(3) 接合強度の高い PL-SiC と Ti-AgCu ろうとの接合界面には厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ の TiC が観察された。しかし、接合強度の低い HP.C-SiC の接合界面には TiC が観察されず、SiC の剝離面に Ag_2Si や Ti_5Si_4 などのケイ化物が主に観察された。この結果から、接合界面に TiC が生成している場合に高い接合強度が得られ、 Ag_2Si や Ti_5Si_3 が生成している場合に接合強度が低いものと推察された。

(4) 接合界面に TiC が観察され、かつ、接合強度の高い PL-SiC のフリーカーボン量は $0.32\text{ mass}\%$ である。これに対し、TiC が観察されず接合強度の低い HP.C-SiC 及び HP.S-SiC のフリーカーボン量はそれぞれ $0.033\text{ mass}\%$, $0.012\text{ mass}\%$ で PL-SiC の $1/10\sim 1/30$ の少ない量である。この結果から、TiC や Ag_2Si の生成は SiC 中のフリーカーボン量と大きな関係があることがわかった。

(5) フリーカーボン量の多い常圧焼結 SiC (PL-SiC) の場合は、高熱伝導性 SiC (HP.C-SiC) に比べて接合の加熱過程で接合界面に TiC が生成しやすく、この TiC 層がバリエラ層となつて、接合強度の低下原因と推察された Ag_2Si や Ti_5Si_4 などのケイ化物の生成が抑制され、高い接合強度が得られたものと推察された。これに対して、フリーカーボン量の少ない高熱伝導性 SiC や高強度 SiC の場合は、常圧焼結 SiC に比べて TiC の生成が少ないために、 Ag_2Si や Ti_5Si_4 などのケイ化物が多く生成され、接合強度の低下原因になったものと推察された。

参 考 文 献

- 1) 中村, 前田, 竹田, 浦: 電気絶縁性シリコンカーバイド, 応用物理, 53-4 (1984) 311-314
- 2) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi, K. Hamajima: Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals, *Journal of materials science*, 20 (1985) 3976-3982
- 3) T. Iseki, H. Matsuzaki, J. K. Boadi: Brazing of silicon carbide to stainless steel, *Ceramics Bulletin* 64-2 (1985) 322-324
- 4) 矢野, 高田, 井関: 銀ろうとインサート金属を用いた常圧焼結 SiC とステンレス鋼の接合: 窯業協会誌, 95-3 (1987) 357-362
- 5) 奈賀, 田中, 岡本: アモルファス Ti 基合金ろうによる炭化ケイ素の接合, 高温学会誌, 12-2 (1986) 81-89
- 6) 岡村, 宮崎, 松坂, 志田, 浦, 奥尾: SiC セラミックスと銅との接合及びその接合体の熱的特性, 溶接学会論文集, 4-2 (1986) 476-483
- 7) 河野, 山田, 横井: Al-Si グラッド Al インサ材によるセラミックスと金属の接合, 日本金属学会誌 49-10 (1985) 876-862
- 8) 岡村, 坂本, 志田, 井関: クロムメタライズ法による SiC セラミックスと金属との銀ろう付 (第 1 報, 第 2 報) 溶接学会論文集 6-2 (1988) 226-238
- 9) A. J. Moorehead, H. Keating: Direct Brazing of Ceramics for advanced heavy duty Diesels, *Welding Journal*, 65-10 (1986) 17-31
- 10) H. Mizuhara, E. Huebel: Joining Ceramics to Metal with Ductile Active Filler Metal, *Welding Journal*, 65-10 (1986) 43-50
- 11) P. Martimeau, R. Pailler, M. Lahaye, R. Naslain: SiC Filament/Titanium Matrix Composites Regarded as Model Composite, *J. Mater. Sci.*, 19-7 (1984) 2749-2770
- 12) 井関, 矢野, 鄭: SiC の活性金属ろう付におけるぬれ性と反応生成物の物性, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97-7 (1989), 710-714

終りに本研究の推行にあたり、有益なご指導をいただきました東京工業大学 井関孝善教授に深く感謝いたします。

活性金属ろうによる炭化ケイ素セラミックスの接合 (第 2 報)*

岡村 久宣**, 坂本 征彦***, 志田 朝彦****

Bonding of Silicon Carbide Ceramics by using Active Brazing Metal (No. 2)

by Hisanori Okamura**, Masahiko Sakamoto*** and Tomohiko Shida****

A bonding method in which the barrier layer was formed on the bonding surface of hot press sintered SiC ceramics (BeO or AlN as sintering additives) prior to active brazing metal (Ti-AgCu) was investigated in order to improve the bonding strength of SiC ceramics joints. In this report the material for the barrier layer and its effect were investigated.

The results of this study are as follows:

- (1) The layer of reaction products between Cr powder and SiC ceramics as a barrier layer is effective to improve the bonding strength.
- (2) The four point bending strength of the SiC joints by Ti-AgCu brazing metal with the Cr barrier layer of about $1.4\mu\text{m}$ in thickness on SiC was improved by the factor 3 to 5, as compared with the joints without Cr barrier layer. Then fracture position was in the SiC substrate. It is considered that Ag_2Si ,

*原稿受付 平成元年 6 月 9 日 平成 1 年 2 月 界面接合研究委員会 で発表

**正 員 日立製作所日立研究所 Member, Hitachi Ltd, Hitachi Research Laboratory

Ti₅Si₄, etc. which were assumed to be the cause for low bonding strength in the previous report were not formed in the bonding layer.

Key Words: SiC ceramics, Active brazing metal, Cr barrier layer, Silver brazing metal

1. 緒 言

炭化ケイ素 (SiC) セラミックスは耐熱性, 耐摩性, 耐腐食性に優れた多くの特徴を有している. しかし, これを実製品に応用するにあたっては, セラミックス同士または金属材料との接合が必要となる場合が多い. このため, SiC に対してもこれまで多くの接合方法が検討されている¹⁻⁸⁾. その中でも, Cu と Ag との共晶合金ろう (72 mass% Ag-28 mass% Cu) の中に Ti または Zr 等の活性金属を添加した活性金属ろうによる接合方法は, 被接合体を加圧することなく, 1 回の加熱で各種セラミックスと金属とを直接接合できる可能性がある. また, 接合温度が 1073~1123 K と比較的低いため, 熱応力の低減ばかりでなく, 実製品に適用した場合に作業性の点でも多くのメリットが期待される. このため, この接合方法は酸化物系セラミックスをはじめ, 各種セラミックスの接合に古くから検討されている^{9,10)}.

前報¹¹⁾ では焼結助剤ならびに製法の異なる 3 種類の SiC セラミックスに共晶銀ろう中に, Ti を添加した活性金属ろう (以下, Ti-AgCu ろうと記述) を適用した場合のろう材のぬれ性, 接合強度, 接合界面の組織, 反応生成物等を比較検討した. その結果, ろう材のぬれ性は, SiC の種類によって差は見られないが, 接合強度及び接合界面の組織に大きな差が見られた. すなわち, B と C を焼結助剤とした常圧焼結製 SiC 同士の 4 点曲げ強さは, 260~390 MPa で SiC 基板のそれに近い高い強度が得られたが, BeO または AlN を焼結助剤としたホットプレス製 SiC の接合強度は 100 MPa 以下で, すべて Ti-AgCu ろうとの界面で剝離する現象が見られた. この原因はホットプレス製の SiC と Ti-AgCu ろうとの接合部の特に SiC 側の接合界面に, Ag の濃縮にともなう Ag₂Si または Ti₅Si₄ などのケイ化物が生成することが主な原因と推察された. そこで, 接合強度の低下原因とされた Ag₂Si などの反応生成物を抑制するためのバリヤ層を SiC の接合面に予め形成することによって, 前述のホットプレス製の SiC にも Ti-AgCu による接合強度向上の可能性があると考えた.

本報告ではバリヤ層の材料探索とバリヤ層の効果について検討を行った結果を述べる.

2. 実験方法

2.1 使用材料

Table 1 は実験に用いた 2 種類の SiC の特性を示す. HP.C-SiC は約 1 mass% の BeO を焼結助剤として, ホットプレス法により作られた高熱伝導 (>270 W/m·K) ・電気絶縁性 (>10¹⁴ Ω·m) の SiC (以下, HP.C-SiC と記述) である. HP.S-SiC は 2 mass% の AlN を焼結助剤として, これもホットプレス法により作られた 4 点曲げ強さが約 500 MPa の SiC (以下, HP.S-SiC と記述) である. これらはいずれも α-SiC を原料として焼結されたものである. これを表面粗さ (Ra) 0.3 μm に加工して用いた.

接合に用いた Ti-AgCu ろうは, 共晶銀ろう (72 mas% Ag-28 mass% Cu) 粉末中に 0.5~10 mass% の Ti 粉末

Table 1 Experimental materials

Material	Additive (mass %)	Density (mg/m ³)	Bending strength (MPa)	Thermal conductivity (W/m·K)	Electrical resistivity (Ω·m)
HP.C-SiC	1%BeO	3.2	400	270	>10 ¹⁴
HP.S-SiC	2%AlN	3.2	500	65	<10 ⁵

HP.C-SiC : Hot press-sintered SiC (High thermal conductivity SiC)

HP.S-SiC : Hot press-sintered SiC (High strength SiC)

を添加し, さらに, これを有機バインダーと混合したペースト状のろう材である. なお, 銀ろう粉末と Ti 粉末の平均粒径は 15~20 μm で純度は 99.9% 以上である.

一方, バリヤ層は金属との反応層を利用するもので, このための金属材料の探索は, 純金属の箔を用いて行った. この箔の厚さは 0.5~2 mm, 純度は 99.9% 以上である.

2.2 バリヤ層の材料探索

バリヤ層は金属との反応層を利用する考え方で実験を進めた. このため, SiC の代表として HP.C-SiC を選定し, HP.C-SiC と各種金属との反応性を調査した. この実験は SiC 表面に各種金属の箔を重ね, これを 0.5 MPa で加圧しながら 6.6×10⁻³ Pa の真空炉内で 873~1573 K の間で 60 s~1.8 ks 間加熱し, その場合に形成される反応層の厚さを測定した.

2.3 バリヤ層の形成方法ならびに Ti-AgCu ろうによる接合方法

第 2.2 節の一連の検討の結果から, バリヤ層を形成するための材料として Cr 粉末を選定し, Cr 粉末と SiC との反応層をバリヤとして利用した.

Fig. 1 は Cr バリヤ層の形成方法と Ti-AgCu ろうによる接合方法を一括して示す. Ti-AgCu ろうによる接合前に Fig. 1 に示す方法により, SiC の接合面に Cr バリヤ層を形成した. この Cr バリヤ層の形成方法は, 各 SiC の接合表面にペースト状の Cr 粉末を厚さ約 200 μm 印刷し, これを Ar 雰囲気炉内で 1223 K, 1.8 ks 間加熱する方法で行った⁸⁾. この加熱により, Cr 粉末の一部が SiC として反応して SiC 表面に厚さ 1.3~1.4 μm の反応層が形成される. 残りの Cr 粉末は未反応の状態に残るため, 冷却後これを除去した. 前述の方法により, Cr バリヤ層が形成された SiC 同士を Ti-AgCu ろうにより接合した. 接合は Cr バリヤ層を形成した各 SiC の接合面にペースト状の Ti-AgCu ろうを厚さ 40~50 μm に印刷し, これを突合せ 6.6×10⁻³ Pa の真空炉内で 1073~1223 K, 0.6~1.8 ks 間加熱する方法で行った. 接合に当っては SiC を簡単な治具で固定して加熱した. なお, 接合後の Ti-AgCu ろうの厚さはバインダーの蒸発により 40~50 μm になる.

2.4 接合部の評価方法

SiC 表面に厚さ 1.3~1.4 μm の Cr バリヤ層を形成後, この Cr バリヤ層の表面における Ti-AgCu のぬれ性試験を行った. このぬれ性試験は, Cr バリヤ層が形成された各 SiC 表面にペースト状の Ti-AgCu ろうを直

Fig. 1 Cr barrier layer and bonding process

Fig. 2 Specimen for bonding test

Fig. 3 Specimen for bending test

径 5 mm, 500 μm の厚さに印刷し, これを前節の接合条件と同様の条件で加熱した. 加熱冷却後ろう材のぬれ角度を測定した.

Fig. 2 は接合部の強度評価のために, Ti-AgCu ろうによって各 SiC 同士を接合した接合体の形状を示す. 接合部の強度は Fig. 2 に示した SiC 同士の接合体を切断し, Fig. 3 に示す 4 点曲げ試験法により評価した.

接合後の接合状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した. さらに波長分散 X 線分光法 (WDX) またはエネルギー分散 X 線分光法 (EDX) による X 線マイクロアナライザ (XMA) での元素分析を行った. また, X 線回折法により接合界面近傍の反応生成物を調査した.

3. 実験結果と考察

3.1 バリヤ層の材料探索

前報¹¹⁾で述べたように, ホットプレス製の SiC を Ti-

AgCu ろうにより直接接合した場合に接合強度の低下原因と推察された Ag_2Si や Ti_5Si_4 などの反応生成物を抑制するためのバリヤ層は, 金属との反応層を利用するもので, そのバリヤ層には次のような条件が要求される.

(1) SiC ばかりでなく, Ti-AgCu ろうともよく接合される.

(2) Ti-AgCu ろうによる接合温度 (1073~1173 K) でも SiC と過剰に反応しない.

(3) バリヤ層の厚さの制御と形成方法が容易である. これらの観点から HP-C-SiC と各種金属との反応性を調査し, バリヤ層の材料探索を行った.

一般にセラミックスと金属との反応層の厚さは反応層中の元素の拡散律速に従って成長すると言われており, この場合の反応層の成長厚さは一般に次式で示される¹²⁾.

$$X^2 = Kt \quad (1)$$

ここで

$$K = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

(1)式と(2)式より

$$X = k_0 \{\exp(-Q/RT)\} t \quad (3)$$

また, (3)式は

$$\ln(X^2/t) = \ln k_0 - Q/RT \quad (4)$$

X : 反応層の成長厚さ (m)

k_0 : 定数 (m^2/s)

t : 加熱時間 (s)

T : 加熱温度 (K)

R : 気体定数 (8.314 J/K·mol)

Q : 活性化エネルギー (kJ/mol)

ここで, $1/T$ に対して, X^2/t を対数プロットすると Fig. 4 に示すような直線が得られ, その勾配から活性化エネルギー (Q) をもとめることができる.

Fig. 4 に示すように, 反応層の成長速度定数 (X^2/t) は金属の種類により大きく異なっている. 例えば Ti-AgCu ろうによる接合温度 1173 K における反応層の成長速度は, Mn, Ni, Fe の場合 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, Ti は $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, Cr は $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, Nb, Mo は $10^{-17} \sim 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ である. Mn, Ni, Fe は成長速度が極めて早いため, 通常の電気炉加熱等では反応層の厚さの制御が困難で, かつ,

Fig. 4 Relation between heating temperature ($1/T$) and growth rate of SiC/metals reacted layer (HP.C-SiC, 6.6×10^{-3} Pa)

Ti-AgCu ろうによる接合中にも反応が進み、過剰反応になることが予想される。一方、Nb, Mo は反応層の成長速度が遅いため、バリヤ層を形成するためには 1573 K 以上の高い温度で長い時間加熱する必要がある。なお、Ti は HP.C-SiC 表面から簡単に剝離する現象が見られた。これらの中で、Cr は反応層の厚さの制御も容易で、かつ、Ti-AgCu ろうによる接合温度 (1173 K) でも SiC と過剰に反応せず、さらに反応層の厚さが適正な場合は、SiC との結合力も大きいことがわかっているため⁸⁾、以下、Cr と SiC との反応層をバリヤ層として選定した。ただし、以下の実験では複雑形状の SiC にもバリヤ層を容易に形成するため、ペースト状の Cr 粉末を用いた。このペースト状の Cr 粉末を用いた Cr バリヤ層の形成は、SiC 表面にペースト状の Cr 粉末を印刷し、これを Ar または真空炉中で 1173~1273 K で約 1.8 ks 間加熱する方法で行った。この場合、Cr 粉末の一部が SiC と反応して Cr バリヤ層が形成されるが、残りの Cr 粉末は SiC と反応せず、Cr 粉末の状態が残る。これは冷却後、接着テープなどで容易に除去できる。このため、焼成条件が一定の場合は、Cr 粉末の印刷厚さに関係なく、一定の厚さの Cr バリヤ層が形成される⁹⁾。これが Cr バリヤ層の大きな特徴である。この Cr バリヤ層は SiC 側から複化合物 ($\text{Cr} \cdot \text{Si} \cdot \text{C}$)、クロムケイ化物 (Cr_3Si_4 , CrSi_2)、クロム炭化物 (Cr_7C_3 , Cr_3C_2) になっている⁸⁾。また、Cr 反応層の厚さが 1~2 μm 内の場合に SiC との接合強さが最も大きいことがわかっているため⁹⁾、本実験では Cr バリヤ層の厚さを 1.3~1.4 μm 一定にして行った。なお、この実験に用いた Cr 粉末の平均粒径は約 3 μm 、純度は 99.9% 以上である。

Fig. 5 Relation between contact angle and Ti content in silver brazing metal (HP.C-SiC, 6.6×10^{-3} Pa, 180s)

Fig. 6 Relation between bending strength of SiC/SiC joint and Ti content in silver brazing metal (HP.C-SiC, 180s, ○: Fracture in SiC, ⊗●: Fracture in bonding layer)

3.2 Ti-AgCu ろうのぬれ性及び接合強度

Fig. 5 は Cr バリヤ層を形成しない HP.C-SiC 表面及び厚さ 1.4 μm の Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC 表面に Ti-AgCu を直径 5 mm、厚さ 500 μm に印刷し、これを 6.6×10^{-3} Pa の真空中で 1023 K~1223 K, 180 s 間加熱した場合の銀ろう中の Ti 添加量とぬれ角度との関係を示す。なお、Ti 添加量の増加にともなう、ろう材の融点が増加するため、加熱温度を 1093~1223 K の間で変化した。Fig. 5 に示すように、両者とも 1 mass% の Ti 添加量でろう材のぬれ角度は著しく低下する。しかし、Ti 添加量が 1~3 mass% では、Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC 表面のぬれ角度は、Cr バリヤ層を形成しない HP.C-SiC に比べて大きい。ただし、Cr バリヤ層を形成しない HP.C-SiC の場合はろう材の剝離が見られたが、Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC の場合はろう材の剝離も見られず、次に示すように、高い接合強度が得られた。

Fig. 6 は厚さ 1.3~1.4 μm の Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC 同士を、また、Fig. 7 は HP.S-SiC 同士を Ti-AgCu ろうによって接合した場合の銀ろう中の Ti 添加量と接合部の 4 点曲げ強さとの関係を示す。なお、Fig.

Fig. 7 Relation between bending strength of SiC/SiC joint and Ti content in silver brazing metal (HP.S-SiC, 180s, ○: Fracture in SiC, ⊗●: Fracture in bonding layer)

Fig. 8 Relation between bonding time and bending strength of SiC/SiC joint (With Cr barrier layer, HP.C-SiC, 3Ti-AgCu, 1123 K)

6, Fig. 7 には Cr バリヤ層を形成せずに直接接合した場合の結果も示している。Cr バリヤ層を形成した場合の曲げ強さは、Ti 添加量が 1~5 mass% 内で HP.C-SiC の場合は 290~390 MPa、HP.S-SiC の場合は 430~560 MPa でいずれも SiC 基板のそれとほぼ同等の高い強度が得られている。また、破断位置もすべて SiC 基板内である。ただし、Cr バリヤ層を形成した場合でも、Ti 添加量が 10 mass% と大きく、接合温度が 1223 K と高い場合は曲げ強度も低下し、破断も SiC と Ti-AgCu ろうとの界面で生じている。これらの結果から、Ti の添加量は 2~3 mass% 当りが実際的に見て適当と考えられる。

Fig. 8 は Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC 同士を接合温度を 1123 K に一定して、3 Ti-AgCu ろうにより接合した場合の接合時間と接合部の 4 点曲げ強さとの関係を示す。接合時間が 60~600 s 内では曲げ強さは 290~400 MPa と HP.C-SiC 基板と同等の高い温度で、破断位置も SiC 基板内である。しかし、接合時間が 1.8 ks と長い場合は、270~350 MPa とわずかに低下し、破断位置も SiC 基板以外に一部 SiC とろう材との界面破断

Fig. 9 Relation between bonding temperature and bending strength of SiC/SiC joint (With Cr barrier layer, HP.C-SiC, 3Ti-AgCu, 180s)

も見られる。この結果から、接合時間は実用上可能なかなり短い方が望ましいと推察される。

Fig. 9 は Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC 同士を接合時間を 180 s に一定として、3 Ti-AgCu ろうにより接合した場合の接合温度と接合部の 4 点曲げ強さとの関係を示す。接合温度が 1073~1123 K の場合の曲げ強さは 260~380 MPa で破断位置も SiC 基板内である。しかし、接合温度が 1173 K 以上の高い場合は SiC 基板以外に SiC と 3 Ti-AgCu との接合界面での破断も見られる。この結果から、接合温度は 1073~1123 K の間が望ましいと考えられる。

以上のごとく、Cr バリヤ層を形成した場合でも、接合部の強度は銀ろう中の Ti 添加量、接合温度、時間により変化する。そこで、次に接合条件と接合部の強度や組織との関係を接合界面の観察により検討した。

3.3 接合部の観察及び反応生成物

Fig. 10 は Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC と 3 Ti-AgCu との、Fig. 11 は同様に Cr バリヤ層を形成した HP.S-SiC と 3 Ti-AgCu との接合部の SEM 像と WDX による元素分析結果を示す。両者とも銀ろう中の Ti は、Cr バリヤ層の近傍に濃縮しており、SiC と 3 Ti-AgCu は Cr バリヤ層を介して接合されていることがわかる。

Fig. 12 は厚さ 1.4 μm の Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC と 3 Ti-AgCu 接合部の SEM 像と EDX による元素分析結果を示す。Fig. 12 に示すように、Ti 及び Ag のピーク位置は、Cr のピーク位置より銀ろう側に見られる。また、前報¹²⁾で述べたように、Ti-AgCu を用いて SiC を直接接合した場合に接合界面に見られた Ag の濃縮層も見られない。これらの結果からも予想通り Cr バリヤ層は SiC と Ti-AgCu との直接反応を抑制するバリヤになっていることがわかる。

Fig. 13 は Fig. 7 で接合強度の低下が見られた HP.C-SiC と 10 Ti-AgCu 接合部の SEM 像と EDX による元素分析結果を示す。Ti のピーク位置は、Cr のピーク位置に比べてわずかに SiC 側に見られ、銀ろう中の Ti は Cr バリヤ層を通りこして、SiC と直接反応していることが推察される。また、Ti の濃縮層のほぼ中央に帯状の白い層が見られ、この部分は Ag の X 線強度が高く、Ag の濃縮層または Ag の化合物層と推察される。

Fig. 10 SEM image and XMA (WDX) results of HP.C-SiC/3Ti-AgCu bonding layer (With Cr barrier layer, 1123K, 180s)

Fig. 11 SEM image and XMA (WDX) results of HP.S-SiC/3Ti-AgCu bonding layer (With Cr barrier layer, 1123K, 180s)

Fig. 12 SEM image and XMA (EDX) results of HP.C-SiC/3Ti-AgCu bonding layer (With Cr barrier layer, 1123K, 180s)

以上の結果より、銀ろう中の Ti 添加量が 10 mass% と多く、さらに、接合温度が 1223 K 以上になると Ti-AgCu 中の Ti と Ag は Cr バリヤ層を通過して SiC と直接反応するものと推察される。これが Fig. 7~Fig. 9 で示した Ti 添加量が多く、接合温度が高い場合に接合強度の低下原因と考えられる。

Fig. 14 は厚さ 1.4 μm の Cr バリヤ層を形成した HP.C-SiC と 3Ti-AgCu ろう接合部 (1123 K, 180 s) の X 線回折結果を示す。Table 2 の A は HP.C-SiC に Cr バリヤ層を形成後 3Ti-AgCu ろうにより接合した接合部の、B は HP.C-SiC と Cr バリヤ層だけ⁸⁾ の、C は Cr バリヤ層を形成しない HP.C-SiC と 3Ti-AgCu ろ

3Ti-AgCu

SiC

3Ti-AgCu

SiC

Cr barrier layer

Fig. 13 SEM image and XMA (EDX) results of HP.C-SiC/10Ti-AgCu bonding layer (With Cr barrier layer, 1223K, 180s)

う接合部¹¹⁾の各々のX線回折法による同定結果を示す。Fig. 14 及び Table 2 の A の接合部にはこれらの接合部の同定結果が全て含んでいることが考えられる。このため、A から B と C を差し引いた、すなわち、 $A - (B + C)$ が $\gamma\text{-Cr}_2\text{Ti}$, TiSi_2 であり、これが本実験で新たに生成された反応生成物と考えられる。これらの結果より、あらかじめ、SiC 表面に適当な厚さの Cr バリヤ層を形成し、かつ、適当量の Ti を含有した Ti-AgCu ろう材を使用することにより、Ti-AgCu と SiC は直接反応せず、Ti-AgCu 中の特に Ti は Cr バリヤ層表面の Cr 炭化物 (Cr_7C_3 , Cr_3C_2) や Cr ケイ化物 (Cr_3Si , CrSi_2) と反応

Fig. 14 Result of X-ray diffraction analysis of HP.C-SiC/3Ti-AgCu bonding layer (With Cr barrier layer, 1123K, 180s)

Table 2 X-ray diffraction results of HP.C-SiC/3Ti-AgCu bonding layer (With Cr barrier layer, 1123K, 180s)

A	B	C
SiC/Cr barrier layer/ 3Ti-AgCu	SiC/Cr barrier layer	SiC/3Ti-AgCu
Ag, TiC, Ti_5Si_4 Cu_4Si , Cu-Si-Ti Cr-Si-C , CrSi_2 Cr_7C_3 , $\gamma\text{-Cr}_2\text{Ti}$ TiSi_2	Cr_7C_3 Cr_3Si CrSi_2 Cr-Si-C	Ag, TiC Ag_2Si , Ag_3Si TiAg Ti_5Si_3 Cu_4Si Cu-Si-Ti
$A - (B + C) = \gamma\text{-Cr}_2\text{Ti}, \text{TiSi}_2$		

して、 $\gamma\text{-Cr}_2\text{Ti}$ 及び TiSi_2 などを生成して接合に役立っているものとする。なお、炭化物中の C は TiC となっているものとする。

このため、前報¹¹⁾で述べたような、Ti-AgCu によって HP.C-SiC に直接接合した場合に観察された Ag の濃縮層と Ag_2Si 等は検出されず、高い接合強度が得られたものとする。なお、HP.S-SiC についても、Cr バリヤ層によって同じように接合強度が向上する現象から考えて、Cr バリヤ層による接合強度の向上のメカニズムは HP.C-SiC と同様と考えられる。

4. 結 言

BeO 並びに AlN を焼結助剤とした 2 種類のホットプレス製の SiC セラミックスを Ti-AgCu ろうによって直接接合した場合に接合強度の低下原因とされた反応生成物を抑制するためのバリヤ層の材料探索とその効果を検討した。その結果を要約すると次の通りである。

(1) SiC の接合面に形成するバリヤ層の材料として、Cr 粉末を選定し、Cr 粉末と SiC との反応層を Cr バリヤ層として利用した。

(2) SiC の接合面に厚さ $1.3 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の Cr バリヤ層を形成後、Ti-AgCu ろうにより接合した接合部の 4 点曲げ強さは、BeO を焼結助剤とした高熱伝導 ($270 \text{ w/m}\cdot\text{K}$) 電気絶縁性 ($>10^{14} \Omega\cdot\text{m}$) の HP.C-SiC の場合は $290 \sim 390 \text{ MPa}$ 、AlN を焼結助剤とした HP.S-SiC の場合は $430 \sim 560 \text{ MPa}$ で SiC 基板破断となる。これはバリヤ層を形成しない場合の曲げ強に比べて前者は 3~4 倍、後者は 4~5 倍の向上である。

(3) Cr バリヤ層を形成後、Ti-AgCu ろうによって接

合した接合部の接合強度の向上の原因は、前報¹⁾で接合強度の低下原因と推察された Ag_2Si や Ti_5Si_4 などの反応生成物が抑制されたためと考えられる。

(4) Cr バリヤ層を形成後 Ti-AgCu ろうによって接合した HP.C-SiC の接合部には、SiC と Ti-AgCu ろうを直接々合した場合の反応生成物及び Cr バリヤ層の反応生成物の他に新たに $\gamma\text{-Cr}_2\text{Ti}$ 及び TiSi_2 が同定され、これが接合に役立っているものと推察された。

参 考 文 献

- 1) 奈賀, 田中, 岡本: アモルファス Ti 基合金ろうによる炭化ケイ素の接合, 高温学会誌, 12-2 (1986) 83-89
- 2) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi, K. Hamajima: Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals, *Journal of materials science*, 20 (1985) 3976-3982
- 3) T. Iseki, H. Matsuzaki, J. K. Boadi: Brazing of silicon carbide to stainless steel, *Ceramics Bulletin* 64-2 (1985) 322-324
- 4) 矢野, 高田, 井関: 銀ろうとインサート金属を用いた常圧焼結 SiC とステンレス鋼の接合: 窯業協会誌, 95-3 (1987) 357-362
- 5) 奈賀, 田中, 岡本: アモルファス Ti 基合金ろうによる炭化ケイ素の接合, 高温学会誌, 12-2 (1986) 81-89
- 6) 岡村, 宮崎, 松坂, 志田, 浦, 奥尾: SiC セラミックスと鋼との接合及びその接合体の熱的特性, 溶接学会論文集, 4-2 (1986) 476-483.
- 7) 河野, 山田, 横井: Al-Si グラッド Al インサ材によるセラミックスと金属の接合, 日本金属学会誌 49-10 (1985) 876-882
- 8) 岡村, 坂本, 志田, 井関: クロムメタライズ法による SiC セラミックスと金属との銀ろう付 (第1報~第2報) 溶接学会論文集 6-2 (1988) 226-238
- 9) A. J. Moorehead, H. Keating: Direct brazing of ceramics for advanced heavy duty diesels, *Weld. J.*, 65-10 (1986) 17-31
- 10) H. Mizuhara, E. Huebel: Joining Ceramics to Metal with Ductile Active Filler Metal, *Weld. J.*, 65-10 (1986) 43-50
- 11) 岡村, 坂本, 志田: 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 8-2 (1990) 108-115
- 12) 諸住, 菊地, 管井, 林: モリブデンと炭素および炭化物との反応, 日本金属学会誌, 44-12 (1980), 1403-1413

終りに本研究の推行にあたり、有益な御指導をいただいた東京工業大学 井関孝善教授に深く感謝致します。

SiC 繊維強化チタン金属基複合材料の界面反応*

恩沢 忠男**, 鈴村 暁男**, 金 鍾勲***

Filament/Matrix Interaction of Titanium-Matrix Composites Reinforced with SiC Fibers*

by Tadao Onzawa**, Akio Suzumura** and Jong Hoon Kim***

Fiber reinforced metal composites were fabricated by diffusion welding. The matrices used were commercially pure titanium (CPTi) and two kinds of titanium alloys (Ti-6Al-4V and Ti-21V-4Al), and the filaments were two kinds of SiC-CVD fiber. The structure and the distribution of elements in reaction zone between matrix and filament both in as-fabricated state and in heat-treated state were investigated by microscopy, SEM/EDX microanalyses and transmission electron microscopy (TEM). From the results obtained, the kinetics and mechanism of growth of the reaction zone were discussed.

It was found that the reaction zone was composed of TiC and Ti_5Si_3 and the growth rate of the zone in Ti-21V-4Al alloy matrix was lower than those in CPTi and Ti-6Al-4V alloy matrices.

The apparent activation energy for the growth of the reaction zone, derived from the relation between heating temperature and reaction rate constants, revealed that the value of the activation energy was different between the heating temperatures above and below the α - β transformation (1153K) in case of CPTi or β transus temperature (1268K) in case of Ti-6Al-4V alloy matrices because of rapid diffusion rate and low solubility of carbon in beta phase.

In the composite of the Ti-21V-4Al alloy matrix, the growth rate of reaction zone was very low compared with that in the Ti-6Al-4V alloy, suggesting that large amounts of alloying elements of V and Al reduced the growth rate of reaction zone. This result indicates that the Ti-21V-4Al alloy is suited to the matrix of composites reinforced with SiC filament.

Key Words: Fiber Reinforced Metals, Diffusion Bonding, Titanium Alloy, SiC-CVD Fiber, Activation Energy, Reaction Zone, Growth Rate

*原稿受付 平成1年5月19日 昭和63年度秋季全国大会で発表

**正 員 東京工業大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

***学 生 員 東京工業大学大学院 Student Member, Graduate School, Tokyo Institute of Technology