受賞記念講演

高融点金属単結晶材料の高性能化と複合化に関する研究

平岡 裕^{☆1}, 藤井 忠行^{☆2}^{☆1}岡山理科大学応用物理学科, 〒700-0005 岡山市理大町 1-1.^{☆2}金属材料技術研究所, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

Technological Development for High Performance and Composite Single Crystals of Refractory Metals

Yutaka Hiraoka^{☆1} and Tadayuki Fujii^{☆2}^{☆1}Department of Applied Physics, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005.^{☆2}National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047.

Received March 1, 2000

SYNOPSIS

For the wider utilization of single crystals of refractory metals such as molybdenum and tungsten, development of high performance and/or composite single crystals is necessary. For this purpose, first, we developed new methods to control the crystallographic orientation of the single-crystalline molybdenum and to produce a multi-layered single crystal of molybdenum by means of secondary recrystallization. Second, we established fundamental conditions to braze single-crystalline molybdenum alternatively to single-crystalline molybdenum or to carbon-ceramics, respectively, by using Mo-40%Ru alloys or by palladium.

KEY WORDS

Single-crystalline molybdenum, secondary recrystallization, crystallographic orientation, multi-layered crystal, brazing, carbon-ceramics, high-temperature filler metals

1 緒 言

モリブデン、タングステン等の高融点金属は、超高温耐熱材料であり低熱膨張高熱伝導材料として期待されているだけでなく、将来の耐熱構造材料あるいは高機能材料として先端技術分野の開発を担うものとされている。しかしながら、これらの高融点金属は結晶粒界の脆弱さに起因した低温脆性という重大な問題を抱えている。著者らは単結晶化がこの問題を克服するための根本的な解決策であるという立場から、これまでに固相プロセス(2次再結晶法)による単結晶化に取り組んできた。そして、複雑形状でしかも実用規模のサイズを持った高融点金属単結晶を効率よく大量生産できる新製造技術を確立した¹⁻³⁾。

高融点金属単結晶の実用化・用途拡大のためにはいくつか解決すべき課題があるが、著者らはまず固相プロセスによる単結晶方位制御技法の開発と多層結晶材料の創製に取り組み、単結晶材料の物理的、機械的特性等を高性能化することを試みた。つづいて、固相接合の一つであるろう付けを利用して単結晶同士および単結晶とセラミックス材料といった同種、異種材料の複合化に取り組んだ。本稿ではこれらの研究成果を中心に報告する。

2 固相プロセスによる単結晶方位制御技法の開発と多層結晶材料の創製

一般に単結晶材料の物理的、化学的あるいは機械的特性は結晶方位に依存することが多い。例えば、熱電子発電用のエミッタ、コレクタ材料⁴⁾やレーザ反射鏡材料などの機能材料分野において、結晶方位を制御することにより諸特性を飛躍的に向上させることが可能となる。一方構造材料分野においては、高融点金属の単結晶材料はそれ自身脆弱な結晶粒界を持たないという大きな利点を持っている。しかしながら、同時に単結晶材料は本来的に強い結晶異方性を持っており、一度表面から亀裂が導入されるとそれが容易に伝播して劈開破壊を生じる。したがって、結晶方位を異にする単結晶を積層化した多層結晶材料は、使用条件によっては面内異方性が小さく、靱性と信頼性に富んだ材料であると言える。そこで本稿では、著者らが行った結晶方位制御あるいは積層化による単結晶材料の高性能化を目指した研究開発に関して、モリブデン材料を供試材とした例について報告する。

2.1 帯域焼鈍法による単結晶材料の結晶方位制御技法の開発

帯域焼鈍法により単結晶材料の結晶方位を制御するための基本原理は、2次再結晶粒の成長挙動の一つである優先方位粒

を如何にして制御するかにある⁵⁻⁷。以下の本文でその制御技法について述べる。出発材料はモリブデン粉末にCaOおよびMgOを適量添加したドーブモリブデン熱延板である。このような圧延板から、Fig.1(a)に模式的に示すように、板の一端に櫛状の切り込みを入れた試験片を機械加工により作製した。なお、試験片の長軸方向は圧延方向に平行とした。次にこれらの試験片に対して、櫛状の端部に2次再結晶粒を成長させるために光ビーム帯域精製装置を用いて局部的に集光加熱した。その結果、Fig.1(b)に示すように、切り込みにより分割された試験片端部、a~dに2次再結晶粒を成長させることができた。また、Fig.1(b)の2次再結晶粒a~dに対応したX線ラウエ背面反射写真をFig.2(a)~(b)に示した。各再結晶粒が互いに異なった結晶方位を持っていることが明らかである。つづいて、最終目的としている所望方位を有する単結晶材料を得るために以下の操作を行った。まず、局部加熱により試験片端部に成長させた複数の2次再結晶粒から所望方位だけを選択し、それ以外の再結晶粒を機械的に切削除去した。つづいて、2273~2473Kの温度を保持しながら約 1.4×10^{-3} mm/sの引き下げ速度で帯域焼鈍を行い、選択した所望方位の再結晶

粒と同一方位を有する結晶粒を成長させた。

Fig.3は最終的に得られた2次再結晶粒の優先結晶方位を圧延面に垂直な方向(N.D)および圧延方向(R.D)にすべてまとめて反転極点図に示したものである。図よりストレート圧延の場合、2次再結晶粒の方位は圧延率70%と90%でその方位分布が異なった。すなわち、圧延面方向へは両圧延率とも方位が分散しているが、圧延方向へはある程度集積している。一方クロス圧延の場合、圧延率70%、90%のどちらの場合も圧延面および圧延方向へは同一方位が発達し、集積した方位を示した。いずれにしても、圧延方法および圧延率の相違に関係なく、圧延面方位として{110}近傍方位が得難いことが明らかになった。したがって、本法によって{110}面方位を得ることが今後の急務な課題となる。Fig.4に、所望方位を持った再結晶粒を選択して、その結晶粒だけを帯域焼鈍により成長させた一例を示す。X線ラウエ背面反射写真によれば、帯域焼鈍によって成長させた結晶粒(b)と所望方位を持った再結晶粒(a)が同一の結晶方位を示した。以上のように、1)試験片端部を切り込みによって櫛状に分割する、2)局部加熱により、

Fig.1 Schematic drawing of the zone annealing process by the optical beam image heating.

Fig.2 Laue patterns, (a)-(d) corresponding to the secondary recrystallized grains, (a)-(d) in Fig.1, respectively.

Fig.3 Orientations of the secondary grains shown in a unit stereographic triangle.

Fig.4 Typical macrostructure of the single crystal with a desired orientation prepared by means of zone annealing.

櫛状の端部に複数の2次再結晶粒を成長させる, 3) 所望方位を持った再結晶粒を選択する, 4) 帯域焼鈍を行って, 所望方位を持った結晶粒だけを成長させるといった手順により, 所望結晶方位を持った単結晶材料を得ることに成功した. 本技法はモリブデン以外の高融点金属だけでなく, 2次再結晶粒成長可能な条件を持った金属材料一般に適用できるものと期待している.

2.2 固相プロセスによるモリブデン多層結晶材料の創製

固相プロセスすなわち再結晶法により多層結晶材料を創製するための基本原理は, 2次再結晶粒の成長挙動の一つである2次再結晶温度 (異常結晶粒成長が開始する温度) を添加元素 (あるいはドーパ元素) の種類および量により如何にして制御するかにある¹⁸⁾. 以下の本文でその製造法について述べる. まず, モリブデン粉末に CaO を数10質量ppm ドープした粉末 (以下の本文で “Cs” と表す) と, 数100質量ppm ドープした粉末 (以下の本文で “Cl” と表す) を交互に積層 (Cs+Cl+Cs+Cl+……) し成形加工した素材を作製する. つづいて, 本素材に対して2次再結晶温度で焼鈍することにより, 次のような結晶粒成長が起こる. Fig.5 は, ドープ量の異なる粉末を5層積層した場合, 高温焼鈍過程に観察される2次再結晶粒の発生と成長の様子を模式的に示したものである. まず, 2次再結晶核粒 (異常結晶粒) が低ドーパ量層 (Cs) で発生し (a), それが成長して単結晶層となる (b). 次の段階では Cs 層で成長した単結晶層が隣接する高ドーパ量層 (Cl) を侵食しながら成長が進行する (c). 最終段階では, Cl 層のほぼ中央部で Cs 層から発生した単結晶層が衝突し, 界面を形成する (d). したがって以上に示した2次再結晶粒の発生と成長過程から, 積

Fig.5 Schematic drawing of the secondary grain growth process from a quintuple-laminated polycrystalline to a triple crystal.

層型多層結晶材料における単結晶層の数はドーブ量の低い層の数によって決定される。また、最終的に得られた多層結晶材料は結晶方位の異なる単結晶層が積層された状態にあるとともに、ドーブ元素(この場合Ca)は積層状態で各単結晶層内に残存する。本製造法を利用すれば、異種金属粉(例えば、ドーブタングステン粉末とドーブモリブデン粉末)を積層成形することによって、異種金属からなる多層結晶材料を製造することが可能となる。Fig.6は本製造法により得られた2層(a)、3層(b)および5層(c)のモリブデン多層結晶材料を示したものである。これらのモリブデン多層結晶材料に対して、高温クリープ強度に匹敵する高温垂下特性試験を行った。その結果、単結晶層数の増加と共に耐垂下性が向上し、積層化により単結晶材料の高温靱性が改善できることが明らかにされた^{9,10)}。

3 ろう付けによる単結晶材料とセラミックス材料の複合化

将来のエネルギー分野における核融合炉、核破砕中性子源、熱電子発電システムおよび航空・宇宙分野における太陽熱ロケット等において、材料開発がこれらの分野における進展を左右すると言っても過言ではない。これらの分野に使用される材料は、単に耐熱性だけでなく材料加工性、熱伝導性、耐食性・化学的共存性、機械的強度など複数の特性を同時に満足させなければならない。このような場合、単一の材料を用いるだけではなく、同種あるいは異種の高融点金属、セラミックス材料を複合化することが必要不可欠となる。本稿では、特にモリブデン単結晶を対象にして、ろう付を利用した単結晶材料と炭素基複合材の同種、異種接合に関する著者らの研究成果について報告する。なお、モリブデン単結晶同士

の接合において、できるだけ融点の高いろう材を適用して強度面で優れた継手を得ることを目標とした。一方、モリブデン単結晶と炭素基複合材の接合において、継手強度に及ぼすろう材および炭素基複合材の種類、ろう付温度等の影響についての検討およびその接合機構の解明を目標とした。

3.1 融点の高いろう材を用いたモリブデン単結晶同士の接合

モリブデンの重大な欠点として、ある温度以下になると材料が著しく脆くなるという現象(延性-脆性遷移現象)¹¹⁾がある。供試材として単結晶材料を用いた理由は、第一にこのような粒界脆性に起因した低温脆性の問題を回避することである。第二に、高温におけるろう付処理中での粗粒化に伴った材料劣化の問題も起こらないことである。粒界が脆弱である材料に対してろう付を行う場合に問題となる点は素材の再結晶脆化、素材とろう材間の脆い反応層形成、ろう材自体の機械的特性などであり、単結晶材料を適用すれば材料面でもプロセス面でも制約を大幅に緩和できる。本研究の場合、特に実用性を考慮して、2次再結晶法^{11,12)}により製造した単結晶材料を用いることにした。またろう材として、湯流れ性、展延性に優れた白金(融点:1770°C)、パラジウム(1552°C)などの貴金属、バナジウム(1902°C)、ジルコニウム(1852°C)などの活性金属、Mo-40%Ru合金(1948°C)といった高融点材料を用いることとした。ろう付は、10×10×15mmのブロック状単結晶の間にろう材を挟んだものを加熱炉に入れ、 1×10^{-5} torr以下の真空中、所定のろう付温度に120s保持して行った。

Fig.7は各ろう材を用いて接合したモリブデン単結晶の室温における曲げ強度と延性を比較したものである¹³⁻¹⁷⁾。いずれの場合も、走査型電子顕微鏡観察によれば、接合部に接合不良、

Fig.6 Typical macrostructures of bi-crystal (a), triple-crystal (b) and quintuple-crystal (c) of molybdenum which have been annealed at 2173 K for 6 ks.

亀裂といった溶接欠陥は認められなかった。全体的に高い継手強度および延性を示したろう材は、パラジウム、バナジウムおよびMo-40%Ru合金であった。しかしながら使用環境を想定して行ったろう付後熱処理による継手の劣化挙動は、用いたろう材の種類により違いが見られた¹⁷⁾。Fig.8はろう付後、真空中、1100~1800°Cの各温度で3.6ks熱処理を行った継手強度および延性の変化を比較したものである。パラジウム、バナジウムをろう材として用いた場合、それぞれ1300°C、1500°Cの温度でろう付後熱処理を施すことにより継手強度が大きく減少し、同時に延性が著しく低下した。これに対してMo-40%Ru合金を用いた場合、1800°Cという高温熱処理後も600MPa程度の強度と10°程度の曲げ延性を示した。なお後者における強度低下の原因は、SEM観察およびEPMAにより、ろう付層内での脆い相(σ 相)の再分布とろう付層中央部での粗大な空隙の形成によるものと推察された^{14,15)}。

Mo-40%Ru合金は融点が極めて高いろう材の一つである。上述したように、室温での曲げ特性に優れており、また熱処理による劣化が他のろう材に比較して軽微であった。しかしながら平衡状態図を見れば、Mo-40%Ru合金はほぼ金属間化合物に相当した組成であり¹⁸⁾、本来的に非常に硬くて脆い相が生成しやすい。そこで、ろう材自体の靱性改善を目指して、

Mo-40%Ru合金に少量(1~6質量%)のほう素を添加することにした。ほう素は代表的な金属間化合物であるNi₃Alの靱性改善に有効であることが知られている^{19,20)}。ろう付継手に対する室温での曲げ試験によれば、ほう素量とともに延性は増加する傾向を示した。そして2質量%のほう素を添加した場合、継手は約100°の曲げ角まで破断せずに変形した。なお6質量%添加した場合、継手は非常に低い強度で脆性破断し、塑性変形をほとんど示さなかった。Fig.9は、液体窒素温度において曲げ試験を行い継手の破断強度を求め、ほう素添加量に対してプロットしたものである。ほう素量とともに強度は増加し、2質量%付近ではモリブデン単結晶素材とほぼ同等の強度を示した。ほう素量が1質量%以下の場合、破断箇所はろう付層であった。しかしながら2質量%の場合、破断はろう付層近くの単結晶素材部で起こった。ほう素添加による継手強度の改善は、微細な第二相粒子の均一分散によるものと推察された^{16,21)}。また6質量%のほう素を添加した場合、合金元素とほう素粉末の混合が不均一になり、ろう付時に一部のほう素粉末が未溶解したために低い強度で破断したものと推察される。

3.2 モリブデン単結晶と炭素基複合材のろう付

一般に、金属同士の接合に比べて、金属と非金属の接合は

Fig.7 Comparison of the joint strength and ductility of single-crystalline molybdenum brazed by using various brazing metals.

Fig.8 Effect of high-temperature heating after brazing on the joint strength and ductility of single-crystalline molybdenum brazed by using Mo-40%Ru alloy, vanadium and palladium.

難しいとされている²²⁻²⁵。金属とセラミックスの接合法として拡散接合、機械的接合、ろう付などがあるが、最も実用的でしかも自由度のある方法はフィラー金属(ろう材)を用いたろう付である。代表的なろう材として貴金属、活性金属および高融点金属が使用されているが、以下の本文でモリブデン単結晶と炭素基複合材のろう付に関する研究成果について述べる。

まず、用いたろう材と炭素基複合材の種類²⁶⁻²⁹が継手強度に及ぼす影響については以下のとおりである。Fig.10は貴金属であるパラジウム(ろう付温度: 1500°C)、白金(1800°C)および活性金属であるジルコニウム(1900°C)を用いてろう付したモリブデン単結晶と3種類の炭素基複合材の継手強度を比較したものである。炭素基複合材 CC-1 (素材の強度: 135~155MPa)とCC-2 (165~185MPa)は開気孔率が小さく(2~3%), SiC含有量がそれぞれ30と42質量%の材料である。これに対して炭素基複合材 CC-3 (素材の強度: 175~185MPa)は、開気

Fig.9 Effect of boron addition to Mo-40%Ru alloy on the joint strength of single-crystalline molybdenum at liquid nitrogen.

Fig.10 Effect of brazing metal and carbon-ceramics used in this study on the joint strength between single-crystalline molybdenum and carbon-ceramics.

孔率が比較的大きく(13%), SiC含有量が少ない(19質量%)材料である。いずれの継手も強度に大きなばらつきが見られたが、パラジウムを用いてろう付したCC-2材の場合が全体的に最も高い値を示した。興味深い点は、素材強度が高い炭素基複合材の方が全体的に高い継手強度を示したことである。またジルコニウムは核融合炉のダイバータ材料研究開発において、組織の熱的安定性、耐熱疲労特性、耐熱衝撃特性などの観点から、黒鉛あるいは炭素繊維強化黒鉛とTZM合金の接合に適したろう材として挙げられている^{30,31}。しかしながら、本研究では40MPa以下の継手強度しか示さなかった。ジルコニウムは炭素基複合材の主成分である炭素と容易に化合物を生成する元素である³²。このため、炭素基複合材の主成分である炭素と反応してろう付層と炭素基複合材の境界にジルコニウム炭化物層を形成し、結果的に炭素基複合材へのろう材成分の侵入が抑制したものと考えられる。したがって、本結果はろう材と炭素基複合材の間の結合がこのような反応層形成だけでは不十分であることを示唆したものである。一方貴金属は炭素基複合材の副成分であるけい素とシリサイドを生成しやすい元素である³³。この場合、ろう付層と炭素基複合材の間にモリブデン炭化物層が形成されるが、炭素基複合材へのろう材成分の侵入を抑制するまでには至らない。これにより、結果的にろう材と炭素基複合材の間にある程度の大きさの結合が確保されたものと推察される。なおEPMAによれば、このようにろう材成分が侵入した領域では、炭素基複合材の副成分であるけい素が低減していた。したがって、このような領域を“変質層”と呼ぶことにする。なお、破断個所の観察により、主として変質層で破断した継手の強度は変質層の強度に対応するものと考えられる。そして、変質層の強度は炭素基複合材素材に比べて低いことが示唆された。

Fig.10により、全体的に最も高い強度を示したのはパラジウムを用いてろう付したCC-2材とモリブデン単結晶の継手である。そこで、つぎに継手強度に及ぼすろう付温度の影響を検討した³³。ろう付温度を1200から1600°Cまで変えることにより、ろう材であるパラジウムの湯流れ性、炭素基複合材の副成分であるけい素との反応およびパラジウムに溶け込んだモリブデンと炭素基複合材の副成分である炭素との反応を変化させることができる。Fig.11は、継手強度に及ぼすろう付温度の影響を示したものである。1400°Cでろう付した場合、全体的に最も高い強度を示した。その温度を境にして、高い温度側、低い温度側のいずれにおいても値のばらつきが大きくまた全体的に強度が低くなる傾向が見られた。高い温度側の場合、原因としてまずモリブデンと炭素基複合材間の熱膨張係数の違いに起因した熱応力の増加によるろう付層内での粗大な空隙および縦割れの発生が挙げられる。さらに、パラジウム侵入の促進により、変質層の劣化が著しくなったことが挙げられる。一方低い温度側の場合、原因としてろう材の湯流れの低下および不十分な反応に起因したろう付層と炭素基複合材の境界における空隙および微細な亀裂の発生が挙げられる。いずれにして、パラジウムに対する最適ろう付温度は

1400°Cであると結論された。Fig.12 はパラジウムを用いて1400°Cでろう付したモリブデン単結晶と炭素基複合材のろう付層および隣接した変質層のSEM写真である。ろう付層と変質層の境界に反応相が層状に形成されている様子と炭素基複合材へパラジウムが侵入し炭素基複合材表面の凹凸を十分に充填している様子が観察できる。

4 結 言

エネルギー、航空・宇宙等の先端的な科学技術分野において、研究開発を今後飛躍的に進展させるためには、新しい材料の開発が重要な鍵を握るものと考えられる。本研究はその一翼を担うものと期待している。しかしながら、著者らが行ったような高性能化あるいは複合化させた高融点金属単結晶を実用するためには、今後模擬使用環境下において高温特性の評価を行うと共にそれらの劣化挙動を調べるのが重要な研究課題となる。

文 献

- 1) T.Fujii, R.Watanabe, Y.Hiraoka and M.Okada: "Preparation of a Large-Scale Molybdenum Single Crystal Sheet by Means of Secondary Recrystallization", *J. Less-Common Met.*, **96** (1984)297.
- 2) T.Fujii, R.Watanabe, Y.Hiraoka and M.Okada: "A New Technique for Preparation of Molybdenum Single Crystal with an Optional Shape", *J. Mater. Lett.*, **2**(1984)226.
- 3) 藤井忠行, 岡本謙一: "熱延タングステン板の2次再結晶粒成長に及ぼすドーパ剤の影響", *粉体および粉末冶金*, **36** (1989)819.
- 4) R.Fukuda: "Advanced Thermionic Converter Materials in FGM Program", *Proc. of the Japan-Russia-Ukraine International Workshop on Energy Conversion Materials, Sendai*, (1995)49.
- 5) T.Fujii, R.Watanabe, Y.Hiraoka and M.Okada: "Effect of Procedures on Development of Annealing Textures in Molybdenum Sheets", *J. Less-Common Met.*, **97**(1984)163.
- 6) 上平一茂, 本多均一, 藤井忠行: "Moの2次再結晶粒成長に及ぼす圧延率の影響", *粉体および粉末冶金*, **42**(1995)1190.
- 7) 上平一茂, 本多均一, 藤井忠行: "帯域焼鈍による所望方位を有するMo単結晶の作製", *粉体および粉末冶金*, **44** (1997)770.
- 8) T.Fujii, K.Honda and K.Okamoto: "Secondary Grain Growth Behavior of Refractory Metals", *Proc. of Grain Growth in Polycrystalline Materials*, **204**(1996)647.
- 9) T.Fujii: "Preparation of Large-Scale and Multi-Layer Molybdenum Crystals and Its Characteristics", *Proc. of 12th Int. Plansee Sem., Reutte-in-Tirol*, (1989)343.
- 10) K.Honda and T.Fujii: "Crystallographic Orientation Relationship between the Primary and Secondary Recrystallized Grains in Multi-Layer Molybdenum Crystals", *粉体および粉末冶金*, **45** (1998)801.
- 11) 平岡裕: "高融点金属研究の現状と展望", *金属*, 1993年5月, p.2.
- 12) 平岡裕, 藤井忠行: "モリブデン巨大単結晶～その製造と特性", *高温学会誌*, **13**(1987)52.
- 13) Y.Hiraoka and T.Fujii: "Welding and joining of single crystals of BCC refractory metals", *Proc. of 12th Inter. Plansee Sem., Reutte-in-Tirol*, (1989)265.
- 14) Y.Hiraoka: "High-temperature annealing embrittlement of single-crystalline molybdenum joined by using Mo-40%Ru alloy", *Refr. Met. & Hard Mater.*, **11**(1992)89.
- 15) Y.Hiraoka: "Brazing of single-crystalline molybdenum by using Pd-20%Ag alloy", *Refr. Met. & Hard Mater.*, **11**(1992)303.

Fig.11 Effect of brazing temperature on the joint strength between single-crystalline molybdenum and carbon-ceramics (CC-2) brazed by using palladium.

Fig.12 SEM observation of formation of the reaction layer (RI) along the brazed layer (BI) and the modified layer (MI), and the well full-up of palladium into the uneven carbon-ceramics.

- 16) 平岡裕: "モリブデン単結晶のろう付継手の破断応力の評価", 高温学会誌, 19(1993)216.
- 17) 平岡裕: "高融点金属単結晶の接合・加工", 高温学会誌, 20(1994)4.
- 18) M.Hansen: "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill, (1958).
- 19) 青木清, 和泉修: 日本金属学会誌, 43(1979)1190.
- 20) E.P.Geroge, C.L.White and J.A.Horton: Scripta Metall. et Mater., 25(1991)1259.
- 21) Y.Hiraoka and T.Igarashi: "Strengthening of the braze joint for single-crystalline molybdenum by using Mo-40%Ru-B alloys", Proc. of 5th Int. Conf. on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding, Aachen, (1998)351.
- 22) 杉本克晶: "セラミックスと金属の接合技術", 日本金属学会会報, 22(1983)3.
- 23) M.G.Nicholas and D.A.Mortimer: "Ceramic/metal joining for structural applications", Mater. Sci. & Tech., 1(1985)657.
- 24) H.Mizuhara: "Vacuum brazing ceramics to metals", Adv. Mater. & Process. inc. Metal Progress, (1987)53.
- 25) 大森明: "なぜ異種金属材・異種材料は接合しにくいのか", 金属, (1986年5月)9.
- 26) Y.Hiraoka and S.Nishikawa: "Joining of single-crystalline molybdenum and carbon-ceramics by using palladium and palladium-silver alloy as brazing metal", Int. J. of Refr. Met. & Hard Mater., 14(1996)311.
- 27) Y.Hiraoka: "Fracture characteristics of the brazed joints between single-crystalline molybdenum and carbon-ceramics", Proc. of JIMIS-8 on Interface Science and Materials Interconnection, Tateyama, (1996)531.
- 28) 平岡裕, 平櫛敬資: "各種ろう材を用いて接合したモリブデンと炭素基セラミックスの破断強度", 粉体および粉末冶金, 45(1998)356.
- 29) Y.Hiraoka and K.Hiragushi: "Brazing of single-crystalline molybdenum and carbon-ceramics by using precious metals", Proc. of 5th Int. Conf. on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding, Aachen, (1998)353.
- 30) I.Smid *et al.*: "Evaluation of high temperature brazes for graphite first wall protection elements", Fusion Technology, eds. A.M.Van Ingen *et al.*, (1988)1071.
- 31) I.Smid *et al.*: "Refractory heat sink alloys for the carbon armored ITER Divertor - a comparison to copper alloys", Proc. of 13th Int. Plansee Sem., Reutte-in-Tirol, (1993)162.
- 32) 岩本信也: "セラミックスと金属の接合", 材料科学, 22(1986)185.
- 33) 中野信二郎, 平岡裕, 西川進, 平櫛敬資: (社)粉体粉末冶金協会講演概要集, 平成九年度秋季大会, (1997)92.