OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	窒珪素セラミックスと金属の接合に関する研究
Author(s)	才田, 一幸
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054425
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

窒化珪素セラミックスと金属の接合に関する研究

平成２年11月

才　田　一　幸

目　次

第１章　緒論 …… 1
１．１　本研究の背景および目的 …… 1
１．２　本論文の流れおよび構成 …… 3

第２章　ファインセラミックスと金属の接合に関する研究の現状と問題点 …… 6
２．１　接合方法 …… 6
２．２　研究の変遷および最近の動向 …… 7
２．３　接合現象および接合機構 …… 12
２．３．１　接合界面反応 …… 12
２．３．２　反応層成長の速度論 …… 13
２．３．３　接合界面構造 …… 16
２．４　接合継手特性 …… 20
２．４．１　接合継手特性の測定事例 …… 20
２．４．２　接合強さの支配要因 …… 20
２．５　接合部の力学的評価 …… 29
２．５．１　熱応力解析 …… 29
２．５．２　接合界面の応力・ひずみ挙動 …… 32
２．５．３　破壊力学の適用 …… 33
２．６　接合方法の開発に対する考え方 …… 33

第３章　Si_3N_4 と金属の接合継手における残留応力解析 …… 34
３．１　緒言 …… 34
３．２　残留応力分布の計算方法 …… 34
３．３　接合継手の残留応力 …… 35
３．３．１　残留応力分布 …… 35
３．３．２　主応力分布 …… 38
３．３．３　冷却過程における残留応力の発生状況 …… 39
３．４　残留応力に及ぼす諸因子の影響 …… 40
３．４．１　被接合材による影響 …… 40
３．４．２　インサート層厚および試料径の影響 …… 40
３．４．３　低熱膨張金属層の影響 …… 43
３．５　残留応力低減策に関する考察 …… 43
３．６　結言 …… 46
付録３Ａ　有限要素分割例 …… 46

第４章　Si_3N_4 と金属の接合用インサート金属および接合条件の選定 …… 50
４．１　緒言 …… 50

4．2　インサート金属の具備すべき条件 …… 50
4．3　供試材料および実験方法 …… 51
4．3．1　供試材料 …… 51
4．3．2　実験方法 …… 51
4．4　接合用インサート金属の選定 …… 54
4．4．1　Si_3N_4 とWの接合強さに及ぼす
インサート金属組成の影響 …… 54
4．4．2　接合欠陥発生に関する検討 …… 54
（1）　接合欠陥発生に及ぼす接合条件の影響 …… 54
（2）　接合欠陥の様相 …… 57
（3）　接合欠陥発生原因に関する考察 …… 59
4．5　Si_3N_4 と金属の接合結果 …… 60
4．5．1　Si_3N_4 とWの接合強さに及ぼす接合条件の影響 …… 60
4．5．2　Si_3N_4 と各種金属の接合強さ …… 63
4．5．3　破断面の様相 …… 66
4．6　結言 …… 68

第5章　Si_3N_4 と金属の接合部の組織 …… 75
5．1　緒言 …… 75
5．2　供試材料および実験方法 …… 75
5．2．1　供試材料 …… 75
5．2．2　実験方法 …… 75
（1）接合方法 …… 75
（2）接合部の分析方法 …… 75
（3）接合界面の直接観察方法 …… 76
5．3　接合部の組織および元素分布 …… 77
5．3．1　組織 …… 77
5．3．2　元素分布 …… 79
5．4　接合部における反応生成物 …… 81
5．4．1　接合界面近傍の反応生成物の同定 …… 81
5．4．2　接合部における生成物の分布 …… 82
5．5　反応生成物に関する熱力学的検討 …… 85
5．6　接合界面の直接観察 …… 88
5．6．1　接合界面の組織 …… 88
5．6．2　接合界面における方位関係 …… 90
5．7　接合界面構造に関する考察 …… 94
5．7．1　接合界面における格子マッチング …… 94
5．7．2　接合界面構造のモデル …… 99
5．8　Si_3N_4 と金属の接合現象に関する考察 …… 99

５．９　結言 …… 101
付録５Ａ．１　反応生成物のＴＥＭ同定結果 …… 102
付録５Ａ．２　ΔＧの計算方法 …… 102

第６章　Ｃｕ富化層による熱応力緩衝効果 …… 110
６．１　緒言 …… 110
６．２　供試材料および実験方法 …… 110
６．２．１　供試材料 …… 110
６．２．２　実験方法 …… 110
６．３　Ｃｕ富化層の硬さ …… 111
６．４　割れ発生に及ぼすＣｕ富化層の影響 …… 111
６．４．１　接合継手に発生する割れの様相 …… 111
６．４．２　割れ発生に及ぼす諸因子の影響 …… 115
（１）　インサート金属の影響 …… 115
（２）　試料径およびＣｕ富化層厚の影響 …… 116
６．５　Ｃｕ富化層による熱応力緩衝効果 …… 116
６．５．１　残留応力に及ぼすＣｕ富化層の影響 …… 117
６．５．２　割れ発生現象と残留応力の関係 …… 118
６．５．３　低熱膨張金属層による割れ発生の抑制 …… 120
６．５．４　割れ発生防止原因に関する考察 …… 122
６．６　結言 …… 123

第７章　Si_3N_4 と金属の接合機構 …… 125
７．１　緒言 …… 125
７．２　供試材料および実験方法 …… 125
７．２．１　供試材料 …… 125
７．２．２　実験方法 …… 125
７．３　反応層の形成現象 …… 127
７．３．１　反応層の組織 …… 127
７．３．２　反応層の成長 …… 130
７．３．３　反応層中の元素分布 …… 130
７．４　反応層成長に関する速度論的検討 …… 136
７．４．１　反応層成長の速度式 …… 136
（１）　速度式の導出 …… 136
（２）　速度式の適合性 …… 139
７．４．２　反応層成長の活性化エネルギー …… 141
７．５　Ｃｕ富化層の形成現象 …… 143
７．５．１　Ｃｕ富化層の形成過程 …… 143
７．５．２　Ｃｕ富化層の組織 …… 144

7．6　Si_3N_4 と金属の接合機構に関する考察 …… 156
7．6．1　反応層の形成機構 …… 156
7．6．2　Cu富化層の形成機構 …… 158
7．7　結言 …… 159

第8章　Si_3N_4 と金属の接合強さの支配要因 …… 161
8．1　緒言 …… 161
8．2　供試材料および実験方法 …… 161
8．2．1　供試材料 …… 161
8．2．2　実験方法 …… 161
8．3　Si_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす Si_3N_4 母材側面の表面状況の影響 …… 164
8．3．1　Si_3N_4 の表面状況 …… 164
8．3．2　接合強さおよび破断様相 …… 165
8．4　Si_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす反応層の影響 …… 166
8．4．1　常温接合強さ …… 166
8．4．2　高温接合強さ …… 169
8．5　破断形態の調査 …… 169
8．5．1　破断形態に及ぼす反応層の影響 …… 169
（1）　破断面の様相 …… 169
（2）　破断面の分析 …… 174
8．5．2　高温破断形態 …… 174
8．6　接合強さの低下原因に関する検討 …… 179
8．6．1　反応層の組織学的検討 …… 179
8．6．2　反応層の界面形状 …… 179
8．6．3　反応層内の欠陥発生状況 …… 184
（1）　欠陥発生挙動 …… 184
（2）　欠陥発生機構に関する考察 …… 187
8．6．4　接合強さ低下に及ぼす反応層の影響 …… 195
（1）　界面反応 …… 195
（2）　反応層内の欠陥 …… 196
8．7　反応層制御による接合強さの改善原因に関する考察 …… 198
8．7．1　Si_3N_4 と金属の常温接合強さの支配要因 …… 198
8．7．2　Si_3N_4 と金属の高温接合強さに対する支配要因の寄与 …… 199
8．8　結言 …… 200

第9章　結論 …… 202

謝辞 …… 208

参考文献 …… 209

本論文に関連した発表論文 …… 222

第１章　緒論

１．１　本研究の背景および目的

高度技術産業の隆盛に象徴されるように、近年における科学技術の進歩にはめざましいものがあるが、一方において、資源・エネルギー問題が深刻化してきている。このため、多くの分野で各種機器の高効率化、高性能化および多機能化が指向されている。このような現状にあって、それぞれの機器の構成材料に対する要求性能もますます過酷なものとなっている。特に、熱機関に代表される機器に用いられている耐熱構造用材料および電子材料などに対しては、金属もしくは高分子材料などのような従来の素材では、過酷な要求に対応することが困難となっている。このような工業分野においては、従来の素材に比べ優れた特性を有するセラミックスが注目されている。

セラミックスは従来天然原料を使用し、成形・焼結したものが主流であったため、原料および製法などにより製品の性能が大きく左右される欠点を有していた。しかしながら、工業技術の急速な進歩によって酸化物、窒化物、炭化物、硼化物あるいは珪化物などの純度制御可能な一次工業製品を原料とし、従来のものとは異なった性質を持つ新しいセラミックスが開発されるようになった。このような新しい材料思想を取り入れ製造されたセラミックスをファインセラミックスと呼んでいる。

ファインセラミックスは一般に耐熱性、耐食性および力学的特性などに優れた性能を有すると同時に、電磁気的、熱的、化学的、光学的あるいは生化学的機能など様々な優れた特性を有している。これらのファインセラミックスはそれぞれの持つ特性を生かし、耐熱構造材料、発熱体、各種素子、センサーならびに触媒材料など多くの分野に適用されるとともに、生体材料への応用も検討されている[1)-3)]。現在、ファインセラミックスは非常に多種のものが製造されており、その分類は必ずしも明確ではないが、組成により大きく酸化物系セラミックスと非酸化物系セラミックスに分類できる。酸化物系セラミックスの代表的なものとしては、酸化アルミニウム（アルミナ・Al_2O_3）、酸化ジルコニウム（ジルコニア・ZrO_2）が挙げられる。これらは電気絶縁部品、加熱装置部品や切削工具などに使用されており、特に、部分安定化ジルコニア（ＰＳＺ）は高強度・高破壊靱性を有するセラミックスとして注目されている[4)]。非酸化物系セラミックスとしては、窒化珪素（Si_3N_4）、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、炭化珪素（ＳｉＣ）などが挙げられ、これらのセラミックスは、一般に高温で高強度、高硬度および化学的安定性などの優れた特性を有している[5)]。

ファインセラミックスのうち、耐熱構造材料としては、Si_3N_4、ＳｉＣおよびZrO_2が主に用いられている[6)]。中でも窒化物系ファインセラミックスであるSi_3N_4は、ガスタービン用材料としての開発が計画されて以来、高温構造用材料としての評価は急速に高まってきた。最近では、自動車用ターボチャージャーなどのエンジン用部品として実用化されている例も見られる[7)]。また、電子工業分野においては、基板材料として従来のAl_2O_3や酸化ベリリウム（ベリリア・ＢｅＯ）より優れた特性を持つＡｌＮが開発された。ＡｌＮは高い熱伝導特性と電気絶縁性を有するため、半導体実装用の新しい放熱基板として注目されている[8)]。

このように窒化物系ファインセラミックスは優れた特性を有する材料であるが、反面他のファインセラミックスと同様に加工性ならびに靱性に難点を有するという欠点がある。それゆえ、現段階ではこれらの使用範囲を拡げる上での重大な障害となっている。ファインセラミックスの低靱性は、材料そのものの原子結合様式に起因しており、靱性の改善は多くの場合非常に困難である。一方、金属は機能性の点ではファインセラミックスに及ばないが、機械的性質や加工性において優れた特性を有しているのは周知の事実である。ファインセラミックスの欠点を補い、その特性を生かすためには、金属との複合化が最も有効な手段のひとつであると考えられる。その場合、ファインセラミックスと金属の複合化技術、特に、接合技術の確立が不可欠となる。

現在、ファインセラミックスと金属の接合に関しては、酸化物系ファインセラミックスを中心として、窒化物系および炭化物系ファインセラミックスに至るまで精力的に研究がなされており、その中には現在実用化されているものもある[9)]。多種多様な接合方法が検討されているが、接合継手特性に問題があるものも多く、接合技術が確立しているとはいい難いのが現状である。また、接合現象についても、徐々に解明されているが、接合界面構造や接合機構などに関しては未解明な事項が数多く残されており、接合現象の総括的な把握には至っていない。接合継手特性については、接合強さは数多く測定されているものの、他の特性はほとんど調査されていない。さらに、接合強さに限ってみても、その支配要因の解明もあまり行なわれておらず、接合強さ改善の大きな障壁となっている。一方、接合部の力学的挙動に関しては、接合体の残留応力解析を中心に異材接合界面の力学的評価が行なわれている。その結果、接合体の応力・ひずみ場の特徴はある程度把握されてはいるが、その評価に関しては統一的な見解が得られていないようである。

本研究では、ファインセラミックスと金属の接合に関する研究の現状を踏まえ、ファインセラミックスの中でも注目されている窒化物系ファインセラミックス、特に、耐熱構造用材料のSi_3N_4と金属の接合について検討した。接合方法としては、従来より比較的簡便であるにもかかわらず、金属との良好な接合継手特性を得ることが可能な真空ろう付法、特に、第2章において述べる活性金属法とソフトメタル法の概念を複合・拡張した高性能な接合技術の開発を行なった。接合方法の選定にあたり接合における大きな問題点である残留応力状態について、熱弾塑性有限要素法を用いた数値計算により検討した。これらの結果も考慮して、Si_3N_4と金属接合用の液相インサート金属（ろう材）を作製し、接合部に*in situ*で熱応力緩和層を形成させることを特徴とした接合方法として「弱活性金属法」を開発した。この接合方法によるSi_3N_4と金属の接合性について基礎的な検討を行なった後、接合現象および接合機構の解明ならびに熱応力緩衝効果について調査するとともに、材料学的見地から接合強さの支配要因についても検討することを本研究の主たる目的とした。まず、組織学的検討よりSi_3N_4と金属の接合現象を調査し、反応層とCu富化層の形成現象を把握した。この接合部に*in situ*で形成されたCu富化層の熱応力緩衝効果について、数値計算による検討結果を対比させて明らかにした。また、反応層形成に対して速度論的検討を加え、Si_3N_4と金属の接合機構について考察した。さらに、接合強さに及ぼす反応層の影響を調査し、接合強さの支配要因についても考察を加えた。

１．２　本論文の流れおよび構成

本論文の構成および流れをFig. 1.1に示す。第１章の緒論においては、本研究の背景および目的などを述べているが、この背景となるファインセラミックスと金属の接合に関する研究の現状と問題点については第２章において取りまとめている。これらのことを踏まえ、本研究ではSi_3N_4と金属の接合方法を開発するにあたり、まず、力学的な立場から接合方法開発の指針を得ることを目的とし、第３章において数値計算によりSi_3N_4と金属の接合継手における残留応力解析を行なった。第４章では、第３章までの結果ならびに材料学的な立場から、Si_3N_4と金属のろう付法に用いる液相インサート金属（ろう材）の選定を行ない、良好な接合が可能なＣｕ基インサート金属を用いた接合方法「弱活性金属法」を開発した。また、あわせてＣｕ基インサート金属によるSi_3N_4と金属の接合強さおよび接合欠陥の発生状況など接合性についての基礎的調査も行なった。この後、本論文は第５章～第７章のＣｕ基インサート金属による接合現象および接合機構の解明と第８章の「弱活性金属法」によるSi_3N_4と金属の接合強さの支配要因に関する検討の二つの流れに分岐している。第５章では、接合現象を組織学的に把握することを目的とし、接合部組織、界面反応および接合界面構造などについて検討した。第６章では、第３章で得られた結果を対比して、本接合法の大きな特徴である接合部に*in situ*で形成されるＣｕ富化層の熱応力緩衝効果を検証した。第７章では、反応層およびＣｕ富化層の形成現象を解明し、これまでに得られた結果を接合機構としてまとめた。一方、第８章では、反応層制御による接合強さの改善を目的とし、接合強さに及ぼす反応層の影響について検討するとともに、接合強さの支配要因についても考察した。最後に、第９章では、得られた結果を総括した。

各章の主な内容を以下に列記する。

第１章は緒論であり、研究の背景ならびに問題点を指摘し、本研究の必要性ならびに目的について述べている。

第２章では、ファインセラミックスと金属の接合に関する研究の動向および現状を把握するとともに、その問題点について論述している。

第３章では、Si_3N_4と金属の接合継手における残留応力状態を軸対称熱弾塑性有限要素法を用いた数値計算により検討した。残留応力分布および残留応力に及ぼす諸因子の影響を明らかにするとともに、残留応力の低減策についても考察している。

第４章では、活性金属法とソフトメタル法の概念を拡張し、Si_3N_4と金属を接合するためのインサート金属の選定を行ない、高性能な接合方法としてＣｕ基インサート金属を用いる「弱活性金属法」を開発している。また、各種Ｃｕ基インサート金属を用いた場合の接合欠陥の発生状況のみならず、Si_3N_4と金属の接合強さに及ぼす接合条件の影響を調査し、最適な接合条件について検討している。

第５章では、Ｃｕ基インサート金属によるSi_3N_4と金属の接合部を組織学的に検討した。接合部における反応生成物について調査するとともに、これらの反応生成物に対して熱力学的検討を加え、Si_3N_4とインサート金属の界面反応について考察している。また、超高圧電子顕微鏡による接合界面の直接観察結果をもとにして、接合界面構造について検討し、界面における整合性についても考察を加えている。

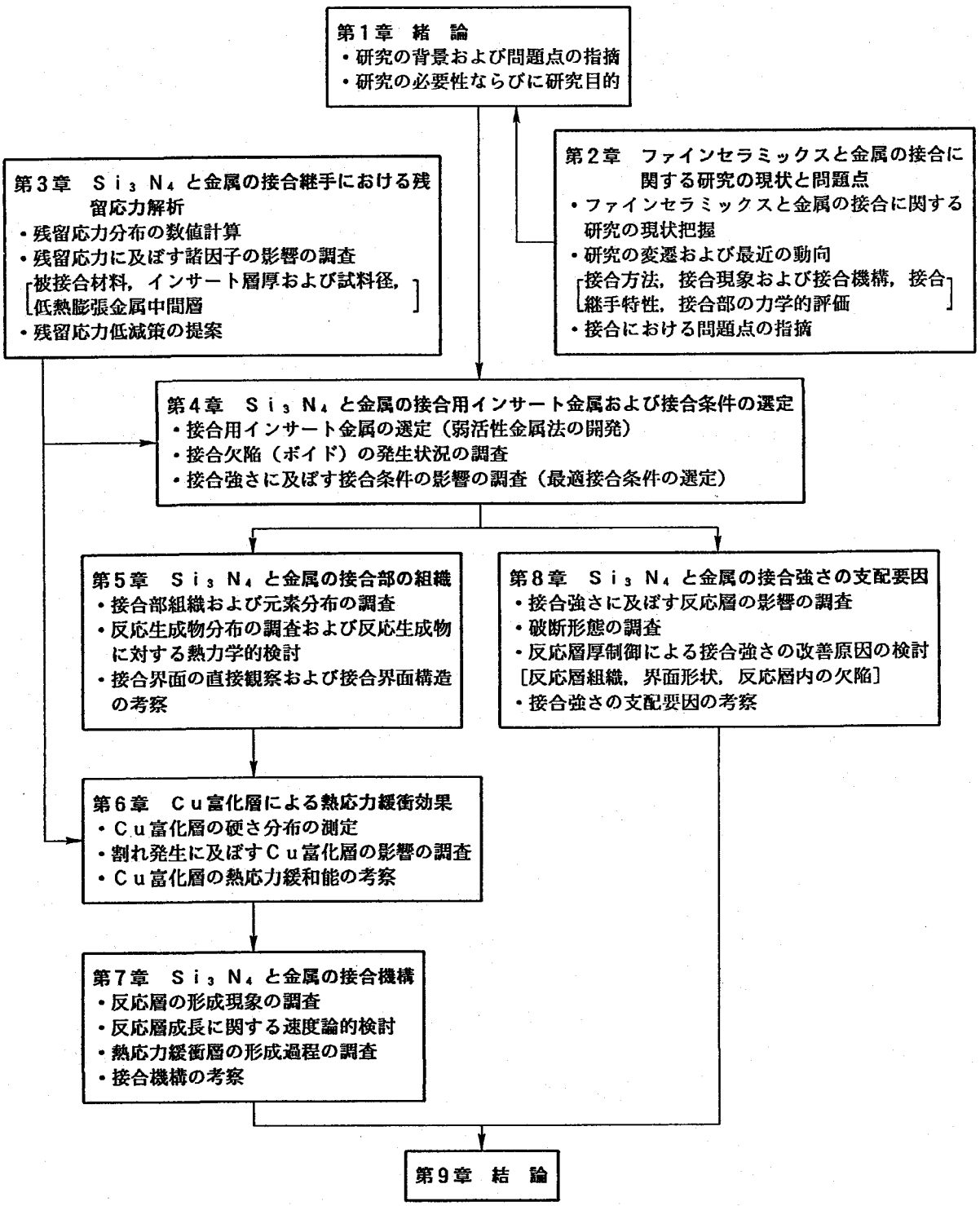


Fig.1.1 Flow chart of this study

第６章では、本接合部に *in situ* で形成されるＣｕ富化層による接合継手の熱応力緩衝効果について検討し、接合体中の割れ発生に及ぼすＣｕ富化層の影響について調査するとともに第３章において示した数値計算による残留応力の計算結果を対比させ、Ｃｕ富化層の熱応力緩和能を明らかにしている。

第７章では、Si_3N_4 と金属の接合部における反応層の形成現象を明らかにし、反応層成長に対して速度論的検討を加えるとともに、熱応力緩和層の形成過程に関しても調査し、得られた結果を総合して、Si_3N_4 と金属の接合機構について考察している。

第８章では、「弱活性金属法」によるSi_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす反応層の影響について調査し、反応層厚制御による接合強さの改善について検討している。また、これらの結果をもとに、主に材料学的な立場から、Si_3N_4 と金属の接合強さの支配要因についても考察している。

第９章は、結論であり、本研究で得られた結果を総括している。

第２章　ファインセラミックスと金属の接合に関する研究の現状と問題点

２．１　接合方法

ファインセラミックスと金属の接合方法に関しては、現在までに非常に多くの方法が報告されている。その主なものを分類した結果をFig. 2.1に示す。ファインセラミックスと金属の接合方法は、中間材を用いた接合方法、直接的接合法および機械的接合法に大別され、それぞれの方法は、さらに多くの接合方法に細分することができる。各接合方法の詳細については解説[10)-16)]などに述べられているため省略するが、これらの中にはファインセラミックスの特殊な機能性を十分に発揮させることが困難な例も多く、そのままファインセラミックスと金属の接合に適用することは不可能である。しかしながら、これらの接合方法を改善することにより、ファインセラミックスと金属の接合に適用した事例がいくつか報告されている。これらの中で、焼ばめやボルト締めのような機械的接合法は簡便な利点はあるものの、接合継手の密着性や機能性に問題があり、継手効率も一般的に低い値にとどまっている。直接接合法には拡散接合法およびＨＩＰ法に代表される固相接合法[17)]、高密度エネルギービームを用いた融接法[18)]などがある。固相接合法は比較的多くのファインセラミックスの接合に適用されており、有力な接合方法のひとつといえるが、

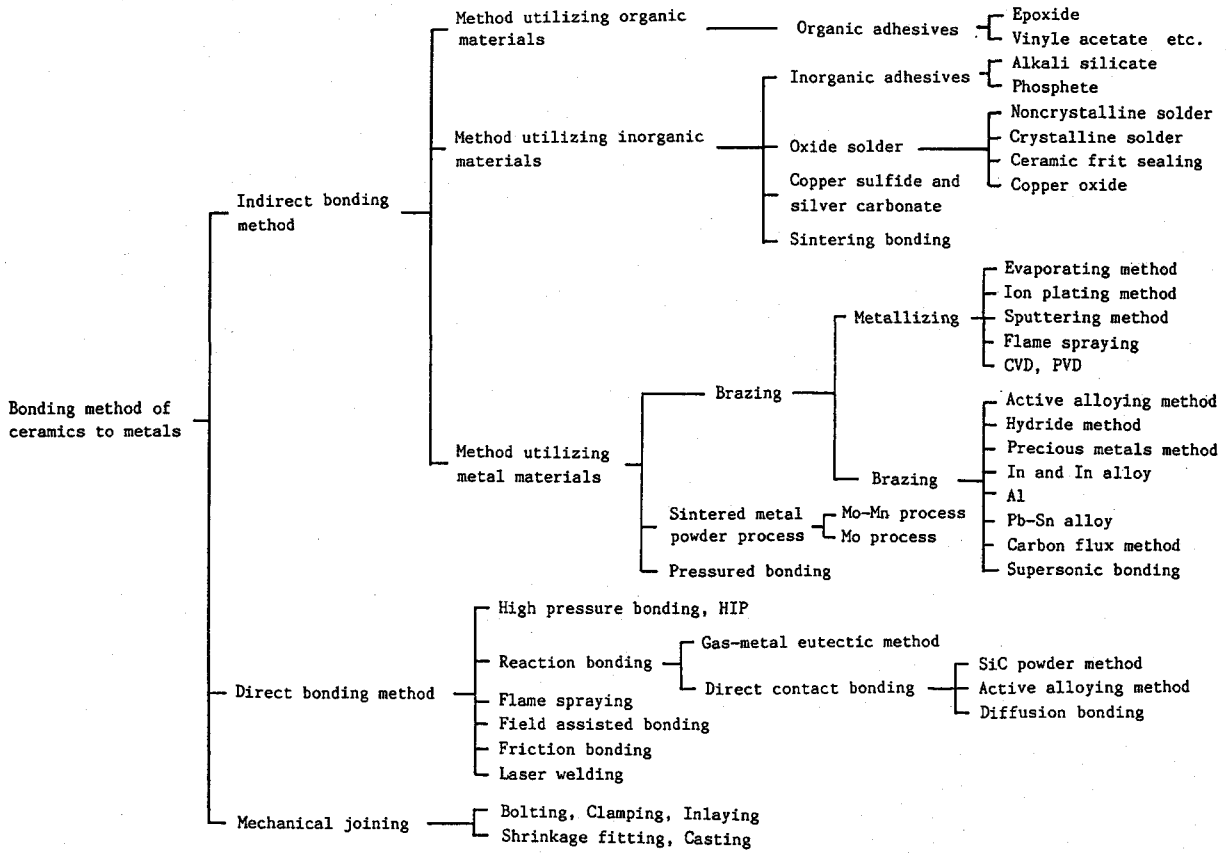


Fig.2.1 Bonding method for ceramics to metals

十分な接合強さを得ることが困難なことが問題点となっている。融接法はファインセラミックス同士の接合方法として開発され、ほぼ母材に近い接合強さが得られることから、今後、ファインセラミックスと金属の接合への発展が期待されている。

現在、ファインセラミックスと金属の接合に対して、最も多くの接合事例が報告されているのが中間材を用いる接合方法である。中間材はいわゆる“のり”の働きをするもので接着剤や金属あるいは無機物ろう材などを指している。有機接着剤を用いた接合[13]は取扱いが簡単であるが、苛酷な使用環境下では耐熱性や機械的性質などに問題がある。これに対して、直接ろう付法[19)-21)]やメタライジング法[22)-24)]に代表される金属もしくは無機物ろう材を中間材として用いる接合は、より苛酷な使用環境下に耐える接合継手を得ることができる接合方法であり、現在のファインセラミックスと金属の接合の主流となっている。その中でも特に、金属ろうを用いる直接ろう付法は多くのファインセラミックスと金属の接合に応用され、簡便な方法で高い継手性能が得られる接合方法として注目されている。活性金属法[25),26)]はその中の代表的なものであり、Ｔｉ、ＺｒなどのⅣａ族の活性金属とＮｉ、ＣｕあるいはＡｇなどの合金をろう材として使用する接合方法である。さらに、Ⅳａ族元素ほど活性ではないが、Ａｌのファインセラミックスに対する反応性および高い塑性変形能を利用したＡｌ－Ｓｉ系合金のろう材も開発されている[27)]。これらの接合方法はいずれも比較的高い接合強さが得られることが報告されている。

２．２　研究の変遷および最近の動向

ファインセラミックスと金属の接合のみならずファインセラミックス同士の接合を含め、日本における研究の変遷および最近の研究の動向を代表的な学協会に発表された研究事例をもとにまとめた。Fig. 2.2はファインセラミックスを酸化物系、窒化物系および炭化物系に大別し、1985～1989年５年間の国内の研究事例数の変遷をまとめたものである。ファインセラミックスと金属の接合についてみると、研究事例は非常に多く、酸化物系および窒化物系ファインセラミックスに対する研究事例が増加してきている。炭化物系ファインセラミックスでは研究事例はやや少なく、その数はあまり変化していない。これに対して、ファインセラミックス同士の接合では研究事例はかなり少なく、その数もほとんど増加していない。

ファインセラミックスの接合事例を1985年と1989年について、接合方法の観点で整理したものがFig. 2.3である。接合方法としては大きく固相、液相および気相接合法に分類し、それぞれをさらにいくつかの方法に細分した。Fig. 2.3（a）に示したファインセラミックスと金属の接合では、拡散接合法、ろう付法およびメタライジング法が多く行なわれており、拡散接合法は1985年に比べ1989年ではやや増加している。しかしながら、ろう付法やメタライジング法などの液相接合法は、1989年においても接合の主流となっている。一方、Fig. 2.3（b）のファインセラミックス同士の接合に関しては、1985年では無機物および金属ろう付法がほとんどであるのに対して、1989年では拡散接合法が大きく増加しているのがわかる。

ファインセラミックスと金属およびファインセラミックス同士の接合に関する研究内容についてより詳細に調査した。研究内容をぬれ現象、界面反応、界面構造、接合機構など

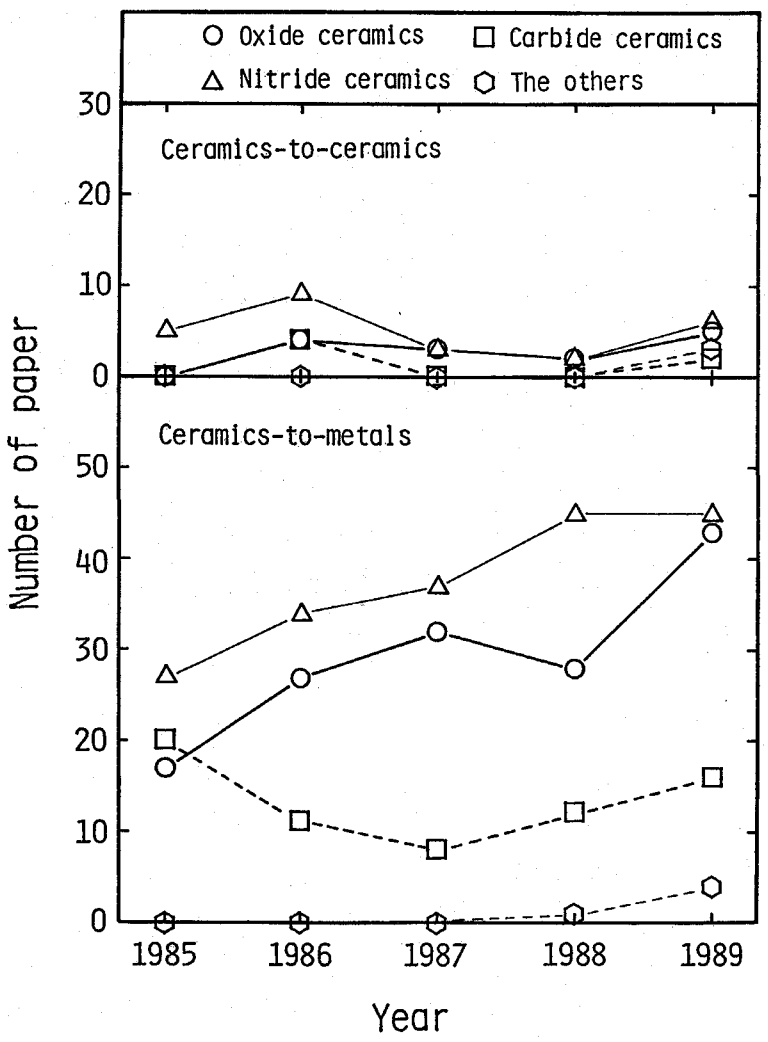
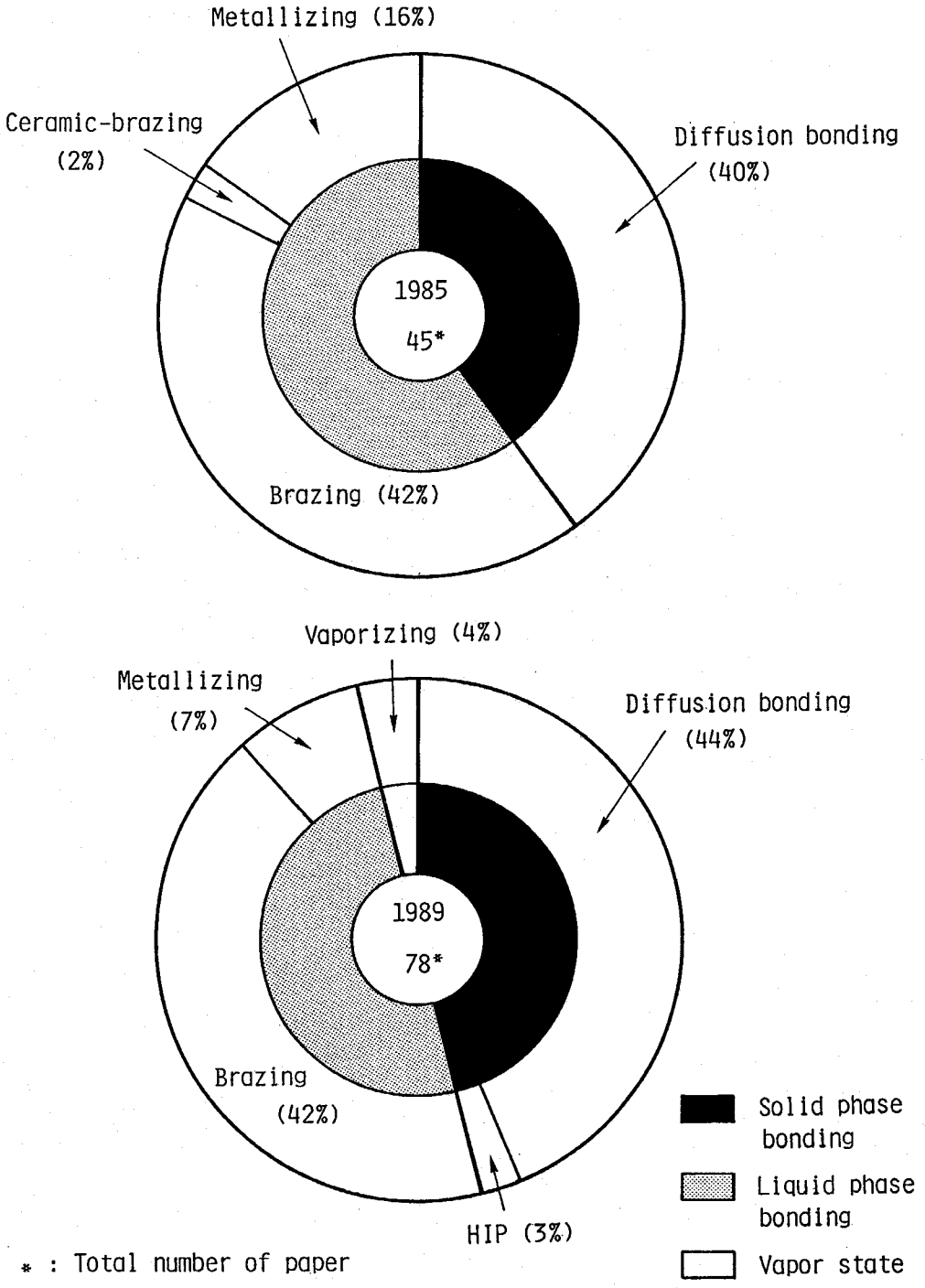


Fig.2.2 Tends in research on bonding of ceramics

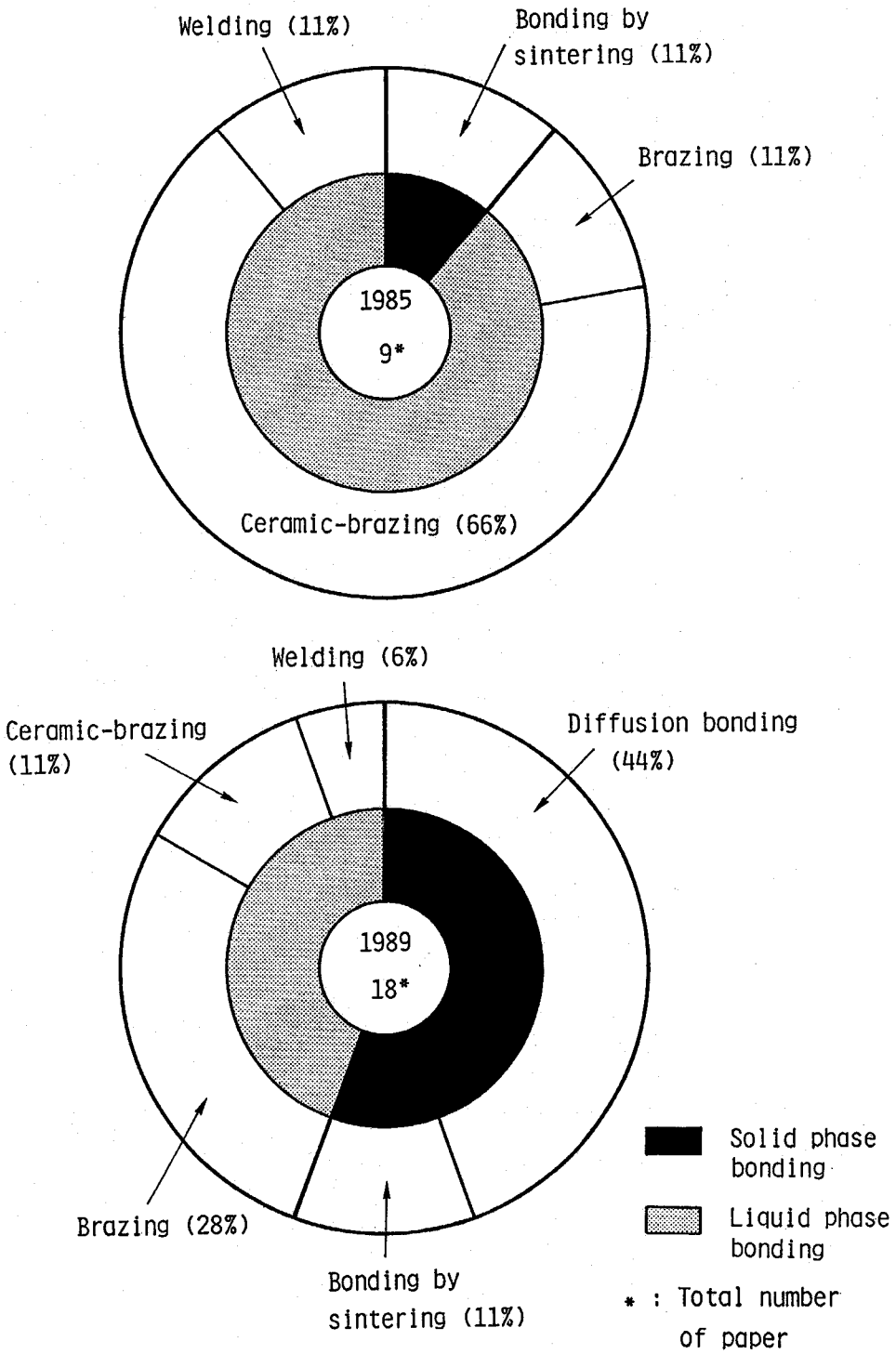
の接合現象・機構、熱応力解析などの力学的評価および接合継手の機械的特性に分類・整理した。酸化物系、窒化物系および炭化物系ファインセラミックスの接合について、1985年と1989年における研究内容を比較したものがFig. 2.4である。酸化物系ファインセラミックスでは、1985年においても接合継手の機械的特性を中心に、熱応力解析、ぬれ性および界面反応に関しても研究がなされていたが、1989年ではこれらに加えて、界面構造や接合機構に関する研究も行なわれるようになってきた。窒化物系ファインセラミックスでは、1985年では接合継手の機械的特性の調査が主であったが、1989年では熱応力解析および界面構造の調査が増加しており、接合機構に関する研究も始まっている。炭化物系ファインセラミックスでは、1985年においても界面反応に対する研究が主であり、その傾向は1989年ではより顕著となっている。

以上のように、日本におけるファインセラミックスの接合に関する研究は、研究事例数自体も増加する傾向にあるが、その内容が接合継手の機械的特性に関する調査から、接合現象・機構の解明および接合継手の力学的評価へと変化している。接合方法もこれに伴い



(a)

Fig.2.3 Tends in research on bonding method of ceramics
(a) Ceramics to metal bonding
(b) Ceramics to ceramics bonding



(b)

Fig.2.3 Continued

拡散接合法などの固相接合法が増加してきているが、ろう付法に代表される液相接合法は依然として接合法の主流となっていることがわかる。このような日本における研究の動向は海外においても認められ、最近のファインセラミックスの接合に関する研究は接合継手特性の調査を中心とした研究段階から、接合現象・機構の解明や接合継手の力学的評価を中心としたより高度な研究段階へ移行しているものといえる。

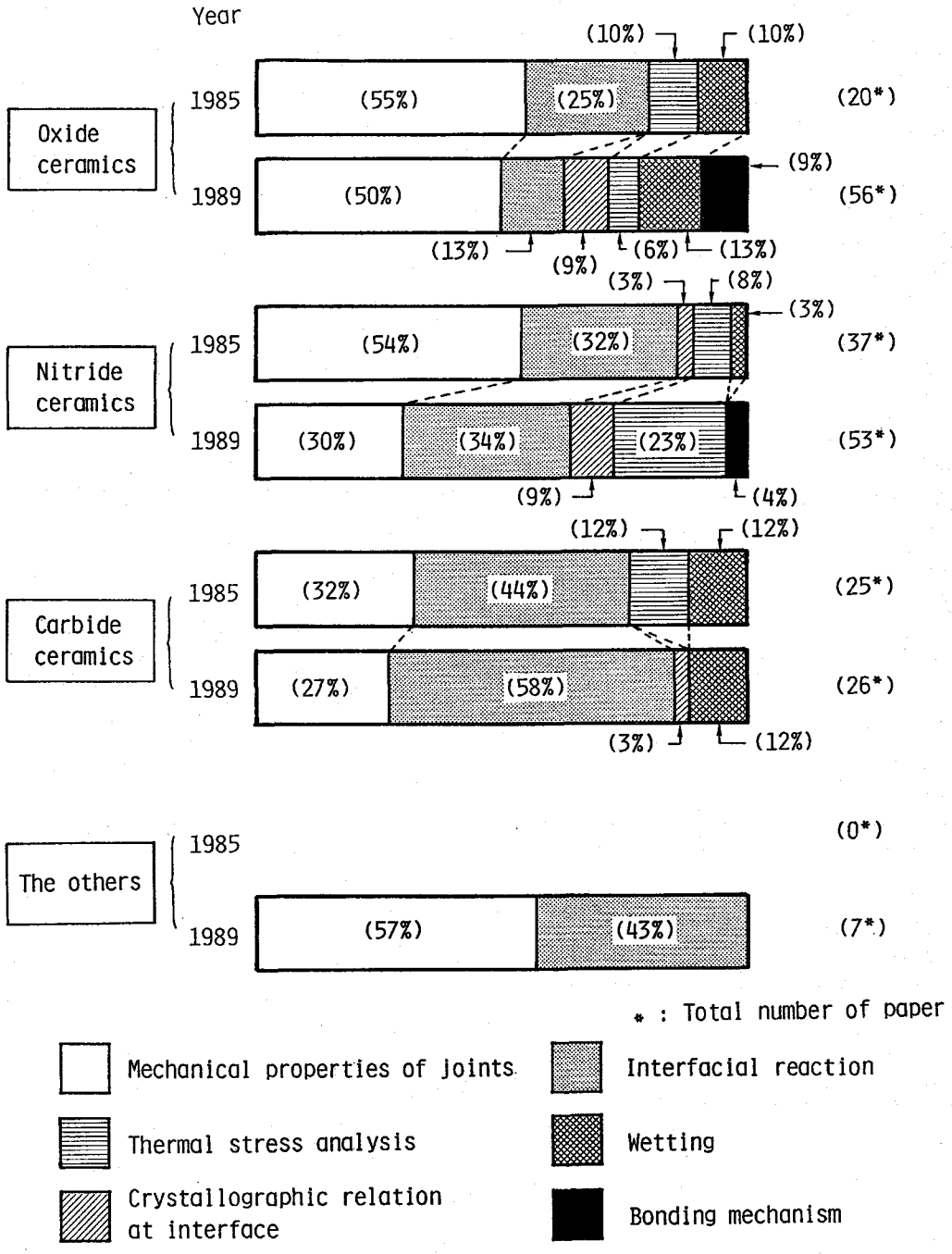


Fig.2.4 Research items on bonding ceramics in recent years

2．3　接合現象および接合機構

2．3．1　接合界面反応

ファインセラミックスと金属は原子オーダーでの結合方式が異なることから、両者の接合においては接合界面で遷移層もしくはある格子面を介して金属結合と共有結合もしくはイオン結合の物質が直接結合される。したがって、接合界面反応が接合に重要な役割を果たしていることは容易に想像できる。ファインセラミックスと金属の接合界面反応は、一般的にぬれ、相互拡散、反応拡散、界面構造の変化などの現象を伴う。このうち、ぬれ現象については、各種溶融金属とファインセラミックスの接触角などについて従来より多くの研究がなされており、活性金属のようないくつかの元素が共通して、ファインセラミックスに対して良好なぬれ性を示すことが報告されている[28)-36)]。

ファインセラミックスと金属接合部中の元素分布状態から接合界面はFig. 2.5[37)]に示すごとく３種類の接合形態に分類できる。この中で、接合界面に反応層を形成する場合が非常に多く、反応層は原子結合状態の異なるセラミックスと金属の接合に重要な役割を果

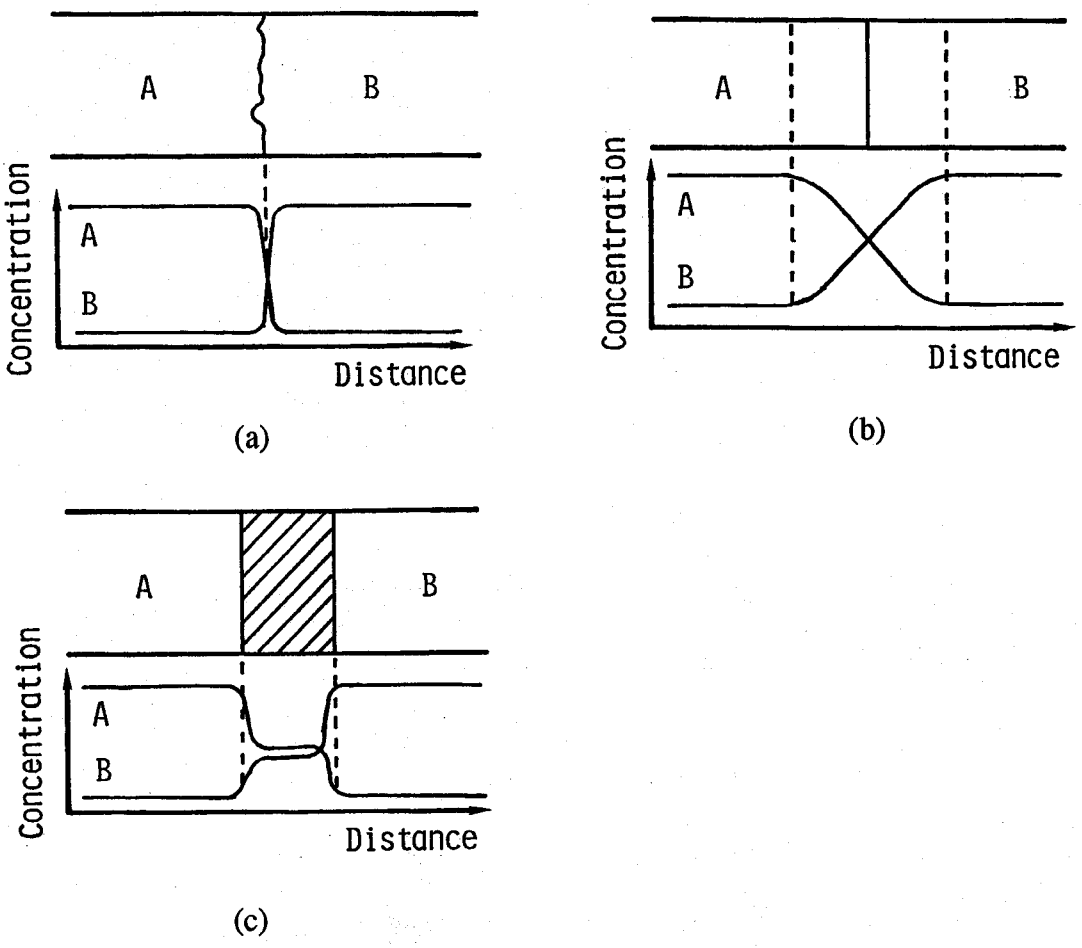


Fig.2.5 Schematic diagrams of the distribution of elements in ceramics to metal joints
(a) Mechanical joining or bonding by the lattice matching
(b) Bonding with diffusion layer
(c) Bonding with reaction layer

たしている。

ファインセラミックスと金属の反応は反応対の種類、反応温度、雰囲気など多くの因子の影響を受けるが、大別して次の３種類の反応が生じるものと考えられる。

①反応金属の酸化物（あるいは窒化物、炭化物）を生成し、セラミックス構成金属が遊離する反応。

例えば、Si_3N_4 ＋M→（M－ Nitride）＋Si　　（2．1）

②反応金属とセラミックス構成金属の化合物が生成し、酸素（あるいは窒素、炭素）を遊離する反応。

例えば、Si_3N_4 ＋M→（M－Silicide）＋N　　（2．2）

③反応金属の酸化物（あるいは窒化物、炭化物）とセラミックス構成金属との化合物の両方を生成する反応。

例えば、Si_3N_4 ＋M→（M－ Nitride）＋（M－Silicide）　　（2．3）

Table 2.1 ～2.3 はこれまでに報告された接合事例において、それぞれ酸化物系、窒化物系および炭化物系ファインセラミックスと金属の反応による反応生成物の主なものをまとめて示したものである。各種ファインセラミックスの中で最も報告例が多いSi_3N_4についてみると、多くの反応生成物が同定されているが、ほとんど窒化物もしくは珪化物となっている。他のファインセラミックスについても反応生成物はほぼ類似した傾向を示し、前述したファインセラミックスと金属の反応の妥当性が示されているものと考えられる。また、これらの物質の生成に対して熱力学的検討を行なった結果がいくつか報告されている。その主なものとしては、反応生成物自体の安定性を調査した事例[45),52),92)]およびファインセラミックスと金属の反応に伴う自由エネルギー変化を計算した事例[44),55),68),93)-95)]がある。これらの結果によると、数種類の物質が生成される可能性がある場合、最も安定なものが生成される傾向があること、ファインセラミックスと金属の反応の自由エネルギー変化が負となっており、反応生成物の多くがファインセラミックスと金属の界面反応により直接生成する可能性が大であることなどが示されている。

2．3．2　反応層成長の速度論

ファインセラミックスと金属の反応により生成した物質は、多くの場合層状の形態をとることから、一般に反応層と見なされている。ファインセラミックスと金属の接合においてこの反応層は両者の結合に重要な役割を果たしているといえる。しかしながら、現状では反応生成物に対する検討に比べ反応層成長に関する検討はかなり少なく、その報告例もほとんど固相反応によるものとなっている。Table 2.4 は反応層成長を速度論的に検討した事例をまとめたものである。ほとんどいずれの組み合わせにおいても反応層成長は保持時間の平方根に比例するいわゆる放物線則となっている。また、反応層成長の見かけの活性化エネルギーも計算されているが、反応の律速過程について考察した例はごくわずかである。

このように、反応層の形成現象に関しては固相接合を例に若干の研究が行なわれているにすぎず、その形成機構についてはほとんど調査されていないようである。特に、ファインセラミックスと金属の接合において盛んに研究されている液相インサート金属接合に関しては反応層形成現象すら検討されていない状況である。

Table 2.1 Reaction products in oxide ceramics to metal joints

Ceramics	Metal	Method	Bonding conditions	Results	Reference
Al_2O_3	FeO+Fe	S	1450K, 3.6ks, 29.3MPa	$Fe(Fe,Al)_2O_4$ Spinel [XRD, TEM]	38)
	CuS+Kaolin	L	1273-1673K, 600s	$CuAl_2O_4$, CuO, Cu_2O [XRD]	39)
	Cu_2O	L	1503K, 0-2.4ks, in vacuum 1503K, 1.2-2.4ks	$CuAlO_2$ [XRD] $CuAlO_2$, CuO-Al_2O_3 Spinel [XRD]	40)
			1343K, 120s, in Ar	$CuAlO_2$ [TEM]	41)
	Ti	S	1273-1473K, 3.6-32.4ks, 3.1MPa, in vacuum	TiAl, Ti_3Al, Ti_2Al [XRD]	42)
	Nb	S	1773-2073K, 28.8ks, 3-15.2MPa	NbO_x [TEM]	43)
	Cu+Steel	L	1473K, 1.8ks	$FeAl_2O_4$ [XRD]	44)
	$Cu_{50}Ti_{50}$	L	1323K, 1.8ks, in vacuum	TiO_x, $(Al,Ti)_2O_3$ [XPS]	45)
	25Ti-25Zr-Cu	L	1143K, 1.2ks, 1.2MPa, in 8mPa	TiO_2, Ti_3O_5, TiO, Ti_2O_3, ZrO_2, CuAl, $AlCu_4$, Zr_2Al_3 [XRD]	46)
ZrO_2	Ni	S	1573K, 3.6ks, 41.4MPa +1173K, 3.6-36ks, in air	NiO [TEM]	47)
	Al	S	2600rpm, 2-40MPa, 2-60s (Friction welding)	Al_2O_3 [XRD]	48)
	Pt	S	1773K, 7.2ks, in O_2	Pt-Zr-O [XPS]	49)
	Fe, Ni	S	1573-1723K, 60-900s (Field assisted bonding)	FeO, NiO [EPMA]	50)
MgO	Ni	S	1473-1673K, 7.2-144ks	NiO [XRD]	51)
	Cu	L	1333-1413K, 0.6-3.6ks	CuO, Cu_2O [XRD]	52)
	Co	S	1273-1573K, 7.2-90ks, in air	CoO [EPMA]	53)

S:Solid state bonding L:Solid(Ceramics)-Luquid(Metal) bonding [ ]:Analyzer
EDX:Energy dispersive X-ray spectroscopy
EPMA:Electron prove micro analyzer
XRD:X-ray diffraction analysis
TEM:Transmission electron microscopy
STEM:Scanning transmission electron microscopy
XPS:X-ray photoelectron spectroscopy

Table 2.2 Reaction products in nitride ceramics to metal joints

Ceramics	Metal	Method	Bonding conditions	Results	Reference
Si_3N_4	Ti+Ni	S	1423-1623K, 1.8-7.2ks, in Ar	TiN [EPMA]	54)
	Mo	S	1823K, 324ks	Mo_3Si, Mo_3Si_2, Mo_5Si_3, $MoSi_2$ [EPMA]	55)
	Al	S	2600rpm, 2-40MPa, 2-60s (Friction welding)	AlN [XRD]	48)
	Ni	S	1503K, 720s, in vacuum	Ni_3Si [XRD]	56)
	$Ti_{50}Cu_{50}$	L	1273K, 300s, in vacuum	TiN, Ti_5Si_3 [XRD]	57)
	$Cu_{40}Ti_{60}$, $Cu_{50}Zr_{50}$	L	1293K, 1.8ks 1373K, 1.8ks	TiN, ε-$Cu_{15}Si_4$ [XRD] ZrN, Zr_5Si_3, $ZrSi_2$, ε-$Cu_{15}Si_4$, η-(Cu-Si) [XRD]	58)
	Al-10%Si	L	883K, 1.8ks, 9.8MPa	AlN [XRD]	27)
	Cr	S	1273K, 9-90ks, in vacuum	$CrSi_2$, Cr_3Si [XRD]	59)
	SUS304, X40	S	1493-1593K, 1.8ks	Fe_3Si, η-Fe_5Si_3 [XRD] Co_2Si [XRD]	60)
	Ta	S	1273K, in N_2 1673K, in N_2 1873K, in N_2	TaN [XRD] TaN, TaC [XRD] TaN, TaC, Ta_5Si_3 [XRD]	61)
			1273K, in Ar 1673K, in Ar	Ta_2N, Ta_2Si [XRD] Ta_5Si_3 [XRD]	
	W	S	1473K 1673K 1873K	W_3Si_2 [XRD] WSi_2 [XRD] WSi_2 [XRD]	62)
	Ta		1473K 1673K	TaN [XRD] TaN, $TaSi_2$ [XRD]	
	NiCrAl	S	1273-1373K, 360s	AlN, Ni_2Si [XRD]	63)
	Ti	S	1173-1373K, 32.4-230.4ks, in vacuum	TiN, Ti_5Si_3 [XRD]	64)
	Al	L	1273K, 3.6ks, in vacuum	AlN, Si [XRD]	65)66)
	Fe	S	1673K	FeSi [XRD]	
	Cu-Ag-Ti	L	1173K, 1.8ks	TiN, Ti_5Si_3 [XPS]	67)
	Fe, Ni, Ti, Nb	S	1573K, 1.8ks, 100MPa	Fe_5Si_3, Ni_5Si_3, Ni_2Si, Ti_5Si_3, TiN, Nb_5Si_3, Nb_2N [XRD]	68)
	Cu-Ag-Ti	L	1153K, 420s, in 1.3mPa	TiN, Ti_5Si_3 [STEM]	69)70)
	Al-Si	L	1073K, 900s	Sialon [TEM]	71)
	Al	L	1470-1970K, 1.8ks, 0-20MPa, in N_2	AlN-polytype Sialon [TEM]	72)
	Nb	S	1573K, 7.2ks, 3.43kN, in 1mPa	Nb_3Si [XRD]	73)

Table 2.2 Continued

Ceramics	Metal	Method	Bonding conditions	Results	Reference
AlN	Ta	S	1473-2073K, 7.2ks	TaN [XRD]	61)
	Ti-Cu	L	1253K, 360s	AlN [XRD]	55)71)72)
	Zr-Cu, Ti-Ag-Cu, Zr-Ag-Cu, Hf-Ag-Cu, V-Ag-Cu		1103K, 180s	ZrN [XRD] TiN [XRD] ZrN [XRD] HfN [XRD] $V_{0.34}N$ [XRD]	
BN	Mo	S	1573-2173K, 1.8-360ks	Mo_2B, MoB [EPMA, XRD]	54)
	W, Ta	S	1373-2273K, 7.2ks 1473-2073K, 7.2ks	W_2B, WB, W_2B_5, WB_4 [XRD] Ta_2B, TaB, TaN [XRD]	61)

S:Solid state bonding L:Solid(Ceramics)-Luquid(Metal) bonding [ ]:Analyzer
EDX:Energy dispersive X-ray spectroscopy
EPMA:Electron prove micro analyzer
XRD:X-ray diffraction analysis
TEM:Transmission electron microscopy
STEM:Scanning transmission electron microscopy
XPS:X-ray photoelectron spectroscopy

2．3．3 接合界面構造

ファインセラミックスと金属の接合界面構造を明らかにすることは、異種材料間の接合機構の解明のみならず、良好な接合継手特性を有する接合継手を得る上で、非常に重要な鍵を握っている。最近、このような背景のもとに、電子顕微鏡による接合界面の直接観察結果に基づき、接合界面構造について研究が行なわれるようになった。これまで報告されている界面におけるファインセラミックスと金属あるいは反応生成物の方位関係をまとめてTable 2.5 に示す。接合界面構造はほとんどの場合、単結晶を用いた固相接合によるものについて検討されており、液相インサート金属接合による多結晶体の接合についてはほとんど検討されていない。反応層形成のいかんにかかわらず、界面においてはある特定な結晶学的方位関係があることが示されているが、Si_3N_4／Niの例のように、界面において特別な方位関係が見い出せないとの報告[117]もある。一般に、接合界面は整合性のよいエピタキシャル界面となる場合が多いことも報告されているが[89),107)]、接合界面における整合性についての詳細な検討はほとんどなされていない。

一方、最近接合界面の原子配列の解析結果をもとに、ファインセラミックスと金属接合界面の結合状態を電子論的検討により解明しようとする試みも行なわれており[118),119)]、酸化物系ファインセラミックスと遷移金属の界面における電子構造について検討が始められている。

以上のように、ファインセラミックスと金属の接合現象は、界面反応、反応層の成長挙動および接合界面構造の観点から、かなり研究されているが、統一的な把握には至っていない。また、両者の接合機構についても徐々に解明されつつあるが、その詳細についてはまだ十分でなく、今後の検討課題であるといえる。

Table 2.3 Reaction products in carbide ceramics to metal joints

Ceramics	Metal	Method	Bonding conditions	Results	Reference
SiC	Nimonic 80A	S	973-1173K, 3.6ks, 58.8MPa	Ni_5Si_2 [XRD], C [Laser Raman]	76)
	Cu-35%Mn	L	1143K, 1-180s	Mn_6Si, $Mn_{23}C_6$ [XRD]	77)
	$Cu_{50}Ti_{50}$	L	1375K, 3.6ks, in 1.33mPa	TiC_x, Ti_3SiC_2 [EPMA, XRD]	78)
			1373K, 1.8ks	$TiSi_2$, TiSi [XRD]	79)
	$Ni_{24.5}Ti_{75.5}$		1298K, 1.8ks	TiSi, $TiSi_2$, Ni_3Si_2 [XRD]	
	Ni+30mol%ZrH_2	L	1773-1873K, 1.8ks, 0.09MPa	ZrC, Ni_3Si_2 [XRD]	80)
	Nb	S	1373-1773K, 1.8-21.6ks, 0.49MPa, in 13.3mPa	Nb_5Si_3, NbSi [EDX]	81)
	Mo	S	1773-2113K, 1.8-14.4ks, 100MPa-3GPa	Mo_2C, Mo_5Si_3, Mo_5Si_3C [XRD]	82)
	Cr	S	1223-1423K	Cr_3Si, $CrSi_2$, Cr_7C_3, Cr_3C_2 [XRD]	83)
			1273K, 57.6-360ks	$Cr_{5-x}Si_{3-z}C_{x+z}$, Cr_5Si_3, Cr_7C_3, Cr_3C_2 [XRD]	84)
	Mn	S	873K, 60s, in 3mPa	Mn_5Si_3 [XRD, XPS]	85)
	Fe, Ni	S	1123K, 50.4-160.2ks, 13Pa, in 0.1mPa	Ni_2Si, Ni_5Si_2, Ni_3Si, C [XRD] (Fe, Si)+C [XRD]	86)
	Ti, Zr	S	1773K, 3.6ks, 0.34MPa, in 1mPa	Ti_3SiC_2 [TEM] ZrSi, ZrC [TEM]	87)
	Al, Al-20%Si	L	1008-1093K 1173K	Al_4C_3 [XRD] Al_4C_3 [XRD]	88)
	(Ag-28%Cu)+ 2%Ti	L	1223K, 1.8ks, in 3mPa	TiC, Ti_5Si_3 [TEM]	89)
	Ni, Ni-10%Cr, Ni-10%Mo, Hastelloy C	S	1173-1373K, 36-360ks, in 0.5mPa	C, Ni_2Si [XRD] Ni_5Si_2, Cr_7C_3, Cr_3C_2, Cr_3Ni_2SiC, Ni_2Si [XRD] Ni_5Si_2, C, Ni_2Si [XRD] Ni_5Si_2, Cr_3Ni_2SiC, Cr_3Si, Ni_2Si, C, $(Cr,Si)_3NiSi$, $Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$ [XRD]	90)
B_4C	Al	L	1000K, 10-1800s	AlB_2, Al_4C_3 [XRD]	91)

S:Solid state bonding L:Solid(Ceramics)-Luquid(Metal) bonding [ ]:Analyzer
EDX:Energy dispersive X-ray spectroscopy
EPMA:Electron prove micro analyzer
XRD:X-ray diffraction analysis
TEM:Transmission electron microscopy
STEM:Scanning transmission electron microscopy
XPS:X-ray photoelectron spectroscopy

Table 2.4 Kinetics of the growth of reaction layer in ceramics to metal joints

Ceramics	Metal	Results			Reference
		Reaction layer	Growth law	Activation energy	
Al_2O_3	Fe+Cu	$FeAl_2O_4$ layer	— (Diffusion-control of Fe in $FeAl_2O_4$)	Q=269kJ/mol	44)
	Ti	$Ti_3Al(Ti_2Al)$ layer +TiAl layer	Parabolic law ($W=Kt^{1/2}$)	Q=142kJ/mol	42)
	Ti Ti-6Al-4V	Ti_3Al layer $+(Ti,Al)_2O_3$ layer	Parabolic law Parabolic law (Diffusion-control of Al in Ti_3Al)	Q=216kJ/mol Q=211kJ/mol	96)97)
	Zr	ZrO_2+ZrAl_2 layer Zr_2Al_3 layer Zr_4Al_3 layer β(Zr-Al) layer α(Zr-O) layer	Parabolic law Parabolic law Parabolic law Parabolic law Parabolic law	Q=334kJ/mol Q=287kJ/mol Q=207kJ/mol Q=242kJ/mol Q=121kJ/mol	98)
Si_3N_4	Cu-Ti (Liquid)	TiN layer	Parabolic law (Diffusion-control of N in TiN)	Q=206kJ/mol	57)
	Ni	Ni+Si layer	Parabolic law	Q=436kJ/mol	99)
BN	Mo	MoB+Mo_2B layer	Parabolic law	Q=377kJ/mol	55)
	W	W_2B layer	— (Interfacial reaction-control)	Q=365kJ/mol	61)
SiC	Nimonic80A	—	Parabolic law	—	76)
	14Cr-9.5Co-4Mo-4W-5Ti-3Al-Ni	Silicide +Carbide layer	—	Q=227kJ/mol	100)
	70Ni-20Cr-10Al	Silicide +Carbide layer	Parabolic law	Q=184kJ/mol	101)
	Ti-6Al-4V	TiC layer	Parabolic law	Q=307kJ/mol	102)
	Mo	Mo_2C layer	Parabolic law	Q=531kJ/mol	47)
	Mo	$Mo_2C+Mo_3Si_2$ layer	Parabolic law	Q=477kJ/mol	82)
	Nb	Nb_5Si_3 layer	Parabolic law	Q=456kJ/mol	103)
	Cr	Carbide+ Silicide layer	Parabolic law	—	81)
	Cr	$Cr_7C_3+Cr_3C_2+CrSi_2$ $+Cr_3Si$ layer	$W=Kt^{1/2.5}$ (Diffusion-control of Si and C in Cr)	Q=103kJ/mol	83)104)
TiC	Mo	(0.2% Free C) Mo_2C layer (<0.01% Free C)	Parabolic law Linear law (W=Kt)	Q=393kJ/mol Q=219kJ/mol	103)
	Mo	Mo_2C layer	Parabolic law	Q=332kJ/mol	82)
	Ti	TiC_x layer	Parabolic law	Q=368kJ/mol	105)
B_4C	Mo	Mo_2C layer	Parabolic law	Q=138kJ/mol	82)
HfC	Mo	Mo_2C layer	Parabolic law	Q=210kJ/mol	
TaC	Mo	Mo_2C layer	Parabolic law	Q=336kJ/mol	

Table 2.5 Orientation relationships at interfaces between ceramics and metals

Ceramics	Metal	Method	Bonding conditions	Orientation relationships	Reference
Al_2O_3	Nb	S	$Al_2O_3(10\bar{1}0)$-Nb(poly) 1973K, 3.6ks, 6.4MPa, in 1mPa	$Al_2O_3(0001)//NbO_x(012)$, $Al_2O_3[\bar{2}110]//NbO_x[52\bar{1}]$	106)
			$Al_2O_3(0001)$-Nb(poly) 1973K, 3.6ks, 6.4MPa, in 10mPa	$Al_2O_3(\bar{2}110)//NbO_x(3\bar{1}1)$, $Al_2O_3[0\bar{3}30]//NbO_x[\bar{1}\bar{2}1]$	
		S	$Al_2O_3(10\bar{1}2)[2\bar{2}01]$-Nb(100)[001] 1873K, 3.6ks, 1176N, in 0.1mPa	$Al_2O_3(10\bar{1}2)//Nb(100)$, $Al_2O_3[2\bar{2}01]//Nb[001]$, $Al_2O_3[1\bar{2}10]//Nb[031]$	107)108)
			$Al_2O_3(10\bar{1}2)$-Nb(poly) 1873K, 3.6ks, 1176N, in 0.1mPa	$Al_2O_3(10\bar{1}2)//CaO\cdot 6Al_2O_3(0001)$, $Al_2O_3[1\bar{2}10]//CaO\cdot 6Al_2O_3[12\bar{3}0]$, $Al_2O_3[10\bar{1}1]//CaO\cdot 6Al_2O_3[10\bar{1}0]$	
		S	$Al_2O_3(0001)$-Nb(110) 1973K, 7.2ks, 10MPa, in 0.1mPa	$Al_2O_3(0001)//Nb(110)$ 3° tilt	109)110)
		S	$Al_2O_3(0001)$-Nb(110) 1973K, 7.2ks, 10MPa, in 0.1mPa	$Al_2O_3(1\bar{1}00)//Nb(110)$	111)
	Cu	S	$Al_2O_3(0001)$-Cu(poly) 1270K, 900s, 20MPa, in $H_2/H_2O=2\times10^5$	$Al_2O_3(0001)//Cu(111)$, $Al_2O_3[11\bar{2}0]$ rot. 11° $Cu[\bar{2}\bar{2}0]$	112)
	Pt		$Al_2O_3(0001)$-Pt(poly) 1373K, 900s, 20MPa, in $H_2/H_2O=10^5$	$Al_2O_3(0001)//Pt(111)$, $Al_2O_3[11\bar{2}0]$ rot. 11°, 18° $Pt[\bar{2}\bar{2}0]$	
	V	S	Al_2O_3(poly)-V(poly) 1873K, 3.6ks, 6.1MPa	$Al_2O_3(11\bar{2}0)//V(\bar{1}1\bar{1})$, $Al_2O_3(10\bar{1}2)//V(\bar{1}12)$	113)
ZrO_2	Pt	S	ZrO_2[+10mol%Y_2O_3](001)-Pt(poly) 1623K, 130ks, 1MPa, in Air	$ZrO_2[001]//Pt[110]$, $ZrO_2\langle010\rangle//Pt\langle113\rangle$	114)
Y_2O_3	Fe	S	Composite material 1523K, 29.3MPa, in 1mPa	$Y_2O_3\langle011\rangle//Fe\langle011\rangle$, $Y_2O_3\langle200\rangle//Fe\langle011\rangle$	115)
SiC	Ti	S	SiC(0001)-Ti(poly) 1773K, 3.6ks, 0.34MPa, in 1mPa	$SiC(0001)//Ti_3SiC_2(0001)$, $SiC\{10\bar{1}0\}//Ti_3SiC_2\{10\bar{1}0\}$	87)
	Ag-Cu-Ti	L	SiC(0001)-(Ag-Cu-Ti) 1223K, 1.8ks, in 3mPa	$SiC(0001)//TiC(111)$, $SiC[10\bar{1}0]//TiC[1\bar{2}1]$	89)
	Al	L	Composite material 1373K, 3.6ks, in 10mPa	$Al_4C_3(0001)//Al(111)$, $Al_4C_3[10\bar{1}0]//Al[1\bar{1}0]$	116)
TiC	Ti	S	TiC(100)-Ti(0001) 1623-1798K, 5.4-14.4ks, in 30mPa	$TiC[110]//Ti_2C[100]$, $TiC[111]//Ti_2C[001]$	105)
Mo_2C	Mo	S	Mo(poly)-C(poly) 1373-2223K, 360ks, in vacuum	$Mo_2C(0001)//Mo\{110\}$, $Mo_2C\langle11\bar{2}0\rangle//Mo\langle111\rangle$	103)

S:Solid state bonding L:Solid(Ceramics)-Liquid(Metal) bonding poly:Polycrystal

2．4　接合継手特性

2．4．1　接合継手特性の測定事例

これまでに報告されているファインセラミックスと金属の接合強さの測定結果の主なものを、ファインセラミックスを酸化物系、窒化物系および炭化物系ごとにまとめてそれぞれTable 2.6 ～Table 2.8 に示す。表中には高温接合強さおよび接合強さに及ぼす中間層厚の影響などについてもあわせて示した。ファインセラミックスの中では酸化物系ファインセラミックスと金属の接合が最も多く研究されており、特に、Al_2O_3 は接合事例が多い。被接合金属は多種の金属にわたっているが、接合強さはあまり高い値が得られていないようである。

本研究の対象である窒化物系ファインセラミックスと金属の接合については、最近盛んに研究が行なわれており、特に、Si_3N_4 と金属の接合事例は非常に多くなっている。接合方法としては固相接合法、ろう付法、メタライジング法が主流であり、ＨＩＰを用いた接合方法も報告されている。接合強さに注目すると、これらの接合方法の中ではろう付法を用いた場合が比較的良好な値を示しており、接合事例も最も多くなっている。これに対して、他の接合方法では概して接合強さも低く、接合事例も少ないようである。ろう付法ではＴｉ－Ｃｕろう材を用いた接合方法に代表される活性金属法あるいはＡｌ－Ｓｉ系合金による接合方法の２種類が比較的良好な接合強さを示している。さらに、活性金属法に軟質金属中間層の高塑性変形能による熱応力緩和効果を狙ったいわゆるソフトメタル法[156),157)] あるいは低熱膨張材料を中間層として用いる方法を組み合わせた接合方法はより良好な接合強さを示している。また、高温接合強さも測定されており、室温からある温度までは接合強さが上昇し、それ以上の温度で低下するという共通した特徴が見られる。

炭化物系ファインセラミックスと金属の接合に関しては主に、ＳｉＣについて報告されているが、一般に研究事例は少ない。接合強さもあまり高くなく、この系のファインセラミックスの接合については今後の研究が待たれている。

一方、接合継手の環境強さ（熱疲労特性、耐酸化性および応力腐食など）および熱衝撃特性についてはわずかに報告[45),77),158)]されている程度であり、検討はまだまだ不十分である。また、接合継手の機能性に関しても、気密性[104)]、熱伝導特性[74),77)] などについて報告されいるにすぎず、今後の検討事項とされている。

このように、ファインセラミックスと金属の接合事例はかなり報告されているが、一般に接合強さが低いという問題点がある。さらに、接合強さの評価方法がまちまちであり、相互の接合方法の優劣を決定し難い。そのため、実際に接合方法を選定する場合の大きな障害となっており、接合強さの評価方法の早急な統一が望まれている。また、接合継手の性能および使用中における接合継手特性の変化など実用化に向けての接合継手特性の評価もあまり行なわれておらず、今後の研究が待たれている。

2．4．2　接合強さの支配要因

ファインセラミックスと金属の接合強さはバラツキが大きく、一般に母材強さに比べかなり低い値にとどまっており、接合強さ特性の改善が強く望まれている。このような現状から、ファインセラミックスと金属の接合強さに影響を及ぼす諸要因について関心が持た

Table 2.6 Bonding strength of oxide ceramics to metal joints

Ceramics	Metal	Bonding method	Bonding conditions	Results	Reference
Al_2O_3	Ni, Pt, Au	S	Ni: (1373K, 7.2ks, 0.098MPa) Pt: (1328K, 57.6ks, 0.098MPa) Au: (1273K, 14.4ks, 0.098MPa)	[To 7.35Nm] [To 11.76Nm] [To 7.74Nm]	120)
	Pt, Fe, Ni, Cu, Al, Pb	S	Pt: (1823K, 100s, 0.03MPa) Fe: (1647K, 100s, 0.07MPa) Ni: (1623K, 1.2ks, 0.148MPa) Al: (873K, 100s, 0.736MPa) Cu: (1298K, 900s, 0.148MPa) Pb: (563K, 120s, 0.98MPa)	[FB 250MPa] [FB 220MPa] [FB 200MPa] [FB 95MPa] [FB 153MPa] [FB 56MPa]	121)
	Pt	S	(1973K, 36ks, 1.96MPa)	[B 220MPa]	122)
	Fe	H	(1683K, 1.8ks, 100-300MPa)	[Te 76MPa]	37)
	Ni	B	{Cu-O alloy} (1338-1358K, in Ar)	[TB 19.6MPa]	123)
			{Ti-Ni-Ag} (1273K, 420s)	[B 14MPa]	94)
	Kovar	M	{CuS+Kaolin} (1273-1673K, 600s) +{Ag_2CO_3} (1073K)	[Te 47MPa]	39)
	Cu	B	{$Cu_{50}Ti_{50}$} (1323K, 1.8ks)	[Sh 138MPa]	45)
			{Zn-5%Al} (673-773K, 0-90s) {Zn-10%Al, Zn-15%Al} (723K, 60s) Ultrasonic brazing	[Sh 20-80MPa] [Sh 32MPa, 22MPa]	124)
			{Zn} (723K, 60s) Ultrasonic brazing	[Sh 12MPa (R.T.)] [Sh 20MPa (323K)] [Sh 16MPa (373K)] [Sh 20MPa (473K)] [Sh 17MPa (523K)] [Sh 8MPa (573K)]	
			{Zn-5%Al} (723K, 60s) Ultrasonic brazing	[Sh 37MPa (R.T.)] [Sh 22MPa (373K)] [Sh 30MPa (473K)] [Sh 15MPa (573K)] [Sh 16MPa (623K)]	
		S	(973-1273K, 1.8-21.6ks, 1-8MPa, in Ar)	[Sh 20-50MPa]	41)
		L	Pre-oxidizing: (1273K, in 133mPa O_2) {Cu_2O on Cu: t=0.3-70um} Bonding: (1343K, 120s, in Ar)	[Te 15MPa (0.3um)] [Te 30MPa (0.7um)] [Te 80MPa (2um)] [Te 140MPa (5um)] [Te 135MPa (10um)] [Te 50MPa (20um)] [Te 30MPa (40um)] [Te 25MPa (70um)]	
			Pre-oxidizing: (1273K, in 133mPa O_2) {Cu_2O on Cu: t=0.3-70um} Bonding: (1343K, 120s, in Ar)	[K_{Ic} 1.2MPam$^{1/2}$ (0.3um)] [K_{Ic} 1.5MPam$^{1/2}$ (0.7um)] [K_{Ic} 2.5MPam$^{1/2}$ (2um)] [K_{Ic} 3.5MPam$^{1/2}$ (5um)] [K_{Ic} 3.5MPam$^{1/2}$ (10um)] [K_{Ic} 2.0MPam$^{1/2}$ (20um)] [K_{Ic} 0.5MPam$^{1/2}$ (40um)] [K_{Ic} 0.5MPam$^{1/2}$ (70um)]	
	Al-Mg(A5052)	S	(823K, 1.2ks, 0.98MPa)	[Te 25MPa]	125)

Table 2.6 Continued

Ceramics	Metal	Bonding method	Bonding conditions	Results	Reference
Al_2O_3	SS41	B	{Cu} (1523K, 1.8ks)	[Sh 92MPa]	44)
	Al(A1050)	M	Metallizing:{Al-4%Cu} (1373K, 3.6ks) Brazing:{BA4004} (883K, 180s)	[Sh 75MPa]	126)
	SM50B	S*	{Cu} (1173K, 600s, 20MPa) {Ni} (1373K, 300s, 20MPa)	[Te 33MPa] [Te 20MPa]	127)
	Steel, NiCr20TiAl, Ag	B	{96%Ag-4%CuO} (1273K, 60s, in air) {96%Ag-4%CuO} (1273K, 60s, in air) {V_2O_5} (1053K, 60s, in air)	[To 48Nm] [To 12Nm] [To 10Nm]	128)
	18%Ni-9%Cr-1%Ti-Fe	S*	{Ag} (1173K, 1.8ks) {Cu} (1073K, 1.8ks)	[Te 3.4MPa] [Te 9MPa]	129)
	Nb	S	(1873K, 3.6ks, 8.8MPa)	[Te 125MPa]	106)
	Ti, SUS316L	S	(1173K, 3.6ks, 3.1MPa+820K, 7.2ks) {Ti+Mo} (1273K, 10.8ks, 9.4MPa)	[Te 13MPa] [Te 47MPa]	42)
	Kovar, SUS410S	B	{Cu+Cu_2O+Ag-Cu-Ti} (1113K, 600s) {Cu+Cu_2O+Ag-Cu-Ti} (1113K, 600s)	[Sh 53MPa] [Te 60MPa] [Sh 65MPa]	95)
	SUS321	S	TiC precipitation treatment (1200K, 3.6ks, 7.4MPa)	[Te 22MPa]	130)
ZrO_2	Ni	S	(1173K, 900s, 30MPa, in air)	[Sh 90MPa]	131)
	SUS405	S	{Ti} (1273K, 900s, 100MPa)	[FB 260MPa]	132)
	Al-Mg(A5052), Al(A1050)	S	(773K, 1.2ks, 4.9MPa) (773K, 7.2ks, 0.98MPa)	[Te 59MPa] [Te 39MPa]	125)
	Fe, Ni, Al, Fe-33%Ni	S, L	Field-assisted bonding Fe, Ni, Fe-Ni:(1673-1723K, 60-500s) Al:(1173K, 1.8ks)	Fe:[FB 9-94MPa] Ni:[FB 327MPa] Al:[FB 73MPa] Fe-Ni:[FB 160MPa]	50)
	Fe	B	0.5umTi coating, {Ag-30%Cu-10%Sn} (1008K, 600s, in 0.3mPa)	[Sh 136MPa]	133)
	Kovar	B*	{BAg-8+Ti} (1123K, 420s, in 1mPa) <Ni (t=0-1.8mm)> As bonded:AB, Surface polished(0.2mm):SP	AB:[FB 67MPa (0mm)] AB:[FB 62MPa (0.3mm)] AB:[FB 91MPa (0.5mm)] AB:[FB 96MPa (0.7mm)] AB:[FB 117MPa (0.9mm)] AB:[FB 102MPa (1.2mm)] AB:[FB 100MPa (1.4mm)] AB:[FB 76MPa (1.8mm)] SP:[FB 110MPa (0.5mm)] SP:[FB 129MPa (0.9mm)] SP:[FB 127MPa (1.5mm)]	134)
		M*	Chromic-oxide vapor treatment: (1173K, 0.9ks) Brazing:{BAg-8+Ti} (1123K, 420s, in 1mPa) <Ni (t=0.5-1.5mm)> As bonded:AB, Surface polished(0.2mm):SP	AB:[FB 116MPa (0.5mm)] AB:[FB 155MPa (0.9mm)] AB:[FB 91MPa (1.5mm)] SP:[FB 137MPa (0.5mm)] SP:[FB 140MPa (0.9mm)] SP:[FB 145MPa (1.5mm)]	
			Mn vapor treatment:(1673K, in air) Brazing:{BAg-8+Ti} (1123K, 420ks, in 1mPa) <Ni (t=0.5-1.5mm)> Surface polished(0.2mm):SP	SP:[FB 125MPa (0.5mm)] SP:[FB 135MPa (0.9mm)] SP:[FB 113MPa (1.5mm)]	

Table 2.6 Continued

Ceramics	Metal	Bonding method	Bonding conditions	Results	Reference
MgO	Pt	S	(1363K, 7.2ks, 0.098MPa)	[To 5.2Nm]	120)
	Ni	S	(1673K, 900s, in air) +(1473-1673K, 7.2-144ks)	[TB 34MPa]	51)
			(1473-1673K, 14.4-90ks)	[TB 58MPa]	135)
	Al-Mg(A5052)	S	(823K, 1.2ks, 0.98MPa)	[Te 18MPa]	125)
	Cu	S	(1353K, 1.2ks)	[Te 59MPa]	52)136)
	Ni	B	{Cu} (1373K, 1.8ks)	[Sh 28MPa] [FB 98MPa] [TB 39MPa]	
	Cu	M	{Ag_2CO_3+BAg} (1223K)	[Te 35MPa]	137)
	Fe	S	Pre-oxidizing: (1073K, 3.6ks) (1473K, 9-21.6ks, in vacuum)	[TB 20MPa]	53)
	Co		(1273-1573K, 7.2-90ks, in vacuum)	[TB 10MPa]	

S:Solid state bonding B:Brazing M:Metallizing H:HIP or Sintering
{ }:Insert Metal < >:Interlayer ( ):Bonding conditions
[ ]:Bonding strength *:Using solid soft metal
Te:Tensile test Sh:Shear test Pe:Peel test To:Torsion test
B:Bending test TB:Three point bending test FB:Four point bending test
K_{Ic}:Fracture toughness

れ、いくつかの報告がなされている。その多くは、接合強さに及ぼす接合条件、インサート金属組成および中間層などの影響について調査したものである。これらの結果に基づくと、接合強さの支配要因の主なものとして、①ファインセラミックスと金属の熱膨張係数差による残留応力、②ファインセラミックスの表面状況（接合部近傍の表面状況）、③接合界面における反応層形成量、④接合界面の整合性、⑤接合界面の形状などが考えられる。①に関しては、次節に詳細に述べるように熱応力の発生は接合強さ低下の大きな原因のひとつであり、中間層などを用いることにより熱応力を低下させると良好な接合強さが得られることが報告されている[27),143)-146)]。これまでに提案された主な熱応力緩和法をまとめると、a)高融点金属やインバー合金などの低熱膨張材料を中間層に用いる方法、b)軟質金属などの高塑性変形能材料を中間層に用いる方法（ソフトメタル法[156),157)]）、c)傾斜機能材料を中間層に用いる方法[159)]、d)より低温で接合する方法（常温接合）、e)界面に垂直に伸びたクラック層を利用する方法、f)接合部の形状を変化させ緩和構造にする方法、などがある。さらに、これらのいくつかを組合わせることにより、より大きな熱応力緩和効果が期待できるものと考えられている。②に関しては、ファインセラミックスは脆性材料であることから、表面欠陥などの微小欠陥の存在によりその強さは大きく低下する。したがって、ファインセラミックスと金属の接合継手においても、ファインセラミックスの表面状況が接合強さを大きく左右し、接合部近傍の表面を研磨仕上すると接合強さ

Table 2.7 Bonding strength of nitride ceramics to metal joints

Ceramics	Metal	Bonding method	Bonding conditions	Results	Reference
Si_3N_4	Fe	H	(1083K, 1.8ks, 10-3000MPa)	[Te 76MPa]	37)
	Invar, Kovar, Super Invar, Cu, Fe, SUS304	B	{$Ti_{50}Cu_{50}$} (1273K, 300s)	[Sh 98MPa] [Sh 196MPa] [Sh 39MPa] [Sh 20MPa] [Sh 137MPa] [Sh 88MPa]	138)
	Nb, Ti	B	{Al} (1373K, 3.6ks, in 1.33mPa)	Nb:[Sh 100MPa (R.T.)] Nb:[Sh 110MPa (373K)] Nb:[Sh 50MPa (573K)] Nb:[Sh 30MPa (773K)] Ti:[Sh 100MPa (R.T.)] Ti:[Sh 95MPa (373K)] Ti:[Sh 50MPa (573K)] Ti:[SH 20MPa (773K)]	139)
	Ti, Nb, Ni, SUS304	B	{Al-4%Cu} (1073K, 300s) {Al-4%Cu} (1273K, 300s) {Al-4%Cu} (973K, 300s) {Al-4%Cu}, Ni Plating	Ti:[Sh 151MPa] Nb:[Sh 162MPa] Ni:[Sh 130MPa] SUS304:[Sh 90MPa]	71)
			{Al-10%Si} (1073K, 300s) {Al-10%Si} (1173K, 300s) {Al-10%Si} (973K, 300s) {Al-10%Si}, Ni Plating	Ti:[Sh 121MPa] Nb:[Sh 101MPa] Ni:[Sh 40MPa] SUS304:[Sh 40MPa]	
	Cr-Mo steel (SCM435)	B*	{(Al-10%Si)-(Al)-(Al-10%Si) CLAD} <WC-6%Co> (883K, 1.8ks, 9.8MPa)	[FB 206MPa (R.T.)] [FB 216MPa (373K)] [FB 216MPa (473K)] [FB 206MPa (573K)] [FB 98MPa (673K)] [FB 49MPa (723K)]	27)
			{(Al-10%Si)-(Al)-(Al-10%Si) CLAD} <Kovar (t=0.1-5.0mm)> (883K, 1.8ks, 9.8MPa)	[FB 90MPa (0.1mm)] [FB 150MPa (0.5mm)] [FB 180MPa (1.5mm)] [FB 200MPa (3.0mm)] [FB 200MPa (5.0mm)]	
	WC-6%Co		{(Al-10%Si)-(Al)-(Al-10%Si) CLAD} (883K, 1.8ks, 9.8MPa)	[FB 200MPa (R.T.)] [FB 210MPa (400K)] [FB 220MPa (500K)] [FB 200MPa (600K)] [FB 75MPa (700K)]	
	Kovar		{(Al-10%Si)-(Al)-(Al-10%Si) CLAD} (883K, 1.8ks, 9.8MPa)	[FB 170MPa]	
	SACM645	B	{Al-12%Si-1.5%Mg} (843-873K, 0.3-1.8ks, 0-0.4MPa, in Ar)	[Sh 120MPa] [Te 180MPa] [FB 200MPa]	140)
	Fe-26%Cr	S	{Ti filler+Ni plate+(TiH_2, Ni)powder} (1523K, 1.8ks, in He)	[TB 36MPa]	141)
		S	{Ti+Ni+Ti} (1423-1623K, 1.8-7.2ks, in Ar) After grinding	[TB 120MPa] [Te 50MPa]	54)
	Fe-46%Ni	S	{SiC powder} (1473K, 0.6ks, 3MPa) {SiC powder+Ni} (1523K, 0.3ks, 0.3MPa)	[Te 94MPa] [Te 4MPa]	142)
	Invar		{SiC powder+Ni} (1503K, 1.8ks, 0.3MPa)	[Te 4.3MPa]	
	Al		Friction pressure bonding (2600rpm, 2-60s, 2-40MPa)	[Te 172MPa]	

Table 2.7 Continued

Ceramics	Metal	Bonding method	Bonding conditions	Results	Reference
Si_3N_4	Steel (S45C)	B*	{Ti-Ag-Cu} <Cu> (1103K, 360s, in Ar)	[Sh 145MPa (R.T.)] [Sh 160MPa (573K)] [Sh 125MPa (673K)] [Sh 85MPa (773K)] [Sh 35MPa (873K)]	74)
			{Ti-Ag-Cu} <Cu> (1153K, 360s, in Ar)	[Te 90MPa (R.T.)] [Te 130MPa (573K)] [Te 170MPa (673K)] [Te 95MPa (773K)] [Te 90MPa (823K)] [Te 80MPa (873K)] [Te 60MPa (973K)]	
			{2.2%Ti-Ag-Cu} <Cu (t=0.1-1.0mm)> (1103K, 360s)	[FB 320MPa (0.1mm)] [FB 330MPa (0.2mm)] [FB 280MPa (0.3mm)] [FB 220MPa (0.5mm)] [FB 200MPa (0.7mm)] [FB 150MPa (1.0mm)]	143)
		B	{Ti-Cu} <Cu-6.5Vol%Al_2O_3>	[Sh 80MPa (873K)]	144)
		B	{Ti-Cu} <Ni-8.54Vol%Al_2O_3> {Ti-Cu} <Ni-6.48Vol%Al_2O_3> {Ti-Cu} <Ni-4.38Vol%Al_2O_3>	[Sh 90MPa (873K)] [Sh 100MPa (873K)] [Sh 100MPa (873K)]	145)
	Hastelloy C	B	{Cu-Al-Ti} <Ni-3wt%Al_2O_3>	[Sh 200MPa (573K)] [Sh 180MPa (673K)] [Sh 160MPa (773K)] [Sh 150MPa (873K)] [Sh 140MPa (973K)]	146)
			{Cu-Ti} <Ni-3wt%Al_2O_3>	[Sh 200MPa (573K)] [Sh 180MPa (673K)] [Sh 160MPa (773K)] [Sh 100MPa (873K)] [Sh 90MPa (973K)]	
	Mo	M	Metallizing: {Ni-20%Cr} (1573K, 720s) Brazing: {Ag-Cu} (1123K, 300s)	[Sh 163MPa]	147)
		B	{$Ti_4Ag_{61}Cu_{35}$} (1153K, 360s, in 3mPa) {$Ti_{48}Cu_{58}$} (1153K, 360s, in 3mPa)	[Sh 195MPa] [Sh 83MPa]	75)
		M	Metallizing: {Ti+Cu}, {Ti+Ag+Cu} Brazing: {BAg-8}+Ni foil (1153K, 600s, in 3mPa)	[Sh 125MPa (Ti+Cu)] [Sh 150MPa (Ti+Ag+Cu)]	
	Nimonic 80A	S*	{Ni+Kovar+Cu} (1073-1273K, 7.2ks, 54MPa, in vacuum)	HP: [Te 103MPa] NS: [Te 40MPa]	148)
	Hastelloy C, SUS304	S	(1493-1593K, 1.8ks)	Hast.: [Sh 158-230MPa] SUS304: [Sh 13-40MPa]	60)
	Super Invar	B	{Al} (1073K, 420s, in Ar)	[FB 160-200MPa]	149)
	SNCM439	B*	{BAg8+Ti} {BAg8+Ti} <1.0mmNi> {BAg8+Ti} <0.5mmNi+1.0mmKovar> {BAg8+Ti} <1.0mmNi+0.5mmKovar> {BAg8+Ti} <0.5mmNi+0.5mmKovar +0.5mmNi>	[Te 44MPa] [Te 103MPa] [Te 108MPa] [Te 148MPa] [Te 206MPa]	150)

Table 2.7 Continued

Ceramics	Metal	Bonding method	Bonding conditions	Results	Reference
Si_3N_4	SUS304	M	Mn pre-diffusion (1273K, 9-90ks, in vacuum) Cu plating, {Ni filler(MBF65)} (873K, 0.9ks, in Ar)	[Te 28.5MPa]	59)
			Cr pre-diffusion (1273K, 9-90ks, in vacuum) {Al} (873K, 0.9ks, in Ar)	[Te 66.9MPa] [FB 229MPa]	
	Al, Al-12%Si	S	(723-873K, 0-10.8ks, 0-350MPa) (823K, 600s, 100MPa)	[Te 118MPa] [Te 78MPa]	151)
AlN	Mo	B	{$Ti_4Ag_{61}Cu_{35}$} (1153K, 360s, in 3mPa) {$Ti_{42}Cu_{58}$} (1373K, 360s, in 3mPa) {$Ti_{71}Ni_{29}$} (1373K, 360s, in 3mPa) {$Ti_{63}Ni_{37}$} (1373K, 360s, in 3mPa)	[Sh 192MPa] [Sh 167MPa] [Sh 49MPa] [Sh 18MPa]	75)
		M	Metallizing: {Ti (t=0-10um)} (1253K, 360s) Brazing: {BAg-8}+Ni foil (1153K, 600s, in 3mPa)	[Sh 30MPa (1um)] [Sh 100MPa (3um)] [Sh 110MPa (10um)]	
			Metallizing: {Ti (t=0-10um)} (1253K, 360s) Brazing: {15%Cr-4%B-Ni} (1373K, 180s, in 3mPa)	[Sh 0MPa (1um)] [Sh 180MPa (3um)] [Sh 150MPa (5um)] [Sh 150MPa (10um)]	
			Metallizing: {Ti+Cu} (1293K, 360s), {Ti+Ag+Cu} (1153K, 360s) Brazing: {BAg-8}+Ni foil (1153K, 600s, in 3mPa)	[Sh 100MPa (Cu+Ti)] [Sh 60MPa (Ti+Ag+Cu)]	
			Metallizing: {Ti+Ag+Cu} (1153K, 360s) Brazing: {15%Cr-4%B-Ni} (1373K, 180s, in 3mPa)	[Sh 140MPa (R.T.)] [Sh 145MPa (673K)] [Sh 140MPa (873K)] [Sh 130MPa (973K)] [Sh 130MPa (1073K)]	

S:Solid state bonding B:Brazing M:Metallizing H:HIP or Sintering
{ }:Insert Metal < >:Interlayer ( ):Bonding conditions
[ ]:Bonding strength *:Using solid soft metal
Te:Tensile test Sh:Shear test Pe:Peel test To:Torsion test
B:Bending test TB:Three point bending test FB:Four point bending test

はかなり上昇することが知られている[160]。③に関しては、Fig. 2.6[161]に一例を示すように、接合強さ（せん断強さ）は反応性の向上などにより反応層厚が増加するに伴い上昇する現象と脆化相の形成などにより反応層厚の増加に伴い逆に低下する現象の重ね合わせにより説明され、ある反応層厚で接合強さが最大値を示す報告がある。したがって、反応層形成量を最適に制御することにより良好な接合強さが得られるものと考えられる。また、メタライズ法においても、メタライズ層厚が厚くなるとメタライズ層中およびセラミックス中に割れが発生し、メタライズ層厚も接合強さに大きな影響を及ぼしていることがわかる[162]。④に関しては、Al_2O_3／Nb系の固相接合の場合のように、整合性のよい（0001）$_{Sapphire}$ //（110）$_{Nb}$、［1121］$_{Sapphire}$ //［110］$_{Nb}$なる方位関係を持つ接合継手の界面破壊エネルギーは、単結晶Nbの他の方位および多結晶Nbの場

Table 2.8 Bonding strength of carbide ceramics to metal joints

Ceramics	Metal	Bonding method	Bonding conditions	Results	Reference
SiC	Cu	B	{Cu-35%Mn} (1133-1173K, 1-100s, 0.49MPa)	[Pe 20N/mm]	77)
			{$Cu_{50}Ti_{50}$} (1273K, 1.8ks)	[Sh 64MPa]	79)
	SUS316	B	RB: {59%Ag-23%Cu-18%Ti} (1223K, 300s) PLS: {70.9%Ag-27.6%Cu-1.5%Ti} (1223K, 300s)	[Sh 45MPa] [Sh 65MPa]	152)
			{70.9%Ag-27.6%Cu-1.5%Ti} (1073-1223K, 0-3.6ks, in 2.6mPa)	[Sh 30-140MPa]	153)
			{BAg-8} (1083K, 0s, in 2.6mPa) +(773K, 3.6ks, in 2.6mPa) <Ti (t=0.5-2.0mm)+Mo (t=0.5, 1.0mm)>	[Sh 30-50MPa] (Ti:0.5mm, Mo:0.5mm) [Sh 10-42MPa] (Ti:0.5mm, Mo:1.0mm) [Sh 0MPa] (Ti:1.0mm, Mo:0.5mm) [Sh 15-45MPa] (Ti:1.0mm, Mo:1.0mm)	
	WC-Co	M	Cr metallizing: (1173-1473K, 1.8ks, in Ar)+Ni plating Brazing: {BAg-8} (1073K, in Ar)	[FB 280MPa (R.T.)] [FB 320MPa (673K)] [FB 230MPa (773K)]	104)
	Al	S	Ultrasonic welding (0.25-0.38s, 10-20MPa)	[Sh 20MPa]	154)
TiC	Ti	S	(1273K, 0.6MPa, Thermal cycle)	[Sh 24.5MPa]	155)

S:Solid state bonding B:Brazing M:Metallizing H:HIP or Sintering
{ }:Insert Metal < >:Interlayer ( ):Bonding conditions
[ ]:Bonding strength *:Using solid soft metal
Te:Tensile test Sh:Shear test Pe:Peel test To:Torsion test
B:Bending test TB:Three point bending test FB:Four point bending test

合に比べて著しく大きく[163]、ZrO_2 単結晶／Nb接合体においても、格子マッチングが良好な場合には、高い接合強さ（引張強さ）が得られている[164]。また、SiCとTiの接合やSi_3N_4をTi入り銀ろうで接合した場合には、エピタキシャル界面が形成され、比較的良好な接合強さが得られている[89]。⑤に関しては、CoOを含むほうろうとFeの接合界面は凹凸状の形状を呈し、これによる機械的結合力の増加は接合強さの向上に寄与するとの報告[165]がなされているが、逆に界面の凹凸が応力集中源となり、接合強さの低下原因になるとも考えられ、その効果は明言し難い。

一方、ファインセラミックスと金属の高温接合強さの変遷は、Fig. 2.7[74]のように模式的に示され、温度上昇に伴い接合強さが上昇するのは、再加熱による接合継手中の残留応力の解放によるものであり、より高温側における接合強さの低下は接合界面強さが低下するためであると説明されている。

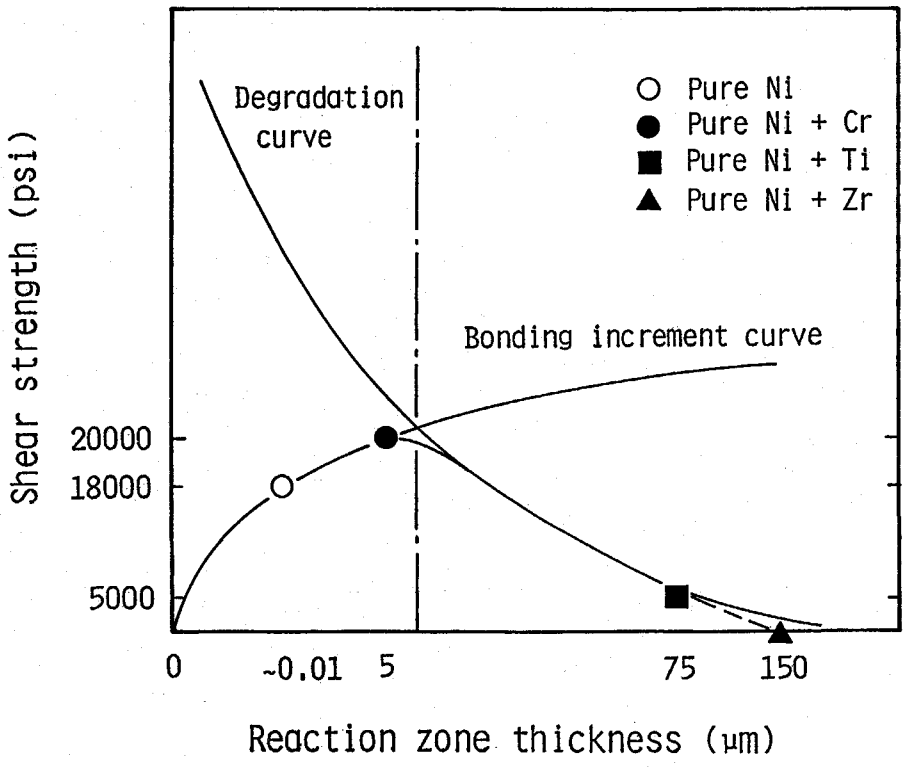


Fig.2.6 Effect of the reaction layer thickness on the shear strength of ceramics to metal joints

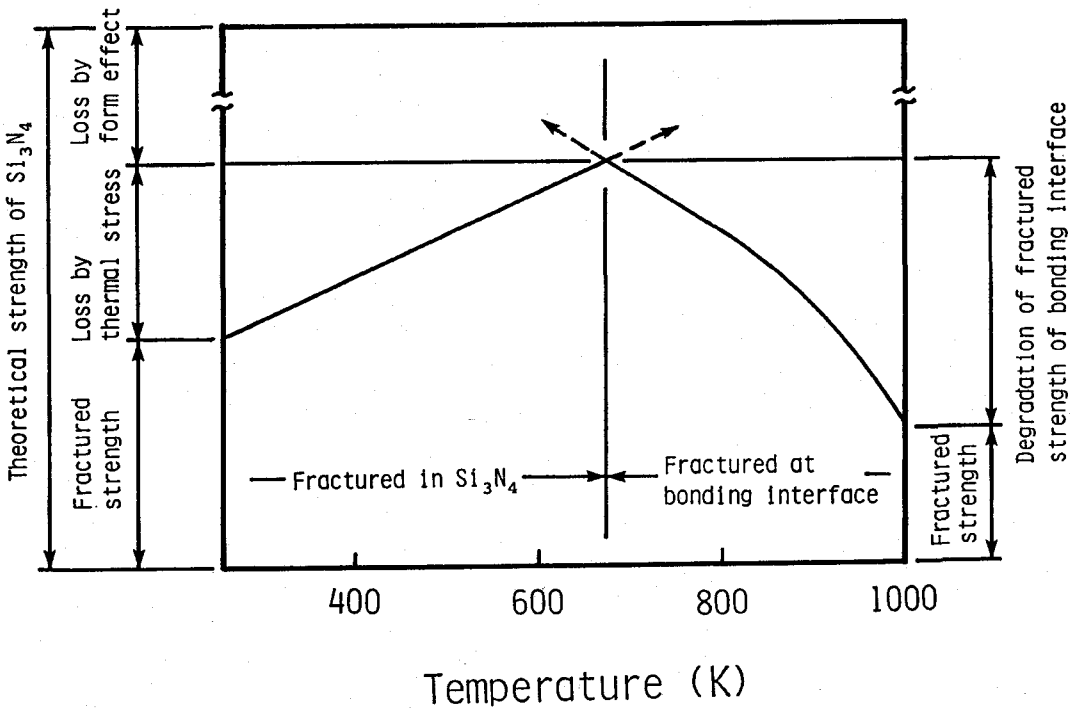


Fig.2.7 Schematic diagram of factors affecting the bonding strength at elevated temperature

2．5　接合部の力学的評価

2．5．1　熱応力解析

ファインセラミックスと金属の接合では、接合性ならびに接合継手特性に重要な影響を及ぼす因子のひとつとして、接合過程において両者の熱膨張係数差に起因した熱応力が挙げられる。

現在、残留応力に関する検討は、解析計算あるいは有限要素法に代表される数値計算と実測によりなされている。その主なものをTable 2.9 にまとめて示す。解析計算では弾性あるいは弾塑性解析が行なわれており、接合継手中の残留応力分布が示されている。これらの中には、割れ発生原因との関連性について検討しているものもある。また、残留応力の低減策についてもわずかに報告されているが、全体としては解析は十分でなく、接合体の形状も非常に単純化したものに対しての解析にとどまっている。数値計算による残留応力解析については、有限要素法（ＦＥＭ）による解析が主体であり、弾性および弾塑性解析が主流となっている。これらの解析においては残留応力分布のみならず、接合体の形状および中間層あるいは応力緩和層の影響についても検討がなされている。さらに、割れ発生あるいは接合強さに及ぼす残留応力の影響を調査し、接合継手設計に応用した事例もみうけられる。最近、残留応力状態を解析する手法として、材料の高温における挙動を考慮した熱弾塑性解析が行なわれるようになってきた。Fig. 2.8[185]およびFig. 2.9[182]は熱弾塑性解析による残留応力分布の計算例を示したものである。Fig. 2.8にSi_3N_4とS45CをＣｕを介して接合した接合体側面の長手方向応力σ_{Rx}の長手（ｘ）方向分布を示す。残留応力はSi_3N_4側で引張、S45C側で圧縮となり、Si_3N_4とＣｕの接合界面近傍で大きな残留応力が生じている。また、接合体中の残留応力分布はＣｕ層付近で急激な変化を示している。Fig. 2.9はAl_2O_3－Ｃｕ接合体の接合界面近傍のAl_2O_3側における半径方向応力σ_r、軸方向応力σ_zおよびせん断応力τ_{rz}の半径方向分布を示したものである。接合体の内部ではσ_rおよびσ_zは圧縮となっているが、接合体側面部でσ_zの急激な上昇が認められ、大きな引張応力値となっている。これらのことから、ファインセラミックスと金属接合体の残留応力分布は複雑であるが、一般に、ファインセラミックス側の接合界面近傍で接合体側面のごく限られた位置、いわゆるエッジ部において大きな残留応力の集中が認められることがわかる。また、熱弾塑性解析により接合体の形状の影響およびソフトメタル層の残留応力緩和効果が検討されているが、十分把握されているとはいい難いようである。一方、残留応力の実測に関しては、ひずみゲージを用いた方法、レーザビームを用い変位を測定するレーザスペックル法およびＸ線を用いた方法（Sachs法）が報告されている。Fig. 2.10 [187]にその一例として、ひずみゲージ法によるSi_3N_4－インバー合金接合体表面の残留応力測定結果を示す。Si_3N_4側で引張、インバー合金側で圧縮の残留応力が生じており、数値計算結果とよく対応している。また、これらの報告の中には、残留応力に及ぼす接合体の大きさや形状の影響を調査した例はあるが、接合体内の非常に複雑な残留応力状態を実測することは困難であると考えられ、得られた値もその妥当性について検討されている段階であるといえる。しかし、最近、微小Ｘ線束[190]や超音波顕微鏡[191]などを用いる方法が注目され始め、精密な残留応力分布が測定できる方法として今後の成果が期待されている。

Table 2.9 Residual stress analyses of ceramics to metal joints

Analysis Method		Matters for investigation of residual stress	Reference
Analytical calculation	E	Stress or strain distribution	166) 167)
		Effect of interlayer	168)
		Relation between occurrence of crack and residual stress	169)
	EP	Stress or strain distribution	170) 171)
		Relation between occurrence of crack and residual stress	171)
		Rediual stress reducing	170)
Numerical calculation (FEM)	E	Stress or strain distribution	172-175)
		Effect of interlayer	173-175)
		Effect of controlled compositional gradient interlayer	173)
		Effect of material size	172)
	EP	Stress or strain distribution	127) 176-180)
		Relation between occurrence of crack and residual stress	127) 180)
		Relation between joint strength and residual stress	150) 176)
		Effect of material size	150) 176) 177)
		Effect of buffer layer	176)
		For joint design	178)
	TEP	Stress or strain distribution	181-185)
		Effect of material size	181-185)
		Effect of buffer layer	181)
		For joint design	181)
Measurement	Strain gauge	Stress distribution, Effect of buffer layer	186) 187)
	Laser speckle	Strain distribution	188)
	X-ray	Stress distribution	179) 187) 189)
		Stress distribution (X-ray microdiffraction method)	190)
	Supersonic microscopy	Stress distribution	191)

E:Elastic analysis
EP:Elasto-plastic analysis
TEP:Thermo-elasto-plastic analysis

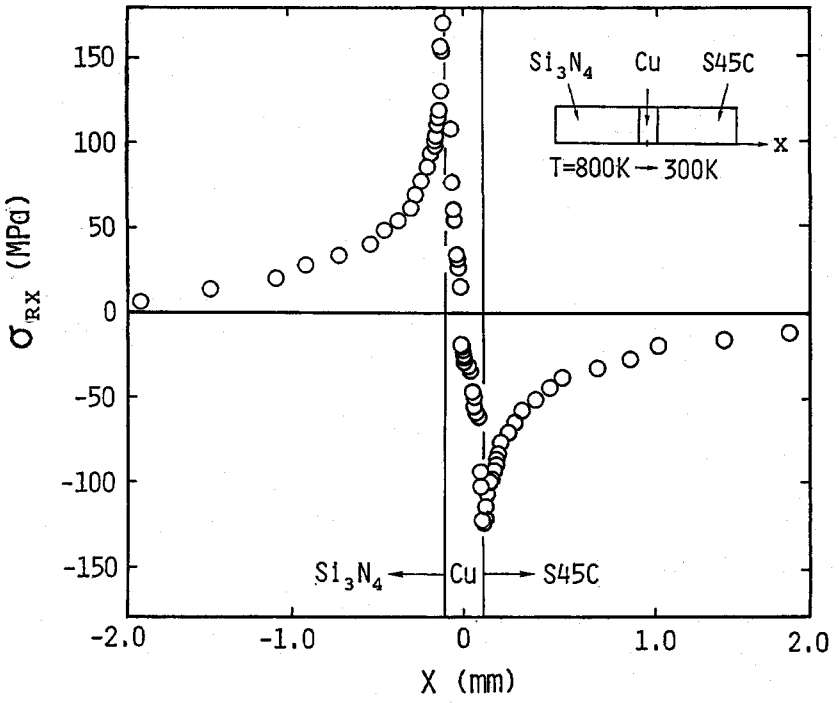


Fig.2.8 Residual stress distribution in Si_3N_4-S45C joint with Cu layer by thermal-elasto-plastic analysis

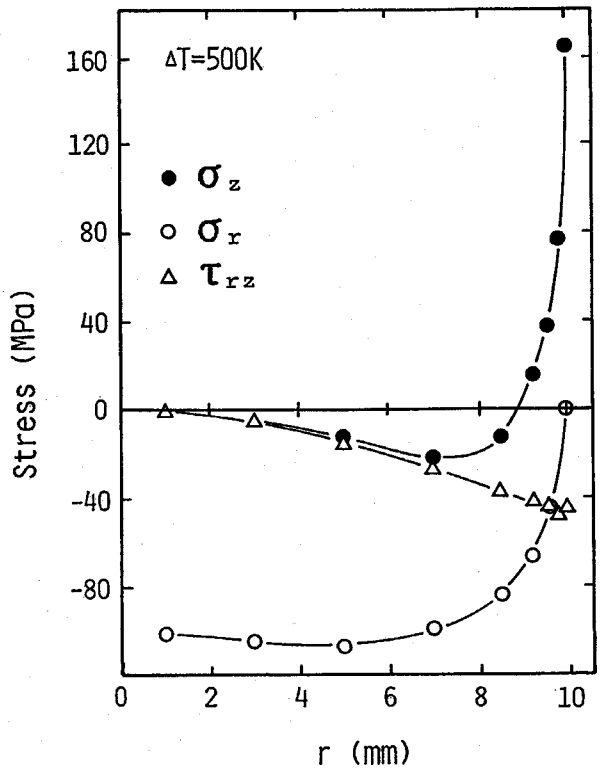


Fig.2.9 Residual stress distribution in Al_2O_3-Cu joint by thermal-elasto-plastic analysis

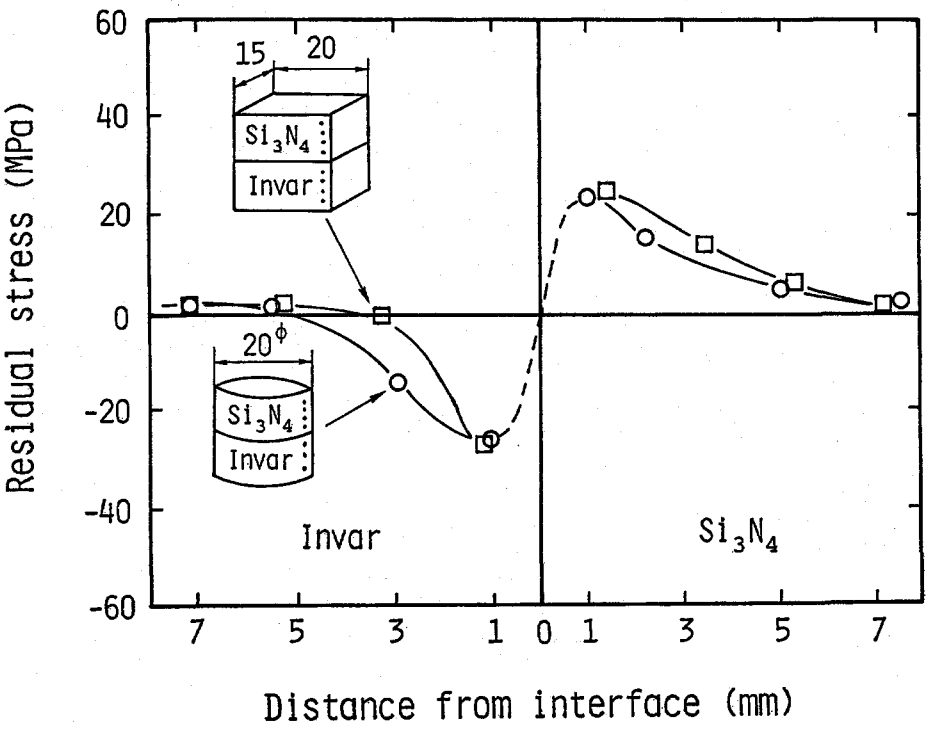


Fig.2.10 Residual stress distribution in Si_3N_4-Invar joints measured by strain-gauge method

また、接合継手の実際の使用環境を考慮して、再加熱による熱応力の再分布あるいは解放[192]および繰返し熱サイクルを受ける接合継手の熱応力の変遷[193]などについても検討されている。これらの結果に基づき、接合継手の高温強さの変遷および熱サイクル下の割れ発生原因について説明がなされている。

2．5．2　接合界面の応力・ひずみ挙動

有限要素法などの数値計算により接合体の力学的挙動についても検討が行なわれている。熱応力のないセラミックスと金属接合体においても、強度試験時などのような外荷重が接合部に付与されると、セラミックス表面の接合界面部（エッジ部）において材質が不連続であることに起因する応力集中が生じることが報告されている[194)-196)]。この応力集中の程度は、接合体の組合わせ、形状、外荷重の形態などにより変化するとの報告があるが、いずれの場合においても、セラミックスのエッジ部における応力場はき裂先端と同様の特異性を有していることが明らかにされた[194),197)]。このようなエッジ部における応力場の特異性は熱応力場においても同様であることから、界面における局所応力場は応力拡大係数を導入することにより評価する必要があることが指摘されている[198),199)]。このエッジ部の応力集中効果は、接合体の破壊挙動と密接に関連しており、接合強さを評価する上で留意する必要があるといえる。

2．5．3　破壊力学の適用

接合強さは従来より種々の手法で測定されており、その値は評価方法により大きく異なっている。せん断強さ＜引張強さ＜曲げ強さの順で接合強さの値が増加するとの報告[200]もあるが、接合強さは種々の要因により変化することから、必ずしも系統的な順序があるとはいえないようである。さらに、接合強さにはかなりのバラツキも見られ、接合強さの評価をより困難にしている。ファインセラミックスは元来脆性材料であることから、その強さはき裂などの欠陥に対して非常に敏感であり、欠陥の存在を考慮した接合強さの評価が必要である。以上のことから、接合強さの評価には応力場の特異性をも考慮した破壊力学的な手法と強さのバラツキに対する確率統計的な取扱いが有効であると考えられる。最近、ファインセラミックスと金属の接合継手の界面破壊に対して、界面破壊靱性や界面破壊エネルギーを界面強さのパラメータとした破壊力学的な検討がなされている[196),201)]。しかし、他方では、接合強さに対して、線形破壊力学が適用できないとの報告[202)]もあり、接合強さに対する破壊力学の適用にはまだ統一的な見解が得られていないようである。一方、接合強さのバラツキに対しては、接合継手の破壊強さが最弱リンクモデルに従うと考えられることから、このような場合の破壊条件は確率として表せることが知られている。これまでの報告[149),160),203)]によると、接合強さのバラツキに対して、一般にワイブル分布を用いた極値統計学的な取扱いが行なわれており、ワイブル係数から接合強さの分布に関する特徴をある程度知ることができる[202)]。しかしながら、接合強さのバラツキの根本的な原因はほとんど明らかにされておらず、接合継手の信頼性評価が今後の重要な鍵になると考えられている。

2．6　接合方法の開発に対する考え方

これまで述べたファインセラミックスと金属の接合に関する研究の現状と問題点を踏まえ、本研究ではSi_3N_4と金属の高性能な接合方法を開発することをひとつの目標とした。ファインセラミックスと金属の接合方法は、非常に多種類のものがあるが、比較的良好な接合強さが得られることと接合操作の簡便性を考慮し、ろう付法を採用することにした。ろう付法による接合方法の開発にあたり、良好な接合を得るために必要な条件として、①界面反応、ぬれ性、融点などの材料学的条件、②残留応力などの力学的条件の大きくふたつに注目した。従来のファインセラミックスと金属のろう付法に用いられているろう材をそのまま使用する接合方法では、多くの場合①および②の条件を十分に満足に満足させることは困難であると考えられる。そこで、本研究では、これらの条件を満足した新しい液相インサート金属（ろう材）を開発することによって、接合方法を開発する方向で検討を進めることにした。最初に第３章では、インサート金属の開発に対して、残留応力の立場からインサート金属の選定に対する考え方を導いた。さらに第４章において、主に界面反応および融点に注目した材料学的な立場から、インサート金属に求められる条件を導き、これらを総合してインサート金属の具備すべき条件とした。これらのインサート金属候補材によるSi_3N_4と金属の接合性の調査結果に基づき、接合用インサート金属を選定することにした。

第３章　Si_3N_4 と金属の接合継手における残留応力解析

３．１　緒言

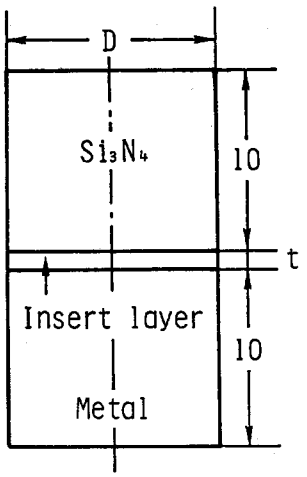
第２章において述べたように、ファインセラミックスと金属の接合では、両者の熱膨張係数差に起因した熱応力が重大な問題点のひとつである。本研究では、Si_3N_4 と金属の接合方法の開発を行なうにあたり、接合継手の残留応力状態を把握し、残留応力の立場から、接合用インサート金属に必要な条件について検討を加えた。

本章では、Si_3N_4 と金属の接合継手の残留応力状態を有限要素法を用いた熱弾塑性解析により検討し、残留応力の分布状態および残留応力に及ぼす諸要因の影響について調査した。

３．２　残留応力分布の計算方法

本検討では、Si_3N_4 と金属を接合した際に生じる残留応力を計算する方法として、最も有効であると考えられる熱弾塑性解析を行なった。解析手法としては供試接合体が円柱状であることより、軸対称問題として取扱い、熱弾塑性有限要素法を用いた。

検討した接合継手はFig. 3.1に示すごとく直径がDのSi_3N_4 と金属を厚さｔのインサート層を介して接合した場合とした。被接合金属は、Ｗ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｎｂなどの高融点金属およびＣｒ－Ｍｏ鋼を想定した。解析モデルとしてはFig. 3.2に示すように対称軸を含む 1/2モデルとした。また、図中には解析モデルの境界条件および座標系についてもあわせて示す。原点Ｏをインサート層厚の中央とし、半径方向をｒ、軸（対称軸）方向をｚ、円周方向をθとした。解析に用いた要素分割例を付録３Ａに示す。要素は三角形１次



D : Diameter of specimen
= 10, 13, 15, 17, 20mm
t : Thickness of insert layer
= 0.2, 0.4, 0.8mm
Temperature range : 1073K→R.T.

Fig.3.1 Schematic illustration of the bonded specimen used for numerical analysis of residual stress

要素であり、接合体エッジ部における熱応力の特異場を考慮して、最小要素を0.1× 0.5mm程度の大きさにし、比較的広い領域の平均応力を評価した。また、接合体の形状および被接合金属が変化しても、エッジ部近傍の要素分割方法ならびに最小要素の大きさは同一とした。解析においては、接合体中での温度分布はないものと仮定し、均熱状態で1073Kから室温（ 293K）まで冷却した場合を計算した。本解析においては、Si_3N_4は完全弾性体、他の材料は線形硬化弾塑性体と仮定した。Fig. 3.3に計算に用いた各材料の材料定数の温度依存性を示す[204)-207)]。各材料の材料定数はできるだけ実測の値を用いたが、ひずみ硬化率Hに関しては測定例がきわめて少ないため、温度により直線的に減少すると仮定した。インサート層としては次章以下に示すCu基合金を用いた場合を想定した。また、それぞれの材料の降伏はミーゼスの条件に従うものとした。

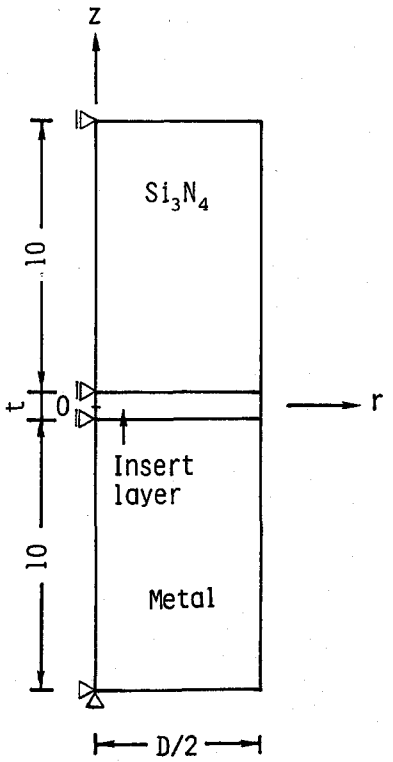


Fig.3.2 Schematic diagram illustrating the boundary condition for Si_3N_4 to metal joint with the insert layer used for numerical analysis

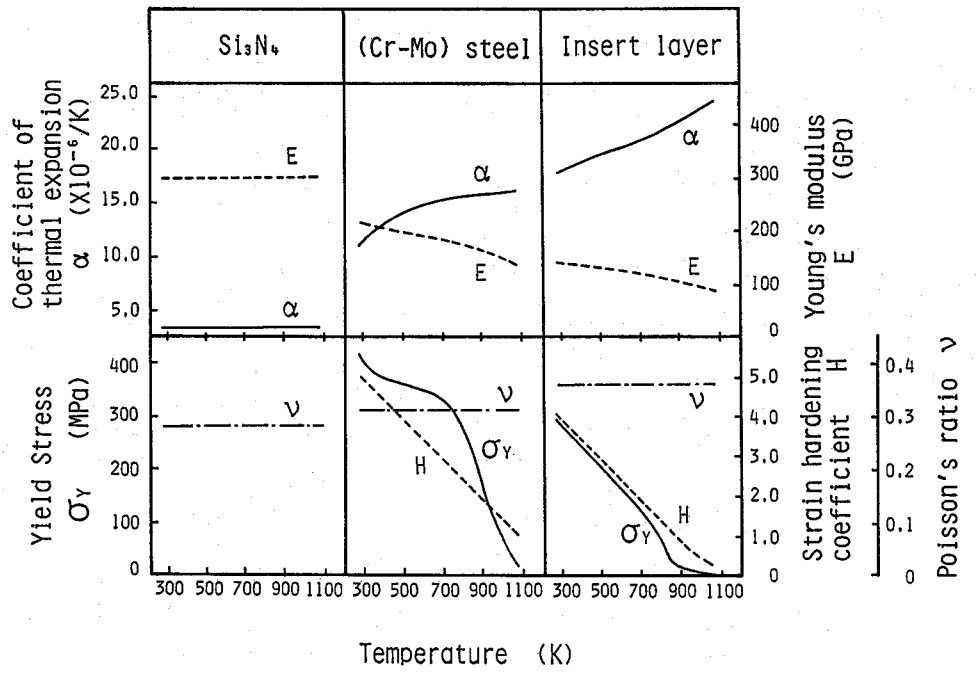
3．3　接合継手の残留応力

Si_3N_4と金属の接合継手の残留応力解析の一例として、接合体直径が10mmで厚さが0.8mmのインサート層を介して接合したSi_3N_4とCr－Mo鋼の接合継手を対象に解析を行なった。

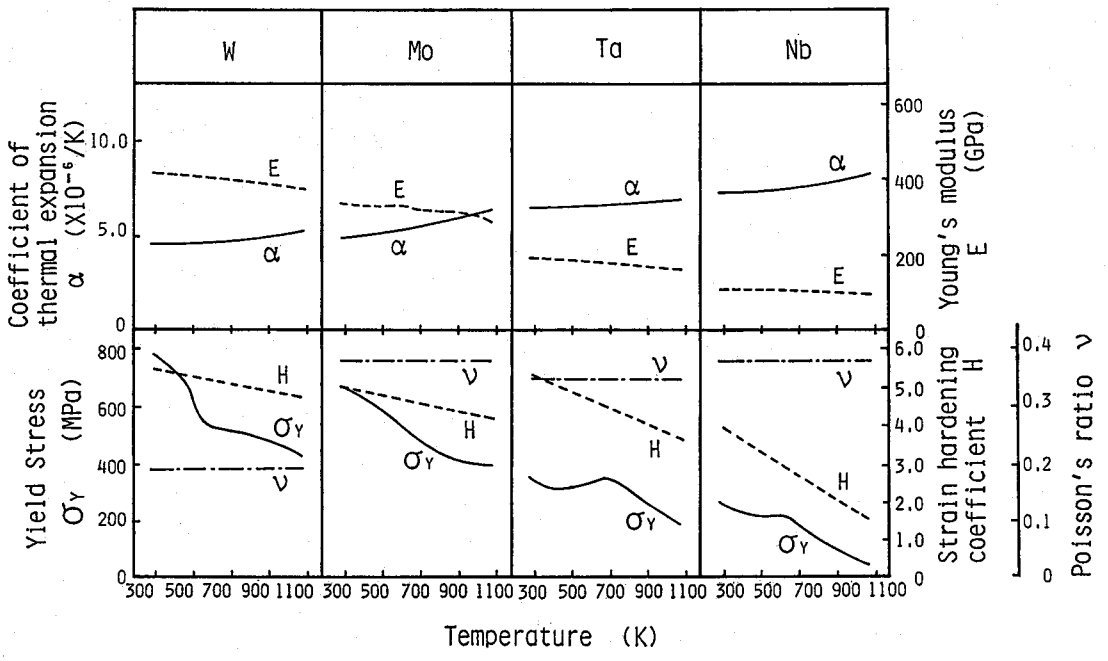
3．3．1　残留応力分布

残留応力は接合体の側面および接合界面近傍において特徴的な分布状態を示すと予想されることから、これらの位置における残留応力分布を調査した。なお、残留応力値は各要素の平均応力をその重心位置の座標を代表点として表示した。

Fig. 3.4は試料表面に接した各要素（重心位置は試料側面から0.17mm内部［r座標：4.83mm］）における軸方向応力σ_zのz方向分布を計算した結果である。σ_zはCr－Mo鋼側で圧縮、Si_3N_4側で引張を示し、最大引張応力はSi_3N_4側の接合界面近傍の要素で発生している。接合界面近傍として、Si_3N_4中で接合界面に接した各要素（重心位置は接合界面から0.03mm内部［z座標：0.43mm］）の半径方向応力σ_r、円周方向応力σ_θ、軸方向応力σ_zおよびせん断応力τ_{rz}のr方向分布をFig. 3.5に示す。σ_rとσ_θはほとんど等しく圧縮となっており、試料側面において0に漸近する。σ_zは試料



(a)



(b)

Fig.3.3 Mechanical properties of materials used for numerical analysis
(a) Si_3N_4, Cr-Mo steel and insert layer
(b) W, Mo, Ta and Nb

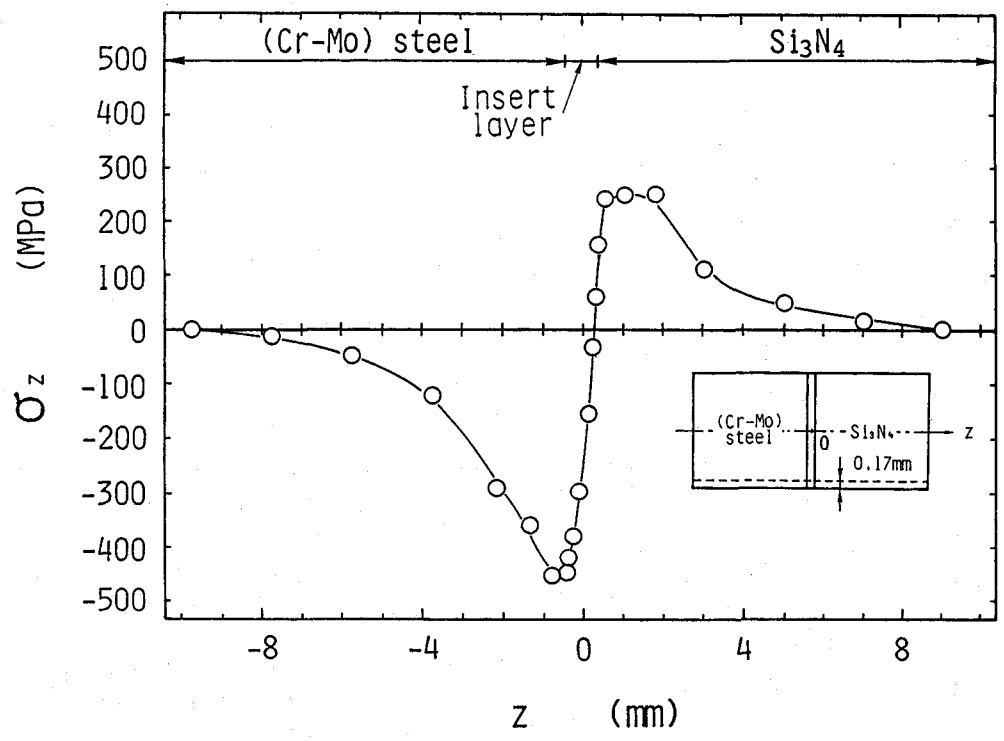


Fig.3.4 σ_z distribution in direction of z axis of Si_3N_4 to Cr-Mo steel joint with 0.8mm thickness insert layer

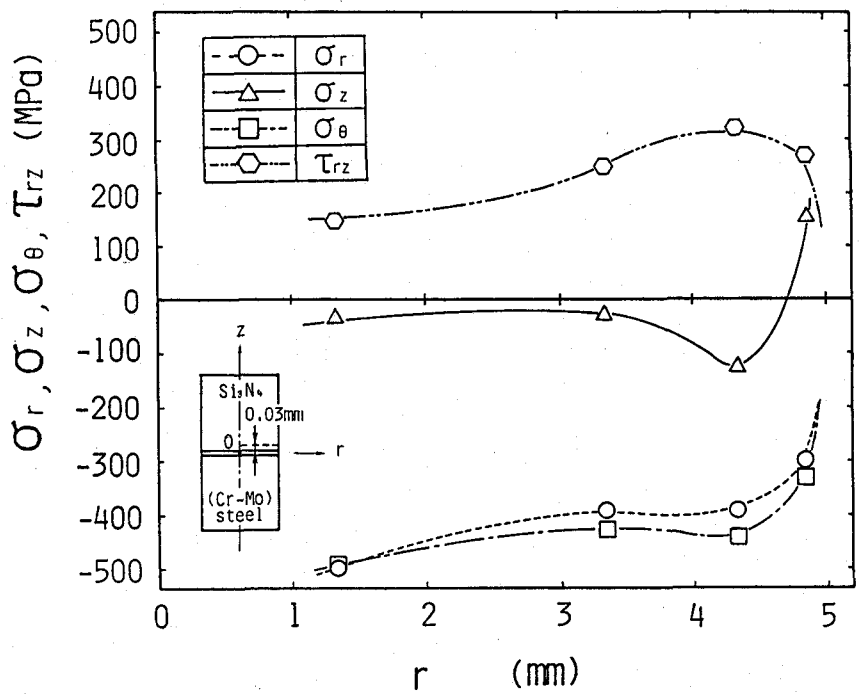


Fig.3.5 Residual stress distribution in direction of r axis in Si_3N_4 of Si_3N_4 to Cr-Mo steel joint with 0.8mm thickness insert layer

側面付近では著しく増加し、かなり大きな引張応力値となっている。一方、τ_{rz}に関しては中心軸付近から試料側面にかけて増加傾向を示すが、側面近傍において急激な低下が見られた。したがって、σ_zについてみると、Si_3N_4中の試料側面でかつ接合界面近傍のかなり局所的な位置で大きな引張残留応力が発生しており、その他の位置においてはほとんど問題にならない程度であることがわかった。

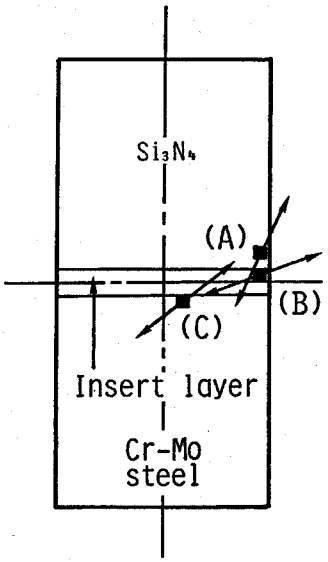


Fig.3.6 Schematic illustration of the position of maximum principal stress occurred in each material

3．3．2　主応力分布

Si_3N_4と金属の接合継手に生じる残留応力は複雑な三軸応力状態になっており、このような状態下にある材料の挙動を調べることは容易ではない。しかしながら、Si_3N_4のような脆性材料では主応力（引張最大主応力）がその挙動を解明するのに有効であることは以前から知られている。そこで、本接合体における主応力分布について調査した。

Si_3N_4とＣｒ－Ｍｏ鋼をインサート層を介して接合したときの各材料に生じる引張最大主応力の発生する位置および方向をFig. 3.6に示す。図は各材料ごとに全要素の平均応力成分から引張主応力を計算し、これらのうち最大を示す要素の重心位置とその要素の引張主応力方向を模式的に示したものである。（A）はSi_3N_4中における最大主応力を示す位置であり、試料側面の接合界面近傍（本解析では、重心位置は試料側面より0.17㎜内部で、接合界面より0.03㎜内部［ｒ座標：4.83㎜、ｚ座標：0.43㎜］）の要素に生じている。（B）はインサート層中における最大主応力の位置を示しているが、試料側面付近の接合界面近傍（本解析では、重心位置は試料側面より0.84㎜内部で、接合界面より0.03㎜内部［ｒ座標：4.16㎜、ｚ座標：0.37㎜］）の要素である。また、（C）はＣｒ－Ｍｏ鋼中の最大主応力発生位置であり、対称軸付近の接合界面近傍（本解析では、重心位置は対称軸より1.33㎜内部で、接合界面より0.07㎜内部［ｒ座標：1.33㎜、ｚ座標：-0.47㎜］）の要素となっている。これらの主応力の方向についてみると、本解析の結果では、Si_3N_4中ではｒ軸方向に対して約60°の角をなしているのに対して、インサート層およびＣｒ－Ｍｏ鋼中ではこれよりやや小さな角度となっている。

以上のような残留応力あるいは主応力分布は、本来要素分割方法に依存すると考えられ、エッジ部近傍における最小要素の大きさを小さくすると、最大主応力値はより大きくなり、その発生位置もより接合界面に近づくことが報告されている[199)]。本解析においても予備的調査の段階で同様な傾向が認められ、残留応力分布はエッジ部近傍の要素分割法に依存することが確認された。また、接合体の形状や被接合金属を変化させた場合も、同一の要素分割では問題があると考えられ、特に、エッジ部の要素において残留応力が最大となる

場合には注意が必要である。しかしながら、本解析では残留応力の絶対値や最大主応力の発生位置の詳細な調査を行なうことが目的ではないことから、以下、いずれの場合もエッジ部近傍の要素分割方法および最小要素の大きさを同一とし、本解析で得られた最大主応力を残留応力の目安として用いることにした。

3．3．3　冷却過程における残留応力の発生状況

残留応力は一般に接合過程の冷却時に温度の低下に伴って発生するものと考えられる。Fig. 3.7はSi_3N_4とCr－Mo鋼をインサート層を介して接合した場合の冷却過程での残留応力の発生状況を示したものである。1073Kから冷却を開始した場合、各材料中の最大主応力は 873K～ 573Kの温度域では増加の割合が大きくなっている。 473K以下の温度域ではSi_3N_4 およびCr－Mo鋼中の最大主応力の増加はやや鈍る傾向が認められる。インサート層中での最大主応力はかなり大きな値に達しているが、これはFig. 3.6にも示すように最大主応力を示す位置がSi_3N_4 界面近傍であるため、塑性拘束により応力が上昇したものと考えられる。また、インサート層は約 973Kまでの温度範囲で全断面降伏状態となるのに対して、Cr－Mo鋼はかなり低温度域（約 573K以下）で一部降伏を開始し、室温においてはインサート層全断面とインサート層ごく近傍のCr－Mo鋼が塑性状態となっていた。

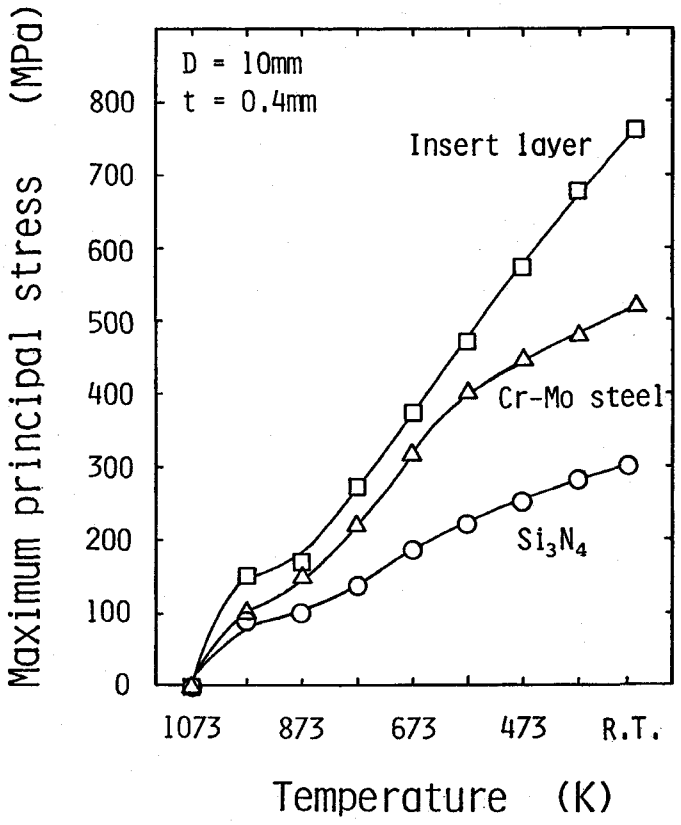


Fig.3.7 The increase of maximum principal stress occurred in each material in cooling

3．4　残留応力に及ぼす諸因子の影響

3．4．1　被接合材による影響

厚さ 0.4mmのインサート層を介した直径10mmの接合体について、Si_3N_4 中に生じる最大主応力に及ぼす被接合材の影響を検討した。被接合材としてSi_3N_4、W、Mo、Ta、NbおよびCr－Mo鋼を用いた場合について計算した。その結果をFig. 3.8に示す。Si_3N_4 中の最大主応力はCr－Mo鋼を接合した場合に最も大きくなり、低熱膨張な高融点金属を接合した場合にはこれよりかなり小さく、Nb、Ta、Mo、Wの順に低下する。Si_3N_4 同士を接合した場合には最大主応力は最小となるが、小さいながらも残留応力が発生している。これはSi_3N_4 とインサート層の材料定数の差により生じたものである。被接合材の材料定数から考えると、Fig. 3.9に示すように、被接合材を変化させたときの残留応力は主にSi_3N_4 との熱膨張係数差が大きくなるに伴い増加する傾向が認められるようである。

3．4．2　インサート層厚および試料径の影響

Si_3N_4 中の最大主応力が最も高い値を示したSi_3N_4 とCr－Mo鋼の接合継手を対象として、インサート層厚および試料径を変化させて残留応力解析を行なった。Fig. 3.10 はSi_3N_4 中の最大主応力に及ぼすインサート層厚および試料径の影響を示したものである。インサート層厚が残留応力に及ぼす影響は、試料径によらず類似した傾向を示し、インサート層厚が約１mmまでの範囲ではインサート層厚の増加に伴いSi_3N_4 中

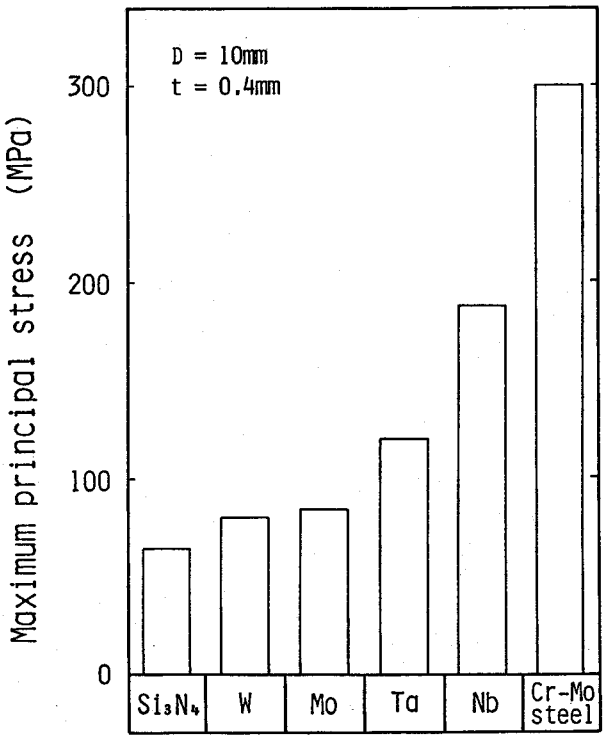


Fig.3.8 Maximum principal stress occurred in Si_3N_4 to Si_3N_4 or Si_3N_4 to metal joints with 0.4mm thickness insert layer

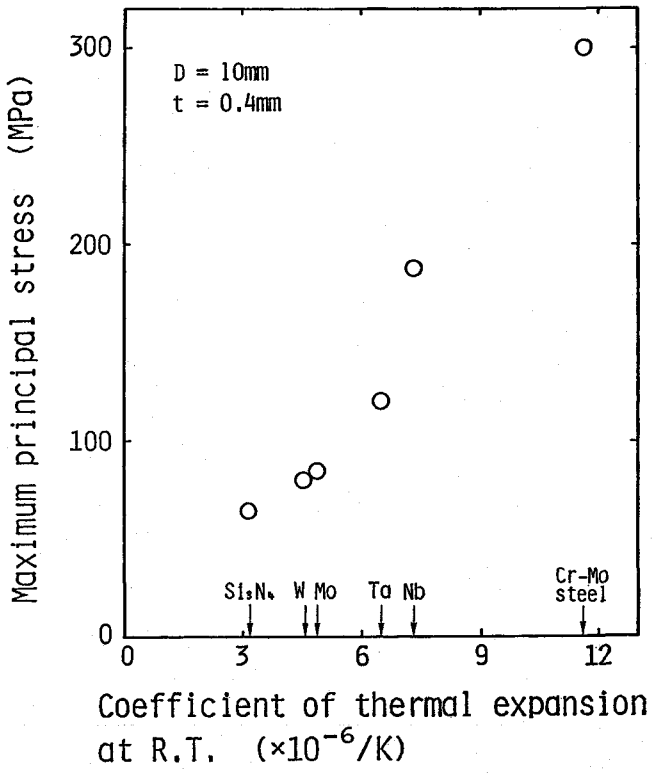


Fig.3.9 Relation between the coefficient of thermal expansion of bonded material at R.T. and maximum principal stress in Si_3N_4

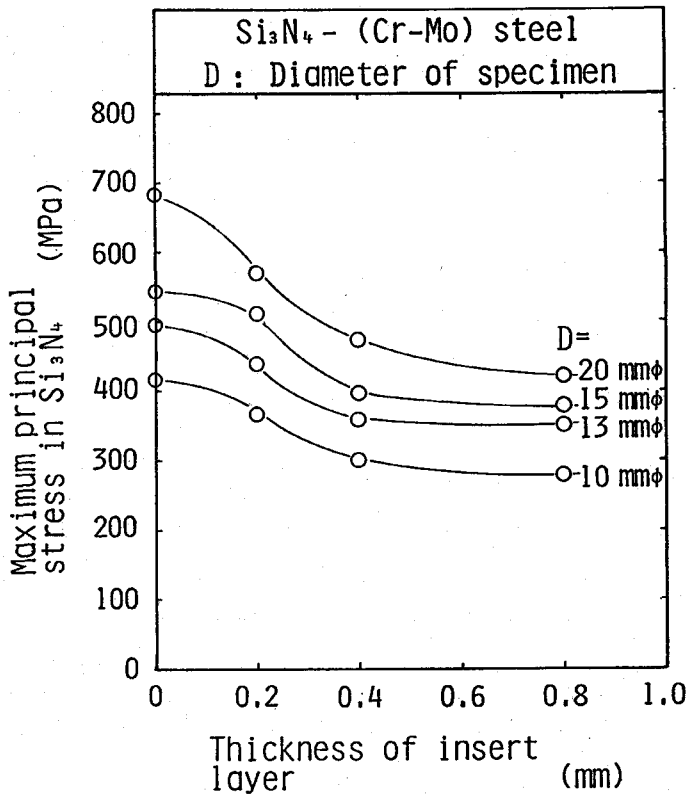


Fig.3.10 Effect of the insert layer thickness and diameter of specimen on maximum principal stress in Si_3N_4

の最大主応力は低下する。また、インサート層厚を 0.8mm程度にすると残留応力は直接接合に比べ、約60%程度にまで低下している。試料径の影響についてみると、いずれのインサート層厚においても試料径が大きくなるに伴いＳｉ$_3$Ｎ$_4$ 中の最大主応力も大きくなっていることがわかる。なお、いずれの場合においても、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ 中の最大主応力の発生場所（要素）はほとんど変化しなかった。

Fig. 3.11 は試料径が10mmの場合について、インサート層厚が大きな範囲でのＳｉ$_3$Ｎ$_4$ 中の最大主応力の変化を示したものである。また、図中には被接合金属としてＣｒ－Ｍｏ鋼と降伏応力だけが異なる高降伏点鋼を想定し、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ 中の最大主応力に及ぼすインサート層厚の影響を調査した結果もあわせて示す。Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ とＣｒ－Ｍｏ鋼を接合した場合、インサート層厚が１mm以上の範囲ではFig. 3.10 に示した傾向とは逆にインサート層厚の増加に伴い徐々に最大主応力は上昇し、一定値に漸近する傾向が見られる。これはインサート層厚が約１mmまではインサート層の塑性変形により残留応力は緩和されるが、それ以上のインサート層厚ではインサート層の熱膨張係数が接合材のいずれよりも大きいことから、熱膨張差による熱応力の発生が塑性変形による緩和を上回ったため残留応力が再び上昇したものと予想される。また、インサート層厚が非常に大きくなると最大主応力が一定値となるのはインサート層厚が大きくなると、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ とインサート層金属の直接接合状態に移行するためであると考えられる。次に、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ と高降伏点鋼の接合体についてみると、インサート層を介しない直接接合の場合には、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ 中の最大主応力は非常に高い値となっている。これに対して、Ｃｒ－Ｍｏ鋼との直接接合の

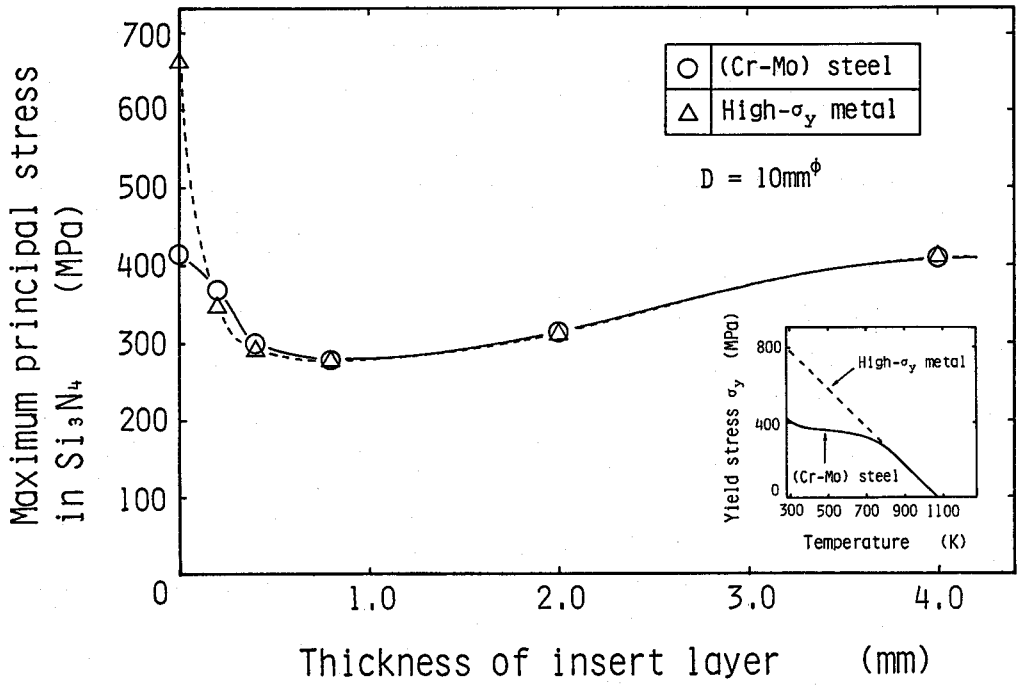


Fig.3.11 Effects on the insert layer thickness and yield stress of Cr-Mo steel on maximum principal stress in Si_3N_4

場合には接合界面近傍のＣｒ－Ｍｏ鋼がかなり降伏しており、このためインサート層厚が 0.2mm以下の接合体において、残留応力の極端な上昇が抑制されている。また、インサート層厚が 0.2mm以上の場合には、両者のSi_3N_4 中の最大主応力はほとんど等しく、残留応力に及ぼす被接合金属の降伏応力の影響はインサート層厚が非常に小さい場合に限られていることがわかる。

3．4．3　低熱膨張金属層の影響

Si_3N_4 とＣｒ－Ｍｏ鋼の接合においてかなり大きな残留応力が発生した大径の接合継手を対象として、インサート層の他にSi_3N_4 との熱膨張差が少ない低熱膨張金属を中間層として併用した接合体の残留応力について検討を行なった。Fig. 3.12 は図中に示すように低熱膨張金属としてWを用い、インサート層厚をそれぞれ 0.4mmとした場合の試料径および低熱膨張金属層の厚さ変化に伴うSi_3N_4 中の最大主応力の変化を示したものである。いずれの試料径においても、低熱膨張金属層厚の増加に伴いSi_3N_4 中の最大主応力は減少し、低熱膨張金属層の厚さが大きい範囲では最大主応力はほぼ一定となる傾向がある。これは低熱膨張金属層厚が大きくなると、Si_3N_4 と低熱膨張金属（W）の接合状態に漸近するためであると考えられる。また、試料径が大きくなるとSi_3N_4 中の最大主応力はかなり増加するが、低熱膨張金属層の厚さを約15mm以上の大きな範囲にまで増加させると最大主応力は100MPa程度のかなり低いレベルにまで低減させることができる。いずれの試料径においても、Fig. 3.13 に一例を示すように低熱膨張金属層厚を増加させた場合、Si_3N_4 中の最大主応力の低下に呼応し、逆に低熱膨張金属層中の最大主応力は増加している。このことから、低熱膨張金属を中間層として用いた場合、接合体中の最大主応力の発生する位置がSi_3N_4 中から低熱膨張金属層中に移行していることがわかる。

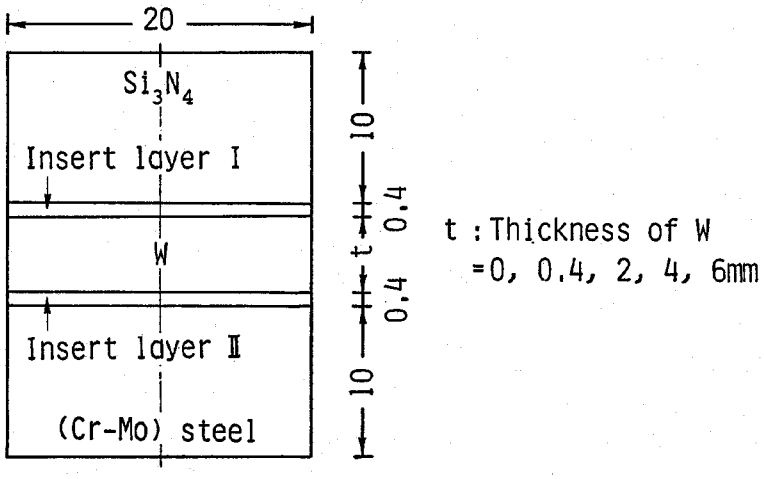
3．5　残留応力低減策に関する考察

これまでに得られた数値計算結果に基づき、残留応力の低減策について考察した。接合継手の残留応力は、主にSi_3N_4 と被接合材の熱膨張差に大きく依存することから、熱膨張差の小さい材料を被接合材に選定することが可能な場合は、残留応力低減に大きな効果がある。また、接合体の形状が大型化することにより残留応力が上昇することから、継手形状の設計段階で、この点にも十分配慮する必要があるといえる。

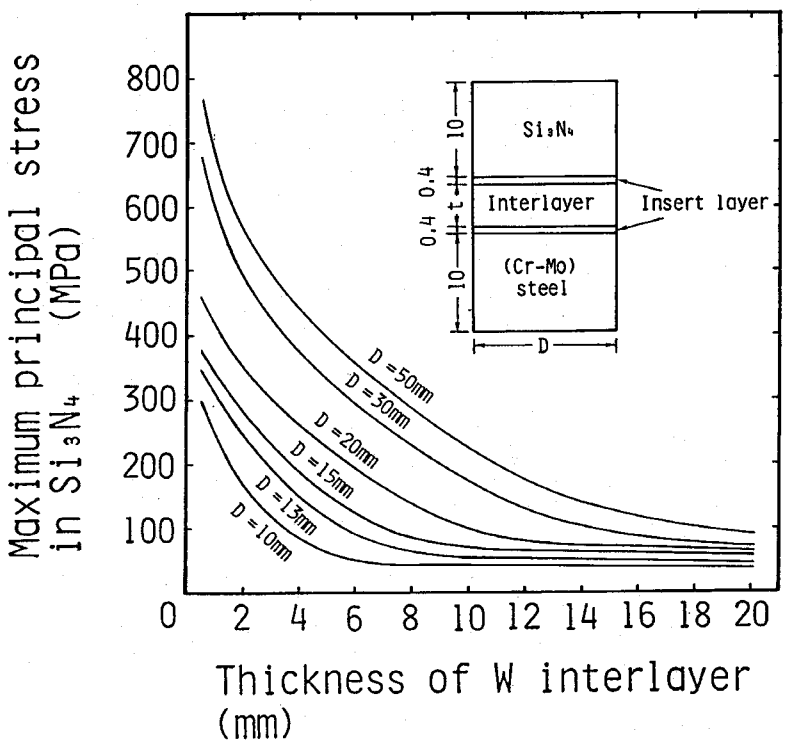
接合継手の組み合わせおよび継手形状が決定された場合、残留応力の低減策は主に接合方法の選定によることになる。このときの残留応力低減策については、以下のようなものが考えられる。

①接合層に軟質層を挿入する。
②低熱膨張材料を中間層として併用する。
③接合後の冷却過程のある温度で長時間保持し、クリープ変形などにより熱応力を緩和させる。

これらの残留応力低減策のうち、①の方策は比較的よく用いられる方法である。軟質層として固相の金属（例えば、Ｃｕ、Ａｌなど）を用いる方法は、ソフトメタル法[156),157)]



(a)



(b)

Fig.3.12 Effects of the interlayer thickness and diameter of specimen on maximum principal stress in Si_3N_4
(a) Schematic illustration of bonded specimen used for numerical analysis
(b) Maximum principal stress in Si_3N_4

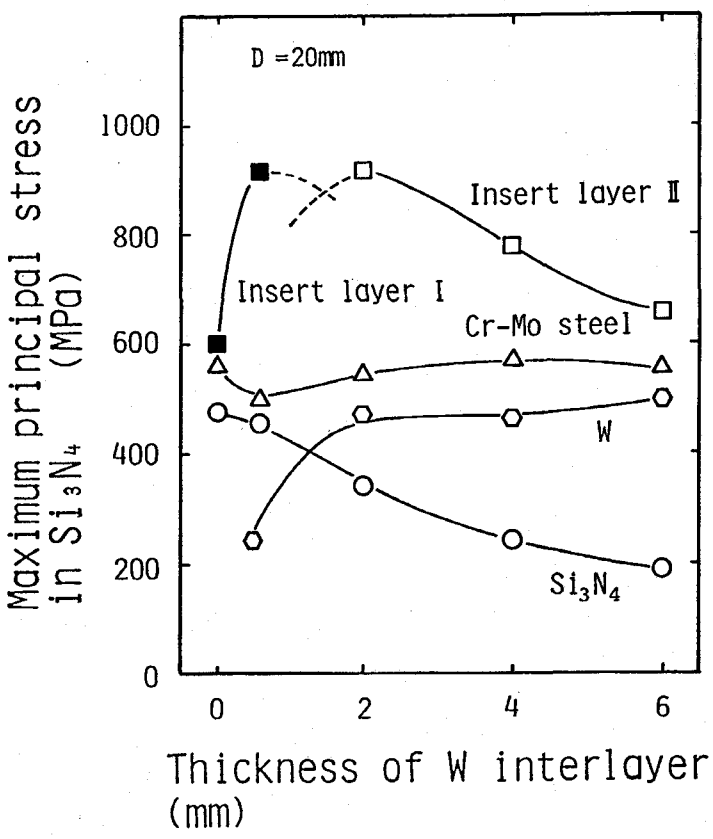


Fig.3.13 Effect of the interlayer thickness on maximum principal stress in each material

として有効であるが、ソフトメタルは一般に熱膨張係数がかなり大きいことから、残留応力低減には最適なソフトメタル厚に制御する必要があると考えられる。しかしながら、残留応力低減効果がより大きいソフトメタルを使用すると、Ａｌに代表されるように一般に融点が低くなる。したがって、軟質金属層を溶融させないために、接合温度をかなり低く設定する必要があり、この点からも良好な高温強さを得ることが困難になるものと考えられる。さらに、この方法は接合操作が煩雑になるという欠点も有している。また、Ｃｕ基およびＡｌ基合金などの液相インサート金属を用いる方法も、広い意味ではソフトメタル法に属するが、十分な軟質層を得ることできる組成を設計する必要がある。②の方策は低熱膨張材料を中間層としてＳｉ$_3$Ｎ$_4$と被接合金属の間に挿入する方法であり、大型の接合体に対しても有効な方法である。しかしながら、この方策においても、継手形状が複雑となり、接合操作が煩雑となる問題点も考えられる。③の方策は、十分な残留応力緩和が期待できず、接合体を比較的高温で長時間保持する必要があることから、接合能率が低下することが問題である。

本研究ではこれらのことを踏まえ、真空ろう付法を採用した場合、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と金属接合用インサート金属そのものに残留応力の低減効果を持たせることが有利であると考えた。この場合融点が比較的高いにもかかわらず、接合後のインサート層ができるだけ軟らかく

なるようなインサート金属を選定し、インサート層厚を制御することにより良好な接合ができるものと期待できる。

3．6　結言

本章では、Si_3N_4と金属の接合継手の残留応力状態を有限要素法を用いた熱弾塑性解析により検討し、残留応力に及ぼす諸要因の影響について調査した。以下に、得られた結果を要約する。

（1）Si_3N_4とCr－Mo鋼をCu基インサート層を介して接合した場合、軸方向応力σ_zについてみると、Si_3N_4中の試料側面でかつ接合界面近傍のかなり局所的な位置で大きな残留応力が発生しており、その他の位置においてはほとんど問題にならない程度であった。

（2）被接合材を変化させSi_3N_4と接合した場合、Si_3N_4中の最大主応力はCr－Mo鋼＞Nb＞Ta＞Mo＞W＞Si_3N_4の順に低下し、Si_3N_4中の最大主応力は主に被接合材とSi_3N_4との熱膨張係数差が大きくなるに伴い増加する傾向が認められた。

（3）Si_3N_4とCr－Mo鋼の接合継手においては試料径にかかわらず、インサート層厚の増加に伴い少なくとも約 0.8mm程度の厚さまでは残留応力の緩和が認められ、Si_3N_4中の最大主応力は低減した。しかし、試料径が増加するに伴い残留応力が上昇することおよびインサート層厚がかなり大きくなると残留応力は逆に上昇することから、大径の試料においては、インサート層による残留応力緩和効果には限界があることもわかった。

（4）大径のSi_3N_4とCr－Mo鋼の接合継手を対象とし、低熱膨張金属としてWを中間層に用いて、Si_3N_4中の最大主応力に及ぼす試料径および低熱膨張金属層厚の影響について調査した。その結果、いずれの試料径においても低熱膨張金属層の厚さを大きくすると、接合体中の引張残留応力の高い場所がSi_3N_4中から低熱膨張金属層中へ移行し、Si_3N_4中の最大主応力は低下した。また、試料径が大きくなるとSi_3N_4中の最大主応力はかなり増加するが、低熱膨張金属層の厚さを約15mm以上の範囲にまで増加させると最大主応力は100MPa程度のかなり低いレベルにまで低減した。

（5）残留応力解析結果によると、Si_3N_4と金属接合用インサート金属としては、接合後のインサート層ができるだけ軟らかくなるものを選定し、インサート層厚を制御することにより、インサート金属そのものに残留応力の低減効果を持たせることが可能であると考えられた。

付録３Ａ　有限要素分割例

解析に用いた有限要素分割の一例をFig. 3A.1 ～Fig. 3A.3 に示す。Fig. 3A.1 は試料径が10mmでインサート層厚が 0.4mm、Fig. 3A.2 は試料径が20mmでインサート層厚が 0.8mmの 1/2モデルについて示したものである。また、Fig. 3A.3 は試料径が20mmの場合について、４mm厚の中間層を挿入し、それぞれ 0.4mm厚のインサート層を介して接合した 1/2モデルについて示したものである。いずれの場合も最小要素の大きさは、 0.1× 0.5mm一

定であり、エッジ部近傍の要素分割方法は同一である。解析は軸対称問題として取扱っているため、z軸に対して対称である。そのため、z軸上のすべての節点のr方向変位を固定した。有限要素法は共役傾斜法により計算したため、z方向の剛体変位をある一点で固定しないと計算の収束が悪くなる。そこで、これらのモデルに関しては、実際の接合状態を考慮し、金属底面の中心点のz方向変位を拘束した。

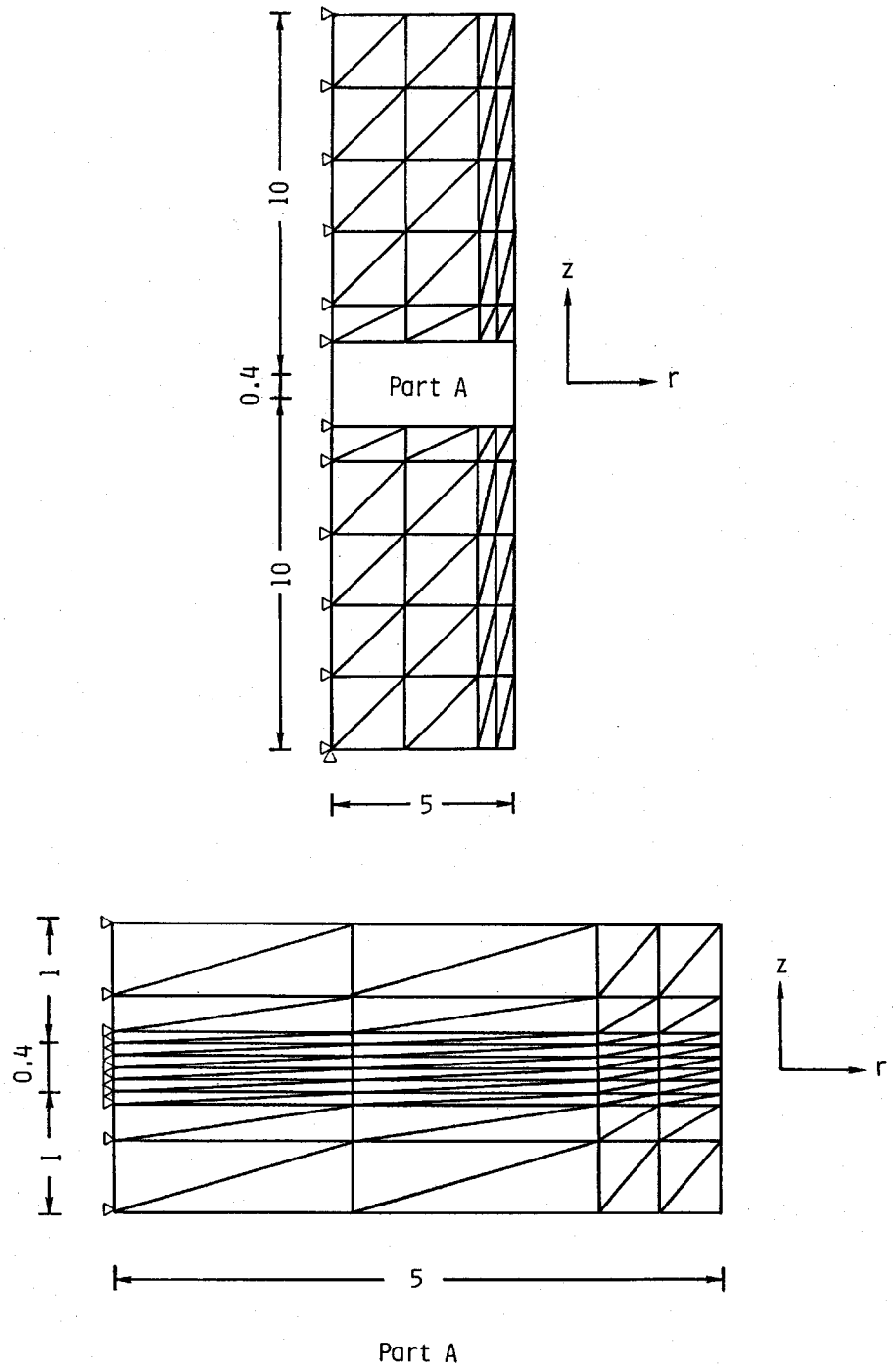


Fig.3A.1 Mesh division in FEM analysis for 10mm diameter specimen with 0.4mm thickness insert layer

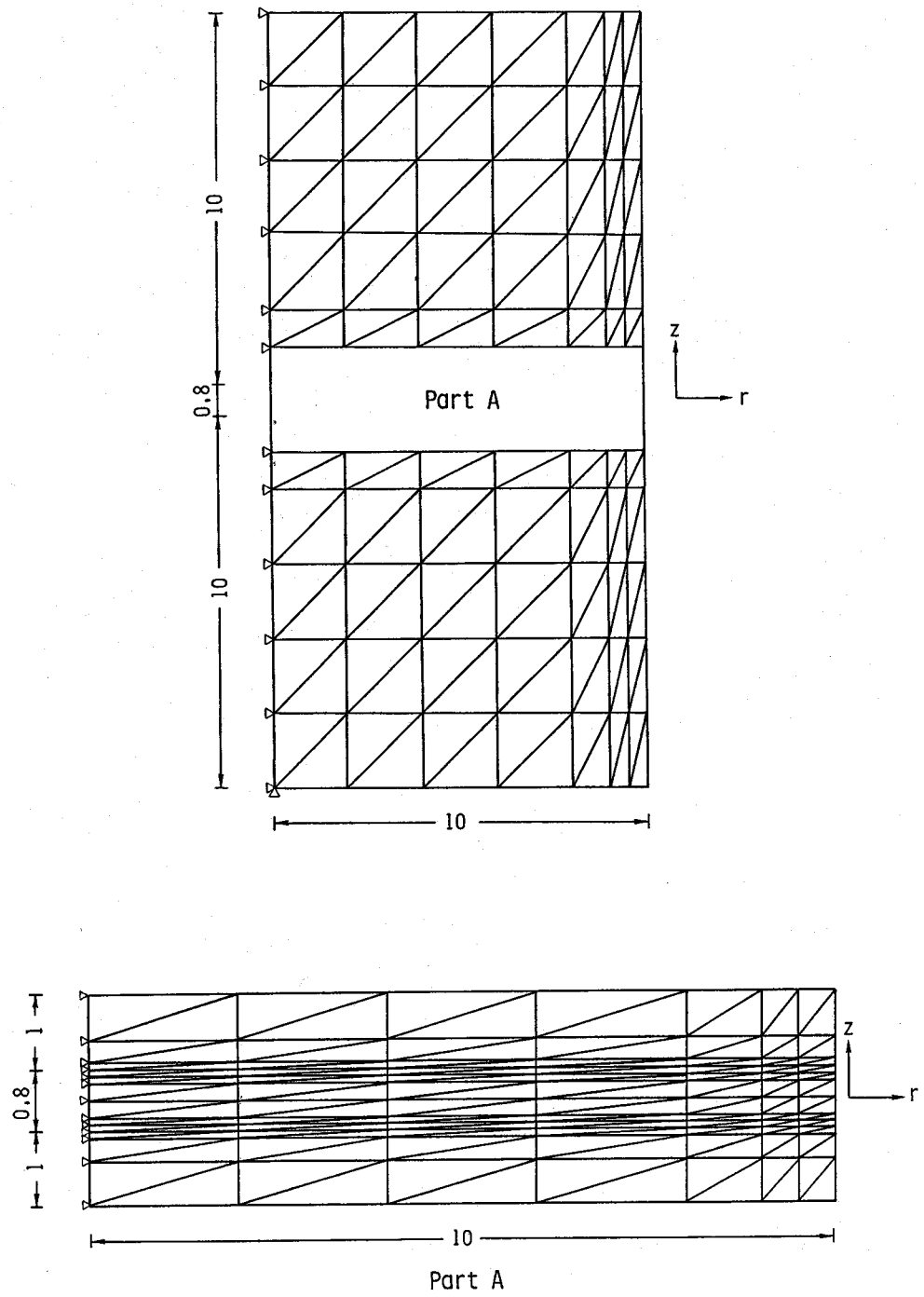


Fig.3A.2 Mesh division in FEM analysis for 20mm diameter specimen with 0.8mm thickness insert layer

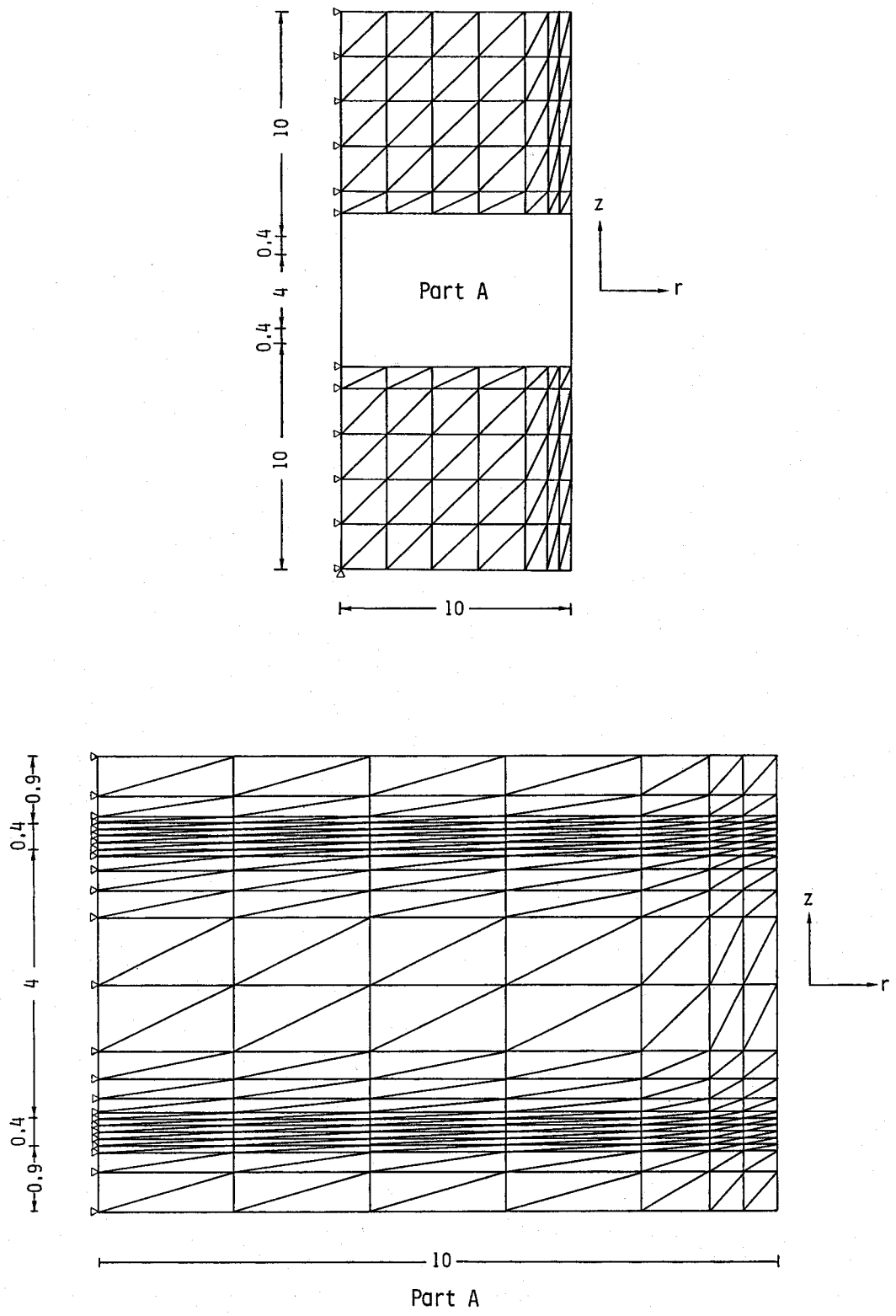


Fig.3A.3 Mesh division in FEM analysis for 20mm diameter specimen with 4mm thickness interlayer and double 0.4mm thickness insert layers

第４章　Si_3N_4 と金属の接合用インサート金属および接合条件の選定

４．１　緒言

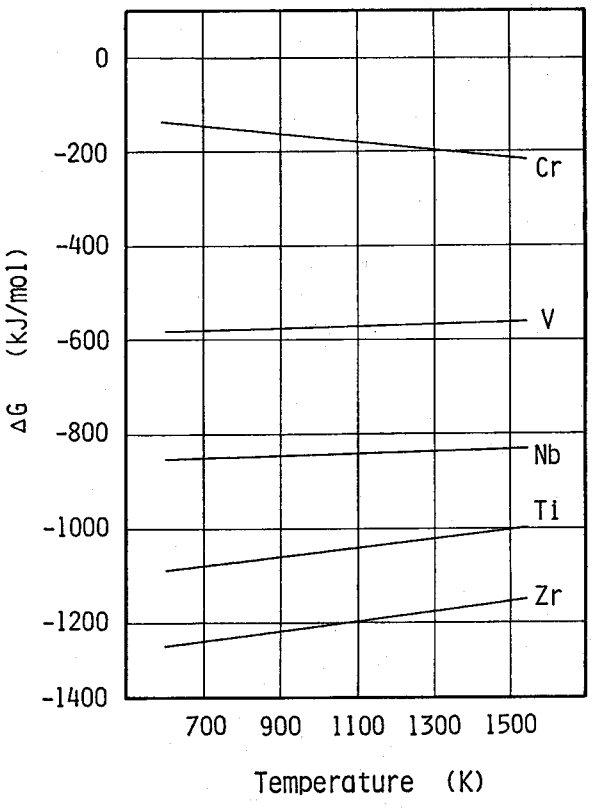
本研究は、比較的簡便な接合方法であるにもかかわらず、良好な接合継手特性を得ることができる活性金属法とソフトメタル法の概念を複合・拡張し、Si_3N_4 と金属の高性能な接合が行なえるインサート金属および接合技術の開発を行なうとともに、その接合現象および接合機構の解明を主たる目的としたものである。本章では、その第一段階として Si_3N_4 と金属接合用のインサート金属の開発および良好な接合継手が得られる接合条件の選定を行なった。最初に第３章までに得られた結果を考慮して、接合部に熱応力緩和層を *in situ* で形成させることが期待できるインサート金属候補材としてＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉおよびＺｒなどのⅣａ、ＶａおよびⅥａ族元素を含むＣｕ基二元合金を選定した。これらのインサート金属候補材を用いた Si_3N_4 と金属の接合結果から、良好な接合が可能なインサート金属組成を開発した。次に、本接合における接合欠陥の発生に対して検討を加えた後、Si_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす接合条件の影響を調査し、良好な接合強さが得られる接合条件を選定した。

４．２　インサート金属の具備すべき条件

材料学的な立場から、Si_3N_4 と金属の接合用インサート金属に要求される性質としては、①Si_3N_4 との反応性が良好であること、②高温強さが良好であること、③極端に融点が高くないこと、④加工性が良好で取扱いが容易であること、などが考えられる。この中でも接合に関しては①が最も重要であると考えられることから、Si_3N_4 と各種金属の反応の自由エネルギー変化を調査した。Fig. 4.1[208] はその結果を示したものである。活性金属法[25),26)] として用いられているⅣａ族元素のＴｉおよびＺｒの他に、ＶａおよびⅥａ族元素のＶ、ＮｂおよびＣｒなども Si_3N_4 と反応する可能性があることがわかる。そこで、本研究ではインサート金属の開発にあたって活性金属法の概念を拡張し、ⅣａのみならずＶａ、Ⅵａ族元素と熱応力の緩和効果を狙いＣｕを組合せた合金を検討の対象とした。ＶａおよびⅥａ族元素はⅣａ族元素に比べＯもしくはＮなどの元素との反応性が低いことから、本研究ではこれらの元素を含むインサート金属を用いたセラミックスと金属の接合法を「弱活性金属法」と呼ぶことにする。

Si_3N_4 と金属の接合においても、熱応力の発生は接合の大きな問題点のひとつであり、熱応力の緩和は必要不可欠であるといえる。前章で述べたように、軟質層を接合部に挿入することにより、残留応力はかなり低減することがわかる。この方法はソフトメタル法[156),157)] に代表される方法であるが、固相の軟質金属を使用することから、接合継手の高温強さがあまり良好でなく、接合操作が煩雑になる欠点を有している。そこで、本研究では接合部に熱応力緩和層を *in situ* で形成させることを目標とし、接合用インサート金属を開発することにした。したがって、インサート金属組成としては、Si_3N_4 との界面反応による合金元素の消費を考慮しても、Ｃｕに対する合金元素の添加量をなるべく低く抑えることが有利である。また、接合に用いるインサート金属は施工上の問題より融

点が極端に高くないものが望まれる。そこで、最高加熱温度を1600K程度に設定し、この条件で接合が可能であるインサート金属組成を選定した。これらの具備すべき条件を満足するものとして、Fig. 4.2[209]に示す平衡状態図よりインサート金属組成はCu－Cr、Cu－NbおよびCu－V合金ではそれぞれ1～5 mass%程度のCr、NbおよびVを含むものとし、Cu－TiおよびCu－Zr合金では数 mass%～50mass%のTiおよびZrを含む合金を比較検討の対象とした。以下、これらのインサート金属候補材のSi_3N_4と金属の接合性について調査した。



$Si_3N_4 + 9Ti = Ti_5Si_3 + 4TiN$
$Si_3N_4 + 10Zr = 3Zr_2Si + 4ZrN$
$Si_3N_4 + 17Cr = 3Cr_3Si + 4Cr_2N$
$Si_3N_4 + 13Nb = Nb_5Si + 4Nb_2N$
$Si_3N_4 + 9V = V_5Si_3 + 4VN$

Fig.4.1 Free energy-temperature diagram of the solid state reaction between Si_3N_4 and each metal

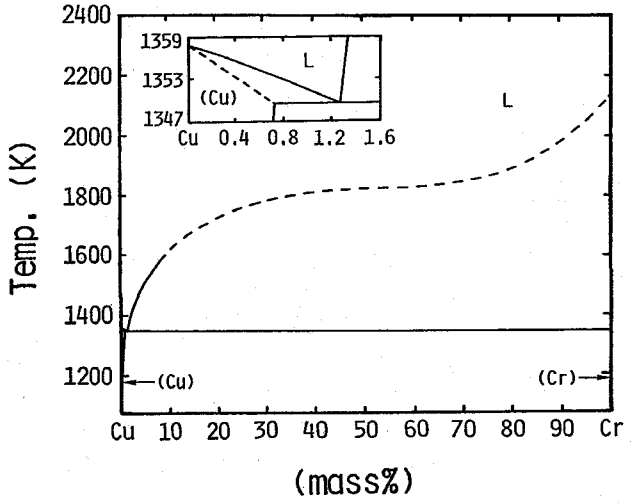
4．3　供試材料および実験方法

4．3．1　供試材料

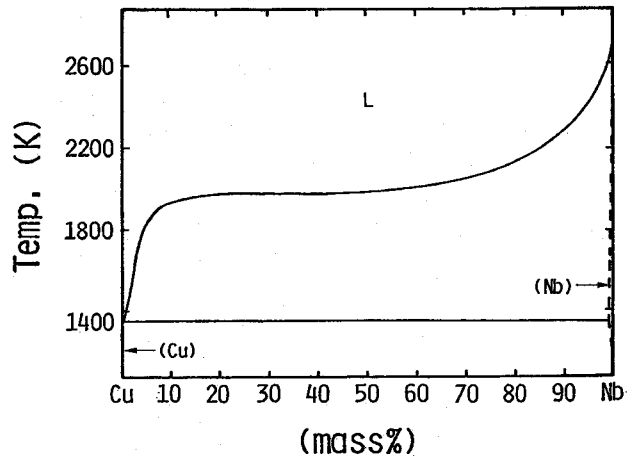
実験に使用したSi_3N_4は真空中で無加圧焼結によって製作された市販のものである。その化学組成は公表されていないが、一般のSi_3N_4同様Al_2O_3およびY_2O_3を焼結助剤として数 mass%含んでいるものである。Si_3N_4の諸性質をTable 4.1 に示す。被接合金属としては高融点金属のW、Mo、TaおよびNb（純度99%以上）、実用鋼としてCr－Mo鋼のSCM435を用いた。高融点金属の諸性質をTable 4.2 に、SCM435の化学組成および機械的性質をTable 4.3 に示す。これらの試料の形状は、いずれも10mm$^{\phi}$×10mm$^{\ell}$の円柱状である。また、インサート金属としては前述のCr、NbあるいはVを1～5 mass%、Tiあるいは Zrを数 mass%～ 50mass%含むCu基二元合金を用いた。

4．3．2　実験方法

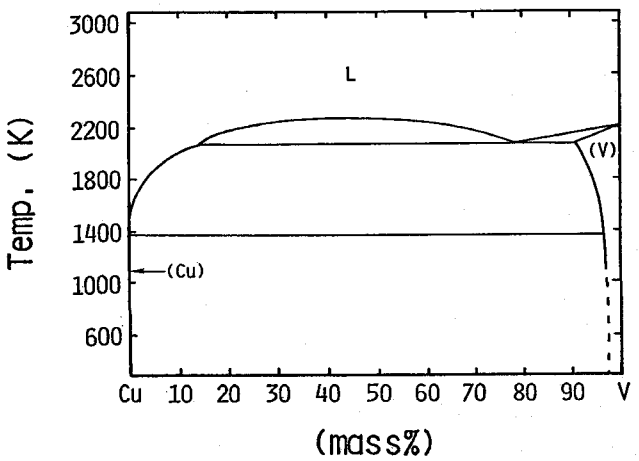
Si_3N_4と金属の接合はFig. 4.3に示す真空炉を用いて6.5mPaの真空中で実施した。接合に際しては、1組の接合材を目違いを防ぐためFig. 4.4に示すようにアルミナカップ内に入れ、その上から約20gの重りを載せ真空炉内で加熱した。接合に先立ち接合材はその接合面をエメリー紙#800まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄を行なった。インサート金属は所定の組成のものを高周波誘導加熱装置（Ar中）により溶製した。



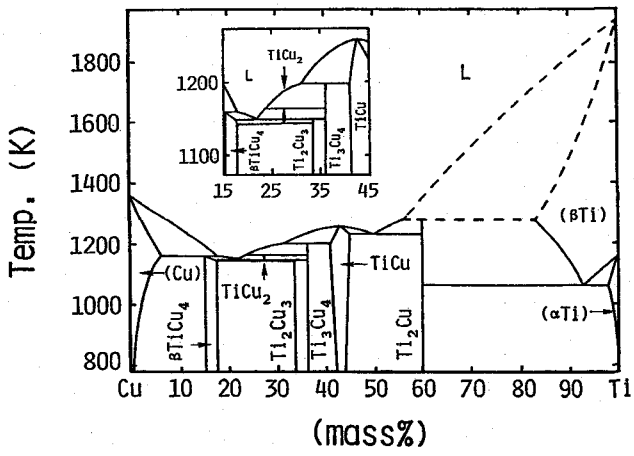
(a)



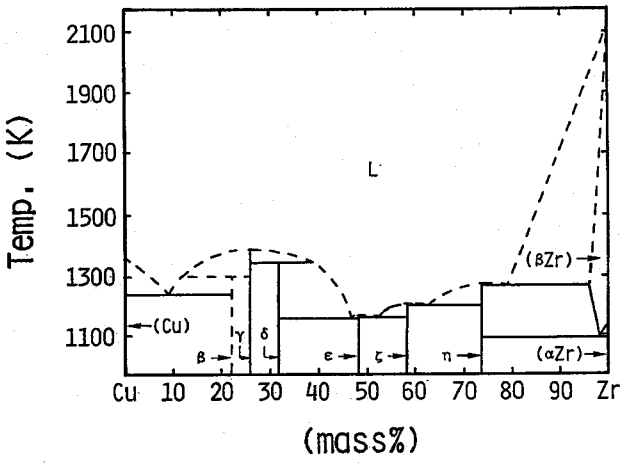
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig.4.2 Phase diagrams of Cu binary alloys
(a) Cu-Cr (b) Cu-Nb (c) Cu-V
(d) Cu-Ti (e) Cu-Zr

Table 4.1 Physical and mechanical properties of Si_3N_4

Tensile strength (MPa)	Bending strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6}$/K 313-1073K)
360	600	300	0.27	3.2

Table 4.2 Physical and mechanical properties of refractory metals

Material	Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6}$/K at 293K)	Tensile strength (MPa at 293K)	Young's modulus (GPa at 293K)	Poisson's ratio
W	4.6	980	412	0.29
Mo	4.9	833	323	0.38
Nb	7.31	461	103*	0.39
Ta	6.5	324	186	0.35

* at 298K

Table 4.3 Chemical compositions and mechanical properties of SCM435

Chemical compositions (mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
0.33	0.24	0.68	0.013	0.011	0.95	0.17	Bal.

Mechanical properties		
Yield stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
≥785	≥932	≥15

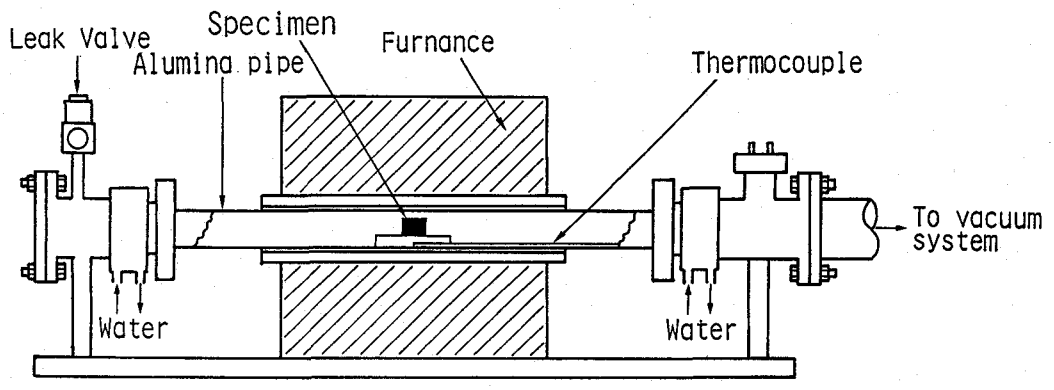


Fig.4.3 Schematic diagram of the vacuum furnace for bonding

接合試料はFig. 4.5に示す熱サイクルにより接合した。接合条件はＣｕ－Ｃｒ、Ｃｕ－ＮｂおよびＣｕ－Ｖインサート金属を用いた場合、接合温度×保持時間を1473～1623Ｋ×0～ 3.6ksとし、Ｃｕ－ＴｉおよびＣｕ－Ｚｒインサート金属を用いた場合はそれぞれ1323～1423Ｋおよび1373～1473Ｋ×0～ 3.6ksとした。また、一部の接合では接合後の残留インサート層の幅を一定に保つため、 0.2～ 0.4mm$^{\phi}$のＷスペーサを使用した。インサート金属の形状については直径は接合体と同じとし、厚さはスペーサを使用しない場合には約 0.8mmおよびスペーサを使用する場合にはスペーサ厚＋ 0.2mmとした。

接合強さはFig. 4.6に示す治具を用いてせん断引張試験により評価した。なお、引張速度は 4.2×10^{-4} m/sとした。

４．４　接合用インサート金属の選定

４．４．１　Si_3N_4とWの接合強さに及ぼすインサート金属組成の影響

各種Ｃｕ基インサート金属を用いて、Si_3N_4とＷをスペーサを用いないで接合した場合の接合強さに及ぼすインサート金属組成の影響を検討した結果をFig. 4.7に示す。Ｃｕ－Ｔｉを除くいずれのインサート金属においても接合強さはＣｒ、Ｎｂ、ＶおよびＺｒの含有量の増加に伴い一度増加した後、再び減少する。Ｃｕ－Ｔｉインサート金属ではＴｉ含有量が増加すると接合強さは増加するが、6 mass%以上では接合継手中に割れの発生が認められた。また、いずれのインサート金属においても最高接合強さの得られたインサート金属組成では、接合部には接合欠陥の発生もほとんど認められず良好な接合継手となっていた。これらのことを考慮し、以下の検討においては、インサート金属として各系においてそれぞれ最高接合強さが得られたＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒ（いずれも mass%）を用いることにした。

４．４．２　接合欠陥発生に関する検討

本研究で採用した真空ろう付法による接合では接合欠陥として、特にボイドの発生が危惧される。ボイドの発生は接合強さに重大な影響を与え、接合強さの低下を引き起こすことはよく知られている[57]。本研究で用いたインサート金属についても、接合欠陥の発生状況を把握することは、セラミックスと金属の接合性を評価する上で重要な事項のひとつであるといえる。そこで、本接合法におけるＣｕ基インサート金属を用いた場合のSi_3N_4と金属接合部におけるボイドの発生現象について調査した。 0.2mm$^{\phi}$のＷスペーサを用いて接合した試料を接合部に平行に切断後、インサート層厚中央部まで研磨し、その研磨面上に占めるボイド部の面積率をボイド率とした。

（１）接合欠陥発生に及ぼす接合条件の影響

Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属について、接合前のインサート金属厚を変化させボイド率を測定した。Fig. 4.8はその結果を示したものである。図中の曲線は各インサート金属厚の場合のボイドが発生しない臨界の接合条件を示したものであり、各曲線より高温長時間側の接合条件においてボイドの発生が認められた。インサート金属量を少なくするとボイドが発生する臨界の接合条件は低温短時間側に移動する。特に、スペーサを用いない接合に通常使用する 0.8mm厚のインサート金属の場合では、1573Ｋ× 3.6ksの接合条件にお

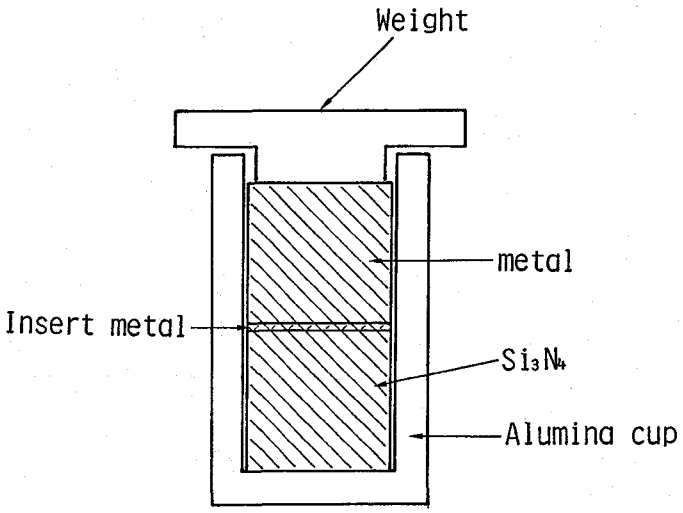


Fig.4.4 Configuration of the specimen and insert metal in bonding

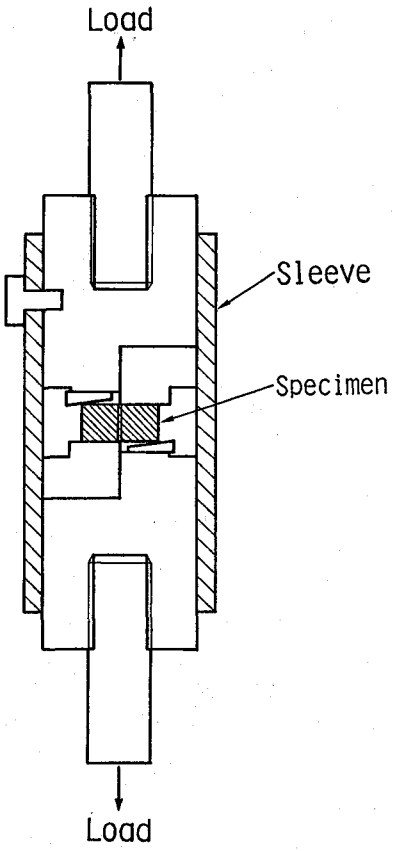


Fig.4.6 Jig used for tensile shear test

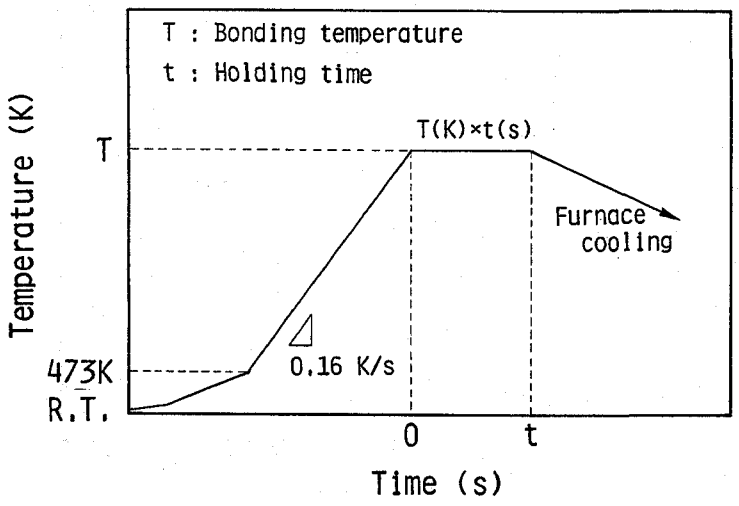


Fig.4.5 Thermal cycle pattern in bonding

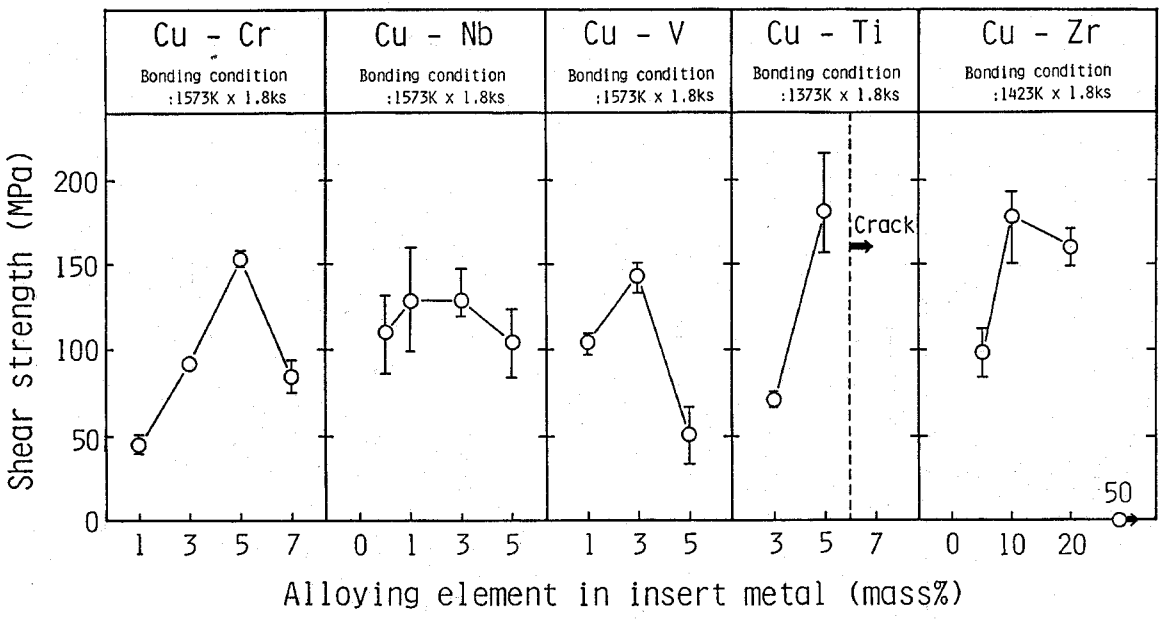


Fig.4.7 Shear strength of Si_3N_4-W joints bonded using Cu-base binary alloys as the insert metal

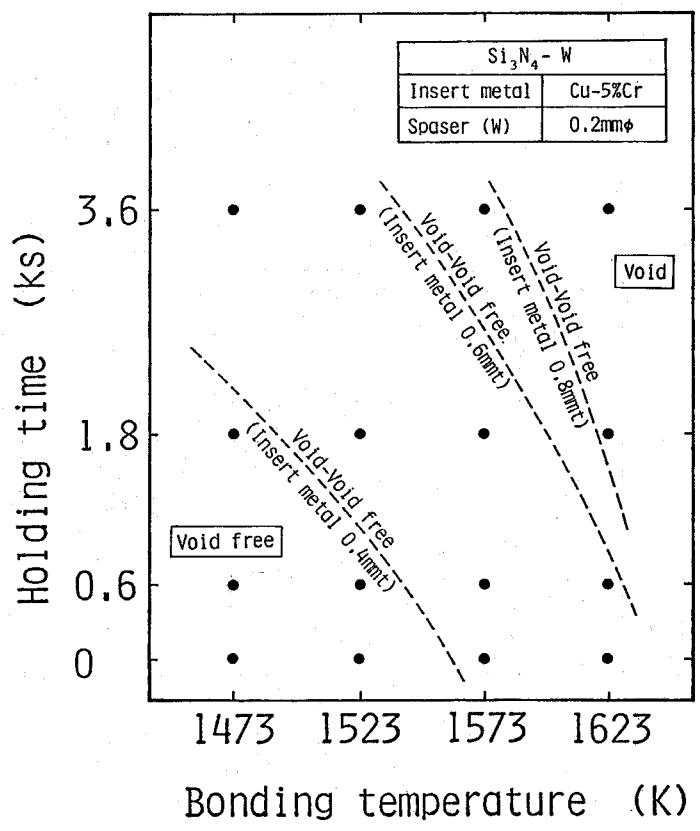


Fig.4.8 Effect of the insert metal thickness on formation of void in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

いてもボイドが発生しないのに対して、インサート金属厚さを 0.4mmとするとボイドの発生は著しく顕著になることがわかる。次に、Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いて、ボイド発生の傾向が最も顕著と予想されるインサート金属厚を 0.4mmに減少させた場合について、接合温度および保持時間をそれぞれ変化させて接合した場合のボイド率の測定結果をFig. 4.9に示す。本実験の接合条件範囲においては、Ｃｕ－３％Ｖインサート金属を除き他のインサート金属ではいずれもボイドの発生が認められた。Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属ではボイドの発生が顕著であるのに対して、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いた場合、ボイドの発生はわずかな量となっている。また、いずれのインサート金属においても低温短時間側の接合条件ではボイドが発生せず、高温長時間側の接合条件においてボイドの発生が著しくなる傾向が認められる。

（２）接合欠陥の様相

Ｃｕ－Ｖを除く他のインサート金属を用いた接合部に発生したボイドの微視的様相を観察した一例をFig. 4.10 に示す。いずれのインサート金属のボイドもその様相は非常に類似しており、その様相の差から大きく２つのタイプに分類することができる。タイプⅠはいずれのインサート金属においても認められ、ボイド内面がなめらかで液滴状の様相となっており、比較的大きいボイドである。タイプⅡはＣｕ－ＴｉおよびＣｕ－Ｚｒインサート金属においてのみ若干認められ、比較的微小なボイドである。タイプⅠのボイドについてみると、いずれのインサート金属においてもボイド内面の組織は接合前のSi_3N_4あるいはWの組織とは明らかに異なっている。Fig. 4.11 に示すＥＤＸ分析によると、液滴状の様相を呈する部分はほとんどＣｕのみが認められた。さらに、ボイド断面を観察したところFig. 4.12 に示すように、Si_3N_4側の内面には反応層の形成が認められ、W側の内面はインサート金属の薄層が存在している。一方、タイプⅡのボイドについてみると、ボイド断面はFig. 4.13 に示すように非常に複雑な形状を呈するか、あるいは比較的微小

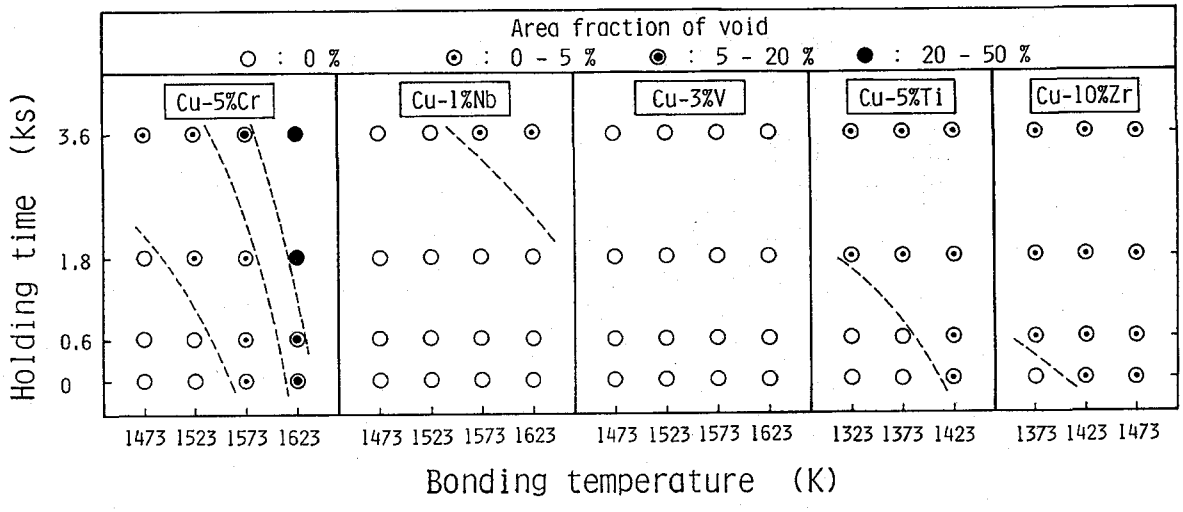
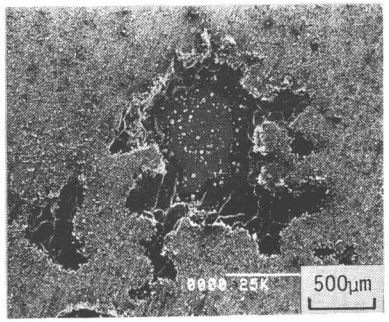
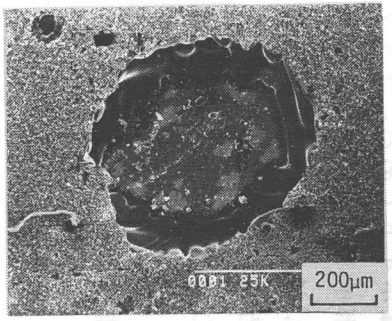
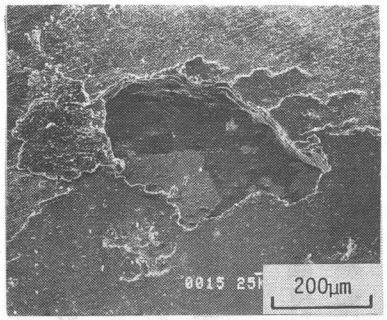
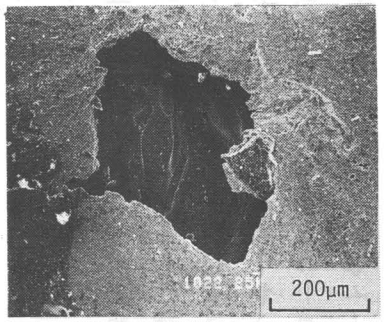
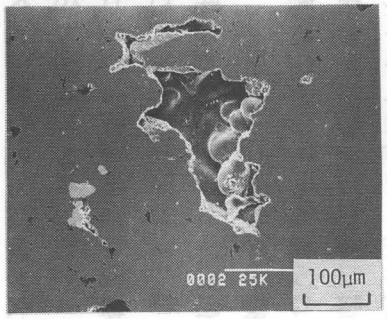
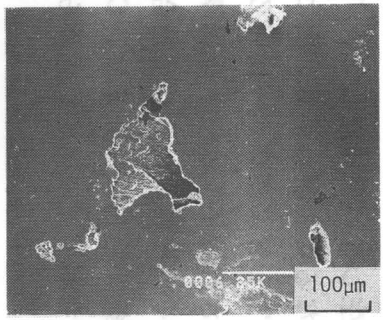


Fig.4.9 Area fraction of the void in Si_3N_4-W joints bonded using Cu-base insert metals

Insert metal	Cu-5%Cr	Cu-1%Nb	Cu-5%Ti	Cu-10%Zr
Type I	 (1573K x 1.8ks)	 (1623K x 3.6ks)	 (1423K x 1.8ks)	 (1473K x 1.8ks)
Type II	——	——	 (1423K x 1.8ks)	 (1423K x 0.6ks)

( ) : Bonding conditions

Fig.4.10 Microphotographs of voids in Si_3N_4-W joints bonded using Cu-5%Cr, Cu-1%Nb, Cu-5%Ti and Cu-10%Zr insert metals

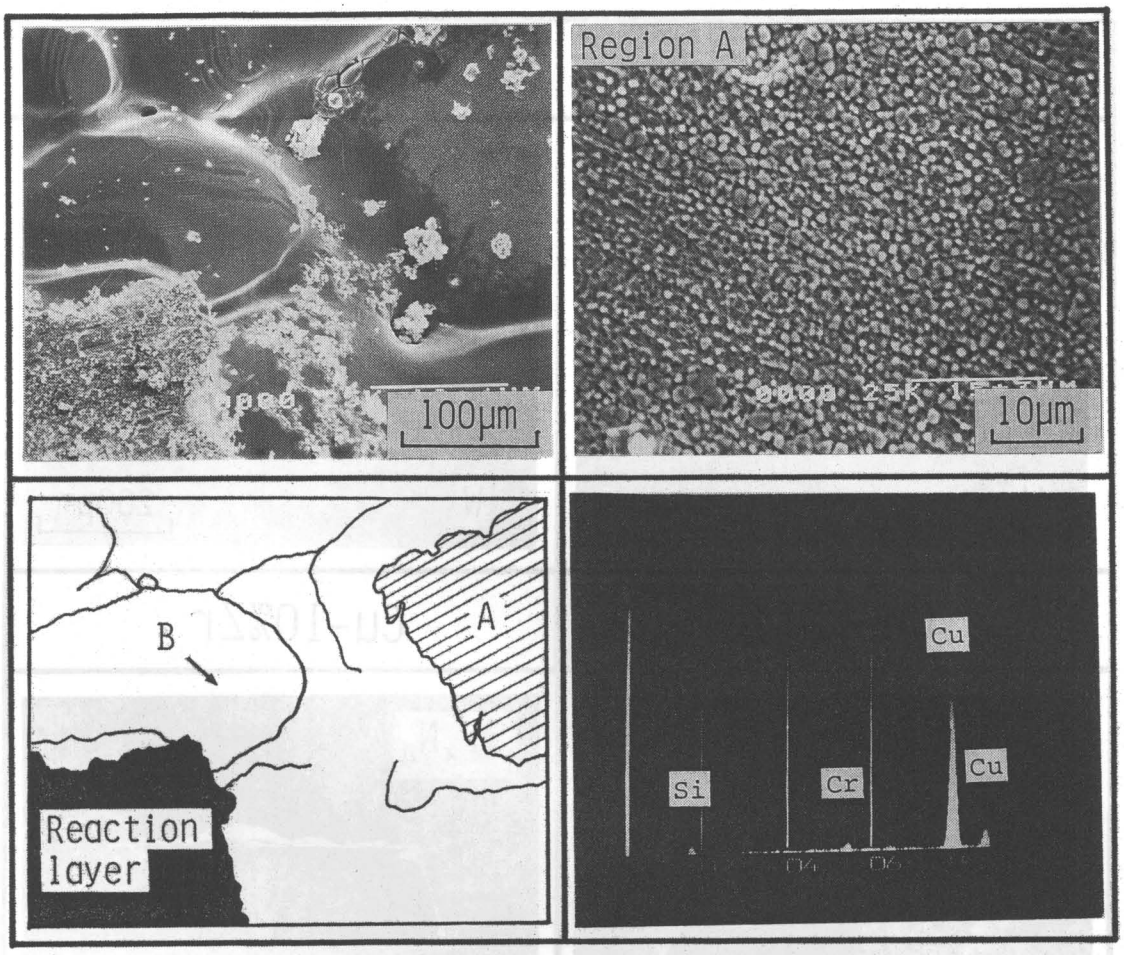


Fig.4.11 EDX analysis pattern and microphotographs of the void surface in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

なボイドとなっている。Si_3N_4 側の界面では反応層が十分形成しており、タイプⅡのボイドはインサート層より内部に発生していることがわかる。

（3）接合欠陥発生原因に関する考察

本研究で用いたCu基インサート金属ではボイドの発生状況および様相はいずれもよく類似しており、ボイド発生原因には何らかの共通点があるものと想像される。一般にセラミックスのみならず金属の真空ろう付においては、接合条件が高温長時間すぎるとろう材の流出や蒸発などのため、接合界面において欠落（ろう切れ）現象が生じることが知られている[210]。これらのことを考慮すると、本研究で発生したボイドのうちタイプⅠのボイドは接合時におけるインサート金属の流出あるいは蒸発に伴うろう切れにより発生したことが考えられる。一方、タイプⅡのボイドについてはその詳細は不明であるが、比較的低接合温度のインサート金属においてのみ発生することを考慮すると、接合時においてインサート金属が十分充填しなかったことが発生原因のひとつであることが考えられる。しかしながら、これらのボイドの発生には多くの因子が影響していることが考えられ、ボイド

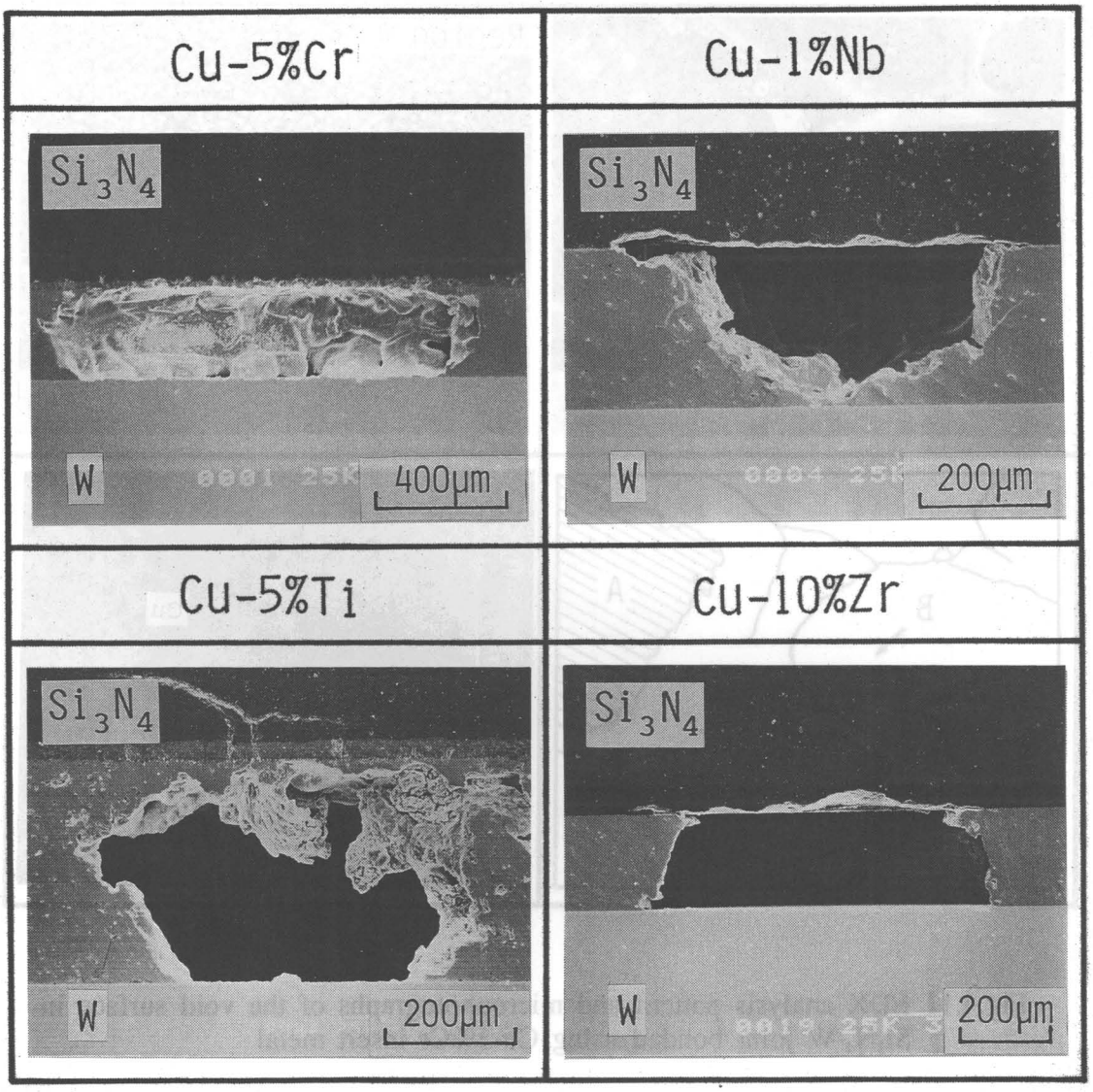


Fig.4.12 Microphotographs of the surface perpendicular to void(Type I) in Si_3N_4-W joints

発生原因の詳細は今後の検討課題となると考えられる。

4．5 Si_3N_4と金属の接合結果

4．5．1 Si_3N_4とWの接合強さに及ぼす接合条件の影響

Cu－5%Cr、Cu－1%NbおよびCu－3%Vインサート金属を用いて、良好な接合強さが得られる接合温度および保持時間の選定を行なった。Fig. 4.14 ～Fig. 4.16はそれぞれCu－5%Cr、Cu－1%NbおよびCu－3%Vインサート金属を用いスペーサを使用しないで接合した場合の接合強さに及ぼす接合温度および保持時間の影響を示したものである。いずれのインサート金属においても、1523～1573K× 1.8ksの接合条件で最大接合強さが得られ、その値も 140～150MPaでほぼ同一レベルであり、接合欠陥も

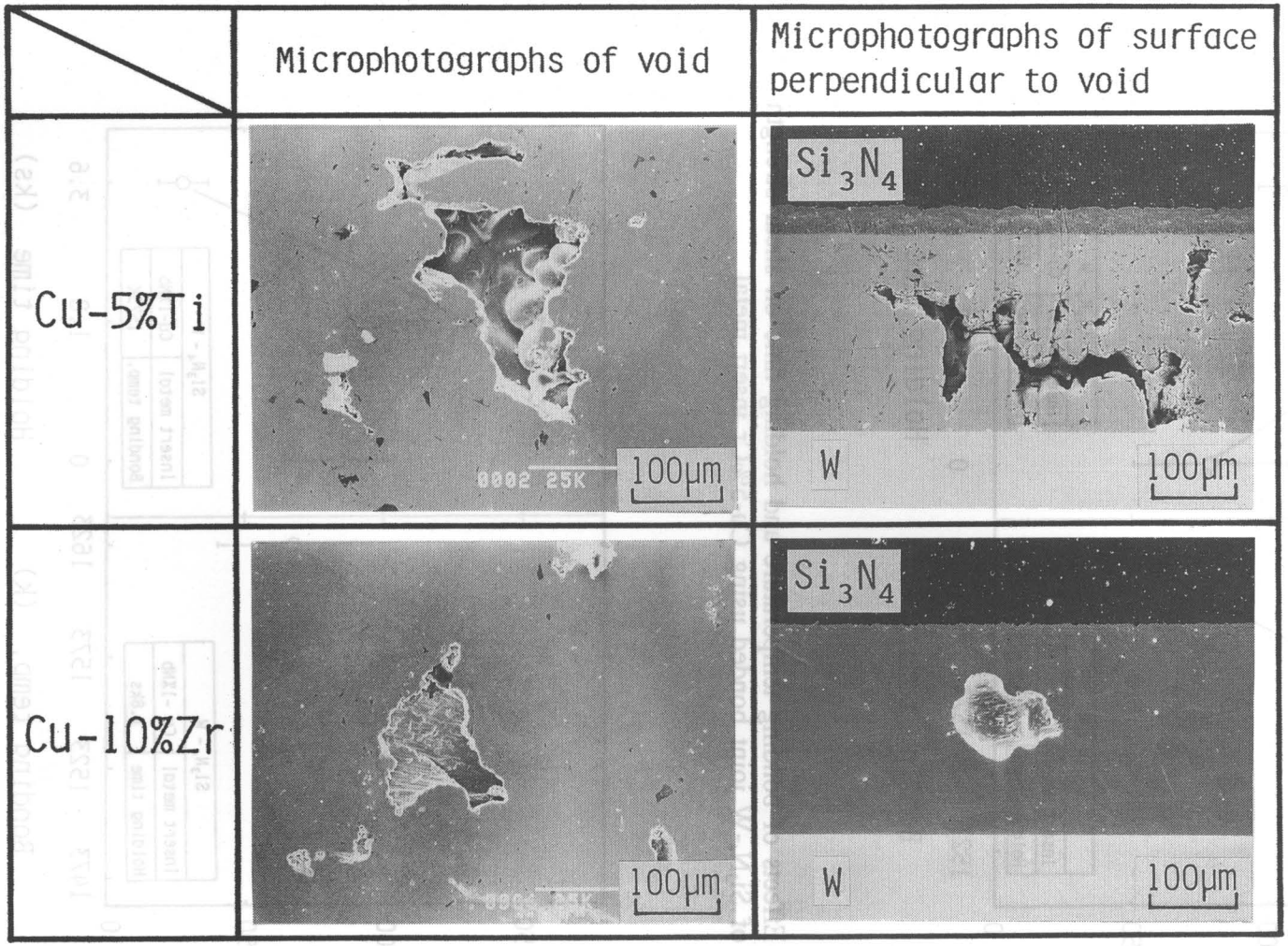


Fig.4.13 Microphotographs of the surface perpendicular to void(Type II) in Si_3N_4-W joints

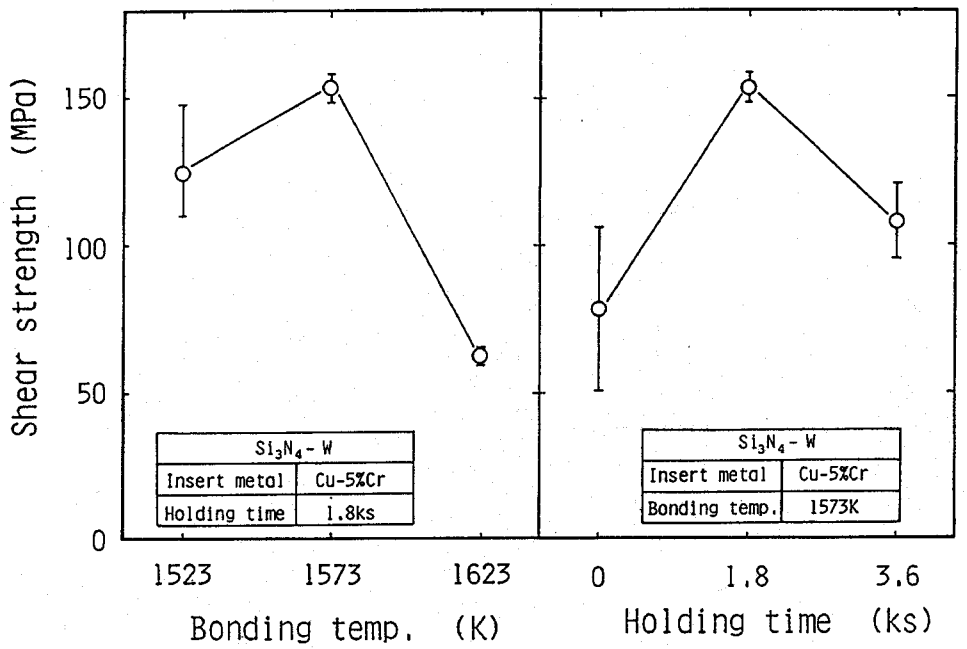


Fig.4.14 Effects of bonding temperature and holding time on shear strength of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

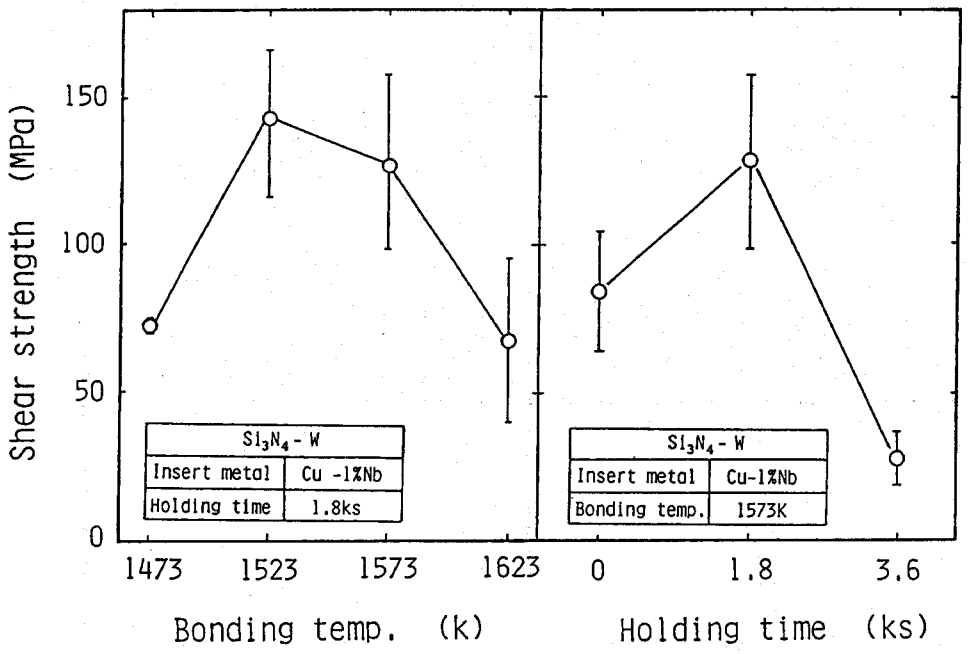


Fig.4.15 Effects of bonding temperature and holding time on shear strength of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

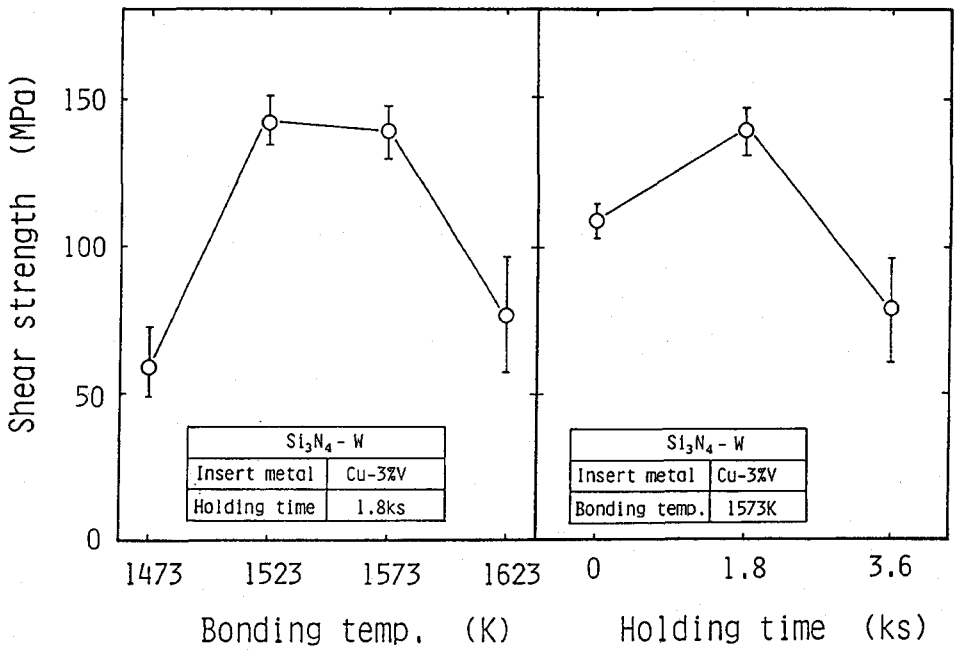


Fig.4.16 Effects of bonding temperature and holding time on shear strength of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-3%V insert metal

認められなかった。また、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用い、スペーサを使用して同様に接合した場合の接合強さをそれぞれFig. 4.17 およびFig. 4.18 に示す。接合に用いたインサート金属厚が 0.4mmと少ないため、これらの接合部にはわずかながらボイドが認められたが、それぞれ1373Ｋ× 1.8ksおよび1423Ｋ× 1.8ksの接合条件で最大接合強さ約180MPaが得られ、弱活性金属法よりやや高い値を示した。以下、各インサート金属においてほぼ最大接合強さが得られる接合条件（Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では1573Ｋ× 1.8ks、Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属では、1373Ｋ× 1.8ksおよびＣｕ－１０％Ｚｒインサート金属では1423Ｋ× 1.8ks）を最適接合条件と呼ぶことにする。

４．５．２　Si_3N_4 と各種金属の接合強さ

Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて、保持時間を 1.8ks一定とし、接合温度を変化させてSi_3N_4とＭｏを接合した。Fig. 4.19 はその接合強さを示したものである。接合温度が1573Ｋで接合強さは最大となり、140MPa程度の良好な値を示した。次に、1573Ｋ× 1.8ksの最適接合条件でSi_3N_4と高融点金属（Ｗ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｍｂ）を接合し、その接合強さを測定した。接合強さはFig. 4.20 に示すようにＷ＞Ｍｏ＞Ｔａ＞Ｎｂの順に小さくなるが、Ｎｂとの接合においても約 60MPa程度の接合強さを示している。一方、３．４．１によると、Si_3N_4と高融点金属（Ｗ、Ｍｏ、ＴａおよびＮｂ）を接合した場合の接合継手中の残留応力は、Ｗ＜Ｍｏ＜Ｔａ＜Ｎｂの順に大きくなることが示されている。残留応力が接合強さ（せん断強さ）に及ぼす影響は定量的には明らかではないが、

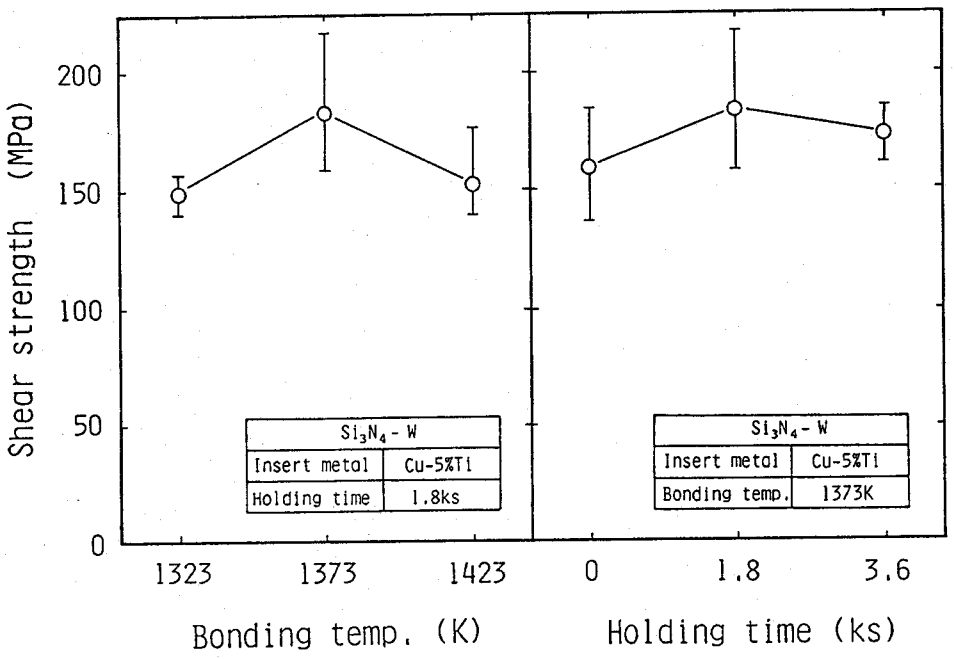


Fig.4.17 Effects of bonding temperature and holding time on shear strength of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

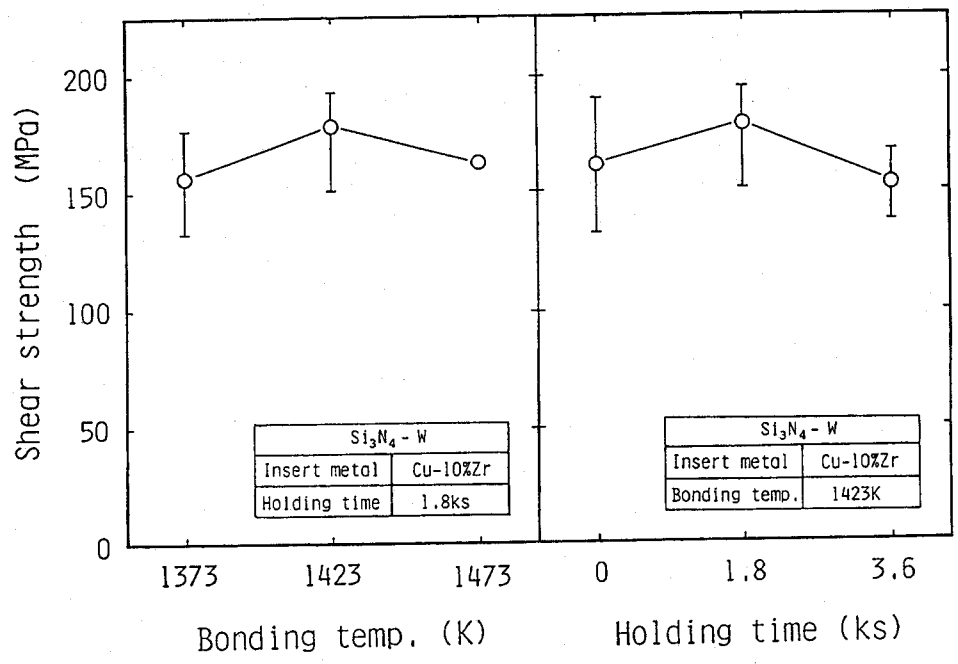


Fig.4.18 Effects of bonding temperature and holding time on shear strength of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

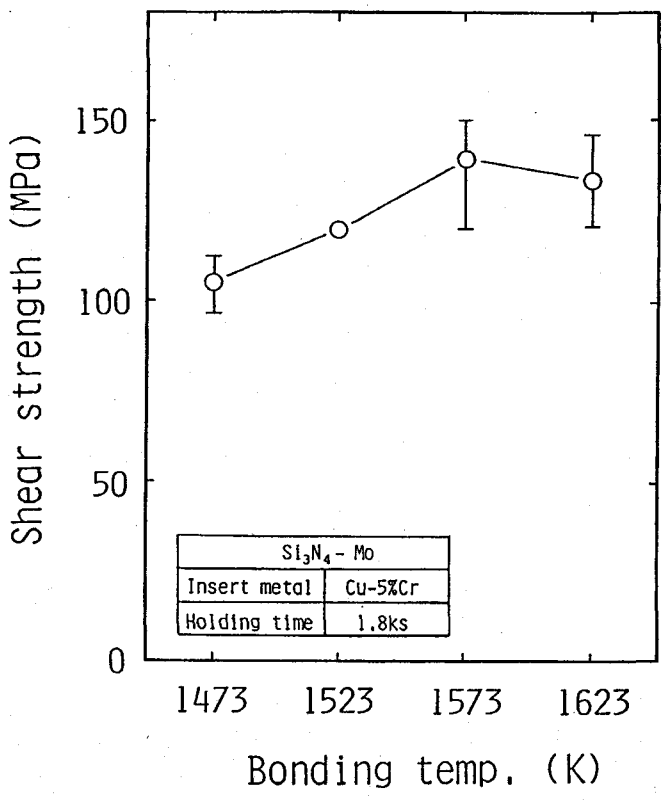


Fig.4.19 Effect of bonding temperature on shear strength of Si_3N_4-Mo joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

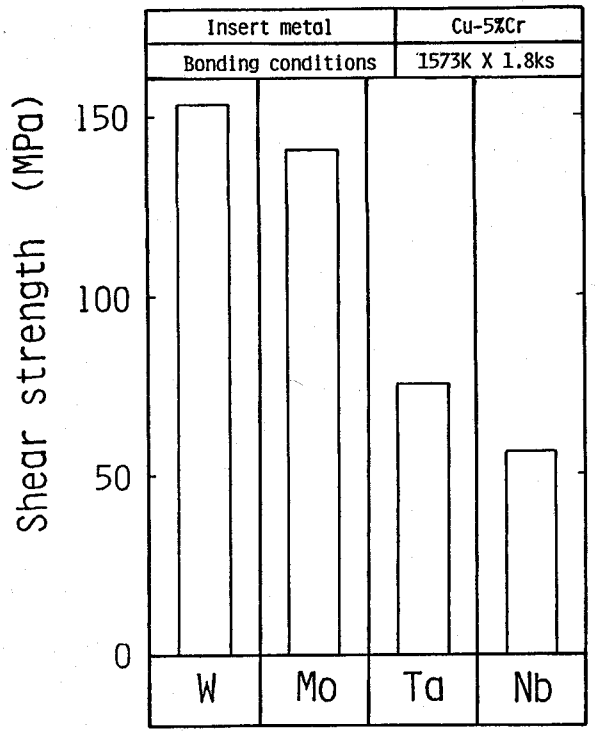


Fig.4.20 Shear strength of Si_3N_4-W, Mo, Ta and Nb joints using Cu-5%Cr insert metal

定性的には残留応力の増加に伴い接合強さは低下するものと考えられる。したがって、本接合継手においても、接合強さがW＞Mo＞Ta＞Nbの順に低下するのは、接合継手中の残留応力の上昇によるものであると推察され、この結果からも良好な接合継手を得るためには残留応力の制御が必要であることが窺える。

Cu－5%Crインサート金属を用いたSi_3N_4とSCM435の接合結果をFig. 4.21 に示す。接合においては 0.4mmϕのWスペーサを使用した。接合温度が1573K以上の場合には接合体に割れが発生したが、1523K× 0.6ksの接合条件において、接合強さは約100MPa程度となり、比較的良好な接合性を示している。

4．5．3　破断面の様相

Cu－5%Crインサート金属を用いて最適接合条件で接合したSi_3N_4とWの接合継手のせん断破断面の様相の一例をFig. 4.22 （a）～（f）に示す。破断面は図（a）および（b）に巨視的に示すごとく、様相の違いによりいくつかの領域に分割できる。これらの領域についてさらに詳細に観察すると、破断面上には図（c）に示す角ばったブロック状の組織を呈した、明らかにSi_3N_4で破断した部分、図（d）に示す平坦な面上に細かいブロック状の物質が密集した部分および図（e）に示す平坦な金属面に一方向の細かなキズが存在する部分の三つの領域が存在することがわかった。これらの領域のうち図（d）に示したブロック状の物質の表面はSi_3N_4中で破断した組織とよく類似しており、ブロック状の物質のほとんどは、次章以下で詳細を述べるが、接合界面に形成された反応層である。また、図（e）に示した一方向の細かなキズは、せん断試験時のすべりによりインサート層が塑性変形したため生じたものである。以上のことから、図（c）、

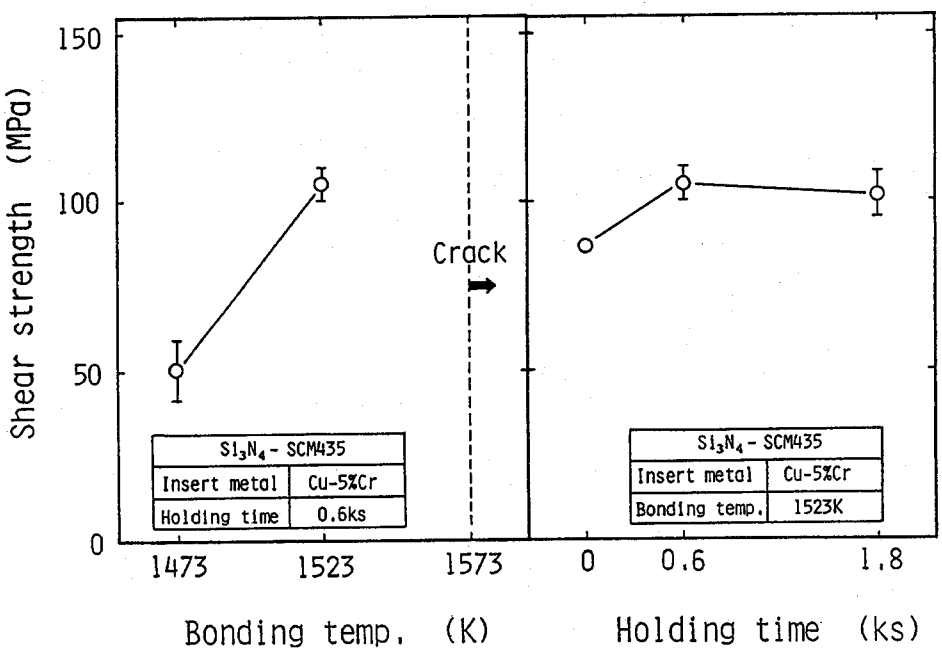


Fig.4.21 Effects of bonding temperature and holding time on shear strength of Si_3N_4-SCM435 joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

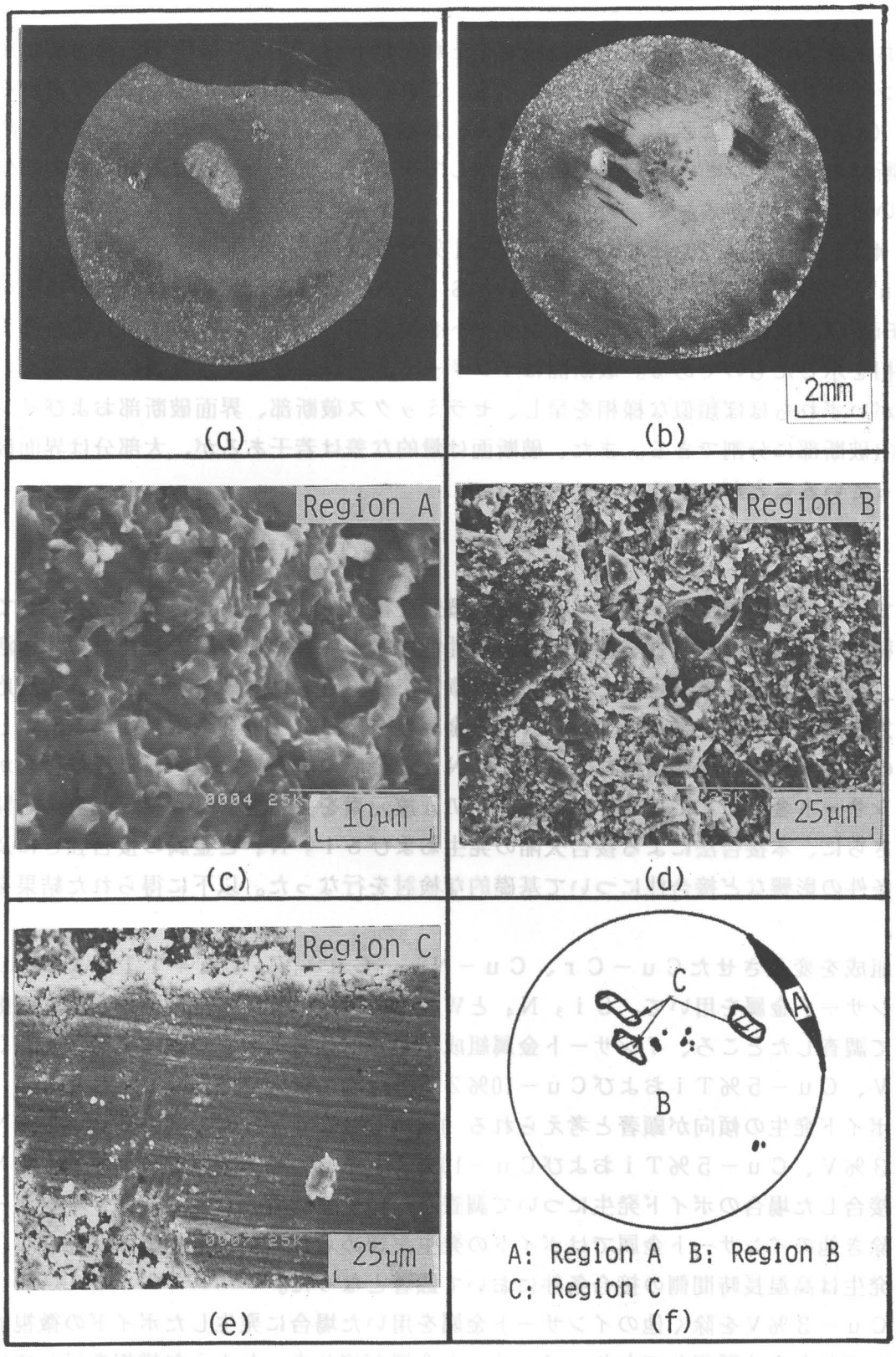


Fig.4.22 Macro and microphotographs of the fractured surface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal
(a) Macrophotograph of the fractured surface (Si_3N_4 side)
(b) Macrophotograph of the fractured surface (W side)
(c) Microphotograph of the surface fractured in Si_3N_4
(d) Microphotograph of the surface fractured near bonding interface
(e) Microphotograph of the surface fractured in insert metal
(f) Schematic illustration of the fractured surface

（d）および（e）に示される三つの領域をそれぞれセラミックス破断部、界面破断部およびインサート層内破断部と呼ぶことにする。これらの三つの領域が破断面上に占める状況を図（f）に模式的に示す。図中で領域A、BおよびCはそれぞれセラミックス破断部、界面破断部およびインサート層内破断部を示しているが、破断面は界面破断部が大部分を占めていることがわかる。

Fig. 4.23 ～Fig. 4.26 はそれぞれCu－1%Nb、Cu－3%V、Cu－5%TiおよびCu－10%Zrインサート金属を用いたSi_3N_4とW接合継手の破断面の様相を、また、Fig. 4.27 はCu－5%Crインサート金属を用いたSi_3N_4とMo接合継手の破断様相を示したものである。破断面はインサート金属および被接合金属により若干の差があるがいずれもほぼ類似な様相を呈し、セラミックス破断部、界面破断部およびインサート層内破断部に分割できる。また、破断面は量的な差は若干あるが、大部分は界面破断部となっていることがわかる。

4．6　結言

本章では、活性金属法とソフトメタル法の概念を複合・拡張し、接合部に*in situ*で熱応力緩和層を形成させることを特徴とした高性能なSi_3N_4と金属の接合方法「弱活性金属法」を開発することを目的とした。第3章までに得られた結果を考慮して界面反応、残留応力、融点などの立場からSi_3N_4と金属接合用インサート金属候補材を選定した。これらのインサート金属候補材によるSi_3N_4と金属の接合結果から、良好な接合が可能なインサート金属としてⅣa、ⅤaおよびⅥa族元素を少量含むCu基二元合金を開発した。さらに、本接合法による接合欠陥の発生およびSi_3N_4と金属の接合強さに及ぼす接合条件の影響など接合性について基礎的な検討を行なった。以下に得られた結果を要約する。

（1）組成を変化させたCu－Cr、Cu－Nb、Cu－V、Cu－TiおよびCu－Zrインサート金属を用いて、Si_3N_4とWの接合強さに及ぼす各合金元素濃度の影響について調査したところ、インサート金属組成がCu－5%Cr、Cu－1%Nb、Cu－3%V、Cu－5%TiおよびCu－10%Zrの場合に良好な接合性を示した。

（2）ボイド発生の傾向が顕著と考えられる 0.4mm厚のCu－5%Cr、Cu－1%Nb、Cu－3%V、Cu－5%TiおよびCu－10%Zrインサート金属を用いてSi_3N_4とWを接合した場合のボイド発生について調査した。その結果、Cu－3%Vインサート金属を除き他のインサート金属ではボイドの発生が認められる接合条件範囲が存在し、ボイドの発生は高温長時間側の接合条件において顕著となった。

（3）Cu－3%Vを除く他のインサート金属を用いた場合に発生したボイドの微視的様相は、いずれもよく類似しており、インサート金属が流れ去ったような様相を呈している。これらのボイドは接合時におけるインサート金属の流出あるいは蒸発に伴うろう切れにより発生したと推察された。

（4）Cu－5%Cr、Cu－1%Nb、Cu－3%Vインサート金属を用いSi_3N_4とWを接合した場合、ボイドは認められず、いずれも1523～1573K× 1.8ksの接合条件で最大接合強さ（せん断強さ）が得られ、その値は 140～150MPaでほぼ同一レベルであった。

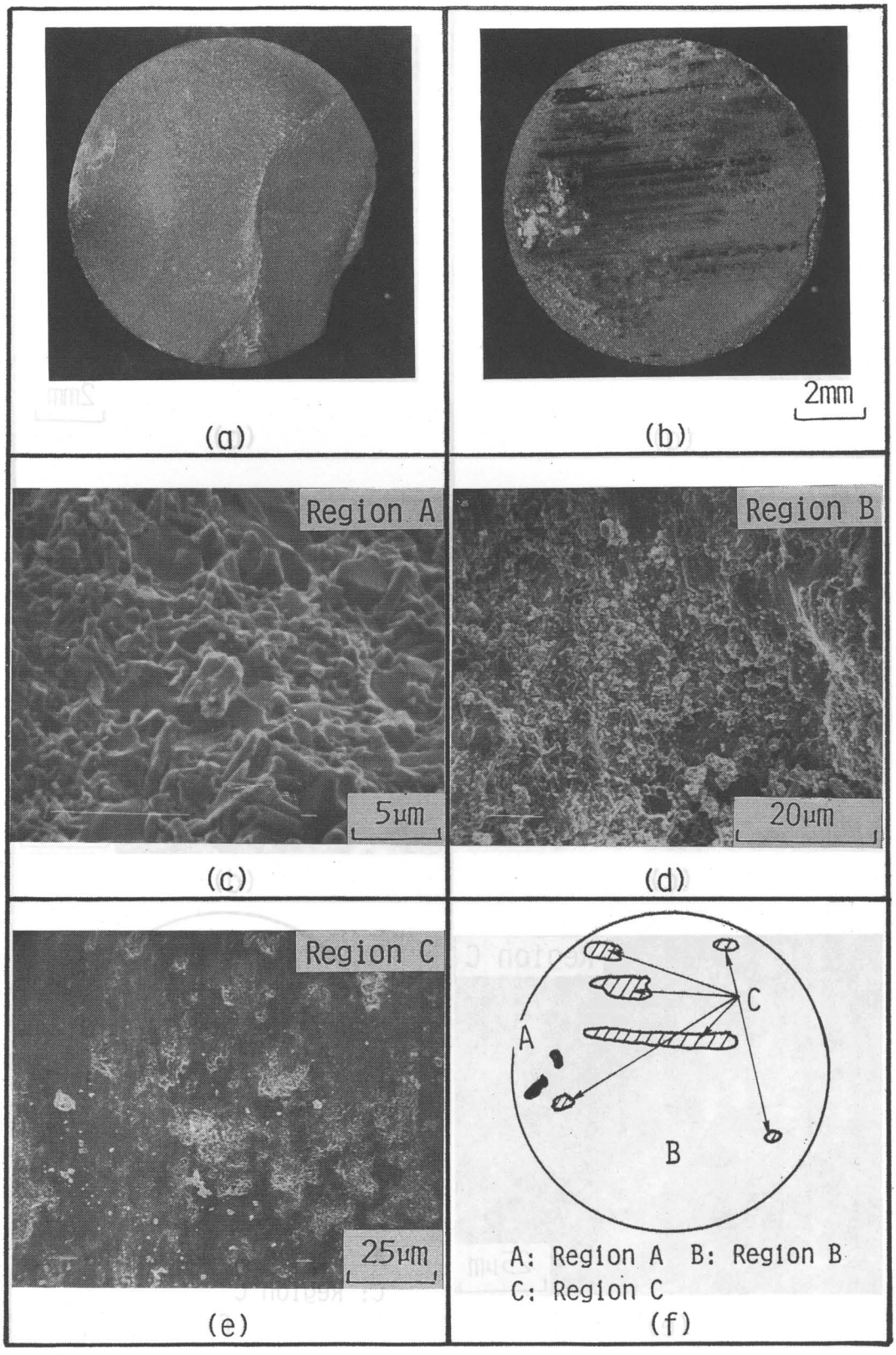


Fig.4.23 Macro and microphotographs of the fractured surface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal
(a) Macrophotograph of the fractured surface (Si_3N_4 side)
(b) Macrophotograph of the fractured surface (W side)
(c) Microphotograph of the surface fractured in Si_3N_4
(d) Microphotograph of the surface fractured near bonding interface
(e) Microphotograph of the surface fractured in insert metal
(f) Schematic illustration of the fractured surface

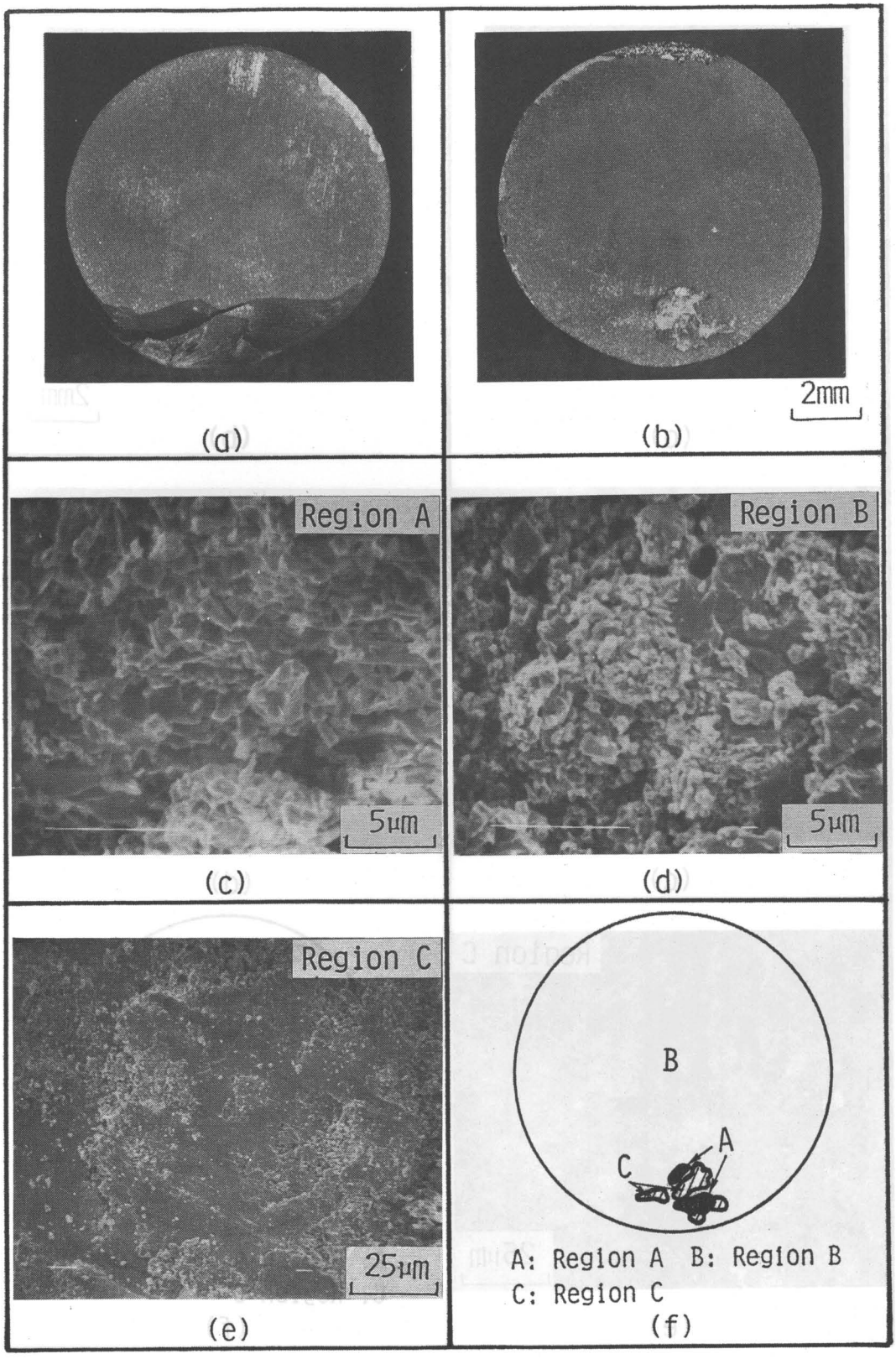


Fig.4.24 Macro and microphotographs of the fractured surface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-3%V insert metal
(a) Macrophotograph of the fractured surface (Si_3N_4 side)
(b) Macrophotograph of the fractured surface (W side)
(c) Microphotograph of the surface fractured in Si_3N_4
(d) Microphotograph of the surface fractured near bonding interface
(e) Microphotograph of the surface fractured in insert metal
(f) Schematic illustration of the fractured surface

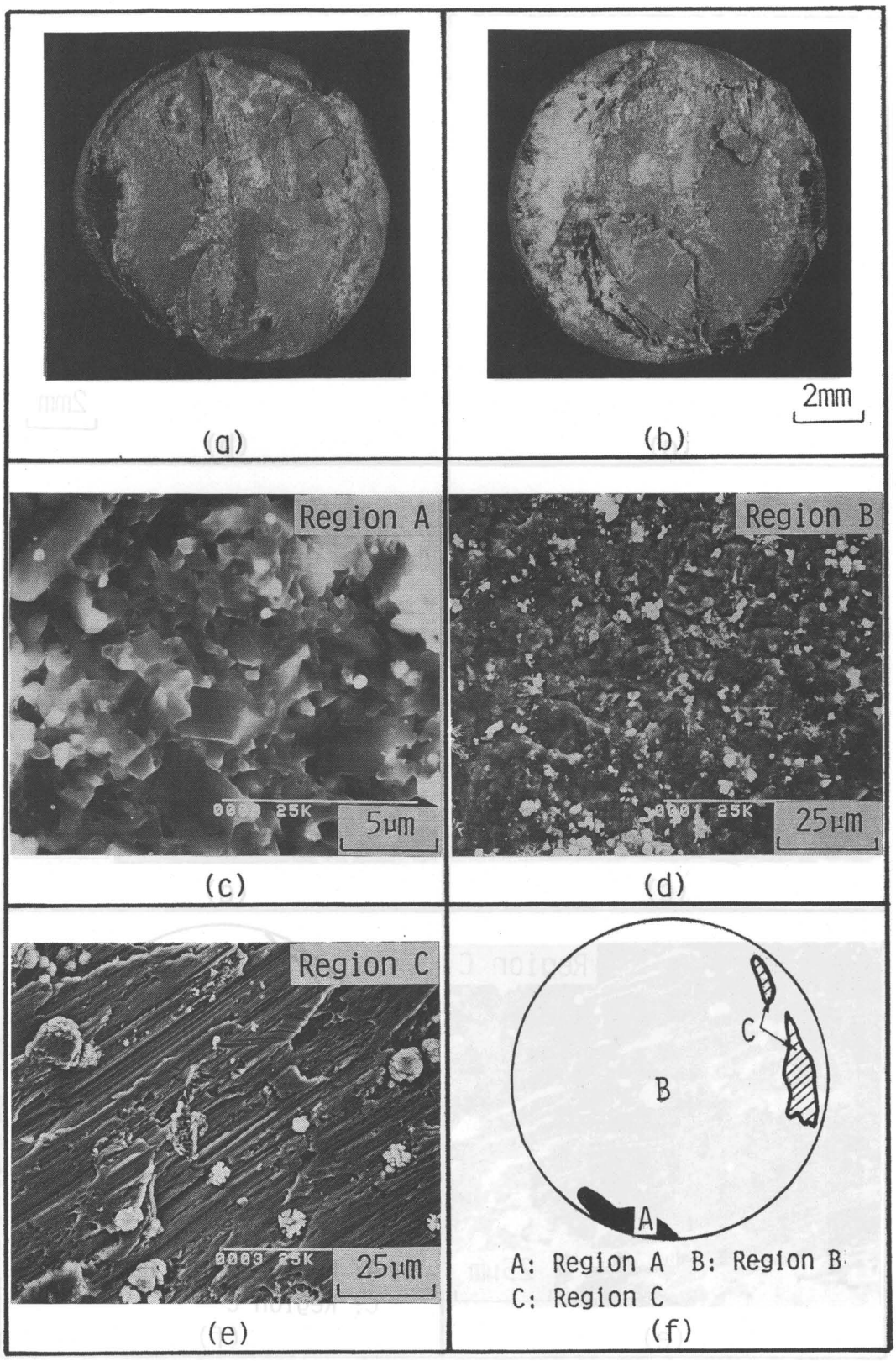


Fig.4.25 Macro and microphotographs of the fractured surface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal
(a) Macrophotograph of the fractured surface (Si_3N_4 side)
(b) Macrophotograph of the fractured surface (W side)
(c) Microphotograph of the surface fractured in Si_3N_4
(d) Microphotograph of the surface fractured near bonding interface
(e) Microphotograph of the surface fractured in insert metal
(f) Schematic illustration of the fractured surface

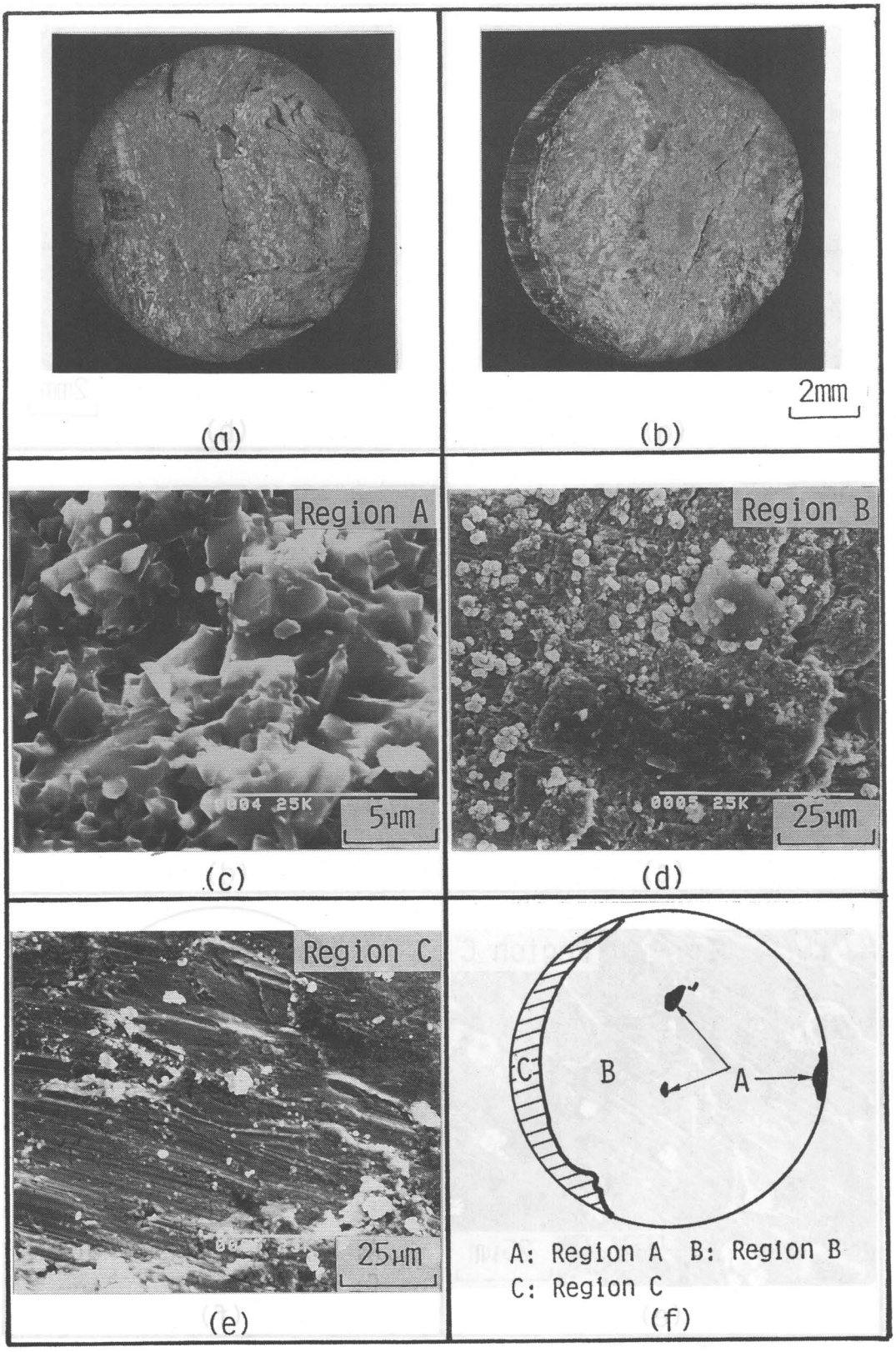


Fig.4.26 Macro and microphotographs of the fractured surface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal
(a) Macrophotograph of the fractured surface (Si_3N_4 side)
(b) Macrophotograph of the fractured surface (W side)
(c) Microphotograph of the surface fractured in Si_3N_4
(d) Microphotograph of the surface fractured near bonding interface
(e) Microphotograph of the surface fractured in insert metal
(f) Schematic illustration of the fractured surface

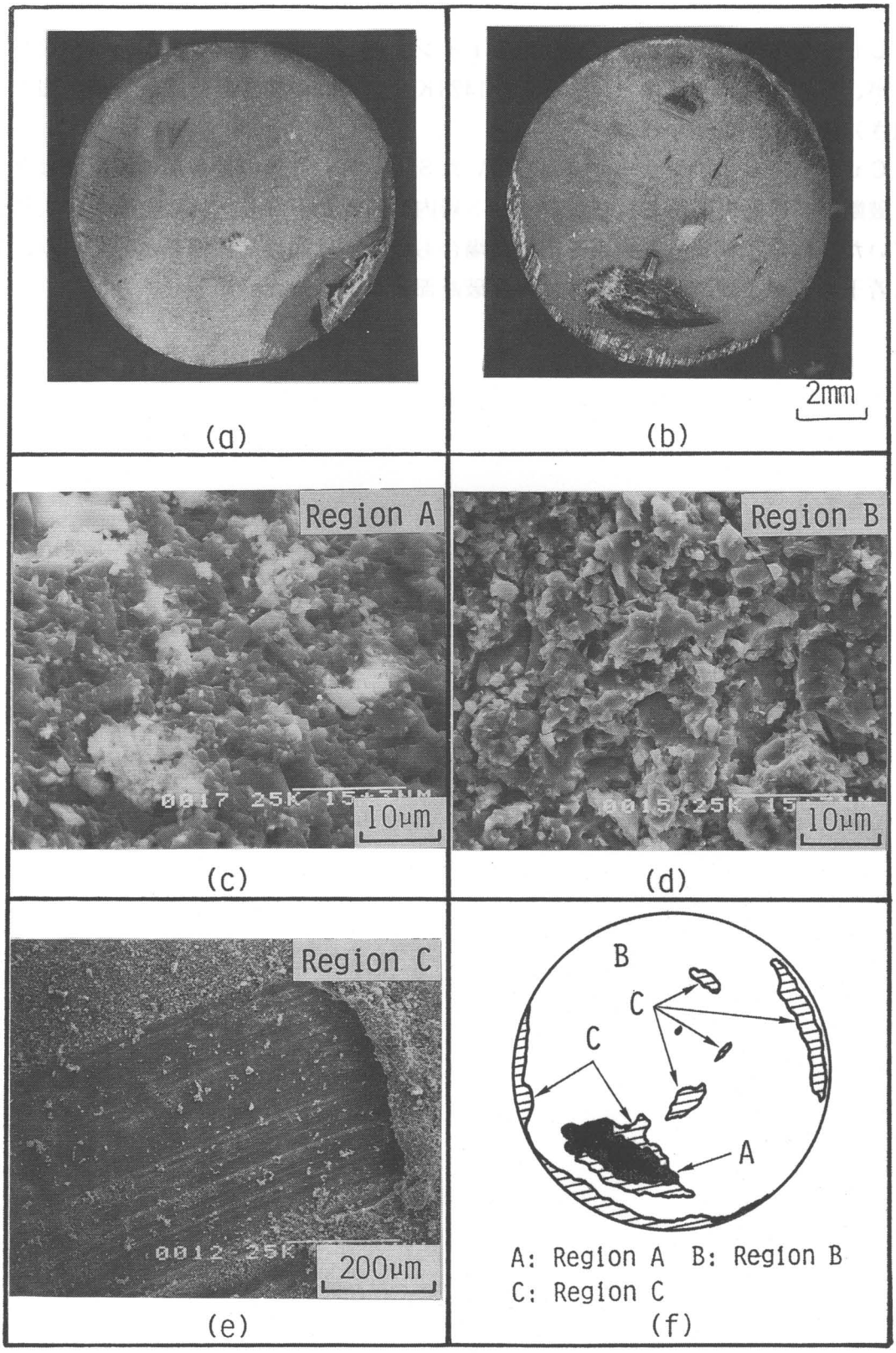


Fig.4.27 Macro and microphotographs of the fractured surface of Si_3N_4-Mo joint bonded using Cu-5%Cr insert metal
(a) Macrophotograph of the fractured surface (Si_3N_4 side)
(b) Macrophotograph of the fractured surface (Mo side)
(c) Microphotograph of the surface fractured in Si_3N_4
(d) Microphotograph of the surface fractured near bonding interface
(e) Microphotograph of the surface fractured in insert metal
(f) Schematic illustration of the fractured surface

また、Ｃｕ－５％Ｔｉおよびｃｕ－10％Ｚｒインサート金属ではボイドがわずかながら発生するが、それぞれ1373Ｋ× 1.8ksおよび1423Ｋ× 1.8ksの接合条件で最大接合強さ（せん断強さ）約180MPaが得られた。

（5）Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$とWの接合部の破断面はセラミックス破断部、界面破断部およびインサート層内破断部からなり、界面破断部が大部分を占めていた。他のインサート金属を用いた場合も破断面は同様な様相を示しており、量的な差は若干あるが、破断面の大部分は界面破断部となっていた。

第５章　Si_3N_4 と金属の接合部の組織

５．１　緒言

第４章において、Si_3N_4 と金属の接合用インサート金属として、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、ＶおよびＣｒなどのⅣａ、Ｖａ、Ⅵａ族元素を含むＣｕ基二元合金を用い、Si_3N_4 と金属の接合性に関して検討した。その結果、Ｃｕ－ＴｉおよびＣｕ－Ｚｒインサート金属を用いた活性金属法のみならず、Ｃｕ－Ｃｒ、Ｃｕ－ＮｂおよびＣｕ－Ｖインサート金属を用いた弱活性金属法による接合においても、Si_3N_4 と金属の良好な接合が可能であることが明らかとなった。

本章では、これらのインサート金属による Si_3N_4 と金属の接合現象を明らかにすることを目的とし、Si_3N_4 と金属接合部の組織および元素分布について調査するとともに、反応生成物の同定を行ない、Si_3N_4 とインサート金属の界面反応について熱力学的検討を加えた。

５．２　供試材料および実験方法

５．２．１　供試材料

実験に使用した Si_3N_4 は第４章までと同様真空中で無加圧焼結によって製作されたものである。被接合金属としては母材の溶解が少ないと考えられる高融点金属のＷおよびＭｏ、一般実用鋼としてSCM435を用いた。これらの試料の形状は$10mm^{\phi}\times10mm^{\ell}$の円柱状とした。接合用のインサート金属はＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒである。なお、インサート金属の形状は$10mm^{\phi}\times0.8mm^{t}$一定とした。

５．２．２　実験方法

Table 5.1 Bonding conditions of Si_3N_4-W joint

Insert metal	Bonding conditions	
	Temp. (K)	Time (ks)
Cu-5%Cr	1573	1.8
Cu-1%Nb	1573	1.8
Cu-3%V	1573	1.8
Cu-5%Ti	1373	1.8
Cu-10%Zr	1423	1.8

（１）接合方法

Si_3N_4 と金属の接合は真空炉を用いて6.5mPaの真空中で実施した。インサート金属は所定の組成のものを高周波誘導加熱装置により溶製した。各Ｃｕ基インサート金属を用いた場合の接合条件は、ＷおよびＭｏとの接合においては第４章において述べた最適接合条件であるTable 5.1 に示した条件、SCM435との接合においては1523Ｋ×0.6ksの接合条件を採用した。なお、接合方法の詳細は第４章と同様とした。

（２）接合部の分析方法

接合部の観察および元素分布の測定には走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）およびエネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）を用いた。観察にあたり、試料表面のチャージアップを防

止するため観察面に炭素を蒸着した。接合層内の生成物の同定および分布状態は加速電圧100kVの透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）およびＸ線回折法により調査した。Ｘ線回折法では、Si_3N_4 側から接合界面に平行な面をエメリー紙を用いて研磨し、研磨幅（厚さ）を計測しながら順次各面について、その中央部約６㎜$^{\phi}$の部分をＸ線ディフラクトメータを用いて分析した。用いた特性Ｘ線はＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた試料に対してはＣｒのＫα、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いた試料に対してはＣｏのＫαである。

（３）接合界面の直接観察方法

接合界面直接観察用の薄膜試料は、Fig. 5.1に示すように、接合面に対して平行および垂直の２方向から切り出して約70μmまで機械研磨し、その後イオンミリング（Ar^+）に

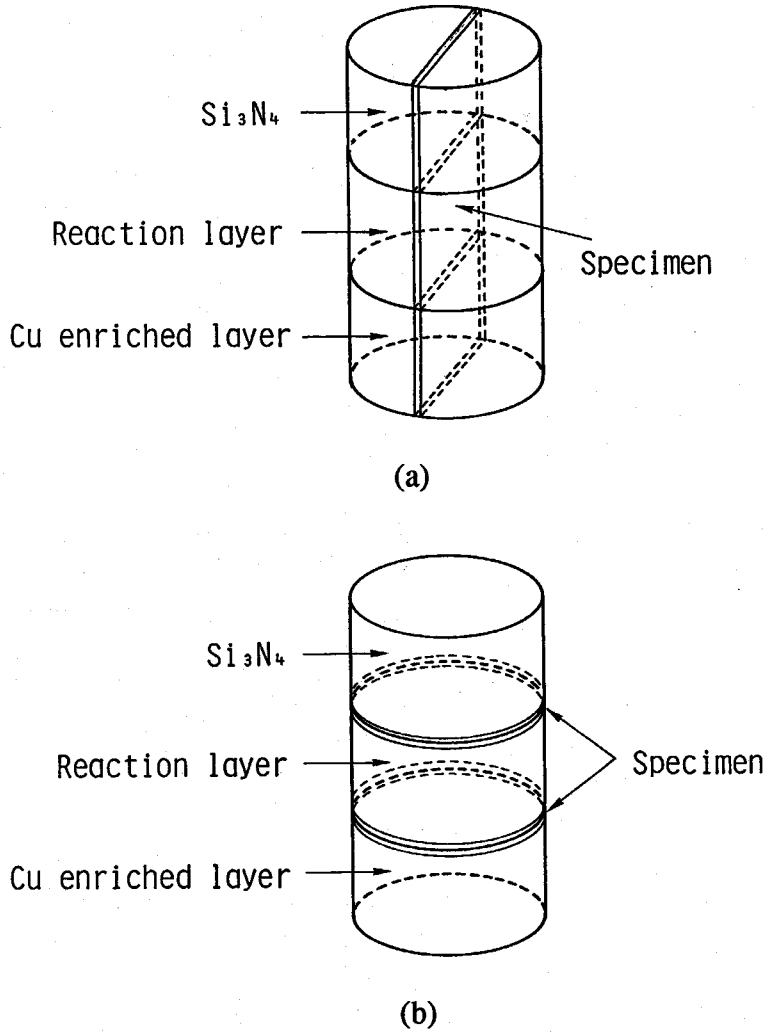


Fig.5.1 Schematic diagrams of the specimens for HVEM observation
(a) Specimen for the observation of reaction layer
(b) Specimens for the observation of interfaces

より薄膜化して作製した。イオンミリングにおいてはビーム照射角度は15°で加速電圧は5kVとし、厚みの減少とともに加速電圧を 2.5～3kVに低下させた。

薄膜試料の観察は加速電圧2MVの超高圧透過型電子顕微鏡（ＨＶＥＭ）を用いて行なった。なお、観察にあたり薄膜試料に炭素蒸着を施した。各物質の結晶学的データ[211]をTable 5.2 にまとめて示す。

５．３　接合部の組織および元素分布

５．３．１　組織

Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％ＺｒインサートＳｉ$_3$Ｎ$_4$とW接合部の断面組織をFig. 5.2およびFig. 5.3に示す。Fig. 5.2に示したＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた弱活性金属法による接合の場合には接合部の組織はほぼ類似している。すなわち、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$界面には細かな凹凸が見られ、接合部はインサート金属の種類により幅に若干の差はあるが、図中に示すように組織的に２つの領域に分割することができる。それぞれの領域をW側から領域ＩおよびⅡと称する。領域ＩはWに接した幅の広い介在物らしきものがほとんど認められない層である。領域Ⅱは比較的幅の狭いＳｉ$_3$Ｎ$_4$に密着した層である。

Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％ＺｒインサートＳｉ$_3$Ｎ$_4$界面に細かな凹凸が見られるなど弱活性金属法の場合と共通な点が認められ、接合部も図中に示すように２つの領域（領域ＩおよびⅡ）に分割することができることがわかる。しかし、領域Ｉはマトリックス中に生成物が混在する複雑な層となっており、弱活性金属法とは異なる様相を呈している。領域Ⅱはインサート金属により幅には若干差があるが、いずれもＳｉ$_3$Ｎ$_4$に密着した幅の狭い層である。

一方、Ｃｕ－５％ＣｒインサートＳｉ$_3$Ｎ$_4$とＭｏおよびSCM435接合部の組織をそれぞれFig. 5.4およびFig. 5.5に示す。なお、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435の接合部は５％ナイタールにて腐食後観察した。Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とＭｏ接合部の組織はWとの接合部と全く同様な組織を示し、組織的に２つの領域に分割できる。Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435接合部におい

Table 5.2 Crystallographic data of Si_3N_4, Cr_2N and Cu

Substance	Crystal system	Space group	Lattice parameters*
Si_3N_4	Hexagonal	$P6_3/m$	a=0.7608, c=0.29109
Cr_2N	Hexagonal	$P\bar{3}1m$	a=0.4805, c=0.4479
Cu	Cubic	$Fm\bar{3}m$	a=0.36148

＊：(nm)

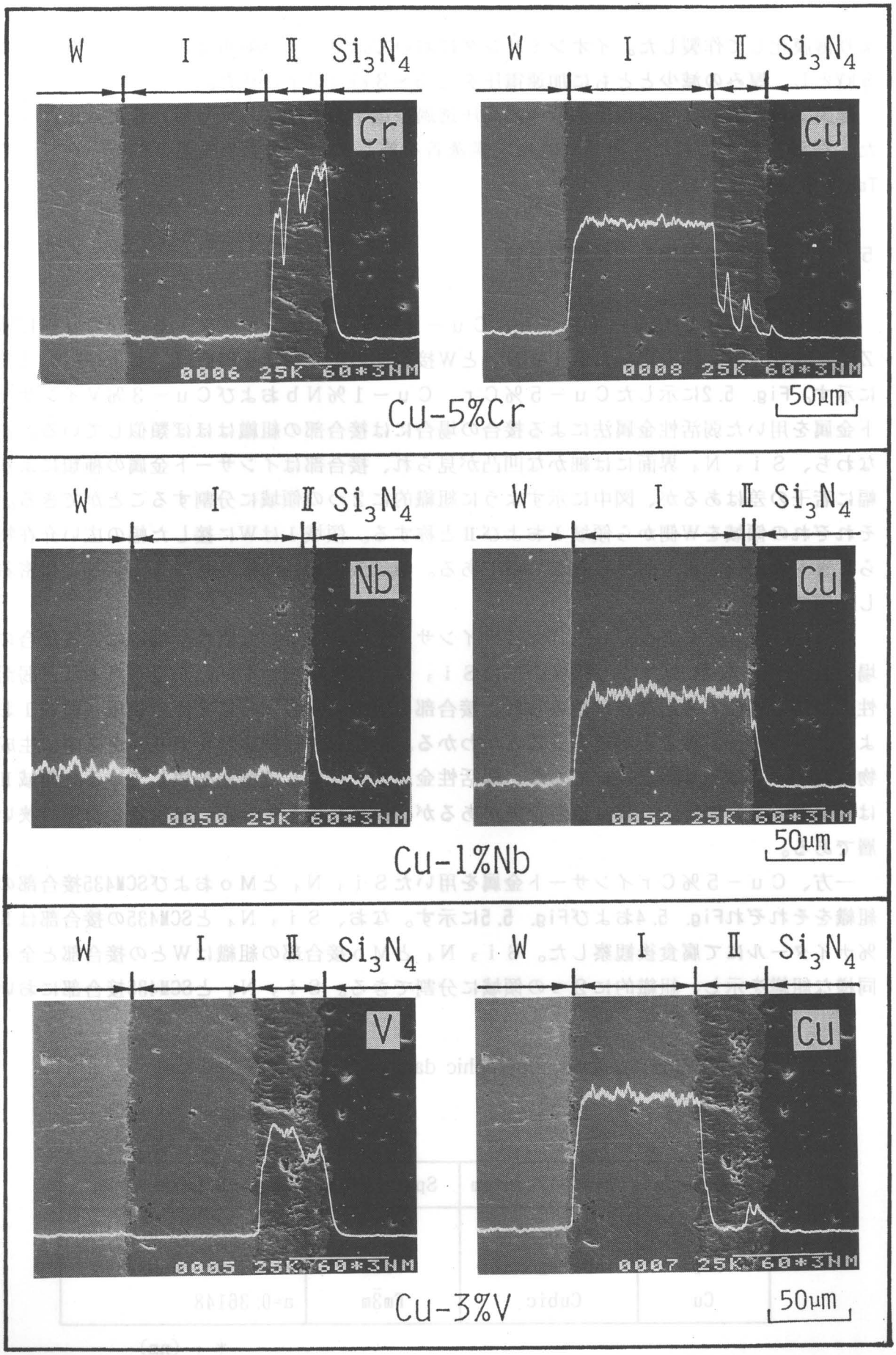


Fig.5.2 Microphotographs of the surfaces and distribution profiles of elements perpendicular to the bonding interfaces of Si_3N_4-W joints bonded using Cu-5%Cr, Cu-1%Nb and Cu-3%V insert metals

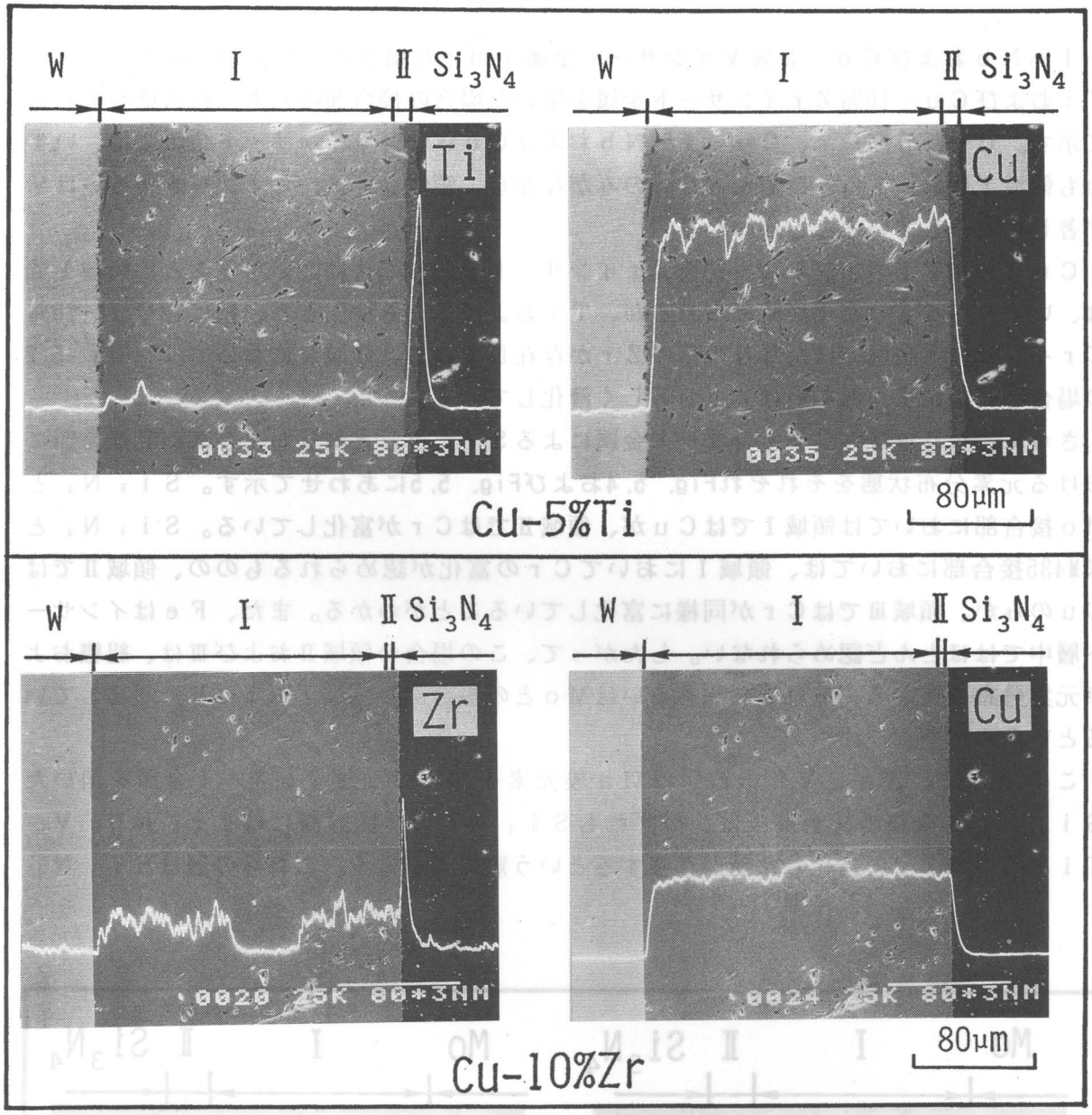


Fig.5.3 Microphotographs of the surfaces and distribution profiles of elements perpendicular to the bonding interfaces of Si_3N_4-W joints bonded using Cu-5%Ti and Cu-10%Zr insert metals

ては、SCM435に密着した新たな層（領域Ⅰ）が認められるなどの相違点はあるが、それ以外の接合部組織（領域ⅡおよびⅢ）はWとの接合部組織（それぞれ領域ⅠおよびⅡ）とほぼ類似しているといえる。

5．3．2　元素分布

それぞれのＣｕ基インサート金属を用いた場合のＳｉ$_3$Ｎ$_4$－W接合部におけるインサート金属構成元素の分布状態をＥＤＸにより調査した。Fig. 5.2にＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ

－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合の、Fig. 5.3にＣｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％ＺｒインサートＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、いずれも領域Ⅰにおいては、ほとんどＣｕのみが存在し、領域Ⅱでは、Ｃｒ、ＮｂあるいはＶが著しく富化していることがわかる。

Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属の場合について見ると、領域Ⅰでは、いずれもＣｕの富化が認められるが、ＴｉおよびＺｒも検出され、特に、Ｃｕ－10％Ｚｒインサート金属ではかなりの量のＺｒが存在している。領域Ⅱにおいては、Fig. 5.2の場合と同様にＴｉあるいはＺｒが著しく濃化している。

さらに、Ｃｕ－５％ＣｒインサートＣｕ金属によるSi_3N_4とＭｏおよびSCM435接合部における元素分布状態をそれぞれFig. 5.4およびFig. 5.5にあわせて示す。Si_3N_4とＭｏ接合部においては領域ⅠではＣｕが、領域ⅡではＣｒが富化している。Si_3N_4とSCM435接合部においては、領域ⅠにおいてＣｒの富化が認められるものの、領域ⅡではＣｕのみが、領域ⅢではＣｒが同様に富化していることがわかる。また、Ｆｅはインサート層中ではほとんど認められない。したがって、この場合の領域ⅡおよびⅢは、組織および元素分布の点から、それぞれWあるいはＭｏとの接合部の領域ⅠおよびⅡに対応しているといえる。

このように、Ⅳａ、ⅤａあるいはⅥａ族元素を含むＣｕ基インサート金属を用いたSi_3N_4と金属の接合部には、いずれもSi_3N_4の界面近傍にはＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒの富化した層が存在するという類似点がある。これらの層はSi_3N_4

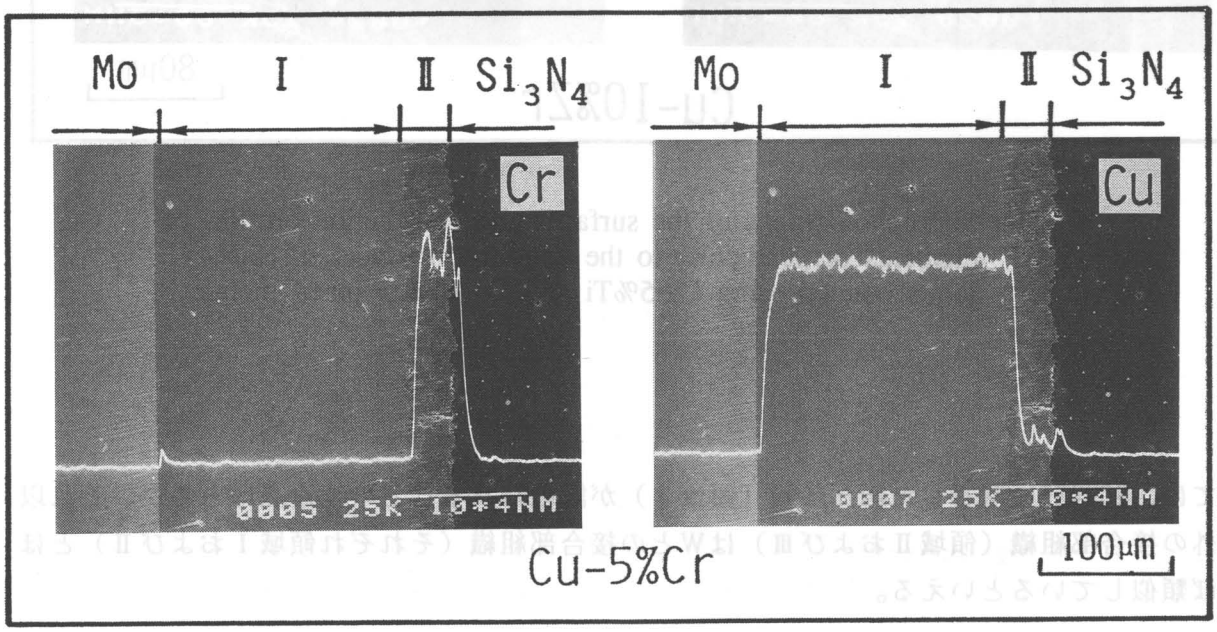


Fig.5.4 Microphotographs of the surfaces and distribution profiles of elements perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-Mo joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

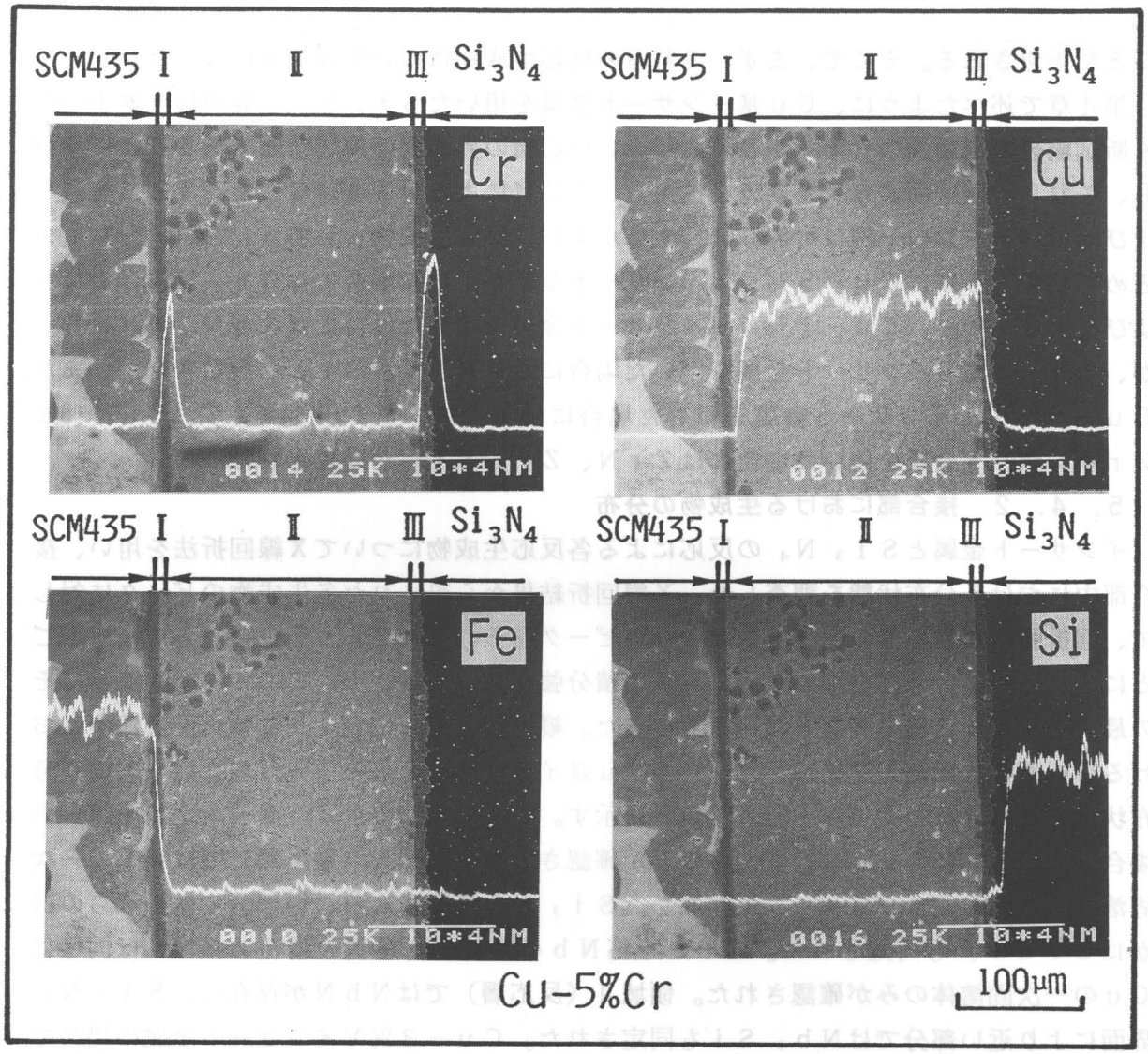


Fig.5.5 Microphotographs of the surfaces and distribution profiles of elements perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-SCM435 joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

とインサート金属の反応により形成すると考えられることから以下、反応層と称する。また、接合部中にはいずれのインサート金属においてもＣｕの一次固溶体からなるＣｕ富化層が形成されているが、その組織はインサート金属により若干異なっている。これらのことを踏まえ、以下、Ｃｕ基インサート金属によるＳｉ３Ｎ４とWの接合部を例にとり、より詳細な検討を行なった。

５．４　接合部における反応生成物

５．４．１　接合界面近傍の反応生成物の同定

接合部に形成する反応層中では、インサート金属とＳｉ３Ｎ４の反応生成物が存在する

ことが予想される。そこで、まず、これらの反応生成物について同定を行なった。

第４章で述べたように、Ｃｕ基インサート金属を用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$とWの接合継手のせん断試験後の破断面の大部分がＳｉ$_3$Ｎ$_4$と反応層の界面近傍の破断面であることに着目し、これらの破断面よりレプリカを抽出し、ＴＥＭによる分析を行なった。ＴＥＭ組織および回折パターンの一例は**付録５Ａ．１**に示すが、反応生成物としては、**Table 5.3** にまとめて示すように、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた場合にはＣｒ$_2$Ｎ、ＣｒＮおよびＣｒＳｉ$_2$が、Ｃｕ－１％Ｎｂインサート金属を用いた場合にはＮｂＮ、Ｎｂ$_3$Ｓｉが、Ｃｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合にはＶＮ、Ｖ$_6$Ｓｉ$_5$が同定された。また、Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属を用いた場合にはＴｉＮ、Ｔｉ$_5$Ｓｉ$_3$が、Ｃｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いた場合にはＺｒＮ、Ｚｒ$_5$Ｓｉ$_3$が同定された。

５．４．２　接合部における生成物の分布

インサート金属とＳｉ$_3$Ｎ$_4$の反応による各反応生成物についてＸ線回折法を用い、接合部中における分布状態を調査した。Ｘ線回折結果から得られた各生成物のピークに対して、回折強度が強く他の物質と重ならないピークをそれぞれひとつ選定し、各チャートごとにこれらの積分強度を求めた。これらの積分強度について、それぞれの生成物ごとにその最大と見なせる積分強度との比を算出した。縦軸にこれらの比を、横軸に接合部中における分析面の位置をとり整理した。各種Ｃｕ基インサート金属を用いた場合の生成物の分布状況をそれぞれ**Fig. 5.6～Fig. 5.10** に示す。Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた場合、領域ＩではＣｕの一次固溶体のみが確認された。領域Ⅱ（反応層）ではＣｒの一次固溶体、ＣｒＮおよびＣｒ$_2$Ｎが存在し、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$界面により近い部分ではこれらのほかにＣｒＳｉ$_2$も同定された。Ｃｕ－１％Ｎｂインサート金属の場合、領域Ｉは同様にＣｕの一次固溶体のみが確認された。領域Ⅱ（反応層）ではＮｂＮが存在し、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$界面により近い部分ではＮｂ$_3$Ｓｉも同定された。Ｃｕ－３％Ｖインサート金属の場合でも、領域ＩではＣｕの一次固溶体のみが、領域Ⅱ（反応層）ではＶＮが存在し、より

Table 5.3 Reaction products in the reaction layers of Si_3N_4-W joints bonded using Cu-base insert metals

Insert metal	Bonding conditions		Reaction products
	Temp. (K)	Time (ks)	
Cu-5%Cr	1573	1.8	Cr_2N, CrN, $CrSi_2$
Cu-1%Nb	1573	1.8	NbN, Nb_3Si
Cu-3%V	1573	1.8	VN, V_6Si_5
Cu-5%Ti	1373	1.8	TiN, Ti_5Si_3
Cu-10%Zr	1423	1.8	ZrN, Zr_5Si_3

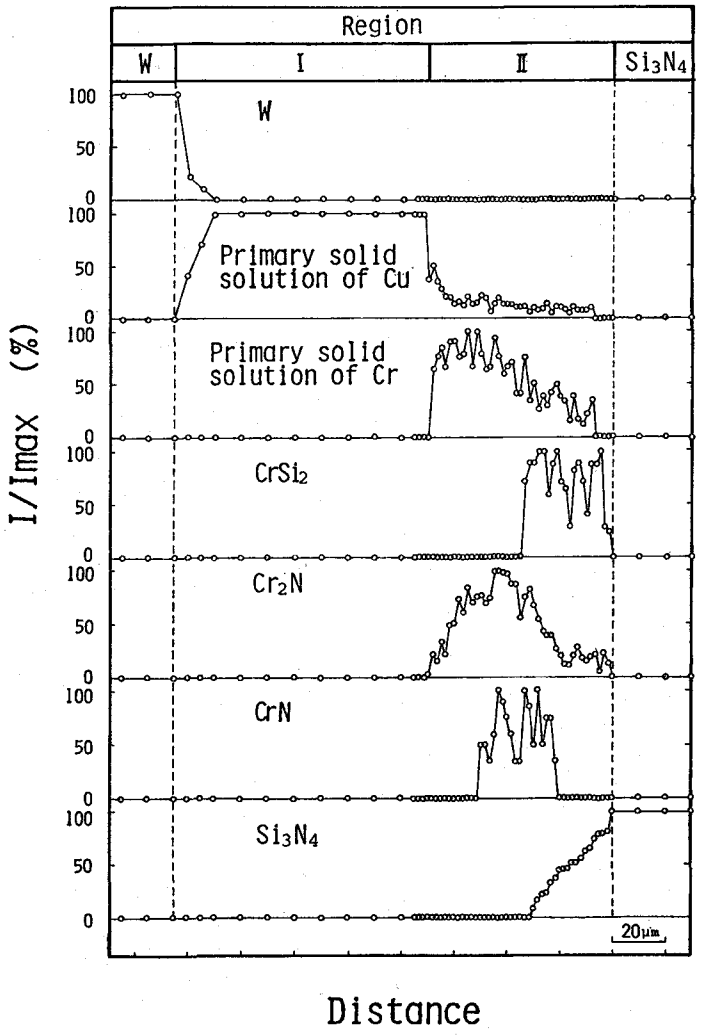


Fig.5.6 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

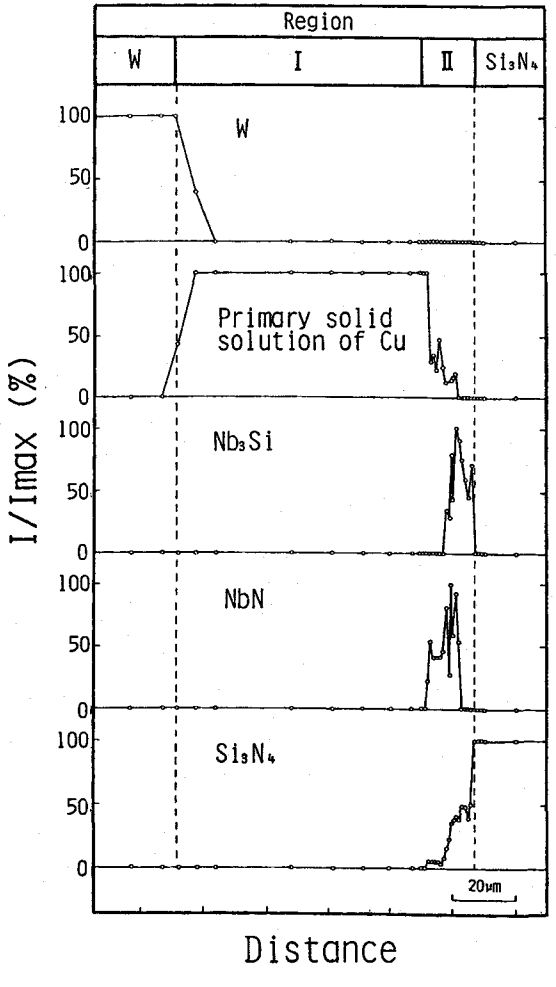


Fig.5.7 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

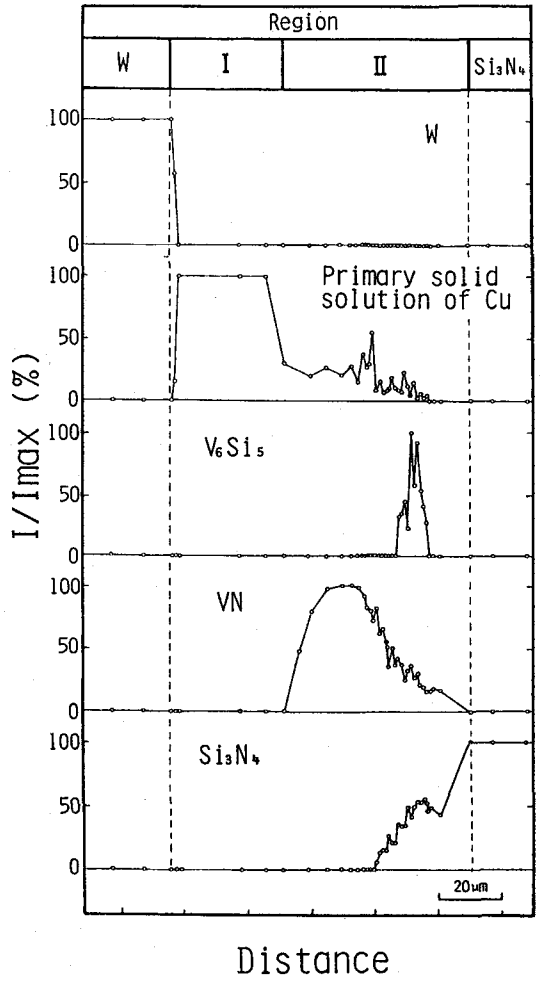


Fig.5.8 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-3%V insert metal

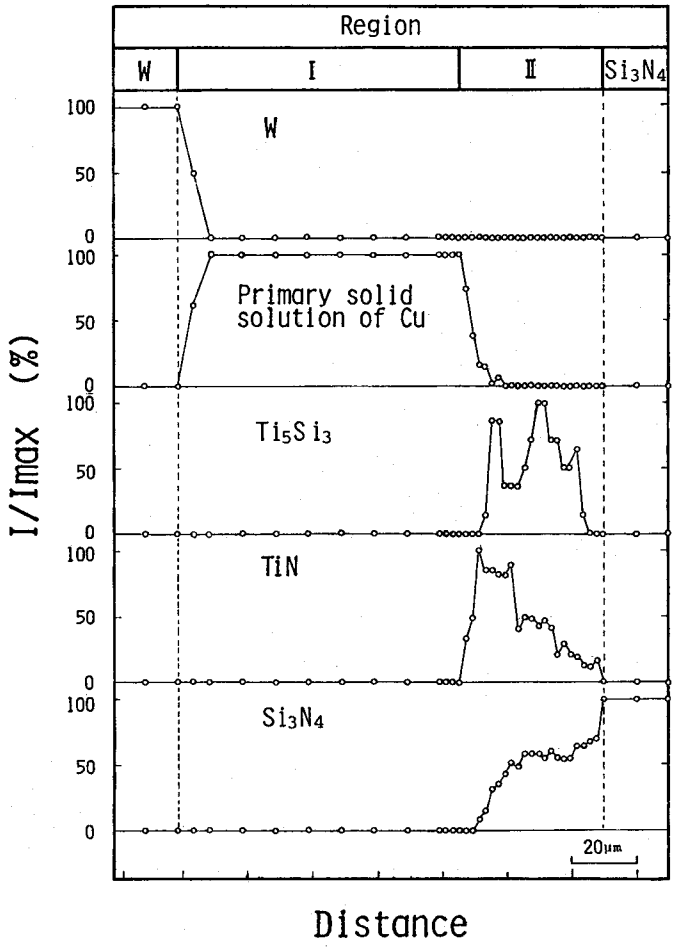


Fig.5.9 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

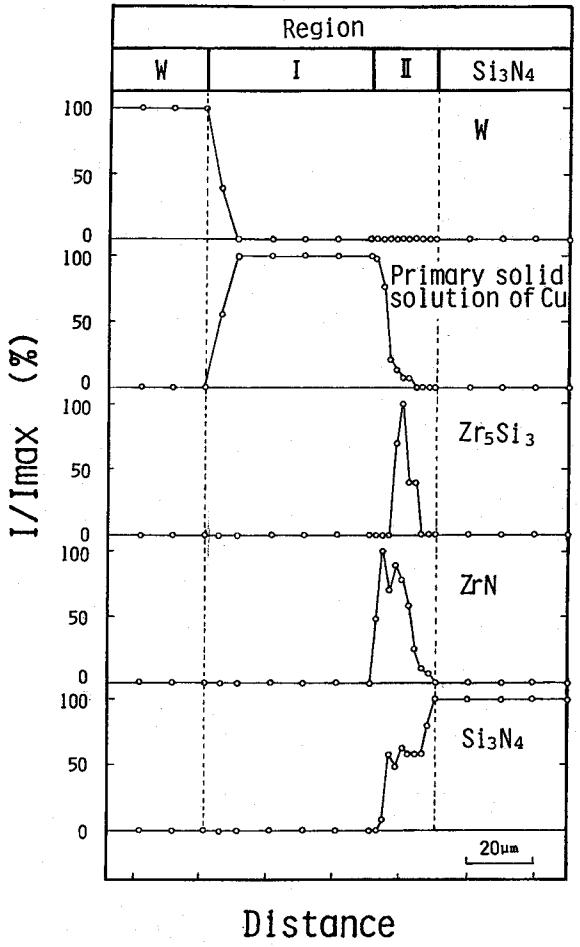


Fig.5.10 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

Si_3N_4 界面に近い側ではV_6Si_5も同定された。

Cu－5%TiおよびCu－10%Zrインサート金属を用いた場合にも、弱活性金属法の場合と類似した傾向を示した。すなわち、領域ⅠではCuの一次固溶体が存在し、領域Ⅱ（反応層）ではTiN、Ti_5Si_3あるいはZrN、Zr_5Si_3が混在しており、Ti_5Si_3あるいはZr_5Si_3はよりSi_3N_4界面に近い側で存在しているようである。

さらに、反応層内の各生成物の量的な相対関係について調査した。X線回折結果より前述と同様に、反応層内の各生成物について、回折強度が強く他の物質と重ならないピークをひとつ選定し、それぞれの積分強度をすべてのチャートにわたり測定した。各生成物ごとにこれらの積分強度の中で最大値を求め、Cr_2N、NbN、VN、TiNおよびZrNの最大積分強度に対する他の生成物の最大積分強度の比（%）を計算した。**Table 5.4** はインサート金属ごとに、これらの結果をまとめたものである。表には選定したピークの面指数およびJCPDSカードによるこのピークの強度比（%）もあわせて示した。Cu－1%Nbインサート金属を除き、いずれのインサート金属においても、窒化物（Cr_2N、VN、TiNおよびZrN）は高いピークを示しているのに対して、他の生成物は10%程度のかなり低いピークとなっていることがわかる。次に、第7章において示す反応層中のEPMA分析結果に基づき、反応層中のCr、Nb、V、TiあるいはZrとSiの平均含有量の比を半定量的に求め、Siがすべて Cr、Nb、V、TiおよびZrの珪化物として存在し、残りのCr、Nb、V、TiおよびZrはすべて窒化物を形成していると仮定したときの前述の窒化物（Cr_2N、NbN、VN、TiNおよびZrN）と珪化物（$CrSi_2$、Nb_3Si、V_6Si_5、Ti_5Si_3およびZr_5Si_3）の存在割合（モル比）を計算した。**Table 5.5** はこれらの結果を各インサート金属ごとに反応層中のSiとCr、Nb、V、TiあるいはZrの原子比（%）および珪化物と窒化物の分子比（%）としてまとめて示したものである。いずれのインサート金属においても、反応層中の平均Si含有量は低く、窒化物に対する珪化物の存在割合も10%以下のかなり低い値となっている。したがって、これらの結果を総合すると、いずれの反応層もその主たる生成物はそれぞれCr_2N、NbN、VN、TiNおよびZrNとなっているものと推察できる。

5．5　反応生成物に関する熱力学的検討

反応生成物はSi_3N_4界面近傍に存在することより、Si_3N_4とインサート金属の接合に密接な関連があると考えられる。そこで、これらの生成物について熱力学的検討を加え、Si_3N_4とインサート金属の界面反応について考察した。

Table 5.3 に示した各種Cu基インサート金属を用いた場合の反応層中に存在する反応生成物の分析結果より、接合過程におけるSi_3N_4と液相状態のインサート金属の反応は次式のように表わすことができるものと考えられる。

Cu－5%Crインサート金属の場合、

$$Si_3N_4\,(s) + 11/2\,Cr\,(\ell\text{-sol}) = 4\,CrN\,(s) + 3/2\,CrSi_2\,(s) \qquad (5.1)$$

$$Si_3N_4\,(s) + 19/2\,Cr\,(\ell\text{-sol}) = 4\,Cr_2N\,(s) + 3/2\,CrSi_2\,(s) \qquad (5.2)$$

Table 5.4 Maximum integrated intensity of reaction products in the reaction layer

Insert metal	Reaction products			Intensity**	Ratio (%)
	Phase	Plane	Int. *		
Cu-5%Cr	Cr_2N	(111)	100	0.280	100
	CrN	(200)	100	0.020	7
	$CrSi_2$	(111)	100	0.017	6
Cu-1%Nb	NbN	(004)	100	0.037	100
	Nb_3Si	(222)	70	0.034	94
Cu-3%V	VN	(200)	100	0.339	100
	V_6Si_5	(033)	100	0.037	11
Cu-5%Ti	TiN	(200)	100	0.178	100
	Ti_5Si_3	(030)	40	0.014	8
Cu-10%Zr	ZrN	(200)	74	0.122	100
	Zr_5Si_3	(211)	80	0.010	8

* : By JCPDS card (%)
** : Maximum integrated intensity of each reaction product in all charts (abs. scale)

Table 5.5 Molar ratio of silicides to nitrides in the reaction layer analyzed by EPMA

Insert metal	Atomic ratio of Si by EPMA (%)	Cal. molar ratio of silicide (%)
Cu-5%Cr	Si/Cr=1.43	$CrSi_2/Cr_2N$=1.44
Cu-1%Nb	Si/Nb=2.73	Nb_3Si/NbN=2.97
Cu-3%V	Si/V=4.07	V_6Si_5/VN=0.86
Cu-5%Ti	Si/Ti=1.90	Ti_5Si_3/TiN=0.68
Cu-10%Zr	Si/Zr=4.60	Zr_5Si_3/ZrN=1.56

Ｃｕ－１％Ｎｂの場合、

$$Si_3N_4\,(s) + 13Nb(l\text{-sol}) = 4NbN\,(s) + 3Nb_3Si\,(s) \qquad (5.3)$$

Ｃｕ－３％Ｖの場合、

$$Si_3N_4\,(s) + 38/5V(l\text{-sol}) = 4VN\,(s) + 3/5V_6Si_5\,(s) \qquad (5.4)$$

Ｃｕ－５％Ｔｉの場合、

$$Si_3N_4\,(s) + 9Ti(l\text{-sol}) = 4TiN\,(s) + Ti_5Si_3\,(s) \qquad (5.5)$$

Ｃｕ－10％Ｚｒの場合、

$$Si_3N_4\,(s) + 9Zr(l\text{-sol}) = 4ZrN\,(s) + Zr_5Si_3\,(s) \qquad (5.6)$$

なお、式中の（ｓ）は固相状態を、（l-sol）は溶融Ｃｕ中に混合した液相状態であることを示す。これらの反応が実際に生じる可能性を調査するためそれぞれの反応の自由エネルギー変化（ΔＧ）を計算した。計算にあたっては、式中に示した各反応物質および生成物質の状態を考慮した。なお、ΔＧの計算方法の詳細は**付録５Ａ．２**に示す。得られたΔＧと反応温度の関係を**Fig. 5.11** に示す。ここでは、溶融Ｃｕ合金中に含有するＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉおよびＺｒ量をそれぞれインサート金属組成である6.0at%、0.7at%、3.7at%、6.5at%および7.2at%とした。図中の曲線（Ａ）～（Ｆ）は、それぞれ（５．１）～（５．６）式の反応のΔＧを示したものであり、各インサート金属の融点（液相線温度）以下の温度域は点線で示している。Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属についてみると、本研究での接合温度範囲1523～1623Ｋでは（５．２）式の反応のΔＧが負になっており、Cr_2Nお

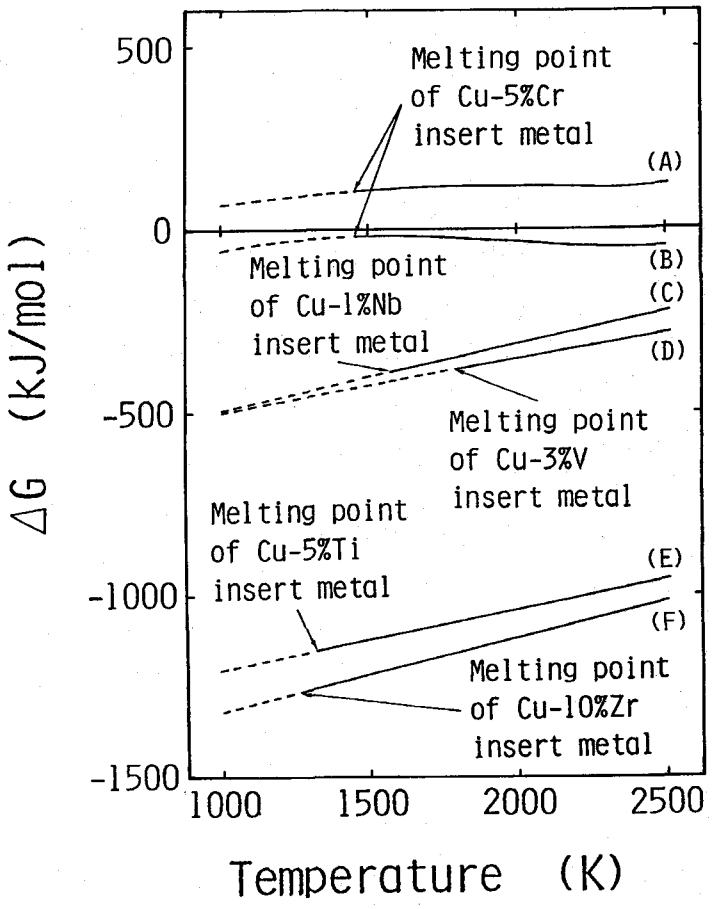


Fig.5.11 Free energy-temperature diagrams of the reactions between Si_3N_4 and insert metals

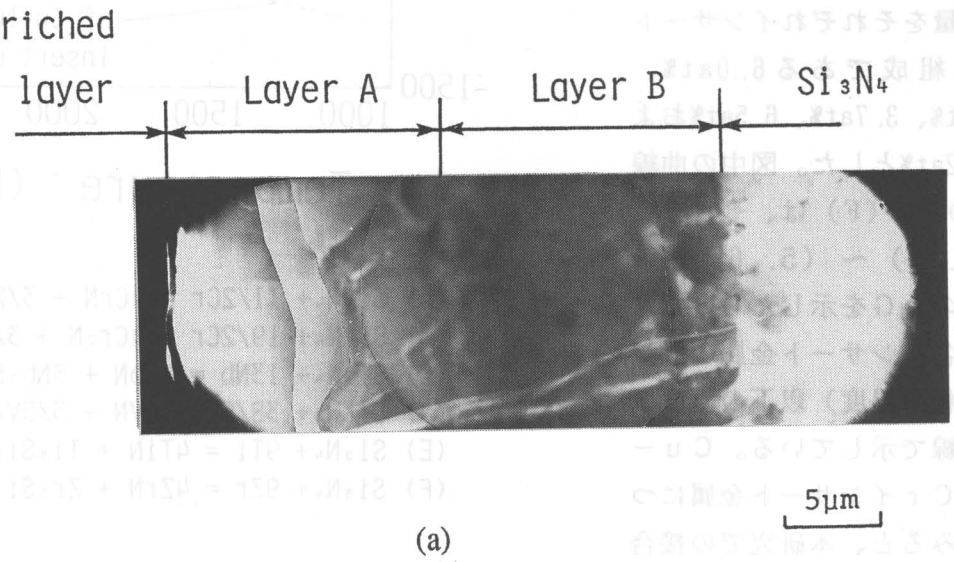
よびＣｒＳｉ$_2$が生成する可能性があると考えられる。しかし、（５．１）式の反応のΔＧは正となっており、ＣｒＮが生成する可能性はないことになるが、実際にＣｒＮが生成しているのは、（５．１）式以外の例えば固相反応などにより生成したものと推察される。（５．３）および（５．４）式に示されるＣｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属の場合、反応のΔＧは接合温度範囲1473～1623Ｋではいずれも負となり、ＮｂＮ、Ｎｂ$_3$ＳｉおよびＶＮ、Ｖ$_6$Ｓｉ$_5$を生成する可能性があると考えられる。また、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属の場合には、（５．５）および（５．６）式の反応のΔＧはそれぞれの接合温度範囲1323～1423Ｋおよび1373～1473Ｋにおいて負となり、この場合もＴｉＮ、Ｔｉ$_5$Ｓｉ$_3$およびＺｒＮ、Ｚｒ$_5$Ｓｉ$_3$を生成する可能性があると考えられる。一方、ΔＧの値についてみると、Ｃｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉおよびＺｒの順にΔＧの絶対値が大きくなり、一般に報告されている固相状態におけるＳｉ$_3$Ｎ$_4$とこれらの金属の反応による自由エネルギー変化[206),212)]とよく対応している。

５．６　接合界面の直接観察

セラミックスと金属の接合においては、その接合界面の状態を把握することは非常に重要な課題とされている。そこで、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた接合継手から接合界面を含む薄膜試料を作製し、ＨＶＥＭにより接合界面の直接観察を行なった。また、得られた電子線回折結果をもとにステレオ解析および一面解析法を用いたトレース解析を行ない接合界面構造に関する情報を得た。

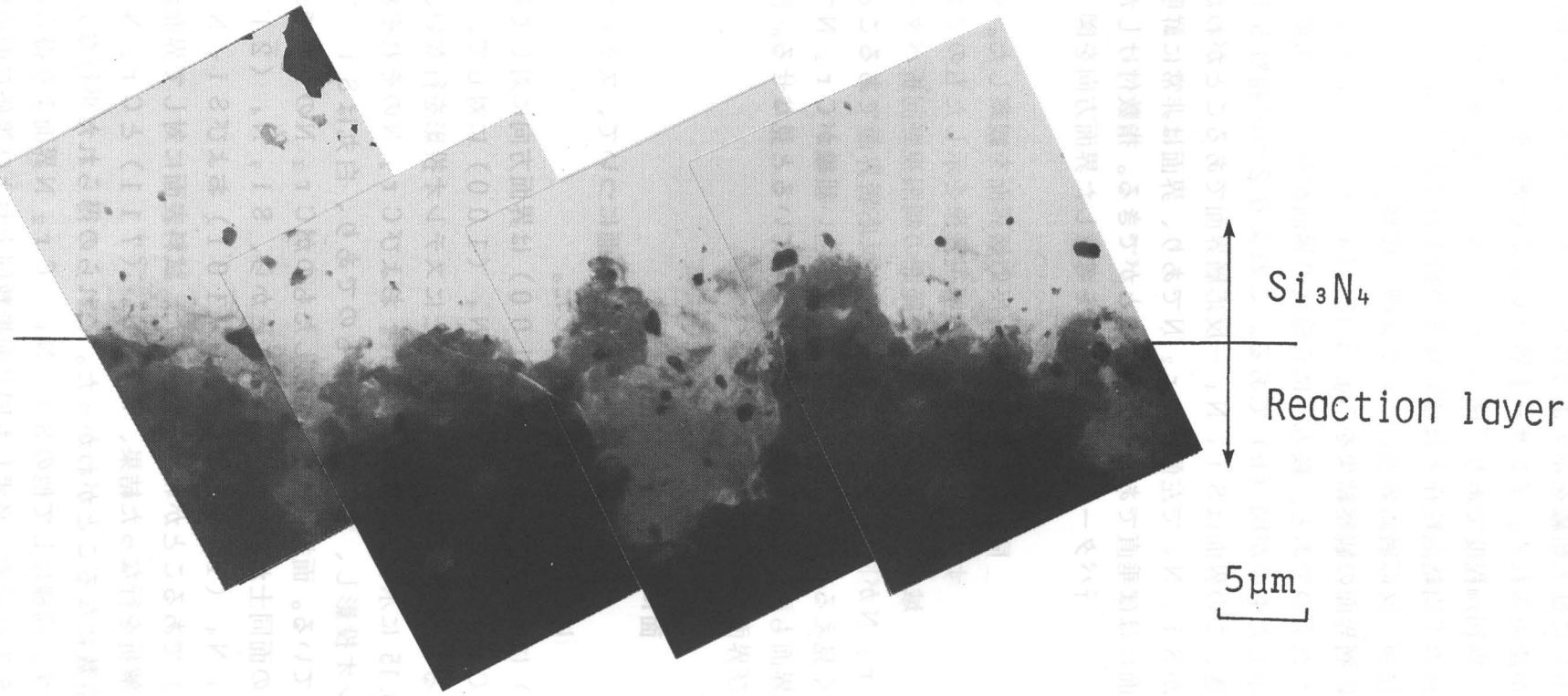
５．６．１　接合界面の組織

Fig. 5.12 （ａ）および（ｂ）は、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と反応層の界面近傍の明視野像を示した



(a)

Fig.5.12 Microphotographs near the bonding interface in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal
(a) Reaction layer
(b) Si_3N_4-reaction layer interface



(b)

Fig.5.12 Continued

ものである。図（b）に拡大組織を示すようにSi_3N_4との界面は複雑に入り組んでおり、かなりの凹凸が認められる。インサート層（Cu富化層）側の反応層（A層）の結晶粒径はかなり大きく約10μm程度であり［図（a）］、Si_3N_4側の反応層（B層）の粒径はSi_3N_4母材の平均結晶粒径とほぼ同程度の約1μmである。以下、Si_3N_4－反応層およびCu富化層－反応層両界面について詳細に観察した。

Si_3N_4－反応層界面の観察結果をFig. 5.13（a）～（c）に示す。図（a）は界面の明視野像を示したものである。縦方向に直線状の界面が存在し、黒線の範囲の制限視野回折パターンを示したものが図（b）である。これより2つの物質Si_3N_4およびCr_2Nが同定でき、この界面はSi_3N_4－反応層界面であることがわかる。なお、図（a）では、右側がSi_3N_4で左側がCr_2Nであり、界面は非常に鮮明に観察されることから、試料表面にほぼ垂直であると見なすことができる。指数付けしたキーダイヤグラムおよび明視野像と回折パターンの間の回転角を考慮した界面方向を図（c）にあわせて示す。

Si_3N_4－反応層界面と同様にCu富化層－反応層界面を観察した。その結果をFig. 5.14（a）～（c）に示す。図（a）は界面の明視野像を示したものである。組織的に明らかに異なる2つの領域が認められる。黒線の範囲の制限視野回折パターンを図（b）に示す。CuとCr_2Nが同定され、Cu富化層－反応層界面であることがわかる。図（a）の左側の黒く見える組織がCuであり、右側の白い組織がCr_2Nである。界面組織によると、この界面も試料表面に対して垂直になっていると見なせる。図（c）にキーダイヤグラムおよび界面方向をあわせて示す。

5．6．2　接合界面における方位関係

Si_3N_4－反応層およびCu富化層－反応層両界面について、ステレオ解析およびトレース解析により界面における方位関係を調査した。

Fig. 5.13（c）によると、Si_3N_4（100）は界面方向に対して71.5°反時計方向に傾いており、Cr_2N（101）はSi_3N_4（100）に対して、さらに8°反時計方向に傾いていることがわかった。これをもとにステレオ投影を行ない、トレース解析した結果をFig. 5.15に示す。これはSi_3N_4およびCr_2Nのそれぞれを低次の面指数についてステレオ投影し、重ね合わせたものであり、白丸はSi_3N_4を、黒丸はCr_2Nを表わしている。面指数は下線を施したものがCr_2Nのものである。同じ位置に投影された2つの面同士が平行関係にあることから、Si_3N_4（$\bar{2}11$）//Cr_2N（$\bar{2}01$）、Si_3N_4（$\bar{1}11$）//Cr_2N（$\bar{1}01$）およびSi_3N_4（$\bar{2}21$）//Cr_2N（$\bar{2}\bar{1}2$）であることがわかった。また、試料表面に対して界面が垂直であると仮定してトレース解析を行なった結果、Si_3N_4（711）とCr_2N（203）がマクロな界面の面指数になることがわかった。これらの得られた平行な方位関係をTable 5.6にまとめて示す。同様にして他のSi_3N_4－Cr_2N界面より得られた平行な面関係の一覧をTable 5.7に示す。必ずしも同じ面指数同士および等価な面の間の平行関係は得られていないが、いずれも比較的低次な面の平行関係が得られている。

次に、Cu富化層－反応層界面については、Fig. 5.14（c）によると、界面方向に対

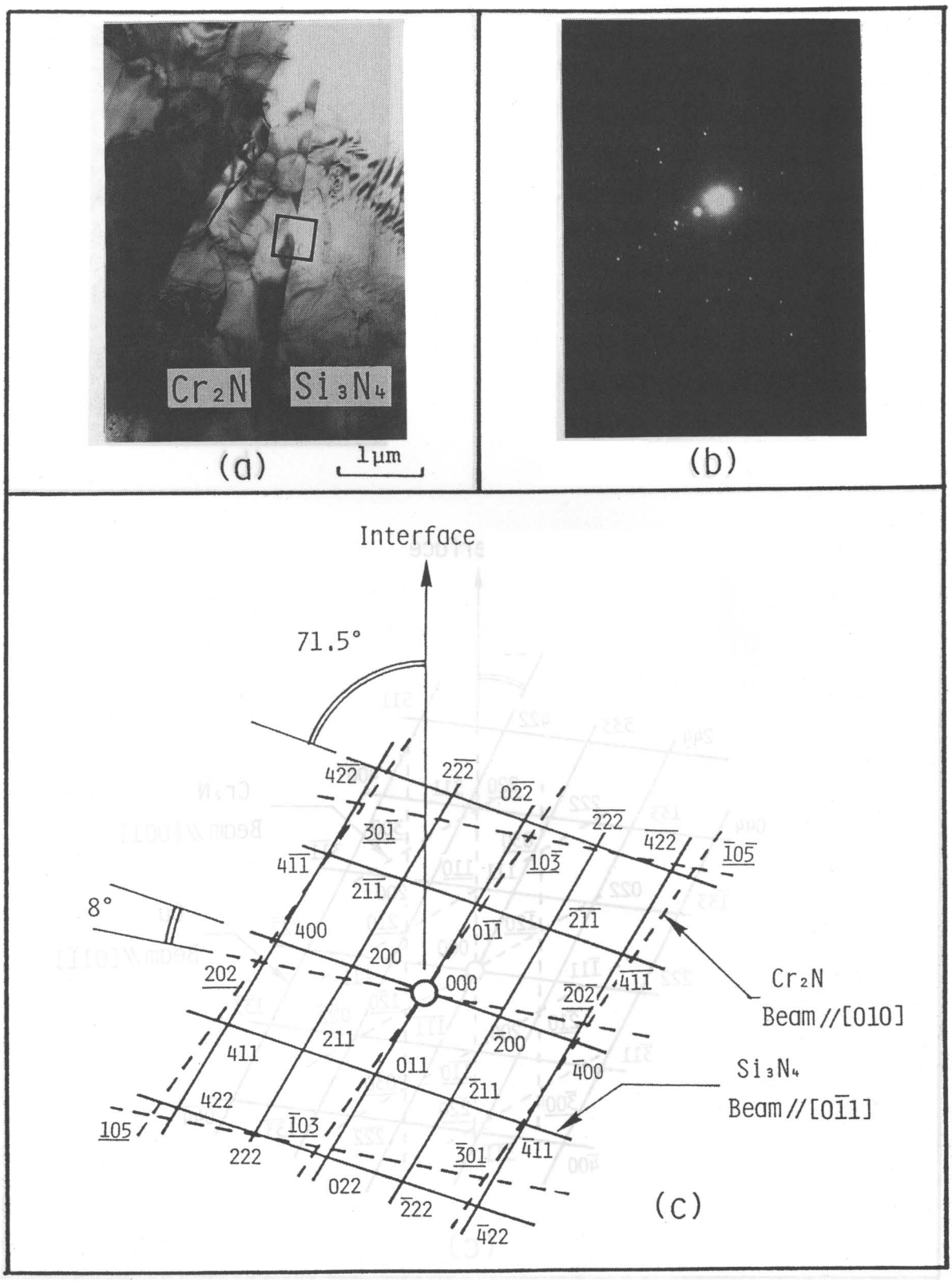


Fig.5.13 Microphotograph and diffraction patterns of Si_3N_4-Cr_2N interface
(a) Bright field image
(b) Diffraction patterns
(c) Key diagrams

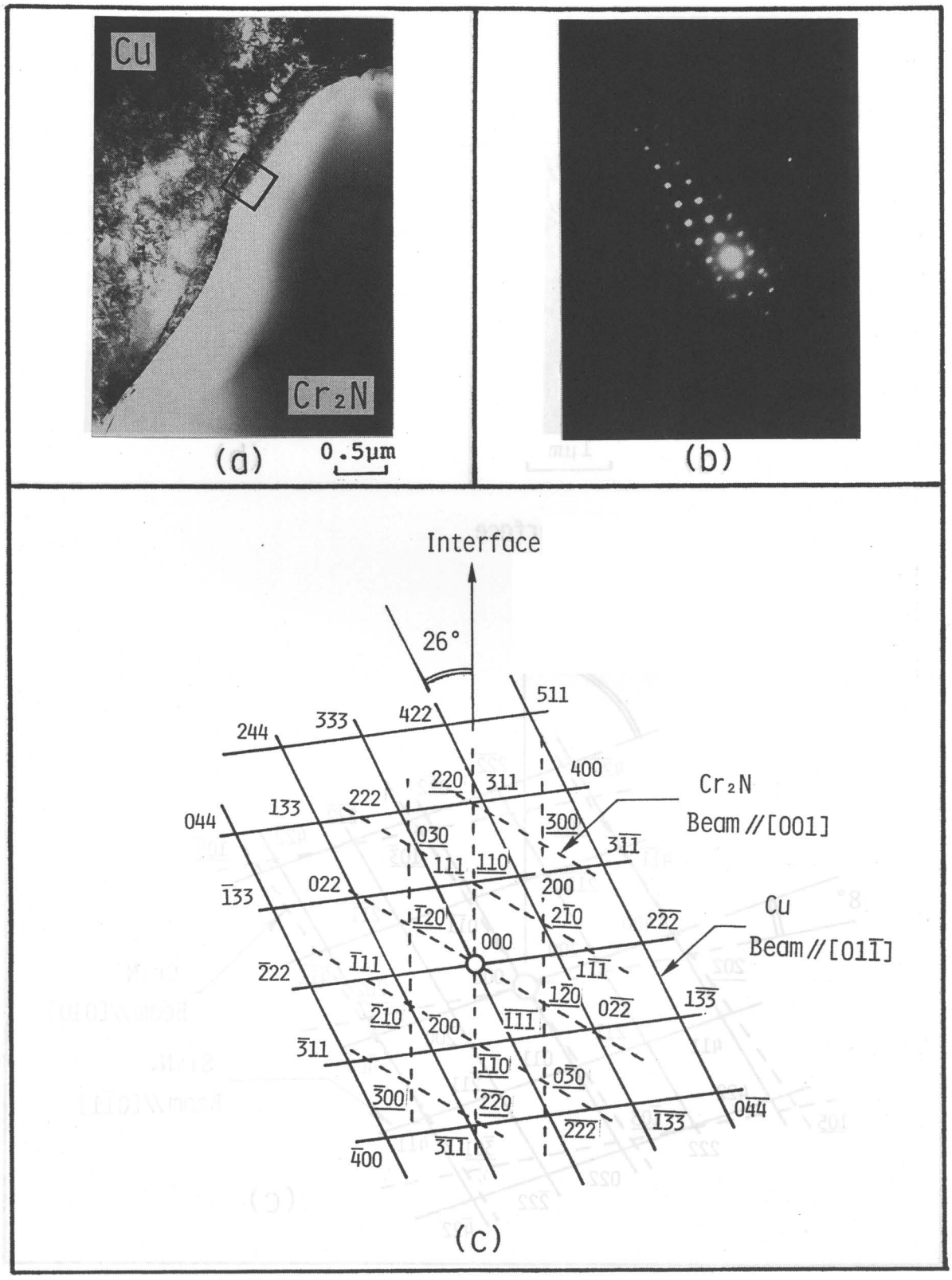


Fig.5.14 Microphotograph and diffraction patterns of Cu-Cr_2N interface
(a) Bright field image
(b) Diffraction patterns
(c) Key diagrams

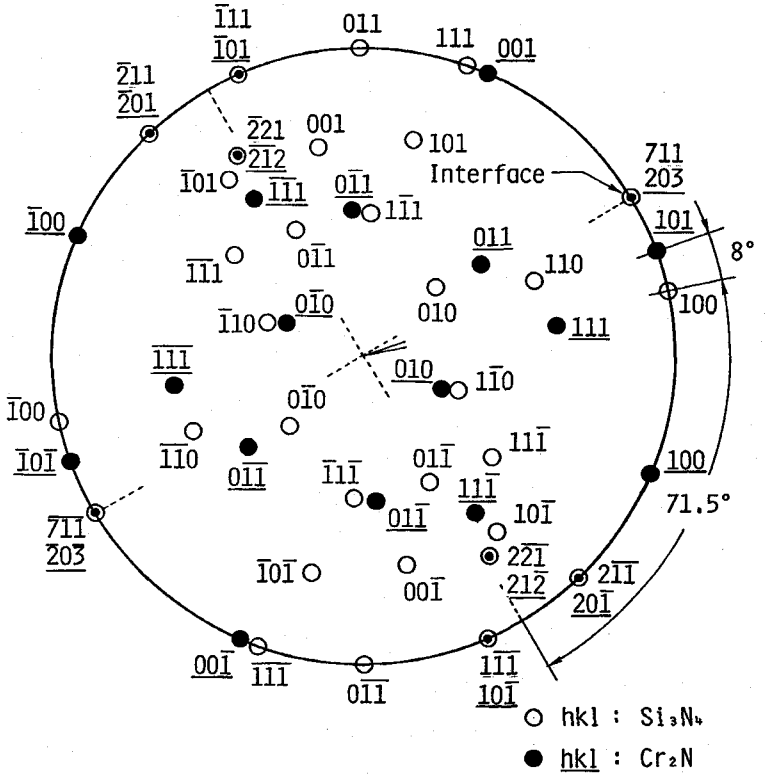


Fig.5.15 Stereographic projection for Si_3N_4-Cr_2N interface

Table 5.6 Orientation relationships at Si_3N_4-Cr_2N interface

	Si_3N_4	Cr_2N
Plane	$(\bar{2}\ 1\ 1)$	$(\bar{2}\ 0\ 1)$
	$(\bar{1}\ 1\ 1)$	$(\bar{1}\ 0\ 1)$
	$(\bar{2}\ 2\ 1)$	$(\bar{2}\ \bar{1}\ 2)$
Interface	(7 1 1)	(2 0 3)
Specimen surface	$(10\ \bar{2}0\ 3)$	$(\bar{1}\ 2\ 0)$

Table 5.7 Summary for orientation relationships at Si_3N_4-Cr_2N interfaces

Si_3N_4	Cr_2N	Si_3N_4	Cr_2N	Si_3N_4	Cr_2N
$(\bar{2}\ 1\ 0)$	$(1\ 2\ 1)$	$(1\ 2\ 1)$	$(1\ 1\ \bar{2})$	$(2\ 0\ 1)$	$(1\ 2\ 1)$
$(1\ \bar{1}\ 0)$	$(1\ \bar{1}\ 2)$	$(\bar{1}\ 1\ 1)$	$(1\ 2\ 0)$	$(2\ 1\ 1)$	$(1\ 2\ 2)$
$(\bar{1}\ 0\ 1)$	$(1\ 0\ 0)$	$(\bar{2}\ 1\ 1)$	$(1\ 2\ 1)$	$(1\ \bar{2}\ 2)$	$(2\ 1\ \bar{1})$

してCu（１１１）が26° 反時計方向に傾いており、Cr_2N（１１０）は界面方向と一致していることがわかる。Si_3N_4 側の界面と同様にステレオ解析およびトレース解析した結果をFig. 5.16 に示す。白丸がCuを、黒丸がCr_2Nを表わしている。また、Cr_2Nの面指数には下線が施してある。これより平行な面関係として、Cu（０１$\bar{1}$）//Cr_2N（００１）、Cu（０１１）//Cr_2N（$\bar{1}$２０）およびCu（１００）//Cr_2N（１００）が存在することがわかった。界面が試料表面に垂直であると仮定すると、それぞれの物質のマクロな界面はCuが（$\bar{2}$３３）、Cr_2Nが（$\bar{1}$１０）である。得られた方位関係をまとめてTable 5.8 に示す。また、他のCu－Cr_2N界面より得られた平行な面関係の一覧をTable 5.9 に示す。Cuの結晶構造が立方晶、Cr_2Nが六方晶であることより、Table 5.9 の右２つの例において等価面同士の組み合わせが存在していることがわかる。これに対して、一番左の界面はCr_2Nが六方晶の底面であるCr_2N（００１）が試料表面となる特殊な場合であり、試料表面が一般的な他の例と異なる結果となっている。

５．７　接合界面構造に関する考察

前節までの検討結果によると、反応層中にはCr_2Nの他に少量ではあるが、CrNおよび$CrSi_2$が存在している。しかしながら、本研究のＨＶＥＭによる観察では反応層の主たる生成物であるCr_2Nは同定されたが、他の生成物については同定できず、反応層内部の微細組織および構造を十分には明らかにすることができなかった。Cu－Ti共晶ろう材を用いたSi_3N_4 の接合界面近傍の組織観察結果によると、Si_3N_4 界面には微細なTiNのみからなる 0.5μm厚程度の反応層が形成されており、これに隣接してろう層内部にはTi_5Si_3 が混在した領域が存在することが報告されている[70]。本研究の観察結果はこの報告とはやや異なっているが、反応層はいずれも窒化物から構成されているという共通点が認められた。そこで、本研究では反応層中の生成物として、その主たる生成物であるCr_2Nのみを対象に検討することにした。

Si_3N_4－Cr_2Nおよび Cu－Cr_2N両界面において、得られたいくつかの例より、それぞれの界面はある特定の方位関係を持った構造を有していると考えられる。以下、これらの方位関係について詳細に調査し、接合界面構造について考察した。

５．７．１　接合界面における格子マッチング

Table 5.6 をもとにしてSi_3N_4 とCr_2Nの接合界面の模式図を描いたものがFig. 5.17 である。ビームが試料表面に対して垂直に入射し、界面は試料表面に対し垂直である。Si_3N_4－Cr_2N界面に垂直なSi_3N_4（$\bar{2}$１１）およびCr_2N（$\bar{2}$０１）面で試料を切断したときの界面における格子マッチングをFig. 5.18 に示す。このとき、Si_3N_4［０１$\bar{1}$］//Cr_2N［０１０］なる関係がある。界面においてはSi_3N_4の格子３個分に対してCr_2Nの格子５個分がほぼ同じ長さとなっている。また、界面であるSi_3N_4（７１１）とCr_2N（２０３）を重ね合わせた格子マッチングをFig. 5.19 に示す。図に描いた範囲ではマッチングした格子点は４点存在している。

次に、Cu－Cr_2N界面についてTable 5.8 の関係より接合界面の模式図を描いた結

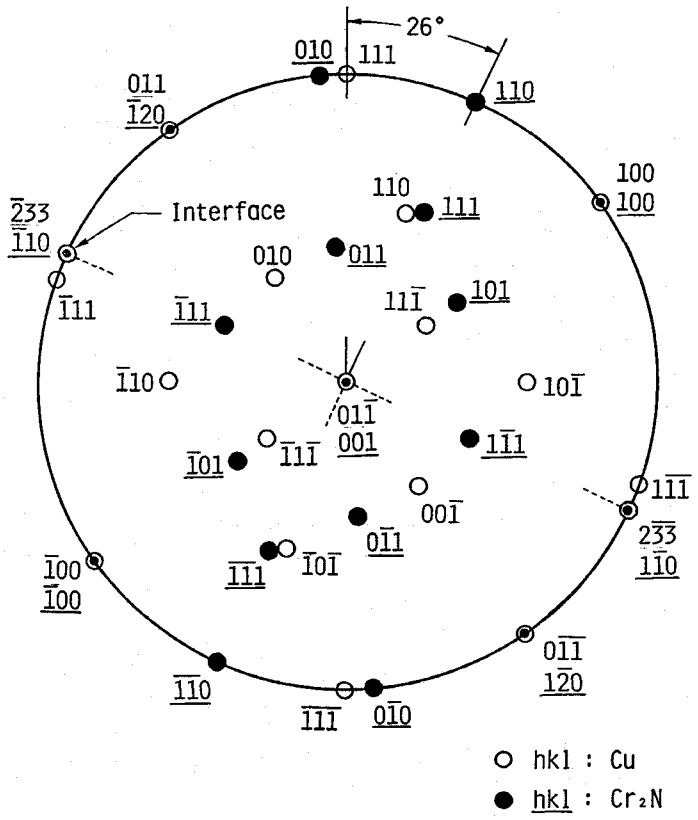


Fig.5.16 Stereographic projection for Cu-Cr_2N interface

Table 5.8 Orientation relationships at Cu-Cr_2N interface

	Cu	Cr_2N
Plane	(0 1 $\bar{1}$)	(0 0 1)
	(0 1 1)	($\bar{1}$ 2 0)
	(1 0 0)	(1 0 0)
Interface	($\bar{2}$ 3 3)	($\bar{1}$ 1 0)
Specimen surface	(0 1 $\bar{1}$)	(0 0 1)

Table 5.9 Summary for orientation relationships at Cu-Cr_2N interfaces

Cu	Cr_2N	Cu	Cr_2N	Cu	Cr_2N
(0 1 $\bar{1}$)	(0 0 1)	(1 2 $\bar{2}$)	($\bar{2}$ 1 2)	(2 1 0)	(0 1 $\bar{1}$)
(0 1 1)	($\bar{1}$ 2 0)	(3 $\bar{1}$ 1)	(3 0 1)	(1 0 $\bar{2}$)	(1 0 0)
(1 0 0)	(1 0 0)	(1 $\bar{1}$ 1)	(2 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 1 1)	(1 1 1)

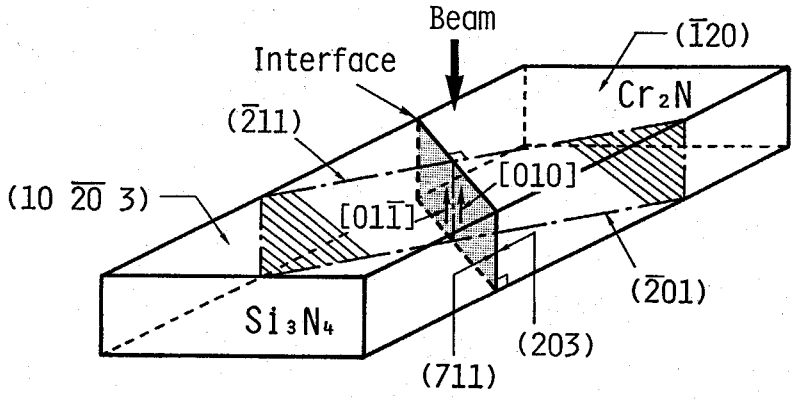


Fig.5.17 Schematic illustration of the structure of Si_3N_4-Cr_2N interface

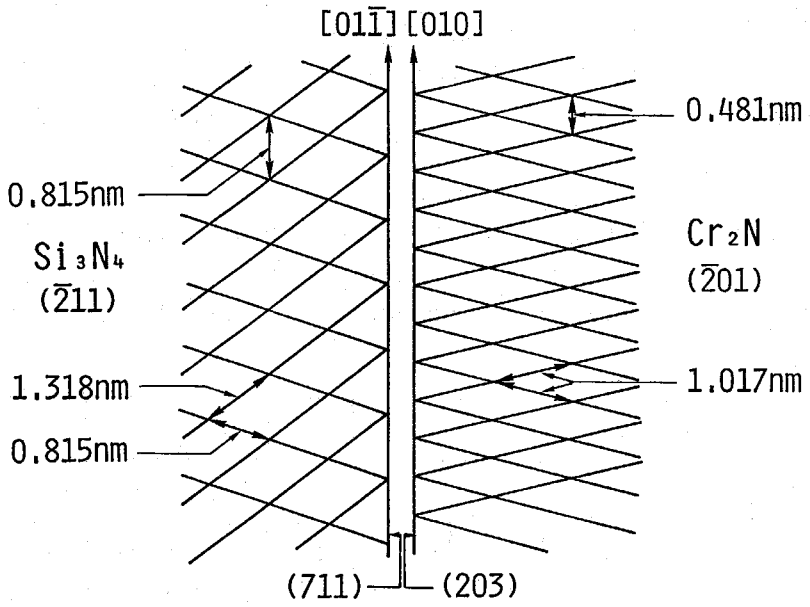


Fig.5.18 Schematic illustration of the lattice matching of Si_3N_4-Cr_2N interface

果をFig. 5.20 に示す。Ｃｕ－Ｃｒ２ Ｎ界面においては、ステレオ投影より試料表面が低次の面指数として得られたので、ビーム方向から見た試料表面の界面における格子マッチングをFig. 5.21 に示す。平行関係にある方向はＣｕ［３１１］//Ｃｒ２ Ｎ［１１０］である。Ｃｕの格子２個分に対してＣｒ２ Ｎの格子５個分がほぼ同じ長さになっている。Ｃｕ（２̄３３）とＣｒ２ Ｎ（１̄１０）を重ね合わせた格子マッチングをFig. 5.22 に示す。図中だけで９点がマッチングしており、かなりよいマッチング状態であるといえる。

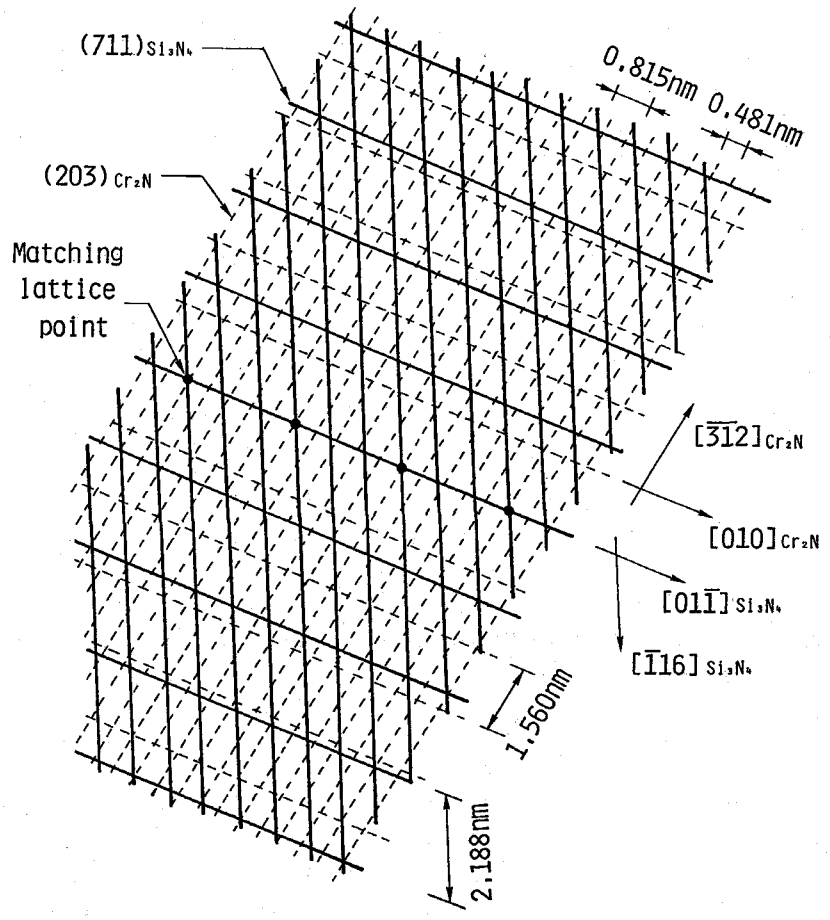


Fig.5.19 Lattice matching between Si_3N_4(711) and Cr_2N(203) planes

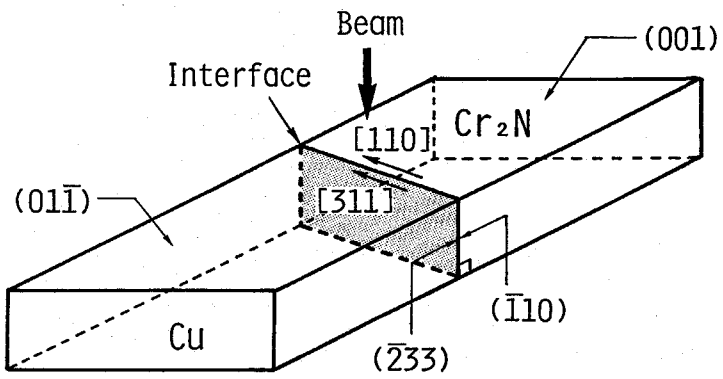


Fig.5.20 Schematic illustration of the structure of Cu-Cr_2N interface

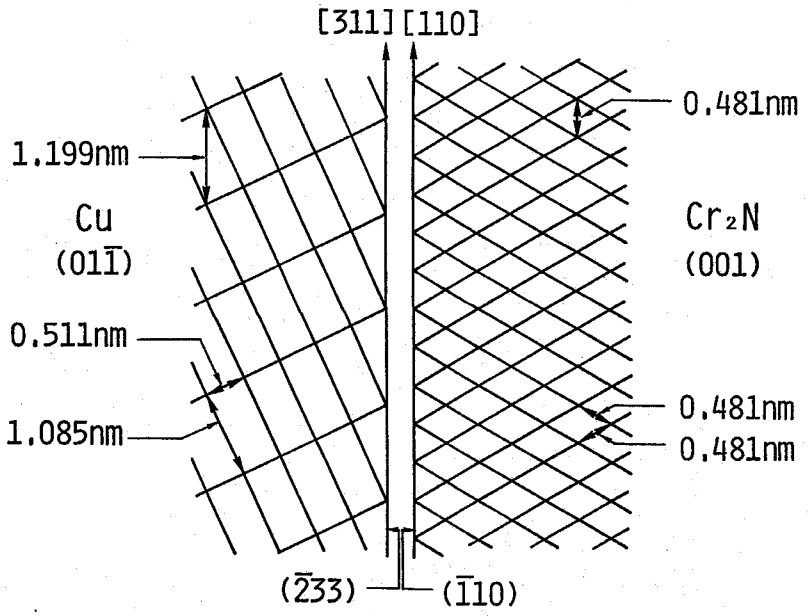


Fig.5.21 Schematic illustration of the lattice matching of Cu-Cr_2N interface

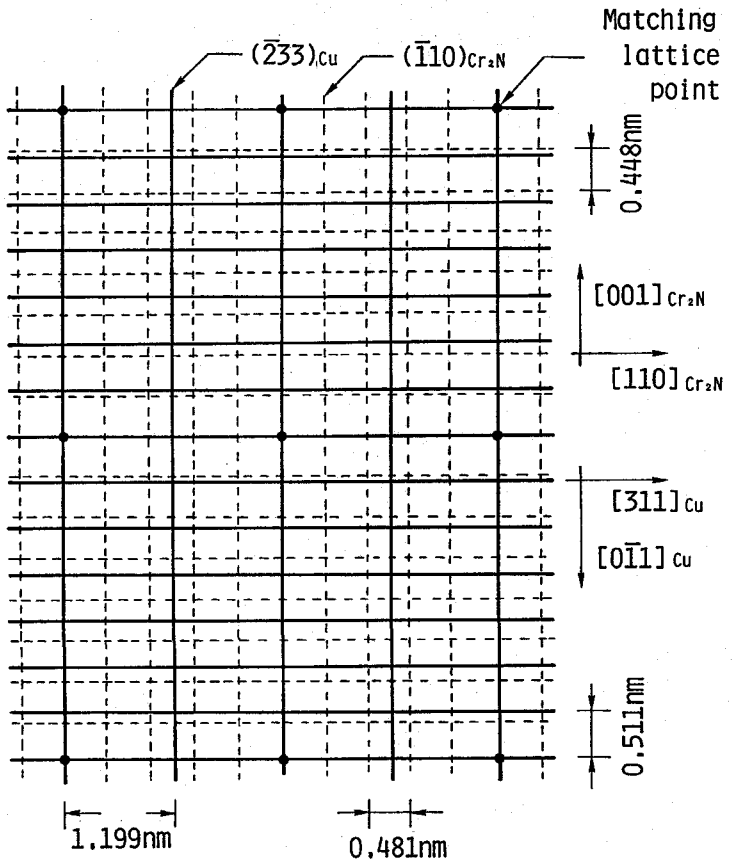


Fig.5.22 Lattice matching between Cu($\bar{2}$33) and Cr_2N($\bar{1}$10) planes

5．7．2　接合界面構造のモデル

Si_3N_4－Cr_2NおよびCu－Cr_2N両界面における原子レベルでのマッチング状態を検討した。例えば、六方晶であるSi_3N_4の単位格子において、SiおよびN原子の格子中の存在位置を考慮し、Si_3N_4（７１１）で格子を切断したときに、この面上に存在する原子を調査した。Si_3N_4（７１１）上の原子位置と、Cr_2N（２０３）上の原子位置を重ね合わせたマッチング状態をFig. 5.23 に示す。Si_3N_4のSiおよびN原子は白丸で、Cr_2NのCrおよびN原子は黒丸で示した。原子直径を考慮して、SiおよびCr原子はN原子に比べ大きく描いてある。この界面モデルによると、Si_3N_4－Cr_2N界面ではSiとCrが比較的よくマッチングしており、SiとNおよびCrとNのマッチングも認められる。同様の方法で、Cu（$\bar{2}$３３）およびCr_2N（$\bar{1}$１０）についても界面における原子マッチングモデルを調査した結果をFig. 5.24 に示す。Cu原子は白丸で、Cr_2NのCrおよびN原子は黒丸で示した。Cu－Cr_2N界面ではCuとCrが比較的よくマッチングしているようである。

このように、いずれの界面も整合性は比較的良好な状態にあるものと推察されるが、界面における方位関係を十分に説明できたとはいい難く、接合界面における整合性の評価は今後の検討課題となると考えられる。

5．8　Si_3N_4と金属の接合現象に関する考察

各種Cu基インサート金属を用いた場合の反応層内の生成物の分布に関しては次のように考えられる。第７章において詳細は示すが、反応層内におけるSiの分布状態を調査すると、いずれのインサート金属の場合においても、Si はSi_3N_4との界面近傍においてのみ存在し、反応層中にはあまり残存せず、Cu富化層内にかなり流入している。このため、反応層の主たる生成物である窒化物は反応層全域にわたって存在し、珪化物はSi濃度の高いSi_3N_4界面に近い部分においてわずかに存在しているものと考えられる。また、Cu－５％Crインサート金属を用いた場合、反応層内にごくわずかのCrの一次固溶体が認められた。これは、Si_3N_4との反応に必要なCrが溶融インサート金属側から供給されることを考慮すると、反応層内に残存した一部の未反応のCrであると考えられる。他のインサート金属を用いた場合には、反応層の幅がかなり薄いため、X線回折ではCrのような活性金属の一次固溶体の存在が確認できなかったが、いずれの反応層においても、一部未反応の活性金属は残存しているものと推察される。

各種Cu基インサート金属を用いて接合したSi_3N_4とWの接合部に生じる現象をまとめると、いずれのインサート金属においても、接合部は組織的にCu富化層と反応層に分割できる。反応層中の生成物に着目すると、いずれの場合にもCr、Nb、V、TiあるいはZrの窒化物と珪化物が確認されており、接合部中における反応生成物の分布状態もほとんど同じ傾向を示している。また、熱力学的な検討結果より、これらの生成物の生成反応も類似している可能性が大きいといえる。一方、Cu富化層に関しては、Cu－５％Cr、Cu－１％NbおよびCu－３％Vインサート金属ではCu富化層内にはほとんど生成物は認められないのに対して、Cu－５％TiおよびCu－10％Zrインサート金属ではCu富化層内にかなりの生成物が認められた。本研究のX線回折法による分析では、

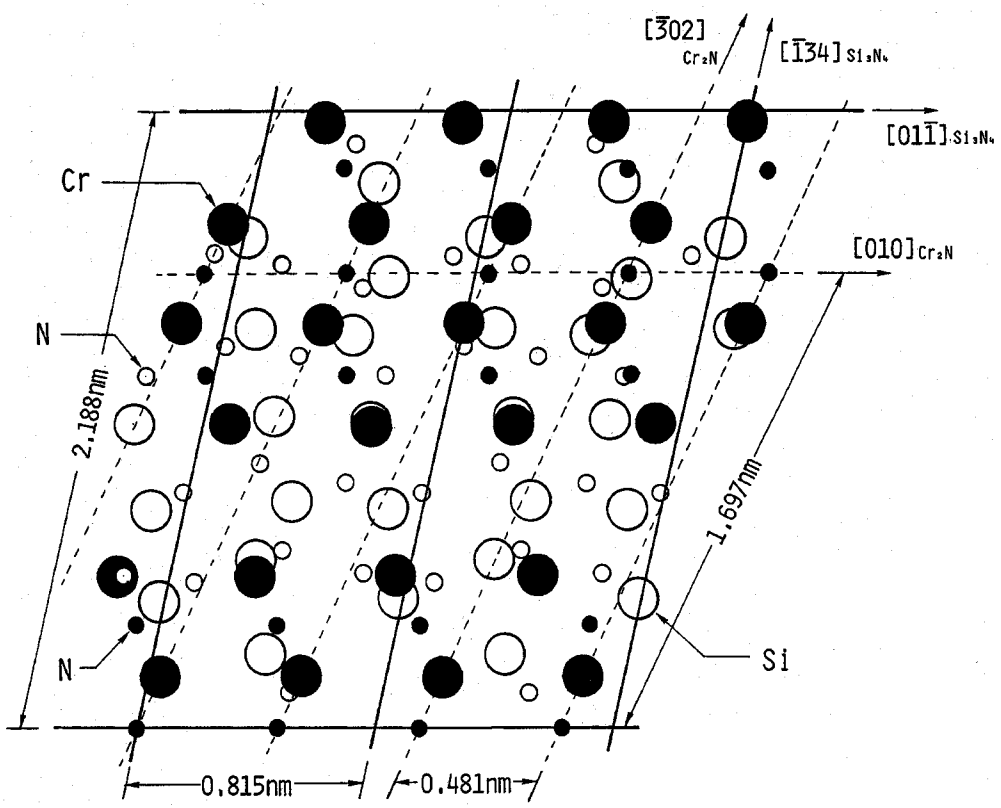


Fig.5.23 Atom matching between $Si_3N_4(711)$ and $Cr_2N(203)$ planes

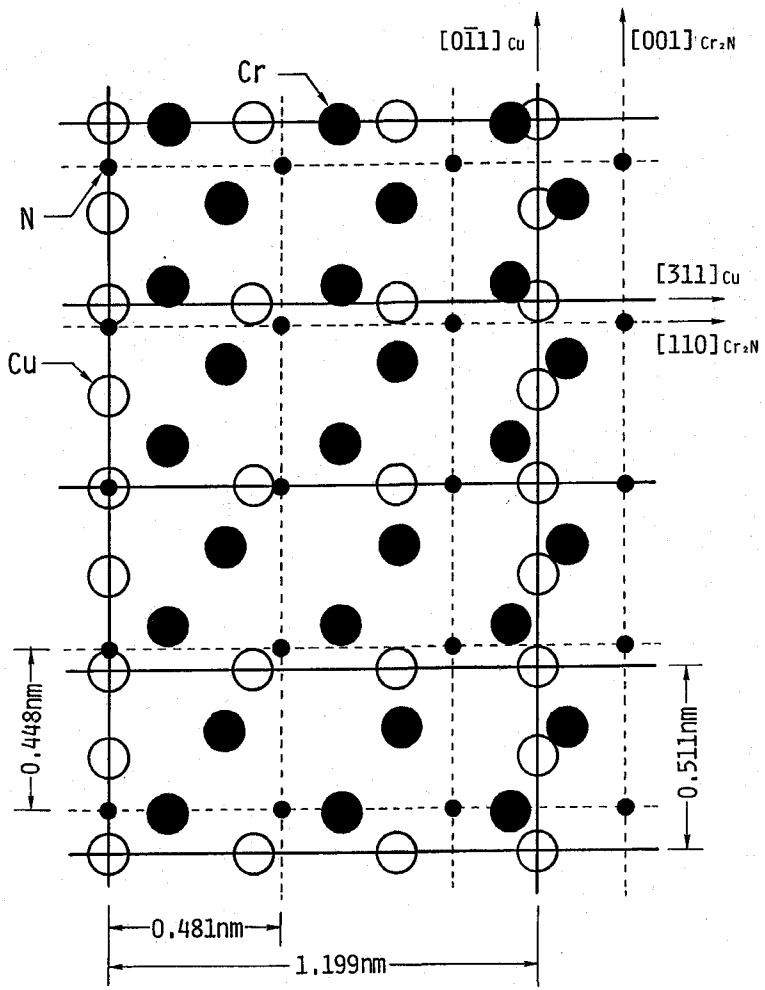


Fig.5.24 Atom matching between $Cu(\bar{2}33)$ and $Cr_2N(\bar{1}10)$ planes

これらの生成物は十分同定できなかったが、その詳細な分析は第７章において示す。

本研究において取扱ったⅣａ、Ｖａあるいは Ⅵａ族元素を含むＣｕ基インサート金属を用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$と金属の接合現象には、これらの元素の窒化物および少量の珪化物からなる反応層と同時に、接合層内にＣｕが濃化した熱応力緩和層が*in situ*で形成されるという共通の特徴を有している。これらの反応層内の主たる生成物である窒化物は、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$およびＣｕ富化層と整合性の良好な界面構造を有していると考えられ、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と金属の接合に重要な役割を果たしているものといえる。Ｃｕ富化層内に生じる現象に対しては多少の相違点はあるものの、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と金属の接合現象がほぼ類似したものであることは、接合機構も基本的には類似であることを示唆しているものといえる。

５．９　結言

本章では、Ⅳａ、ＶａおよびⅥａ族元素を含むＣｕ基二元合金をインサート金属に用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$と金属の接合現象について組織学的な検討を行なった。以下に、得られた結果を要約する。

（１）Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒのいずれのインサート金属においても、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とWの接合部は組織的に２つの領域に分割できることがわかった。Wに接した領域Ⅰは、インサート金属により組織は若干異なるが、Ｃｕ富化層であり、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$界面に密着した領域Ⅱは、Ｃｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒの富化した反応層である。また、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とＭｏあるいはSCM435接合部においても、元素の分布状態はほとんど類似した傾向を示していた。

（２）Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とW接合部の反応層中に存在する生成物をＴＥＭにより同定したところ、それぞれのインサート金属によりＣｒ$_2$Ｎ、ＣｒＮとＣｒＳｉ$_2$、ＮｂＮとＮｂ$_3$Ｓｉ、ＶＮとＶ$_6$Ｓｉ$_5$、ＴｉＮとＴｉ$_5$Ｓｉ$_3$およびＺｒＮとＺｒ$_5$Ｓｉ$_3$が同定された。

（３）いずれのインサート金属においても、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とW接合部内での生成物の分布はほぼ類似した傾向を示した。領域Ⅱ（反応層）中では、Ｃｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒの窒化物と珪化物が存在していた。珪化物はＳｉ$_3$Ｎ$_4$界面に近い部分でその存在が確認されるのに対して、窒化物は反応層全域にわたって存在していた。いずれの場合にも、反応層の主たる生成物は窒化物であることがわかった。領域Ⅰでは、いずれもＣｕの一次固溶体のみが確認された。

（４）反応層中に存在する生成物に対する熱力学的検討の結果、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と溶融インサート金属中のＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒが反応して、それぞれＣｒ$_2$ＮとＣｒＳｉ$_2$、ＮｂＮとＮｂ$_3$Ｓｉ、ＶＮとＶ$_6$Ｓｉ$_5$、ＴｉＮとＴｉ$_5$Ｓｉ$_3$あるいはＺｒＮとＺｒ$_5$Ｓｉ$_3$を生成する反応のΔＧはいずれも負となった。このことから、いずれのインサート金属においても、溶融インサート金属とＳｉ$_3$Ｎ$_4$の界面反応により、窒化物と珪化物を生成し得ることがわかった。

（５）Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$－Ｃｒ$_2$Ｎ（反応層）界面のＨＶＥＭ観察および結晶解析により、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$（$\bar{2}$１１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（$\bar{2}$０１）、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$（$\bar{1}$１１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（$\bar{1}$０１）およびＳｉ$_3$Ｎ$_4$（$\bar{2}$２１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（$\bar{2}\bar{1}$２）なる平行方位関係が存在していた。また、試料表面に対して界面が垂直であると仮定すると、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$（７１１）とＣｒ$_2$Ｎ（２０３）が界面の面指数になることがわかった。

（6）Cu－Cr_2N（反応層）界面については、Cu（$01\bar{1}$）//Cr_2N（001）、Cu（011）//Cr_2N（$\bar{1}20$）およびCu（100）//Cr_2N（100）であり、それぞれの物質の界面はCuが（$\bar{2}33$）、Cr_2Nが（$\bar{1}10$）であった。

（7）Si_3N_4－Cr_2NおよびCu－Cr_2N両界面における格子マッチング状態および接合界面構造について調査した結果、いずれの界面も格子マッチング状態が比較的よく、接合界面構造は整合性が良好な状態であることが推察された。

（8）ⅣaあるいはⅤaあるいはⅥa族元素を含むCu基インサート金属を用いたSi_3N_4と金属の接合現象には、これらの元素の窒化物および少量の珪化物からなる反応層と同時に、接合層内にCuが濃化した熱応力緩和層が*in situ*で形成されるという共通の特徴を有していた。また、反応層内の窒化物はSi_3N_4と金属の接合に重要な役割を果たしているものと推察された。

付録５Ａ．１　反応生成物のＴＥＭ同定結果

Cu－５％Cr、Cu－１％Nb、Cu－３％V、Cu－５％TiおよびCu－10％Zrインサート金属を用いたSi_3N_4とW接合部における反応生成物に対するＴＥＭ同定結果の一例をそれぞれFig. 5A.1 ～Fig. 5A.5 に示す。

付録５Ａ．２　ΔＧの計算方法

Cu中に固溶しているCr、Nb、V、TiおよびZrとSi_3N_4の反応による自由エネルギー変化の計算に用いた熱力学データをTable 5A.1[213)-218)] に示す。表中の窒化物および珪化物の生成自由エネルギー変化は、$\Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$（$\Delta H_{298}$：298Kでの生成熱、$\Delta S_{298}$：298Kでの生成エントロピー）により近似した。融解に伴う自由エネルギー変化は、融解熱ΔH_mおよび融点T_mから、$\Delta H_m - T(\Delta H_m / T_m)$により求めた。また、Cr、Nb、V、TiあるいはZrがCu中に固溶することによる自由エネルギー変化は、Cuとこれらの金属の混合に伴う自由エネルギー変化の過剰量ΔG^{EX}より計算した。

これらの値を用いると、求める反応式のΔＧはHessの法則より、（５．１）式の反応については、

－（A1）＋4×（A2）+3/2 ×（A4）−11/2×（A13）−11/2×（A18）

（５．２）式の反応については、

－（A1）＋4×（A3）+3/2 ×（A4）−19/2×（A13）−19/2×（A18）

（５．３）式の反応については、

－（A1）＋4×（A5）＋3×（A6）－１３×（A14）－１３×（A19）

（５．４）式の反応については、

－（A1）＋4×（A7）+3/5 ×（A8）−38/5×（A15）−38/5×（A20）

（５．５）式の反応については、

－（A1）＋4×（A9）＋（A10）－9×（A16）－9×（A21）

（５．６）式の反応については、

－（A1）＋4×（A11）＋（A12）－9×（A17）－9×（A22）

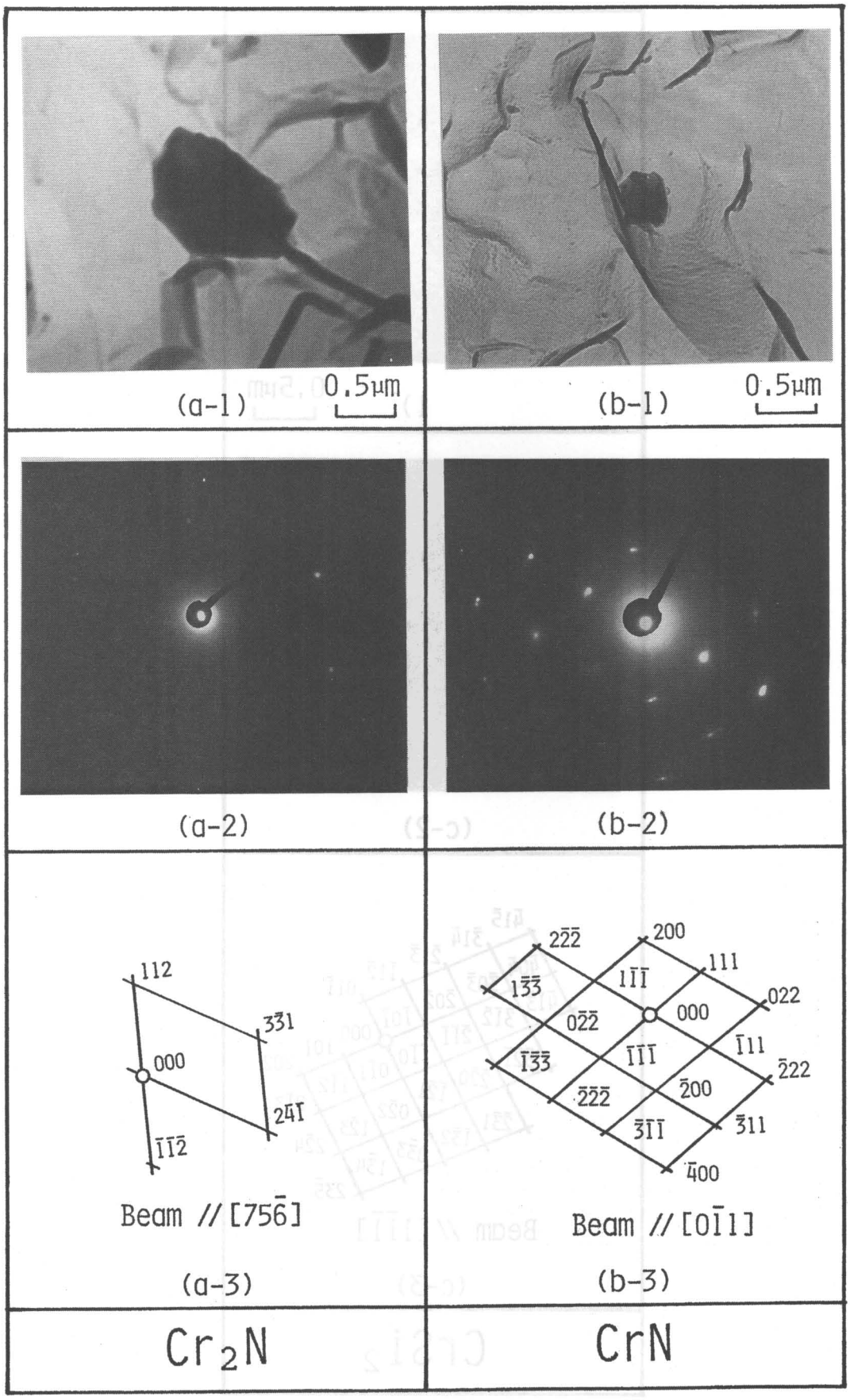
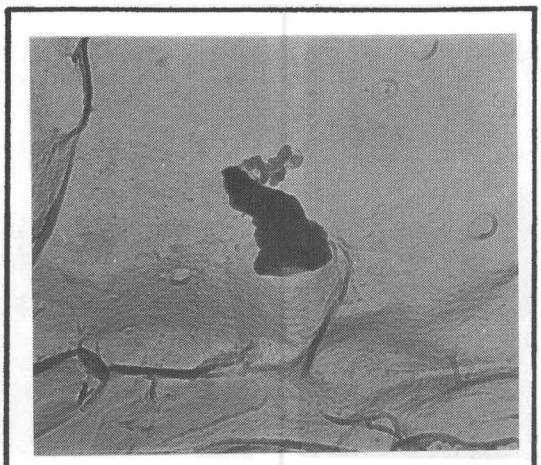
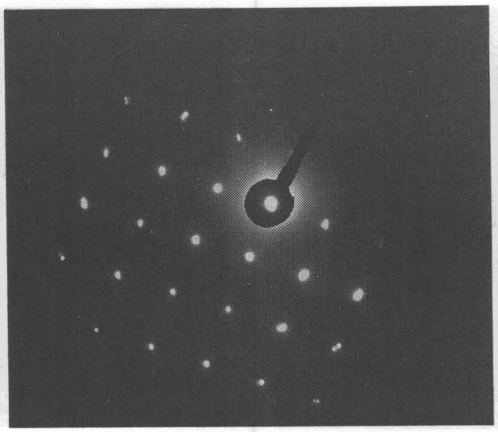


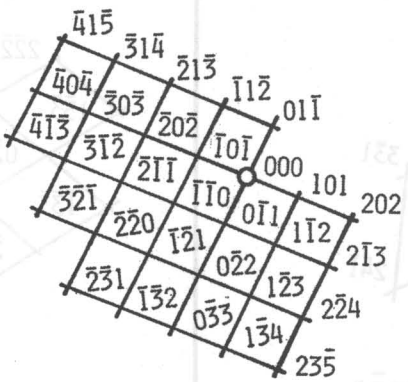
Fig.5A.1 TEM microphotographs and electron diffraction patterns of products near the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal



(c-1)



(c-2)



(c-3)

$CrSi_2$

Fig.5A.1 Continued

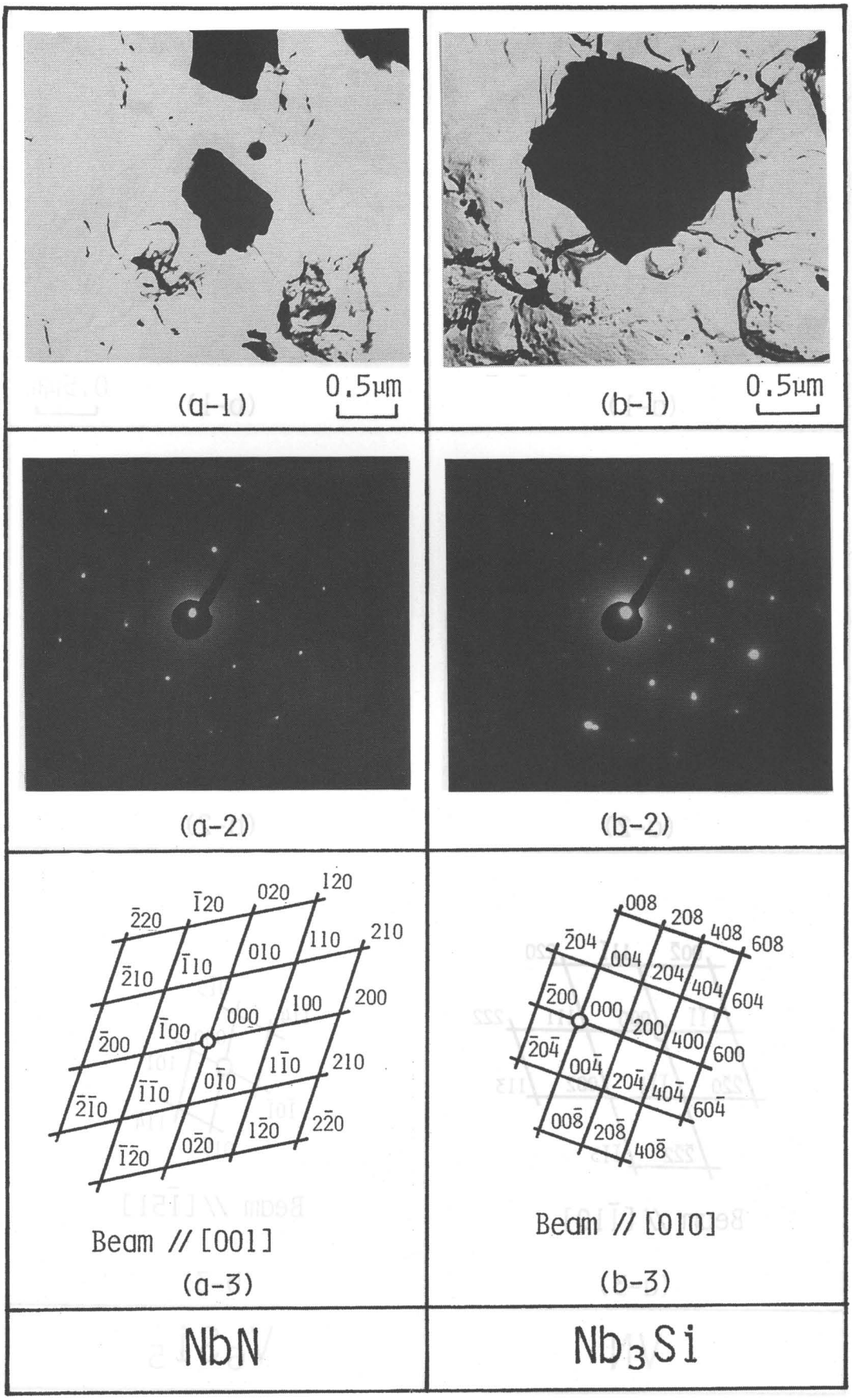


Fig.5A.2 TEM microphotographs and electron diffraction patterns of products near the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

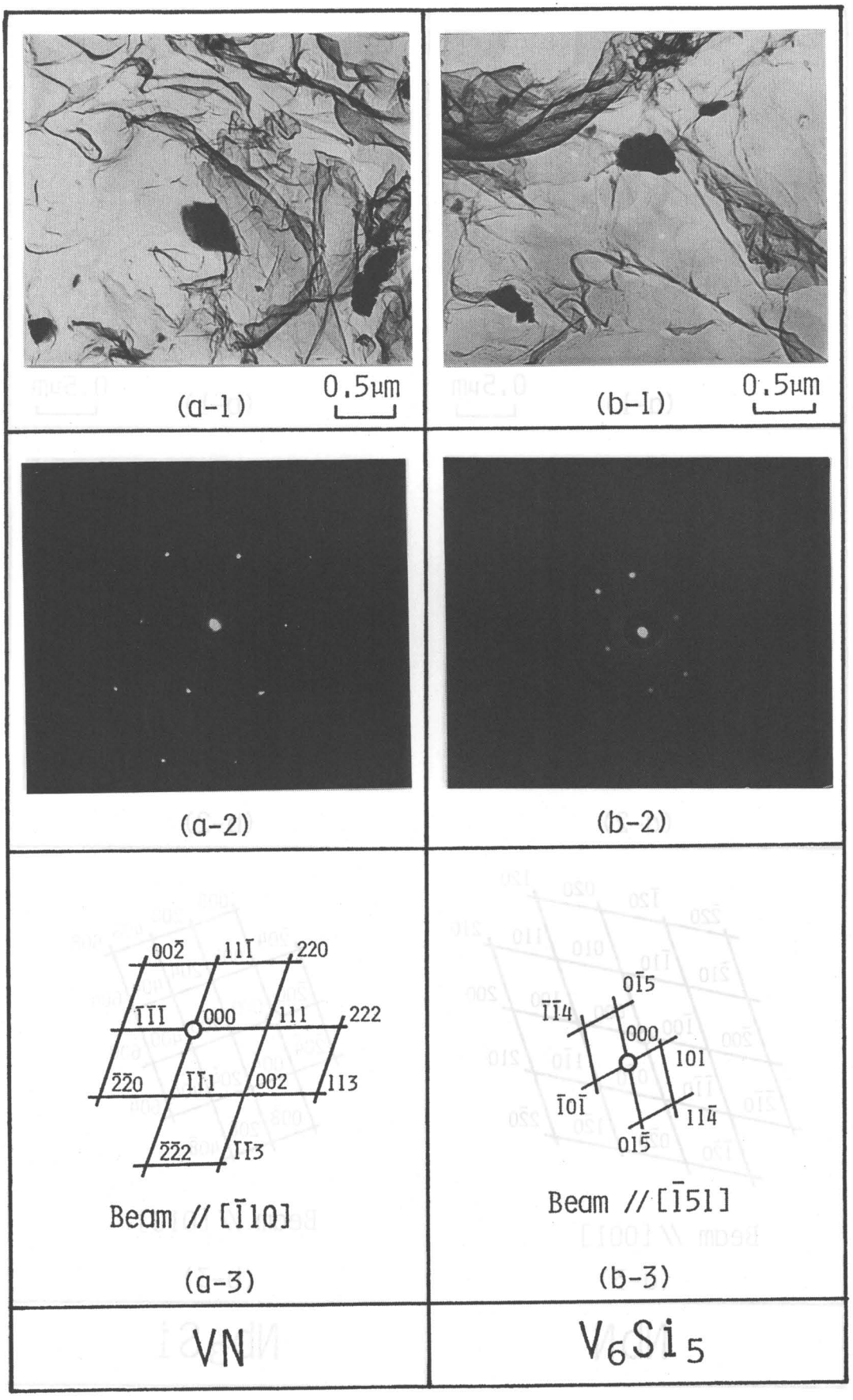


Fig.5A.3 TEM microphotographs and electron diffraction patterns of products near the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-3%V insert metal

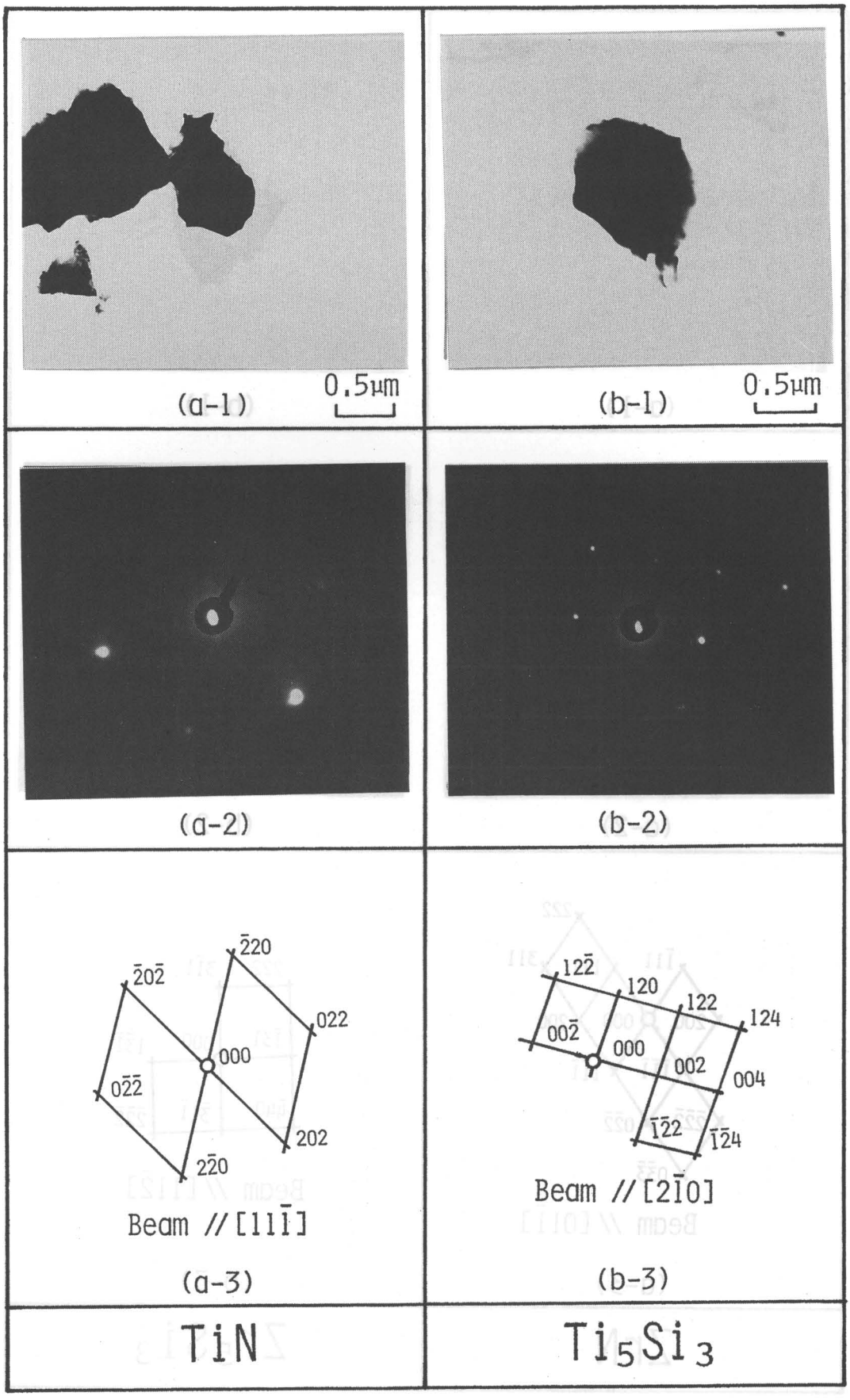


Fig.5A.4 TEM microphotographs and electron diffraction patterns of products near the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

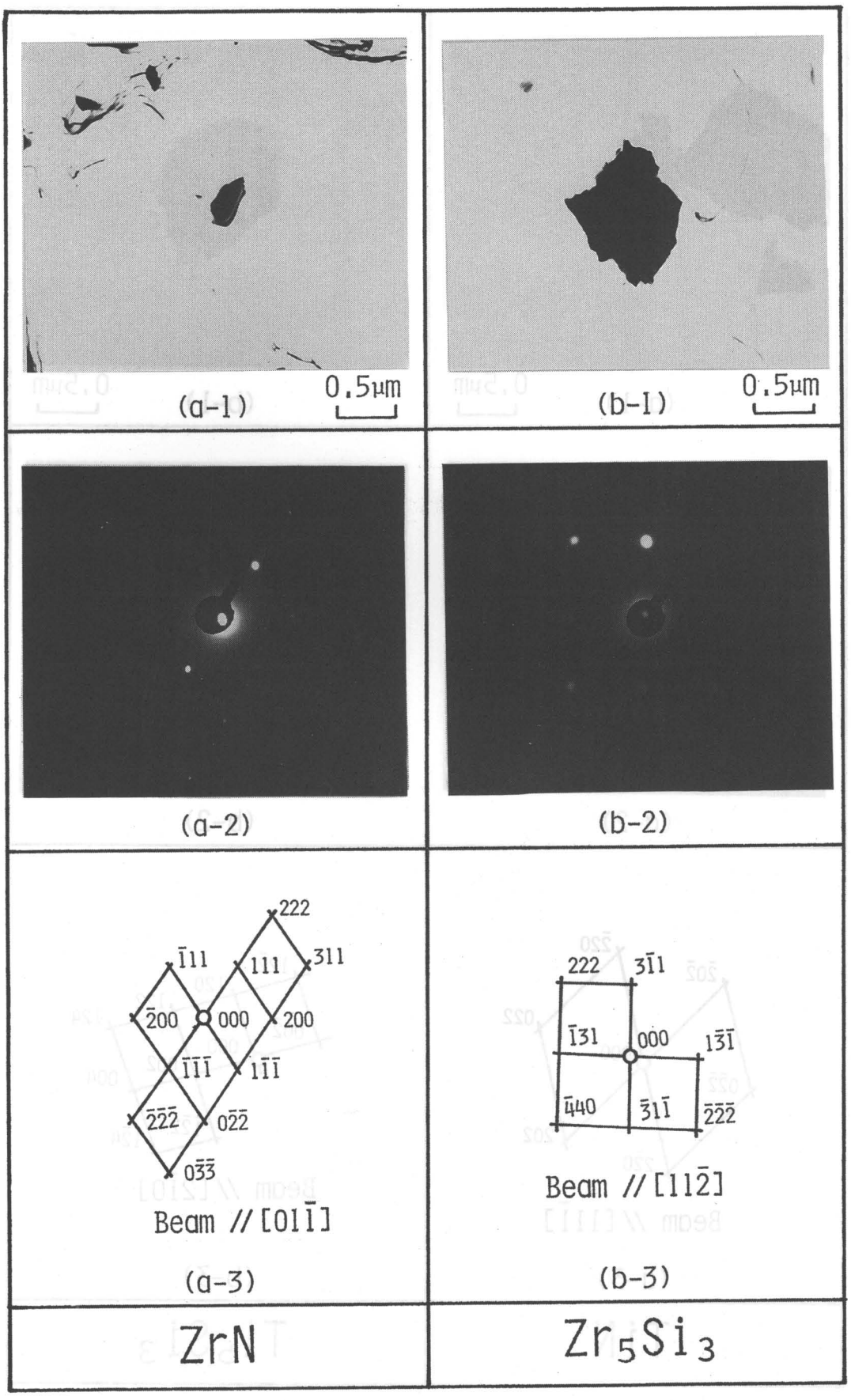


Fig.5A.5 TEM microphotographs and electron diffraction patterns of products near the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

により求められる。

Table 5A.1 Thermodynamic data used

No.	Reaction	Free energy (J/mol)
(A1)	$3Si(s)+2N_2(g)=Si_3N_4(s)$	$\Delta G=-744800+326.5T$
(A2)	$Cr(s)+1/2N_2(g)=CrN(s)$	$\Delta G=-106700+70.0T$
(A3)	$2Cr(s)+1/2N_2(g)=Cr_2N(s)$	$\Delta G=-98700+47.1T$
(A4)	$Cr(s)+2Si(s)=CrSi_2(s)$	$\Delta G=-79900+2.72T$
(A5)	$Nb(s)+1/2N_2(g)=NbN(s)$	$\Delta G=-233900+94.6T$
(A6)	$3Nb(s)+Si(s)=Nb_3Si(s)$	$\Delta G=-39700-2.09T$
(A7)	$V(s)+1/2N_2(g)=VN(s)$	$\Delta G=-113300+45.6T$
(A8)	$6V(s)+5Si(s)=V_6Si_5(s)$	$\Delta G=-288500+22.9T$
(A9)	$Ti(s)+1/2N_2(g)=TiN(s)$	$\Delta G=-336400+96.1T$
(A10)	$5Ti(s)+3Si(s)=Ti_5Si_3(s)$	$\Delta G=-579500-8.37T$
(A11)	$Zr(s)+1/2N_2(g)=ZrN(s)$	$\Delta G=-368200+95.9T$
(A12)	$5Zr(s)+3Si(s)=Zr_5Si_3(s)$	$\Delta G=-613800+31.8T$
(A13)	$Cr(s)=Cr(l)$	$\Delta G=20880-9.67T$
(A14)	$Nb(s)=Nb(l)$	$\Delta G=26690-9.54T$
(A15)	$V(s)=V(l)$	$\Delta G=10960-5.20T$
(A16)	$Ti(s)=Ti(l)$	$\Delta G=20840-10.67T$
(A17)	$Zr(s)=Zr(l)$	$\Delta G=22890-10.50T$
(A18)	$Cr(l)=Cr(l\text{-sol})$	$\Delta G=\Delta G^{EX}+RT(X_{Cr}\ln X_{Cr}+X_{Cu}\ln X_{Cu})$ $\Delta G^{EX}=\Delta H^{EX}-T\Delta S^{EX}$ $\Delta H^{EX}=X_{Cr}X_{Cu}\{X_{Cu}(1032150-0.83956T^2+2.83276\times10^{-4}T^3)+67780X_{Cr}\}$ $\Delta S^{EX}=X_{Cr}X_{Cu}\{X_{Cu}(1613.6-1.67912T+4.24914\times10^{-4}T^2)+16.736X_{Cr}\}$
(A19)	$Nb(l)=Nb(l\text{-sol})$	$\Delta G=\Delta G^{EX}+RT(X_{Nb}\ln X_{Nb}+X_{Cu}\ln X_{Cu})$ $\Delta G^{EX}=\Delta H^{EX}-T\Delta S^{EX}$ $\Delta H^{EX}=111294X_{Nb}X_{Cu}$ $\Delta S^{EX}=41.84X_{Nb}X_{Cu}$
(A20)	$V(l)=V(l\text{-sol})$	$\Delta G=\Delta G^{EX}+RT(X_V\ln X_V+X_{Cu}\ln X_{Cu})$ $\Delta G^{EX}=\Delta H^{EX}-T\Delta S^{EX}$ $\Delta H^{EX}=84000X_VX_{Cu}$ $\Delta S^{EX}=21.0X_VX_{Cu}$
(A21)	$Ti(l)=Ti(l\text{-sol})$	$\Delta G=\Delta G^{EX}+RT(X_{Ti}\ln X_{Ti}+X_{Cu}\ln X_{Cu})$ $\Delta G^{EX}=\Delta H^{EX}-T\Delta S^{EX}$ $\Delta H^{EX}=X_{Ti}X_{Cu}(-17573X_{Ti}-11715X_{Cu})$ $\Delta S^{EX}=0$
(A22)	$Zr(l)=Zr(l\text{-sol})$	$\Delta G=\Delta G^{EX}+RT(X_{Zr}\ln X_{Zr}+X_{Cu}\ln X_{Cu})$ $\Delta G^{EX}=\Delta H^{EX}-T\Delta S^{EX}$ $\Delta H^{EX}=X_{Zr}X_{Cu}(-65000X_{Zr}-70000X_{Cu})$ $\Delta S^{EX}=X_{Zr}X_{Cu}(-3.96X_{Zr}-7.92X_{Cu})$

(s) : Solid, (l) : Liquid, (g) : Gas, (l-sol) : Mixed with liquid Cu
T : Temperature (K), R : Gas constant, X_{Me} : Me content (Atomic ratio, $0<X_{Me}<1$)

第６章　Ｃｕ富化層による熱応力緩衝効果

６．１　緒言

第３章において、ファインセラミックスと金属の接合性あるいは接合継手特性に重要な影響を及ぼす残留応力状態について検討した。その結果、接合体中の軟らかいインサート層は残留応力の低減に重要な影響を及ぼす因子のひとつであることが明らかとなった。一方、第４章および第５章では、Ⅳａ、ⅤａおよびⅥａ族元素を含むＣｕ基二元合金をインサート金属に用いることにより、Si_3N_4 と金属の良好な接合が可能であり、接合部に *in situ* でＣｕ富化層が形成されることを示した。

そこで本章では、Ⅳａ、ⅤａおよびⅥａ族元素を含むＣｕ基インサート金属を用いて Si_3N_4 と金属を接合した場合に接合部に *in situ* で形成されるＣｕ富化層について、その硬さに注目し、熱応力緩衝効果との関係について検討を行なった。

６．２　供試材料および実験方法

６．２．１　供試材料

実験に使用した Si_3N_4 はこれまでと同様真空中で無加圧焼結によって製作されたものである。被接合金属は高融点金属としてＷを、実用鋼としてＣｒ－Ｍｏ鋼のSCM435を用いた。これらの試料の形状は長さが10mmで、直径が10～20mmの円柱状である。

６．２．２　実験方法

Si_3N_4 と金属は真空炉を用いて6.5mPaの真空中で接合した。用いたインサート金属はＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒであり、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属はＣｕ富化層の硬さが高いものを得るために使用した。これらのインサート金属を用いた場合の接合条件としては、Ｗとの接合においてはTable 6.1 に示すような接合条件およびSCM435との接合においてはTable 6.2 に示すような接合条件とした。Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属

Table 6.1 Bonding conditions of Si_3N_4-W joint

Insert metal	Bonding conditions	
	Temp.(K)	Time(ks)
Cu-5%Cr	1573	1.8
Cu-1%Nb	1573	1.8
Cu-3%V	1573	1.8
Cu-5%Ti	1373	1.8
Cu-10%Zr	1423	1.8

Table 6.2 Bonding conditions of Si_3N_4-SCM435 joint

Insert metal	Bonding conditions	
	Temp.(K)	Time(ks)
Cu-5%Cr	1523	0.6
Cu-1%Nb	1523	0.6
Cu-3%V	1523	0.6
Cu-5%Ti	1373	1.8
Cu-10%Zr	1423	1.8

を用いた場合は、いずれも反応層の成長が停止し、Ｃｕ富化層の硬さが最も低くなると考えられる接合条件とした。これに対して、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いた場合は、反応層の成長が停止しておらず、Ｃｕ富化層の硬さがかなり硬くなるような接合条件とした。一部の接合では接合後の残留インサート層の幅を変化させるために、 0.1～ 1.2mmϕのＷスペーサを用いた。インサート金属の形状については直径は接合体と同じとし、厚さはスペーサを用いない場合は約 0.4mmおよびスペーサを用いる場合にはスペーサ厚＋ 0.2mmとした。

６．３　Ｃｕ富化層の硬さ

Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いたSi_3N_4とＷ接合部近傍のヌープ硬さ分布をそれぞれFig. 6.1～Fig. 6.5に示す。なお、図中にはSi_3N_4、Ｗおよびそれぞれのインサート金属母合金のヌープ硬さを併記した。Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた場合、Ｃｕ富化層（領域Ⅰ）では軟かい層になっているが、Si_3N_4界面近傍に形成された反応層（領域Ⅱ）ではかなり硬化していることがわかる。Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属においても、接合部近傍のヌープ硬さ分布はＣｕ－５％Ｃｒインサート金属の場合とほとんど同様な傾向を示している。Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属では、Ｃｕ富化層内に多くの生成物が存在するものの、Ｃｕ富化層内の硬さ分布には大きな硬さの差は認められず、ほぼ一定となっていた。Fig. 6.6は各種Ｃｕ基インサート金属を用いた場合のＣｕ富化層の平均ヌープ硬さを示したものである。Ｃｕ富化層の平均硬さはインサート金属により異なった値を示し、Ｃｕ－５％Ｃｒ≒Ｃｕ－１％Ｎｂ＜Ｃｕ－３％Ｖインサート金属の順に硬くなっている。Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いた場合にはＣｕ富化層中に生成物が多く存在することから、Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属と比較して硬くなっている。

６．４　割れ発生に及ぼすＣｕ富化層の影響

６．４．１　接合継手に発生する割れの様相

接合現象のうち残留応力に起因するもののひとつとして割れの発生が考えられる。インサート金属としてＣｕ－５％Ｃｒを用い、10mmϕのSi_3N_4とSCM435をスペーサを用いないで接合したところ、Fig. 6.7に断面組織を示すごとく接合部中にはＷとの接合体と同様Ｃｕ富化層が形成しているが、Si_3N_4中に割れが認められた。この割れは接合界面からわずかに離れたエッジ部近傍からSi_3N_4母材中に発生している。接合体中における割れの発生位置をより詳細に調査するため、割れの発生した接合体を強制破断させ破断面を観察した。その結果、破断面はいずれもすべてSi_3N_4母材破断面となっており、接合体側面（破断面の周辺部）全周にわたり、反応層近傍での明確な界面破断は観察されなかった。

割れの発生位置には応力状態のほかSi_3N_4母材の欠陥、特に、表面欠陥が関与していることは容易に想像される。第８章において述べるように、本接合体のSi_3N_4母材

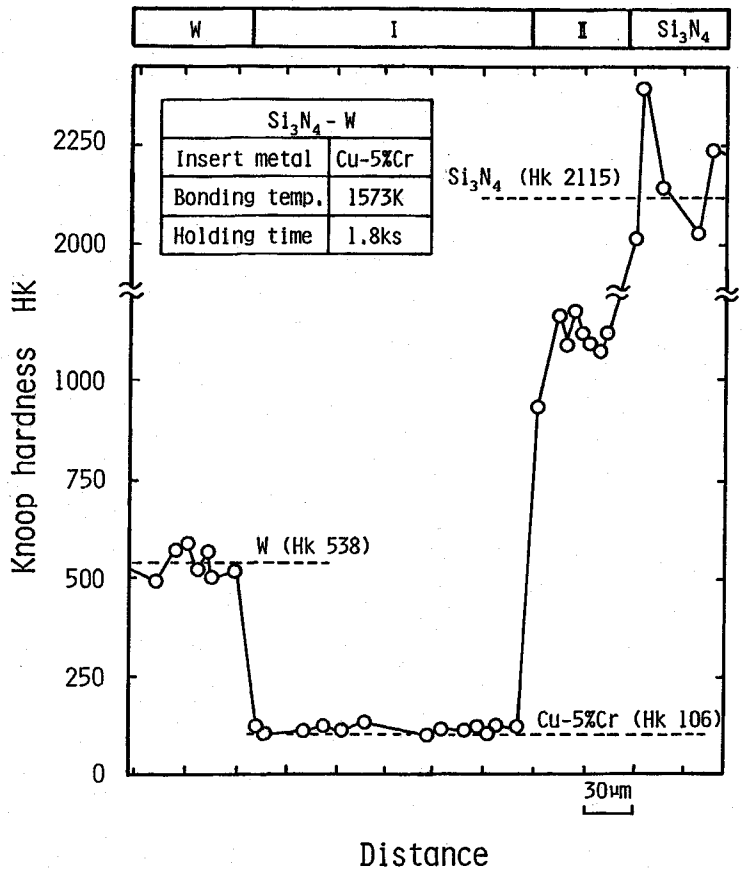


Fig.6.1 Knoop hardness distribution of the surface perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

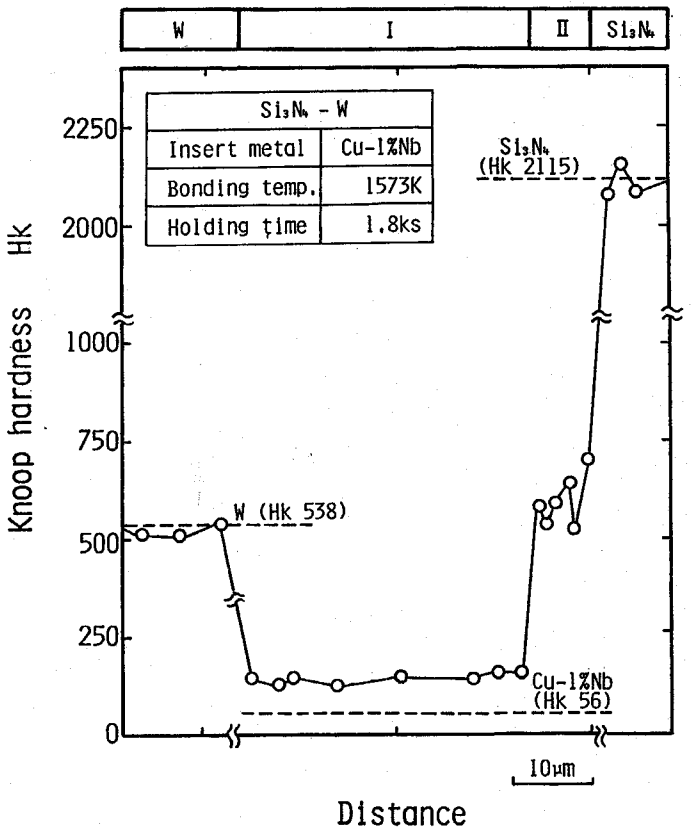


Fig.6.2 Knoop hardness distribution of the surface perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

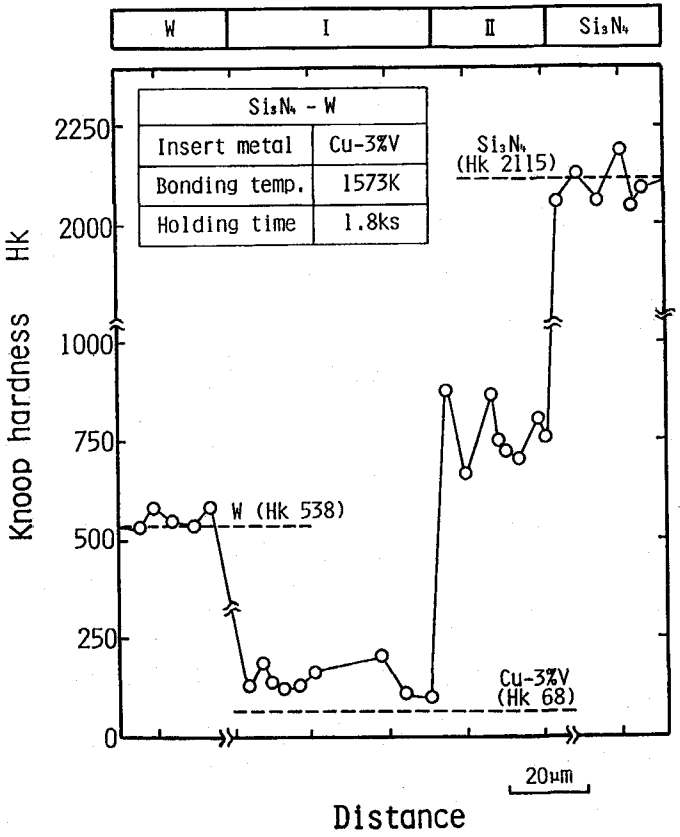


Fig.6.3 Knoop hardness distribution of the surface perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-3%V insert metal

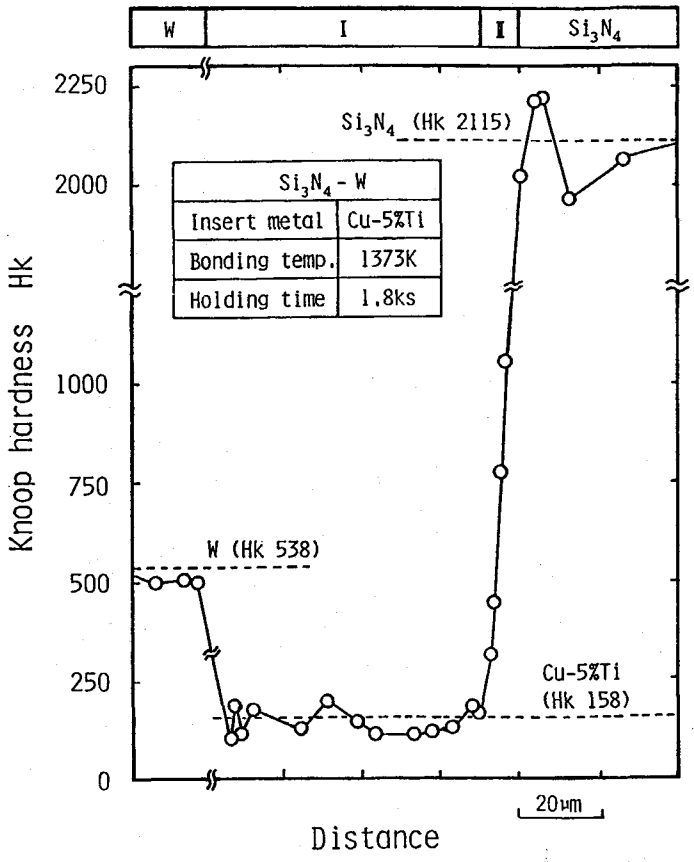


Fig.6.4 Knoop hardness distribution of the surface perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

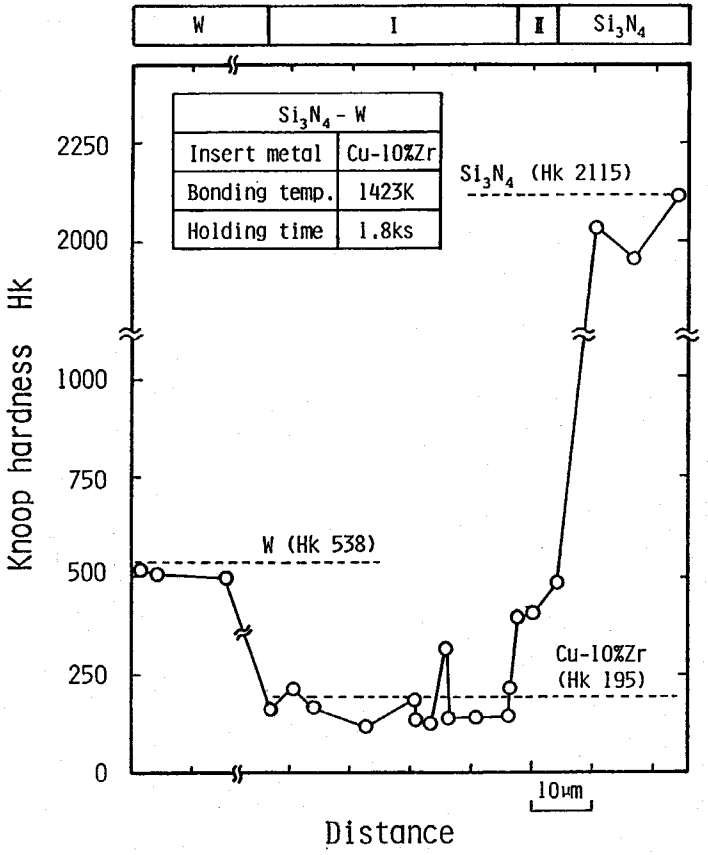


Fig.6.5 Knoop hardness distribution of the surface perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

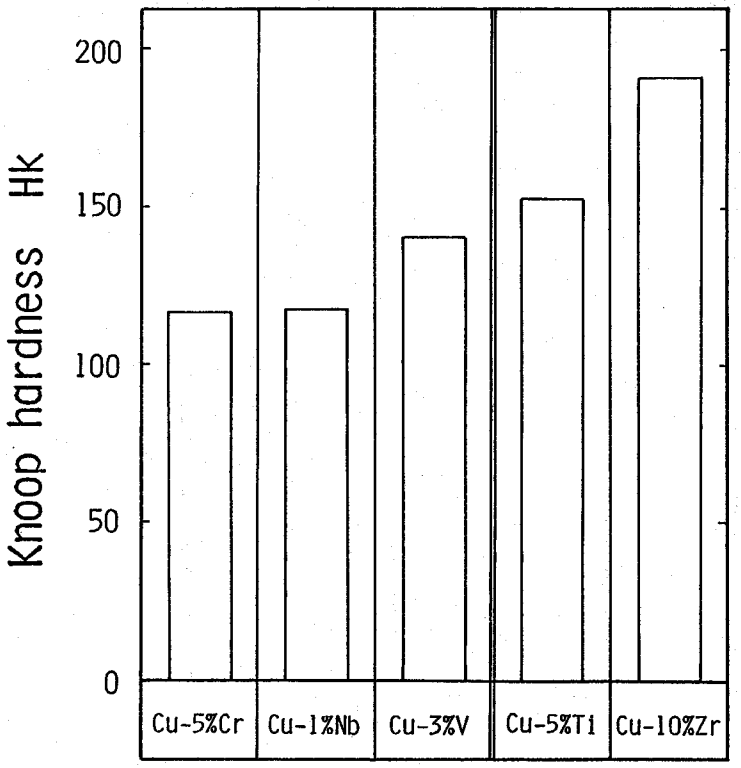


Fig.6.6 Average Knoop hardness of Cu enriched layer of Si_3N_4-W joints bonded using Cu-base insert metals

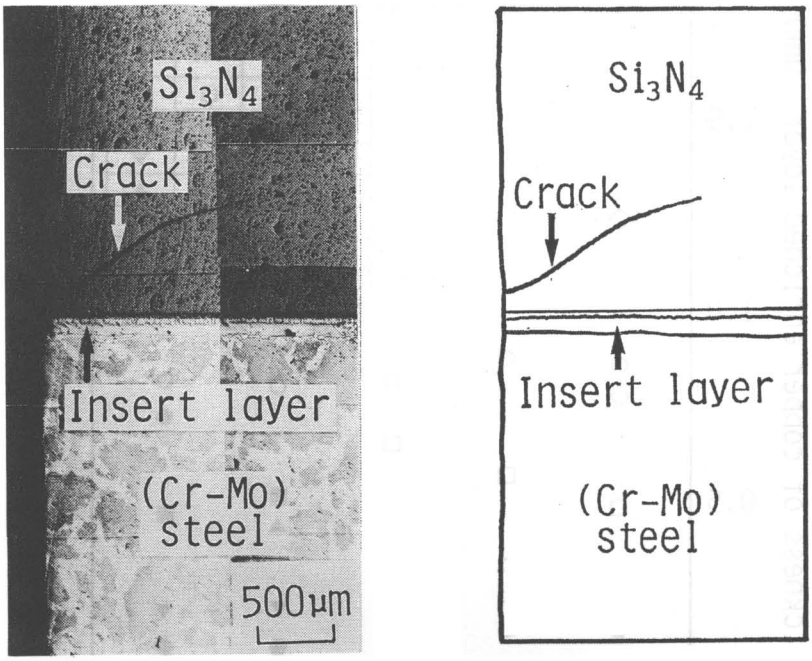


Fig.6.7 Macrophotograph of the crack initiated in Si_3N_4 of Si_3N_4-SCM435 joint

側面には表面欠陥が存在していることから、本接合体においても割れ発生には表面欠陥が影響しているものと推察される。しかしながら、いずれの割れの発生位置もほとんど同じであり、エッジ部近傍より発生し、Ｓｉ３Ｎ４母材中に伝播していた。一般に、割れの伝播方向は最大主応力の方向に対してほぼ垂直な方向であると考えられる。Fig. 6.7に示した本接合体の割れの方向は、３．３．２に示したＳｉ３Ｎ４と金属接合体中のＳｉ３Ｎ４中の最大主応力の方向に対してほぼ垂直となっている。また、割れの発生位置と考えられるエッジ部は、Ｓｉ３Ｎ４中で引張残留応力が最も高い場所に対応している。これらのことから、本接合体中の割れは残留応力が大きく関与し、Ｓｉ３Ｎ４母材の表面欠陥は二次的な影響を及ぼしているものと予想される。

６．４．２　割れ発生に及ぼす諸因子の影響

Ｓｉ３Ｎ４とSCM435の接合体についてＳｉ３Ｎ４中の割れ発生に及ぼす諸因子の影響について検討した。

（１）インサート金属の影響

直径が10mmのＳｉ３Ｎ４とSCM435をＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いて接合し、Ｓｉ３Ｎ４中の割れ発生状況に及ぼすＣｕ富化層の厚さの影響について調査した。Fig. 6.8はその結果を示したものである。いずれのインサート金属を用いた場合でもＣｕ富化層厚が小さい場合には割れが発生するが、Ｃｕ富化層厚を大きくすることにより割れ発生が防止できる。Ｃｕ－５％ＣｒおよびＣｕ－１％Ｎｂインサート金属を用いた場合には割れ発生の限界Ｃｕ富

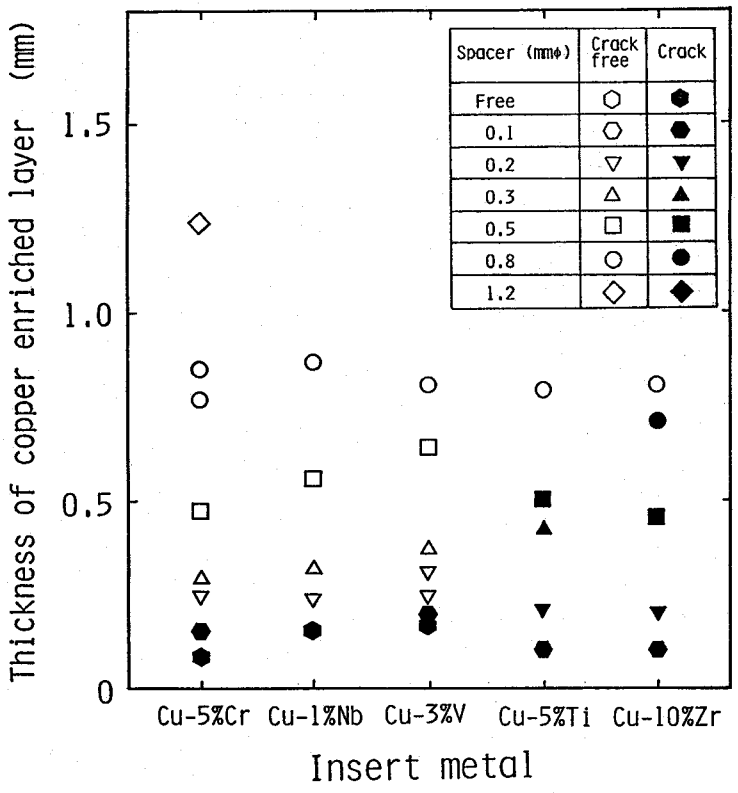


Fig.6.8 Effect of the Cu enriched layer thickness on the crack initiation in Si_3N_4-SCM435 joints bonded using Cu-base insert metals

化層厚は約 0.2mmであり、Ｃｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合のそれは約 0.3mmとなっている。これに対して、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属では割れ発生限界はかなり厚い側に移動し、Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属では約 0.5mmおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属では約 0.8mmとなっている。このように、Ｃｕ富化層の平均硬さが低い場合には、割れ発生がかなり抑制されていることがわかった。

（２）試料径およびＣｕ富化層厚の影響

各種Ｃｕ基インサート金属の中で、割れが最も発生し難いＣｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435接合体中の割れ発生に及ぼす試料径およびＣｕ富化層厚の影響について調査した。その結果をFig. 6.9に示す。直径が10および13mmの接合体ではＣｕ富化層厚がそれぞれ約 0.2および 0.4mm以下で割れが発生するが、これら以上の厚さを確保すると割れの発生は認められなくなる。これに対して、直径が15mm以上の接合体ではＣｕ富化層厚を増加させても割れ発生は防止することができなかった。

６．５　Ｃｕ富化層による熱応力緩衝効果

前節で述べたＳｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435の接合における接合体中の割れ発生状況と割れ発生の大きな要因である残留応力の関係について、有限要素法を用いた数値計算により半定量的に検討した。

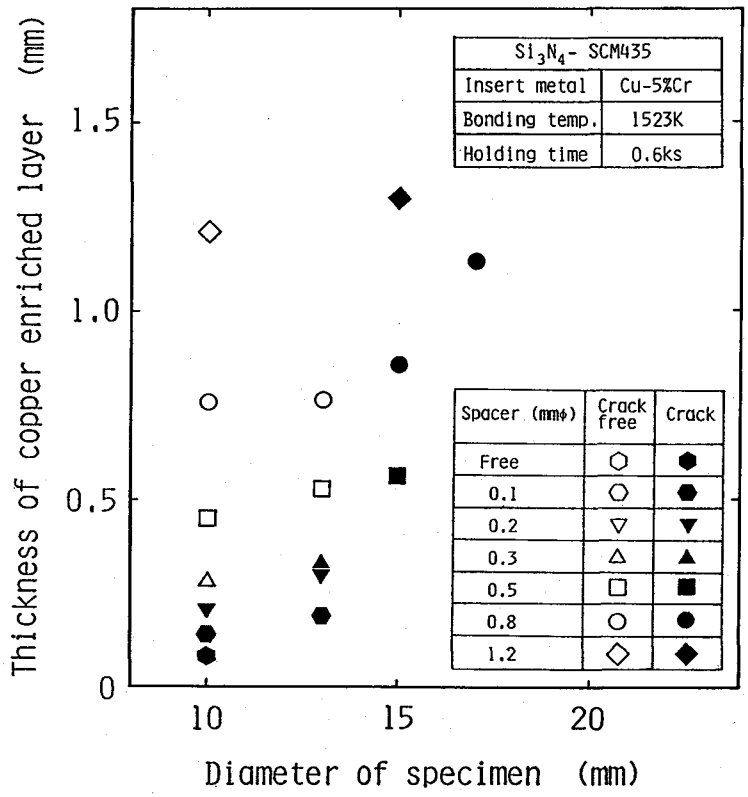


Fig.6.9 Effects of the diameter of specimen and Cu enriched layer thickness on the crack initiation in Si_3N_4-SCM435 joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

6．5．1　残留応力に及ぼすＣｕ富化層の影響

インサート金属の種類を変化させたときの接合体中の残留応力解析を行なった。10mm$^{\phi}$のＳｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435をＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属のいずれを用いて接合した場合においても、接合部にはＣｕ富化層が形成している。そこで、接合体中の残留応力状態を第３章において示した軸対称熱弾塑性有限要素法により解析した。用いた要素分割は**付録３Ａ**と同様とした。解析においては、接合体中での温度分布はないものと仮定し、均熱状態で1073Ｋから293Ｋまで冷却した場合を計算した。計算に用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435の材料定数の温度依存性は**３．２**に示すものと同一である。各インサート金属を用いた場合のＣｕ富化層の材料定数は次のように仮定した。降伏応力を除く他の材料定数（熱膨張係数、ヤング率、ポアソン比およびひずみ硬化率）の温度依存性はすべて**３．２**に示すＣｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いたときのＣｕ富化層の材料定数と同じとした。一般に、金属材料の降伏応力は硬さとよい比例関係があることが報告[219)]されていることから、本解析における各Ｃｕ富化層の降伏応力もその平均硬さに比例するものとした。Ｃｕ基インサート金属を用いてＳｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435を接合した場合に形成されるＣｕ富化層の平均硬さは、**Fig. 6.6**に示したＳｉ$_3$Ｎ$_4$とＷを接合した場合とほぼ同様な傾向を示すと考え、**Fig. 6.6**により

Si_3N_4 とSCM435を接合したときのCu富化層の降伏応力をCu－5%Crインサート金属を用いた場合のCu富化層の降伏応力に基づいて決定した。各インサート金属を用いた場合のCu富化層の材料定数の温度依存性をFig. 6.10 にまとめて示す。

Fig. 6.11 は10mm$^{\phi}$のSi_3N_4 とSCM435接合体において、各種Cu基インサート金属を用いた場合のSi_3N_4 中の最大主応力に及ぼすCu富化層厚の影響について示したものである。本解析では、Si_3N_4 中の最大主応力は試料側面の接合界面から軸（z）方向にわずかに離れた（約 0.1～ 0.5mm）要素で発生し、インサート金属による差はほとんど認められなかった。Cu－5%Cr、Cu－1%NbおよびCu－3%Vインサート金属ではCu富化層厚の増加に伴い、Si_3N_4 中の最大主応力はかなり低下し、Cu富化層の平均硬さが低い場合には、顕著な残留応力の低減効果が認められる。一方、Cu－5%Tiインサート金属ではCu富化層厚の増加に伴いSi_3N_4 中の最大主応力の若干の低下は認められるものの、Cu－10%Zrインサート金属では、Cu富化層厚が小さい領域において、最大主応力が一度増加した後、減少する傾向が認められるなどCu富化層の平均硬さが高い場合には、残留応力の低減効果は期待できないことがわかる。インサート金属の種類に注目するとSi_3N_4 中の最大主応力は、Cu－5%Cr≒Cu－1%Nb＜Cu－3%V＜Cu－5%Ti＜Cu－10%Zrの順に大きくなり、Cu富化層の平均硬さが増加するほどSi_3N_4 中の残留応力も増加している。

なお、Cu－10%Zrインサート金属において、Cu富化層厚の増加に伴い最大主応力が一度増加した後、減少する傾向については以下のように考えることができる。このインサート金属を用いた場合のCu富化層の材料定数のうち、降伏応力についてみると、約473K以上の高温域では、被接合金属のSCM435に比べかなり小さいが、室温付近では逆にSCM435より大きくなっている。したがって、Cu富化層厚が小さい領域においては、Cu富化層は大きな塑性拘束を受け、高温域での熱応力の緩和が十分できず、これに加えて室温付近における高降伏応力のため、Cu富化層厚が大きくなるに伴いSi_3N_4 中の最大主応力は増加する。しかしながら、さらにCu富化層厚が大きくなると、室温付近の高降伏応力により熱応力が増加する効果は変化しないものの、Cu富化層の塑性拘束が緩和されることにより、高温域において熱応力の発生がかなり抑制されるため、最大主応力が逆に若干低下するものと考えられる。

6．5．2　割れ発生現象と残留応力の関係

インサート金属の種類による割れ発生現象の差異と残留応力の対応関係について検討した。Fig. 6.8によると、各インサート金属を用いたSi_3N_4 とSCM435の接合体において、Si_3N_4 中の割れ発生限界のCu富化層厚は、それぞれCu－5%CrおよびCu－1%Nbインサート金属では約 0.2mm、Cu－3%Vインサート金属では約0.25mm、Cu－5%Tiインサート金属では約0.65mm、Cu－10%Zrインサート金属では約0.75mmと見なせる。これらの割れ発生限界のCu富化層厚を有する接合体のSi_3N_4 中の残留応力についてみると、Fig. 6.11 中の矢印の位置で示すように本解析条件に基づく計算結果では、Si_3N_4 中の最大主応力はいずれのインサート金属においても約 350～400MPa程度でほとんど同じ値となっている。

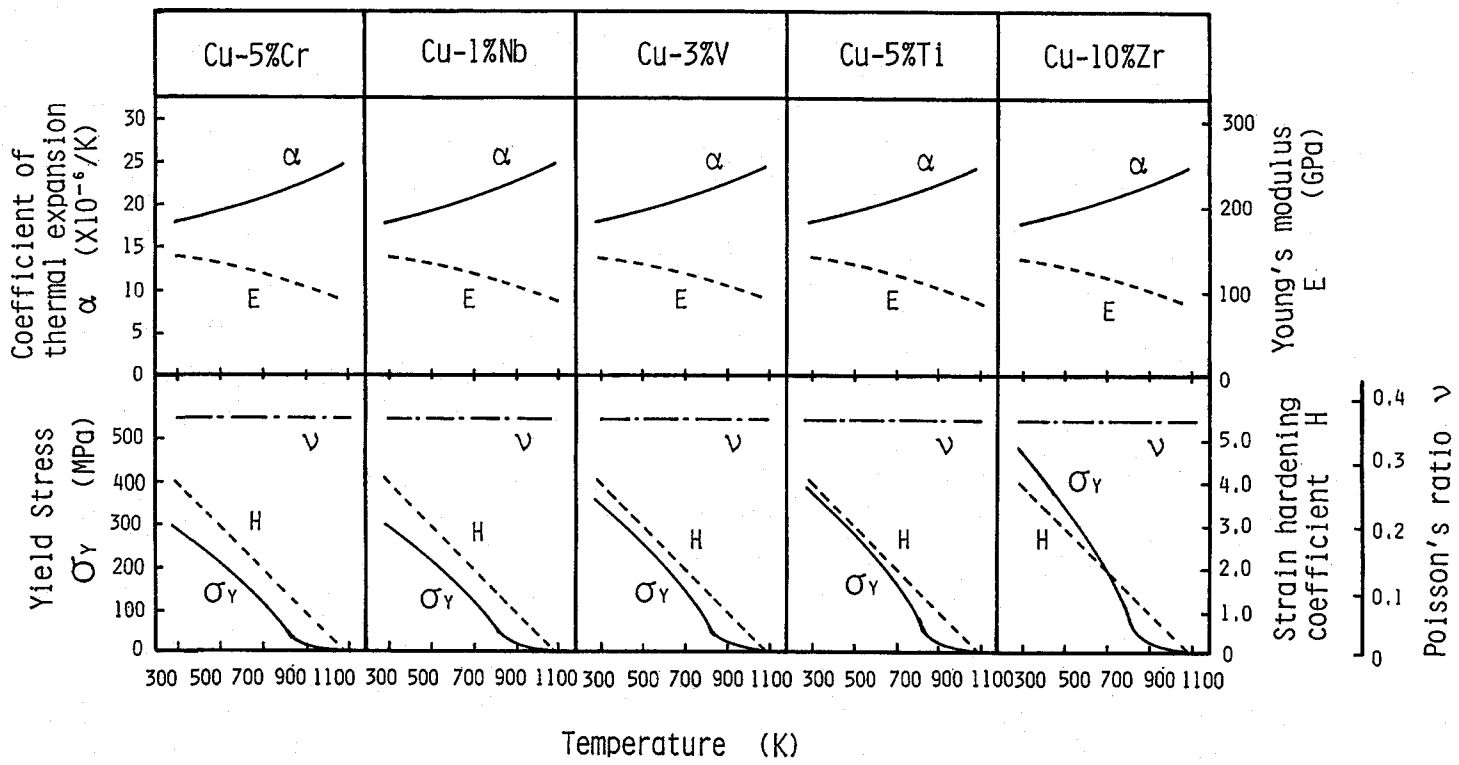


Fig.6.10 Mechanical properties of insert layers used for numerical analysis

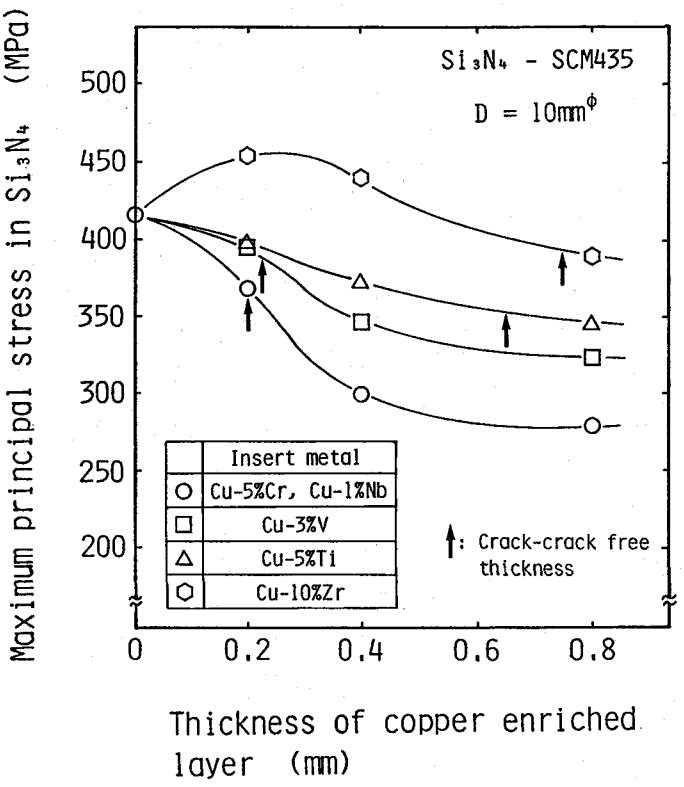


Fig.6.11 Effect of the Cu enriched layer thickness on maximum principal stress in Si_3N_4 of Si_3N_4-SCM435 joints bonded using Cu-base insert metals

次に、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた場合のＳｉ３Ｎ４とSCM435接合体中の残留応力と割れ発生の関係について検討した。Fig. 6.12 に 3. 4. 2 において示した試料径およびＣｕ富化層厚を変化させたときのＳｉ３Ｎ４中の最大主応力とFig. 6.9に示した割れ発生状況を対比させて示す。割れの発生する限界は、本解析によるＳｉ３Ｎ４中の最大主応力が約350MPaとなる曲線とほぼ対応しており、残留応力がそれ以下になる領域で割れ発生が防止されている。

６．５．３　低熱膨張金属層による割れ発生の抑制

Fig. 6.12 によると、試料径が15mm以上のような大径の接合体においては、Ｃｕ富化層厚を変化させても割れ発生を防止することができないことがわかる。このような大径の接合体の割れ発生の抑制に対する低熱膨張金属層を併用した場合の効果について検討した。低熱膨張金属としてWを用いた場合、 3. 4. 3 に示したようにＳｉ３Ｎ４中の最大主応力は試料径と低熱膨張金属層厚により、Fig. 6.13 のように変化する。すなわち、大径の接合体においても、低熱膨張金属層厚を増加させると、Ｓｉ３Ｎ４中の最大主応力はかなり小さな値まで低下する。したがって、割れが発生する限界の最大主応力値（約350MPa）以下になるような低熱膨張金属層厚を選定することにより、大径の接合体においても割れ発生が防止できるものと期待される。Fig. 6.14 は一例として試料径が20mmの場合につい

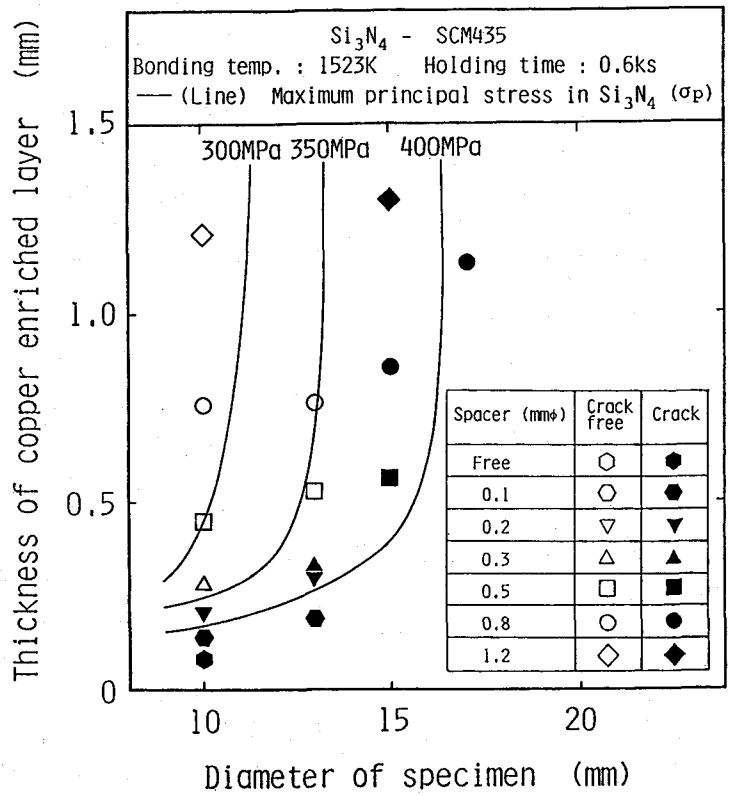


Fig.6.12 Relation between the crack initiation and maximum principal stress in Si_3N_4-SCM435 joint

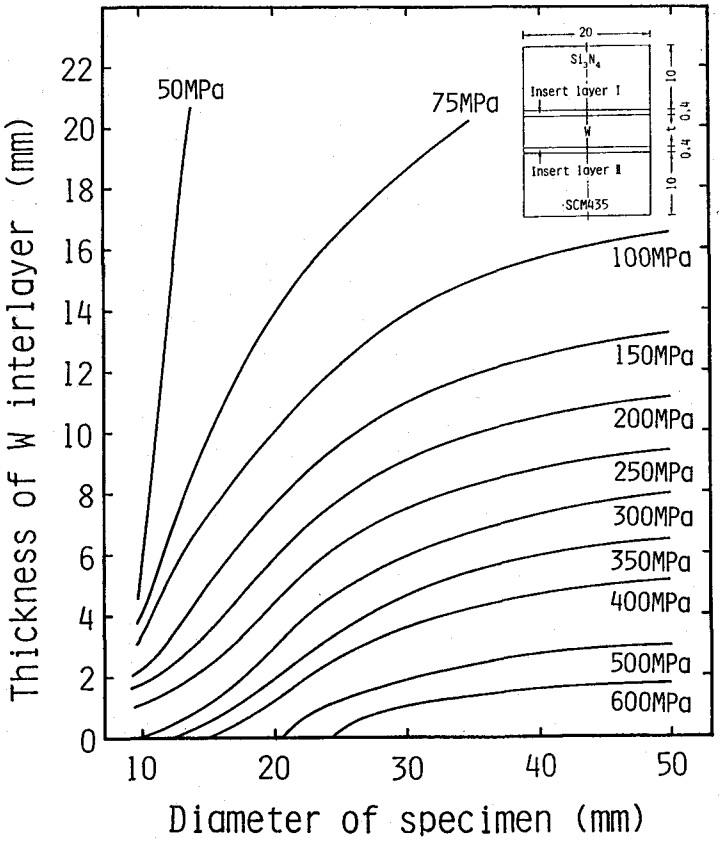


Fig.6.13 Effects of the interlayer thickness and diameter of specimen on maximum principal stress in Si_3N_4

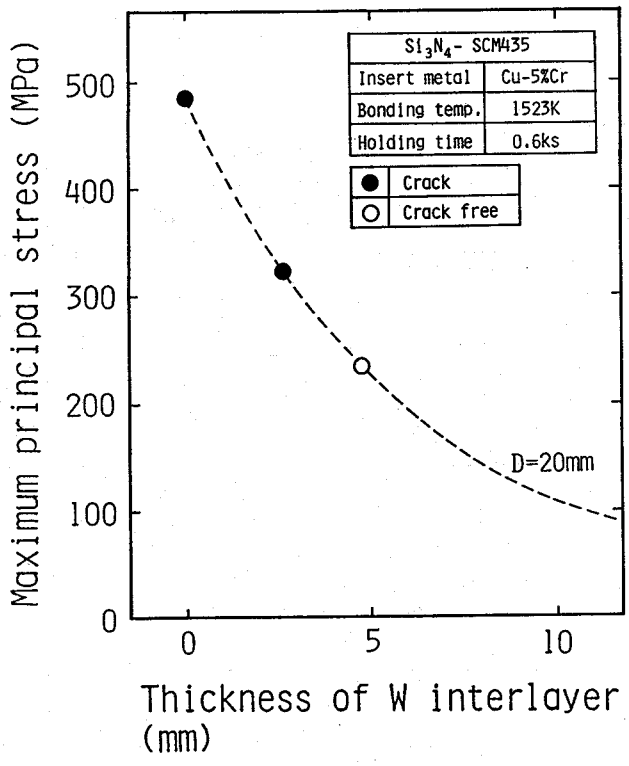


Fig.6.14 Effect of the interlayer thickness on maximum principal stress in Si_3N_4 and the crack initiation in Si_3N_4-SCM435 joint

て、低熱膨張金属（W）層厚と割れ発生状況の関係を示したものである。なお、図中の点線はＳｉ３Ｎ４中の最大主応力の計算結果である。低熱膨張金属層厚が２～３㎜ではＳｉ３Ｎ４中に割れが発生するが、５㎜程度にすると割れは防止できた。また、このときのＳｉ３Ｎ４中の最大主応力は約300MPa以下となっており、割れが発生する限界の最大主応力値以下になっていることがわかる。

６．５．４　割れ発生防止原因に関する考察

これまでの結果をまとめると、接合部に形成される軟らかいＣｕ富化層はＳｉ３Ｎ４中の残留応力を低減させる効果があり、割れ発生が防止できる限界の最大主応力値は、本解析の条件下では、いずれの場合も約 350～400MPa程度でほぼ一致していた。割れ発生はＳｉ３Ｎ４の破壊挙動と密接に関連しているが、その破壊発生条件は必ずしも明確ではない。第３章でも述べたように、本解析で得られた残留応力の絶対値そのものは要素分割などの解析条件に大きく依存するが、本解析により得られた割れ発生の限界最大主応力値はＳｉ３Ｎ４の引張破壊応力（約360MPa）にほぼ等しくなっている。このことから、本解析で用いた有限要素分割の最小要素（ 0.1× 0.5㎜）程度の領域内の平均主応力の最大値により、割れ発生現象が半定量的に整理できるものと考えられる。また、Ｃｕ富化層厚を制御することにより割れ発生が防止できたのは、残留応力がＳｉ３Ｎ４の引張破壊応力以下に低下したためであると推察される。

一方、Ｃｕ富化層の残留応力緩和能についてみると、Ｃｕ富化層の平均硬さが低いほどSi_3N_4中の残留応力の緩和能も大きいことが明らかとなった。しかしながら、試料径が大きい接合体においては、Ｃｕ富化層厚の増加によっても割れの発生が防止できないことを考慮すると、各インサート金属の種類により程度の差はあるが、本接合体におけるＣｕ富化層の残留応力緩衝効果には限界があることも明らかとなった。また、このような場合にはＣｕ富化層と低熱膨張金属層を併用することにより、より大きな残留応力緩和が可能であり、割れ発生防止が期待できることもわかった。

なお、第８章において詳細を述べるが、Si_3N_4とＭｏの接合継手の引張強さは最大で約140MPaであり、破断はSi_3N_4と反応層の界面部近傍で生じている。この接合継手のSi_3N_4中の残留応力は 100～140MPa程度であり、界面の破壊は目安として、両者の和の280MPa程度で生じることになる。Si_3N_4中の割れ発生の限界応力が 350～400MPaであることを考慮すると、残留応力値が大きくなるとSi_3N_4中に割れが発生する前に、界面が破壊することになる。しかしながら、本接合継手においては、実際に界面が破壊した例はまったく認められなかった。この理由については次のように考えることができる。一般に、異材接合継手においては外荷重が付与されると、エッジ部において応力集中が生じる[194)-196)]。本接合体においても、この応力集中により実際のエッジ部付近の応力値はかなり大きな値になるものと推察され、界面の破壊応力がSi_3N_4中の割れ発生限界応力を上回っているものと考えられる。このことから、本接合体では、残留応力によって実際には界面が破壊せずにSi_3N_4中に割れが発生したものと予想される。しかしながら、本接合体における応力集中の程度など不明な点も多く、詳細な理由は今後の検討課題としたい。

６．６　結言

本章では、Si_3N_4と金属の接合において、接合部に*in situ*で形成するＣｕ富化層による熱応力緩衝効果について検討した。以下に、得られた結果を要約する。

（１）Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用い、反応層の成長が完了するような接合条件で接合したところ、いずれの場合も軟らかいＣｕ富化層が形成していた。また、その平均硬さはＣｕ－５％Ｃｒ≒Ｃｕ－１％Ｎｂ＜Ｃｕ－３％Ｖの順に大きくなった。これに対して、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属では、いずれもＣｕ富化層中には生成物が多く存在し、その平均硬さも他のインサート金属を用いた場合に比べ硬くなっていた。

（２）Si_3N_4とSCM435を接合したところ、Ｃｕ富化層厚を小さくするとSi_3N_4中に熱応力に起因すると考えられる割れ発生が認められた。割れ発生限界のＣｕ富化層厚はそれぞれＣｕ－５％ＣｒおよびＣｕ－１％Ｎｂインサート金属では約 0.2mm、Ｃｕ－３％Ｖインサート金属では約0.25mmであるが、Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属では約0.65mm、Ｃｕ－10％Ｚｒインサート金属では約0.75mmであり、Ｃｕ富化層の平均硬さが低い場合には割れ発生がかなり抑制されていることがわかった。

（３）Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いてSi_3N_4とSCM435を接合した場合、直径が10および13mmの接合体ではＣｕ富化層厚をそれぞれ約 0.2および 0.4mm以上確保すると、

割れ発生が防止できるが、直径が15mm以上の接合体ではＣｕ富化層を増加させても割れ発生は防止できなかった。

（4）Si_3N_4とSCM435の接合において、Si_3N_4中の残留応力に及ぼすＣｕ富化層厚について解析した。その結果、Si_3N_4中の最大主応力は、Ｃｕ富化層の平均硬さが高くなると増加した。各インサート金属を用いた場合の割れ発生限界のＣｕ富化層厚を有する接合体のSi_3N_4中での最大主応力についてみると、本解析の条件下では、いずれのインサート金属においても、約 350～400MPa程度でほとんど同じ値となっていた。

（5）Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて試料径およびＣｕ富化層厚を変化させてSCM435を接合した場合、Si_3N_4中の割れ発生を防止できるのは、Si_3N_4中の最大主応力が約350MPa以下となる領域であり、割れ発生現象と残留応力解析結果がよく一致することが確認された。

（6）接合部に形成する軟らかいＣｕ富化層はSi_3N_4中の残留応力を低減させる効果があり、残留応力をSi_3N_4の引張破壊応力以下に低下させる厚さを確保することにより、割れ発生が防止できたものと推察された。さらに、Ｃｕ富化層の平均硬さが低いほどSi_3N_4中の残留応力の緩和の程度も大きいことがわかった。しかし、大径の接合体ではＣｕ富化層厚の増加によっても割れ発生が防止できないことを考慮すると、各インサート金属の種類により程度の差はあるが、Ｃｕ富化層の残留応力緩衝効果には限界があることも明らかとなった。

（7）大径の接合体では、Ｗを中間層に用いた場合に割れが防止できることから、Ｃｕ富化層のほかに低熱膨張金属層を併用することにより、残留応力のより大きな緩和が期待できることがわかった。

第７章　Si_3N_4 と金属の接合機構

７．１　緒言

Ｃｕ基インサート金属を用いたSi_3N_4と金属の接合現象を検討するために、第５章では、Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％ＺｒインサートによるSi$_3$N$_4$とWの接合部の組織について調査した。その結果、いずれのインサート金属を用いた場合においても、Si$_3$N$_4$とW接合部には反応層とＣｕ富化層が形成しており、反応層の主たる生成物はＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒの窒化物であることが明らかとなった。

そこで、本章では、Si$_3$N$_4$と金属の接合機構を明らかにすることを目的とし、反応層およびＣｕ富化層の形成現象を詳細に調査した。反応層成長に対して速度論的検討を加えるとともに、Ｃｕ富化層の形成過程に関しても検討した。さらに、これまでに得られた結果を総合して、本接合法におけるSi$_3$N$_4$と金属の接合機構として、反応層ならびにＣｕ富化層の形成機構について考察した。

７．２　供試材料および実験方法

７．２．１　供試材料

接合材料としては、これまでと同様真空無加圧焼結により製作されたSi$_3$N$_4$と高融点金属のWを用いた。用いたSi$_3$N$_4$は焼結助剤としてAl$_2$O$_3$とY$_2$O$_3$を数mass%含んだものである。これらの試料の形状は、直径10mm、厚さ約 5mmの円板状とした。使用したインサート金属はＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒである。なお、インサート金属は直径10mm、厚さ 0.4mmの円板状に加工して接合に用いた。

７．２．２　実験方法

Si$_3$N$_4$とWの接合は主にFig. 7.1に模式的に示す真空接合装置を用いて行ない、一部保持時間が長い場合にはこれまでと同様真空炉を用いた。真空接合装置を用いた接合では、約6mPaに真空排気後、約0.5MPaの加圧力を加え、Fig. 7.2に示すように2.5K/sの加熱速度で加熱した。また、真空炉を用いた接合では、加熱速度を約0.1K/s一定とし、その他の詳細な接合方法は第４章と同様とした。接合条件は、Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、いずれも接合温度×保持時間を1448～1573Ｋ×０～ 1.8ks、Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属では、1323～1398Ｋ×０～ 7.2ksおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属では、1373～1448Ｋ×０～ 176.4ksの間で数段階に変化させた。インサート金属厚は、第４章で示したボイドがほとんど発生しないように 0.3～ 0.8mmの範囲で適宜変化させた。また、特に、反応層形成現象を調査する接合に際しては、接合中の溶融インサート金属の幅を一定に保つために、 0.2mmϕのWスペーサを用い、インサート金属厚を 0.4mm一定とした。なお、このときボイドは発生しないか、あるいは一部発生してもわずかであることを確認した。

反応層厚の測定はＳＥＭを用いて行なった。反応層厚は１試料につき任意の５点の平均

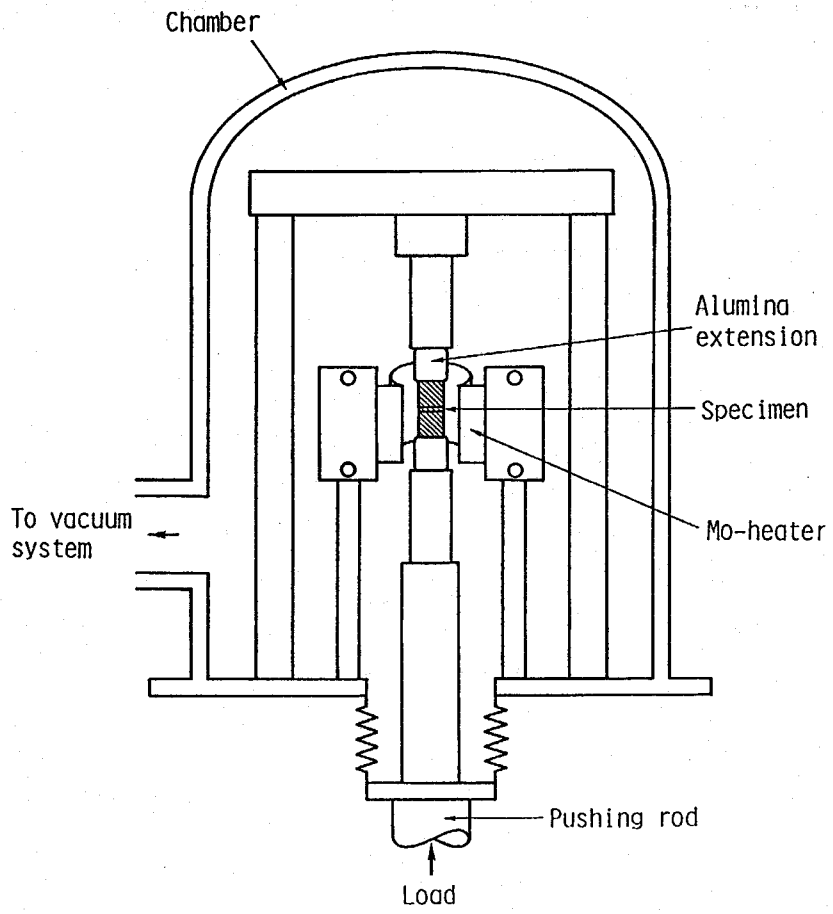


Fig.7.1 Schematic diagram of the vacuum chamber for bonding

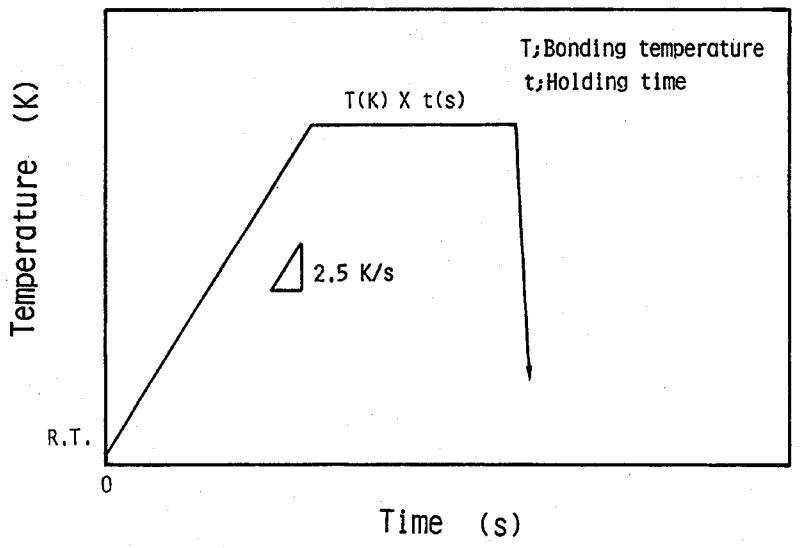


Fig.7.2 Thermal cycle pattern in bonding

とし、原則として試料の本数は２本とした。

接合部の組織観察には光学顕微鏡およびＳＥＭを使用した。ＳＥＭ観察では、観察面に炭素蒸着を施した。一部の組織観察においては、$NH_4OH+H_2O_2$ 溶液あるいは $Cu(NH_4)_2Cl_4+NH_4OH$ 溶液により接合部を腐食し、組織を現出させた。

接合部の元素分析にはＥＤＸおよびＥＰＭＡを用いた。また、Ｃｕ富化層中に存在する生成物については HNO_3 溶液を用いて抽出残渣をとり、Ｘ線回折により同定した。用いた特性Ｘ線はＣｏのＫαである。

７．３　反応層の形成現象

７．３．１　反応層の組織

反応層形成現象について検討するにあたり、まず、反応層の微視的様相を調査した。Fig. 7.3に各種Ｃｕ基インサート金属を用いた Si_3N_4 とW接合部中の反応層の微視的

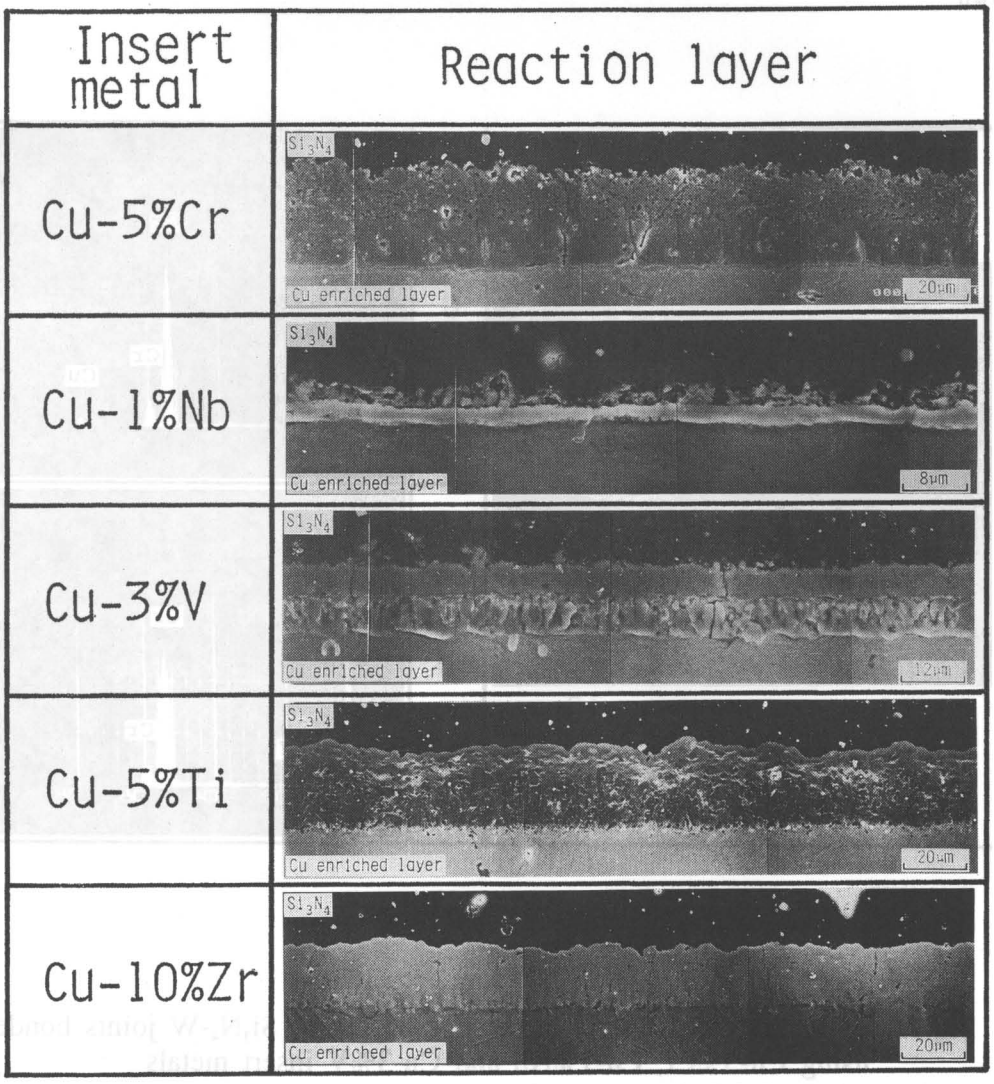


Fig.7.3 Microphotographs of reaction layers of Si_3N_4-W joints bonded using Cu-base insert metals

様相を示す。反応層は全断面を通じてほぼ一様な厚さを有し、Si_3N_4 界面には若干の凹凸がみられる。Cu－5%Cr、Cu－1%NbおよびCu－3%Vインサート金属を用いた場合には反応層は組織的に２つの部分に分割できる。すなわち、Fig. 7.4に示すように、Cu富化層側の黒点状の物質が存在しない部分と Si_3N_4 側の黒点状の物質がマトリックスに混在する部分である。以下、それぞれの部分をAおよびB層と称する。それぞれのインサート金属のB層に対してEDX点分析を行なった結果の一例をFig. 7.4にあわせて示す。反応層の主成分はそれぞれ Cr_2N、NbNあるいはVNであるが、いずれのインサート金属の場合においてもB層中の黒点状の物質（b点）からは、反応層のマトリックス（a点）には見られないAlあるいはYなどが検出された。このことから、この黒点状の物質は Si_3N_4 に含有される Al_2O_3 や Y_2O_3 などの焼結助剤であると考えられる。

一方、Cu－5%TiおよびCu－10%Zrインサート金属の場合には、いずれもSEMを用いた詳細な観察によっても、反応層は組織的に明確な２層に分けることはできなかった。

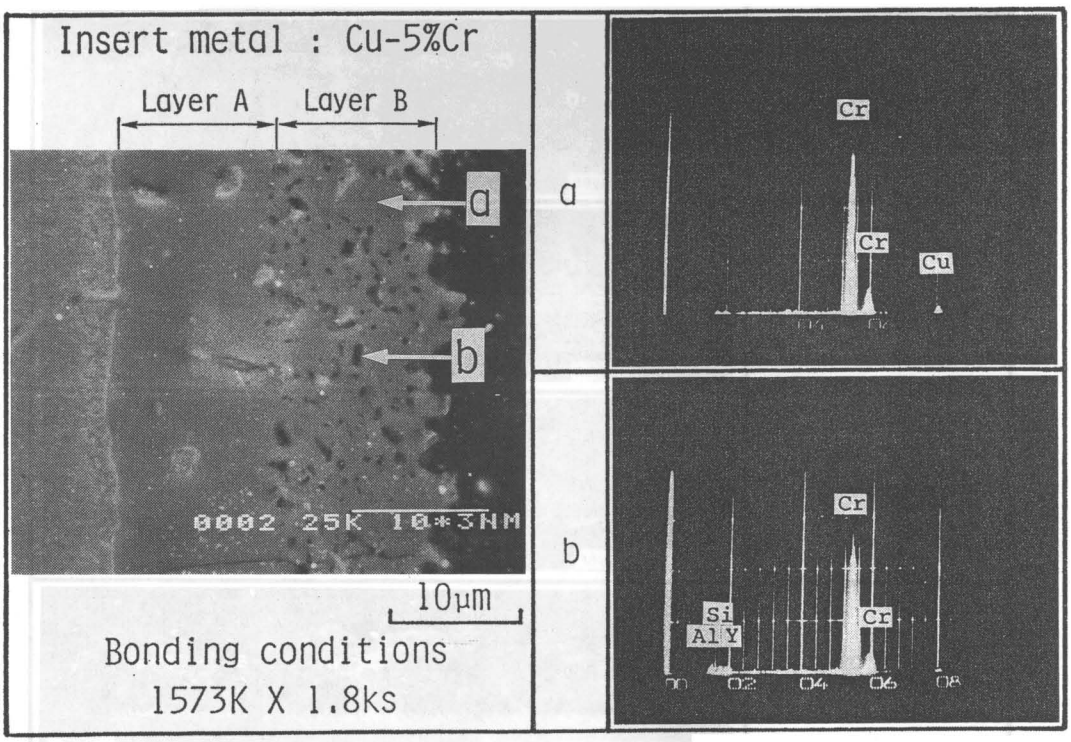
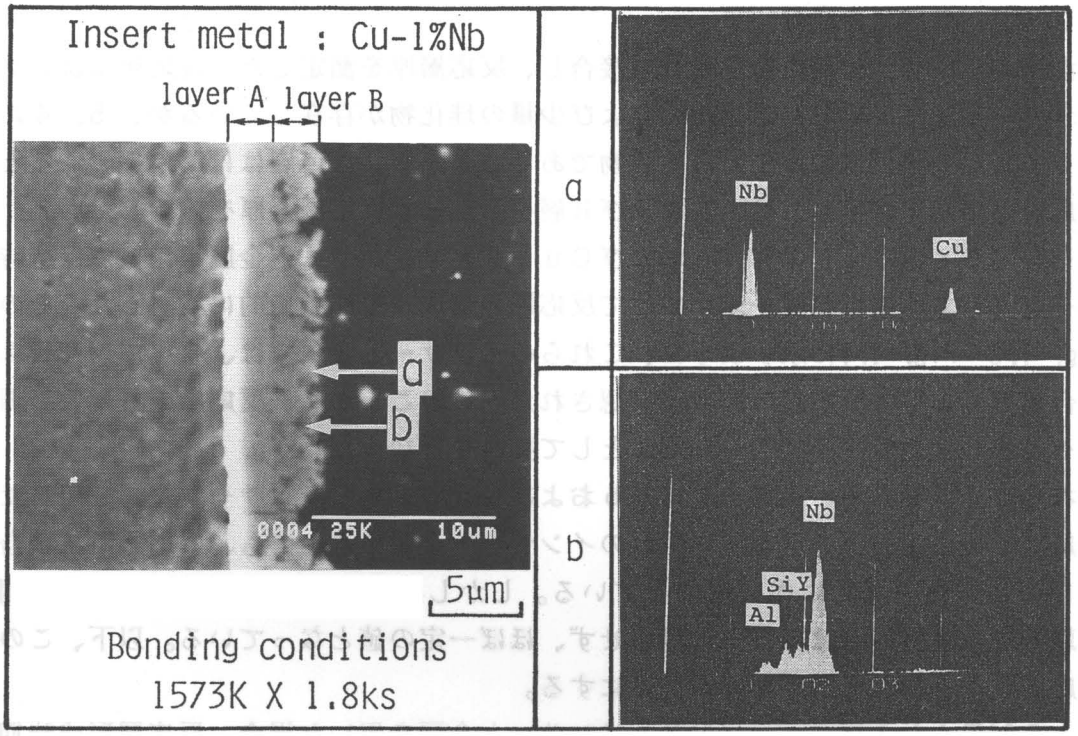
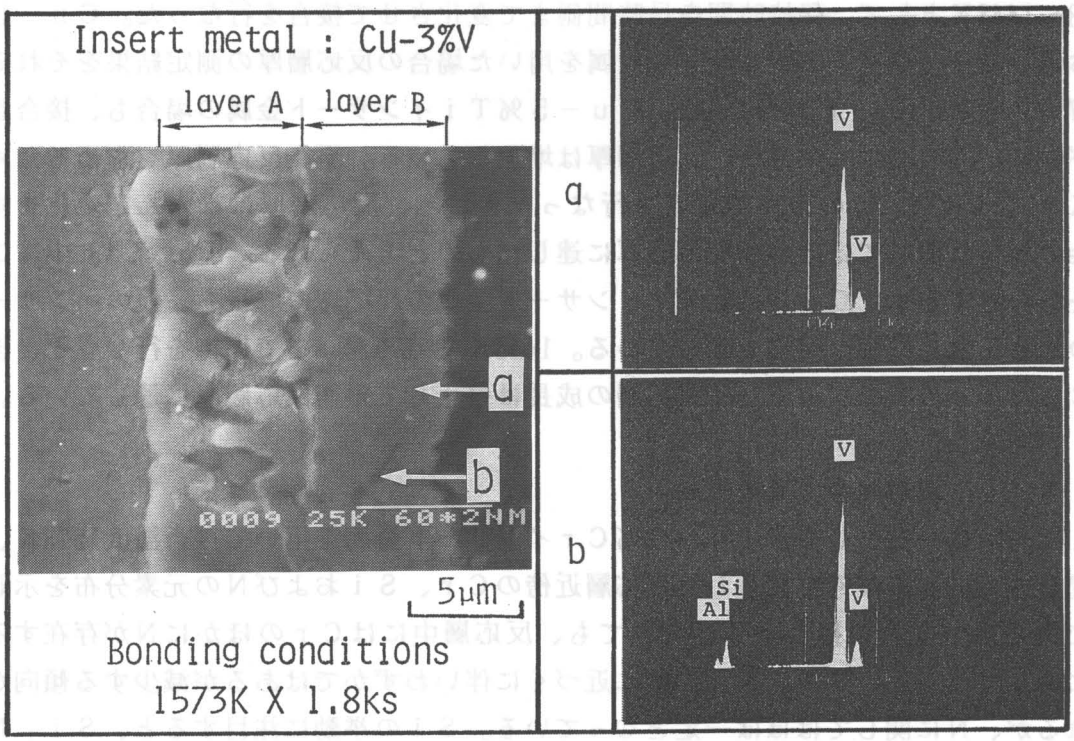


Fig.7.4 EDX analysis patterns in reaction layers of Si_3N_4-W joints bonded using Cu-5%Cr, Cu-1%Nb and Cu-3%V insert metals
(a) Cu-5%Cr insert metal
(b) Cu-1%Nb insert metal
(c) Cu-3%V insert metal



(b)



(c)

Fig.7.4 Continued

7．3．2　反応層の成長

接合温度および保持時間を変化させて接合し、反応層厚を測定した。反応層にはいずれのインサート金属においても、窒化物および少量の珪化物が存在しているが、5．4に示したように窒化物が反応層の主たる生成物であることから、反応層はほぼ単相であると考え、反応層厚の測定に際しては、AおよびB層を区別せず反応層全厚を測定した。

Cu－5％Cr、Cu－1％NbおよびCu－3％Vインサート金属を用いて保持時間を0s一定として、接合温度を変化させて反応層の形成時期を予備的に検討した。その結果、Fig. 7.5～Fig. 7.7に示すように、これらのインサート金属では、すべて1473Kより高い接合温度において反応層の形成が確認された。このことから、反応層成長現象の調査では、それぞれ接合温度を1523～1573Kとして接合を行なった。Fig. 7.8～Fig. 7.10 にそれぞれCu－5％Cr、Cu－1％NbおよびCu－3％Vインサート金属を用いた場合の反応層厚の測定結果を示す。いずれのインサート金属においても、反応層厚は接合温度および保持時間の増加に伴い増加している。しかし、接合温度が1573Kで保持時間が540s以上では反応層厚はほとんど変化せず、ほぼ一定の値となっている。以下、このときの反応層厚を平衡反応層厚と呼ぶことにする。

Cu－5％TiおよびCu－10％Zrインサート金属を用いた場合、反応層形成時期に対する同様な予備的検討の結果、Fig. 7.11 およびFig. 7.12 に示すように、反応層はそれぞれ1323Kおよび1373Kより高い接合温度において形成している。したがって、接合温度をCu－5％Tiインサート金属では1348～1398K、Cu－10％Zrインサート金属では1398～1448Kとして、保持時間を長時間側まで変化させて接合を行なった。Cu－5％TiおよびCu－10％Zrインサート金属を用いた場合の反応層厚の測定結果をそれぞれFig. 7.13 およびFig. 7.14 に示す。Cu－5％Tiインサート金属の場合も、接合温度および保持時間の増加に伴って、反応層厚は増加している。平衡反応層厚を求めるため、1398K× 3.6～ 7.2ksの条件で接合を行なったところ、反応層厚はほとんど変化せず、7.2ksの保持においてほぼ平衡反応層厚に達したものと考えられる。Fig. 7.13 中にこの結果をあわせて示す。Cu－10％Zrインサート金属の反応層の成長も、他のインサート金属の場合と全く同様な傾向を示している。1448Kで 176.4ksまで保持を行なうと、後述するCuとZrの共晶が消滅し、反応層の成長は停止して平衡反応層厚に達している。

7．3．3　反応層中の元素分布

Fig. 7.15 は一例として、Cu－5％Crインサート金属を用いて接合温度1573K、保持時間0～ 960sの条件で接合した反応層近傍のCr、SiおよびNの元素分布を示したものである。いずれの接合条件においても、反応層中にはCrのほかにNが存在する。Crに関してみると、Si_3N_4 界面に近づくに伴いわずかではあるが減少する傾向が認められるが、Nに関してはほぼ一定となっている。Siの挙動に注目すると、Si_3N_4 界面ごく近傍で存在する以外、Cu富化層中にも認められ、保持時間が長くなると、Cu富化層中のSiの含有量が増加していることがわかる。

一方、Cu－1％Nb、Cu－3％V、Cu－5％TiおよびCu－10％Zrインサート金属を用いた場合についても、Fig. 7.16 に示すように、反応層中ではSi_3N_4 界面

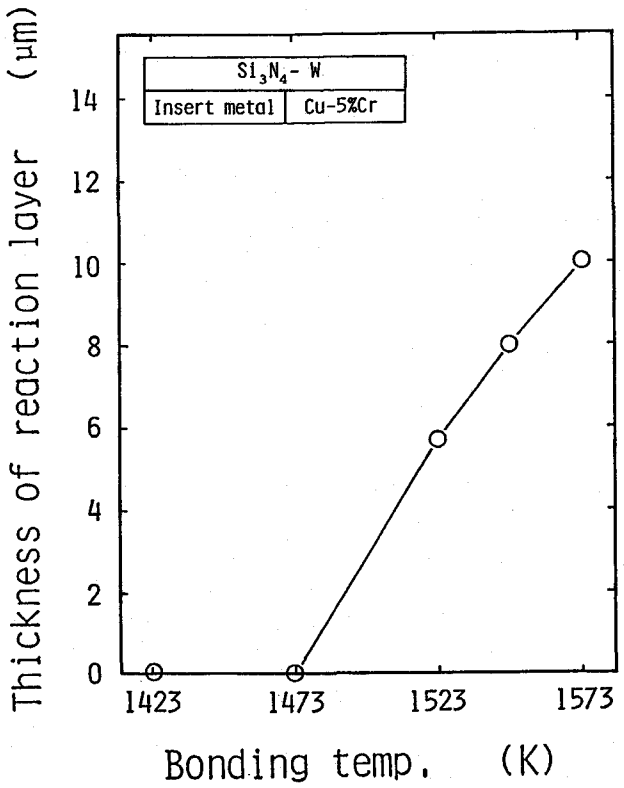


Fig.7.5 Effect of temperature on the formation of reaction layer in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

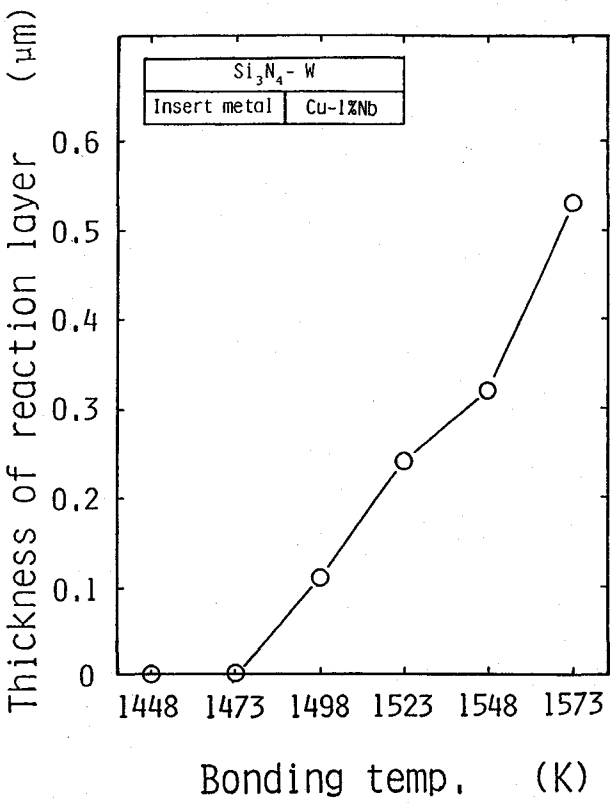


Fig.7.6 Effect of temperature on the formation of reaction layer in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

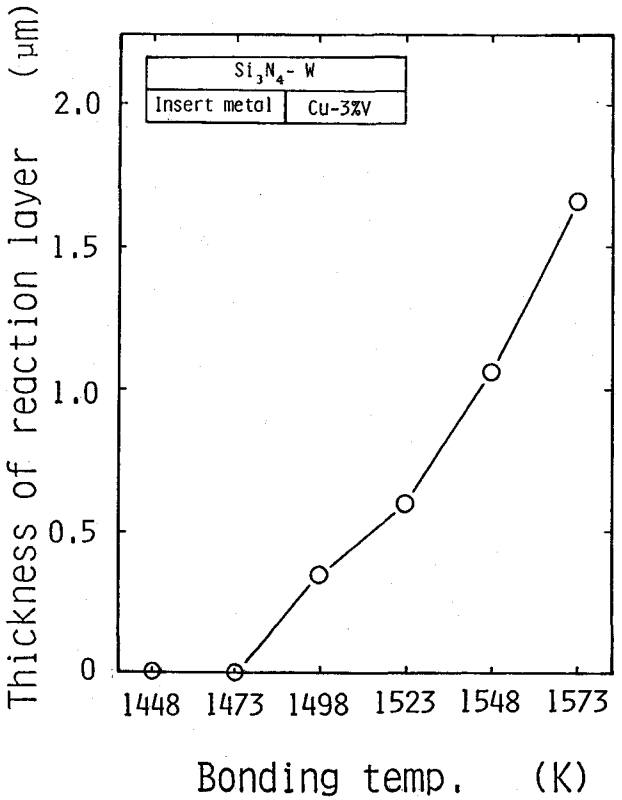


Fig.7.7 Effect of temperature on the formation of reaction layer in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-3%V insert metal

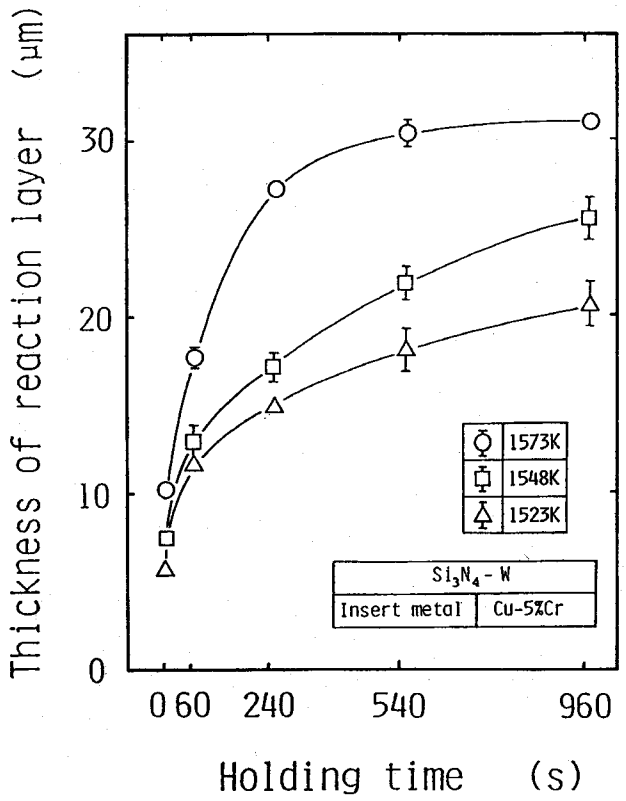


Fig.7.8 Growth of reaction layer thickness as a function of temperature and time using Cu-5%Cr insert metal

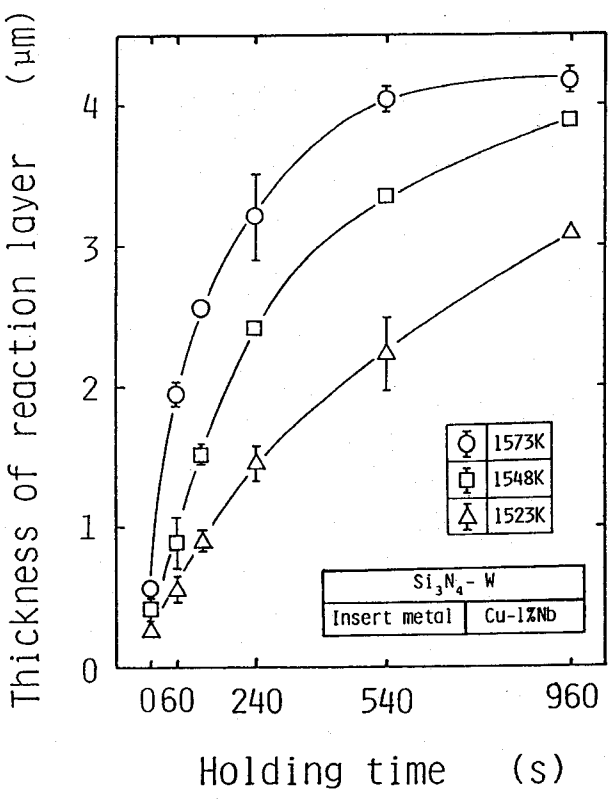


Fig.7.9 Growth of reaction layer thickness as a function of temperature and time using Cu-1%Nb insert metal

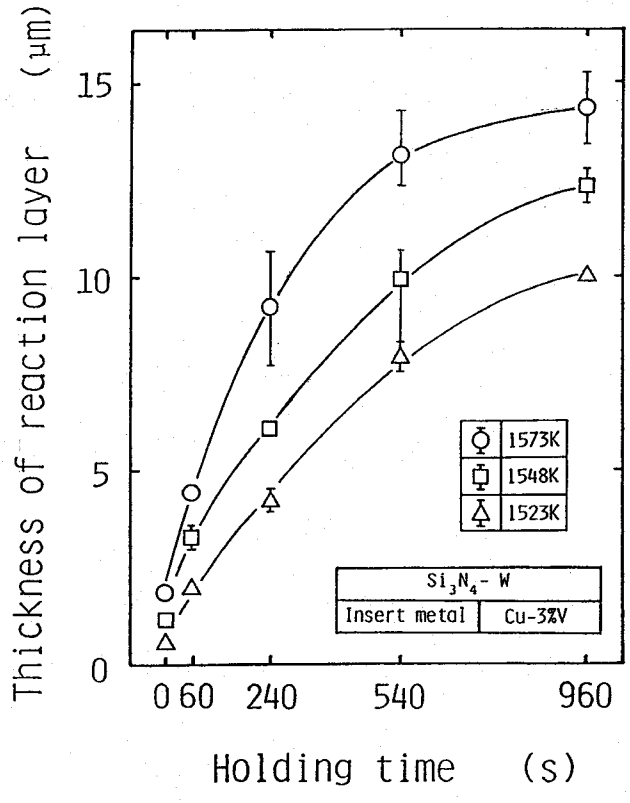


Fig.7.10 Growth of reaction layer thickness as a function of temperature and time using Cu-3%V insert metal

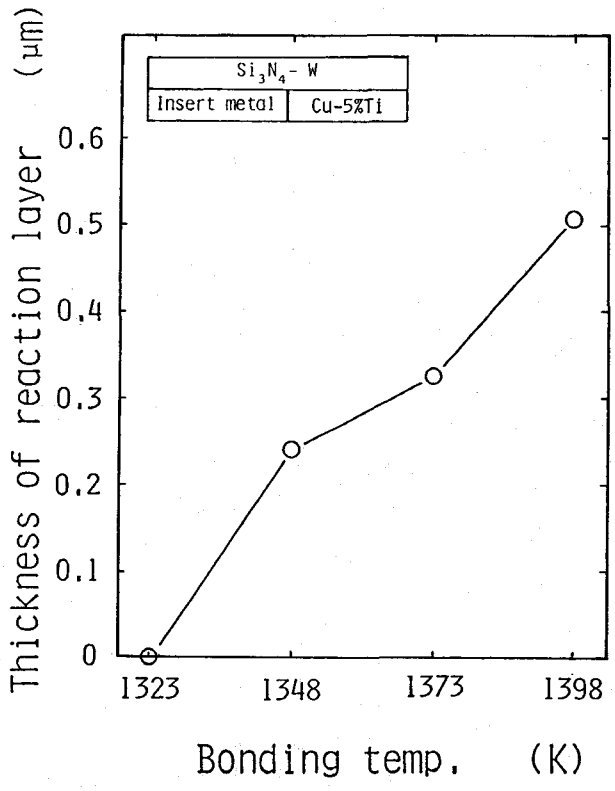


Fig.7.11 Effect of temperature on the formation of reaction layer in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

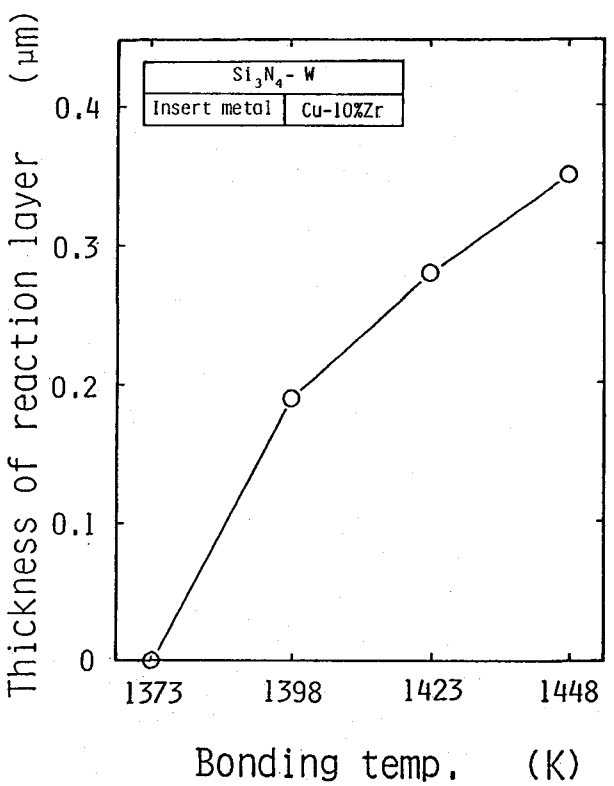


Fig.7.12 Effect of temperature on the formation of reaction layer in Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

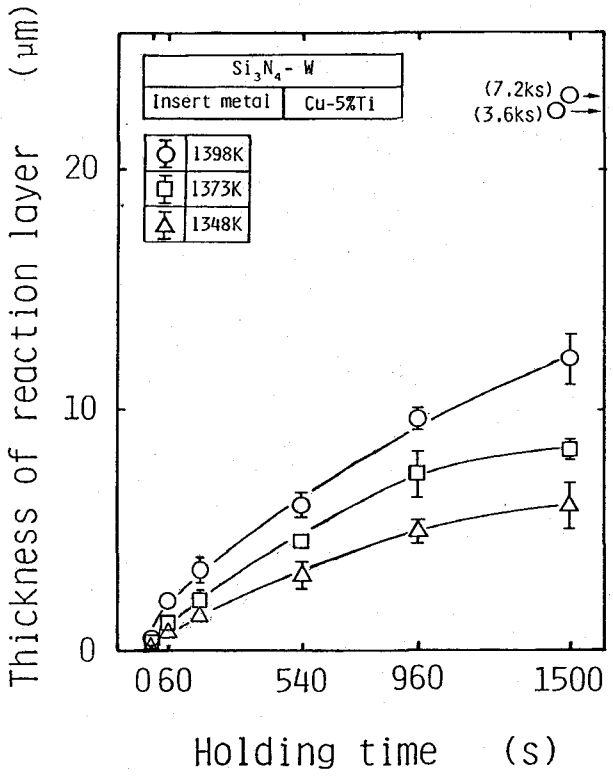


Fig.7.13 Growth of reaction layer thickness as a function of temperature and time using Cu-5%Ti insert metal

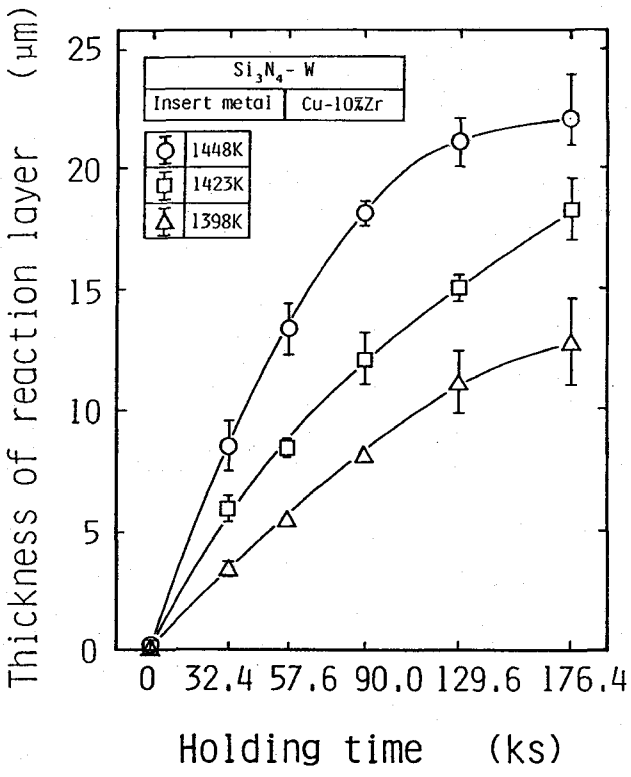


Fig.7.14 Growth of reaction layer thickness as a function of temperature and time using Cu-10%Zr insert metal

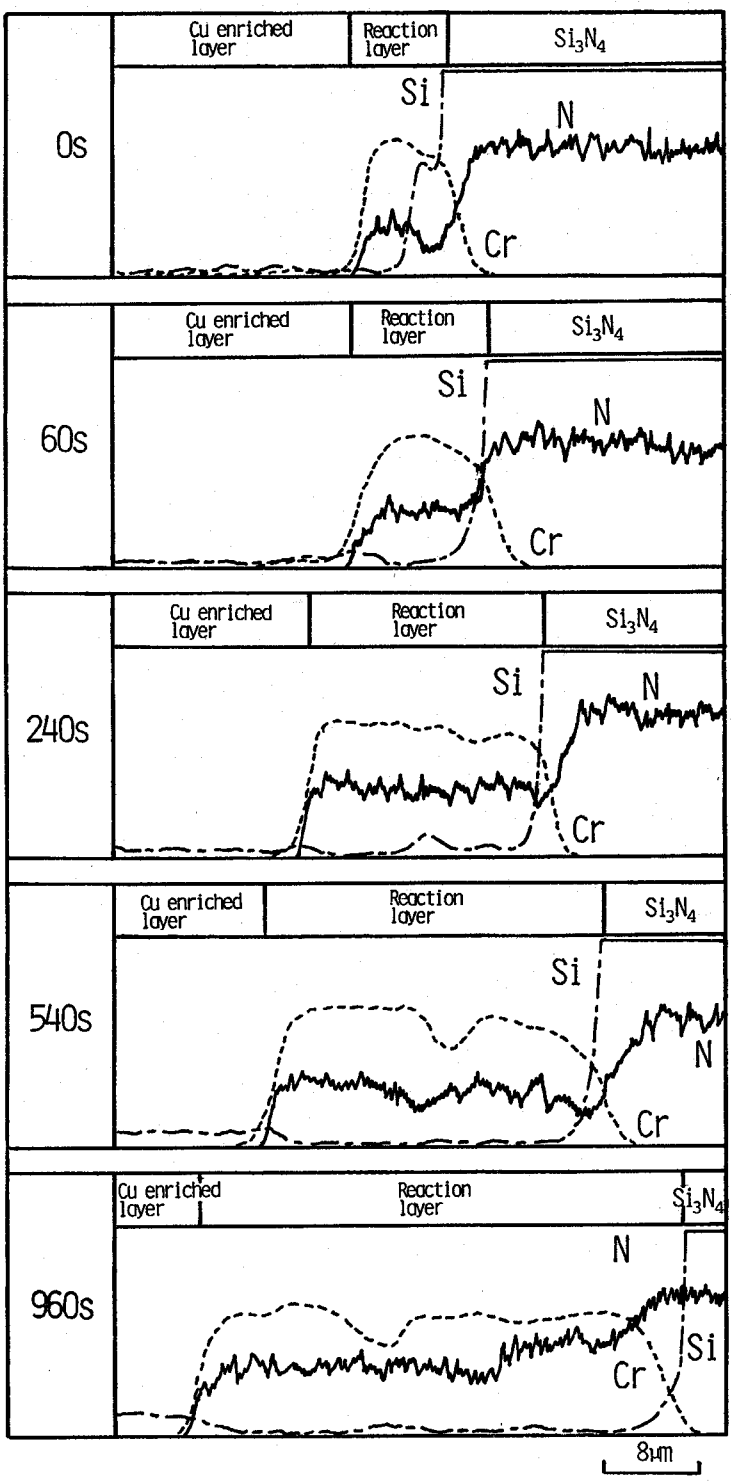
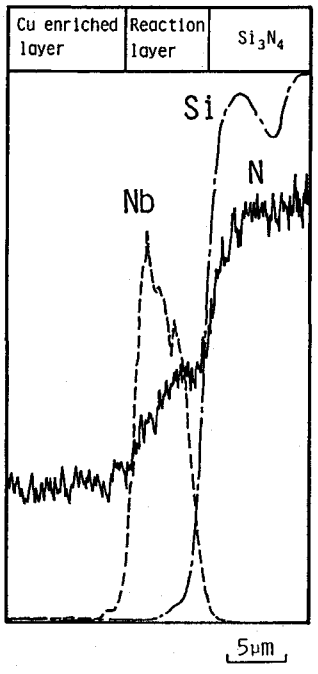
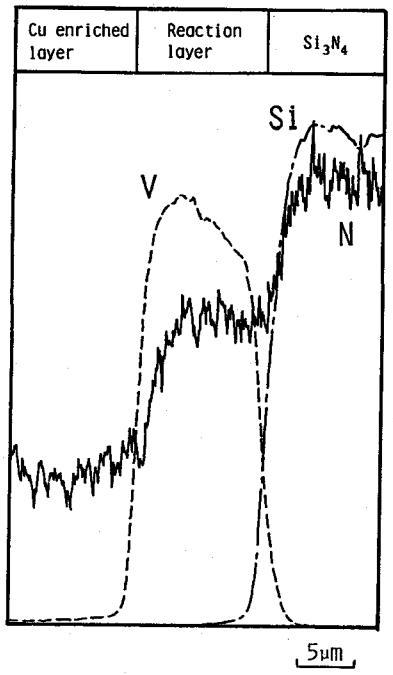


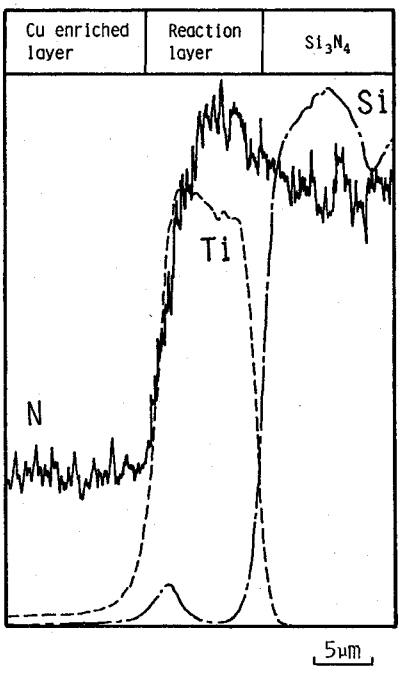
Fig.7.15 Effect of holding time on distribution of elements analyzed by EPMA, perpendicular to the reaction layer bonded using Cu-5%Cr insert metal



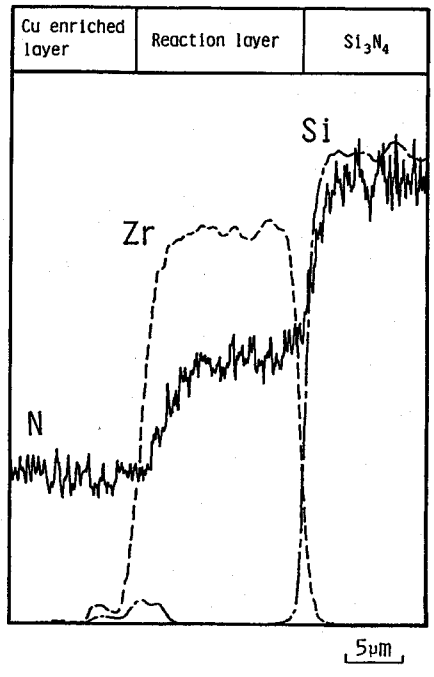
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.7.16 Distribution profiles of elements analyzed by EPMA, perpendicular to the reaction layers
(a) Cu-1%Nb insert metal
(b) Cu-3%V insert metal
(c) Cu-5%Ti insert metal
(d) Cu-10%Zr insert metal

に向かいＮｂ、Ｖ、Ｔｉあるいは Ｚｒが減少する傾向があり、Ｎはほぼ一定となっている。

7．4　反応層成長に関する速度論的検討

7．4．1　反応層成長の速度式

反応層成長に関して速度論的検討を行なうにあたり、反応層成長を表わす速度式を導出し、その適合性を調査した。

（1）速度式の導出

Si_3N_4 と金属接合界面の反応層の成長が反応層中の元素の拡散律速であると仮定すると、反応拡散による取扱いが可能になると考えられる。そこで、Gibbs [220] および Matano[221] の方法を利用して反応層の成長現象に対して反応拡散の取扱いを行なった。Fig. 7.17 に示すように、時間ｔ＝０より、もとの界面の両側に反応層が成長する場合を考え、次のような仮定をした。

［1］C_0、C_1、C_2、C_3 および C_4 は時間よらず一定である。

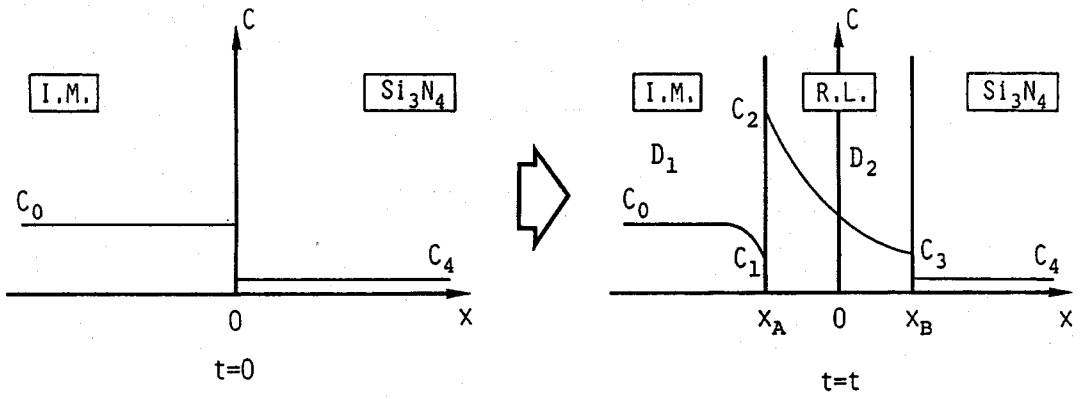
［2］拡散する元素は Si_3N_4 との反応によりすべて消費され、Si_3N_4 中への元素の拡散はない。

［3］D_1 および D_2 は濃度に依存しない。

Ｆｉｃｋの第２法則より、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (7.1)$$

ただし、Ｃ：濃度、ｔ：時間、Ｄ：拡散係数、ｘ：位置



I.M.: Insert metal
R.L.: Reaction layer
C_0 : Initial concentration in insert metal
C_1 : Concentration at interface x_A in insert metal
C_2 : Concentration at interface x_A in reaction layer
C_3 : Concentration at interface x_B in reaction layer
C_4 : Initial concentration in Si_3N_4 (≒0)
D_1 : Interdiffusion coefficient in insert metal
D_2 : Interdiffusion coefficient in reaction layer

Fig.7.17 Schematic representation of the concentration-distance curve in reaction layer having two moving interfaces

この式の解は一般に、

$$C = a + b\ \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (7.\ 2)$$

ただし、a、bは定数、$\mathrm{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-z^2}dz$　［ガウスの誤差関数］

で与えられる。また、反応層両界面（$x = x_A$ および $x = x_B$）における物質収支は、

$$(C_2 - C_1)\frac{dx_A}{dt} = \left(-D_1\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x = x_A - 0} - \left(-D_2\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x = x_A + 0} \qquad (7.\ 3)$$

$$(C_3 - C_4)\frac{dx_B}{dt} = \left(-D_2\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x = x_B - 0} \qquad (7.\ 4)$$

と表わせる。ここで、（7．2）式の濃度Cが単一パラメータ λ（$\equiv x/\sqrt{t}$）のみの関数で表わすことができるとすると[221)]、

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}}\cdot\frac{dC}{d\lambda}$$

が成り立ち、反応層両界面 x_A および x_B において濃度 C_2、C_3 が一定であるから、λ および $dC/d\lambda$ は界面において一定となる。したがって、（7．3）、（7．4）式はそれぞれ、

$$(C_2 - C_1)\frac{dx_A}{dt} = -\frac{D_1}{\sqrt{t}}\left(\frac{\partial C}{\partial \lambda}\right)_{x = x_A - 0} + \frac{D_2}{\sqrt{t}}\left(\frac{\partial C}{\partial \lambda}\right)_{x = x_A + 0}$$

$$= -\frac{D_1 K_1}{\sqrt{t}} + \frac{D_2 K_2}{\sqrt{t}} \qquad (7.\ 5)$$

$$(C_3 - C_4)\frac{dx_B}{dt} = -\frac{D_2 K_3}{\sqrt{t}} \qquad (7.\ 6)$$

ただし、K_1、K_2、K_3 ：定数

と書き直され、積分してt＝0のとき $x_A = x_B = 0$ とすると、

$$x_A = \frac{2\sqrt{t}}{C_2 - C_1}(D_2 K_2 - D_1 K_1) \qquad (7.\ 7)$$

$$x_B = \frac{-2\sqrt{t}}{C_3 - C_4} D_2 K_3 \qquad (7.\ 8)$$

となる。

したがって、時間tのときの反応層厚Wは（7．8）－（7．7）式によって求められる。

$$W = 2\sqrt{t}\left(-\frac{D_2 K_3}{C_3 - C_4} - \frac{D_2 K_2 - D_1 K_1}{C_2 - C_1}\right) \qquad (7.\ 9)$$

ここで、溶融インサート金属中の濃度勾配について次の仮定をおく。

$$\left(\frac{dC}{d\lambda}\right)_{x=x_A-0} = K_1 \fallingdotseq 0$$

このとき、（7．9）式は、

$$W \fallingdotseq 2\sqrt{t}\left(-\frac{D_2 K_3}{C_3-C_4}-\frac{D_2 K_2}{C_2-C_1}\right)=2D_2\sqrt{t}\left(-\frac{K_3}{C_3-C_4}-\frac{K_2}{C_2-C_1}\right)$$

$$=KD_2\sqrt{t} \qquad (7．10)$$

ただし、K：定数

と表わすことができる。これはいわゆる放物線則と呼ばれており、第２章において述べたように、各種セラミックスと金属接合部の反応層成長によく適合するとされている。

さらに、本研究で用いたインサート金属は反応層を形成する金属元素が少量しか含まれていないことから、（7．10）式をもとに、拡散する元素の枯渇を考慮した速度式を検討した。本検討では、拡散する金属元素の枯渇現象を衝突効果として導入し、反応層の成長速度が溶融インサート層中に残存するSi_3N_4と反応可能な金属元素の量の１および２乗に比例する場合の速度式について検討した。反応率ｙを

$$y=W/W_e \qquad (7．11)$$

ただし、W：時間ｔ＝ｔのときの反応層厚、W_e：平衡反応層厚

とすると、（7．10）、（7．11）式より、

$$\frac{dy}{dt}=\frac{1}{W_e}\cdot\frac{dW}{dt}=\frac{KD}{2W_e}\cdot\frac{1}{\sqrt{t}} \qquad (7．12)$$

ただし、$D=D_2$

となる。元素の枯渇現象として反応層の成長速度が残存する金属元素量の１乗に比例する場合には、衝突効果は（１－ｙ）と表わされることから、（7．12）式の右辺に衝突効果（１－ｙ）をかけると、

$$\frac{dy}{dt}=\frac{KD}{2W_e}\cdot\frac{1}{\sqrt{t}}(1-y) \qquad (7．13)$$

積分して、ｔ＝０のときｙ＝０とすると、

$$\ln\frac{1}{1-y}=\frac{KD}{W_e}\cdot\sqrt{t}$$

対数をとると、

$$\ln\ln\frac{1}{1-y}=\frac{1}{2}\ln t+\ln\frac{KD}{W_e} \qquad (7．14)$$

となり、ｎ＝1/2 のJohnson-Mehl型の速度式となっている。

また、元素の枯渇現象として反応層の成長速度が残存する金属元素量の２乗に比例する場合には、衝突効果は$(1-y)^2$と表わされることから、衝突効果として$(1-y)^2$を導入し、同様な計算を行なうと、

$$\ln\frac{y}{1-y}=\frac{1}{2}\ln t+\ln\frac{KD}{W_e} \qquad (7．15)$$

となり、ｎ＝1/2 のAustin-Rickett型の速度式となる。

以上のことから、セラミックスと金属接合部中の反応層成長は一般には（7．10）式の放物線則で示され、拡散する元素の枯渇現象を考慮するとｎ＝1/2 のJohnson-Mehl型あるいはAustin-Rickett型などの速度式となることが予想される。

（２）速度式の適合性

各種Ｃｕ基インサート金属を用いた場合の反応層厚の測定結果をもとに、反応層成長に対して各種速度式の適合性を調査した。

本研究で用いたような元素の枯渇現象を伴って反応層を形成するインサート金属においても比較的低温短時間側の反応層成長の初期段階に関しては、枯渇による影響が少なく、放物線則が適用できると考えられる。そこで、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて反応層成長の初期段階と考えられる1473Ｋにて接合を行なった。形成した反応層厚と保持時間の平方根との関係をFig. 7.18 に示す。保持時間が０ｓのときは反応層の形成は確認できなかった。反応率が約20％以下の段階においてはよい直線関係が得られており、ほぼ放物線則が成立していることがわかる。

次に、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて1573Ｋで接合した場合を例にとり、放物線則、Johnson-Mehl型およびAustin-Rickett型の速度式の適合性を調査した。Fig. 7.8をもとに、1573Ｋにおける反応層成長を保持時間ｔの多項式で近似し、反応率が99.8％の範囲まで内挿して検討した結果をFig. 7.19 に示す。図中の（a）、（b）および（c）は

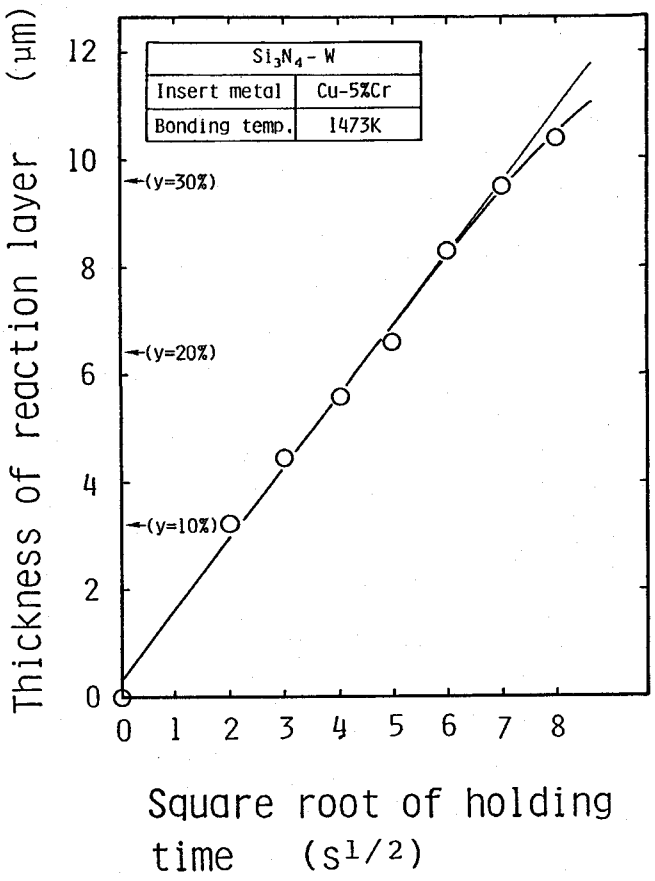
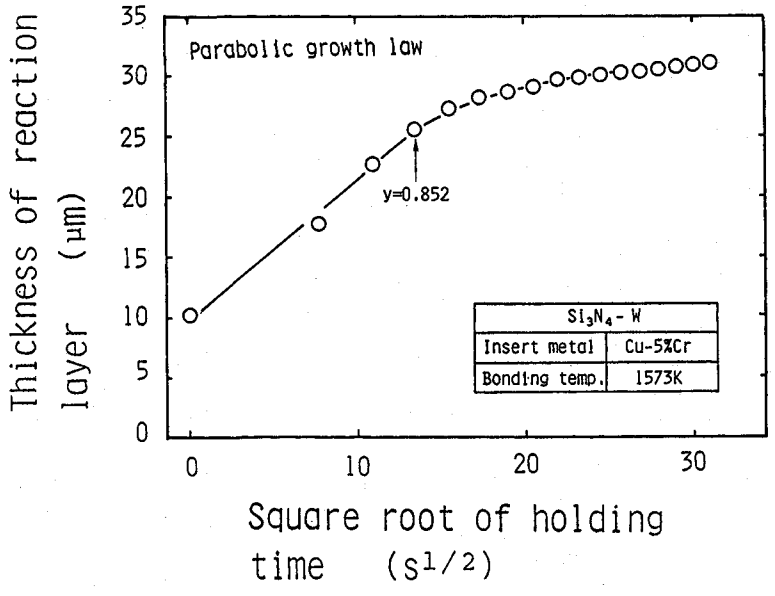
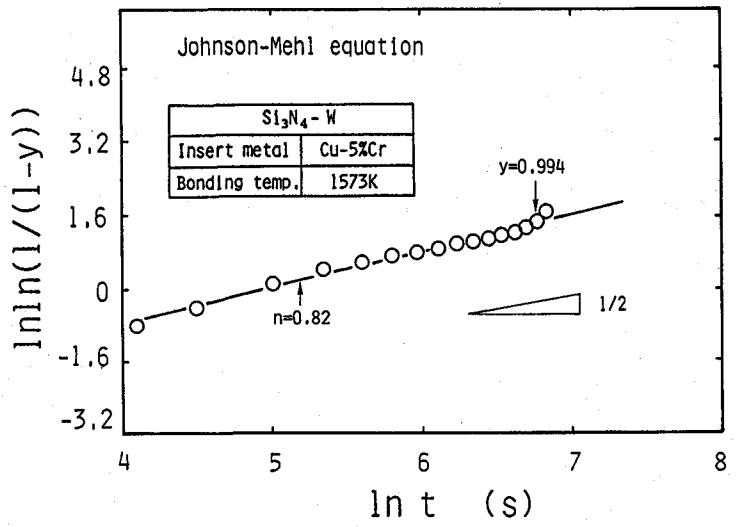


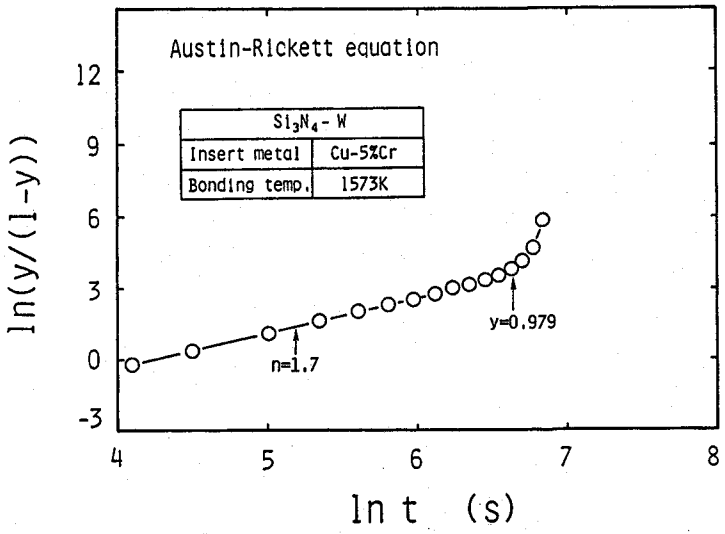
Fig.7.18 Effect of holding time on the formation of reaction layer bonded at 1473K using Cu-5%Cr insert metal



(a)



(b)



(c)

Fig.7.19 Relation between the fraction reacted and holding time of following reactions bonded at 1573K using Cu-5%Cr insert metal
(a) Parabolic growth law
(b) Johnson-Mehl equation
(c) Austin-Rickett equation

それぞれ放物線則［$t^{1/2}$ とWの関係］、Johnson-Mehl型［ln tとln ln{1/(1-y)}の関係］およびAustin-Rickett型の速度式［ln tとln{y/(1-y)の関係］で整理した場合を示している。なお、いずれも直線関係が成立すればその速度式が成立することになり、図（b）および（c）では、直線の傾きがそれぞれJohnson-Mehl型およびAustin-Rickett型速度式の時間指数ｎを与える。放物線則についてみると、時間ｔ＝０において反応層厚が０となっていないのは、接合温度までの加熱過程においてすでに反応層が形成されていたためである。比較的短時間側ではFig. 7.18 と同様に直線関係となり、ほぼ放物線則が成立しているが、元素の枯渇現象が顕著になると考えられる長時間側（特に、ｙが約80％以上の領域）では反応層成長は直線関係からずれ、放物線則がしだいに成立しなくなっている。これに対して、元素の枯渇現象を考慮した速度式についてみると、放物線則に（１－ｙ）^{2} の衝突効果を導入したAustin-Rickett型の速度式では反応率が高い側（ｙが約97％以上の領域）で直線関係になっておらず、直線の傾きも 1.7となっているのに対して、（１－ｙ）の衝突効果を導入したJohnson-Mehl型の速度式では完全な直線関係ではないものの、高反応率側（ｙが99％程度）まで良好な直線関係が得られた。さらに、この直線の傾きは0.82であり、より 1/2に近い値となっている。これらのことを総合的に判断すると、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて1573Ｋで接合した場合の反応層成長はｎ＝1/2 のJohnson-Mehl型の速度式にほぼ適合しているものと考えられる。

Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％Ｎｂ、Ｃｕ－３％Ｖ、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属の場合について、各接合温度における反応層成長現象をJohnson-Mehl型の速度式で整理した結果をまとめてFig. 7.20 に示す。いずれのインサート金属の反応層成長も各接合温度において比較的良好な直線関係が得られている。これらの直線の傾きは回帰分析によると、Table 7.1 に示すようにひとつの例外を除き 0.4～ 1.0程度であり、1/2よりやや大きな値となっている。しかしながら、反応層厚が薄い反応層成長のかなり初期段階を除き、反応層成長はいずれもFig. 7.20 中に示した傾き 1/2の直線にほぼ合致していることがわかる。一方、Austin-Rickett型の速度式で整理した場合には、反応層成長現象はいずれも高反応率側を除き、ほぼ直線関係が得られるものの、その傾きは 1/2よりかなり大きな値となっていた。これらのことを考慮すると、本研究で用いた各種Ｃｕ基インサート金属の反応層成長現象は、時間指数ｎは正確には 1/2でないが、いずれもほぼｎ＝1/2 のJohnson-Mehl型の速度式に適合しているものと判断できる。

７．４．２　反応層成長の活性化エネルギー

反応層成長が（7．14）式に示すｎ＝1/2 のJohnson-Mehl型の速度式で表わせるとした場合、反応速度定数ｋは

$$\ln k = 2 \ln \frac{K}{W_e} + 2 \ln D \qquad (7.16)$$

となる。拡散定数Ｄが

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \qquad (7.17)$$

ただし、D_0 ：定数、Ｒ：気体定数、Ｔ：温度、Ｑ：拡散の活性化エネルギー

で表わせることを考慮すると、（7．14）式の速度式で示される現象の活性化エネルギー

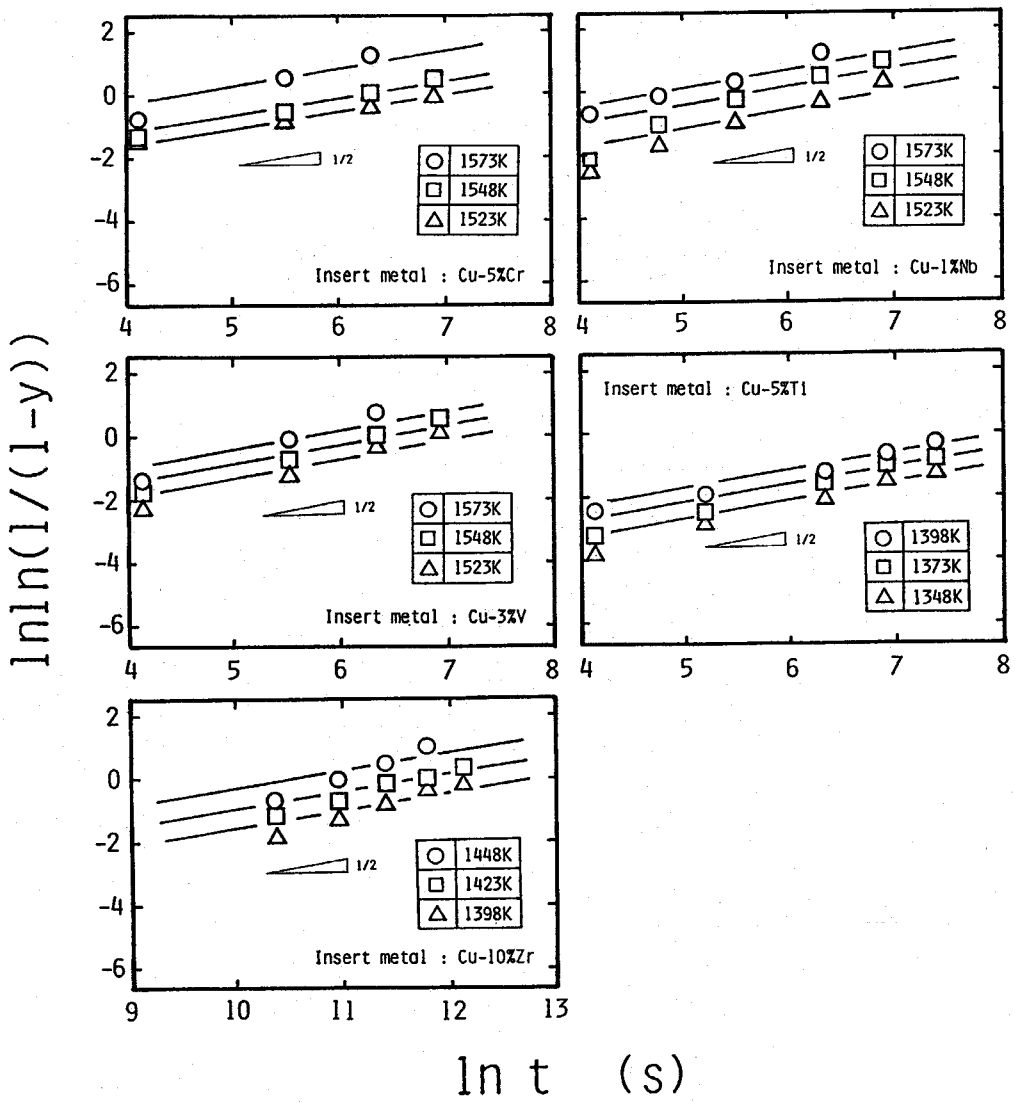


Fig.7.20 lnln[1/(1-y)] as a function of lnt

Table 7.1 Time exponent 'n' of Johnson-Mehl type equation for the growth of reaction layer bonded using Cu-base insert metals

Insert metal	Temp. (K)	n	Insert metal	Temp. (K)	n
Cu-5%Cr	1523 1548 1573	0.44 0.62 0.82	Cu-5%Ti	1348 1373 1398	0.81 0.81 0.73
Cu-1%Nb	1523 1548 1573	1.00 1.07 0.86	Cu-10%Zr	1398 1423 1448	1.02 0.93 1.32
Cu-3%V	1523 1548 1573	0.88 0.86 1.04			

は反応層中の元素の拡散の活性化エネルギーと等しくなることがわかる。そこで、反応層成長がｎ＝1/2 のJohnson-Mehl型の速度式で表わせるとし、ln kと1/T の関係をプロットした。その結果をFig. 7.21 に示す。これらの図のln kと1/T の直線の勾配より活性化エネルギーを求めた。Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、反応層成長の見かけの活性化エネルギーは、それぞれ 460、 553および 332kJ/molとなっている。また、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属では、それぞれ 281および 395kJ/molとなっている。

７．５　Ｃｕ富化層の形成現象

７．５．１　Ｃｕ富化層の形成過程

各種Ｃｕ基インサート金属を用いた場合の接合過程におけるＣｕ富化層の形成現象について検討するため、接合過程（加熱過程および保持過程）における各時点より冷却したと

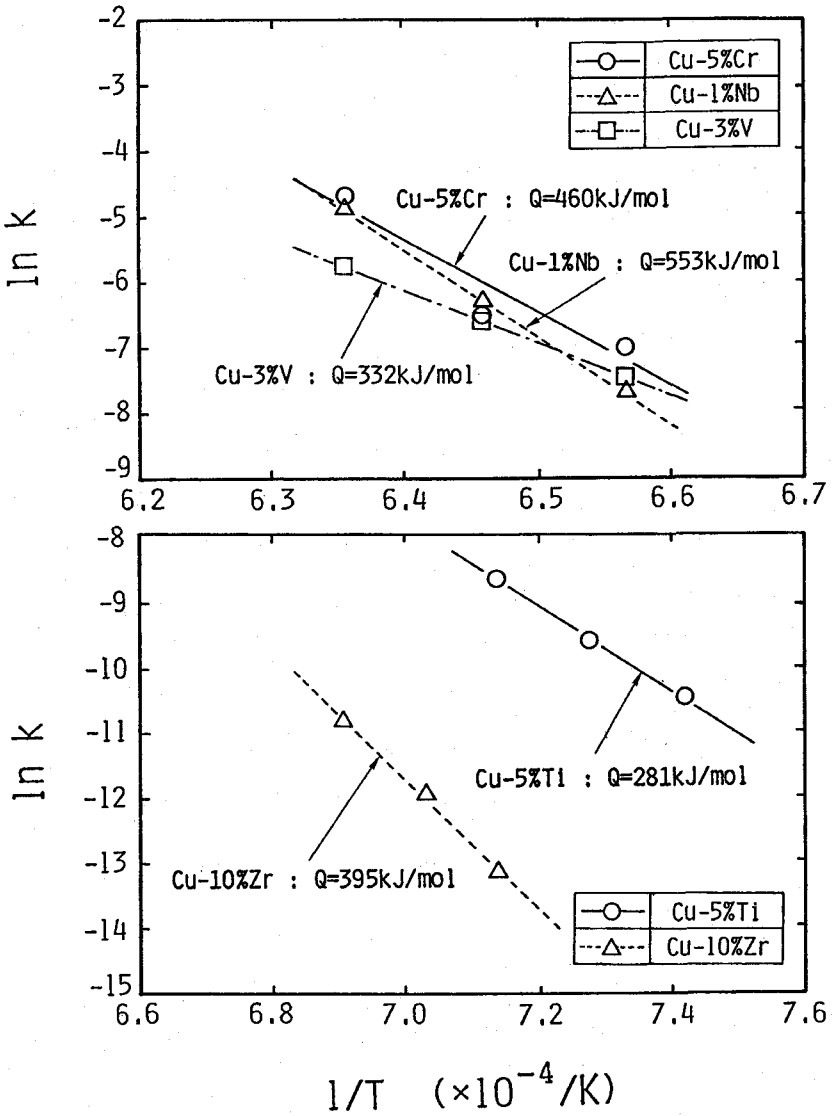


Fig.7.21 Arrhenius plots of lnk against reciprocal of temperature

きの接合部の組織を調査した。

Fig. 7.22 ～Fig. 7.24 はそれぞれＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合の接合部の室温組織であり、図中の接合熱サイクル上の各点（①～⑧）と接合部の室温組織を対応させてある。接合の初期段階においては、Ｃｕ富化層中に粒状の物質が認められる。元素分析によると、この物質はＣｒ、ＮｂあるいはＶの一次固溶体であり、冷却過程において晶出したものである。この粒状物質は接合過程の進行に伴い反応層が形成し始めると徐々に減少し、保持過程ではほとんど認められなくなる。Fig. 7.25 およびFig. 7.26 はそれぞれＣｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いた場合のＣｕ富化層の形成過程を示したものである。図中には接合過程の各点より冷却した接合部の腐食組織を示している。Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属の場合、接合過程の初期段階において見られる灰色に見える領域は、反応層の成長に伴い減少している。この灰色に見える領域にはＣｕとＴｉが存在していることをＥＤＸにより確認した。また、保持時間が長時間側ではＣｕ富化層内に生成物の存在も認められる。Ｃｕ－10％Ｚｒインサート金属を用いた場合には、接合初期段階ではデンドライト状組織と灰色の共晶状組織が見られる。保持過程において、反応層の成長が進むに伴い、共晶状組織の部分は少なくなり、最終的に共晶状組織は消滅していることがわかる。

７．５．２　Ｃｕ富化層の組織

それぞれのインサート金属を用い、保持時間が 1.8ksの場合についてのＣｕ富化層の腐食組織およびＥＤＸ元素分析結果をFig. 7.27 ～Fig. 7.31 に示す。Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属の場合には、Ｃｕ富化層中にはいくつかの結晶粒界が観察され、粒内（ａ点）からはいずれもＣｕのみが検出された。Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、粒界上に生成物らしきものは認められないが、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属では、粒界上にＣｒとＳｉを含む生成物がわずかに認められた。Fig. 7.32 はこのＣｕ富化層の抽出残渣に対して、Ｘ線回折を行なった結果を示したものであり、生成物としてＣｒ$_3$Ｓｉが同定された。Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属についてみると、粒内（ａ点）にはＣｕとわずかなＴｉが認められ、粒界上にＴｉとＳｉを含む生成物がかなり存在していることがわかる。このＣｕ富化層の抽出残渣をとり、Ｘ線回折を行なった結果をFig. 7.33 示す。これより、Ｔｉ$_5$Ｓｉ$_3$およびβＴｉＣｕ$_4$が同定された。したがって、生成物はＴｉ$_5$Ｓｉ$_3$であり、Fig. 7.28 の灰色に見える部分は、４．３．１に示したＣｕ－Ｔｉ平衡状態図を参照すると、Ｃｕの一次固溶体とβＴｉＣｕ$_4$の共晶であると予想される。また、Ｃｕ－10％Ｚｒインサート金属では、デンドライト状組織（ａ点）からはＣｕのみが、共晶状組織（ｂ点）からはＣｕとＺｒが検出された。この共晶状組織について抽出残渣をとりＸ線回折により分析したところ、Fig. 7.34 に示すようにＺｒＣｕ$_5$およびＺｒＣｕ$_4$が同定された。４．３．１に示したＣｕ－Ｚｒ平衡状態図によると、状態図が確定していないため判断し難いが、共晶状組織はＣｕの一次固溶体とＺｒＣｕ$_5$（β）あるいはＺｒＣｕ$_4$（γ）の共晶であると考えられる。

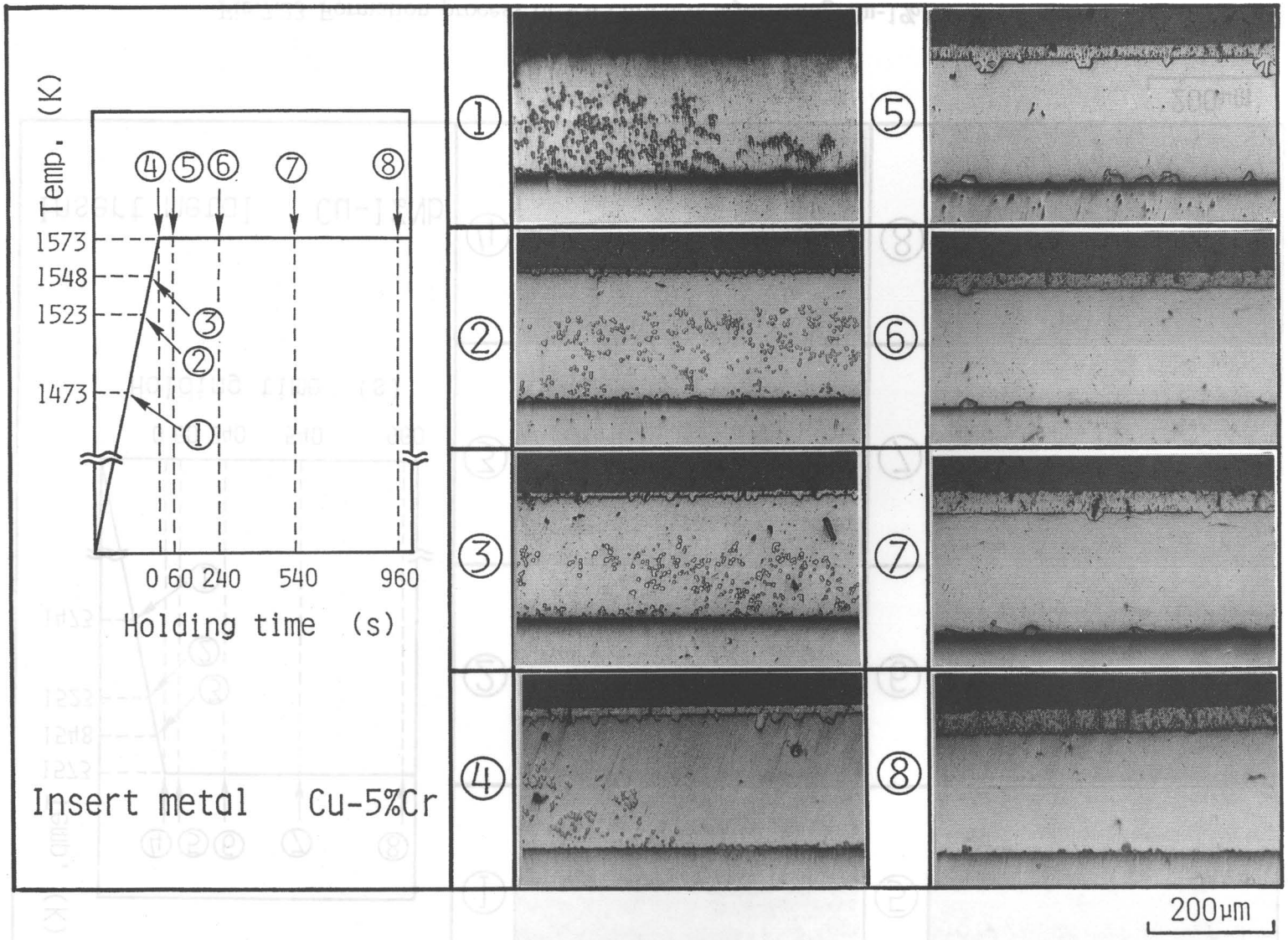


Fig.7.22 Formation process of Cu enriched layer using Cu-5%Cr insert metal

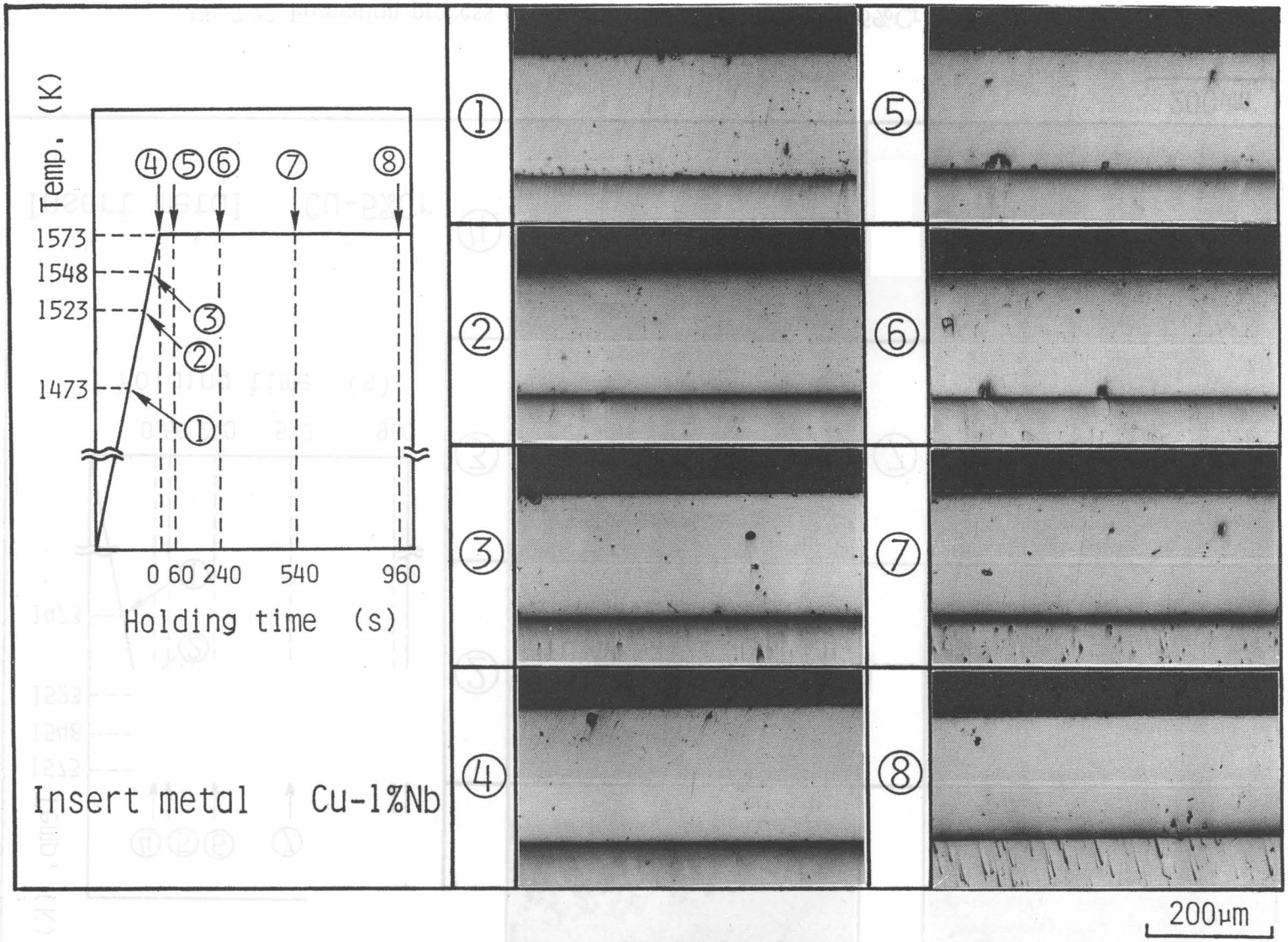


Fig.7.23 Formation process of Cu enriched layer using Cu-1%Nb insert metal

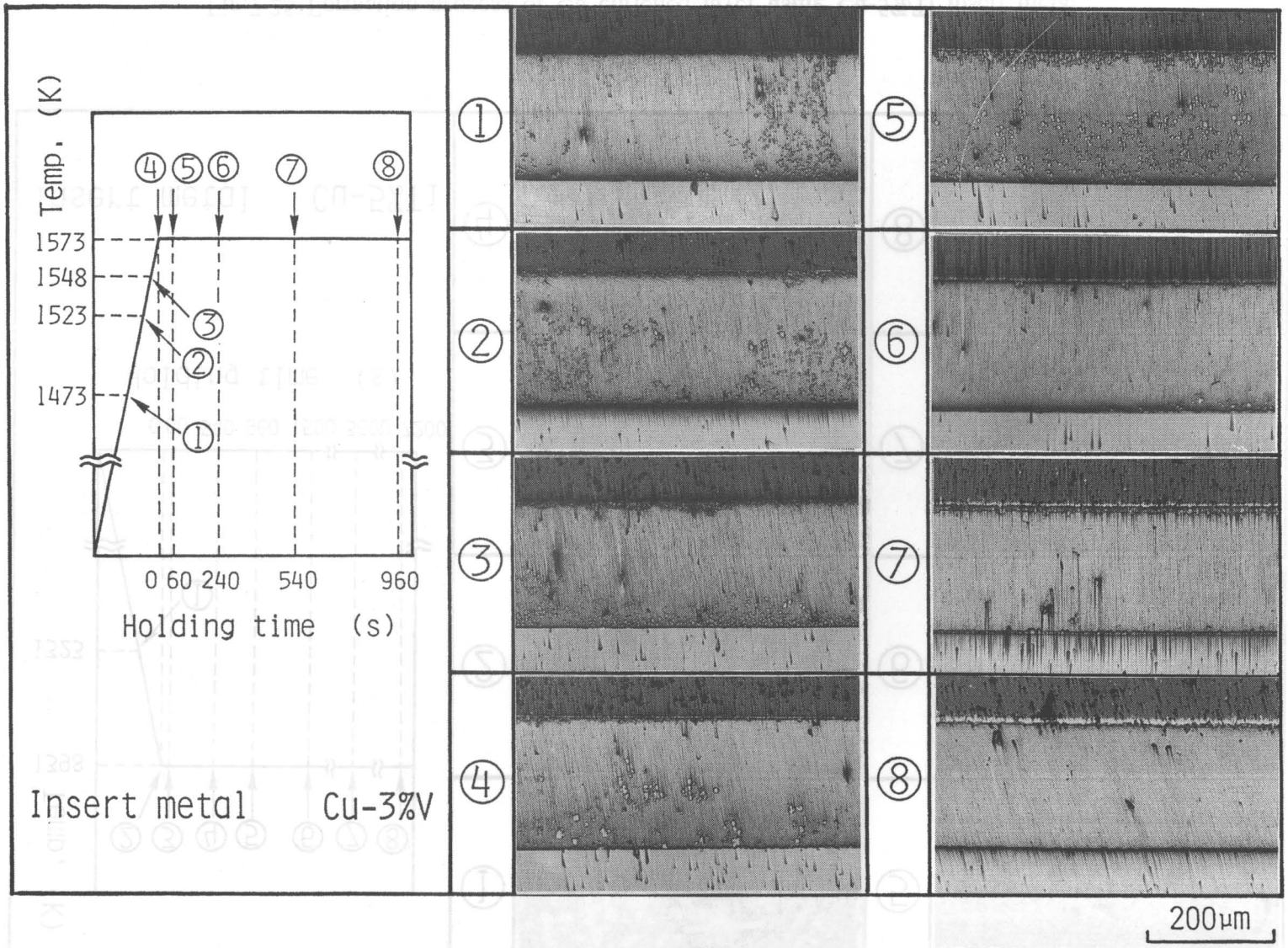


Fig.7.24 Formation process of Cu enriched layer using Cu-3%V insert metal

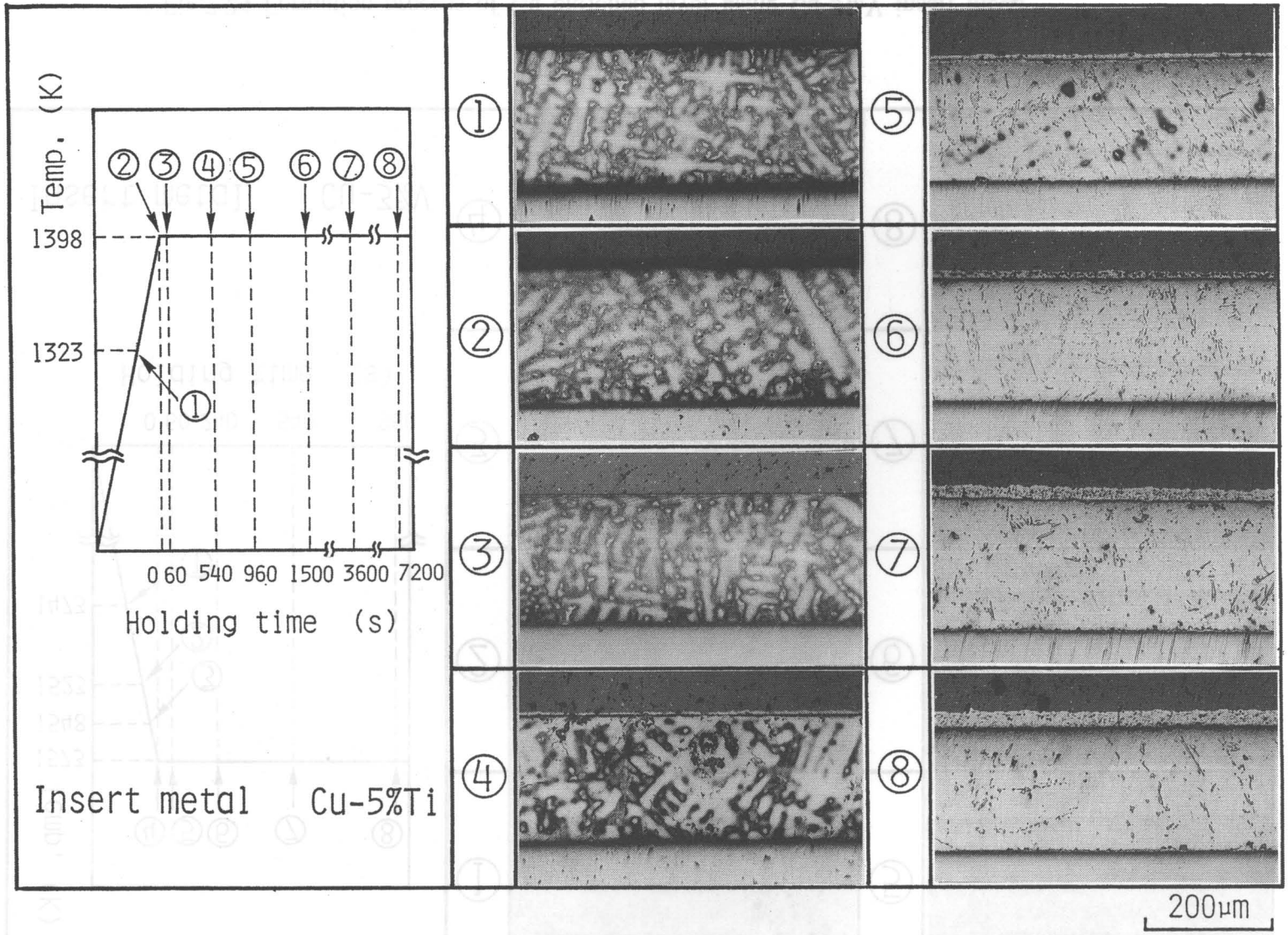


Fig.7.25 Formation process of Cu enriched layer using Cu-5%Ti insert metal

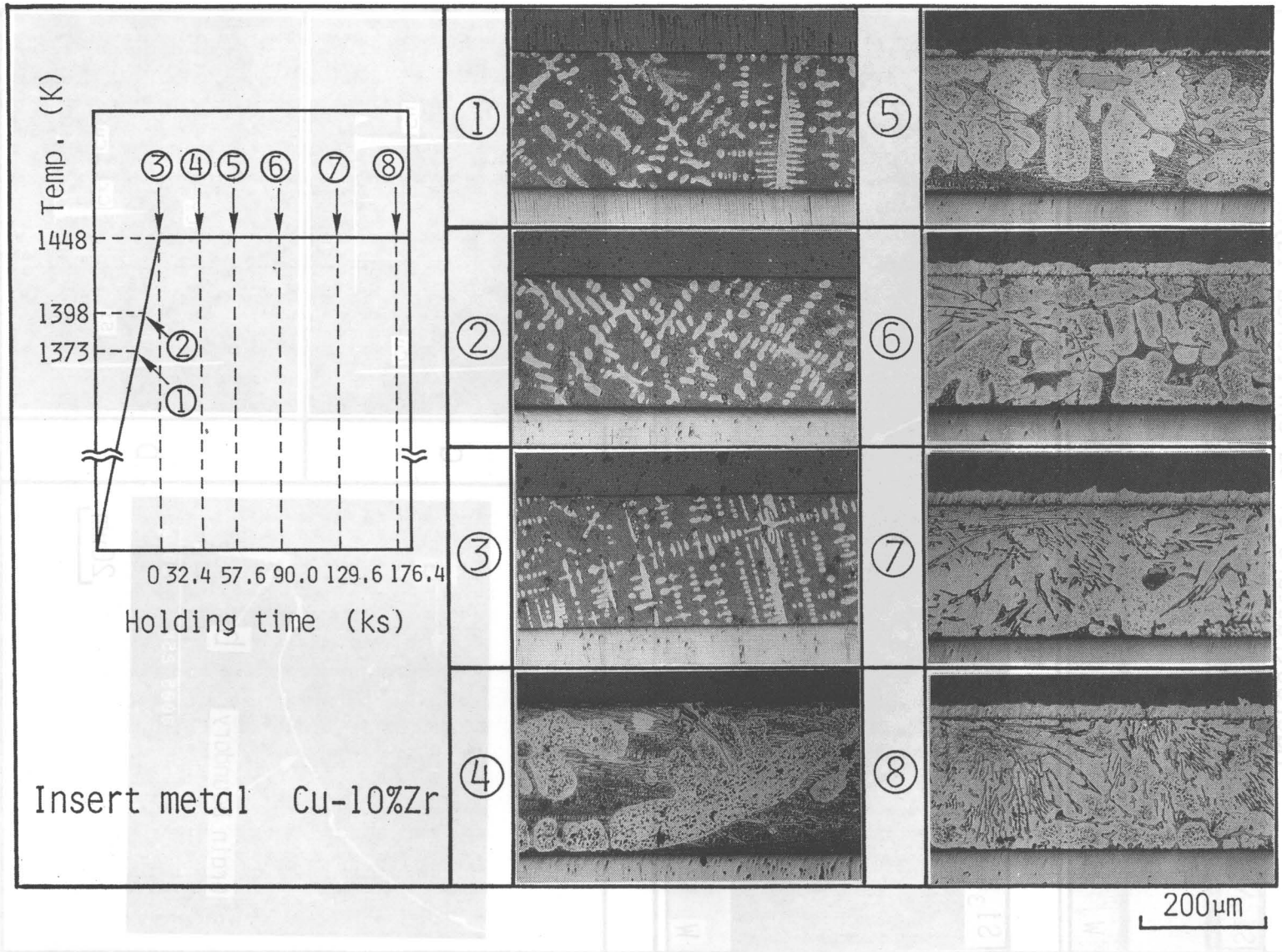


Fig.7.26 Formation process of Cu enriched layer using Cu-10%Zr insert metal

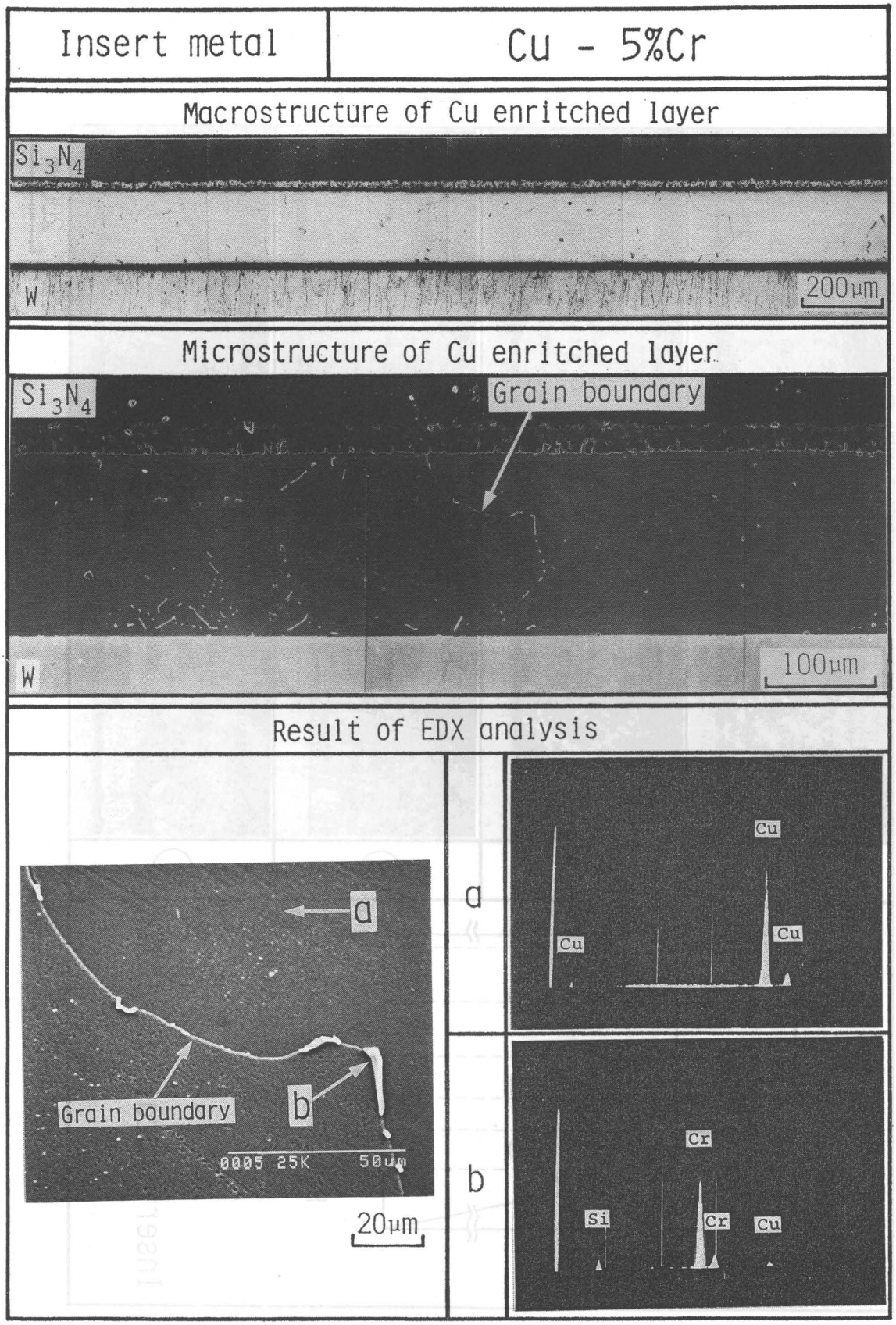


Fig.7.27 Microphotographs and EDX analysis patterns of the Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

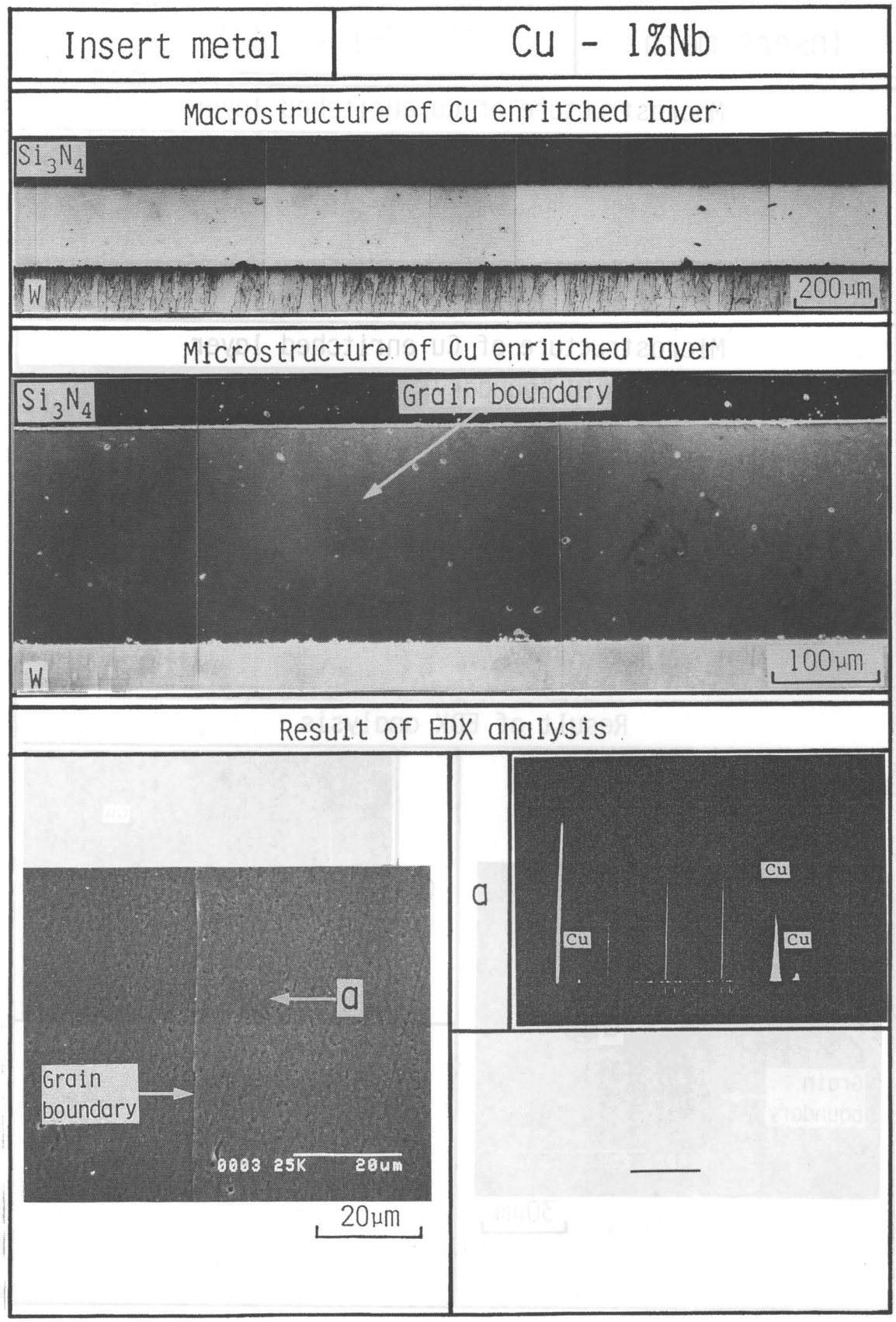


Fig.7.28 Microphotographs and EDX analysis patterns of the Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

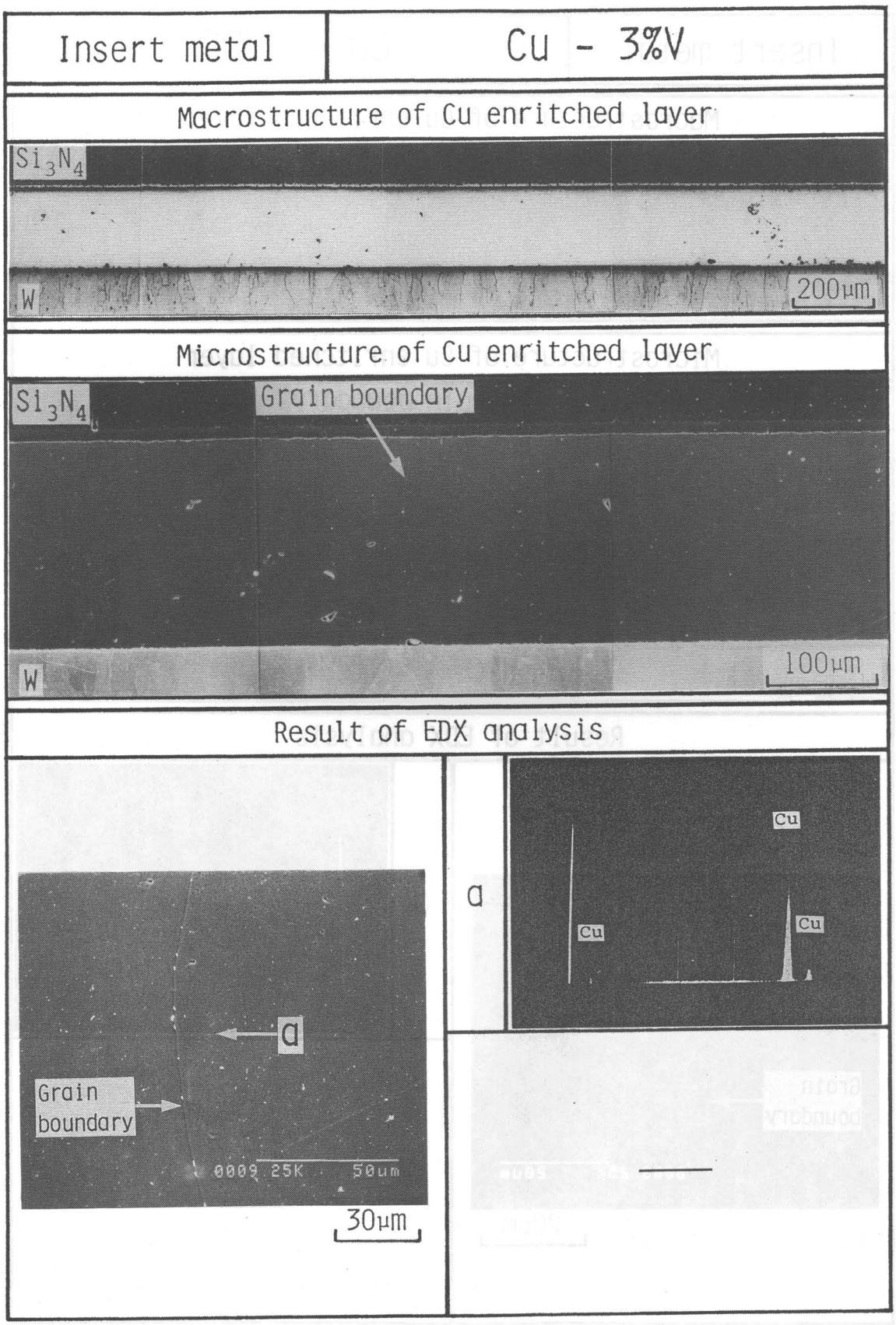


Fig.7.29 Microphotographs and EDX analysis patterns of the Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-3%V insert metal

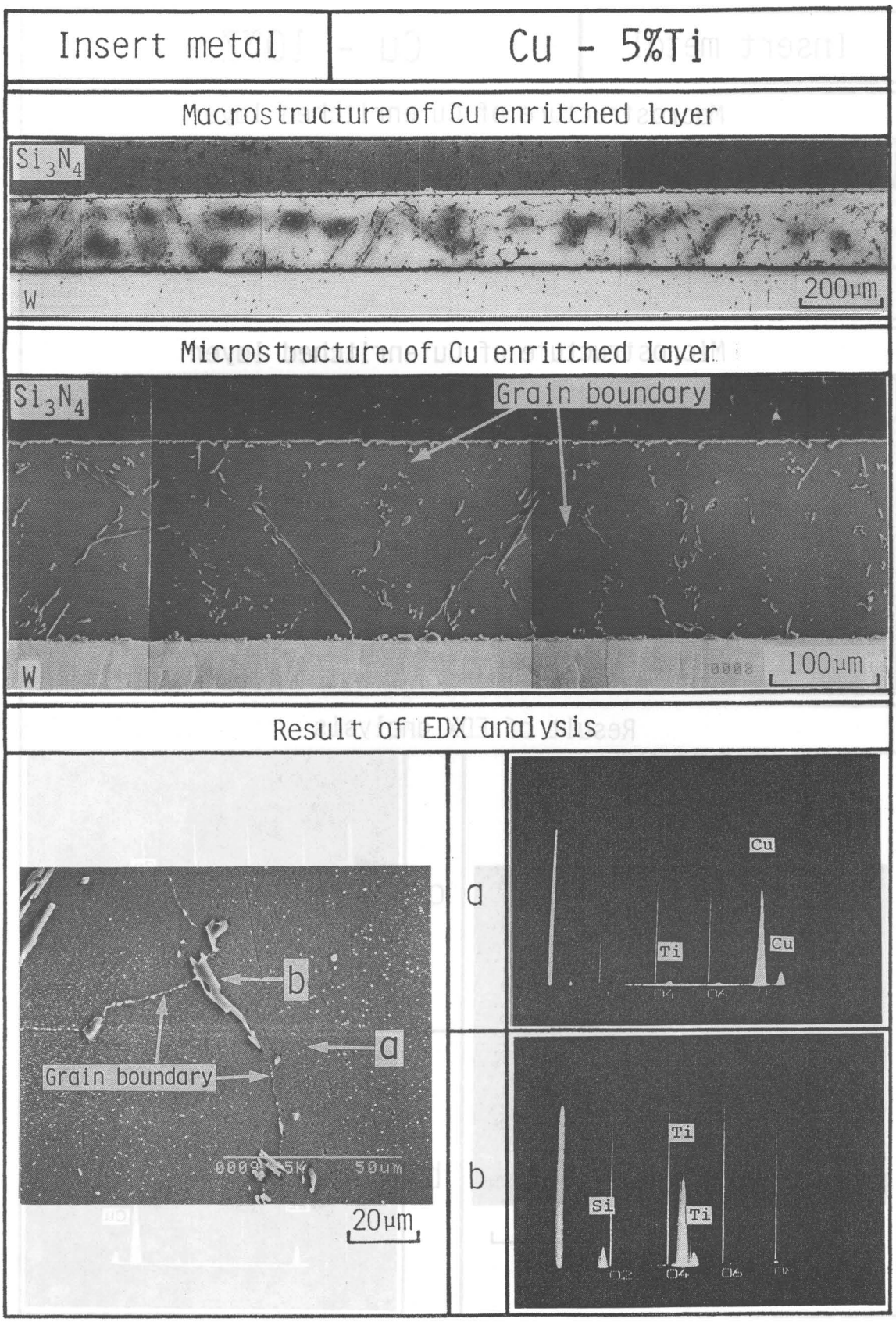


Fig.7.30 Microphotographs and EDX analysis patterns of the Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

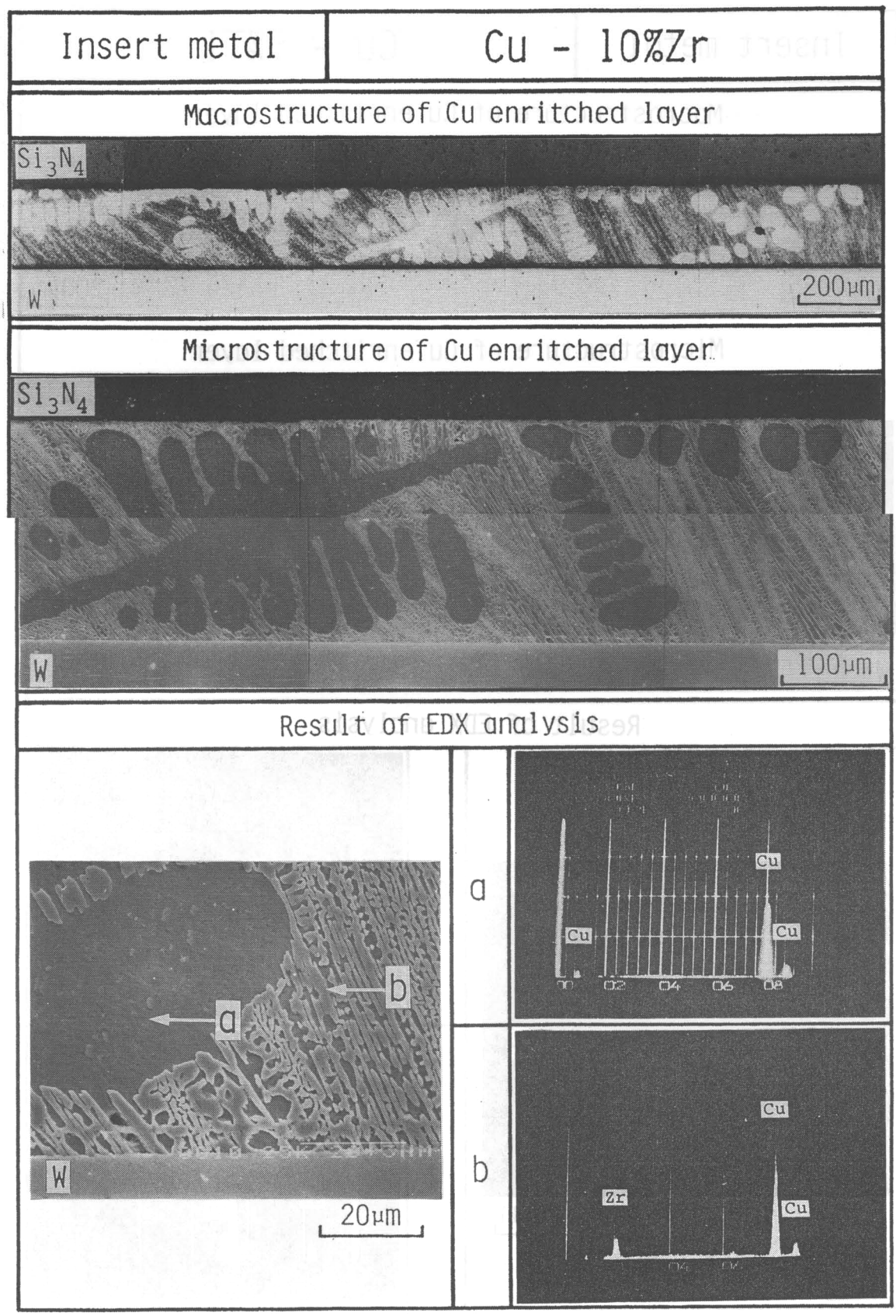


Fig.7.31 Microphotographs and EDX analysis patterns of the Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

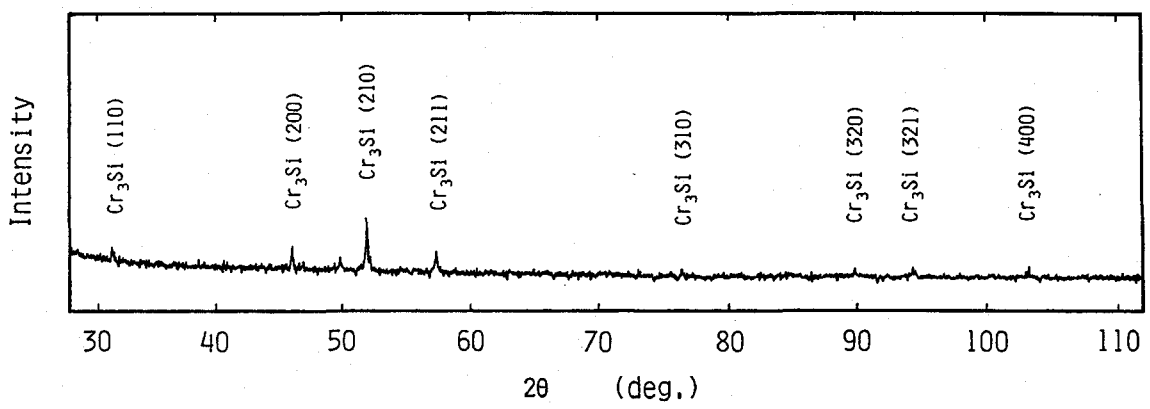


Fig.7.32 X-ray diffraction pattern of products in Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

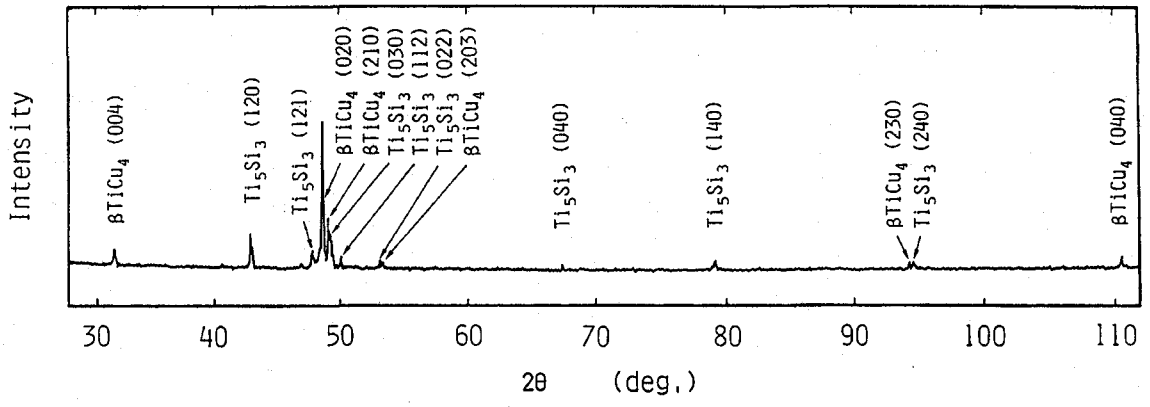


Fig.7.33 X-ray diffraction pattern of products in Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

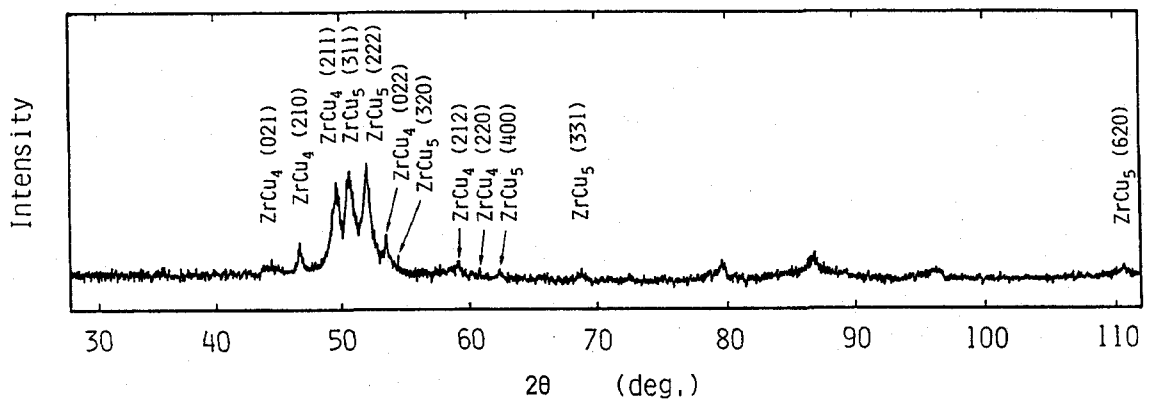


Fig.7.34 X-ray diffraction pattern of products in Cu enriched layer of Si_3N_4-W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

7．6　Si_3N_4と金属の接合機構に関する考察

7．6．1　反応層の形成機構

これまでの検討結果によると、反応層中にはＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒの窒化物および珪化物が存在し、窒化物が反応層の主たる生成物であること、さらに、これらの窒化物と珪化物はSi_3N_4と溶融インサート金属中のＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒの界面反応により生成し得ることを示した。これらの反応生成物は本研究の接合温度範囲では固相であることから、反応層形成のきわめて初期段階では、Si_3N_4と溶融インサート金属の反応により窒化物を主成分とする固相の反応層が形成されるものと判断される。

Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属による接合では、これらのインサート金属が焼結助剤などの酸化物には活性でないことから、反応層は組織的に未反応の焼結助剤を含むＢ層とこれを含まないＡ層に分割される。また、このＡ層とＢ層の界面は反応前のSi_3N_4の界面にほぼ一致していることを確認した。このことから、Ｂ層は接合前Si_3N_4が存在していた部分に形成しているものと判断できる。これに対して、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属による接合では、前者の場合と異なり、これらのインサート金属は焼結助剤などの酸化物とも良好な反応性を示すため、未反応の焼結助剤の有無により反応層を組織的に２層に分割することは不可能であった。しかしながら、反応層を詳細に観察すると、Si_3N_4と反応層の界面に凹凸かがなり存在しており、反応層の一部は接合前にSi_3N_4が存在していた部分にも形成していると考えられる。

反応層成長機構については次のように考えることができる。Fig. 7.35 に模式的に示すように反応層はＣｕ富化層側には溶融インサート金属中のＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒ（以下、活性金属と称する）と反応層中のＮの反応により、Si_3N_4内部へはSi_3N_4と反応層中の活性金属の固相反応により成長する。反応層の主たる反応生成物

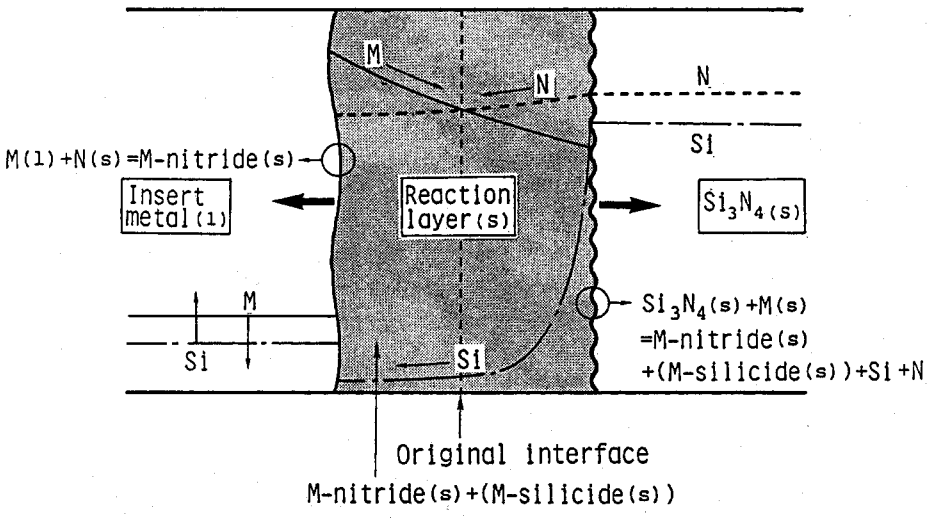


Fig.7.35 Schematic illustration of the growth mechanism of reaction layer

はCr$_2$N、NbN、VN、TiNあるいはZrNなどの窒化物であり、Siは反応層のみならずCu富化層中にも存在していることから、Si$_3$N$_4$界面での固相反応では、反応層中の活性金属とSi$_3$N$_4$により窒化物および少量の珪化物を生成すると同時に、NおよびSiを遊離しているものと考えられる。このとき窒化物は多結晶体であるSi$_3$N$_4$のほぼ結晶粒ごとに安定な方位関係をとるように成長方向を変化させながら成長するものと予想される。また、Cu富化層側への窒化物の成長は一種の晶出反応であり、固相の窒化物を種結晶としてほとんど成長方向を変化させずに成長する可能性があるものと推察される。これらの反応層成長の見かけの活性化エネルギーは、Table 7.2 にまとめて示すように、約 280～ 550kJ/mol程度の値となっている。窒化物中のNの拡散の活性化エネルギーについてみると、Table 7.3 [222)]に示すようにTiN、ZrNおよびNbN中など数例の報告があるにすぎず、Cr$_2$NやVN中での値は報告されていないが、ほぼこれらと同じレベル（数百kJ/mol）にあることが予想される。本研究の反応層成長の見かけの活性化エネルギーは、Cu－5％Tiインサート金属のようにTable 7.3 の報告例とほぼ同じレベルの値を示しているものもあるが、概して報告例の 1.5倍程度の値を示しており、反応層の成長は窒化物中のNの拡散律速であるとはいい難い。一般に窒化物中の金属元素の拡散の活性化エネルギーはNに比べかなり高い値となることが考えられることから、反応層の成長はこれらの窒化物を構成する活性金属あるいはSiの拡散律速であることが推察される。各インサート金属において活性金属とSiのいずれの拡散が反応層成長の律速段階であるかを決定することは非常に困難であるが、現時点では、Fig. 7.35 中に模式的に示すようにSi$_3$N$_4$

Table 7.2 Activation energy for the growth of reaction layer bonded using Cu-base insert metals

Insert metal	Activation energy (kJ/mol)
Cu-5%Cr	460
Cu-1%Nb	553
Cu-3%V	332
Cu-5%Ti	281
Cu-10%Zr	395

Table 7.3 Activation energy for the diffusion of nitrogen in nitrides

Nitride	Temp. (K)	Activation energy (kJ/mol)	Nitride	Temp. (K)	Activation energy (kJ/mol)
TiN	1173-1843	218	ZrN	1533-1993	225
TiN	1573-1873	306	ZrN	1073-1373	186
TiN	1623-1973	378	ZrN	1473-1773	333
TiN	1473-1723	280	NbN	1783-2308	470
TiN	1573-1943	210	εFe$_4$N	853-1003	114
Ti$_2$N	1223-1773	200	ThN	2173-2673	417
ZrN	923-1123	150	UN	1773-2173	231
ZrN	1623-1973	252	UN	2073-2673	504

界面において活性金属がSi_3N_4と反応することおよび反応の結果遊離したSiがかなり溶融インサート金属中に流入していることを考慮すると、Si_3N_4内部への反応層の成長は、反応層中を溶融インサート金属側からSi_3N_4界面に移動する活性金属の拡散が律速しているものと考えられる。また、Cu富化層側への反応層の成長は、Si_3N_4界面におけるSi_3N_4と活性金属の反応の結果生じるNの拡散によって進行するが、反応層中のNの拡散がかなり速いことを考慮すると、Si_3N_4界面での活性金属との反応、すなわち、活性金属のSi_3N_4界面への拡散がCu富化層側への反応層の成長をも律速しているものと考えられる。

7．6．2　Cu富化層の形成機構

Fig. 7.36 に模式的に示すようにいずれのインサート金属においても、接合時の加熱過程において、インサート金属は液相線温度以上になると完全に溶解し、均一な液相になる。さらに温度が上昇するに伴い反応層が形成され、溶融インサート金属中のCr、Nb、V、TiあるいはZrは消費され、しだいに減少し始める。保持過程になると、この現象は進行するが、長時間保持では、Cuの濃縮は停止すると考えられる。この状態から冷却過程に入るとCuが濃縮した融液は凝固し、最終的にはCr、Nb、V、TiあるいはZrがわずかに固溶したCu富化層を形成する。このときCuは固相の活性金属の窒化物（反応層）と整合性のよい方位関係を保ちながら凝固成長するものと考えられる。

Cu－5％Cr、Cu－1％NbおよびCu－3％Vインサート金属では、比較的Cuの濃縮は短時間で完了するが、他のインサート金属ではCuの濃縮が遅く、特に、Cu－

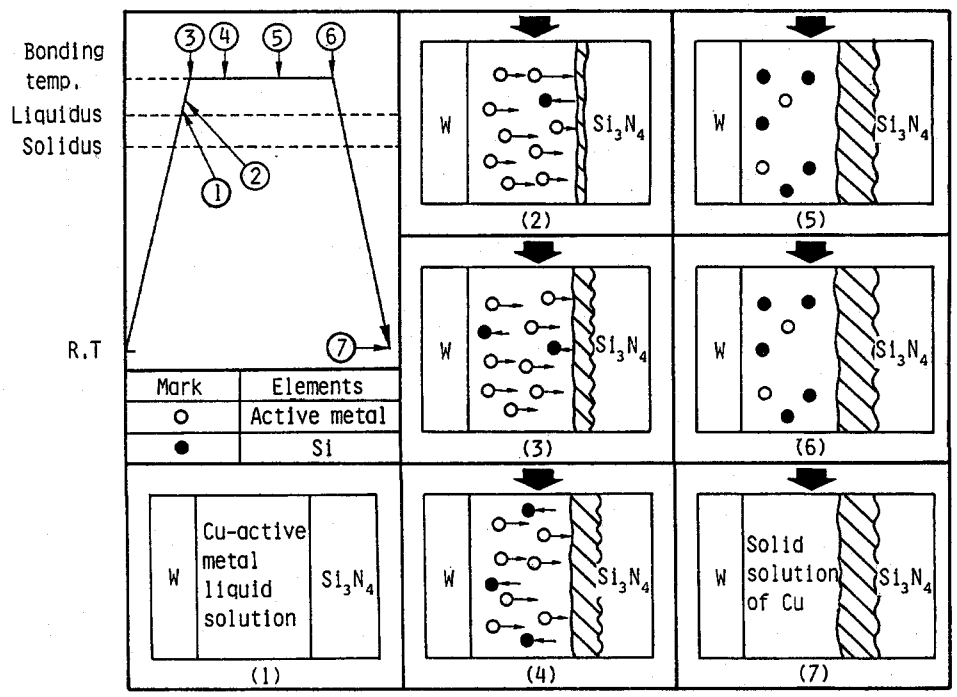


Fig.7.36 Schematic illustration of the formation mechanism of Cu enriched layer

10％Ｚｒインサート金属では、Ｃｕの濃縮に非常に長時間を要している。したがって、接合条件によっては、Ｃｕの濃縮が完全に行なわれず接合が完了される場合もあると考えられる。また、反応層成長に伴い、遊離したＳｉがインサート金属中にわずかではあるが流入し、インサート金属の種類によっては、Ｃｕ富化層中に珪化物などの生成物として存在する場合もある。このような溶融インサート金属内の状況の違いは、接合部に形成されるＣｕ富化層の機械的特性に大きく影響し、接合継手の熱応力緩和能の差異の主な原因になっているものと考えられる。

７．７　結言

本章では、Si_3N_4 と金属の接合機構を明らかにすることを目的とし、Si_3N_4 と金属接合部における反応層およびＣｕ富化層の形成現象について調査した。反応層成長に対して速度論的検討を加えるとともに、反応層およびＣｕ富化層形成機構について考察した。以下に、得られた結果を要約する。

（1）Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合、反応層は黒点状の焼結助剤の有無により組織的に２層に分割できた。これに対して、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属では反応層は明確な２層に分けることはできなかった。

（2）反応層の形成現象を調査したところ、いずれのインサート金属においても同様な傾向を示し、接合温度および保持時間の増加に伴い反応層厚は増加した。しかし、保持時間が長時間側では反応層厚はほとんど変化せず、反応層成長が停止することがわかった。

（3）反応層近傍の元素分布状態は類似な傾向があり、いずれのインサート金属においても、反応層中ではＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒはSi_3N_4 界面に向かい減少する傾向があるが、Ｎはほぼ一定となっていた。また、Ｓｉは反応層中にあまり存在せず、かなりＣｕ富化層中に流入していた。

（4）反応層成長現象に対して放物線則、Johnson-Mehl型およびAustin-Rickett型の速度式の適合性を調査した。反応層成長の初期段階ではほぼ放物線則が成立するが、反応層の成長に伴い放物線則がしだいに成立しなくなる。これに対して、拡散する元素の枯渇現象を考慮した速度式のうち、$n=1/2$ のJohnson-Mehl型の速度式は反応層成長現象に最もよく適合していることが明らかとなった。

（5）反応層成長現象が$n=1/2$ のJohnson-Mehl型の速度式に適合すると仮定したときの反応層成長の見かけの活性化エネルギーはＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、それぞれ 460、 553および 332kJ/molであった。また、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属ではそれぞれ 281および 395kJ/molであった。

（6）反応層の主たる生成物は活性金属の窒化物であるが、Si_3N_4 側への反応層の成長は、反応層中を拡散してきた活性金属とSi_3N_4 の固相反応により成長し、インサート層側への成長は、Si_3N_4 界面で活性金属の窒化物が生成するに伴いＮが反応層中を拡散し、溶融インサート金属中の活性金属と反応することにより成長するものと推察された。また、これらの反応層成長は、それぞれの反応層中の活性金属の拡散により律速され

ているものと予想された。

（7）接合過程におけるＣｕ富化層の形成現象について検討するため、接合過程における各時点より冷却したときの接合部の組織を調査した。Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合には、Ｃｕ富化層中には粒状のＣｒ、ＮｂあるいはＶの一次固溶体が認められ、反応層の形成に伴いこれらの物質は見られなくなった。Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％ＺｒインサートＣｕ富化層中にＣｕの一次固溶体とβＴｉＣｕ$_4$の共晶あるいはＣｕの一次固溶体とＺｒＣｕ$_5$あるいはＺｒＣｕ$_4$の共晶が存在し、これらの共晶は反応層の成長に伴い消滅することがわかった。

（8）Ｃｕ富化層は反応層の成長に伴い溶融インサート金属中からＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒが減少して、相対的にＣｕが濃縮したことにより形成したものと考えられた。

第8章　Si_3N_4と金属の接合強さの支配要因

8．1　緒言

近年ファインセラミックスと金属の接合に関しては、数多くの研究がなされており、その中には電子工業分野を中心に工業的に実用化した事例も報告されている。しかし、全般的にみると、研究事例に比較して接合技術が実用化されたものは少なく、特に、工業用構造材料の分野に限ってみると、ファインセラミックスと金属の接合技術が実用化された事例は非常に少ないのが現状である。その原因のひとつとして、研究事例の多くにおいて接合継手特性、特に接合強さが十分でないことが挙げられる。すなわち、ファインセラミックスと金属の接合継手特性を支配する要因についての解明は十分でなく、接合継手特性を改善する試みも行なわれてはいるものの、その成果が上がっているとはいい難いのが現状である。

これまで、Ⅳａ、ＶａおよびⅥａ族元素を含むＣｕ基合金をインサート金属に用いたSi_3N_4と金属の接合現象および接合機構を中心に述べてきた。本章では、第７章で示した接合界面における反応層形成に対する速度論的な検討結果をもとにして、Si_3N_4と金属の接合強さに及ぼす反応層の影響について調査するとともに、接合強さの支配要因についても検討した。第５章において示した結果によると、Ｃｕ基インサート金属を用いたSi_3N_4とＭｏの接合現象および接合機構は、Si_3N_4とＷの接合の場合と類似しているといえる。したがって、これまでの検討においては、主にSi_3N_4とＷの接合継手を対象としてきたが、被接合金属の加工性を考慮して、以下Si_3N_4とＭｏの接合継手について調査を行なうことにした。

8．2　供試材料および実験方法

8．2．1　供試材料

接合に使用したSi_3N_4は、これまでと同様の真空無加圧焼結により製作されたもの（以下、ＰＬＳ－Si_3N_4と称する）とホットプレスにより製作されたもの（以下、ＨＰ－Si_3N_4と称する）の２種類である。以下の検討には、特に断らない限りＰＬＳ－Si_3N_4を用い、ＨＰ－Si_3N_4は主に反応層内の欠陥発生挙動を検討するために用いた。なお、Si_3N_4母材中心部の実測平均ボイド率（気孔率）は、ＰＬＳ－Si_3N_4が 0.7%およびＨＰ－Si_3N_4が０％である。被接合金属は加工性が比較的良好な高融点金属のＭｏを使用した。これらの物理的性質ならびに機械的性質をTable 8.1 にあわせて示す。Si_3N_4およびＭｏの形状はそれぞれ10mm$^{\phi}$×10mm^{t}および10mm$^{\phi}$×15～20mm^{t}である。接合用のインサート金属としては、Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖを用いた。

8．2．2　実験方法

接合は主にFig. 8.1に示す縦型真空炉を用い、約6mPaの真空中で行なった。真空炉による接合においては、Fig. 8.2に示すように、Si_3N_4の両側にＭｏを配置し、目違いを防止するためこれををアルミナシース内に入れ、約 250ｇのおもりを載せた。反応層厚の

Table 8.1 Physical and mechanical properties of Si_3N_4 and Mo

	PLS-Si_3N_4	HP-Si_3N_4	Mo
Bulk density (g/cm^3)	3.20	3.26	10.2
Bending strength (MPa)	590	690	-
Tensile strength (MPa)	360	-	700
Young's modulus (GPa)	290	290	320
Poisson's ratio	0.28	0.27	0.38
Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6}/K$)	3.2	3.1	4.9

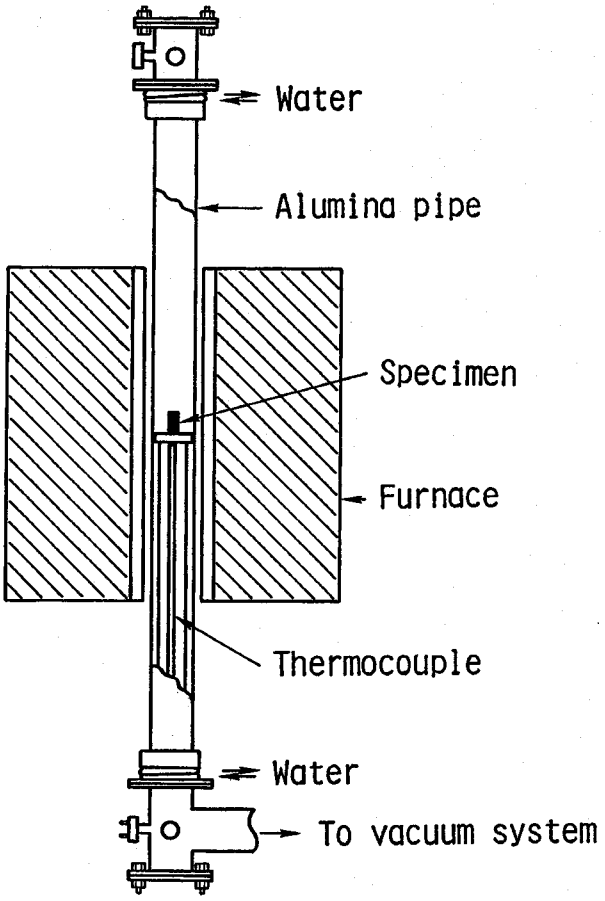


Fig.8.1 Schematic diagram of the vacuum furnace for bonding

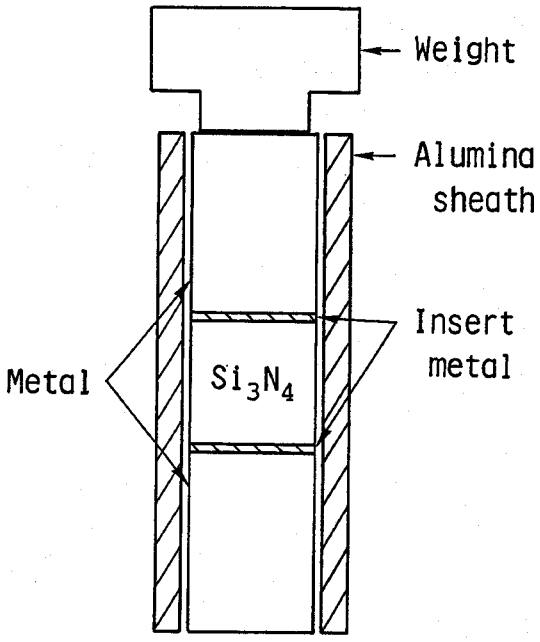


Fig.8.2 Configuration of the specimen and insert metal in bonding

非常に薄い試料の作製にあたっては、真空接合装置を用い約6mPaの真空中で接合した。接合試料には約 0.5Nの加圧力を加えた。接合継手中の反応層厚を変化させるため、次のような方法を用いた。接合にあたりいずれの反応層厚においても、接合体中の残留応力状態をほぼ一定に保つため、 3．4．2 の結果に基づき、残留インサート層厚を 0.2～ 0.6mm の間に制御した。反応層が非常に薄い試料の作製にあたっては、インサート金属厚を 0.4 mm（スペーサ厚： 0.2mm）一定とし、真空接合装置により加熱・冷却サイクルを速くし、0～ 120ｓの短時間保持により接合した。反応層がやや厚い試料は真空炉を用い、主にインサート金属厚を 0.4mm（スペーサ厚： 0.2mm）とし、保持時間を0～ 1.8ksに変化させて接合した。これらの接合においては、反応層は平衡反応層厚に達していない場合もあるが、いずれもＣｕ富化層が十分形成していることから、接合体中の残留応力状態はほぼ一定と見なすことができるものと考えられる。さらに反応層が厚い試料においては、インサート金属厚を増加させ 0.6～ 0.8mm（スペーサ厚： 0.4～ 0.6mm）とし、それに伴い保持時間を 1.8～ 3.6ksにまで増加させて接合した。なお、いずれの接合においても、接合温度はSi_3N_4とインサート金属の反応性を考慮して、1573K一定とした。また、反応層観察用のSi_3N_4とＭｏの接合はこれまでと同様横型真空炉により行なった。なお、接合方法の詳細は第４章と同様である。

接合強さは引張試験により評価した。常温引張試験はオートグラフ試験機により、接合試料のＭｏ部を直接掴んで行なった。高温引張試験では、接合試料のＭｏ部に穴をあけ、Fig. 8.3に示すような治具を用いて、高周波傍熱加熱により試料を加熱した。加熱速度は 0.3K/s一定として、所定の温度に到達後、 0.3ks保持した後引張を開始した。なお、引張速度はいずれも 4.2×10^{-4} m/sである。

引張破断面および反応層の観察はＳＥＭを用いて行なった。マッチング破断面を調査するため、あらかじめ引張試験前の接合体の側面を一部平面研磨し、２～３mm幅程度の接合部断面を現出させた。引張破断後、破断面と破断部断面組織の両方を同時に観察できるように、破断面を斜め上方の方向より観察した。なお、観察にあたり観察面に炭素蒸着を施した。また、破断面および反応層の分析にはＥＤＸおよびＸ線回折装置（特性Ｘ線はＣｒおよび

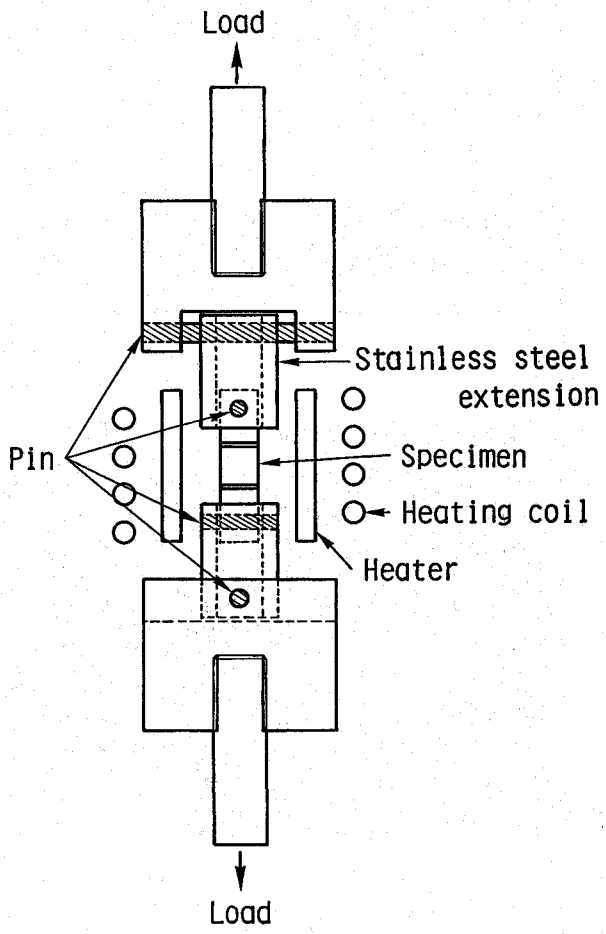


Fig.8.3 Jig used for tensile strength test

CoのKα）を用いた。

8．3　Si_3N_4と金属の接合強さに及ぼすSi_3N_4母材側面の表面状況の影響

ファインセラミックスと金属の接合では、ファインセラミックスの表面状態が接合強さに大きな影響を与えると考えられることから、本研究においても、まずSi_3N_4と金属の接合強さに及ぼすSi_3N_4母材側面の表面状況、特に、表面欠陥の影響について予備的に調査した。

8．3．1　Si_3N_4の表面状況

本研究で使用したPLS－Si_3N_4母材の表面近傍の断面組織、表面をそれぞれ約30μmおよび 200μm研磨した側面の組織をFig. 8.4にまとめて示す。断面組織によると、Si_3N_4表面近傍には中心部に比べ開口した大きなボイドが存在している。また、表面のボイドは大きく複雑な形状を呈しているが、ある程度内部では小さく比較的球状に近くなっている。Fig. 8.5はSi_3N_4表面からある距離はなれた断面に占めるボイドの面積

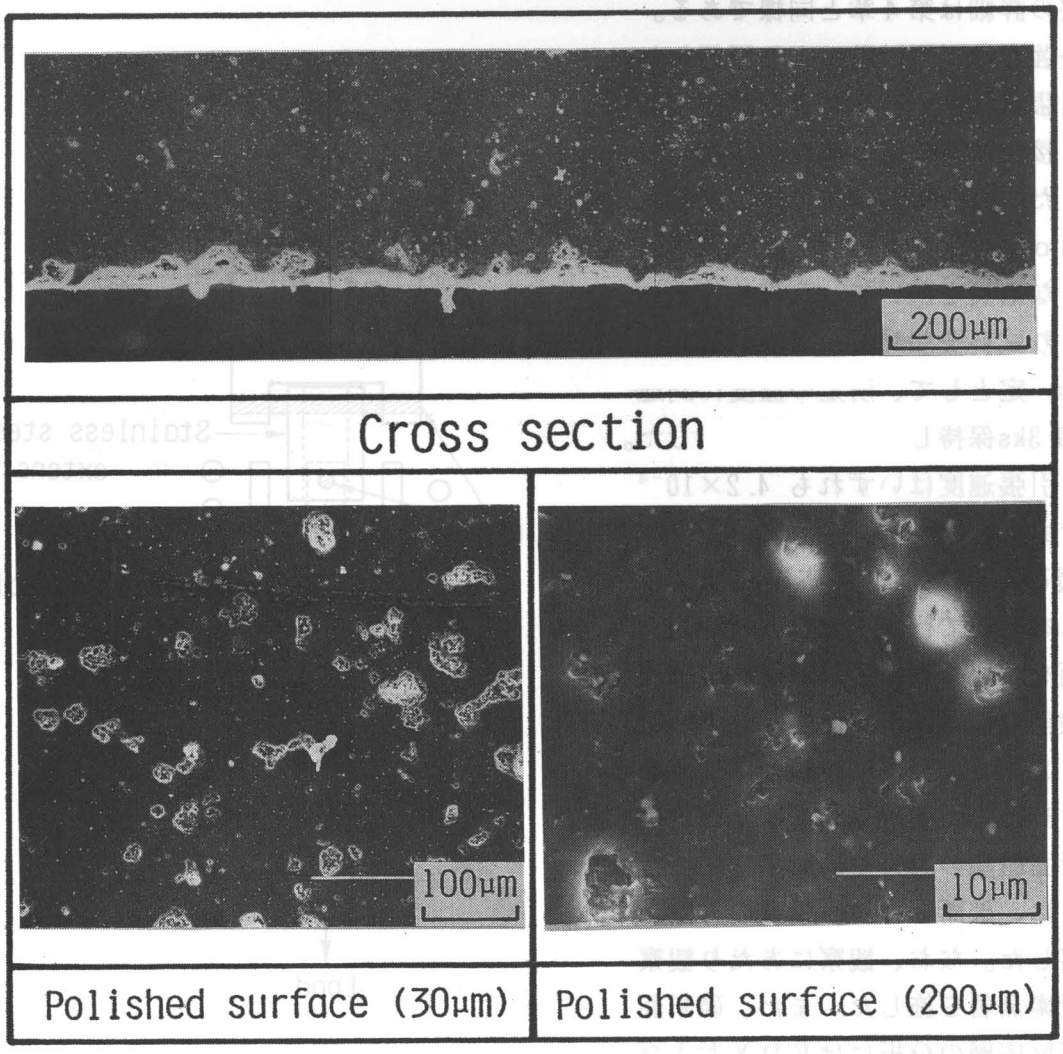


Fig.8.4 Microphotographs of surface flaws in Si_3N_4

率および最大直径を示したものである。表面から約 100μm以内のごく表面近傍ではかなりボイドが存在し、その最大直径も非常に大きい。それ以上内部ではボイドの最大直径はかなり小さくなり、母材中心部とほぼ同じになる。また、ボイドの面積率もSi_3N_4内部に向かい徐々に低下し、母材中心部の平均ボイド率 0.7%に漸近する傾向が認められる。このように、Si_3N_4表面付近は母材中心部と比べて多くのボイドが存在していることがわかる。

8．3．2　接合強さおよび破断様相

Si_3N_4とMo接合強さに及ぼすSi_3N_4の表面状況の影響の一例をFig. 8.6に示す。Si_3N_4表面を研磨（バフ研磨仕上げ）し、表面欠陥（ボイド）を除去したものは除去しないものに比べ約２倍の常温引張強さが得られた。表面欠陥を有する破断面の様相をFig. 8.7に示す。破断面の周辺部に注目すると、接合部ごく近傍のSi_3N_4母材側面に開口ボイドが見られる。このボイドの大きさは約50～ 100μmであり、その存在位置を考慮すると、接合前に母材側面に存在していたボイドであることが十分推察できる。また、表面欠陥を除去した場合には、明らかに表面欠陥に起因すると考えられるSi_3N_4母材破断が認められなかったことから、Si_3N_4母材の表面状態は接合強さに大きな影響を及ぼしていることがわかる。特に、表面欠陥がエッジ部近傍に存在する場合は、接合強さ

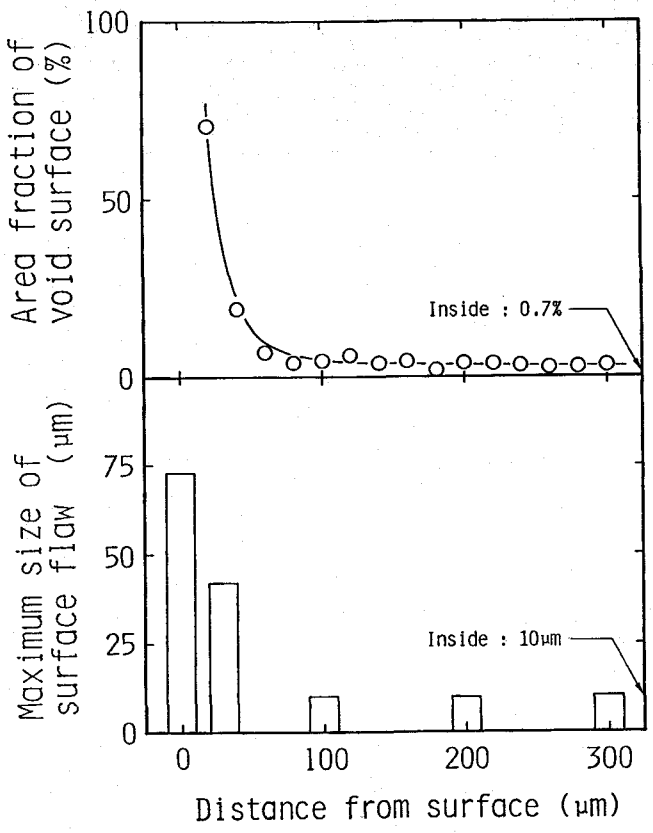


Fig.8.5 Area fraction of surface flaw and maximum size of surface flaw in Si_3N_4

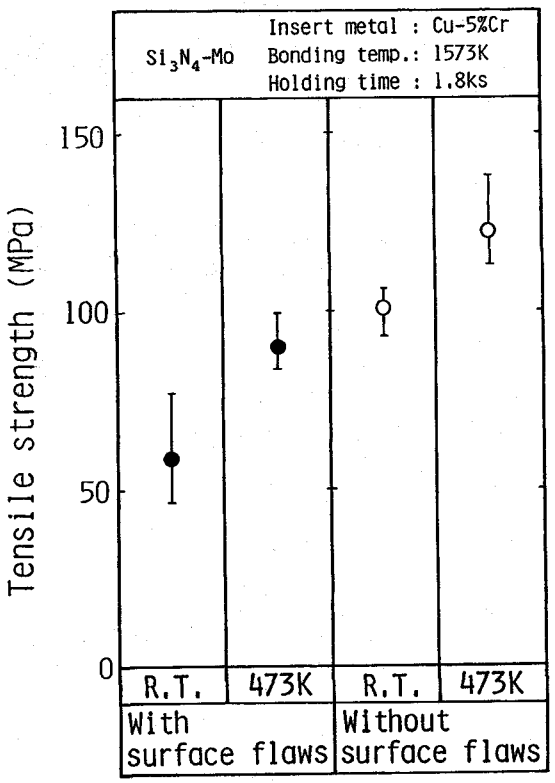


Fig.8.6 Tensile strength of Si_3N_4-Mo joints with and without surface flaws

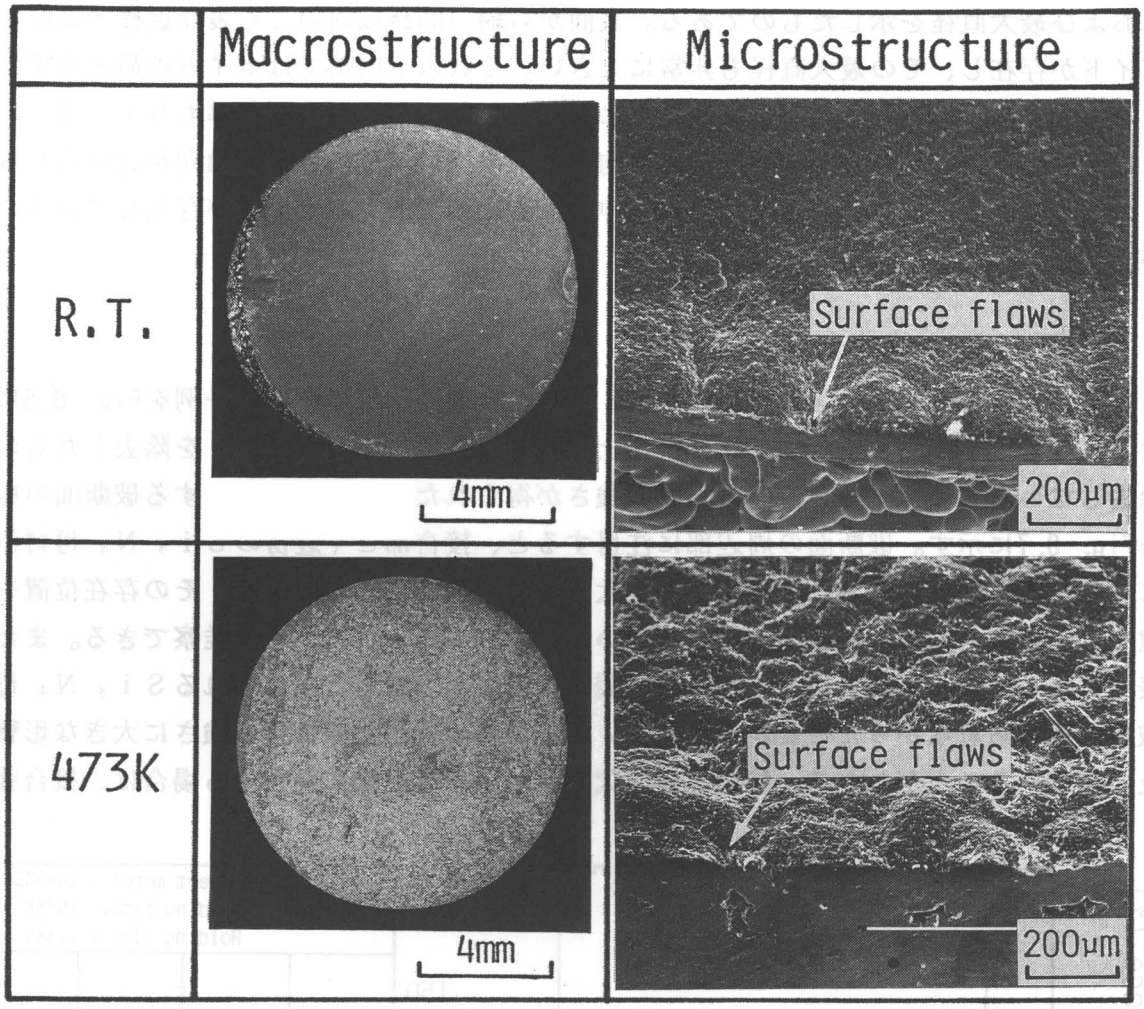


Fig.8.7 Macro and microphotographs of the fractured surfaces of Si_3N_4-Mo joint with surface flaws

低下の大きな原因となるものといえる。そこで、以後の検討では、母材の表面欠陥を除去するために安全を見込んで表面研磨量を約 200μmとし、バフ研磨により表面仕上げを行なった。

8．4　Si_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす反応層の影響

8．4．1　常温接合強さ

インサート金属としてCu－5％Crを用い、反応層厚（A層＋B層の全厚）を約10～70μmの間で制御した接合継手の接合強さを測定した。Fig. 8.8は反応層厚と常温および 473Kでの高温引張強さとの関係を示したものである。常温および 473Kでの引張強さはいずれも反応層厚が10～40μmの間では反応層厚の増加に伴い急激に上昇し、約40μmで最大となり、その値はそれぞれ約 100および125MPaである。反応層厚がさらに厚くなると徐々に引張強さが低下し、特に、50μm以上の反応層厚において引張強さは急減する。また、い

ずれの反応層厚においても 473Kでの引張強さが常温よりも 30MPa程度高くなる傾向が認められる。

Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用い、同様に反応層厚（Ａ層＋Ｂ層の全厚）をそれぞれ約 0.5～ 9.5μmおよび２～40μmの間で制御した接合継手の常温接合強さを測定した結果をそれぞれFig. 8.9およびFig. 8.10 に示す。引張強さは、反応層厚がそれぞれ約 1.5μmおよび 3.5μmまでは反応層厚の増加に伴い急激に上昇し、最大で約 90MPaおよび140MPaとなる。いずれのインサート金属においても、反応層がさらに厚くなると引張強さは低下する。 本研究の標準的な接合条件（1573K× 1.8ks、インサート金属厚： 0.4mm）では、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属においては、反応層厚が約40μm程度となり、最大引張強さを示す接合条件範囲となっている。これに対して、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、反応層厚がそれぞれ５μmおよび20μm程度となり、引張強さがかなり低い接合条件範囲である。しかしながら、この場合には反応層厚をかなり薄く制御することにより接合強さは改善できることがわかる。このように、反応層厚による接合強さの変遷は、いずれのインサート金属においても類似な傾向を示している。以下、反応層厚の増加に伴い接合強さが増加する領域をステージＩ、反応層がさらに厚くな

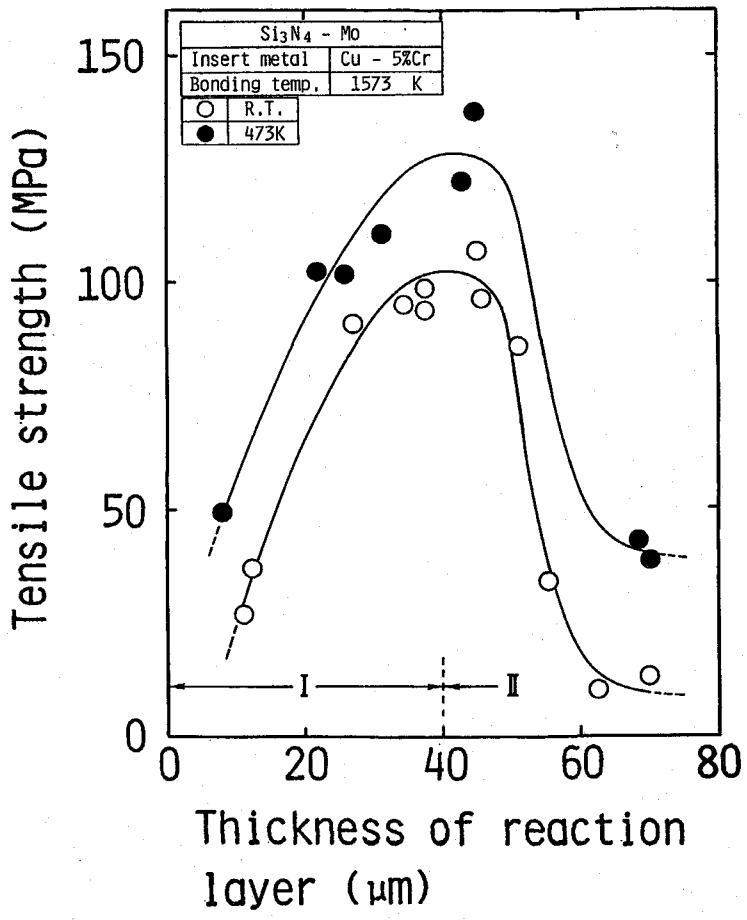


Fig.8.8 Effect of the reaction layer thickness on the tensile strength of Si_3N_4-Mo joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

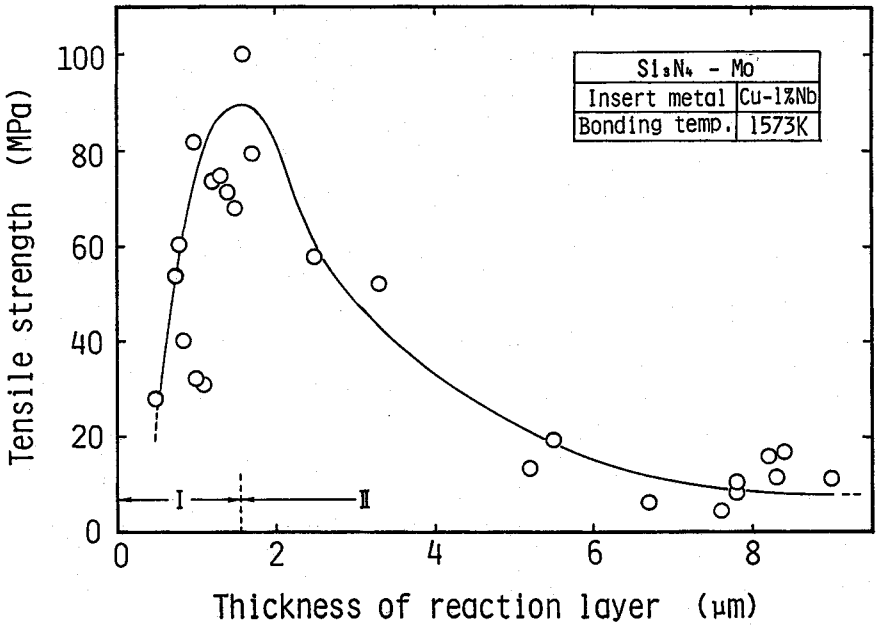


Fig.8.9 Effect of the reaction layer thickness on the tensile strength of Si_3N_4-Mo joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

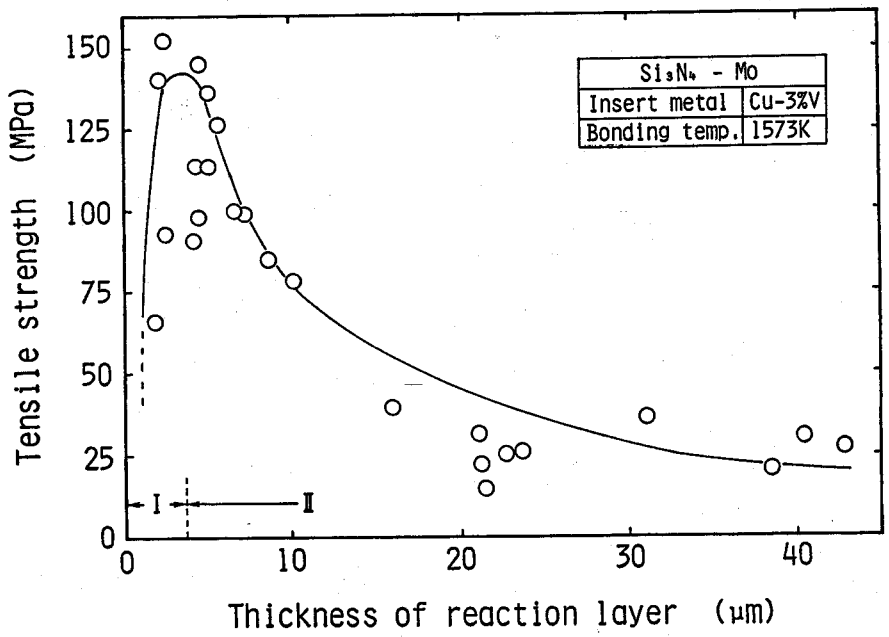


Fig.8.10 Effect of the reaction layer thickness on the tensile strength of Si_3N_4-Mo joint bonded using Cu-3%V insert metal

り、接合強さが逆に低下する領域をステージⅡと呼ぶことにする。

8．4．2　高温接合強さ

Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた場合、最も高い接合強さが得られた反応層厚が約40μmのＳｉ$_3$Ｎ$_4$とＭｏの接合継手について高温接合強さを測定した。その結果をFig. 8.11 に示す。接合強さの変遷は特徴的な傾向を示し、常温から 473Ｋまでは上昇し、最大で約125MPaとなる。これ以上の温度では、接合強さは低下するが、 673Ｋまではほぼ常温以上の値を示し、 873Ｋにおいても約 60MPaの値が得られた。

8．5　破断形態の調査

8．5．1　破断形態に及ぼす反応層の影響

（1）破断面の様相

Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用い、反応層厚が10、30、50および70μmの接合継手のＳｉ$_3$Ｎ$_4$とＭｏ側の引張破断面の組織およびそれらのマッチング破断面をそれぞれFig. 8.12 （a）～（d）に示す。ステージＩの反応層厚が10μmの場合、破断面は非常にフラットとなっており、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$側の破断面をみると、黒く見えるＳｉ$_3$Ｎ$_4$の上に白く見えるブロック状の物質が一部付着している。ＥＤＸ分析によると、この物質からはＣｒが検出されたことから、破断位置はほぼＳｉ$_3$Ｎ$_4$と反応層の界面近傍であり、ごく一部反

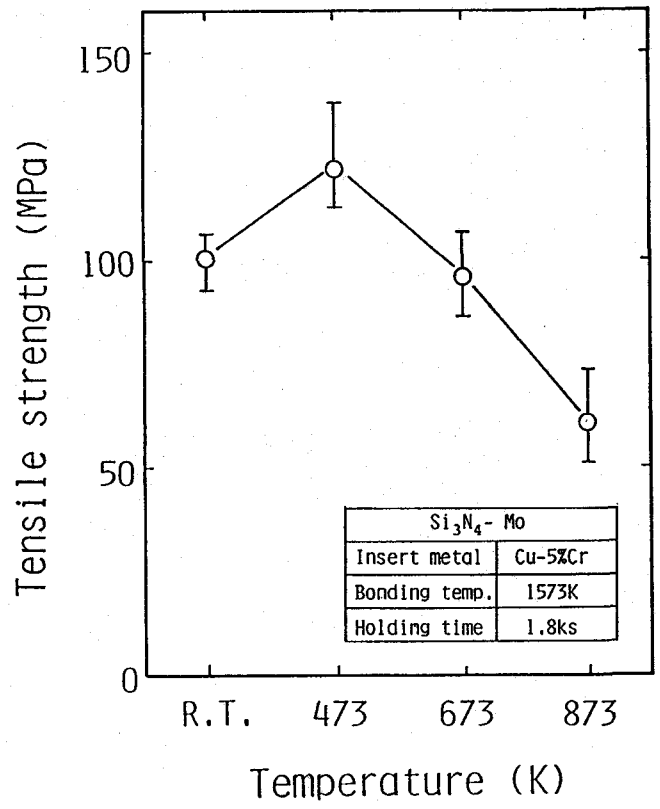
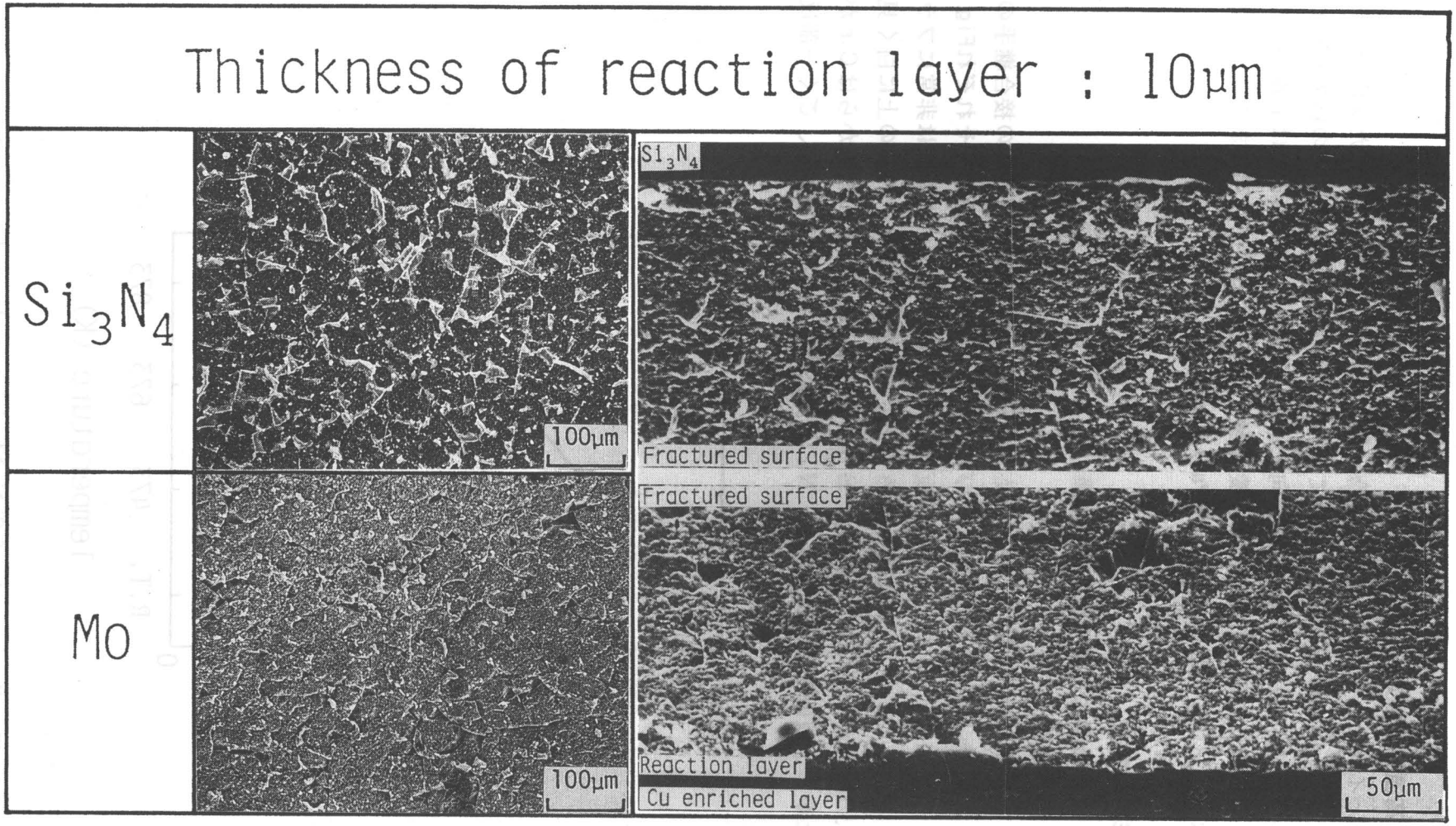
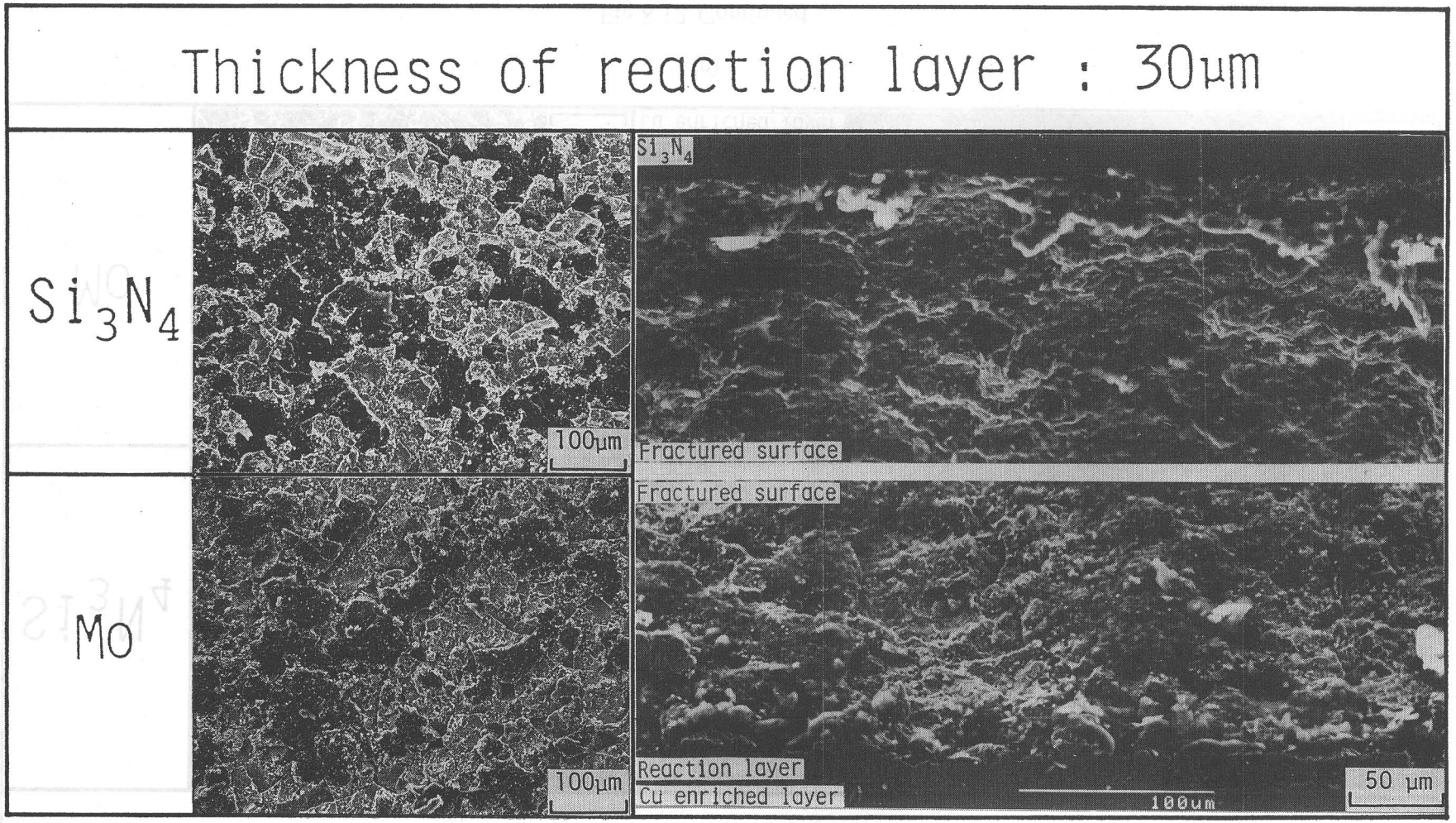


Fig.8.11 Tensile strength of Si_3N_4-Mo joint at elevated temperature



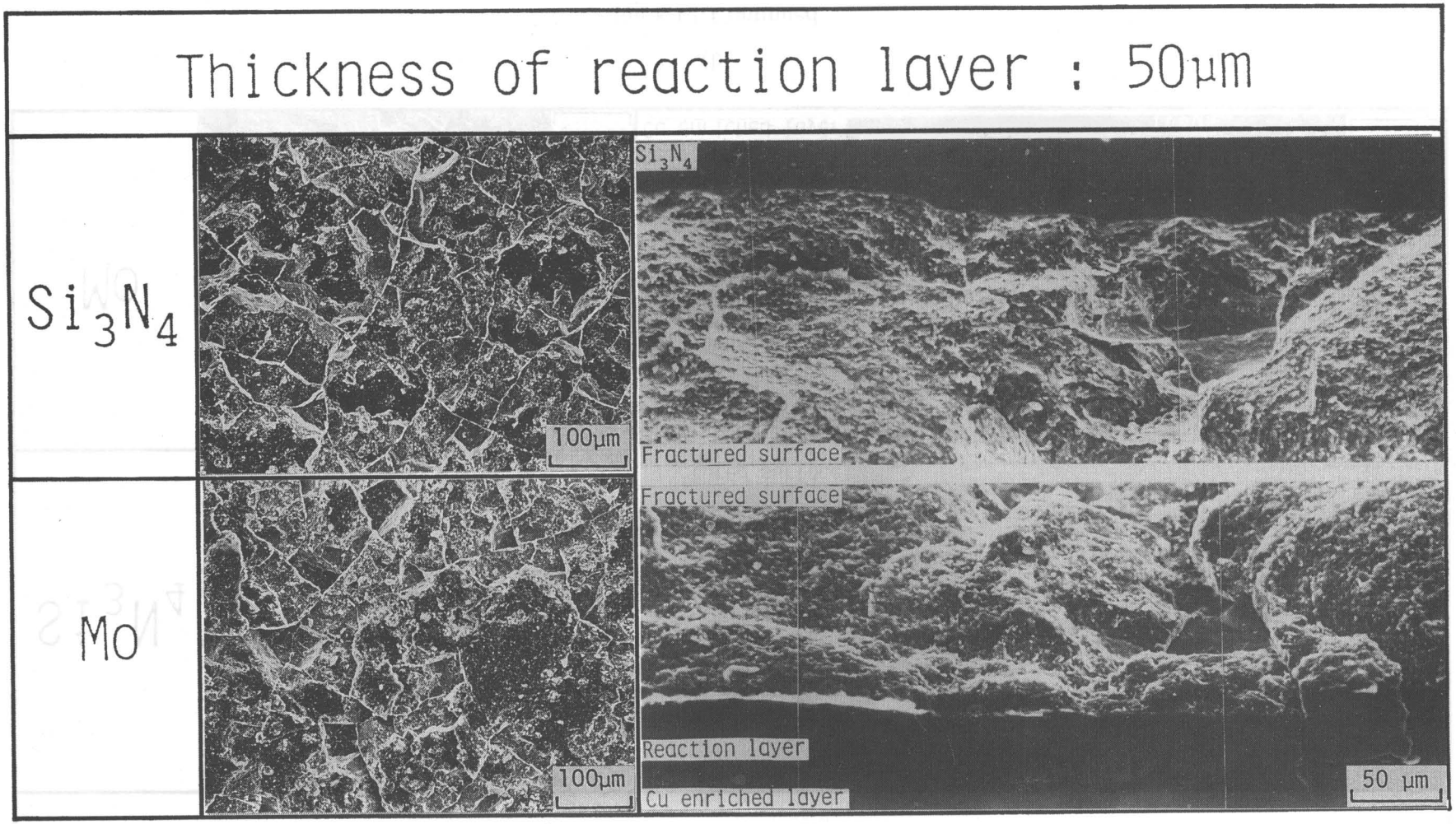
(a)

Fig.8.12 Effect of the reaction layer thickness on the microstructure of fractured surface bonded using Cu-5%Cr insert metal
(a) Reaction layer thickness : 10μm (b) Reaction layer thickness : 30μm
(c) Reaction layer thickness : 50μm (d) Reaction layer thickness : 70μm



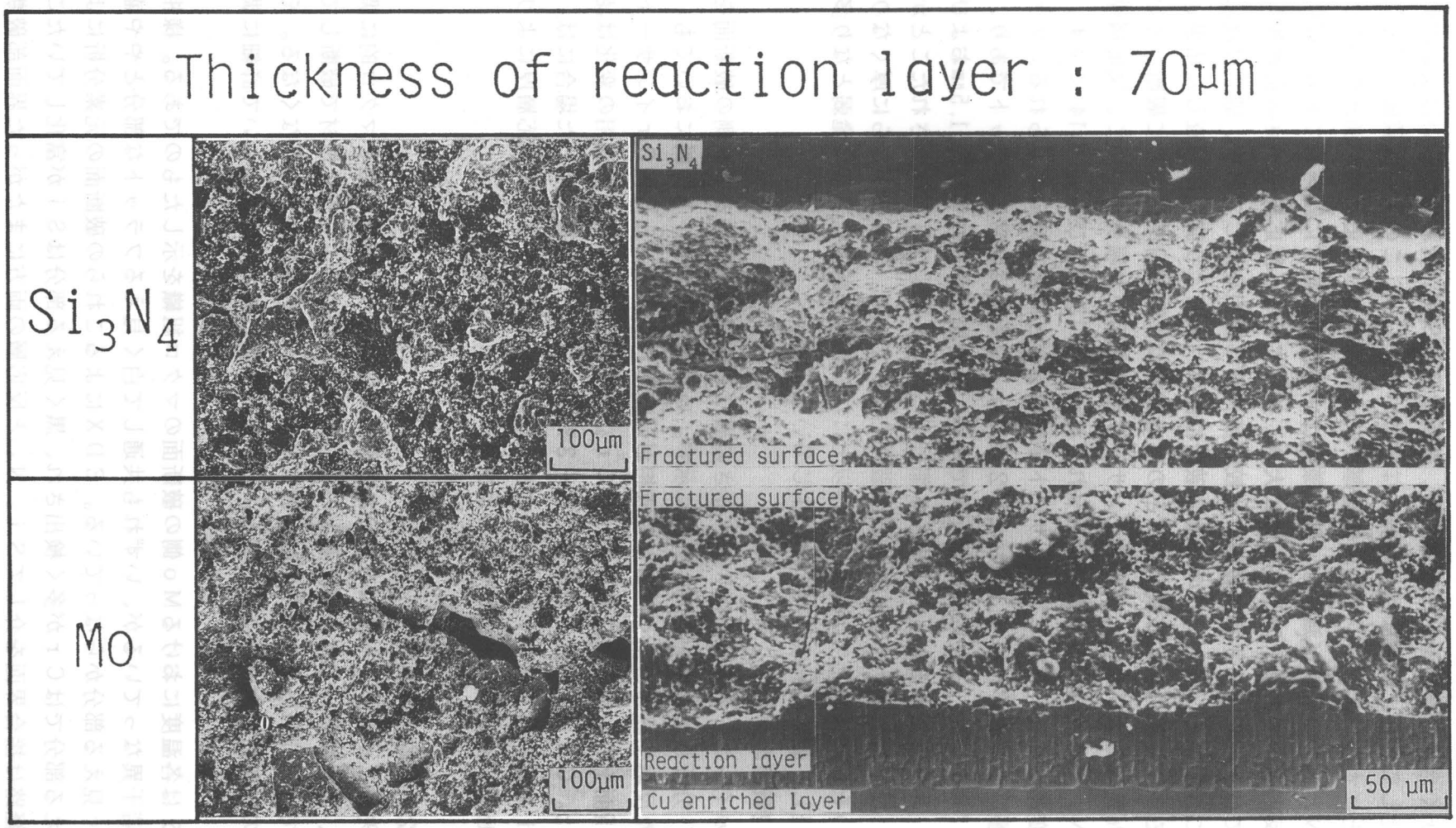
(b)

Fig.8.12 Continued



(c)

Fig.8.12 Continued



(d)

Fig.8.12 Continued

応層中で破断している。反応層厚が30μmの場合、破断面は非常に複雑なSi_3N_4母材と反応層を細かく含んだ破断面となっている。破断位置もSi_3N_4側あるいは反応層側と微視的に変化しており、細かな凹凸が多くなっている。以下、このような破断を界面部破断と呼ぶことにする。ステージⅡの反応層厚が50μmの場合は、反応層厚が30μmの場合に比べてSi_3N_4内での破断が減少し、破断様相はやや脆弱で非常に鋭角的である。破断位置の多くは反応層内であり、凹凸が非常に大きくなっている。反応層厚がさらに増加し、70μmの場合では、破断面は非常に脆弱で比較的多孔質な様相を呈しており、破断は反応層内のみで起こっている。また、このときの破断位置についてより詳細に調査した結果、多くは後述する多孔質部分および縦割れなどの反応層内の欠陥部分を経由して破断していた。

Cu－1%NbおよびCu－3%Vインサート金属を用いた場合について、反応層厚によるSi_3N_4側の破断面の組織変化をそれぞれFig. 8.13 およびFig. 8.14 に示す。破断面組織の変遷はCu－5%Crインサート金属の場合と同様な傾向が見られる。ステージⅠの反応層厚がそれぞれ約 0.8μmおよび２μmでは、破断面は非常にフラットであり、破断位置はほぼSi_3N_4と反応層界面近傍である。反応層厚がそれぞれ約 1.5μmおよび５μmでは、EDX分析によると、白く見える部分からはNbおよびVが検出されたことから、Si_3N_4と反応層を細かく含んだ界面部破断となっている。反応層がさらに厚くなり、ステージⅡのそれぞれ約 2.5μmおよび20μm以上になると、破断面は非常に脆弱となり多孔質な様相を呈し、破断は反応層内のみで生じている。

（２）破断面の分析

それぞれのインサート金属を用いて、厚さの異なる反応層を有するMo側の破断面をX線回折により分析した結果をTable 8.2 に示す。いずれのインサート金属においても、第５章で示した反応生成物と全く同様な生成相が同定された。Cu－5%Crインサート金属では、破断面上の主たる生成相はすべてCr_2Nで反応層厚による生成相の変化は認められなかった。Cu－1%NbおよびCu－3%Vインサート金属を用いた場合には、一部Nb_3SiあるいはV_6Si_5が同定されたが、破断面上の生成相は反応層厚によりほとんど変化せず、それぞれ主にNbNおよびVNとなっている。

８．５．２　高温破断形態

Cu－5%Crインサート金属を用いた各引張温度における破断形態をマクロ的に調査したところ、常温においては全破断面上の約20%が明らかにSi_3N_4母材で破断しているのに対して、 473K以上の温度では明確なSi_3N_4母材破断は見られなくなる。そこで、これらの破断面の大半を占めるSi_3N_4母材破断以外の破断面について詳細に調査した。

Fig. 8.15 は各温度におけるMo側の破断面のマクロ組織を示したものである。様相は温度により若干異なっているが、いずれも共通して白く見えるフラットな部分とやや盛り上がった黒く見える部分からなっている。EDXによるこれらの破断面の元素分析によると、白く見える部分ではCrが多く検出され、黒く見える部分はSiが富化していたことから、破断経路は接合界面を介してSi_3N_4と反応層の両方にまたがった界面部破断となっている。Fig. 8.16 は界面部破断をより詳細に調査するため、各温度における界面破

断部のマッチング破面を示したものである。細かな凹凸となっている部分は反応層内で破断した部分であり、大きな凹凸部分はSi_3N_4が破断した部分である。常温での破断位置の多くは反応層中であるが、473KではSi_3N_4の付着が多くなっており、ほとんどSi_3N_4と反応層の界面近傍で破断している。さらに温度の高い673Kでは、破断面はややフラットでへき開破断のような組織となり、再び反応層中で破断するようになる。873Kでは破断位置は673Kの場合と変化しないが、破断面はより細かなへき開破断状の組織を呈している。

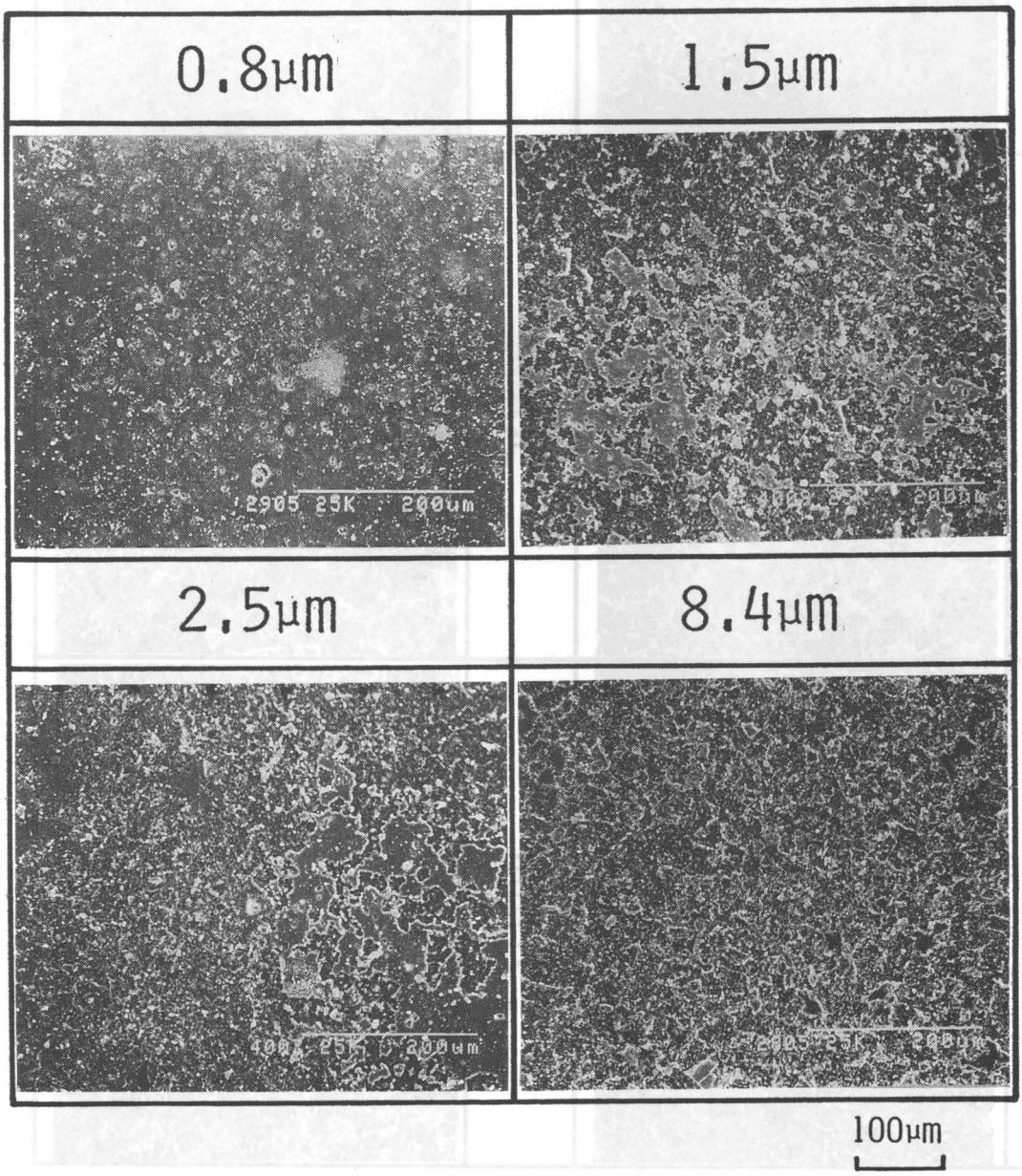


Fig.8.13 Effect of the reaction layer thickness on the microstructure of the Si_3N_4 side fractured surface bonded using Cu-1%Nb insert metal

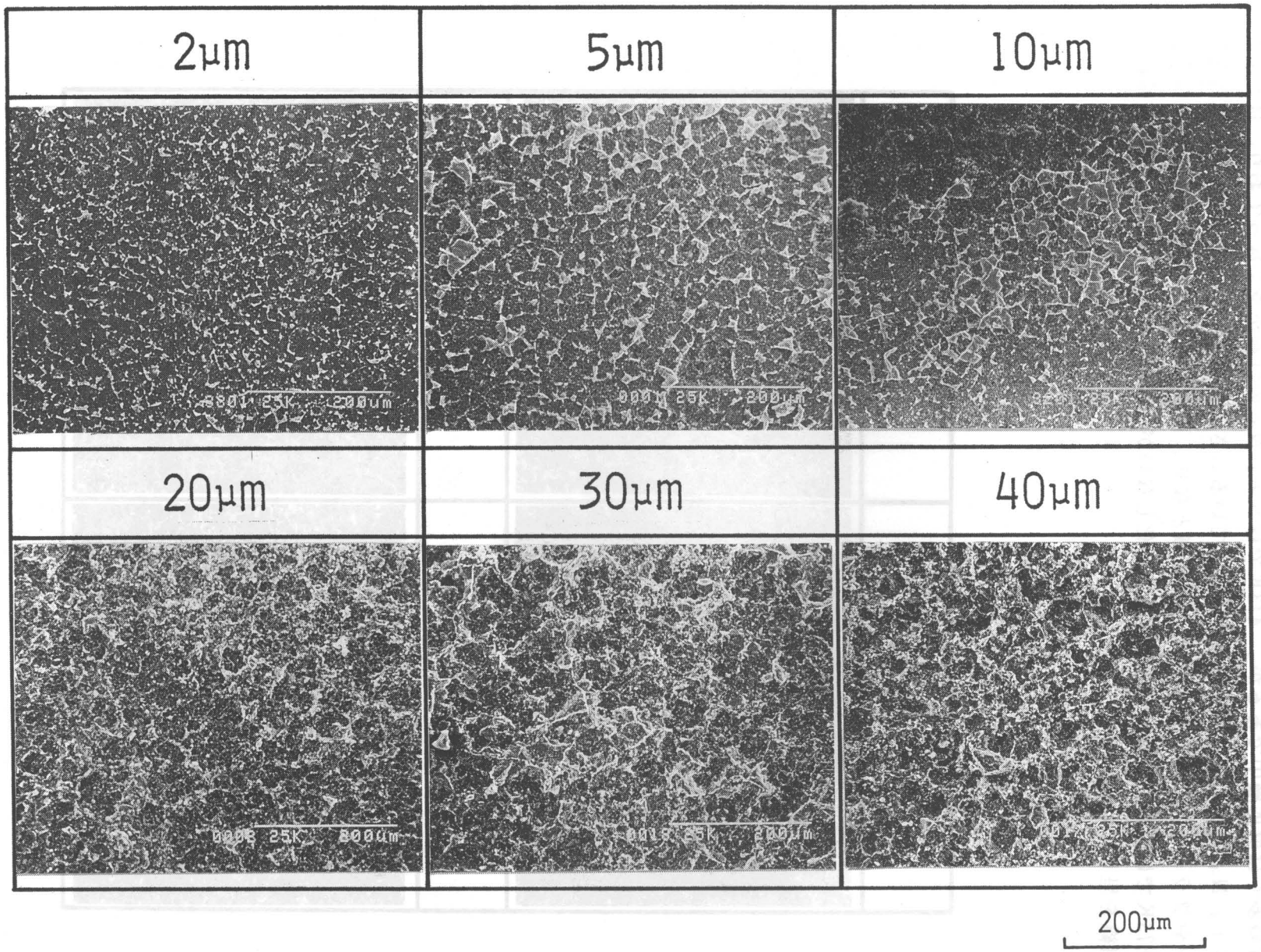


Fig.8.14 Effect of the reaction layer thickness on the microstructure of the Si_3N_4 side fractured surface bonded using Cu-3%V insert metal

Table 8.2 Effect of the reaction layer thickness on reaction products in the Mo side fractured surface

Insert metal	Thickness of reaction layer	Reaction product
Cu-5%Cr	10 μm	Cr_2N, Cu, (Cr)
	30 μm	Cr_2N
	50 μm	Cr_2N, Cu
	70 μm	Cr_2N, Cu
Cu-1%Nb	0.8 μm	NbN, Cu
	1.3 μm	NbN, Cu
	3 μm	NbN, Cu, (Nb_3Si)
	5 μm	NbN, (Cu)
	9 μm	NbN, Nb_3Si, (Cu)
Cu-3%V	2 μm	VN, V_6Si_5
	5 μm	VN
	10 μm	VN
	20 μm	VN, (Cu)
	30 μm	VN, (Cu)
	40 μm	VN, (Cu)

( ) : Weak peak

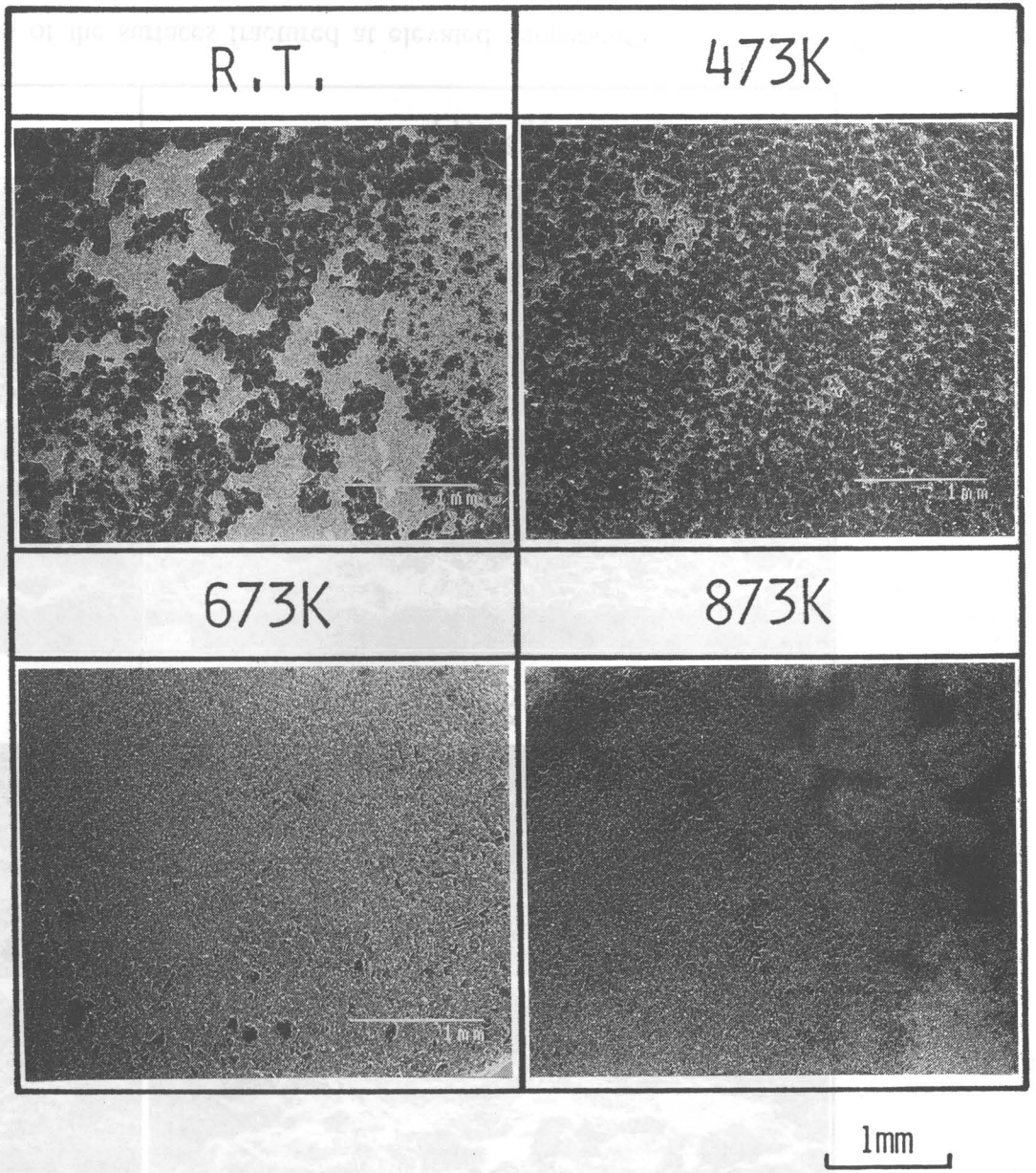


Fig.8.15 Macrophotographs of the surfaces fractured at elevated temperature

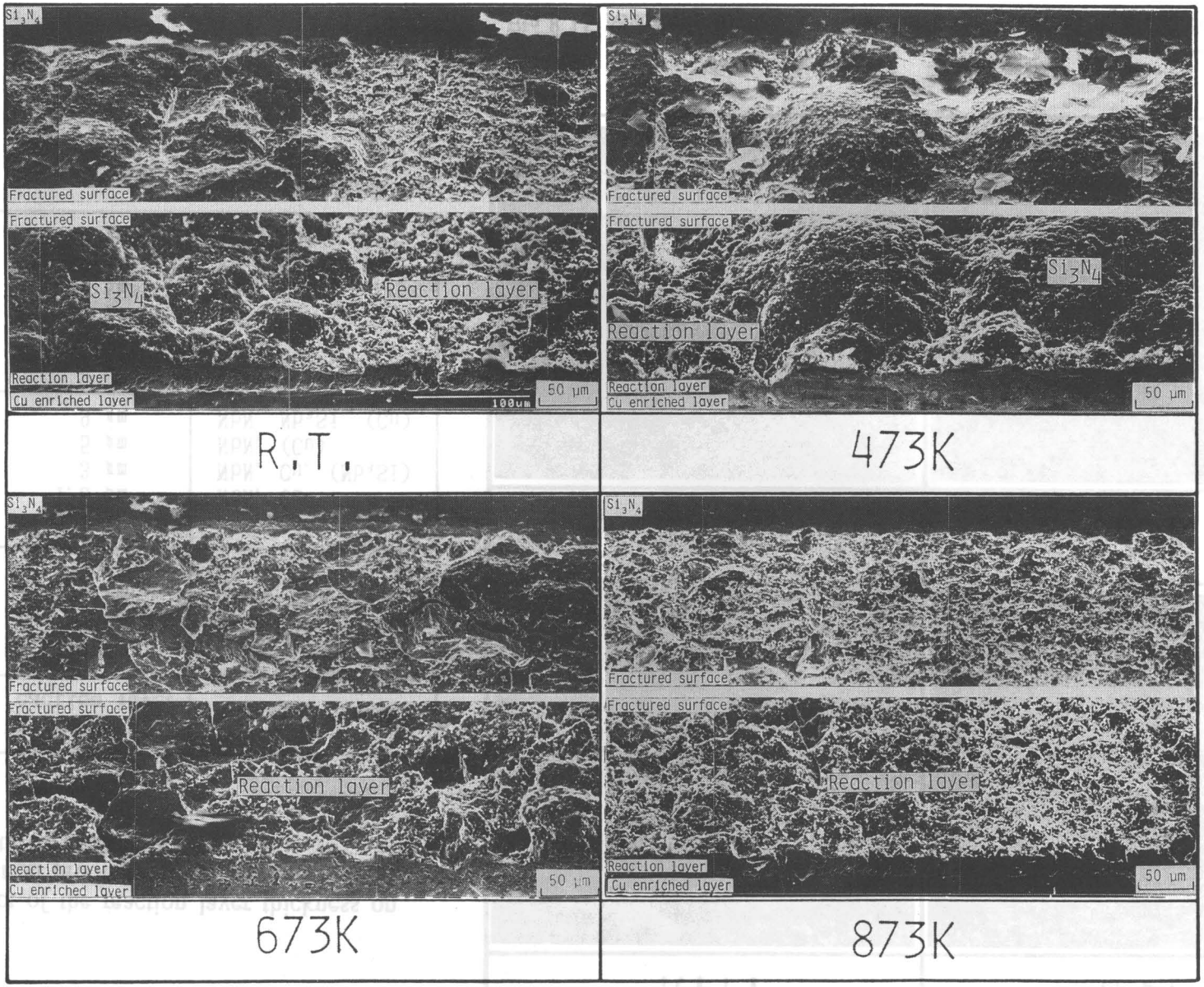


Fig.8.16 Microphotographs of the surfaces fractured at elevated temperature

8．6　接合強さの低下原因に関する検討

8．6．1　反応層の組織学的検討

Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて反応層厚を変化させたときの反応層の様相をFig. 8.17 に示す。反応層が薄い10μmの場合には、反応層内はほぼ均一な様相を示しており、安定した反応層が形成されている。反応層中にはごくわずかに小さな縦割れが認められるが、Si_3N_4 母材と反応層の界面付近にはほとんど欠陥らしきものは認められない。しかし、Si_3N_4 母材と反応層の界面はかなり平坦であり、Si_3N_4 との反応が十分進行していないことが窺える。接合強さが大きい反応層厚が30μmの場合には、Si_3N_4 界面にかなり凹凸が生じており、Si_3N_4 との反応が進行していることがわかる。また、反応層内には欠陥もほとんど認められず、良好な組織を呈している。反応層厚が50μmの場合には、Si_3N_4 界面の凹凸はさらに大きくなるとともに、界面付近にはやや多孔質な部分が形成されはじめ、明確な縦割れも認められるようになる。さらに反応層厚が厚くなり70μmになると、Si_3N_4 界面では凹凸が激しくなるとともに、界面付近では多孔質な部分や大きな縦割れも多く形成されるようになる。

Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合の反応層厚による反応層の組織変化をそれぞれFig. 8.18 およびFig. 8.19 に示す。いずれのインサート金属においても、反応層厚が薄い場合には、Si_3N_4 と反応層の界面はほぼフラットである。反応層厚が増加すると界面には凹凸が生じており、Si_3N_4 との反応が進行しているものと判断できる。さらに反応層が厚くなると界面の凹凸は増加し、反応層の成長が不均一となる傾向がある。また、反応層内には多孔質な部分や縦割れが認められ、反応層自体がかなり脆弱となっている様相を呈している。

8．6．2　反応層の界面形状

反応層厚を変化させたときのSi_3N_4 母材と反応層の界面における凹凸量を測定した。凹凸量はＳＥＭを用いて測定し、十点平均粗さを凹凸量とした。すなわち、一定長さの接合界面において、ある基準線からその界面までの距離の長い側５点の平均値と短い側５点の平均値の差を凹凸量とした。Fig. 8.20 （a）～（c）はそれぞれＰＬＳ－Si_3N_4 についてＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合の界面の凹凸量と反応層厚の関係を示したものである。Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属の場合、界面の凹凸は反応層厚が約40μmまではほぼ直線的に増加するが、それ以上の反応層厚においては、その増加傾向は鈍化する。Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属の場合は、反応層厚の増加とともに界面の凹凸はほぼ直線的に増加している。凹凸量について見ると、Ｃｕ－５％ＣｒおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、界面の凹凸量はかなり大きく、10μm程度以上となるが、Ｃｕ－１％Ｎｂインサート金属では、反応層厚が小さいため、凹凸量も４μm程度以下の小さな値となっている。

ＨＰ－Si_3N_4 をＣｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて接合した場合の界面の凹凸量をFig. 8.20 （a）にあわせて示す。ＰＬＳ－Si_3N_4 の場合とは異なり、反応層厚が増加しても凹凸はほとんど増加せず、３μm程度となっている。

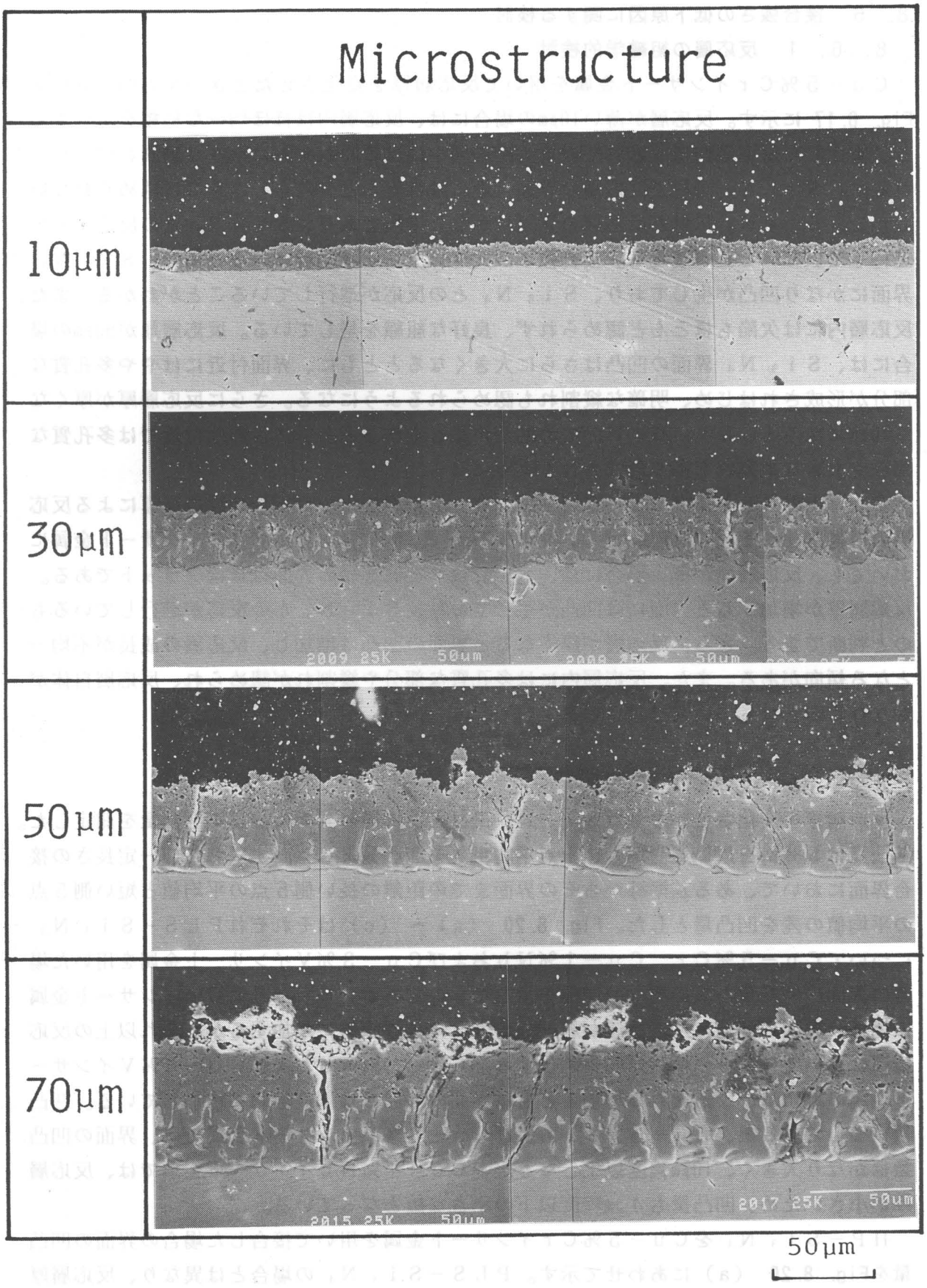


Fig.8.17 Microphotographs of reaction layers with various thickness bonded using Cu-5%Cr insert metal

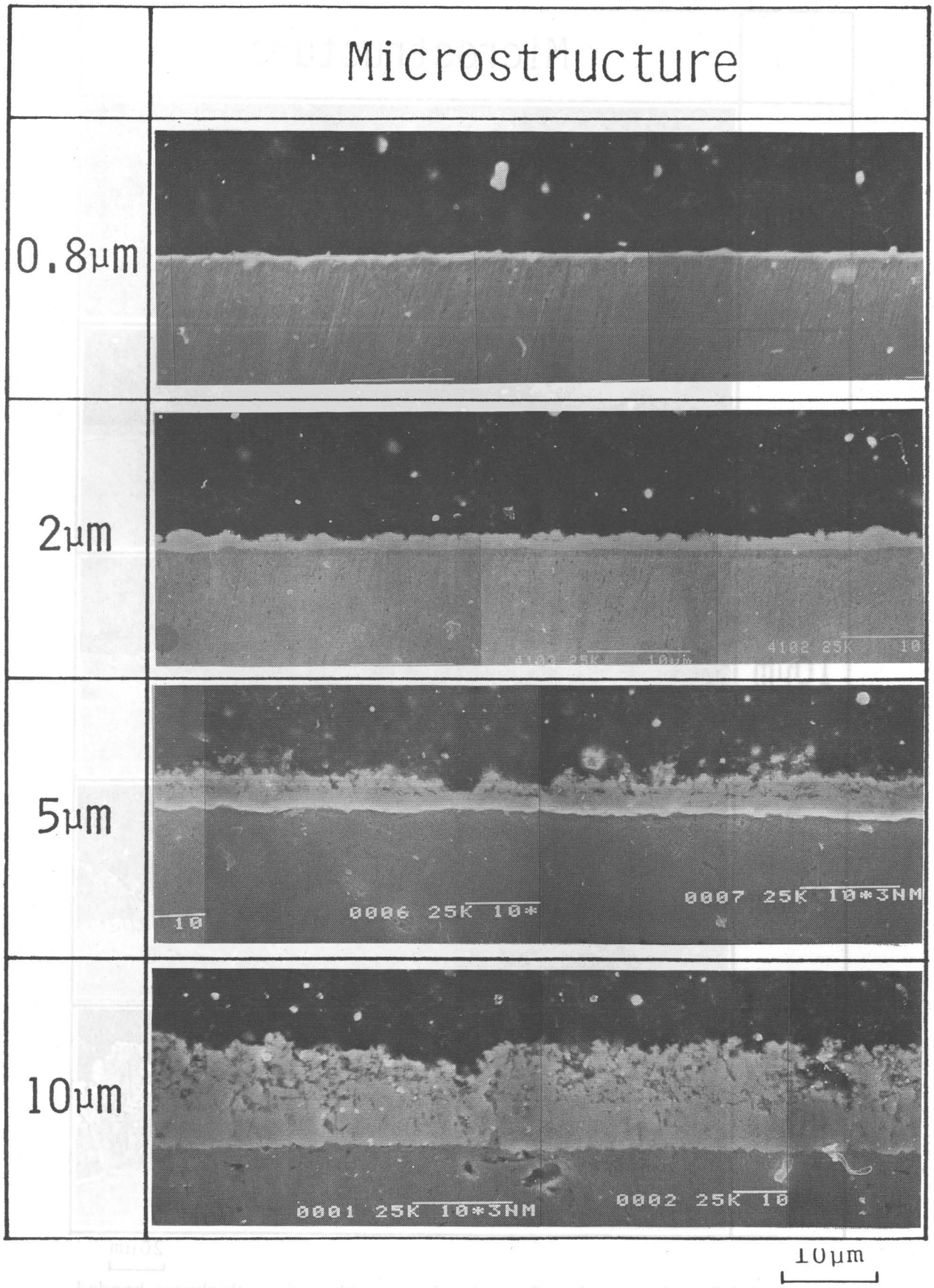


Fig.8.18 Microphotographs of reaction layers with various thickness bonded using Cu-1%Nb insert metal

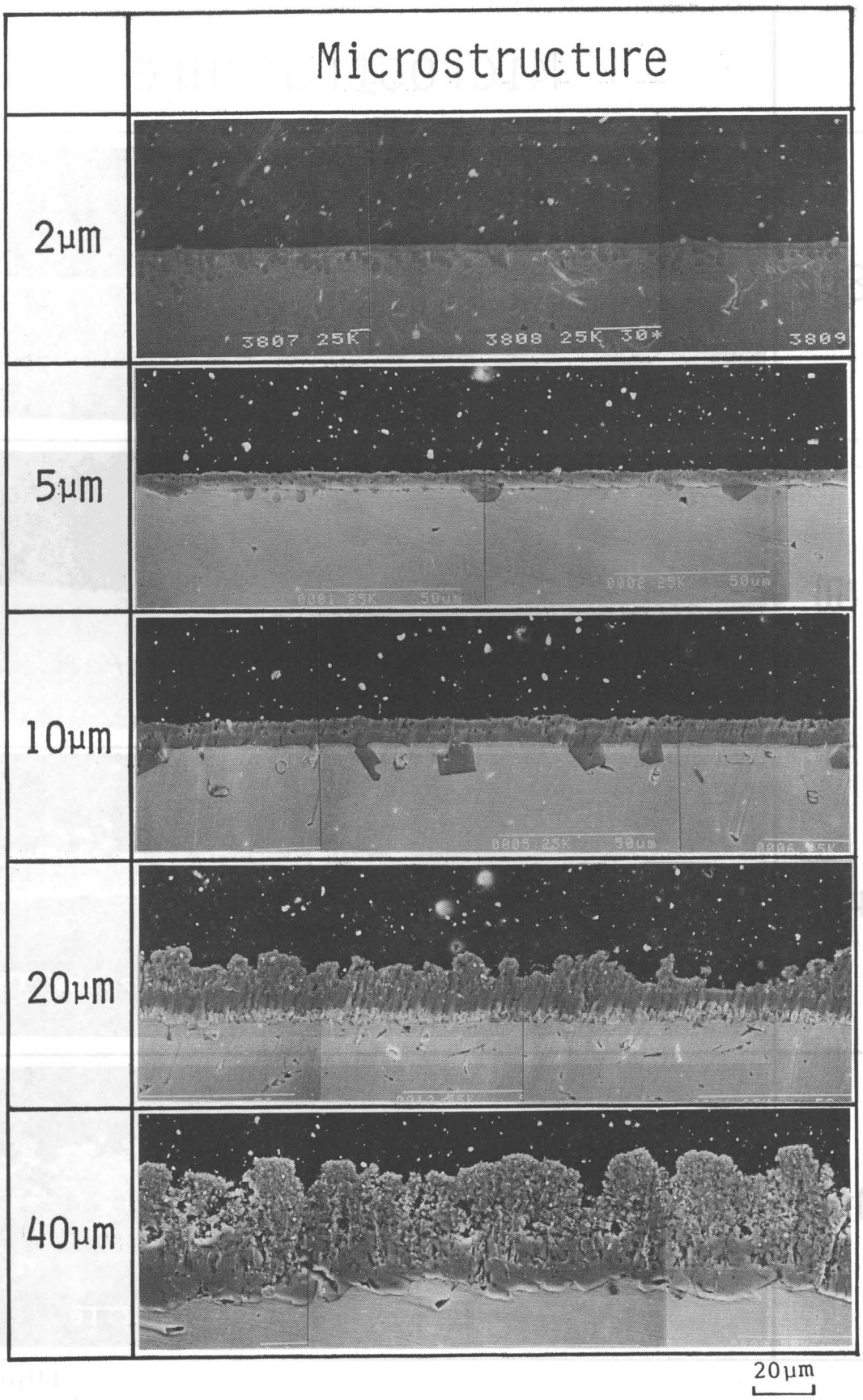


Fig.8.19 Microphotographs of reaction layers with various thickness bonded using Cu-3%V insert metal

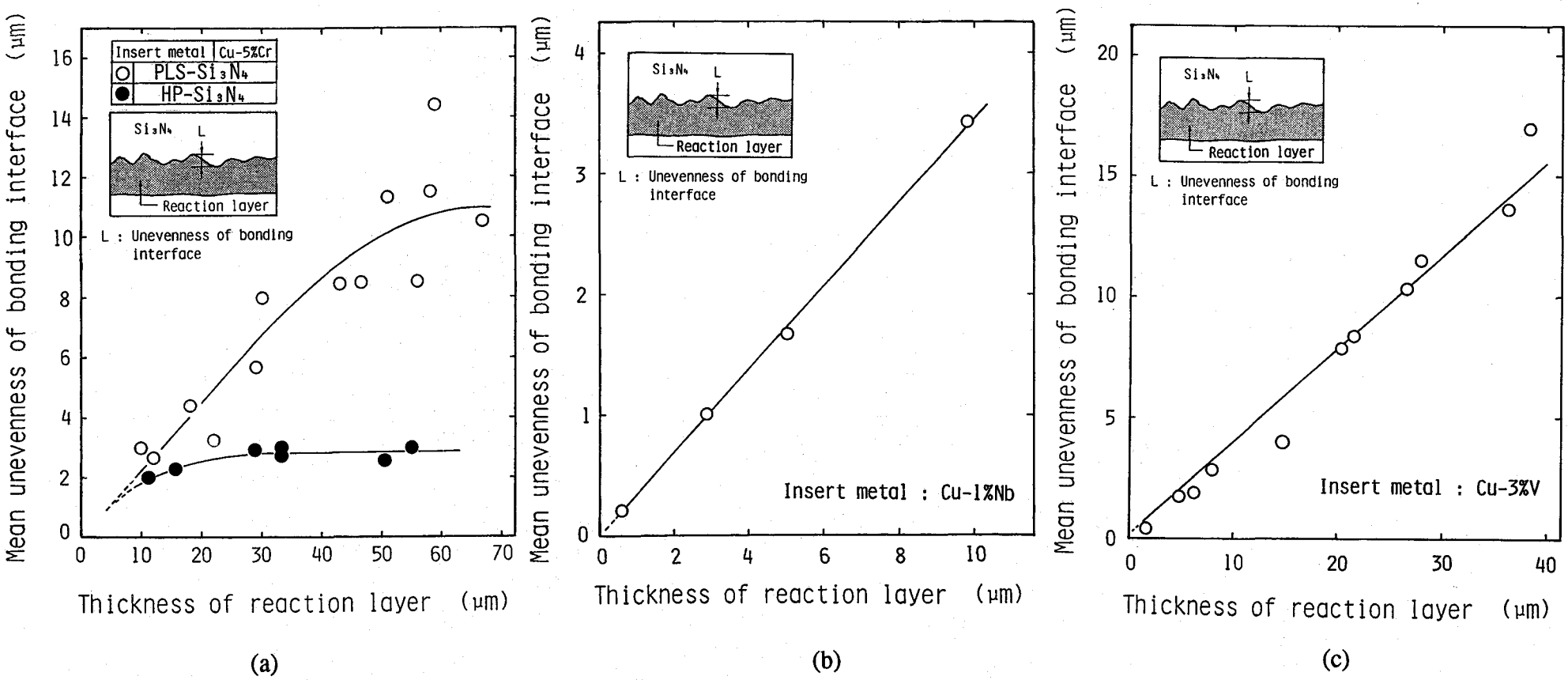


Fig.8.20 Effect of the reaction layer thickness on the unevenness of bonding interface using Cu-base insert metals
(a) Cu-5%Cr insert metal
(b) Cu-1%Nb insert metal
(c) Cu-3%V insert metal

8．6．3　反応層内の欠陥発生状況

（1）欠陥発生挙動

反応層内に存在する欠陥は、大別するとFig. 8.21 に示すように反応層中においてボイドやミクロクラックが多数凝集した領域である多孔質部分と接合界面にほぼ垂直方向に入っている縦割れの２つに分けることができる。多孔質部分は主にSi_3N_4と反応層の界面近傍に発生しており、その中には比較的大きなボイドも認められる。

Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合の反応層中の多孔質部分の発生状況を調査した結果をそれぞれFig. 8.22 （a）～（c）に示す。図は反応層単位長さあたりの多孔質部分の存在割合F_Pおよび多孔質部分の平均長さ$\bar{l}$と反応層厚の関係を示したものである。多孔質部分としては、約２μm以上の長さものを測定の対象とした。多孔質部分は反応層厚が薄いステージⅠ（反応層厚がそれぞれ約30μm、1.5μmおよび４μm以下）ではほとんど存在せず、ステージⅡにおいて発生し始め、反応層厚の増加に伴い急激に増加している。また、多孔質部分の平均長さも反応層厚の増加に伴い長くなり、20～40μm程度に達している。

次に、反応層内の縦割れの発生について調査した。Fig. 8.23 （a）～（c）はそれぞれＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合の反応層内に存在する縦割れの総数N_cおよび縦割れの平均長さL_cを示したものである。ステージⅠでは縦割れは少なく、反応層厚が厚くなると縦割れの総数が増加する傾向が認められる。また、反応層厚が大きくなると縦割れの平均長さも増加することがわかる。なお、いずれのインサート金属においても縦割れの最大長さはほぼ反応層厚に一致している。

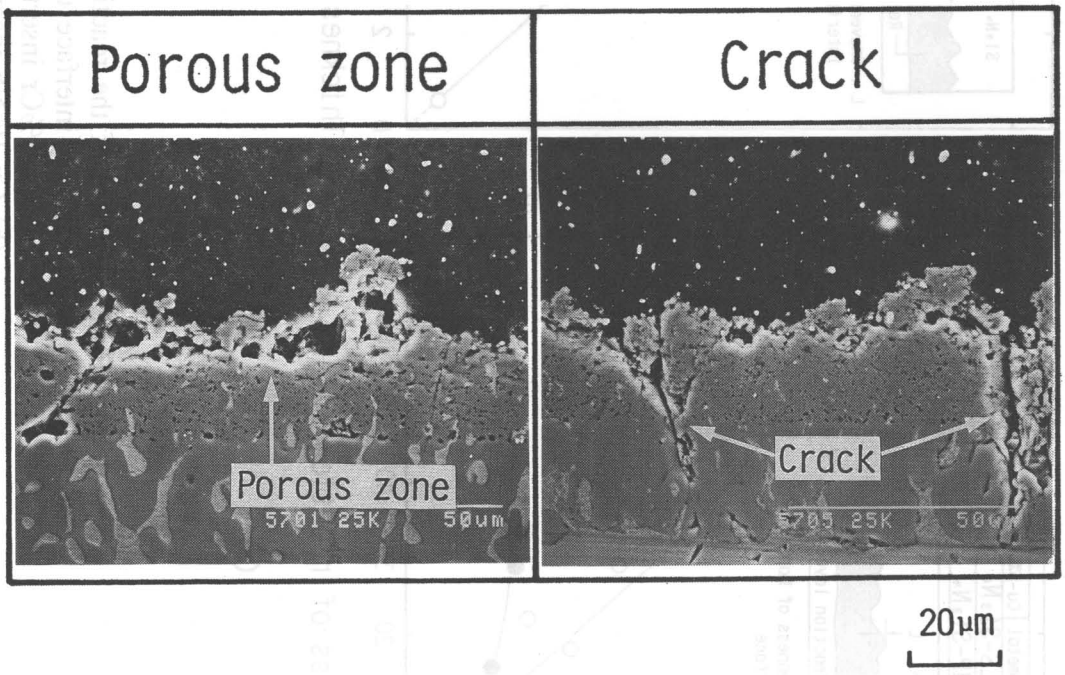
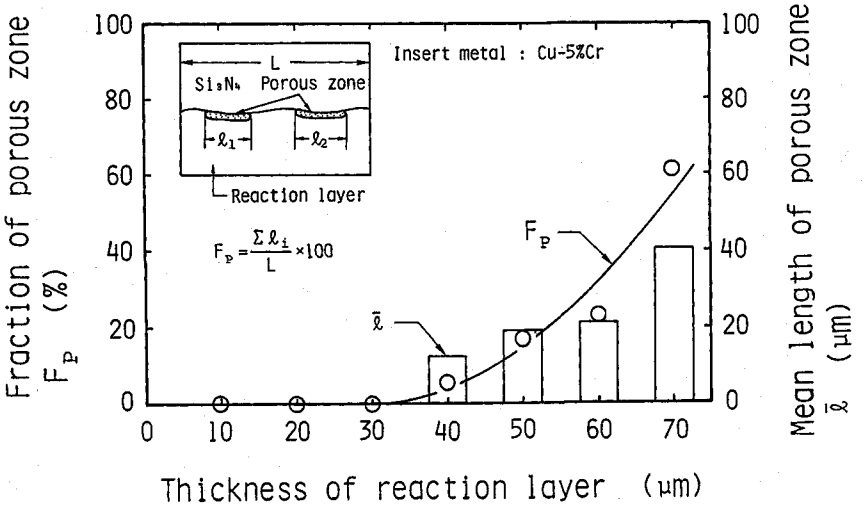
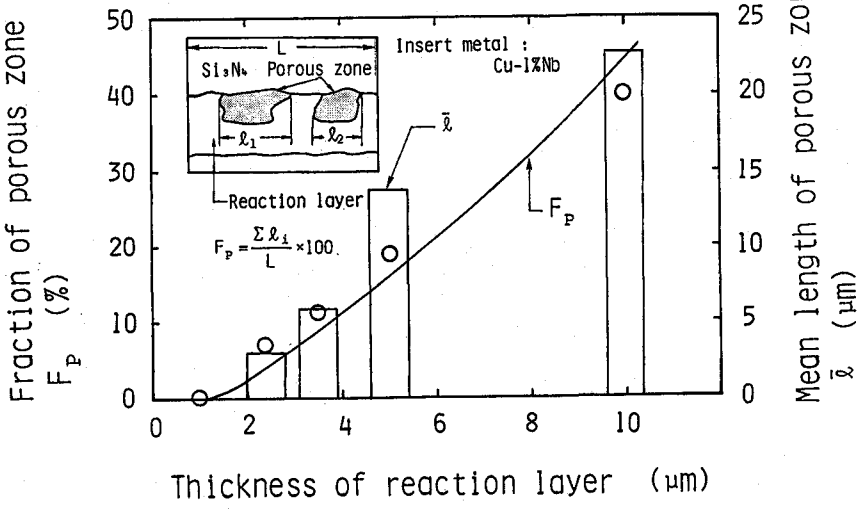


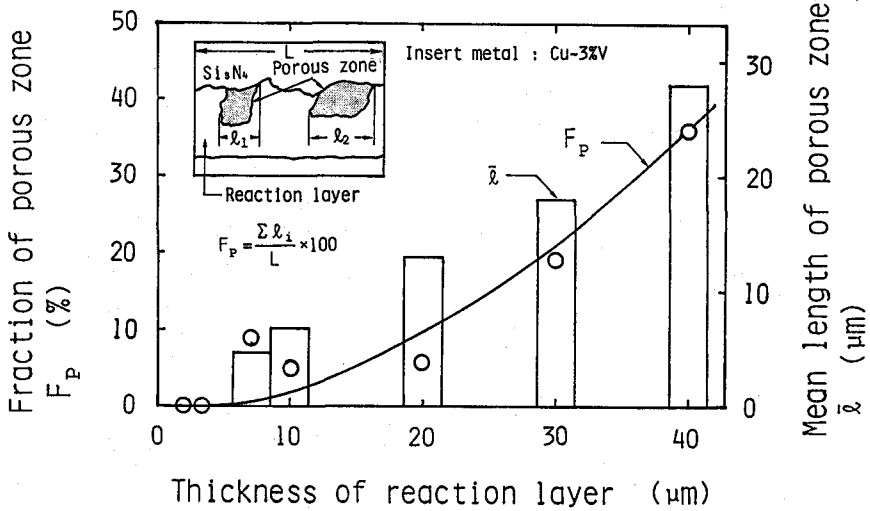
Fig.8.21 Microphotographs of defects in reaction layer using Cu-5%Cr insert metal



(a)

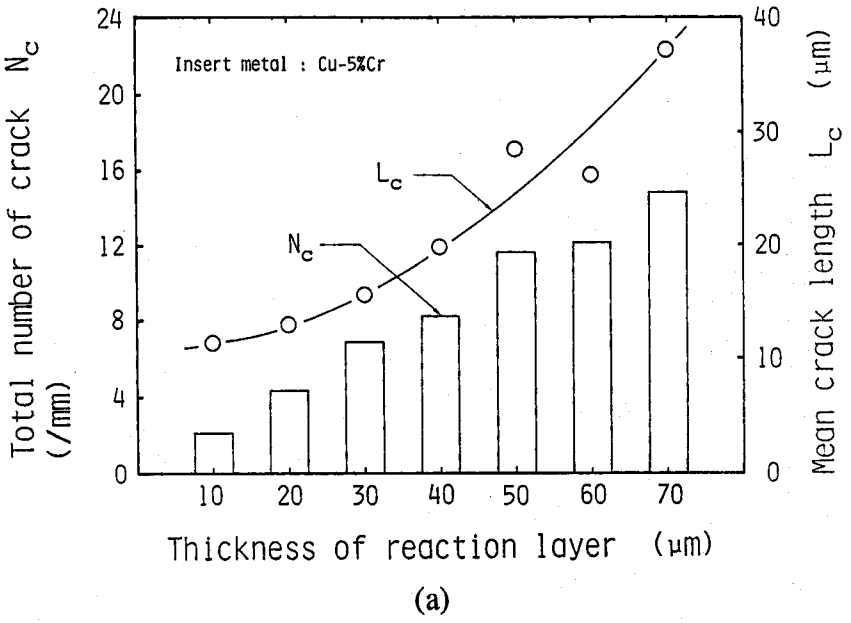


(b)

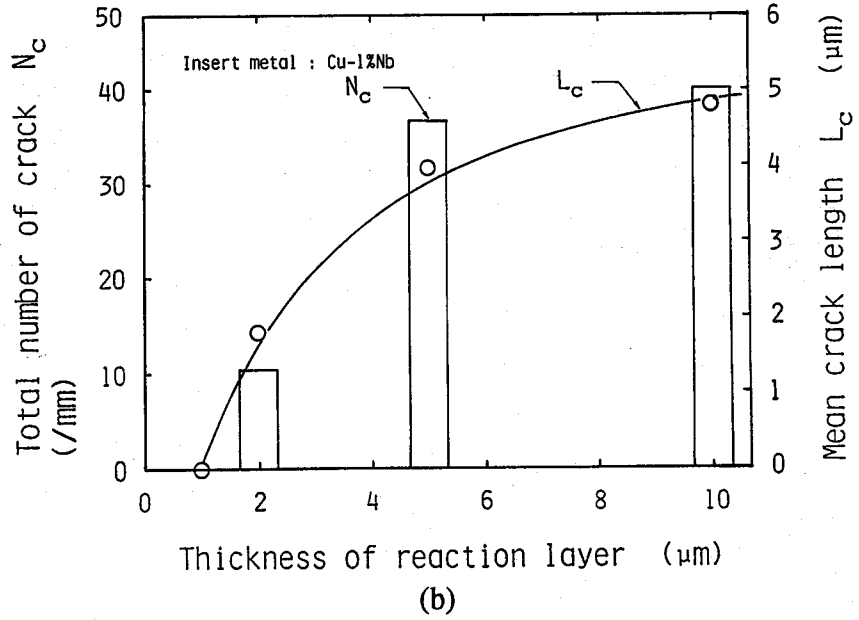


(c)

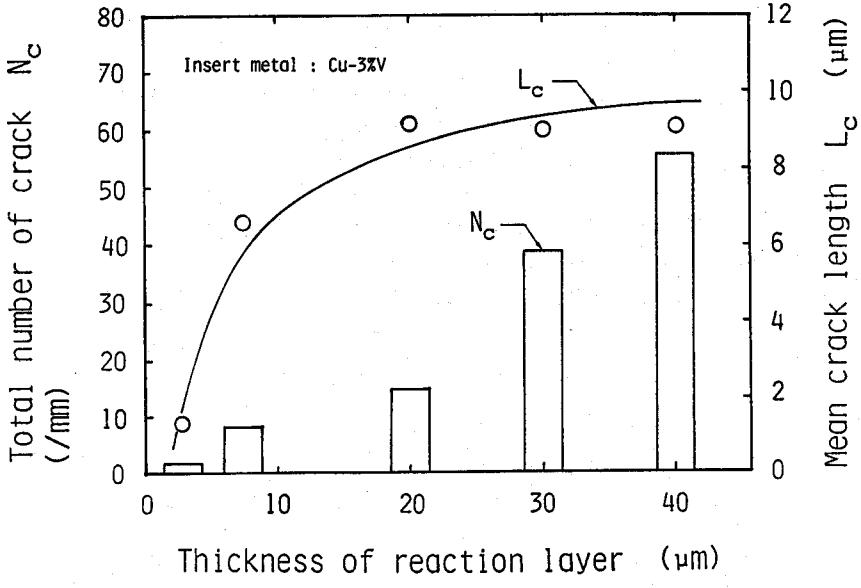
Fig.8.22 Effect of the reaction layer thickness on the fraction and mean length of porous zone in reaction layer bonded using Cu-base insert metals
(a) Cu-5%Cr insert metal
(b) Cu-1%Nb insert metal
(c) Cu-3%V insert metal



(a)



(b)



(c)

Fig.8.23 Effect of the reaction layer thickness on the total number of crack and mean crack length in the reaction layer bonded using Cu-base insert metals
(a) Cu-5%Cr insert metal
(b) Cu-1%Nb insert metal
(c) Cu-3%V insert metal

（2）欠陥発生機構に関する考察

反応層内に発生する欠陥のうち主に多孔質部分を対象として、その発生機構について考察した。

Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用い、平衡反応層厚を変化させて多孔質部分発生に及ぼす反応層厚の影響について調査し、多孔質部分の発生状況と第７章で述べた反応層成長現象の関連性について検討した。その結果をFig. 8.24 に示す。平衡反応層厚が異なっても、多孔質部分の存在割合（F_P）および多孔質部分の平均長さ（$\bar{l}$）の変遷は、ほぼひとつの曲線で表わすことができ、多孔質部分は約30μmの反応層厚から発生している。このことは、多孔質部分の発生は反応率には依存していないことを示し、反応層形成元素の枯渇現象と多孔質部分の発生は一義的には、関係がないものと判断できる。したがって、多孔質部分の発生は反応層厚の絶対値そのものに起因する要因により支配されていることが予想される。このような要因としては以下のようなものが考えられる。

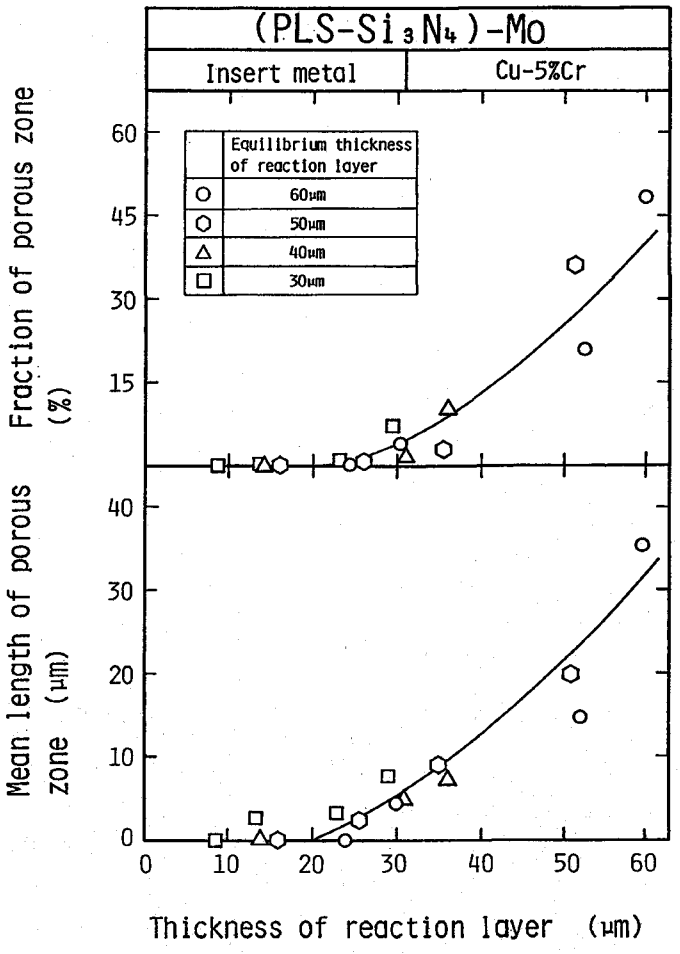


Fig.8.24 Effect of the equilibrium thickness of reaction layer on the fraction of porous zone and mean length of porous zone

①Si_3N_4 母材中に存在するボイド。

②Si_3N_4 との界面反応による反応前後の体積変化。

③反応拡散に伴うカーケンダルボイド。

④Ｎによるブローホール。

これらのうち、主に①および②について以下検討した。

多孔質部分の発生に及ぼすSi_3N_4 母材中の欠陥の影響を調査するにあたり、ＰＬＳ－Si_3N_4 およびＨＰ－Si_3N_4 母材中の欠陥の存在状況について予備的に調査した。Fig. 8.25 はＰＬＳ－Si_3N_4 およびＨＰ－Si_3N_4 の母材組織（研磨面）を比較して示したものである。ＰＬＳ－Si_3N_4 ではかなりボイド（気孔）が認められるが、ＨＰ－Si_3N_4 ではボイドは全く認められなかった。これらのSi_3N_4 のボイドの存

在状況をまとめてTable 8.3 に示す。ＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ では実測のボイド率は 0.7%であり、最大で10μm程度のボイドが存在している。

Ｃｕ－５％ＣｒインサートＣ金属を用い、これまでと同様の接合条件でＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とＭｏを接合した場合の反応層組織を観察した。ＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ およびＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ について反応層厚を変化させた場合の反応層の様相を対比させてFig. 8.26 に示す。ＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ では、いずれの反応層厚においても非常に小さなボイドはわずかに発生しているが、明確な多孔質部分は認められず、ＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ の場合と大きく異なっている。Fig. 8.27 にＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ を用いた反応層中の多孔質部分の存在状況と反応層厚の関係をＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ の場合と比較して示す。ＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ では多孔質部分が発生するような反応層が厚い場合においても、ＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ では多孔質部分は全く発生していない。このような傾向はＣｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合にも認められ、Fig. 8.28 に一例を示すように、ＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ ではＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ の場合に見られるような多孔質部分はほとんど発生していないことがわかった。

Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$ 母材中に存在するボイドは、Fig. 8.29 から窺えるように反応層成長により

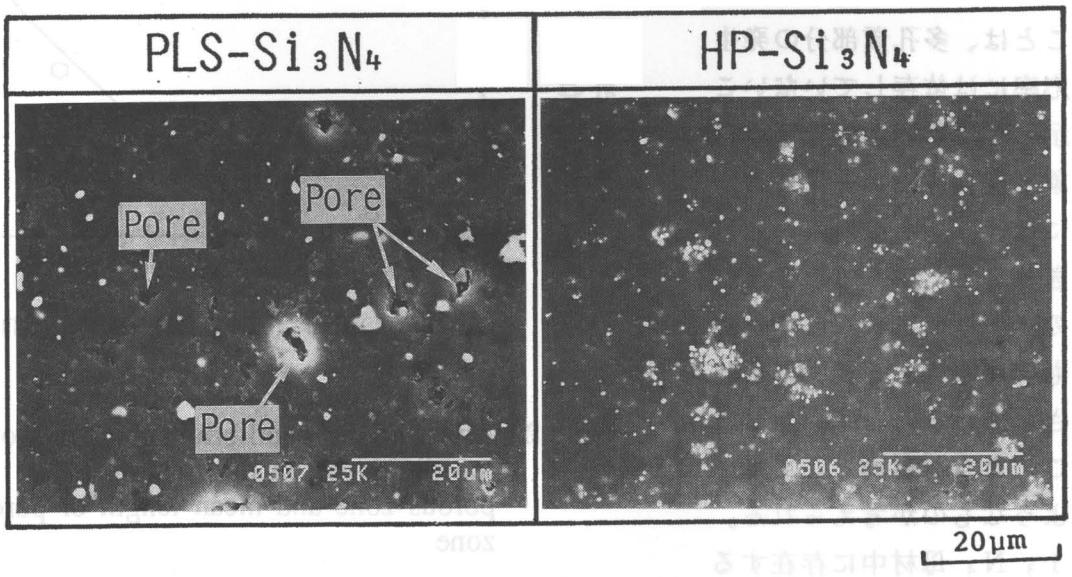


Fig.8.25 Microphotographs of polished surfaces of PLS-Si_3N_4 and HP-Si_3N_4

Table 8.3 Porosity in PLS-Si_3N_4 and HP-Si_3N_4

Material	Porosity (%)	Size of pore (μm)	Total number of pore (/mm^2)
PLS-Si_3N_4	0.7	ave. 2.67, max. 10	1000
HP-Si_3N_4	0	-	0

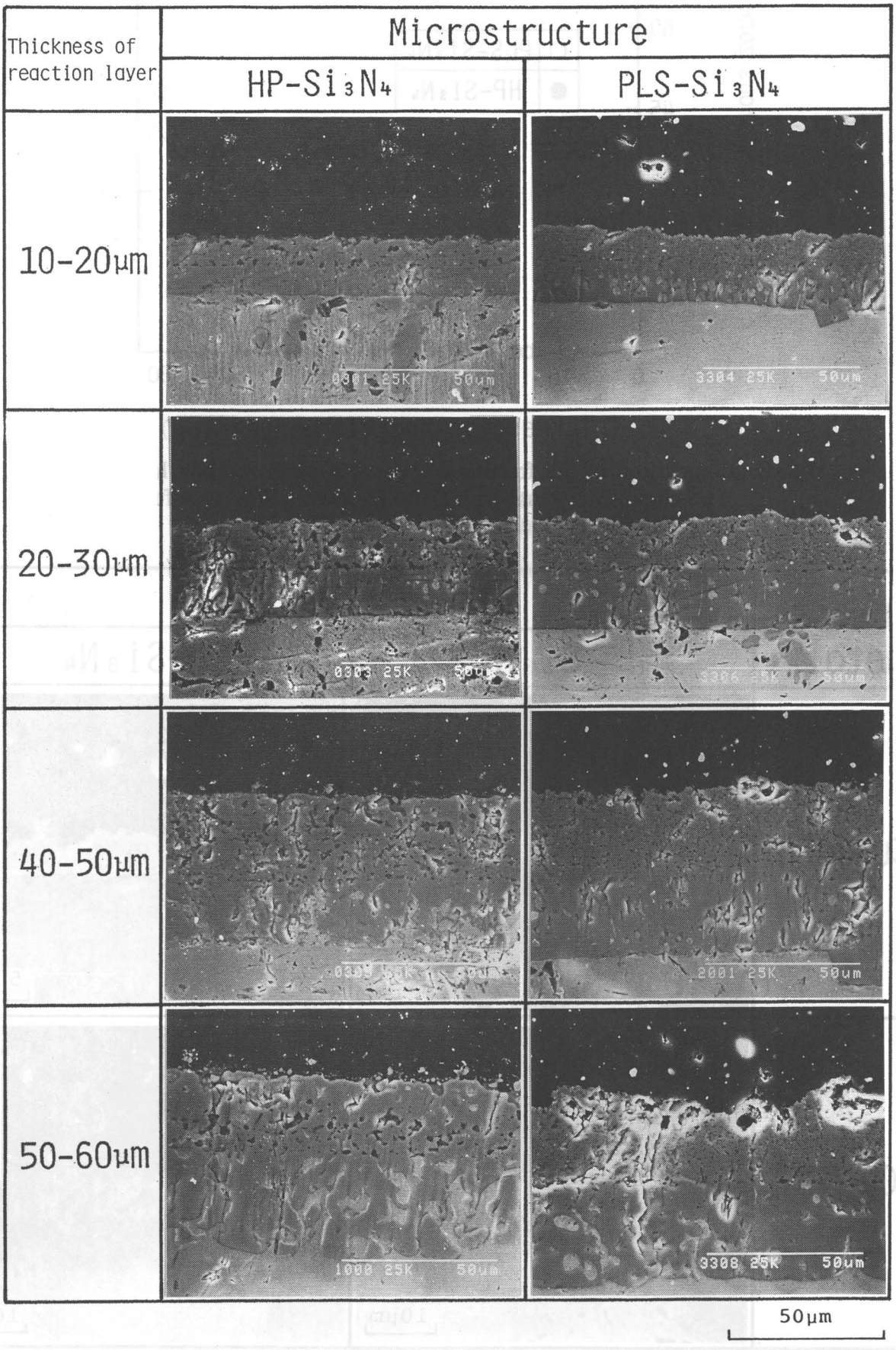


Fig.8.26 Comparison of microstructures of reaction layers of (PLS-Si_3N_4)-Mo joints with (HP-Si_3N_4)-Mo joints bonded using Cu-5%Cr insert metal

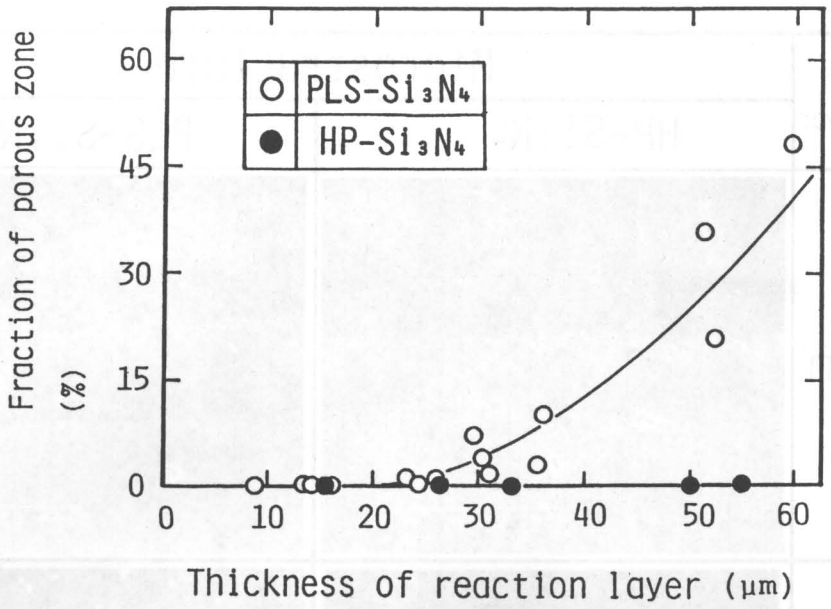


Fig.8.27 Comparison of the fraction of porous zone in reaction layers of (PLS-Si_3N_4)-Mo joints with (HP-Si_3N_4)-Mo joints as a function of reaction layer thickness

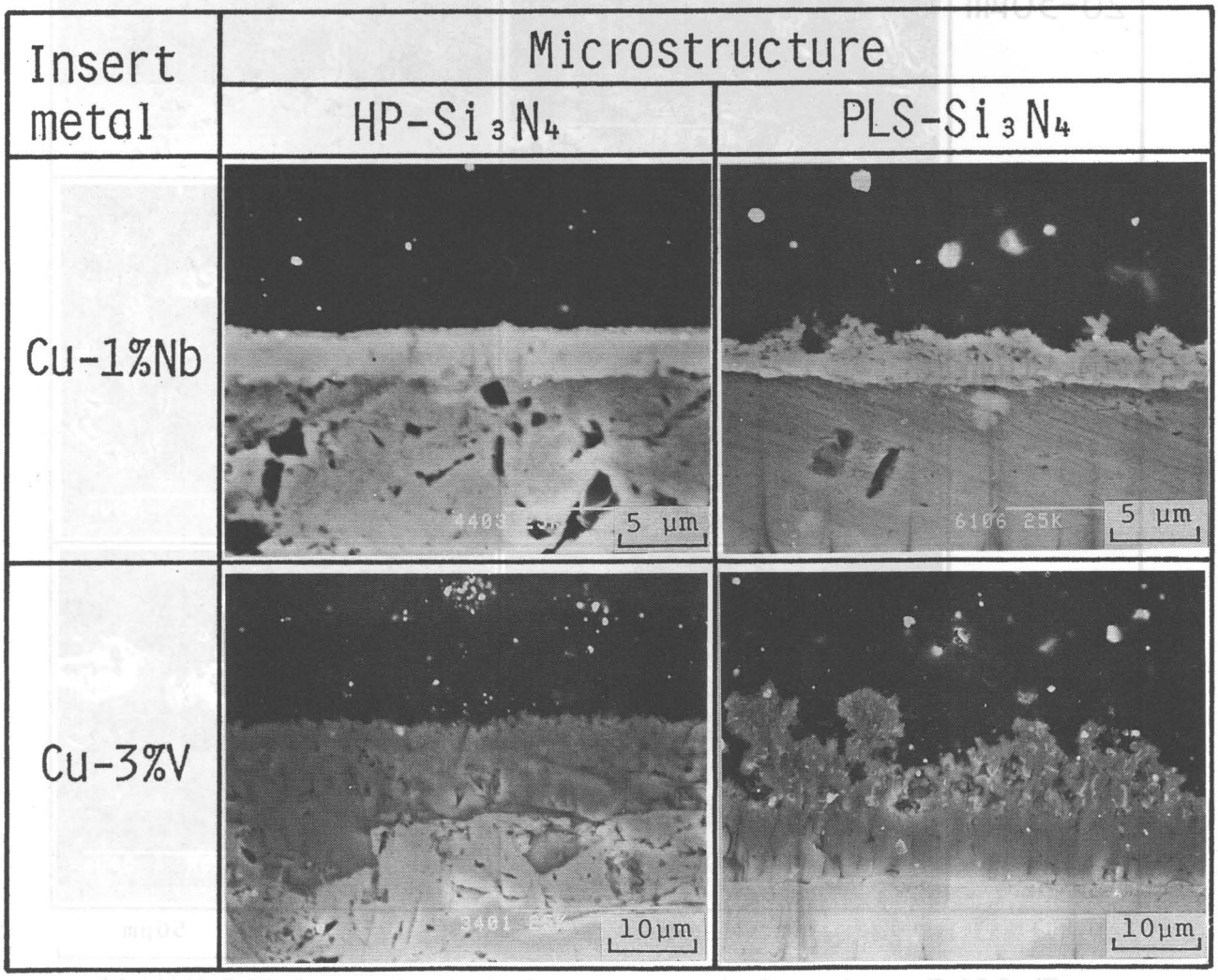


Fig.8.28 Comparison of microstructures of reaction layers of (PLS-Si_3N_4)-Mo joints with (HP-Si_3N_4)-Mo joints bonded using Cu-1%Nb and Cu-3%V insert metals

反応層中に取り残され、それが多孔質部分へと変化するものと予想される。したがって、Si_3N_4 母材中のボイドは多孔質部分の発生要因のひとつとなっているものといえる。また、Si_3N_4 母材中のボイド付近で反応層成長が不均一となる傾向があり、このことが反応層中の多孔質部分の発生を助長しているものと考えられる。

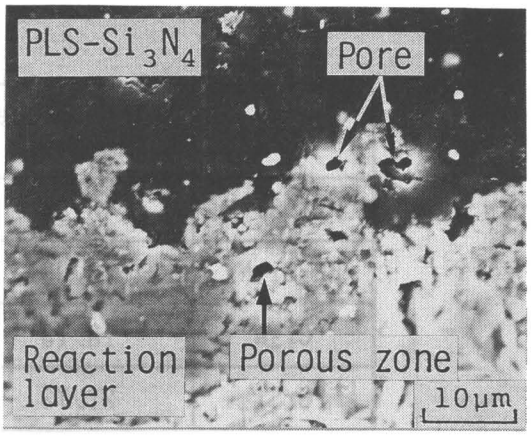


Fig.8.29 Typical example of microphotograph of pore in Si_3N_4 and porous zone in the reaction layer

次に、Si_3N_4 と反応層の界面反応による反応前後の体積変化について検討した。7．6．1において述べたように、Si_3N_4 と反応層（B層）の界面反応では、活性金属の窒化物および少量の珪化物を生成すると同時に、SiおよびNを遊離しているものといえる。この界面反応による反応前後の物質の体積変化を計算により求めた。計算にあたり次のように仮定した。

［1］反応層のA層とB層の厚さがほぼ等しいことより、B層で生成される窒化物（Cr_2N、NbNおよびVN）とA層で窒化物を生成する遊離Nのモル数は等しい。

［2］反応層中には遊離Cr、NbおよびVは存在せず、すべて窒化物あるいは珪化物を形成している。

［3］反応層中のNはすべて窒化物を形成することにより消費され、Cu富化層中へは流入しない。

［4］多孔質部分は主に反応層のB層中に発生していることから、B層部分のみの体積変化を計算の対象とした。

［5］反応前の体積は Si_3N_4 の体積のみとし、反応後の体積は窒化物と珪化物の混合物の体積と考え、B層には残存しない遊離Siおよび遊離Nの体積を含まない。

このとき、Cu－5％Cr、Cu－1％NbおよびCu－3％Vインサート金属を用いた場合の Si_3N_4 と反応層の界面反応式は、それぞれ以下のように表わされる。

$$Si_3N_4 + \left(\frac{11-\alpha}{2}\right) Cr \rightarrow 2Cr_2N + \left(\frac{3-\alpha}{2}\right) CrSi_2 + \alpha Si + 2N \quad (8.1)$$

$$Si_3N_4 + (11-3\alpha) Nb \rightarrow 2NbN + (3-\alpha) Nb_3Si + \alpha Si + 2N \quad (8.2)$$

$$Si_3N_4 + \left(\frac{28-6\alpha}{5}\right) V \rightarrow 2VN + \left(\frac{3-\alpha}{5}\right) V_6Si_5 + \alpha Si + 2N \quad (8.3)$$

反応式中の α（$0 \leqq \alpha \leqq 3$）はSiの遊離量（モル数）を示している。Table 8.4 に計算に用いた各物質の1モルあたりの体積（モル体積）[223]をまとめて示す。Fig. 8.30 はPLS－Si_3N_4 およびHP－Si_3N_4 について、Siの遊離量とそのときの界面反

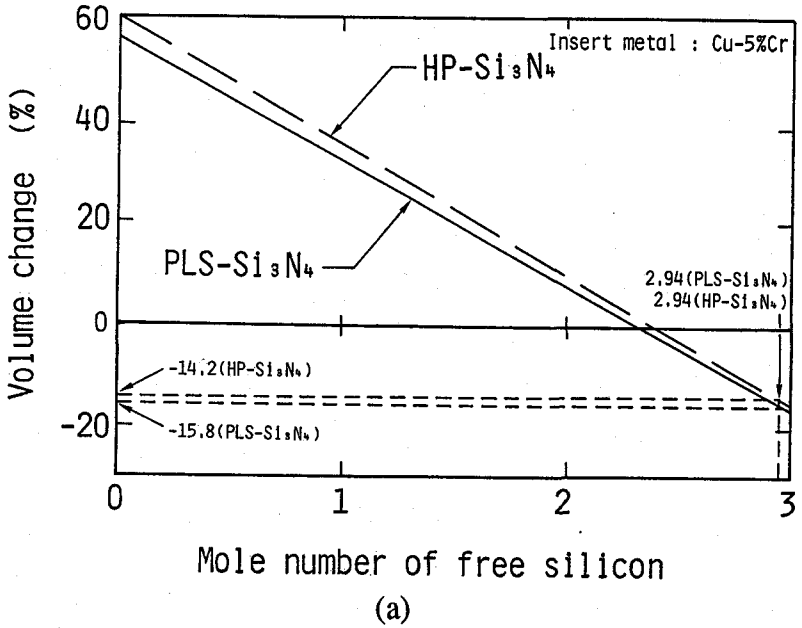
Table 8.4 Molar volume of Si_3N_4 and reaction products used for calculation

Substance	Molar volume (cm^3/mol)	Substance	Molar volume (cm^3/mol)
PLS-Si_3N_4	43.84	NbN	12.88
HP-Si_3N_4	43.03	Nb_3Si	44.99
Cr_2N	18.13	VN	10.64
$CrSi_2$	21.73	V_6Si_5	87.59

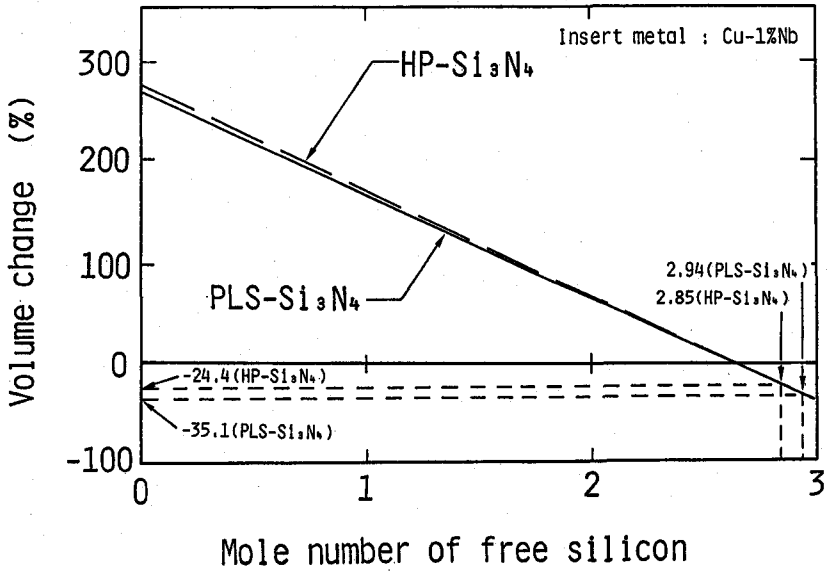
応による反応前後の体積変化量（反応前の体積に対する反応後の体積の増加率［%］）の関係を示したものである。体積変化量が0のとき、反応前後で体積に変化がないことを示し、体積変化量が正になると、反応後体積が増加することを示している。また、ＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$はＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$より密度がやや大きいため、反応後の体積変化量は両者で若干異なっている。いずれのインサート金属においても、Ｓｉの遊離量が多くなる（珪化物が少なくなる）に伴い、反応前後の体積増加率が小さくなり、特に、Ｓｉの遊離量がかなり多い範囲においては、反応後に体積が減少する傾向が認められる。これは、いずれのインサート金属においても、珪化物の方が窒化物よりモル体積が大きいため、Ｓｉの遊離量が増加すると珪化物の生成量が減少し、その結果、反応後の体積が減少するためである。 **5．4．2** において述べた方法と同様の方法により、ＥＰＭＡによる反応層（反応層厚が最大のもの）近傍のＣｒ、ＮｂおよびＶとＳｉの半定量分析結果からＳｉの遊離量αを推定した結果を**Table 8.5** に示す。また、これらの値をもとに反応前後の体積変化率を求めた結果を**Fig. 8.30** 中にあわせて示す。いずれのインサート金属においても、ＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$およびＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$では、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$との界面反応によるＳｉの遊離量はほとんど等しく非常に多くなっている。このため、反応前後の体積変化率もほとんど等しく、いずれも負の値となっている。Ｃｕ－１%ＮｂおよびＣｕ－３%Ｖインサート金属では、体積変化率の絶対値はかなり大きいが、いずれのインサート金属においても反応前後で体積が減少する可能性が大であることがわかる。したがって、界面反応による体積減少も反応層内の多孔質部分発生のひとつの要因となっていることが推察される。また、ＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$においては母材中にボイドが存在しないため多孔質部分は発生しないものの、この界面反応による体積減少により非常に小さなボイドがわずかに発生したものと考えられる。

このように、反応層厚が大きい場合の反応層内の多孔質部分の発生要因は、ある程度考察されたが、これらの要因以外の例えば前述の③および④などについての詳細は不明であり、今後の検討課題としたい。

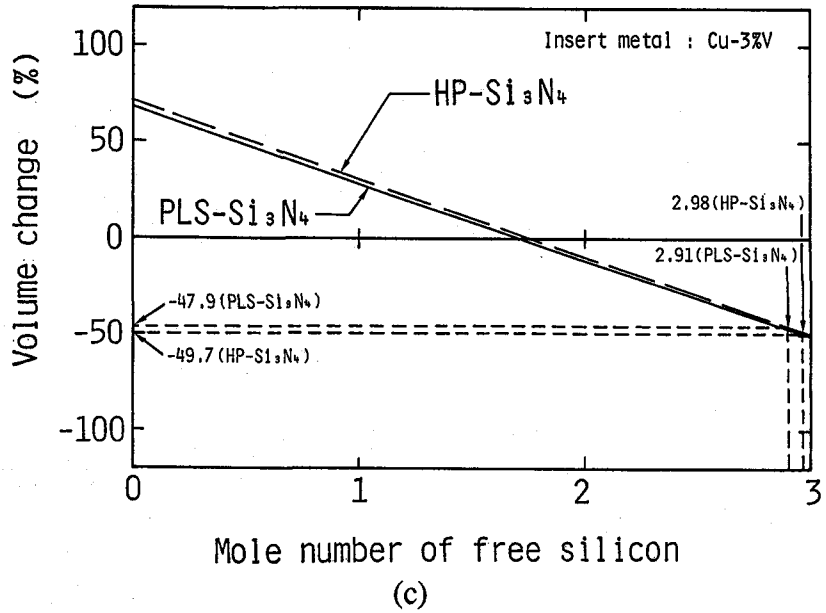
一方、反応層内の縦割れに関してみると、**Fig. 8.31** に示すように、Ｃｕ－５%Ｃｒイ



(a)



(b)



(c)

Fig.8.30 Relation between the amount of free Si and volume change during reactions
(a) Cu-5%Cr insert metal
(b) Cu-1%Nb insert metal
(c) Cu-3%V insert metal

Table 8.5 Amount of free Si estimated from the results of EPMA analyses

Insert metal	Material	Atomic ratio of Si by EPMA (%)	Cal. molar ratio of silicide (%)	α
Cu-5%Cr	PLS-Si_3N_4 HP-Si_3N_4	Si/Cr=1.43 Si/Cr=1.57	$CrSi_2/Cr_2N$=1.44 $CrSi_2/Cr_2N$=1.58	2.94 2.94
Cu-1%Nb	PLS-Si_3N_4 HP-Si_3N_4	Si/Nb=2.73 Si/Nb=6.26	Nb_3Si/NbN=2.97 Nb_3Si/NbN=7.71	2.94 2.85
Cu-3%V	PLS-Si_3N_4 HP-Si_3N_4	Si/V=4.07 Si/V=1.11	V_6Si_5/VN=0.86 V_6Si_5/VN=0.23	2.91 2.98

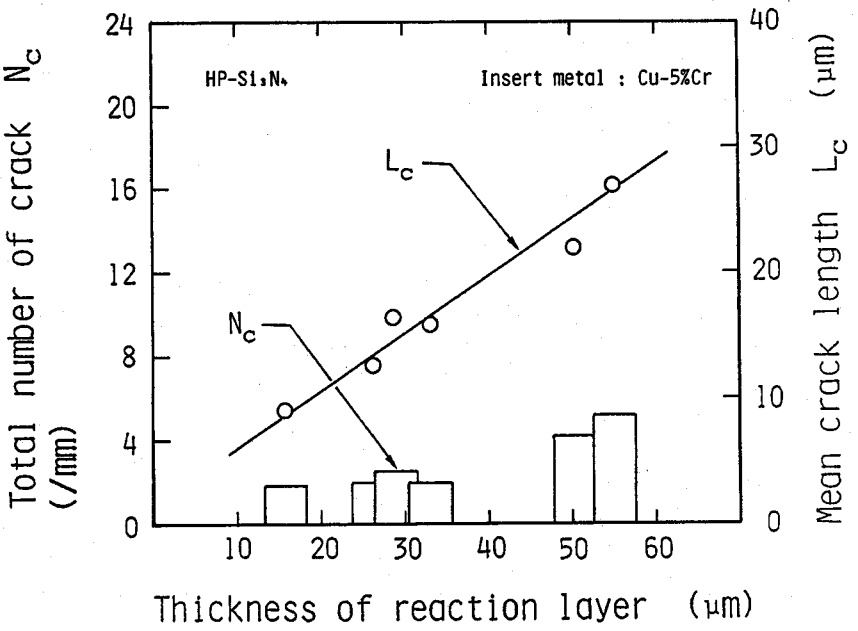


Fig.8.31 Effect of the reaction layer thickness on the total number of crack and mean crack length in the reaction layer of (HP-Si_3N_4)-Mo joints bonded using Cu-5%Cr insert metal

ンサート金属を用いたＨＰ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$では、ほぼ反応層厚に等しい長さの縦割れは発生しているものの、その発生量はＰＬＳ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$に比べ非常に少なくなっている。Fig. 8.21 に示した縦割れの様相から判断すると、割れ部分にインサート金属の侵入が認められないことから、インサート層が凝固後発生したものであることがわかる。これらのことを踏まえると、縦割れの大きな要因として熱応力があげられる。反応層中のミクロな熱応力状態の詳細は明らかではないが、第４章に示したマクロな残留応力状態から推測すると、反応層には一般に接合界面に平行方向の引張応力が作用するものと考えられる。この熱応

力により冷却過程において比較的脆弱な反応層内に縦割れが発生したものと推察される。反応層厚を変化させた場合の反応層中のミクロな熱応力状態の解明は困難であるが、ＰＬＳ－Si_3N_4のように反応層厚が大きい範囲で反応層内に多孔質部分などの欠陥が存在する場合、これが応力集中源となり縦割れの発生を助長しているものと考えられる。一方、ＨＰ－Si_3N_4では熱応力はＰＬＳ－Si_3N_4の場合とほとんど変化しないと考えられるが、反応層内の多孔質部分が存在せず、反応層自体が緻密になることにより割れ感受性が低下したため、縦割れ発生が抑制されたものと推察される。

８．６．４　接合強さ低下に及ぼす反応層の影響

（１）界面反応

接合強さに大きな影響を及ぼす因子として、界面反応に伴う界面結合力の増加および接合界面における凹凸の形成による機械的結合力の増加が挙げられる。界面結合力が強い界面では、界面以外のSi_3N_4母材や反応層内などで一部破断すると考えられることから、反応層内に欠陥が発生しないような反応層厚範囲（ステージＩ）においてSi_3N_4側破断面に付着した反応層の量をＳＥＭにより測定した。Fig. 8.32 はそれぞれのインサート金属を用いた場合の破断面における反応層の付着割合と接合強さの関係を示したものである。いずれのインサート金属を用いた場合も反応層の付着割合が増加するとともに、接合強さがほぼ直線的に増加する傾向が認められる。また、界面結合力はＣｕ－３％Ｖインサート金属＞Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属＞Ｃｕ－１％Ｎｂインサート金属の順に小さく

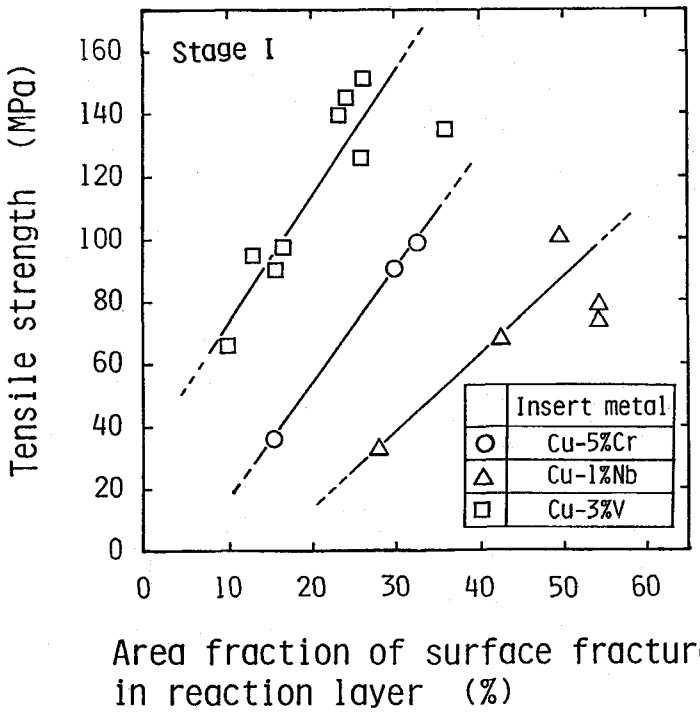


Fig.8.32 Effect of the area fraction of surface fractured in reaction layer on the tensile strength of Si_3N_4-Mo joints

なっていることがわかる。

一方、ステージＩにおける破断面、破断位置および破断前後の反応層の様相についてのより詳細な調査によると、接合界面の凹凸に起因した破断形態、すなわち、Si_3N_4 中に反応層が一部食い込んだ箇所で破断したような形態が観察された。そこで、ステージＩにおける接合界面の凹凸量と接合強さの関係を調査した。Fig. 8.33 はその結果を示したものである。ＨＰ－Si_3N_4 を用いた場合には、反応層厚が大きい範囲においても欠陥がほとんど発生しないことから、ステージＩの領域にあると考え、ＨＰ－Si_3N_4 を用いた場合の接合強さもあわせて図中に示す。いずれのインサート金属においても、接合界面の凹凸量が増加すると、接合強さも増加する傾向が認められる。Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属においては、接合強さは接合界面の凹凸量に大きく依存するが、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、接合界面がほぼフラットな状態においても、高い接合強さが得られていることがわかる。したがって、本接合においては機械的結合力の接合強さへの寄与はあまり大きくないといえる。

（２）反応層内の欠陥

反応層の過度の形成に伴って接合強さが低下する原因としては、反応層自体の脆弱化や反応層内の欠陥発生が挙げられる。反応層内の欠陥が接合強さに及ぼす影響について破壊力学的に検討した。接合体の破壊応力 σ_B と欠陥寸法ａの間には実験式として、

$$\sigma_B = K(\pi a)^{-n} \qquad (8.4)$$

ただし、Ｋおよびｎ（＞０）は定数

なる関係がある[202]。この式でｎ＝0.5 の場合には、線形破壊力学で考えられる式と同一

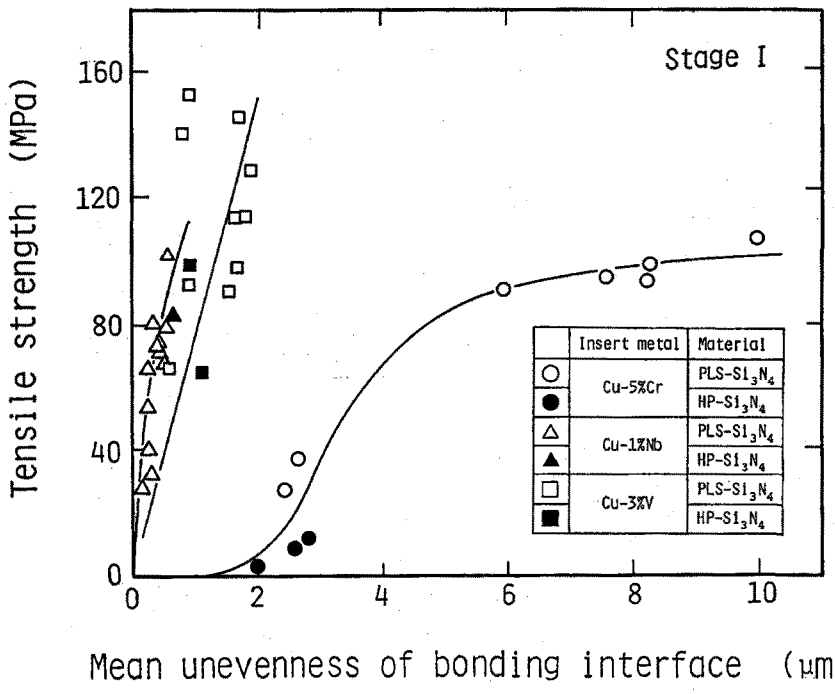


Fig.8.33 Relation between tensile strength and the unevenness of bonding interface

になる。

Fig. 8.34 はステージⅡにおける多孔質部分の最大長さと接合強さの関係を示したものである。aとして多孔質部分の最大長さ、σ_B として接合体の引張強さをとり整理した。いずれのインサート金属においても、aが増加するとσ_B は減少し、明らかに多孔質部分が接合強さの低下原因になっている。最大多孔質長さaがa_C = 8.4μm以上においては、σ_B とaはほぼ直線関係となり、（8．1）式に従っていることがわかる。また、この直線の傾きよりnを求めると、インサート金属の種類によらずn＝0.97となる。しかしながら、$a < a_C$ では、引張強さはほぼ一定の値となる傾向があり、多孔質部分が小さいときは、これが起点となるような破壊は生じにくくなるものと思われる。

一方、本研究の接合強さの測定においては、縦割れは外部応力の方向にほぼ平行に存在していることから、縦割れが接合強さに及ぼす影響を定量的に明らかにすることができなかった。縦割れの発生により、接合体中の熱応力は解放できるとも考えられるが、縦割れの発生が顕著な反応層厚が大きい場合には、接合強さは明らかに低下している。

以上のことから、反応層内の欠陥はいずれも反応層厚がかなり大きい場合の接合強さ低下の大きな原因となっているものといえる。

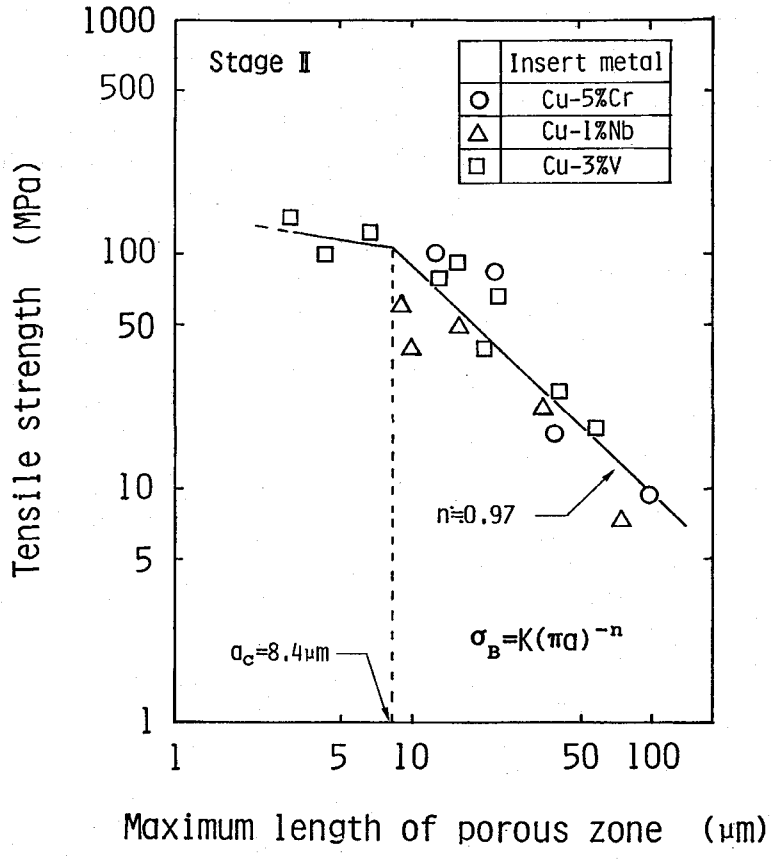


Fig.8.34 Relation between tensile strength and maximum length of porous zone

8．7　反応層制御による接合強さの改善原因に関する考察

8．7．1　Si_3N_4と金属の常温接合強さの支配要因

これまでの検討結果によると、Si_3N_4と金属の常温接合強さに大きな影響を与える要因として、残留応力（熱応力）および接合界面近傍の強さが挙げられる。接合強さは、反応層を制御することにより改善できることから、接合強さの変遷をこれらの要因と関連させて考察した。

接合体中の残留応力が大きい場合には、第6章でも述べたように、接合体中に割れを発生させるなど、接合継手特性に大きな影響を与える。本接合継手であるMo－Si_3N_4－Moの場合には、反応層厚を変化させても、インサート層厚を約 0.2～ 0.4μmに制御しており、残留応力解析を行なうと、このときのSi_3N_4中の最大主応力は約 100～140MPa程度である。したがって、反応層厚を変化させても接合体中のマクロな残留応力状態はほぼ一定と見なすことができるが、最大主応力はSi_3N_4の破壊応力の約 1/3程度であり、残留応力そのものは接合強さの低下原因となっているものと判断できる。

反応層厚を変化させたとき接合強さに重大な影響を及ぼす接合界面近傍の強さは、接合界面の結合力と反応層強さに分けて考えることができる。Fig. 8.35 に模式的に示すように反応層厚が薄い初期段階では、Si_3N_4とインサート金属は十分反応しておらず、反応層と母材の界面はフラットで実質的な反応接合面積は小さく、機械的な結合力も弱いため、接合界面の結合力は低いものと予想される。反応の進行に伴いSi_3N_4母材と反応層の界面に凹凸が形成されると、実質的な反応接合面積も増加し、二次的効果としてアンカー効果による機械的な結合力も大きくなり、接合界面の結合力の増加により接合強さが上昇するものと考えられる。さらに反応が進み、反応層が厚くなって界面の凹凸が激しくなると、反応層自身が脆弱になるのみならず、反応層内に多孔質部分などの欠陥の発生や、大きな縦割れなど欠陥サイズの増加が認められ、反応層強さが低下するため接合強さは逆に急激に低下するものと考えられる。

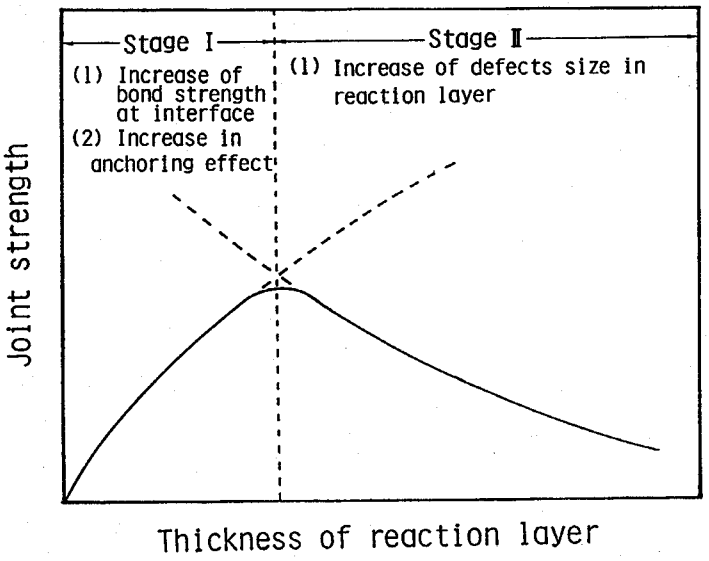


Fig.8.35 Schematic diagram of factors affecting the tensile strength of Si_3N_4-Mo joints

接合界面の結合力は界面の化学的結合力と機械的結合力の和と考えることができる。本研究の結果によると、界面の結合力はCu－3％Vインサート金属＞Cu－5％Crインサート金属＞Cu－1％Nbインサート金属の順に小さくなっている。Cu－5％Crインサート金属では、アンカー効果による機械的結合力は比較的大きいと考えられ

るが、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、あまり大きいとはいえない。このことから、界面の結合力に及ぼす機械的結合力の寄与は二次的なものであり、界面の結合力は主に界面の化学的結合力に依存しているものと考えられる。したがって、反応層が薄い場合のインサート金属による接合強さの差は、界面の化学的結合力の差によるものと推察できる。化学的結合力は反応層の種類、界面反応および界面における整合性などにより変化するものと考えられるが、その詳細は今後の検討課題としたい。また、インサート金属による最高接合強さを示す反応層厚（最適反応層厚）の差は反応層内の欠陥発生挙動に密接に依存していると推察されるが、その詳細も不明であり今後の検討課題といえる。

８．７．２　Si_3N_4と金属の高温接合強さに対する支配要因の寄与

高温引張強さの変遷より、高温における接合強さを支配する要因として残留応力（熱応力）、接合界面部強さ、材質劣化および応力緩和層の強さを挙げ、高温接合強さに対する個々の因子の寄与について考察した。Fig. 8.36 はその結果を模式的に表したものである。接合操作によるSi_3N_4の材質劣化は若干生じるものと考えられるものの、Si_3N_4は超耐熱材料であることから、引張試験温度の上昇に伴う材質劣化に起因する母材強さの低下はほとんどないものと考えられる。また、接合層中に形成する応力緩和層の強さはインサート金属の主成分であるＣｕの特性に依存し、常温から 873Ｋの間では接合強さに対する寄与はあまり変化しないものと考えられる。接合部中には反応層が形成し、これによってSi_3N_4と金属の接合がなされているため、接合界面部が形成することは接合強さに大きな影響を及ぼしていることが容易に予想される。界面部が形成することにより、

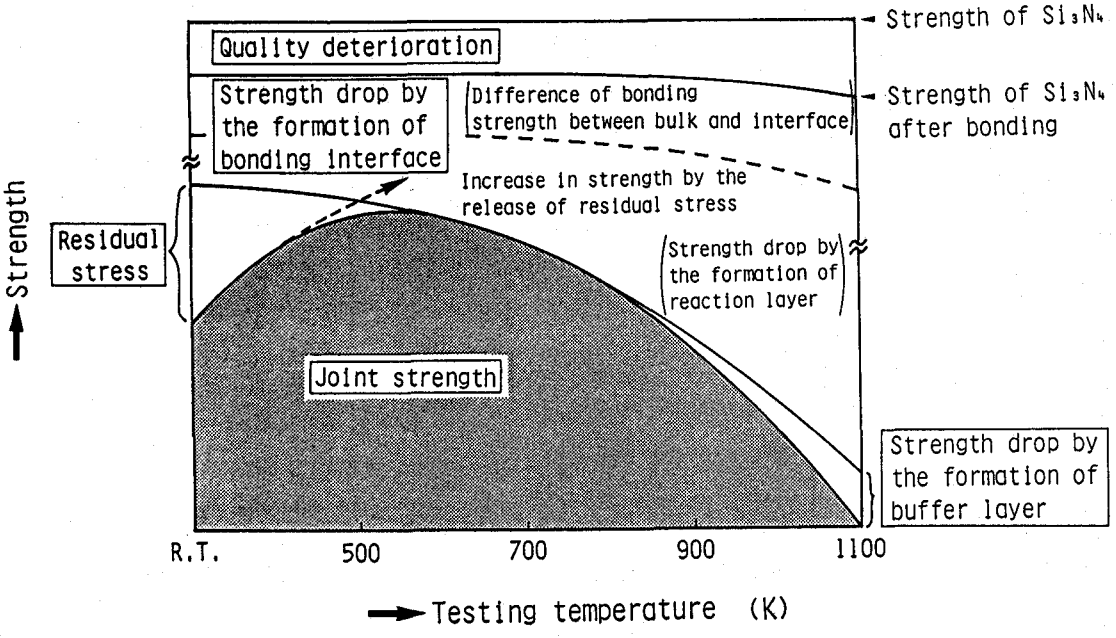


Fig.8.36 Schematic diagram of factors affecting the tensile strength at elevated temperature

Si_3N_4 あるいは金属バルク中の同物質原子間の結合力と接合界面における異物質原子間の結合力の差および反応層自身の強さなどに起因した接合強さの低下が考えられる。これらのうち、接合材バルク中の結合力と接合界面の結合力の差は、接合界面がSi_3N_4と活性金属の窒化物を主成分とした反応層の界面であることから、引張試験温度が上昇してもあまり変化しないものと考えられる。一方、反応層自身の強さは破断形態などから判断すると、引張試験温度の上昇に伴い、大きく低下するものと考えられる。したがって、界面部形成による接合強さの低下は引張試験温度の上昇に伴い大きくなるものといえる。これらのことから、Si_3N_4と金属の接合継手において、常温から 473Kにかけて接合強さが上昇するのは接合継手に発生した残留応力の解放によるものと考えられ、 473K以上の温度域では界面部形成による強さの低下が残留応力の解放分を上回るため接合強さが低下したものであると推察される。

8．8　結言

本章では、Si_3N_4と金属の接合強さ（引張強さ）に及ぼす反応層の影響について調査するとともに、接合強さの支配要因について検討を行なった。以下に、得られた結果を要約する。

（1）Cu－5％Crインサート金属を用いて反応層厚を変化させたSi_3N_4とMo接合継手の接合強さを測定した結果、常温および 473Kでの接合強さはいずれも反応層厚が10～40μmの間では反応層厚の増加に伴い急激に上昇し、約40μmで最大となり、それぞれ約 100および125MPaを示した。反応層厚がさらに厚くなり、約50μm以上になると接合強さは急減した。また、いずれの反応層厚においても 473Kでの接合強さは常温よりも 30MPa程度高い値を示した。

（2）Cu－1％NbおよびCu－3％Vインサート金属を用いた場合、反応層厚がそれぞれ約 1.5および 3.5μmまでは、反応層厚の増加に伴い接合強さは急激に上昇し、最大で約90および140MPaを示した。反応層厚がさらに厚くなると、いずれの場合も接合強さは低下した。

（3）Cu－5％Crインサート金属を用いて反応層厚が約40μmのSi_3N_4とMoの接合継手について高温接合強さを測定した。接合強さは常温から 473Kまでは上昇し、最大で約125MPaを示した。これ以上の温度では、接合強さは低下するが、 873Kにおいても約 60MPaの値が得られた。

（4）反応層厚を変化させた場合の破断形態について調査したところ、いずれのインサート金属においても共通した特徴が認められた。すなわち、反応層厚が薄い場合には、破断はSi_3N_4と反応層の界面近傍で生じ、反応層厚が増加すると、破断はSi_3N_4母材と反応層を微細に含む破断形態に移行した。さらに反応層厚が増加すると、破断位置はほとんど反応層内となり、破断面も非常に脆弱で、多孔質な破断様相を呈した。

（5）Cu－5％Crインサート金属を用いた場合の高温引張試験における破断形態について調査した。常温では破断位置の多くは反応層中であるが、 473KではSi_3N_4の付着が多くなっており、ほとんどSi_3N_4と反応層の界面で破断した。さらに温度の高い 673Kでは、破断面はややフラットでへき開破断のような組織となり、再び反応層中で破

断するようになった。 873Kでは破断位置は 673Kの場合と変化しないが、破断面はより細かなへき開破断状の組織を呈した。

（6）反応層厚を変化させたときの反応層の様相を調査したところ、いずれのインサート金属を用いた場合にも反応層組織の変遷はよく類似していた。反応層厚が薄いときは反応層内にはほとんど欠陥は認められないが、Si_3N_4 と反応層の界面はほぼフラットであった。反応層厚が増加すると、反応層組織はほとんど変化しないが、界面に凹凸が生じていた。さらに反応層厚が増加すると、界面の凹凸は激しくなり、界面付近には多孔質部分が形成された。さらに、反応層内には大きな縦割れも認められた。

（7）PLS－Si_3N_4 およびHP－Si_3N_4 による反応層内の多孔質部分の発生現象を調査した結果、反応層内の多孔質部分の発生は、Si_3N_4 母材内のボイドおよび Si_3N_4 とインサート金属の界面反応による体積減少が大きな要因となっているものと考えられた。

（8）反応層厚が小さいステージⅠにおいては、破断面における反応層の付着割合が増加するとともに、接合強さがほぼ直線的に増加する傾向が認められ、界面結合力はCu－3％Vインサート金属＞Cu－5％Crインサート金属＞Cu－1％Nbインサート金属の順に小さくなっていた。また、接合界面の凹凸量の増加に伴い、接合強さも増加する傾向が認められた。Cu－5％Crインサート金属においては、接合強さは接合界面の凹凸量に大きく依存するが、Cu－1％NbおよびCu－3％Vインサート金属では、接合界面がほぼフラットな状態においても、大きい接合強さが得られた。一方、反応層厚が大きいステージⅡでは、反応層内の多孔質部分の寸法aと接合強さ σ_B は、aが 8.4μm以下の小さい場合を除いて、$\sigma_B = K(\pi a)^{-0.97}$ ［ただし、Kは定数］なる関係により整理でき、欠陥の発生は明らかに接合強さの低下原因であることがわかった。

（9）ステージⅠの初期段階では、Si_3N_4 とインサート金属は十分反応しておらず、反応層と母材の界面はフラットで実質的な反応接合面積は小さく、機械的な結合力も弱いため、接合強さが低いものと予想された。反応の進行に伴い Si_3N_4 母材と反応層の界面に凹凸が形成すると、実質的な反応接合面積も増加し、二次的な効果としてアンカー効果による機械的な結合力も大きくなり、接合強さが上昇する。さらに反応が進みステージⅡになると、界面の凹凸は激しくなるが、反応層自身が脆弱になるのみならず、反応層内に多孔質部分などの欠陥の発生や、大きな縦割れなど欠陥サイズの増加が認められ、接合強さは逆に急激に低下するものと考えられた。

（10）Si_3N_4 と金属の接合継手において、常温から 473Kにかけて接合強さが上昇するのは接合継手に発生した残留応力の解放によるものと考えられ、 473K以上の温度域では界面部形成による強さの低下が残留応力の解放分を上回るため接合強さが低下したものであると推察された。

第９章　結論

本研究では、窒化物系ファインセラミックスとしてSi_3N_4を対象とし、活性金属法とソフトメタル法の概念を複合・拡張することにより、金属との良好な接合継手特性を得ることが可能な高性能な接合技術として、接合部に*in situ*で熱応力緩和層を形成させることを特徴とした「弱活性金属法」を開発した。本研究は主にこの接合方法によるSi_3N_4と金属の接合現象および接合機構の解明ならびに接合継手特性の調査を目的として検討したものである。まず、接合継手の残留応力状態に対して数値計算による解析を行ない、残留応力に及ぼす諸要因の影響について検討した。これらの結果も考慮し、Si_3N_4と金属接合用インサート金属として、Ⅳａ、ⅤａおよびⅥａ族元素を含むＣｕ二元合金を選定し、Si_3N_4と金属の接合性について基礎的に検討した。また、本接合法によるSi_3N_4と金属の接合現象の解明を通じて、接合機構について考察した。さらに、接合強さに及ぼす反応層の影響を調査し、接合強さの支配要因についても検討した。

本研究で得られた結果は、各章ごとに要約しているが、ここでは主たる知見を以下に総括する。

第１章は、緒論であり、研究背景とその問題点および本研究の必要性、目的について述べた。

第２章においては、ファインセラミックスと金属の接合に関する研究の変遷および最近の動向を調査するとともに、研究の現状を接合現象および接合機構、接合継手特性、接合部の力学的評価の３つの観点より取りまとめ、接合における種々の問題点を数多くの報告をもとに論考した。

第３章では、Si_3N_4と金属接合継手の残留応力状態を有限要素法を用いた熱弾塑性解析により検討し、残留応力に及ぼす諸要因の影響について調査した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

（1）Si_3N_4と金属をインサート層を介して接合した場合、Si_3N_4中の試料側面でかつ接合界面近傍のかなり局所的な位置で大きな残留応力が発生しており、その他の位置においてはほとんど問題にならない程度であった。

（2）被接合材を変化させSi_3N_4と接合した場合、Si_3N_4中の最大主応力はＣｒ－Ｍｏ鋼＞Ｎｂ＞Ｔａ＞Ｍｏ＞Ｗ＞Si_3N_4の順に低下し、被接合材とSi_3N_4との熱膨張係数差が大きくなるに伴い最大主応力は増加する傾向が認められた。

（3）Si_3N_4とＣｒ－Ｍｏ鋼の接合継手においては試料径にかかわらず、インサート層厚の増加に伴い約１㎜程度の厚さまでは残留応力の緩和傾向が認められ、Si_3N_4中の最大主応力は低減した。しかし、試料径が増加するに伴い残留応力が上昇することおよびインサート層厚がかなり大きくなると残留応力は逆に上昇することを考慮すると、大径の試料においては、インサート層による残留応力緩和効果には限界があることも明らかとなった。

（4）大径のSi_3N_4とCr－Mo鋼の接合継手を対象とし、Si_3N_4中の最大主応力に及ぼす試料径および中間層として低熱膨張金属層厚の影響について調査した。その結果、いずれの試料径においても低熱膨張金属層の厚さを大きくすると、Si_3N_4中の最大主応力は低下した。また、試料径が大きくなるとSi_3N_4中の最大主応力はかなり増加するが、低熱膨張金属層の厚さを大きな範囲にまで増加させると最大主応力はかなり低いレベルにまで低減した。

第4章では、接合部に*in situ*で熱応力緩和層を形成させることが期待できるⅣa、ⅤaおよびⅥa族元素を少量含むCu基インサート金属によるSi_3N_4と金属の接合性について基礎的な検討を行なった。得られた結果を要約すると以下のようになる。

（1）Cu－Cr、Cu－Nb、Cu－V、Cu－TiおよびCu－Zr二元合金をインサート金属に用いて、Si_3N_4とWの接合強さに及ぼす各合金元素濃度の影響について調査したところ、インサート金属組成がCu－5%Cr、Cu－1%Nb、Cu－3%V、Cu－5%TiおよびCu－10%Zr（いずれもmass%）の場合に良好な接合性を示した。

（2）これらのCu基インサート金属を用いて、接合欠陥として危惧されるボイドについて検討したところ、Cu－3%Vインサート金属を除き他のインサート金属ではボイドの発生が認められる接合条件範囲があり、ボイドの発生は高温長時間側の接合条件において顕著となった。また、発生したボイドの微視的様相は、いずれもよく類似しており、インサート金属が流れ去ったような様相を呈していた。これらのボイドは接合時におけるインサート金属の流出あるいは蒸発に伴うろう切れにより発生したことが推察された。

（3）Cu－5%Cr、Cu－1%Nb、Cu－3%Vインサート金属を用いた場合、いずれも1523～1573K× 1.8ksの接合条件で最大接合強さ（せん断強さ）が得られ、その値は 140～150MPaでほぼ同一レベルであった。Cu－5%TiおよびCu－10%Zrインサート金属を用いた場合には、ボイドがわずかながら発生するが、それぞれ1373K× 1.8ksおよび1423K× 1.8ksの接合条件で最大接合強さ（せん断強さ）約180MPaが得られた。

（4）Si_3N_4とWの接合部の破断面は、いずれのインサート金属においてもセラミックス破断部、界面破断部およびインサート層内破断部からなり、インサート金属により量的な差は若干あるが、破断面の大部分は界面破断部となっていた。

第5章では、Si_3N_4と金属の接合現象を組織学的に検討するとともに、接合部における反応生成物について調査した。また、接合界面を直接観察した結果をもとに、接合界面構造について検討した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

（1）Cu－5%Cr、Cu－1%Nb、Cu－3%V、Cu－5%TiおよびCu－10%Zrのいずれのインサート金属においても、Si_3N_4とWの接合部は組織的に2つの領域に分割できた。Wに接した領域Ⅰは、インサート金属により組織は若干異なるが、Cu富化層であり、Si_3N_4界面に密着した幅の狭い領域Ⅱは、Cr、Nb、V、TiあるいはZrの富化した反応層である。

（2）反応層中の生成物として、それぞれのインサート金属によりCr_2N、CrNと$CrSi_2$、NbNとNb_3Si、VNとV_6Si_5、TiNとTi_5Si_3および

ＺｒＮとＺｒ$_5$Ｓｉ$_3$が同定された。
（3）Ｘ線回折結果によると、領域Ⅱ（反応層）中ではＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒの窒化物と珪化物が存在していた。珪化物はＳｉ$_3$Ｎ$_4$界面に近い部分でその存在が確認されるのに対して、窒化物は反応層全域にわたって存在し、反応層の主たる生成物は窒化物であることがわかった。領域Ｉでは、いずれもＣｕの一次固溶体のみが確認された。
（4）反応層中の生成物に対する熱力学的検討の結果、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と溶融インサート金属中のＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒが反応して、それぞれＣｒ$_2$ＮとＣｒＳｉ$_2$、ＮｂＮとＮｂ$_3$Ｓｉ、ＶＮとＶ$_6$Ｓｉ$_5$、ＴｉＮとＴｉ$_5$Ｓｉ$_3$あるいはＺｒＮとＺｒ$_5$Ｓｉ$_3$を生成する反応の自由エネルギー変化はいずれも負となった。このことから、いずれのインサート金属においても、溶融インサート金属とＳｉ$_3$Ｎ$_4$の界面反応により、窒化物と珪化物を生成し得ることが推察された。
（5）ＨＶＥＭによるＳｉ$_3$Ｎ$_4$－Ｃｒ$_2$Ｎ（反応層）界面の直接観察および結晶解析により、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$（$\bar{2}$１１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（$\bar{2}$０１）、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$（$\bar{1}$１１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（$\bar{1}$０１）およびＳｉ$_3$Ｎ$_4$（$\bar{2}$２１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（$\bar{2}\bar{1}$２）なる平行方位関係が存在していた。また、試料表面に対して界面が垂直であると仮定すると、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$（７１１）とＣｒ$_2$Ｎ（２０３）が界面の面指数になることがわかった。一方、Ｃｕ－Ｃｒ$_2$Ｎ（反応層）界面の場合は、Ｃｕ（０$\bar{1}$１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（００１）、Ｃｕ（０１１）//Ｃｒ$_2$Ｎ（$\bar{1}$２０）およびＣｕ（１００）//Ｃｒ$_2$Ｎ（１００）であり、それぞれの物質の界面はＣｕが（$\bar{2}$３３）、Ｃｒ$_2$Ｎが（$\bar{1}$１０）であった。
（6）Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$－Ｃｒ$_2$ＮおよびＣｕ－Ｃｒ$_2$Ｎ両界面における格子マッチング状態および接合界面構造について調査した結果、いずれの界面も整合性は比較的良好な状態であると推察された。

第６章では、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と金属の接合において、接合部に*in situ*で形成するＣｕ富化層による熱応力緩衝効果について数値計算による残留応力解析結果を考慮して検討した。得られた結果を要約すると以下のようになる。
（1）Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$とSCM435を接合したところ、Ｃｕ富化層厚を薄くするとＳｉ$_3$Ｎ$_4$中に熱応力に起因すると考えられる割れ発生が認められた。割れ発生限界のＣｕ富化層厚はそれぞれＣｕ－５％ＣｒおよびＣｕ－１％Ｎｂインサート金属では約 0.2mm、Ｃｕ－３％Ｖインサート金属では約 0.3mmであるが、Ｃｕ－５％Ｔｉインサート金属では約 0.5mm、Ｃｕ－10％Ｚｒインサート金属では約 0.8mmであった。また、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた場合、直径が10および13mmの接合体ではＣｕ富化層厚をそれぞれ約 0.2および 0.4mm以上確保すると、割れ発生が防止できるが、直径が15mm以上の接合体ではＣｕ富化層を増加させても割れ発生は防止できなかった。
（2）残留応力解析結果によると、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$中の最大主応力はＣｕ富化層の平均硬さが高くなると増加した。割れ発生限界のＣｕ富化層厚を有する接合体のＳｉ$_3$Ｎ$_4$中での最大主応力は、いずれのインサート金属においても、約 350～400MPa程度でほとんど同じ値となっていた。また、Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて試料径およびＣｕ富化層厚を変化させてSCM435を接合した場合、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$中の割れ発生を防止できるのは、

Si_3N_4 中の最大主応力が約350MPa以下となる領域であり、割れ発生現象と残留応力解析結果がよく一致することが確認された。

（3）接合部に形成する軟らかいＣｕ富化層はSi_3N_4 中の残留応力を低減させる効果があり、Ｃｕ富化層の平均硬さが低いほどSi_3N_4 中の残留応力緩和能も大きいことがわかった。しかし、大径の接合体ではＣｕ富化層厚の増加によっても割れ発生が防止できないことを考慮すると、各インサート金属の種類により程度の差はあるが、Ｃｕ富化層の残留応力緩衝効果には限界があることも明らかとなった。

第７章では、Si_3N_4 と金属接合部における反応層形成現象を速度論的に取扱うとともに、Ｃｕ富化層の形成現象についても調査し、Si_3N_4 と金属の接合機構について考察した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

（1）反応層の形成現象を調査したところ、いずれのインサート金属においても接合温度および保持時間の増加に伴い反応層厚は増加した。しかし、高温長時間側では反応層成長速度はしだいに遅くなり、ついには停止することがわかった。

（2）反応層近傍の元素分布状態を調査した結果、反応層中ではＣｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒはSi_3N_4 界面に向かい減少する傾向があるが、Ｎはほぼ一定となっていた。また、Ｓｉは反応層中にあまり存在せず、かなりＣｕ富化層中に流入していた。

（3）反応層成長現象に対して放物線則、Johnson-Mehl型およびAustin-Rickett型の速度式の適合性を調査した。いずれのインサート金属においても、反応層成長の初期段階ではほぼ放物線則が成立するが、反応層の成長に伴い放物線則がしだいに成立しなくなる。これに対して、拡散する元素の枯渇現象を考慮した速度式のうち、$n=1/2$ のJohnson-Mehl型の速度式は反応層成長現象に最もよく適合していることが明らかとなった。

（4）反応層成長現象が$n=1/2$ のJohnson-Mehl型の速度式に適合すると仮定したときの反応層成長の見かけの活性化エネルギーはＣｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属では、それぞれ 460、 553および 332kJ/molであった。また、Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－10％Ｚｒインサート金属ではそれぞれ 281および 395kJ/molであった。

（5）Si_3N_4 側への反応層の成長は、反応層中を拡散してきた活性金属とSi_3N_4 の固相反応により成長し、インサート層側への成長は、Si_3N_4 界面での反応により生成したＮが反応層中を拡散し、溶融インサート金属中の活性金属と反応することにより成長するものと推察された。また、これらの反応層成長は、それぞれの反応層中の活性金属の拡散により律速されているものと予想された。

（6）接合過程における各時点より冷却したときの接合部の組織を調査した。Ｃｕ－５％Ｃｒ、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合には、Ｃｕ富化層中には粒状のＣｒ、ＮｂあるいはＶの晶出物が認められ、反応層の成長に伴いこれらの物質は見られなくなった。Ｃｕ－５％ＴｉおよびＣｕ－１０％Ｚｒインサート金属を用いた場合には、Ｃｕ富化層中にＣｕの一次固溶体とβＴｉＣｕ$_4$ の共晶あるいはＣｕの一次固溶体とＺｒＣｕ$_5$ あるいはＺｒＣｕ$_4$ の共晶が存在し、これらの共晶は反応層の成長に伴い消滅した。したがって、Ｃｕ富化層は反応層の成長に伴い溶融インサート金属中から

Ｃｒ、Ｎｂ、Ｖ、ＴｉあるいはＺｒが減少して、相対的にＣｕが濃縮したことにより形成されたものと考えられた。

第８章では、Si_3N_4と金属の接合強さ（引張強さ）に及ぼす反応層の影響について調査するとともに、接合強さの支配要因について検討を行なった。以下に、得られた結果を要約する。

（1）Ｃｕ－５％ＣｒインサートＭｏを接合したところ、常温および 473Ｋでの接合強さはいずれも反応層厚が10～40μmの間では反応層厚の増加に伴い急激に上昇し、約40μmで最大となり、それぞれ約 100および125MPaを示した。反応層厚がさらに厚くなり、約50μm以上になると接合強さは急減した。また、いずれの反応層厚においても 473Ｋでの接合強さは常温よりも 30MPa程度高い値を示した。一方、Ｃｕ－１％ＮｂおよびＣｕ－３％Ｖインサート金属を用いた場合、反応層厚がそれぞれ約 1.5および 3.5μmまでは、反応層厚の増加に伴い接合強さは急激に上昇し、最大で約90および140MPaを示した。反応層厚がさらに厚くなると、いずれの場合も接合強さは低下した。

（2）Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いて反応層厚が約40μmのSi_3N_4とＭｏの接合継手について高温接合強さを測定した。接合強さは常温から 473Ｋまでは上昇し、最大で約125MPaを示した。これ以上の温度では、接合強さは低下するが、 873Ｋにおいても約 60MPaの値が得られた。

（3）反応層厚を変化させた場合の破断形態は、反応層厚が薄い場合には、破断はSi_3N_4と反応層の界面近傍で生じ、反応層厚が増加すると、破断はSi_3N_4母材と反応層を微細に含む界面部破断に移行した。さらに反応層厚が増加すると、破断位置はほとんど反応層内となり、破断面も非常に脆弱で、多孔質な破断様相を呈した。

（4）Ｃｕ－５％Ｃｒインサート金属を用いた場合の高温引張試験における破断形態は、常温では破断位置の多くは反応層中であるが、 473ＫではSi_3N_4の付着が多くなり、ほとんどSi_3N_4と反応層の界面近傍で破断した。さらに温度の高い 673Ｋでは、破断面はややフラットでへき開破断のような組織となり、再び反応層中で破断するようになった。 873Ｋでは破断位置は 673Ｋの場合と変化しないが、破断面はより細かなへき開破断状の組織を呈した。

（5）反応層厚を変化させたときの反応層の様相は、いずれのインサート金属を用いた場合にも反応層組織の変遷はよく類似していた。反応層厚が薄いときは反応層内にはほとんど欠陥は認められないが、Si_3N_4と反応層の界面はほぼフラットであった。反応層厚が増加すると、反応層組織はほとんど変化しないが、界面に凹凸が生じていた。さらに反応層厚が増加すると、界面の凹凸は激しくなるが、反応層内には多孔質部分とともに大きな縦割れも認められた。また、Si_3N_4母材内のボイドおよびSi_3N_4とインサート金属の界面反応による体積減少が、反応層内の多孔質部分の発生の大きな要因となっているものと考えられた。

（6）反応層厚が薄いステージⅠでは、破断面上の反応層の付着割合および接合界面の凹凸量が増加するとともに接合強さは増加した。また、反応層厚が厚いステージⅡでは、反応層内の多孔質部分の寸法ａと接合強さσ_Bは$\sigma_B = K(\pi a)^{-0.97}$［ただし、Ｋは定

数］なる関係により整理でき、反応層内の欠陥発生は明らかに接合強さの低下原因であることがわかった。

（7）ステージⅠの初期段階では、Si_3N_4 とインサート金属は十分反応しておらず、反応層と母材の界面はフラットで実質的な反応接合面積は小さく、機械的な結合力も弱いため、接合強さが低いものと予想された。反応の進行に伴い Si_3N_4 母材と反応層の界面に凹凸が形成すると、実質的な反応接合面積も増加し、二次的な効果としてアンカー効果による機械的な結合力も大きくなり、接合強さが上昇する。さらに反応が進みステージⅡになると、界面の凹凸は激しくなるが、反応層自身が脆弱になるのみならず、反応層内に多孔質部分などの欠陥の発生や、大きな縦割れなど欠陥サイズの増加が認められ、接合強さは逆に急激に低下するものと考えられた。

（8）Si_3N_4 と金属の接合継手において、常温から 473K にかけて接合強さが上昇するのは接合継手に発生した残留応力の解放によるものと考えられ、 473K 以上の温度域では界面部形成による強さの低下が残留応力の解放分を上回るため接合強さが低下したものであると推察された。

第９章では以上の研究結果を総括した。

謝　辞

本研究は、大阪大学教授　中尾嘉邦博士の御指導と御教示のもとに遂行し得たものである。

本論文の作成にあたっては、大阪大学教授　西口公之博士、丸尾　大博士、豊田政男博士、小林紘二郎博士および大阪大学産業科学研究所教授　岡本　平博士より有益な御助言と御討論を賜った。

本研究を進めるにあたり、大阪大学助教授　西本和俊博士には、懇切な御指導と御討論を頂いた。

実験および数値解析の遂行にあたっては、大阪大学工学部生産加工工学科助手　篠崎賢二博士、同塚本光夫博士（現　㈱日本総合研究所）をはじめ、同学科の諸先生方より数々の御助言と御激励を頂いた。また、大阪大学工学部生産加工工学科中尾研究室の卒業生である中村壽志工学修士（現　新日本製鐵㈱）をはじめ、多くの卒業生ならびに在学生の方々および大石忠美研究員（新日本製鐵㈱）より多大な御支援、御協力を得た。

さらに、電子顕微鏡観察にあたり、大阪大学超高圧電子顕微鏡センターの関係各位に御協力を頂いた。

また、実験材料および実験装置については、㈱小松製作所、三菱重工業㈱、新日本製鐵㈱および大阪大学溶接研究所の関係各位から多大な御援助、御協力を頂いた。

本研究は、以上の方々をはじめ数多くの方々の御指導、御援助を得てなされたものであって、本論文を終えるにあたり、これらの方々に深甚の謝意を表する次第であります。

参考文献

1) 山本：“ファインセラミックスの現状と将来”，日本機械学会誌，第88巻 第 796号 (1985)， 260～ 226.
2) 奥田：“最近のセラミック機能材料”，機械の研究，第33巻 第４号 (1981)， 459～ 464.
3) 一ノ瀬，柘植：“機能性セラミック材料”，日本金属学会会報，第22巻 第３号 (1983)， 238～ 244.
4) 五十嵐：“高強度ジルコニア”，東芝レビュー，第39巻 第６号 (1984)， 492～ 495.
5) 上垣外：“最近の炭化物系，窒化物系耐熱材料”，高温学会誌，第３巻 第６号 (1977)， 202～ 211.
6) 上垣外，和田：“構造用セラミックスの現状”，機械の研究，第36巻 第５号 (1984)， 567～ 573.
7) 三友，服部：“セラミックス製ターボチャージャー”，セラミックス，21 No.10 (1986)， 904～ 908.
8) 高橋，杉浦，佐藤：“窒化アルミニウム基板”，東芝レビュー，第42巻 第11号 (1987)， 881～ 884.
9) 平尾：“構造用セラミックスの自動車部品への応用”，溶接技術，第35巻 第５号 (1987)，57～63.
10) 杉本：“セラミックスと金属の接合技術”，日本金属学会会報，第22巻 第１号 (1983)，３～７.
11) 荒田，大森：“セラミックスの接合”，溶接学会誌，第52巻 第８号 (1983)， 624～ 631.
12) 岩本：“セラミックスと金属の接合”，材料科学，Vol.22 No.4 (1986)， 185～ 191.
13) 高塩：“ファインセラミックスの接合技術”，工業材料，第32巻 第７号 (1984)， 33～63.
14) 鈴村，恩沢：“セラミックスと金属の複合化と接合技術 －現況と課題－”，日本機械学会誌，第89巻 第 811号 (1986)， 590～ 595.
15) 岡根：“セラミック材料の接合技術（１）”，機械の研究，第37巻 第１号 (1985)，15～18.
16) 駿河，浅井：“セラミックスの接合 第３回，第４回”，溶接技術，第36巻 第９号 (1988)， 124～ 129，第10号 (1988)， 114～ 119.
17) 菅沼，島田，岡本：“セラミックスの固相拡散接合”，工業材料，第31巻 第９号 (1983)，93～98.
18) 丸尾，宮本，井上，荒田：“セラミックスのレーザ溶接（第１報）”，溶接学会誌，第51巻 第２号 (1982)， 182～ 189.
19) 奈賀，岡本：“ろう付法によるセラミックスと金属の接合”，溶接技術，第37巻

第４号 (1989), 82～87.
20) 中橋, 白兼：“セラミックスと金属の接合 Ⅲ. ろう付け”, 日本複合材料学会誌, 第12巻 第５号 (1986), 223～ 232.
21) C.R.Weymueller : "Braze Ceramics to Themselves and to Metals", Welding Design & Fabrication, Vol.60 No.8 (1987), 45-48.
22) 江畑, 玉利, 木下, 速水：“窒化ケイ素セラミックスのメタライズ法”, 窯業協会誌, 第92巻 第５号 (1984), 294～ 295.
23) 佐谷野, 田中, 池田：“窒化ケイ素セラミックスのメタライジング”, 窯業協会誌, 第94巻 第１号 (1986), 108～ 110.
24) L.Reed and R.C.McRae : "Evaporated Metallizing on Ceramics", Am.Ceram.Soc. Bull., Vol.44 No.1 (1965), 12-13.
25) H.Mizuhara and K.Mally : "Ceramics-to-Metal Joint with Active Brazing Filler Metal", Welding J., Vol.64 No.10 (1985), 27-32.
26) M.G.Nicholas : "Active Metal Brazing", Br.Ceram.Trans.J., 85 (1986), 144-146.
27) 河野, 山田, 横井：“Ａｌ－ＳｉクラッドＡｌインサート材によるセラミックスと金属の接合”, 日本金属学会誌, 第49巻 第10号 (1985), 876～ 883.
28) 野城, 大石, 荻野：“溶融純金属による固体酸化物の濡れ性”, 日本金属学会誌, 第52巻 第１号 (1988), 72～78.
29) J.A.Champion, B.J.Keene and S.Allen : "Wetting of Refractory Materials by Molten Metallides", J.Mater.Sci., 8 (1973), 423-426.
30) 長, 沖：“アルミナ系セラミックスとアルミニウム間の濡れ性”, 日本金属学会誌, 第51巻 第12号 (1987), 1209～1213.
31) J.G.Duh, W.S.Chien and B.S.Chiou : "Wettability in ZrO_2-Ni and ZrO_2-Cu Bonding", J.Mater.Sci.Letter, 8 (1989), 405-408.
32) 吉見, 中江, 藤井：“溶融ＡｌのＭｇＯ表面でのぬれ”, 日本金属学会誌, 第52巻 第12号 (1988), 1179～1186.
33) M.Trontelj and D.Kolar : "Wetting of Aluminum Nitride by Nickel Alloys", J.Am.Ceram.Soc., Vol.61 No.5-6 (1978), 204-207.
34) 野城, 荻野：“溶融純金属によるＳｉＣの濡れ性”, 日本金属学会誌, 第52巻 第８号 (1988), 786～ 791.
35) T.Choh and T.Oki : "Wettability of SiC to Aluminium and Aluminium Alloys", Mater.Sci. and Techn., Vol.3 May (1987), 378-385.
36) T.J.Whalen and A.T.Anderson : "Wetting of SiC, Si_3N_4, and Carbon by Si and Binary Si Alloys", J.Am.Ceram.Soc., Vol.58 No.9-10 (1975), 396-399.
37) 菅沼, 島田, 岡本：“セラミックスの固相接合”, セラミックス, 18 No.2 (1983), 112～ 121.
38) 坂田, 本間, 小川, 渡辺, 新居：“中間層ウスタイトを用いたＦｅ／Al_2O_3 接合体”, 日本金属学会誌, 第46巻 第７号 (1985), 540～ 546.

39) 江畑，門田，坂田：“硫化銅を用いるセラミックスと金属との新しい接着方法について”，大工試季報，第16巻　第２号　(1965)，57～60.
40) 岡本，大森，久保，荒田：“酸化第一銅粉末を用いたアルミナの接合”，高温学会誌，第８巻　第６号　(1982)，　230～ 236.
41) C.Beraud, M.Courbiere, C.Esnouf, D.Juve and D.Treheux : "Study of Copper-Alumina Bonding", J.Mater.Sci., 24 (1989), 4545-4554.
42) F.Hatakeyama, K.Suganuma and T.Okamoto : "Solid-State Bonding of Alumina to Austenitic Stainless Steel", J.Mater.Sci., 21 (1986), 2455-2461.
43) S.Morozumi, M.Kikuchi and T.Nishino : "Bonding Mechanism between Alumina and Niobium", J.Mater.Sci., 16 (1981), 2137-2144.
44) 奈賀，岡本：“銅ろうによるアルミナと炭素鋼の接合”，溶接学会論文集，第３巻第４号　(1985)，　702～ 707.
45) 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，第４巻　第２号　(1986)，　321～ 325.
46) 恩沢，鈴村，高：“Ｔｉ－Ｚｒ基ろうを用いた超高純度アルミナとチタンのろう付性”，溶接学会論文集，第７巻　第１号　(1989)，　124～ 129.
47) S.L.Shinde, I.E.Reimanis and L.C.DeJonghe : "Evolution of the Nickel/Zirconia Interface", Ceram.Eng.Sci.Proc., 7 (1986), 1027-1031.
48) 鈴村，恩沢，荒田，大森，佐野：“セラミックスとアルミニウムの摩擦圧接”，高温学会誌，第13巻　第１号　(1987)，43～51.
49) N.Iwamoto, Y.Makino and T.Sera : "Joining of Zirconia using Platinum Film and Characterization of Its Interface", Trans.JWRI, Vol.15 No.2 (1986), 87-91.
50) 野城，武田，阪下，荻野：“酸素イオン導電性を利用した金属－ジルコニア接合”，鉄と鋼，第75年　第２号　(1989)，　259～ 266.
51) 新谷，黒川，長崎：“フィラーを用いないニッケルとマグネシアの常圧接合”，日本金属学会誌，第50巻　第８号　(1986)，　752～ 757.
52) 片岡，江畑，植月，小瀬：“銅板を介したマグネシアとニッケルの加熱接着機構”，大工試季報，第31巻　第４号　(1980)，　236～ 242.
53) 新谷，長崎：“鉄およびコバルト金属とマグネシアとの接合”，北海道大学工学部報告，第 138号　(1988)，63～68.
54) 成田，近田，石川：“Ｔｉ・ＮｉフィラーによるSi_3N_4セラミックスとステンレス鋼の接合”，日本金属学会秋期シンポジウム講演予稿，(1985)，　180～ 181.
55) 諸住，菊地，菅井：“モリブデンと窒化物との反応”，日本金属学会誌，第45巻第２号　(1981)，　184～ 189.
56) 中橋，白兼，竹田：“窒化物セラミックスと金属の接合法　活性金属法と直接メタライズ法による接合”，表面，Vol.24 No.10　(1986)，　595～ 604.
57) 奈賀，田中，岡本：“アモルファスＣｕ－Ｔｉ合金ろうによる窒化ケイ素の接合”，溶接学会論文集，第４巻　第３号　(1986)，　597～ 603.

58) M.Naka and I.Okamoto : "Wetting of Silicon Nitride by Copper-Titanium or Copper-Zirconium Alloys", Trans.JWRI, Vol.14 No.1 (1985), 29-34.
59) 山本，高島，成田，西田：“予備拡散法によるセラミックスと金属の接合”，日本金属学会秋期シンポジウム講演予稿，(1985)， 178～ 179.
60) 中橋，竹田，白兼：“Si_3N_4 分散被覆層の金属表面への直接形成”，日本金属学会秋期シンポジウム講演予稿，(1985)， 190～ 191.
61) 玉利，樋端：“窒化珪素と金属タンタルの反応”，大工試季報，第32巻 第２号 (1981)， 126～ 129.
62) 佐多，浦野：“絶縁性窒化物と高融点金属との接合”，窯業協会誌，第78巻 第２号 (1970)，27～35.
63) R.L.Mehan, M.R.Jackson, M.D.McConnell and N.Lewis : "The Solid-State Reaction of Silicon Nitride with an Ni-Base Alloy", J.Mater.Sci., 18 (1983), 508-514.
64) 黒川，紺谷，長崎：“Ｔｉ／ＳｉＣ系とＴｉ／Si_3N_4 系における高温反応挙動の比較”，日本金属学会秋期大会一般講演概要， 472 (1986).
65) 荒田，大森，佐野，鈴村，恩沢：“セラミックスと金属の接合における反応の役割”，溶接学会界面接合研究委員会資料，IJ－14－85 (1986).
66) Y.Arata, A.Ohmori and S.Sano : "Solid State Reaction Bonding of Non-Oxide Ceramics to Metals (Report I)", Trans.JWRI, Vol.14 No.2 (1985), 79-84.
67) 志智，有田，松長：“窒化ケイ素とＡｇ－Ｃｕ－Ｔｉ系活性金属との接合界面の解析”，日本セラミックス協会学術論文誌，第96巻 第９号 (1988)， 930～ 934.
68) K.Suganuma, T.Okamoto, Y.Miyamoto, M.Shimada and M.Koizumi : "Joining Si_3N_4 to Type 405 Steel with Soft Metal Interlayers", Mater.Sci. and Techn., Vol.2 (1986), 1156-1161.
69) 王，市野瀬，田中，石田：“銀ロウを用いた窒化ケイ素の接合”，生産研究，第40巻 第８号 (1988)， 378～ 380.
70) 王，石田，田中：“窒化ケイ素のＣｕ－Ｔｉロウ接合界面組織”，生産研究，第41巻 第６号 (1989)， 544～ 547.
71) 久保：“Ａｌ基合金ろうによる窒化ケイ素の接合に関する研究”，大阪大学修士論文，(1985年度)．
72) 幾原，小林，吉永：“反応焼結Si_3N_4 のＡｌによる接合”，窯業協会誌，第95巻 第９号 (1987)， 921～ 928.
73) 王，須賀，石田：“中間層を介した窒化ケイ素とニッケルの固相接合”，生産研究，第41巻 第６号 (1989)， 540～ 543.
74) 白兼，中橋，竹田：“Ｔｉ－Ａｇ－Ｃｕろうによる窒化物セラミックスと金属の接合”，耐熱金属材料第１２３委員会研究報告，Vol.26 No.4 (1985)， 303～ 311.
75) 中橋，白兼，竹田：“活性金属法による窒化物セラミックスと金属の接合機構”，日本金属学会誌，第53巻 第11号 (1989)，1153～1160.
76) 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)，60～67.
77) 岡村，宮崎，松阪，志田，浦，奥尾：“ＳｉＣセラミックスと銅との接合及びその接合体の熱的特性”溶接学会論文集，第４巻 第２号 (1986)， 476～ 483.
78) 西野，浦井，岡本，奈賀：“Ｃｕ－Ｔｉ合金と常圧焼結炭化ケイ素の反応”，高温学会誌，第15巻 第６号 (1989)， 294～ 296.
79) 奈賀，田中，岡本：“アモルファスＴｉ基合金ろうによる炭化ケイ素の接合”，高温学会誌，第12巻 第２号 (1986)，81～89.
80) N.Iwamoto, Y.Makino and H.Miyata : "Joining of Silicon Carbide using Ni-ZrH_2 Powder Mixture", Trans.JWRI, Vol.15 No.1 (1986), 55-59.
81) N.Naka, T.Saito and I.Okamoto : "Bonding Behavior between Niobium and Reaction-Sintered SiC", Trans.JWRI, Vol.17 No.2 (1988), 347-351.
82) 堀口，菅沼，宮本，島田，小泉：“高温高圧下におけるモリブデン－炭化物系セラミックスの固相界面反応とその接合技術への応用”，材料，第35巻 第 388号 (1986)，35～40.
83) 岡村，坂本，松阪，志田，井関：“クロムメタライズ法によるＳｉＣセラミックスと金属との銀ろう付（第２報）”，溶接学会論文集，第６巻 第２号 (1988)， 233～ 238.
84) 高島，山本，成田：“炭化ケイ素セラミックス表面のＣｒ蒸気メタライジング”，日本セラミックス協会学術論文誌，第97巻 第１号 (1989)，38～42.
85) Y.Okajima and K.Miyazaki : "Solid-State Reaction between Manganese Thin Films and Silicon Carbide", Jpn.J.Appl.Physics, Vol.24 No.8 (1985), 949-943.
86) R.C.J.Schiepers, F.J.J.van Loo and G.de With : "Reaction between α-Silicon Carbide Ceramics and Nickel or Iron", J.Am.Ceram.Soc., Vol.71 No.6 (1988), C-284 - C-287.
87) S.Morozumi, M.Endo M.Kikuchi and K.Hamajima : "Bonding Mechanism between Silicon Carbide and Thin Foils of Reactive Metals", J.Mater.Sci., 20 (1985), 3979-3982.
88) 砥綿，山田：“炭化ケイ素繊維とＡｌ合金の反応”，日本金属学会誌，第47巻 第２号 (1983)， 159～ 165.
89) T.Yano, H.Suematsu and T.Iseki : "High-Resolution Electron Microscopy of a SiC/SiC Joint Brazed by a Ag-Cu-Ti Alloy", J.Mater.Sci., 23 (1988), 3362-3366.
90) 黒川，紺谷，長崎：“ＮｉおよびＮｉ基合金とＳｉＣの高温反応”，北海道大学工学部研究報告，第 137号 (1987)，93～ 100.
91) T.A.Chernyshova and A.V.Rebrov : "Interaction Kinetics of Boron Carbide and Silicon Carbide with Liquid Aluminium", J.Less-Common Metals, 117 (1986), 203-207.
92) M.G.Nicholas and R.M.Crispin : "The Role of Titanium in Active Metal and

Activated Brazing of Alumina", Fuegen Glas Keram.Met., (1985), 3-12.
93) 高塩：“Ｔｉ－Ｎｉ－Ａｇソルダーを使用した活性金属法によるアルミナセラミックとニッケルとの封着”，窯業協会誌，第84巻　第12号　(1976)，　594～ 599.
94) 高塩：“ＣａＯ－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$－ＭｇＯ－Ｂ$_2$Ｏ$_3$系結晶質ソルダーによるサファイアとＮｂ及びＴａ金属との封着”，窯業協会誌，第91巻　第５号　(1983)，　206～ 214.
95) 深谷，平井，広江：“Ａｌ$_2$Ｏ$_3$と鋼の接合”，溶接冶金研究委員会資料，WM－1180－87　(1987).
96) R.E.Tressler, T.L.Moore and R.L.Crane : "Reactivity and Interface Characteristics of Titanium-Alumina Composites", J.Mater.Sci., 8 (1973), 151-161.
97) R.E.Tressler and T.L.Moore : "Mechanical Property and Interface Reaction Studies of Titanium-Alumina Composites", Metals Eng.Quarterly, (1971), 16-22.
98) A.Gukelberger and S.Steeb : "Diffusion Weldings within the Zr-Al-O Ternary System at Temperatures between 1000℃ and 1300℃ Part II. Zr-Al_2O_3 Couple", Z.Metallkde, Bd.69 H.6 (1978), 385-393.
99) 高島，山本，成田：“窒化ケイ素セラミックスとＮｉの反応”，日本セラミック協会学術論文誌，第98巻　第１号　(1990)，36～42.
100) R.L.Mehan and R.B.Bolon : "Interaction Between Silicon Carbide and a Nickel-Based Superalloy at Elevated Temperatures", J.Mater.Sci., 14 (1979), 2471-2481.
101) M.R.Jackson, R.L.Mehan, A.M.Davis and E.L.Hall : "Solid State SiC/Ni Alloy Reaction", Metall.Trans., 14A (1983), 355-364.
102) W.J.Whatley, F.E.Wawner : "Kinetics of the Reaction between SiC(SCS-6) Filaments and Ti(6Al-4V) Matrix", J.Mater.Sci.Letter, 4 (1985), 173-175.
103) 諸住，菊地，菅井，林：“モリブデンと炭素および炭化物との反応”，日本金属学会誌，第44巻　第12号　(1980)，1404～1413.
104) 岡村，坂本，志田，井関：“クロムメタライズ法によるＳｉＣセラミックスと金属との銀ろう付（第１報）”，溶接学会論文集，第６巻　第２号　(1988)，　226～ 232.
105) C.J.Quinn and D.L.Kohlstedt : "Solid-State Reaction between Titanium Carbide and Titanium Metal", J.Am.Ceram.Soc., Vol.67 No.5 (1984), 305-310.
106) S.Morozumi, M.Kikuchi and T.Nishino : "Bonding Mechanism between Alumina and Niobium", J.Mater.Sci., 16 (1981), 2137-2144.
107) 王，須賀，石田：“アルミナ／ニオブ接合界面組織と高分解電顕観察と接合機構の考察”，日本金属学会誌，第53巻　第４号　(1989)，　429～ 438.
108) 王，森，石田：“セラミック・メタル接合界面原子構造の三次元高分解能電子顕微鏡解析”，生産研究，第41巻　第11号　(1989)，　833～ 836.

109) M.Florjancic, W.Mader, M.Rühle and M.Turwitt : "HREM and Diffraction Studies of an Al_2O_3/Nb Interface", J.de Physique, 46 (1985), C4 129-133.
110) W.Mader and M.Rühle : "Electron Microscopy Studies of Defects at Diffusion -Bonded Nb/Al_2O_3 Interfaces", Acta.Metall., Vol.37 No.3 (1989), 835-866.
111) G.Petzow, T.Suga, G.Elssner and M.Turwitt : "Nature and Structure of Metal -Ceramic Interfaces", Sintered Metal-Ceramic Composites, Edited by G.S.Upadhyaga, Elsevier Amsterdam (1984), 3-18.
112) C.A.M.Mulder and J.T.Klomp : "On the Interal Structure of Cu- and Pt-Sapphire Interfaces", J.de Physique, 46 (1985), C4 111-116.
113) 岡村，菊地，阿部：“Ｖ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$拡散接合における界面組織”，日本金属学会秋期大会一般講演概要，597 (1988).
114) 越後谷，田頭，須藤：“白金と立方晶ジルコニア接合体の界面組織と方位関係”，日本金属学会誌，第52巻 第12号 (1988)，1187～1191.
115) 小川，木村，本間：“高分解能電子顕微鏡によるＦｅ－Ｙ$_2$Ｏ$_3$系複合材料界面の格子像観察”，日本金属学会秋期大会一般講演概要，598 (1988).
116) T.Iseki, T.Kameda and T.Maruyama : "Interfacial Reactions between SiC and Aluminium during Joining", J.Mater.Sci., 19 (1984), 1692-1698.
117) M.E.Brito, H.Yokoyama, Y.Hirotsu and Y.Mutoh : "High Resolution and Analytical Electron Microscopy Study of Si_3N_4-Ni Bonded Interface", ISIJ International, Vol.29 No.3 (1989), 253-258.
118) 西口，高橋，高橋：“金属－セラミックス（ＳｉＯ$_2$－遷移金属）接合界面の結合機構について”，溶接学会界面接合研究委員会資料，IJ－28－88 (1988).
119) 山本，香山：“接合界面の電子論－アルミナ・遷移金属界面の電子構造－”，金属・セラミック接合の基礎，日本金属学会シンポジウム予稿 (1988)，３～６.
120) H.J.De Burin, A.F.Moodie and C.E.Warble : "Ceramic-Metal Reaction Welding", J.Mater.Sci., 7 (1972), 909-918.
121) J.T.Klomp : "Bonding of Metals to Ceramics and Glasses", Am.Ceram.Soc. Bull., Vol.51 No.9 (1972), 683-688.
122) R.V.Allen and W.E.Borbidge : "Solid State Metal-Ceramic Bonding of Platium to Alumina", J.Mater.Sci., 18 (1983), 2835-2843.
123) 成田，菅原，西田：“セラミックと金属の接合に関する研究－第１報－”，北海道大学工学部研究報告，第 110号 (1982)， 177～ 186.
124) M.Naka, M.Maeda and I.Okamoto : "Ultrasonic Brazing of Alumina to Copper using Zn-Al Filler", Trans.JWRI, Vol.18 No.1 (1989),75-79.
125) Y.Arata and A.Ohmori : "Studies on Solid State Reaction Bonding of Metal and Ceramic (Report I)", Trans.JWRI, Vol.13 No.1 (1984), 41-46.
126) 奈賀，広野，岡本：“Ａｌ－Ｃｕ合金ろうによるアルミナ同士の接合およびアルミナ／アルミニウム接合への適用”，溶接学会論文集，第５巻 第３号 (1987)，379～ 384.

127) 浜田，暮石，植田，圓城，池内：“アルミナセラミックスと炭素鋼との拡散接合”，溶接学会論文集，第３巻　第３号　(1985)，　483～ 490.
128) J.Lottgers : "Investigations into the Direct Brazing of Ceramics to Metal Joints in an Oxidizing Atmosphere or under Inert Shielding Gas", Welding Research Abroad, Vol.28 No.7 (1982), 19-23.
129) R.M.Crispin and M.G.Nicholas : "Ceramic-Metal Diffusion Bonding using Interlayers of Copper and Silver", Fuegen Keram.Glas Met., (1985), 212-222.
130) 土佐，吉原：“炭化チタンの表面析出現象を利用したアルミナとSUS321ステンレス鋼の固相接合”，表面科学，第８巻　第４号　(1987)，　254～ 260.
131) T.Yamane, Y.Minamino, K.Hirao and H.Ohnishi : "Bonding of Partially-Stabilized Zirconia and Nickel with Nickel Oxide Layer", J.Mater.Sci., 21 (1986), 4227-4232.
132) K.Suganuma, T.Okamoto, M.Koizumi and M.Shimada : "Solid-State Bonding of Partially Stabilized Zirconia to Steel with Titanium Interlayer", J.Mater.Sci.Letter, 5 (1986), 1099-1100.
133) J.P.Hammond, S.A.David and M.L.Santella : "Brazing Ceramic Oxides to Metals at Low Temperature", Welding J., Vol.67 No.10 (1988), 227s-232s.
134) 成田，三枝，石川：“酸化クロム処理による安定化ジルコニア・金属接合体の強度の向上”，日本金属学会誌，第54巻　第２号　(1990)，　244～ 245.
135) 新谷，末永，長崎：“ニッケルとマグネシアの直接接合”，日本金属学会誌，第51巻　第12号　(1987)，1189～1193.
136) 江畑，片岡，植月，小瀬：“銅板を用いたマグネシアとニッケルの接着”，大工試季報，第31巻　第４号　(1980)，　228～ 235.
137) 植月，江畑，小瀬，樋端，片岡：“炭酸銀を用いたセラミックスと金属との接着法”，大工試季報，第31巻　第３号　(1979)，　183～ 186.
138) 奈賀，田中，岡本：“アモルファスＣｕ－Ｔｉ合金ろうによる窒化ケイ素と各種金属，合金の接合”，高温学会誌，第11巻　第６号　(1985)，　218～ 225.
139) M.Naka, M.Kubo and I.Okamoto : "Brazing of Si_3N_4 to Metals with Al Filler (Report I) -Si_3N_4/Si_3N_4 and Si_3N_4/Ti or Nb Joints-", Trans.JWRI, Vol.18 No.1 (1989), 81-86.
140) 瀬戸，富田：“アルミ合金ろうによるセラミックスと金属の接合”，溶接学会全国大会講演概要，第39集　(1986)，　102～ 103.
141) 成田，熊取谷，黒川，長崎：“Ｆｅ－26Ｃｒ合金とＳｉ$_3$Ｎ$_4$セラミックス接合体の破断強度について”，日本金属学会春期大会一般講演概要，　388　(1985).
142) 鈴村，恩沢，荒田，大森，佐野：“セラミックスと金属の固体反応接合および摩擦圧接”，溶接学会界面接合研究委員会資料，IJ－15－85　(1986).
143) 田中，遠藤：“セラミックス／金属接合体における金属緩衝層の効果”，日本金属学会秋期大会一般講演概要，　461　(1986).

144) 白兼，竹田，中橋：“Si_3N_4－鉄鋼接合材の高温強さに及ぼす応力緩衝層の効果”，日本金属学会秋期シンポジウム講演予稿，(1985)， 200～ 201.
145) 白兼，竹田，中橋：“Si_3N_4－金属接合における応力緩衝層の効果Ⅱ”，日本金属学会春期大会一般講演概要， 174 (1986).
146) 白兼，竹田，中橋：“Si_3N_4－金属接合における応力緩衝層の効果Ⅲ”，日本金属学会秋期大会一般講演概要， 462 (1986).
147) 竹田，中橋，白兼：“窒化ケイ素に対する直接メタライズ層の接着強さ”，日本金属学会秋期シンポジウム講演予稿，(1985)， 188～ 189.
148) 山田，関口，岡本，北村，東：“Si_3N_4／Nimonic 接合体の強度に及ぼす接合条件の影響”，耐熱金属材料第１２３委員会研究報告，Vol.27 No.3 (1986)，69～76.
149) K.Suganuma, T.Okamoto, M.Koizumi and M.Shimada : "Joining of Silicon Nitride to Silicon Nitride and to Invar Alloy using an Aluminium Interlayer", J.Mater.Sci., 22 (1987), 1359-1364.
150) 真木，松長，小山田，南部：“セラミックス－金属接合体の熱応力解析”，日本金属学会秋期大会一般講演概要， 463 (1986).
151) 平尾，松長，真木：“摩擦圧接法による窒化珪素セラミックスとアルミニウムの接合”，日本金属学会秋期大会一般講演概要， 172 (1985).
152) T.Iseki, H.Matsuzaki and J.K.Boadi : "Brazing of Silicon Carbide to Stainless Steel", Am.Ceram.Soc.Bull., Vol.64 No.2 (1985), 322-324.
153) 矢野，高田，井関：“銀ろうとインサート金属を用いた常圧焼結ＳｉＣとステンレス鋼の接合”，窯業協会誌，第95巻 第３号 (1987)， 357～ 362.
154) 松岡：“セラミックス－アルミニウムの超音波接合とその特性”，塑性と加工（日本塑性加工学会誌），第28巻 第 322号 (1987)，1186～1191.
155) 新保，加藤，今井，吉川：“Ｔｉ／サーメットおよびＴｉ／ＴｉＣの変態固相接合”，材料，第36巻 第 410号 (1987)，1212～1218.
156) 速水：“ニューセラミックスの接合プロセスとその応用（Ｉ）－酸化物系ニューセラミックスの接合技術－”，溶接学会誌，第55巻 第８号 (1986)， 469～ 474.
157) 岡本，菅沼：“新しい固相接合技術（その３）熱応力の問題”，素形材，Vol.26 No.8 (1985)，33～41.
158) 菅沼，藤田，新原，岡本：“接合体の環境との両立性”，金属・セラミック接合の基礎，日本金属学会シンポジウム予稿 (1988)，15～18.
159) 渡辺，川崎，村橋：“Ｍｏ－ジルコニア系熱応力緩和型焼結傾斜機能材料の試作”，素材物性学雑誌，第１巻 第１号 (1988)，36～44.
160) K.Suganuma, T.Okamoto, M.Koizumi and M.Shimada : "Effects of Surface Damage on Strength of Silicon Nitride Bonded with Aluminum", Adv.Ceram.Mater., Vol.1 No.4 (1986), 356-360.
161) W.H.Sutton : G.E.Technical Information, R66SD4, (Feb. 1966).
162) 岡村，坂本，志田：“クロムメタライズ法によるＳｉＣセラミックスと金属との銀

ろう付（第３報）”，溶接学会論文集，第７巻　第１号　(1989)，130～ 136.
163) G.Elssner, T.Suga and M.Turwitt : "Fracture of Ceramic-to-Metal Interfaces", J.de Physique, 46 (1985), C4 597-612.
164) 諸住：“金属・セラミックス接合の物理”，日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要，(1989)，94～95.
165) 黒河，松藤，下村：“ほうろうと金属の密着機構”，日本金属学会会報，第24巻　第２号　(1985)，121～ 131.
166) 木村，川嶌：“接合体の熱応力の解析”，粉体および粉末冶金，第34巻　第８号　(1987)，325～ 330.
167) 木村：“接合体の熱応力の解析（Ⅱ）”，粉体および粉末冶金，第34巻　第９号　(1987)，152～ 155.
168) 木村，川嶌：“接合体の熱応力の解析（Ⅲ）”，粉体および粉末冶金，第36巻　第１号　(1989)，１～６.
169) 土佐，吉原，武井，新居：“SUS304，SUS321ステンレス鋼表面に蒸着したＴｉＣ膜の密着性”，表面化学，第５巻　第２号　(1984)，136～ 142.
170) C.H.Hsueh and A.G.Evans : "Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips", J.Am.Ceram.Soc., Vol.68 No.5 (1985), 241-248.
171) C.H.Hsueh and A.G.Evans : "Residual Stresses and Cracking in Metal/Ceramic Systems for Microelectronics Packaging", J.Am.Ceram.Soc., Vol.68 No.3 (1985), 120-127.
172) K.Suganuma, T.Okamoto, M.Koizumi and M.Shimada : "Effect of Thickness on Direct Bonding of Silicon Nitride to Steel", J.Am.Ceram.Soc., Vol.68 No.12 (1985), C334-C335.
173) 川崎，渡辺：“傾斜組成制御した多層中間層をもつ金属／セラミックス接合体における熱応力の有限要素解析”，日本金属学会誌，第51巻　第６号　(1987)，525～ 529.
174) H.P.Kirchner, J.C.Conway and A.E.Segall : "Effect of Joint Thickness and Residual Stresses on the Properties of Ceramic Adhesive Joints: I, Finite Element Analysis of Stresses in Joints", J.Am.Ceram.Soc., Vol.70 No.2 (1987), 104-109.
175) W.A.Zdaniewski, J.C.Conway and H.P.Kirchner : "Effect of Joint Thickness and Residual Stresses on the Properties of Ceramic Adhesive Joints: Ⅱ, Experimental Results", J.Am.Ceram.Soc., Vol.70 No.2 (1987), 110-118.
176) 小山田，藤井：“ニューセラミックスの接合プロセスとその応用（Ⅱ）”，溶接学会誌，第55巻　第８号　(1986)，475～ 482.
177) 佐藤，田口，河野，山田：“ＳｉＣ／Ｆｅ－Ｎｉ－Ｃｏ合金の接合強度に及ぼす熱応力の影響”，日本金属学会春期大会一般講演概要，(1985)，390.
178) 浜田，暮石，八木，植田，圓城，池内：“アルミナセラミックスと銅板の接合（割れ防止策）”，溶接学会論文集，第４巻　第１号　(1986)，73～78.

179) 山田，河野：“熱応力の緩和”，日本金属学会会報，第25巻　第５号　(1986)，424～ 427.
180) H.C.Cao, M.D.Thouless and A.G.Evans : "Residual Stresses and Cracking in Brittle Solids Bonded with a Thin Ductile Layer", Acta Metall., Vol.36 No.8 (1988), 2037-2046.
181) 山田，関口，岡本，東，北村：“セラミック／金属接合体の熱応力緩和”，耐熱金属材料第１２３委員会研究報告，Vol.27　No.2　(1986)，265～ 273.
182) 宮川，矢田，古口，本沢：“セラミックスと金属の接合部の信頼性評価（第１報）”，日本機械学会論文集（Ａ編），第54巻　第 507号　(1988)，1949～1955.
183) 矢田，古口，本沢，賀屋，宮川：“セラミックスと金属の接合部の信頼性評価（第２報）”，日本機械学会論文集（Ａ編），第54巻　第 508号　(1988)，2128～2134.
184) 古口，賀屋，大谷，矢田：“セラミックスと金属の接合部の信頼性評価（第３報）”，日本機械学会論文集（Ａ編），第55巻　第 513号　(1989)，1121～1125.
185) 小林，荒居，中村，中村：“セラミックス／金属接合強度の力学的評価”，日本機械学会論文集（Ａ編），第55巻　第 512号　(1989)，750～ 755.
186) 岡本，菅沼：“セラミックスと金属の接合　Ⅱ．接合における熱応力”，日本複合材料学会誌，第12巻　第４号　(1986)，177～ 183.
187) K.Suganuma, T.Okamoto and K.Kamachi : "Influence of Shape and Size on Residual Stress in Ceramic/Metal Joining", J.Mater.Sci., 22 (1987), 2702-2706.
188) 川崎，渡辺，島田，鈴木：“レーザスペックル法による金属－セラミックス接合界面におけるひずみ分布の測定”，日本金属学会誌，第50巻　第12号　(1986)，1056～1060.
189) B.Eigenmann, B.Scholtes and E.Macherauch : "Determination of Residual Stresses in Ceramics and Ceramic-Metal Composites by X-ray Diffraction Methods", Mater.Sci. and Eng., A118 (1989), 1-17.
190) 田中，高橋：“微小Ｘ線束によるセラミック接合体の残留応力分布測定”，日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要　(1989)，116～ 117.
191) 成田，石川：“超音波顕微鏡によるセラミックス・金属接合体の評価の可能性”，耐熱金属材料第１２３委員会研究報告，Vol.30　No.3　(1989)，347～ 353.
192) 山田：“金属とセラミックスの接合”，金属，Vol.57 No.11　(1987)，12～19.
193) 向井，村田，大沢，山本：“セラミックス－金属接合継手の強度評価に関する解析的研究”，材料，第38巻　第 424号　(1989)，26～31.
194) D.B.Bogy : "The Plane Solution for Joined Dissimilar Elastic Semistrips Under Tension", Trans.ASME, J.Appl.Mechanics, March (1975), 93-98.
195) B.J.Dalgleish, M.C.Lu and A.G.Evans : "The Strength of Ceramics Bonded with Metals", Acta Metall., Vol.36 No.8 (1988), 2029-2035.
196) 須賀：“応力集中と界面破壊”，日本金属学会会報，第25巻　第５号　(1986)，419～ 423.

197) 溝口，小林，井上：“異材接合体の応力解析と強度評価”，神戸製鋼技報，Vol.39 No.2 (1989)，77～80.
198) 須賀：“接合界面の力学と設計”，金属・セラミック接合の基礎，日本金属学会シンポジウム予稿 (1988)，11～14.
199) K.Mizuno, K.Miyazawa and T.Suga : "Characterization of Thermal Stresses in Ceramics/Metal-Joint", J.Faculty of Eng., The University of Tokyo (B), Vol.XXXIX No.4 (1988), 401-412.
200) 大前，深谷，平井：“セラミックス－金属接合継手の強度評価法について”，溶接学会全国大会講演概要，第38集 (1986)，39～40.
201) 香川：“金属－セラミックス接合強度の評価法”，塑性と加工（日本塑性加工学会誌），第28巻 第 322号 (1987)，1133～1139.
202) 香川：“接合強度の評価”，日本金属学会会報，第25巻 第５号 (1986)，428～ 431.
203) 浅見，新開，田中：“Si_3N_4／S45C接合体の引張強度と破面解析”，材料，第38巻 第 428号 (1989)， 490～ 495.
204) 京セラ：技術資料，M－ 101－４.
205) METALS HANDBOOK 9th Edition, Vol.1, ASM (1983).
206) ゲ・ヴェ・サムソノフ：データブック 元素の物理的性質，日ソ通信社.
207) M.A.Filyand and E.I.Semenova [M.E.Alferieff (trans. & edit.)] : Handbook of the rare elements Ⅱ, Oldbourne London [Boston Technical Publishers] (1970).
208) Yu.I.Krylov and V.A.Bronnikov : "Thermit Mixtures on the Basis of Exothermal Reactions of BN and Si_3N_4 with Metals", ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, No.1 (1976), 52-55.
209) T.B.Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1, ASM (1986).
210) 田中：“Ｃｕ－Ｔｉ合金ろうによる窒化ケイ素（Si_3N_4）および炭化ケイ素（ＳｉＣ）の接合に関する研究”，大阪大学修士論文 (1983年度).
211) P.Villars and L.D.Calvert : Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM (1985).
212) 平井，松田：“Si_3N_4／金属の高温両立性”，高温学会誌，第３巻 第５号 (1977)， 146～ 154.
213) L.Kaufman : "Coupled Phase Diagrams and Thermochemical Data for Transition Metal Binary Systems-Ⅲ", CALPHAD, Vol.2 No.2 (1978), 117-146.
214) N.Saunders : "Phase Diagram Calculations for Eigth Glass Forming Alloy Systems", CALPHAD, Vol.9 No.4 (1985), 297-309.
215) O.Kubachewski and C.B.Alock : Metallurgical Thermochemistry 5th Edition, Pergamen Press (1979).
216) C.Allibert and J.Driole : "Contribution to the Study of the Phase Diagram of the System Cu-V", J.Less-Common Metals, 51 (1977), 25-33.

217) E.K.Storms and C.E.Myers : "Thermodynamics and Phase Equilibria in the Vanadium-Silicon System", High Temperature Sci., 20 (1985), 87-96.
218) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善 (1984).
219) 堀：金属便覧 改訂第４版, 日本金属学会編, 丸善 (1982), 550.
220) G.B.Gibbs : "Diffusion Layer Growth in a Binary System", J.Nuclear Mater., 20 (1966), 303-306.
221) C.Matano : "On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System)", Jpn.J.Physics, 8 (1933), 109-113.
222) W.W.Smeltzer and J.G.Desmaison : Nitrogen Ceramics, Edited by F.L.Riley, Noordhoff (1977), 219-235.
223) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー：データブック 高融点化合物便覧, 日ソ通信社.

本論文に関連した発表論文

1．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，堅田寛治：“Ｃｕ－Ｃｏ－Ｃｒ－Ｎｉ－Ｗ系インサート金属を用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$と高融点金属の接合現象，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第１報）－”，溶接学会論文集，第５巻　第１号　(1987)，p48～53.

2．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，堅田寛治：“Ｃｕ－Ｃｏ－Ｃｒ－Ｎｉ－Ｗ系インサート金属を用いたＳｉ$_3$Ｎ$_4$と高融点金属の接合機構，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第２報）－”，溶接学会論文集，第５巻　第１号　(1987)，p54～59.

3．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，中村壽志，堅田寛治：“Ｃｕ基インサート金属によるＳｉ$_3$Ｎ$_4$と金属の接合性に関する基礎的検討，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第３報）－”，溶接学会論文集，第７巻　第１号　(1989)，p136～ 142.

4．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，中村壽志，堅田寛治：“Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と金属接合継手における残留応力に関する検討，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第４報）－”，溶接学会論文集，第７巻　第２号　(1989)，p275～ 282.

5．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，中村壽志，堅田寛治：“Ｃｕ富化層による熱応力緩衝効果に関する検討，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第５報）－”，溶接学会論文集，第７巻　第３号　(1989)，p401～ 406.

6．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，中村壽志，堅田寛治：“Ｃｕ基インサート金属によるＳｉ$_3$Ｎ$_4$と金属接合部の組織学的検討，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第６報）－”，溶接学会論文集，第７巻　第４号　(1989)，p524～ 531.

7．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，堅田寛治：“Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と金属接合部における反応層およびＣｕ富化層の形成現象，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第７報）－”，溶接学会論文集，第７巻　第４号　(1989)，p531～ 537.

8．中尾嘉邦，西本和俊，才田一幸，堅田寛治：“Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$と金属接合界面における反応層成長に関する速度論的検討，－耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第８報）－”，溶接学会論文集，第７巻　第４号　(1989)，p537～ 543.

9．瀬尾健二，日下正広，野方文雄，寺崎俊夫，中尾嘉邦，才田一幸：“セラミックス－金属接合部の熱応力に関する研究”，日本機械学会論文集（Ａ編），第55巻

第 510号 (1989-2), p312～ 317.

10. Yoshikuni NAKAO, Kazutoshi NISHIMOTO and Kazuyoshi SAIDA ; "Bonding of Si_3N_4 to Metals with Active Filler Metals", Transaction of J.W.S., Vol.20 No.1 (1989), p66-76.

11. Yoshikuni NAKAO, Kazutoshi NISHIMOTO and Kazuyoshi SAIDA ; "Bonding of Si_3N_4 to Metals with Active Filler Metals", IIW Doc., IX-1570-89 (1989).

12. Yoshikuni NAKAO, Kazutoshi NISHIMOTO and Kazuyoshi SAIDA ; "Effect of Reaction Layer on Bonding Strength of Si_3N_4-Metal Joints", 5th International Symposium on ADVANCED TECHNOLOGY IN WELDING, MATERIALS PROCESSING AND EVALUATION of the Japan Welding Society, April, 1990 Tokyo, 733-738.

13. Yoshikuni NAKAO, Kazutoshi NISHIMOTO and Kazuyoshi SAIDA ; "Improvement in Bonding Strength of Si_3N_4-Mo Joint by Controlling Reaction Layer Thickness", IIW Doc., IX-1594-90 (1990).

14. Yoshikuni NAKAO, Kazutoshi NISHIMOTO and Kazuyoshi SAIDA ; "Reaction Layer Formation in Nitride Ceramics to Metal Joints Bonded with Active Filler Metals", ISIJ International,掲載予定.

15. Yoshikuni NAKAO, Kazutoshi NISHIMOTO and Kazuyoshi SAIDA ; "Improvement in Bonding Strength of Si_3N_4-Mo Joint by Controlling Reaction Layer Thickness", Transaction of J.W.S.,掲載予定.