Cu-Co-Cr-Ni-W 系インサート金属を用いた Si_3N_4 と高融点金属の接合機構*

耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究 (第2報)

中尾嘉邦**, 西本和俊**, 才田一幸**, 堅田寛治***

The Role of Elements in an Insert Metal for Bonding of Si_3N_4 to Refractory Metals using Cu-Co-Cr-Ni-W Alloy as an Insert Metal*

Study on Bonding of Heat-Resisting Fine Ceramics (Report 2)

by Yoshikuni Nakao**, Kazutoshi Nishimoto**, Kazuyoshi Saida** and Kanji Katada***

The roles of elements in the insert metal of 80% copper-20% Haynes No. 188 for bonding of Si_3N_4 to tungsten and molybdenum have been investigated. EDX analysis of the interlayer of joints revealed that chromium was concentrated in the region adjacent to Si_3N_4 and copper was concentrated in the center region of the insert layer.

CrSi_2 , Cr_2N and CrN were found in the region adjacent to Si_3N_4 . As the results of bonding of Si_3N_4 to tungsten using insert metals of copper base ternary and binary alloys containing iron, nickel, chromium or cobalt, good strength of joints were obtained only when chromium was contained in the insert metal. These results suggest that chromium is the main element to contribute to bonding of the insert metal to Si_3N_4 by forming chromium silicide or nitride at the interface and copper which enriched in the center region had the function to relieve the thermal stress by forming buffer layer in the insert layer.

Key Words: Ceramics, Silicon nitride, Refractory metals, Insert metal, Bonding mechanism

1. 緒 言

前報¹⁾において液相インサート金属(以下インサート金属と記す)として Cu と Haynes No. 188 を組み合わせた合金を用い、 Si_3N_4 と高融点金属の接合を行った。その結果、Cu と Haynes No. 188 を重量比で 4 : 1 の割合で混合したインサート金属を用いることにより良好な接合継手が得られた。さらに、これらの接合強さは W との接合においては常温で平均で約 80 MPa であり、高温における接合強さも 873 K までは常温以上の接合強さを有することを示した。

本報では、 Si_3N_4 と高融点金属の接合継手の中で、主に W および Mo との接合継手を対象として接合界面近傍を分析し、その接合機構に関して検討を行なった。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

供試した Si_3N_4 および高融点金属は前報¹⁾と同一のものである。これらの材料の諸性質を Table 1 および 2 に

Table 1 Physical properties of Si_3N_4

Tensile strength (MPa)	Bending strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Coefficient of thermal expansion ($10^{-6}/\text{K}$ at 313-1073 K)
400	500	300	0.27	3.7×10^{-6}

Table 2 Physical properties of refractory metals used

Material	Coefficient of thermal expansion ($10^{-6}/\text{K}$ at 293 K)	Young's modulus (GPa at 293 K)	Poisson's ratio
W	4.6	412	0.29
Mo	4.9	323	0.38

*原稿受付 昭和61年6月5日 昭和60年度春季全国大会で発表

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

***正 員 (株)小松製作所 Member, Komatsu Co., Ltd.

Table 3 Nominal compositions of insert metal in bonding (mass%)

Cu	Co	Ni	Cr	W	Fe
80.0	7.73	4.47	4.40	2.28	0.34

示す。本検討においては、高融点金属の中で主に W および Mo を用いた。インサート金属は、Cu と Haynes No. 188 を重量比で 4 : 1 に混合した合金でその主要組成を Table 3 に示す。

2.2 実験方法

Si_3N_4 と高融点金属の接合方法および接合強さの測定方法は前報¹⁾で述べた方法によった。接合継手部の観察および元素分析には SEM および EDX を用いた。観察にあたり、試料表面のチャージアップを防止するため観察面に炭素を蒸着した。接合層内の生成相を同定するため、 Si_3N_4 側から接合界面に平行な面をエメリ紙を用いて研磨し、研磨幅を計測しながら順次各面について X 線ディフракトメータを用いて X 線回折を行った。用いた特性 X 線は $\text{Cr K}\alpha$ である。

3. 接合界面近傍の組織および元素分布

Si_3N_4 と W および Mo を 1573 K $\times$ 1.8 ks の条件で接合した継手の接合部断面について調査を行った。

3.1 組織

Fig. 1 は Si_3N_4 と W の接合界面近傍の微視的な組織を示したものである。インサート金属と Si_3N_4 の界面は凹凸の多い入り込んだ形状を呈している。接合部は組織の様相から図に示すように領域 I~V の 5 つの領域に分けることができる。すなわち、領域 I は W を接した幅の狭い領域である。領域 II は島状の第二相がマトリックスに混在している領域である。領域 III は第二相の存在がほとんど認められない領域である。領域 IV は幅が狭くやや

Fig. 1 Microphotograph near the bonding interface of Si_3N_4 -W joint

Fig. 2 Microphotograph near the bonding interface of Si_3N_4 -Mo joint

白っぽくみえる領域である。領域 V は Si_3N_4 と接した比較的幅の狭い領域である。

一方、 Si_3N_4 と Mo の接合界面近傍の組織を Fig. 2 に示す。接合界面近傍の組織は Si_3N_4 と W の接合の場合とはほぼ同様な様相を示しており、接合部も図に示すように 5 つの領域に分けられる。これらの領域を W の場合と同様領域 I~V と呼ぶことにする。領域 I, II および IV に存在している第二相はかなり粗大となっている。また、領域 V は幅が狭くなりやや不明瞭となっているなど W の場合との多少の相異点があるものの全般的にはよく類似した様相を示していることがわかる。

3.2 元素分布

Si_3N_4 と W の接合界面近傍の元素分布を EDX により調査した。その結果を Fig. 3 に示す。図(a)に示す Si の濃度が W 側で高くなっているのは Si の $K\alpha$ のピークと W の $M\alpha$ のピークが分離できないためで、実際には、W 側に Si は拡散していないものと考えられる。図(b)の Cr は領域 I, II および IV において若干検出されるが、全体的に見れば領域 V 近傍にのみ富化領域が存在している。図(c)の Co は領域 I, II および IV においてピークが

Fig. 3 Distribution of elements analysed by EDX, perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint

Fig. 4 Distribution of elements analysed by EDX, perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -Mo joint

検出されるが、他の領域ではほとんど検出されない。図(d)の Cu は領域Ⅱ、ⅢおよびⅣに存在し、特に領域Ⅲではかなり富化している。図(e)の Ni については他の元素のような明瞭な偏析傾向は見られないが領域Ⅱ、ⅢおよびⅣに分析しているようである。また、図(f)の W は接合層内部では Co と類似の分布状態を示している。これらの元素のうち、特に注目されるのは Cr, Cu, Co および W の分布である。すなわち、Cr および Cu はそれぞれ Si_3N_4 界面近傍およびインサート層中央部に富化している。また、Co および W は介在物のある場所でピークが見られる。

Fig. 4 は Si_3N_4 と Mo の接合界面近傍について同様に元素分布を実測した結果である。図(a)~(e)の Si, Cr, Co, Cu および Ni の分布については W との接合の場合とほぼ類似であった。図(f)の W は領域ⅡおよびⅣで富化しているのが認められる。被接合金属である Mo は図(g)のようにインサート金属中にも存在しており、その分布状況は W と同様な傾向を示していることがわかる。

以上のように、 Si_3N_4 と W および Mo の接合部近傍の組織および元素分布は両者においてほとんど類似な状況を示している。このことは、 Si_3N_4 とこれらの金属の接合機構にかなりの共通点があることを示唆しているものと考えることができる。そこで以下においては、主に Si_3N_4 と W の接合継手を対象として接合機構の検討を行った。

4. 接合機構に関する検討

4.1 接合界面近傍の硬さ分布

Fig. 5 は Si_3N_4 と W の接合界面近傍のヌープ硬さ分布を示したものである。図中には、 Si_3N_4 , W およびインサート金属母合金の硬さも併記した。領域Ⅰは W 母材とほぼ同じ硬さであり、領域ⅡおよびⅢはそれに比べてかなり軟化しているが第二相の存在する領域Ⅱの方が領域Ⅲより若干硬化しており、最も軟化領域Ⅲにおいても Haynes No. 188 合金と同等の硬さを示す。また、領域Ⅴになると急激に硬化する傾向が認められた。一方、接合層内部では特に領域Ⅲの硬さが低いことが注目される。これは

Fig. 5 Knoop hardness distribution of the bonding surface perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint

前述の元素分布の測定結果からもわかるごとく、この領域が Cu の固溶体であるためと考えられる。

4.2 接合に対する各主要元素の寄与

接合界面の元素分布の調査より特徴的な挙動を示す元素として Cr, Cu および Co が挙げられる。そこで、これらの3元素のうち接合に主に寄与している元素を調べるために、組成を変化させた Co-Cr-Cu 3 元合金をインサート金属として用い Si_3N_4 と W を接合した。その接合強さに及ぼす組成の影響をまとめた結果が Fig. 6 である。接合強さが 50 MPa 以上の比較的良好な接合が得られる組成領域は図中の破線の領域である。この領域は Cu が 84 mass % 以上で Cr が 2~8 mass %, Co が 0~10 mass % 含有した組成となっている。

Fig. 6 Shear strength of Si_3N_4 -W joint bonded using Co-Cr-Cu ternary alloys as the insert metal

Table 4 Shear strength of Si_3N_4 -W joint using binary and ternary alloys as the insert metal

Insert metal		Bonding conditions		Shear strength (MPa)
		Temperature (K)	Time (ks)	
Ternary alloy	Cu+12Fe+72Ni	1573	1.8	2.5
	Cu+12Fe+32Cr	1573	1.8	113
Binary alloy	Cu+20%Cr	1573	1.8	45
	Cu+7%Cr	1573	1.8	87
	Cu+20%Co	1573	1.8	0

次に、Co と Cr のいずれが接合に大きく関与しているかを調査するため Table 4 に示すような 3 元および 2 元合金を用いて同様に接合した。その接合強さを表中にあわせて示す。Cr が添加されていないインサート金属の場合接合強さが極めて低く、Cr が接合に大きく関与していることがわかる。また、Cu を 90 mass % 以上含有する Cu-Cr 2 元合金をインサート金属に用いても Si_3N_4 の接合が可能であることから、前報¹⁾において示した Cu のボイド発生防止効果を考慮すると、インサート金属成分のうち Cu と Cr が接合に重要な役割を有していると判断される。

一方、Cu-Cr あるいは Co-Cr-Cu 系のインサート金属を用いた場合の接合強さは、前述の Cu と Haynes No. 188 合金をインサート金属として接合した場合のそれ (約 80 MPa) に比べて概して低い値となっている。Fig. 7(a) は Co-Cr-Cu 3 元合金を用いた場合の接合界

Fig. 7 Example of microphotograph and distribution of tungsten perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint bonded using Co-Cr-Cu ternary alloys as the insert metal

(a) Microphotograph near the bonding interface

(b) Distribution of tungsten

面近傍の組織を示したものである。 Si_3N_4 の界面は Fig. 1 と同様に凹凸の多い形状を呈しており反応性は良好であることがわかる。しかし、インサート層内には Fig. 1 と異なり第二相らしきものが認められず、Wの分布状況を調査したところ図(b)に示すようにインサート金属中ではほとんどその存在も認められなかった。すなわち、両者のインサート金属を用いた場合の接合強さの差はWを含む第二相が存在するか否かに起因するものであることが推察される。その理由に関しては不明であるが、Cuと Haynes No. 188 合金をインサート金属として用いた場合、Wも接合強さ向上には有効に寄与する元素であるといえる。

4.3 接合界面近傍の反応生成物

X線回折法により Si_3N_4 とWの接合界面近傍の反応生成物を同定し、その分布状態について調査した。領域 I ~ V に相当する面を分析した結果同定された物質の接合部での分布状態を Fig. 8 に示す。各生成物の回折ピークに対して最大の回折ピークを選択し、各チャートごとにこれらの積分強度を求め、これらの積分強度について生成物ごとにその最大のピークとの比を算出した。縦軸はその比を示したものである。領域 I においては CoWSi および W が同定された。ところで、CoWSi と同定さ

Fig. 8 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint

れた相内では EDX による分析の結果による Cr を含んでおり、第二相は Co, W, Cr を含む珪化物となっているものと考えられる。領域 II においては、Cu および CoWSi が同定された。しかし、EDX の結果では Cu の他に Co, Ni など他の元素も検出されていることを考えると、この領域では Cu の一次固溶体が存在していると考えられる。領域 III では Cu の一次固溶体のみが観察された。領域 IV は領域 II と同様で CoWSi と Cu の一次固溶体が認められた。領域 V では Cr, Cr_2N , CrN が同定され、この領域の中でも Si_3N_4 との界面部に近い側ではこれらのほかに CrSi_2 の存在が確認された。以上のインサート層内の生成物に対する検討結果から Si_3N_4 とインサート金属との界面近傍では、CrN, Cr_2N および CrSi_2 が検出され、これらの物質がインサート金属と Si_3N_4 の接合に重要な役割を果していることが推察される。

4.4 接合機構の考察

Si_3N_4 と金属の接合が主に Cr によるものであると考えられることより、 Si_3N_4 と Cr の反応について熱力学的に検討した。前述のごとく、接合界面層では Cr_2N , CrN および CrSi_2 が検出されている。 Si_3N_4 と Cr が反応して、 CrSi_2 と CrN および Cr_2N が形成される反応式は以下のように表わすことができる。

なお、() 中の s は固相状態、l-sol は液体 Cu 中に混合した液相状態であることを示す。Cu に固溶している Cr が液相状態で Si_3N_4 と(1)および(2)式で示す反応を行なうときの自由エネルギー変化 (ΔG) を求めた。計算においては、Kaufman²⁾ および Kubaschewski ら³⁾の熱力学データを用いた。その結果を温度により整理したものが Fig. 9 である。ここで、(1)および(2)式の自由エネルギー変化を ΔG_A および ΔG_B とした。図にみるように(1)および(2)式の反応の ΔG は温度の上昇に伴ない上昇して

Fig. 9 Free energy-temperature diagram as for following reactions;

Fig. 10 Phase diagram of Cu-Cr binary system

Fig. 11 Phase diagram of Co-Cu binary system

いる。本研究の接合温度である 1573 K においては、(1) 式の反応のみが ΔG が負となっていることがわかる。すなわち、この温度においては Cu 中の Cr が Si_3N_4 と反応して Cr_2N と CrSi_2 を生成することが可能である。しかし、(2) 式の反応の自由エネルギー変化は正の値であり、界面においては平衡論的にはこの反応は起こり得ないことを示している。しかしながら、実際 CrN が接合界面に形成されているのは(2)式で示す反応以外の固相反応などによって生成されたものではないかと推論される。その原因のひとつと考えられる元素の分布状態、偏析について次に考察を行なう。

Fig. 10 および Fig. 11 にインサート金属の主要構成元素である Cu-Cr および Cu-Co 2 元系状態図⁹⁾を示す。接合層内部の元素分布および生成相は次のように形成されるものと推察される。インサート金属が完全に溶融したとき、均一な液相から Si_3N_4 と反応性の強い Cr が Si_3N_4 界面近傍に濃化する。それと同時に界面部では Si_3N_4 と Cr が反応し、 CrSi_2 および Cr_2N などの Cr 系の化合物が形成されるものと考えられる。また、一部遊離した Si および N が液相中に拡散する。この状態から冷却すると凝固は Si_3N_4 および W 側界面からインサート層内部へ向って進行すると思われる。Fig. 10 によると、液相中から融点の高い純 Cr に近い組成の Cr の一次固溶体が共晶反応により、Cr が濃化していた Si_3N_4 界面近傍に晶出することが予想される。これに伴い、この Cr の層内に Si_3N_4 との反応により生成した CrSi_2 および Cr_2N が混在する。また、 Si_3N_4 から遊離した N は Cr との結合力が強く拡散も速いことからこの層の中のかなりの Cr_2N もしくは CrN は固相反応により析出する可能性が考えられる。一方、この状態での残留融液は Co, W, Si などの元素を含んだ Cu 融液であると考えられる。そこで、次に凝固するのは比較的高熔点の W および Co を主成分とする珪化物である。その結果、Fig. 11 からも予想されるように最終的に残留している融液は、ほとんど Cu のみよりなる Cu の一次固溶体となっている。この融液が最終凝固相となり凝固が完了すると考えられる。

以上のように、インサート金属と Si_3N_4 の界面層でみられる生成物は液相状態で生成されるものおよび固相反応によって形成されるものの 2 つの可能性が考えられる。したがって、CrN の生成原因としては前述の(2)式のような反応でなく、Cr 中から固相反応によって析出

したものと考えられる。

Si_3N_4 とインサート金属の接合に重要な役割を果たす生成物は、両者の界面部に生成する物質であると考えられる。前述の考察から、この界面部ではインサート層が液相状態の場合に形成される可能性のある Cr_2N および CrSi_2 がその大部分を占めていることが想像される。したがって、インサート金属と Si_3N_4 はこれらの生成物を介して接合していることが推察される。しかしながら、これらの生成物 Si_3N_4 の原子レベルでの結合状態に関する詳細は不明で今後の検討課題となると考えられる。

一方、前報¹⁾で示したように Si_3N_4 と高熔点金属の接合において同一の条件で接合した場合でも被接合金属の種類によって接合強さは異なる結果が得られた。これらの接合部の様相はほとんど類似しており、接合欠陥であるボイドの発生も認められないことから、接合強さの差の要因のひとつとして被接合金属の種類による熱応力の差が考えられる。接合継手に生じる熱応力状態については次報にその詳細を述べるが、接合強さの差は接合継手に生じる残留応力状態の差によるものであることが判明している。また、インサート金属成分中の Cu は接合界面の硬さ分布からわかるようにインサート層中央部に軟かい層を形成する。この層は接合過程に発生する熱応力を塑性変形により緩和し、残留応力を低減させる効果があることを接合継手部に発生する熱応力に関する熱弾塑性解析の結果より明らかにしている。このように、インサート金属中の Cu は前報¹⁾で述べたごとくインサート金属の融点を下げ、反応性および流動性を向上させ接合欠陥であるボイドの発生防止に寄与する効果に加えて、接合層内に接合過程の凝固時に軟層の応力緩和層を形成することにより接合強さの向上に寄与しているものといえる。

5. 実験結果の要約

本報では、Cu と Haynes No. 188 を組み合わせたインサート金属を用いた Si_3N_4 と高熔点金属の接合機構について検討した。以下に得られた結果を要約する。

(1) Si_3N_4 と W および Mo の接合界面近傍の組織を観察した結果、接合部の組織は両者とも類似しており接合部は次の 5 つの領域から構成されていることが明らかとなった。すなわち、W あるいは Mo に接した幅の狭い直線的な領域 I、第二相がマトリックスに混在している領域 II、第二相がほとんど認められない領域 III、第二相が多量に存在する幅が狭い領域 IV および Si_3N_4 と接した比較的幅の狭い領域 V である。

(2) Si_3N_4 と W の接合の場合について、これらの領域を EDX により元素分析した。その結果、Cr は主に領域 V に富化し Co は領域 I、II および IV においてピークが認められた。Cu は領域 II、III および IV に存在し特に領域 III ではかなり濃化していた。Ni ははっきりした傾向は見られないが、領域 II、III および IV で存在しており、W は母材側を除き Co と類似の分布状態を示していた。一方、 Si_3N_4 と Mo の接合の場合については、ほとんど W の場合と類似の元素分布の状態を示しているが、W の分布状態がより明確となり領域 II および IV で富化していた。また、Mo はインサート金属中にも存在しておりその分布状況は W と同様な傾向を示していた。

(3) Si_3N_4 と W の接合界面近傍の硬さ分布は領域 II および III の硬さが低く、特に領域 III は最も軟かい層とな

ていた。一方、領域ⅠおよびⅤはこれらに比べるとかなり硬化しており、領域Ⅴにおいては急激に硬化している傾向が認められた。

(4) Cu の他に Fe, Cr, Co あるいは Ni を含む 2 元および 3 元合金をインサート金属に用いて Si_3N_4 と W を接合した結果、Cr が含有していないインサート金属の場合接合強さがきわめて低い値となることから、接合に重要な役割を果たしているのは Cu および Cr であることが明らかとなった。しかし、Cu-Cr あるいは Co-Cr-Cu 系のインサート金属を用いた場合でも接合強さが Cu と Haynes No. 188 合金の場合に比べ低い値となっていることから、W も接合強さ向上に有効に寄与する元素であるといえる。

(5) Si_3N_4 と W の接合界面近傍の反応生成物について X 線回折を行なった結果、それぞれの領域は以下のようになっていることが明らかとなった。すなわち、W 中に CoWSi が存在する領域Ⅰ、Cu の一次固溶体中に W と Co を主成分とする珪化物が混在する領域Ⅱ、Cu の一次固溶体のみの領域Ⅲ、領域Ⅱとほぼ同様の領域Ⅳおよび Cr の一次固溶体中に CrSi_2 , CrN および Cr_2N が

生成している領域Ⅴである。

(6) Si_3N_4 と金属の界面において CrSi_2 および Cr_2N の形成が認められたことおよび熱力学的な考察から、これらの物質が液相状態のインサート金属と Si_3N_4 が反応して生成される可能性があり界面ではこれらの生成物を介した接合が行なわれていると推論された。一方、Cu はインサート層中央部に存在し接合時に発生する熱応力を緩和し、接合強さの向上に寄与している可能性があることが推察された。

謝 辞

本研究の遂行にあたりご尽力いただいた中村壽志工学士に対しまして厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 中尾、西本、才田、堅田：耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究（第1報）、本誌投稿中
- 2) L. Kaufman: Coupled Phase Diagrams and Thermochemical Data for Transition Metal Binary Systems III, CALPHAD Vol. 2, No. (1978), 117-146
- 3) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition (1979), Pergamon Press.
- 4) Metals Handbook, Vol. 8, ASM (1973)

ステンレス鋼の抵抗圧接法における接合条件と接合部品質の関連*

—インサート材を用いた抵抗圧接法の研究（第2報）—

梶原良一**, 志田朝彦**, 舟本孝雄**, 小倉 慧**, 小園裕三**

Relation between Joint Properties and Welding Conditions in Resistance Pressure Welding of SUS304 Stainless Steel*

—Investigation of Resistance Pressure Welding Method Using Insert Material (Report 2)—

by Ryoichi Kajiwara**, Tomohiko Shida**, Takao Funamoto**, Satoshi Kokura** and Yuzo Kozono**

Resistance pressure welding of SUS304 stainless steel using insert material of Ni-base BNi-2 brazing alloy powder was studied. The effect of the welding conditions upon mechanical and metallurgical properties of the joint was investigated.

The results are summarized as followed:

- (1) The tensile strength of the joint is higher than 600 MPa (equal to that of the base metal), and the shrinkage of weldment for 10 mm is less than 0.1 mm. These properties are obtained by using the following conditions: weld current 157 A/mm², weld time 0.2 sec and pressure 49 MPa.
- (2) Temperatures at the joint surface and at a distance of 1 mm from the joint interface are different by more than 300°C on the welding conditions of weld current 254 A/mm², weld time 0.04 sec and pressure 49 MPa.
- (3) In the case of the same deformation, metallurgically better welding results are obtained by using the welding conditions of higher weld current and shorter weld time. For example, on the welding conditions of 254 A/mm² and 0.08 sec, Si content in the joint layer equals to that in the base metal, but on 58 A/mm² and 5.0 sec, Si element gathers like a film at the center of the joint layer.

Key Words: Resistance pressure welding, Insert material, SUS304 stainless steel, BNi-2, Nickel-base filler metal

1. 緒 言

インサート材を用いる抵抗圧接法によれば、接合界面の集中加熱と接合後には不要な液層の加圧排出が可能な

ため、被接合材の変形や溶融による組織変化を防いで、欠陥のない高品質の継手を得ることができると考えられる。前報¹⁾において、銀ろう、ステンレス鋼、ニッケルろう各々の粉末を用いて抵抗圧接を行った結果、1)硬さの高いインサート材を用いると接合面をより集中的に加

*原稿受付 昭和61年4月11日 昭和59年度春季全国大会で発表

**正 員 (株)日立製作所 Member, Hitachi, Ltd.