研究論文

大気中における Si_3N_4 と Al-Sn 合金の拡散接合

伊藤 勲*・乙黒 靖男*
土井多佳夫**・木村 章二***

Diffusion welding of Si_3N_4 and Al-Sn alloy in the atmosphere

Isao ITOH*, Yasuo OTOGURO*
Takao DOI** and Syouji KIMURA***

Effects of addition of Sn and combined addition of Sn and other element (Cu, Mg, Zn, Ti, Si, Bi, Cr, Mn or Ni) to aluminum and surface roughness on the diffusion weldability of Si_3N_4 and aluminum alloys in the atmosphere were investigated. Welding surface was polished either with #800 grinding paper, or with $9\mu\text{m}$ diamond powder. Diffusion welding treatments were mainly carried out at 873 K for 7.2 ks under pressure of 2 and 4 MPa. The weldability was evaluated by the shear fracture strength. The combined addition of Sn and Mg to aluminum produced the couple showing good weldability with the strength of 45 MPa, while by the single addition of Sn the strength was only about 20 MPa. The couple of Si_3N_4 /Al-0.5Sn-1Mg showed the strength of 55 MPa which was almost same strength as that of Al-0.5Sn-1Mg alloy. The above couple was fractured at the welding interface in the shear tension test. The thermal stress was found to be caused by the non-uniform distribution of Sn at the interface of the welded joint. The uniform distribution of Sn was obtained by smoothing rough joint surfaces and resulted in the released thermal stress.

Keywords: diffusion welding, Si_3N_4 /Al-Sn alloy, shear fracture strength

(Received October 28, 1992)

1. 緒 言

アルミニウム合金における拡散接合の難しさは、試料表面に熱的に安定でまた強固な酸化皮膜が形成されるためとされている。著者らはこの皮膜の破壊のために母材のアルミニウムにほとんど固溶しないわずの少量の添加を試み、同時にまた接合強度の向上を目的として各種元素と Sn の複合添加を試みてきた。この結果、真空処理ではあるがアルミナと Al-Sn 合金¹⁾および銅と Al-Sn 合金²⁾、また大気中においてもアルミナ³⁾およびジルコニア⁴⁾と Al-Sn 合金、そして Al-Sn 合金同士の接合⁵⁾において良好な結果を得てきた。これらの場合における添加元素 Sn の役割を要約すると以下の三つになる。

(1) 接合時の加熱によりすずは溶け、圧力により接合

界面に押出され、界面の気密性を向上させ、同時に酸化皮膜を破壊する^{1)~5)}。

(2) この際、試料内部の溶融すずは各種添加元素を接合界面まで一緒に運ぶ^{1)~5)}。

(3) 界面に形成された Sn 層は熱応力を緩和する^{1)~4)}。

また上記いずれの接合においても、Sn との複合添加元素 Mg は Sn とともに界面に溶け出し、接合面の酸化皮膜を還元し、接合強度を大幅に高める効果を示した。

一方、牧ら⁶⁾は、Al-Mg 合金および Al-Si 合金をろう材として Si_3N_4 (接合表面にアルミニウムを機械的に付着) とアルミニウムの接合を試みている。この中で、Al-10Mg をろう材に用い約 0.13 Pa の真空中で 878 K-3.6 ks-3 MPa の拡散接合処理を施したものは、引張試験において、アルミニウム母材中で破断することを報告

* 群馬大学工学部 (桐生市)。Faculty of Engineering, Gunma University (Kiryu-shi, Gunma)。

** 群馬大学大学院 (桐生市)。Graduate Student, Gunma University (Kiryu-shi, Gunma)。

*** 群馬大学学生 (桐生市) [現在: キヤノン(株) (川崎市)]。Student of Gunma University (Kiryu-shi, Gunma) [Present: Canon, Ltd. (Kawasaki-shi, Kanagawa)]。

している。また、高木ら⁷⁾は、表面活性化法により、アルミニウムと Si_3N_4 について 300 MPa の圧力のもと、アルゴン雰囲気中で常温圧接を行い約 20 MPa の引張接合強度を得ている。

また、アルミニウム合金をろう材として Si_3N_4 同士^{8)~16)}あるいは Si_3N_4 と各種金属^{10),11),17)~20)}との接合が報告されている。西條ら²¹⁾は SUS304 にアルミニウムをスパッタコーティングを施し、 Si_3N_4 との常温圧接を試み良好な結果を得ている。

しかし、これまでの報告における接合雰囲気は、ほとんど真空中あるいは不活性雰囲気中で行われており、大気中での接合において良好な結果は得られていない。

そこで、今回は耐熱衝撃性に優れたエンジン部品等として注目されている窒化物系セラミックス Si_3N_4 と Al-Sn 合金の大気中の接合を試みた。この結果、良好な結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

Si_3N_4 とアルミニウムの対（以降この対を $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ と表示し、他の対についても同様に表示する）、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-0.5\text{Sn}^*$ および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-0.5\text{Sn}-1\text{X}$ について一連の実験を行った。X としては、周期律表の多くの族にわたるように考慮して、Cu, Mg, Zn, Ti, Si, Bi, Cr, Mn, Ni を選んだ。使用した Si_3N_4 は京セラ製、寸法 $20 \times 10 \times 6$ mm の焼結材 SN220 で、 20×10 mm の面を接合面とし、その表面平均粗さ約 $0.9 \mu\text{m}$ のものをそのまま接合に用いた。一方、アルミニウム合金としては、前報¹⁾と同じ試料および今回追加作製した Mn 添加試料（Al-10Mn 母合金を使用）を用い、エメリー紙 #800 まで研磨した 20×10 mm の面を接合面とし、厚さ 5 mm あるいは 10 mm を接合に供した。

Si_3N_4 およびアルミニウム合金とも、接合処理前にエタノール中で 0.6 ks (10 min) の超音波洗浄を施した。拡散接合処理は前報¹⁾と同じ装置を用い、大気中で行った。また、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-0.5\text{Sn}$ による予備実験の結果から、処理条件として、おもに処理時間 7.2 ks, 圧力 2, 4 MPa, 処理温度 873 K を選択した。なお、試料はシリコン坩堝を用いて室温から加熱した。いずれの場合も、設定温度の 100 K 下までは約 0.6 ks (10 min) で急加熱し、残りの 100 K を約 1.2 ks (20 min) で加熱した。処理時間は、加熱開始から冷却開始までの時間で示した。

なお、良好な接合性を示した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-0.5\text{Sn}-1\text{Mg}$ については、両片の接合面を粒径 $9 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粉で研磨して、接合性に及ぼす粗さの影響も調べた。

接合処理時の縮み変位は、 Si_3N_4 については無視でき

るものであり、アルミニウム合金についてはその最大値 (873 K, 4 MPa, 7.2 ks のときの縮み量) として、アルミニウムと Al-0.5Sn 合金で大差なく約 60%, その他のアルミニウム合金は 50%~60% の範囲にあった。接合後、継手を高速度カッターにより 10×20 mm の接合面に長て半分で垂直に二分割し、一方を接合面近傍の組織観察および組成分析用試料、他方をせん断強度試験用試料とした。なお、せん断試験を考慮して、接合時に大きな変形を示すアルミニウム合金については厚さ 10 mm 試料を用い、試験片形状として約 $10 \times 10 \times 10$ mm となるように配慮した。せん断試験は、万能引張試験機（島津 RES-10）を用い、試料を自家製の治具¹⁾に固定して、クロスヘッド速度 0.01 mm/s (0.6 mm/min) で行った。試験後、 Si_3N_4 およびアルミニウム合金側の破面について X 線回折を行った。組織観察は $9 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末研磨剤を用いてバフ研磨した後、アルミニウム合金側に電解研磨を施して光学顕微鏡により行った。組成分析は EPMA (JXA-8600) で行った。

3. 実験結果および考察

接合前のアルミニウム合金の結晶粒径は数 $100 \mu\text{m}$ を示し、その中に大きさ 5~ $10 \mu\text{m}$ の Sn 粒が粒内および粒界上に点在していた。添加元素 Mg, Si, Bi および Mn は Sn 粒に付随して、また Ni¹⁾ および Cr は Sn 粒に関係なく濃縮していた。

次に、接合結果について述べる。すべての継手について、ある程度の強度を有する接合は処理温度 873 K でのみ得られ、773 K および 673 K 処理では接合しなかった。

Fig. 1 に、研磨紙 #800 研磨継手を 873 K-7.2 ks-(2, 4)

Fig. 1 Relationship between shear fracture strength and applied pressures for diffusion welding of each couple at 873 K for 7.2 ks. Signs A, B and C in the figure show the types of fracture after shear test. The number from 1 to 5 corresponding to the degree of brightness of fracture surface on Si_3N_4 side increases as the brightness increases.

*1 試料組成は mass% で統一した。

MPa 処理した場合の、各種継手のせん断破壊強度を示した。また、破壊状況を A, B および C で示した。A は Si_3N_4 側での破壊、B は接合面の一部に Si_3N_4 を付着して破壊、そして C は接合面での破壊を示す。さらに、図中の数値は、B および C について、アルミニウム合金の付着による Si_3N_4 側破面の金属光沢の度合を目視観察により、輝きの少ない方から大きい方に順番に 1~5 と 5 段階評価したものである。光沢の度合は、接合性の評価につながるものである。1 はもとの Si_3N_4 とほぼ同じ黒色、5 はほぼ完全な金属光沢を呈することを目安とした。なお、せん断破壊強度のばらつきは約 $\pm 10\%$ である¹⁾。この結果、 Si_3N_4 とアルミニウム継手はいずれの接合条件でも接合せず（せん断強度零）、圧力 2 MPa の接合条件では、Mg, Zn, Ti および Si 添加元素継手だけが接合しており、圧力 4 MPa の条件では、接合強度に大小はあるものの、Al-0.5Sn を含むすべての添加元素継手で接合している。また、4 MPa 処理した継手強度は、いずれも 2 MPa 処理の継手強度より高い。しかし、Mg 添加継手の強度は、2 MPa および 4 MPa 処理で大差なく、約 45 MPa を示し、Al-0.5Sn-1Mg 合金母材強度の約 55 MPa^{1), 4)} に近い値を示している。Mg 添加継手の高い強度は、添加元素 Mg によるアルミニウム合金接合面における酸化皮膜の還元・破壊効果によるものと考えられる^{1), 3)~5)}。なお、破壊状況と強度の関連性について、 Si_3N_4 側での破壊を示す A 型は高い接合強度を示している。しかし、熱応力の影響によって Si_3N_4 側で破壊したものと思われる。また、光沢度合の高い B および C 型は、良好な接合性を示している。光沢度合の低い C 型は、低い接合強度を示し、その原因は不十分な接合によるものである。

これまで、界面に溶出したすずが熱応力緩和効果を有することが知られている^{1), 3), 4)} ので、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-1\text{Mg}-\text{Sn}$ 継手の Sn 量を 1% および 2% と増した場合の効果を、接合条件 873 K-4 MPa-7.2 ks について調べた。その結果、0.5Sn の約 45 MPa に対して、1Sn および 2Sn の強度は約 28 および 22 MPa と、Sn 量の増加につれて減少傾向を示した。

また、Fig. 1 の 4 MPa 処理した各種添加元素継手間の強度関係は、本実験における Bi 添加継手の低い強度値を除き、アルミナと Al-Sn 合金の接合結果¹⁾ に類似している。しかし、この関係は、Mg 添加継手だけが低い強度を示したジルコニア/Al-Sn 合金⁴⁾ および Mn 添加継手が最大強度を示した SiC/Al-0.5Sn 合金²²⁾ の接合結果とは異なっている。これらの関連性については、今後の検討課題としたい。

Fig. 2 は、Fig. 1 で良好な接合結果を示した Mg 添加継手について、両者の接合面を $9\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉

Fig. 2 Relation between shear fracture strengths, applied pressures and bonding time for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-0.5\text{Sn}-1\text{Mg}$ joints welded at 873 K. Welded surfaces were polished with diamond powders of $9\mu\text{m}$. The notation for the types of fracture and for surface brightness is the same as that in Fig. 1.

で研磨した継手のせん断破壊強度-圧力-時間の関係を示した。また、破壊状況および光沢の度合についても、Fig. 1 と同様に表示した。この結果、強度は圧力および時間の増加につれて増大している。また、高い強度を有する継手は、いずれも Fig. 1 の継手では観察できなかった高い破面光沢度 5 を示している。その中でも特に、7.2 ks-4 MPa 処理の継手強度は約 54 MPa と大きく、この値は Al-0.5Sn-1Mg 合金母材強度の約 55 MPa^{1), 4)} にほぼ等しい。この場合、接合界面に近いアルミニウム合金側で破壊したものと考えられる。

次に、接合処理後の界面断面における Sn ならびに各種添加元素の分布について述べる。接合および未接合にかかわらず、継手界面に Sn と Mg の明確な集積と Bi および Mn のわずかな集積が認められた。これら Mg, Bi および Mn は Sn に付随して存在していたものであり、接合処理の際の温度と圧力により、Sn は溶け、その Sn に伴って界面に移動したものと思われる。ここで、Sn に付随して存在していた Si の界面への集積が認められない原因として、たとえ Si が集積していたとしても、 Si_3N_4 の Si と見分けがつかなかったためと考えられる。なお、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-0.5\text{Sn}-1\text{Mg}$ 継手界面部分の Sn および Mg 分布については、時間および圧力の顕著な依存性は認められなかった^{3), 5)}。

Fig. 3 に #800 研磨した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}-0.5\text{Sn}-1\text{Mg}$ 継手を 873 K-4 MPa-7.2 ks 処理し、そのせん断試験後の Si_3N_4 およびアルミニウム合金側両破面の SEM 像および各種

Fig. 3 Scanning electron micrographs and characteristic X-ray images of both shear fracture surfaces of Si₃N₄/Al-0.5Sn-1Mg joint bonded at 873 K for 7.2 ks under the pressure of 4 MPa. Welded surfaces were polished with emery paper of #800.

Fig. 4 Scanning electron micrographs and characteristic X-ray images of both shear fracture surfaces of Si₃N₄/Al-0.5Sn-1Mg joint bonded under the same condition as shown in Fig. 3. Welded surfaces were polished with diamond powders of 9 μ m.

元素分布を示した。なお、この継手は、アルミニウム合金側で約0.5 mmの変形の後に破壊し、Si₃N₄側破面は光沢度5を示していた。

Si₃N₄側破面の結果より、Si₃N₄上の広い面積にアルミニウムが付着し、かつSEM像はそのアルミニウムのせん断応力方向（ほぼ下向き）への変形を示しており、良好な接合が達成されていることがわかる。SnおよびMgは、島状に存在するAl領域の周辺部に存在する傾向が認められる。しかし、Mgは低濃度ではあるがSnより広い面積に広がっている。アルミニウム側破面についても、SnとMgの分布は前述とほぼ同様の傾向を有

する。これらAl、SnおよびMgの相対的分布傾向は、拡散接合処理を施したジルコニア/Al-Sn-Mg継手と同様であり⁴⁾、本継手の接合過程も前者継手と同様⁴⁾と考えられる。また、Al側破面にSnおよびMgの濃縮箇所とは異なる箇所にSiの濃縮が認められ、その位置は、どちらかといえば大きなせん断変形を受けたアルミニウムの中にあり、かなりの割合でSEM像の黒い点と対応している。さらに、この点のEPMAによる定性分析において、NのK α 線を検知した。これらの結果から、これらのSiは、せん断変形により破壊された接合部のSi₃N₄の破片と断定できる。この接合部Si₃N₄の微小破壊

は、熱応力の影響によるものであろう。

Fig. 4 は、Fig. 3 と同じ継手接合面を $9\mu\text{m}$ ダイヤモンド粉研磨を行い、 $873\text{ K}-4\text{ MPa}-7.2\text{ ks}$ 処理を施し、せん断試験後の Si_3N_4 側およびアルミニウム合金側両破面の SEM 像および各種元素分布を示した。なお、この継手は約 1 mm のアルミニウム合金のせん断変形を伴って破壊し、 Si_3N_4 側破面は光沢度 5 を示していた。

破面の Si_3N_4 側にかなり Al が存在しており、SEM 像からその Al が、せん断方向（下向き）に変形を生じているのがわかり、高い接合強度を裏付けている。しかし、この破面に地の Si_3N_4 による Si の存在も認められることから、ほぼ接合界面で破壊したことがわかる。Si の X 線像に見られる暗部は、Al の付着領域に対応している。また、両破面の Al, Sn および Mg の相対的な分布傾向は、Fig. 3 と同様である。しかし、ここで Sn および Mg は Fig. 3 より均一に分布しており、このことは、ダイヤモンド研磨効果が表れたものと考えられる³⁾。この Sn および Mg の均一な分布は、熱応力の緩和および接合性に良好な効果をもたらすことが知られており³⁾、本実験における、ダイヤモンド研磨継手の良好な接合結果を裏付けるものである。なお、アルミニウム合金側の破面状に明るい Si の X 線像として観察される Si_3N_4 の破片量は、Fig. 3 の場合より少ない。これについても、ダイヤモンド研磨による熱応力の緩和効果が現れたものと考えられる。

なお、破面上の酸素の X 線像を調べた Fig. 3 および Fig. 4 のいずれにおいても、特に酸素の濃縮は認められなかった。さらに、 Si_3N_4 側およびアルミニウム合金側についてそれぞれの X 線回折を行い、未処理の粉末 Si_3N_4 の回折結果と対比して反応生成物の有無を調べた。この結果、反応生成物は特に認められなかった。

以上、 Si_3N_4 と Al-Sn 系合金の拡散接合において、大気中処理でも良好な接合結果が得られた。

4. 結 言

大気中における Si_3N_4 とアルミニウム合金の拡散接合に及ぼす Sn 添加および Sn と各種元素の複合添加効果、さらに表面粗さの影響について #800 研磨およびダイヤモンド研磨について調べた結果を得た。

- (1) Si_3N_4 と純アルミニウムは接合しなかった。
- (2) 接合性に及ぼす Sn 添加効果が認められた。
- (3) Sn と Mg の複合添加は良好な接合効果を示した。特に、その効果はダイヤモンド研磨でより顕著に現れ、 $873\text{ K}-4\text{ MPa}-7.2\text{ ks}$ の処理では、 Si_3N_4 側に Al が全面

に付着して破壊した。

- (4) 以上の結果から、 Si_3N_4 と Al-Sn-Mg 合金の大気中での接合の可能性が確認できた。

終わりに、EPMA の分析にご協力頂いた松村雅男技官に深く感謝します。また、本研究は池谷科学技術振興財団の助成のもとに行われたことをここに記し、深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 伊藤 勲, 乙黒靖男, 長谷川圭司, 山上哲也, 松岡秀範: 軽金属, **41** (1991), 245.
- 2) 伊藤 勲, 乙黒靖男, 長谷川圭司: 軽金属, **41** (1991), 590.
- 3) 伊藤 勲, 乙黒靖男, 土井多佳夫: 軽金属, **42** (1992), 459.
- 4) 伊藤 勲, 乙黒靖男, 土井多佳夫, 生田一雄: 軽金属, **43** (1993), 134.
- 5) 伊藤 勲, 乙黒靖男, 佐俣宏明: 軽金属, **42** (1992), 383.
- 6) 牧清二郎, 中村雅男: 軽金属, **41** (1991), 722.
- 7) 高木秀樹, 山本英夫, 前田龍太郎, 須賀唯知: 日本金属学会講演概要, (1992, 4 月), 307.
- 8) 諸住正太郎, 菊地迪夫, 浜口和彦: 日本金属学会講演概要, (1985, 4 月), 234.
- 9) 諸住正太郎, 浜口和彦, 岩崎昌昭, 菊地迪夫, 箕西靖秀: 日本金属学会誌, **54** (1990), 1392.
- 10) 奈賀正明, 岡本郁男, 久保雅男: 日本金属学会講演概要, (1986, 4 月), 131.
- 11) 奈賀正明, 岡本郁男, 久保雅男: 日本金属学会講演概要, (1986, 10 月), 429.
- 12) 寧 曉山, 菅沼克昭, 岡本 平, 小泉光恵: 日本金属学会講演概要, (1986, 10 月), 428.
- 13) 森田正哉, 菅沼克昭, 岡本 平: 日本金属学会講演概要 (1986, 10 月), 429.
- 14) 寧 曉山, 岡本 平, 宮本欽生, 松本弘司, 増井久: 日本金属学会講演概要 (1989, 4 月), 152.
- 15) 寧 曉山, 岡本 平, 是枝淳夫: 日本金属学会講演概要 (1990, 4 月), 451.
- 16) 菅沼克昭, 佐々木元, 藤田輝昭: 日本金属学会講演概要 (1991, 4 月), 207.
- 17) 山本 強, 高島敏行: 日本金属学会講演概要 (1992, 4 月), 308.
- 18) 菅沼克昭, 岡本 平, 小泉光恵, 島田昌彦: 日本金属学会講演概要 (1985, 4 月), 232.
- 19) 菅沼克昭, 岡本 平, 小泉光恵, 浦地一嘉, 小森啓至, 丹羽晴彦: 日本金属学会講演概要 (1986, 4 月), 124.
- 20) 横井和明, 山田敏宏, 河野顕臣, 岡本 平: 日本金属学会講演概要 (1987, 4 月), 278.
- 21) 西条謹二, 吉田一雄, 平松裕更: 日本金属学会講演概要 (1991, 4 月), 213.
- 22) 木ノ内宏明: 群馬大学機械工学科 平成 3 年度卒業研究.