Si₃N₄ 接合用 Cu-Si-Ti ろう合金の開発と接合性評価

Development and Brazing Ability of Cu-Si-Ti Filler Metals for Joining Si₃N₄

奈 賀 正 明*・高 瀬 秀 樹**・J. C. Schuster***

Masaaki NAKA, Hideki TAKASE and J. C. Scuster

(Received January 6, 2006)

Cu-5Si-xTi filler alloys for joining Si₃N₄ were developed, and the joining ability of the alloys was investigated by measuring contact angles on Si₃N₄ in vacuum and strength of Si₃N₄ joint brazed with the filler alloys. The addition of Ti content of 3 at% or more decreased the contact angle on Si₃N₄. The alloys containing Ti content of 5at% showed the lowest contact angle and good wettability. Si₃N₄ was brazed to Si₃N₄ with the filler alloys containing Ti content of 3 at% or more, and the strength of the Si₃N₄ joint increased with the Ti content in the filler alloys. The increase in the amount of TiN and Ti₅Si₃ which was formed by the reaction of Ti in the filler with Si₃N₄ raised the strength of the Si₃N₄ joint.

Key Words: Copper, Silicon, Titanium, Ceramic joining, Brazing, Wetting, Contact angle

1. 緒言

無機材料のうちセラミックス材料は、近年、その製造技術の進歩により、硬さや曲げ強度などの機械的性質の向上が著しく高温にさらされる機械部品に十分に応用されるようになってきている¹⁾。このため、セラミックスと金属材料の組み合わせより性能のよい機械部品を生み出すための接合技術の開発が求められるようになってきている。セラミックス接合用ろう合金として従来よりAgを多量に含むAg-Cu-Ti系ろう合金が用いられており、例えば、70.5mass% Ag-27.5mass% Cu-2mass% Ti の Ag-Cu-Ti ろう合金が知られている²⁾。このAg-Cu-Ti ろう合金は、酸化物系セラミックスである Al₂O₃ 等をよく濡らし、工業的にも多く用いられている。このろう合金は、600K 付近まで使用が可能であるが、Ag を多量に含んでいるために価格的に高い問題点がある。

本研究では、従来の使用温度程度まで使用が可能でAgを含まず、従来より価格的に安価なセラミックス接合用Cu系ろう合金の開発をまず行った。Cu-Ti 系二元系状態図³⁾によれば、Cu に Ti を添加させると Cu の融点は低下する。すなわち、Ti 添加量 10at% で溶融温度は 1158 K である。さらに、Cu 合金の融点を下げるためには、他の融点降下元素の添加が望ましい、本研究では、Cu-Si 二元系状態図⁴⁾によれば、Cu の融点を下げることが知られている Si に注目した。

多量の Si と Ti の添加は、高融点の化合物 Ti₅Si₃、TiSi を多

量に形成し、溶融ろう合金の粘性を上げる可能性があるため Cu への Si の添加量は 5at% と一定とした Cu-5Si-xTi ろう合金を試作し、それらろう合金の Si₃N₄ に対する濡れ性を調べるとともに、それらろう合金を用いた Si₃N₄ 同士の接合体を作製し、その接合体のせん断強度を調べ、Cu-5Si-xTi 系ろう合金の Si₃N₄ に対する接合性を検討した。

2. 実験方法

Cu 系ろう合金は、Table 1 に示したごとく、Si 量を 5at% と一定とし、Ti 量を 3at% から 15at% まで変化させた Cu-5Si-xTi (X= 3,5, 10,15) ろう合金である。ここで各合金に付した数字は、at% を示している。まず所定の割合の高純度金属 Cu(99.99%), Si(99.9999%), Ti(99.5%)を用い所定の量を秤量後、アルゴン雰囲気中アーク溶解により作製した。Cu 溶融合金の濡れ性を改善するには、Ti 添加量を 10at% 程度の添加が必

Table 1 Chemical compositions of Cu-5Si-xTi filler

	Elements(at%)		
	Si	Ti	Cu
No.1	5	0	bal.
No.2	5	3	bal.
No.3	5	5	bal.
No.4	5	10	bal.
No.5	5	15	bal.

* 大阪大学接合科学研究所 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

** 大阪大学大学院生 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Graduate Student, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

*** Institute of Physical Chemistry, University of Vienna (Wahringer Strasse 42, Vienna, Austria)

要なことは、奈賀らにより既に報告されているので、本研究において、Si 添加量を 5at% と一定にし、Ti 添加量を 0~15at% まで添加した 5 種類の Cu-5Si-xTi ろう合金を作製した。さらに、示差走査熱量計により Cu-5Si-10Ti ろう合金の融点を DSC 曲線測定より調べた。Fig.1 は、Cu-5Si-10Ti ろう合金の測定された DSC 曲線を示す。Fig.1 に示したごとく、合金の融点は、1304 K であり、純 Cu に比べて 53K 低い融点を示し、セラミックス接合用ろう合金への応用が可能と考えられる。

各ろう合金のぬれ性は Fig.2 に示す Si₃N₄ と溶融合金の界面における接触角 θ より評価した。次に Fig.3 に示すセシルドロップ観察装置により接触角を測定した。即ち、直径 15mm、厚さ 3mm の直径 3 μ m のダイヤモンド粒を含むペーストで研磨後、脱脂した Si₃N₄ の上に約 0.2g の直方体に加工した合金を置き、 4×10^{-3} Pa 以上の高真空中で 0.5K/s の所定加熱速度で昇温し、昇温過程および 1543K の所定温度に到達直後より保持時間中、適時望遠レンズを用い写真撮影により Si₃N₄ と溶融合金のなす接触角を測定した。

即ち、直径 15mm、厚さ 3mm の直径 3 μ m のダイヤモンド粒を含むペーストで研磨後、脱脂した Si₃N₄ の上に約 0.2g の

Fig. 1 Melting point of Cu-5Si-10Ti alloys by DSC.

Fig.2 Sessile drop on Si₃N₄ and contact angle.

Fig.3 Sessile drop technique apparatus.

直方体に加工した合金を置き、 4×10^{-3} Pa 以上の高真空中で 0.5K/s の所定加熱速度で昇温し、昇温過程および 1543K の所定温度に到達直後より保持時間中、適時望遠レンズを用い写真撮影により Si₃N₄ と溶融合金のなす接触角を測定した。

ろう合金を用いた Si₃N₄ のろう付けには、Fig.4 に示すごとく直径 6mm、厚さ 3mm の Si₃N₄ と直径 6mm、厚さ 3mm の Si₃N₄ 同士を直径 6mm、厚さ 0.1mm の Cu 基または Ni 基ろう合金箔をはさみ、 4×10^{-3} Pa 以上の高真空中、所定温度、所定時間加熱溶融後、炉冷することにより行われた。

接合体強度の評価は引張せん断試験法によった。Fig.5 に用いた治具の概略を示した。作製された Si₃N₄ 同士の接合体強度は、試験片を所定の治具にセットし、テンシロン万能試験機を用い、クロスヘッド移動速度は、1.0 mm/min の速度で引張せん断破壊試験をで行った。高温せん断試験は同じ試験機に高温シリコンニット炉を取り付けで行った。試験片の加熱速度は、0.5 K/s であり、所定の温度で 180s 保持後、室温の場合と同じ速度で引張せん断破壊試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Cu-5Si-xTi ろう合金の Si₃N₄ に対する濡れ性評価

前節で作製した Cu-5Si-xTi ろう合金の Si₃N₄ に対する濡れ性は、実験方法の章で述べたごとくセシルドロップ法により高真空、Cu-5Si-xTi 溶融ろう合金のセシルドロップの Si₃N₄ に対する接触角測定より評価した。なお、接触角は、実験方法で示したごとく Si₃N₄ と溶融合金のなす角度をカメラ撮影することにより求めた。

Fig.6 には、真空度 4×10^{-3} Pa、測定温度を 1373K と一定とし、Ti 添加量を X=15at% まで変化させた場合の、Cu-5Si-xTi ろう合金の Si₃N₄ に対する接触角の時間依存性を示す。Ti を含まない Cu-5Si 合金は、保持時間に寄らずほぼ 140° の一定値を示し、Si₃N₄ に対しては全く濡れない。Ti が合金に添加

Fig.4 Si₃N₄ / Si₃N₄ joint.

Fig.5 Jig for fracture shear testing.

Fig.6 Change of contact angle with time for Cu-5Si-xTi with time at 1373 K.

されると、接触角は、Ti 量に依存して低下し、保持時間の短時間側でその低下傾向は、大きい。3at%の Ti 量を含む Cu-5Si-3Ti ろう合金は、保持時間 2ks 以上において接触角がやや低下するが、保持時間 3.9ks においても 110° を示し、 Si_3N_4 に対して濡れない。

Ti 添加量が、5at%以上の Cu-5Si-xTi ろう合金では、接触角の保持時間の変化は大きく、保持時間の短時間側では、接触角が、保持時間とともに著しく低下し、保持時間 3.9ks で、その低下傾向はほぼ終了している。すなわち、保持時間 3.9ks において Cu-5Si-5Ti ろう合金は、作製したろう合金中において最も低い接触角 24° を示し、 Si_3N_4 に対して良く濡れると言える。

Cu-5Si に 5at%以上の Ti を添加した場合、保持時間の短時間側を除いて接触角は、保持時間に対してあまり大きな変化は示さない。ほぼ平衡状態の接触角を示す保持時間 3.9ks では、5at%の Ti 添加量の場合よりも 10at%, 15at%の Ti 量添加では、接触角が大きくなり、30° をやや越えた値を示した。以上の濡れ試験結果より、5at%の Ti 添加量で、Cu-5Si-xTi ろう合金の Si_3N_4 に対する接触角は、最低値を示し、それ以上の 10at%, 15at% と Ti 添加量を増加すると Si_3N_4 に対する濡れは、やや悪くなる。

すなわち、ろう合金の Si_3N_4 に対する濡れは、5at%の Ti 添加量において Si_3N_4 を良く濡らし、それ以上の Ti 添加量では、濡れが、やや悪くなる。Cu-5Si-xTi ろう合金における Si_3N_4 に対する接触角の Ti 量依存性は、前節の Cu-Si-Ti 系三元合金の融点と液相面の状態図の融点の上昇や Ti_5Si_3 の液相面から推察される。

すなわち、Si と多量の Ti 添加は、Si と Ti の結合が高く Ti_5Si_3 が形成されやすく、それに伴い。溶融合金の粘性や表

面張力の増加を引き起こし、濡れを悪くすることが考えられる。

Fig.7 に表わす真空度 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、測定温度 1373K 条件下で短時間側の保持時間 1.8ks と長時間側の保持時間 3.9ks における Cu-5Si-xTi ろう合金中の Ti 量に対する接触角の依存性を示す。Cu-5Si ろう合金の Si_3N_4 に対する接触角は、保持時間 1.8ks, 3.9ks とともに Ti 添加量に対してほぼ同一の傾向を示し、Ti 添加量 5at%において保持時間 3.9ks では、接触角が 24° となる。5at%以上の過剰な Ti 添加量では、接触角が再び Ti 添加量とともにやや上昇する。これまでの濡れ試験結果より、Cu-5Si ろう合金への Ti 添加量を 5at%まで添加は、効果的に Si_3N_4 に対する接触角が低下しその値は 24° となり、 Si_3N_4 を良く濡らす。また、5at%以上の Ti 添加量では、接触角はやや上昇し、 Si_3N_4 に対する濡れはやや悪化する。すなわち、Cu-5Si-5Ti ろう合金は、 Si_3N_4 に対して最も良好な濡れを示した。

Fig.8 は、 Si_3N_4 上の Cu-5Si-Ti ろう合金を測定温度 1373K、保持時間 3.9ks 後、室温まで冷却したセシルドロップ試料の断面観察を示す。ろう合金は、冷却後においても Si_3N_4 に付着している。合金中の Ti は、 Si_3N_4 側界面に移動し、 Ti_5Si_3 粒の形成が Si_3N_4 側の界面付近に認められる。

Table 2 には、セシルドロップの断面の界面観察における化合物の EPMA による定量分析結果を示す。Table 2 に示すごとく Si_3N_4 側界面には、 Si_3N_4 と反応し、形成された Ti_5Si_3 および TiN の反応相が認められた。すなわち、溶融 Cu-5Si-10Ti 合金中の Ti は Si_3N_4 と反応して、下記に示したごとく TiN および Ti_5Si_3 の形成が推定される。

冷却後においてろう合金のセシルドロップに Si_3N_4 の付着しており、これら TiN と Ti_5Si_3 の形成が付着に寄与している

Fig.7 Ti content dependence of contact angle for Cu-5Si-xTi alloys

Fig.8 Sessile drop of Cu-5Si-10Ti alloy on Si₃N₄ at 1373 K for 3.9 ks.

Table 2 Chemical compositions of Si₃N₄/Si₃N₄ joints brazed with Cu-5Si-10Ti alloys.

	Element(at%)			
Phase	Cu	Si	Ti	N
Cu	96.7	2.7	0.4	0
Ti ₅ Si ₃ NX	1.2	19.2	57.4	22.4
TiN	3.2	1.2	44.2	51.1

と考えられる。なお、合金中のマトリックスは Ti を 0.4at% および Si を 0.2at% 固溶した銅合金であった。

3.2 Cu-5Si-xTi ろう合金を用いた Si₃N₄ 接合体の機械的性質の評価

真空度 4×10^{-3} Pa, ろう付け温度 1373K, 接合時間 1.8ks の ろう付け条件において, Cu-5Si-xTi 系 ろう合金を用いた Si₃N₄ 同士を ろう付けした後, セン断試験機によって Si₃N₄ 接合体のせん断強度を評価した。

Fig.9 には, Cu-5Si-xTi ろう合金を用いた Si₃N₄ 接合体せん断強度と Cu-5Si-xTi ろう合金中の Ti 量依存性を示す。Ti 添加量を 3at% 添加した ろう合金を用いた Si₃N₄ 接合体強度は, 急激に上昇し, それ以上の Ti 添加量することにより Si₃N₄ 接合体強度は, Ti 添加量を 15at% までの Ti 添加量と共に緩やかに上昇する。すなわち, Cu-5Si ろう合金を用いた Si₃N₄ 同士の接合体は作製されなかった。Ti 添加量を 3at% から 15at% まで増加した Cu-5Si-xTi ろう合金を用いた Si₃N₄ 接合体のせん断強度は, 156MPa から 237MPa まで上昇した。すなわち, Si₃N₄ 接合体強度は, ろう合金中の Ti 量の増加とともに徐々に増加した。この Ti を 3at% 添加した ろう合金を用いた接合体からの強度が著し増加する傾向は, Fig.10 において Si₃N₄ 接合体の強度と Si₃N₄ に対する接触角の関係からでも示される。すなわち, Fig.10 に Cu-5Si-xTi ろう合金の Si₃N₄ に対する接触角と Si₃N₄ 接合体強度の関係を示したが, 平衡接触角が 110° 以下で接合強度は得られるようになる。

Fig.9 Ti content dependence of strength for joint brazed with Cu-5Si-xTi alloy.

Fig.10 Relationship between contact angle for Cu-Si-Ti filler alloys and fracture shear stress.

これまで報告されている濡れ現象では, 接触角が 100° 以下では溶融合金セラミックスを濡らし, 接合強度が得られるとされているが, 本研究では, Ti 添加量が 3at% 添加した Cu-5Si-3Ti ろう合金の 110° でも Si₃N₄ 同士の接合が可能であり, Cu-5Si-15Ti ろう合金では 156MPa もの Si₃N₄ 接合体の強度が得られた。本研究では, 円板状の ろう合金を Si₃N₄ の間に最初から挿入し, 濡れの時間を短縮し, ろう合金の溶融と同時に Si₃N₄ との反応促進を行っているの, この強制的な濡れおよび溶融 ろう合金と Si₃N₄ の反応が生じたため 110° でも接合強度が得られと考えられる。Fig.11 には, Cu-5Si-xTi

Cu-5Si-3Ti

Cu-5Si-10Ti

Cu-5Si-5Ti

Cu-5Si-15Ti

Fig.11 Microstructure of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint brazed at 1373K for 1.8ks using Cu-5Si-xTi alloy.

ろう合金による接合体の破面観察結果を示した。いずれの接合体も破壊のクラックは、接合体接合層ろう合金から生じ、接合体接合層のセラミックス側界面に進展していることが認められた。

3.3 Cu-5Si-xTi ろう合金を用いた Si_3N_4 接合体の界面構造解析

Fig.11 に真空度 $4 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、ろう付け温度 1373K、接合時間 1.8ks の条件により Cu-5Si-xTi ろう合金を用いた Si_3N_4 接合体の断面観察結果を示す。いずれの接合体の断面観察結果も断面には欠陥がなく、Cu-5Si-xTi ろう合金と Si_3N_4 は良好に接合されている。また、いずれの接合体断面で、接合体接合層の合金中には、粒状または針状の比較的大きな化合物が、また、接合部界面の Si_3N_4 側には、細かい粒状物を含む層状の化合物層が認められる。次に、接合体接合層内の金属合金中の化合物を同定するために EPMA による各元素の面分析を試みた。**Fig.12** は、真空度 $4 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、ろう付け温度 1373K、接合時間 1.8ks の接合条件において Cu-5Si-10Ti ろう合金を用いた Si_3N_4 接合体の Si, N, Cu, Ti の面分析結果である。Ti お

よび Si の面分析結果からも明らかなごとく接合部ろう合金の内部には、Ti と Si を含む粗大な粒状物が認められる。この粗大な粒状物は、点分析結果から Ti_5Si_3 ケイ化物である。また、Ti の面分析結果で示されるごとく、接合部界面における Si_3N_4 側には Ti の濃度が高い層状物が認められるが、これは、**Table2** に示す点分析結果より Ti_5Si_3 および TiN より成る層が界面に形成されていることを示している。この Ti_5Si_3 および TiN の形成は接合層を研磨により露出させた **Fig.13** に示す X 線回折結果でも確認できた。

この Si_3N_4 接合体の界面構造の模式図を **Fig.14** に示す。すなわち、接合部ろう合金内部には、 Ti_5Si_3 ケイ化物がまた、接合部界面には Ti_5Si_3 と TiN よりなる層状の化合物層が形成されている。これらの接合体断面構造の解析結果から、**Fig.14** に示した Cu-5Si-xTi ろう合金を用いた Si_3N_4 接合体の断面観察結果を説明する。接合層中央部のろう合金中に比較的大きな Ti_5Si_3 は、元のろう合金において存在する Ti_5Si_3 であり、この Ti_5Si_3 ケイ化物は、ろう合金中の Ti 添加量の増加と共に増加する。また、接合部の Si_3N_4 側界面には、 Ti_5Si_3 と TiN の2相より成る層状化合物は、ろう付け中に Ti と Si_3N_4

Fig.12 X-ray image elemental analyses of Cu, Ti, Si, N and N for Si₃N₄/Si₃N₄ joint brazed at 1373K for 1.8ks using Cu-5Si-10Ti alloy.

Fig.13 X-ray analysis of Si₃N₄ joint brazed with Cu-5Si-10Ti at 1373K for 1.8Ks.

の反応により形成されたものであり、この界面の層状物の厚さは、ろう合金中の Ti 量の増加と共に厚くなる。

Fig.15 に示したように、Cu-5Si-xTi ろう合金を用いた接合体の破壊では、破壊クラックは、全て最初ろう合金層に生じる。その後、クラックは、接合部セラミックス側に達し進展している。このことからろう合金中の Ti₅Si₃ ケイ化物の量が、多くなるとろう合金層も破壊しにくくなり、接合体強度も上昇すると考えられる。

4. 結論

Si₃N₄ ろう付け用ろう合金として、従来の多量の Ag を含む Ag-Cu-Si ろう合金の代わりに Si 添加量を 5at% 含む Cu-5Si-xTi (X=0~15at%) ろう合金を開発するとともに、開発された Cu 系ろう合金の Si₃N₄ に対する接合性をセシルドロップ法によ

Fig.14 Microstructure of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint brazed with Cu-5Si-10Ti alloy at 1373K for 1.8ks.

ろう合金の Si_3N_4 に対する接触角測定, およびろう付けされた Si_3N_4 接合体のせん断強度測定により調べた。得られた結果を要約する。

1. 測定 温度 1373K, 保持時間 3.9ks の条件下において, Cu-5Si ろう合金に Ti 添加量を 3at% 以上添加すると, ろう合金の Si_3N_4 に対する接触角は, Ti の添加を増加すると共に急激に低下する。Ti 添加量が 5at% 添加したろう合金の Si_3N_4 に対する接触角は, 合金中の最低値 24° の値を示す。さらに, ろう合金中の Ti 添加量を増加すると, ろう合金の Si_3N_4 に対する濡れ性は, やや増加する。すなわち, ろう合金の Si_3N_4 に対する濡れ性は, Ti 添加量を 5at% 添加したろう合金が, 最も良い。Cu-5Si ろう合金への Ti 添加による Si_3N_4 に対する濡れ改善は, 溶融合金の先端部におけるろう合金中の Ti と Si_3N_4 の反応による TiN と Ti_5Si_3 の形成に伴う Cu 合金と Si_3N_4 間の界面エネルギーの低下によるものと考えられる。

2. ろう合金中の Ti 添加量が, 3at% 以上の添加で Cu-5Si-xTi ろう合金により Si_3N_4 接合体が作製され, 接合体強度が測定される。なお, 理論的な濡れ角の値である 90° よりも大きな接触角 110° でありながら, 接合が生じるのは界面への溶融合金の強制供給によるものである。ろう合金中の Ti 添加量の増加すると, 溶融合金中の Ti と Si_3N_4 との反応により, ろう合金と Si_3N_4 の界面付近に生成される TiN と Ti_5Si_3 の量が増加し, これに伴い接合強度が上昇する。

Cu5Si3Ti

Cu5Si5Ti

Cu5Si10Ti

Cu5Si15Ti

Fig.15 Macrophotographs of fractured surfaces of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint brazed at 1373K for 1.8ks using Cu-5Si-xTi alloy.

引用文献

- 1) Ceramic Sources'86, The American Ceramic Society, 1986, p345.
- 2) E. Lugscheider, m. Bortorius, and W. Tillmann, Designing with Structural Ceramics, ed. By R. W. Davidge and M. H. Van de Voorde, Elsevier Applied Science, 1991, 201-223.
- 3) Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker et al, The Metals Information Society, 1992, 180.
- 4) Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker et al, The Metals Information Society, 1992, 178.