高い領域が見られ、また、表裏両側のカラー表示図はほぼ同じ音圧分布を示している。この音圧分布図で音圧の低い領域と高い中央域において試験片の両側から試験した探傷図形の例を Fig. 11 に示した。高音圧域の波形では Fig. 6 の a の位置における母材単一体の多重反射波に近いものが見られ、一方、低音圧域では多重反射波の減衰が顕著である。また、カラー表示図と同様にいずれも表裏両側ではほぼ同じ波形であり、欠陥の形状が試験片の板厚中心に関して対称であることを示している。以上のことから、高音圧域が欠陥部、低音圧平坦域が接合部と推測されるが、この関係は断面の検鏡によって確認された。ただし、検鏡切断面を走査線と一致させることが難しいために、接合部の測定精度は定量的に評価し難いが、試験片 A の場合と同じ程度と推測される。

4. 結 言

薄板はんだ重ね継手の接合部や内部欠陥を精度よく検出するために、集束探触子による超音波多重反射法の適用性を検討した。主な結果は次の通りである。

1) 集束超音波ビームの焦点が試験片の下方に位置するように水距離を設定すると、欠陥エコー及び接合部の底面エコーはそれぞれ多重反射して集束し、CRT 上でエコーピークが表面エコーと分離し、その時間遅れは水距離が小さいほど大きい。母材とはんだの接合界面が欠陥エコーや底面エコーの波形に及ぼす影響は副次的であり、欠陥、底面両エコーは CRT 図形の波形の差異によって識別が可能である。

2) 薄板・はんだ2層材では、CRT 図形で底面エコーが現れる時間帯にゲートを設定して得られる走査グラフに、はんだ層の端部に対応する特異点が現れ、これによってはんだ層の領域を検出できる。その精度は 0.2 mm である。

3) 薄板・はんだ・板の3層材では、CRT 図形で欠陥エコーの現れる時間帯にゲートを設定して得られる走査グラフで、接合部のエコー高さが他の領域より低く、接合部を識別することができる。全面走査のデータを画像処理して得られる三次元表示、あるいはカラー表示の C スコープ像によって接合部の形状が把握される。

参 考 文 献

- 1) Commission I of IIW; Non-destructive testing of thermally sprayed coating by ultrasonic methods and acoustic emission analysis, *Welding in the World*, 21, 11/12 (1983), 326-332
- 2) H. D. Steffens, H. A. Crostack; Nondestructive testing by thermography and holographic interferometry of thermal sprayed coating, *Welding in the World*, 22, 1/2 (1984), 22-26
- 3) 井上尚志, 山戸一成, 田辺康児, 上野立: 表層剝離割れについて, 本会論文集, 2, 4 (1984), 686-691
- 4) T. Adams; Nondestructive evaluation of resistance spot welding variables using ultrasound, *Weld. J.*, 64, 6 (1985), 27-28
- 5) 里中忍, 立川逸郎, 山本光治: 集束探触子による表層欠陥の探傷試験, 本会論文集, 3, 4 (1985), 875-881
- 6) 立川逸郎, 里中忍, 山本光治: 集束探触子による薄鋼板スポット溶接部の超音波試験, 本会論文集, 6, 2 (1988), 305-310

Cu 基インサート金属による Si_3N_4 と 金属接合部の組織学的検討*

—耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究 (第6報) —

中尾嘉邦**, 西本和俊**, 才田一幸**, 中村壽志***, 堅田寛治****

Microstructural Analysis on Bonding Interface in Si_3N_4 to Metal Joints Bonded using Cu-Base Insert Metals*

—Study on Bonding of Heat-Resisting Fine Ceramics (Report 6)—

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

Bonding of Si_3N_4 to W using Cu-5%Cr, Cu-1%Nb, Cu-3%V, Cu-5%Ti and Cu-10%Zr insert metals was conducted in a vacuum furnace. The reaction layer existed at the interface between Si_3N_4 and insert layers in Si_3N_4 -W joints. Cr, Nb, V, Ti or Zr was concentrated in the region adjacent to Si_3N_4 , and Cu was enriched in the center region of insert layer for all insert metals used. From the results of X-ray diffraction analysis, it was found that Cr_2N , CrN and CrSi_2 , NbN and Nb_3Si , VN and V_6Si_5 , TiN and Ti_5Si_3 , ZrN and Zr_5Si_3 existed in the reaction layer. The thermodynamics calculation suggested that these nitrides and silicides could be formed by the reaction between Si_3N_4 and Cr, Nb, V, Ti or Zr containing in the melted insert metal in the first stage of reaction layer formation.

*原稿受付 昭和63年8月24日 昭和62年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

***学 生 員 大阪大学 (現在, 新日本製鉄㈱) Student Member,
Osaka University (Nippon Steel Co., Ltd.)

****正 員 ㈱小松製作所 Member, Komatsu, Co., Ltd.

Key Words: Ceramics, Silicon nitride, Tungsten, Ceramics-metal bonding, Brazing, Insert metal, Copper-base alloys, Bonding interface, Microstructure, Interfacial reaction, Distribution of elements, Reaction products, Free energy

1. 緒 言

これまでの報告¹⁾において、窒化珪素(Si_3N_4)と金属の接合用のインサート金属として、Cr, Nb, V, Ti および Zr などの IVa, Va, VIa 族元素を含む Cu 基二元合金を用いた場合について、 Si_3N_4 とタングステン(W)の接合性に関して検討した。その結果、Cu-Ti および Cu-Zr インサート金属を用いた活性金属法のみならず、Cu-Cr, Cu-Nb および Cu-V インサート金属を用いた弱活性金属法による接合においても、 Si_3N_4 と金属の良好な接合が可能であることが明らかとなった。本報告では、これらのインサート金属による Si_3N_4 と金属の接合現象を明らかにすることを目的とし、 Si_3N_4 と金属接合部の組織および元素分布について調査するとともに、反応生成物の同定を行ない、 Si_3N_4 とインサート金属の界面反応について熱力学的検討を加えた。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

実験に使用した Si_3N_4 はこれまでと同様真空中で無加圧焼結によって製作されたものである。被接合金属としては母材の溶解が少ないと考えられる高融点金属の W (純度99.95%以上)を用いた。これらの試料の形状は $10\text{ mm}\phi \times 10\text{ mm}^t$ の円柱状とした。接合用のインサート金属は Cu-5%Cr, Cu-1%Nb, Cu-3%V, Cu-5%Ti および Cu-10%Zr (いずれも mass%) である¹⁾。なお、インサート金属の形状は $10\text{ mm}\phi \times 0.8\text{ mm}^t$ 一定とした。

2.2 実験方法

Si_3N_4 と金属の接合は真空炉を用いて 6.5 mPa の真空中で実施した。インサート金属は所定の組成のものを高周波誘導加熱装置により溶製した。各 Cu 基インサート金属を用いた場合の接合条件は、Table 1 に示した条件¹⁾を採用した。なお、接合方法の詳細は第1報²⁾と同様とした。

接合部の観察および元素分析には走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型X線分析装置(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。接合層内の生成物の同定および分布状態はX線回折³⁾により調査した。すなわち、 Si_3N_4 側から接合界面に平行な面をエメリー紙を用いて研磨し、研磨幅(厚さ)を計測しながら順次各面について、その中央部約 $6\text{ mm}\phi$ の部分をX線ディフラクトメータを用いて分析した。用いた特性X線は

Cu-5%Cr, Cu-1%Nb および Cu-3%V インサート金属を用いた試料に対しては Cr K α , Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属を用いた試料に対しては Co K α である。

3. 接合部の組織および元素分布

3.1 組織

Cu-5%Cr, Cu-1%Nb, Cu-3%V, Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属を用いた Si_3N_4 とW接合部の断面組織を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 に示した Cu-5%Cr, Cu-1%Nb および Cu-3%V インサート金属を用いた弱活性金属法による接合の場合には接合部の組織はほぼ類似している。すなわち、 Si_3N_4 界面には細かな凹凸がみられ、接合部はインサート金属の種類により幅に若干の差はあるが、図中に示すように組織的に2つの領域に分割することができる。それぞれの領域をW側から領域IおよびIIと称する。領域IはWに接した幅の広い介在物らしきものがほとんど認められない層である。領域IIは比較的幅の狭い Si_3N_4 に密着した層である。

Fig. 1 Microphotographs of surfaces and distribution of elements perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joints bonded using Cu-5%Cr, Cu-1%Nb and Cu-3%V insert metals

Table 1 Bonding conditions of Si_3N_4 to W joint

Insert metal	Bonding conditions	
	Temp. (K)	Time (ks)
Cu-5%Cr	1573	1.8
Cu-1%Nb	1573	1.8
Cu-3%V	1573	1.8
Cu-5%Ti	1373	1.8
Cu-10%Zr	1423	1.8

Fig. 2 Microphotographs of surfaces and distribution of elements perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joints bonded using Cu-5%Ti and Cu-10%Zr insert metals

Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属を用いた活性金属法による接合の場合も、Fig. 2 に示すように接合部は Si_3N_4 界面が凹凸の形状を呈しているなど弱活性金属法の場合と共通な点が認められ、接合部も図中に示すように2つの領域（領域ⅠおよびⅡ）に分割することができる。しかし、領域Ⅰは前に報告したようにマトリックス中に硬さを増加させる原因となる生成物あるいは共晶が混在する複雑な層となっており、弱活性金属法とは異なる様相を呈している。領域Ⅱはインサート金属により幅には若干差があるが、いずれも Si_3N_4 に密着した幅の狭い層である。

3.2 元素分布

それぞれの Cu 基インサート金属を用いた場合の接合部におけるインサート金属構成元素の分布状態を EDX により調査した。Fig. 1 に Cu-5%Cr, Cu-1%Nb および Cu-3%V インサート金属を用いた場合、Fig. 2 に Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属を用いた場合の接合部の元素分布状態をあわせて示す。Cu-5%Cr, Cu-1%Nb および Cu-3%V インサート金属では、いずれも領域Ⅰにおいては、ほとんど Cu のみが存在し、領域Ⅱでは、Cr, Nb あるいは V が著しく富化していることがわかる。

Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属の場合についてみると、領域Ⅰでは、いずれも Cu の富化が認められるが、Ti および Zr も検出され、特に、Cu-10%Zr インサート金属ではかなりの量の Zr が存在している。領域Ⅱにおいては、Fig. 1 の場合と同様に Ti あるいは Zr が著しく濃化している。

以上のように、IVa, Va あるいは VIa 族元素を含む Cu 基インサート金属を用いた Si_3N_4 と W の接合部には、いずれのインサート金属においても Si_3N_4 の界面近傍には Cr, Nb, V, Ti あるいは Zr の富化した層（領域Ⅱ）が存在するという類似点がある。これらの層は

Table 2 Reaction products in the reaction layer of Si_3N_4 -W joints bonded using Cu-base insert metals

Insert metal	Bonding conditions		Reaction products
	Temp. (K)	Time (ks)	
Cu-5%Cr	1573	1.8	Cr_2N , CrN, CrSi_2
Cu-1%Nb	1573	1.8	NbN, Nb_3Si
Cu-3%V	1573	1.8	VN, V_6Si_5
Cu-5%Ti	1373	1.8	TiN, Ti_2Si_3
Cu-10%Zr	1423	1.8	ZrN, Zr_2Si_3

Si_3N_4 とインサート金属の反応により形成すると考えられることから反応層と称する。一方、いずれのインサート金属においても Cu の一次固溶体からなる Cu 富化層が生成しているが、Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属では、この層に生成物あるいは共晶が混在しているなど、相違点も認められる。

4. 反応生成物の分布

接合部に形成する反応層中では、インサート金属と Si_3N_4 の反応生成物が存在することが予想される。そこで、まず、これらの反応生成物について同定を行なった。

Cu 基インサート金属を用いた Si_3N_4 と W の接合継手のせん断試験後の破断面の大部分が Si_3N_4 と反応層の界面近傍の破断であることに着目し、これらの破断面よりレプリカを抽出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) による分析を行なった。その結果を Table 2 にまとめて示

Fig. 3 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint bonded using Cu-5%Cr insert metal

す。Cu-5%Cr インサート金属を用いた場合には Cr_2N , CrN および CrSi_2 が, Cu-1%Nb インサート金属を用いた場合には NbN , Nb_3Si が, Cu-3%V インサート金属を用いた場合には VN , V_6Si_5 が同定された。また, Cu-5%Ti インサート金属を用いた場合には TiN , Ti_5Si_3 が, Cu-10%Zr インサート金属を用いた場合には ZrN , Zr_5Si_3 が同定された。

これらの結果をともに, インサート金属と Si_3N_4 の反応による各反応生成物についてX線回折法を用い, 接合部中における分布状態を調査した。X線回折結果から得られた各生成物のピークに対して, それぞれひとつのピークを選定し, 各チャートごとにこれらの積分強度を求めた。これらの積分強度について, それぞれの生成物ごとにその最大積分強度との比を算出した。縦軸にこれらの比を, 横軸に接合部中における分析面の位置をとり整理した。各種 Cu 基インサート金属を用いた場合の生成物の分布状況を Fig. 3~Fig. 7 に示す。Fig. 3 は Cu-5%Cr インサート金属を用いた場合であり, 領域 I では Cu の一次固溶体のみが確認された。領域 II (反応層) では Cr の一次固溶体, CrN および Cr_2N が存在し, Si_3N_4 界面により近い部分ではこれらのほかに CrSi_2 も同定された。また, この図からは生成物の相互の量的な相対関係はわからないが, 反応層中では, Cr_2N が高いピークを示しているのに対して, CrN および CrSi_2 はかなり低いピークとなっていた。Fig. 4 に示した Cu-1%Nb インサート金属の場合, 領域 I は同様に Cu の一次固溶体のみが確認された。領域 II (反応層) では, Nb が存在し, Si_3N_4 界面により近い部分では Nb_3Si

Fig. 4 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint bonded using Cu-1%Nb insert metal

Fig. 5 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint bonded using Cu-3%V insert metal

Fig. 6 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint bonded using Cu-5%Ti insert metal

Fig. 7 Distribution of various phases perpendicular to the bonding interface of Si_3N_4 -W joint bonded using Cu-10%Zr insert metal

も同定された。Fig. 5 の Cu-3%V インサート金属の場合でも、領域 I では Cu の一次固溶体のみが、領域 II (反応層) では VN が存在し、より Si_3N_4 界面に近い側では V_6Si_5 も同定された。

Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属を用いた場合にも、それぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示すごとく弱活性金属法の場合と類似した傾向を示した。すなわち、領域 I では Cu の一次固溶体が存在し、領域 II (反応層) では TiN, Ti_5Si_3 あるいは ZrN, Zr_5Si_3 が混在しており、 Ti_5Si_3 あるいは Zr_5Si_3 はより Si_3N_4 界面に近い側で存在しているようである。

5. 反応生成物に関する熱力学的検討

反応生成物は Si_3N_4 界面近傍に存在することより、 Si_3N_4 とインサート金属の接合に密接な関連があると考えられる。そこで、これらの生成機構について熱力学的検討を加え、 Si_3N_4 とインサート金属の界面反応について考察した。

Table 2 に示した各種 Cu 基インサート金属を用いた場合の反応層中に存在する反応生成物の分析結果より、接合過程における Si_3N_4 と液相状態のインサート金属の反応は以下の式のように表すことができると考えられる。

Cu-5%Cr インサート金属の場合、

- (A) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 11/2 \text{Cr} = 4 \text{CrN} + 3/2 \text{CrSi}_2$
 (B) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 19/2 \text{Cr} = 4 \text{Cr}_2\text{N} + 3/2 \text{CrSi}_2$
 (C) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 13 \text{Nb} = 4 \text{NbN} + 3 \text{Nb}_3\text{Si}$
 (D) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 38/5 \text{V} = 4 \text{VN} + 3/5 \text{V}_6\text{Si}_5$
 (E) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 9 \text{Ti} = 4 \text{TiN} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$
 (F) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 9 \text{Zr} = 4 \text{ZrN} + \text{Zr}_5\text{Si}_3$

Fig. 8 Free energy-temperature diagram of the reaction between Si_3N_4 and insert metals

Cu-1%Nb の場合、

Cu-3%V の場合、

Cu-5%Ti の場合、

Cu-10%Zr の場合、

なお、式中の (s) は固相状態を、(l-sol) は熔融 Cu 中に混合した液相状態であることを示す。これらの反応が実際に生じる可能性を調査するためそれぞれの反応の自由エネルギー変化 (ΔG) を計算した。計算にあたっては、式中に示した各反応物質および生成物質の状態を考慮した。なお、 ΔG の計算方法の詳細は付録に示す。得られた ΔG と反応温度との関係を Fig. 8 に示す。ここでは、熔融 Cu 合金中に含有する Cr, Nb, V, Ti および Zr 量をそれぞれインサート金属組成である 6 at%, 0.7 at%, 3.7 at%, 6.5 at% および 7.2 at% とした。図中の (A)~(F) はそれぞれ (1)~(6) 式の反応の ΔG を示したものである。Cu-5%Cr の場合、本研究での接合温度範囲 1523~1623 K では (2) 式の反応の ΔG が負になっており、

Cr_2N および CrSi_2 が生成する可能性があると考えられる。しかし、(1)式の反応の ΔG は正となっており、 CrN が生成する可能性はないことになるが、実際に CrN が生成しているのは(1)式以外の例えば固相反応などにより生成したものと推察される。(3)式に示される $\text{Cu-1}\%\text{Nb}$ の場合、反応の ΔG は接合温度範囲 1473~1623 K では負となり、 NbN および Nb_3Si を生成する可能性があると考えられる。 $\text{Cu-3}\%\text{V}$ の場合においても、(4)式に示される反応の ΔG は接合温度範囲 1473~1623 K では負となり、 VN および V_6Si_5 を生成する可能性があると考えられる。また、 $\text{Cu-5}\%\text{Ti}$ および $\text{Cu-10}\%\text{Zr}$ の場合には(5)および(6)式の反応の ΔG はそれぞれ接合温度範囲 1323~1423 K および 1373~1473 K において負となり、この場合も TiN 、 Ti_5Si_3 および ZrN 、 Zr_5Si_3 を生成する可能性があると考えられる。一方、 ΔG の値についてみると、 Cr 、 Nb 、 V 、 Ti および Zr の順に ΔG の絶対値が大きくなり、一般に報告されている固相状態における Si_3N_4 とこれらの金属の反応による自由エネルギー変化^{1,5)} とよく対応している。

以上のことより、IVa、Va および VIa 族元素を含む Cu 基二元合金インサート金属を用いて接合を行なった場合、インサート金属が溶融状態で Si_3N_4 と Cr 、 Nb 、 V 、 Ti あるいは Zr が反応し、それぞれの窒化物および珪化物が形成され、これらの物質は Si_3N_4 と金属の接合に重要な役割を果たしているものと推察される。

6. Si_3N_4 と金属の接合現象に関する考察

各種 Cu 基インサート金属を用いた場合の反応層内の生成物の分布に関しては次のように考えられる。後報において詳細は示すが、反応層内における Si の分布状態を調査すると、いずれのインサート金属の場合においても、 Si は Si_3N_4 との界面近傍においてのみ存在し、反応層中にはあまり残存せず、Cu 富化層内にかなり流入している。このため、反応層の主たる生成物である窒化物は反応層全域にわたって存在し、珪化物は Si 濃度の高い Si_3N_4 界面に近い部分においてわずかに存在しているものと考えられる。また、 $\text{Cu-5}\%\text{Cr}$ インサート金属を用いた場合、反応層内にごくわずかの Cr の一次固溶体が認められた。これは、 Si_3N_4 との反応に必要な Cr が溶融インサート金属側から供給されることを考慮すると、反応層内に残存した一部の未反応の Cr であると考えられる。他のインサート金属を用いた場合には、反応層厚がかなり薄いため、X線回折では Cr のような活性金属の一次固溶体の存在が確認できなかったが、いずれの反応層においても、一部未反応の活性金属は残存しているものと推察される。

これまでに得られた結果をもとにして、各種 Cu 基インサート金属を用いて接合した Si_3N_4 と W の接合部に生じる現象をまとめて Fig. 9 に模式的に示す。図中には Cu 富化層の平均硬さ⁹⁾についても示した。いずれのインサート金属においても、接合部は組織的に Cu 富化層と反応層に分割できる。反応層中の生成物に着目すると、いずれの場合にも Cr 、 Nb 、 V 、 Ti あるいは Zr の窒化物と珪化物が確認されており、接合部中における反応生成物の分布状態もほとんど同じ傾向を示している。また、熱力学的な検討結果より、これらの生成物の生成反応も類似している可能性が大きいといえる。一方、Cu 富化層に関しては、 $\text{Cu-5}\%\text{Cr}$ 、 $\text{Cu-1}\%\text{Nb}$ および $\text{Cu-3}\%\text{V}$ インサート金属では Cu 富化層内にはほとんど生成物は認められず、Cu 富化層の平均硬さも低くなっているのに対して、 $\text{Cu-5}\%\text{Ti}$ および $\text{Cu-10}\%\text{Zr}$ インサート金属では Cu 富化層内に生成物あるいは共晶が認められ、Cu 富化層の平均硬さもかなり硬くなっている。このため、これらのインサート金属を用いた場合、Cu 富化層による熱応力緩衝効果に差が生じ、Cu 富化層の平均硬さが低いほど熱応力緩衝効果は大きくなる傾向⁹⁾が生じたものといえる。

Insert metal	Bonding interface		Reaction products	Knoop hardness
	Structure	Distribution		
$\text{Cu-5}\%\text{Cr}$			Cr_2N CrN CrSi_2	117
$\text{Cu-1}\%\text{Nb}$			NbN Nb_3Si	118
$\text{Cu-3}\%\text{V}$			VN V_6Si_5	141
$\text{Cu-5}\%\text{Ti}$			TiN Ti_5Si_3	153
$\text{Cu-10}\%\text{Zr}$			ZrN Zr_5Si_3	191

Fig. 9 Schematic illustration of summary for results investigating the bonding interface of Si_3N_4 -W joints bonded using Cu-base insert metals

3%V インサート金属では Cu 富化層内にはほとんど生成物は認められず、Cu 富化層の平均硬さも低くなっているのに対して、 $\text{Cu-5}\%\text{Ti}$ および $\text{Cu-10}\%\text{Zr}$ インサート金属では Cu 富化層内に生成物あるいは共晶が認められ、Cu 富化層の平均硬さもかなり硬くなっている。このため、これらのインサート金属を用いた場合、Cu 富化層による熱応力緩衝効果に差が生じ、Cu 富化層の平均硬さが低いほど熱応力緩衝効果は大きくなる傾向⁹⁾が生じたものといえる。

本研究において取扱った IVa、Va あるいは VIa 族元素を含む Cu 基インサート金属を用いた Si_3N_4 と金属の接合現象には、これらの元素の窒化物および少量の珪化物からなる反応層が形成され、これを介して接合がなされると同時に接合層内に Cu が濃化した熱応力緩和層が形成されているという共通の特徴を有している。Cu 富化層内に生じる現象に対しては多少の相違点はあるものの、 Si_3N_4 と金属の接合現象がほぼ類似したものであることは、後に報告する接合機構も、基本的には類似であることを示唆しているものといえる。

7. 実験結果の要約

本報告では、IVa、Va および IVa 族元素を含む Cu 基二元合金をインサート金属に用いた Si_3N_4 と金属の接合現象について組織学的な検討を行なった。以下に、得られた結果を要約する。

1. $\text{Cu-5}\%\text{Cr}$ 、 $\text{Cu-1}\%\text{Nb}$ 、 $\text{Cu-3}\%\text{V}$ 、 $\text{Cu-5}\%\text{Ti}$ および $\text{Cu-10}\%\text{Zr}$ のいずれのインサート金属においても、 Si_3N_4 と W の接合部は組織的に2つの領域に分割でき

ることがわかった。W に接した領域 I は、インサート金属により組織は若干異なるが、Cu 富化層であり、 Si_3N_4 界面に密着した領域 II は、Cr, Nb, V, Ti あるいは Zr の富化した反応層である。

2. 反応層中に存在する生成物を TEM により同定したところ、それぞれのインサート金属により Cr_2N , CrN と CrSi_2 , NbN と Nb_3Si , VN と V_6Si_5 , TiN と Ti_5Si_3 および ZrN と Zr_5Si_3 が同定された。

3. いずれのインサート金属においても、接合部内での生成物の分布はほぼ類似した傾向を示した。領域 II (反応層) 中では、Cr, Nb, V, Ti あるいは Zr の窒化物と珪化物が存在していた。珪化物は Si_3N_4 界面に近い部分でその存在が確認されるのに対して、窒化物は反応層全域にわたって存在していた。いずれの場合にも、反応層の主たる生成物は窒化物であることがわかった。また、領域 I では、いずれも Cu の一次固溶体のみが確認された。

4. 反応層中に存在する生成物に対する熱力学的検討の結果、 Si_3N_4 と溶融インサート金属中の Cr, Nb, V, Ti あるいは Zr が反応して、それぞれ Cr_2N と CrSi_2 , NbN と Nb_3Si , VN と V_6Si_5 , TiN と Ti_5Si_3 あるいは ZrN と Zr_5Si_3 を生成する反応の ΔG はいずれも負となった。このことから、いずれのインサート金属においても、インサート金属が溶融状態で Si_3N_4 と反応し、窒化物と珪化物を生成し得ることがわかった。

5. IVa, Va あるいは VIa 族元素を含む Cu 基インサート金属を用いた Si_3N_4 と金属の接合現象には、これらの元素の窒化物および少量の珪化物からなる反応層が形成され、これを介して接合がなされると同時に、接合層内に Cu が濃化した熱応力緩和層が形成されるという共通の特徴を有していた。

謝 辞

本研究の遂行にあたりご尽力いただいた中山一朗、進藤 智両工学士に対して厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 中尾, 西本, 才田, 中村, 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3報), 溶接学会論文集, 7-1 (1989), 136-142
- 2) 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), 溶接学会論文集, 5-1 (1987), 48-53
- 3) 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2報), 溶接学会論文集, 5-1 (1987), 54-59
- 4) 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5報), 溶接学会論文集, 7-3 (1989), 401-406
- 5) 平井, 松田: Si_3N_4 /金属の高温両立性, 高温学会誌, 3-5 (1977), 146-154
- 6) L. Kaufman: Coupled Phase Diagrams and Thermochemical Data for Transition Metal Binary Systems—III, CALPHAD, 2-2 (1978), 117-146
- 7) N. Saunders: Phase Diagram Calculations for Eighth Glass Forming Alloy Systems, CALPHAD, 9-4 (1985), 297-309
- 8) O. Kubachewski and C. B. Alock: Metallurgical Thermochemistry 5th Edition. Pergamon Press (1979)
- 9) C. Allibert and J. Driole: Contribution to the Study of the Phase Diagram of the System Cu-V, J. Less-Common Metals, 51 (1977), 25-33
- 10) E. K. Storms and C. E. Myers: Thermodynamics and Phase Equilibria in the Vanadium-Silicon System, High Temperature Science, 20 (1985), 87-96
- 11) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善(1984)

付録 4G の計算方法

Cu 中に固溶している Cr, Nb, V, Ti および Zr と Si_3N_4 との反応による自由エネルギー変化の計算に用いた熱力学データを Table A-1⁽⁶⁻¹¹⁾ に示す。表中の窒化物および珪化物の生成自由エネルギー変化は、 $\Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ (ΔH_{298} : 298 K での生成熱, ΔS_{298} : 298 K での生成エントロピー) により近似した。融解に伴う自由エネルギー変化は、融解熱 ΔH_m および融点 T_m から、 $\Delta H_m - T(\Delta H_m/T_m)$ により求めた。また、Cr, Nb, V, Ti あるいは Zr が Cu 中に固溶することによる自由エネルギー変化は、Cu とこれらの金属の混合に伴う自由エネルギー変化の過剰量 ΔG^{EX} より計算した。

これらの値を用いると、求める反応式の ΔG は Hess の法則より、(1)式については、

$$-(A1) + 4 \times (A2) + 3/2 \times (A4) \\ - 11/2 \times (A13) - 11/2 \times (A18)$$

(2)式については、

$$-(A1) + 4 \times (A3) + 3/2 \times (A4) \\ - 19/2 \times (A13) - 19/2 \times (A18)$$

(3)式については、

$$-(A1) + 4 \times (A5) + 3 \times (A6) \\ - 13 \times (A14) - 13 \times (A19)$$

(4)式については、

$$-(A1) + 4 \times (A7) + 3/5 \times (A8) \\ - 38/5 \times (A15) - 38/5 \times (A20)$$

Table A-1 Thermodynamic data used

No.	Reaction	free energy (J/mol)
(A1)	$3\text{Si}(s) + 2\text{N}_2(g) = \text{Si}_3\text{N}_4(s)$	$\Delta G = -1479000 + 648.5T$
(A2)	$\text{Cr}(s) + 1/2\text{N}_2(g) = \text{CrN}(s)$	$\Delta G = -211900 + 139.0T$
(A3)	$2\text{Cr}(s) + 1/2\text{N}_2(g) = \text{Cr}_2\text{N}(s)$	$\Delta G = -196100 + 93.48T$
(A4)	$\text{Cr}(s) + 2\text{Si}(s) = \text{CrSi}_2(s)$	$\Delta G = -80220 + 5.402T$
(A5)	$\text{Nb}(s) + 1/2\text{N}_2(g) = \text{NbN}(s)$	$\Delta G = -464500 + 188.0T$
(A6)	$3\text{Nb}(s) + \text{Si}(s) = \text{Nb}_3\text{Si}(s)$	$\Delta G = -78950 - 4.155T$
(A7)	$\text{V}(s) + 1/2\text{N}_2(g) = \text{VN}(s)$	$\Delta G = -217980 + 87.759T$
(A8)	$6\text{V}(s) + 5\text{Si}(s) = \text{V}_6\text{Si}_5(s)$	$\Delta G = -54820 + 44.1T$
(A9)	$\text{Ti}(s) + 1/2\text{N}_2(g) = \text{TiN}(s)$	$\Delta G = -668100 + 190.8T$
(A10)	$5\text{Ti}(s) + 3\text{Si}(s) = \text{Ti}_5\text{Si}_3(s)$	$\Delta G = -1151000 - 16.62T$
(A11)	$\text{Zr}(s) + 1/2\text{N}_2(g) = \text{ZrN}(s)$	$\Delta G = -369600 + 96.243T$
(A12)	$5\text{Zr}(s) + 3\text{Si}(s) = \text{Zr}_5\text{Si}_3(s)$	$\Delta G = -616140 + 31.92T$
(A13)	$\text{Cr}(s) = \text{Cr}(l)$	$\Delta G = 41470 - 19.2T$
(A14)	$\text{Nb}(s) = \text{Nb}(l)$	$\Delta G = 53020 - 18.95T$
(A15)	$\text{V}(s) = \text{V}(l)$	$\Delta G = 21084 - 9.996T$
(A16)	$\text{Ti}(s) = \text{Ti}(l)$	$\Delta G = 41380 - 21.19T$
(A17)	$\text{Zr}(s) = \text{Zr}(l)$	$\Delta G = 22974 - 10.542T$
(A18)	$\text{Cr}(l) = \text{Cr}(l-\text{sol})$	$\Delta G = \Delta G^{RT} + RT(X_{\text{Cr}} \ln X_{\text{Cr}} + X_{\text{Cu}} \ln X_{\text{Cu}})$ $\Delta G^{RT} = \Delta H^{RT} - T\Delta S^{RT}$ $\Delta H^{RT} = X_{\text{Cr}}X_{\text{Cu}}\{X_{\text{Cr}}\{1032150 - 0.83956T^2 + 2.83276 \times 10^{-4}T^3\} + 67780X_{\text{Cu}}\}$ $\Delta S^{RT} = X_{\text{Cr}}X_{\text{Cu}}\{X_{\text{Cr}}\{1613.6 - 1.67912T + 4.24914 \times 10^{-4}T^2\} + 16.736X_{\text{Cu}}\}$
(A19)	$\text{Nb}(l) = \text{Nb}(l-\text{sol})$	$\Delta G = \Delta G^{RT} + RT(X_{\text{Nb}} \ln X_{\text{Nb}} + X_{\text{Cu}} \ln X_{\text{Cu}})$ $\Delta G^{RT} = \Delta H^{RT} - T\Delta S^{RT}$ $\Delta H^{RT} = 111294X_{\text{Nb}}X_{\text{Cu}}$ $\Delta S^{RT} = 41.84X_{\text{Nb}}X_{\text{Cu}}$
(A20)	$\text{V}(l) = \text{V}(l-\text{sol})$	$\Delta G = \Delta G^{RT} + RT(X_{\text{V}} \ln X_{\text{V}} + X_{\text{Cu}} \ln X_{\text{Cu}})$ $\Delta G^{RT} = \Delta H^{RT} - T\Delta S^{RT}$ $\Delta H^{RT} = 84000X_{\text{V}}X_{\text{Cu}}$ $\Delta S^{RT} = 21.0X_{\text{V}}X_{\text{Cu}}$
(A21)	$\text{Ti}(l) = \text{Ti}(l-\text{sol})$	$\Delta G = \Delta G^{RT} + RT(X_{\text{Ti}} \ln X_{\text{Ti}} + X_{\text{Cu}} \ln X_{\text{Cu}})$ $\Delta G^{RT} = \Delta H^{RT} - T\Delta S^{RT}$ $\Delta H^{RT} = X_{\text{Ti}}X_{\text{Cu}}(-17573X_{\text{Ti}} - 11715X_{\text{Cu}})$ $\Delta S^{RT} = 0$
(A22)	$\text{Zr}(l) = \text{Zr}(l-\text{sol})$	$\Delta G = \Delta G^{RT} + RT(X_{\text{Zr}} \ln X_{\text{Zr}} + X_{\text{Cu}} \ln X_{\text{Cu}})$ $\Delta G^{RT} = \Delta H^{RT} - T\Delta S^{RT}$ $\Delta H^{RT} = X_{\text{Zr}}X_{\text{Cu}}(-65000X_{\text{Zr}} - 70000X_{\text{Cu}})$ $\Delta S^{RT} = X_{\text{Zr}}X_{\text{Cu}}(-3.96X_{\text{Zr}} - 7.92X_{\text{Cu}})$

(s): Solid, (l): Liquid, (g): Gas, (l-sol): Mixed with liquid Cu
 T: Temperature (K), R: Gas constant, X_{Cu} : Mo content (Atomic ratio), $\theta: X_{\text{Cu}} < 1$

(5)式については、

$$-(A1)+4 \times (A9)+(A10) \\ -9 \times (A16)-9 \times (A21)$$

$$-(A1)+4 \times (A11)+(A12) \\ -9 \times (A17)-9 \times (A22)$$

により求められる。

(6)式については、

Si₃N₄ と金属接合部における反応層および Cu 富化層の形成現象*

—耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究(第7報)—

中尾嘉邦**, 西本和俊**, 才田一幸**, 堅田寛治***

Formation of Reaction Layer and Cu Enriched Layer in Si₃N₄ to Metal Joints*

—Study on Bonding of Heat-Resisting Fine Ceramics (Report 7)—

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

Bonding of Si₃N₄ to W using Cu-5%Cr, Cu-1%Nb, Cu-3%V, Cu-5%Ti and Cu-10%Zr insert metals was conducted in a vacuum chamber. Thickness of the reaction layer formed at the interface between Si₃N₄ and insert layers was increased with increasing bonding temperature and holding time. SEM observation revealed that reaction layer grew toward the both sides of bonding interface. Growth of reaction layer toward the Cu enriched layer was attributed to the reaction between N and Cr, Nb, V, Ti or Zr, and that toward Si₃N₄ was attributed to the solid state reaction between Si₃N₄ and Cr, Nb, V, Ti or Zr in the reaction layer. Formation of Cu enriched layer was explained as a consequence of decrease in the contents of Cr, Nb, V, Ti and Zr in the melted insert metal by the reaction with Si₃N₄.

Key Words: Ceramics, Silicon nitride, Tungsten, Ceramics-metal bonding, Brazing, Insert metal, Copper-base alloys, Microstructure, Bonding interface, Reaction layer, Interfacial reaction

1. 緒 言

Cu 基インサート金属を用いた窒化珪素(Si₃N₄)と金属の接合現象を検討するために、前報¹⁾では、まず、Cu-Cr, Cu-Nb, Cu-V, Cu-Ti および Cu-Zr インサート金属による Si₃N₄ とタンゲステン(W)の接合部の組織について調査した。その結果、いずれのインサート金属に用いた場合においても、Si₃N₄ とW接合部には反応層と Cu 富化層が形成しており、反応層の主たる生成物は Cr, Nb, V, Ti あるいは Zr の窒化物であることが明らかとなった。

そこで、本報告では、反応層および Cu 富化層の形成現象に関して、その形成過程を中心に調査し、Si₃N₄ と金属の接合機構について考察した。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

接合材料としては、これまでと同様、真空無加圧焼結により製作された Si₃N₄ と高融点金属の W(純度99.95%以上)を用いた。用いた Si₃N₄ は焼結助剤として Al₂O₃ と Y₂O₃ を数 mass% 含んだものである。これらの試料

の形状は、直径 10 mm、厚さ約 5 mm の円板状とした。使用したインサート金属は Cu-5%Cr, Cu-1%Nb, Cu-3%V, Cu-5%Ti および Cu-10%Zr (いずれも mass%) である。なお、インサート金属は直径 10 mm、厚さ 0.4 mm の円板状に加工して接合に用いた。

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum chamber for bonding

*原稿受付 昭和63年9月2日 62年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

***正 員 株式会社小松製作所 Member, Komatsu, Co., Ltd.