

1. 緒言 前報において¹⁾、Cu-5%Crインサート金属を用いた場合のSi₃N₄と金属接合界面における反応層の生成現象について報告した。本報告では、前報に引き続きインサート金属としてNb、V、TiおよびZrを含むCu基二元合金を対象とし、反応層を生成する金属元素が少量しか含まれておらず、元素の枯渇現象が伴うような場合の反応層生成現象について速度論的検討を行なった。

2. 供試材料および実験方法 接合に用いた材料はSi₃N₄とWである。インサート金属はCu-1%Nb、Cu-3%V、Cu-5%TiおよびCu-10%Zrを用いた。接合方法の詳細は前報¹⁾と同様とした。

3. 反応層の成長 Cu基インサート金属を用いた場合の反応層を観察したところ、Cu-Cr、Cu-NbおよびCu-Vインサート金属では反応層はAおよびB層の2層に分割できるが、Cu-TiおよびCu-Zrインサート金属では明確な2層に分割することができないことはすでに示した²⁾。これらの反応層の成長について接合温度および保持時間をそれぞれ数段階づつ変化させ調査した。その結果の一例としてCu-Nbインサート金属を用いた場合の反応層の生成現象をFig. 1に示す接合温度および保持時間の増加に伴い反応層幅が増加しているが、高温長時間側の接合条件では反応層の成長がほぼ飽和状態となっている。このような傾向は前に示したCu-CrのみならずCu-V、Cu-TiおよびCu-Zrインサート金属の場合でも認められ、反応層の成長はほぼ類似したものといえる。

4. 反応層生成についての速度論的検討

4.1 反応層生成の速度式 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、反応拡散の取り扱いにより反応層の成長は次式に示す放物線則となる。

$$W = KD\sqrt{t} \quad (W: \text{反応層幅} \quad D: \text{反応層中の拡散定数} \quad t: \text{時間} \quad K: \text{定数}) \quad (1)$$

この式をもとに、反応層を生成する元素が少量で拡散する元素の枯渇現象を考慮した速度式を検討した。反応率 y を

$$y = W/W_0 \quad (W: \text{時間}t\text{のときの反応層幅} \quad W_0: \text{平衡反応層幅}) \quad (2)$$

とし、衝突効果として $(1-y)$ を導入すると、

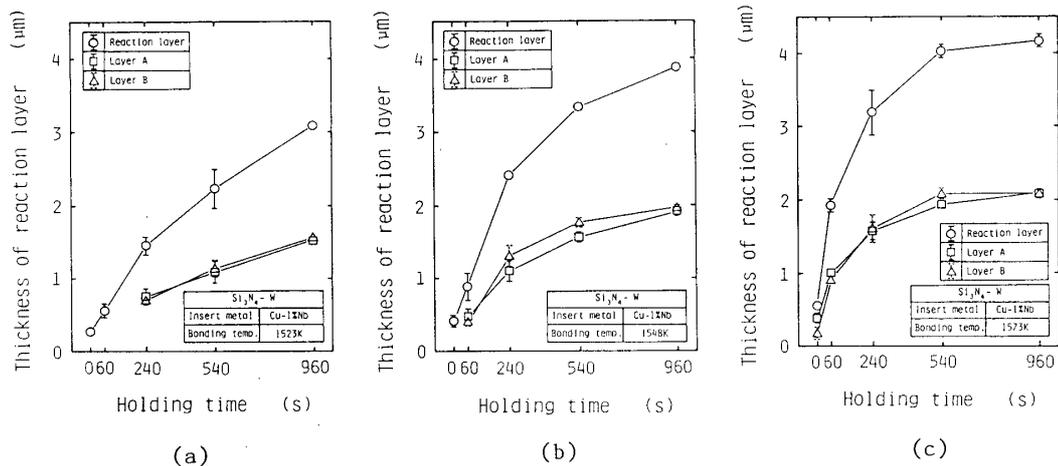


Fig. 1 Growth of reaction layer thickness as a function of time and temperature bonded using Cu-1%Nb as the insert metal

(a) At 1523K (b) At 1548K (c) At 1573K

$$\ln \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{2} \ln t + \ln \frac{KD}{W_e} \quad (3)$$

となり $n=1/2$ の Johnson-Mehl 型の速度式となる。これらの速度式の適合性を調査した結果を Fig. 2 に示す。図 (a) の放物線則についてみると、本実験で得られた反応層成長は、比較的短時間側では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では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、図 (b) の元素の枯渇現象を考慮した Johnson-Mehl 型の速度式では良好な直線関係が得られ、この直線の傾きもほぼ $1/2$ と見なすことができることから、反応層成長は $n=1/2$ の Johnson-Mehl 型の速度式によく適合しているものと考えられる。

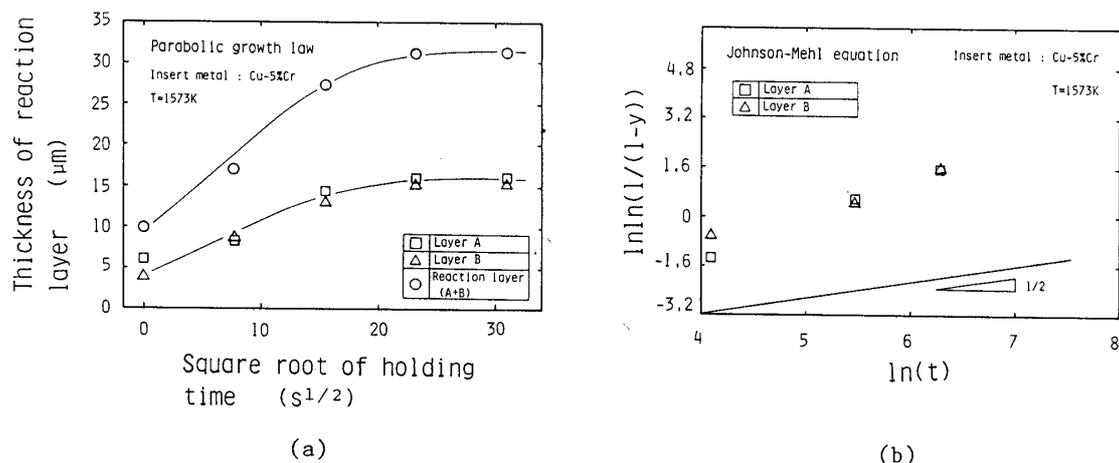


Fig. 2 Relation between the fraction reacted and holding time of following reaction equations
(a) Parabolic growth law (b) Johnson-Mehl equation

4.2 反応層生成の活性化エネルギー 反応層生成が (3) 式に示す $n=1/2$ の Johnson-Mehl 型の速度式で表せるとした場合、この速度式で示される現象の活性化エネルギーは拡散の活性化エネルギーと等しい。Table 1 は各種 Cu 基挿入金属の反応層生成が (3) 式の速度式で表せるとした場合の活性化エネルギーを示したものである。Cu-Cr、Cu-Nb および Cu-V 挿入金属では、いずれも A および B 層の生成の活性化エネルギーはほぼ同程度となっており、それぞれ約 500、約 400~500 および約 320~370 kJ/mol となっている。Cu-Ti 挿入金属の場合は約 320 kJ/mol である。

5. 反応層生成機構に関する考察 Cu-Nb および Cu-V 挿入金属の場合について考えると、反応層の組織は Cu-Cr 挿入金属の場合とよく類似しており、反応層成長の活性化エネルギーも各種窒化物中の N の拡散の活性化エネルギーより比較的高い値を示している。これらのことから、Cu-Nb および Cu-V 挿入金属においても反応層の成長は前報¹⁾に示した Cu-Cr 挿入金属の場合と類似な機構によるものと考えられ、反応層中の Nb あるいは V の拡散が反応層成長の律速過程となっていることが予想される。一方、Cu-Ti および Cu-Zr 挿入金属の場合は、反応層生成現象の詳細は不明であるが、反応層の生成は基本的には Cu-Cr 挿入金属の場合と共通したものである可能性が大きいことが推測される。

参考文献 1) 中尾 他: 溶接学会講演概要第 41 集, (1987), p 86~87.

2) 中尾 他: 溶接学会講演概要第 41 集, (1987), p 84~85.

Table 1 Activation energy of growth of reaction layer

Insert metal	Activation energy (kJ/mol)	
	Reaction layer	
	Layer A	Layer B
Cu-5%Cr	501	542
Cu-1%Nb	492	395
Cu-3%V	366	317
Cu-5%Ti	318	