

Cu-Ti系ろうによるシリコン系セラミックスの接合特性に 及ぼすCu-Ti系ろうへの添加元素の影響

機械金属部 金属研究室
玉井富士夫

セラミックスの活性金属ろうによる接合では、これまでろう材としてAg-Cu-Ti合金またはCu-Ti合金を用いた研究がよく行われ、一部では実用化も進められている。しかしながら、これらの合金ろうを用いた接合では、①ろう材の価格が高く、接合コストが高くなり易い、②接合強度が十分でない、③接合部の耐熱性および高温耐酸化性が十分でない、等の問題が依然として残されている。これらの諸問題を解決するため、我々はこれまで活性金属ろうを用いた一連のシリコン系セラミックスの接合研究を行い、Cu-Ti合金にAg, Au, PdおよびZn等の第3元素を添加することでこれらの問題が解決できる可能性を見出した。そこで本研究では、接合特性および実用性に優れるセラミックス用ろう材の開発を目的として、Ag, Au, PdおよびZnを添加し、Ti濃度を変えたCu-Ti-Xろうを用いて、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の接合を行い、Cu-Ti-Xろう中のTi濃度の影響を検討した。Cu-TiろうにAg, Au, PdまたはZnを添加することでろう中のTiの活性が改善され、比較的低いTi濃度においても高強度接合が可能となる。ろう中のTi濃度を低くできることで用いるろう材の脆化が防止でき、ろう材の価格も低下する。

1. はじめに

セラミックスの活性金属ろうによる接合では、これまでろう材としてAg-Cu-Ti合金またはCu-Ti合金を用いた研究がよく行われ、一部では実用化も進められている。しかしながら、これらの合金ろうを用いた接合では、①ろう材の価格が高く、接合コストが高くなりやすい、②接合強度が十分でない、③接合部の耐熱性および高温耐酸化性が十分でない、等の問題が依然として残されている。これらの諸問題を解決するため、我々はこれまで活性金属ろうを用いた一連のシリコン系セラミックスの接合研究を行い^{1)~4)}、Cu-Ti合金にAg, Au, PdおよびZn等の第3元素を添加することでこれらの問題が解決できる可能性を見出した⁴⁾。

そこで本研究では、接合特性および実用性に優れるセラミックス用ろう材の開発を目的として、Ag, Au, PdおよびZnを添加し、Ti濃度を変えたCu-Ti-Xろうを用いて、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の接合を行い、Cu-Ti-Xろう中のTi濃度の影響を検討した。

2. 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板状の Si_3N_4 である。Table 1 にその化学組成を、Table 2 に代表的力学的特性を示す。

Table 1 Chemical compositions of Si_3N_4 used. (wt%)

Si_3N_4	Al	Fe	C	Ca	Mg	O
98	.12	.12	.1	.07	.01	1.5

Table 2 Mechanical properties of Si_3N_4 used.

Bending strength σ_{3b} (MPa)	Young, s modulus E (kN/mm ²)	Fracture toughness K_{1c} (MPa·m ^{1/2})
780	290	6.0

この供試材料を切断・研削加工し、 $10^4 \times 15^w \times 20^t$ mm 形状の接合用試験片を作製した。

接合に用いたろう材はTable 3 にその化学組成を示すTi濃度を15, 25および35at%に変化させたCu-Ti-Xろう (X =Ag, Au, PdまたはZn) である。これらろう材を前述の形状に仕上げた二つの Si_3N_4 間に挟み、 10^{-5} torrの真空中で温度1373K, 時間1.8ks保持し、炉中ろう付け接合を行った。その際、特に試験片の加圧は行っていない。接合後、 $3^t \times 4^w \times 40^l$ mmの曲げ試験片に加工後、JISR1601規格に準じた4点曲げ試験により接合体の強度を評価した。併せて、接合部の組織観察等を行い、Ti濃度および添加元素の影響を考察した。

3. 結果および考察

3.1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の強度

Cu-Ti-AgろうまたはCu-Ti-Auろうを用いて接合した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体のTi濃度に対する4点曲げ強度の変化を、Cu-Ti合金およびAg-Cu-Ti合金を用いた場合と比較して、Fig. 1 に示す。AgまたはAuを添加したろう材では、ろう中のTi濃度が比較的低い場合に強度の著しい改善が認められ、特に $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Au}_{7.5}$ を用いた場合には580MPaの最大強度が得られている。この場合、破断位置は全ての試験片で母材となっており、100 % の継手効率となっている。Tiとほとんど反応しないAgまたはAuを添加することで、接合反応に寄与するTiの活性が改善される結果と考えられる。

同様に、Cu-Ti-PdろうまたはCu-Ti-Znろうを用いて接合した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体のTi濃度に対する4点曲げ強度の変化を、Cu-Ti合金およびAg-Cu-Ti合金を用いた場合と比較して、Fig. 2 に示す。この場合には、ろう中のTi濃度によらず強度は400MPa前後の一定した値となっている。Cu-Ti合金と比較すると、PdまたはZnの添加によりTi濃度が比較的低い場合に強度の改善が認められる。

Table 3 Chemical compositions of brazes used.(at%)

	Cu	Ti	Ag	Au	Pd	Zn
Cu-Ti-Ag 1	76.5	15	8.5			
Cu-Ti-Ag 2	67.5	25	7.5			
Cu-Ti-Ag 3	58.5	35	6.5			
Cu-Ti-Au 1	76.5	15		8.5		
Cu-Ti-Au 2	67.5	25		7.5		
Cu-Ti-Au 3	58.5	35		6.5		
Cu-Ti-Pd 1	76.5	15			8.5	
Cu-Ti-Pd 2	67.5	25			7.5	
Cu-Ti-Pd 3	58.5	35			6.5	
Cu-Ti-Zn 1	76.5	15				8.5
Cu-Ti-Zn 2	67.5	25				7.5
Cu-Ti-Zn 3	58.5	35				6.5

3.1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の組織

Fig. 3 に接合部の代表的組織観察結果を一覧にして示す。(a)が $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Ag}_{7.5}$ を、(b)が $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Au}_{7.5}$ を、(c)が $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Pd}_{7.5}$ を、(d)が $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Zn}_{7.5}$ をそれぞれ用いた場合の結果である。いずれの場合においても接合部では、 Si_3N_4 界面に反応層が、ろうマトリックス中に反応生成物が観察される。EPMAを用いた接合部の元素分析によれば、用いたろう材の種類によらず、接合界面に形成される反応層からはTiおよびN が検出されており、反応層はTi-N系の金属間化合物と考えられる。また、ろう合金中の生成物からはTiおよびSiが検出されており、反応生成物はTi-Si系金属間化合物と考えられる。XRDによる各接合部の分析では、用いたろう材の種類によらず、TiNと Ti_5Si_3 の存在が認められており、反応層はTiN相から、反応生成物は Ti_5Si_3 相から成っていると考えられる。Cu-Ti合金によるこれまでの $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合研究²⁾と同様の結果となっている。ろう中のTiと Si_3N_4 との反応によるTiNおよび Ti_5Si_3 の生成の可能性に関する熱力学的検討はCu-Ti合金によるこれまでの $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合研究と同様に生成の標準自由エネルギーを計算すること²⁾で行えると考えられ、今回の各種ろう材を用いた場

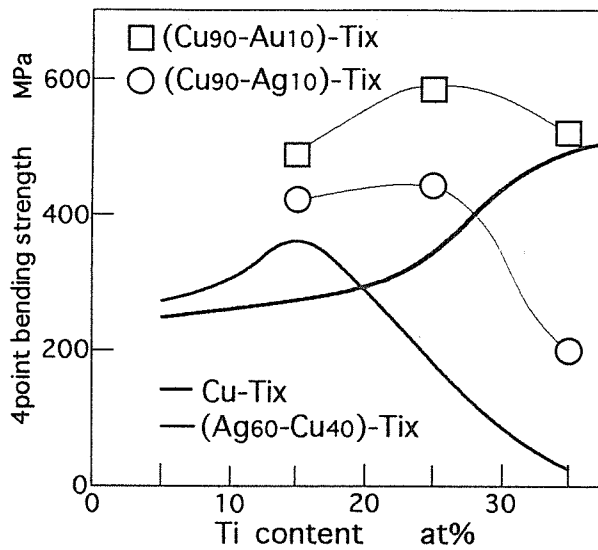


Fig.1 Relation between Ti content of braze and 4-point bending strength for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joints.

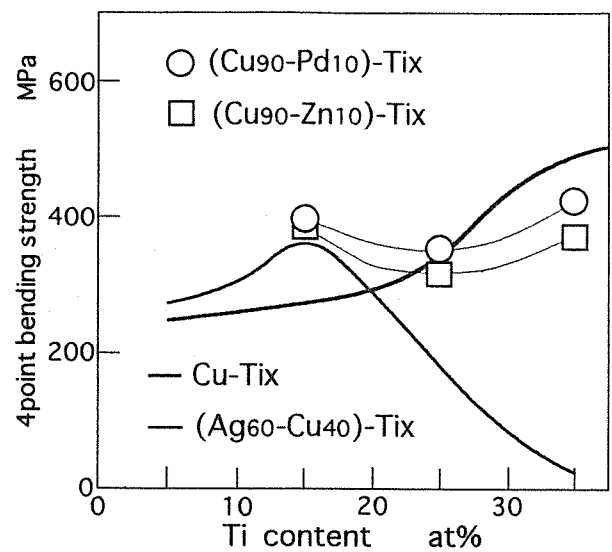
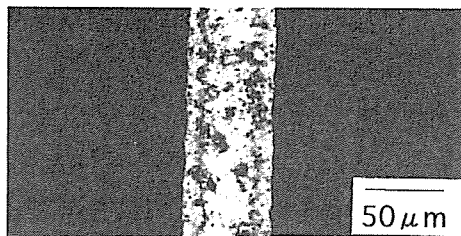
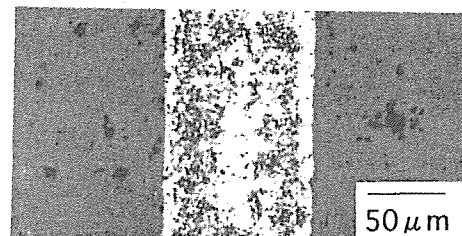


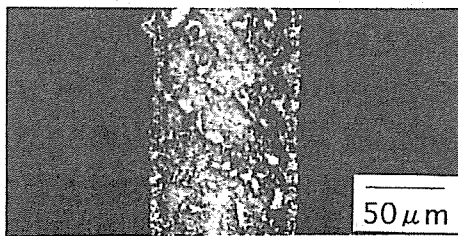
Fig.2 Relation between Ti content of braze and 4-point bending strength for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joints.



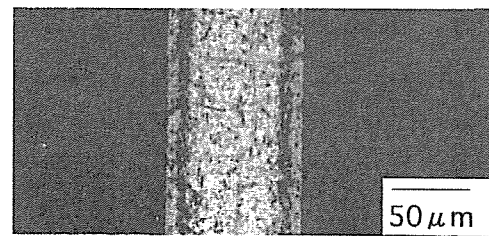
(a) $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Ag}_{7.5}$



(b) $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Au}_{7.5}$



(c) $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Pd}_{7.5}$



(d) $\text{Cu}_{67.5}\text{-Ti}_{25}\text{-Zn}_{7.5}$

Fig.3 Microstructures of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joints using Cu-Ti-X brazes.

合にも、 TiN および Ti_5Si_3 の生成標準自由エネルギーは負になると考えられる。

ここで、接合部の組織を同様のTi濃度である $\text{Cu}_{75}\text{-Ti}_{25}$ 合金を用いた場合と比較すると、いずれの第3元素の添加によってもろう合金中に観察される反応

生成物の体積率が大きくなっている。この Ti_5Si_3 反応生成物により、接合層がさらに分散強化され²⁾、接合部の強度が $\text{Cu}_{75}\text{-Ti}_{25}$ 合金を用いた場合より大きくなったと考えられる。

．おわりに

Ag, Au, PdまたはZnを添加したCu-Ti-Xろうを用いて、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の接合を行い、Cu-Ti-Xろう中のTi濃度の影響をCu-Ti合金およびAg-Cu-Ti合金を用いた場合と比較・検討した。

得られた結果をまとめると以下のとおりである。

1) Cu-TiろうにAg, Au, PdまたはZnを添加することによってろう中のTiの活性が改善され、比較的低いTi濃度においても高強度接合が可能となる。

2) ろう中のTiと Si_3N_4 との反応により接合部には、用いたろう材の種類によらず、TiN 反応層と Ti_5Si_3 生成物が形成される。

3) Ag, Au, PdまたはZnの添加により、ろう中のTi濃度を低くしても十分な接合強度が得られる。ろう中のTi濃度を低くできることでろう材の脆化が防止され、ろう材の価格も低下する。

(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ったものである。)

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, 第14巻, 第2号, p333-337 (1996).
- 2) 玉井, 奈賀; Cu-Ti合金による $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の組織と強度, 溶接学会論文集, 第14巻, 第2号, p327-332(1996).
- 3) 玉井; 大阪大学溶接工学研究所共同 研究報告書, 74-p108(1993).
- 4) 玉井; 大阪大学溶接工学研究所共同 研究報告書, 75-p107(1994).