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

王 立 鐸*, 冲 猛 雄**

Behavior of Interface of Si_3N_4 -Ti by Active Metal Brazing

Li-duo WANG* and Takeo OKI**

A study on Si_3N_4 -Ti interface behavior and the effect of the Ti reactive layers on the strength of the bond between the Si_3N_4 ceramic and the metal in active metal brazing was conducted by means of EPMA, SEM, XRD and tensile tests. The results show that the interface reactive layers of Si_3N_4 -Ti consisted of TiN and Ti_5Si_3 . When the Ti foil was thick and the temperature was high, a reactive layer of coarse grain of Ti_5Si_3 was formed and bond strength decreased.

Key Words: Active Metal Brazing, Si_3N_4 Ceramic, Ti Reaction Layer, TiN, Ti_5Si_3 , Bond Strength

1. 緒 言

セラミックスは硬くて、耐摩耗性、耐食性が優れている。特に窒化ケイ素セラミックスは耐熱性が優れているため高温構造材料への応用が期待されている。しかし、セラミックスは一般的に加工が困難で、製造コストが高くて、複雑精密な形状物を一体として製造するのが難しいため、その広範囲な用途展開を妨げているのが現状である。このような問題を解決するため、セラミックスと金属のそれぞれの特徴を生かして、セラミックス同士あるいはセラミックスと金属の接合技術が必要となっている^{1)~3)}。

セラミックスの接合法として、機械的接合、物理的接合、化学的接合など多くの方法が研究されてきた。その中で、活性金属ろう接法は高強度接合技術のみならず、気密性接合技術でもあるため、酸化物、炭化物、窒化物の各種セラミックスの接合によく用いられている⁴⁾。Ti-Ag-Cuろう材を用いて窒化ケイ素と金属を接合する場合、活性金属 Ti と窒化ケイ素との界面反応は濡れ性、接合強度に大きく影響することがよく知られている^{4)~5)}。しかし、窒化ケイ素/活性金属 Ti 界面における構成元素の拡散・固溶・反応生成物形成などの界面変化、さらに接合強度に及ぼすその界面変化の影響はまだ明らかではない^{6)~11)}。

そこで、本研究では、走査型電子顕微鏡(SEM: scanning electron microscope)、電子線マイクロアナ

ライザー(EPMA: electron probe microanalysis)、X線回折、引張試験などを用いて、ろう接による窒化ケイ素セラミックス/活性金属 Ti 界面近傍の変化、さらに接合強度に及ぼすその界面変化の影響などについて検討した。

2. 実験方法

2. 1 実験素材

窒化ケイ素セラミックスは 5 wt% Al_2O_3 、5 wt% Y_2O_3 を添加して常圧焼結した窒化ケイ素セラミックス(7mm×6mm×5mm)を使用した、活性金属としては厚さ 2 μm ~20 μm の Ti 箔を、ろう材には厚さ 300 μm の Ag-Cu 箔 (Ag 71wt%, Cu 29wt%) を、金属素材には SUS 304 ステンレス鋼を用いた。

- 1 Si_3N_4 ceramic
- 2 active metal (Ti foil)
- 3 Ag-Cu brazing sheet
- 4 stainless steel (SUS304)

Fig. 1 The scheme of the Si_3N_4 -metal joining specimen.

*名古屋大学 大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町) Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

**名古屋大学 工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町) Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

2. 2 接合条件

図1に示すような順に重ね合わせて、約0.1MPaの圧力を治具を用いて加え固定した後、電気炉で接合した。接合はアルゴン雰囲気中で、1073K~1173K、900sの条件で行った。試料は接合温度から室温まで炉冷し各種試験分析に供した。

3. 実験結果および考察

3. 1 EPMA結果

図2(a)と(b)にそれぞれ接合温度1073K、接合時間900s、Ti箔の厚さ20 μ mの接合体断面のイメージとライン分析の結果を示す。図2(a)と(b)のNの分布に注目すると、窒化ケイ素セラミックス近傍のTi反応層においては、ごく薄いNの高濃度層が存在しているが、Ag-Cuろう材近傍のTi反応層においては、Nの含有量が少なくなっている。また、Siの分布に注目すると、窒化ケイ素セラミックス近傍のTi反応層においては、ごく薄いSiの低濃度層が存在しているが、Ag-Cuろう材近傍のTi反応層においては、Siの含有量が多くなっている。

る。図2からわかるように、窒化ケイ素セラミックスとAg-Cuろう材の間のTi反応層は2層からなっている。窒化ケイ素セラミックス側のTi反応層はごく薄くてNの含有量が多くなっているが、Ag-Cuろう材側のTi反応層は比較的厚くて、Siの含有量が多くなっている。

図3(a)と(b)にそれぞれ接合温度1173K、接合時間900s、Ti箔の厚さ20 μ mの接合体断面のイメージとライン分析の結果を示す。図2と図3を比べると、いずれも、窒化ケイ素セラミックスとAg-Cuろう材の間のTi反応層は2層からなっているが、温度が高くなると、Ti反応層は厚くなっており、Ag-Cuろう材側のTi反応層においてはNの含有量が増えている。

図4(a)と(b)にそれぞれ接合温度1173K、接合時間900s、Ti箔の厚さ5 μ mの接合体断面のイメージとライン分析の結果を示す。図4(b)のライン分析結果からわかるように、窒化ケイ素セラミックスとAg-Cuろう材の間のTi反応層において、Nの高濃度層が存在している。図3と図4を比べると、同じ接合温度の場合、Ti箔が薄くなると、Ti反応層はNの高濃度層になってお

Fig. 2(a) Backscatter electron image and characteristic X-ray images for cross section of Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing (20 μm Ti foil) at 1073K for 900s.

Fig. 3(a) Backscatter electron image and characteristic X-ray images for cross section of Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing (20 μm Ti foil) at 1173K for 900s.

Fig. 2(b) Backscatter electron image and line analysis for cross section of Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing (20 μm Ti foil) at 1073K for 900s.

Fig. 3(b) Backscatter electron image and line analysis for cross section of Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing (20 μm Ti foil) at 1173K for 900s.

Fig. 4(a) Backscattered electron image and characteristic X-ray images for cross section of Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing ($5\mu\text{m}$ Ti foil) at 1073K for 900s.

Fig. 4(b) Backscattered electron image and line analysis for cross section of Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing ($5\mu\text{m}$ Ti foil) at 1073K for 900s.

り、比較的に厚い Si の高濃度層がなくなっている。

3. 2 X線回折結果

図5に接合温度1173K、接合時間900s、Ti箔の厚さ $20\mu\text{m}$ の接合試料のX線回折結果を示す。測定はAg-Cuろう材のところから Si_3N_4 セラミックスまで研磨しながらX線回折を行った。Tiの反応物に注目すると、Ag-Cuろう材の近傍には(図5(a)の場合)、Tiの反応物は Ti_5Si_3 とTiNのピークが存在しているが、 Ti_5Si_3 のピークがもっとも高い。窒化ケイ素セラミックスの近傍には(図5(c)の場合)、Tiの反応物はTiNのピークが存在しているが、 Ti_5Si_3 のピークは存在していない。図3のEPMA結果と図5のX線回折結果から、窒化ケイ素セラミックスとAg-Cuろう材の間のTi反応層は2層からなっており、窒化ケイ素セラミックス側のTi反応層はTiN層で、Ag-Cuろう材側のTi反応層は主に Ti_5Si_3 からなっていることがわかる。

図6に各接合試料のX線回折結果を示す。測定に用いた試料は何れの接合体もAg-Cuろう材のところで切断し、その切断面から窒化ケイ素セラミックスの方向に研

Fig. 5 X-ray diffraction patterns for different reaction layer of bond-interface (Cu target, Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing (Ti foil $20\mu\text{m}$) at 1073K for 900s).

(a) Ag-Cu brazing → (d) Si_3N_4 ceramic

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for reaction layer of bond-interface (Cu target).

(a) 1073K, 900s, Ti foil $20\mu\text{m}$

(b) 1173K, 900s, Ti foil $20\mu\text{m}$

(c) 1173K, 900s, Ti foil $5\mu\text{m}$

Fig. 7 Scanning electron microscope photographs of cross section of Si_3N_4 -metal.

(a) 1073K, 900s, Ti foil 20 μm

(b) 1173K, 900s, Ti foil 20 μm

(c) 1173K, 900s, Ti foil 5 μm

磨し、窒化ケイ素/Ti 界面より約 20 μm の断面に対して、Ti 反応層の X 線回折を行った。図 6 からわかるように、いずれの Ti 反応層も、TiN と Ti_5Si_3 のピークが存在しているが、図 6 の (a) と (b) を比べると、接合温度 1173K の場合 $I_{\text{max}}(\text{TiN})/I_{\text{max}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ の相対強度比は 0.7 で、接合温度 1073K の場合の値 0.3 より大きい、その結果から、Ti 箔の厚さが同じ場合、接合温度が高くなると、TiN 相が相対的に多くなる。図 6 の (b) と (c) を比べると、Ti 箔の厚さ 5 μm の場合 $I_{\text{max}}(\text{TiN})/I_{\text{max}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ の相対強度比は 5.1 で、Ti 箔の厚さ 20 μm の場合の値 0.7 よりはるかに大きい、その結果から、接合温度が同じ場合、Ti 箔の厚さが薄くなると、TiN の割合が多くなっており、 Ti_5Si_3 の割合が少なくなっている。

3. 3 SEM 結果

Ti 反応層の形態を調べるために、SEM 観察を行った。図 7 に各接合試料の断面 SEM 写真を示す。図 7 の (b) に注目すると、Ag-Cu ろう材側の Ti 反応層は粗大の粒子からなっている。X 線回折の結果から、Ag-Cu ろう材側の Ti 反応層は主に Ti_5Si_3 相からなっているため、その粗大の粒子は Ti_5Si_3 相と考えられる。図 7 の (a) と (b) を比べると、いずれも窒化ケイ素セラミックスと Ag-Cu ろう材の間の Ti 反応層は 2 層からなっているが、接合温度が高くなると、Ti 反応層は厚くなっており、粗大の粒子が生成される。図 7 (c) に注目すると、窒化ケイ素セラミックスと Ag-Cu ろう材の間の Ti 反応層は薄くて粗大の粒子が存在していない。

以上の結果から、Ti 箔が厚くて接合温度が高くなる

と、窒化ケイ素セラミックスと Ag-Cu ろう材の間の Ti 反応層は厚くなっており、粗大の粒子が生成される。接合温度が高くて Ti 箔の厚さが薄い場合、TiN 相の割合は多くなっており、粗大の粒子が存在していないことがわかる。

3. 4 引張試験結果

接合強度に及ぼす活性金属 Ti およびその反応層の影響を調べるために、種々の厚さの Ti 箔を挿入した接合体に対して引張試験を行った。測定に用いた装置はオートグラフ式引張試験機であり、引張速度は 0.5mm/min とした。同じ接合条件の 3 本の試料に対して引張試験を行い、それらの平均値を引張強度とした。

図 8 に引張試験の結果を示す。図 8 からわかるように、いずれも、引張強度と Ti 箔厚さとの相互関係には引張強度の極大値が存在している。Ag-Cu ろう材と窒化ケイ素の間に Ti 箔を挿入しないで接合処理した場合、Ag-Cu ろう材と窒化ケイ素セラミックスの界面は濡れていないため、その接合強度は 0 になった。薄い Ti 箔を用いた場合、例えば、接合温度 1073K で厚さ 2 μm Ti 箔を、接合温度 1173K で厚さ 5 μm Ti 箔を用いた場合、接合強度は極大値となっている。Ti 箔の厚さが一定の値を超えると、Ti 箔が厚くなるにつれて、接合強度は弱くなる。

図 8 からわかるように、接合温度は引張強度に影響を及ぼしている。接合温度 1073K と 1173K において比べると、10 μm より薄い Ti 箔を用いた場合、接合温度が上がると、接合強度は高くなっているが、15 μm より厚い Ti 箔を用いた場合、接合温度が上がると、接合強度は

Fig. 8 Relation between bond strength and Ti foil thickness (Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing at 1073K and 1173K for 900s).

低くなっている。

引張試験を行った後、接合体の破断面は二つのタイプが観察された。図9に破断面のタイプとTi箔の厚さとの関係を示す。タイプaの破断面は接合界面近傍の窒化ケイ素中に存在しているが、タイプcの破断面はTi反応層に存在している。図3からわかるように、Ti箔が厚くて接合温度が高くなると、破断面のタイプはタイプaからタイプbに変化している。

引張試験の結果より、接合強度とTi箔厚さとの相互関係には接合強度の極大値が存在している、Ti箔の厚さが一定の値を超えると、Ti箔が厚くなるにつれて、接合強度が低くなっており、破断面は接合界面近傍の窒化ケイ素セラミックス中に存在しているタイプからTi反応層に存在しているタイプに変化している。以上の結果から、 Ti_6Si_5 相の粗大粒子の生成は接合強度に大きな影響を及ぼしている。Ti箔が厚くて温度が高くなると、 Ti_6Si_5 相の粗大粒子の反応層が厚く生成されるため、接合強度が低下する。接合温度が高くてTi箔の厚さが薄い場合、TiN相の割合は多くなっており、 Ti_6Si_5 相の粗大粒子が存在していないため、接合強度が高くなることが考えられる。

4. 結 言

(1) EPMA, X線回折, SEMの結果から、窒化ケイ素セラミックスとAg-Cuろう材の間のTi反応層はTiNと Ti_6Si_5 からなっている、Ti箔が厚くて接合温度が高くなると、粗大粒子の反応層が厚く生成されている。接合温度が高くてTi箔の厚さが薄い場合、TiNの割合は多くなっており、粗大粒子が存在していないことがわか

Fig. 9 Relation between fractured surface type and Ti foil thickness (Si_3N_4 -metal by Ti-Ag-Cu brazing at 1073K and 1173K for 900s).

る。

(2) 引張試験の結果より、接合強度とTi箔厚さとの相互関係には接合強度の極大値が存在している、Ti箔の厚さが一定の値を超えると、Ti箔が厚くなるにつれて、接合強度が低くなっており、引張試験の破断面は接合界面近傍の窒化ケイ素セラミックス中に存在しているタイプからTi反応層に存在しているタイプに変化している。

(Received September 27, 1994; Accepted December 7, 1994)

文 献

- 1) 諸住正太郎; 日本金属学会会報, 29, 881 (1990)
- 2) 石田洋一; 溶接学会誌, 59, 92 (1990)
- 3) 田中俊一郎; セラミックス, 25, 200 (1990)
- 4) 高塩治男, 平山和夫, 山本直樹; 実用セラミックス接合とハイテクろう付 (産業技術サービスセンター, 1987)
- 5) 岩本信也, 須賀唯知; セラミックス接合工学 (日刊工業新聞社, 1990)
- 6) 石田洋一; 日本金属学会会報, 29, 888 (1990)
- 7) A. P. Xian, Z. Y. Si; *J. Mater. Sci.*, 25, 4483 (1990)
- 8) 志智雄之, 有田雅晴, 松清健二, 松永正治; 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 1354 (1989)
- 9) I. Gotman, E. Y. Gutmanas; *J. Mater. Sci. Letter*, 9, 813 (1990)
- 10) 奈賀正明, 田中 扶, 岡本郁男; 溶接学会論文集, 4, 597 (1986)
- 11) D. H. Kim, S. H. Hwang, S. S. Chun; *J. Mater. Sci.*, 26, 3223 (1991)