Ni 基ろうによる窒化ケイ素セラミックスと金属接合体の反応層

高島敏行・山本 強・成田敏夫*

北海道工業大学機械工学科, 006 札幌市手稲区前田 7 条15丁目 4-1

*北海道大学工学部金属工学科, 006 札幌市北区北13条西 8 丁目

Reaction-Layer of Silicon-Nitride Ceramics to Metal Joints Using Ni-Base Solder

Toshiyuki TAKASHIMA, Tsuyoshi YAMAMOTO and Toshio NARITA*

Department of Mechanical Engineering, Hokkaido Institute of Technology, 4-1, 15-chome, 7-jo, Maeda, Teine-ku, Sapporo-shi 006

*Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 13-jo, Kita-ku, Sapporo-shi 060

[Received December 4, 1991; Accepted February 18, 1992]

Silicon nitride ceramics was joined to a stainless steel using a Ni-Cr-P amorphous solder (MBF65) and two MBF65 solders with Cr or Mn thin films vapor-deposited. Bonding layers were composed of a chromic silicate layer close to the ceramics surface and a duplex phases of a chromic nitride and a nickel solid solution containing small amounts of chromium and silicon. Growth of the bonding layer was parabolic at the initial stage and then slowed with decreasing in chromium contents in the solder. A parabolic rate constant of the joints with the MBF65 and MBF65-Mn solders was $1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at a temperature of 1333 K. Fracture strengths increased with decreasing in thickness of the bonding layer, that is, they were 50 to 140 MPa for the joint with a MBF65 solder, 120 to 170 MPa for the joint with a MBF65-Cr solder, and 130 to 200 MPa for the joint with a MBF65-Mn solder.

Key-words : Silicon-nitride ceramics (Si_3N_4), Joining, Ceramics/metal interface, Ni base-solder, Reaction layers, Chromium-nitride

1. 緒 言

セラミックス・金属接合体の強度は、セラミックスと金属の熱膨張差に起因する残留応力、反応層を形成する生成物の種類、分布状態、厚さならびに機械的性質などに大きく左右される。したがって、信頼性の高い接合方法を確立するためには、反応層の形成挙動と接合強度の関係について把握することが重要な課題である。

現在のところ、 Si_3N_4 セラミックスと金属の接合における反応層に関しては、Ag-Cu-Ti 系ろう材^{1)~3)}と、Ti-Cu 系ろう材^{3),4)}及び Cu 基 (Cr, Nb, V, Ti, Zr) 合金をろう材⁵⁾として用いた報告があるが、Ni 系ろう材による反応層の形成挙動と接合強度の関係に関する報告はほとんど見当たらない。また、Ti を含まない $\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{81}\text{B}_4$ 系ろう材では全く接合されないとの報告³⁾もある。しかし、著者らが行った Si_3N_4 セラミックスに対する Cr 蒸気メタライズ⁶⁾及び Ni との反応⁷⁾の結果で明らかなように、 Si_3N_4 セラミックスに対してはこれらの金属による反応層の形成は可能である。本研究は蒸気メタライズ^{6),8)}の研究で得られた結果を基に、表面に Cr 及び Mn 蒸着を施した Ni 基ア

モルファス合金ろう材を用いて Si_3N_4 セラミックスとステンレス鋼の接合を試み、反応層の形成挙動と破断強度について実験的に検討を行った。

2. 実験方法

Si_3N_4 セラミックスは、90 mass% Si_3N_4 で Y_2O_3 , Al_2O_3 及び Ti 化合物の焼結助剤を含み、 ϕ 10.7 mm で厚さ 3.0 mm のディスク状の常圧焼結体である。主要物性値は抗折強度 735 MPa, ヤング率 284 GPa, ポアソン比 0.24 (いずれも R. T.) 及び熱膨張係数 $3.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (R.T.~1073 K) である。このディスク状セラミックスの ϕ 10.7 mm の 2 面は、#600GC 砥石にて加工し平均粗さ $0.53 \mu\text{m } R_a$ 以下とし、更にダイヤモンド砥粒でバフ研磨仕上げを行い接合に供した。金属側試料は ϕ 10 mm $\times$ 25 mm の SUS304 ステンレス鋼を用いた。ろう材は 13~15 mass% Cr, 9.7~10.5 mass% P 及び 0.08 mass% C を含み融点 1163 K, 厚さ $40 \mu\text{m}$ の Ni 基アモルファス箔 (日本非晶質金属製, MBF-65) である。なお、ろう材は無処理 (MBF と記述) のものと、ろう材の片面に対して厚さ $3 \mu\text{m}$ 程度の Cr (MBF-Cr と記述) 及び Mn (MBF-Mn と記述) を真空蒸着して使用した。接合対は図 1 に示すように、残留応力緩衝材としてセラミックス側から Ni (ϕ 1.0

Fig. 1. Schematic representation of Si_3N_4 to metal joining couple.

mm)/W($t=2.7$ mm)/Ni($t=0.3$ mm) をステンレス鋼との間にそう入した。接合は、1203~1363 K で0.9~5.4 ks (4×10^{-2} Pa 以下の真空雰囲気) の範囲であり、接合圧力は0.91 MPa を負荷した。

接合体の破断強度は、外径を $\phi 9$ mm まで円筒研削加工の後、室温における4点曲げ試験法から評価した。試験条件は上部スパン10 mm, 下部スパン30 mm, クロスヘッド速度 $8.3 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ である。破断面ならびに接合部断面は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察, 電子線マイクロプローブアナライザー (EPMA) 及びX線回折 (XRD) 分析を行った。

3. 結果ならびに考察

3.1 接合界面組織

図2はMBFろう材, 図3はMBF-Crろう材ならびに図4はMBF-Mnろう材による接合対 (1333 K-3.6 ks) 界面組織とEPMAによる面分析結果を示す。

接合界面には, いずれのろう材を用いた場合もCrとNの濃化層が認められる。濃化層の厚さは, MBFろう材で $4 \mu\text{m}$, MBF-Crろう材で $2.5 \sim 7 \mu\text{m}$ ならびにMBF-Mnろう材では $2.5 \mu\text{m}$ である。セラミックスとの界面には, MBFとMBF-Mnろう材ではセラミックスの粒界に沿って形成したアンカー状 (◀印) の反応層が観察され, MBF-Crろう材では塊状 (◀印) の反応層が認められる。

このCrとNの濃化層からは, Ni, Si, Al及びYも検出

Fig. 2. SEM (BEI) and X-ray image photographs at a section of the Si_3N_4 to metal joint bonded with MBF solder at 1333 K for 3.6 ks. (a) BEI, (b) Ni K α , (c) Cr K α , (d) Si K α , (e) N K α , (f) Al K α , (g) Y L α .

Fig. 3. SEM (BEI) and X-ray image photographs at a section of the Si_3N_4 to metal joint bonded with MBF-Cr solder at 1333 K for 3.6 ks. (a) BEI, (b) Ni K α , (c) Cr K α , (d) Si K α , (e) N K α , (f) Al K α , (g) Y L α .

Fig. 4. SEM (BEI) and X-ray image photographs at a section of the Si_3N_4 to metal joint bonded with MBF-Mn solder at 1333 K for 3.6 ks. (a) BEI, (b) Ni K α , (c) Cr K α , (d) Si K α , (e) N K α , (f) Mn K α , (g) Al K α , (h) Y L α .

される。Ni は組織写真で白色粒状相として観察され、MBF-Cr ろう材で最も顕著である。また、Al と Y の検出は、セラミックス中の焼結助剤 (Al_2O_3 , Y_2O_3) 凝集相^{6),7)} の存在を意味している。つまり、Al と Y の分布する範囲が Si_3N_4 セラミックスの分解層領域に相当する。

したがって、Cr と N の濃化層はいずれのろう材を用いた場合も、接合後はセラミックス側に形成されており、MBF と MBF-Cr ろう材の場合は濃化層がセラミックスの分解層に相当している。しかし、MBF-Mn ろう材では、Cr と N の濃化層のニッケル素地側にも Al と Y が認められ、分解層のセラミックス側に濃化層を形成している。

なお、MBF ろう材に含まれる P (9.7~10.5 mass%) は、Cr と N の濃化層の近傍からは検出されず、ニッケル部の結晶粒界での偏析が認められた。これは、P の原子半径が Cr ならびに Si に比べ小さいため、接合の比較的早い時期にニッケル粒界を高速拡散するためと考えられる。その結果、接合温度において Ni とろう材成分 (Ni-Cr-P) が反応して Ni 側から徐々に等温凝固する。つまり、ろう材中に Ni が溶解する一方、P は上述したように Ni 素地へ拡散し、接合条件範囲ではすべて固相に変化すると考えられる。

3.2 反応層全体の濃度分布

図 5 は MBF ろう材、MBF-Cr ろう材ならびに MBF-Mn ろう材による接合対 (1333 K-3.6 ks) 断面の Cr, Ni 及び Si の線分析結果を示す。図中の (a) と (b) は、Cr, Ni, Si ならびに N の定量分析 (EPMA による ZAF 補正法) 位置である。

セラミックス界面では、Cr の顕著なピークが観察され面分析結果で示した Cr の濃化と良く対応し、濃化層の厚さは MBF-Mn ろう材接合の場合が最も薄い。また、これらの濃化層内には Ni 及び Si が分布している。更に、ニッケル素地側には、Cr と Si の分布領域が観察され、MBF ろう材と MBF-Mn ろう材では約 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、MBF-Cr ろう材では約 $80\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル固溶体相を形成している。なお、ニッケル素地側の Cr と Si の分布は、一般的な固相拡散で認められる濃度分布形態を示すことから、ろう材は接合加熱過程で明らかに等温凝固している。

表 1 は、Cr と N の濃化層 (a) とセラミックス界面からニッケル側へ $20\text{ }\mu\text{m}$ 位置 (b) における定量分析結果を示す。濃化層 (a) では、各ろう材ともにほぼ等しい Cr と N 濃度を示し、クロム窒化物の形成を示唆している。(b) の位置は、いずれも Ni (Cr, Si) 固溶体相であるが、MBF-Mn ろう材の Cr と Si 濃度が他のろう材に比べわずかに低い。

MBF-Mn ろう材接合対 (1333 K-3.6 ks) の界面近傍から剝離した破面に対して X 線回折を行った結果、金属側破面では CrN と Cr_2N のほか、 Cr_3Si も同定した。セラミックス側破面では、 Si_3N_4 のピークのほか、金属側と同様の Cr_3Si を同定した。したがって、Cr と N の濃化領域は主に CrN と Cr_2N からなり、セラミックスとの界面には Cr_3Si が形成している。なお、X 線回折結果では、ニッ

Fig. 5. EPMA line profiles at a section of the Si_3N_4 to metal joint bonded at 1333 K for 3.6 ks. (A) MBF solder, (B) MBF-Cr solder and (C) MBF-Mn solder.

Table 1. Composition in the reaction-layer by method of EPMA quantitative analysis: Cr, Ni, Si and N. (a) compound layer, (b) Ni (Cr, Si) solid solution.

Solder	Analysis position	Cr mass%	Ni mass%	Si mass%	N mass%
MBF	(a)	56-60	9	7	20-25
	(b)	7	90	2.6	—
MBF-Cr	(a)	60-65	14	13	18-22
	(b)	7.8	88	3.4	—
MBF-Mn	(a)	57-60	9	7	20-24
	(b)	5.7	93	1.6	—

ケルケイ化合物は同定されないことから、窒化物層に混在する Ni は Cr 及び Si との固溶体を形成しているものと考えられる。

以上の分析結果から、本接合法の反応層は、セラミックスの分解層領域に形成するクロム窒化物層とニッケル素地側に形成する固溶体相からなっている。

3.3 化合物層厚さと破断強度

図 6 は MBF, MBF-Cr ならびに MBF-Mn ろう材による接合の化合物層厚さと 4 点曲げ破断強度の関係を示す。なお、化合物層厚さは、接合部断面の数個所について写真撮影を行い、各写真ごとに 5 個所の測定を行った平均値である。

MBF ろう材は化合物層厚さが $2\sim 3\ \mu\text{m}$ で $100\sim 170\ \text{MPa}$ の破断強度を示し、破断の形態はいずれも接合界面を一部含むセラミックス割れである。MBF-Cr ろう材では化合物層厚さが $2.5\sim 4.5\ \mu\text{m}$ で $50\sim 150\ \text{MPa}$ の破断強度を示し、層厚さ・強度ともに大きなばらつきが認められる。破断の形態は MBF の場合と同様に接合界面を含むセラミックス割れであった。

一方、MBF-Mn ろう材は化合物層厚さが $1.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$ と薄く、 $130\sim 200\ \text{MPa}$ の破断強度が得られた。破断の形態は、比較的高い強度 ($150\ \text{MPa}$ 以上) の場合セラミックス割れであり、低い場合はおおむねセラミックスを一部含む界面割れであった。これらの破断強度の結果は、明らかにろう材の蒸着処理の有無及び蒸着金属種の違いによる化合物層厚さとの相関性を示している。

中橋ら³⁾は、セラミックスと金属の接合界面に形成する反応層のアンカー効果が接合強度に影響を及ぼすことを報告している。本実験においても、MBF ならびに MBF-Mn ろう材接合では、セラミックス界面に微細なアンカー状の反応層が認められ、アンカー効果による破断強度の向上が考えられる。また、MBF-Mn ろう材による場合が比較的良好な結果を示すが、これは石田⁹⁾が指摘しているよ

うに他のろう材に比べ化合物層が薄いことに加え、化合物層の隙間に微粒状の Ni 合金相が均一に分散するための効果と考えるべきである。

3.4 クロム窒化物層の成長

図 7 は MBF と MBF-Mn ろう材接合 ($1333\ \text{K}$) のクロム窒化物層厚さと接合時間の平方根の関係を示す。窒化物層厚さの平均値は、実験の範囲内で常に MBF-Mn ろう材の場合が MBF ろう材に比べ薄くなる傾向を示した。これは、ろう材表面に蒸着した Mn の存在に影響されると考えられ、著者ら^{8),10)}が行った蒸気メタライズ法による Si_3N_4 セラミックスと Mn の反応では、本接合温度の $1333\ \text{K}$ に比べて $260\ \text{K}$ 低い $1073\ \text{K}$ で既にメタライズ層の成長を確認している。

したがって、MBF-Mn ろう材による接合では、ろう材が融解する以前の昇温過程で、ろう材表面の Mn と Si_3N_4 セラミックスとの優先的な反応によって、 Si_3N_4 界面に Mn 系反応層のバリヤ層を形成する。この反応は蒸着した Mn の消費に伴い停止し、Mn 系反応層は Si_3N_4 セラミックスとろう材との消長反応に移行する。つまり、 Si_3N_4 セラミックスとろう材の反応は、上述した Mn 系バリヤ層が消失した後に開始するため、図 7 のごとくクロム窒化物の成長に時間遅れを生ずる。なお、図 4 及び図 5(C)の結果によれば、Mn 系バリヤ層の消失に伴う Mn と Si は、界面近傍での特異な分布は認められずニッケル側へ一様に拡散している。更にろう材中の Cr は、Mn 系バリヤ層の生成と消失による時間経過の際にも、ニッケル側へ拡散し濃度低下する。

クロム窒化物層の成長は、MBF ろう材の場合が $0.9\sim 3.6\ \text{ks}$ の範囲で、MBF-Mn ろう材の場合は $0.9\sim 2.7\ \text{ks}$ の範囲で放物線則に従った。しかし、接合の長時間側では両ろう材ともに層成長の飽和状態を示している。放物線則に

Fig. 6. Relationship between four-point bending strength and thickness of compound layer. (○) MBF solder, (△) MBF-Cr solder and (●) MBF-Mn solder.

Fig. 7. Growth of compound layer with square root of heating time at $1333\ \text{K}$. (○) MBF solder and (●) MBF-Mn solder.

従う範囲の層成長速度定数 kp は、MBF ならびに MBF-Mn ろう材ともに 1333 K で $1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ なる値が得られた。この値は、 Si_3N_4 セラミックスとクロムの固相反応¹¹⁾における値 $3.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (1373 K) に近いことから固相反応による層成長と見なされ、化合物層中の Cr の拡散に律則されているものと考えられる。

一方、ろう材を用いた液相接合における化合物層の飽和は、一般的に化合物層の成長に必要なろう材成分の、いわゆる枯渇現象⁵⁾によるものと考えられている。しかし、本実験の場合は接合加熱過程でろう材は等温凝固しており、図 5 で明らかなように接合後も化合物層のニッケル側には Cr の存在が認められる。また、図 7 によれば 3.6 ks の接合では、層成長は MBF ろう材では直線領域にあり、MBF-Mn ろう材の場合は既に飽和傾向を示している。

したがって、本実験におけるクロム窒化物層成長の飽和現象は、ろう材中の Cr のニッケル素地側への拡散ならびにセラミックスとの反応による濃度低下によるものである。窒化物層の成長は、セラミックス界面から $20\text{ }\mu\text{m}$ 位置における Cr 濃度がほぼ $7\text{ mass}\%$ 以下で飽和現象を示した。

3.5 反応層の成長機構

本研究における反応層（化合物層と固溶体相）の成長は次のように考えられる。

まず、MBF 及び MBF-Cr ろう材の場合は、融解したろう材中の Cr(L) と Si_3N_4 セラミックス (s) が直接反応し、 $\text{Cr}_3\text{Si(s)}$ と $\text{N}_2(\text{g})$ を生成する。

(1) 式による $\text{N}_2(\text{g})$ は、Cr(L) と反応して $\text{Cr}_2\text{N(s)}$ と CrN(s) を生成する。

また、ろう材中の Ni(L) も $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ 側へ拡散し、化合物層内で Ni(Cr, Si)(s.s) を生成する。

(1) 式から (3) 式の液相反応の間にろう材中の P(L) は、ニッケル側へ拡散し、その結果ろう材は等温凝固する。ろう材が等温凝固した後は、固体内の拡散による反応に移行する。

なお、 Si_3N_4 セラミックスは高温・高真空雰囲気中で熱分解するため、熱分解による Si(s) と $\text{N}_2(\text{g})$ の供給によって (1) 式から (3) 式の反応が助長されている可能性がある。

一方、MBF-Mn ろう材の場合は表面に蒸着した Mn(s) が、接合の初期（昇温過程）に $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ と優先的に反応し、Mn 系化合物 (Mn_3SiN_2) を形成⁸⁾する。

(4) 式による Si(s) はろう材側中の Cr(L) と反応し、 $\text{Cr}_3\text{Si(s)}$ を生成する。

(4) 式の反応は、Mn(s) の枯渇に伴い $\text{Mn}_3\text{SiN}_2(\text{s})$ は分解・消滅する。その後の Mn はニッケル素地側へ拡散し、 $\text{N}_2(\text{g})$ ならびに Si(s) は (2) 及び (3) 式の反応に移行

する。

(1) 式から (3) 式の反応中 Ni(s) とろう材 (s or L) 間では、

(5) 式に示すようにこれらが相互拡散するとともに、 Si_3N_4 側からの Si(s) の拡散によってニッケル素地側に Ni(Cr, Si)(s.s) を形成する。

4. 総 括

Ni 基合金ろう材 (MBF) とクロム (MBF-Cr) ならびにマンガン (MBF-Mn) を蒸着したろう材を用いて、 Si_3N_4 セラミックスと金属の接合を行い反応層の形成挙動と破断強度について検討した結果、次の結論が得られた。

(1) いずれのろう材を用いた接合の場合も、 Si_3N_4 セラミックス界面近傍には化合物層、金属側には Ni(Cr, Si) 固溶体相からなる反応層が形成された。

(2) 化合物層はセラミックスの分解層領域に形成され、 CrN 、 Cr_2N 及びセラミックスの界面には Cr_3Si が認められた。なお、化合物層内には焼結助剤凝集相と微粒状の Ni(Cr, Si) 固溶体が分布している。

(3) 接合体の 4 点曲げ破断強度は、ろう材種による化合物層厚さと相関性を示し、MBF-Mn ろう材を用いた場合が最も高強度を示した。破断強度は化合物層の厚さと形状・分布状態、更に化合物層中に分布する Ni(Cr, Si) 固溶体の分布状態に大きな影響を受ける。

(4) 化合物層の成長は MBF ろう材では $0.9 \sim 3.6\text{ ks}$ の範囲で、MBF-Mn ろう材では $0.9 \sim 2.7\text{ ks}$ の範囲で放物線則が成立し、層成長速度定数 kp はともに $1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。また、接合の長時間側では、ろう材の Cr 成分の濃度低下による層成長の飽和現象が認められた。層成長の飽和は、セラミックス界面から $20\text{ }\mu\text{m}$ の Ni(Cr, Si) 固溶体のクロム濃度が $7\text{ mass}\%$ 以下で認められた。

文 献

- 1) M. Ito, N. Ishida and N. Kato, *SAE Technica Paper Series*, 880704, 55-63 (1988).
- 2) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治, セラミックス論文誌, 96, 930-34 (1988).
- 3) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光, 日本金属学会誌, 53, 1153-60 (1989).
- 4) 奈賀正明, 田中 扶, 岡本邦男, 熔接学会論文集 4, 597-603 (1986).
- 5) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告, 30, 329-45 (1989).
- 6) 高島敏行, 山本 強, 成田敏夫, セラミックス論文誌, 96, 1-5 (1988).
- 7) 高島敏行, 山本 強, 成田敏夫, セラミックス論文誌, 98, 36-42 (1990).
- 8) 高島敏行, 山本 強, 成田敏夫, セラミックス論文誌, 98, 1034-38 (1990).
- 9) 石田洋一, 日本金属学会会報, 29, 888-92 (1990).
- 10) 高島敏行, 山本 強, 成田敏夫, セラミックス論文誌, 99, 324-28 (1991).
- 11) 高島敏行, 山本 強, 日本金属学会講演概要 (1987, 4) p. 263.