



研究ノート

# 先端材料および接合体の界面設計

奈賀 正 明\*

## Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and Their Joints

**Key Words :** Nanostructured Materials, Amorphous Metals, Ceramics, Ceramic/Metal Joints, Interface Structure, Designing Interface

### 1. はじめに

エネルギーの効率化や使用環境の過酷化により材料に対する要求が厳しさを増している。これらの要求に対して材料の機能を高めるには材料自身の機能向上以外に、異なる材料を組合わせ複合化させる方法がある。前者の場合、材料自身の重要な因子である結晶粒サイズで代表される結晶粒界の制御が、また異種材料を複合化させるには異相間の界面制御が重要である。材料における結晶粒サイズは従来の制御サイズを越えて $\mu\text{m}$ から $\text{nm}$ へと結晶粒サイズの微細化が指向されている。また、結晶粒の減少の極限状態として結晶粒の存在せずしかも原子の配列が全く無秩序なアモルファス状態が知られている。異種材料を複合化する方法には、界面に液相を利用して第三の層を人工的に挿入するろう接、異種材料固相同士を直接接合させる固相拡散接合がある。これらの結晶界面または異相界面の制御すべき界面とサイズを図1に示した。

本稿では、著者らが行っている結晶粒サイズの制御例としてナノ構造合金膜、アモルファス合金の研究例を述べ、異種材料間の界面制御の例としてセラミックスと金属の接合について紹介する。

### 2. ナノ構造合金膜の創成と性質

構造材料の性質を支配する因子として結晶粒サイズがある。ナノ構造バルク体の機械的性質のうち、

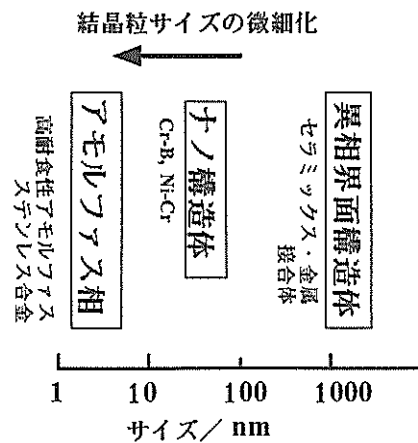


図1 結晶粒界および異相界面のサイズ

強度および硬さは結晶粒のサイズとの間では、 $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ のHall-Petchの関係が知られている。すなわち、材料の強度は結晶粒サイズの減少とともに上昇する。この関係はこれまで高強度材料を得るための指針となっている。この関係は結晶粒が100 nmまでは成り立つことが知られているが、サイズがそれ以下のnmサイズの場合あまり系統的に明確になっておらず、従来のHall-Petchの関係で、強度が説明できるか明らかではない。

著者らの研究グループはスパッタリングを利用して気相より直接基板に析出させる方法により各種のナノ構造合金膜を作成し、微細構造と機械的性質の関連を調べている。

図2はCr-B合金のCr量と微少硬さおよび結晶粒サイズとの関係を示している<sup>1)</sup>。結晶粒サイズが約30nmまではHall-Petchの関係に従い、サイズの減少とともに微少硬さは上昇するが、その臨界結晶粒サイズ以下では微少硬さは低下する。このような、微少硬さに対するHall-Petchの関係における異常現象は他の金属、合金でも認められているがその原因は合金ごとに異なる。Cr-B合金の臨界直径以下



\* Masaaki NAKA  
1943年3月生  
東北大学大学院・工学研究科・金属材料工学専攻博士課程修了  
現在、大阪大学・接合科学研究所、教授、工学博士、界面物理学、複合機構学、接合工学  
TEL 06-6879-8649  
FAX 06-6879-8649  
E-Mail naka@jwri.osaka-u.ac.jp

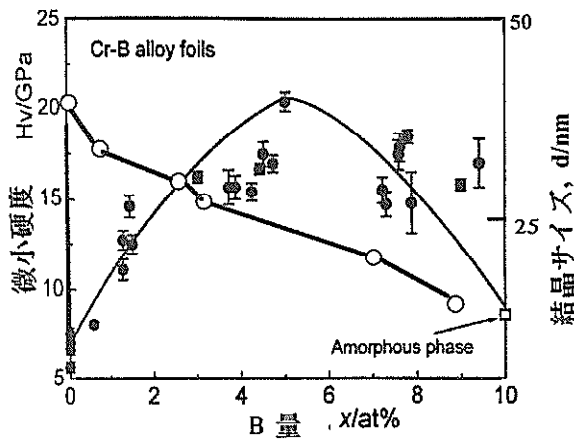


図2 Cr-B ナノ構造合金膜の結晶粒サイズと微少硬度

のnmサイズでは粒界体積が大幅に増加し、粒界自体が変形に関与すること、Cr-B合金では、Bの合金化によりアモルファス相の形成が起こり易い。このため、B濃度が5at%以上ではアモルファス相が部分的に形成される。これら二要因により合金の微少硬さは結晶粒サイズの減少とともに低下する。

### 3. アモルファス合金の創成と性質

結晶粒サイズが限りなく小さくなる極限状態ではアモルファス相が形成される。アモルファス相では、原子配列はランダムであり、結晶状態とは異なる種々の優れた性質が出現することが知られている。種々の方法により、アモルファス相は形成される。そのうち液体急冷法は均一な長尺リボン状試料の連続作成法として注目されている。図3は著者らが行なっ

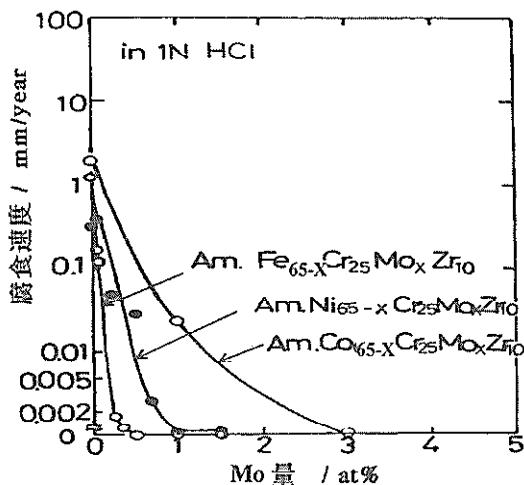


図3 1規定塩酸中のFe, Ni, Co基アモルファスステンレス鋼の腐食速度

たCr, Moを含むFe, Ni, Co基アモルファスステンレス合金の1規定塩酸中の腐食速度<sup>2)</sup>を示しているが、市販のステンレス鋼では実現が困難な腐食溶液中でも高い耐食性が得られた。このアモルファス合金における著しい高耐食性は腐食の起点となる結晶粒界や析出物が存在しないため、均一な耐食性の良い皮膜が形成されることによりもたらされる。

### 4. セラミックス/金属などの異種材料間の界面構造制御

高温構造材料として有望なセラミックスは一方では脆いので、韌性の高い金属と接合を行い使用される。この場合、両者の結合様式が全く異なるため、通常の溶接では接合は行えず、両者間の界面構造制御が重要である。主な制御方法として、両者の間にセラミックスと反応し易い活性金属を含む液体金属を挿入する活性金属法と両者を高温の固体状態で拡散接合させる固相拡散接合法がある。活性金属法では挿入した液体金属中の活性金属たとえばTiが優先的に反応することにより接合界面が形成される。Si基セラミックスのうち代表的なSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>をCu-Ag-Tiろう合金で接合した断面構造を図4に示している<sup>3)</sup>。合金中のTiは優先的にセラミックスと反応してTiNおよびTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>が形成されている。この活性金属法では活性金属であるTi以外にCu, Agがマトリックスにあり界面構造は複雑である。

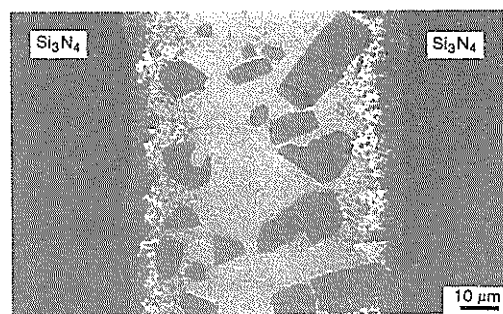


図4 Cu-Ag-15at%Ti合金によりろう接されたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>接合体界面組織

セラミックスと金属を直接接合させるには高温で固相拡散接合させる。この方法は液体金属を挿入させないので、耐熱性の高い接合体を作成できる利点を有する。図5にはSiCをTiを用い接合した例である<sup>4)</sup>。活性金属法と異なり、活性金属とそれ自身の反応生成物のみにより接合層は成り立っており、見

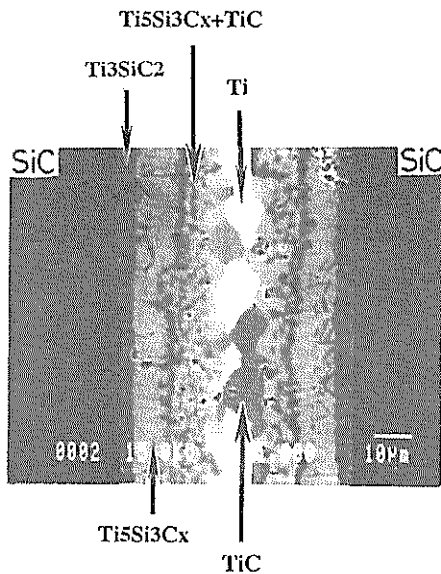


図5 Ti箔により接合されたSiC接合体

方によってはより単純であり制御も容易である。この場の界面を形成する反応生成物是对应するTi-Si-C三元状態図で説明されるものである。

界面を制御するには、温度や使用する金属を変える方法以外に、別の方法として超音波エネルギーを利用する方法がある。これは図6のごとく、任意の液体合金に外部より超音波を印加するもので、本来濡れが悪くセラミックスとの接合に向かない金属、合金でも超音波印加による物理的加速作用により液体金属の濡れが加速され、冷却後接合が生じる。

著者らはこれまでにZn-Al合金<sup>5)</sup>以外に本来濡れの悪い純金属のZnやSn金属も容易にセラミックスを濡らし、接合に応用できることを確認している。この、超音波印加の効果は著しく、超音波により界面に生じた気泡が急速につぶれる時に局部的に超高エネルギー状態が実現されることにより濡れが促進されるものである。

## 5. おわりに

新しい機能を持った金属やセラミックスなどの先端材料を創製するには結晶粒サイズの制御が重要である。また、異相間の界面制御により全く異なる性質の材料を自由に組み合わせて使用することが可能

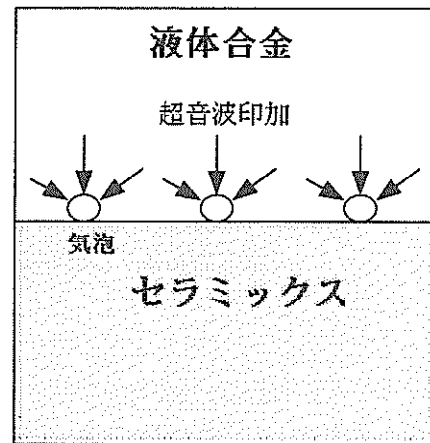


図6 超音波による溶融合金の濡れ促進

となる。今後、計算設計や対応多元状態図の構成などによりこれらの界面構造を予測可能な方向に研究を展開させる可能性が高く、今後楽しみの多い研究分野である。なお、著者らの提唱で、国外、国内の多数の研究者の参加をえて、本年11月26-28日に大阪大学、銀杏会館において先端材料および接合体の界面設計に関する国際会議を開催し、この分野の世界における研究の方向づけを行う予定である。

## 参考文献

- 1) M. Mori, T. Shibayanagi, M. Maeda and M. Naka, Scripta Matertia, 44(2001), 2035-2038.
- 2) M. Naka, M. Miyake and I. Okamoto, Proc. Inter. Conf. on Non-equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, 29(1988), 447-450.
- 3) F. Tamai and M. Naka, J. Mater. Sci. Letters, 15(1996), 1353-1354.
- 4) M. Naka, J. C. Feng and J. C. Schuster, Metallurgical Transaction A, 28A(1997), 1385-1390.
- 5) M. Naka and K. Hafez, Proc. Inter. Conf on Designing Interfacial Structures of Advanced Materials and their Joints, 2002, Nov. Osaka.