博 士（工学） 高 島 敏 行

学 位 論 文 題 名

蒸気メタライズ法によるセラミックスと金属の反応および接合に関する研究

学位論文内容の要旨

窒化ケイ素（Si_3N_4）ならびに炭化ケイ素（SiC）セラミックスは硬さ，耐熱性，耐食性などに優れた特性を有し，近年，自動車エンジン，タービンなどの構造材料として研究・開発されている。これらセラミックスは単独より金属と複合化して使用することが得策であり，この複合化の要素技術としてセラミックスと金属の接合法の確立が望まれている。高強度で信頼性に優れたセラミックス・金属接合体を作製するためには，接合界面における反応・拡散・層構造・成長などの界面現象を支配する因子を明らかにし，制御することが必要となる。しかしながら，接合界面におけるこれらの過程を詳細に明らかにすることは，両者を接合して断面方向から観察する従来の研究では困難であった。

本論文では，セラミックス表面に金属を蒸気として供給しながら反応させる蒸気メタライズ法を提案した。この方法では，反応初期から三次元の層構造に至るまで，セラミックスの表面方向からメタライズ過程を観察でき，さらに，金属と接合するための前処理法として利用できる特徴を有する。したがって，Si_3N_4 セラミックスとステンレス鋼および Cr 金属との反応挙動を明らかにし，固相－固相対法による結果と比較することによって，蒸気メタライズ法の有用性を確認した。ついで，Si_3N_4 および SiC セラミックスの Cr または Mn によるメタライズ過程において，反応層を構成する生成物，層構造，層成長，などを明らかにした。さらに，これら反応挙動の結果をふまえて，金属との接合に対して蒸気メタライズ法が有用であることを実証した。

論文は７章27節から構成されている。

第１章は緒論であり，セラミックス・金属接合体の強度と信頼性は両者の界面における反応機構（生成物，層構造，層成長速度）に支配されることを示し，これらを研究する新しい手法として蒸気メタライズ法を提案するにいたった経緯とその特徴について触れ，本研究の目的について述べたものである。

第２章では，Si_3N_4 セラミックスと Fe または Cr 金属およびステンレス鋼との反応挙動につ

いて，アルゴン，窒素ガス及び真空（密封および連続排気）雰囲気で明らかにした。反応層の成長はいずれも放物線則に従い，その速度は真空，アルゴン，窒素ガス雰囲気の順に増大した。さらに，連続排気雰囲気中での反応は，生成した窒素ガスが連続的に排出されるため，密封真空よりも小さい反応速度を示した。これらの結果から，窒化ケイ素セラミックスと金属の反応機構には，両者の直接反応とともに，セラミックスの熱分解反応も寄与している事を明らかにした。

第3章では，Si_3N_4 および SiC セラミックスに対する Cr または Mn 蒸気メタライズの初期過程をセラミックス表面側から詳細に観察した結果について述べている。Si_3N_4 セラミックスの Cr メタライズでは微細な粒状 Cr_3Si と白色粒状 Cr_2N+CrN が，Mn メタライズでは $MnSiN_2$ と βMn（Cr）が認められた。SiC セラミックスの Cr メタライズでは結晶粒内に微細な $Cr_{5-X}Si_{3-Z}C_{X+Z}$，結晶粒界には粒状 $Cr_{23}C_6$ がそれぞれ形成されている。いずれのメタライズにおいても，SiC セラミックスは Si_3N_4 セラミックスよりも低い温度で反応を開始することが明らかとなった。これは，Cr 中の遊離炭素との反応が低温で優先的に進行するためである。また，本研究で認められた反応開始温度は固相－固相対法による値よりも低い。これらの結果から，断面観察で確認できる反応層の形成以前に，従来の報告よりも低温で反応が局部的に進行していることを明らかにし，その機構について論述した。

第4章では，Si_3N_4 セラミックスに対する Cr または Mn メタライズ層の構造と成長速度の時間，温度，雰囲気依存性について明らかにした。Cr 蒸気メタライズ層は Cr_2N+CrN（表面側）と Cr_3Si（焼結助剤を含む，セラミックス側）の複層構造を示し，放物線則に従って成長した。Mn メタライズ層の構造と成長速度は温度と時間に依存して変化することが明らかとなった。反応の初期には，Mn 蒸気と Si_3N_4 セラミックスが直接反応し，βMn（Cr）（表面層）と $MnSiN_2$（内層）を形成する。時間の経過と共に表面層中の Mn の拡散が律速過程となることから，内層の一部は βMn（Cr）に変化する。この βMn（Cr）層にはセラミックスの焼結助剤が残存するため，表面層とは異なる組織を有する中間層を形成する。これら内層と中間層はセラミックスが分解した領域に形成されたもので，それぞれの層幅は増減を示すが，両者の和は放物線則に従うことが明らかになった。

第5章では，SiC セラミックスに対する Cr または Mn 蒸気メタライズの層構造，成長速度ならびに成長機構を明らかにした。Cr メタライズ層はセラミックス側から，$Cr_{5-X}Si_{3-Z}C_{X+Z}$ と SiC の混合層，Cr_5Si_3 層，ケイ化物層から炭化物層への遷移層，および Cr_7C_3 と Cr_3C_2 の混合層からなる四層構造を示す。Mn 蒸気メタライズ層も四層構造を示し，内層は Mn_8Si_2C+SiC，中間層は Mn_5Si_2C，外層は $Mn_8Si_2C+Mn_{23}C_6$，表面層は $Mn_{23}C_6$ からなることが明らかと

なった。各メタライズ層の成長速度定数は Si_3N_4／Mn, SiC／Mn, SiC／Cr, Si_3N_4／Cr の順に増大した。これらの結果から，層成長速度は形成される窒化物，炭化物，ケイ化物中の拡散能と層構造に支配されることを示した。

第6章では，上述の結果をふまえて，Si_3N_4 セラミックスを Cr または Mn でメタライズした後，各種ろう材を使用して金属と接合し，メタライズ条件と破断強度および接合層の組織，構造の変化につてい検討した。接合はろう材とメタライズ層の反応によって行われ，セラミックスとの反応は関与しないことが示された。Cr および Mn いずれのメタライズにおいても，金属との接合は良好で，300MPa の強度が得られた。Cr メタライズ層の最適厚さは数 μm と狭いのに対して，Mn メタライズ層は数＋μm の範囲で安定した高い接合強度が得られることを明らかにした。これらの結果から，高強度でかつ信頼性に優れた接合体を作成するためには，セラミックス表面に $MnSiN_2$ のような複合窒化物を形成させることが有効であることを提案した。

第7章は結論であり，本研究で得られた成果を総括し，結びとした。

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　成　田　敏　夫
副　査　教　授　石　川　達　雄
副　査　教　授　永　井　忠　雄
副　査　教　授　高　橋　平七郎
副　査　教　授　小　平　紘　平

本論文は，金属を蒸気として供給しながらセラミックスと金属の反応過程を初期から三次元の層構造に至るまで，セラミックスの表面方向から直接観察できるメタライズ法を提案し，反応層の形成機構の解明と接合前処理法への応用の可能性を明らかにしたもので，7章27節から構成されている。

セラミックス・金属接合体の強度と信頼性は反応機構（生成物，層構造，層成長速度）に支配されることを示し，これらを研究する新しい手法として蒸気メタライズ法を提案するにいたった経緯とその特徴について触れ，本論文の目的について述べた。次いで，Si_3N_4 と Fe または Cr 金属およびステンレス鋼との反応挙動について，アルゴン，窒素ガスおよび真空雰囲気で明らか

にした。

Si_3N_4 および SiC に対する Cr または Mn 蒸気メタライズの初期過程をセラミックス表面側から詳細に観察した結果，Si_3N_4 の Cr メタライズでは微細な粒状 Cr_3Si と白色粒状 Cr_2N+CrN が，Mn メタライズでは $MnSiN_2$ と βMn（Si）が認められた。SiC の Cr メタライズでは結晶粒内に微細な $Cr_{5-X}Si_{3-Z}C_{X+Z}$，結晶粒界には粒状 $Cr_{23}C_6$ が，一方，Mn メタライズでは粒内と粒界に Mn_8Si_2C と $Mn_{23}C_6$ がそれぞれ形成されている。いずれのメタライズにおいても，SiC は Si_3N_4 よりも低い温度で反応を開始することを明らかにした。

Cr 蒸気メタライズ層は Cr_2N+CrN（表面側）と Cr_3Si（焼結助剤を含む，セラミックス側）の複層構造を示し，放物線則に従って成長した。Mn メタライズ層の構造と成長速度は温度と時間に依存して変化することが明らかとなった。反応の初期には，Mn 蒸気と Si_3N_4 が直接反応し，βMn（Si）（表面層）と $MnSiN_2$（内層）を形成する。時間の経過と共に表面層中の Mn の拡散が律速となることから，内層の一部は βMn（Si）に変化し，この層にはセラミックスの焼結助剤が残存するため，表面層とは異なる組織を有する中間層を形成する。これら内層と中間層はセラミックスが分解した領域に形成されたもので，各層幅は増減を示すが，両者の和は放物線則に従うことが明らかとなった。

SiC に対する Cr メタライズ層はセラミックス側から，$Cr_{5-X}Si_{3-Z}C_{X+Z}$ と SiC の混合層，Cr_5Si_3 層，ケイ化物層から炭化物層への遷移層，および Cr_7C_3 と Cr_3C_2 の混合層からなる四層構造を示す。Mn 蒸気メタライズ層も四層構造を示し，内層は Mn_8Si_2C+SiC，中間層は Mn_5Si_2，外層は Mn_8Si_2C+$Mn_{23}C_6$，表面層は $Mn_{23}C_6$ からなることが明らかとなった。各メタライズ層の成長速度定数は Si_3N_4／Mn, SiC／Mn, SiC／Cr, Si_3N_4／Cr の順に増大した。これらの結果から，層成長速度は形成される窒化物，炭化物，ケイ化物中の拡散能と層構造に支配されることを示した。

上述の結果をふまえて，Si_3N_4 を Cr または Mn でメタライズした後，各種ろう材を使用して金属と接合し，メタライズ条件と破断強度および接合層の組織，構造の変化について検討した。接合はろう材とメタライズ層の反応によって行われ，セラミックスとの反応は関与しないことが示された。Cr および Mn いずれのメタライズにおいても，金属との接合は良好で，300MPa の強度が得られた。Cr メタライズ層の最適厚さは数 μm であるのに対して，Mn メタライズ層では数十 μm の範囲で高い接合強度が得られることを明らかにした。これらの結果から，高強度でかつ信頼性に優れた接合体を作成するためには，セラミックス表面に $MnSiN_2$ 複合窒化物を形成させることが有効であることを提案した。

これを要するに，本論文は蒸気メタライズという新しい方法を開発することによって，セラミックスと金属の反応機構を詳細に検討し，さらに，これらの研究成果を基礎に，蒸気メタライズ処理がセラミックスと金属の接合法としても有用であることを実証したもので，金属およびセラミックス材料工学に寄与するところ大なるものがある。よって，著者は博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。