

Cu-Ag-Ti三元系ろうによるシリコン系セラミックスの接合における強度支配因子

機械金属部 金属研究室
玉井富士夫

高温構造材料として期待されているシリコン系セラミックスの活性金属ろうによる接合強度の支配因子を明らかにする目的で、Agの添加量を変えたCu-Ag-Tiろうを用いて、SiC/SiCおよびSi₃N₄/Si₃N₄接合を行った。接合後、接合部の組織観察、分析および4点曲げ強度試験を行い、接合部の強度特性と組織、接合部の強化メカニズムについて考察した。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) SiC/SiC接合体の強度はSiC/ろう界面およびその界面近くに形成されるCuによる浸入層が支配している。Ag濃度の違いにより、Cuによる浸入層のポアサイズが変化し、SiC/SiC接合体の強度に大きく影響する。
- (2) Si₃N₄/Si₃N₄接合体の強度は接合層のろう合金部が支配しており、ろう合金中に生成されるTi₅Si₃のVf%およびその分布形態に影響を受ける。ろう合金中に生成されるTi₅Si₃のVf%が多くなると接合層が分散強化されるが、Ag自体はTi₅Si₃の生成量に直接関係しないため、Ag濃度はSi₃N₄/Si₃N₄接合体の強度にあまり影響しない。

緒言

SiCおよびSi₃N₄に代表されるシリコン系セラミックスの接合に関し、我々はこれまでTi濃度を変えたCu-Ag-Ti合金やCu-Ag-Tiろうを用いて、SiC/SiCおよびSi₃N₄/Si₃N₄接合を行い、接合のメカニズムや接合部の組織、強度について検討を行ってきた^{1)~3)}。

本研究では、SiCおよびSi₃N₄の接合部強度特性支配因子を明らかにする目的で、Agの添加量を変化させたCu-Ag-Ti三元系ろうを用いて、SiC/SiCおよびSi₃N₄/Si₃N₄接合を行い、これまでの一連の研究結果^{1)~3)}と比較し、接合部強度特性支配因子について定量的に検討した。

材料および実験方法

実験に用いたセラミックスは市販の常圧焼結した反状のSiCおよびSi₃N₄である。Table1にその化学組成をTable2に代表的力学的性質を示す。この供試材

Table1 Chemical compositions of ceramics used. (wt%)

	SiC	Si ₃ N ₄	Al	Fe	C	Ca	Mg	O
SiC	98	--	.02	.06	.6	--	--	--
Si ₃ N ₄	--	98	.12	.12	.1	.07	.01	1.5

Table2 Mechanical properties of ceramics used.

	Bending strength σ _{3b} (MPa)	Young's modulus E(kN/mm ²)	Fracture toughness K _{1c} (MPa・m ^{1/2})
SiC	830	390	4.6
Si ₃ N ₄	780	290	6.0

料を切断・研削加工し、10×15×20mm形状の接合用試験片を作製した。用いたCu-Ag-TiろうはAg濃度を変えた(Cu_{100-x}Ag_x)₉₅Ti₅(SiC接合用)、(Cu_{100-x}Ag_x)₈₅Ti₁₅(Si₃N₄接合用)の2系統12種類の積層箔である。ここで、これらのろうにおけるTi濃度は著者らの研究により、SiC/SiC接合で5at%が、Si₃N₄/

Si₃N₄接合で15at%が、強度特性の観点から最適であることがわかっている³⁾。

これらのろうをセラミックス間に挟み、10³Paの真空中で温度1323K、時間1.8ks加熱し、接合を行った。接合後、JISR1601に準拠した四点曲げ試験を行い、接合部の強度特性を評価した。併せて、接合部の組織観察、EPMAによる分析等を行い、接合部界面の反応および反応生成物について検討し、強度支配因子について考察した。

3. 結果および考察

3.1 接合体の強度と組織

Fig. 1にSiC/SiC接合体およびSi₃N₄/Si₃N₄接合体の四点曲げ試験結果を曲げ強度とAg濃度の関係に整理して示す。Agの添加効果は明らかであり、Agを添加することで両者とも同一Ti濃度のCu-Ti合金を用いた場合に比べ、強度が相当大きくなっている。

また、SiC/SiC接合の場合、強度に明らかなAg濃度依存性が認められ、10at%Ag濃度で270MPaの最大強度となっており、Ag濃度が10at%を越えると徐々に強度は小さくなっている。一方、Si₃N₄/Si₃N₄接合の場合、10at%Ag濃度以上では強度にAg濃度依存性はほとんど認められず、おおよそ400MPaのほぼ一定の強度を示す。

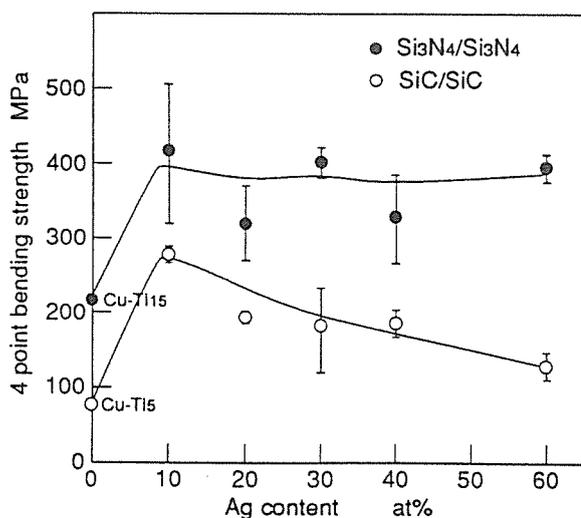
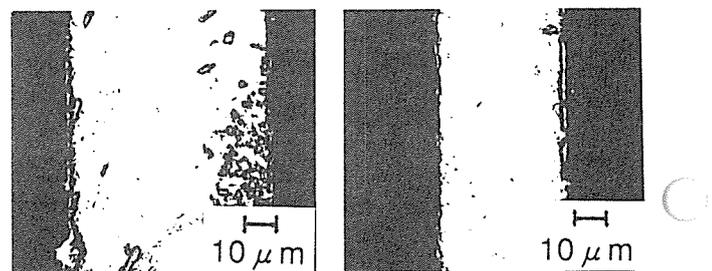


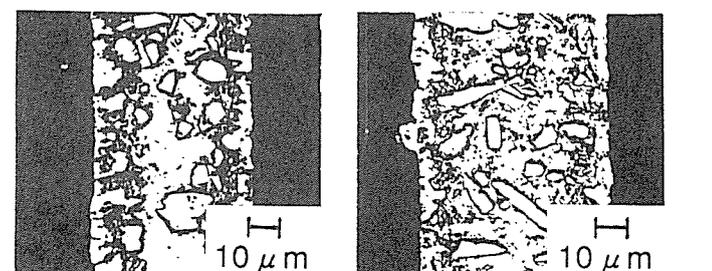
Fig. 1 Effects of Ag content for bending strength of SiC joints and Si₃N₄ joints.

Fig. 2にSiC/SiC接合部の組織観察結果を示す。(a)が(Cu₉₀Ag₁₀)₉₅Ti₅ろうを、(b)が(Cu₇₀Ag₃₀)₉₅Ti₅ろうをそれぞれ用いた場合の接合部組織である。(a)、(b)ともにSiC接合界面にTiC反応層が生成している。内部のろう合金部は少量のSiを固溶したCu合金となっており、Agの相が細かく分散している。また、TiC反応層とSiCの間には、Cuによると考えられるポーラスな浸入層の存在が認められる。この浸入層の厚さはAg濃度の増加とともに徐々に薄くなる傾向が見られ、60at%Ag濃度では観察されなくなる。しかし、60at%Ag濃度では、SiC/TiC反応層界面に界面剥離が観察される。

Fig. 3にSi₃N₄/Si₃N₄接合部の組織観察結果を示す。(a)が(Cu₉₀Ag₁₀)₈₅Ti₁₅ろうを、(b)が(Cu₆₀Ag₄₀)₈₅Ti₁₅ろうをそれぞれ用いた場合の接合部組織である。(a)、(b)ともにSi₃N₄接合界面にTiN反応層が、内部のろう合金内にTi₅Si₃生成物が生成しており、TiNの厚さやTi₅Si₃生成物の量はAg濃度によらず、ほぼ一定している。また、内部のろう合金部は微量のSiを固溶したCu合金となっており、Agの相が細かく分散している。



(a) By using (Cu₉₀Ag₁₀)₉₅Ti₅ (b) By using (Cu₇₀Ag₃₀)₉₅Ti₅
Fig. 2 Microstructure of SiC/SiC joints.



(a) By using (Cu₉₀Ag₁₀)₈₅Ti₁₅ (b) By using (Cu₆₀Ag₄₀)₈₅Ti₁₅
Fig. 3 Microstructure of Si₃N₄/Si₃N₄ joints.

2. 強度支配因子

SiC/SiC接合体およびSi₃N₄/Si₃N₄接合体の強度が接合体のどの部分にどのようなメカニズムで支配されているかを考察することは、高強度・高信頼性接合支術を開発する上で非常に重要と考える。

Fig. 1で示した接合体の四点曲げ試験において、SiC/SiC接合体の破壊はTiC反応層とSiCの間に形成される浸入層部もしくはSiC/TiC反応層界面剝離部で生じている。また、Cu-Ti合金ろうおよびTi濃度を変えた(Cu_{39.9}-Ag_{60.1})_{100-x}Ti_xろうを用いた同様の研究^{1)・3)}においてもSiC/SiC接合体の破壊はTiC反応層とSiCの間に形成される浸入層部で生じていた。従って、SiC/SiC接合体の強度はCuによる浸入層に支配されていると考えられる。Fig. 4にSiC/SiC接合体のCuによる浸入層厚さおよび浸入層に形成される平均ポアサイズとろう中のAg濃度の関係を示す。この浸入層はポーラスでブリITTLEな性状のため、Cu-Ti合金ろうおよびTi濃度を変えた(Cu_{39.9}-Ag_{60.1})_{100-x}Ti_xろうを用いた同様の研究^{1)・3)}では、浸入層の厚さが接合体の強度に影響し、厚さが薄くなるほど強度は大きくなっていった。しかし、本研究では、Fig. 4に示すようにAg濃度の増加により浸入層の厚さは薄くなるが、逆に接合体の強度は小さくなっていった。浸入層の厚さだけでは接合体の強度特性を説明できない。EPMA

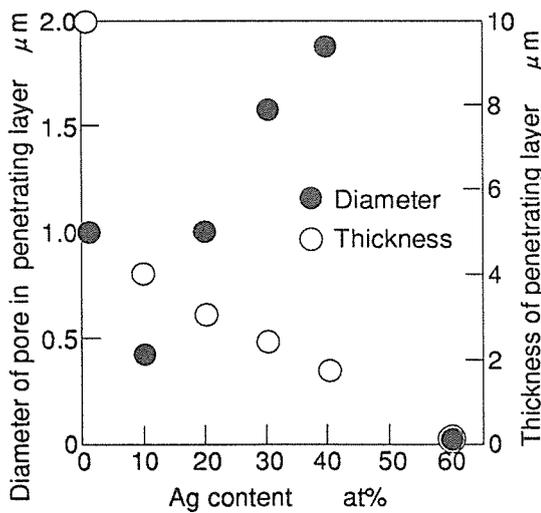


Fig. 4 Effects of Ag content for thickness and pore size of penetrating layers.

による浸入層の詳細な観察と分析を行った結果、この浸入層部からAgが検出され、Ag濃度の違いにより浸入層のポアサイズの違いが認められた。つまり、Fig. 4に示すように浸入層のポアサイズはAg濃度が10at%の0.4μmからAg濃度が40at%の1.8μmまで、Ag濃度の増加によりしだいに大きくなる。Cu-Ag-TiろうのAg濃度を増加させた場合、浸入層の厚さはTi濃度を変化させた場合ほど大幅に薄くはならず、浸入層のポアサイズの違いが強度に大きく影響したと考えられる。

一方、Fig. 1で示した接合体の四点曲げ試験において、Si₃N₄/Si₃N₄接合体の破壊は全て接合層内部のろう合金部で生じている。また、Cu-Ti合金ろうおよびTi濃度を変えた(Cu_{39.9}-Ag_{60.1})_{100-x}Ti_xろうを用いた同様の研究^{2)・3)}においてもSi₃N₄/Si₃N₄接合体の破壊はSi₃N₄母材破壊した場合を除き、接合層内部のろう合金部で生じていた。従って、Si₃N₄/Si₃N₄接合体の強度は接合層内部のろう合金部に支配されていると考えられる。Fig. 5にSi₃N₄/Si₃N₄接合体のろう合金中に生成されるTi₅Si₃のVf%とろう中のAg濃度の関係を示す。また、比較のためCu-Ti合金を用いた場合のろう合金中に生成されるTi₅Si₃のVf%とろう中のTi濃度の関係²⁾を実線で併せて示す。Ti濃度を変化させた場合には、Ti₅Si₃のVf%つまり接合体のろう合金部の分散強化の程度が変化したが、Ag濃度を変化

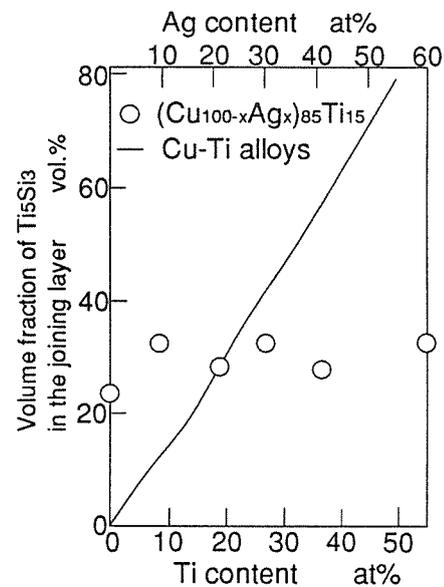


Fig. 5 Effects of Ag content and Ti content for Vf% of Ti₅Si₃ in joining layer.

させても Ti_5Si_3 による接合体のろう合金部の分散強化の程度はほとんど変化せず、 Si_3N_4/Si_3N_4 接合体の強度はほぼ一定となると考えられる。

4. まとめ

Agの添加量を変えたCu-Ag-Tiろうを用いて、SiC/SiCおよび Si_3N_4/Si_3N_4 接合を行った。接合後、接合部の組織観察、分析および4点曲げ強度試験を行い、接合部の強度特性と組織、接合部の強化メカニズムについて考察した。

得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) SiC/SiC接合体の強度はSiC/ろう界面およびその界面近くに形成されるCuによる浸入層が支配している。Ag濃度の違いにより、Cuによる浸入層のポアサイズが変化し、SiC/SiC接合体の強度に大きく影響する。
- (2) Si_3N_4/Si_3N_4 接合体の強度は接合層のろう合金部

が支配しており、ろう合金中に生成される Ti_5Si_3 のVf%およびその分布形態に影響を受ける。ろう合金中に生成される Ti_5Si_3 のVf%が多くなると接合層が分散強化されるが、Ag自体は Ti_5Si_3 の生成量に直接関係しないため、Ag濃度は Si_3N_4/Si_3N_4 接合体の強度にあまり影響しない。

(この研究は大阪大学溶接工学研究所との共同研究により行われました。)

参考文献

- 1) 玉井, 奈賀; Cu-Ti合金によるSiC/SiC接合体の組織と強度, 溶接学会論文集, 投稿中.
- 2) 玉井, 奈賀; Cu-Ti合金による Si_3N_4/Si_3N_4 接合体の組織と強度, 溶接学会論文集, 投稿中.
- 3) 玉井; 大阪大学溶接工学研究所共同研究報告書, 74-p108(1993).