新しいレーザブレージング法によるセラミックスと金属の異材接合

Dissimilar Joining of Ceramics and Metal by Novel Laser Brazing Process

永塚公彬*・瀬知啓久**・中田一博*

Kimiaki NAGATSUKA, Yoshihisa SECHI and Kazuhiro NAKATA

Key Words: Laser Brazing, Graphite, Ceramics, Ag-Cu-Ti Filler Metal, WC-Co Alloy

1. はじめに

セラミックスは金属に比べ低密度、低熱膨張係数であり、硬さ、耐熱性、耐食性および特殊な電磁気特性などを有しているが、破壊靱性が低く、難加工性であるという特徴を持っている。またセラミックスの製造方法としては焼結が一般的であるが、大型や複雑な形状の製品は焼結が難しく、一度焼結されると加工が難しく、大型になるほど体積効果で強度の信頼性が低下するなどの欠点を持っている^{1,2)}。一方で、金属材料は加工性に優れ、機械加工が容易であり、機械的性質や靱性に優れており、またセラミックスと比較して安価なものが多いことから幅広く用いられている^{3,4)}。そこでセラミックスの欠点を克服するために、金属と複合化させ、それぞれの特徴的な機能を十分に活かす適材適所な使い方が重要となる。セラミックスの具体的な応用分野としては、その硬さや耐摩耗性に優れた特徴を活かした工具や、熱膨張係数の低さや耐熱性から耐熱部材や、放熱用部材などがあげられる^{1,2,5-8)}。これらはいずれも、高価なセラミックスを適材適所に金属材料と異材接合することで、製品の性能を低下させずに安価で強度の信頼性を維持している。また、近年では電子デバイス分野において、集積回路の集積度が上がるなかで、セラミックスのパワーデバイスとしての利用が盛んに行われており、セラミックスと金属の異材接合の需要は益々高まるものと考えられる⁹⁾。

セラミックスと金属の接合法としては、一般にろう付が行われている。ろう付は種々の接合法の中でも、セラミックスと金属材料などの熔融溶接による接合が困難な異材接合に適している¹⁰⁻¹⁴⁾。ろう付にあたっては、セラミックスと熔融ろう材との濡れ性を改善するために、活性金属ろう材を用いるか、あるいは何らかの表面処理をセラミックスの前処理として行う必要がある。活性金属ろう材を用いる

方法では、表面処理工程無しに直接接合を行うことが可能となるものの、活性金属の酸化を抑制するために高真空中に排気可能な真空炉中で炉中ろう付が行われる。しかし、従来の炉中ろう付では、部材全体を長時間にわたって加熱・冷却する必要がある¹¹⁻¹⁴⁾。このため炉中ろう付では、被接合材の材質劣化が生じること、厚膜の界面反応層が形成されて接合強度が低下すること、ならびにセラミックスと金属の熱膨張係数の差に起因する大きな残留応力およびこれらに起因する割れの発生などの問題が顕著となる。

2. レーザを用いた新しいブレージング法

2.1 プロセスの特徴

レーザブレージングとは、熱源にレーザを用いるろう付方法であり、従来のろう付方法と同様に、ろう材をあらかじめろう付部に設置してレーザを照射する置きろう方式と、ろう材を連続的に供給しながらレーザを照射する差しろう方式がある。差しろう方式のレーザブレージングは、これまでに金属材料同士の異材接合の組み合わせとして耐熱合金のろう付やアルミニウムと鋼の異材接合などが検討されている¹⁵⁻¹⁷⁾。これに対し、セラミックスと金属の異材接合法としては、**Fig. 1**に示すような置きろう方式のレーザブレージング法が著者らによって新しく提案されており、本稿ではこの置きろう方式の新しいレーザブレージング法（以下、単にレーザブレージング法と表記する）を紹介する¹⁸⁻²⁴⁾。

本レーザブレージング法においては、被接合材である金属上にレーザを照射して、あらかじめ設置したろう材を金属からの熱伝導によって熔融させる。活性金属ろう材の酸化を抑制するために、雰囲気制御が可能な小型のチャンバー中で接合を行うが、従来の炉中ろう付に比べて、加熱が局部的で、かつ加熱および冷却が短時間でられること

* 大阪大学接合科学研究所 加工システム研究部門（〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1）

Research Division of Materials Processing System, Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

** 鹿児島県工業技術センター 生産技術部（〒899-5105 鹿児島県霧島市隼人町小田1445-1）

Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology (1445-1 Oda, Hayato-cho, Kirishima, Kagoshima, 899-5105 Japan)

Fig. 1 Schematic illustration of laser brazing.

Fig. 2 Schematic illustration of laser brazing apparatus.

などから、炉中ろう付に必要な高真空排気装置を必要とせず、低真空排気後に Ar フロー中で接合を行うことが可能である。こうしたことから、本レーザーブレイジング法の特徴としては、

- (1) 高真空排気が不要であること
- (2) 部分ろう付が可能であること
- (3) 加熱および冷却が短時間で行われ、ろう付能率が高いこと
- (4) 自動化が容易であること
- (5) 界面反応層の成長を抑制できること
- (6) セラミックス素材材質の劣化を抑制できること

などが挙げられる¹⁸⁻²⁴⁾。また、レーザーヘッド部または照射部分を載せたステージを用いることでレーザーの照射位置を容易に制御できることから、1 バッチで多種類の製品の接合を行うことも可能である。したがって、レーザーブレイジングをセラミックスと金属の異材接合に用いることにより、炉中ろう付よりも高品質で簡便かつ高速な接合を行うことが可能である。

しかし、セラミックス／ろう材の界面反応層の形成はセラミックスおよびろう材の構成原子の拡散および界面反応

Table 1 Laser brazing conditions.

Pulsed YAG average output	0.134kW
Pulsed YAG wave length	1064nm
CW LD output	0.02kW
CW LD wave length	808nm
Pulse frequency	100Hz
Scanning time	36s
Atmosphere	Ar flow (5L/min)

によって行われる。このため短時間の加熱および冷却によるレーザーブレイジングにおいては、ろう材中の活性金属元素の添加量がろう材とセラミックスの濡れ性、界面反応層の形成および接合強度に及ぼす影響は大きい。そこで活性金属である Ti の添加量を変化させたいくつかの試作ろう材を用いて、C のみからなる単純な黒鉛と、代表的なセラミックスとして炭化ケイ素およびサイアロンを対象として、基材超硬合金とのレーザーブレイジングによる異材接合を行った事例を紹介する。

2.2 プロセスの概要および装置

レーザーブレイジング装置の模式図を Fig. 2 に示す。試料はセラミックスと超硬合金を上下に配置し、その間の接合継手面にろう材を挟んだ状態で、真空チャンバー内に設置し、試料の上部を透明石英ガラス（厚さ 2 mm）で押さえた。この透明石英ガラスは、試料を固定する機能を兼ねており、レーザーはこれを透過して照射される。この状態でチャンバー内をロータリポンプを用いて排気し、純度 99.999 % の Ar ガスにより置換する作業を 5 回繰り返す、最終的に Ar ガス流量 5 L/min にてろう付した。レーザーブレイジングの条件を Table 1 に示す。レーザーにはパルス YAG レーザと半導体レーザーのハイブリッドレーザーを用い、これらを透明石英ガラスを通じて、超硬合金の上部に対し、85° の入射角度でセラミックスの周囲を 36 s 照射した。また、超硬合金板の裏側から接合界面直近 (0.2 mm) まで開けた穴に R 型熱電対を挿入して、レーザーブレイジング中の温度変化を測定した。

ろう材の化学組成を Table 2 に示す。ろう材には、共晶組成の Ag-Cu 合金に対し Ti を 0 から 2.8 mass% まで添加し、真空溶解炉にて溶製し圧延した 8 種類のろう材箔 (3 mm × 3 mm × 0.1 mm) を用いた。その寸法は加熱によって溶けたろう材が接合部からはみ出てフィレットを形成しないように決定した。なおろう材組織は、Ti 添加量が少ない場合は Ag および Cu の 2 相組織であり、Ti 添加量が 1.3 mass% 以上では Ag および Cu の 2 相組織に加えて塊状の粗大な Cu₃Ti が認められた。

Table 2 Chemical composition of filler metals.

No.	Ag	Cu	Ti
1	72.0	28.0	0
2	71.5	28.2	0.3
3	71.5	28.1	0.4
4	71.2	27.9	0.9
5	70.9	27.8	1.3
6	70.2	28.1	1.7
7	70.2	27.5	2.3
8	69.6	27.6	2.8

供試材には、セラミックスとして黒鉛 (IG-11 > 99.9 mass%C)、炭化ケイ素 (RE-SiC > 99 mass%SiC) およびサイアロン (SAN-2 > 90 mass% Si₃N₄) のブロック (5 mm × 5 mm × 3.5 mm)、ならびに基材金属としては ISO K10 相当の超硬合金 (WC-Co 合金) の板 (10 mm × 10 mm × 2 mm) を用いた。ろう付に先立ち、これらの供試材およびろう材はアセトンを用いて 10 分間超音波洗浄した後、乾燥させた。

3. 代表的な組み合わせ適用例

3.1 黒鉛と超硬合金の異材レーザブレイジング

3.1.1 レーザ加熱による温度変化および接合体の外観

Fig. 3 にレーザブレイジング中のろう付部近傍の超硬合金の温度変化の代表例を示す。超硬合金の温度はレーザ照射中 (36 s 間) に急激に上昇し、ろう材の融点 (約 1073 K) を超える 1115 K に到達した。レーザ照射終了後は、数秒でろう材の融点以下に冷却された。**Fig. 4** に黒鉛/超硬合金接合体の外観写真を示す。Ti 無添加のろう材を使用した場合には、超硬合金とろう材は接合されたものの、黒鉛とろう材は接合されなかった。一方、Ti 添加量 0.3 mass% 以上のろう材を使用した場合には接合体が形成された。黒鉛以外のセラミックス/超硬合金の組み合わせにおいても同様の結果であった。これは活性金属として添加した Ti が黒鉛やセラミックスと溶融ろう材の濡れ性を改善するとともに、接合界面において反応生成物である界面反応層を形成したためと考えられる。また、ろう付に起因する外観上の割れはいずれの接合体においても観察されなかった。

3.1.2 ろう付界面の組織および微細構造

Fig. 5 に Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8 mass% のろう材を用いた接合体断面における黒鉛とろう材界面の SEM 二次電子線像 (SEI)、および C、Ag、Cu および Ti の元素マッピングを示す。黒鉛とろう材の界面には、いずれの Ti 添加量においても界面反応層の形成が認められた。黒鉛母材からは C、ろう材部からは Ag および Cu がそれぞれの主要構成

Fig. 3 Typical temperature profile during laser brazing. **Fig. 4** Appearance of laser brazed joint of graphite/WC-Co alloy. **Fig. 5** Secondary electron images (SEI) and element distributions of laser brazed joint of graphite/0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti filler metal.

元素として強く検出された。活性金属として添加した Ti はろう材内部からは検出されず、界面に形成された界面反応層からのみ強く検出され、Ti 添加量 1.7 mass% 以上では、Ti 濃化部には Cu が共存していた。この Ti および Cu の濃化部のろう材側には、Cu をほとんど含まない Ag の粗粒域が認められた。Ti はろう付による加熱および冷却過程で界

Fig. 6 (a) TEM bright field image(BFI) and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2 in BFI.

Fig. 7 BFI and detected phases at the interface of WC-Co alloy/1.7 mass%Ti filler metal.

面に界面反応層を形成して濃化したと考えられる。これらの界面反応層の厚さは、ろう材中の Ti 添加量の増加とともに厚くなった。また、Ti 添加量 1.7 mass% 以上では Ti 濃化層が連続的に形成されているのに対して、0.4 mass% のろう材では Ti 濃化層が不連続であり、黒鉛とろう材との接合界面において Ti 濃化が認められない未接合部が存在した。このような Ti 濃化層の形成および未接合領域の存在については、黒鉛以外のセラミックス／超硬合金接合体の組み合わせにおいても同様の結果が得られた。

Fig. 6 に Ti 添加量 1.7 mass% のろう材を用いた場合の黒鉛とろう材の界面組織の TEM 明視野像 (BFI) および明視野像中の position 1 および position 2 における制限視野電子線回折の結果を示す。黒鉛とろう材の界面には黒鉛側から TiC、Cu₃Ti が界面反応層として形成された。ろう材中の Ti は、黒鉛の主成分である C と高い親和力を有することから、Ti はろう材と黒鉛の界面に拡散し、これらの元素と反応し

Fig. 8 Relation between Ti content and reaction layer (TiC) thickness, and BFI at the interface of graphite/0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti filler metal.

て薄い化合物層を形成したと考えられる。また、黒鉛と Ti の反応による TiC の生成については、1102 K において TiC の生成自由エネルギーは $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ の反応によって -170 kJ/mol と負の値を示すことが熱力学的に説明される²⁵⁾。

また、**Fig. 7** に Ti 添加量 1.7 mass% のろう材を用いた場合の超硬合金とろう材の界面組織の TEM 明視野像および制限視野電子線回折によって同定された界面反応層を示す。超硬合金とろう材の界面においては、ろう材中の Ti と超硬合金を構成する WC の C との反応による TiC、および黒鉛界面側と同様の Cu₃Ti 層から形成されており、超硬合金とろう材は主にこれらの界面反応層を介して接合されていた。

次に、黒鉛／ろう材界面反応層の形成相に及ぼす Ti 添加量の影響を **Fig. 8** に示す。Ti 添加量と界面反応層である TiC の厚さの関係を示したものであり、また界面反応層の明視野像も合わせて図中に示す。いずれの Ti 添加量でも界面反応層が認められ、Ti 添加量にかかわらず同種の Ti 系化合物であった。しかし、その形態および厚さには Ti 添加量による差異が認められた。すなわち、Ti 添加量 1.7 mass% 以上では、これらの界面反応層が連続的に形成されているが、すでに **Fig. 5** でも述べたように Ti 添加量 0.4 mass% では、反応層が形成されていない部分も存在した。そして Ti 添加量の増加に伴って、界面反応層として形成された TiC は厚くなる傾向を示した。

3.1.3 接合体のろう付継手強度特性

Fig. 9 に黒鉛と超硬合金を Ti 添加量の異なるろう材を用いて接合したろう付継手のせん断強度を示す。Ti 添加量 0.3 mass% では、接合は可能であったものの接合強度が低く、せん断試験を行うのが困難であった。Ti 添加量 0.4 から 1.7 mass% までの範囲においては、Ti 添加量の増加に伴ってせん断強度は増加し、1.7 mass% 以上では、約 14 MPa に飽和する傾向を示した。**Fig. 10** に黒鉛と超硬合金を Ti 添加量 0.4 および 1.7 mass% で接合した接合体のせん

Fig. 9 Effect of Ti content on shear strength of brazed joint of graphite/WC-Co alloy.

Fig. 10 SEI of fractured surface of brazed joints on graphite and WC-Co alloy sides using 0.4 and 1.7 mass%Ti.

断試験後の、黒鉛側および超硬合金側の破断面のSEM観察結果を示す。それぞれ黒鉛側と超硬合金側は紙面谷折のマッチング破断面である。いずれのTi添加量でも、図中破線で示すようにろう材は超硬合金上に存在し、黒鉛側には存在していなかった。また、ろう材が存在している領域に注目すると、黒色部は黒鉛が母材破断して付着している領域であり、Ti添加量1.7 mass%ではろう材全面に黒鉛が付着していることから破断形態としては黒鉛の母材破断であることが分かる。一方、Ti添加量0.4 mass%では黒鉛が付着していない領域が認められることから母材破断と界面破断が混合していた。ここで界面破断部は、界面反応層が形成されていない未接合領域であると考えられる。次に、Fig. 11に超硬合金上のろう材部に存在している黒鉛の付着面積率とせん断強度の関係を示す。せん断強度は、ろう材上への黒鉛の付着面積率（黒鉛母材破断率）に応じて増加する傾向を示した。データの変動幅が大きいのは、黒鉛母

Fig. 11 Relation between area fraction of the fractured surface of graphite on filler metal and shear strength.

Fig. 12 BFI and detected phases at the interface of (a) silicon carbide and (b) Sialon/1.7 mass%Ti filler metal.

材強度のばらつきと考えられる。これらの結果より、0.4から1.7 mass%においてTi添加量の増加にともなってせん断強度が向上する理由としては、Ti添加量の増加にともなって黒鉛とろう材の界面に界面反応層が連続的に形成され未接合領域が減少し、黒鉛母材破断率が上昇してせん断強度は上昇したと考えられる。また、Y. Zhu¹³⁾は、Ag-28 mass%Cu-1.8 mass%Ti系活性ろう材を用いて、ろう付温度1123から1223 K、ろう付時間5から60 minにて黒鉛と銅の炉中ろう接合体を作製し、接合体のせん断強度は8から17 MPaであり、いずれも黒鉛で母材破断が生じたと報告している。Y. Zhuらが用いたろう材と本研究における最もTi添加量が近いTi添加量1.7 mass%のろう材を用いた場合の、せん断強度は12から17 MPaであることから、レーザブレイジングによる短時間の加熱においても、炉中ろう付と同様のせん断強度が得られることが明らかとなった。

3.2 炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金の異材レーザブレイジング

3.2.1 接合界面の微細構造

Fig. 12にTi添加量1.7 mass%のろう材を用いた場合の炭化ケイ素およびサイアロンとろう材の界面のTEM明視

野像を示す。いずれも黒鉛の場合と同様に界面に界面反応層が認められ、炭化ケイ素の場合では炭化ケイ素側から、 TiC 、 Ti_5Si_3 および Cu_3Ti が、サイアロンの場合ではサイアロン側から TiN 、 Ti_5Si_3 および Cu_3Ti が形成された。これらの界面反応層の形成メカニズムとしては、黒鉛の場合と同様であると考えられる。また、これらの界面反応層の厚さは、ろう材中の Ti 添加量の増加にともなって厚くなった。本稿で使用した 90 mass% 以上が Si_3N_4 で構成されるサイアロンの接合体について、 TiN および Ti_5Si_3 層の厚さは、Ti 添加量が 1.7 mass% のろう材を用いてレーザーブレイジングによりろう付した場合は 200 nm 程度であった。一方、J.Zhang らによる Ag-26.88 mass%Cu-3.99 mass%Ti ろう材を用いた Si_3N_4 同士の炉中ろう付による場合では、 TiN および Ti_5Si_3 からなる界面反応層の厚さは約 4.7 μm と報告¹⁴⁾ されている。彼らが行った炉中ろう付では、0.33 K/s の加熱速度で 573 K まで加熱して 10 分保持後、0.17 K/s の加熱速度でろう付温度である 1173 K まで加熱して、その温度で 10 分保持した後、0.083 K/s の冷却速度で冷却するという熱履歴を接合試料に与えている。また、彼らの報告では Cu_3Ti 層や、脱 Cu 層は認められていない。すなわち、ろう付温度が高く、かつろう付時間が十分に長いため、熔融ろう材中の Ti はすべて TiN および Ti_5Si_3 として反応したものと考えられる。一方、レーザーブレイジングを用いた場合では、 TiN および Ti_5Si_3 層の厚さが炉中ろう付と比較して極めて薄い。この理由として Ti の添加量や最大到達温度が異なることも挙げられるが、主たる原因は加熱および冷却の時間がレーザーブレイジングでは炉中ろう付と比べて著しく短いため、ろう付時の接合界面での元素の拡散距離が短くなり、これらの層の成長が抑制されたと考えられる。すなわち、ろう付中にサイアロンと反応して TiN および Ti_5Si_3 とならなかった未反応の Ti は、ろう材中の Cu と反応して Cu_3Ti 化合物層を形成し、さらに Cu が Ti と反応した結果、界面近傍のろう材中で Cu の濃度が低下して、脱 Cu 層が形成されたと考えられる。

3.2.2 接合体のろう付継手強度特性

炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金を Ti 添加量の異なるろう材を用いて接合したろう付継手のせん断強度を黒鉛のデータと合わせて Fig. 13 に示す。いずれも Ti を 0.3 mass% 以上添加することでろう材を介して超硬合金との接合が可能となり、Ti 添加量が低いろう材では、Ti 添加量の増加にともなってせん断強度は増加した。そして炭化ケイ素では Ti 添加量 2.3 mass%、サイアロンでは Ti 添加量 1.7 mass% でせん断強度は最大となり、それ以上の Ti 添加量ではせん断強度は低下した。

Fig. 14 に炭化ケイ素を Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8 mass% のろう材を用いて接合した接合体におけるせん断試験後の超硬合金側の破断面の SEM-EDS 観察結果を示す。いずれの Ti 添加量でも、ろう材は超硬合金側の破断面上に

Fig. 13 Effect of Ti content on shear strength of brazed joint of graphite, silicon carbide and Sialon/WC-Co alloy.

Fig. 14 SEI and element distributions of Si and Ti of fractured surface of brazed joints on silicon carbide side using 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

存在していた。Ti 添加量 0.4 mass% でのろう材上には、ろう材成分である Ag、Cu および Ti が検出された領域と炭化ケイ素の成分である Si が検出された領域が認められた。これらはそれぞれ界面破断面と炭化ケイ素の母材破断面である。Ti 添加量 1.7 mass% では、ろう材上においても、ろう材の成分である Ag、Cu および Ti はほとんど検出されず、全面に Si が存在していた。これは接合体がほぼ炭化ケイ素母材破断であることを示している。これに対して、Ti 添加量 2.8 mass% では、ろう材上に、明確な Ti の存在領域が認められ、一部で界面破断を呈したことを示している。

Fig. 15 SEI and element distributions of Si and Ti of fractured surface of brazed joints on SiAlon side using 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

次に、Fig. 15 にサイアロンを Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8 mass% のろう材を用いて接合した接合体のせん断試験後の超硬合金側破断面の SEM-EDS 観察結果を示す。サイアロンの接合体においても、ろう材は超硬合金側の破断面に存在していた。Ti 添加量によらず、いずれのろう材でも、ろう材上から Ti が検出されたことから主としてサイアロンとろう材の界面反応層中で破断したことが示唆される。さらに、X 線回折試験の結果より、炭化ケイ素およびサイアロン側破断面からは Ti_5Si_3 、超硬合金側破断面から Ti_5Si_3 および Cu_3Ti がそれぞれ検出されていることから、界面破断部位は主として Ti_5Si_3 層であると考えられる。

Fig. 16 に Ti 添加量による界面組織および推定される破断経路の変化を模式図として示す。黒鉛、炭化ケイ素、サイアロンの接合体について、それぞれ Ti 添加量が (a) 少ないろう材 (Ti 添加量の増加にともなってせん断強度が向上)、(b) 適正なろう材 (せん断強度がもっとも高くなる)、および (c) 過剰なろう材 (Ti 添加量の増加にともなってせん断強度が低下) である。Ti 添加量が適正值以下では、それぞれのセラミックスとろう材の界面に未接合界面が存在することから、破断は未接合界面に沿って生じ、Ti 添加量の増加にともなって界面反応層が連続的に形成され、未接合領域が減少する結果、接合強度は向上する。界面反応層が形成されている領域については、炭化ケイ素接合体では前述の黒鉛の場合と同様に、炭化ケイ素母材破断となり Ti 添加量の増加にともなって母材破断率が増加して適正值 (Ti 添加量が 2.3 mass%) で最大となる。Ti 添加量がそれ以上の過剰な場合は母材破断率が低下して接合強度も低下する。そしてサイアロン接合体では、サイアロンの母材強度が高いことから、いずれの Ti 添加量においても主として界面破断を呈する。

炭化ケイ素およびサイアロン接合体において、Ti 添加量

Fig. 16 Schematic illustrations of interface structure of laser brazed joint of graphite, silicon carbide and SiAlon/WC-Co alloy, and estimated fracture pass for different levels of Ti content namely (a) lower, (b) proper and (c) higher contents.

が十分に多い場合に、Ti 添加量の増加とともにせん断強度が低下した理由は、界面反応層が厚膜化したことによると考えられる。界面反応層厚さが厚くなることで強度が低下する理由は、明確には解明されていないが、界面反応層として形成された TiC 、 TiN 、 Ti_5Si_3 などの脆い化合物層中の微小な割れやボイドなどの欠陥が生じる割合が高くなること^{26, 27)}や、それぞれの物質の熱膨張係数の差に起因する残留応力の増加^{11, 28, 29)}などが原因として考えられている。

黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン接合体でそれぞれ破断形態が異なった理由は次のように考えられる。すなわち、Ti 添加量が少ない場合は、いずれの供試材においても、Ti 添加量の増加にともなって、供試材の成分とろう材中の活性金属である Ti が反応することにより、界面反応層が接合界面において連続的に形成され、せん断強度は増加する。黒鉛およびサイアロンでは Ti 添加量 1.7 mass%、炭化ケイ素では 2.3 mass% でせん断強度は最大値を示した。また、炭化ケイ素およびサイアロンでは、それ以上の Ti 添加量では、せん断強度は逆に低下したのに対して、黒鉛では強度低下は生じなかった。Table 3 に参考値としてそれぞれの供試材と界面反応層を構成している化合物相の曲げ強度を示す。黒鉛の場合では、界面反応層に対して黒鉛の強度が著しく低いため、厚膜の界面反応層が形成されても黒鉛母材破断となるので、過剰な Ti 添加量においても接合強度の低下は生じない。炭化ケイ素の場合では、界面反応層である Ti_5Si_3 と炭化ケイ素の強度が近い値であり、 Ti_5Si_3 が厚膜化することで界面反応層 (Ti_5Si_3) の強度が低下した結果、

Table 3 Flexural strength of experimental materials used in this work and interfacial reaction compounds³⁰⁻³⁶⁾.

Material	Flexural strength /MPa
Graphite (IG-11)	39
Silicon carbide (RE-SiC)	100
Sialon (SAN-2)	980
TiC	1100
TiN	265
Ti ₅ Si ₃	94 - 255

Ti 添加量が過剰な場合は界面破断となって接合強度が低下する。そして、サイアロンの場合では、界面反応層である Ti₅Si₃ がサイアロン母材に対して強度が低いことから、いずれの Ti 添加量においても界面破断を呈すると考えられ、過剰な Ti 添加量においては炭化ケイ素の場合と同様に界面反応層 (Ti₅Si₃) の厚膜化によって接合強度が低下する。また、Cu₃Ti の強度は参考値が得られなかったが、全ての供試材の破断面において Cu₃Ti は超硬合金側のろう材上からのみ検出され、Cu₃Ti での破断が生じていないことから、比較的強度が高いと考えられる。

3.3 その他のセラミックス材料への展開

本稿では、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンについて、ろう材中の Ti 添加量が界面構造および接合継手強度に及ぼす影響を報告した。これらで得られた知見を元に、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素およびアルミナなどへの適用検討を行っている。ダイヤモンド／超硬合金は、Fig. 17 に示す通り、良好な外観の接合継手が得られ、Ti 添加量 1.7 mass% のろう材を用いた場合では、せん断試験においてダイヤモンド母材破断を呈し、接合強度として 115.9 MPa が得られた。また、アルミナでは 91.2 MPa の接合強度が得られている。

4. 今後の展開

本レーザーブレイジングの今後のさらなる展開として、レーザー照射中の接合体の加熱・冷却過程の温度変化や応力変化の有限要素法による熱伝導および応力解析を進めている。Fig. 18 に数値解析によって得られた応力分布図例を示す。接合部端部での応力集中現象や残留応力に起因する割れの発生を再現可能である。本稿で用いた供試材においては、炭化ケイ素では Fig.18 に示す応力集中箇所において割れが認められ、黒鉛およびサイアロンでは認められず、これらは熱膨張係数や破断強度などの材料物性によって整理が可能であった。今後は残留応力の低減に向けた継手設計、接合体の大型化、レーザー熱源の最適化などが求められている。

Fig. 17 Appearance of laser brazed joint of single crystal diamond/WC-Co alloy. **Fig. 18** Computed X axis residual stress distribution on X-Z cross section around filler metal of laser brazing specimen.

5. まとめ

新しいレーザーブレイジング法のセラミックスと超硬合金の異材接合への適用を行い、ろう材中の活性金属元素である Ti の添加量が接合強度および界面構造に及ぼす影響ならびにセラミックスの母材の種類による影響を検討した結果を紹介した。本稿が当該研究分野の一助となれば幸いである。

引用文献

- 1) 佐久間健太：“セラミックス材料学”、海文堂出版株式会社 (2004).
- 2) 小松和蔵、佐多俊之、守吉佑介、北澤宏一、植松敬三：“セラミックス材料科学入門 (基礎編、応用編)”、株式会社内田老鶴園新社 (1980).
- 3) 社団法人日本金属学会：“金属便覧”、丸善株式会社 (2000).
- 4) 村上陽太郎、亀井清、山根壽巳、長村光造：“金属材料学”、株式会社朝倉書店 (2004).
- 5) 田中俊一郎：セラミックス、**25-3** (1990) 200-204.
- 6) 馬場大三、澤田知昭：パナソニック電工技報、**59-1** (2011) 17-24.
- 7) Y. V. Naidich, V. S. Zhuravlev, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, V. P. Krasovskyy, A. A. Adamovskyy and N. Yu. Taranets, J. Euro. Ceram.

- Soc., **28** (2008) 717-728.
- 8) F. Moret and N. Eustathopoulos: *J. Physique* **4**, **3** (1993) 1043-1052.
- 9) 松波弘之：“半導体 SiC 技術と応用”、日刊工業新聞社 (2003) 第 8 章。
- 10) 柴柳敏哉：溶接学会誌、**79-7** (2010) 27-33.
- 11) G. M. Liu, G. S. Zou, A. P. Wu and D. K. Zhang: *Mater. Sci. Eng. A*, **415** (2006) 213-218.
- 12) H. K. Lee and J. Y. Lee: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 4133-4140.
- 13) Y. Zhu, Y. Wang and X. Zhao: *Trans. Chin. Weld. Inst.*, **32-6** (2011) 81-84.
- 14) J. Zhang, Y. M. He, Y. Sun and C. F. Liu: *Ceram. Inter.*, **36** (2010) 1397-1404.
- 15) 中田一博：溶接技術、**52-11** (2004) 126-130.
- 16) 才田一幸、西本和俊：溶接技術、**51-6** (2003) 92-98.
- 17) 才田一幸、西本和俊：溶接技術、**57-6** (2009) 56-66.
- 18) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura and K. Nakata: *Mater. Trans.*, **50-6** (2009) 1294-1299.
- 19) Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata: *Mater. Des.*, **31** (2010) 2071-2077.
- 20) Y. Sechi and K. Nakata: *Trans. of JWRI*, **39** (2010) 340-342.
- 21) Y. Sechi, K. Nagatsuka, K. Nakata: *J. Phys.: Conference Series*, **379-012048** (2012) 1-10.
- 22) K. Nagatsuka, Y. Sechi, Y. Miyamoto and K. Nakata: *Mater. Sci. Eng. B*, **177** (2012) 520-523.
- 23) K. Nagatsuka, Y. Sechi and K. Nakata: *J. Phys.: Conference Series*, **379-012047** (2012) 1-9.
- 24) 永塚公彬、吉田昇一郎、瀬知啓久、中田一博：接学会論文集、**31-1** (2013) 94-100.
- 25) J. F. Elliott and M. Gleiser, “*Thermochemistry for Steelmaking 1 Addison-253*”, Wesley (1960).
- 26) 中尾嘉邦、西本和俊、才田一幸、大石忠美：溶接学会論文集、**11-1** (1993) 142-148.
- 27) 中尾嘉邦、西本和俊、才田一幸、大石忠美：溶接学会論文集、**11-2** (1993) 294-300.
- 28) Y. M. He, J. Zhang, C. F. Liu and Y. Sun: *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010) 2819-2825.
- 29) Y. Liu, Z. R. Huang and X. J. Liu: *Ceram. Inter.*, **35** (2009) 3479-3484.
- 30) 黒鉛 (IG-11) 製品カタログ、http://www.toyotanso.co.jp/Products/Special_graphite_detail.html
- 31) 炭化ケイ素 (RE-SiC) 製品カタログ、http://www.ngk.co.jp/product/industrial/fireproof/carbide_data_01.html
- 32) サイアロン (SAN-2) 製品カタログ、<http://ebw.eng-book.com/pdfs/49ef1914f9a72667ac25edaffa36b949.pdf>
- 33) 井関考善：核融合研究、**62-3** (1989) 175-184.
- 34) 森山実、鎌田喜一郎、小林義一：日本セラミックス協会学術論文誌、**99-4** (1991) 286-291.
- 35) J. Li, D. Jiang and S. Tan: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** (2002) 551-558.
- 36) R. Mitra: *Metall. Mater. Trans. A*, **29A** (1998) 1629-1641.