炭素ケイ素と Cu-Ti 合金の濡れおよび界面における反応生成物*

(故)西野 利次**, 浦井 茂雄**, 岡本 郁男***, 奈賀 正明****

Wetting and Reaction Products Formed at the Interface Between SiC and Cu-Ti Alloys*

by Toshitsugu Nishino**, Shigeo Urai**, Ikuo Okamoto*** and Masaaki Naka****

The contact angle of molten Cu-Ti alloys containing Ti content up to 60 at% or more on SiC was investigated by a sessile drop technique at 1373 K in vacuum.

The contact angle of molten Cu-Ti alloys reaches the equilibrium value at 3.6 ks at 1373 K. The equilibrium contact angle of Cu-Ti alloys on SiC reduces drastically with increasing Ti content. Cu-Ti alloys containing Ti content of 30 at% or more shows the equilibrium contact angle of 7 degree or below. The addition of Ti to copper depresses the reaction of Cu with SiC forming TiC and Ti_3SiC_2 carbides at SiC/Cu-Ti interface. This accounts for the superior wetting of the Cu-Ti alloys on SiC. The Cu-Ti alloys are applicable to the filler for joining SiC.

Key Words: Ceramic-Metal Joining, Wetting, Brazing, Copper, Copper-Titanium, Ceramics, Silicon Carbide, Titanium Carbide

1. 緒 言

近年、粉末焼結、複合材料およびセラミックスと金属の接合に関連してセラミックスの熔融金属による濡れ現象の解明が必要とされている。

熔融金属による SiC の濡れに関してはこれまでに幾つか報告されており、熔融アルミニウムは温度の上昇とともに常圧焼結 SiC に対する濡れを著しく改善し、よく濡らすことが知られている^{1,2)}。

一方、著者らの一人は熔融銅は常圧焼結 SiC と反応するが濡れの状態にはならないと報告している²⁾。また、熔融銅の濡れ挙動は SiC の焼結方法により異なるが、常圧焼結 SiC を濡らさないことが報告されている³⁾。これらの研究は各種セラミックスに対する純銅の濡れ性に関するものである。しかしながら、SiC に対する銅の濡れ挙動におよぼす合金元素の影響についての知見は少なく、Ag-Cu 二元合金に Ti を添加すると、SiC に対する濡れが改善されることが報告されているに過ぎない⁴⁾。

本研究は、SiC に対する銅の濡れ挙動におよぼすチタンの効果を静滴法および Cu-Ti 合金と SiC の界面組織観察により明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

用いたセラミックスは、数%の Al_2O_3 を含んだ常圧焼結炭化ケイ素である。Table 1 は本実験に用いた一連の $Cu_{100-x}Ti_x$ 合金 ($x=0\sim60$) の組成と液相線温度を示したものである。

Table 1 Nominal composition of Cu-Ti alloys used.

	Nominal composition		Liquidus temperature (K)
	Cu(at%)	Ti(at%)	
Cu	100	0	1356
$Cu_{95}Ti_5$	95	5	1333
$Cu_{90}Ti_{10}$	90	10	1311
$Cu_{80}Ti_{20}$	80	20	1243
$Cu_{60}Ti_{40}$	60	40	1168
$Cu_{50}Ti_{50}$	50	50	1248
$Cu_{40}Ti_{60}$	40	60	1238

SiC 焼結体の寸法は $\phi 15$ mm, $t=3.0$ mm であり、平均粒径 $1.0\mu m$ のダイヤモンドペーストまで仕上研磨し、さらにアルコールで脱脂して供試料とした。一方、熔融金属としての Cu-Ti 合金はアーク溶解法にて溶製した後、一辺が 2.5 mm の立方体試料を切り出した。

各合金試料を研磨、脱脂したのち SiC 上に置き、 1.33 mPa 以下の真空下で、加熱速度 $1.3 K\cdot s^{-1}$ で $1373 K$ まで加熱し、所定の時間保持し、適時望遠レンズを用い、写真撮影により接触角を測定した。接触角測定後、断面を走査型電子顕微鏡で観察し、反応相は $Cu\cdot K\alpha$ の X 線回折および電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) により X 線面分析および定量分析により解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 SiC と熔融 Cu-Ti 合金の界面における接触角

Fig. 1 は $1373 K$ における 60 at% Ti までの Cu-Ti 合金の接触角の時間変化を示したものである。Fig. 1 より純銅と Cu-5 at% Ti 合金では接触角の時間変化はわずかしら認められなかった。Cu-10 at% Ti 合金では 1.8

*原稿受付 平成3年1月7日 平成元年度春季全国大会で発表

**正 員 富山工業高等専門学校 Member, Toyama College of Technology

***正 員 大阪大学名誉教授 Member, Emeritus Professor, Osaka University

****正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute, Osaka University

Fig. 1 Time dependence of contact angle for $\text{Cu}_{100-x}\text{Ti}_x$ alloys on SiC at 1373 K.

ks までは 90° 以上の接触角を保つが、以後時間とともに急速に接触角は減少し、3.6 ks 後には約 20° となり時間依存性が認められた。このことは Cu-Ti 合金および SiC 表面には僅かの酸化物が存在するものと思われるが、これらの酸化物が濡れを妨げているものと思われるが、これらが 1.8 ks を経過したあたりから熔融銅中に溶解し始めることにより急速に接触角が減少するものと考えられる。このような SiC 上の酸化物の影響については SiC の Al による濡れについても報告されている¹⁾。一方、Ti 量が 20 at % 以上の Cu-Ti 合金では、前述の合金とは大きく異なり、昇温中に既に溶滴が急速に広がるのが望遠鏡観察で確認でき、1373 K に到達後接触角の時間依存性はほとんど見られず、接触角は約 10° 以下の値を示した。したがって、Ti 量が 20 at % 以上の Cu-Ti 合金は SiC 上で濡れの状態にあるといえる。

各合金とも保持時間 3.6 ks でほぼ平衡値に達するので、Fig. 2 には 1373 K における Cu-Ti 合金の平衡接触角の Ti 量依存性を示した。Cu-Ti 合金の平衡接触角は、Ti 量の増加とともに純銅の 140° から減少し、特に 20 at % Ti 以上では 7° 以下の値をとる。このことは 20 at % Ti 以上の銅合金が SiC に対してよく濡れていることを示している。

3.2 SiC と Cu-Ti 合金の界面の組織観察

SiC 上の Cu-Ti 液滴は 1373 K で 3.6 ks の保持時間における接触角を測定した後冷却し、SiC と Cu-Ti 合金との界面に生成される反応生成物を EPMA により調べた。

Fig. 3(a) は SiC/Cu の界面近傍の断面を示した二次電子像である。界面より左側の部分は SiC 側で、右側部分は Cu 側である。また Fig. 3(b)~(e) は Fig. 3(a) の四角で囲った部分の二次電子像(b)および C, Si, Cu の面分析結果(c, d, e)を示したものである。

Fig. 3(b), (c) および (d) よりわかることは、二次電子像の

Fig. 2 Change in equilibrium contact angle for $\text{Cu}_{100-x}\text{Ti}_x$ alloys on SiC with Ti content at 1373 K.

Fig. 3 Microstructure and image analyses of C, Si and Cu elements for SiC/Cu interface.

白いコントラストを示す部分は Si 濃度が低く、Cu 濃度が高くなっており、これは Cu が SiC と反応し、SiC 中へ深く浸透していることを示しており、その浸透深さは約 130~180 μm と観察された。これらの浸透層についての

詳細な解析は出来ていないが、数少ないX線回折結果では銅ケイ化物と推定される。このことはSiCはCuにより容易に分解され、自由エネルギーの低い安定な銅ケイ化物を生成しているものと考えられる。

またFig. 3(c)のC分析結果ではC濃度の高い部分が点在しているのが観察されることより、これは遊離の黒鉛と考えられる。

Fig. 3(a)において界面より右側は黒くなっている。これはCuが既に剝離して写真にはみられないが、剝離したCu側の試片について別に行ったSi点分析結果によると、SiC/Cu界面より離れたCu側にもSiが認められ、界面より100 μm の距離におけるSi濃度は約3 at %であった。

これらのことより、CuおよびSiはそれぞれ界面より離れたSiC側およびCu側に認められ、SiCとCuの反応が生じていると考えられる。Fig. 4にはSiC/Cu₉₀Ti₁₀界面の組織観察の結果を示した。Fig. 5およびFig. 6はFig. 4を詳細に調べるために、EPMA分析を行ったもので、Fig. 5およびFig. 6はFig. 4のそれぞれ左半分および右半分の分析結果を示したものである。Fig. 4よりSiC/Cu₉₀Ti₁₀界面近傍にはA～Fの6層よりなる化合物層が形成されているのが観察される。Table 2にはFig. 5中のB層(No. 1～2)およびD層(No. 5～6)におけるEPMAによる点分析の結果を示した。Fig. 5およびFig. 6の面分析結果より特徴的に言えるのは、1層おきにTi濃度の高い層が観察されることである。まず、合金側で界面に最も近いB層については、面分析結果ではTiおよびCが認められ、EPMAの分析値ではTiが約52 at %, Cが約40 at %の値を示した。B層のみについてX線回折による同定は試料の構造上困難なので明確に特定はできないが、後述するところのCu₉₀Ti₅₀の試料においてX線回折を試みたところ、界面にはTiCが確認されたことなどから類推するとB層はTiCであると考えられる。C層についてはTable 2に示したごとくTi, Cの他に

Fig. 4 Microstructure for SiC/Cu₉₀Ti₁₀ interface.

Cuが認められ、これについてはCu-Ti系金属間化合物(CuTi₂など)およびTiCの存在が考えられるが詳細は本実験では同定できなかった。D層にはTiCの他にSi

Fig. 5 Microstructure and image analyses of C, Ti, Si and Cu elements for SiC/Cu₉₀Ti₁₀ interface.

Fig. 6 Microstructure and image analyses of C, Ti, Si and Cu elements for SiC/Cu₉₀Ti₁₀ interface.

Table 2 Chemical composition of carbides in SiC/Cu-Ti interface.

Mk.	No.	Composition (at%)						Phase
		Ti	Si	C	Cu	Al		
B	1	52.31	0.37	39.20	7.87	0.27		TiC
	2	52.73	0.30	40.18	6.52	0.27		TiC
C	3	46.86	0.82	35.55	16.72	0.05		CuTi ₂ , TiC ?
	4	47.94	0.87	34.42	16.74	0.03		CuTi ₂ , TiC ?
D	5	60.67	12.66	22.03	5.22	0.02		Ti
	6	60.62	13.84	22.19	3.34	0.01		Ti
F	7	63.25	32.41	2.55	1.79	0.00		Ti ₅ Si ₃
	8	62.72	31.91	2.72	2.63	0.02		Ti ₅ Si ₃
	9	63.78	31.83	2.31	2.07	0.02		Ti ₅ Si ₃
A	10	56.17	3.77	37.14	2.74	0.18		TiC
	11	56.62	4.78	37.32	1.08	0.20		TiC
B	12	59.17	14.53	25.06	1.02	0.25		Ti
	13	58.50	15.16	24.28	1.88	0.18		Ti

No. 1 ~ 9: SiC/Cu₉₀Ti₁₀
 No. 10~13: SiC/Cu₈₀Ti₂₀

が約13 at %認められ、他に僅かのCuが認められた。これについてはTi, Si, Cの濃度比および後述のSiC/Cu₅₀Ti₅₀の場合に認められるT₁相 (Ti₃SiC₂)⁵⁾と考えられる。なおTable 2の分析結果がT₁の元素比率に比べTiが多くなっていることについては、この層が単一のT₁相のみではなく、微細な別の相も混入していることが二次電子像のコントラストより観察されることから、Tiの量がT₁相に合致しないものと考えられる。次に比較的Cu濃度が高いE層が認められた。最も合金側に近い層としてF層 (Fig. 6) があり、それについてのEPMA分析の結果をTable 2のNo. 7~No. 9に示した。面分析の結果はSi, Tiが認められ、また定量分析の結果はTi:Siが5:3の割合になっていることより、Ti₅Si₃であると同定された。この厚いTi₅Si₃層 (F) 中には、Fig. 6のCの面分析結果に示されるごとく、炭素濃度の高い部分が点在していることより、微細なT₁相 (Ti₃SiC₂) も存在するものと考えられる。

一方、界面よりSiC側のA層はFig. 5に見られるようにCu濃度の高い相となっており、これはSiCとCuが反応した層である。この反応層の厚みは約10 μmであり、この値はSiC/Cuの場合の130~180 μm厚に比べて著しく小さい値となっている。ここでSiC/Cuの場合とSiC/Cu₉₀Ti₁₀の場合について少し比較してみる。SiC/Cuの場合はSiC側にSiCとCuによる反応層を形成しているのに比べ、SiC/Cu₉₀Ti₁₀では界面近傍に薄いTiC層が出来ており、SiC側のCuとSiの反応層は極めて薄くなっているのが特徴である。

このことは理由は明確ではないが、SiC/Cu界面において層状のTiCやTi₅Si₃などのTiの化合物が形成されSiCとCuの反応に必要なSiC/Cu界面へのCuの供給が抑制され、その結果、SiCとCuの反応層が成長しないと考えられる。

Fig. 7はSiC/Cu₈₀Ti₂₀界面の組織観察の結果を示した。また、Fig. 8およびFig. 9はFig. 7のそれぞれ左半分および右半分の領域の分析結果を示したものである。Fig. 7には前述のSiC/Cu₉₀Ti₁₀の界面組織と同様に一層おきにTi濃度の高い層が観察される。EPMA定量分析結果より、相の構成は同じで約10~20 μmの厚さのSiCとCuの反応層 (A層) に隣接する最初の炭化物層 (B層) はTiC相で、二番目の炭化物層 (D層) は高いSiおよびCを含むT₁相 (Ti₃SiC₂) と考えられる。Cu濃度の高い層 (C層, E層) はCu-Ti系金属間化合物、また、F層にはTi₅Si₃およびT₁相が含まれるものと推定される。

Fig. 7 Microstructure for SiC/Cu₈₀Ti₂₀ interface. **Fig. 8** Microstructure and image analyses of C, Ti, Si and Cu elements for SiC/Cu₈₀Ti₂₀ interface.

Fig. 10にはSiC/Cu₅₀Ti₅₀界面の組織観察の結果を示した。EPMAによるTi, CおよびSiの面分析結果 (Table 2, No. 10~13) および界面で剝離させた合金側のX線回折結果 (Fig. 11), 界面の最初の炭化物層 (A層) はTiCで、第二の炭化物層 (B層) は、最大15 at %のSiを含むTi₃SiC₂ (T₁相) と考えられる。T₁相はCu-Tiマ

Fig. 9 Microstructure and image analyses of C, Ti, Si and Cu elements for SiC/Cu₈₀Ti₂₀ interface.

Fig. 10 Microstructure and image analyses of C, Ti, Si and Cu elements for SiC/Cu₅₀Ti₅₀ interface.

Fig. 11 X-ray diffraction pattern of SiC/Cu₅₀Ti₅₀ interface.

トリックス相などと混在している。このためTi相のケイ素および炭素の分析値がTi相の理論値に比較してより低い値をとるものと考えられる。この場合は、界面よりSiC側には30 at %までの合金に観察されたSiCとCuのみの反応は認められない。

なお、本論文には組織観察の結果を示していないが、SiC/Cu₄₀Ti₆₀およびSiC/Cu₅₀Ti₅₀の場合はSiC/Cu₅₀Ti₅₀と同様な組織構成であった。

Fig. 12にはCu-Ti合金中のTi量の変化にともなうSiC側におけるSiCとCuの反応層の厚さの変化を示した。特に、40 at % Tiを越える場合(40, 50, 60 at % Ti)

にはSiCとCuの反応層はほとんど認められない、これはTiC相およびTi₃SiC₂相がSiCとCu-Ti合金の界面に優先的に形成される観察事実から、熱力学的データの不足で厳密には比較できないが、SiCとCuの反応よりもSiCとTiの反応が優先し、しかも一旦形成されたTiの炭化物層がSiCとCuの接触を物理的に妨げる効果も生じ、SiCとCuの反応層の形成が抑えられると考えられる。

40 at %以上のTiを含むCu-Ti合金の場合には、炭化物の形成により、CuとSiCとの反応が抑制される一方、TiとSiCとの反応がCuとSiCとの反応よりも優勢で

Fig. 12 Change in copper penetrating thickness in SiC with Ti content in Cu-Ti alloy at 1373 K.

あることを示唆している。Cu-Ti 合金は20 at % Ti 以上の場合、SiC に対してよく濡れ、 10° 以下の低い平衡接触角を示した。

SiC/Cu および SiC/Cu₉₀Ti₁₀ の界面の模式図をそれぞれ Fig. 13 (a) および (b) に示す。純銅は SiC と反応し、Cu-Si 合金と黒鉛になるものと考えられる。

Fig. 14 (a) および (b) は SiC/Cu₈₀Ti₂₀、SiC/Cu₅₀Ti₅₀ 界面近傍の模式図を示す。銅に Ti を10 at % 以上添加すれば、TiC 相および Ti₃SiC₂ 相の炭化物相の形成により、SiC 中での銅との反応が抑制されるものと考えられる。

Cu-Ti 合金中の Ti が SiC と反応し TiC 相および Ti₃SiC₂ 相の炭化物相、Ti₅Si₃、TiSi および TiSi₂ のチタンケイ化物の生成のための反応は次式で与えられる。なお計算に用いた各 Ti ケイ化物の標準生成自由エネルギーの計算は文献(6)、(7)、(8)により、SiC、TiC の標準生成エネルギーは文献(9)によった。ここで熔融銅中の Ti は液体 Ti で近似した。

また、式中の(s)および(l)は固体、液体状態を示し、 ΔG° の単位は (KJ/mol) で与えられる。上式を用い1373 K における反応の ΔG° は (1): -123.9 (KJ/mol), (2): -184.0 (KJ/mol), (3): -127.2 (KJ/mol), (4): -83.5 (KJ/mol) であり、TiC および各 Ti ケイ化物の生成の可能性を示している。ただし、TiSi は本研究では認められなかった。なお(5)式の T₁ 相の ΔG° は不明であるが、本研究の観察結果から負の値をとるものと考えられる。

SiC/Cu₅₀Ti₅₀ 界面において、TiC 相および Ti₃SiC₂ 相

Fig. 13 Schematic structure of SiC/Cu interface (a) and SiC/Cu₉₀Ti₁₀ interface (b).

Fig. 14 Schematic structure of SiC/Cu₈₀Ti₂₀ interface (a) and SiC/Cu₅₀Ti₅₀ interface (b).

の厚い炭化物層の生成により Cu と SiC の反応が抑制される。

この濡れ性向上には界面に形成された Ti 炭化物に対する Cu-Ti 合金自身の濡れ性が良いこと、Cu-Ti 合金自身の表面張力自体が低いこと、また Ti 炭化物形成に

よる SiC 界面の活性化などが寄与しているものと考えられる。

4. 結 論

炭化ケイ素に対する 0~60 at % Ti を含む熔融 Cu-Ti 合金の濡れ性を真空中で 1373 K における接触角を測定することにより評価した。さらに、SiC と Cu-Ti 合金界面は組織観察および反応相の分析により調べた。

純銅は接触角の時間依存性を示さず、3.6 ks 後で接触角は約 140° の値を示した。SiC 側には SiC と Cu の反応層が認められ、その反応層厚さは約 130~180 μm であった。銅と SiC が反応し Cu-Si 合金と黒鉛になるものと考えられる。

Cu-Ti 合金中の Ti 量が増加すると SiC に対する 3.6 ks 後の平衡接触角は急激に減少した。Ti 量が 40 at % 以上の Cu-Ti 合金では 7° 以下の平衡接触角を示した。

銅に Ti を添加することにより、SiC/Cu-Ti 合金界面には TiC 相と Ti_3SiC_2 相の二種類の Ti 炭化物相が生成した。これらの炭化物相が SiC と Cu の反応を抑制するものと考えられる。また、40 at % 以上の Ti を含む Cu-Ti 合金が SiC に対して低い平衡接触角、すなわち良好な濡れ性を示した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり EPMA 分析では水谷正海氏(大阪大学溶接工学研究所)の協力を得ました。ここに深く感謝の意を表します。また、実験の遂行に協力頂きました、当時富山高専学生、田嶋良樹(現、㈱不二越)ならびに笹岡雅宏(現、㈱京セラ)両氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) V. Laurent, D. Chatain and N. Eustathopoulos: J. Mater. Sci., 22 (1987), 244.
- 2) M. Shinbo, M. Naka and I. Okamoto: J. Mater. Sci. Letters, 8 (1989), 663.
- 3) 野城, 荻野: 日本金属学会誌, 52 (1988), 786.
- 4) T. Iseki, H. Matsuzaki and J.K. Boadi: J. Am. Cer. Soc. Bull., 64 (1985), 322.
- 5) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: J. Mater. Sci., 20 (1985), 3976.
- 6) 奈賀, 田中, 岡本: 溶接学会論文集, 4 (1986), 113.
- 7) ゲ. ヴェ. サムソノフ, イ. エム. ヴィニツキー: 高融点化合物便覧, 日ソ通信社 (1974), 150, 156.
- 8) イ. エス. クリコフ: 金属の脱酸, 日ソ通信社 (1975), 18.
- 9) H. Schenck: Physikalische Chemie der Eisenhütten Prozesse, Bd. I, Springer Verlag (1932), 53.

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温靱性に 及ぼす δ フェライト形態の影響*

神谷 修**, 熊谷 一男***, 菊地 靖志****

The Effects of δ -Ferrite Morphology on Low Temperature Fracture Toughness of Austenitic Stainless Steel Weld Metal*

by Osamu Kamiya**, Kazuo Kumagai*** and Yasushi Kikuchi****

The effect of δ ferrite morphology and grain boundary property on the low temperature toughness of austenitic stainless steel SUS304L weld metal has been studied. The types of δ ferrite were classified into three categories: vermicular, lacy, and globular. When Charpy test were performed at low temperature, brittle fracture easily occurred in a vermicular type δ ferrite because the longitudinal direction of this δ parallel to $[100]\delta$, that is a cleavage plain.

On the other hand, brittle fracture scarcely occurred in both a globular type and a lacy type δ ferrite, because the stress concentration must be low at globular type δ and the Kurdjumov-Sachs (K-S) relationship holds between lacy type δ and γ phase. Grain boundary holding the K-S are coherence to grains and hardly cause the decohesion.

The present data indicate that changing the δ ferrite morphology from a vermicular type to lacy type prevents the cleavage fracture and increases the fracture toughness at low temperature.

Key Words: Fracture toughness, δ -Ferrite morphology Austenitic stainless steel, Weld metal, Low temperature, MIG, Impact test

*原稿受付 平成3年1月28日 平成元年8月溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 秋田大学 Member, Akita University

*** 秋田大学 Akita University

****正 員 大阪大学 Member, Osaka University