窒化ケイ素の活性金属ろう付界面における侵食現象*

齊藤 修**, 鈴村 暁男***, 宮川 和幸****; 小川 宏隆*****

The Erosion Phenomena of Silicon Nitride at The Brazed Interface
by Active Metal Brazing Filler*

by Osamu SAITOH**, Akio SUZUMURA***, Wakou MIYAGAWA**** and Hirotaka OGAWA*****

To clarify the formation mechanism of the reaction layer, the behaviour of elements composing Si₃N₄ and brazing filler at the brazed interface was examined by SEM observation and EPMA analysis. The erosion depth of the brazed ceramic surface was also evaluated by surface roughness measurement, in order to examine the relation between the erosion depth and the brazing condition. The results of EPMA analysis suggested that Si₃N₄ was eroded with diffusion of Si and N to reaction layer. According to the erosion test using Ag-Cu-4 mass%Ti, the isothermal erosion depth of Si₃N₄ increased proportional to square root of brazing time in the temperature range of 1123 K to 1223 K. The temperature dependence of the rate constants fits an Arrhenius equation yielding activation energies of 127.5 kJ/mol.

Key Words: Si₃N₄, Brazed interface, Reaction layer, Erosion depth, Activation energy

1. 結 言

セラミックスの活性金属ろう付界面には、反応層が形成される。これらの反応層の性質は接合特性に大きな影響を及ぼすことが報告されているが^{1,2)}、その形成メカニズムは必ずしも明らかではない。Ag-Cu-Ti 系ろうによるルビーのろう付面は、ルビー構成元素の Al 及び O がろう材側に拡散することにより侵食を受ける^{3,4)}。これらの元素挙動は、反応層の成長やろう材中のチタンのセラミックス界面への偏析挙動に大きな影響を及ぼす。侵食現象を伴う接合界面挙動は、ルビー以外のセラミックスにおいても同様に起こるものと推察される。そこで本研究では、窒化物系セラミックスである Si₃N₄ を取り上げ、ろう付面の侵食現象に注目して Ag-Cu-Ti 系ろうとの接合界面挙動を検討した。

2. 実 験 方 法

実験には、HIP 法 (Ar 中1650℃, 150 MPa-1 hour) で焼結した Si₃N₄ (Si₃N₄-5 mass%Al₂O₃-5 mass%Y₂O₃-2

Table 1 Properties of the silicon nitride specimen used.

Bending Strength σ _{b4}	Knoop Hardness	Density	Young's Modulus
950(MPa)	14(GPa)	3.3(g/cm ³)	3.0(GPa)

mass%WC) を用いた。実験に用いた Si₃N₄ の材料特性を Table 1 に示す。接合面は#4000のダイヤモンド砥石で研磨した後、アセトン中で脱脂・洗浄して実験に用いた。ろう材は、厚さ100 μm, 4 mm 角の共晶銀ろう板 (72 mass%Ag-28 mass%Cu) に、厚さ 5 μm のチタン箔を積層する方法により、チタン量を 2~6 mass%の範囲で調整し、Ag-Cu-Ti 系ろうとして用いた。試験片の加熱には、抵抗加熱式の真空炉 (2×10⁻² Pa) を用い、所定の温度・時間に加熱保持し、試験片を作成した。

2.1 侵食深さの測定

チタン量を 2 及び 4 mass%に調整した Ag-Cu-Ti ろうを Si₃N₄ 板上にのせ、2×10⁻² Pa の真空炉中で1123 K, 1173 K, 及び1223 K の各温度で所定時間加熱保持し、ろう付試験片を作成した。加熱保持時間は各温度とも60 s ~4900 s の間で変え、侵食量と加熱時間の関係を求めた。ろう付面の侵食量を測定するため、Si₃N₄ にろう付したろう材を、加熱濃硝酸さらに沸酸に浸して溶出除去させたのち、表面粗さ計によりその表面形態を測定した。侵食領域は激しい凹凸を示したため、凹凸領域のほぼ中央部に直線を書いて平均化し、両端の侵食を受けていない Si₃N₄ 表面から

*原稿受付 平成11年 6 月 2 日 平成10年度秋季全国大会で発表
**正 員 山梨県工業技術センター Member, Yamanashi Industrial Technology Center
***正 員 東京工業大学 Member, Tokyo Institute of Technology, Faculty of Engineering
**** 山梨県工業技術センター Yamanashi Industrial Technology Center
*****正 員 名城大学 Member, Meijo University

Fig. 1 Experimental procedure and the measurement of erosion depth.

の深さを測定して侵食深さとした (Fig. 1)。

2.2 Si_3N_4 とろう材界面での反応層の解析

侵食現象に伴うセラミックス構成元素の挙動を明らかにするため、直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のタングステン線をスペーサーとして各種の条件で Si_3N_4 同士をろう付し、接合面に直角方向に切断してEPMA分析を行った。また、 Si_3N_4 板にAg-Cu-Ti系ろうをろう付した後、反応層が現れるまでろう材部分を研磨し、その表面からX線回折を行って反応生成物の解析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 Si_3N_4 の侵食深さと加熱時間の関係

Fig. 2は、チタン量4 mass%のろう材による Si_3N_4 ろう付面の侵食深さとろう付時間の関係を示したものである。各ろう付温度とも、ろう付時間 t が約1800 sまでは侵食深さ(X)は、式(1)に示すようにろう付時間の平方根に比例して増加する放物線則を示すが、さらにろう付時間が長時間になると、侵食速度は低下した。

$$X^2 = kt \quad \text{.....(1)}$$

k : 定数 t : 加熱保持時間 (s)

各温度の侵食直線の傾きより k を求め、 $\ln k$ を加熱温度の逆数 T^{-1} に対してプロットした結果をFig. 3に示す。 $\ln k$

Fig. 2 Relation between the depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-4 mass% Ti).

と T^{-1} の間には直線関係が認められることからアレニウスの関係式が適用でき、この温度域における侵食反応のみかけの活性化エネルギーは、 127.5 kJ/mol と求められる。この値は、ルビーの侵食実験で得られた活性化エネルギー 224.2 kJ/mol より低く、 Si_3N_4 の侵食反応速度の温度

依存性はルビーより低いことを示している。
Fig. 4は、2 mass%Ti ろう材による侵食深さと加熱保持時間の関係を示したものである。ろう付時間60 sでは、4 mass%Ti ろう材の場合とほぼ同じ侵食深さを示すが、そ

れより長時間側では 4 mass%Ti ろう材の場合より侵食量は少なく、ろう付時間に伴う侵食量の増加率も低い。しかし、ろう付時間60 sですでに 1 μm 近い侵食が起こっており、ろう付初期の侵食速度はかなり早いものと推察される。

Fig. 3 Arrhenius plot of ln k against the reciprocal of brazing temperature.

Fig. 4 Relation between the depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-2 mass%Ti).

Fig. 5 Elements distribution in the Ag-Cu-6 mass%Ti brazing filler brazed at 1173 K for 120 s.

これらの実験結果から、ろう材のチタン含有量は侵食反応の継続に影響し、チタン含有量の少ないろう材では短時間で侵食速度が低下するものと考えられる。

3.2 ろう付界面の元素挙動

Fig. 5 はチタン量 6 mass% のろう材を用いて、1173 K-120 s で Si_3N_4 同士をろう付し、その接合断面において Si_3N_4 及びろう材構成元素の分布を調べた結果である。チタンの分布に注目すると、ろう材中央部にかなりのチタンが存在するが、 Si_3N_4 界面にも厚さ $5\mu\text{m}$ 程度のチタン偏析層（反応層）の形成が認められる。反応層に対応して、 Si_3N_4 側から拡散したと思われる珪素とろう材構成元素である銅がわずかに認められる。また、ろう材中央部のチタンは銅と共存して分布しており、この領域の銅濃度は反応層領域より高濃度を示している。また、窒素は Si_3N_4 領域よりややろう材側まで分布しており、反応層領域の一部に拡散しているものと考えられる。

Fig. 6 は、同様のろう材及びろう付温度で、ろう付時間を 3600 s として Si_3N_4 同士をろう付した試験片の元素分布である。ろう材中のチタンはほとんど Si_3N_4 面に移動しており、その分反応層は厚く成長している。また、この反応層に対応して珪素及び窒素の分布が認められ、珪素及び窒素が Si_3N_4 側から反応層に拡散してくることで侵食が進

行するものと推察される。

同様の接合界面挙動が、ルビーと Ag-Cu-Ti ろう界面でも認められ、ルビーを構成する Al 及び O が反応層へ拡散する現象が報告されている⁴⁾。A.J. Moorhead らは、アルミナを構成する Al 及び O が Ti へ溶出するのに伴う自由エネルギー変化を計算し、1000℃における $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al} + \text{O}$ [Al, O は Ti に溶け込んだ Al, O を表す] の ΔG を -124 kcal/mol と報告している⁵⁾。 Si_3N_4 は Al_2O_3 より熱力学安定性が低く、しかも N の Ti への固溶限は大きいことから、反応層への同様の溶出現象が起こるものと考えられる。

Fig. 7 は、ろう付時間に伴う反応層の変化を調べた結果である。ろう付時間とともに反応層は成長してくるが、どのろう付時間においても、窒素及び珪素は反応層領域に対応して Ag-Cu 領域との境界部まで拡散している。また、反応層領域の窒素及び珪素濃度は、ろう付時間の経過とともにわずかに上昇しているのが認められる。ろう材中の活性金属がセラミックス界面に偏析する現象は広く認められているが、その原因は必ずしも明らかにされていない。

この点に関し、ルビーと Ag-Cu-Ti 系ろうの接合界面挙動が調べられ、チタンの偏析にはルビーを構成する Al および O がチタン偏析層中へ拡散し、偏析層とろう材の境界部が熔融ろうに対し、Al および O の供給源として作用することが影響すると報告されている^{3,4,6)}。 Si_3N_4 と Ag-Cu-

Fig. 6 Elements distribution in the Ag-Cu-6 mass%Ti brazing filler brazed at 1173 K for 3600 s.

Fig. 7 The change in the brazed interface with increasing brazing time.

Fig. 8 EPMA line analysis of the cross section for the brazed region (1373 K-1800 s, Ag-Cu-6 mass%Ti).

Ti 系ろうの接合界面でも、Si 及び N が反応層へ広く拡散しており、反応層と銀銅領域の境界部は銀銅領域側に対し、Si 及び N の供給源として作用するものと推察される。

Fig. 5 の結果から、ろう材中のチタンは主に銅と共存しているものと推察されるが、チタンは珪素及び窒素と強い親和性を有するため、反応層とろう材の境界部に優先的に

偏析し、銅の一部を排出して析出してくるものと推察される。ろう付時間が3600 sと更に長時間になると、セラミックスと反応層の間に窒素濃度の高い新たな層の形成が認められる。高窒素濃度層は、ろう付温度及びろう付時間が同一の場合、ろう材のチタン含有量が少ないほど、また、チタン含有量が同一の場合ろう付温度が高いほど短時間で出現する傾向を示した。この結果から、この層の出現には界面反応の経過、すなわち反応層中のSiおよびN濃度の上昇が影響しているものと推察される。Fig. 8は、ろう付の経過と共に形成される反応層の構成を調べるため、1373 K-1800 sと高温長時間で Si_3N_4 同士をろう付し、接合界面の元素分布を調べた結果である。高窒素濃度の反応層領域には、Si、Ag及びCu等はほとんど含有されておらず、主にTiとNで構成されている。

Fig. 9は、反応層のX線回折結果である。両試験片ともCu、Tiの他、 Ti_5Si_3 、 Cu_xTi_y 等の回折ピークが認められる。また、高窒素濃度層の出現するチタン含有量2 mass%ろう材の試験片では、TiNに対応した回折ピークが現れており、 Ti_5Si_3 に対応する回折ピークの上昇も認められる。

以上の結果から、ろう付初期にはCu、Ti、 Cu_xTi_y 、 Ti_5Si_3 等で構成される反応層が形成され、ろう付時間に伴う侵食現象の進行とともにTiN層が形成され、 Ti_5Si_3 の生

成量も増加してくるものと推察される。

3.3 反応層の成長メカニズム

本研究ではSEMを用いて反応層の解析を行っており、ろう付初期にはTiN層の形成は認められなかった。しかし、田中ら⁷⁾は透過電子顕微鏡を用いて接合界面を解析し、1123 K-60 sのろう付条件でTiN層の形成を確認している。しかし、ろう付初期からTiN層が形成された場合、 Si_3N_4 の侵食が進行するためにはSiおよびNがTiN層中を拡散する必要がある。奈賀ら⁸⁾は、TiN層中のNの拡散の活性化エネルギーを217.6 kJ/molと報告しており、中尾ら⁹⁾はSiの拡散の活性化エネルギーはさらに大きな値を採ると報告している。

一方、本研究で得られた侵食反応の活性化エネルギーは127.5 kJ/molとこれらの値よりかなり低い値である。Ti-N系状態図によると、1173 Kでは窒素はチタン中に約20 at%まで固溶する。このため、ろう付初期に Si_3N_4 界面に形成されるTiN相は安定には存在し難く、チタン濃度の高い反応層に拡散した窒素の多くは、チタンに固溶するものと考えられる。また、珪素のチタンへの固溶度は約3 at%と低いことから、 Ti_5Si_3 の形成はろう付初期から始まるものと推察される。このため、ろう付初期に形成される反応層

Fig. 9 X-ray diffraction profiles of the reaction layer formed at brazing interface.

Fig. 10 Schematic view of the interfacial reaction.

は、 Cu_xTi_y , Ti_5Si_3 , Cu と窒素を固溶したチタンで構成され、ろう付時間の経過とともに窒素濃度が上昇すると Si_3N_4 に接して TiN 層が成長してくるものと考えられる。ろう付条件により TiN 層の出現が異なるのは、反応層中の N 濃度の上昇速度が異なるためと考えられる。すなわち、チタン含有量の少ないろう材では、ろう材中のチタンが短時間で枯渇するため形成される反応層は薄くなる。このため侵食速度が同一の場合、反応層内の窒素濃度はチタン含有量の少ないろう材の方が短時間で上昇する。一方、チタン量が同一のろう材では、ほぼ同じ厚さの反応層が形成されるが、ろう付温度が高いほど侵食速度が早いいため、短時間で反応層内の N 濃度が上昇する。反応層内の N 濃度が上昇すると、 Si_3N_4 と反応層の間に TiN 層の形成が始まり、珪素及び窒素の反応層への拡散速度が低下し侵食速度の低下が起こるものと推察される。

以上のろう付界面挙動を要約して Fig. 10 に示す。チタンを含む熔融ろうに、 Si_3N_4 側から Si 及び N が溶出すると、熔融ろう中の Cu 及び Ti とともに Ti-Cu-Si-N 層として晶出する(①)。この凝固層に拡散した Si 及び N は、溶融している Ag-Cu-Ti 領域との境界部まで拡散し、Si 及び N の供給源として作用する。このため、Si 及び N と親和性の強い Ti がこの領域に偏析し(②)、反応層の成長と Si_3N_4 の侵食が並行して進行する(③④)。反応層に拡散した窒素は、ろう付初期にはチタンに固溶し、珪素は Ti_5Si_3 相を形成する。偏析によりろう材中央部のチタンが枯渇すると、反応層の成長は停止するが、珪素及び窒素の反応層への拡散は継続する。このため、反応層中の窒素濃度が上昇し、 Si_3N_4 と反応層の間に TiN 層の形成が始まり、侵食速

度が低下するものと推察される。

4. 結 言

ろう付面の侵食現象に注目して Si_3N_4 と Ag-Cu-Ti 系ろうとの接合界面挙動を検討した。以下に得られた結果を要約する。

(1) Si_3N_4 の活性金属ろう付面は、珪素及び窒素が反応層へ拡散することにより侵食を受ける。

(2) Ag-Cu-4 mass%Ti ろう材による Si_3N_4 ろう付面の侵食量は、ろう付時間の平方根に比例する放物線則に従い、侵食反応の活性化エネルギーは 127.5 kJ/mol である。

(3) ろう材のチタン含有量は侵食現象の継続に影響し、チタン量の少ないろう材は短時間でチタンが枯渇し侵食速度が低下する。

(4) Si_3N_4 のろう付界面には、Cu, Ti, Cu_xTi_y , Ti_5Si_3 等で構成される反応層が形成され、ろう付時間の経過とともに反応層と Si_3N_4 の間に TiN 層が成長する。

(5) TiN 層の成長には、反応層中の窒素濃度の上昇が影響するものと推察される。

謝 辞

終わりに臨み、本実験遂行にご協力いただいた東京工業大学の橋本正孝、松崎将健両氏に心から感謝します。

参 考 文 献

- 1) 王, 沖: ろう接による窒化ケイ素セラミックス/活性金属 Ti の接合界面の変化挙動, 表面技術, 46-3 (1995) 260-264.
- 2) 岡村ら: 活性金属ろうによる炭化ケイ素セラミックスの接合(第 1 報), 溶接学会論文集, 9-4 (1991) 272-279.
- 3) 齊藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究(第 1 報), 溶接学会論文集, 14-3 (1996) 563-569.
- 4) 齊藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究(第 2 報), 溶接学会論文集, 14-4 (1996) 717-722.
- 5) A.J. MOORHEAD: The role of interfacial reaction on the mechanical properties, Plenum Press, New York. (1988) p. 945-958.
- 6) 齊藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究(第 3 報), 溶接学会論文集, 17-1 (1999) 41-49.
- 7) 田中ら: 田中国体融合プロジェクト研究論文集, 科学技術振興事業団 (1998) 39-44.
- 8) 奈賀, 田中, 岡本: 溶接学会論文集, 4-3 (1986) 113-119.
- 9) 中尾, 西本, 才田: 金属・セラミックス接合研究会, 日本金属学会 (1989. 2. 2) 1-6.