

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	セラミックスのろう付における活性金属の挙動とろう材の凝固に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	山崎敬久
Author(English)	Takahisa Yamazaki
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3436号, 授与年月日:1997年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3436号, Conferred date:1997/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文
平成八年度

セラミックスのろう付における活性金属の
挙動とろう材の凝固に関する研究

山崎 敬久

東京工業大学

目次

第一章 緒論	
第一節 緒言	-----1
1. ダイヤモンドの活性金属ろう付	-----1
2. 安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面での 活性金属の挙動	-----3
第二節 従来の研究	
1. ダイヤモンドの活性金属ろう付	-----4
2. 安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面での 活性金属の挙動	-----5
第三節 本研究の目的及び各章の概要	-----7
第一章の参考文献	-----12
第二章 ダイヤモンドの活性金属ろう付（活性金属の偏析と接合強度）	
第一節 緒言	-----13
第二節 実験方法	-----14
第三節 実験結果	-----21
第四節 考察	
1. 不整合度の導入	-----30
2. 接合界面状態のモデル	-----35
第五節 結言	-----38
第二章の参考文献	-----39
第三章 ダイヤモンドおよびチタンカーバイドを異質核とした銀及び銅の凝固	
第一節 緒言	-----40
第二節 実験方法	
1. 供試材および実験装置	-----41
2. 過冷度の測定	-----41
第三節 実験結果	-----43
第四節 考察	
1. 不整合度と界面エネルギーと凝固との関連	-----49
2. Ag-Cu-Tiろうとダイヤモンドとの間の凝固現象と 理想界面モデル	-----54
第五節 結言	-----57
第三章の参考文献	-----58
第四章 単結晶ダイヤモンドの一方方向凝固活性金属ろう付	
第一節 緒言	-----59
第二節 実験方法	-----60

第三節	実験結果	-----64
第四節	考察	
1.	接合界面での結晶成長と平面不整合度	-----71
2.	ダイヤモンドの三つの接合界面と接合強度	-----71
3.	不整合度を用いたろう材の設計	-----72
第五節	結言	-----75
第四章の参考文献		-----76
第五章	安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面での活性金属の挙動の計測	
第一節	緒言	-----77
第二節	実験方法	
1.	実験装置と試験片作製手順	-----79
2.	電気化学的測定法	-----82
第三節	結果	-----84
第四節	考察	
酸素イオンの拡散と色々な比率のチタン酸化物の 形成メカニズム		-----92
第五節	結言	-----95
第五章の参考文献		-----96
第六章	活性金属のセラミックス側に偏析するメカニズム	
第一節	緒言	-----97
第二節	実験方法	-----98
第三節	実験結果	-----100
第四節	考察	
1.	炭素電極と安定化ジルコニアとの接着界面での電荷移動	-----108
2.	ろう付試験片（入力信号5[V],10[Hz]方形波）に対する 出力信号の波形	-----108
第五節	結言	-----113
第六章の参考文献		-----114
第七章	結論	-----115
1.	ダイヤモンドの活性金属ろう付	-----115
2.	安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面における 偏析現象および化学反応現象	-----116

第一章 緒論

第一章第一節 緒言

本研究ではセラミックスと金属との接合に用いられている活性金属ろう付法を取り上げる。活性金属ろう付法とはセラミックスと活性金属の界面化学反応を利用して、セラミックスとろう材との間に化学結合をつくり、セラミックスの表面改質を行いながら接合する接合方法である。この活性金属ろう付法をろう材の凝固現象と活性金属のセラミックスとの反応とに分け研究を行った。

単結晶ダイヤモンドの活性金属ろう付を研究の柱とし、この研究から新たに生じた接合界面における活性金属の挙動を計測する必要性のために、また広く活性金属ろう付法をセラミックスの接合に用いるために、電気伝導性をもつ安定化ジルコニアの活性金属ろう付が研究された。

1. ダイヤモンドの活性金属ろう付

ダイヤモンドを切削バイト、砥石、ヒートシンクとして利用するためには、ダイヤモンドを異種材と接合することが必要となる。ダイヤモンドの接合技術としては、活性金属ろう付法、メタライズろう付法、電着法、無機物焼成法、有機物接着剤法などがある。それぞれの用語について説明を加える。

(1) ダイヤモンド用のろう材 (メタルボンド)

ダイヤモンド用のろう材には、タングステン系、コバルト系、スチール系、鋳鉄系、ニッケル系、銅系等がある。

(2) メタライズろう付法

ダイヤモンドに金または銅をそのまま蒸着したのでは、全く接合強度が得られないため、チタン、クロム、ハフニウムなどの遷移金属を高温で蒸着し、ダイヤモンド中に拡

散させ、炭化物を形成することで接合強度を確保した後、一般のろうでろう付をする方法である⁽¹⁾。

(3)電着法

ニッケルを用い、電気メッキ法を応用し、砥粒を保持固着する方法である。最近ではクロム酸浴による無電界メッキ法が盛んに研究されている⁽²⁾。

(4)無機物焼成法

陶器、磁器等を作る時に用いる原料を結合材として用い、焼成法によって気孔率の高いものを作ることができる。主にダイヤモンド砥石を作るときに用いる。

(5)有機物接着剤法

合成樹脂に補強材、充填材等を配合して結合材としたレジンボンドを用いて接着する方法である。フェノール系ボンドとポリイミド系ボンドがある。

この中で、活性金属ろう付法はダイヤモンドバイトの作製によく適用されている。ダイヤモンドと金属との接合を活性金属ろうを用いて行った研究は、P. M. Scott, M. Nicholasのものに代表される。彼らは、活性金属の添加量を変化させた銅ベースの活性金属ろうを用いて実験を行った⁽³⁻⁵⁾。

彼らの研究は次節で詳しく解説する。彼らは考察の中で、活性金属がチタンの場合には、接合界面でチタンカーバイド(TiC)が生成すると述べており、チタンカーバイド層の形成はダイヤモンドの濡れを改善すると述べている。しかしチタンカーバイド層の発達は強度向上には悪影響を及ぼすとも述べられており、活性金属ろうがどのような理由で接合強度を発生させているのかについて明確な説明がされていない。

これは反応層形成によるぬれ接触角の減少が必ずしも接合強度と関係しているわけではないことを示唆している。つまり、ぬれ接触角の減少はろう付作業性の指標にはなるが接合体を保証するものではないことを意味している。

本研究では単結晶ダイヤモンドの接合を通して、活性金属ろう付におけるろう材の凝固結晶化による接合強度の発生、および活性金属の反応による反応生成物の接合におけ

る役割を明確にすることを目的としている。

2. 安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面での活性金属の挙動の計測

ダイヤモンドの活性金属ろう付の研究から、活性金属による反応層の形成が接合強度に大きな影響を与えることが分った。しかし活性金属がセラミックス側に偏析するメカニズムおよび反応層形成のメカニズムが明らかになっていない。それと同時に、活性金属の挙動を計測する適当な方法が存在しないことが分った。このことは活性金属ろう付法が経験的な技術としての枠組みから脱し得ないことを意味していた。

接合部の信頼性を高めるためには、ろう付過程で活性金属の挙動を計測し、さらに界面での反応層厚さを計測、制御し、活性金属の不必要な析出を防ぐことが必要と考えられる。このことから活性金属の挙動の計測方法の開発は重要と考えられる。

本研究では安定化ジルコニアの電気伝導性を利用して、電気化学的方法を応用し、活性金属の挙動を計測することを試みている。

第一章第二節 従来の研究

1. ダイヤモンドの活性金属ろう付

ダイヤモンドと金属との接合を活性金属ろうを用いて行った研究は、P. M. Scott, M. Nicholasのものに代表される。この研究を基に本論文の研究構想が成り立っているので、ここで説明をしたい。彼らは、活性金属の添加量を変化させた銅ベースの活性金属ろうを用いて次の実験を行った⁽³⁾。

試料にはダイヤモンド(111)面 $\pm 2^\circ$ のものを用意し銅合金は純粋なクロム、チタン、バナジウムをアルゴンアーク溶解により準備した。ガス抜きは 900°C で1時間行い、試験は $1150 \pm 10^\circ\text{C}$ 、 6×10^{-3} [Pa]で行った。結合特性については、 107° 以上の接触角をもつ試験片は引張装置で破壊し、界面引張強さUは、

$$U = 4L \tan(\alpha - 90^\circ) / A$$

とした。ここでLは分離が起きたときの荷重、Aは界面面積、 α は接触角である。 107° 以下の接触角をもつ試験片はせん断で破壊され、せん断強さは接触角と破壊荷重から計算され、簡単に1.25を掛けることにより引張り強さに変形された。

Figure 1-2-1は添加物がチタン(Ti)のもので、縦軸に強度、横軸にはチタンの添加量がとってある。チタンの添加量の変化により接合強度が大きく変化している。考察の中で彼らは次のように述べている。

ダイヤモンドが合金と接触したとき、炭化物の島がダイヤモンド表面上で好ましい位置で核となる。これらの島はエピタキシャルであると思われるが、界面を強くする。なぜならば炭化物はダイヤモンドと金属の間で化学結合手を形成するからである。合金の中に反応元素の濃度を増すともっと多くの化学結合手を形成し、界面はより強くなる。炭化物形成物濃度が増すにつれて、炭化物の島は成長し、互いに接触して、連続的な界面を形成する。この地点へ到達後、界面は強くなることを止め、炭化物が厚くなることにより欠陥か孔を成長させることにより、界面は弱くなるだろう。

本研究では、この界面のモデルを確かめるために、活性金属の濃度を変化させるのではなく、ろう付のプロセスを変化させることにより、第二章において凝固結晶状態と反応物生成物量を変化させた試験片を作製し、強度がどのように変化するかを調べた。

2. 安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面での活性金属の挙動の計測

異種材接触界面での反応の計測方法としては、腐食の問題でよく知られているように電気化学的方法が用いられる。この場合、測定温度が厳密に定められており、ろう付のような高温での測定は行われぬ。しかし最近、複合材料のぬれを研究するために界面インピーダンス法という方法で比較的高温で測定を行っている例がある⁽⁶⁻⁷⁾。この界面インピーダンス法では測定システムの高温での変化をまず測定しておき、次に変化を伴う界面反応の計測を行い、この値から測定システムの値を引くことにより、界面反応をとらえようと試みている⁽⁷⁾。この測定法の魅力は定量評価ができることであるが、ろう付に応用するためには測定装置が複雑すぎる。そこで本研究では比較試料を用いることにより、高温での測定系の変化を電氣的に相殺しながら測定を行い、測定装置を簡略化した。そして、電気伝導性のある安定化ジルコニアの活性金属ろう付界面での活性金属の挙動の計測を行った。

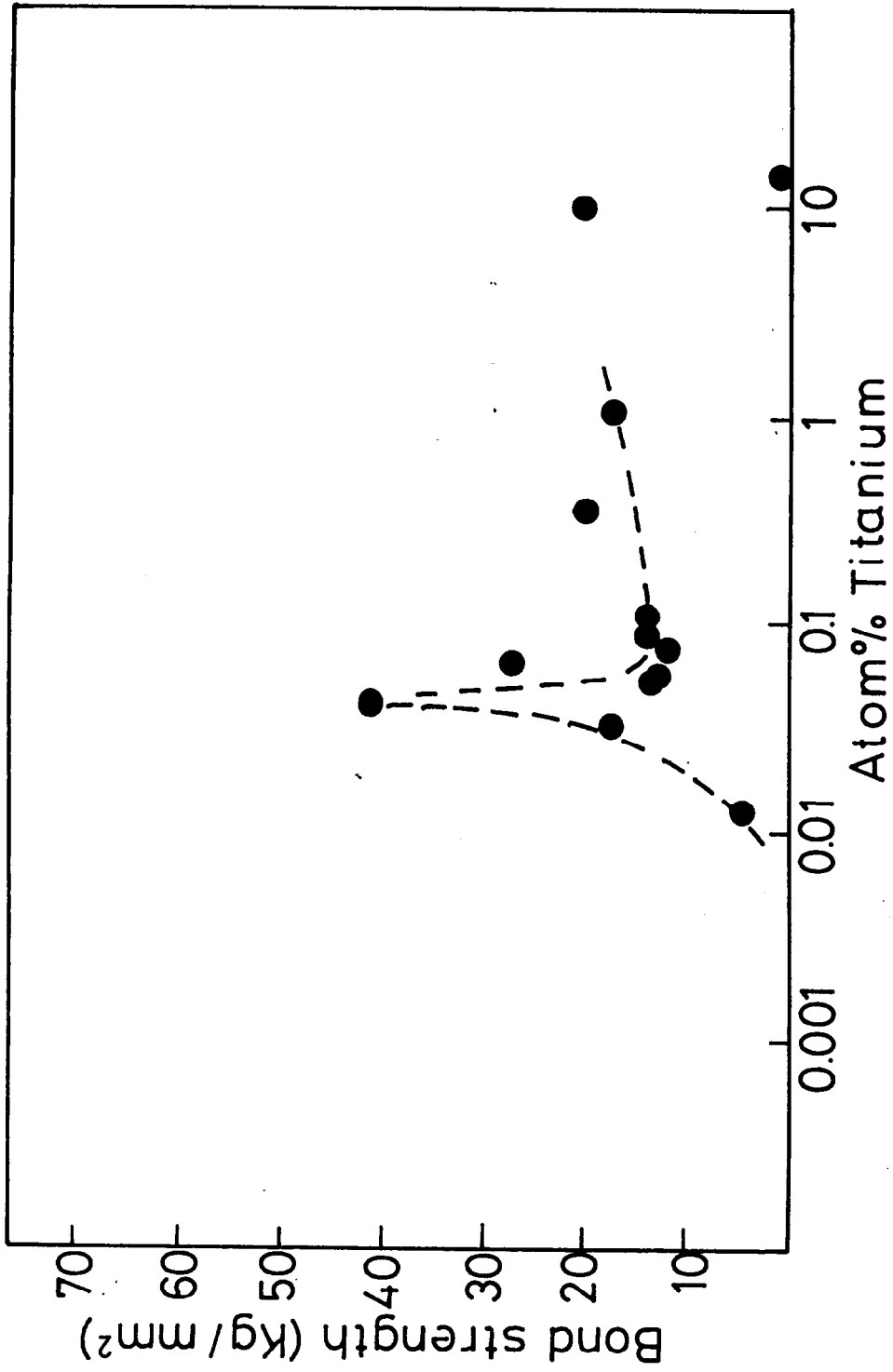


Fig. 1-2-1 Bonding behavior between solidified copper - titanium sessile drops and diamond plaques.³⁾

第一章第三節 本研究の目的及び概要

本研究ではセラミックスと金属とを接合する方法の一つである活性金属ろう付法を取り上げる。この方法はろう付過程において、一回の加熱で表面改質と接合ができることから、比較的頻繁に用いられる方法である。しかしこのろう付方法には活性金属がセラミックス側に偏析する未解明の現象および反応層の形成による強度の低下等の多くの問題が存在する。

ダイヤモンドの接合に活性金属ろう付法を用いた場合、なぜ接合できたり接合できなかったりするかという点が未だに解明である。

そこで接合強度はろう材が凝固する時にはじめて達成されると考え、ろう材の凝固結晶化の現象および活性金属とセラミックスとの反応現象の二つに分けて、ろう付プロセスの最適化を目的に研究を行った。

以下に本論文における各章の概要を記す。

第二章 [ダイヤモンドと金属との活性金属ろう付 (活性金属の偏析と接合強度)] では、接合界面の状態を確かめる上で、凝固組織と反応生成物量を変化させた試験片を作製し、強度がどのように変化するかを調べた。

ろう材にはダイヤモンドバイトの作製に用いられている一般市販銀ろう (Ag-26.7Cu-4.5Ti) [wt%] を用いた。ろう付熱サイクルを変化させることにより、反応生成物形成によるチタンの偏析と凝固時の結晶化に伴う接合界面での組織変化とに分けて接合試験片を作製した。これらの試験片を用いて接合強度を調べ、接合機構の解明と接合強度の均一化のための諸条件について検討した。

一方、界面強度の測定については、せん断治具を直接ダイヤモンドに接触させて接合体を破壊させる従来の接合強度測定法は、フィレットの破壊強度およびダイヤモンドと

治具との接触点で応力集中によるダイヤモンドの破壊強度を計測してしまっていた。このことから、この試験方法では界面強度の測定を行っているとはいえない。また、強度試験後の破断経路が一定せず、接合部の組織等の観察、分析も十分に行えない状況であり、接合状態に適切な評価を下すことができなかった。

そこで本論文では、接合体をダイヤモンド-ろう材接合界面近傍で破壊させる引張りせん断型はく離試験方法を考案し、接合界面の強度を評価した。金属側のはく離面は、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、さらにエネルギー分散型X線分光分析装置（EDS）による元素分析を行い、チタンの偏析を調べた。また、ダイヤモンド側とろう材側のはく離表面分析には化学分析用電子分光法（ESCA）を用いて化合物の同定を行い、さらに元素分析を行って、界面結合力の発生メカニズムを検討した。

その結果、接合界面で不必要にチタンが偏析すると、ダイヤモンドとチタン偏析層の間ではく離が起こることが分かった。金属チタンとダイヤモンドおよびチタンカーバイドとの整合性は良くなく、接合界面に金属チタンが偏析することは接合界面での結晶整合性を悪くする。このことがはく離の原因と考えられる。また反応生成物の生成量は保持時間60秒が接合の良否を決定しており、多くの反応生成物量を必要としていないことが分かった。

徐冷による結晶化の効果としては、銀結晶の成長に伴い金属チタンが界面から排出されることである。このことにより、はく離が観測されなくなることが分かった。

第三章 [ダイヤモンド及びチタンカーバイドを異質核とした銀及び銅の凝固] では、ろう材の凝固によって接合強度が達成されるとするならば、凝固時にダイヤモンドあるいはチタンカーバイドとろう材との間になんらかの相互作用が働く必要があると考えられる。ダイヤモンドと反応生成物であるチタンカーバイドとに対し、ろう材構成金属のそれぞれの単体にダイヤモンド粒およびチタンカーバイド粒を添加し、熔融してから凝固させ、過冷度の測定および凝固組織の観察を行った。有効な凝固核となるものは結晶

整合性が良いものと言われているため、第二章で導入した平面不整合度の概念が適用できるものと考えられる(8~9)。

チタンカーバイド粒を添加した銀およびダイヤモンド粒を添加した銅の凝固にともなう過冷は見られず、チタンカーバイド粒が銀の凝固核として有効に作用していること、およびダイヤモンド粒が銅の凝固核として有効に作用していることが示唆された。

これは銅／ダイヤモンドおよび銀／チタンカーバイドは結晶整合性が良く、添加された異質核からの結晶成長により凝固が開始するため過冷がほとんどみられないものと考えられる。実際に銀／チタンカーバイドの組合せでは、チタンカーバイド粒からの銀の結晶が成長していることが顕微鏡組織観察から明らかになった。

また平面不整合度を基とした分散エネルギーの計算により、銀／チタンカーバイド界面および銅／ダイヤモンド界面はほぼ同程度安定であることが分かった。

このことから、ダイヤモンドのろう付ではチタンによりダイヤモンドとの間にチタンカーバイドが形成され、この反応生成物を異質核として銀が凝固結晶化することによりダイヤモンドとろう材間に結合力を形成することが示唆された。

第四章 [単結晶ダイヤモンドの一方向凝固ろう付] では、ダイヤモンドの表面結晶配向と整合するろう材の結晶化がろう付にとって重要であると考え、ろう材をダイヤモンド側から冷却することによる一方向凝固を試みた。実際の方法としては、ダイヤモンドの高い熱伝導性を利用し、ダイヤモンドを銅製の冷却体に接触させることにより、ダイヤモンドから熱を奪うことによって、ろう材をダイヤモンド側から凝固させる。

ろう付後の凝固組織の形態は光学顕微鏡により観察され、 6×10^6 [W/m²] で冷却された凝固組織は銀のデンドライトアームが成長していた。チタンカーバイドからの銀の結晶成長は観察されたが、ダイヤモンドからの銅の結晶成長はほとんど観察できなかった。

接合界面強度は第二章の方法により評価した。一方向凝固により作製されたダイヤモンド(100)のろう付試験片は第二章のろう付試験片より約二倍高い荷重で破壊した。特

にダイヤモンド(100)のろう付試験片は界面でのはく離を示さず、すべての試験片で第二章のせん断応力以上の界面強度をもっていると考えられる。

第五章 [安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面での活性金属の挙動の計測]

では、活性金属のセラミックス側への偏析原因及び反応層形成の機構を解明することを目的に研究を行った。活性金属とセラミックスとの反応を調べた研究は多い⁽¹⁰⁾が、活性金属がセラミックス側へ移動するメカニズムを研究した報告例は非常に少ない⁽¹¹⁾。そこで本章では、安定化ジルコニアの電気伝導性を利用して、活性金属と酸素の挙動を電気化学的手法を応用して計測を試みた。

実験では接触面積の変化及び液相でのろう材の厚さの変化の影響を受けないために、1090[K]で仮ろう付された試験片を用い、ろう材の固相状態での活性金属の拡散による偏析と反応の挙動をとらえることを目的とした。温度変化による安定化ジルコニアの電気抵抗値の変化を相殺するため、比較試料として仮ろう付試験片と同じサイズの安定化ジルコニアを回路上で並列に接続し、等電位点をポテンショメータで調節して計測を行った。入力信号には交流信号を用いた。交流法が用いられるのは、炭素電極と安定化ジルコニア接着界面でイオンブロック現象が起き、信号が十分に伝らないためである。

試験片の熱処理は 2×10^{-4} [Pa]以下の真空容器内で1010[K]で行った。仮ろう付試験片と比較試料の出力の等電位点を初期の状態とし、時間経過にともなう電圧値 $V_m(t)$ の変化を観測した。

$V_m(t)$ の変遷は二段階よりなっていた。第一段階はそれぞれの信号の位相差によって値の増加が起こり、これは活性金属の偏析にともなう現象と考えられた。また第二段階はそれぞれの信号の位相差の減少及び出力差の増加による値の増減により現れ、これは活性金属による反応層の形成に伴い観測される現象であると考えた。

色々な入力条件での色々な比率のチタン酸化物層の形成は、偏析層における酸素の拡散に依存するものと考えられる。特に TiO_2 層の形成により、チタン偏析層が接合界面よ

り分離し、拡散する現象は、偏析層が接触している界面での電気化学的ポテンシャルの影響を受けていることを示唆するものなので、大変興味深い。

第六章 [活性金属のセラミックス側に偏析するメカニズム] では、活性金属の挙動をろう付プロセス中で計測することが試みられた。活性金属の挙動はイオンの性的であるという報告が数例報告されており⁽¹²⁾、活性金属の偏析原因を本格的に研究することを目的とする。

安定化ジルコニアに炭素電極をグラファイトボンドで接着し、この二つの試片間にろう材を挟み、これをろう付試験片とした。実験方法は第五章のものを応用し、オシロスコープの代りに高速な過渡現象を捉えるため、デジタルストレージオシロスコープを用いた。ろう付用の炉については、ろう付および測定を可能にするため、第五章のものに改良が加えられた。入力信号には10[Hz], 5[V]の正弦波を基本に計測を行い、電気二重層容量の形成を調べるために、方形波を用いて、一部の試験片について計測を行った。また炭素電極と安定化ジルコニア接触界面での起電力を測定するため、一部の試験片に対し、入力を加えずに端子を接地して、起電力の測定を行った。

昇温過程において、炭素電極と安定化ジルコニアとの間の温度不均一からペルチェ効果により負の電位が生じた。ろう材が溶融すると、入力信号がろう付界面を通過できるようになり、このとき初めて、ろう付試験片から入力信号の出力が得られるようになった。

入力信号に方形波を用いた時、ろう材の溶融にともなって電気二重層容量形成にともなう約4[ms]の急激な電位の低下が観測され、約600[s]でこの電位の低下は見られなくなった。このことから活性金属そのものがプラスのイオンになって移動しているものと考えられる。

第七章 結論では、本研究で得られた結論を整理して述べた。

第一章の参考文献

- (1)佐藤周一、矢津修示、辻一夫、原昭夫、浦川信夫、吉田晃人，住友電気，129(1986)，
p. 99-106.
- (2)高谷松文、寺島慶一、峯岸知弘、松永正久，金属表面技術，Vol. 38, No. 5(1987)，
p. 15-18.
- (3)P. M. SCOTT, M. NICHOLAS, J. Mater. Sci. 10(1975)p. 1833-1840.
- (4)D. A. MORTIMER, M. NICHOLAS, J. Mater. Sci. 5(1970)p. 149-155.
- (5)D. EVENS, M. NICHOLAS, and P. M. SCOTT, Industrial Diamond Review. 9(1977)p. 306-
309.
- (6)興戸正純、沖猛雄，日本金属学会会報，第32巻第4号(1993)，p. 199-207.
- (7)沖猛雄、興戸正純、横田仁志，軽金属，Vol. 44, No. 8(1994)，p. 451-455.
- (8)B. L. Bramfitt, Mat. Trans., 1(1970), p. 1987.
- (9)P. B. Crosley, A. W. Douglas, and L. F. Mondolfo, "The Solidification of Metals",
Iron and Steel Inst., (1967), p. 10-17.
- (10)岡村他，溶接学会論文集，第9巻第4号(1991)，p. 494-501.
- (11)M. W. FINNIS, Acta metall. mater., Vol. 40, (1992) Suppl. pp. S25-S37.
- (12)桜井健夫、峯岸知弘、諸住正太郎、浜島和雄，日本金属学会誌，第54巻第7号
(1990)，p. 832-838.

第二章 ダイヤモンドの活性金属ろう付（活性金属の偏析と接合強度）

第二章第一節 緒言

この章ではダイヤモンドの活性金属ろう付における未解明の問題を明らかにするために、活性金属の偏析現象およびろう材の凝固現象に注目し、実験を遂行している。

活性金属ろうにはAg-26.7Cu-4.5Ti[wt%]を用いた。ダイヤモンドと活性金属との反応によるチタンの偏析挙動と、銀と銅の結晶化に伴う接合界面での凝固組織の変化⁽¹⁾との両方に注目し、活性金属の接合界面での偏析挙動と接合強度との関係を調べた。

活性金属の反応生成物量は主にろう付温度での保持時間に依存すると考え、保持時間を6, 30, 60, 120, 300あるいは480[s]と変化させた。また銀と銅の結晶化に伴う接合界面での凝固組織の変化は、凝固の際の接合界面での温度勾配と冷却速度とに依存すると考えられる⁽²⁾。しかしろう付のような薄い層内で温度勾配を変化させることは難しいため、冷却速度を15[K/s]の急冷および1.5[K/s]の徐冷とし、凝固組織を変化させた。

接合強度の測定には、接合体をダイヤモンド-ろう材接合界面で破壊させる新たに開発した引張りせん断型はく離試験方法を用い、これにより接合界面の強度を評価した。

ろう材側のはく離面は、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、さらにエネルギー分散型X線分析装置（EDS）による元素分析を行い、チタンの偏析状況を調べた。また、ダイヤモンド側とろう材側のはく離表面分析には、表面から非常に薄い領域で分析できる化学分析用電子分光法（ESCA）を用いて反応化合物の結合エネルギーの同定を行い、チタンカーバイドの形成および反応していない金属チタンの偏析を区別した。さらにこの装置を用いて表面元素分析を行い、接合界面の組織形成メカニズムと接合強度の関連について検討した。

第二章第二節 実験方法

供試材

実験に使用したダイヤモンドは直径3[mm]程度の天然ダイヤモンドであり、接合面は表面粗さ $R_{max}=0.05\sim 0.1[\mu m]$ に研削加工された。

ろう材には活性金属入り銀ろう(Ag-26.7Cu-4.5Ti)[wt%]を、一辺5[mm]角で板厚0.1[m]に加工して用いた。

金属母材には、低熱膨張率の42インバーアロイ(Fe-42Ni)の薄板を $10\times 55\times 0.5[\text{mm}]$ の形状に加工し、エメリー紙で1500番まで研磨して用いた。

接合試験片のろう付方法

接合試験片は次のように作製された。Figure 2-2-1に示すように、42インバーアロイ薄板の中央上にろう材とダイヤモンドを設置し、真空装置($5.3\times 10^{-2}[\text{Pa}]$ 以下)内で薄板に直接通電することにより加熱し、ろう材を溶融した。薄板中央部のPt-Pt13[%]Rh熱電対により、溶けたろう材の温度を測定し、これをろう付温度とした。

ろう付熱サイクルをFig. 2-2-2(a), (b)のように変化させ、活性金属によるダイヤモンドとの反応生成物形成に伴う偏析と、接合界面部での温度勾配と冷却速度とのバランスに関係する凝固組織とを変化させて、種々の偏析状態、凝固組織を有する接合試験片を作製した。

Figure 2-2-2(a)の熱サイクルでは、試料を1120[K]まで速やかに加熱し、一定時間その温度に保持した後に、冷却速度15[K/s]で冷却する。Figure 2-2-2(b)の熱サイクルでは、試料を1120[K]まで速やかに加熱し、一定時間その温度で保持した後に、ろう材の固相線温度以下まで冷却速度1.5[K/s]で冷却し、その後急冷を施す。

強度測定法

強度測定は次のように行った。Figure 2-2-3に示すように、接合した試験片の中央部に42インバーアロイ側から高速カッタによりダイヤモンドまで幅0.3[mm]のスリットを入れる。次に、Fig. 2-2-4の引張り型試験用治具へエポキシ系接着剤で接着し、引きはがし力Fを測定した。Figure 2-2-4で1は歪ゲージの貼付位置、2は強度試験片の接着位置、3はしゅう動部のブレーキ兼ねじれ防止装置を表している。

Figure 2-2-5は荷重を掛けたときの試験片の変形の様子を示しており、荷重が接合試験片に加わると、両側のフィレット部に面外曲げによる垂直方向の引きはがし力と、接合面の大部分にはせん断力が働くことが分かる⁽⁸⁾。破断はダイヤモンドの両端の接合界面で、引張り分離によって始まると考えられ、フィレットを破壊せずにダイヤモンドとろう材の接合強度を評価できる。ダイヤモンドとろう材の接合部では主にせん断力が働くため、ダイヤモンドとろう材の接合部はせん断分離されると考えられる。

接合面積Aは、はく離した試験片側の全面積を採り、破壊状態により区別はしていない。接合面積Aの測定は、はく離した側の試験片の拡大写真上で行い、はく離強度Pは、 $P = F / A$ で計算した。

その後、はく離面を光学顕微鏡及びSEMで観察し、さらにEDSで元素分析、ESCAで破壊面表面の化学結合状態の同定を行った。

なお、金属母材として42インバーアロイを用いたが、これは低熱膨張率のモリブデン(Mo)よりも短時間でのろう付性において適している。このため、本研究の主目的であるダイヤモンド-ろう材界面の挙動を調べる諸実験を行うことに問題はないと考えられる。

また、42インバーアロイの成分元素であるFe及びNiの溶融ろう材中への溶解・拡散は、本研究で用いた接合条件範囲においてはわずかであり、ダイヤモンド-ろう材界面の形成過程に本質的な影響は与えないと判断された。

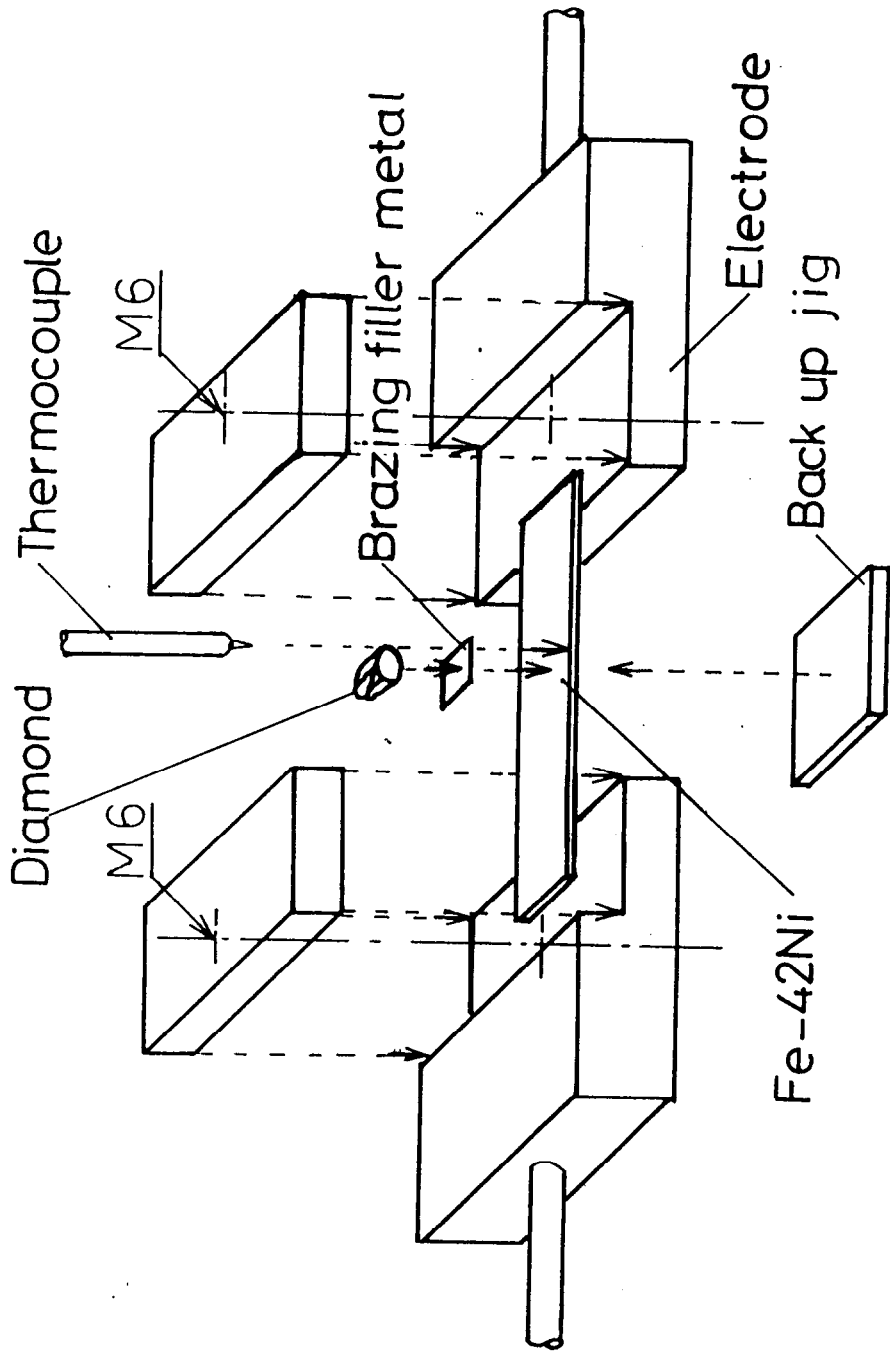


Fig. 2-2-1 Assembling of specimens for the brazing.

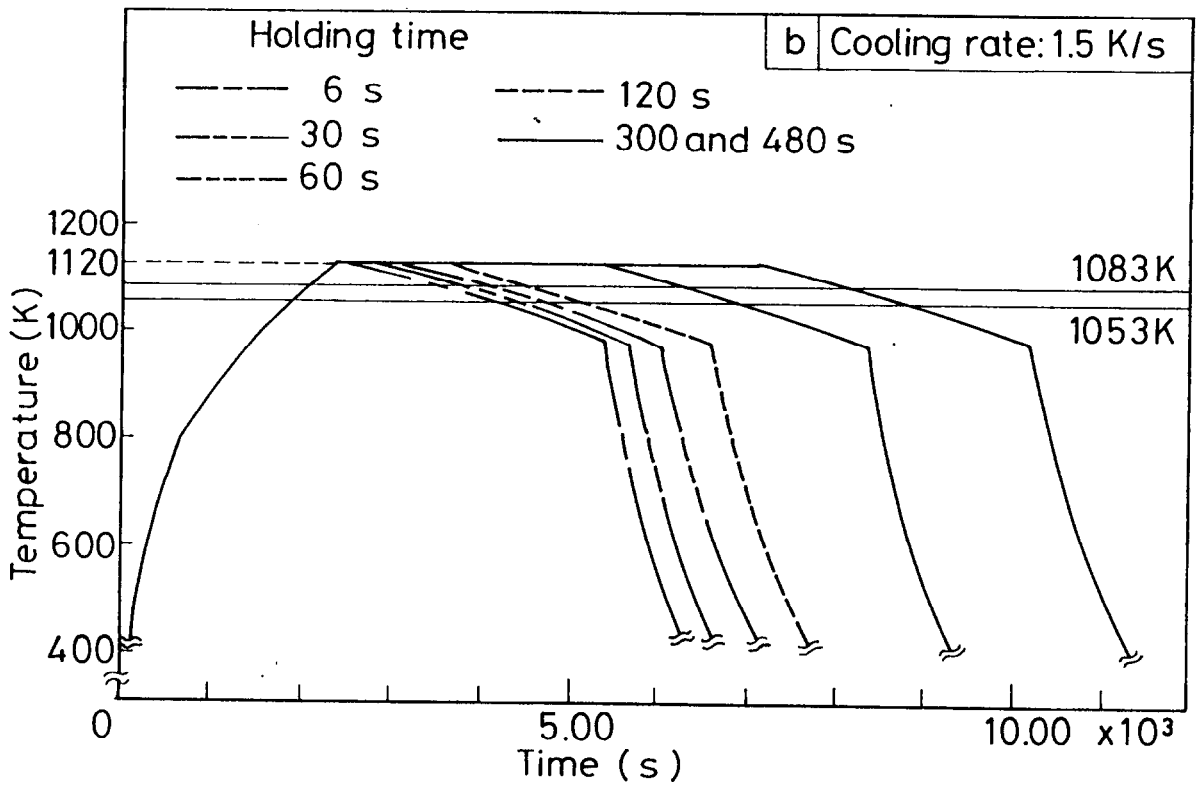
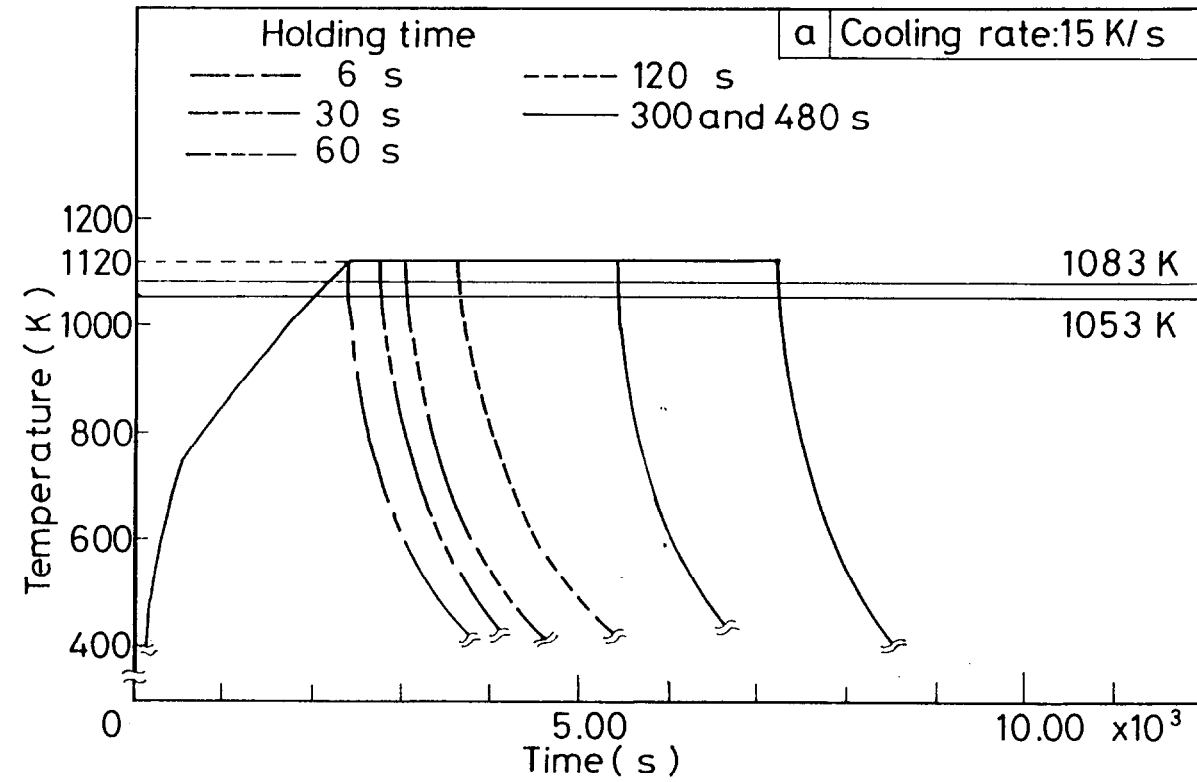


Fig. 2-2-2 Brazing thermal cycle. (a) Cooling rate: 15K/s (b) Cooling rate: 1.5K/s.

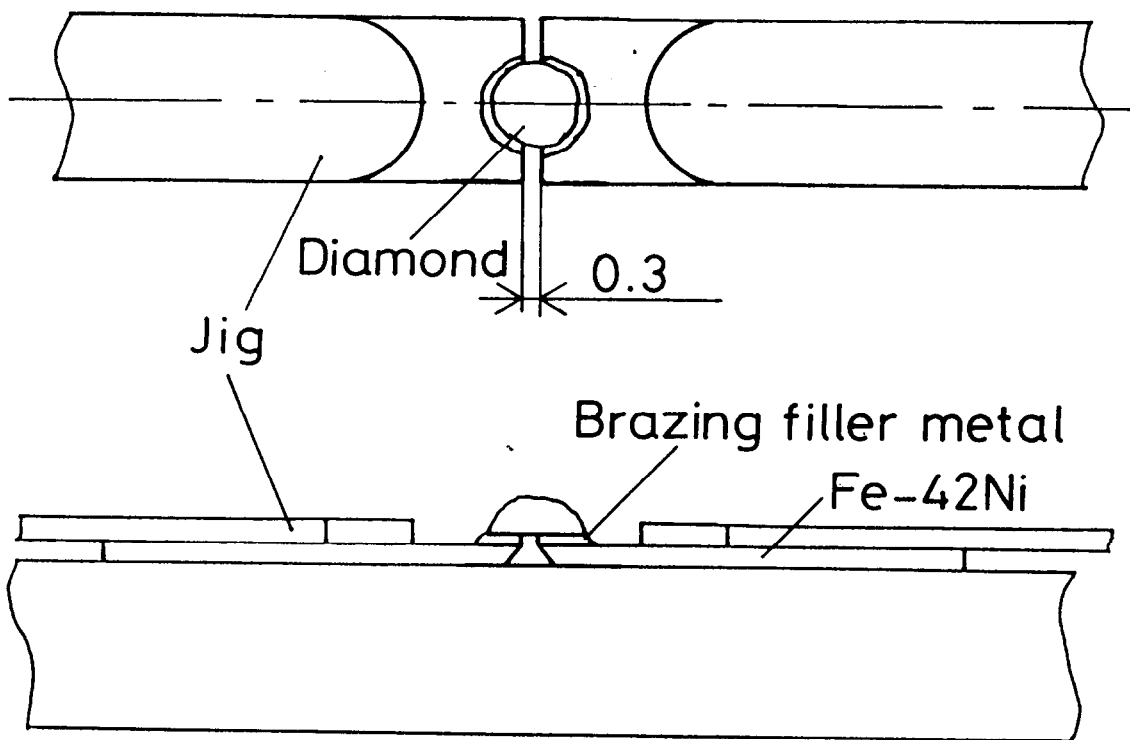
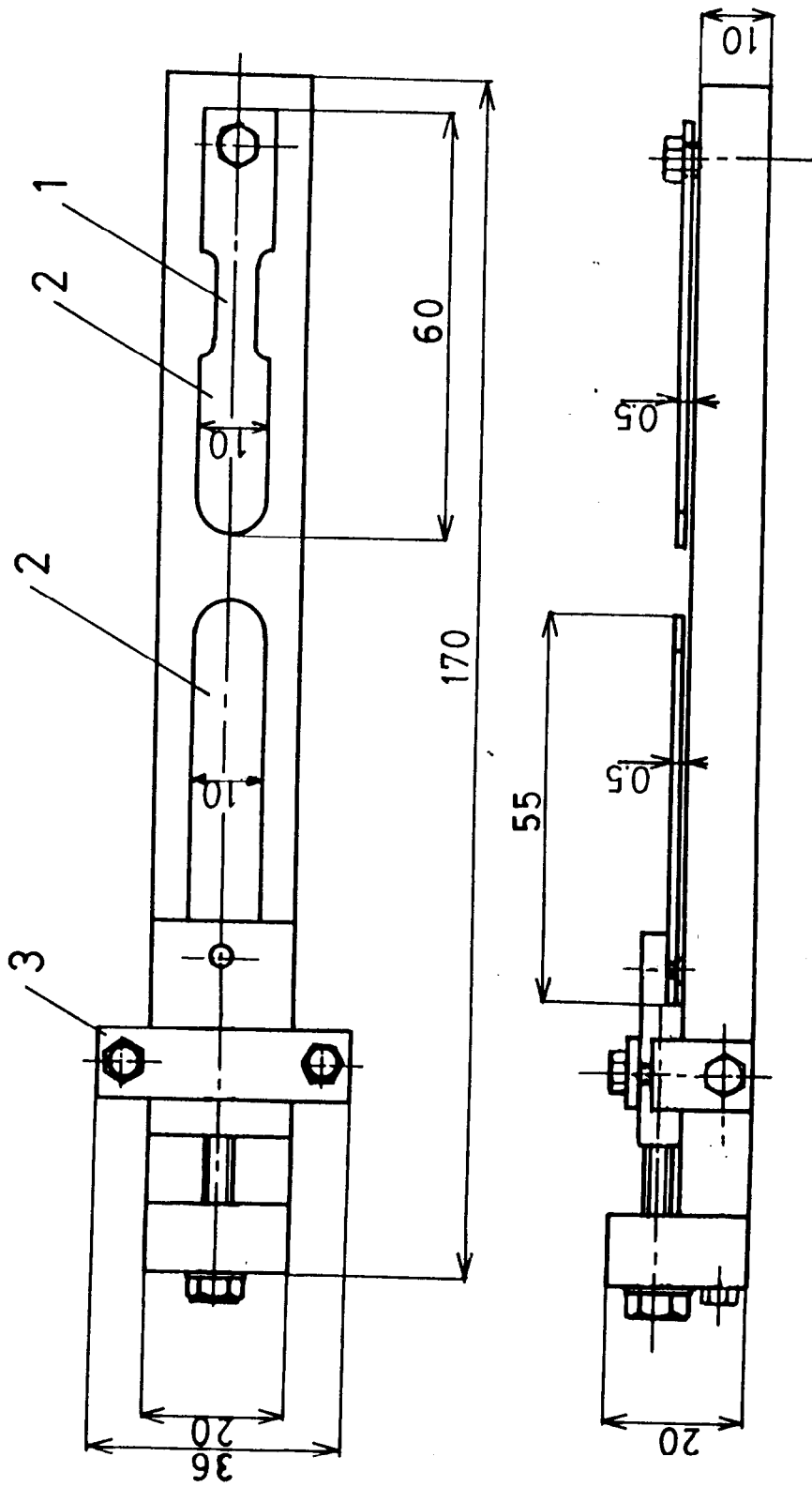


Fig. 2-2-3 Preparation of the strength test specimen.



1. Strain gage 2. Jig 3. Brake

Fig. 2-2-4 Developed jigs for the strength test.

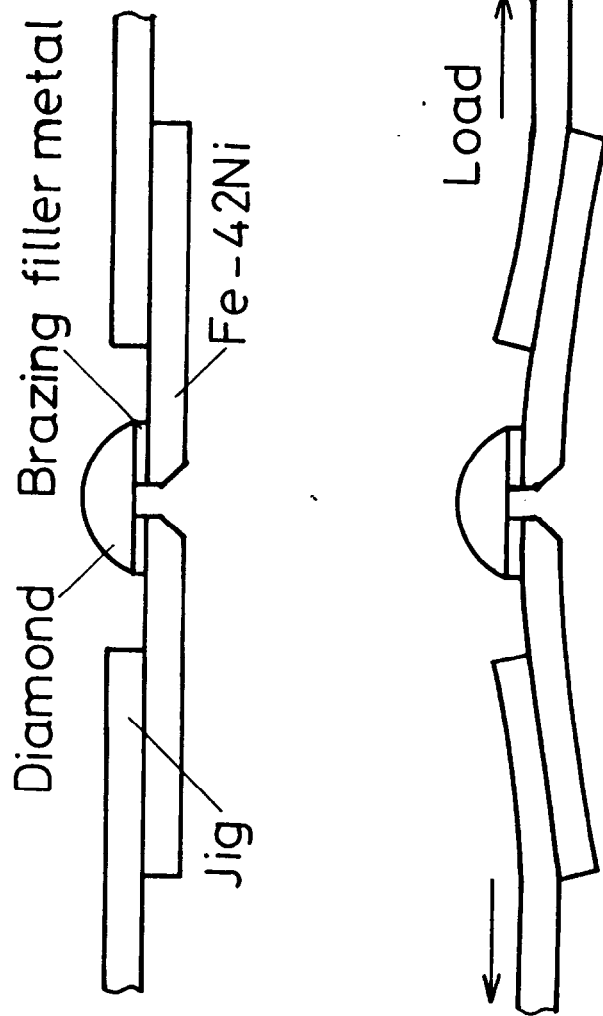


Fig. 2-2-5 Appearance of the strength test specimen.

第二章第三節 実験結果

接合強度と破壊形態

Figure 2-2-2(a), (b)のろう付熱サイクルで作製した試験片の1120[K]での加熱保持時間と見掛け上のせん断応力との関係をFig. 2-3-1(a), (b)に各々示す。図中の○、●、△、▲はFig. 2-3-2に図示した四種類の破壊形態を示している。すなわち、Mode(A)はダイヤモンド-ろう材界面ではく離、Mode(B)はろう材内の破壊、Mode(C)はダイヤモンドでの破壊である。Mode(A+B)及びMode(B+C)は各々が複合された破断経路によることを示している。従って、Fig. 2-3-1中の○(Mode(A+B))はダイヤモンドとろう材との間ではく離した部分およびろう材内でせん断破壊した部分が見られるもの、●(Mode(A))はダイヤモンドとろう材の間ではく離したもの、△(Mode(B+C))はろう材内でせん断破断した部分とダイヤモンド内でへき開破断した部分が見られるもの、▲(Mode(C))はダイヤモンド内でへき開破断したものを示している。実験点数は各点につき1ないし2であり、特徴のある破壊を起こしたものについては数点繰返した。

Figure 2-3-3には保持時間の違いによる破断面相違の代表例を示してある。Figure 2-3-3(a)は保持時間6[s]のはく離面であり、ろう材の一部がダイヤモンド側に付着したものである。Figure 2-3-3(b)は、保持時間30[s]の試験片のろう材内で破断したものの破面である。図からせん断破壊痕が観察できる。新しく考案した引張り型強度試験方法により、強度試験後のはく離の状態や、ろう材内でのせん断破壊痕の観察が可能となっている。

Figure 2-2-2(a)の冷却速度15[K/s]の急冷の場合、接合強度は保持時間により大きく変化し、また破壊形態も保持時間により大きく変化している。この強度の違いは反応生成物の生成量の違いと考えられる。保持時間が短い場合でも、チタンの偏析は始まっており、ダイヤモンドの表面はチタンで覆われていることがE S C Aにより明らかになっている。この偏析チタンとダイヤモンドが反応を起こし、チタンカーバイド(TiC)

が形成されることにより、ダイヤモンドとの接合界面に結合力が発生する。しかし保持時間が長くなり、チタンカーバイドが界面で必要以上に生成すると、ダイヤモンドとの界面ではく離が起きたり、チタンカーバイド層内で脆性破壊することが確認された。このようなことから、非常に狭い保持時間内でのみ、接合に必要なチタンカーバイド反応生成物の適正量が得られると考えられる。

Figure 2-2-2(b)の冷却速度1.5[K/s]の徐冷の場合には、保持時間の短いものが強度をもち、Fig. 2-3-1(a)におけるMode(A+B)、Mode(B+C)の領域の破壊が観察された。しかし、Mode(A)の領域は観察されなかった。

保持時間が長くなると、作製した接合体を接合装置から取り出した時には、既にダイヤモンド内にクラックが入っていた。このため強度試験片製作途中で試験片が壊れ、強度を測ることができなかった。Mode(C)の試験片は接合界面強度を持つため、ダイヤモンド-ろう材接合界面ではく離は観察されなかった。この点が接合界面で破壊したFig. 2-3-1(a)のMode(A)の試験片とは異なっている。

徐冷を行うと加熱時間そのものが長くなるため、比較的短い保持時間であっても反応核の生成は急冷の場合より多くなる。このため、Fig. 2-3-1(b)中の測定点はFig. 2-3-1(a)の測定点より左にずれたものとなる。このFig. 2-3-1(b)において特徴的なことは、Mode(C)領域が存在し、Mode(A)領域が存在しないことである。このことから、徐冷には界面はく離を起し難くする効果があると考えられる。

凝固がダイヤモンドから進む場合の徐冷を行う効果としては、次のように考えられる。ダイヤモンド接合面に偏析していた金属チタン原子は銀-銅共晶の成長に伴い結晶中から排出されるため、接合に不必要な金属チタンが接合界面から除去されることになり、結果として徐冷は接合強度を向上させる。

この強度試験のもう一つの特徴として、きれいなはく離面に対し、ESCAを用いて表面分析できることである。はく離表面での化学結合状態を調べることにより、はく離の原因をより明確にできるものと考えられる。

破面の E S C A 分析結果

Figure 2-3-4は保持時間6[s]で冷却速度15[K/s]で接合強度6[MPa]の試験片のろう材側のはく離面の E S C A 分析結果である。接合強度からも分かるように、加熱保持時間が短いため、破面は接合部とはく離部とから構成されたMode(A+B)の試験片である。

(a)は炭素についての分析結果である。チタンカーバイドの結合エネルギーの装置に対する文献値281.3[eV]に近い281.6[eV]付近にピークがあり、強度試験後ろう材側に残った炭素原子はチタン原子とチタンカーバイドの結合状態であることが分かった。また、はく離面での炭素原子が8.77[at%]であるのに対し、チタン原子は73.46[at%]と明らかに接合界面に偏析している。

チタンに対する E S C A 分析結果を(b)に示す。結合エネルギーのピークは454.9[eV]付近に在り、チタンカーバイドの結合エネルギーの装置に対する文献値454.9[eV]から考えて、チタンカーバイドが形成されていると考えられる。しかし金属としてのチタンの結合エネルギー453.8-454.0[eV]に目立ったピークはみられなかった。よって金属チタンの偏析に対する明らかな証拠はない。ちなみにTiOの結合エネルギーは454.7[eV]であり、この付近にもピークはほとんどみられないため、酸素は化合物を形成しているのではなく、破壊後の吸着によるものと考えられる。また接合前のダイヤモンドのダングリングボンドに結合していると考えられる水素(H)については、TiH₂の結合エネルギーは454[eV]であり、チタンの E S C A 分析結果から、このエネルギーピークは検出されていない。このことから、ろう材の熔融に伴い、ダイヤモンド表面には炭素が現れると考えられる。

この試験片では、ろう材側に微量の炭素原子が検出されることから、接合の初期段階であると考えられる。しかし炭素原子とチタン原子との比が8.77:73.46とチタンカーバイド形成の時の1:1より炭素原子の割合が少ないため、もう少し多くの炭素原子がチタン偏析原子とチタンカーバイド結合を形成することが、接合強度を向上させるためには必要と考えられる。

保持時間480[s],冷却速度15[K/s],接合強度0[MPa]の試験片に対するダイヤモンド側の破壊面のESCA分析結果をFig. 2-3-5に示す。多くの試験片で解析されたダイヤモンドの結合エネルギーである284.0[eV]のピークがみられる。また、チタンカーバイドの結合エネルギーである281.3[eV]に近い281.6[eV]付近にピークがみられる。このことから破面で検出された27.73[at%]のチタン原子はチタンカーバイド結合を形成している。保持時間の増加とも考え合わせて、チタンカーバイド反応核はチタンカーバイド層を形成し、チタンカーバイド層内で破壊が起こったために、ダイヤモンドに多くのチタン原子が検出されたものと考えられる。このことからチタンカーバイド層が形成されると、チタンカーバイド層内で破壊が起きやすく、強度の低下をまねくと考えられる。

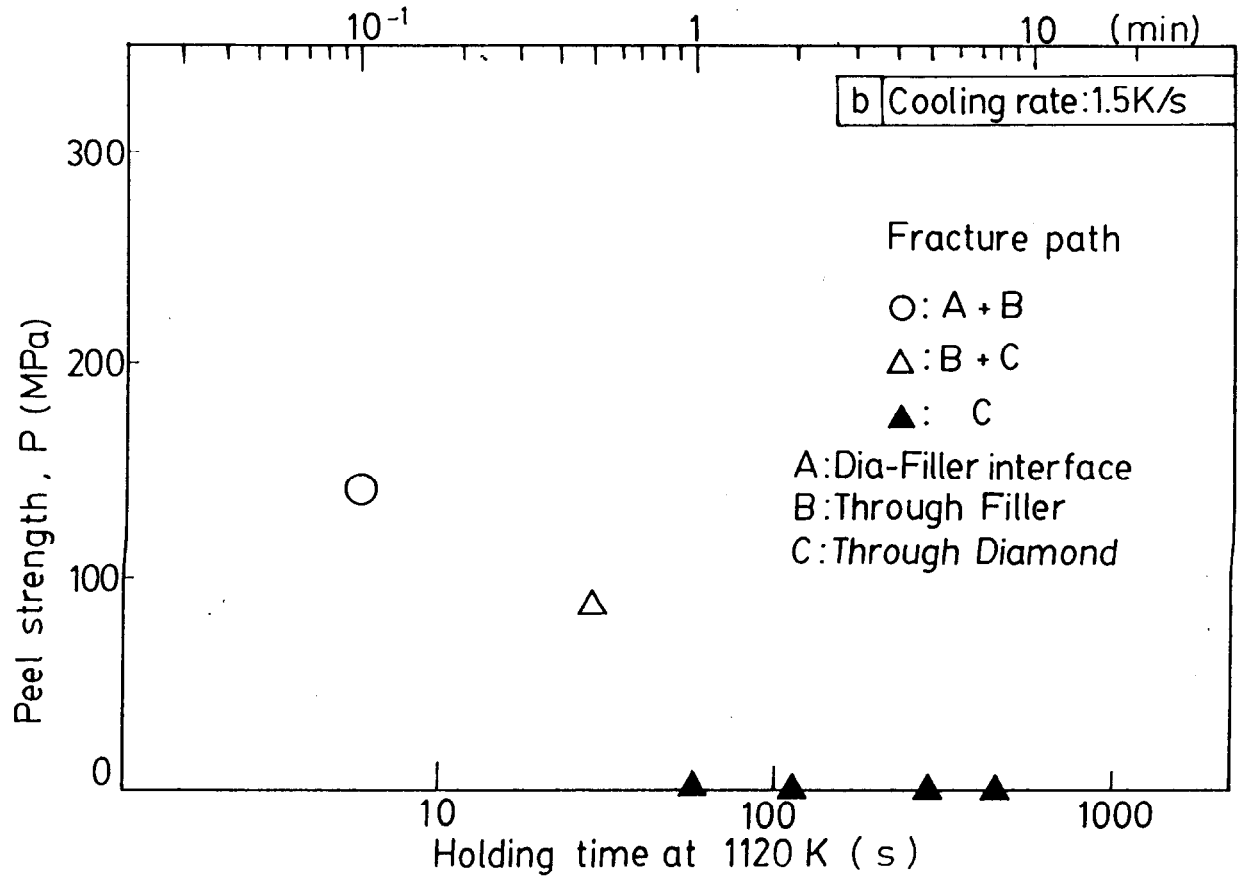
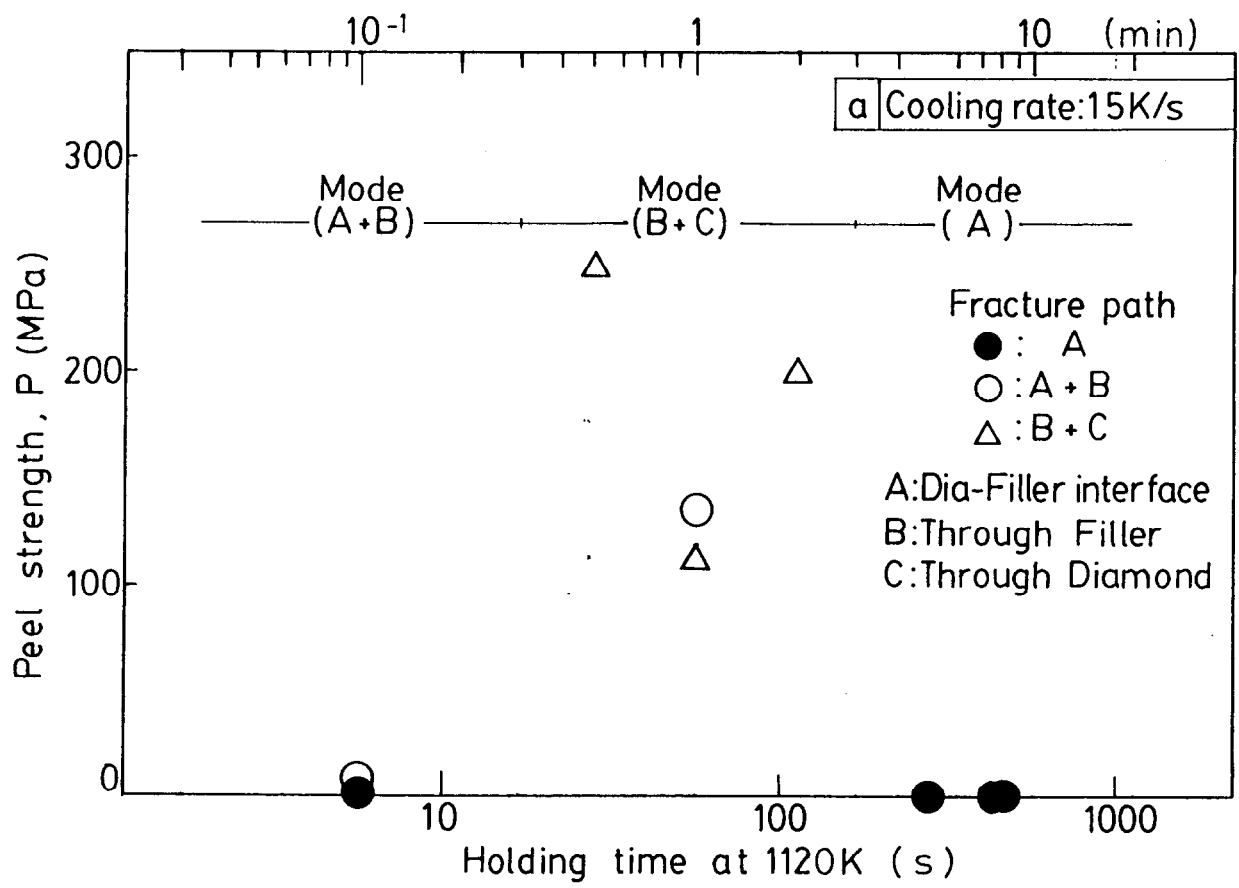
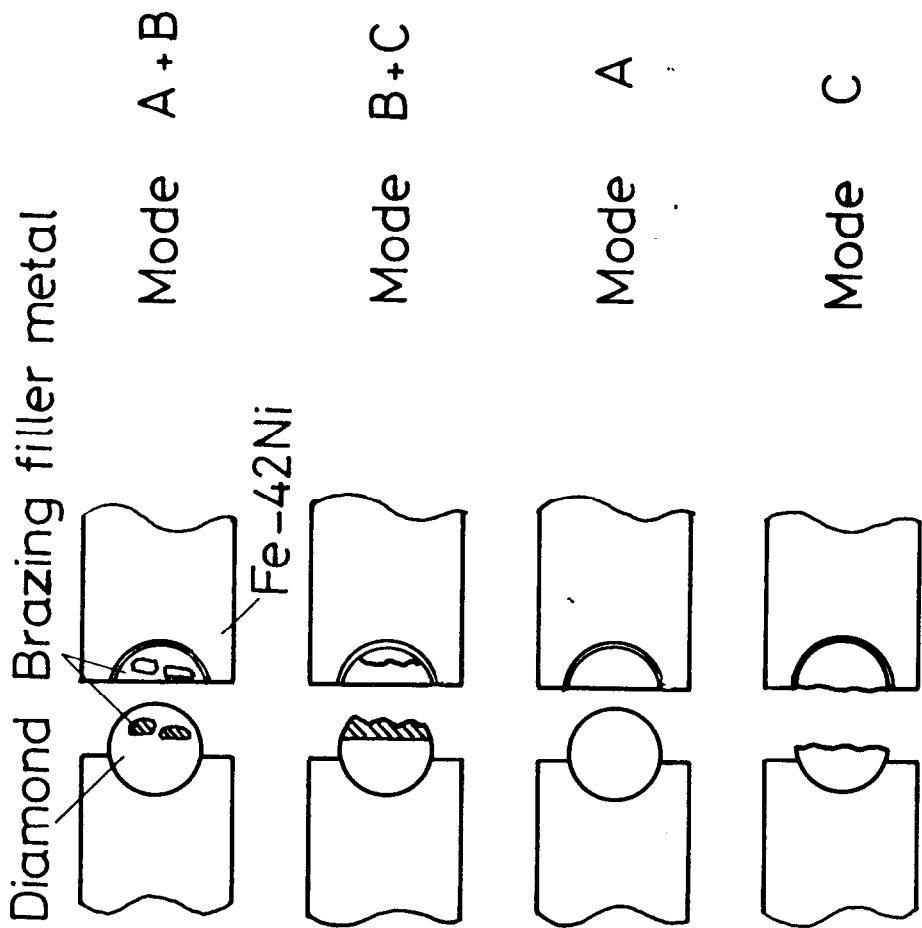


Fig. 2-3-1 Relationship between Holding time and Peel strength.
 (a) Cooling rate: 15K/s, (b) Cooling rate: 1.5K/s.



A: Diamond -Brazing Filler Interface
 B: Through Brazing Filler Metal
 C: Through Diamond

Fig. 2-3-2 Schematic illustrations of fracture paths and models, which are related to Peel strength as shown in Fig. 2-3-1.

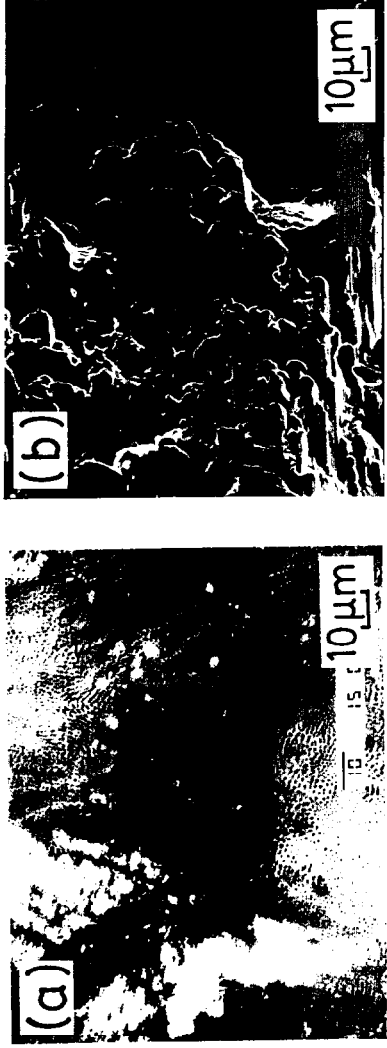


Fig. 2-3-3 SEM images of the fracture surfaces at each holding time.

(a) Holding time is 6s, Cooling rate 15K/s, (b) Holding time is 30s, Cooling rate is 15K/s.

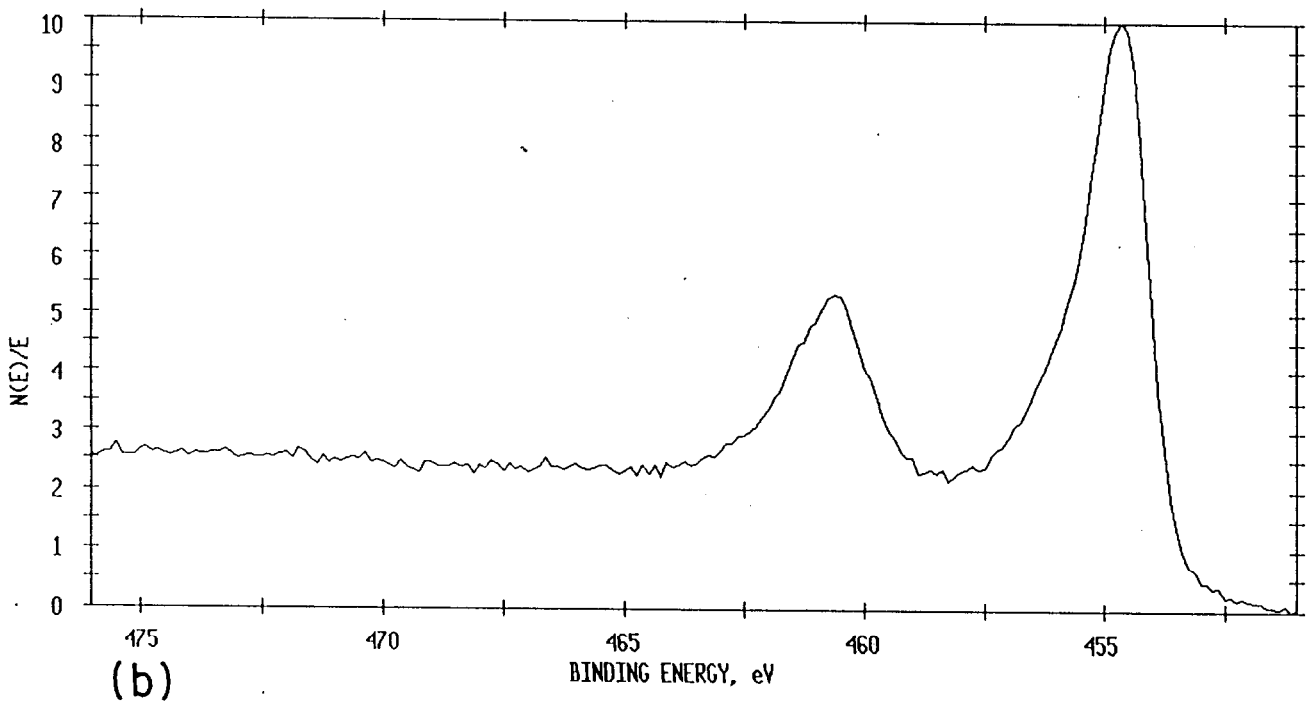
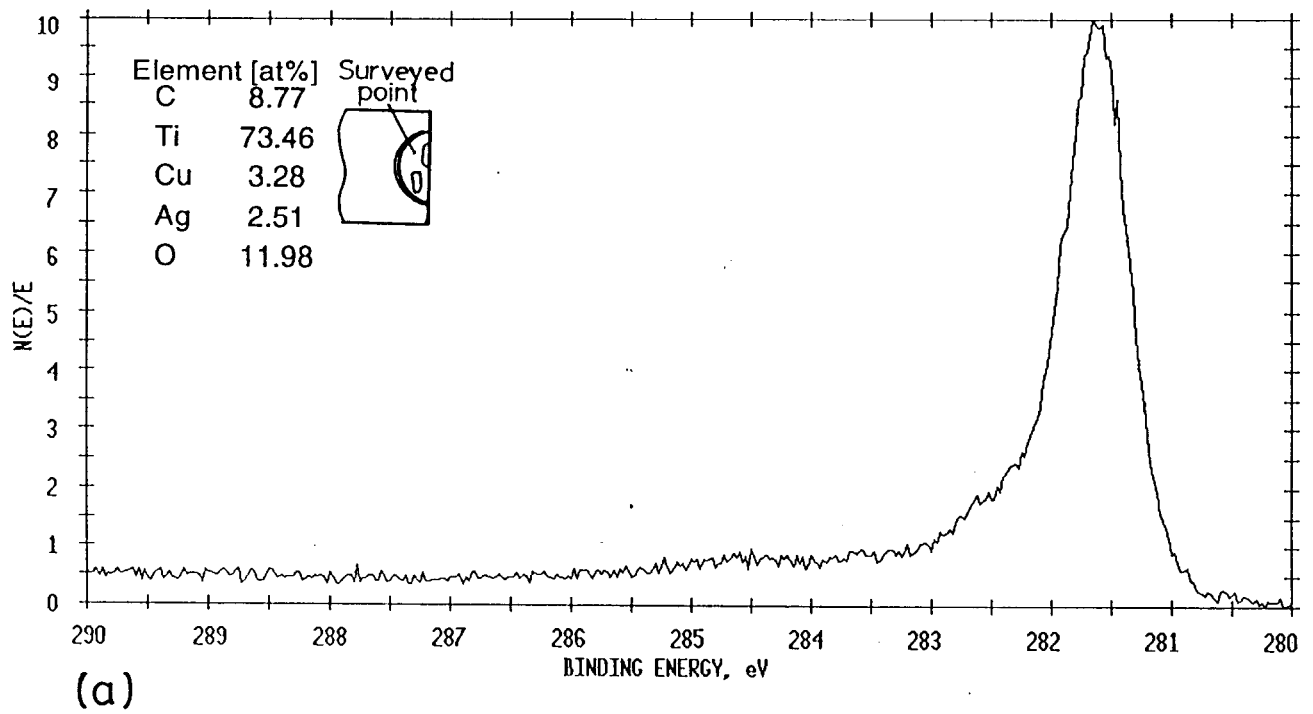


Fig. 2-3-4 Analyses by ESCA. (a) Analysis of carbon element at the brazing filler fracture surface, Holding time is 6s, Cooling rate is 15K/s and (b) Analysis of titanium element at the same part of (a).

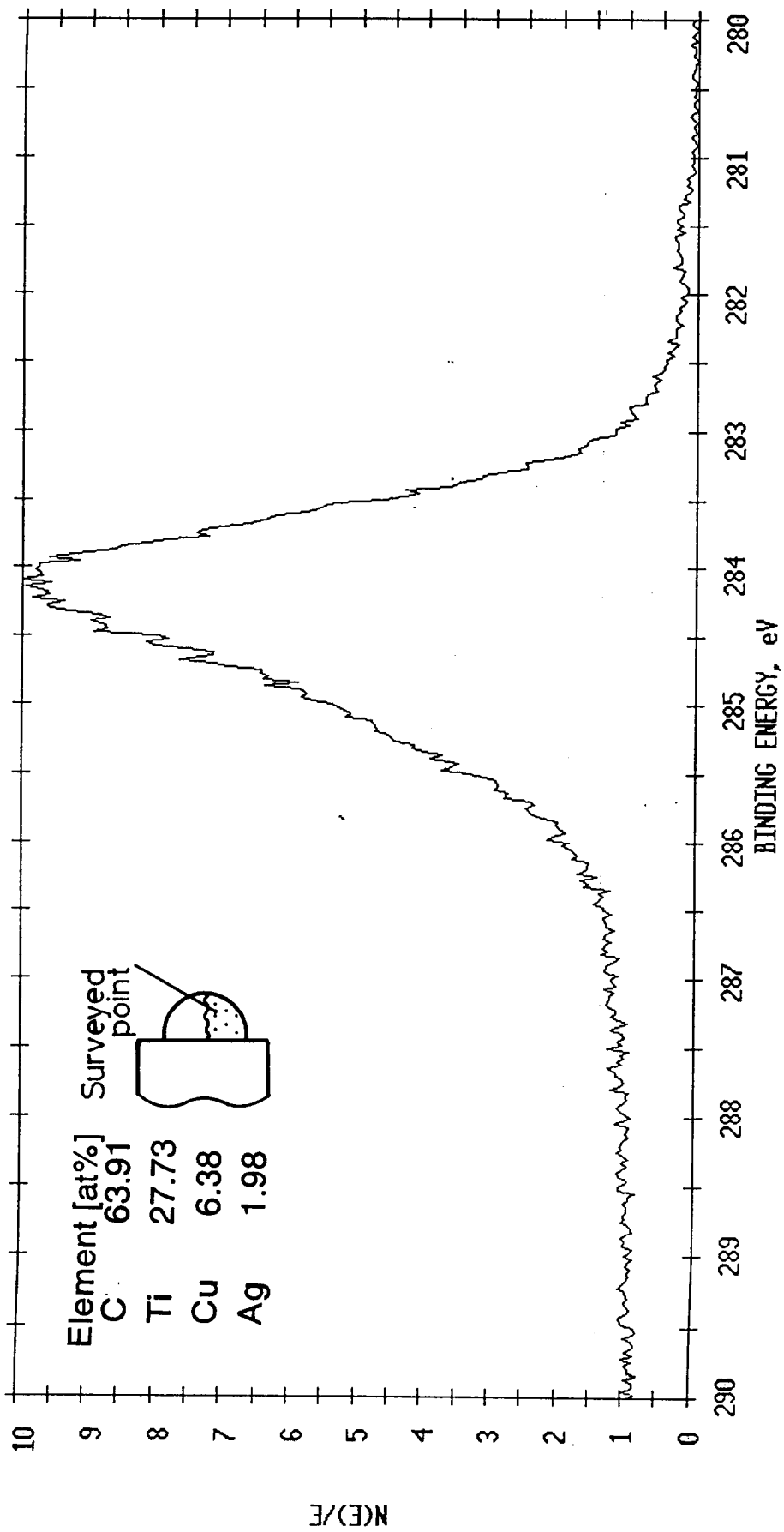


Fig. 2-3-5 Analysis by ESCA at the part of rough surface of the diamond.
 Holding time is 480s, Cooling rate is 15K/s.

第二章第四節 考察

1. 不整合度の導入

異質核からの金属の凝固は、過冷度と、異質核結晶と固体結晶との不整合度の関係から論じられる^(2, 4, 5)。そこで活性金属ろう付において、ろう材の凝固挙動と接合強度との関係を不整合度を導入することにより考察する。ダイヤモンドおよび反応生成物であるチタンカーバイド(TiC)とろう材を構成する金属との不整合度の値を計算し、これにより接合界面状態を論じる。

不整合度には、1970年にBramfittにより提唱された平面不整合度(planar disregistry)をとる⁽⁴⁾。これは固体結晶と異質核との結晶構造が異なる場合にも十分適用できる。平面不整合度 δ [%]とは、低指数面における三方向での不整合度とその方向のずれを考慮して、

$$\delta = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d_{uvw}^c \cos \theta - d_{uvw}^s|}{d_{uvw}^s} \times 100$$

と表される。ここで d_{uvw}^c は異質核の低指数面における最密原子間距離、 d_{uvw}^s は固体結晶の低指数面における最密原子間距離、 θ は両物質間の最密方位間のなす角度である。

接合に対して、この不整合度を適用するのに際し、いくつかの仮定を付け加えなければならない。

まずは清浄表面における不對結合手の存在である。異質核が共有結合物質である場合、不對結合手はある安定サイトに向っている。Figure 2-4-1-1はDiamond(100)とTiC(100)の安定サイトを示している。ろう材構成金属が凝固する際にも、この安定サイトに金属原子が積まれることが望ましいと考えられるため、安定サイトを基本として不整合度を考える。

次はそれぞれの物質の表面での原子間距離の取り方である。安定サイト上の原子間距離は格子定数より算出した。接合界面を論じるため、表面緩和は考慮に入れない。銀や銅およびチタンの原子間距離は、金属としての格子定数から算出した。つまりイオン半径等は用いていない。

この平面不整合度は金属の凝固に関する異質核の有効性を判定するためのものであり、凝固する金属の最密原子間距離 $d [uvw]$ を基準に計算される。しかし、ろう付のように一方が固体であり、結晶面が決定している場合には、 $d [uvw]$ に凝固する金属の原子間距離をとり、 $d [uvw]$ にダイヤモンドそしてチタンカーバイドの安定サイトの距離をとった方が良いと考えられる。というのは、ろう付界面での金属の堆積しやすさをダイヤモンドおよびチタンカーバイドを基準として比較した方が、接合界面を論じる場合に適しているからである。

代表的な界面における平面不整合度の計算結果をTable 2-4-1-1に示す。ダイヤモンドとチタンは δ の値が最も小さい平面をとっても $\delta = 17.01 [\%]$ となり、整合性がかなり低い。このことからダイヤモンドから金属チタンが結晶成長するとは考え難い。もし金属チタンがダイヤモンドに偏析した場合には、接合界面では整合性が悪く、強度に悪影響を及ぼすものと考えられる。実際に接合初期の段階では、チタンの偏析によりチタン／ダイヤモンド界面ではく離が観察されており、また強度も低い。

ダイヤモンドと銅の δ の値は $\delta = 1.345 [\%]$ 程度であり、非常に整合性がよい。これはダイヤモンドと銅の界面が非常に秩序だったものとなることを示唆している。

チタンカーバイドとろう材構成元素との平面不整合度をみると、チタンカーバイドとチタンにおいては最も小さい面の δ が $\delta = 3.379 [\%]$ であり、かなり整合性がよいが、他の面には $\delta = 8.108, 27.11 [\%]$ とそれほど整合性がよくないものも存在する。ろう付保持時間の長い試験片では、チタンカーバイド内での破壊が多く観察されるので、チタン／チタンカーバイド界面で、はく離が起りやすいかについて、明確なデータが無い。

チタンカーバイドと銅の平面不整合度の δ の値も $\delta = 16.33 [\%]$ であり、整合性は良く

ない。一方、チタンカーバイドと銀の不整合度 δ は $\delta = \text{約}5.418[\%]$ であり、整合性が高い。従ってチタンカーバイドに銅原子が接することは望ましくなく、銀原子が集って凝固するほうが好ましいと考えられる。また、チタンカーバイドは不整合度の値から銀の異質核としての有効性があるので、チタンカーバイドから銀が優先的に凝固すると考えられる。

ダイヤモンドの活性金属ろう付界面を以上のような事柄から考えると、ダイヤモンドから活性金属との反応生成物であるチタンカーバイドを通して、共有結合による結合力を伝播し、そのチタンカーバイドに結晶整合性の良い銀が優先凝固することによりろう材に結合力を伝播すると考えられる。

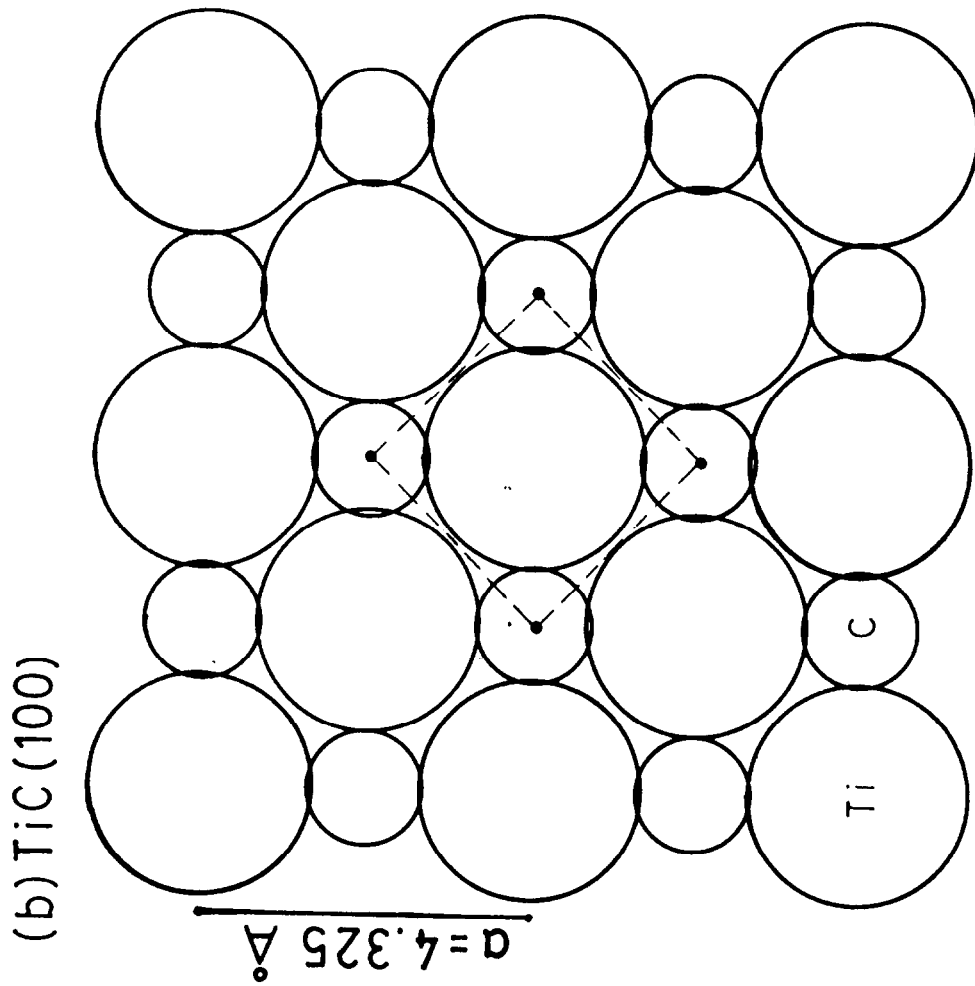
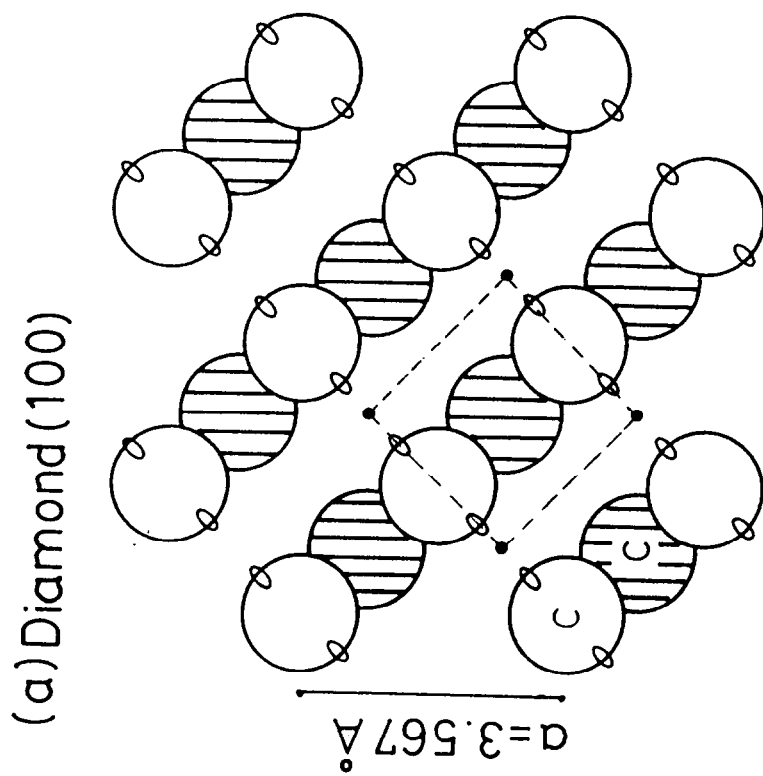


Fig. 2-4-1-1 Stable sites for four metal atoms on (a) Diamond(100) and (b) Titanium carbide(100).

Table 2-4-1-1 Values of planar disregistry between Diamond or Titanium carbide and brazing filler metal elements.

Ti(α)/Diamond	δ [%]	Ti(α)/TiC	δ [%]
(1100)//(100)	51.43	(1100)//(100)	27.11
(1100)//(110)	24.75	(1100)//(110)	5.443
(0001)//(111)	17.01	(0001)//(111)	3.379
		(1100)//(111)	8.108
Ag/Diamond	δ [%]	Ag/TiC	δ [%]
(100)//(100)	14.56	(100)//(100)	5.418
(110)//(110)	14.56	(110)//(110)	5.415
(111)//(111)	14.57	(111)//(111)	5.418
Cu/Diamond	δ [%]	Cu/TiC	δ [%]
(100)//(100)	1.345	(100)//(100)	16.33
(110)//(110)	1.360	(110)//(110)	16.33
(111)//(111)	1.350	(111)//(111)	16.33

2. 接合界面状態のモデル

前節の結果と、平面不整合度の検討結果とを総合すると、活性金属ろうによるダイヤモンドの接合界面の形成はFig. 2-4-2-1のようにモデル化される。

急冷を施した場合の接合界面モデル

(a)は急冷時の接合初期段階の界面である。保持時間が短いので、反応生成物は数個のチタンカーバイド反応核だけである。急冷をした場合、ろう材は等粒状に凝固し、界面で富化したチタン原子を凝固時に排出できない。そのため、接合界面ではダイヤモンドと反応しなかったチタン原子が金属チタン／ダイヤモンド界面を形成する。この界面では結晶整合性が良くないため、この界面で、はく離を起こし易いと考えられる。破壊は数個のチタンカーバイド反応核の破壊と金属チタン／ダイヤモンド界面のはく離をともなって起こると考えられる。このため強度はあまり高くないと考えられる。

(b)は保持時間が増加したときの界面の状態である。接合界面ではチタンカーバイド反応生成物が増加し、はく離を起こしやすい金属チタン／ダイヤモンドが減少するので、接合強度が増加する。しかしチタン富化層は(a)より厚くなっている。

(c)はさらに保持時間が増加した時の界面の状態である。接合界面ではチタンカーバイド反応核が連続的となり、チタン偏析層はますます厚くなっている。破壊はチタンカーバイド層内の脆性破断により起こる。このため接合強度が急に得られなくなる。

徐冷を施した場合の接合界面のモデル

(A)は徐冷時の接合初期段階の接合界面である。平面不整合度から考えて、銀の結晶はダイヤモンドを凝固核とはせず、チタンカーバイドを凝固核とすると考えられる。このことにより、反応生成物であるチタンカーバイドから銀の結晶が成長する。このときの結晶成長にともない金属チタンは未凝固部分に排出されると考えられる。反応核数は(a)と同じで、金属チタン偏析は(a)より少なくなる。

反応核の形成されていないところでは、ダイヤモンドと整合性の良い銅が凝固を開始する。このため銅の凝固は、金属チタン原子を排出しながらあるいは巻き込みながら進行し、チタン元素の分布は比較的均一になると考えられる。

接合界面では、チタンカーバイド反応核と結晶整合性の良い銀の結晶成長と、ダイヤモンドと結晶整合性の良い銅の結晶成長起こる。界面での結晶整合性があるため、はく離が起こりにくく、結晶整合性のある銅／ダイヤモンド界面の形成はチタンカーバイドの脆性破壊を起こしにくくする効果を発揮し、界面は高い強度を有するようになると考えられる。

(B)は保持時間の増加にともない反応核数が増加した界面の状態を表している。反応核数は(A)より増加し、反応核の島の面積とダイヤモンドと整合性の良い銅／ダイヤモンド界面の面積との割合が適当なとき、最も高い接合強度が達成されると考えられる。

(C)は保持時間がさらに増加し、反応核が連なり、チタンカーバイド層を形成している状態である。この界面での破壊は、チタンカーバイド層内の破壊となる。(C)徐冷の場合の強度も(c)急冷の場合の強度と同じになるはずであるが、実験ではダイヤモンド内での破壊が起こりやすく、界面での接合強度は不明であった。ろう付時間が(c)のものより長いため、チタンカーバイドが多く生成し、そのためダイヤモンドが割れやすくなることが考えられる。

以上のことをまとめると、ダイヤモンドに活性金属が偏析し、チタンカーバイドを形成する。このチタンカーバイドを異質核として銀が結晶成長し、結合力をダイヤモンドからろうに伝播する。チタンカーバイドの多くの生成はチタンカーバイド層内の脆性破壊を起こすので、強度を低下させる。よって反応核の分布は島状であることが適している。ダイヤモンドと整合性の良い銅がダイヤモンドを起点としてダイヤモンド界面に偏析していた金属チタン原子を排出しながらあるいは巻き込みながら結晶成長する。このことにより、整合性の悪い金属チタン／ダイヤモンド界面を減少させる。この場合には理想的な界面が形成され、高い界面強度が達成される。

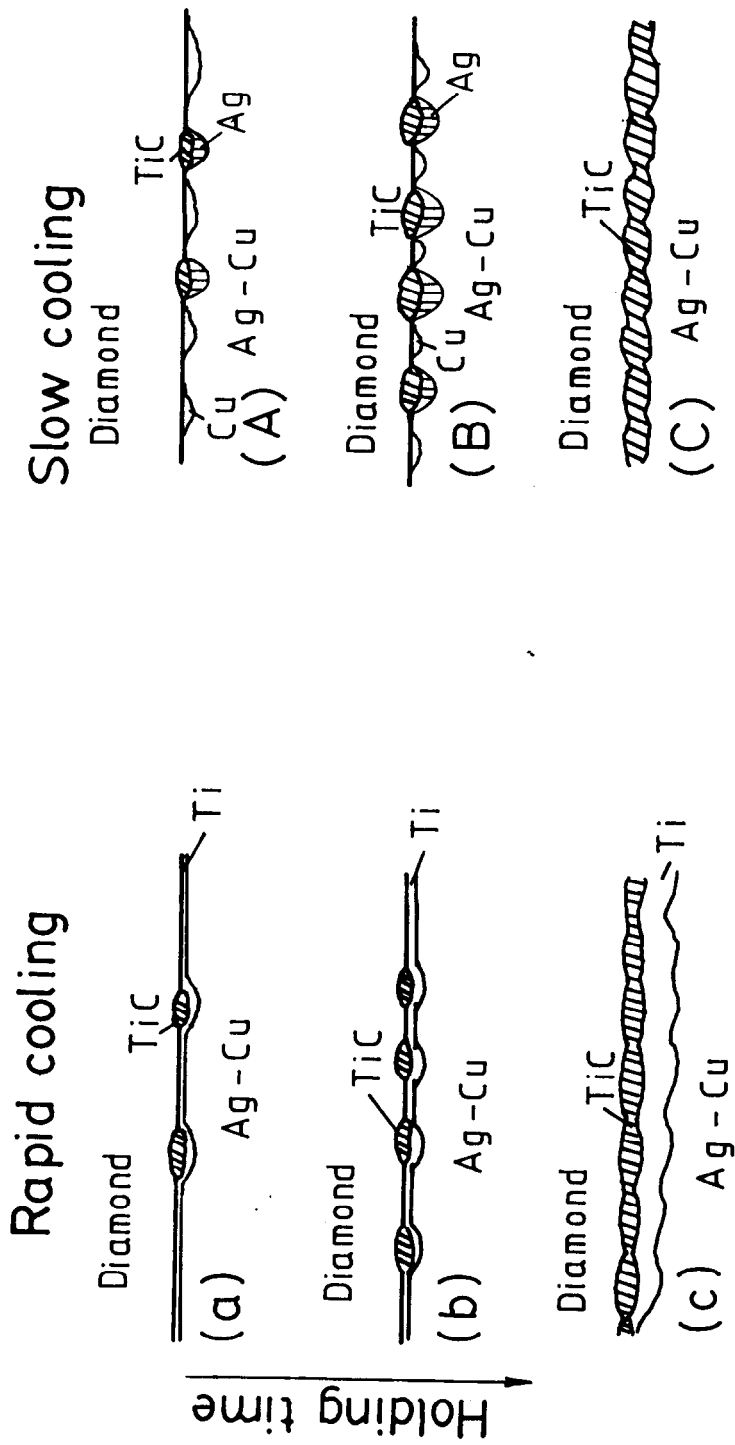


Fig. 2-4-2-1 Models of the interface between the diamond and the brazing filler metal.

第二章第五節 結言

本研究では活性金属ろうを用いたろう付における過渡的現象を調べ、ダイヤモンドと活性金属ろうとの接合の際の活性金属の挙動と接合強度達成のメカニズムについて検討した。主な結果および結論は以下のように要約される。

- (1) チタン含有銀ろう Ag-26.7Cu-4.5Ti (wt%) とダイヤモンドとの接合界面では、チタンカーバイド (TiC) が生成する。同じろう材を用いてろう付熱サイクルだけを変化させた場合、加熱時間の増加にともない、接合試験片の接合状態に大きな違いがあらわれ、破断モードも変化する。
- (2) 活性金属ろうとダイヤモンドとの接合の際、金属チタン原子が接合界面に偏析すると、はく離が起こりやすくなる。
- (3) 金属チタン／ダイヤモンド界面は、はく離しやすいため、チタンカーバイドとダイヤモンドの表面では銀および銅がそれぞれ凝固し、チタン原子が排出されることが望ましい。チタンカーバイド異質核からの銀の結晶成長及び不要なチタンを排出しながらダイヤモンドから凝固する銅の結晶成長が接合界面の組織として適していると考えられる。
- (4) はく離面の ESCA 分析結果および不整合度の考察を総合して、ろう付界面の形成メカニズムのモデルを提案した。

第二章の参考文献

- (1) 鈴村暁男、山崎敬久、高橋邦夫、恩澤忠男，溶接学会論文集，第12巻第4号
(1994), p. 509-514.
- (2) 神尾彰彦，軽金属，Vol. 31, 2(1981), p. 136-147.
- (3) J. R. Vinson, R. L. Sierakowski 著，福田博，野村靖一，武田展雄訳，複合材料の構造力学，日刊工業新聞社，1987.
- (4) B. L. Bramfitt, Mat. Trans., 1(1970), p. 1987.
- (5) P. B. Crosley, A. W. Douglas, and L. F. Mondolfo, "The Solidification of Metals",
Iron and Steel Inst., (1967), p. 10-17.

第三章 ダイヤモンドおよびチタンカーバイドを異質核とした銀及び銅の凝固

第三章第一節 緒言

第二章で述べた平面不整合度は、もともと凝固に関する異質核からの凝固の起こり易さの指標である。その物理的意味からも分かるように、界面での整合性の良し悪しを示している。

ろう付という現象がろう材の凝固結晶化により完成するならば、ろう材構成金属原子がダイヤモンドおよび反応生成物の表面を借りて規則正しく並び、そして結晶成長することが必要であると考えられる。このような凝固が起きるならば、結晶性に優れた接合界面をつくることができる。

接合できるろう材では、異質核から凝固の起きる条件が満たされているのではないかと想像される。このことから、ダイヤモンド粒とチタンカーバイド粒の各々の添加物に対する銀と銅の過冷現象の研究を行い、異質核からの凝固の可能性を検討した。

銅／ダイヤモンド、銀／ダイヤモンド、銅／チタンカーバイドと銀／チタンカーバイドの組合せで過冷度を調べ、その凝固組織を顕微鏡観察した。そして、各々の組合せの界面での不整合度に対応する界面エネルギーを計算し、過冷度と凝固組織との関係を議論した⁽¹⁾。

これらの議論からダイヤモンドをAg-Cu-Tiでろう付した時の界面のモデルを考え、界面強度の発生するメカニズムの検討を行った。

第三章第二節 実験方法

1. 供試材および実験装置

直径35[μm]のダイヤモンド粒を銅の凝固核として銅の重量の0.04[%]の割合で石英るつぼの底に入れた。純度99.99[%]の銅片を約15[g]測りとり、石英るつぼに入れた。

Figure 3-2-1に示すように石英保護管に挿入されたPt-Pt13%Rh熱電対は石英るつぼの底から約5[mm]上に固定された。この位置は試料の熔融時にほぼ試料の中央になる。

直径5[μm]のチタンカーバイド粒に対しても、ダイヤモンド粒の場合と同様に銅の凝固核として銅の重量の0.04[%]の割合で添加された。

純度99.999[%]の銀の小球を約10[g]測りとり石英るつぼに入れた。ダイヤモンド粒およびチタンカーバイド粒の添加は銅の場合と同様に銀重量の0.04[%]の割合で行われた。

過冷度 ΔT の測定用の炉はロータリポンプと油拡散ポンプにより真空引きされ、 2.6×10^{-2} [Pa]以下の状態で使用された。

2. 過冷度の測定

試料の温度はゆっくり上昇させられ、金属が完全に熔融した後、600[s]その温度で維持され、その後0.1[K/s]の冷却速度で冷却された。

過冷度の測定はPt-Pt13%Rh熱電対により測られた。この熱電対は銅や銀の融点付近で良い温度-起電力直線性を示す。この熱電対の熱起電力は小さいので、増幅器にて十倍に増幅し、20[mV]のレンジでX-Yレコーダにて記録した。増幅器は0.05[%]の直線性誤差を含み、X-Yレコーダは0.25[%]確度誤差を持つ。

各々の試料の凝固組織はエッチングの後、光学顕微鏡観察を行った。

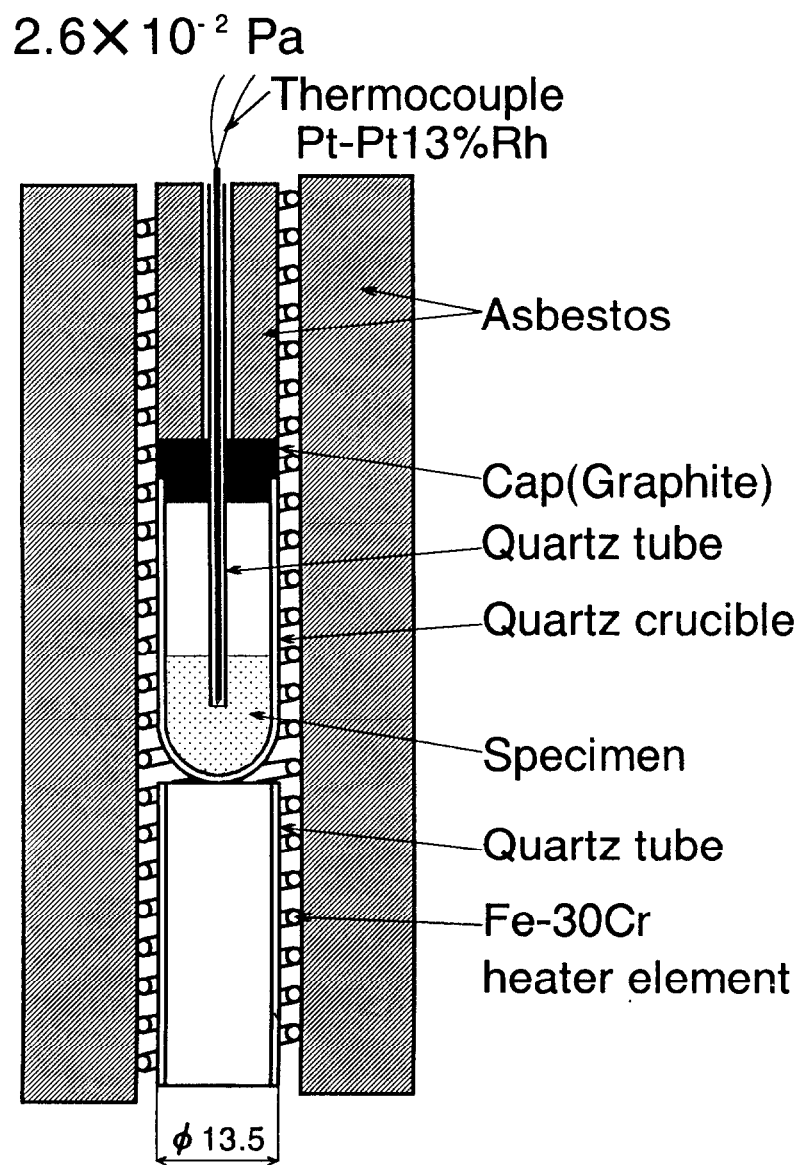


Fig. 3-2-1 Thermal analytic equipment.

第三章第三節 結果

Figure 3-3-1にそれぞれの試験片に対する代表的な熱分析曲線を示す。(a)は純銀の熱分析曲線であり、(b)は純銀にダイヤモンド粒を添加したもの、(c)は純銀にチタンカーバイド粒を添加したもの、(d)は純銅の熱分析曲線であり、(e)は純銅にダイヤモンド粒を添加したもの、(f)は純銅にチタンカーバイド粒を添加したものの熱分析曲線である。

(a)の過冷度は2.3[K]である。熱分析曲線の勾配が凝固点付近で一旦変化し始める。この原因は、熱電対を保護していた石英管からわずかな量の銀が凝固を開始したためである。このことは凝固後の組織写真により確かめられた。

(b)の過冷度は1.0[K]である。(a)と同様に初期に石英管からの凝固の影響を熱電対が感知したため、ダイヤモンド粒の添加の影響を検知しにくい状態であった。

(c)の過冷度はほとんど観察されないと判断した。この場合には、熱電対の位置が試料のやや上部であったため、凝固により潜熱の放出を十分にとらえることができず、分析曲線が上昇せずに下降している。しかし(a)や(b)でみられた石英保護管からの凝固の影響の検出もみられないため、チタンカーバイド粒からの凝固が速やかにはじまったと解釈した。

(d)の過冷度は2.0[K]であり、純銅に対しては比較的きれいな熱分析曲線を示した。

(e)の過冷度はほとんどみられないと判断した。(d)と比較して、きれいな熱分析曲線が得られるという仮定のもとで、潜熱の放出が凝固点でみられるためである。

(f)の過冷度は1.5[K]である。この熱分析曲線もきれいなものであった。

Table 3-3-1は異質核として何も添加しなかったもの、ダイヤモンド粒を添加したもの、そしてチタンカーバイド粒を添加したものの過冷度をまとめて表している。

ダイヤモンド粒の添加は銅の凝固に影響を与えるため、過冷度はみられなくなる。一方、チタンカーバイド粒の添加は銅の凝固にほとんど影響を与えないため、過冷度は何

も添加しなかったものと同じ値となった。

銀の凝固の場合には、チタンカーバイド粒の添加は銀の凝固に影響を与え、過冷度はみられなくなる。一方、ダイヤモンド粒の添加は銀の凝固に影響を与えず、過冷度は 1.2 ± 0.2 [K]である。凝固核を添加しないときの銀の過冷度は2.3 [K]である。

Figure 3-3-2は(a)純銀にダイヤモンドを添加した試料、そして(b)純銀にチタンカーバイド粒を添加した試料の凝固組織を示している。(a)では中央に約 30 [μm]のダイヤモンドがみられ、銀の結晶化は図の左側から進んでいる。ダイヤモンドは銀の結晶から排出されており、ダイヤモンド粒の添加は銀の凝固にはほとんど影響を与えていないと考えられる。これと比較して(b)の左側では 25 [μm]程度の銀の結晶粒が観察され、その結晶粒の中には 5 [μm]程度のチタンカーバイド粒が観察できる。この現象は異質核による凝固が起きたことを示唆している。

Figure 3-3-3は(a)銅にダイヤモンドを加えた試料、(b)銅にチタンカーバイドを加えた試料の凝固組織を示している。(a)では銅の結晶粒内に約 20 [μm]のダイヤモンドが分布しており、ダイヤモンドは結晶粒界に排出されていない。これと比較して、 5 [μm]のチタンカーバイド粒は銅の結晶粒から排出され、結晶粒界を形成していることが(b)から分かる。チタンカーバイド粒は銅の結晶化にほとんど影響を及ぼさないことが分かる。

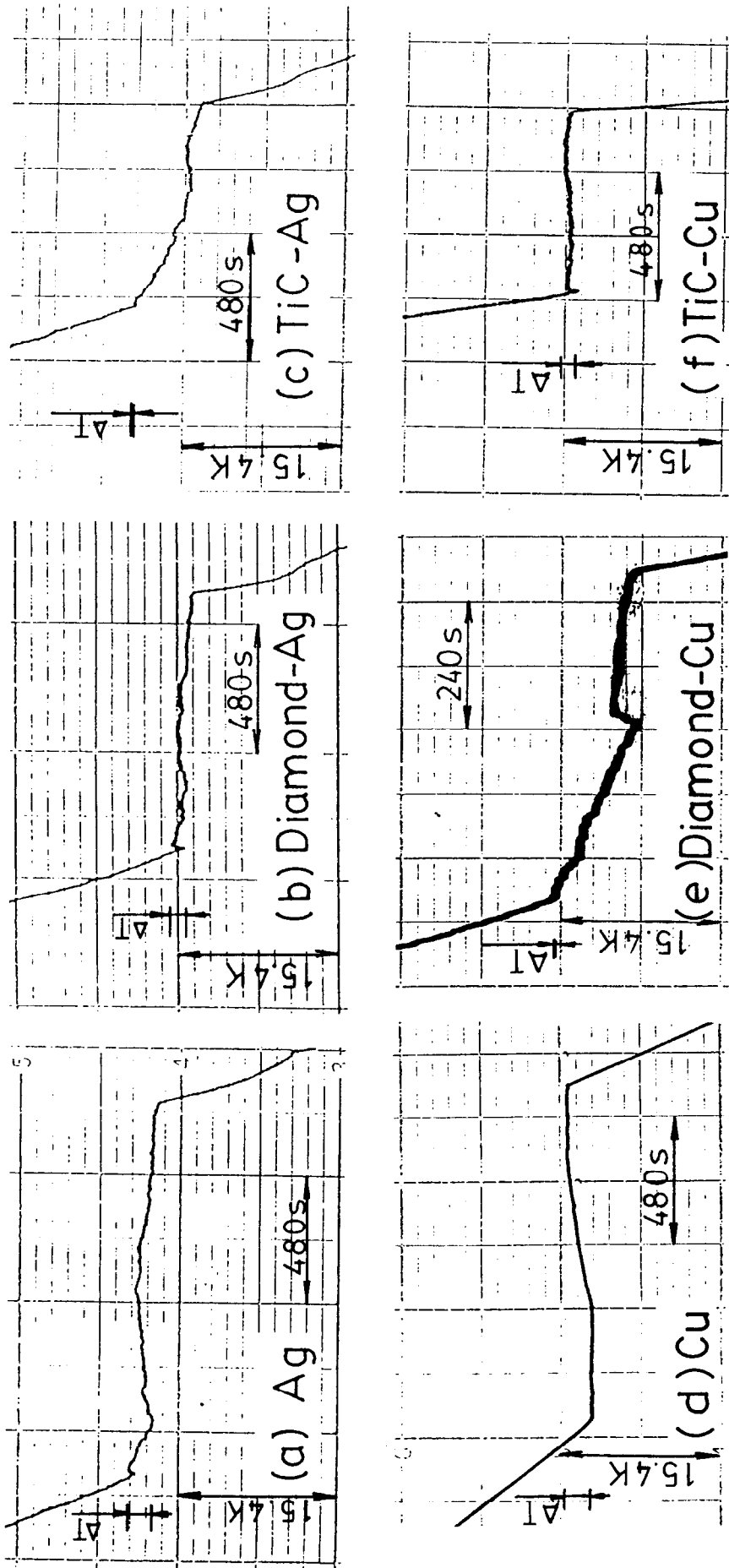


Fig. 3-3-1 Thermal analytic curves of (a) pure silver, (b) silver - diamond powder, (c) silver - titanium carbide powder, (d) pure copper, (e) copper - diamond powder and (f) copper - titanium carbide powder.

Table 3-3-1 Undercoolings of each additive; nothing, diamond powder and titanium carbide powder.

<div style="display: inline-block; width: 50%; text-align: center;">Additive</div> <div style="display: inline-block; width: 50%; text-align: center;">Base metal</div>	Nothing	Diamond	TiC
Cu	1.8 ± 0.2	0.0	1.5 ± 0.3
Ag	2.3	1.2 ± 0.2	0.0

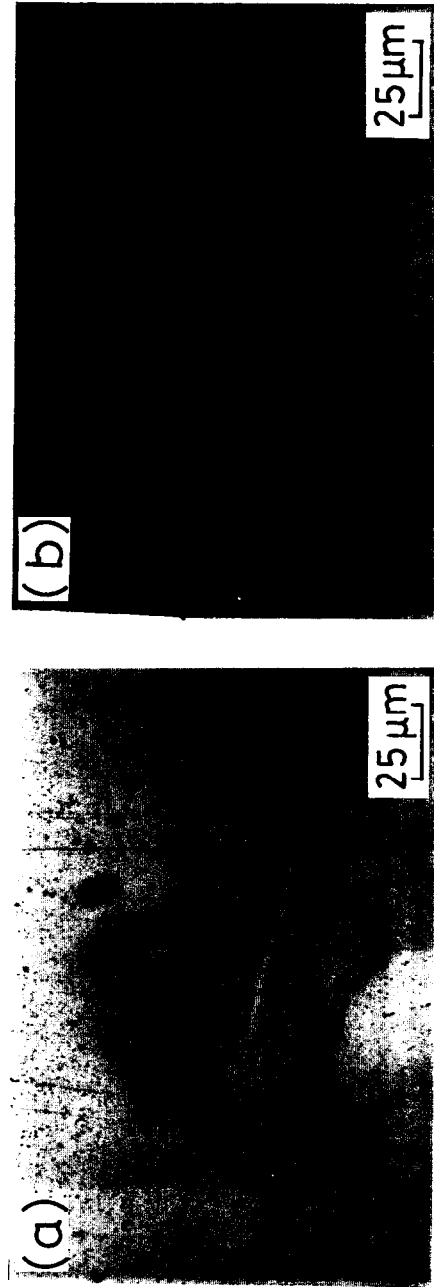


Fig. 3-3-2 Solidified structures of (a) silver - diamond powder and (b) Silver - titanium carbide powder.

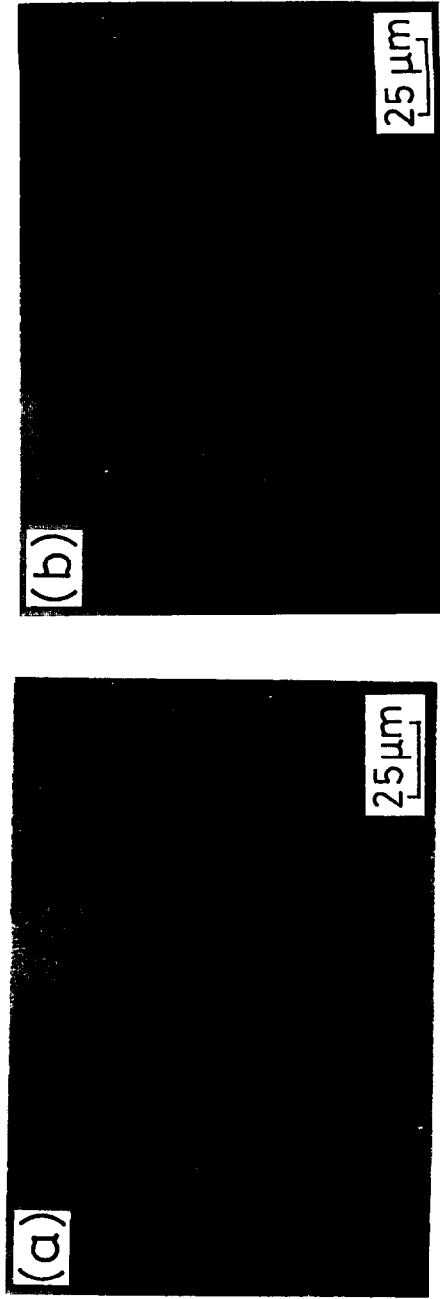


Fig. 3-3-3 Solidified structures of (a) copper - diamond powder and (b) copper
- titanium carbide powder.

第三章第四節 考察

1. 不整合度と界面エネルギーと凝固との関連

銅および銀の元素は炭素に対し不活性である。それらの元素は安定な炭化物を形成しない⁽²⁾。異質核と金属の間の相互作用は化学的な性質のものでなく、物理的相互作用がその主たるものとする。

分散力ポテンシャルの表現を借りて、平面不整合度に対する異質核と金属との間の分散力ポテンシャルを量的に見積もることが可能になる。一对の原子間の相互作用の表現を用い、

$$E_{d1..p} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \cdot \frac{l_1 \cdot l_2}{l_1 + l_2} \quad (1)$$

ここで、 α_1 と α_2 は分極率、 l_1 と l_2 は原子1と原子2の第一イオン化ポテンシャル、 R はそれらの間の距離である。分極率はおよそ次の関係で決定される、

$$\alpha = \frac{e^2 h^2}{4 \pi^2 m l^2} \quad (2)$$

ここで h はプランク定数、 m は電子質量、そして l は第一イオン化ポテンシャルである。

平面不整合度に対応するために、この式にもう少し仮定を加える。異質核および金属の各々の結晶面は原子的になめらかであり、異質核の表面結晶配位と不對結合手のもっとも強い結合を考慮に入れて、安定サイトの位置および安定サイト間の距離を原子間距離として決定した。Figure 3-4-1-1は平面不整合度の取り方に対応する分散エネルギーの原子間距離の取り方と計算の仕方を示している。

Diamond(100)の場合には、Fig. 3-4-1-1(a)に示すように二つの炭素分子から二つの不對結合手が一つの安定サイトに向いている。バルクの格子定数と格子面をもつ四つの金属原子をダイヤモンド面と平行を保ちながら炭素原子に接近させる。一つの金属原子が

まず最初に炭素原子に接触した時点で接近させるのを止め、この状態での原子間距離を計算する。 r_1 は幾何学的に求められた原子対間の距離である。

式(1)から、一つの金属原子につき二つの炭素原子の分散エネルギーが計算され、四つの金属原子に対して和をとり、平面不整合度に対応する界面での分散エネルギー $E_{d,100}/4atoms$ とする。

TiC(100)の場合には、Fig. 3-4-1-1(b)で示すようにチタンカーバイドの炭素原子上に安定サイトがある。一つの金属原子の分散エネルギーは四つのチタン原子との距離と五つの炭素原子との距離から計算する。 r_1 は式(1)中の距離表している。この図では最も近い位置の炭素原子との距離は示してあるが、図が複雑になるため、計算において考えられたチタン原子を挟んでその隣にある四つの炭素原子との距離は示していない。これらの分散エネルギーは四つの金属原子に対して和をとり $E_{d,100}/4atoms$ とした。

平面不整合度と四つの金属原子に対する分散エネルギーをTable 3-4-1-1およびTable 3-4-1-2で示す。平面不整合度に対しては第二章のものとは異なり、元来の定義通りの方法で計算している。 $d[uvw]_c$ は異質核の最密原子間距離をとり、 $d[uvw]_m$ は金属元素の固体結晶での最密原子間距離をとっている。つまりこの値は金属に対する異質核の凝固核としての有効性と関連している。

Cu(100)//Diamond(100)の平面不整合度の値は1.327[%]である。一方、Ag(100)//Diamond(100)の平面不整合度の値は12.71[%]である。これはダイヤモンドからは銀より銅の方が安定な界面をつくり、凝固結晶化が起りやすいことを意味している。

チタンカーバイドの場合には、Cu(100)//TiC(100)の平面不整合度の値は19.52[%]である。これに対し、Ag(100)//TiC(100)の平面不整合度の値は5.728[%]である。このことはチタンカーバイド粒からの凝固は銅より銀の方が起りやすいことを意味している。この考察はチタンカーバイド粒を添加した銀の凝固組織より確認されている。

分散エネルギーはTable 3-4-1-2で示されるように平面不整合度と関連している。Cu(100)/Diamond(100)界面に対する分散エネルギーの値は -1.53×10^{-19} [J/4atoms]である。こ

れに対し、Ag(100)/Diamond(100)界面に対する分散エネルギーの値は -7.71×10^{-20} [J/4atoms]である。この値の比較により、ダイヤモンドと銅との界面形成はダイヤモンドと銀との界面形成より安定であることを示している。

Cu(100)/TiC(100)界面に対する分散エネルギーの値は -1.11×10^{-19} [J/4atoms]であるのに対し、Ag(100)/TiC(100)界面に対する分散エネルギーの値は -1.40×10^{-19} [J/4atoms]である。チタンカーバイドと銀との界面形成はチタンカーバイドと銅との界面形成より安定であることを示している。

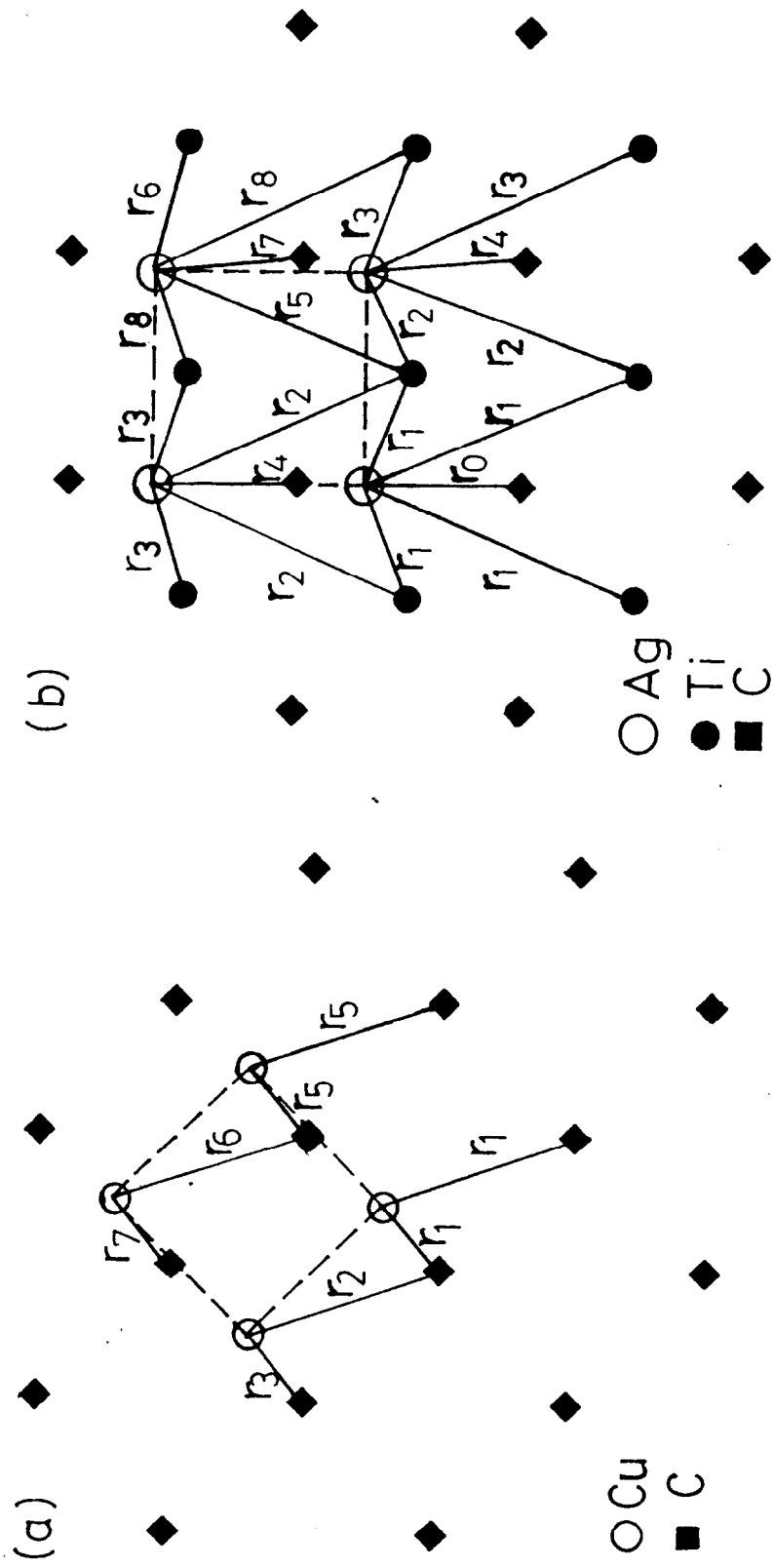


Fig. 3-4-1-1 Distances to calculate the dispersion energy (a) copper / diamond and (b) silver / titanium carbide.

Table 3-4-1-1 Values of planar disregistry of copper and silver.

Orientation Base metal	Cu//Diamond (100)//(100)	Cu//TiC (100)//(100)
Cu	1.327	19.52
Orientation Base metal	Ag//Diamond (100)//(100)	Ag//TiC (100)//(100)
Ag	12.71	5.728

Table 3-4-1-2 Interfacial energy related to planar disregistry.

Nuclus Base metal	Diamond	TiC
Cu	1.53	1.11
Ag	0.771	1.40

$\times 10^{-19}$ [J]/4atoms

2. Ag-Cu-Tiろうとダイヤモンドとの間の凝固現象と理想接合界面モデル

活性金属元素チタンを用いたろう付プロセスには二つの現象が存在する。一つはろう付界面にチタン原子が偏析することであり、もう一つはチタンとダイヤモンドの炭素(C)が反応を起こし、チタンカーバイド(TiC)を形成することである。チタン原子の偏析はろう材が溶融すると直ちに起こるが、反応層の形成には反応速度の関係からある程度の時間がかかるものと考えられる。つまりダイヤモンドと化学反応を起こさずに接しているチタン原子が存在すると考えられる。活性金属ろう付の作業性の指標であるぬれ性はこのチタン原子の偏析により改善させられていると考えられる。しかし金属チタン原子の偏析はダイヤモンドとの結晶整合性が良くないため、はく離の原因となる。また第二章でも述べたように、接合強度の達成には接合界面でのチタンカーバイドの形成がダイヤモンドとろう材との間に化学的結合力を生じるために必要となる。これらのことから、活性金属は活性金属ろう付において重要な働きを果しているが、ダイヤモンドと金属チタンとの結晶整合性が良くないため、常に理想的な接合界面が形成されるには限らないと想像される。そこで、このろう材における理想接合界面の考察を行う。

凝固現象は冷却とともに起きて、ダイヤモンドのろう付の場合には異質核からの凝固が結合力をろう材に伝達するために必要となる。ダイヤモンドのような単結晶の接合の場合、ろう材の性質として異質核生成が均質核生成やポア核生成より優先することが特に重要となる。銀の結晶化はチタンカーバイドを異質核として異質核生成を起こすことから、ろう付においてチタンカーバイド反応核と銀との間に結晶整合性の良い安定な界面が形成され、チタンカーバイド反応核とろう材との間に結合力が生じると期待される。

そこで理想接合界面のモデルをFig. 3-4-2-1に示し、このモデルの説明を行う。接合における重要な点をもう一度箇条書にする。

- (1) 活性金属によるダイヤモンドの表面改質（活性金属の偏析による）
- (2) 反応核の形成により、ダイヤモンドからろう材への化学結合力の伝播

(3)反応核を異質核とした銀の結晶成長による反応核から銀への物理的結合力の伝播

(4)不要な活性金属のダイヤモンド界面からの排出（ダイヤモンドと整合性の良い銅の結晶成長）

以上である。

図のように活性金属による反応核を適当に分散させ、反応層にならない状態にする。この状態からろう材を冷却し、凝固させる。チタンカーバイド反応核から整合性の良い銀を優先的に堆積させ、結晶成長させる。活性金属が偏析をしている部分からは銅をダイヤモンドと接触させることにより結晶成長させるとともに、偏析チタンの排出を行う。このことにより、はく離を起こしやすいと考えられるチタン／ダイヤモンド界面を減らし、あわせてこの界面の存在により、チタンカーバイドの脆性破壊を防ぐ。このようにして共晶組織が凝固方向にのびた一方向凝固組織を形成し、理想接合界面となる。

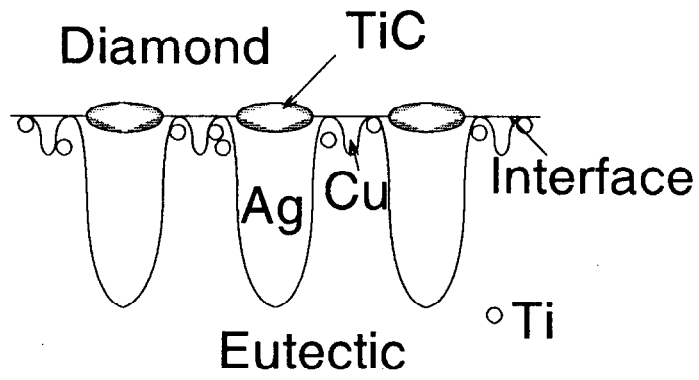


Fig. 3-4-2-1 Ideal model of the brazing interface.

第三章第五節 結言

(1)ダイヤモンド粒あるいはチタンカーバイド粒を含んだ銀と銅の過冷度の結果は各々の試料の凝固挙動と関連していた。銀にチタンカーバイド粒を添加した試料と銅にダイヤモンド粒を添加した試料は過冷度が0.0[K]であった。過冷度が0.0[K]であるということは、これらの添加物が異質核として有効に金属の凝固に働いていることを意味している。

(2)チタンカーバイド粒を添加した銀の凝固組織の光学顕微鏡写真はチタンカーバイド粒からの凝固を現していた。

(3)平面不整合度 δ と分散エネルギーの計算結果とは、Ag(100)/TiC(100)界面とCu(100)/Diamond(100)界面とが他の考えられる組み合わせより安定であることを明らかにした。

(4)ろう材とダイヤモンドとの間のろう付界面ではろう付強さを発生するために、チタンカーバイドと銀の間の結晶成長が重要であることが示唆された。

第三章の参考文献

(1) T. YAMAZAKI, A. SUZUMURA, J. Mater. Sci., Submitted.

(2) Ju. V. Naidich, "THE WETTABILITY OF SOLIDS BY LIQUID METALS", PROGRESS IN SURFACE AND MEMBRANE SCIENCE, VOL. 14.

第四章 単結晶ダイヤモンドの一方向凝固活性金属ろう付

第四章第一節 緒言

単結晶ダイヤモンドの工業的使用用途はダイヤモンドを一点で金属と接合する切削バイトやヒートシンクなどである。ヒートシンクの作製については活性金属ろう付法ではなく、活性金属を蒸着し、ダイヤモンドの表面改質を行ってから、半田によりダイヤモンドを銅に接合する。ダイヤモンドの接合において、より信頼性の高い活性金属ろう付法の研究はダイヤモンドの工業的使用を促すものと考えられる。

銀-銅共晶ろうに活性金属を添加したものをを用いて、これまでに金属にダイヤモンドをろう付する研究を行ってきた^(1, 2)。第三章でのダイヤモンド粒やチタンカーバイド粒を添加した銀と銅の凝固現象から、それらの結晶化はBramfittにより提案された平面不整合度と関連していた⁽³⁾。ろう付界面において、ダイヤモンドおよび反応生成物であるチタンカーバイドとろう材間の結晶相互作用が接合に重要であることを考慮に入れて、ろう材の結晶化がろう付界面で整然と秩序だったものにすることが、ダイヤモンドからチタンカーバイドへ伝播した結合力をろう材へ伝播するために必要と考えられる。

この章では、ダイヤモンドから冷却を施し、ダイヤモンド側からろう材を凝固させるろう付方法の開発を試みた。

ろう付された界面の強さは独自開発のせん断試験方法により試験した。この方法によれば、ろう付界面の最も弱い層の破面が得られる。破面の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) により行い、凝固組織の観察はエッチングの後、光学顕微鏡観察した。

第四章第二節 実験方法

供試材

真空度 2.0×10^{-3} [Pa]以下の真空容器内で単結晶ダイヤモンドをろう付した。ダイヤモンドのろう付面の結晶面は(100), (110)と(111)であった。ろう付面積は約 6×10^{-6} [m²]であり、接合面のあらさは $R_{max}=0.05 \sim 0.1$ [μm]であった。強度試験のためにろう付された薄板はFe-42Niであり、42インパーアロイと呼ばれている。この板は低熱膨張率なので、ろう付にともなうダイヤモンドの熱応力の緩和が期待される。板のサイズは $6 \times 65 \times 0.3$ [mm]であった。

一方向凝固ろう付法

一方向凝固によるろう付装置をFig. 4-2-1に示している。ろう材は銀銅共晶合金に4.5 [wt%] Tiを添加したものである。ダイヤモンド試料とろう材箔は金属薄板の上に置かれ、この板に直接通電することによりろう材を熔融させる。

このプロセスには四つの熱電対が用いられた。一つはろう材の温度を測るために金属板の下に設置された。ろう付温度は1080 [K]で、ろう材の融点より30 [K]上の温度である。ろう付保持時間は第二章から60 [s]とした。熱電対Aは冷却体の温度を制御するため冷却体の中に設置された。冷却体の温度はろう材の冷却速度を変化させるため、室温(320 [K]), 470 [K], 670 [K]とに調節された。ろう材が完全に熔融した後、ステージを上昇させることによりダイヤモンド試料を銅冷却体に接触させ、ダイヤモンドから冷却を施した。このことによりろう材がダイヤモンドとの界面から凝固を開始すると考えられる。他の二つの熱電対は熱流束を測るために、冷却体のそれぞれの位置に配置された。

ろう材が完全に凝固した後、直接通電を止め、金属薄板は冷却された。

強度試験方法

Figure 4-2-2に示す独自開発したせん断試験方法により、ろう付界面強さを試験した。曲げ応力をキャンセルしながら荷重を測るために、二つの60[Ω]ゲージが治具に接着された。強度試験片は図のような形状に研削加工され、金属板にはダイヤモンドまで0.3 [mm]の砥石でスリットを入れた。二つの強度試験用治具はシングルラップ継手状にエポキシ系接着剤で試験片に接着された。この治具を小型の引張試験装置にピンで固定し、荷重をかけることにより、強度試験片は破壊された。破壊後、拡大写真により破壊を起こした方のスリットまでの全接合面積を測定し、破壊荷重をこの接合面積で割ることにより見かけ上のせん断強度とした。

破面はSEMにより観察され、凝固組織はエッチングの後、光学顕微鏡により観察された。

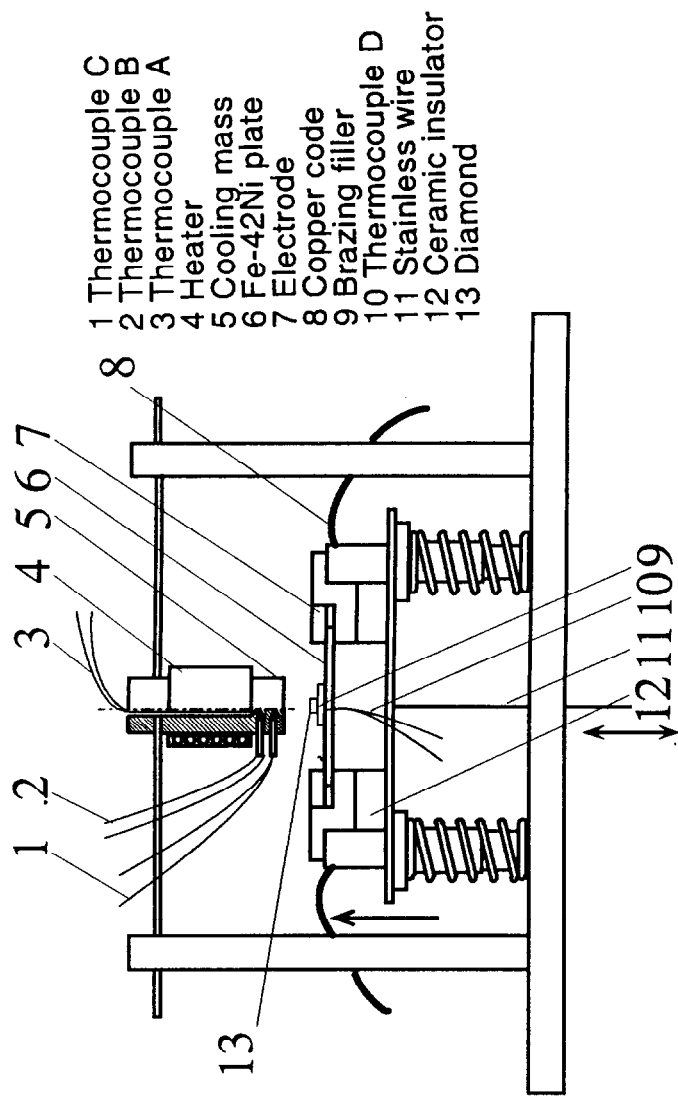


Fig. 4-2-1 Schematic illustration of the experimental apparatus.

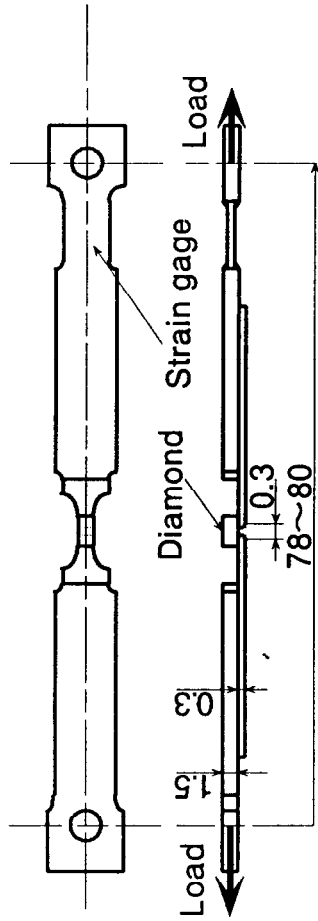


Fig. 4-2-2 Original shear test jigs and specimen.

第四章第三節 実験結果

1. ろう付界面での凝固組織

ダイヤモンドのろう付界面での凝固組織はFig. 4-3-1(a), (b), (c)に示される。これらの図はダイヤモンド端部での接合面に垂直方向の界面を示している。ダイヤモンドとろう材との硬度差のため、ダイヤモンドを研磨しながら同一面内に接合部を作り出すことが非常に困難なためである。

(a)は 6×10^6 [W/m²]で冷却された人工ダイヤモンド(100)のろう付界面の光学顕微鏡写真である。銅製冷却体の温度は室温であった。図の上部はダイヤモンドであり、中央の白いデンドライトは銀である。そしてこの銀のデンドライトの周りを銀-銅共晶が埋めている。界面にみられる黒い粒はチタンである。

(b)は 4×10^6 [W/m²]で冷却された人工ダイヤモンド(100)のろう付界面の光学顕微鏡写真である。銅製冷却体の温度は室温である。銀-銅共晶組織が凝固方向に沿って成長している。その長さは約25[μ m]である。

(c)は 0.2×10^6 [W/m²]で冷却された天然ダイヤモンド(111)のろう付界面の光学顕微鏡写真である。銅製冷却体の温度は200[K]であった。銀の結晶が界面に多く観測できる。写真中央部から右方向へ三つの三角形状をした15[μ m]程度の銀結晶が観察できる。冷却速度が遅いため、凝固方向への結晶成長をはっきりと確認できない。接合界面付近の黒い粒子はチタンと考えられ、チタンを排出していると考えられる。

Figure 4-3-2(a), (b)は研磨によりろう材を除去して作り出した接合面に対し水平方向の界面極く近傍の凝固結晶成長を示している反射電子像である。これらの図はFig. 4-3-1(a), (b)とそれぞれ対応している。多くの白い銀の結晶が両方の図に観察される。この銀の組成は11~13[at%]Cuを含んだ銀であり、 α Agにおける銅の固溶限14.1[at%]Cuに近い組成である。図(b)の中央で銅が検出され、網目状の形を形成している黒い粒は銅結晶である。この組成はTi:Cu=約2:7である。ここでは銀が4[at%]程度検出されている。

図(b)の底部には反応層が形成されていることが観察できる。炭素を除いたEDS分析結果から、組成は52[at%]Ti, 45[at%]Cu, 3[at%]Agである。EDS分析において炭素を除いた理由としては、この反応層が非常に薄く、ダイヤモンドの炭素を分析領域に含んでしまうことと、カーボン膜を計数管に装着しているため炭素の計測が装置の限界であることと、軽元素には大きな計数倍率が掛けられるため、わずかな計数であっても非常に多くの元素が存在してしまうようになることである。第二章のESCA分析結果からこの反応層ではチタンカーバイドが生成していると考えられる。また銅元素が45[at%]と多く検出されているのは分析領域がTi:Cu=2:7の組成の場所にかかっていたためであると考えられる。

強度試験結果

Table 4-3-1に強度試験結果を示す。括弧内の数字は見掛け上のせん断強度を示している。接合界面で破壊が起きなかったものに対して、>の記号が付けてある。

ダイヤモンド(100)の試験片は見掛け上のせん断強度が120[MPa]以上であり、特に冷却体の温度が470[K]のものは240[MPa]に達している。ダイヤモンド(100)ろう付試験片の場合、接合強度が高く、接合界面で破壊が起こらなかったため、多くの試験片で正確なせん断強度を得られなかった。この試験片は接合界面部で壊れたため、240[MPa]は比較的正確な値と考えられる。このことから、ダイヤモンド(100)試験片に対する接合界面で壊れなかった試験片の接合強度は200[MPa]を超えるものと考えられる。この強度は従来の試験片の接合強度100[MPa]以下に比べ二倍以上である⁽¹⁾。

ダイヤモンド(110)とダイヤモンド(111)の場合には、破断経路はろう付界面付近のダイヤモンド中の水平面内であった。特にダイヤモンド(110)の接合試験片では、強度試験片の作製中にろう付界面付近のダイヤモンド内でクラックが発生しやすかった。ダイヤモンド(110)の接合強度は、冷却体の温度470[K]の160[MPa]以上のものを除いて、平均的に他のダイヤモンド接合面より低い。ダイヤモンド(111)の接合強度は約100[MPa]

であり、ダイヤモンド(100)の接合試験片と比較すると、接合強度は低いと考えられる。

ダイヤモンド(110)とダイヤモンド(111)の破面のSEM像をFig. 4-3-3(a), (b)に示す。ダイヤモンド(100)は前述のように接合界面部で破壊しないため、破面観察は行えなかった。図(a)および図(b)ともに、破面では脆性的な破壊痕が観察できる。図(a)の右側ではろう材が一部付着しており、延性破壊をした形跡がみられる。このようなことから、ダイヤモンド(110)およびダイヤモンド(111)の接合試験片では、チタンカーバイドでの破壊が多く観察されるものと考えられる。これは、チタンカーバイド/ダイヤモンド界面での破壊が起こりやすいことを示唆している。もし、チタンカーバイド内の破壊であれば、ダイヤモンド(100)の接合試験片に対しても、接合強度はダイヤモンド(110)やダイヤモンド(111)と同じ強度であるはずである。

銅製冷却体の温度が470[K]と670[K]の範囲では、冷却速度は約 $0.1\sim 0.5$ [W/m²]とほぼ同じであり、冷却体の温度差による冷却速度の変化は小さかった。また、接合強度においても相違は小さかった。冷却体の温度が室温の場合には、冷却速度は約 $1\sim 5$ [W/m²]であり、接合界面の組織では凝固方向に明確性が現れた。しかし、接合強度には明確な相違は現れなかった。

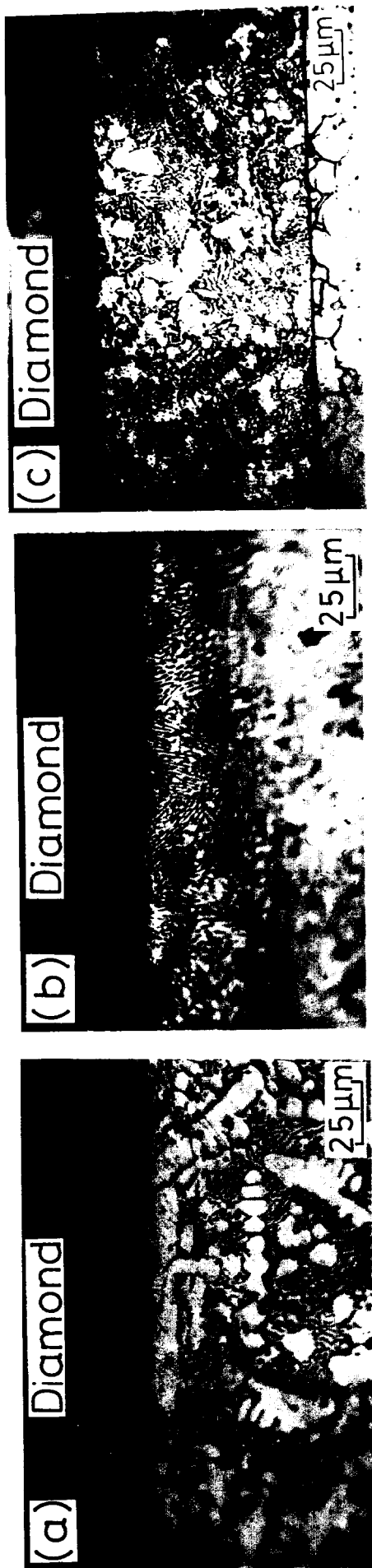


Fig. 4-3-1 Microphotographs of the cross sectioned brazed interface.

(a) Artificial diamond(100), Cooling rate: $6 \times 10^6 \text{W/m}^2$, (b) Artificial diamond(100), Cooling rate: $4 \times 10^6 \text{W/m}^2$ and (c) Natural diamond(111), Cooling rate: $0.2 \times 10^6 \text{W/m}^2$.



Fig. 4-3-2 Back scattering electron images of the horizontal interface.

The specimens are the same as Fig. 4-3-1(a),(b) respectively.

Table 4-3-1 Fracture load [N] (Shear strength [MPa]).

Cooling mass temp. Orientation	Room [320K]	470K	670K
Diamond(100)	490(>97)	450(>140) 450(240) 570	460(130) 340(>130) 530(>120)
Diamond(110)	460(79)	———— 410(>160) 200(85)	59(21) 280(140) ————
Diamond(111)	630(>110)	200(86) 380(140) 200(56)	———— 340(120) 670(>160)

———— :broken at processing

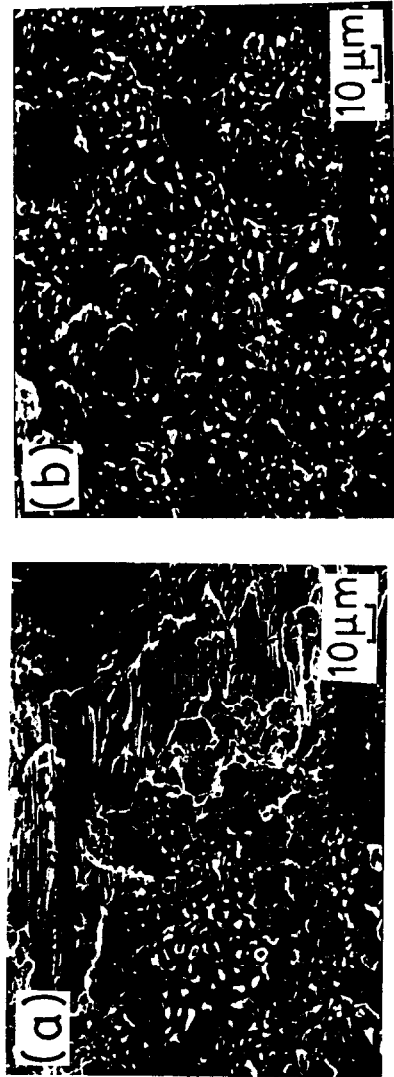


Fig. 4-3-3 SEM images of the fracture surfaces of the weak specimens
(a) Diamond(110) and (b) Diamond(111).

第四章第四節 考察

1. 接合界面での結晶成長と平面不整合度

凝固組織と第三章のTable 3-4-1-1で示された平面不整合度とは互いに関連している。特に銀結晶はチタンカーバイド反応生成物から成長することがFig. 4-3-2より明らかとなった。銀とチタンカーバイドとの間の格子ミスマッチは約5.7[%]である。一方、チタンカーバイドと銅との格子ミスマッチは約20[%]である。ろう材のような複数の成分が混合された液相中であっても、チタンカーバイドからは銅より銀の方が結晶成長を起こしやすいと考えられる。

ダイヤモンドと銅との間の格子ミスマッチはとても小さい。その値は約1.3[%]である。しかしながら、銅結晶はほとんど観察できなかった。この実験のような短い時間の高温保持であっても、チタンはダイヤモンド接合界面へ偏析している。そのため銅原子がダイヤモンドと直接接触できなかったものと考えられる。また銀結晶の接合界面に対し水平方向の結晶成長もかなり早いため、銅の結晶はFig. 4-3-2(b)のように網目状となつてわずかに観察できる。

2. ダイヤモンドの三つの接合面と接合強度

ダイヤモンド(100)の強度試験片は他の面の強度試験片より強かった。しかし、ダイヤモンド接合面とろう材構成元素金属との間の平面不整合度の差はとても小さい。この平面不整合度は第二章で用いたTable 2-4-1-1のダイヤモンドを基とした値を参考にしてもらいたい。三つのダイヤモンド接合面での破断経路の差異を考慮に入れると、ダイヤモンドとチタンカーバイド反応層との間の界面結合に違いがあると考えられる。

ダイヤモンド(100)の場合には、二つのダングリングボンドが一つの安定サイトに向っている。このため、一つのチタン原子がそれらと結びつくことは可能であると考えられる。一方、ダイヤモンド(110)とダイヤモンド(111)上では、Fig. 4-4-1(a), (b)に示すように、一つの炭素原子につき一つのダングリングボンドしか存在しない。このため、チタンカーバイド結合の結合手数がダイヤモンド(110)とダイヤモンド(111)ではダイヤモンド(100)より少なくなる。このことがダイヤモンドとチタンカーバイドとの間の破

壊を起こしやすい一つの原因と考えられる。

もう一つの原因としては、接合面の研磨状態に違いがあるという可能性である。ダイヤモンドの代表的へき開面であるダイヤモンド(100)、ダイヤモンド(110)およびダイヤモンド(111)には、研磨方向に難易がある。何らかの方法でダイヤモンドに衝撃を与えると、へき開面の{111}に沿って割れるので、研磨による加工の本質をマイクロピッチングによるとする。例えば、wilksのへき開モデル^(4, 5)によると、(100)面の研磨の場合、{111}の上半分のミクロナピラミッドが並んだものになると考えられている⁽⁶⁾。このことから、ダイヤモンド(100)は接合面積がダイヤモンド(110)やダイヤモンド(111)よりも大きくなり、ダイヤモンドとチタンカーバイドとの間の破壊が起こりにくくなるとも考えられる。

3. 不整合度を用いたろう材の設計

接合界面での整合性が、ろう材の凝固及び接合強度に影響を与えると考えられる。このことから、不整合度を用いて、ろう材構成元素の選定ができると考えられる。

ダイヤモンドの接合の場合には、ダイヤモンドと銅とは整合性が良いため、熱応力の問題および融点の問題から、銅系のろう材が有効であると考えられる。問題は活性金属の選定である。銅と整合性の高い炭化物を形成する活性金属の選定が第一の条件となる。このことによって、ダイヤモンドと炭化物の整合性を向上させることができる。まずこの点から計算を行った。

Table 4-4-1は色々な遷移金属の炭化物と銅及び銀の不整合度を表している。銅と遷移金属との炭化物とは最も良い組合せにおいてもVC-Cuの13.1[%]と決して整合性が良いとはいえない。

そこで、今まで研究のようにAg-Cu共晶をベースとした活性金属の添加を考えることにした。この場合には、VC-Agの組合せにおいて不整合度が1.78[%]となった。この値はTiC-Agの組合せにおける不整合度5.42[%]より良い値である。このことにより、今までAg-Cu-Tiのろう材よりAg-Cu-Vのろう材の方が接合界面での整合性が良いろう材が示唆された。

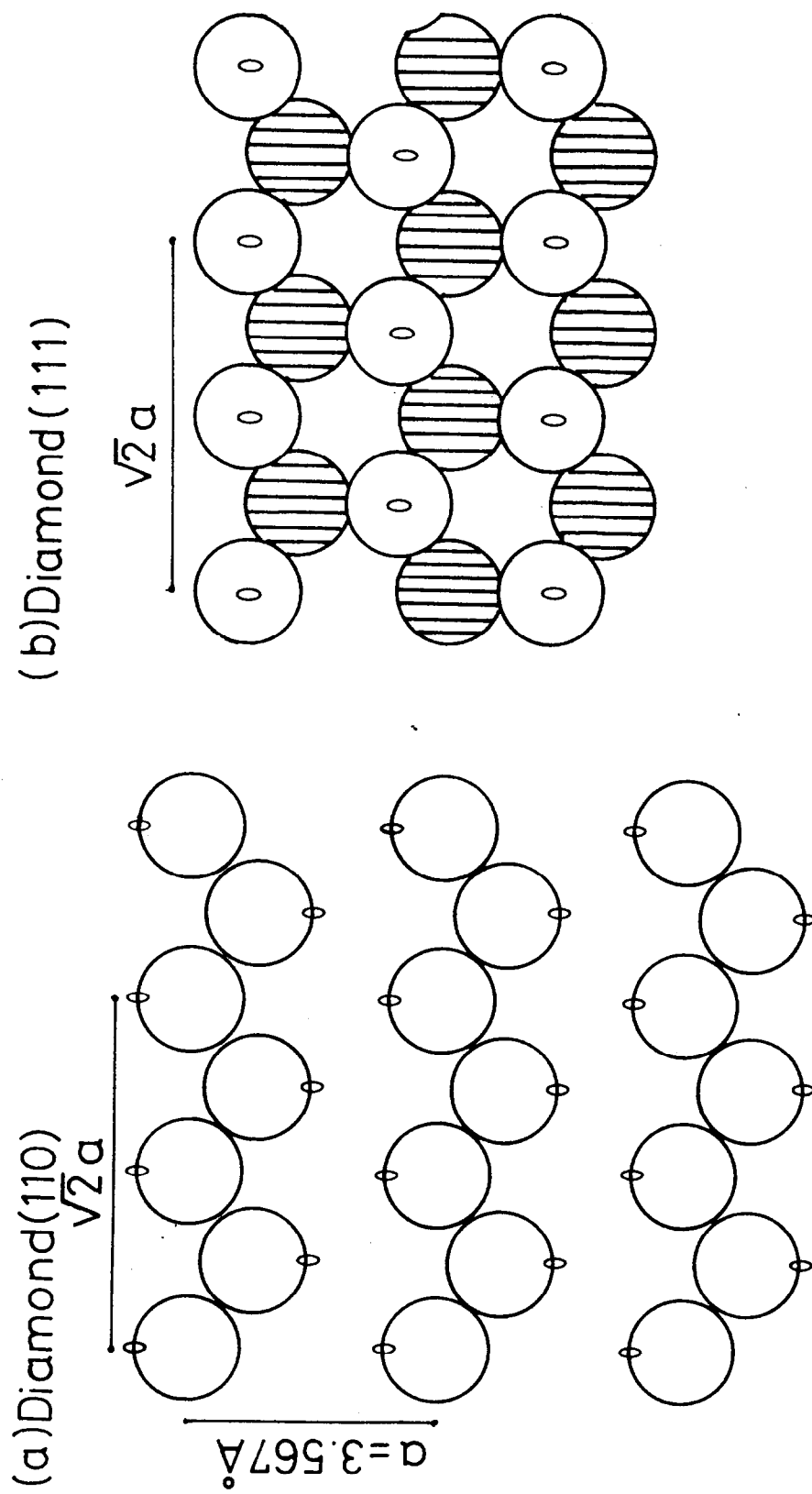


Fig. 4-4-1 Dangling bond hands on (a) Diamond(110) and (b) Diamond(111).

Table 4-4-1 Values of planar disregistry between various metal- carbide and copper or silver.

	δ (%)		δ (%)
Diamond-Cu	1.35	Diamond-Ag	14.7
TiC-Cu	16.3	TiC-Ag	5.42
ZrC-Cu	22.9	ZrC-Ag	12.8
VC-Cu	13.1	VC-Ag	1.78
NbC-Cu	23.4	NbC-Ag	8.34
Cr ₃ C ₂ -Cu	28.2	Cr ₃ C ₂ -Ag	44.7
HfC-Cu	22.1	HfC-Ag	11.9
TaC-Cu	18.9	TaC-Ag	8.28

第四章第五節 結言

- (1) ダイヤモンド試料を銅製冷却体に接触させ、ダイヤモンド側から冷却することにより、ろう材はダイヤモンド側から凝固した。
- (2) 銀結晶はチタンカーバイドの反応生成物から結晶成長した。これは凝固写真の観察、SEMによる反射電子像の観察およびEDS分析結果により確かめられた。
- (3) ダイヤモンド(100)の一方向凝固接合試験片は接合界面で破壊させることができず、120[MPa]以上のせん断強度を持っていることが確認された。
- (4) ダイヤモンド(100)の一方向凝固接合試験片は通常のろう付のせん断強度(100[MPa]以下)の二倍近い強度(200[MPa]以上)を持っていると考えられる。
- (5) ダイヤモンド(110)およびダイヤモンド(111)の一方向凝固接合試験片についてはダイヤモンド／チタンカーバイド界面で破壊が起こりやすく、強度も100[MPa]付近で大きく分布した。
- (6) 一方向凝固ろう付を行うことにより、ダイヤモンドとろう材との間で結晶整合性が得られ、特にダイヤモンド(100)に対し安定した接合強度が得られた。
- (7) 平面不整合度を利用することにより、Ag-Cu-Vという新しいろう材が有効であるという設計指針が得られた。

第四章の参考文献

- (1) 鈴村暁男、山崎敬久、高橋邦夫、恩澤忠男, 溶接学会論文集, 第 1 2 卷第 4 号
(1994), p. 509-514.
- (2) 鈴村暁男、山崎敬久、高橋邦夫、恩澤忠男, 溶接学会論文集, 第 1 3 卷第 1 号
(1995), p. 39-45.
- (3) T. Yamazaki, A. Suzumura, J. Mater. Sci., Submitted.
- (4) E. M. WILKS and J. WILKS, J. Phys. D: Appl. Phys. 5(1972), p. 1902.
- (5) M. CASEY and J. WILKS, Diamond Research, Industrial Diamond Information
Bureau, England, (1972), p. 6.
- (6) 小松啓, 精密機械, 第 5 1 卷第 8 号(1985), p. 12-p. 18.

第五章 安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面での活性金属の挙動の計測

第五章第一節 緒言

セラミックスと金属とを接合する方法の一つに活性金属ろう付法がある。しかしながら、活性金属のセラミックスへの移動の機構および活性金属とセラミックスとにより形成される反応層の形成機構は明らかになっていない⁽¹⁾。これらの現象はろう付継手強さに大きな影響を与える。セラミックスと金属との複合により、セラミックスの応用範囲をひろげるためには、高い信頼性をもつ接合技術が必要と考えられる。そこで、活性金属の挙動を計測し、制御することが活性金属ろう付法には必要であると考えられる。

前章までの研究により、活性金属ろう付法における凝固現象の検討は行ってきた。しかし、セラミックスの表面改質作用である活性金属の挙動に対しては十分な研究は行っていない。ダイヤモンドの接合においても、活性金属による反応核を層状にせず島状のまま凝固へと移行させる必要が生じた。そこで経験的に一番安定して強度が得られるろう付温度及び保持時間が選択され、研究が行われた。つまり、活性金属の挙動の計測方法がほとんど開発されていないため、経験に頼る方法しかないのである。この現状を打破するためには、活性金属の挙動の計測方法の開発が必要である。

この章では、安定化ジルコニアの電気伝導性を利用し、安定化ジルコニアの酸素と活性金属との反応を電気化学的に計測する。実験では接触面積の変化及び液相でのろう材の厚さの変化の影響を受けないために、仮ろう付された試験片を用い、ろう材の固相状態での活性金属の拡散による偏析と反応の挙動をとらえることを目的とした。また、温度変化による安定化ジルコニアの電気抵抗値の変化を相殺するため、比較試料として仮ろう付試験片と同じサイズの安定化ジルコニアを測定回路上で並列に接続し、等電位点をポテンショメータで調節して計測を行った。このことにより、接合界面で起きる反応による変化だけを計測できるものと考えられた。

入力信号には交流信号を用いた。交流法が用いられるのは、炭素電極と安定化ジルコニア接着界面でイオンブロック現象が起き、信号が十分に伝わらないと考えられるためである⁽²⁾。また、固体電解質の研究から界面反応が拡散によって起こる場合には、低周波領域でワールブルグインピーダンスという特有の現象がみられることが分かっている⁽³⁻⁴⁾。活性金属ろう付においても、反応層の形成はセラミックスからの酸素の拡散と活性金属の拡散によるものと考えられることから、ワールブルグインピーダンスの形成は十分に考えられる。そこで、入力信号には色々な電圧および周波数を用い、界面反応の原因についても検討を行った。

試験片の熱処理は真空容器内で行った。仮ろう付試験片と比較試料の出力の等電位点を初期の状態とし、時間経過にともなう電圧値 $V_m(t)$ の変化を観測した。

異なった入力電圧および周波数で測定を行った後の熱処理試験片の反応層の厚さ、微細組織および化学組成はエネルギー分散型X線分光分析装置(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM)によって調べられた。このことにより、電圧値 $V_m(t)$ と熱処理接合界面との間にどのような関係があるのかが検討された。また、入力信号の相違によって拡散による界面反応に違いが生じるのかどうか検討された。

第五章第二節 実験方法

1. 実験装置と試験片作製手順

仮ろう付試験片の作製

直径10[mm]の安定化ジルコニア棒 (ZR-15;日本化学陶業(株)製($ZrO_2-7.4CaO-0.6Al_2O_3-0.1SiO_2-0.1TiO_2$)) を約2[mm]厚に切出し、エメリー紙で1500番まで研磨した。二つの準備された安定化ジルコニア円板とろう材とはアセトン中で超音波洗浄された。ろう材は二つの安定化ジルコニア円板の間に挟まれ、その試料はモリブデンヒータ反射炉中で急速加熱および急速冷却されて仮ろう付された。ろう付温度は、ろう材の隣に設置されたPt-Pt13%Rh熱電対で測定された。反射炉はロータリポンプと油拡散ポンプにより真空引きされ、 6×10^{-2} [Pa]以下で運転された。仮ろう付温度は1090[K]であり、ろう材の液相線温度1080[K]より少しだけ高めである。炉の温度は300[s]で1090[K]まで急速に上げられ、300[s]で670[K]まで下げられた。

仮ろう付試験片は反射炉から取り出され、仮ろう付後の高さを測定した。同じ高さの安定化ジルコニアを比較試料として準備した。

熱処理炉及び計測装置への試験片の設置

Figure 5-2-1-1に示すように、仮ろう付試験片と比較試料とは両方とも中央で切断された後、アセトン中にて20分間超音波洗浄された。それらはFig. 5-2-1-2で示されるようにGraphibond551(AREMCO)により酸素イオン還元炭素電極に接着された。比較試料および仮ろう付試験片は図中No. 4とNo. 14に示されている。熱処理炉はロータリポンプとターボ分子ポンプにて真空引きされ、 2×10^{-4} [Pa]以下で運転された。

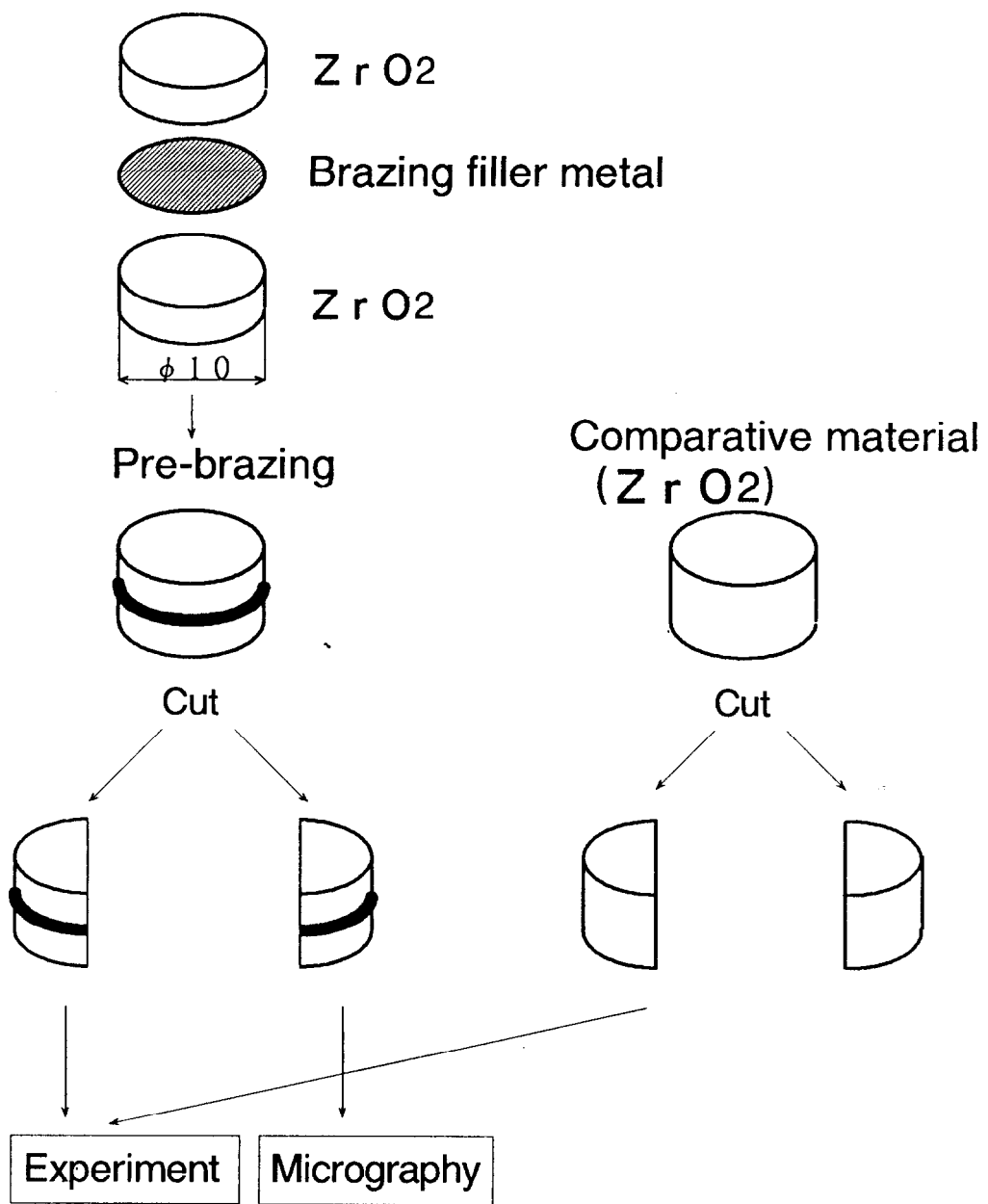
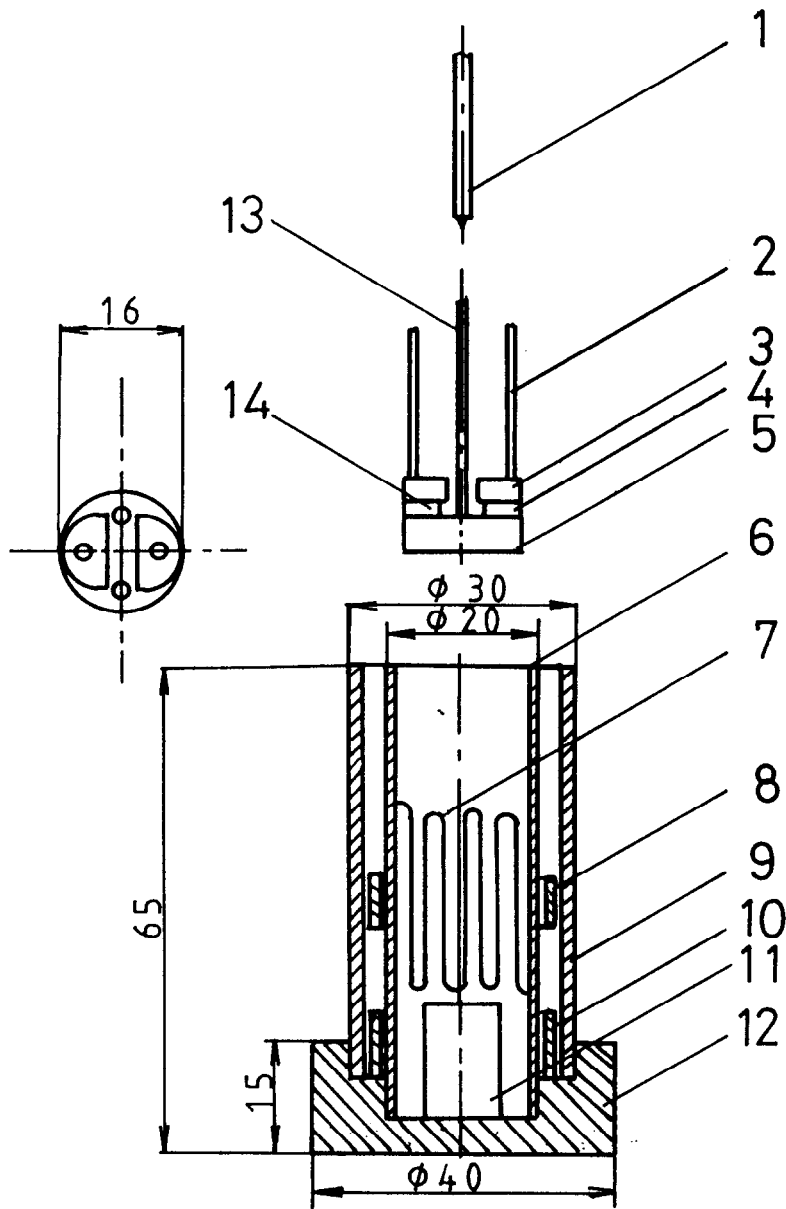


Fig. 5-2-1-1 Preparation of producing the experimental specimens.



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1 Thermocouple | 8 Spacer |
| 2 Copper electric code | 9 Quartz tube 2 |
| 3 Graphite electrode 1 | 10 Insulator |
| 4 Comparative specimen | 11 Alumina back up jig |
| 5 Graphite electrode 2 | 12 Copper jig |
| 6 Quartz tube 1 | 13 Copper electric code |
| 7 Fe-30Cr element | 14 Prebrazed specimen |

Fig. 5-2-1-2 Experimental heat-treatment equipment and measurement probes.

2. 電気化学的測定方法

電気化学的測定装置の構成

電気化学的測定法のシステムはFig. 5-2-2-1に示すように、ファンクションジェネレータ、二つの100[Ω]ポテンショメータ、二つの100[Ω]標準抵抗そしてオシロスコープにより構成される。入力信号の正弦波電圧はファンクションジェネレータにより供給される。仮ろう付試験片と比較試料とは並列に結線され、電圧をEとすると、試験片にかかる電位は $R \times E / (R + 200)$ と表される。ここでRは仮ろう付試験片の電気抵抗値である。オシロスコープのチャンネル1とチャンネル2の各々はポテンショメータに結線されている。このポテンショメータは熱処理初期にオシロスコープを観察しながらチャンネル1とチャンネル2の電位を等しくするために調節される。オシロスコープのチャンネル1は測定端子からのそのままの信号であり、チャンネル2は測定端子の反転信号である。これらの信号はオシロスコープのADDモードで直接演算され、足し合わされる。

実験手順

入力信号の周波数は10[Hz], 1[kHz]そして100[kHz]と低周波から高周波まで幅広く選んだ。入力信号の電圧は5[V]と基本とし、条件に応じて1[V]または0[V]を用いた。

実験では、時間経過にともない信号が変化しなくなるまで、演算された信号を一定の時間毎に記録した。

1010[K]で熱処理された後の異なる測定条件下で成長させた反応層の厚さ及び接合界面の組織は光学顕微鏡により観察された。研磨を施された試験片はEDSを備えたSEMにより検査された。

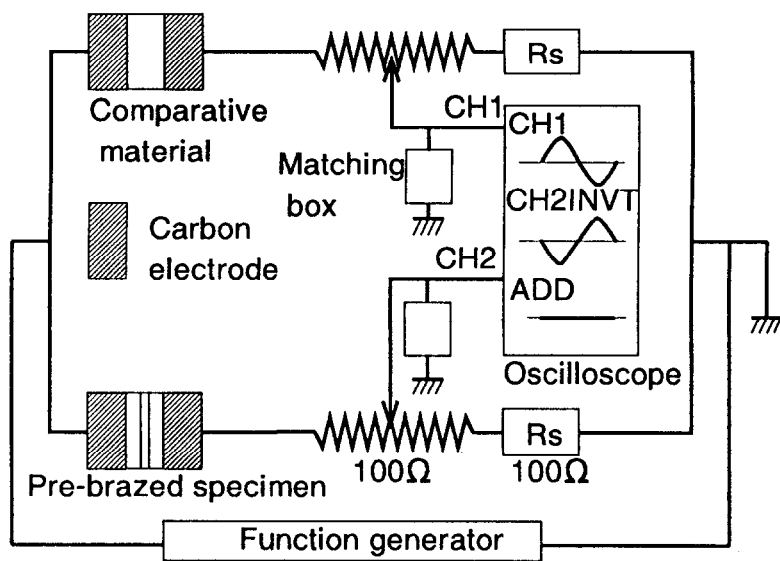


Fig. 5-2-2-1 System for the electric measurement.

第五章第三節 結果

観測波形について

Figure 5-3-1は(a)10[Hz], 1[V]の正弦波入力の場合と(b)1[kHz], 5[V]の正弦波入力の場合の観測波形を示している。図(a)(START)で示されるように、ポテンショメータで等電位点を調節した時でも約4[mV], 約60 [Hz]の波が観察されている。出力された電圧は十分小さく、四つの炭素電極と試料の接触および各々の試料抵抗の相違はほぼ相殺できることが確認された。図(b)(START)でも同様のことがいえる。

図(a)900[s]後のものから、もう一つの波が入力した10[Hz]正弦波に加わっていることが観察される。全試験片に対し、10~100Hzの信号が熱処理初期に観察され、これらの信号は熱処理終末には観察されなくなった。これらの信号が複数重なった時の電圧の最大値 V_m は図のように定義している。10[Hz], 5[V]正弦波入力の場合には、波形は図(a)と同様であった。10~100Hzの信号は1[V]のものより相対的に小さく観測されるため、ノイズのように見え、誤解を防ぐためにこれらの図は載せなかった。

図(b)の1[kHz], 5[V]正弦波入力の場合、観察された波形は正弦波ではなかった。この場合にも、電圧の最大値は図のように決定した。

100[kHz], 5[V]正弦波入力の場合には、観測された波形は正弦波であった。

時間経過にともなう $V_m(t)$ の変遷

時系列の電圧の最大値 $V_m(t)$ の変遷はFig. 5-3-2に示されている。この変遷とはチャンネル1とチャンネル2との間の初期バランス状態から変化がなくなるまでのものである。調節された入力正弦波周波数および電圧は(a)10[Hz], 5[V], (b)1[kHz], 5[V]と(c)100[kHz], 5[V]である。(a)に対して、 $V_m(t)$ は最初約3.5[ks]の間増加している。(b)に対して、 $V_m(t)$ は約2.5[ks]間増加している。(c)に対して、 $V_m(t)$ は約2[ks]間増加している。この $V_m(t)$ の増加はチャンネル1の信号とチャンネル2の信号の位相差によって引き起こ

される。例えば入力周波数が100[kHz]の時には、この位相差は約 $\pi / 3$ [rad]に達した。

その次に $V_m(t)$ の変遷は減少し、そして再び増加する。終末には、約9[ks]で一定の値に落ち着いた。 $V_m(t)$ の値は、仮ろう付試験片の界面でのチタンの偏析状態に影響を受けるため、各々の試験片に対し仮ろう付界面の状態が均一でないため、試験片それぞれの値となる。このため電圧値から定量的に界面の状態を推測することは難しいと考えられる。

接合界面での反応層の形成

熱処理前の仮ろう付試験片の接合界面の反射電子像はFig. 5-3-3に示してある。この試験片は界面において、安定化ジルコニアに接して二つの層をもっている。第一番目の安定化ジルコニアに接した層はTi:O=1:1あるいは1:1-xの組成であった。この層中で銅元素は検出されなかった。第二番目の層はチタンの偏析により形成されたと考えられ、多くのチタン元素が検出される。その組成の割合はTi:Cu:O=約2:1:1であった。この層はTi:Cu:O=1:1:1の組成をつくる傾向を持っている。このことは多くの試験片のデータより分かった。これらのデータのいくつかはTi:Cu:O=45.29:40.05:8.25, 40.75:29.47:25.47そして42.04:30.63:20.26[at%]等である。

Figure 5-3-4は9[ks], 1010[K]で熱処理した後のろう付界面の反射電子像である。入力信号はそれぞれ(a)0[V], (b)10[Hz], 5[V], (c)1[kHz], 5[V]そして(d)100[kHz], 5[V]である。

図(a)に示されるように、二つの反応層が界面で観察される。安定化ジルコニアに接した暗い層は $Ti_{1+x}O_2$ である。これは不定比化合物である。この層の厚さは約2[μm]である。第二層はTi:Cu:=1:1の組成をもっている。この層は酸素を固溶している。この層の厚さは約4[μm]である。この層は熱処理前のものより酸素を固溶しながらずっと厚くなっている。TiCu/Ag-Cu-Ti界面が凹凸の多いものであるのに対し、 $Ti_{1+x}O_2/ZrO_2$ 界面は平らなものである。

図(b)では、ただ一つの反応層が観察される。この層は $Ti:O=1:2$ の組成をもち、定比組成の TiO_2 を形成している。この層の厚さは約 $2[\mu m]$ である。この層のろう材に接した側では、銅元素が検出され、酸素元素は検出されない。この結果から、 TiO_2 層はとてもうすい酸素濃度遷移領域をもっていることが分かる。

図(c)では、三つの層が界面で観察できる。第一番目の層は安定化ジルコニアに接していて、 TiO の定比組成の層である。第二番目の層は酸素とチタンとの反応層で、 $Ti:O=1:1-x$ の不定比組成をもっている。ろう材に隣り合った第三番目の層は $Ti:Cu:O=1:1:1$ の組成をもっている。第一番目の層と第二番目の層とを加えた厚さは約 $2[\mu m]$ であり、第三番目の層の厚さは約 $3[\mu m]$ である。第一番目と第二番目との層を加えた厚さは熱処理前のものより約二倍程厚くなっている。 $Ti:Cu:O=1:1:1$ の第三番目の層は熱処理前のものよりずっと厚くなっている。

図(d)は(a)と類似した形態を示している。三つの層が界面で観察できる。安定化ジルコニアと隣り合った第一番目の薄い層は $Ti:O=1+y:2$ の不定比組成をもつ。第二番目の層は酸素とチタンの反応層で $Ti:O=1:1-x$ の不定比組成をもつ。第三番目のろう材と接した層は $Ti:Cu:O=1:1:1$ の組成をもつ。第一番目の層と第二番目の層を加えた厚さは約 $2[\mu m]$ である。ろう材と第三番目の層との界面の形態は凹凸の多い界面であった。

Figure 5-3-5は $1010[K]$ で $8.1[ks]$ 間熱処理後のろう付界面の反射電子像である。この場合、印加された電圧は $1[V]$ で周波数は $10[Hz]$ であった。二つの主な反応層が観察できる。安定化ジルコニアに接した暗い層は TiO_{1-x} である。これは不定比組成である。この層の厚さは約 $2[\mu m]$ である。第二番目の層は $Ti:Cu:O=$ 約 $1:1:1$ の組成をもつ。この層の厚さは約 $4[\mu m]$ である。この層は熱処理前のものよりずっと厚くなっていた。Fig. 5-3-4(b)と比較して、Fig. 5-3-5のろう付界面はFig. 5-3-4(b)のものとは大きく異なる。この結果より、 TiO_2 層の形成は外部ポテンシャルに依存し、 $TiCu$ 層はこの TiO_2 層に接して偏析できないことが明らかになった。

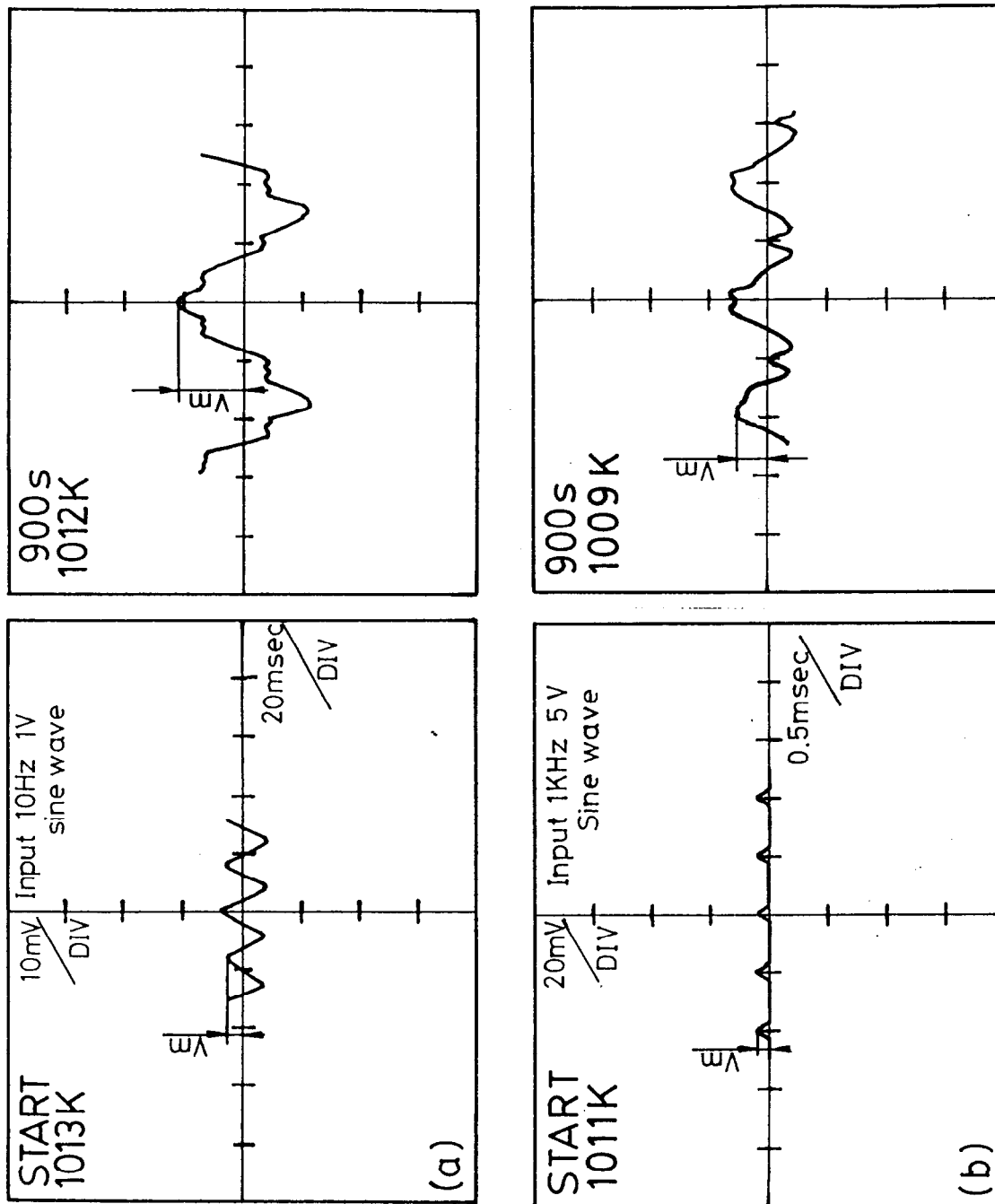


Fig. 5-3-1 Wave forms at START when the equipotential point was adjusted by the potentiometer and after 900s. (a) Input sine wave was 10Hz, 1V and (b) Input sine wave was 1kHz, 5V.

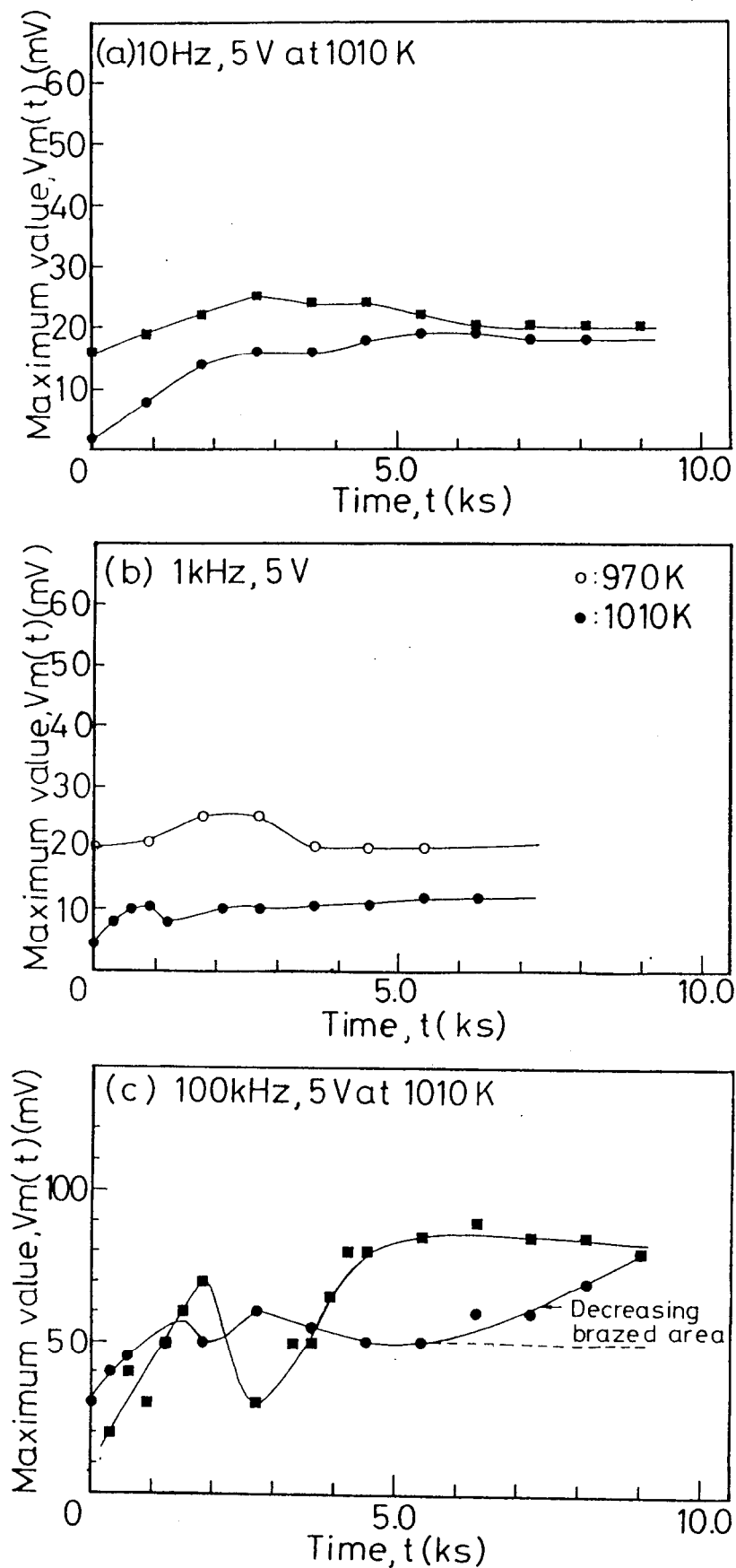


Fig. 5-3-2 Relationship between the maximum value $V_m(t)$ and time at 1010K. The regulated sine wave frequencies and voltages were (a) 10Hz, 5V, (b) 1kHz, 5V and (c) 100kHz, 5V.

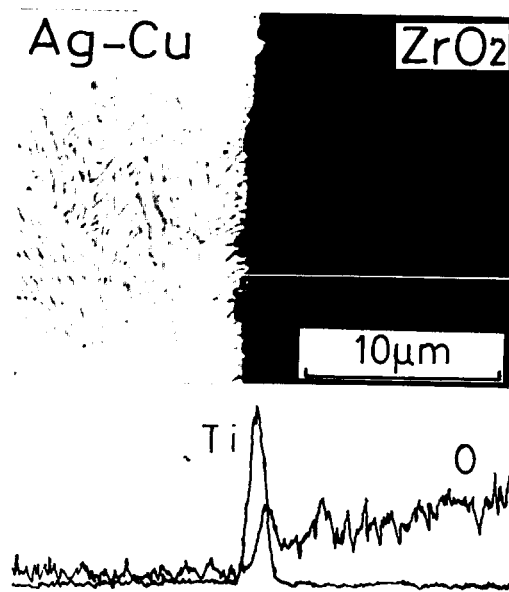


Fig. 5-3-3 Back scattering electron image of the brazed interface before heat-treatment.

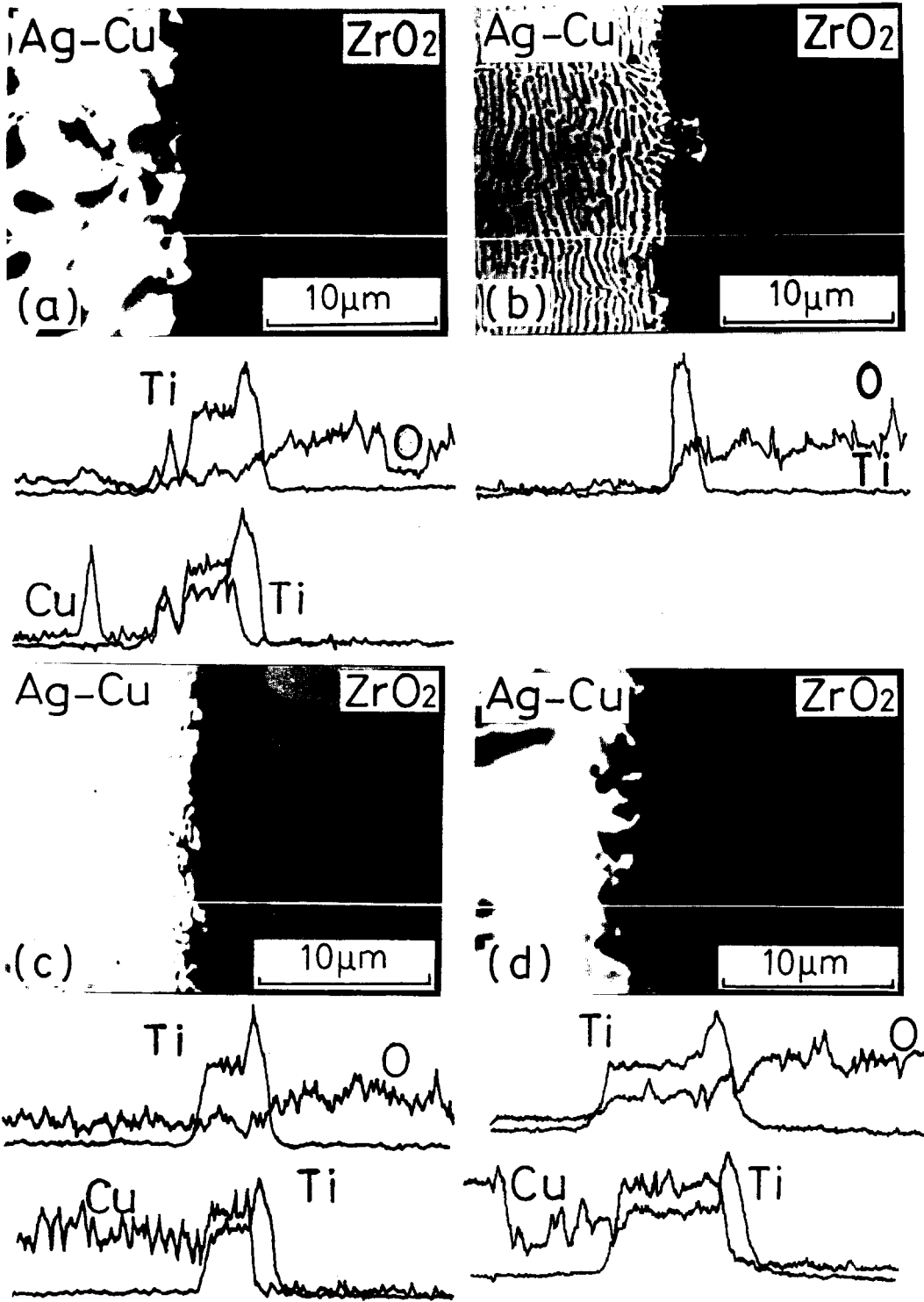


Fig. 5-3-4 Back scattering electron images of the brazed interfaces after heat-treatment at 1010K for 9ks applied various sine waves of (a) 0V, (b) 10Hz, 5V, (c) 1kHz, 5V and (d) 100kHz, 5V, respectively.

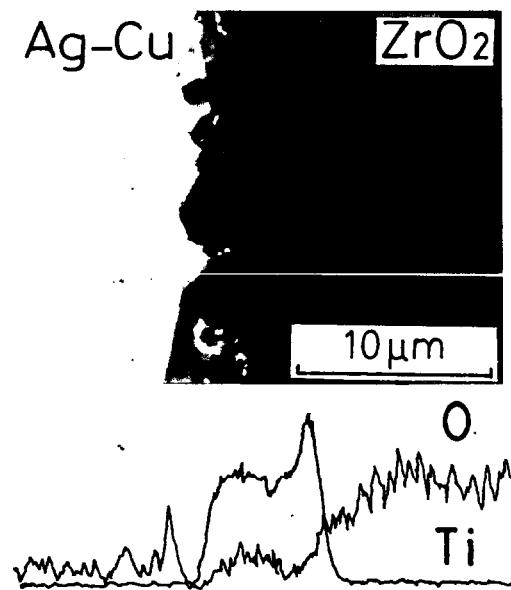


Fig. 5-3-5 Back scattering electron image of the brazed interface after heat-treatment at 1010K for 8.1ks in the case that the applied voltage and frequency were 1V and 10Hz.

第五章第四節 考察

酸素イオンの拡散と色々な比率のチタン酸化物の形成メカニズム

色々な比率のチタン酸化物層の形成のメカニズムを外部交流により供給された酸素イオンとの反応という観点から考察する。前節でのEDS分析結果により、酸素の拡散は濃度勾配によっていると考えられる。1010[K]という高温かつ低酸素ポテンシャルの環境下では、チタン酸化物層での拡散経路は酸素空孔に依存すると仮定される。外部交流により導入される酸素空孔の影響は電気化学的考察によって表現される。

酸素イオンと酸素空孔の挙動は溶液中のイオンと電子の挙動と類似のものと仮定する。なぜならば、酸素イオンは安定化ジルコニアより供給されて、そして格子間金属イオンと酸素空孔は不定比組成のチタン酸化物中に存在するという考察からである⁽⁶⁾。

電子と反応する反応関与物質Xの電気化学反応を $X + n e^- \rightleftharpoons Y$ とすると、Xの電極表面から溶液中への距離xと時間tに対する交流分極下での濃度 $C_x(x, t)$ は、次の式で表される。

$$C_x(x, t) = \overline{C_x}(x, t) + \frac{a}{nF} (2D_x\omega)^{-1/2} \exp\left[-\left(\frac{\omega}{2D_x}\right)^{1/2}x\right] \times [\sin\{\omega t - (\omega/2D_x)^{1/2}x\} - \cos\{\omega t - (\omega/2D_x)^{1/2}x\}] \quad (1)$$

ここで、 $\overline{C_x}(x, t)$ は $C_x(x, t)$ の直流成分である。 D_x はXの拡散係数、 $a \sin(\omega t)$ は外部交流成分、Fはファラデー定数、そしてnはイオンの電荷数である⁽⁶⁾。

式(1)の第二項は外部交流による濃度変化を表している。この項を計算することにより、色々な周波数の外部交流により促進される安定化ジルコニアから反応層への酸素空孔の移動距離を大雑把に計算できる。

安定化ジルコニアの表面上での酸素空孔の濃度を1.0と仮定する。10Hz交流印加の場合における濃度変化は、電極表面で0.4であると仮定する。TiO₂の形成は酸素空孔を拡

散経路とする酸素の移動によると仮定し、反応層厚さと時間との関係から酸素の拡散係数 $D_o = 6.6 \times 10^{-7} [\text{m}^2/\text{s}]$ と計算される。外部交流による濃度の変化が0.01である電極表面からの距離は10[Hz]の場合には5[nm]、1[kHz]の場合には0.2[nm]、100[kHz]の場合にはほとんど0.0[nm]となる。

計算の仮定と10[Hz]、1[kHz]の結果をFig. 5-4-1に示しておく。この図では、理解しやすいように安定化ジルコニアからの距離と外部交流印加による濃度変化の関係を表している。この粗い見積もりから、 TiO_2 層の成長は低周波の方が促進されると考えられる。そして、Fig. 5-3-4に示されるように、外部交流電圧が1[V]の場合には TiO_2 層が形成されないことから、 TiO_2 層の形成は外部交流周波数の影響だけでなく外部ポテンシャルによる影響も受けると考えられる。またこのことは式(1)の表現と酸素イオンの移動とから反応層の形成を論じることの適切さを示唆するものと考えられる。

TiCu 層は偏析層であると考えられる。なぜならばこの層は、 TiO 層に接している時には析出して厚さを増加し、 TiO_2 層の成長により分離を開始するからである。 TiO_2 層に接した TiCu 偏析層の分離は、この層の偏析が電気化学ポテンシャルによるものであり、電気化学ポテンシャルの変化によりこの層が不安定になったということを示唆している。

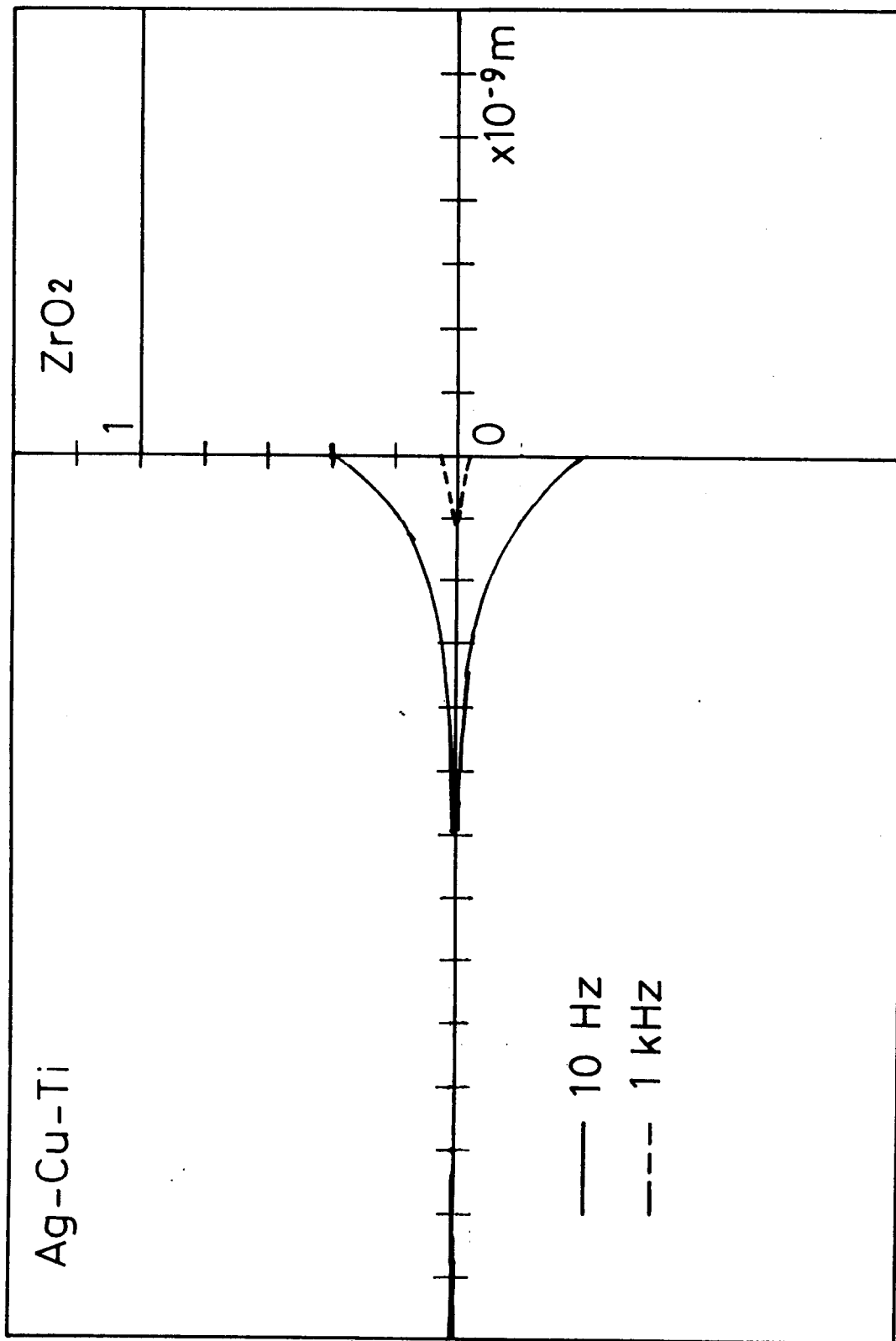


Fig. 5-4-1 Results of the calculations in the cases of 10Hz, 5V and 1kHz, 5V sine waves applied.

第五章第五節 結言

(1)電圧の最大値 $V_m(t)$ の変遷は次の二段階より構成される。第一段階は安定化ジルコニアへの活性金属の偏析により起こると考えられ、第二段階は酸素と活性金属との反応により起こると考えられる。

(2)偏析層中の活性金属とセラミックス中の酸素との反応は電源の電圧及び周波数に依存する。反応層中でのチタンと酸素との割合は $1:1-x$, $1:1$, $1+y:2$ から $1:2$ へと変化した。

(3)チタンと銅と酸素からなる偏析層は、定比組成の TiO_2 層の形成とともにこの層から遊離し、ろう材中へ拡散した。このことからこのチタンと銅と酸素からなる偏析層は準安定相であり、またこの偏析が反応層との接触界面における電気化学ポテンシャルによっているものと考えられる。

第五章の参考文献

- 1) 桜井健夫、峰岸知弘、諸住正太郎、浜島和雄，日本金属学会誌第54巻第7号(1990)，
P. 832-P. 838.
- 2) 逢坂哲彌、小山昇，電気化学法－応用測定マニュアル，講談社(1990).
- 3) M. HIRATANI, K. MIYAUCHI and T. KUDO, Solid State Ionics, 28-30(1988),
p. 1431-p. 1435.
- 4) Ian D. RAISTRICK, Solid State Ionics, 18&19(1986), p. 40-p. 49.
- 5) 斎藤安俊、斎藤一弥編訳，'金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導'，
内田老鶴圃(1987).
- 6) 玉虫伶太著，'電気化学(第2版)'，東京化学同人(1991).

第六章 活性金属のセラミックス側に偏析するメカニズム

第六章第一節 緒言

セラミックスと金属との接合において、活性金属ろう付法は一回の加熱でセラミックスの表面改質作用及び共有結合物質と金属結合物質との間に結合力を生む作用をもつ接合方法である。しかし、活性金属がセラミックス側へ集積するメカニズム及び化合物形成のメカニズムは未解明である⁽¹⁾。

セラミックスと金属との接触界面において、その結合形態がイオンのであろうという考察は、いくつか報告されている⁽²⁾。活性金属ろう付においても活性金属のセラミックス側へ集積する原因がイオンの挙動によっているのかについて、研究を行う必要があると考えられる。第五章において、酸素イオンの挙動により、色々な比率の化合物が活性金属と形成されることが分かった。このことから、活性金属の挙動および反応がイオンのであるということは十分に考えられる。

この章では、活性金属の偏析の原因がイオンの挙動であるのかを研究すると同時に、活性金属ろう付法を最適化するために、活性金属の挙動をろう付時に計測できる方法の確立を目的としている。

そこで第五章の方法と同様に、活性金属の挙動を安定化ジルコニアの電気伝導性を利用して電氣的に計測することを試みた。実験方法は第五章のものを応用し、イオンの移動のような高速な過渡現象を捉えるため、オッシロスコープの代りにデジタルストレージオッシロスコープが用いられた。ろう付用の炉はろう付を可能にするために必要な改良を施こされ用いられた。

第六章第二節 実験方法

ろう付試験片の準備

セラミックスには安定化ジルコニア ϕ 10[mm]棒（（株）日本ガイシ製）から2[mm]厚の円板を切出し、これをエメリー紙1500番まで研磨したものをを用いた。Figure 6-2-1に示すように炭素電極へそれぞれを接着し、間にろう材(Ag-26.7Cu-4.5Ti[wt%])を挟み、これを石英ガイドで囲みろう付試験片とした。石英ガイドでろう付試験片を囲む理由は、ろう材の熔融にともない、ろう付試験片が横方向にずれないで上下方向にだけ動けるようにするためである。

測定回路および測定方法

測定回路の構成は第五章のものとはほぼ同じである。ただオシロスコープの代りに高速な過渡現象が捉えられるように、デジタルストレージオシロスコープが用いられた。

入力信号は第五章から10[Hz], 5[V]の正弦波を基本とした。イオンの挙動に伴う電気二重層容量の形成を調べるために、一部の試験片に対し、方形波を用いて計測を行った。交流法が用いられるのは、炭素電極と安定化ジルコニア接着界面でイオンブロック現象が起き、信号が十分に伝われないためである。また炭素電極と安定化ジルコニア接触界面での起電力を測定するため、一部の試験片に対し、入力を加えず入力端子を接地して起電力の測定を行った。

ろう付方法

ろう付装置はFig. 6-2-1のように構成されており、電熱線によりふく射加熱される。ろう付温度は1080から1090[K]であり、試料温度ではなくダミーの温度を測定した。ろう付は真空度 2×10^{-3} [Pa]以下の真空容器内で行った。

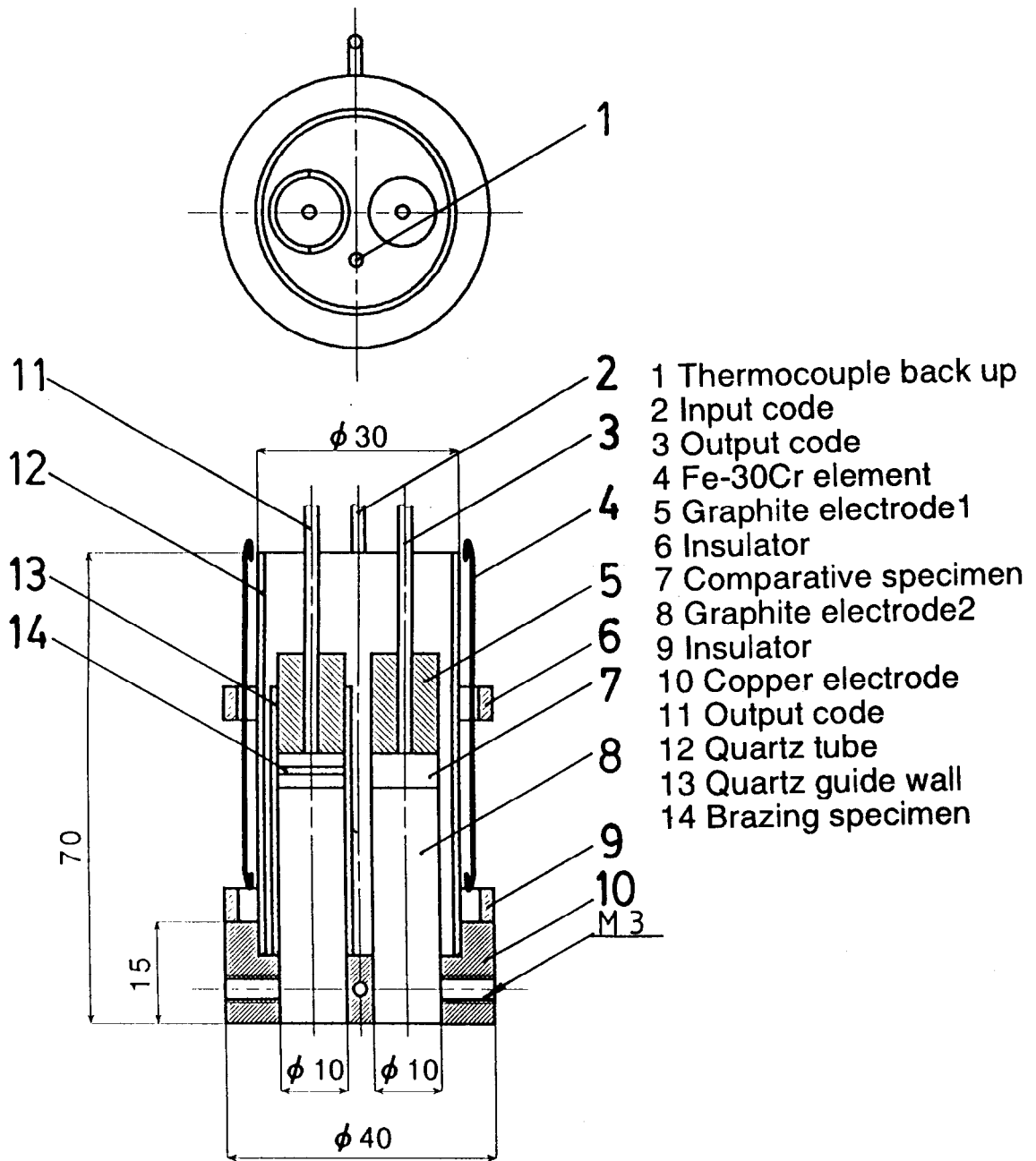


Fig. 6-2-1 Experimental brazing equipment and electric measurement probes.

第六章第三節 実験結果

比較試料からの出力波形の観測結果

Figure 6-3-1はろう付試験片の代わりに接合部を含まない安定化ジルコニアを接着し、両方とも比較試料の出力とした場合の1070[K]での観測波形及びその波形のFFT解析結果である。入力信号は10[Hz], 5[V]の正弦波である。等電位点をポテンショメータで調節した後も、GND状態にはならず、波形が観察された。FFT解析結果から、主に0, 10, 17[Hz]の波の成分を持っており、特に直流成分を持っていることが特徴である。

ろう付試験片からの出力波形の観察結果

ろう付試験片の場合には、ろう材溶融以前では入力信号がろう材部を通過することができず、出力は比較試料からのみであった。ろう材が溶融し始めると、入力信号がろう付部を通過できるようになった。Figure 6-3-2はろう材が溶融し、ポテンショメータで出来るだけ等電位点を調節した時の観測波形およびその波形のFFT解析結果である。この場合も、Fig. 6-3-1と同様に出力を完全に打消すことが出来なかった。FFT解析結果から、0, 10, 17, 20[Hz]の波の成分を持っており、ろう付試験片に特有な20[Hz]の波の存在が注目される。この20[Hz]の波は約600[s]経過すると観測されなくなり、10[Hz]の入力信号のみの出力となった。

炭素電極と安定化ジルコニアとの接着界面での電荷移動現象

0[Hz]の直流成分はろう付部を含まない試験片及びろう付試験片でも観測されることから、炭素電極と安定化ジルコニアとの接着界面で起こる現象と関係していると考えられる。そこで炭素電極と安定化ジルコニアとの接着界面での電荷移動現象を調べるため、Fig. 6-3-3のように測定回路を組み、入力信号を加えず、入力端子を接地して、プローブ端子に生じる起電力を計測した。

Figure 6-3-4は昇温速度の違いによる起電力とその時の温度との関係を示している。図の実線は昇温速度10[K]/300[s]の場合で、一点鎖線は昇温速度10[K]/180[s]の場合で、破線は昇温速度20[K]/300[s]の場合のその時の温度での起電力を示している。昇温速度の最も早い破線の試料では、負の起電力が他のものより大きかった。この原因については次節で考察する。

方形波を用いたろう付界面の電荷移動現象

ろう付界面での電荷移動現象を調査するため、5[V], 10[Hz]の方形波を用いて、比較試料からの出力信号をトリガースソースとして、ろう付試験片の出力信号の遅れや波形の違いを調べた。測定回路の構成をFig. 6-3-5に示した。この測定回路で観測した波形はFig. 6-3-6のようになる。

(a)は1080[K]でのろう材溶融開始時の観測波形で、ろう付試験片からの出力は比較試料からの出力より小さい。比較試料からの出力信号は少し右下がりとなっており、炭素電極と安定化ジルコニアとの接着界面での容量成分の形成がその原因と考えられる。ろう付試験片からの出力信号では、約4[ms]の急な勾配をもつ部分が観察され、ろう付界面での電気二重層容量の形成がその原因と考えられる。ここでは出力の電圧を計測しているため、一般に用いられる電気化学的計測法での定電位電源と電流計による電流の変化を計測しているのではないことを注意されたい。

ろう材溶融から約60[s]経過した時の出力信号が(b)である。この状態でろう材は完全に溶け切り、ろう付試験片からの出力は比較試料からの出力とほぼ同程度になる。ろう付試験片からの出力信号は右下がりの大きな勾配をもち、まだ比較的大きな容量成分をもっていると考えられる。

(c)はろう材溶融開始後約300[s]経過した時の観測波形である。ろう付試験片からの出力信号は(b)のものより右下がりの勾配が減少し、比較試料からの出力信号と波形が似てくる。これは反応層の形成とともに容量成分が小さくなっているものと考えられる。

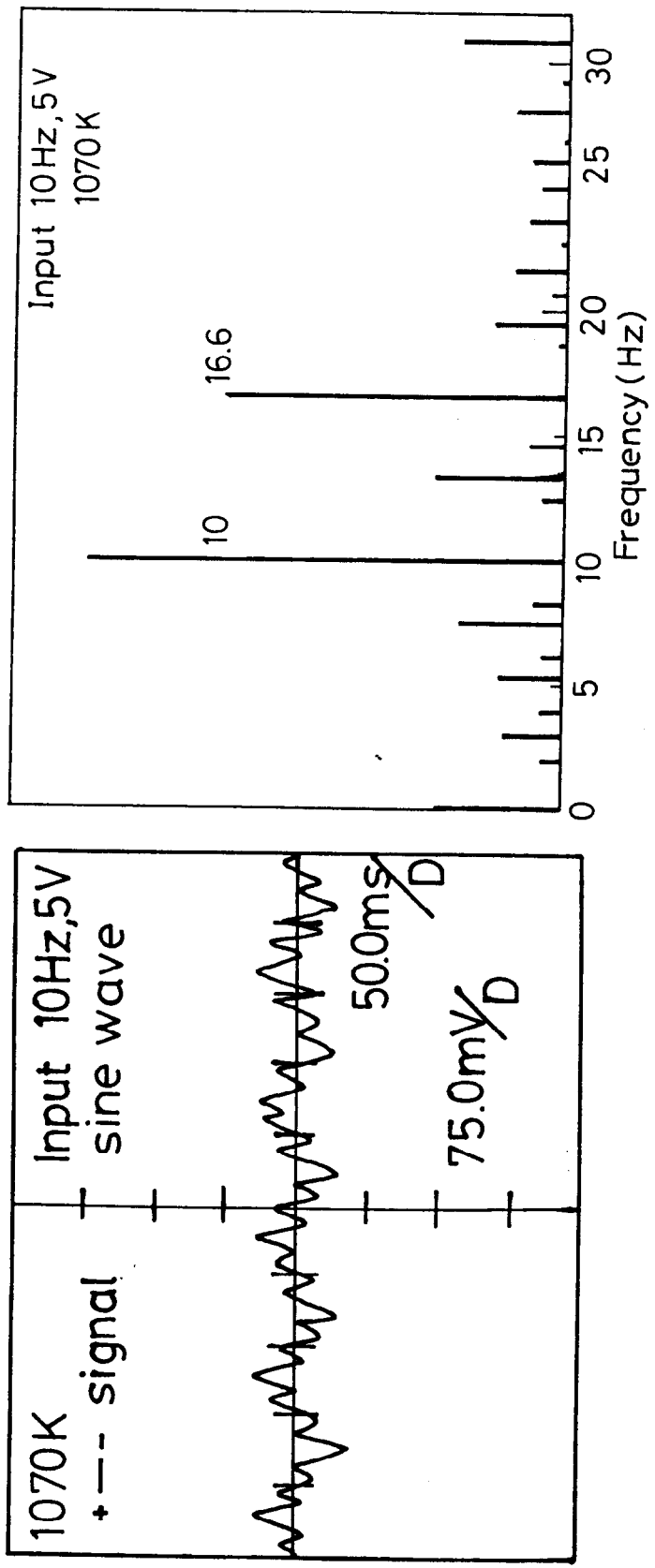


Fig. 6-3-1 Wave forms and the result of Fast Fourier Transform for two comparative specimens.

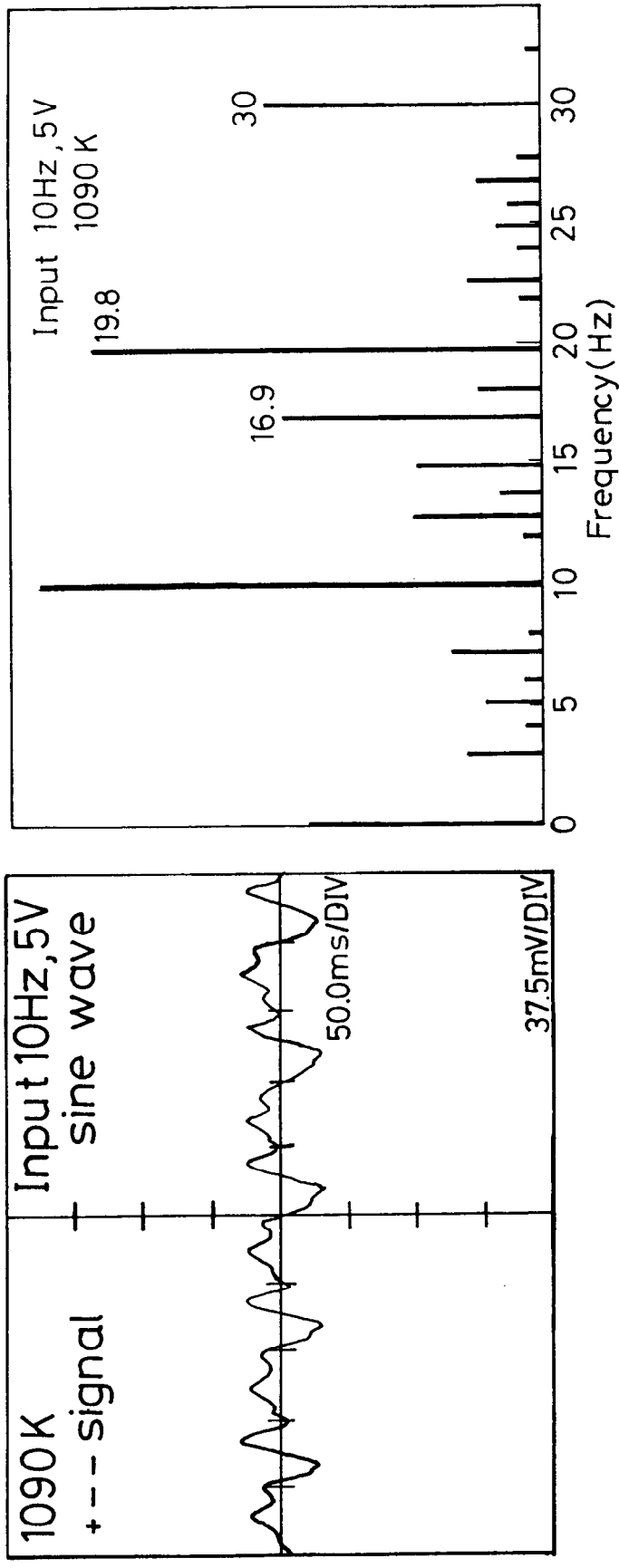


Fig. 6-3-2 Wave forms and the result of Fast Fourier Transform for the brazing specimen.

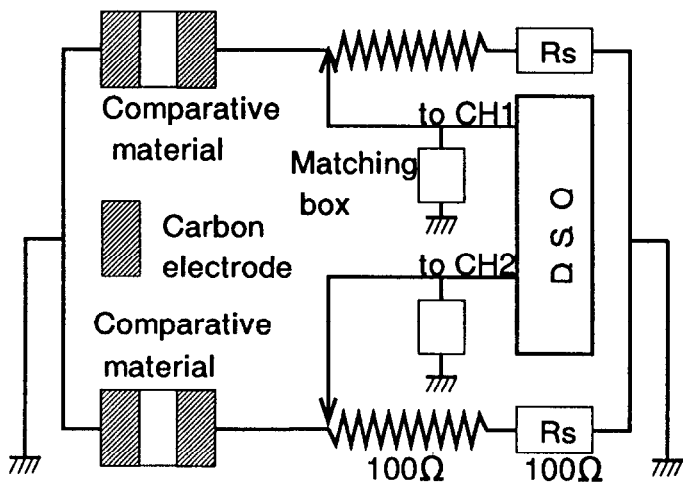


Fig. 6-3-3 System in order to measure the electric potential between the carbon electrode and the stabilized zirconia.

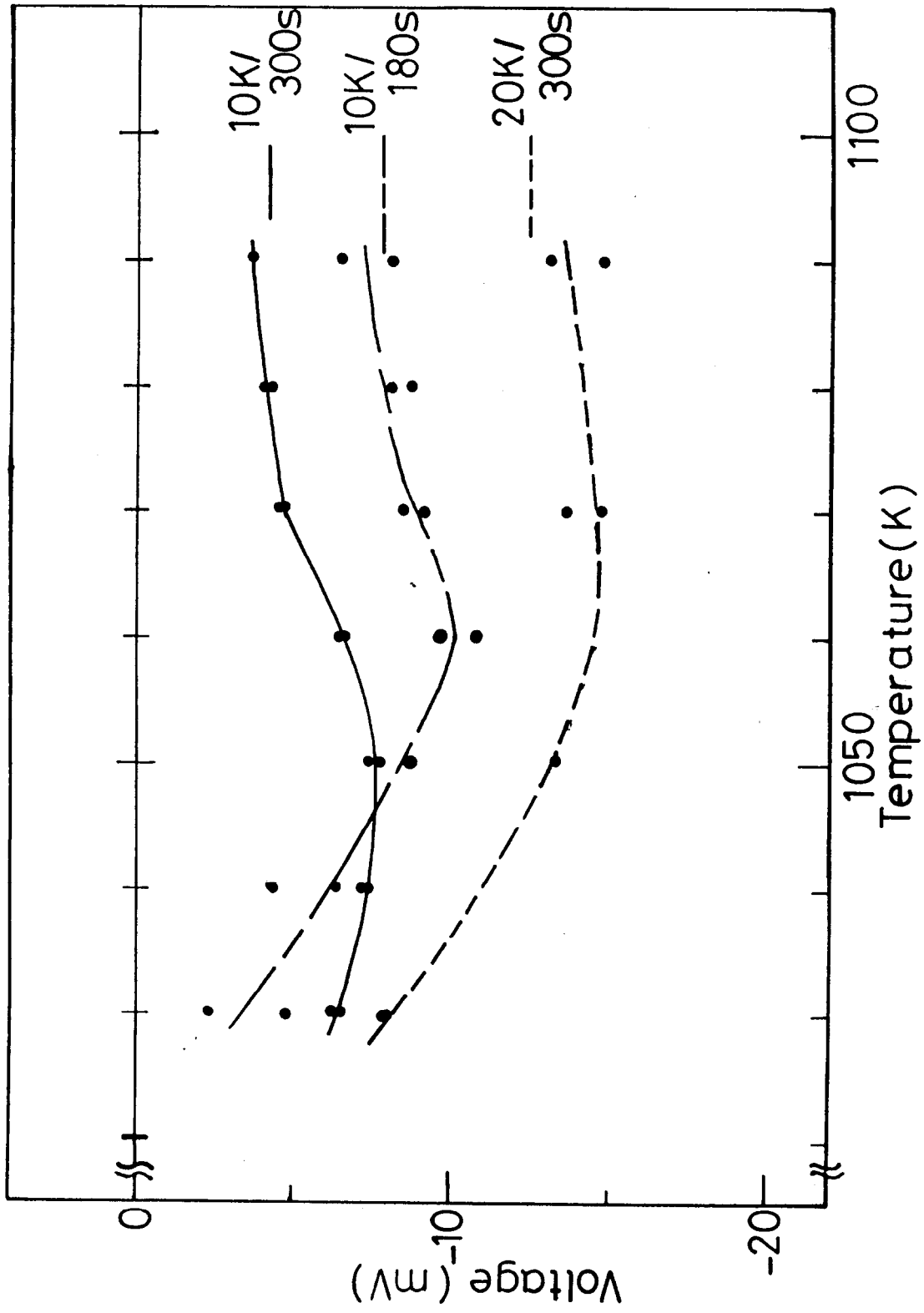


Fig. 6-3-4 Relationship between the electric potential and temperature at various heating rates.

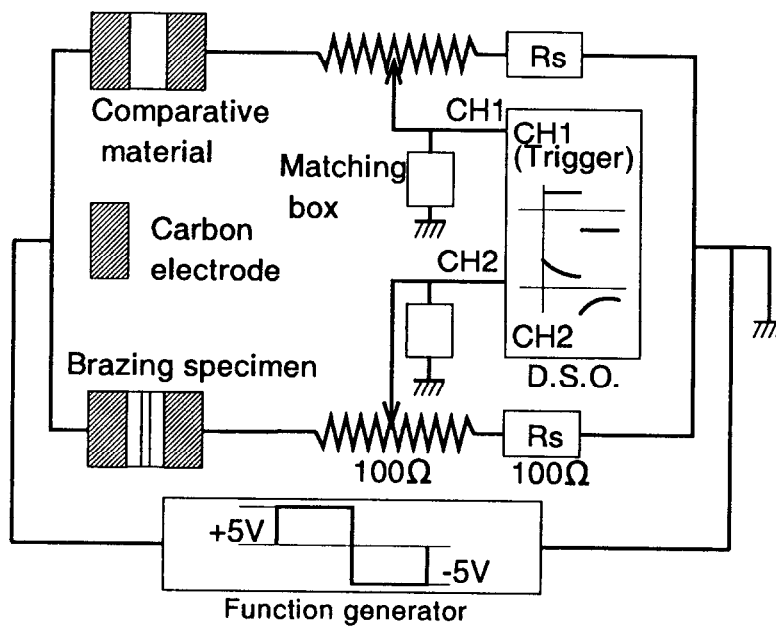


Fig. 6-3-5 System in order to investigate the transference of electric charge at the brazing interface.

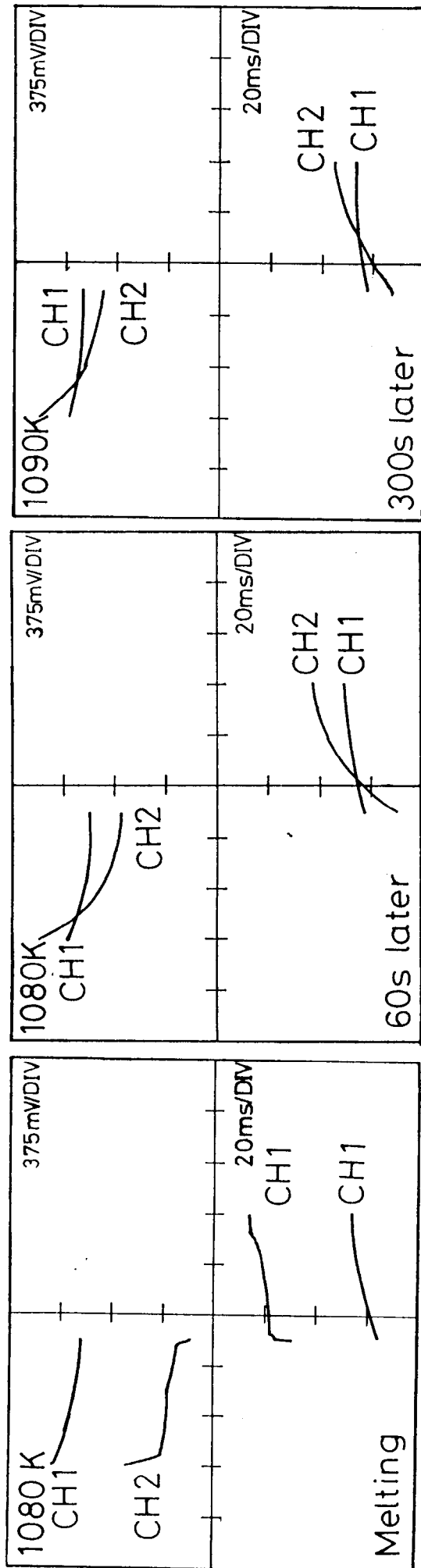


Fig. 6-3-6 Wave forms in the case that the input rectangular wave frequency and voltage were 10Hz and 5V.

第六章 第四節 考察

1. 炭素電極と安定化ジルコニアとの接着界面での電荷移動

反射炉を用いて加熱しているため、炭素電極の方が安定化ジルコニアより早く高温になる。このため、安定化ジルコニアと炭素電極との間に温度差が生じ、熱電子が接着界面を通して炭素電極から安定化ジルコニアに流れ込む。このことにより、安定化ジルコニアに負の電荷がたまり、プローブに負の電位が観測されるものと考えられる。モデルをFig. 6-4-1に示す。

もう一つ考えられる現象として、安定化ジルコニアから真空中に酸素が抜けていく現象が挙げられる。 $ZrO_2 \rightarrow Zr^{4+} + 4e^- + O_2 \uparrow$ の化学反応式に示される現象である。この場合、電子の放出は考えられるが、あわせて酸素空孔の形成（化学式では Zr^{4+} と表示されている）がある。この酸素空孔はプラスに帯電する。このため、結果的には電位は観測できないものと考えられる。もし炭素電極と安定化ジルコニアとの接着界面で電子の動きが制限されるのならば、このプラス空孔と電子との間で容量が形成され、プローブにマイナスの電位が観測される。しかし電子がブロックされることは考えにくいので、この現象ではないと考えた。また昇温速度依存性もこの場合顕著にはみられないものと考えられる。

2. ろう付試験片（入力信号5[V], 10[Hz]方形波）に対する出力信号の波形

ろう材溶融開始時のモデルをFig. 6-4-2に示す。ろう材溶融と同時に活性金属のチタンの移動が生じ、チタンイオンと酸素イオンとが界面で電気二重層容量を形成し、入力信号を伝達している電子の動きを阻害するため、急激な電位の低下がみられるものと考えられる。

反応層形成時のモデルをFig. 6-4-3に示す。反応層形成時では、この電気二重層内で酸素イオンの移動が拡散にともなっておき、電氣的に中性な反応層が形成される。このため電気二重層容量は小さくなり、波形の急激な勾配は徐々になくなっていくものと考えられる。

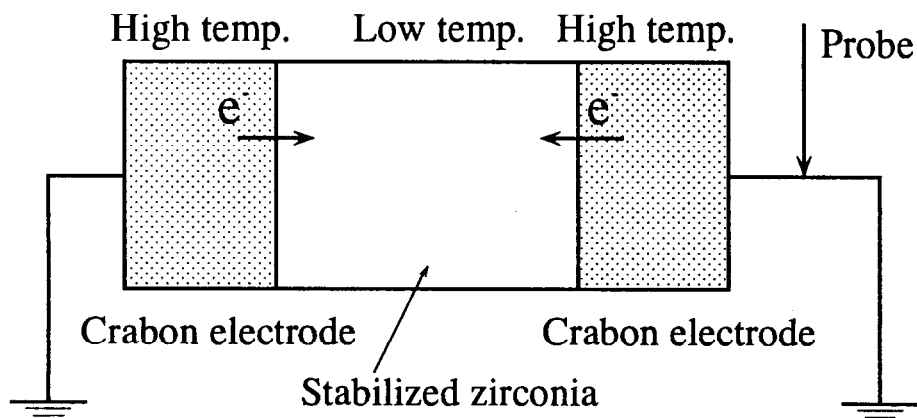


Fig. 6-4-1 Model of the interface between the carbon electrodes and the stabilized zirconia. .

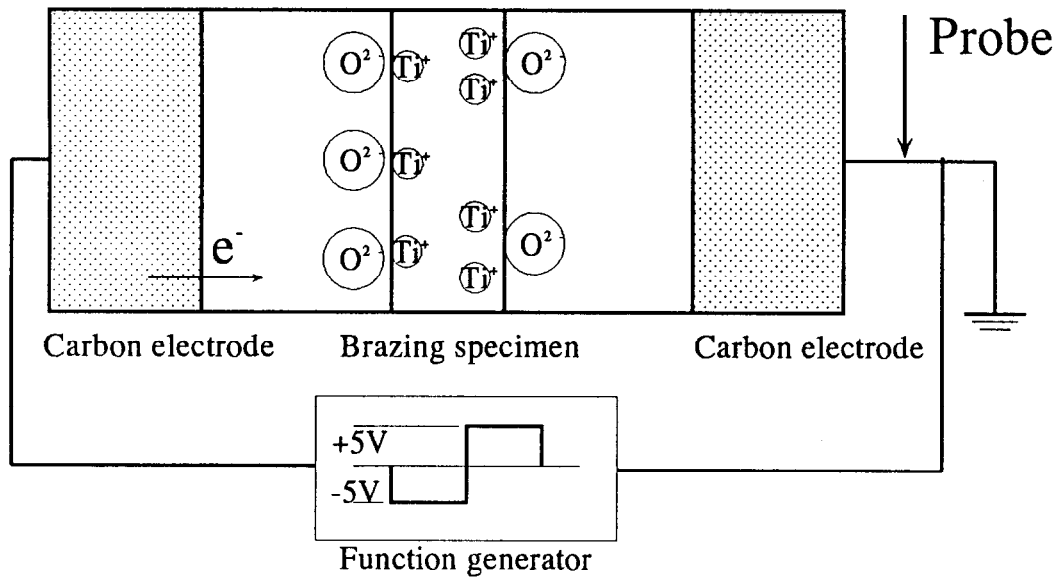


Fig. 6-4-2 Model of the brazing interface at the beginning of brazing.

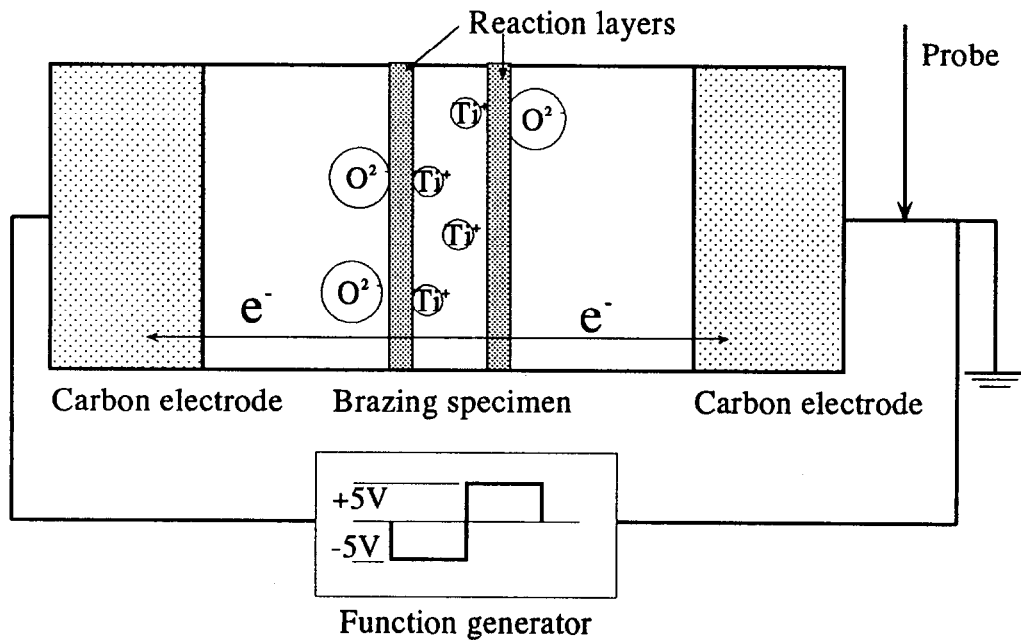


Fig. 6-4-3 Model of the brazing interface when reaction layer formed.

第六章第五節 結言

- (1)ろう材溶融開始時の接合界面で電気二重層容量が形成されることから、活性金属のイオン化している可能性が高い。
- (2)活性金属のセラミックス側への集積は正のイオンとして活性金属が移動していることの影響を受けていると考えられる。
- (3)ろう付保持時間の経過にともない、接合界面での反応層厚さの増加によって、電気二重層容量は減少する。反応層は電氣的に中性であり、活性金属イオンと酸素イオンとの間に距離ができるため、電気二重層容量が減少するものと考えられる。

第六章の参考文献

- 1) T. WAGNER, R. KIRCHHEIM and M. RUHLE, *Acta metall. mater.*, Vol. 40(1992), Suppl., pp. s85-s93.
- 2) M. W. FINNIS, *Acta metall. mater.* Vol. 40(1992), Suppl., pp. s25-s37.

第七章 結論

セラミックスと金属との接合において、活性金属ろう付法における活性金属の偏析現象、活性金属の反応生成物形成現象およびろう材の凝固現象を研究した。

1. ダイヤモンドの活性金属ろう付

実験で使用したチタン含有銀ろうAg-26.7Cu-4.5Ti(wt%)と単結晶ダイヤモンドの接合界面では、チタンカーバイド(TiC)が生成する。活性金属ろうとダイヤモンドとの接合の際、金属チタン原子が接合界面に偏析すると、はく離が起りやすくなる。ダイヤモンドとチタンとは平面不整合度 δ の値が最も小さい平面をとっても $\delta = 17.01[\%]$ となり、整合性がかなり低い。もし金属チタンがダイヤモンドに偏析した場合には、接合界面では整合性が悪く、このことがはく離を起こしやすい理由と考えられる。

平面不整合度 δ と分散エネルギーの計算結果から、Ag(100)/TiC(100)界面とCu(100)/Diamond(100)界面とが他の考えられる組み合わせより安定であることを明らかにした。

このことから、ダイヤモンドからろう材を凝固させ、安定なAg(100)/TiC(100)界面とCu(100)/Diamond(100)界面を形成することにより、より高く安定した接合強度を実現することができると考えられた。そこで、一方向凝固ろう付法と名付けた新しい接合法を試みた。

ダイヤモンド試料を銅製冷却体に接触させ、ダイヤモンド側から冷却を施すことにより、ろう材をダイヤモンドから凝固させた。銀結晶はチタンカーバイドの反応生成物から結晶成長したが、ダイヤモンドからの銅の結晶成長はほとんど観察できなかった。これはチタン金属原子の偏析により、銅原子とダイヤモンドが接触できなかったことによると考えられる。

ダイヤモンド(100)の一方向凝固ろう付試験片は接合界面で破壊させることができず、

120[MPa]以上のせん断強度を持っていることが確認された。ダイヤモンド(100)の一方向凝固ろう付試験片は通常のろう付のせん断強度(100[MPa]以下)の二倍近い強度(200[MPa]以上)を持っていると考えられる。

ダイヤモンド(110)およびダイヤモンド(111)の一方向凝固ろう付試験片はダイヤモンド/チタンカーバイド界面で破壊が起こりやすく、強度も100[MPa]付近で大きく分布した。この原因については、研磨表面の状態の違いと接合面における結合状態の違いとが考えられるが、どちらが主な原因か断定できなかった。

一方向凝固ろう付を行うことにより、ダイヤモンドとろう材との間で結晶整合性が得られ、特にダイヤモンド(100)に対し安定した接合強度が得られた。

2. 安定化ジルコニアを用いた活性金属ろう付界面における偏析現象および化学反応現象

電気化学的方法を用いて、ろう材中の活性金属とセラミックスとにより形成される反応層の形成をとらえることを試みた。安定化ジルコニアの酸素イオン伝導を利用し、安定化ジルコニアの酸素と活性金属との反応を計測することを目的とした。まずろう材が固相状態での拡散による活性金属と酸素との反応の計測を試みた。

計測値である電圧の最大値 $V_m(t)$ の熱処理にともなう変遷は、次の二段階より構成される。第一段階は安定化ジルコニアへの活性金属の偏析により起こると考えられ、第二段階は酸素と活性金属との反応により起こると考えられる。

偏析層中の活性金属とセラミックス中の酸素との反応は電源の電圧及び周波数に依存した。反応層中でのチタンと酸素との割合は $1:1-x$, $1:1$, $1+y:2$ から $1:2$ へと変化した。チタンと銅と酸素からなる偏析層は定比組成の TiO_2 層の形成とともにこの層から遊離し、ろう材中へ拡散した。このことからこのチタンと銅と酸素からなる偏析層は準安定相であり、またこの偏析が反応層との接触界面における電気化学ポテンシャルによっている

と考えられる。

またこの方法を応用し、活性金属の偏析の原因がイオンの挙動であるのかを研究すると同時に、活性金属ろう付法を最適化するために、活性金属の挙動をろう付時に計測できる方法の開発を試みた。高速な過渡現象を捉えるため、オシロスコープの代りにデジタルストレージオシロスコープが実験に使用された。ろう付用の炉はろう付を可能にするため必要な改良を施して用いられた。

ろう材溶融開始時の接合界面で電気二重層容量が形成されることから、活性金属がイオン化している可能性が高いことが分かった。また、活性金属のセラミックス側への集積は正イオンとして活性金属が移動していることに影響を受けているものと考えられる。

ろう付保持時間の経過にともない、接合界面での反応層厚さの増加によって、電気二重層容量は減少した。これは反応層は電氣的に中性であり、活性金属イオンと酸素イオンとの間に距離ができるため、電気二重層容量が減少するものと考えられる。

このようなことから、活性金属の挙動がイオンの挙動であるために、活性金属ろう付法における表面改質作用をセラミックス側にすばやく偏析して行え、次の段階の反応生成物形成へと進むものと考えられる。活性金属の挙動が正イオンとしてのものであるなら、活性金属とセラミックスとの反応はワールブルグインピーダンスとして定式化できることになり、反応の定量的計測も不可能ではないと考えられる。またこの方法では、プローブ電極を設置する必要はあるが、ろう付現象をその場計測できる方法であると考えられる。

謝辞

本研究を終えるにあたり、御指導頂きました東京工業大学 鈴村暁男教授に感謝致します。

また、折に触れ、ご助言ご協力頂きました恩澤研究室の方々および鈴村研究室の方々に感謝致します。

特に一緒に研究を行った平成5年度卒業生 岡野哲之君、平成6年度卒業生 頼本衛君そして平成7年度卒業生 亀山弘徳君に感謝致します。

なお、本研究に使用したダイヤモンドは、東京ダイヤモンド株式会社よりご提供頂きました。また本研究に使用した安定化ジルコニアは、日本ガイシ株式会社よりご提供頂きました。ここに厚く謝意を表します。