



Title	Control of Interfacial Microstructure in Solid State Diffusion Bonding of Silicon Nitride using Active Metallic Elements
Author(s)	Maeda, Masakatu
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/230
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	前田将克
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第18236号
学位授与年月日	平成16年1月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Control of Interfacial Microstructure in Solid State Diffusion Bonding of Silicon Nitride using Active Metallic Elements (活性金属を用いた窒化ケイ素の固相拡散接合における界面組織の制御)
論文審査委員	(主査) 教授 奈賀正明
	(副査) 教授 花崎伸作 教授 久保司郎 教授 西本和俊 教授 森博太郎

論文内容の要旨

本論文は、活性金属元素であるチタン、バナジウムならびにニオブの箔を用い、窒化ケイ素同士を固相拡散接合した継手の界面構造を実験的に解明にするとともに、その界面構造を積極的に制御する方法を提案し、研究した結果をまとめたものである。本論文は8章より構成され、その内容は以下の通りである。

第1章では、本研究の工学的背景を述べた後、窒化ケイ素の特性と期待されている用途に触れるとともに、実用化において重要な金属材料との接合研究の必要性を述べている。さらに、セラミックスと金属との接合に関する従来の研究を概観した上で、本研究の目的を述べている。

第2章では、本研究の実験結果の解析および考察に必要な冶金熱力学的理論、拡散理論、X線回折理論、波長分散電子プローブ分析理論の要点を述べている。

第3章では、本研究で用いた材料及びその加工・処理方法、実験装置、接合条件、解析手法について詳述している。

第4章では、チタン箔を用いた窒化ケイ素の固相拡散接合について述べている。界面組織は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{N})/\alpha\text{-Ti}(\text{N})+\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{N})$ で現わされる拡散経路となることを明かにしている。さらに脆弱な Ti_5Si_3 層が窒化ケイ素に接して形成されるため、接合体の強度は非常に低いことを示している。また Ti_5Si_3 の成長は、チタン中の窒素濃度条件によって停止することを明らかにしている。これらの知見に基づき、チタン箔に予め窒素を固溶させた箔を用いて窒化ケイ素を接合することにより、 Ti_5Si_3 の成長を効果的に抑制しうることを示している。さらに、同条件で窒素固溶処理を施さずに接合した場合に比べて接合強度を3倍以上に向上することに成功している。

第5章では、バナジウム箔を用いた窒化ケイ素の固相拡散接合について述べている。界面組織は接合温度と時間によって、準安定な $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{V}_3\text{Si}$ 界面を経て平衡界面に至る、5段階の組織状態が形成されることを明かにしている。最高接合強度は準安定組織状態において V_3Si 層厚さが $2.0 \mu\text{m}$ のときを得られることを示している。界面に生成する $\text{V}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}$ 、 V_3Si 、 V_2N 、 VN 各相の成長挙動を解析した結果、準安定 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{V}_3\text{Si}$ 界面は V_3Si 中の化学ポテンシャル勾配が $3.3 \times 10^9 \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以上の条件において維持されることを解明している。

第6章では、ニオブ箔を用いた窒化ケイ素の固相拡散接合について述べている。界面組織は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}/\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}_2\text{N}+\text{Nb}/\text{Nb}$ であることを明らかにしている。その接合強度は最高 131 MPa であり、破壊は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}$ 界面で起こることを示した。さらに Nb の結晶粒径を 86 nm に微細化することにより、界面組織を $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}_5$

$\text{Si}_3\text{N}_{1-x}/\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}_2\text{N}/\text{Nb}$ へ変化させ、これにより、長時間高温に曝されても強度低下のない継手が得られていることを見出している。

第7章では、本研究の結果に基づき Si_3N_4 と金属の界面構造の制御について考察している。すなわち、化学ポテンシャル図に基づいた界面構造の制御について考察するとともに、本研究で新たに試みられた活性金属箔への窒素の固溶処理および金属結晶粒径のナノ組織化など、接合界面組織の積極的な制御方法を新たに提案している。

第8章では本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

耐食性や、高温における機械的性質などに秀れる窒化ケイ素の実用性を高めるには、金属材料との接合が不可欠である。このため、高い耐熱性が期待され、また形成される界面構造を精密に制御できる、固相拡散接合の研究が必要である。本研究では、高温において窒化ケイ素と反応し、反応相を形成するチタン、バナジウム、およびニオブ箔を用い窒化ケイ素同士を固相拡散接合し、その界面構造を調べるとともに、化学ポテンシャル図を用いて界面構造の制御について考察するとともに、活性金属箔の窒素固溶処理および結晶粒径のナノ組織化など、接合界面組織の制御方法を新たに提案している。

得られている結果を要約すると次の通りである。

(1) チタン箔を用いた窒化ケイ素の固相拡散接合について述べている。界面組織は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{N})/\alpha\text{-Ti}(\text{N}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{N})$ で表される拡散経路であり、その接合体の強度は非常に低いことを明らかにしている。破面解析により、継手の破壊は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 界面で脆的に生じ、脆弱な Ti_5Si_3 層が窒化ケイ素に接して形成されることが継手強度が低い主たる原因として挙げている。 Ti_5Si_3 の成長は、初期において放物線則に従った成長挙動を示すが、チタン中の窒素濃度が接合温度によって定まる一定の値に達すると停止することを示した。これらの知見に基づき、 Ti_5Si_3 の成長を抑制するとともに、窒化ケイ素に接して Ti_5Si_3 とは異なる相を形成する手法として、 $\text{Ti}\text{-Si-N}$ 三元系化学ポテンシャル図に基づいて予め窒素を固溶させたチタン箔を用いて窒化ケイ素を接合することを提案している。その結果、 Ti_5Si_3 の成長を効果的に抑制すること、また、部分的に窒化ケイ素に接して TiN を形成させることに成功している。さらに、同条件で窒素固溶処理を施さずに接合した場合に比べて接合強度を3倍以上に向上することに成功している。

(2) バナジウム箔を用いた窒化ケイ素の固相拡散接合について述べている。界面組織は接合温度と時間によって、準安定な $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{V}_3\text{Si}$ 界面を経て平衡界面に至る、5段階の組織状態が形成されることを示した。1473 K以下の接合温度では V_2N が V_3Si に接して形成されるが、1498 K以上では離れて形成されることを見出すとともに、その原因が $\text{V}(\text{Si})$ 拡散ゾーンの形成にあることを明らかにしている。最高接合強度は準安定組織状態において V_3Si 層厚さが $2.0 \mu\text{m}$ のときを得られることを見出している。この界面組織を実現するための接合条件を導出するために、界面に生成する $\text{V}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}$ 、 V_3Si 、 V_2N 、 VN 各相の成長挙動を解析し、 V_3Si の成長は放物線則に従うが1473 K以下と1498 K以上では成長の頻度因子と見かけの活性化エネルギーが異なることを、 $\text{V}(\text{Si})$ 拡散ゾーン形成と関連付けてその成長機構を明かしている。さらに、準安定 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{V}_3\text{Si}$ 界面は V_3Si 中の化学ポテンシャル勾配が $3.3 \times 10^9 \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以上である条件において維持できることを導出している。

(3) ニオブ箔を用いた窒化ケイ素の固相拡散接合について述べている。界面組織は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}/\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}_2\text{N} + \text{Nb}/\text{Nb}$ となり、1773 K以下の接合温度では拡散経路は変化しないことを示した。接合強度は接合温度と接合時間によって変化し、最高 131 MPa が得られている。破壊は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}$ 界面で起こる。しかし、 $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}$ 層厚さと接合強度には明瞭な相関関係が見られないことから、遊離窒素によって形成される $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}$ 界面欠陥が強度を支配していると推察している。接合強度に対する窒素の拡散速度の影響を調べるために、単結晶からナノ微細化組織までの広範な初期粒界密度の異なるニオブ箔を用いた接合を行っている。その結果、Nb の結晶粒径を 86 nm まで微細化することにより、界面組織を $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}/\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}_2\text{N}/\text{Nb}$ へ変化させることに成功し、これにより長時間高温に曝されても強度低下のない継手が得られることを示した。

以上の成果に立脚し、化学ポテンシャル図を用いて形成される界面構造を説明するとともに、望ましい接合界面構

造を形成・制御するための考え方を提案している。

さらに、活性金属箔の窒素固溶処理およびナノ組織化による接合界面組織の制御方法を本研究で新に提案している。

以上のように、本論文は窒化ケイ素同士をチタン、バナジウムおよびニオブ箔を用いて固相拡散接合させ、その界面組織を明らかにするとともに、化学ポテンシャル図を用いてその界面構造の形成を説明している。さらに、活性金属箔の窒素固溶処理およびナノ組織化による接合界面組織の制御方法を新に提案している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。