

2.3

セラミックス/金属界面反応の高温X線その場観察

界面物性グループ
藤村 亨

セラミックスと金属の接合において、界面近傍の反応を動的にとらえた研究は少ない。そこで、イメージングプレートを用いることにより高い時間分解能を持つ高温X線回折装置を用いて、セラミックス/金属界面反応のその場観察を行い、温度-時間状態図の作成および活性化エネルギーの値を算出し、その反応過程を推定した。

1. はじめに

一般的にセラミックスは耐熱性が高く変形しにくく、金属は強度や加工性が高いなどの特性がある。それぞれが持つ優れた特性を生かすため、両者を接合し、複合化することにより利用されている¹⁾。これらの複合化された材料の特性を知る上で、その接合状態やその接合過程を知ることは重要である。今まで、多くの研究者によってなされてきたのは、反応後の状態を調べることであった。このような方法が必ずしも高温での反応を正確にとらえているとは言えない。それゆえ、より詳細な基礎データを得るためには、その場観察による測定が必要である。Ohuchiら²⁾はUPSやXPSなどの光電子分光による方法で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ についてその場観察によって調べている。しかし、結晶構造の変化を知る上で有力な方法の一つであるX線回折法を用いてその場観察した実験は行われていない。

そこで、イメージングプレートを用いることにより高い時間分解能を持つ高温X線回折装置³⁾を用いて、セラミックス/金属界面に生じる反応層のその場観察実験を行い、その生成過程を明らかにすると共に、温度-時間状態図を作成し、反応層の活性化エネルギーを求め、反応の制御因子を求めることを目的として研究を行った。本報告では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 界面反応のその場観察^{4,5)}について述べる。

2. 実験方法

多結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を[純度99.5%：東芝製]を20mm×10mm×0.5~0.7mmに切断、研磨し、アセトンで洗浄後、乾燥したものを基板として用いた。その上にNi[純度99.995%]またはCu[純度99.99%]を真空蒸着装置を用いて0.5 μm の厚さに蒸着したものを試料として用いた。蒸着時の真空度は $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ であった。

高温X線装置の概略図を図1³⁾に示す。この装置は、X線に対して高い感度を持つ二次元検出器であるイメージングプレート(IP)⁶⁾と集中カメラの一つで、強い回折X線が得られるSeemann-Bohlinカメラ⁷⁾の組み合わせと、図2³⁾に示すようなX線露光窓のあるマスクのうしろをIPカセットが移動することにより高い時間分解能を持つ。X線ターゲット、管電圧、管電流、 $\text{K}\beta$ フィルターがそれぞれCu、54kV、260mA、Niのとき、2sの露光で $\alpha\text{-Fe}$ の(110)面の回折線で、約8000カウントのピーク強度を得ることができる³⁾。

さて、前出の試料を、上述の装置を用いて大気中で60K/minの速度で昇温し、その後保持し、室温に冷却した。この過程を適当な時間間隔をおいて繰り返し露光(露光時間2s)し、その場観察した。

3. 実験結果

3-1. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ の界面反応

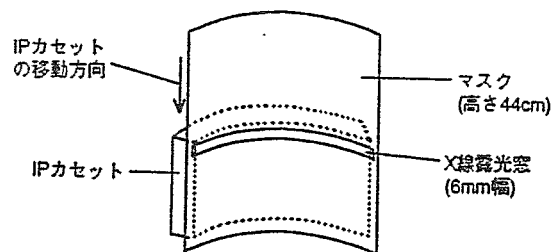
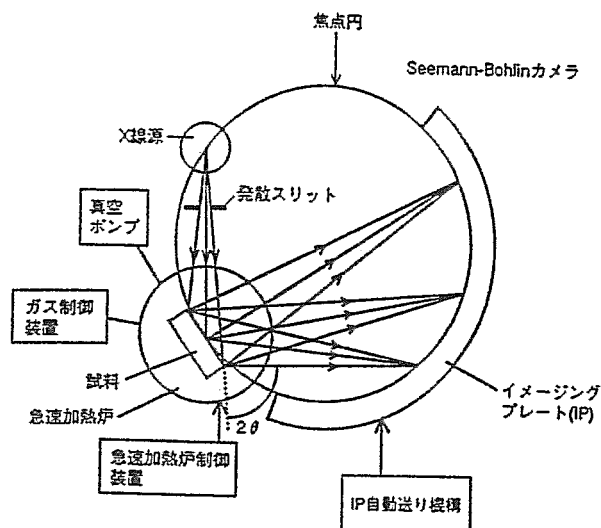


図1 高温X線回折装置の概略図³⁾

図2 IPによる回折X線の時間変化の測定法³⁾

大気中で約1673Kまで昇温し、4min保持した結果を図3⁴⁾に示す。922KでNiOが生成し、1673KでNiAl₂O₄が生成したことがわかる。次に大気中で1673Kにおいて1h保持した結果を図4⁴⁾に示す。時間がたつとNiOが消失し、すべてNiAl₂O₄に変化したことがわかる。以上のことから、Niが大気中のOと結合してNiOが生成され、次にNiOとAl₂O₃とが界面で結合してNiAl₂O₄が生成されるものと考えられる。

さて、1468K、1528Kおよび1572Kでも大気中での保持実験を行った。同様にNiOとNiAl₂O₄が生成された。1673Kでの結果を含めて、Al₂O₃/Niの大気中での温度-時間状態図を図5⁴⁾に示す。これより、Niの膜厚が0.5 μmの場合のNiAl₂O₄の生成の状態を知ることができた。また、図6⁴⁾に反応モデルを示す。反応式としてNi+(1/2)O₂(大気中)→NiO、

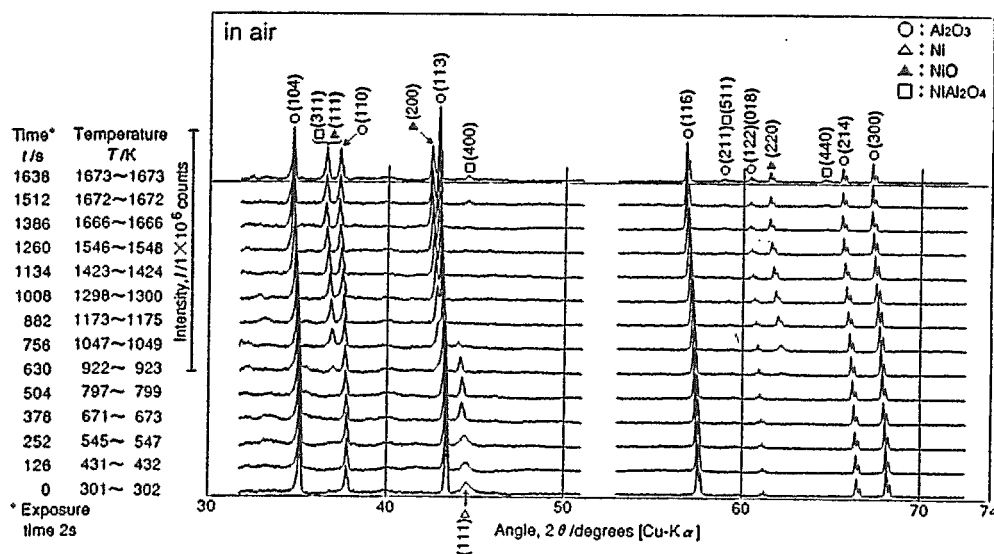


図3 Al₂O₃/Niを大気中で室温から1673Kまで60K/minで昇温し、4min保持した場合のX線回折図形⁴⁾

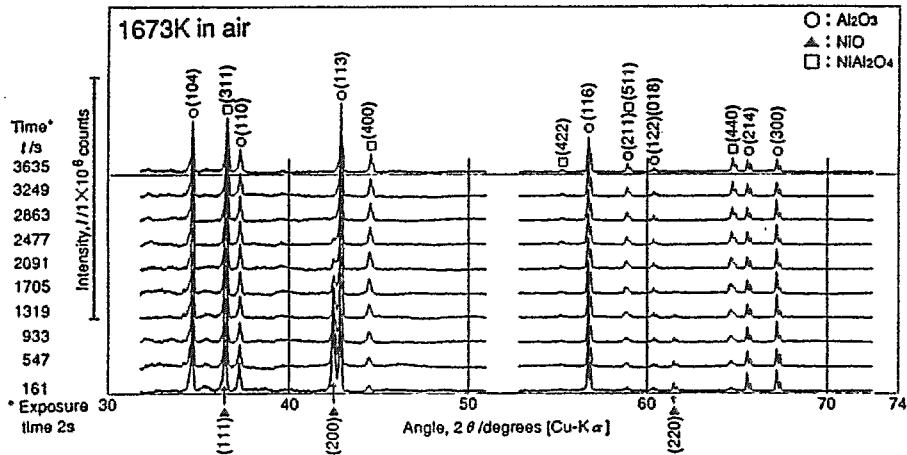


図4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ を大気中1673Kで1h保持した場合のX線回折図形⁴⁾

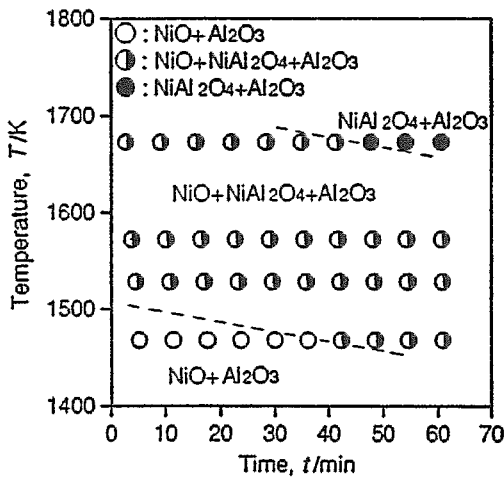


図5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ の大気中での温度-時間状態図⁴⁾

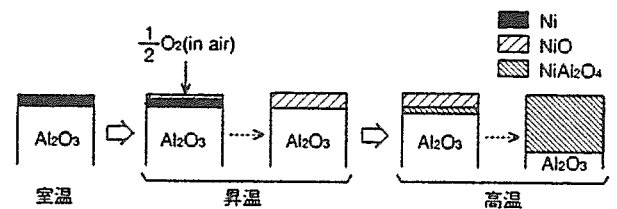


図6 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ の大気中での反応モデル⁴⁾

$\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ が考えられる。

次に NiAl_2O_4 の成長の程度を知るために、1528K、1572Kおよび1673Kのデータについて、 NiAl_2O_4 の Al_2O_3 や NiO の回折線と重ならない単独の回折線である(400)面の積分強度の時間変化から、各温度での NiAl_2O_4 の厚さの時間変化を求めた。ここで、 NiAl_2O_4 の厚さは、蒸着した Ni がすべて NiAl_2O_4 に変化した時の厚さを計算で求め、その厚さが実験において NiAl_2O_4 のみが残存している時の(400)面の積分強度に比例するものと仮定して、比例係数を求めて算出した。なお、計算において、熱膨張による影響は無視している。このことは、他の研究者の熱処理実験の値との比較においては問題はないものと考えられる。これにより導出した各温度での NiAl_2O_4 の厚さ(x)の二乗と時間(t)との間には図7⁴⁾に示したように相関があり、放物線則($x^2 = Kt$, K :反応速度定数)⁸⁾が成り立っていることが明らかとなった。

さらに K は拡散係数に比例する⁸⁾ことから、

$$\log K = 0.4343(-Q/RT) + A$$

となり、 $\log K$ と $1/T$ のグラフの傾きから活性化エネルギー Q を求めることができる。ただし、0.4343は自然対数から常用対数への変換定数、 R は気体定数、 T は温度、 A は定

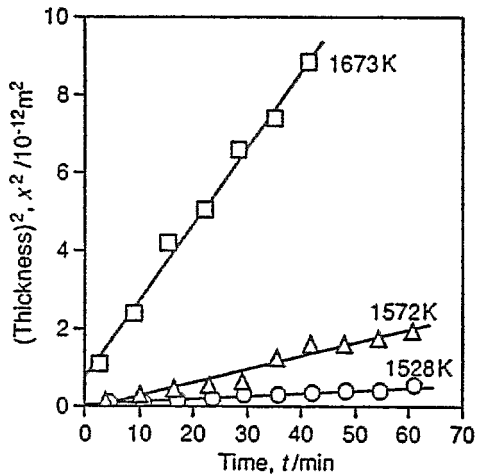


図7 NiAl_2O_4 の厚さの二乗の各温度での時間変化⁴⁾

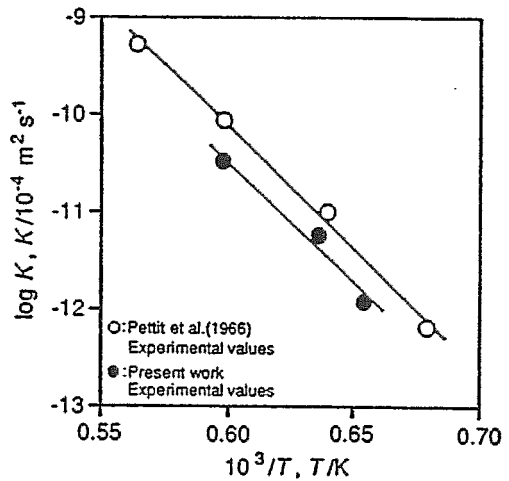


図8 NiAl_2O_4 に対する $\log K$ と $1/T$ の相関。Petitらの実験値⁸⁾も示してある⁴⁾。

数である。図8⁴⁾に NiAl_2O_4 に対する $\log K$ と $1/T$ の関係を示す。図8にはPetitらの実験値⁸⁾も合わせて示してある。これより Q を求めると、 467kJ/mol であった。Petitらの実験値では 484kJ/mol ⁸⁾であり、近い値を示している。また、Paladinoらの Al_2O_3 中のAlの拡散における実験値 477kJ/mol ⁹⁾にも近い値であり、 NiAl_2O_4 中のAlの拡散が、反応層の成長を律速しているものと考えられる。

3-2. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の界面反応

大気中において、Cuは昇温途中でCuOに変化し、 1298K ではCuOから Cu_2O に変化した。次いで、 1411K では図9⁵⁾に示す様に Cu_2O と CuAlO_2 が共存し、 $1416\sim 1467\text{K}$ では、図10⁵⁾(1426K)に示す様に CuAlO_2 のみとなり、保持後 $10\sim 25\text{s}$ でその成長が完了することが明らかとなった。ただし、 Cu_2O の回折線は消失しており、かつ CuAlO_2 の回折線が成長

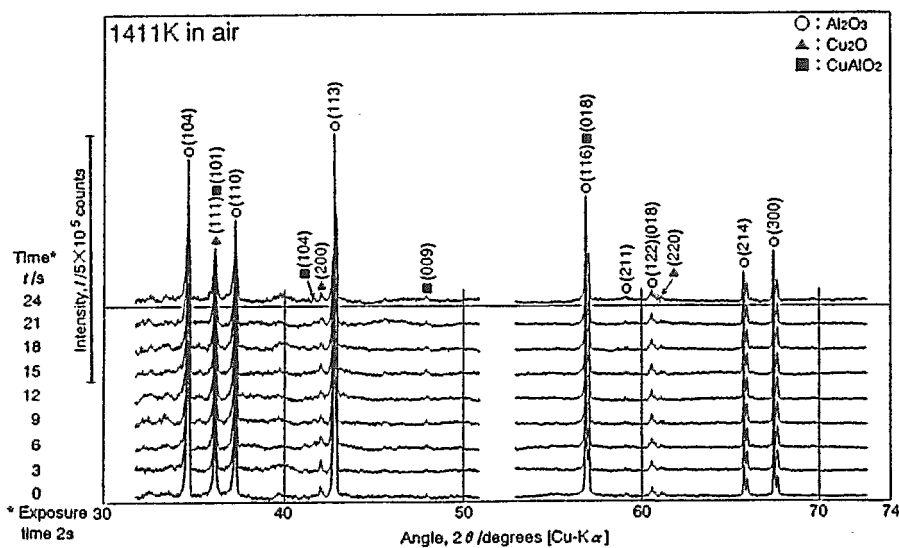


図9 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の大気中 1411K で保持した場合のX線回折図形。 Cu_2O と CuAlO_2 が生成している⁵⁾。

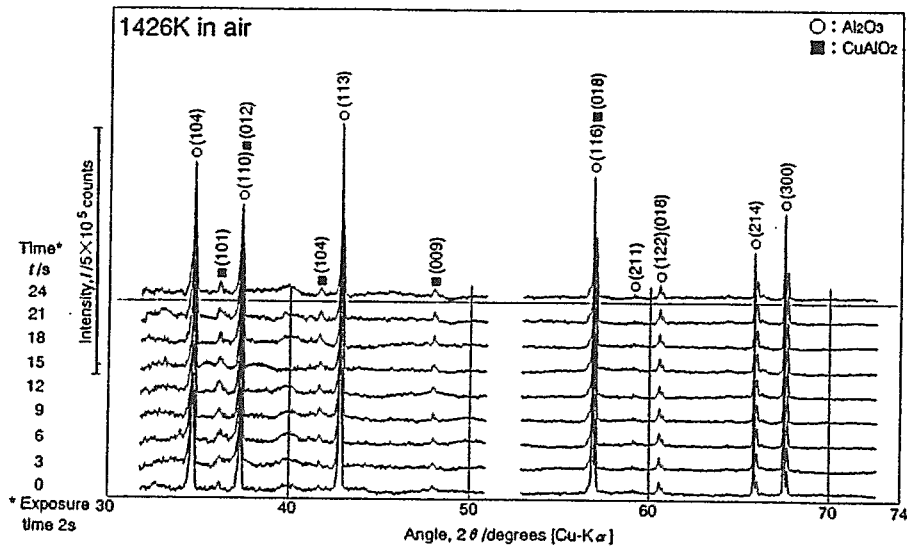


図10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の大気中1426Kで保持した場合のX線回折図形。CuAlO₂のみが形成されている。CuAlO₂の成長は18~20sで完了している⁵⁾。

していることから、Cu₂Oは液相に変化しているものと考えられる。Gadallaらによる状態図¹⁰⁾によれば、液相とCuAlO₂の共存する領域は、この温度領域に存在するので、こういう状況が存在してよいと考えられる。図11⁵⁾に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の大気中での温度-時間状態図を示す。以上のことから、Cuが温度の上昇に伴い、大気中のOと結合してCuOが生成し、次にCuOがCu₂Oに変化し、最後にCu₂Oと Al_2O_3 が界面で結合してCuAlO₂が生成するものと考えられる。ただし、1416~1467Kでは液相が反応に寄与しているものと考えられる。図12⁵⁾に反応モデルを示す。反応式として $\text{Cu} + (1/2)\text{O}_2(\text{大気中}) \rightarrow \text{CuO}$ 、 $\text{CuO} \rightarrow (1/2)\text{Cu}_2\text{O} + (1/4)\text{O}_2(\text{大気中})$ 、 $(1/2)(\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{CuAlO}_2$ が考えられる。

次に、CuAlO₂の成長の程度を知るために、1416K、1426K、1447Kおよび1467Kのデータについて、CuAlO₂の(009)面の回折線の積分強度の時間変化から、各温度でのCuAlO₂の厚さの時間変化を3-1節と同様な方法で求めた。その結果、図13⁵⁾に示した様な相

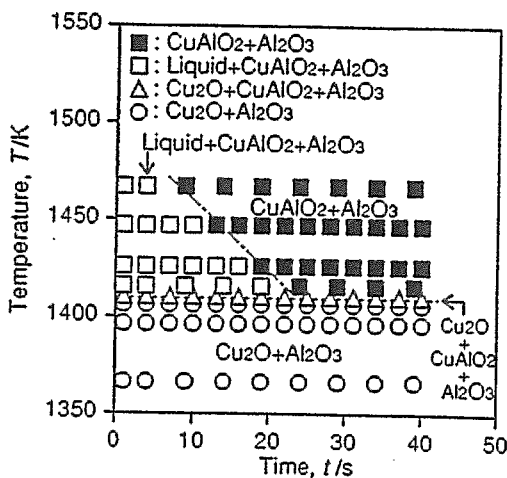


図11 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の大気中での温度-時間状態図⁵⁾

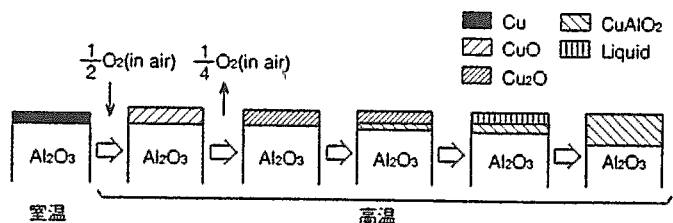


図12 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の大気中での反応モデル⁵⁾

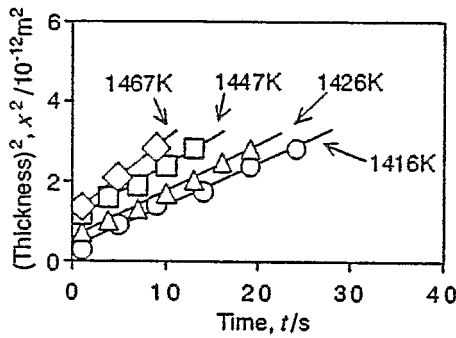


図13 CuAlO₂の厚さの二乗の各温度での時間変化⁵⁾

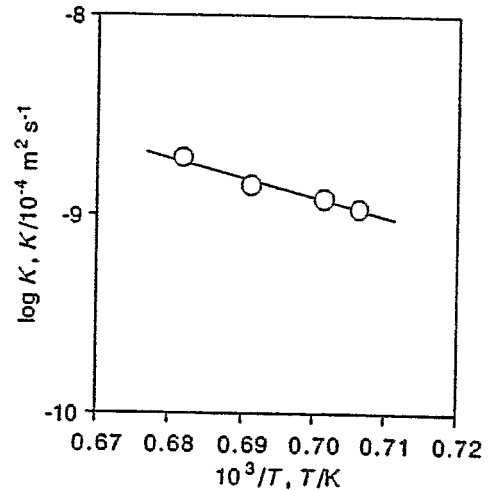


図14 CuAlO₂に対するlog Kと1/Tの相関⁵⁾

関があり、放物線則が成り立っていることが明らかとなった。さらに、図14⁵⁾にCuAlO₂に対するlog Kと1/Tの関係を示す。これより活性化エネルギーQを求めると、185kJ/molであった。KingeryらのCu₂O中のOの拡散の実験値は169kJ/mol¹¹⁾であり、近い値を示している。このことから、CuAlO₂中のOの拡散が、反応層の成長を律速しているものと考えられる。

4. まとめ

高温X線回折装置を用いてAl₂O₃/NiおよびAl₂O₃/Cu界面反応のその場観察実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1)短時間露光の高温X線回折により界面近傍での反応層の成長を動的にとらえることができた。
- (2)Al₂O₃/Niの温度-時間状態図を作成した。Al₂O₃/Niは大気中の昇温に伴い、Ni+(1/2)O₂(大気中)→NiO、NiO+Al₂O₃→NiAl₂O₄の反応をする。
- (3)NiAl₂O₄の成長は放物線則に従っており、活性化エネルギーの値から、NiAl₂O₄中のAlの拡散が反応層の成長を律速しているものと考えられる。
- (4)Al₂O₃/Cuの温度-時間状態図を作成した。Al₂O₃/Cuは大気中の昇温に伴い、Cu+(1/2)O₂(大気中)→CuO、CuO→(1/2)Cu₂O+(1/4)O₂(大気中)、(1/2)(Cu₂O+Al₂O₃)→CuAlO₂の反応をする。ただし、1416~1467Kでは液相が反応に寄与している。
- (5)CuAlO₂の成長は放物線則に従っており、活性化エネルギーの値から、CuAlO₂中のO(Cu₂Oに含まれていた)の拡散が反応層の成長を律速しているものと考えられる。

5. 今後の展望

今回Al₂O₃/NiおよびAl₂O₃/Cuについて報告したが、今後さらに多くのセラミックスと金属の組み合わせについて研究を進めることにより、体系的にその特性が明らかになっていくものと考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり御協力頂きました川崎製鉄株式会社技術研究所吉岡啓一部長、下村順一部長補*、酒井稔研究員に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 豊田政男：インターフェイスマカニックス、理工学社 (1991) p.24, p.38
- 2) F. S. Ohuchi and Q. Zhong: ISIJ Intern. 30 (1990) 1059
- 3) 藤村 亨、下村順一、五味修二、片山道雄、小林勇二：まてりあ 34 (1995) 783
- 4) T. Fujimura and S.-I. Tanaka: Acta Mater. 45 (1997) 4917
- 5) T. Fujimura and S.-I. Tanaka: Acta Mater. 46 (1998) 3057
- 6) Y. Amemiya, S. Kishimoto, T. Matsushita, Y. Satow and M. Ando: Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 1552
- 7) H. P. Klug and L. E. Alexander: X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, Inc., New York (1954) p.211
- 8) F. S. Pettit, E. H. Randklev and E. J. Felten: J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 199
- 9) A. E. Paladino and W. D. Kingery: J. Chem. Phys. 37 (1962) 957
- 10) A. M. M. Gadalla and J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 (1964) 39
- 11) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, 2nd edn., John Wiley & Sons, Inc., New York (1976) p.240

*現在：川鉄テクノリサーチ株式会社

***In-situ* High Temperature X-ray Diffraction Study of Ceramics/Metal Interface Reactions**

Interface Properties Group

Toru Fujimura

In-situ experiments on ceramics/metal interface reactions were carried out with a high temperature X-ray diffractometer capable of measuring the X-ray diffraction pattern by short-period exposure using an imaging plate. In this paper, the experiments of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ and the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ are explained. The kinetic formation processes of the interface reaction layer were measured by 2s exposure experiments with the high temperature X-ray diffractometer. The following conclusions were reached. (1) NiAl_2O_4 was formed at the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ interface from 1468 to 1673K in air. The formation of NiAl_2O_4 obeyed the parabolic rate law. The value of the activation energy suggests that the diffusion of Al through NiAl_2O_4 controls the rate of formation. (2) CuAlO_2 was formed at the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ interface from 1411 to 1467K in air. The formation of CuAlO_2 obeyed the parabolic rate law. The value of the activation energy suggests that the diffusion of O (included in Cu_2O) through CuAlO_2 controls the rate of formation.