

1-9-1 セラミックスの接合*



柴柳 敏哉**

Joining of Ceramics*

by SHIBAYANAGI Toshiya**

キーワード セラミックス, 異材界面, 界面構造, 状態図, 熱力学, むれ性

1. はじめに

セラミックスは一般的に高融点で、硬く脆いこと、熱伝導度、電気伝導度、熱膨張係数などの物性値が金属材料に比べて小さいことなどの特徴がある。表1、表2ならびに図1に各種セラミックスの熱伝導率、線膨張係数ならびに融点の比較結果をそれぞれ一覧表として示した¹⁾。これらの独特の性質はセラミックスの原子間結合様式に原因がある。図2に概念図として示したように²⁾、金属材料は自由電子を媒介とした金属結合様式をとるのに対して、セラミックスは共有結合（隣接原子間で外殻電子を共有する）やイオン結合（陽イオンと陰イオンの静電力で結合）といった特異な電子構造をとり、上記の物性の他に金属材料では得られないような電磁気特性なども発現する機能材料である。

表1 各種材料の熱伝導度

分類	物質名	λ ($W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$)*
セラミックス	SiC	0.6~1.6
	BeO	2.5
	Al ₂ O ₃	0.4
	MgO	0.6
	Si ₃ N ₄	0.15~0.2
	TiC	0.15~0.2
	石英ガラス	~0.01
金属	Cu	4.16
	Ag	4.17
	Al	2.38
	V	0.074
	Bi	0.112
	Ti	0.041
有機高分子	ナイロン	2.5×10^{-3}
	ポリエチレン	3.4×10^{-3}
	ポリスチレン	8.4×10^{-4}
	ポリ塩化ビニル	1.5×10^{-3}
	PMMA	1.6×10^{-3}

* $4.2 W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1} = 1 cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$

表2 各種材料の線膨張係数

分類	物質	線膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$): 25°C	分類	物質	線膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$): 25°C	
セラミックス	β -スボジューメン (LiAlSi ₂ O ₆)	0.75	金属	Al	23.2	
	コージェライト	1.7		Co	13.7	
	Al ₂ TiO ₅	1.4		Cu	16.8	
	Si ₃ N ₄	3.3~3.6		Fe	11.7	
	SiC	5.1~5.8		Mo	5.0	
	TiC	7.6		Ni	12.7	
	Al ₂ O ₃	8.5		インバー合金	0~2	
	BeO	8.0		有機高分子	シリコーンゴム	120
	MgO	13.5			ナイロン6	83
	NaCl	40.0			ポリエチレン	120
	SiO ₂ ガラス	0.5	ポリエステル		55~100	
	ダイヤモンド	~0	PMMA		50	

*原稿受付 平成22年9月19日

**正員 大阪大学 接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

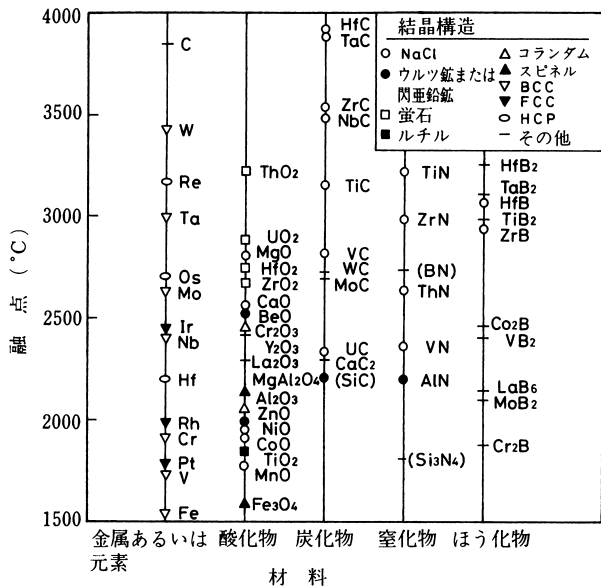


図1 セラミックスおよび金属材料の融点

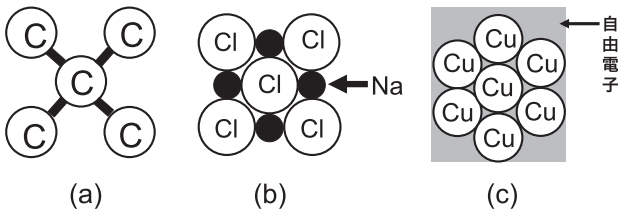


図2 原子結合様式の分類
(a)共有結合、(b)イオン結合、(c)金属結合

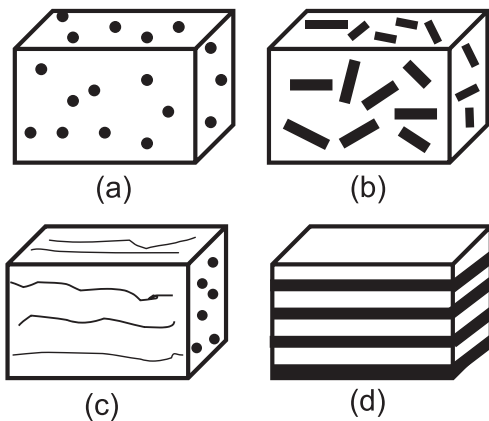


図3 複合材料の分類
(a)粒子分散型、(b)繊維分散型、(c)長繊維配向型、(d)積層型

セラミックスと金属あるいは炭素繊維と樹脂といった異種素材の混合組織を有する複合材料は強化要素の存在形態により力学的異方性を強め、あるいは傾斜機能特性を持たせるなど、人為的・直接的に固体空間の設計制御ができる。素材の複合化のパターンをいくつかまとめて図3に示しておく²⁾。

ところで、多くの魅力的な性質を示すセラミックスを金属材料と接合・複合化することはセラミックスの特徴

を活かしつつ、それぞれの素材が単一状態では成しえない性質を現出せしめ、よって工業的に有為な部品・構造体の創出に寄与する。セラミックスと金属のような結合様式の異なる材料の接合では、異材界面特性や素材の物性の違いに起因する種々の「接合にとって不利な状況」が存在し、その克服を目指した材料科学的ならびに材料力学的なアプローチが続けられてきている³⁾。

本解説では、セラミックスの接合における界面の問題に焦点を当てて、その接合機構の基礎的な考え方を説明する。

2. セラミックスの接合

セラミックスを接合する場合、高融点であることが融接法の適用を困難にし、脆性材料であることが圧接法の適用を制限する。したがって、ロウ接や拡散接合が現実的な接合手段となる。これまでに成功しているセラミックス/金属の接合方法として、ロウ接⁴⁾、拡散接合⁵⁾、陽極接合⁶⁾などがある。

ロウ接は母材の融点以下で液相になる金属材料（ロウと呼ばれる）を接合界面に置いて、全体あるいは接合界面近傍を加熱し、溶融したロウの濡れ広がりと同時に進行する母材との化学結合により接合を実現する方法である。我が国において古くは奈良の大仏の造営に、新しくは国産 H2A ロケットに本接合法による部材が採用されている。

拡散接合は母材を機械的に接触させて、母材が塑性変形しない程度の荷重を荷した状態で構成元素の拡散が可能な温度まで加熱して接合する方法である。精密接合に分類される接合法である。

陽極接合法は電位勾配下におけるイオン結晶特有のイオン伝導挙動と接合界面における静電引力ならびに酸化反応を基調とした接合法で、ガラスと金属の接合法として知られている。なお、樹脂をベースにした複合材料の場合は接着剤による接合が主であるが、その詳細は他書に譲る⁷⁾。

これらの接合法を用いて金属とセラミックス・複合材料のような異材を接合する際、「強い接合体」を得るための接合プロセス開発が主眼となるが、科学的な根拠ならびに論理に立脚したものであることがさらなる技術革新へとつながり、発展していく。その意味において、接合が進行する界面の本質ならびに材料学的な要素界面現象の基礎を理解しておくことは重要である。

3. 金属/セラミックスの接合における要素現象

まず、ロウ接プロセスに沿って要素現象を取り上げていくことにする。ロウ材が溶融する温度域に保持された状態で、(1)溶融金属と母材との間の濡れ、(2)溶融金属と母材との間の界面を通じた拡散、(3)固液界面における相反反応が進行する。この段階で溶けているロウと母材は「接合」されている。次に冷却過程において、(4)凝固、(5)固相間の拡散・相反反応、(6)熱ひずみが生じて最終的に

ロウ付された接合体を得る。このように、ロウ接では固液界面と固相界面それぞれにおける界面現象を主題とする材料現象に力学的要素現象が重畳した複雑系が研究対象となる。

ロウ付の実際を考えてみよう。まず、ロウ付温度が挙げられる。これはロウ材の組成により決まるが、ロウ付温度が母材組織にも影響を及ぼしていることに留意すべきである。当然のことであるが、ロウ付温度以上で接合部材を使用することはあり得ない。次に、固液界面での濡れ現象があるが、これがロウ接の最も重要な要素現象である。後述するが、濡れない界面状態ではロウ付はできない。できたとしても強度は低い。このために、例えばチタンを微量添加するなどして反応性を高めたり、真空雰囲気を利用するなどして、液相が母材に濡れるように工夫している。ロウ材自身の凝固組織やそれに起因した強度も接合体の強度に影響する。また、界面強度も接合部組織設計において重要な検討課題になっている。最後に接合界面に作用するものが熱ひずみである。セラミックスは金属材料にくらべて線膨張係数が二桁以上小さい。熱収縮量の違いにより界面近傍に発生する応力の値が界面、ロウ材あるいは母材のいずれかを上回る場合、接合部は終了時に既に破壊してしまっている。これでは何にもならない。

濡れ性、界面反応、界面組織発達過程、界面強度、残留ひずみなどが、全て考慮されて最適なロウ材選定とロウ付条件が策定されることになる。最近では、環境に配慮する理由でカドミウムのような濡れ性向上に有効な元素を用いずに同等の接合性を保障するようなロウ材の開発が喫緊の課題となっている。

拡散接合の場合は、接触界面の粗度を克服する僅かな塑性変形と表面拡散を基調とした物質移動、次に接合中の界面を横切る相互拡散ならびに界面で進行する相反応、そして冷却過程で発生する残留ひずみがある。やはり、本現象においても界面反応、界面組織発達過程、界面強度、残留ひずみが重要要素となる。

次節以降で、接合における要素現象について界面科学の立場から説明していく。

4. 界面構造の基礎概念

接合は二つの表面を接触させて一つの界面を創製する操作と考えることができる。ここでは接合界面の構造を通して異材接合の問題点を浮き彫りにしていこう。接合界面構造という言葉には研究領域によって異なる取り扱われ方がある。厳密な意味での界面構造とは界面ならびにその極近傍における原子の配列を言う。接合界面構造という用語は界面の原子配列を指している場合もあるが、一般的には光学顕微鏡レベルの倍率で観察される界面とその近傍領域の総称としての意味が強いようである。すなわち、溶接・接合過程で進行する界面反応の結果として表れる相を含んだ「界面近傍の組織」を界面構造と称している。本節では前者の界面の原子配列の視点で界面構造を考えることにする。

固体材料は一般的に構成原子が周期的に配列している

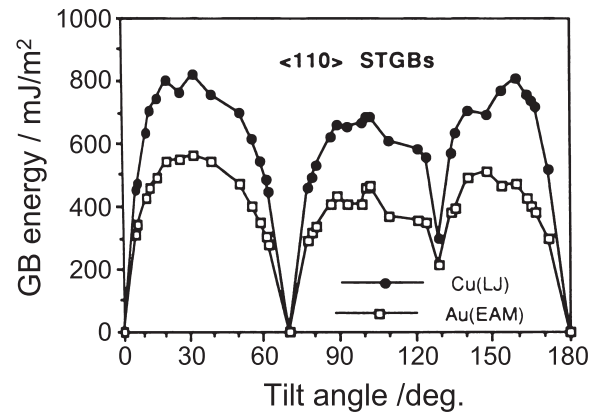


図4 Cu と Al の傾角対称粒界のエネルギーと傾角の関係 (計算結果)

結晶状態にあり、各材料特有の結晶構造を有する。この結晶構造については、試料座標系における結晶座標系の基準軸との相対的な関係を考えるとき、複数の方位関係が存在することは容易に理解できる。これは「結晶方位」と呼ばれる概念で、材料組織を記述する重要な要素の一つである。多結晶は複数の結晶方位を有する小空間（結晶粒）で構成された状態を言う。

結晶界面は異なる結晶方位を有する結晶粒が会合する場所を言い、二次元の結晶格子欠陥として取り扱われる。結晶界面の両側にある結晶粒の相対的な方位関係ならびに界面の面方位により結晶界面における「幾何学的な」原子配列が規定されるが、その組み合わせは非常に多く、一種類の結晶構造から実に多種多様な界面構造が生み出されるのである。

結晶の持つ物理的な性質は結晶構造に支配される。結晶界面についても同じで、界面原子配列と界面物性は非常に密接な関係があることが種々の材料について実験的あるいは理論的に明らかにされてきている。同種材料の結晶界面（結晶粒界と呼ばれる）について一例を挙げる。図4は面心立方構造を有するアルミニウムの粒界エネルギーと粒界方位差の関係を示したグラフである⁹⁾。ここでいう方位差とは粒界の両側に位置する結晶粒の相対的な方位差で、共通回転軸の回りの回転角度として定義されている。図より、方位差ゼロの単結晶（界面が存在しない状態）から出発して回転角度の増大と共に粒界エネルギーは単調に増大するが、ある特定の角度のところで極小値が現れることがわかる。これは「特殊な界面構造」が存在することの証左であり、粒界構造論では「対応粒界」と呼ばれる粒界に相当するものである⁹⁾。

5. 異材界面構造の本質：電子状態

粒界エネルギーが粒界構造の関数として変化するという事実は、接合界面の物性を理解する時に原子配列の観点からの考察が必須であることを意味する。すなわち、力学特性など種々の接合特性の最適化を目的とした接合工学における界面問題は、界面原子配列とそれに依存した界面結合力の問題に帰着するのである。

セラミックスと金属の場合、それぞれの結合様式が異

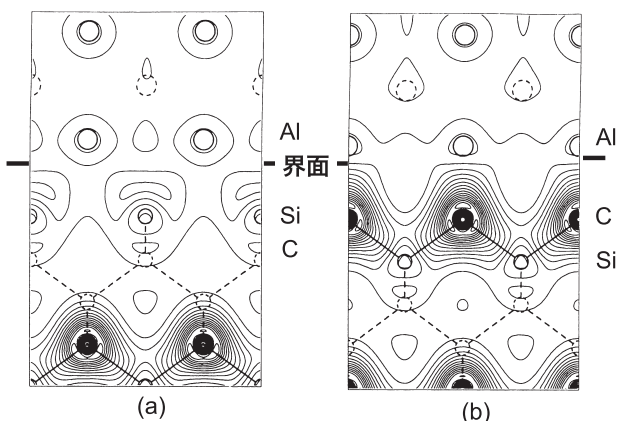


図5 第一原理計算による炭化珪素とアルミニウムの界面電子密度分布 (a)Si を終端とする場合、(b)C を終端とする場合

なることが界面原子結合状態に特有の特徴をもたらす。先に述べたように、セラミックスは共有結合あるいはイオン結合を有し、金属材料は自由電子を媒介とした金属結合様式を持つ。このように電子の存在状態（局在状態）が大きく異なる結晶が出合うとその界面は電子からみたらどのように映るであろうか。

図5は香山により第一原理分子動力学法を用いて計算された炭化珪素とアルミニウムの界面近傍の電子状態を示したものである¹⁰⁾。炭化珪素は接合界面において再表面に位置する元素が炭素の場合と珪素の場合に分かれ、図ではそれぞれの場合が計算されている。電子の存在確率を示す等高線を見ると、セラミックス側ではイオンに束縛された軌道に位置する確率が高いことが分かり、金属側ではその局在度合が非常に低いことがわかる。これが基本的な結合様式の違いである。界面に目を向けると、(a)に示したSi終端の場合ではセラミックス側で局在化しているはずの電子密度が減少していることがわかる。すなわち、本来、共有結合電子として振る舞うべき電子がアルミニウムに出合うところでは金属結合様式である自由電子としての振る舞いも見せるということである。なお、(b)のC終端ではこの傾向が認められにくい。このように、互いに相手の電子状態の影響を受けて僅かに軌道あるいは確率密度を変化させることで異材界面の電子構造が形成されていることがわかる。これが異材界面物性の根源である。

電子状態は界面で会合する各結晶の結合様式や結晶構造あるいは実際に出合っている原子の種類や界面原子配列、そして界面原子配列特有の界面構造欠陥や他の元素の偏析などによって変化する。これらの因子を反映した結果として異材界面の構造と界面物性が関連づけられていく。我々がセラミックス/金属の接合で観測する界面現象や接合体の強度特性などは、この界面結合状態の寄与に加えて接合中の諸現象がそれぞれ影響を及ぼし合った結果を反映している。複合材料におけるマトリクスと複合強化材との界面も同じ概念で理解されるべきである。

セラミックス/金属界面の電子論的特異性は接合にとって有利に作用しない場合が多く、これを克服する手段として、セラミックス表面近傍を金属的な性質を帯びた

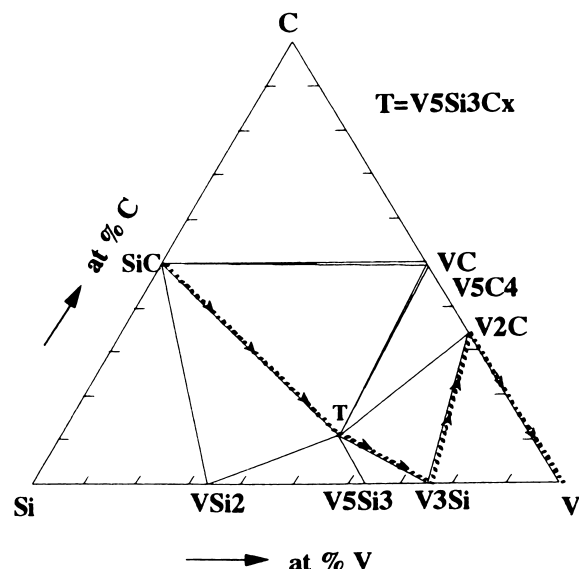


図6 Si-C-V系平衡状態図(1573 Kの等温断面図)

状態に改良するメタライズ法や、後述する活性金属を利用してセラミックスの構成元素との反応を利用する方法がとられている。

6. 界面熱力学と拡散現象

もう少しマクロな立場で接合界面を捉えてみよう。ここでは熱力学の考え方をベースにする。熱力学では物質の状態を「相：phase」という概念で取り扱い、系の温度、圧力、組成などを変数とした関数表現により相を記述する¹¹⁾。これは便利な考え方で、セラミックス、金属といった分類はここでは不要で、異なる相として平等に取り扱われる。

熱力学では相の平衡関係を第一に記述し、これは平衡状態図として図的に示される¹²⁾。状態図は材料設計のための「海図」とも呼ばれ、我々は状態図に書かれている情報を元にして組織設計指針策定あるいは異材接合で現れる反応相の予測などをする。

セラミックスと金属との平衡状態図の一例としてSi-N-Vの三元系平衡状態図を図6に示す¹³⁾。三元系の場合には三角柱として状態図が描かれ、この図は温度1573 Kにおける等温断面図となっていることに注意されたい。四元以上になると四次元以上の空間を扱うこととなり、我々の取り扱える図法の限界を超える。ただし、数学的には多次元空間を扱えるので、平衡関係の議論において支障はない。

図6からは、VとSiCは平衡関係にないことがまずわかる。すなわち、両者を接合すると界面反応が進行し、いくつかの反応生成物（相）が現れることを予想できる。SiCと平衡できる相にはVC、T相 (V_3Si_3Cx)、 VSi_2 の三種類あり、Vは V_3Si あるいは V_2C と平衡する。ちなみに V_3Si 相は超伝導材料として知られている。実際の相反応はこれら複数ある相のどれかが互いにパートナーを選びながら局所平衡関係を満足しながらSiCとVの両者の間に存在するようになる。

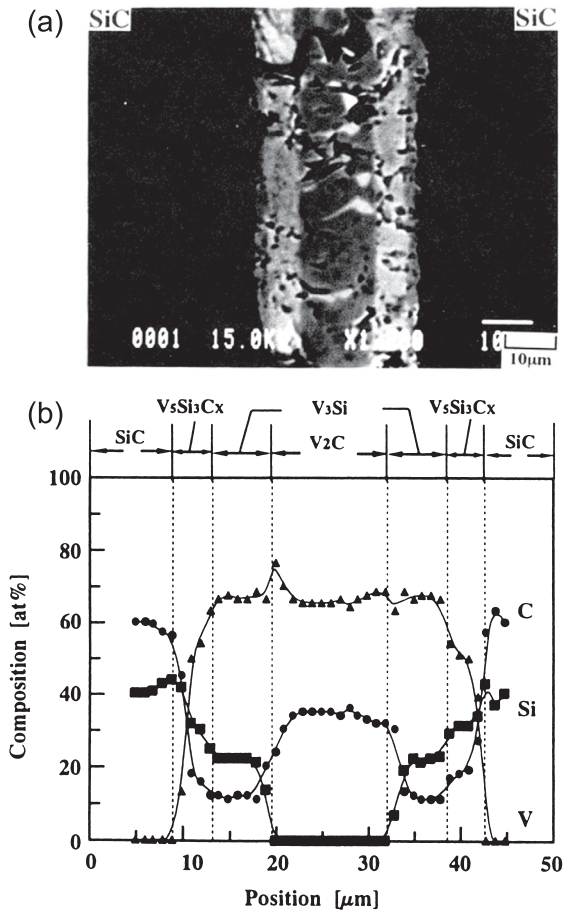


図7 炭化珪素とバナジウムの固相拡散接合界面組織 (1573K-64.8ks)
(a)反射電子像、(b)各元素の濃度分布

では、どの組み合わせが選ばれるだろうか？正解は図7に示された通りである¹⁹。これは1573K-64.8ks後の拡散接合対断面組織であるが、SiC/T相/V₃Si/V₂CとなっていることがX線回折ならびに組成分析より明らかにされている。この段階では、Vはすべて消費されてV₂C相となっている。なお、この相の並びを拡散経路(diffusion path)あるいは界面相構造(phase sequence)などと呼ぶ。なお、図5中に拡散経路を矢印で示しているので照合してみるとよい。

さて、この拡散経路について見通しの良い説明方法があるだろうか？化学ポテンシャルという概念がある。詳細は文献15を熟読されたい。図8は1573KにおいてSi₃N₄とTiの間に存在可能な相の化学ポテンシャルを構成元素の活量あるいは分圧の対数に対して三次元表示したものである¹⁶。化学ポテンシャル図では各相の領域(多面体の表面だけが意味を持つ)やその境界線を通して一本の線で拡散経路を表示する。この方法の利点は、平衡状態図上で複雑に描かれる拡散経路(部分的に濃度勾配が逆転するような場合)であっても矛盾なく表示できることにある^{17,18}。これは後述の拡散現象における「駆動力」が濃度差ではなく化学ポテンシャル差で与えられることと対応している。

ところで、状態図は各元素間の親和力を反映しているので、状態図は接合性の善し悪しを推し量る道具として

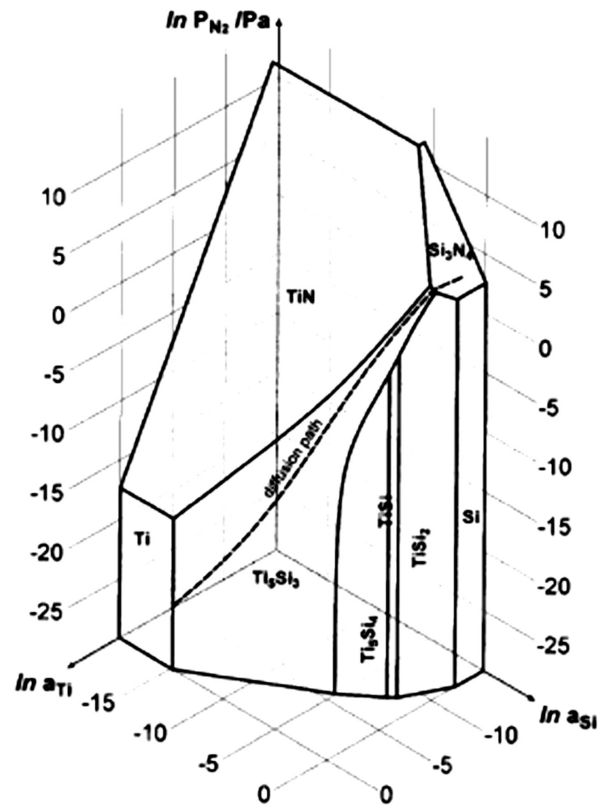


図8 Si-N-Ti系の化学ポテンシャル図(1573K)

も有効である。例えば、チタンを取り上げてみよう。チタンは活性な金属元素の一つとして知られており、チタンと他の元素との二元平衡状態図を見れば、その多くが「化合物相」を形成することがわかる¹⁹。例えば、水素、硼素、炭素といった軽元素やアルミニウム、マグネシウム、銅、鉄といった金属元素や他の遷移金属や重金属とも反応する。その反応性の良さからこの元素は「活性金属」と呼ばれ、例えばろう材に含めることで接合性が高まることが知られている²⁰。チタンはセラミックス/金属の接合において重要な役割をはたす一方で、この八方美人的な性質は「チタンは危険な金属元素」として見なされることにもなり、たいていのセラミックスの構成元素と反応し、セラミックスを「錆びさせる」ことになる。毒にも薬にもなる元素である。

界面反応は反応に関与する元素の供給機構としての拡散現象を基調とする。ここでは拡散の観点から接合過程についてごく簡単に触れておく。拡散は原子の酔歩運動(random walk)が本質で、熱活性化過程を基本として現象を数学的に記述することができる²¹。拡散の駆動力は着目する元素の濃度差で与えることが多く、Fickの第1、第2法則として定式化されている。ただし、濃度差よりも前述の化学ポテンシャルの差を駆動力とするほうが実際の現象を都合良く説明できることを付記しておく。

我々は、拡散係数を知ることによって接合挙動(界面からの距離と時刻に応じて変化する濃度)をこれらの関係式を用いて算定することができる。一般的に、拡散過程に律速される場合には反応量(拡散量)は接合時間の平方根に比例して変化する放物線則に従うとされている。

界面反応を伴う拡散の場合、それぞれの反応相内での拡散係数が異なるために接合過程は複雑になる。全体としての接合組織形成過程は各要素領域（反応相）における拡散過程の総合的な結果として考えることができるが、例えば、非常に拡散係数が小さくなるような相の出現は全体の組織変化を事実上停止させるなど、界面組織形成過程は複雑になる。これに関連して、拡散バリアという考え方がある²⁹⁾。特定の元素についてその拡散係数が小さくなるような相を積極的に用いて界面反応を制御するというもので、脆弱な反応相の生成抑制策として期待される。ところで、金属表面にある酸化被膜も拡散バリアの一つであり、これを除去（酸化被膜の破碎など）して新生面同士を接触させることが固相接合の基本過程である。

本節の締めくくりとして、状態図研究の副産物の話題を提供しよう。状態図は熱力学的な裏付けを持っており、計算技術を駆使して様々な情報を取り出すことができる段階まで進歩してきている²⁹⁾。しかしながら、未知相についてはその熱力学情報がないので計算できない。ここに落とし穴がある。我々は接合しようとする素材の構成元素からなる状態図を完備しているわけではないので、接合中に予期せぬ相の出現を経験することがある。それが脆性相であれば継手にとっては致命的で、接合後の使用環境でこれが起きると大変なことになる。未知相の発見（phase hunting とも呼ばれる）は状態図研究の魅力でもあり、今でも精力的に進められている。

7. 濡れ現象

次に、固液界面特有の現象である「濡れ」について考えてみよう²⁹⁾。よく「蓮の葉の上の水玉」に例えられるように、液体の持つ表面自由エネルギー（あるいは表面張力）の作用により、液体は表面積を最小にする形状の球形になろうとする。固体表面においては、固液界面エネルギーがあるために形状は球形から様々に変化し、固体、液体、気体の三者が会合する点における力の平衡が液体の形状を支配する。表面張力の相対的な大小関係で図9に示したように「濡れる」状態から「濡れない：撥水」状態が現れるが、その度合いの指標として図中に示した「接触角」が用いられる。接触角が小さいほど濡れ性が良くロウ付性が向上する。ロウ接の場合、濡れ現象と二つの接合部材の間隙に液体金属が毛管現象により入

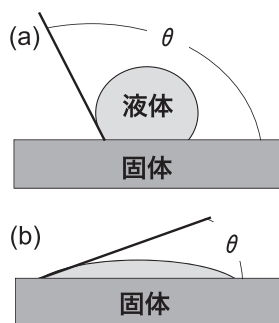


図9 接触角の説明図
(a) 濡れない場合、(b) 濡れる場合

り込んで行く現象が接合性を支配する。すなわち、良く濡れるロウ材（あるいは添加元素）を選定することが肝要である。濡れ性に影響する因子としては、合金元素と組成、温度、表面粗さ、固液界面エネルギーや界面エネルギーに影響する界面反応などがある^{25, 29)}。濡れ性は固液界面の電子論的立場からの考察とそれに基づく界面設計が提案されることが望まれるが、現時点で我々の理解はそこまで到達していなくて、熱力学的な取り扱いによる界面設計が主流である。

8. 熱ひずみ

最後に、接合過程の最終段階で発生する「熱ひずみ」について簡単に触れておく。熱エネルギーを利用する接合の場合、避けて通れないのがこの現象である。表2に示したように、セラミックスは金属材料よりも線膨張係数が二桁ほど小さい。したがって、接合温度から室温まで冷却する過程で熱膨張係数の差に起因した「ひずみ」が接合界面ならびにその近傍に発生する²⁷⁾。これが接合部の構成要素である界面や反応生成相のいずれかの強度を上回ると、接合終了時にはすでに破壊が生じてしまっていることになる。全てが破壊しなくても一部にクラックが入るなどして、接合継手の強度を著しく劣化させる。セラミックスの「硬いけれど脆弱」という性質がここで負の影響を及ぼすのである。そのため、どの程度の残留ひずみ・応力が潜んでいるのかを知る技術が必要になってくる。

複合材料の場合、強化部材の配向によって力学特性の異方性が現れるので²⁸⁾、ひずみの分布はより複雑になる。他方、ひずみの分布を意図的に制御する組織設計が複合材料では可能なので、ひずみを緩和・吸収する層や傾斜機能組織にするなどの人工的な界面設計も接合研究の課題となる。

強く信頼できる接合体を作ること、これが溶接工学の使命である。セラミックスや複合材料といった特異機能素材を活かす接合を実現するには、科学的根拠に基づいた溶接プロセスでなければならない。そのためには、界面構造とそれに関する材料科学と材料力学の各要素現象の包括的な解明が必要不可欠である。

9. おわりに

「木に竹を接ぐ」という言葉がある。水と油のように本来そぐわない者同士を無理矢理合わせようとする無茶な行為のことであるが、金属とセラミックスの接合あるいは複合材料の創製は結合様式の観点から言えばまさに木に竹を接ぐ操作に当たる。しかしながら、我々は実際にこの無理な組み合わせの接合を実現している。その恩恵は現実の工業製品や技術レポートに現れている通りである。これは接合科学の勝利と言えるものであって、その背景には精緻な学理に裏打ちされた技術の蓄積がある。

しかしながら、異材接合の全てが明らかになっているわけではなく、また工学として解決すべき課題も多く残されている。特に電子論の立場から界面物理現象を記述

していく研究領域は今後の発展が期待されており、接合プロセスの最適化はもとより、異材界面に特異的に現れる新機能の予測へとつながってほしいと願っている。メゾスコピックな視点では熱力学、状態図、濡れ、残留ひずみなどの要素現象が統一的に議論されて実際のもの作りに反映されることが本領域の発展に不可欠である。

参考文献

- 1) 佐久間健人：「セラミック材料学」，海文堂，(1990).
- 2) 岡田博明・永井正幸 編著：「セラミックスの科学」技報堂出版，(1995)，64.
- 3) 岩本信也，宗宮重行 編：「金属とセラミックスの接合」内田老鶴圃，(1990).
- 4) 玉井富士夫：溶接学会論文集，14-2(1996)，333.
- 5) 小林紘二郎，西本和俊，池内建二：「材料接合工学の基礎」，産報出版，(2000).
- 6) M.Takahashi et al.: Solid State Ionics, 172(2004), 335-340.
- 7) 日本材料学会編，「接着と材料」裳華房，(1996).
- 8) D.Wolf: Acta Metall. Mater. 38(1990), 781.
- 9) 幾原雄一 編著「セラミック材料の物理」日刊工業新聞社(1999)，第2章
- 10) 香山正憲：高温学会誌，24(1998)，12.
- 11) 鯉沼秀臣，鳥羽山満：「物理化学・熱力学」昭晃堂，(1993).
- 12) 横山 亨：「図解 合金状態図読本」，オーム社 (1997).
- 13) F.J.J.Van Loo et al. Proc. 5th Int'l Conf. on Joining Ceramics, Glass and Metal, DVS-Berichte Band 184 (1997), 60-64.
- 14) 深井卓他：日本金属学会誌62-10(1998)，899-904.
- 15) 横川晴美：まてりあ，35(1996) 1025，(1996)1133，(1996) 1250，(1997)1345.
- 16) M.Maeda et al.: Metall. Mater. Trans. 34A-8(2003)，1647-1656.
- 17) M.Maeda et al.: Trans. JWRI, 32-2(2003)，291-301.
- 18) K.Tenyama et al.: Materials Transactions, 45-8(2004)，2734-2739.
- 19) 長崎誠三，平林 眞 編著：「二元合金状態図集」アグネ技術センター，(2002).
- 20) G.Blugan et al.: Ceramics International, 33(2007)，1033-1039.
- 21) 藤田英一：「金属物理」，アグネ技術センター(2000).
- 22) E.L.Cussler: Diffusion Fundamentals, 6(2007)，72.1-72.12.
- 23) 阿部太一，橋本 清：「金属」77, No.1-No.10(2007).
- 24) 中島 章：「固体表面の濡れ制御」内田老鶴圃，(2007).
- 25) 原 茂太 他：日本金属学会誌，58-3(1994)，330-336.
- 26) 高田良久 他：鉄と鋼，93-8(2007)，532-537.
- 27) 須藤一 著「残留応力とゆがみ」，内田老鶴圃，(1994).
- 28) 福田 博 他：「複合材料基礎工学」，日刊工業新聞社，(1994).