

硬脆材と金属の接合に関する研究 (第4報)

—窒化ケイ素のろう付界面挙動—

斎藤 修・宮川 和幸

Study on Bonding of Hard and Brittle Materials to Metals (4th. report)

—Behaviour on the brazing interface between Si_3N_4 ceramics and Ag-Cu-Ti Brazing Filler Metals—

Osamu SAITOH and Wako MIYAGAWA

要 約

ろう付面の侵食現象に注目して窒化ケイ素とAg-Cu-Ti系ろうとの接合界面挙動を検討した。その結果、窒化ケイ素ろう付面はろう付過程で侵食を受け、侵食量はろう付時間の平方根に比例する放物線則に従うことが判った。また、侵食反応の活性化エネルギーは127.5kJ/molであり、ろう材のチタン含有量は侵食反応の継続に影響することが判った。

Abstract

To clarify the formation mechanism of the reaction layer, the behaviour of elements composing Si_3N_4 and brazing filler was examined by SEM observation and EPMA analysis at the brazed interface. The erosion depth of the brazed ceramic surface was also evaluated by surface roughness measurement, in order to examine the relation between the erosion depth and the brazing condition. The results of EPMA analysis suggested that Si_3N_4 are eroded with diffusion of Si and N to reaction layer. According to the erosion test using Ag-Cu-4mass%Ti, the isothermal erosion depth of Si_3N_4 increased proportional to square root of brazing time in the temperature range of 1123K to 1223K. The temperature dependence of the rate constants fits an Arrhenius equation yielding activation energies of 127.5kJ/mol.

1. 緒 言

セラミックスの活性金属ろう付界面には、反応層が形成される。これらの反応層の性質は接合特性に大きな影響を及ぼすことが報告されているが、その形成メカニズムは必ずしも明らかではない。Ag-Cu-Ti系ろうによるルビーのろう付面は、ルビー構成元素のAl及びOがろう材側に拡散することにより侵食を受ける¹⁾²⁾。これらの元素挙動は、反応層の成長やろう材中のチタンのセラミックス界面への偏析挙動に大きな影響を及ぼす。侵食現象を伴う接合界面挙動は、ルビー以外のセラミックスにおいても同様に起こるものと推察される。そこで本研究では、窒化物系セラミックスである Si_3N_4 を取り上げ、ろう付面の侵食現象に注目してAg-Cu-Ti系ろうとの接合界面挙動を検討した。

2. 実験方法

実験には、HIP法 (Ar中 150MPa-1hour) で焼結した Si_3N_4 (Si_3N_4 -5mass% Al_2O_3 -5mass% Y_2O_3 -2mass%WC) を用いた。実験に用いた Si_3N_4 の材料特性をTable 1 に示す。接合面は#4000のダイヤモンド砥石で研磨した後、アセトン中

で脱脂・洗浄して実験に用いた。ろう材は、厚さ100 μm 、4mm角の共晶銀ろう板 (72mass%Ag-28mass%Cu) に、厚さ5 μm のチタン箔を積層する方法で、チタン量を2~8mass%の範囲で調整し、Ag-Cu-Ti系ろうとして用いた。試験片の加熱には、抵抗加熱式の真空炉 ($2 \times 10^{-2}\text{Pa}$) を用い、所定の温度・時間に加熱保持し、試験片を作成した。

Table 1 Properties of the silicon nitride specimen used.

Bending Strength σ_{B}	Knoop Hardness	Density	Young's Modulus
950 (MPa)	14 (GPa)	3.3 (g/cm ³)	3.0 (GPa)

2-1 侵食深さの測定

チタン量を2及び4mass%に調整したAg-Cu-Tiろうを Si_3N_4 板上にのせ、 $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ の真空炉中で1123K、1173K、及び1223Kの各温度で所定時間加熱保持し、ろう付試験片を作成した。加熱保持時間は各温度とも60s~4900sの間で変え、侵食量と加熱時間の関係を求めた。ろう付面の侵食

量を測定するため、 Si_3N_4 にろう付したろう材を、加熱濃硝酸さらに沸酸に浸して溶出除去させたのち、表面粗さ計によりその表面形態を測定した。侵食領域は最大で $5\ \mu\text{m}$ 程度の凹凸を示したため、凹凸領域のほぼ中央部に直線を引いて平均化し、両端の侵食を受けていない Si_3N_4 表面からの深さを測定して侵食深さとした (Fig. 1)。

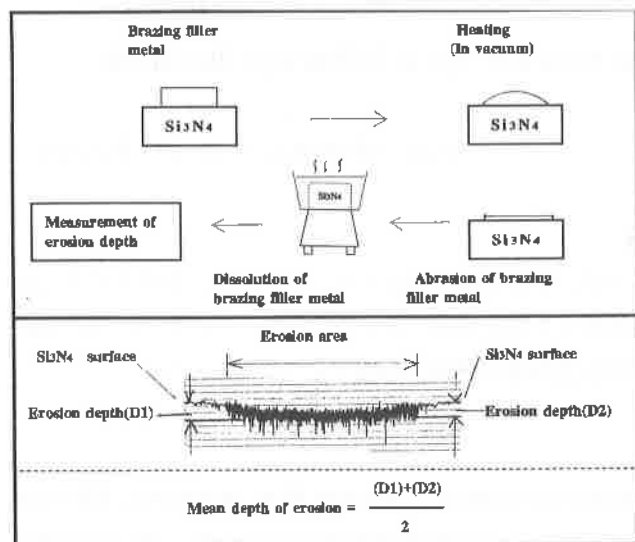


Fig. 1 Experimental procedure and the measurement of erosion depth.

2-2 Si_3N_4 とろう材界面での反応層の解析

侵食現象に伴うセラミックス構成元素の挙動を明らかにするため、直径 $50\ \mu\text{m}$ のタンゲステン線をスパーサーとして各種の条件で Si_3N_4 同士をろう付し、接合面に直角方向に切断してEPMA分析を行った。また、 Si_3N_4 板にAg-Cu-Ti系ろうをろう付した後、反応層が現れるまでろう材部分を研磨し、その表面からX線回折を行って反応生成物の解析を行った。

3. 実験結果及び考察

3-1 Si_3N_4 の侵食深さと加熱時間の関係

Fig. 2は、チタン量4 mass%のろう材による Si_3N_4 ろう付面の侵食深さとろう付時間の関係を示したものである。各ろう付温度とも、ろう付時間が約1800sまでは侵食深さ(X)は、ろう付時間の平方根に比例して増加する放物線則を示すが、さらに、ろう付時間が長時間になると侵食速度は低下を示した。

$$X^2 = k t \quad k: \text{定数} \quad t: \text{加熱保持時間 (s)}$$

各温度の侵食直線の傾きよりkを求め、 $\ln k$ を加熱温度の逆数 T^{-1} に対してプロットした結果をFig. 3に示す。

$\ln k$ と T^{-1} の間には直線関係が認められることからアレキスの関係式¹⁾が適用でき、この温度域における侵食反

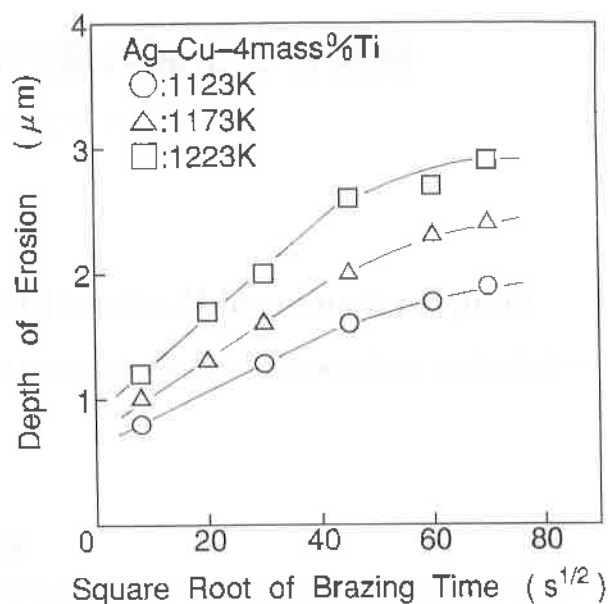


Fig. 2 Relation between the depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-4mass%Ti).

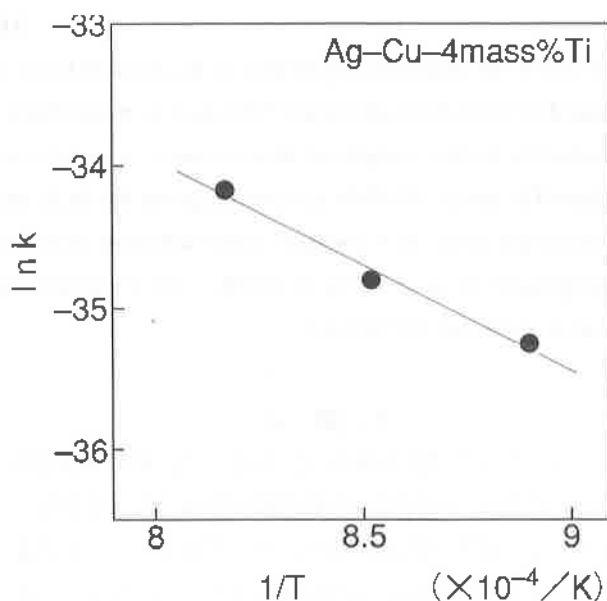


Fig. 3 Arrhenius plot of $\ln k$ against the reciprocal of brazing temperature.

応のみかけの活性化エネルギーは、 127.5kJ/mol と求められる。この値は、ルビーの侵食実験で得られた活性化エネルギー 224.2kJ/mol より低く、 Si_3N_4 の侵食反応はルビーより温度依存性が低いことを示している。

Fig. 4は、2 mass%Tiろう材による侵食深さと加熱保持時間の関係を示したものである。どのろう付条件においても、4 mass%Tiろう材の場合より侵食量は少なく、ろう付時間に伴う侵食量の増加率も低い。しかし、ろう付時間60sですでに $1\ \mu\text{m}$ 近い侵食が起こっており、ろう付初期の侵食速度はかなり早いものと推察される。これらの実験結果から、ろう材のチタン含有量は侵食反応の継続に影響

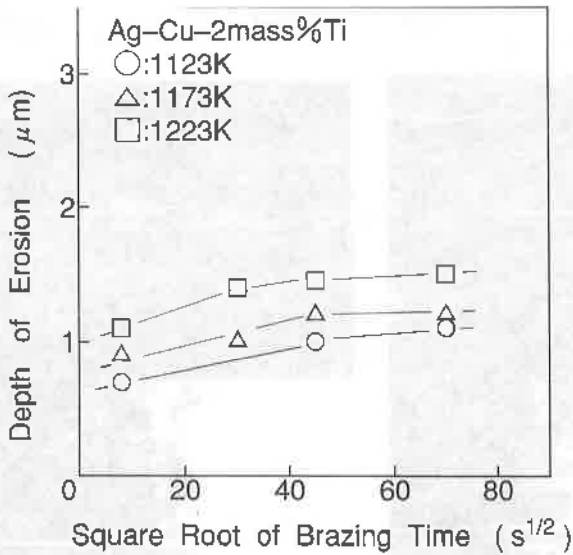


Fig. 4 Relation between the depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-2mass%Ti).

し、チタン含有量の少ないろう材では短時間で侵食速度が低下するものと考えられる。

3-2 ろう付界面の元素挙動

Fig. 5 はチタン量 6 mass%のろう材を用いて、1173K-120sでSi₃N₄同士をろう付し、その接合断面においてSi₃N₄及びろう材構成元素の分布を調べた結果である。チタンの分布に注目すると、ろう材中央部にかんがりのチタンが存在するが、Si₃N₄界面にも厚さ 5 μm程度のチタン偏析層（反応層）の形成が認められる。反応層に対応して、Si₃N₄側から拡散したと思われる珪素とろう材構成元素である銅がわずかに認められる。また、ろう材中央部のチタンは、銅と共存して分布しており、この領域の銅濃度は反応層領域より高濃度を示している。また、窒素はSi₃N₄領域よりややろう材側まで分布しており、反応層領域の一部に拡散し

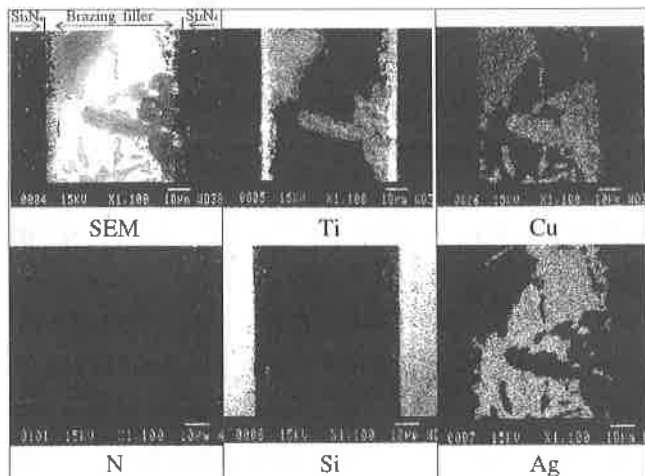


Fig. 5 Elements distribution in the Ag-Cu-6mass%Ti brazing filler brazed at 1173K for 120s.

ているものと考えられる。

Fig. 6 は、同様のろう材及びろう付温度で、ろう付時間を3600sとしてSi₃N₄同士をろう付した試験片の元素分布である。ろう材中のチタンはほとんどSi₃N₄面に移動しており、その分反応層は厚く成長している。また、この反応層に対応して珪素及び窒素の分布が認められ、珪素及び窒素がSi₃N₄側から反応層に拡散してくることで侵食が進行するものと推察される。

Fig. 7 は、ろう付時間に伴う反応層の変化を調べた結果である。ろう付時間とともに反応層は成長してくるが、どのろう付時間においても、窒素及び珪素は反応層領域に対応してAg-Cu領域との境界部まで拡散している。また、反応層領域の窒素及び珪素濃度は、ろう付時間の経過とともにわずかに上昇しているのが認められる。ろう材中の活性金属がセラミックス界面に偏析する現象は広く認められているが、その原因は必ずしも明らかにされていない。

この点に関し、ルビーとAg-Cu-Ti系の接合界面挙動を調べ、チタンの偏析にはルビーを構成するAlおよびOがチタン偏析層中へ拡散し、偏析層とろう材の境界部が溶融ろうに対し、AlおよびOの供給源として作用することが影響することを報告した¹¹⁾。Si₃N₄とAg-Cu-Ti系の接合界面でも、Si及びNが反応層へ広く拡散しており、反応層と銀銅領域の境界部は銀銅領域側に対し、Si及びNの供給源として作用するものと推察される。

Fig. 5の結果から、ろう材中のチタンは主に銅と共存しているものと推察されるが、チタンは珪素及び窒素と強い親和性を有するため、反応層とろう材の境界部に優先的に偏析し、銅の一部を排出して析出してくるものと推察される。ろう付時間が3600sと更に長時間になると、セラミックスと反応層の間に窒素濃度の高い新たな層の形成が認められる。高窒素濃度層は、ろう付温度及びろう付時間が同

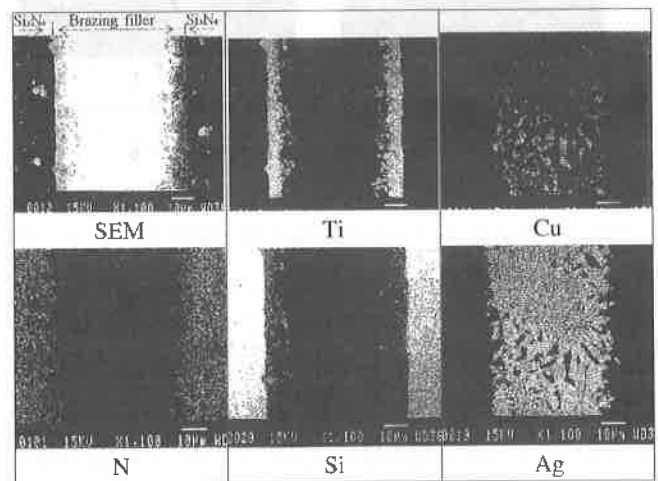


Fig. 6 Elements distribution in the Ag-Cu-6mass%Ti brazing filler brazed at 1173K for 3600s.

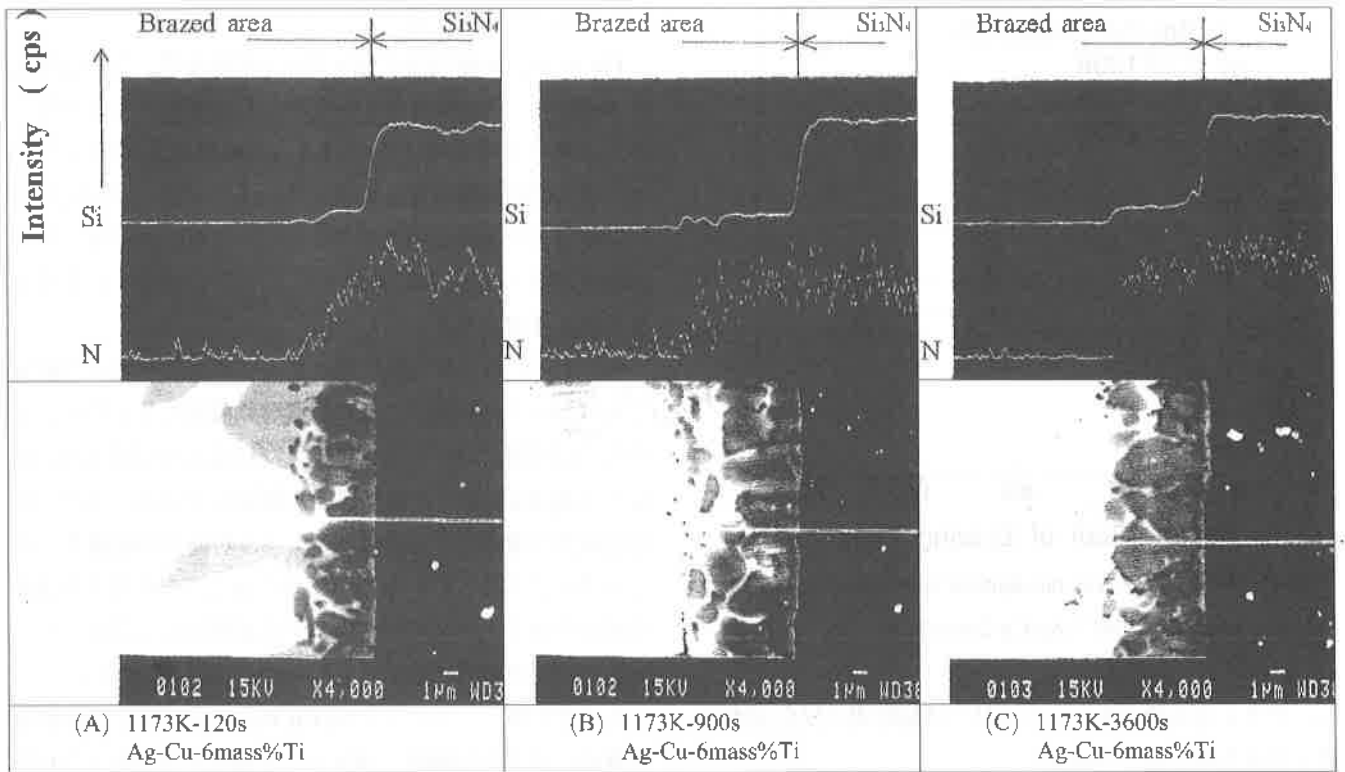


Fig. 7 The change in the brazed interface with increasing brazing time.

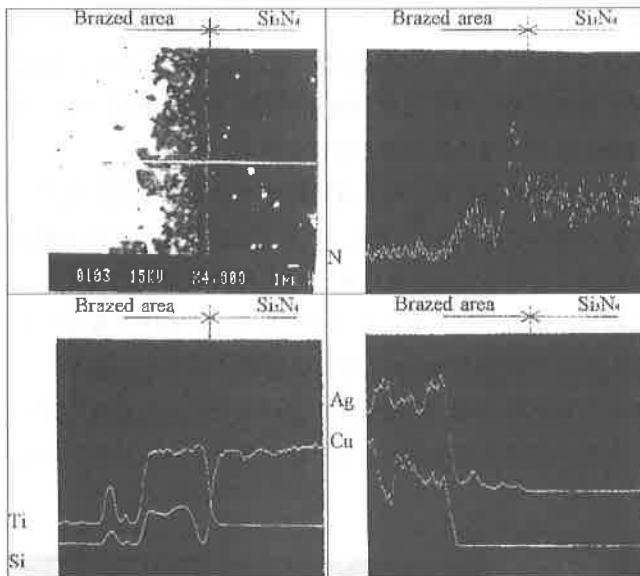
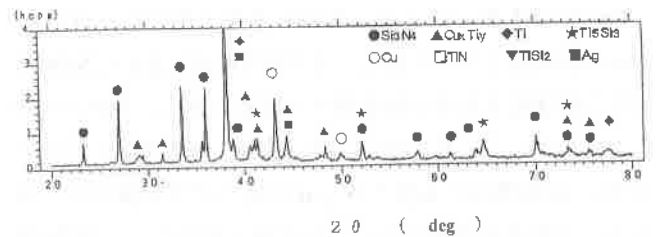
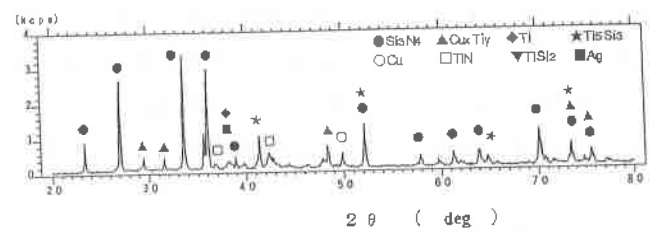


Fig. 8 EPMA line analysis of the cross section for the brazed region. (1373K-1800s, Ag-Cu-6mass%Ti)

一の場合、ろう材のチタン含有量が少ないほど、また、チタン含有量が同一の場合ろう付温度が高いほど短時間で出現する傾向を示す。この結果から、この層の出現には界面反応の経過、すなわち反応層中のSiおよびN濃度の上昇が影響しているものと推察される。Fig. 8はろう付の経過と共に形成される反応層の構成を調べるため、1373K-1800sと高温長時間でSi₃N₄同士をろう付し、接合界面の元素分布を調べた結果である。高窒素濃度の反応層領域には、Si、



(a) 1173K-900s, Ag-Cu-6mass%Ti



(a) 1173K-3600s, Ag-Cu-2mass%Ti

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of the reaction layer formed at brazing interface.

Ag及びCu等はほとんど含有されておらず、主にTiとNで構成されている。

Fig. 9は、反応層のX線回折結果である。両試験片ともTi₅Si₃、Cu_xTi_y等の回折ピークが認められるが、高窒素濃度層の出現するチタン含有量2mass%ろう材の試験片ではTiNに対応した回折ピークがわずかに認められる。この結果とEPMA分析結果から、高窒素濃度層はTiN層と考えられる。

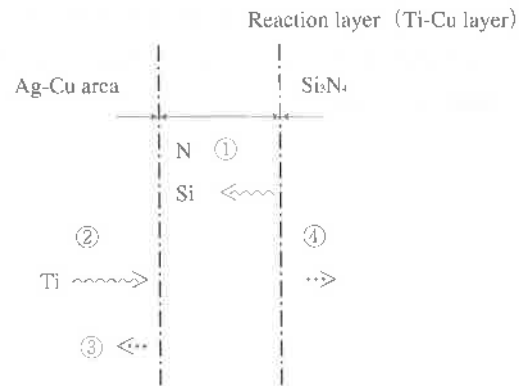
3-3 反応層の成長メカニズム

本研究ではSEMを用いて反応層の解析を行っており、ろう付初期にはTiN層の形成は認められなかった。しかし、田中ら⁹⁾は透過電子顕微鏡を用いて接合界面を解析し、1123K-60sのろう付条件でTiN層の形成を確認している。しかし、ろう付初期からTiN層が形成された場合、Si₃N₄の侵食が進行するためにはSiおよびNがTiN層中に拡散する必要がある。奈賀ら¹⁰⁾は、TiN層中のNの拡散の活性化エネルギーを217.6kJ/molと報告しており、中尾ら¹¹⁾はSiの拡散の活性化エネルギーはさらに大きな値を採ると報告している。

一方、本研究で得られた侵食反応の活性化エネルギーは127.5kJ/molとこれらの値よりかなり低い値である。Ti-N系状態図によると、1173Kでは窒素はチタン中に約20at%まで固溶する。このため、ろう付初期にSi₃N₄界面に形成されるTiN相は安定には存在し難く、チタン濃度の高い反応層に拡散した窒素の多くは、チタンに固溶するものと考えられる。

また、珪素のチタンへの固溶度は約3%と低いことから、Ti₃Si₂の形成はろう付初期から始まるものと推察される。このため、ろう付初期に形成される反応層は、主にTi₃Si₂と窒素を固溶したチタンで構成され、ろう付時間の経過とともに窒素濃度が上昇するとSi₃N₄に接してTiN層が成長してくるものと考えられる。ろう付条件によりTiN層の出現が異なるのは、反応層中のN濃度の上昇速度が異なるためと考えられる。すなわち、チタン量の少ないろう材では、形成される反応層は薄くなり、侵食速度が同一の場合は短時間で窒素濃度が上昇する。また、チタン量が同一のろう材では、ろう付温度が高いほど侵食速度が早まり、短時間でN濃度が上昇する。また、ろう付時間の経過に伴う侵食速度の低下は、TiN層の成長により珪素及び窒素の反応層への拡散速度が低下するためと推察される。

以上のろう付界面挙動を要約してFig.10に示す。溶融ろう中のチタンは銅と共存して溶融ろう中に存在する。これらのCu-Ti領域にSi₃N₄側から珪素及び窒素が溶出すると、Cu-Ti領域の銅の一部が排出され、融点が増しTi-Si-N-Cu層として析出する。反応層に拡散した珪素及び窒素は、溶融しているAg-Cu-Ti領域との境界部まで拡散し、珪素及び窒素の供給源として作用する。このため、珪素及び窒素と親和性の強いチタンがこの領域に偏析して反応層の成長とSi₃N₄の侵食が並行して進行する。反応層に拡散した窒素は、ろう付初期にはチタンに固溶し、珪素はTi₃Si₂相を形成する。ろう材中央部のチタンが枯渇すると反応層へのチタンの偏析はとまるが、珪素及び窒素の反応層への拡散は継続する。反応層中の窒素N濃度が上昇するとSi₃N₄と反応



- ① : Diffusion of Si and N into the reaction layer,
 ② : Ti Segregation to the interface,
 ③ : Growth of the reaction layer,
 ④ : Advance of the Si₃N₄ crosin,

Fig.10 Schematic view of the interfacial reaction,

層の間にTiN層の成長が始まり、侵食速度が低下するものと推察される。

4. 結 言

ろう付面の侵食現象に注目してSi₃N₄とAg-Cu-Ti系ろうとの接合界面挙動を検討した。以下に得られた結果を要約する。

- (1) Si₃N₄の活性金属ろう付面は、珪素及び窒素が反応層へ拡散することにより侵食を受ける。
- (2) Si₃N₄ろう付面の侵食量はろう付時間の平方根に比例する放物線則に従い、侵食反応の活性化エネルギーは127.5kJ/molである。
- (3) ろう材のチタン含有量は侵食現象の継続に影響し、チタン量の少ないろう材は短時間に侵食速度が低下する。
- (4) Si₃N₄のろう付界面には、ろう付時間の経過とともにTiN層が成長する。
- (5) TiN層の成長には、反応層中の窒素濃度の上昇が影響するものと推察される。

文 献

- 1) 齊藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究 (第1報), 溶接学会論文集, 14-3 (1996) 563-569
- 2) 齊藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究 (第2報), 溶接学会論文集, 14-4 (1996) 717-722
- 3) 日本金属学会編: 改訂5版金属便覧, (1990) 511
- 4) 齊藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究 (第3報), 溶接学会論文集, 17-1 (1999) 41-49
- 5) 山中固体融合プロジェクト研究論文集, 科学技術振興事業団 (1998) 39-44

6) 奈賀, 田中, 岡本: 溶接学会論文集, 4-3 (1986) 113-119

7) 中尾, 西本, 才田: 金属・セラミックス接合研究会, 日本金属学会
(1989. 2. 2) 1-6