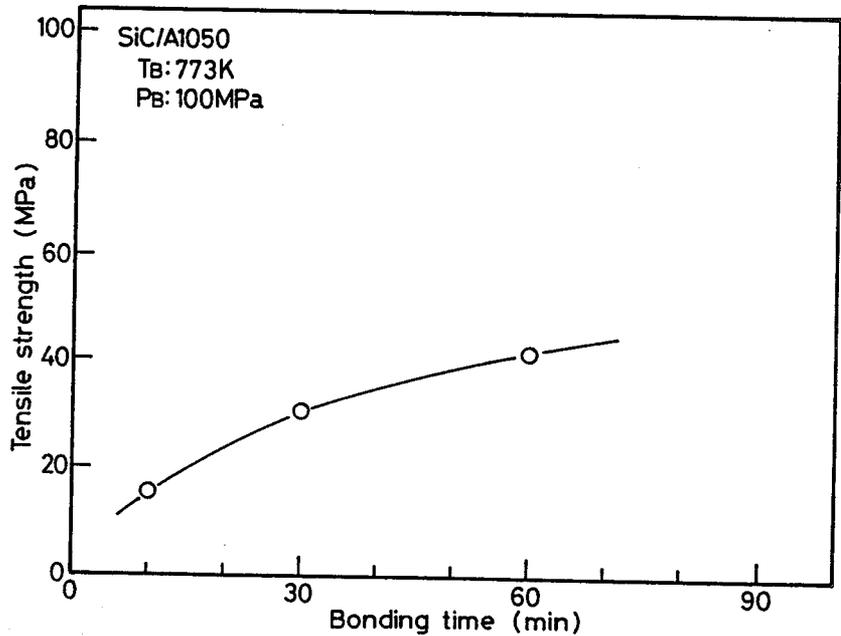


Fig. 6.20 Effect of bonding time on bonding strength of solid state reaction bonded SiC/Al joints

6.7 結 言

本章では、酸化物系、非酸化物系の各種セラミックスと金属の固体反応接合を行い、セラミックス母材中での破断にいたる強固な接合が得られることを示すと共に、接合支配因子について検討した結果について述べた。

得られた結果を要約すれば、以下のとおりである。

- (1) 固体反応接合による、安定化ジルコニア、アルミナなどの酸化物系セラミックスおよび窒化珪素、炭化珪素などの非酸化物系セラミックスと金属の接合が可能であり、適正な接合条件の選択によりセラミックス母材中での破断にいたる強固な接合が得られる。
- (2) 接合強度は接合温度の上昇、接合時間、接合圧力の増加と共に増加するが、セラミックス母材中で破断し、接合強度は飽和する。
- (3) 安定化ジルコニアとAl-Mg合金において、安定化ジルコニア中の不純物量が多いほどその接合強度は大きくなる。これは、安定化ジルコニアの粒界に存在する SiO_2 などの不純物と金属との反応が接合性に顕著な影響を与えるためであると考えられる。
- (4) 安定化ジルコニアとAl-Mg合金は大気中でも接合可能であるが、その接合強度は真空中で接合した場合の半分以下となる。これは、大気による金属の酸化が両者の接合性に影響を与えるためであると考えられる。
- (5) アルミナとCu-4Ti合金の固相接合において、金属中に添加されたTiは液相接合であるろう付の場合と同様に、セラミックスとの接合界面に集積し、両者の接合性を改善することが明らかとなった。
- (6) 代表的な非酸化物系セラミックスである窒化珪素および炭化珪素とAl合金の固体反応接合が可能であり、その適正接合条件範囲は窒化珪素とAlの接合と比べて、炭化珪素とAlの接合の場合の方が狭くなる。

第7章 セラミックスと金属の 摩擦圧接

7.1 緒言

第6章では、セラミックスと金属をその融点以下で接合する方法である固体反応接合法を、酸化物系および非酸化物系セラミックスと金属との接合に適用した結果について述べた。その他の固相状態でのセラミックスと金属の接合法としては、第2章および第3章で述べた電圧印加法、摩擦圧接法、HIP法などがあげられる。

摩擦圧接法は、大気中で比較的容易に加熱・加圧が行え、特に接合表面を清浄化しつつ接合界面を局部的に昇温できるという特徴をもつ。例えば、異種金属を摩擦圧接した場合、新しく露出した母材同士が高温下で加圧されるので、母材接触部では金属結合、材料の機械的練り合わせおよび拡散が進み、相互母材金属による固溶体、金属間化合物などが生じ、これらを通して接合が行われる[46]。本章では、この摩擦圧接法をセラミックスと金属の接合に適用し、その接合性について検討した結果を述べる。

7.2 実験方法

本実験で用いたセラミックスは高純度 Al_2O_3 、安定化ジルコニア(ZrO_2 (15mol% CaO)および ZrO_2 (9mol% MgO):日本化学陶業製ZR15およびZR9M)、PSZ(Y_2O_3)(Z201:京セラ製)および常圧焼結 Si_3N_4 (SN220:京セラ製)である。金属として工業用純Al(A1050)およびAl-Mg合金(A5083)を用いた。

Fig. 7. 1にセラミックスおよび金属の試験片形状を示す。摩擦圧接機のチャック部でのすべりを防ぐために、セラミックス試験片は図に示したような形状とした。

接合には試作の小型摩擦圧接機を用い、回転数を2600rpm、摩擦圧力およびアブセット圧力を2~80MPa、摩擦時間を2~60secとし、適宜条件を組み合わせ接合した。接合装置の模式図をFig. 7. 2に示す。

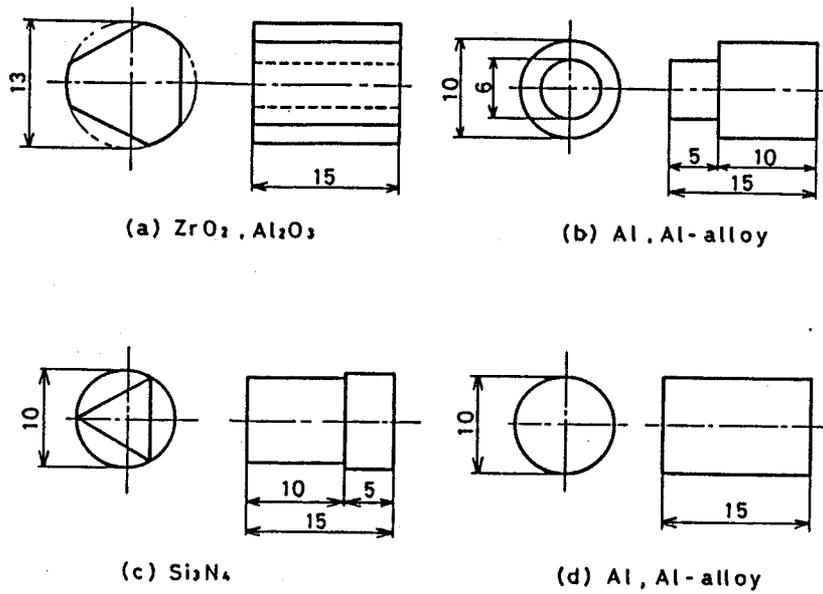


Fig. 7. 1 Size of specimens used for friction welding of ceramics to metals

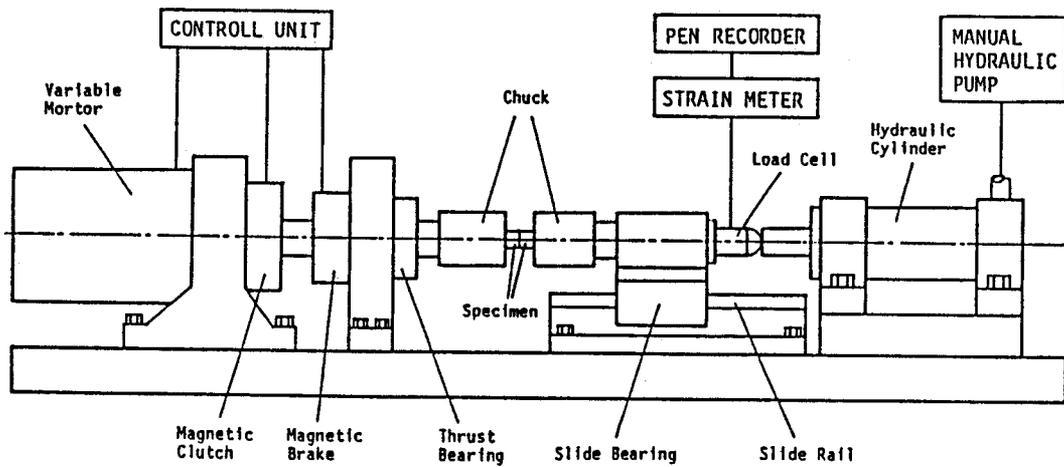


Fig. 7. 2 Schematic diagram of apparatus for friction welding

摩擦圧接時の試験片の温度測定、接合後の試験片の引張強度測定、引張破断面の観察などを行い、接合性について検討した。

7.3 摩擦圧接面の到達温度

金属同士を摩擦圧接した場合、圧接条件によってかなり異なるが、一般に圧接面の温度は金属の熔融温度まで上昇すると考えられている[47]。本研究の場合の

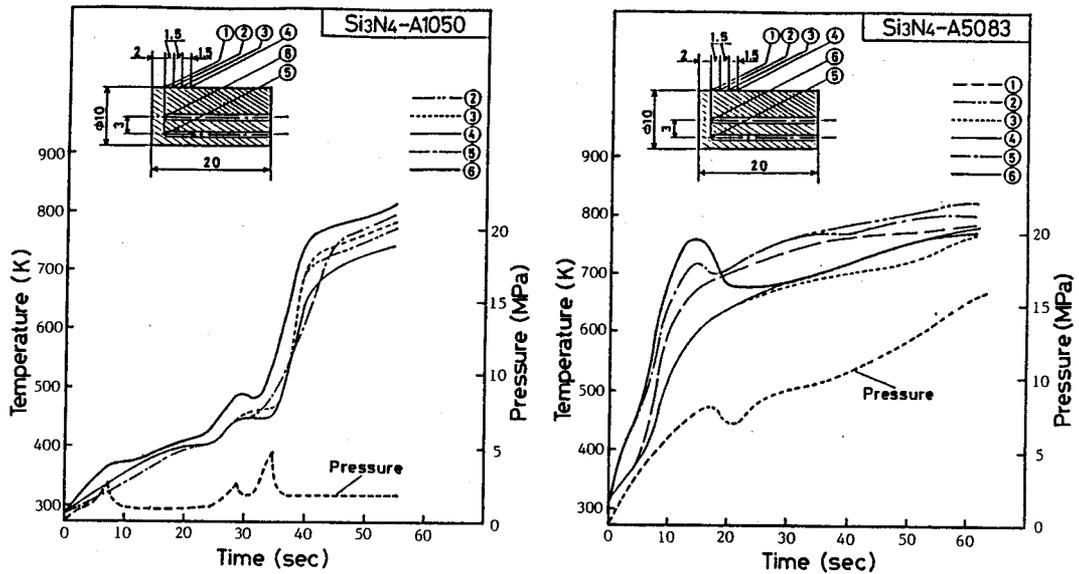


Fig. 7. 3 Variation in temperature near the friction surface during friction welding

ように、セラミックスと金属というまったく物性の異なる材料の組合せでは、摩擦面での温度分布の解析はさらに複雑となり、摩擦面温度を正確に求めることは非常に困難である。ここでは、Fig. 7. 3に示した、金属試験片中の各測定点での温度変化から摩擦面温度を推定した結果について述べる。

Fig. 7. 3は、摩擦圧接時における金属試験片中の各測定点での温度変化の測定結果であり、(a)は Si_3N_4 とAlの組合せ、(b)は Si_3N_4 とAl-Mg合金の組合せで測定した結果を示している。摩擦圧力の制御を手動で行っているために、温度上昇による金属の塑性変形に伴って圧力が変動しているために、温度の上昇にもその影響が現れている。その傾向は、強度の低い純Al (A 1050) では特に著しい。しかし、いずれの場合にも測定点での最高到達温度は810~820 Kであり、実際の接合界面では少なくともこれよりも高い温度に達していると考えられる。Fig. 7. 3は、接合部の温度変化の一例として測定した結果であり、たとえば(a)の場合でもさらに急激に圧力を上昇させた場合にはより短時間で温度が上昇すると考えられる。いずれにせよ接合部の温度は、摩擦圧力および接合進行に伴う接合界面での摩擦抵抗の増加や、昇温による金属試験片の軟化などにより複雑な影響を受けながら上昇するが、おもに摩擦圧力との関係から接合部の到達温度をある程度推測することが可能である。

7.4 セラミックスとAlおよびAl-Mg合金の摩擦圧接

Fig. 7. 4に、一例として摩擦圧力3MPa、摩擦時間 18sec、アブセット圧力15MPa で接合した Si_3N_4 -Al摩擦圧接継手の外観を示す。この写真から、 Si_3N_4 には変形が認められず、Alのみが大きく変形しているのが認められる。この摩擦面近傍でのAl

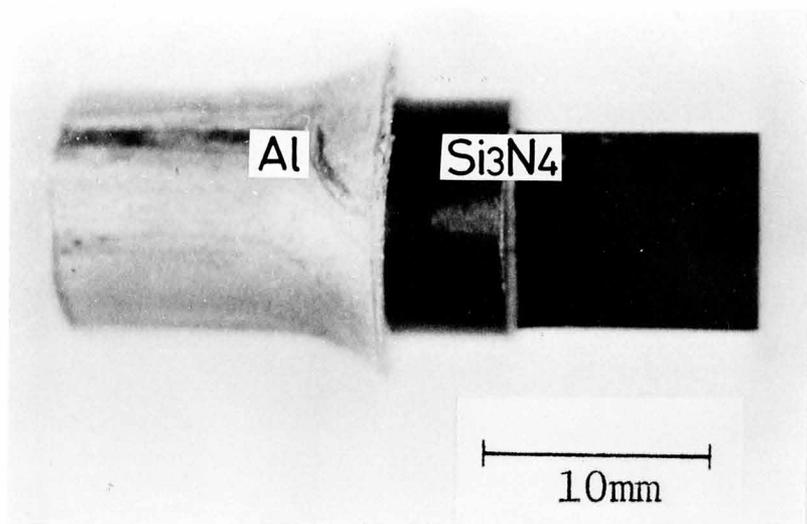


Fig. 7. 4 Appearance of friction welded joint of Si_3N_4 to Al

の変形は摩擦面上で広がるように生じ、その部分の最大直径は約14mmであり、もとの接合面積の約2倍になっている。また、接合部から排除されたAlは、周囲に同心円状のしゅう曲を生じている。一般にAl表面には Al_2O_3 皮膜が存在すると考えられているが[48]、この摩擦圧接時のAlの変形挙動の観察から、接合前の圧接部での皮膜は圧接中にほとんど除去されていると考えられる。

Table 7. 1に、各種セラミックスとAlおよびAl-Mg合金を摩擦圧接し、引張強度を求めた結果を接合条件、破断位置と共にまとめて示す。本研究では試験片数や装置の性能などの制約により、各種材料の組合せにおける最適接合条件を求めるには至っていないが、おのおの場合の接合性の傾向はこの表に示されている。酸化物系セラミックスであるアルミナおよび安定化ジルコニアの場合は、セラミックス中での破断が生じ、非酸化物系セラミックスである窒化珪素の場合には接合界面での破断が認められる。接合強度は、 Si_3N_4 とAlの組合せで最も高い値が得られており、引張試験片と治具とを固定した接着剤の接着力よりも大きな172MPa以上という引張強度が示されている。

また、金属としてAlとAl-Mg合金を使用した場合を比較すれば、母材強度の低いAlを使用した方が、母材強度の高いAl-Mg合金を使用した場合よりも高い接合強度を示している。これは、セラミックスと金属の接合界面での熱応力に関して

Table 7.1 Conditions for friction welding of ceramics to metals and results of tensile strength tests

Ceramics	Metals	Friction pressure (MPa)	Friction time (sec)	Upset pressure (MPa)	Bonded area (mm ²)	Tensile strength (MPa)	Fractured location
Al ₂ O ₃	Al	10	6	25	15.6 19.7 38.5	45.1 35.3 34.3	in Ceramics
	Al-4.5wt%Mg	30	6	70	15.9 30.0	20.6 11.8	
ZrO ₂ (15mol%CaO)	Al	5	12	40	15.6 19.6	124.6 96.0	
ZrO ₂ (9mol%MgO)	Al	5	18	25	28.4 21.1 34.5	62.7 59.8 33.3	
	Al-4.5wt%Mg	30	12	70	33.1	7.8	
PSZ(Y ₂ O ₃)	Al	5	18	25	21.5**	>125*	
Si ₃ N ₄	Al	5	6	15	15.8** 15.9 19.7	>172* 156 92.1	at Interface

* Fractured in adhesive between specimen and jig

** Measured from cross section of joint

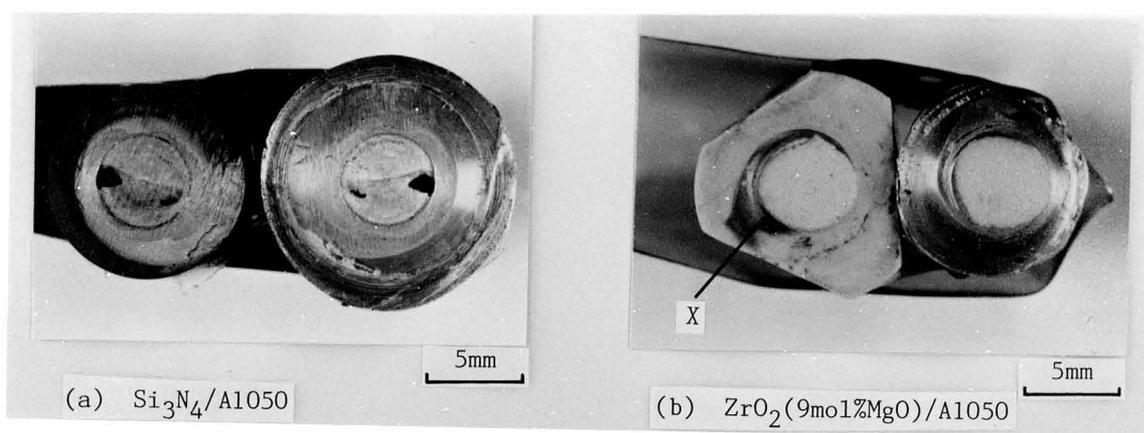


Fig. 7. 5 Appearance of fractured surface of friction welded (a) Si₃N₄/Al joint and (b) ZrO₂(9mol%MgO)/Al joint

種々報告されているように[49]、Alの方が容易に変形するために、接合後の冷却中に発生する熱応力を緩和する効果が大いいためであると考えられる。

Fig. 7. 5に、摩擦圧力5MPa、摩擦時間6sec、アプセット圧力 15MPaの接合条件で接合したSi₃N₄-Al摩擦圧接継手および摩擦圧力5MPa、摩擦時間 12sec、アプ

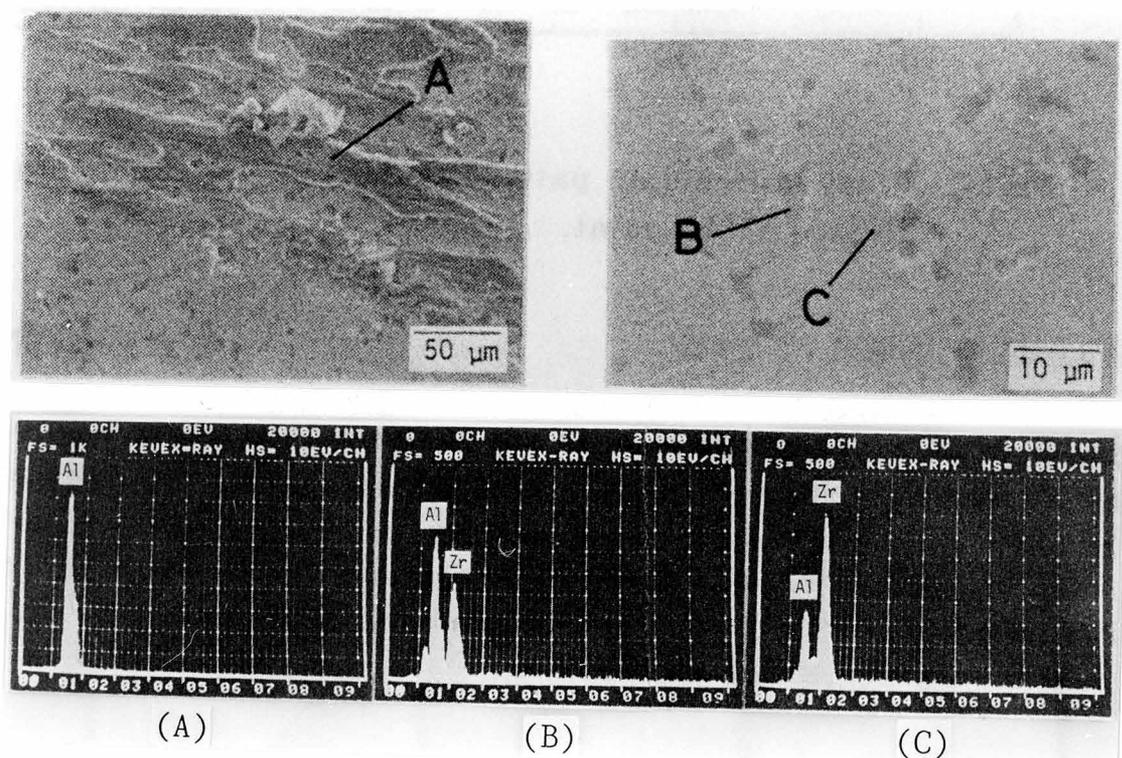


Fig. 7. 6 SEM photograph and EDX element analysis results for fractured surface of friction welded $ZrO_2(9mol\%MgO)/Al$ joint

セット圧力 40MPaの接合条件で接合した $ZrO_2(9mol\%MgO)$ 摩擦圧接継手の引張破断面の観察結果を示す。(a)に示した Si_3N_4-Al 摩擦圧接継手の引張破断面で、 Si_3N_4 側、Al側両方の破断面の中央部に直径約 5mmの小円がみられるが、この部分が実際に接合を生じた部分に対応している。一部にセラミックスが欠けてAl表面に付着している部分があるが、破断は主として接合界面で生じているのが認められる。(b)に示した $ZrO_2(9mol\%MgO)$ 摩擦圧接継手の場合、破断は $ZrO_2(9mol\%MgO)$ 母材中で生じており、実際の摩擦圧接界面の接合強度はTable 7. 1に示した値以上に大きいと考えられる。

Fig. 7. 6に、実際には接合を生じなかった部分である、Fig. 7. 5(b)中のXで示した部分についてのSEM観察およびEDXによる元素分析結果を示す。この部分は、白色の $ZrO_2(9mol\%MgO)$ 表面にAlが銀灰色の光沢を呈した皮膜を形成しているように見える部分である。(a)中のA点では、Alが $ZrO_2(9mol\%MgO)$ 表面に付着しているのが明瞭に認められる。一方、(b)中の $ZrO_2(9mol\%MgO)$ 表面の微少な凹み(B点)や、 $ZrO_2(9mol\%MgO)$ 表面そのものと考えられる(C点)でもAlが検出されている。これらの部分は、それぞれ摩擦圧接中の状態を反

映していると考えられる。すなわち、摩擦圧接部ではまずAlがセラミックス表面の凹部に充填されていくと同時に、平行部においてもAlとセラミックスとの間に機械的あるいは化学的な結合が生じ、摩擦圧接中にすでに微量のAlがセラミックス表面に接合されていることを示している。摩擦停止後にこれらのAlとAl母材とが圧接され、セラミックスとAlの接合が得られているものと考えられる。

7.5 結 言

本章では、各種セラミックスとAlおよびAl-Mg合金との摩擦圧接を行い、摩擦圧接により大気中で容易に両者の接合ができることを明らかにし、接合性および接合中の接合界面での現象について検討した結果について述べた。

得られた結果を要約すれば、以下のとおりである。

- (1) 各種セラミックスとAlおよびAl-Mg合金は、大気中での摩擦圧接により比較的容易に接合することが可能である。
- (2) Alよりも母材強度の高いAl-Mg合金とセラミックスの接合では、かえって接合強度は低下した。これは、Al-Mg合金を用いた場合の方が冷却時に生じる熱応力が大きいためであると考えられた。

第8章 セラミックスと金属の反応

8.1 緒言

第6章では固体反応接合法、第7章では摩擦圧接法によるセラミックス—金属接合体の作成とその機械的性質、接合界面部の観察結果などについて述べた。そして、接合においてはセラミックスと金属の接合界面での両者の反応が重要な役割を果たしていることを指摘した。

セラミックスと金属の接合における、両者間の反応について考えた場合、次の二点が重要である。

- (1) セラミックスと金属の接合の際に接合界面で生じる反応
- (2) セラミックス—金属接合体の使用環境中での反応

セラミックスと金属の反応については、Kingery らの先駆的なセラミックス—金属間の相互作用に関する研究[50、51]をはじめ、ぬれの観点からの研究[52、53]、セラミックスと金属のろう付時の接合界面での両者の反応[54]などについて多くの報告がある。しかしながら、多くの研究はセラミックスあるいは金属の融点以上での両者の反応に関するものであり、両者の融点以下で行われたセラミックスと金属の固相反応に関する研究は、上記(2)の観点から行われた炭化珪素とNi基超合金の反応[55]、固相接合時における両者の反応に関するもの[41]などが報告されているだけであり、比較的少ない。また、セラミックスと金属の接合時における両者の反応については、窒化珪素とCu-Co-Cr-Ni-W系[56]など複雑な系の金属を用いたものが多く、純金属を用いたものは少ない。

本章では、第6章および第7章で述べた固体反応接合法および摩擦圧接法によるセラミックスと金属の接合における、接合界面での反応についての基礎的な知見を得ることを目的として、セラミックスと各種金属、特に純金属との反応について、主として四重極質量分析計による反応生成ガスの分析およびX線回折により検討した結果について述べる。

8.2 実験方法

8.2.1 セラミックス板と金属板の反応実験方法

酸化性雰囲気中（たとえば大気中）でセラミックスと金属を接触させ、加熱した場合の最も大きな問題は金属の酸化であり、この酸化を防ぐためには真空中もしくは不活性雰囲気中で両者を反応させる必要がある。

本実験では、Fig. 8.1に示す真空炉を用いて、真空中でのセラミックスと金属の反応実験を行った。この真空炉は、8.2.2項で述べる四重極質量分析計（QMS）を取り付けられるように設計されており、真空中でのセラミックスと金属の反応により発生したガスを検出することが可能である。また、炉内をガス置換することにより、各種雰囲気ガス中での実験もできるように設計されている。

供試材として、セラミックスは常圧焼結 Si_3N_4 （SN220：京セラ製）、常圧焼結 SiC （SC201：京セラ製）のほかに、酸化物系セラミックスであるアルミナも用いた。金属として、各種の工業用純金属（Fe、Ni、Al）および各種合金（インバー、Cu-4Ti合金）を用いた。

実験は、以下に述べる手順で行った。

(1) Fig. 8.2 に示した大きさの試験片を準備し、セラミックスおよび金属

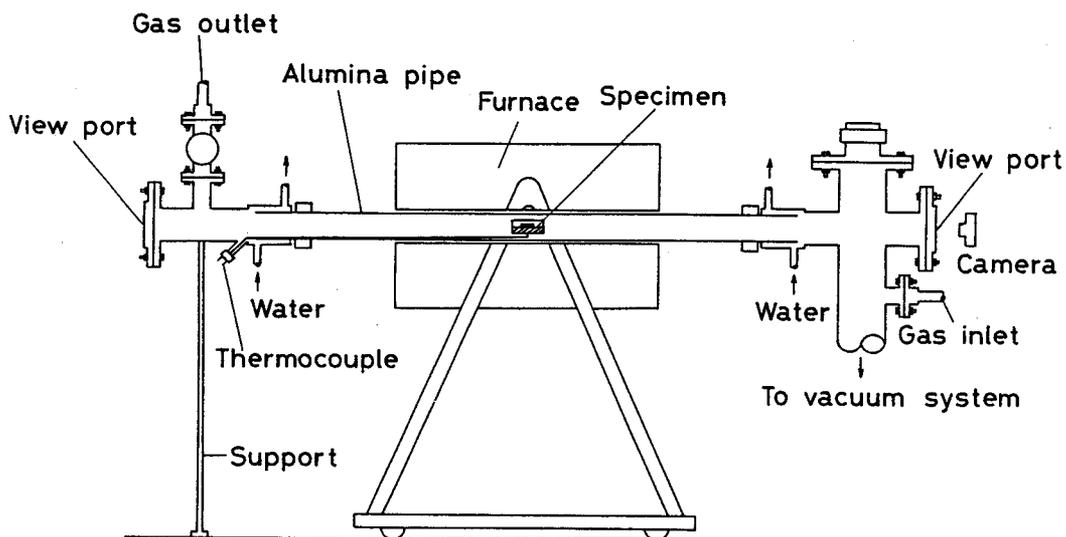


Fig. 8.1 Schematic diagram of vacuum furnace used for test of ceramics-metal reaction

- の接触面をエメリー紙の1500番まで研磨する。
- (2) 研磨した試験片をアセトン中超音波洗浄により脱脂する。
- (3) Fig. 8. 2 に示した形状にセラミックスと金属を研磨方向が直交するように重ね、Fig. 8. 1 に示した真空炉中央部に設置する。この時、試片温度測定用の熱電対 (JIS-R 熱電対) を試験片直下に設置する。

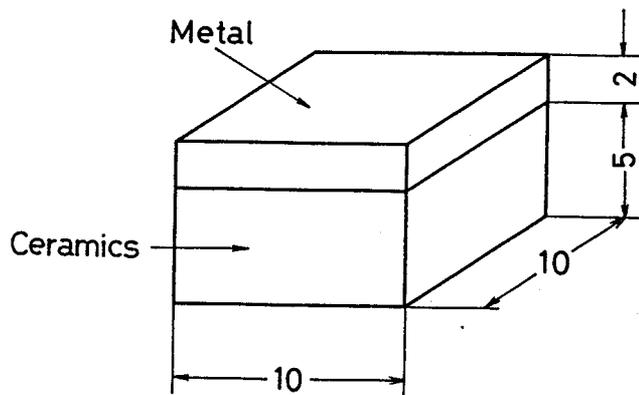


Fig. 8. 2 Size and shape of ceramics-metal contact body used for bulk reaction test

- (4) 炉内を約 2×10^{-3} Pa の真空にし、加熱する。加熱速度は加熱温度により異なるが、約30分で1600 K に達する。(具体的な加熱冷却曲線は、例えば Fig. 8.17 参照)
- (5) 試験片が所定温度に達した後、所定時間保持し、冷却する。冷却の際には、炉体を移動させ、扇風機により強制冷却した。

冷却した試験片の断面を光学顕微鏡およびSEMで観察し、セラミックスと金属の反応について検討した。

8.2.2 四重極質量分析計を用いたセラミックスと金属の反応による生成ガスの分析方法

Fig. 8. 3に、四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) を用いたセラミックスと金属の反応による生成ガスの分析装置の模式図を示す。QMSはその質量分離の様相からマスフィルター (mass filter) と呼ばれることもある。このQMSの動作原理は、以下のとおりである[57]。QMSは Fig. 8. 3に示したようにイオン源、四重極電極および検出部 (2次電子増倍管) とに分けられる。四重極電極は、互いに平行に配置された4本の円柱ロッド電極から組み立てられており、その相対向するロッド電極を結線しそのおのにおのに $\pm (U + V \cos \omega t)$ なる直流電圧と高周波電圧を重畳したものを印加する。この電圧

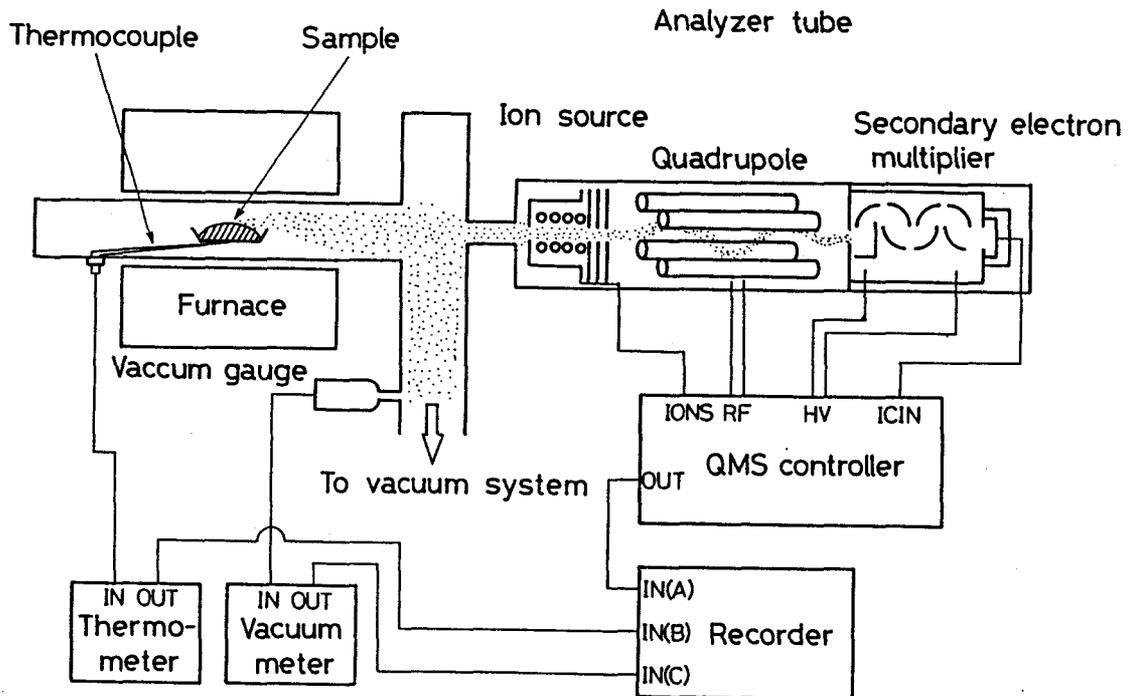


Fig. 8. 3 Schematic diagram of apparatus for QMS analysis

印加により電極内に四重極電場が形成される。イオン源において生成したイオンが四重極電場の中心軸（ z 軸方向）に沿って入射されると、 z 軸方向に進む間に四重極電場によって x 軸方向および y 軸方向の力を受ける。電圧（ U 、 V ）、四重極電極間距離（ $2r_0$ ）、周波数（ f ）のある条件のもとで、ある特定の質量電荷比（ m/e ）を有するイオンのみが x 、 y 軸とも特定の振幅をもって振動し、四重極電極内を通過できる。この装置では、周波数 f を一定とし高周波電圧 V を変化させて質量走査を行い、四重極電極内を通過したイオンを2次電子増倍管で検出することにより、質量分析を行っている。

本実験は、セラミックスと金属の混合粉末を加熱し、その際に両者の反応による生成ガスをQMSによって分析し、両者の反応について検討することを目的としている。粉末試料を用いるのは、反応面積を大きくして反応を促進させるためである。セラミックスとしては、 Si_3N_4 、 SiC および Al_2O_3 の化学試薬粉末を用いた。同様に金属として Al 、 Fe 、 Ni および Ti の化学試薬粉末を用いた。

実験手順の詳細を以下に述べる。

- (1) セラミックス粉末と金属粉末を所定の割合になるように秤量し、めのう乳鉢で良く混合する。試料粉末は秤量に先立ち、大気中、573Kで約3hr乾燥した。

(2) セラミックスと金属の混合粉末を約1.5g秤量してアルミナボートに入れ、Fig. 8. 3 に示した装置中に設置する。この時、試片温度測定用の熱電対（JIS-R熱電対）を試験片直下に設置する。試料に吸着している H_2O などを除去するために、炉内を $2 \times 10^{-3} Pa$ の真空にし、573Kで1hr加熱する。その後、約12hr真空炉内に試料を放置する。

(3) 真空排気装置を動作させた状態で、セラミックスと金属の混合粉末を加熱し、試料が所定の温度に到達した後所定時間保持する。加熱時における試料温度、真空度の変化およびQMSによるマススペクトルの測定を行い、X-Tレコーダで記録した。

(5) 所定の時間加熱した後、炉の電源を切り冷却する。

加熱前後での混合粉末試料の重量変化の測定、加熱後の混合粉末のX線回折を行い、上記の加熱時における真空度の変化およびQMSによるマススペクトルの測定結果とあわせて、セラミックスと金属の反応について検討した。

8.3 常圧焼結 Si_3N_4 、SiC板と各種金属板の反応

第1章で述べたように、セラミックスと金属との接合体を構造用材料として使用することを考えた場合、高温での性能を考えて Si_3N_4 、SiCなどの非酸化物系セラミックスの使用が期待されており、 Si_3N_4 、SiCとNimonic 80Aの拡散接合[41]、 Si_3N_4 と高融点金属のろう付[56]などが報告されている。

非酸化物系セラミックスと金属の反応に関しては、例えばホットプレスSiCとNi基超合金は1073においても反応することが報告されている[55]。本節では、常圧焼結 Si_3N_4 板あるいは常圧焼結SiC板と金属板をFig. 8. 2に示したように接触させ、真空中での加熱により両者の界面に生成する反応層を観察した結果について述べる。金属としては、Fe、NiおよびFe-Ni合金であるインバーを用いた。

Fig. 8. 4に、 Si_3N_4 板とFe板を接触させ真空中、1573Kで20min加熱した場合の両者の界面部の光学顕微鏡写真を示す。この写真では反応層の生成は認められない。

Fig. 8. 5に、SiC板とFe板を接触させ、真空中で20min加熱した場合の両者の界面部を光学顕微鏡およびSEMにより観察した結果を示す。この写真から、

両者の界面では幅の広いポーラスな反応層を生成しているのが認められる。このような反応層は界面部全面にわたって、連続的に生成しているのが認められた。

この図で、Bの1423Kに加熱した場合に比べて、Aの1473Kに加熱した場合の方がポーラスな反応層の幅は広がっている。加熱温度を高くあるいは加熱時間を長くすることにより、このポーラスな反応層の幅は広がる事が認められた。

Fig. 8. 5AのEDX線分析結果より、このポーラスな反応層はFeとNiを主成分

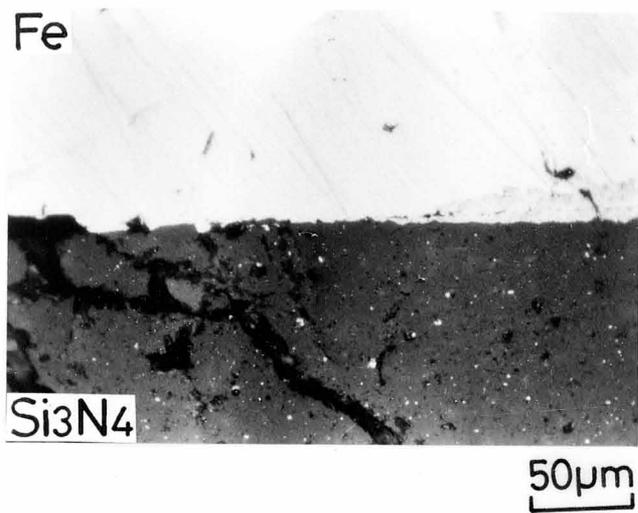


Fig. 8. 4 Microphotograph of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Fe}$ interface part heated at 1573K for 20min in vacuum

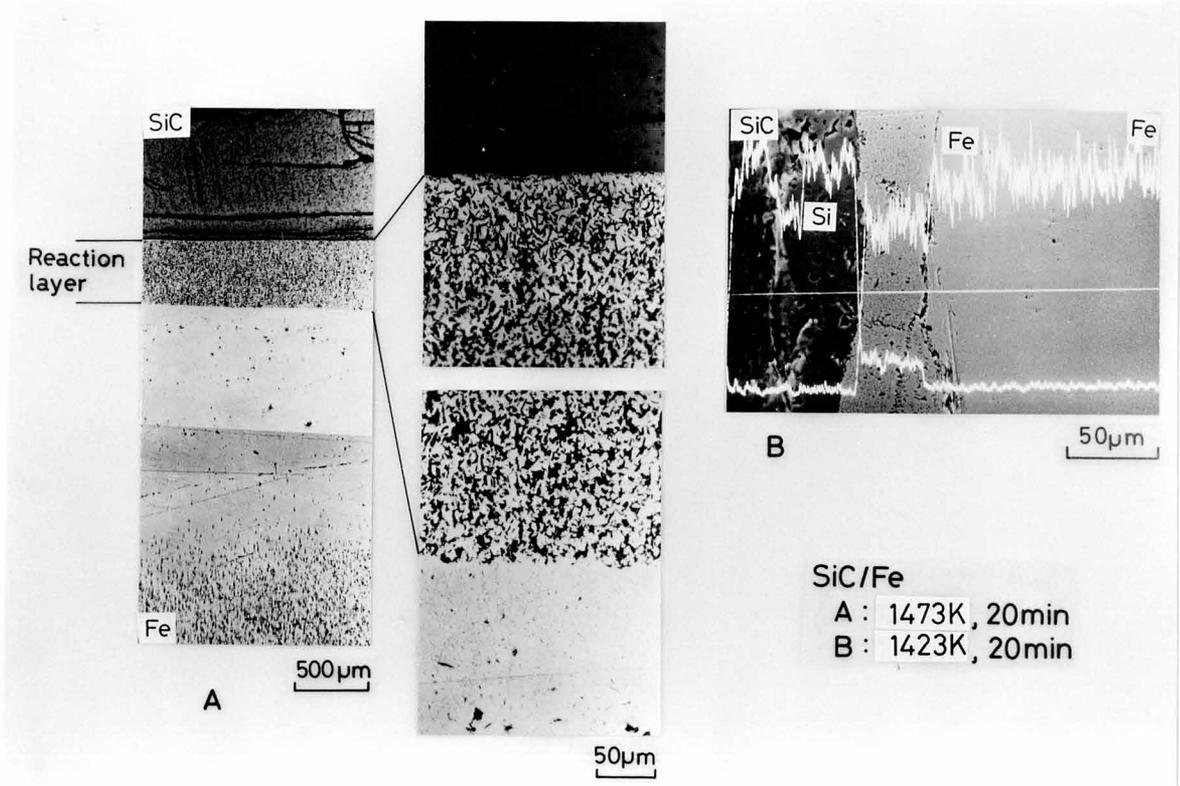


Fig. 8. 5 Microphotographs and EDX element analysis results of SiC/Fe interface part heated at 1423K and 1473K for 20min in vacuum

としていることが認められる。また、このポーラスな反応層に接したFe内部でもSiの存在が確認された。

Fig. 8. 6に、 Si_3N_4 板とNi板を接触させ真空中、1523Kで20min加熱した場合の両者の界面部の光学顕微鏡およびSEMによる観察結果を示す。この写真から、界面部に断続的に反応層が生成しているのが認められる。このような反応層は、界面部で部分的に生成しており、層の途中はFig. 8. 6にみられるように途中で途切れて気孔となっている。また、このような反応層の生成は1473K以下での加熱においては認められない。

Fig. 8. 6のEDX線分析結果から、この反応層はSi

とNiを主成分としており、Siはこの反応層よりもさらに深くNi中に侵入しているのが認められる。

Fig. 8. 7に、SiC板とNi板を接触させ、真空中、1423Kで20min加熱した場合の両者の界面部を光学顕微鏡およびSEMにより観察した結果を示す。この写真から、両者の界面では幅の広い縞状の反応層を生成しているのが認められる。この反応層は、界面部全面で連続的に生成する。Fig. 8. 7のEDX線分析結果から、この縞状の反応層はSiとNiを主成分としているのが認められる。

以上の結果から、常圧焼結 Si_3N_4 板、SiC板とFe板、Ni板とは、その組合せに

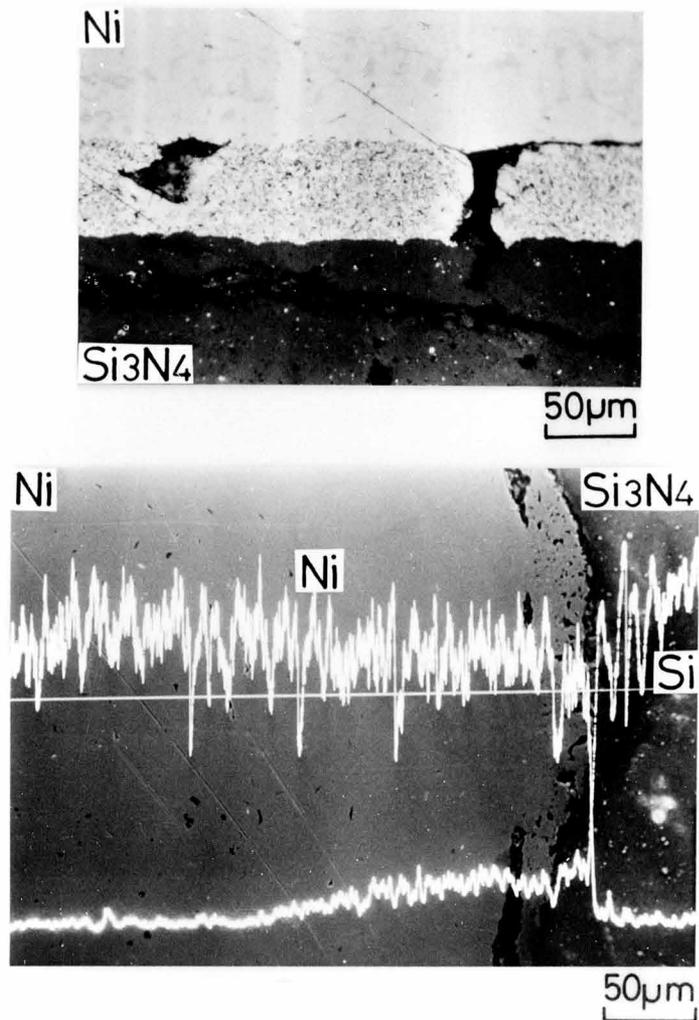


Fig. 8. 6 Microphotographs and EDX element analysis results of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ interface part heated at 1523K for 20min in vacuum

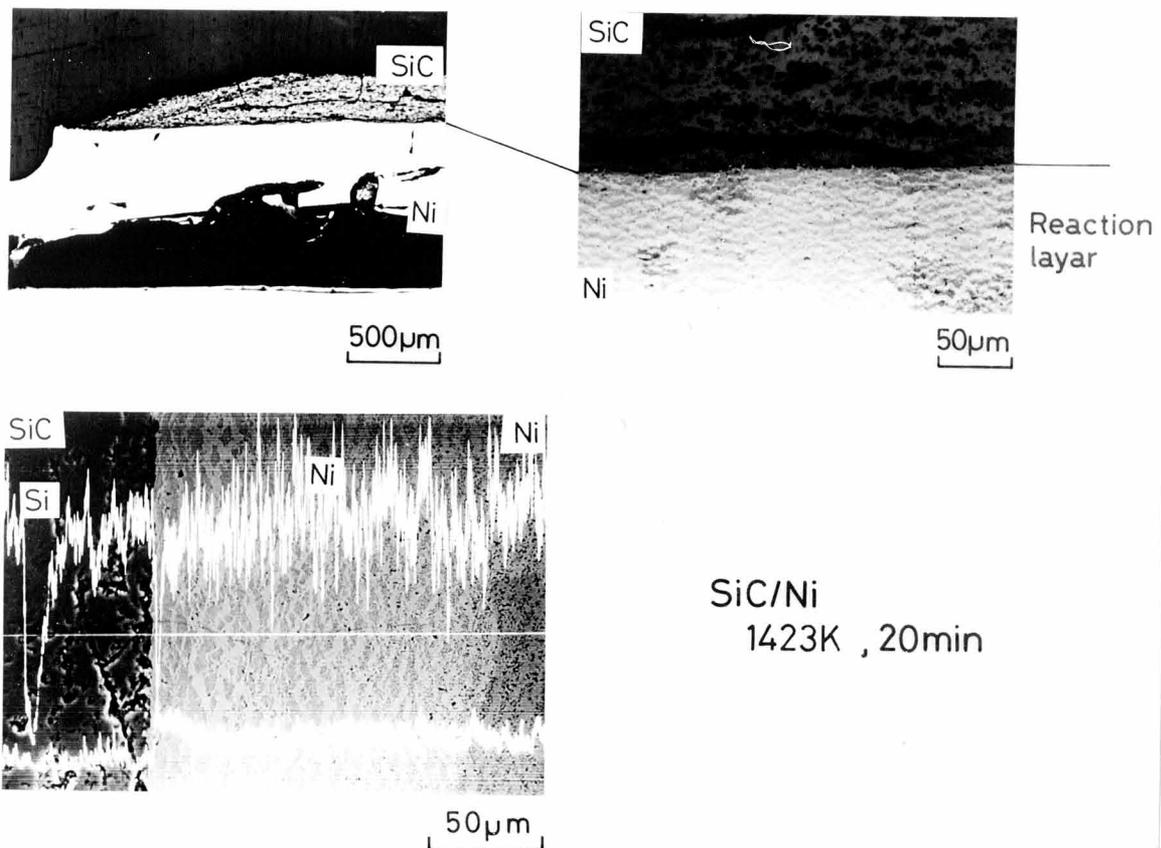


Fig. 8. 7 Microphotographs and EDX element analysis results of SiC/Ni interface part heated at 1423K for 20min in vacuum

より種々の形態の反応層を生成し、その反応温度もセラミックスと金属の組合せによって異なったものとなることが明らかとなった。特に、常圧焼結 Si_3N_4 板と Fe は加熱温度 1573K においても反応層を形成しないのに対し、常圧焼結 SiC 板と Fe は 1423K での加熱によりポーラスな反応層を形成しているように、 Si_3N_4 板に比較して SiC 板の方が低い温度で金属と反応することが認められる。さらには、SiC 板と金属板との反応によって生成する反応層は界面部全面にわたって連続的に生成するのに対して、 Si_3N_4 板と金属板との反応によって生成する反応層は断続的である。また、 Si_3N_4 板、SiC 板と Ni は Fe と比較してより低い温度で反応するのが認められ、これは文献[41]での Ni が Si_3N_4 、SiC と Nimonic 80A の拡散接合において重要な役割を果たしているという指摘と対応している。しかしながら、本実験で得られた、 Si_3N_4 板、SiC 板が金属との反応により反応層を生成する温度は文献[41]および[55]で示されている値と比較してかなり高い温度となっている。この原因として、反応焼結 Si_3N_4 、SiC は未反応の Si を遊離 Si として含んで

おり[58]、この遊離Siと金属とが比較的反応しやすいこと、他の製法で作成されるセラミックスについても、焼結助剤として Y_2O_3 、 Al_2O_3 などを使用しており、これら焼結助剤の種類、含有量の違いによって金属との反応性が大きく異なってくることなどが考えられる。本実験で用いた常圧焼結 Si_3N_4 (SN220:京セラ製) および常圧焼結SiC (SC201:京セラ製) は、X線回折からは遊離Siの存在はほとんど認められず、金属と反応しにくく、すなわち他の報告で使用されている Si_3N_4 、SiCと比較して安定なセラミックスであると考えられる。

実際のセラミックスと金属の接合体の使用にあたっては、信頼性の高い接合強度の強い接合体を作成する必要がある。しかしながら、Fig. 8.4からFig. 8.7に示した非酸化物系セラミックスとFe、Niの界面部で生成した反応層の写真では、セラミックス内部でのき裂の発生がみられる。このき裂の発生を防ぐためには、接合温度からの冷却の際に発生する熱応力を緩和するための各種の方法が必要となる[49]。例えば、合金化により金属の熱膨張率を小さくすることなどである。しかし、合金化あるいは微量成分の添加により金属は複雑な系となり、セラミックスと金属の反応層も非常に複雑となる[56]。そこで、比較的単純なFe-Ni系の合金であるインバーと Si_3N_4 、SiCを反応させ、上述の結果と比較・検討した。

Fig. 8.8に、 Si_3N_4 板とインバー板を接触させ真空中、1573Kで20min加熱した場合の界面部の光学顕微鏡およびSEMによる観察結果を示す。この写真から、両者は気孔の多い反応層を生成するが、その反応層はインバー母材との間でき裂を生じているのが認められる。き裂の認められない端部でのEDX線分析結果からは、この反応層はFe、NiおよびSiから成ることが認められる。反応層内部ではインバー母材と比較してNiリッチとなっており、Siは反応層よりも深くインバー内部に侵入している。

Fig. 8.9に、SiC板とインバー板を接触させ真空中、1423Kで20min加熱した場合の界面部の光学顕微鏡写真を示す。この写真では、二種類の反応層がみられSiC側の反応層Iは縞状であり、インバー側の反応層IIはポーラスな層となっている。この反応層IはSiC板とNi板との反応により生成した反応層と、反応層IIはSiC板とFe板との反応により生成した反応層と類似している。実際に、Fig. 8.10に示したEDX線分析結果から、反応層IはNiリッチとなっており、反応層

IIはFeリッチとなっているのが認められる。また、Siは両反応層よりも深くインバー内部に侵入しており、Fig. 8. 9でNi含有領域と示した部分にまで侵入しているのが認められた。

SiC板とインバー板の界面で生成する反応層についてさらに詳しく検討するために、加熱時間を変化させた場合の反応層の幅の変化を調べた。 Fig. 8.11に真空中で加熱温度を1423Kおよび1473Kとし、加熱時間の変化による反応層の幅の変化を測定した結果を示す。この図から、反応層Iの幅は加熱時間の増加と共に減少するのに対し、反応層IIの幅は加熱時間の増加と共に増加しているのが認められる。反応層Iの幅と反応層IIの幅の和である全反応層の幅は、加熱時間の増加と共に増加している。また、加熱時間が10minと短い場合、加熱温度1423Kの場合と比較して加熱温度1473Kの場合の方が反応層Iの幅

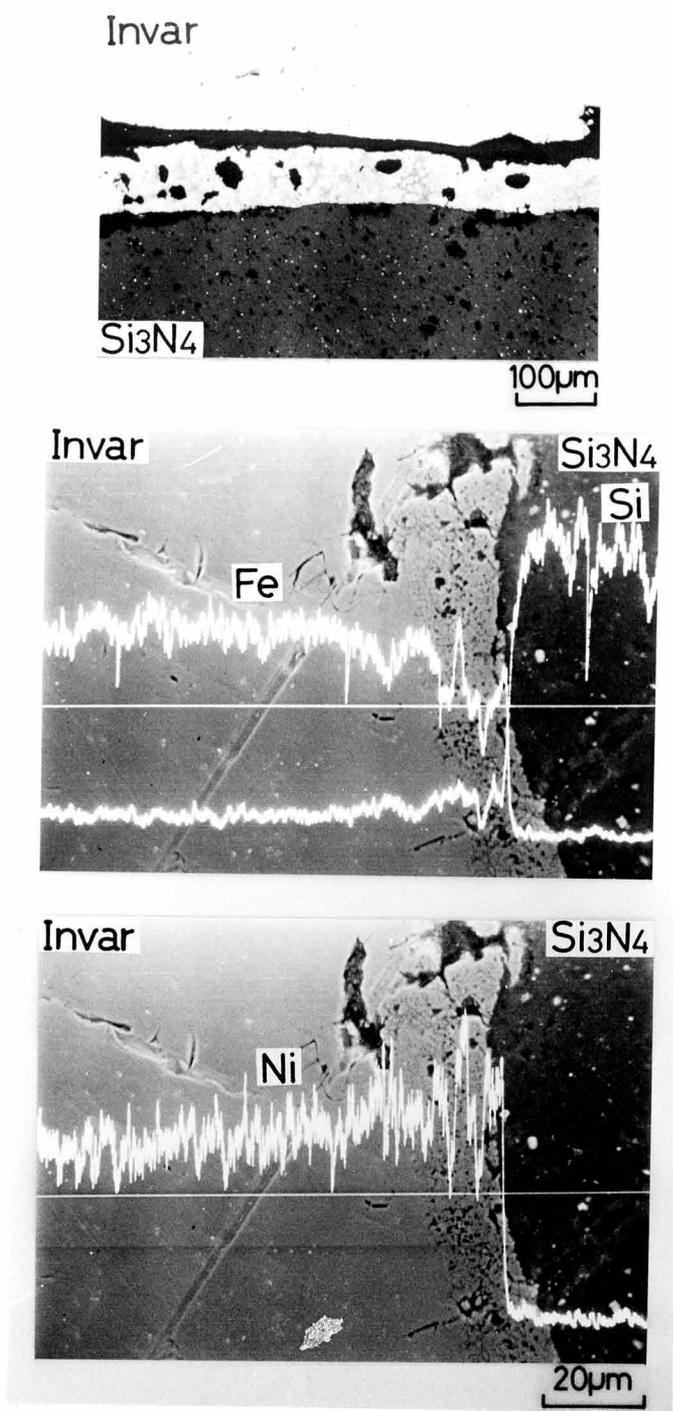


Fig. 8. 8 Microphotographs and EDX element analysis results of Si_3N_4 /Invar interface part heated at 1573K for 20min in vacuum

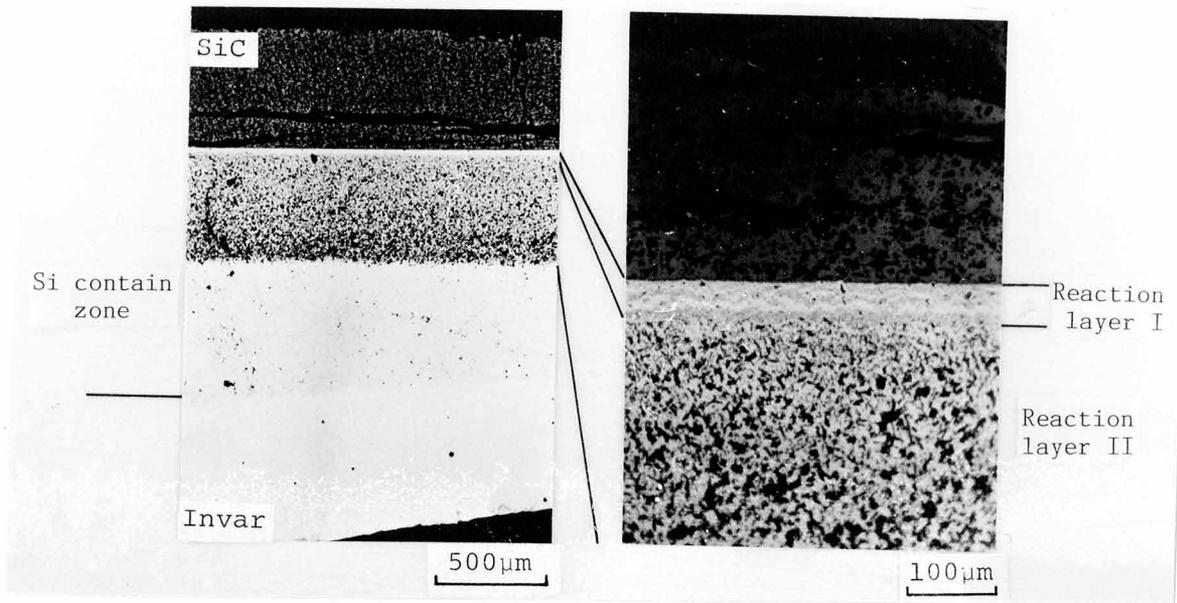


Fig. 8. 9 Microphotographs of SiC/Invar interface part heated at 1423K for 20min in vacuum

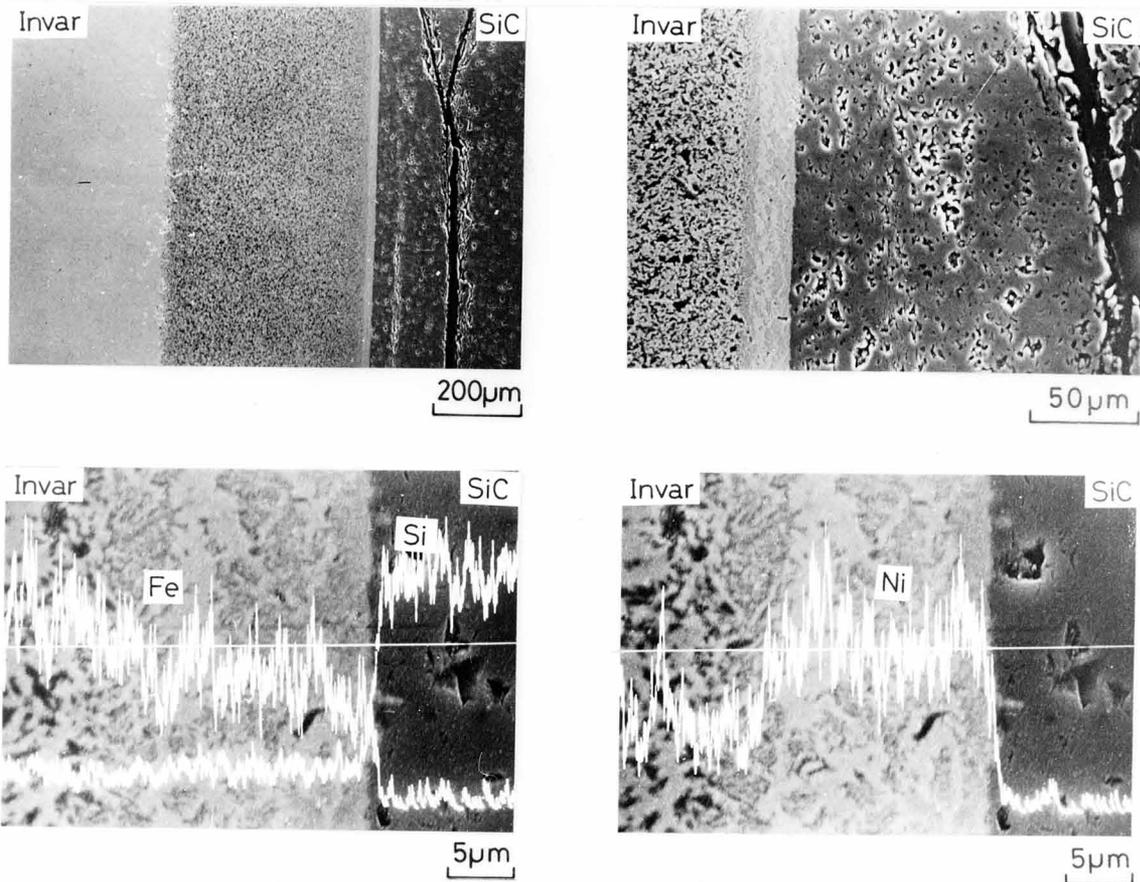


Fig. 8.10 SEM photographs and EDX element analysis results of Si_3N_4 /Invar interface part heated at 1423K for 20min in vacuum

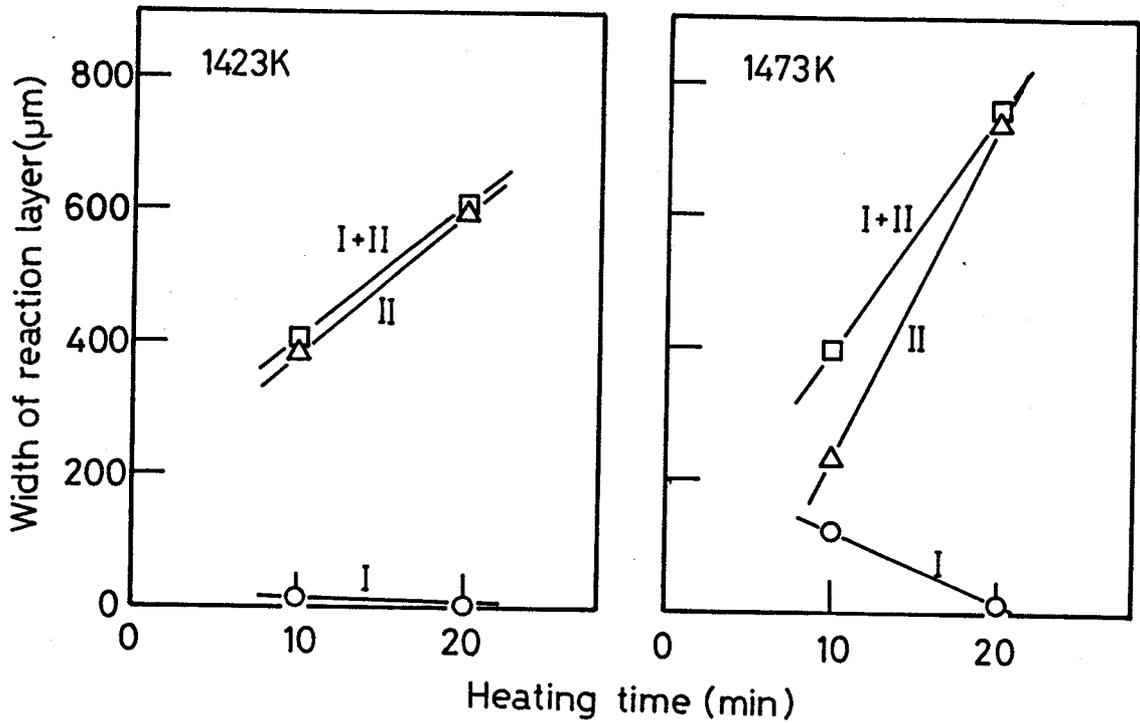


Fig. 8.11 Width change of reaction layers I and II shown in Fig. 8. 9 with change of heating time

が非常に大きくなっている。これらのことから、SiC板とインバー板の反応について考えれば、より高温に加熱することによりインバー中でのNiの移動が容易となり生成する反応層Iの幅は大きくなると考えられる。しかし、加熱時間を長くすると反応層Iは反応層IIによって侵食されるために、時間ともに反応層IIの幅は増加するのに対し反応層Iの幅は減少する。

以上のように、 Si_3N_4 、SiCと比較的単純な系の合金であるインバーとを反応させた場合にも、複雑な反応を生じていることが明らかとなった。実際に、セラミックスと金属の接合に利用されている複雑な系（多成分系）の金属とセラミックスとの反応を考える場合には、より単純な系での基礎的なデータの収集が重要であると考えられる。そこで、次節以下ではQMSを用いてセラミックスと金属の反応について検討した結果について述べる。

8.4 QMSを用いた Si_3N_4 と金属の混合粉末の真空加熱による発生ガスの分析

8.4.1 Si_3N_4 と遷移金属の反応

QMSを利用することにより、前述したようにガス状の試料の質量数および各成分の構成比を決定することができる。本節および8.5節では、それぞれ Si_3N_4 および SiC と各種金属の混合粉末を真空中で加熱し、その際に発生する反応生成ガスのQMSによる分析、加熱後の混合粉末のX線回折などからセラミックスと金属の反応について検討した結果について述べる。

まず、本実験に用いた真空炉自身の特性について調べるために、試料を入れない状態での真空炉中に残留するガスのQMSによる分析（ブランクテスト）を行った。QMSで得られる情報についての説明を兼ねて、このブランクテストの結果について述べる。Fig. 8.12に、室温において真空炉内に残留するガスをQMSにより分析した結果を示す。(a)は通常の状態での分析結果である。(a)のスペクトルでは質量数 (m/e) 18の H_2O のピークがかなり大きく検出されているが、これは炉内に吸着している水が真空中で蒸発しているためである。水の一部は H (質量数 1)、OH (質量数

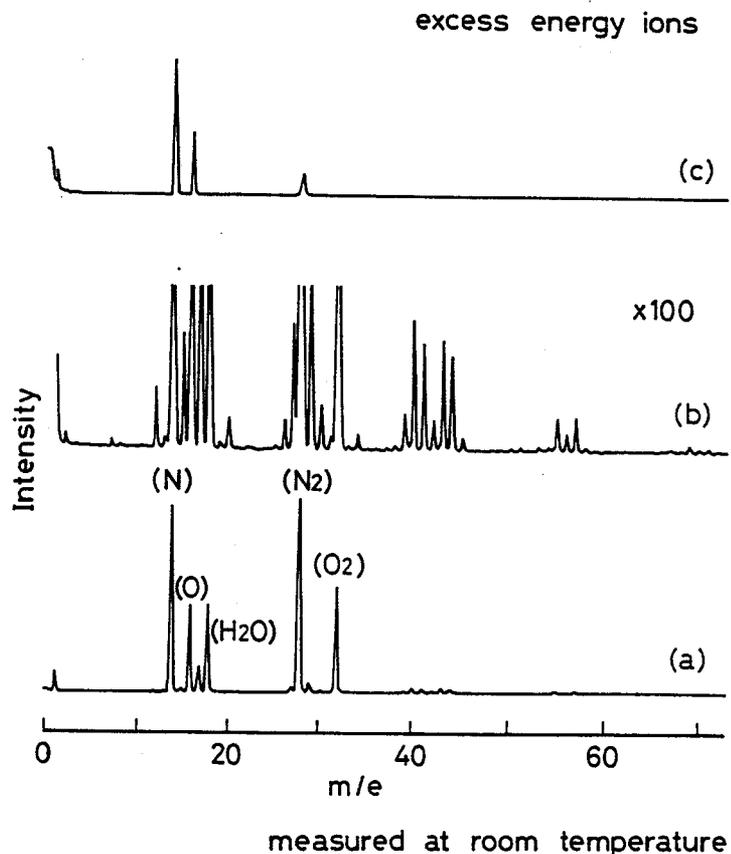


Fig. 8.12 Examples of mass spectrum measured at room temperature by QMS, (a) mass spectrum, (b) 100 times magnified spectrum and (c) excess energy ions spectrum

17) および 0に解離しており、窒素と酸素の比が大気における4:1よりも酸素リッチとなっている。1000 K程度に加熱して吸着している水を完全に放出させることにより、炉内の窒素と酸素の比は大気の数と同じになる。(b)は(a)を100倍したスペクトルであり、大気中に含まれる有機物などの微量成分が検出されている。(c)は単原子イオンを検出するために過剰エネルギーイオンを検出した結果であり、このスペクトルから炉内の雰囲気構成する元素種を知ることができる。

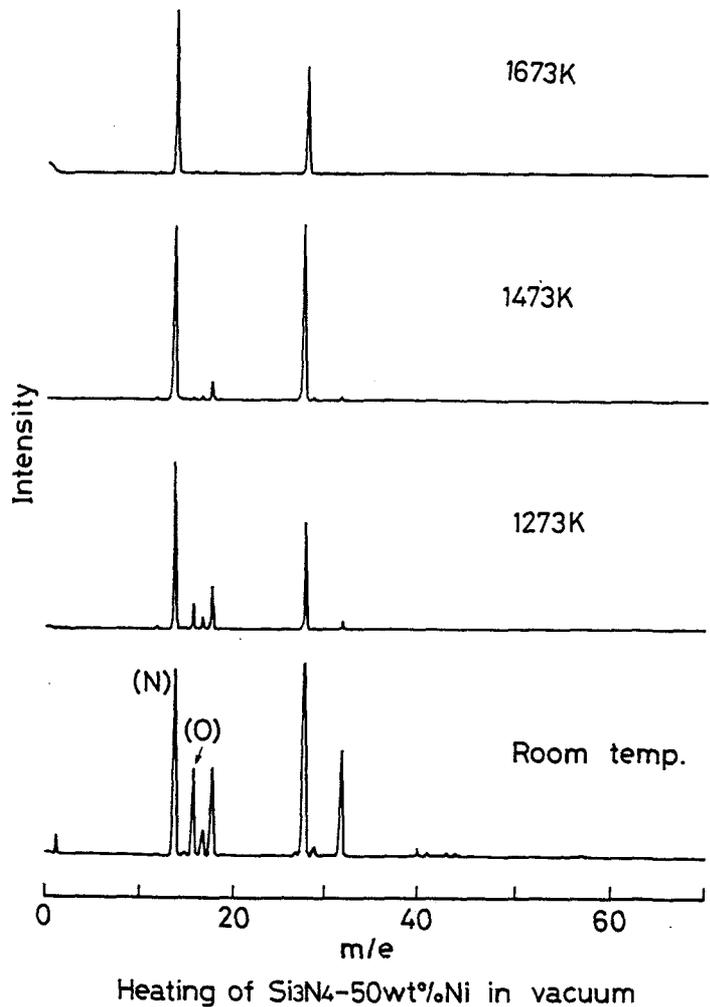


Fig. 8.13 Examples of mass spectrum measured at various temperatures for Si_3N_4 -50wt%Ni mixed powders

Fig. 3.13は、 Si_3N_4 -50 wt%Ni混合粉末を真空中、

各温度で60min加熱した場合の各温度におけるマススペクトルの測定結果である。この系では、加熱温度が高くなると共に Si_3N_4 とNiとの反応の結果として試料粉末から放出される窒素量が多くなり、その結果として炉内での窒素の構成比が大きくなると予想される。このようなマススペクトルの変化から、 Si_3N_4 と各種金属の反応について検討した結果を以下に述べる。

Fig. 8.14に、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末および Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末を真空中で、加熱温度1273Kから1673Kで1hr加熱した場合の、加熱前後での重量の変化を示す。比較のために、 Si_3N_4 粉末自身を加熱した場合の結果についても示した。この図から、 Si_3N_4 粉末自身も真空中での加熱により重量が減少するが、Fe

あるいはNiとの共存によりその重量の減少し始める温度が低くなっているのが認められる。この図からは、 Si_3N_4 粉末自身は1573K、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末は1473K、 Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末は1373Kから重量が減少し始め、減少量は加熱温度の上昇と共に増加しているのが認められる。

Fig. 8.15 に、 Si_3N_4 粉末自身を真空

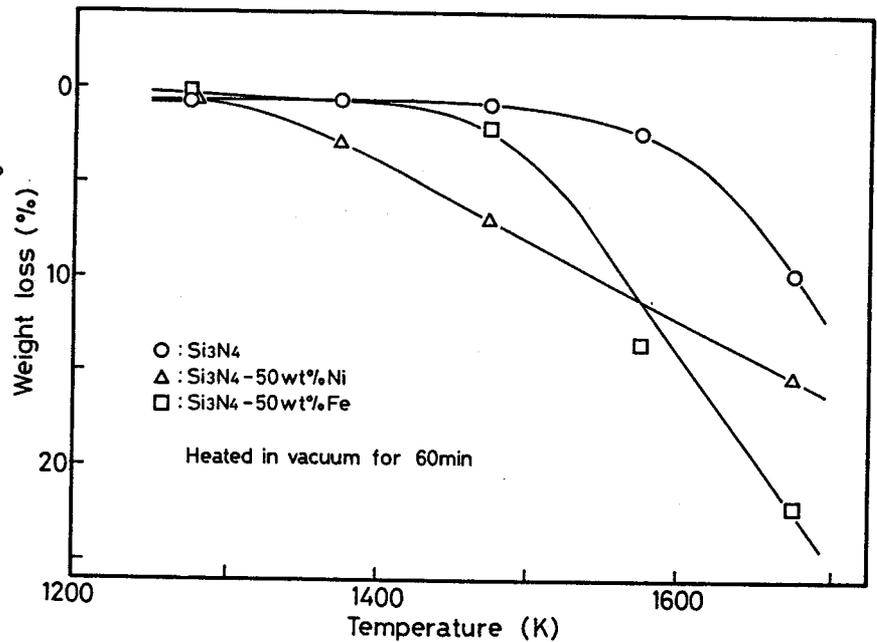


Fig. 8.14 Weight loss by vacuum heating at various temperatures for 1hr for Si_3N_4 -Metals mixed powders

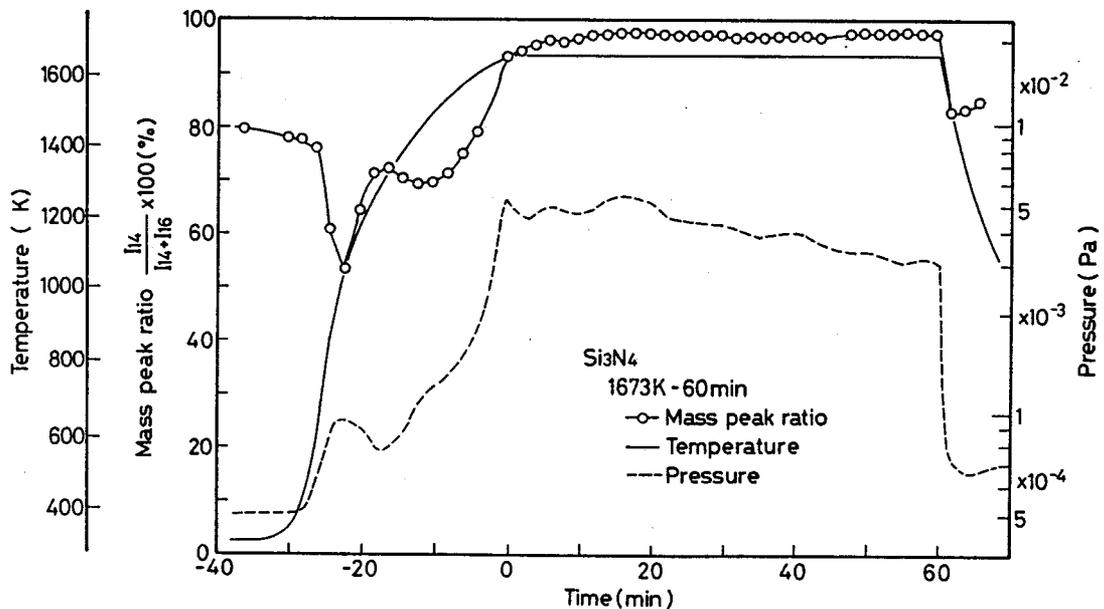


Fig. 8.15 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of Si_3N_4 powders in vacuum, I_{14} and I_{16} respectively mean intensity of $m/e=14$ (Nitrogen) and $m/e=16$ (Oxygen) in mass spectrum

中で1673K、1hr加熱した場合の温度、マススペクトルの14（窒素）と16（酸素）のピーク強度比および真空度の時間変化を示す。この図から、 Si_3N_4 粉末を加熱した場合1500K付近から、マススペクトルのピーク強度比が増加し始めているのが認められる。そして、1673Kに達するとその値は約98%となり、炉内のガスはほとんど窒素で構成されていると考えられる。また、炉内の真空度は1500K付近から急激に悪くなり、1673Kでは室温での値と比較して10倍程度の圧力となっている。これらのことから、 Si_3N_4 粉末は真空中での加熱により、1500K付近から分解により窒素を放出すると考えられる。そして、1673Kで1hr保持している期間においてはマススペクトルのピーク強度比および真空度は、時間的にほとんど変化せずほぼ一定の値となっていることから、この期間においては定常的に Si_3N_4 の分解が起こっているものと考えられる。なお、1000K付近においてマススペクトルのピーク強度比の低下と、真空度の悪化が認められるが、これは炉内あるいは粉末試料に吸着している水などが、加熱により放出されるためであると考えられる。

Fig. 8.16に、 Si_3N_4 粉末の真空中での加熱前後でのX線回折結果を示す。この図で(a)は加熱前の Si_3N_4 粉末、(b)は真空中、1273Kで1hr加熱した Si_3N_4 粉末、(c)は真空中、1673Kで1hr加熱した Si_3N_4 粉末のX線回折パターンである。(a)と(b)ではX線回折パターンに差異は認められないが、(c)ではSiのピークが認められる。Fig. 8.14に示した重量変化、Fig. 8.15に示したマススペクトルのピーク強度比の変化とあわせて考えれば、 Si_3N_4 粉末は真空中、高温での加熱により分解し、遊離Siを生じ、窒素を雰囲気中に放出したと考えられる。そして、その分解反応の開始温度は、マススペクトルのピーク強度比の変化から、約1500Kである。

Fig.8.17および Fig.8.18に、それぞれ Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末および Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末を真空中、1673Kで1hr加熱した場合の温度、マススペクトルの14（窒素）と16（酸素）のピーク強度比および真空度の時間変化を示す。マススペクトルのピーク強度比は、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末、 Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末共に1200K付近から増加し始め、試料から窒素を放出しているのが認められるが、 Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末では急激に増加し1300K付近では約100%で飽和し始めるのに対し、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末ではその増加はゆるやかである。真空

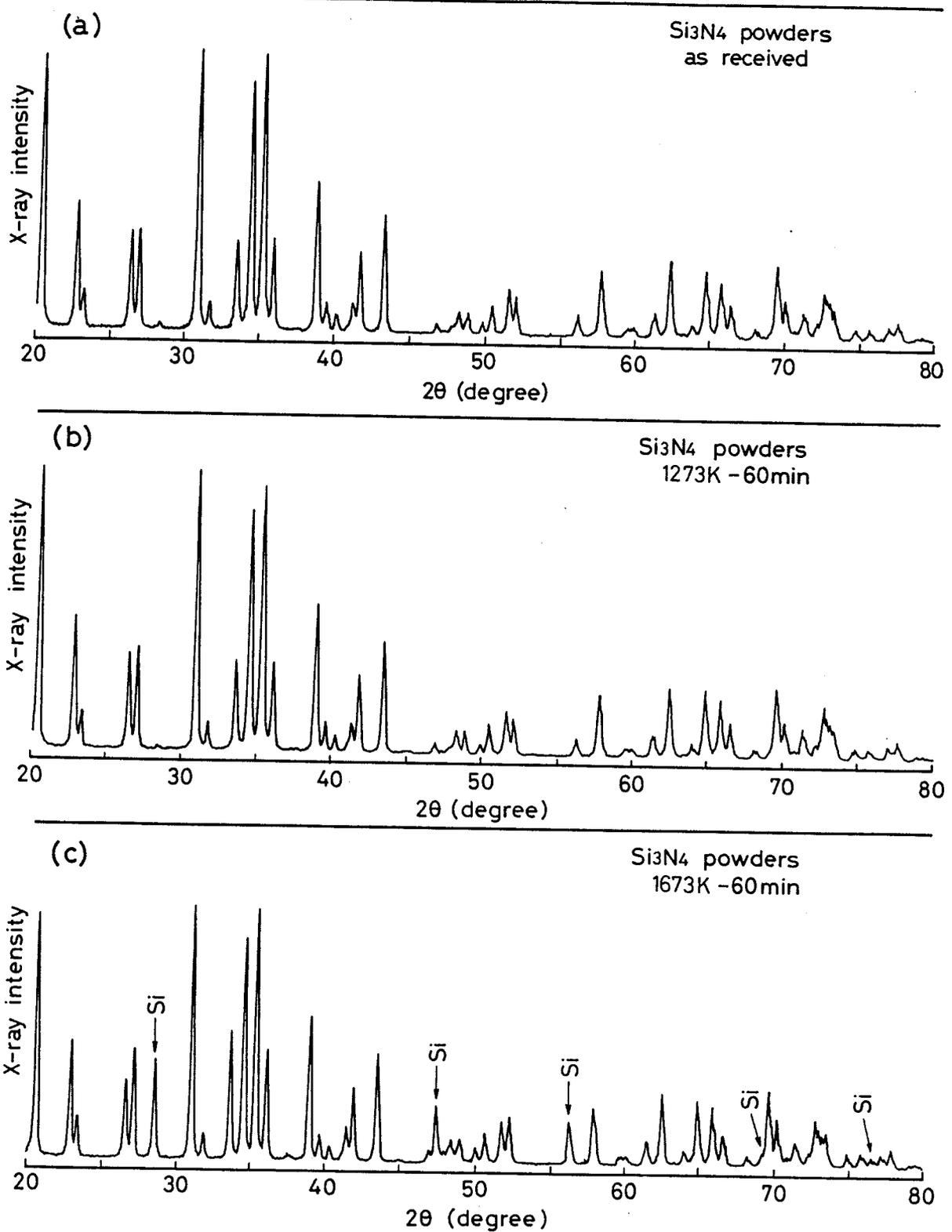


Fig. 8.16 XRD results for Si_3N_4 powders (a) as received, (b) heated at 1273K for 1hr in vacuum and (c) heated at 1673K for 1hr in vacuum

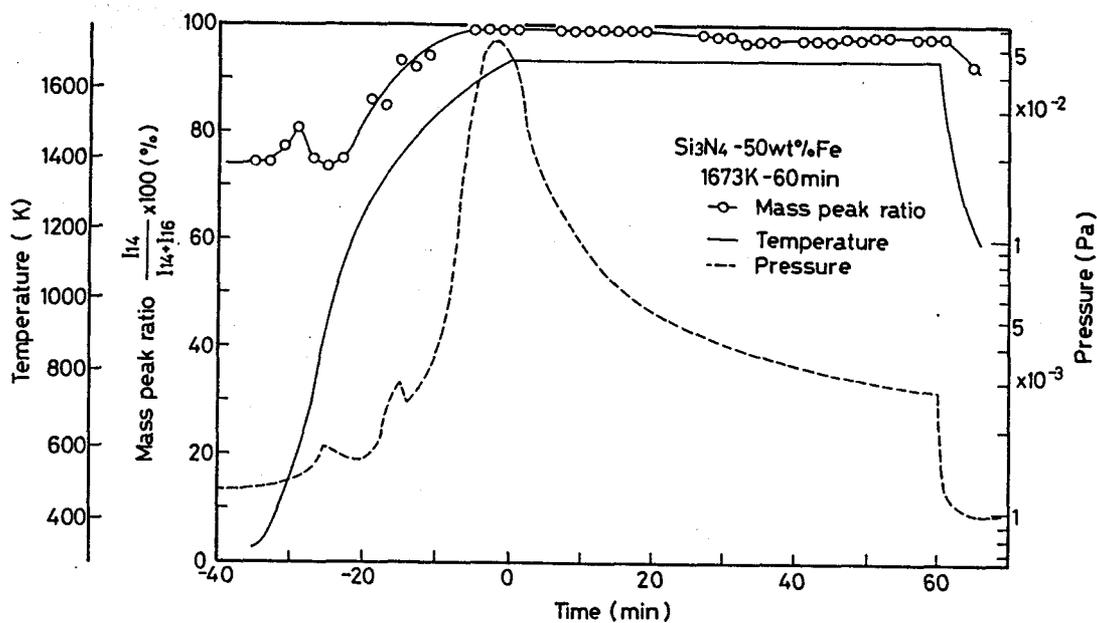


Fig. 8.17 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of Si₃N₄-50wt%Fe mixed powders in vacuum, I₁₄ and I₁₆ respectively mean intensity of m/e=14(Nitrogen) and m/e=16(Oxygen) in mass spectrum

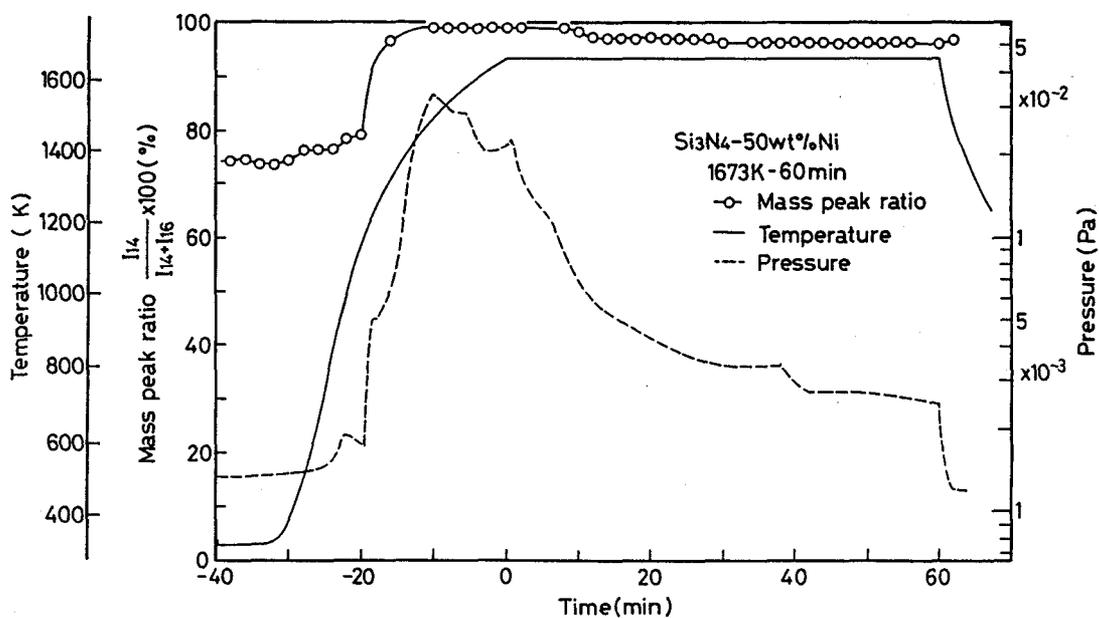


Fig. 8.18 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of Si₃N₄-50wt%Ni mixed powders in vacuum, I₁₄ and I₁₆ respectively mean intensity of m/e=14(Nitrogen) and m/e=16(Oxygen) in mass spectrum

度の変化に注目すれば、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末ではマススペクトルのピーク強度比の増加より遅れて、1400K付近から低下し始めるのに対し、 Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末ではマススペクトルのピーク強度比の増加と同時に低下し始める。そして、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末、 Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末共に、真空度は1673Kに保持した直後にピークを示し、その後は時間と共に上昇するのが認められる。マススペクトルのピーク強度比および真空度の変化から、金属との混合粉末中の Si_3N_4 の分解開始温度を求めれば、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末では1400K（マススペクトルのピーク強度比の変化だけから考えれば1200Kである）、 Si_3N_4 -50wt%Ni混合粉末では1200Kである。この値は、Fig. 8.15から得られた、 Si_3N_4 自身の分解開始温度1500Kと比較して低い温度であり、 Si_3N_4 はFeあるいはNiとの共存により、より低い温度で分解を始める。さらに、真空度が1673Kでの保持開始直後にピークを示した後時間と共に上昇しているのは、FeあるいはNiとの共存により Si_3N_4 の分解が促進され、残存する Si_3N_4 の量が少なくなるために、放出される窒素の量も少なくなるためであると考えられる。

このように、 Si_3N_4 はFeあるいはNiと共存することにより、より低い温度で分解を開始し窒素を放出する。FeあるいはNiなどの遷移金属はSiと多様な金属間化合物を作ることが知られており、 Si_3N_4 の分解により生じた遊離SiはFeあるいはNiとの金属間化合物を形成していると考えられる。一例として、 Si_3N_4 -50wt%Fe混合粉末を真空中、1673Kで1hr加熱した試料のX線回折パターンをFig. 8.19

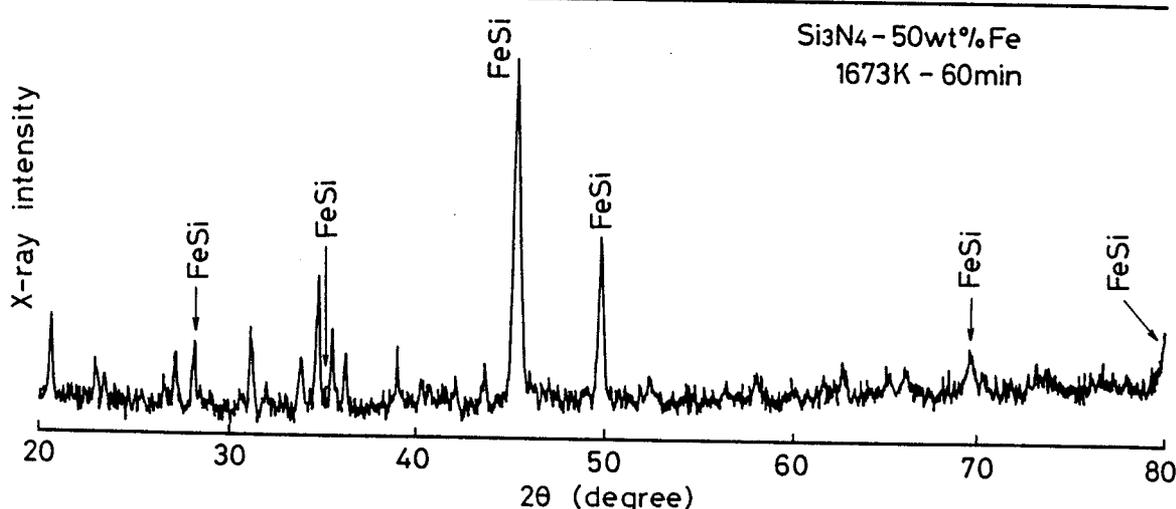


Fig. 8.19 XRD result for Si_3N_4 -50wt%Fe mixed powders heated at 1673K for 1hr in vacuum

に示す。この図から、 Si_3N_4 のピークは非常に小さくなり、 FeSi のピークが大きくなっているのが認められる。また、遊離SiおよびFeのピークは認められず、この系での反応はほぼ終了した状態であると考えられる。生成する金属珪化物の種類は、加熱温度などにより変化するが、 Si_3N_4 とCoを含めた遷移金属の混合粉末では、遊離Siは残存せず金属珪化物を生成することが確認されている。

以上の結果から、 Si_3N_4 は遷移金属との共存によりその分解温度が低下することが明らかとなった。そして、窒素を放出し、残ったSiは金属と反応し金属珪化物を生成する。

8.4.2 Si_3N_4 とAlの反応

8.4.1項では、 Si_3N_4 は遷移金属との共存により分解が促進され、分解によって生じた窒素は雰囲気中に放出され、Siは金属と金属珪化物を作ることを明らかにした。本項では、同じ方法により Si_3N_4 とAlの反応について検討した結果について述べる。

Fig. 8.20に、 Si_3N_4 -80wt%Al混合粉末を真空中、1273Kで1hr加熱した場合の温度、マススペクトルの14（窒素）と16（酸素）のピーク強度比および真空度の時間変化を示す。この図からは、炉内および試料に吸着した水などの放出による、1000K付近におけるマススペクトルの強度比の低下および真空度の低下以外には顕著な変化は認められない。しかしながら、Fig. 8.21に示した加熱後の混合粉末のX線回折パターンでは、遊離SiおよびAlNの生成が認められる。このことから、 Si_3N_4 とAlは8.4.1項で述べた Si_3N_4 と遷移金属の反応とは異なった反応過程が考えられる。

Fig. 8.21のX線回折パターンにおいて遊離Siの生成が認められることから、 Si_3N_4 はAlとの共存によっても遷移金属と共存した場合と同様に、その分解開始温度は低下すると考えられる。しかしながら、Fig. 2.20に示したマススペクトルのピーク強度比および真空度の変化からは、試料からの窒素の放出は認められない。窒素は、Fig. 8.20に認められるように、AlNとして試料に残存している。

以上の結果から、 Si_3N_4 とAlは Si_3N_4 と遷移金属とは異なった反応を生じることが明らかとなった。つまり、 Si_3N_4 はAlとの共存によりその分解開始温度が低

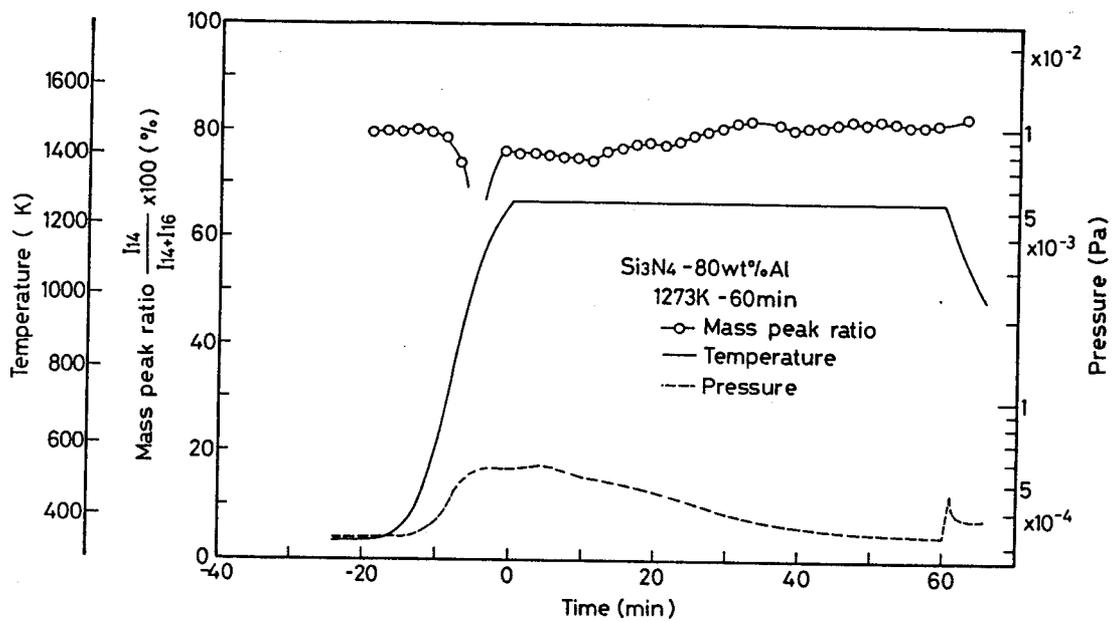


Fig. 8.20 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of Si_3N_4 -80wt%Al mixed powders in vacuum, I_{14} and I_{16} respectively mean intensity of $m/e=14$ (Nitrogen) and $m/e=16$ (Oxygen) in mass spectrum

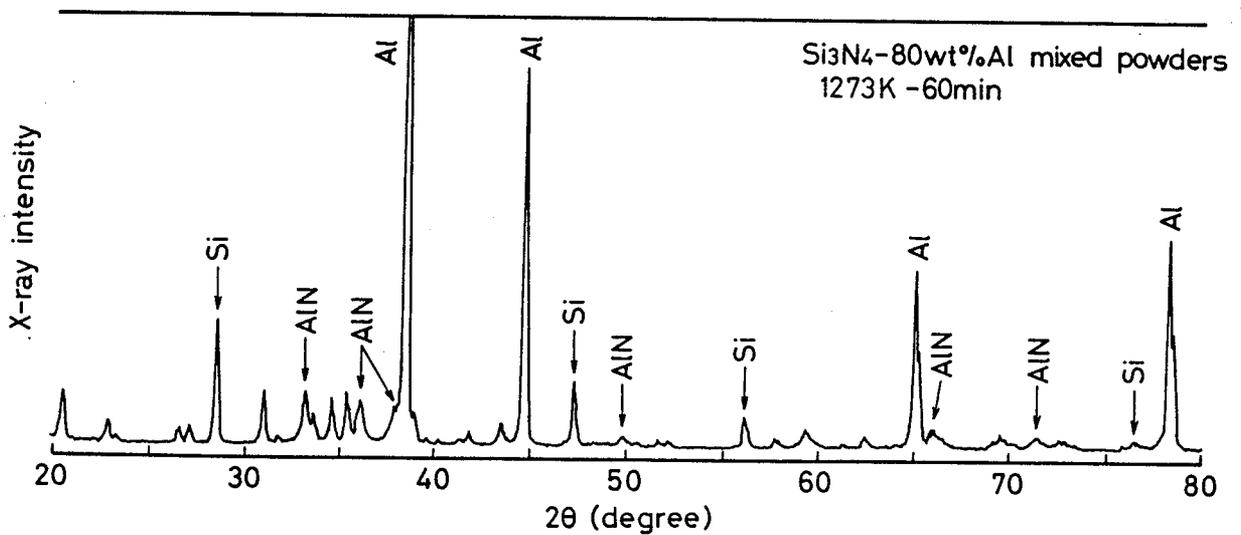


Fig. 8.21 XRD result for Si_3N_4 -80wt%Al mixed powders heated at 1273K for 1hr in vacuum

下するが、分解によって生じたSiは遊離Siとなり、窒素は放出されずAlとの反応により AlNを生成する。

8.5 QMSを用いた SiCと金属の混合粉末の真空加熱による発生ガスの分析

8.5.1 SiC と遷移金属の反応

8.4節では、 Si_3N_4 は金属との共存によりその分解開始温度が低下することを明らかにした。そして、遷移金属と共存した場合には分解によって生じた窒素は放出されSiは金属との珪化物を形成し、Alと共存した場合には窒素はAlと反応して AlN を生成しSiは遊離Siとして残存することを示した。本節では、8.4節と同じ方法により、SiCと金属の反応について検討した結果について述べる。

まず、真空中での加熱による SiC自身の変化について調べるために、SiC粉末を真空中、1473Kで 1hr加熱した場合の温度、マススペクトルの12（炭素）と14（窒素）のピーク強度比および真空度の時間変化を測定した結果を、Fig. 8.22に示す。この図から、マススペクトルのピーク強度比は 700K 付近から増加し始め、1473Kでの保持中には約20%でほとんど変化しないのが認められる。しかし

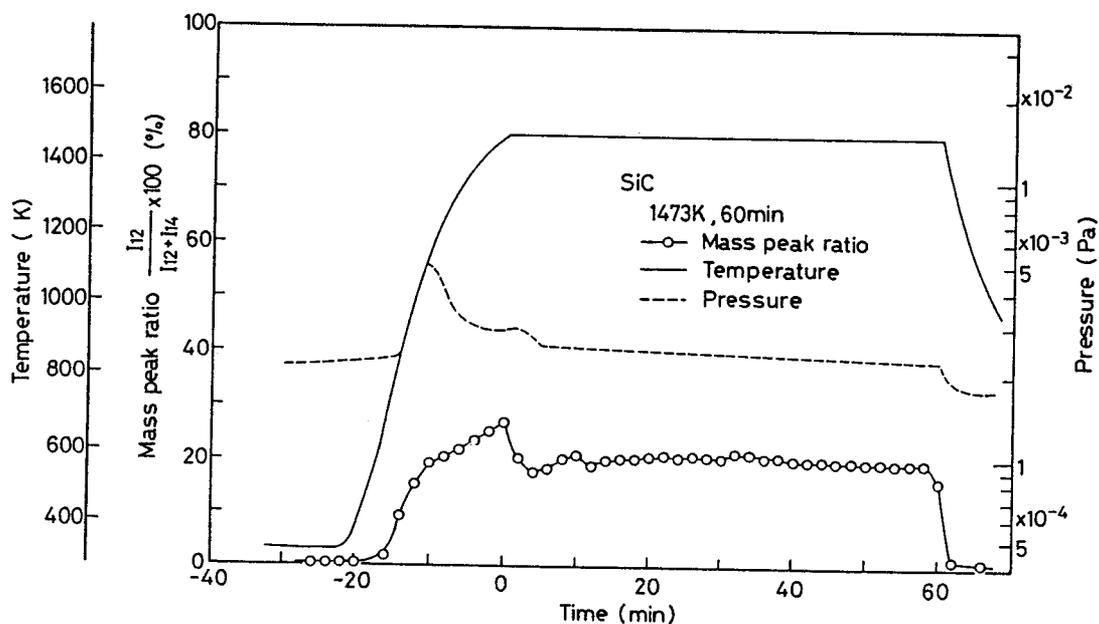


Fig. 8.22 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of SiC powders in vacuum, I_{12} and I_{14} respectively mean intensity of $m/e=12$ (Carbon) and $m/e=14$ (Nitrogen) in mass spectrum

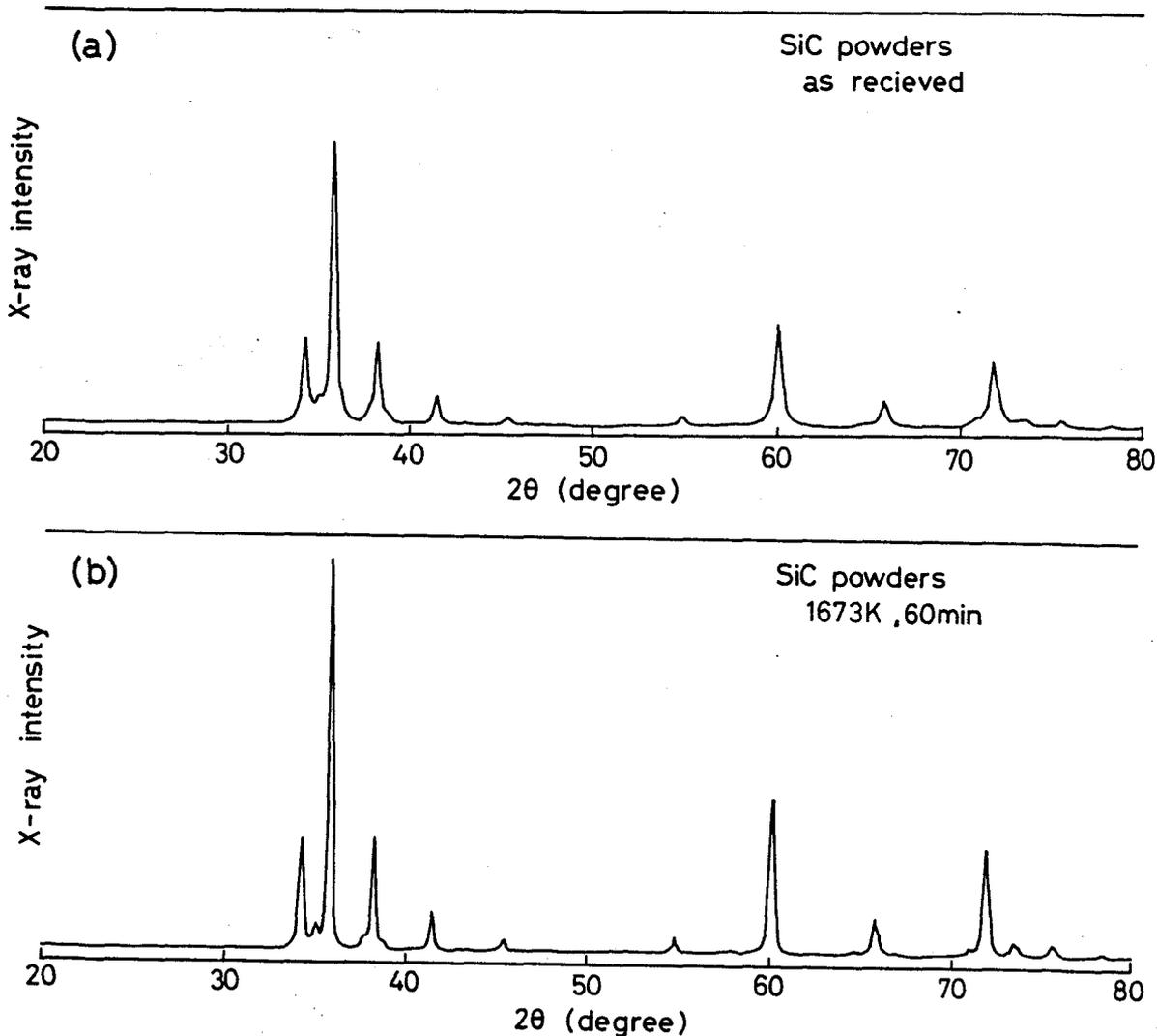


Fig. 8.23 XRD result for SiC powders (a) as received and (b) heated at 1673K for 1hr in vacuum

ながら、真空度は 900 K から 1200 K の間で少し変化しているだけであり、全体的にはほとんど変化しない。これは、後述の遷移金属と共存した場合の変化と比較すれば、変化はほとんど無いといえる。この、700 K 付近からのマススペクトルのピーク強度比の増加は、炉内に吸着している汚染物質（洗浄用の有機溶剤、真空ポンプから蒸発した真空油など）が加熱により放出された結果であると考えられる。

Fig. 8. 23に、真空中での加熱前後の SiC粉末の X線回折結果を示す。(a) は加熱前の SiC粉末の X線回折パターンであり、(b)は真空中、1673Kで 1hr加熱した SiC粉末の X線回折パターンである。(a)と(b)には差異は認められず、

Fig. 8.16(c)にみられるような遊離Siの生成は認められない。つまり、SiC粉末自身は、真空中では1673Kまでの温度での変化を起こさないことが明らかとなった。

Fig. 8.24および Fig. 8.25に、それぞれSiC-50wt%Fe混合粉末およびSiC-50wt%Ni混合粉末を真空中、1473Kで1hr加熱した場合の温度、マススペクトルの12(炭素)と14(窒素)のピーク強度比および真空度の時間変化を示す。Fig. 8.22に示したSiC粉末自身を加熱した場合と比較すれば、マススペクトルのピーク強度比は、SiC-50wt%Fe混合粉末では1300K付近から、SiC-50wt%Ni混合粉末では1100K付近から急激に増加し始めるのが認められる。同時に真空度も大きく低下しているのが認められる。1473Kでの温度保持中には、マススペクトルのピーク強度比は時間と共に低下し、真空度は時間と共に上昇している。ここでは、マススペクトルの12(炭素)のピーク強度を用いたが、同時に28(CO)および40(CO₂)のピーク強度が大きくなり、それに対応して16(酸素)のピーク強度が小さくなる。

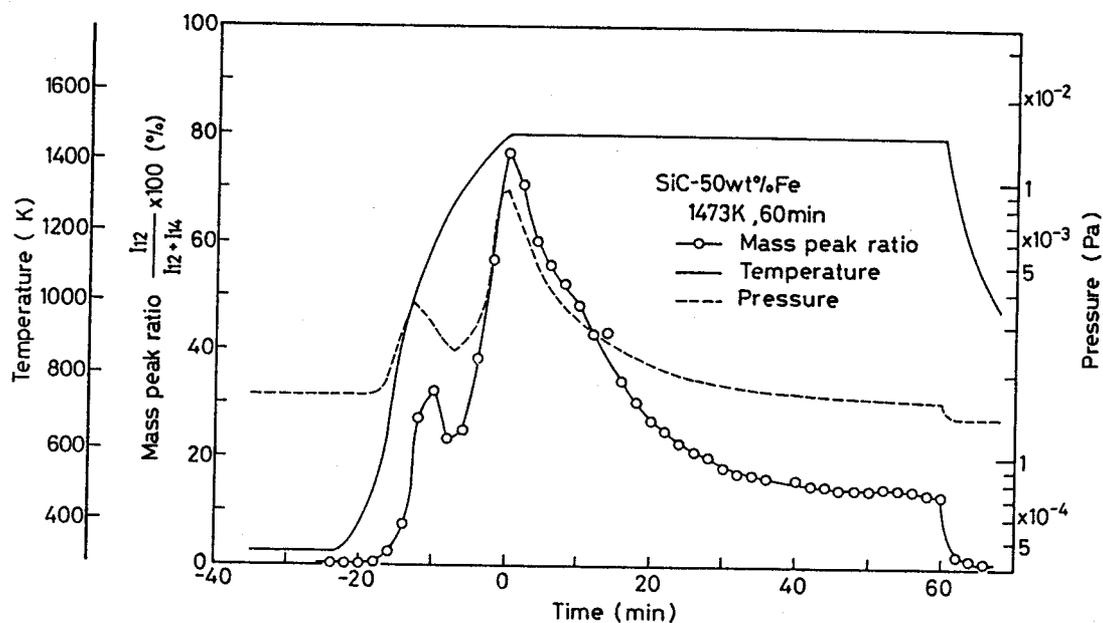


Fig. 8.24 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of SiC-50wt%Fe mixed powders in vacuum, I_{12} and I_{14} respectively mean intensity of $m/e=12$ (Carbon) and $m/e=14$ (Nitrogen) in mass spectrum

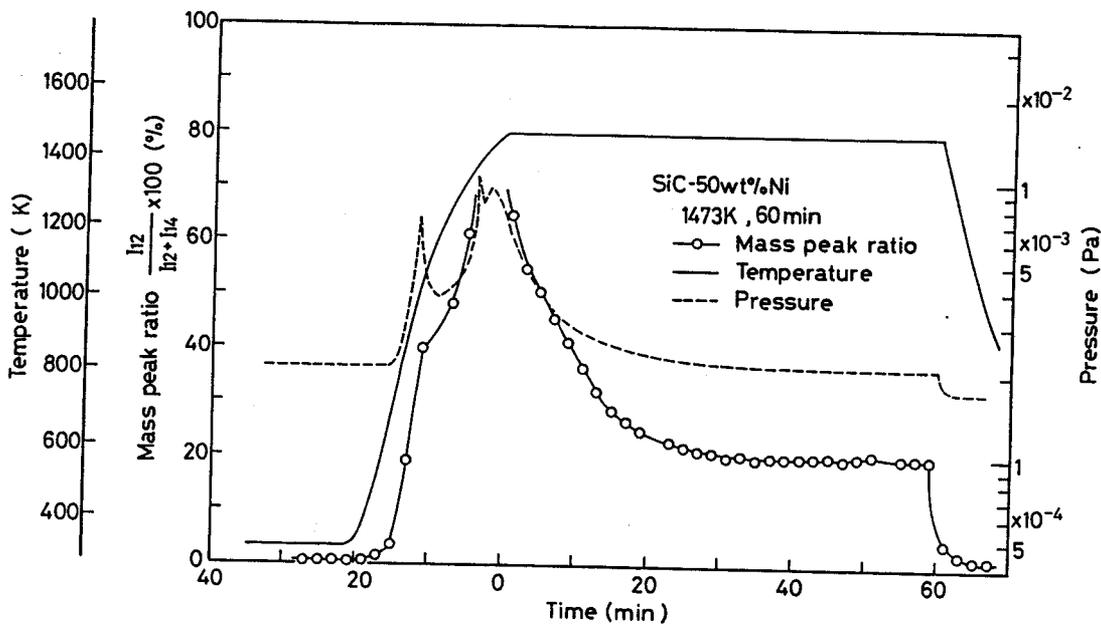


Fig. 8.25 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of SiC-50wt%Ni mixed powders in vacuum, I_{12} and I_{14} respectively mean intensity of $m/e=12$ (Carbon) and $m/e=14$ (Nitrogen) in mass spectrum

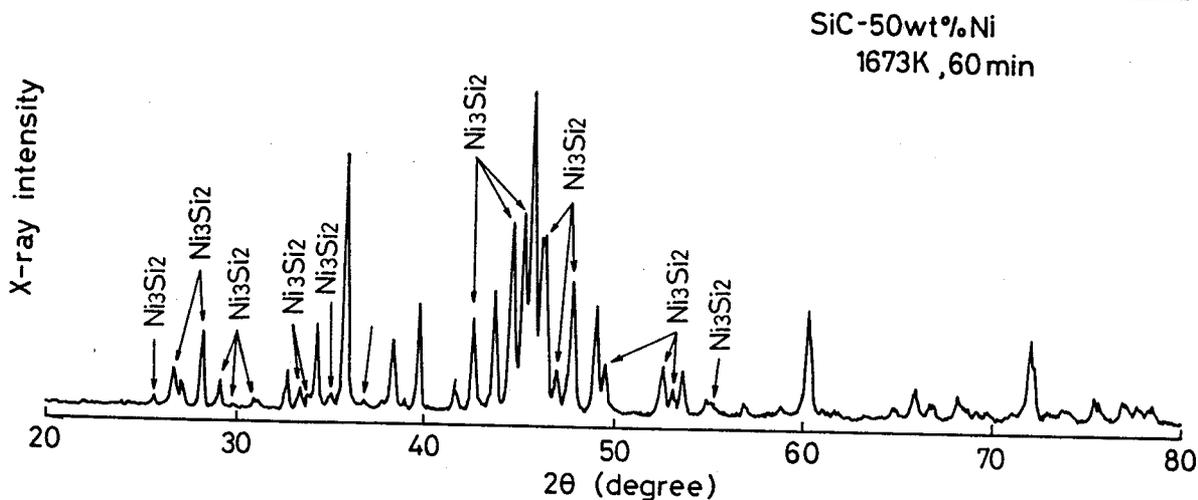


Fig. 8.26 XRD result for SiC-50wt%Ni mixed powders heated at 1673K for 1hr in vacuum

このように、SiCはFeあるいはNiと共存することにより、より低い温度で分解を開始し炭素を放出する。Si₃N₄と金属の混合粉末を真空中で加熱下場合と同様に、SiCの分解により遊離Siを生じ、この遊離SiはFeあるいはNiとの金属珪化物

を生成していると考えられる。一例として、SiC-50wt%Ni混合粉末を真空中、1673Kで1hr加熱した場合のX線回折パターンをFig. 8.26に示す。この図では、 Ni_3Si_2 の生成が認められ、遊離Siは認められない。生成する金属珪化物の種類は、加熱温度などにより変化するが、SiCとCoを含めた遷移金属の混合粉末では、遊離Siは残存せず金属珪化物を生成することが確認されている。

以上の結果から、 Si_3N_4 と遷移金属とが共存した場合と同様に、SiCは遷移金属との共存によりその分解温度が低下することが明らかとなった。そして、炭素を放出し、残ったSiは金属と反応し金属珪化物を生成する。

8.5.2 SiCとAlの反応

8.5.1項では、SiCは遷移金属との共存により分解が促進され、分解によって生じた炭素は雰囲気中に放出され、Siは金属と金属珪化物を作ることを明らかにした。本項では、同じ方法によりSiCとAlの反応について検討した結果について述べる。

Fig. 8.27に、SiC-50wt%Al混合粉末を真空中、1473Kで1hr加熱した場合の温度、マススペクトルの12（炭素）と14（窒素）のピーク強度比および真空度の時間変化を示す。この図からは、炉内および試料に吸着した水、有機系汚染物質などの放出による、1000K付近におけるマススペクトルの強度比の増加および真空度の低下以外には顕著な変化は認められない。しかしながら、Fig. 8.22に示したSiC粉末自身を真空中で加熱した場合と比較すれば、全体的にマススペクトルのピーク強度比は低くなっており、これは炉内に残留している炭素が試料に吸収されたためであると考えられる。

Fig. 8.28に、SiC-50wt%Al混合粉末を真空中、1473Kで1hr加熱した場合のX線回折結果を示す。この図から、遊離Siおよび Al_4C_3 の生成が認められる。つまり、SiCは遷移金属との共存の場合と同様に、Alとの共存によってもその分解開始温度が低下し、分解によって生じた炭素はAlとの反応により Al_4C_3 を生成し、Siは遊離Siとして残存する。

以上の結果から、SiCとAlはSiCと遷移金属とは異なった反応を生じることが明らかとなった。つまり、SiCはAlとの共存によりその分解開始温度が低下し、

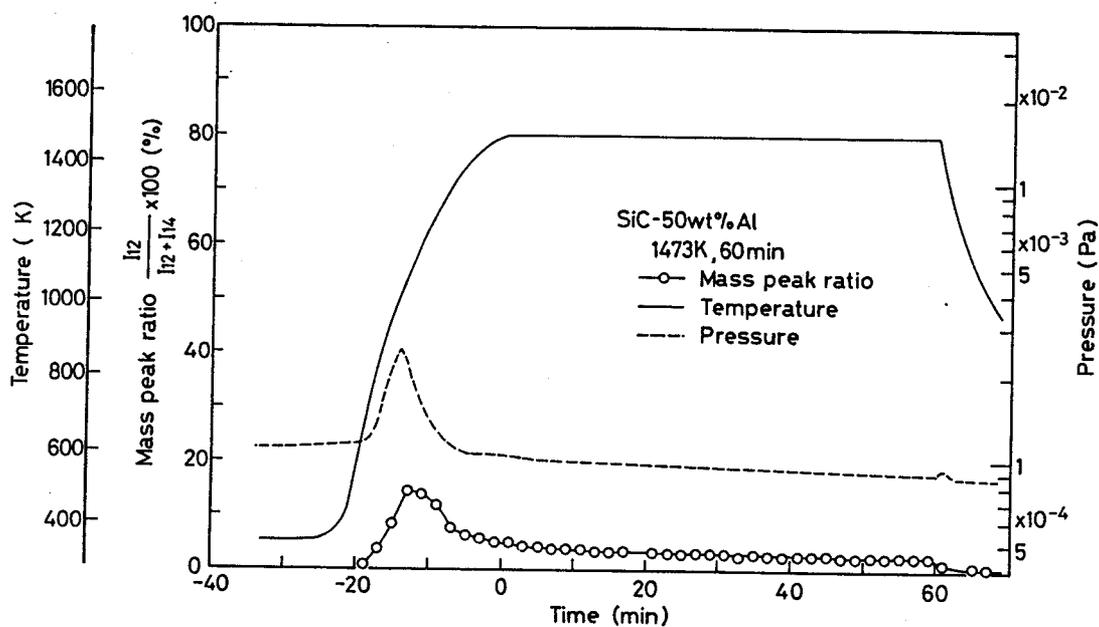


Fig. 8.27 Changes in temperature, chamber pressure and mass peak ratio during heating of SiC-50wt%Al mixed powders in vacuum, I_{12} and I_{14} respectively mean intensity of $m/e=12$ (Carbon) and $m/e=14$ (Nitrogen) in mass spectrum

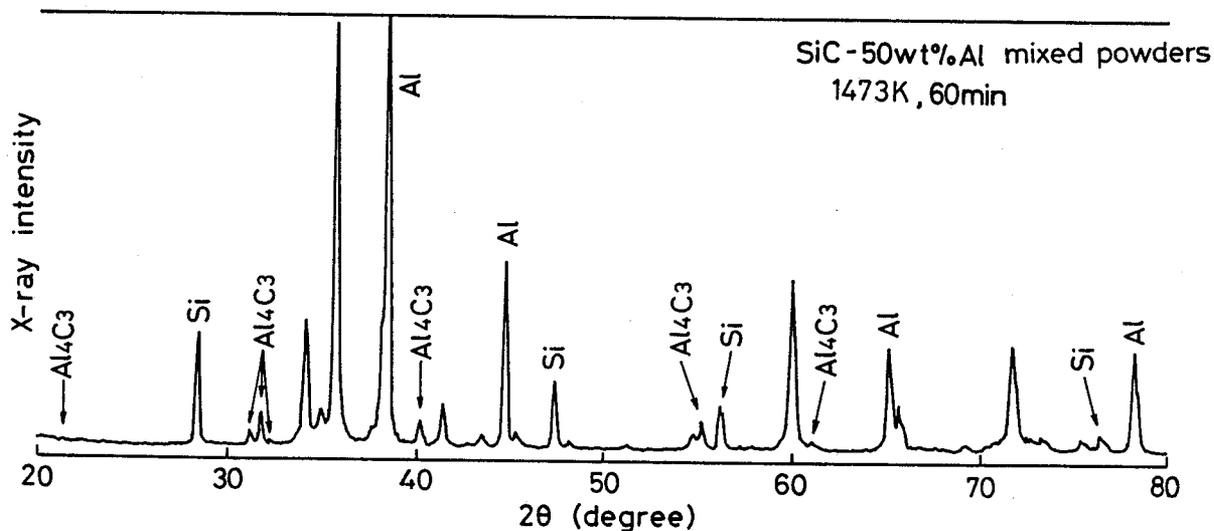


Fig. 8.28 XRD result for SiC-50wt%Al mixed powders heated at 1473K for 1hr in vacuum

分解によって生じたSiは遊離Siとなり、炭素はAlとの反応により Al_4C_3 を生成する。

8.6 アルミナとCu-4Ti合金の反応

6.4節では、アルミナとCu-4Ti合金の固体反応接合の際においても、Ti含有ろう材を用いたろう付の場合と同様に、アルミナ表面へのTiの集積が認められ、Tiの添加が接合性を改善していることを明らかにした。本節では、このアルミナとCu-4Ti合金の接合界面での現象について、さらに詳しく検討した結果について述べる。Fig. 8.29に、6.4節で述べた固体反応接合の場合よりも温度を高くして、 Al_2O_3 とCu-4Ti合金を1273Kで60min反応させた場合の両者の界面部のSEM写真およびEDX線分析結果を示す。この写真では、Cu-4Ti合金中のTiは Al_2O_3 側に集積し、明瞭に観察できる層を生成しているのが認められる。このような界面では、接合に対しては主として Al_2O_3 とTiの反応が寄与していると考えられる。そこで、 Al_2O_3 とTiの反応について熱力学的に検討した結果について以下に述べる。

Ti含有ろう材を用いたろう付においては、接合界面におけるTiとAlの複合酸化物の生成[44]が考えられている。例えば、

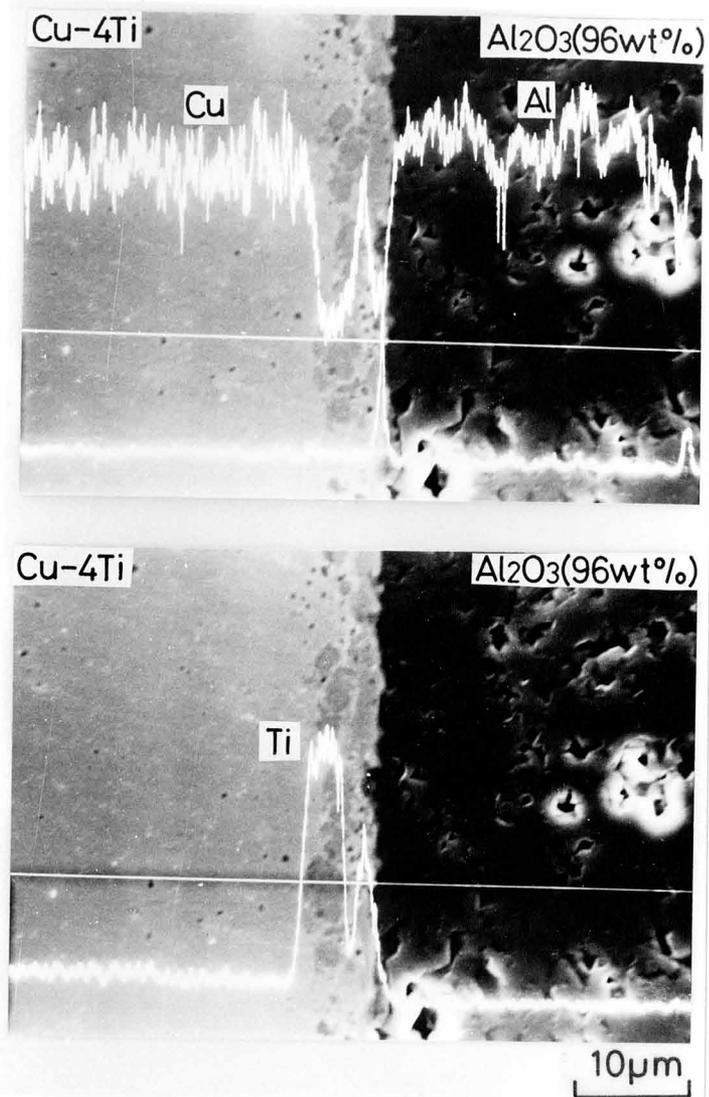


Fig. 8.29 SEM photographs and EDX element analysis results of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-4Ti}$ alloy reaction interface part heated at 1273K for 1hr in vacuum



のように、Tiによる Al_2O_3 の直接還元は反応の自由エネルギー変化 ΔG が正となり起こり得ない[43]。そこで、還元によって生じたAlとTiの合金化によるギブスの自由エネルギーの低下を考慮して計算を行うこととした。

次式の反応を考えた場合、



この式の反応が進行するための条件は、

$$\ln K_T = \frac{\Delta Q_T}{RT} > 0 \quad (6)$$

で示される。また、 ΔQ_T は次式で示される。

$$\Delta Q_T = \sum \nu_i' G_{iT} - \sum \nu_i G_{iT} \quad (7)$$

(6)式および(7)式の変数は次のとおりである。

- K_T : 反応速度定数
- ΔQ_T : 温度 T におけるギブスの自由エネルギー
- G_{iT} : 温度 T における成分 i のギブスの自由エネルギー
- ' : 反応生成物を示す

ギブスの自由エネルギーの一般式は、

$$G_{iT} = H_{iT} - T S_{iT} \quad (8)$$

- H_{iT} : 温度 T における成分 i のモルエンタルピー
- S_{iT} : 温度 T における成分 i のエントロピー

H_{iT} および S_{iT} はモル比熱 C_p の関数として次のように表現される。

$$H_{iT} = H_{iT_0} + \int_{T_0}^{T_p} C_{pi1T} dT + \Delta H_{TP} \int_{T_p}^T C_{pi2T} dT \quad (9)$$

$$S_{iT} = S_{iT_0} + \int_{T_0}^{T_p} \frac{C_{pi1T}}{T} dT + \frac{\Delta H_{TP}}{T_p} \int_{T_p}^T \frac{C_{pi2T}}{T} dT \quad (10)$$

- ΔH_{TP} : 温度 T_p における相転移熱
- 1 : 相 1 を示す
- 2 : 相 2 を示す

成分 i の温度 T におけるモル比熱 C_{piT} は、

Table 8.1 Thermodynamic data for calculation

Component	H(T ₀) cal/mol	S(T ₀) cal/mol·K	T _p K	ΔH(T _p) cal/mol	For phase "1"			For phase "2"		
					A ₁	B ₁ ×10 ⁻³	D ₁ ×10 ⁵	A ₂	B ₂ ×10 ⁻³	D ₂ ×10 ⁵
Al #1,#2	0	6.769	932	2570	4.94	2.96		7.4		
Al ₂ O ₃ #1	-400400	12.175	2303		25.71	3.96				
Ti #2	0	7.334	1155	950	2.25	2.52		7.5		
TiO #2	-123900	8.31	1264	820	10.57	3.6	-1.86	11.85	3.0	
Ti ₂ O ₃ #2	-362900	18.83	473	215	7.31	53.52		34.68	1.3	-10.2
Ti ₃ O ₅ #2	-586700	30.92	450	2240	35.47	29.5		41.6	8.0	
TiO ₂ #2	-225500	12.10	2128		17.97	0.28	-4.35			

#1 : Termodynamiczeskije svojstva individualnykh veshchestv, Izd. Akademii Nauk SSSR, Moscow 1962.

#2 : Termodynamiczeskije svojstva nieorganicheskikh veshchestv, Atomizdat, Moscow 1965.

$$C_{pIT} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2} \quad (11)$$

で示される。

(6)式から(11)式により、Table 8.1に示したデータを用いて求めた、反応速度定数 K_{iT} を Table 8.2に示す。この計算結果をもとに、次に示すTiによる Al₂O₃の還元反応での、温度1323Kにおける反応速度定数 K_T を求めれば、

Table 8.2 Logarithmic coefficients of equilibrium $\log K_{iT}$ calculated from data shown in Table 8.1

Component	Temperature (K)		
	298.15	1000	1323
Al	1.480	2.229	2.679
Al ₂ O ₃	296.202	93.250	73.170
Ti	1.600	2.319	2.661
TiO	92.650	30.154	24.119
Ti ₂ O ₃	270.164	86.784	68.906
Ti ₃ O ₅	436.879	140.749	111.711
TiO ₂	167.943	55.871	45.859



$$\log K_{1323} = -3.438$$

$$\text{すなわち } \ln K_{1323} = -7.92 > 0$$

となる。

還元により生じたAlとTiとの合金化によるギブスの自由エネルギーの低下を考慮して次式が得られる。

$$2\ln f_{\text{Al}} + 2\ln X - 3\ln f_{\text{Ti}} - 3\ln(1-X) = \ln K_T \quad (12)$$

ここで、

$$\ln f_{\text{Ti}} = \frac{4 Q_{\max}}{RT} (1-X)^2 \quad (13)$$

$$\ln f_{\text{Al}} = \frac{4 Q_{\max}}{RT} X^2 \quad (14)$$

X : Ti-Al化合物中のAlのモル分率

Q_{\max} : 混合による系の熱変化

$Q_{\max} = -4350 \text{ cal/mol}$ 、 $T = 1323 \text{ K}$ として(12)式のXの値を算出すれば、 $X = 0.26$ が得られる。したがって、 Ti_3Al が生成すると考えられ、この際の反応は次式で示される。



以上のように、 Al_2O_3 の還元によって生じるAlとTiの合金化によるギブスの自由エネルギーの低下を考慮することにより、熱力学的にも Al_2O_3 のTiによる還元が可能であることが示される。

実際に、Tiによる Al_2O_3 の還元が起こるかどうかを確認するために、 Al_2O_3 -50 wt%Ti混合粉末を真空中、1323Kで60min反応させた。反応後の Al_2O_3 -50wt%Ti混合粉末のX線回折パターンをFig. 8.30に示す。この図から、AlとTiの化合物である AlTi_2 の生成が認められる。この値は上述の計算における $X = 0.33$ に相当し、計算から得られた $X = 0.26$ に比べて大きな値となっている。しかしながら、実験的にもAl-Ti化合物の生成が確認されたことから、 Al_2O_3 とTiの反応においては Al_2O_3 の還元によって生じたAlとTiの合金化が反応に大きく寄与していることは明らかである。

以上の結果から、 Al_2O_3 とCu-4Ti合金の接合においては Al_2O_3 の還元によって

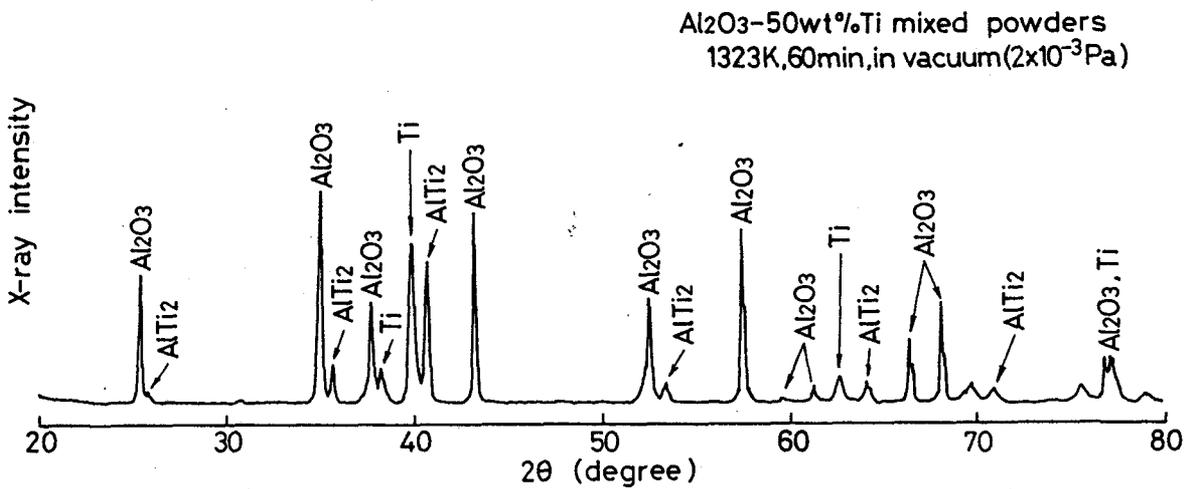


Fig. 8.30 XRD result for Al₂O₃-50wt%Ti mixed powders heated at 1323K for 1hr in vacuum

生じたAlとTiの合金化がその接合性に大きく寄与していると考えられる。他のセラミックスと金属の組合せによる接合においても、接合界面での現象について考えるためには、同様なアプローチが重要であると考えられる。

8.7 結 言

本章では、セラミックスと金属の接合時における両者の反応挙動を明らかにすることを目的として、セラミックスと各種金属、特に純金属との反応挙動について、主として四重極質量分析計による反応生成ガスの分析およびX線回折により検討した結果について述べた。

得られた結果を要約すれば、以下の通りである。

- (1) 常圧焼結炭化珪素は常圧焼結窒化珪素と比較して低い温度でFeあるいはNiとの界面で反応層を生成する。
- (2) 常圧焼結炭化珪素とFeはポーラスな反応層を、Niは縞状の反応層を生成する。Fe-Ni合金であるインバーとは、炭化珪素側にNiリッチな縞状の反応層を、インバー側にFeリッチでポーラスな反応層を生成する。
- (3) 窒化珪素は金属との共存により窒化珪素自身の分解温度よりも低い温度で分解を開始する。遷移金属との反応では窒素が放出され、金属珪化物

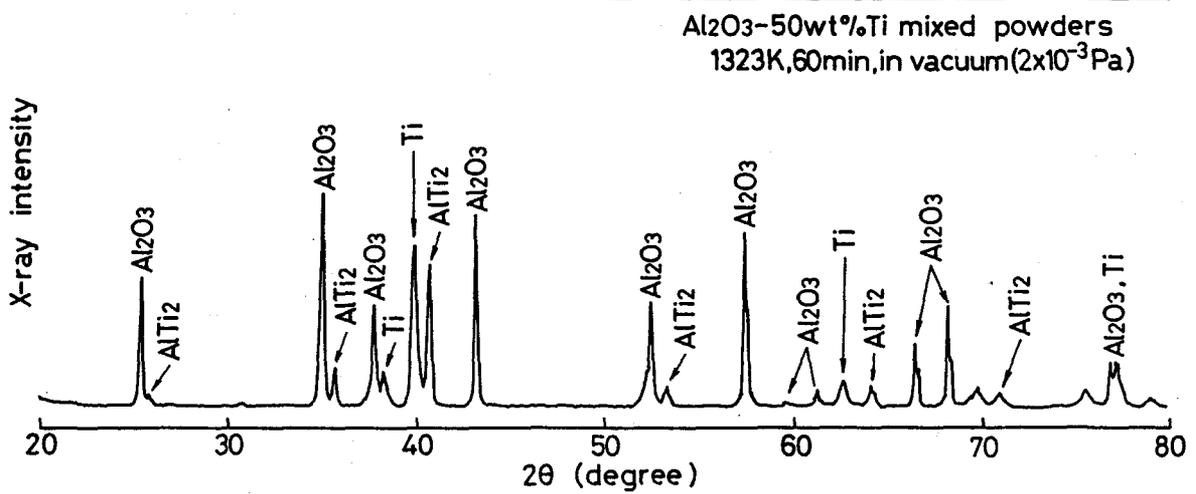


Fig. 8.30 XRD result for Al₂O₃-50wt%Ti mixed powders heated at 1323K for 1hr in vacuum

生じたAlとTiの合金化がその接合性に大きく寄与していると考えられる。他のセラミックスと金属の組合せによる接合においても、接合界面での現象について考えるためには、同様なアプローチが重要であると考えられる。

8.7 結 言

本章では、セラミックスと金属の接合時における両者の反応を明らかにすることを目的として、セラミックスと各種金属、特に純金属との反応について、主として四重極質量分析計による反応生成ガスの分析およびX線回折により検討した結果について述べた。

得られた結果を要約すれば、以下の通りである。

- (1) 常圧焼結炭化珪素は常圧焼結窒化珪素と比較して低い温度でFeあるいはNiとの界面で反応層を生成する。
- (2) 常圧焼結炭化珪素とFeはポーラスな反応層を、Niは縞状の反応層を生成する。Fe-Ni合金であるインバーとは、炭化珪素側にNiリッチな縞状の反応層を、インバー側にFeリッチでポーラスな反応層を生成する。
- (3) 窒化珪素は金属との共存により窒化珪素自身の分解温度よりも低い温度で分解を開始する。遷移金属との反応では窒素が放出され、金属珪化物

を生成する。Alとの反応では AlNおよび遊離Siを生成する。

(5) 炭化珪素は金属との共存により炭化珪素自身の分解温度よりも低い温度で分解を開始する。遷移金属との反応では炭素が放出され、金属珪化物を生成する。Alとの反応では Al_4C_3 および遊離Siを生成する。

(6) Al_2O_3 の還元によって生じるAlとTiの合金化によるギブスの自由エネルギーの低下を考慮することにより、熱力学的にも Al_2O_3 のTiによる還元が可能である。 Al_2O_3 とCu-4Ti合金の固体反応接合では、接合界面に集積したTiと Al_2O_3 がこのプロセスで反応し、接合が達成され则认为られる。

第 9 章 結 論

本論文は、固相状態でのセラミックスと金属の接合を目的として、電圧印加法、固体反応接合法および摩擦圧接法を取り上げ、これらの接合法をセラミックスと金属の接合に適用し、接合性に影響する諸因子および接合界面での現象について検討したものである。さらに、応用として電圧印加法による安定化ジルコニア溶射皮膜の金属基板への密着強度の改善および電圧印加法を利用した酸化物系超電導体の作成、セラミックスと金属の接合界面での反応挙動を明らかにするための基礎的な研究として、四重極質量分析計を用いてセラミックスと金属の反応挙動を検討した結果などについても言及した。

本研究の内容を総括して述べれば、次のとおりである。

第 1 章では、セラミックスと金属の接合研究の現状と、その重要性について述べた。また、セラミックスと金属の固相接合を目的とした本研究の構成についても述べた。

第 2 章では、ガラスと金属の電圧印加接合と外部からの機械的な加圧を併用した効果として、より低温、低電圧で接合が可能となることを明らかにした。さらに、接合性に対する各接合支配因子の影響について検討し、接合性と通電電氣量に密接な関係のあることを明らかにした。

第 3 章では、酸素イオン電導体である安定化ジルコニアあるいは部分安定化ジルコニアと金属の電圧印加接合を行い、カソード側に生成するジルコニウムと金属との反応層により強固な接合が得られることを明らかにした。

第 4 章では、電圧印加法の応用として、安定化ジルコニア溶射皮膜に対して電圧印加処理を行い、溶射皮膜と金属基板の界面にジルコニウムと金属との反応層を生成させることにより、密着強度を向上させることが可能であることを明らかにした。

第5章では、電圧印加法の応用として、電圧印加による安定化ジルコニア中を移動するの酸素イオンを Y-Ba-Cu-O系酸化物に供給するとにより、低温熱処理でも超電導体を作成できることを明らかにした。さらに、溶射法による Y-Ba-Cu-O系超電導体の作成についても言及した。

第6章では、セラミックスと金属の固体反応接合を種々の接合条件で行い、接合支配因子および接合界面での現象について検討した。そして、固体反応接合によりセラミックス母材中での破断にいたる強固な接合が得られること、接合性におよぼす接合支配因子の影響について明らかにした。さらに、固相中においても金属中に添加されたTiはセラミックスとの接合界面に集積することを明らかにした。

第7章では、摩擦圧接法をセラミックスと金属の接合に適用することにより、大気中で比較的容易に両者の接合ができることを明らかにした。

第8章では、セラミックスと金属の接合における接合界面での反応挙動に関する基礎的な知見を得ることを目的として、四重極質量分析計、X線回折などによりセラミックスと金属の反応挙動について検討した。そして、窒化珪素あるいは炭化珪素と遷移金属との反応による金属珪化物の生成およびAlとの反応による AlNあるいは Al_4C_3 の生成を明らかにした。さらに、アルミナとCu-4Ti合金の接合におけるアルミナの還元によって生じたAlとTiとの合金化によるアルミナとTiの反応機構について明らかにした。

謝 辞

本研究は、大阪大学溶接工学研究所所長・教授荒田吉明博士の御指示と御教示のもとに遂行したものである。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学溶接工学研究所教授岡本郁男博士、園城敏男博士、岩本信也博士ならびに同工学部教授丸尾大博士、中尾嘉邦博士より有益な御指示、御討論をいただいた。岡本郁男教授には、大阪大学大学院博士前期課程での御指導もいただいた。

また、本研究の遂行にあたり大阪大学溶接工学研究所助教授大森明博士に終始懇切な御指導・御指示をいただいた。

本研究の一部では、東京工業大学工学部教授恩沢忠男博士ならびに同助手鈴木曉男博士からの御討論と御協力をいただいた。同様に、本研究の一部ではワルシヤワ工科大学教授（当時大阪大学溶接工学研究所客員教授）W. D. Wlosinski 博士からの御討論と御協力をいただいた。

大阪大学大学院での研究生活を始めるにあたっては、恩師である津山工業高等専門学校教授（現松尾橋梁）山口常昭博士、岡山大学工学部教授（現岡山大学学長）高橋克明博士、同教授（現大阪大学産業科学研究所教授）金丸文一博士、同助教授吉尾哲夫博士から御助言、御激励をいただいた。さらに、大阪大学大学院博士後期課程受験のために大蔵省関税局・東京税関を退職するにあたっては、大蔵省関税局企画課課長補佐（現名古屋税関稲永出張所長）小口盛重氏、同鑑査専門官（現神戸税関）藤井直樹氏、同鑑査専門官（現名古屋税関）安東隆志氏をはじめとする大蔵省関税局・税関の関係各位から御助言、御激励をいただいた。

本研究の実施にあたっては大阪大学溶接工学研究所助教授三宅正司博士、富江通雄博士をはじめとする、荒田研究室の諸先生方から御助言と御協力をいただいた。溶射に関連した研究にあたっては、永山力人氏ならびに大阪大学大学院博士前期課程青木克行君の御協力を、また、卒論生として当時近畿大学学部生の荒木毅君、山岡一夫君の協力を得た。

本研究に用いたガラスは日本板硝子(株)、セラミックスの一部は京セラ(株)総合研究所から提供していただいた。

本論文を終えるにあたり、上記の方々をはじめとする関係各位に心からお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] 荒田、大森；「セラミックスの接合」、溶接学会誌、52-8 (1983) p624
- [2] 高塩；「セラミックス及びガラスと金属との接合」、セラミックス、15-6 (1980) p427
- [3] 「小特集：金属とセラミックスの接合における諸問題」、金属学会報、25-5 (1986)
- [4] 大森、佐野；「セラミックスと金属の固相接合」、化学と工業、39-8 (1986) p595
- [5] G. Wallis and D. I. Pomerantz; "Field Assisted Glass-Metal Sealing", J. Appl. Phys., 40-10 (1969) p3946
- [6] G. Wallis, J. Dorsey and J. Beckett; "Field Assisted Seals of Glass to Fe-Ni-Co Alloy", Am. Ceram. Soc. Bull., 50-12 (1971) p958
- [7] B. Dunn; "Fields-Assisted Bonding of Beta-Alumin to Metals", J. Am. Ceram. Soc., 62-11,12 (1979) p545
- [8] P.P. Younger; "Hermetic Sealing by Electrostatic Bonding", J. Non-Crys. Solid, (1980) p909
- [9] G. Wallis; "Direct-Current Polarization During Field-Assisted Glass-Metal Sealing", J. Am. Ceram. Soc., 53-10 (1970) p563
- [10] M. P. Borom; "Electron-Microprobe Study of Field-Assisted Bonding of Glass to Metals", J. Am. Ceram. Soc., 56-5 (1973) p254
- [11] P. B. DeNee; "Low Energy Metal-Glass Bonding", J. Appl. Phys., 40-13 (1969) p5396
- [12] T. R. Anthony; "Anodic Bonding of Imperfect Surfaces", J. Appl. Phys., 54-5 (1983) p2419
- [13] 土橋；「ガラスの化学」、講談社、(1972) p128
- [14] 工藤、笛木；「固体アイオニクス」、講談社、(1986) p71
- [15] 岩原；「固体中を動きまわるイオン 特異な機能をそなえた固体電解質」、化学、36-8 (1981) p600
- [16] G. B. Barbi; "Alternation of Conductivity and Structure of

- Zirconia Base Electrolytes Under High Electric Field", Commission of the European Communities, (1984)
- [17] H. Yanagida and K. Kandachi; "Voltage-Current-Time Character of Stabilized Zirconia with Pin Contact Platinum Electrode in Argon Ambient"; *Yogyou-Kyoukai-shi*, 84-7 (1976) p338
- [18] J. P. Thorp, A. Ayper and J. S. Ross; "Electron spin resonance in single crystal yttria stabilized zirconia", *J. Mater. Sci.*, 7 (1972) p729
- [19] 市ノ瀬; 「エレクトロニクス新素材」、電波新聞社、(1974) p155
- [20] Y. Arata, A. Ohmori, J. Morimoto, M. Kishida and T. Kudoh; "The Present State of Ceramic Spraying in Japan", *Proc. 7th ICVM*, Tokyo, (1982) p313
- [21] 大森; 「プラズマ溶射によるセラミックコーティングーその3 現状と展望ー」、造船学会誌、第693号 (1987) p118
- [22] J. G. Bednorz and K. A. Muller; "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", *Z. Phys.*, B64 (1986) p189
- [23] M. K. Wu, J. R. Ashbum, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu; "Superconductivity at 93K in a New Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) p908
- [24] 例えば、
- (a) 「特集・超電導材料」、金属学会報、26-10 (1987)
- (b) 「特集テーマ：高温超伝導」、化学と工業、40-12 (1987)
- [25] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigai, A. Ono and F. P. Okamura; "Crystal Structure of a Ba-Y-Cu-O Superconductor as Revealed by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data", *Jpa. J. Appl. Phys.*, 26-5 (1987) L611
- [26] T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, Y. Sakka, T. Matsumoto and K. Ogawa; "Superconducting and Transport Properties of Ba-Y-Cu-O

- Compounds", Jpa. J. Appl. Phys., 26-5 (1987) L721
- [27] 和佐; 「セラミックス高温超電導体の薄膜化」、化学と工業、40-12 (1987) p1016
- [28] 荒田; 「超電導体作成方法」、特許出願中
- [29] Y. Arata; "New Technology for Processing and Evaluating Thermal Spraying Coatings", Poce. National Thermal Spraying Conf. and Exposition, Orland, (1987-9) in Print
- [30] R. A. Neiser, J. P. Kirkland, H. Herman, W. T. Elam and E. F. Skelton; "Plasma sprayed superconducting oxide", Mater. Sci. and Eng., 91 (1987) L13
- [31] W. T. Elam, J. P. Kirkland, R. A. Neiser and E. F. Skelton; "PLASMA SPRAYED HIGH T_c SUPERCONDUCTORS", Poce. National Thermal Spraying Conf. and Exposition, Orland, (1987-9) in Print
- [32] J. P. Kirkland, R. A. Neiser, H. herman, W. T. Elam and E. F. Skelton; "Termal Spraying Superconducting Oxide Coatings", Poce. National Thermal Spraying Conf. and Exposition, Orland, (1987-9) in Print
- [33] K. Matsuzaki, A. Inoue, H. Kimura, K. Moroishi and T. Masumoto; "Preparation of a High T_c Superconductor by Oxidization of an Amorphous $La_{1.8}Sr_{0.2}Cu$ Alloy Ribbon in Air", Jap. J. Appl. Pys., 26-4 (1987) p334
- [34] 小川; 「酸化物高温超電導体の材料学的諸問題」、金属学会報、26-10 (1987) p962
- [35] 平林; 「高温超電導セラミックスの作製法」、化学と工業、40-12 (1987) p992
- [36] H. J. DE Bruin, A. F. Moodie and C. E. Warble; "Ceramic-metal reaction welding", J. Mater. Sci., 7 (1972) p909
- [37] Y. Arata and A. Ohmori; "Studies on Solid State Reaction Bonding of Metal and Ceramic (Report 1)", Trans. of JWRI, 13-1 (1984) p41
- [38] R. F. Pabst and G. Elssner; "Adherence properties of metal-to-

- ceramic joints"; J. Mater. Sci., 15 (1980) p188
- [39] M. G. Nicolas and R. M. Crispin; "Diffusion bonding stainless steel to alumina using aluminium interlayers", J. Mater. Sci., 17 (1982) p3347
- [40] 浜田、暮石、上田、圓城; 「アルミナセラミックスと炭素鋼の拡散接合」、溶接学会論文集、3-3 (1985) p483
- [41] 山田、関口、岡本、東、北村、深谷; 「炭窒化物系セラミックスと Nimonic 80A の拡散接合」、日本鋼管技報、No.113 (1986) p60
- [42] K. Suganuma, T. Okamoto, M. Shimada and M. Koizumi; "New Method for Solid-State Bonding Between Ceramics and Metals", J. Am. Ceram. Soc, 66-6 (1983) C117
- [43] 高塩; 「Ti-Ni-Ag ソルダを使用した活性金属法によるアルミナセラミックスとニッケルとの封着」、窯業協会誌、84-12 (1976) p594
- [44] 奈賀、浅見、岡本; 「アモルファス Cu-Ti 合金ろうによるアルミナと銅の接合」、溶接学会論文集 4-2 (1986) p321
- [45] 梶山; 「非鉄金属材料」、コロナ社、(1963) p164
- [46] 荒田編著; 「溶接工学」、朝倉書店、p114
- [47] 蓮井、小川、岡田; 「可鍛鑄鉄と炭素鋼の摩擦圧接について」、溶接学会誌、46-5 (1977) p258
- [48] 圓城、池内、古川; 「アルミニウムの拡散接合面における酸化皮膜の挙動」、軽金属、35-7 (1985) p388
- [49] 例えば、
A. K. Varshneya and R. J. Petti; "Finit Element Analysis of Stresses in Glass-to-Metal Foil Seals"; J. Am. Ceram. Soc., 61-11,12 (1978) p498
- [50] W. D. Kingery, "Metal-Ceramic Interactions: I, Factors Affecting Fabrication and Properties of Cermet Bodies"; J. Am. Ceram. Soc., 36-11(1953) p362
- [51] G. Economos and W. D. Kingery, "Metal-Ceramic Interactions: II, Metal-Oxide Interfacial Reaction of Elevated Temperature"; J. Am.

Ceram. Soc., 36-12(1953) p403

- [52] J. C. Williams and J. W. Nielsen, "Wetting of Original and Metallized High-Alumina Surfaces by Molten Brazing Solders", J. Am. Ceram. Soc., 42-5 (1959) p229
- [53] 岩本; 「セラミックス-メタル結合の基礎」、高温学会誌、3-1 (1977) p1
- [54] I. Okamoto, A. Ohmori and M. Kubo; "Bonding of Alumina Using Cupreous Oxide as Insert Material", Trans. of JWRI, 8-2 (1979) p123
- [55] R. L. Mehn and M. R. Jackson; "A Study of Solid Metal/Ceramic Reaction", Surface and Interface in Ceramic and Ceramoc-Metal Systems, Plenum Press, New York and London (1981) p513
- [56] 中尾、西本、才田、堅田; 「Cu-Co-Cr-Ni-W系インサート金属を用いた Si_3N_4 と高融点金属の接合機構」、溶接学会論文集、5-1 (1987) p54
- [57] 不破、藤井; 「四重極質量分析計 原理と応用」、講談社、(1977)
- [58] L. A. Lay, 井関訳; 「セラミックスの耐食性ハンドブック」、共立出版、(1985) p22

本論文に関連した発表論文

- [1] "Pressure and Field-Assisted Bonding of Glass to Aluminum",
Trans. of JWRI, 13-1 (1984) p35
- [2] "Solid-state Reaction Bonding of Non-Oxide ceramics to metals
(Report 1) - Bonding of Si_3N_4 to Al Alloys -", Trans. of JWRI,
14-1 (1985) p79
- [3] "Field Assisted Bonding of Stabilized Zirconia to Metals", Trans.
of JWRI, 15-2 (1986) p215
- [4] 「セラミックスとアルミニウムの摩擦圧接」、高温学会誌、13-1 (1987)
p43
- [5] 「四重極質量分析計を用いたセラミックスと金属との反応の研究」、
高温学会誌、投稿中
- [6] "Solid-State Reaction Bonding of Alumina to Cu-4Ti Alloy", Trans.
of JWRI, 投稿中
- [7] "Plasma Sprayed Y-Ba-Cu-O System Superconductor", Trans. of JWRI,
投稿中