

金属とセラミックスの接合における
界面構造の制御

熊本大学大学院自然科学研究科
生産科学専攻生産技術工学講座

森園靖浩

平成7年3月

*** 目 次 ***

第 1 章 緒論

1 - 1 研究の背景	...	1
1 - 2 本研究の目的	...	3
1 - 3 本論文の構成	...	4
参考文献	...	6

第 2 章 実験方法

2 - 1 材料	...	7
2 - 2 接合処理	...	7
2 - 3 強度試験および破面の X 線回折	...	7
2 - 4 界面組織の観察	...	11

第 3 章 Ag - Cu ろうによりろう付けした $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の接合特性と界面構造に及ぼす活性金属の影響

3 - 1 緒言	...	12
3 - 2 実験方法		
3 - 2 - 1 材料	...	13
3 - 2 - 2 接合処理	...	13
3 - 2 - 3 強度試験および破面の X 線回折	...	13
3 - 2 - 4 界面組織の観察	...	13
3 - 3 実験結果および考察		
3 - 3 - 1 接合体の外観	...	15
3 - 3 - 2 Ti ろう材および Zr ろう材を用いた接合体の強度と界面組織	...	18
3 - 3 - 3 V ろう材および Nb ろう材を用いた接合体の強度と界面組織	...	29
3 - 3 - 4 TEM による微細構造観察	...	35
3 - 4 小括	...	41
参考文献	...	43

第4章 クロム炭化物被覆した炭素鋼と Si_3N_4 の接合

4-1	緒言	...	44
4-2	実験方法		
4-2-1	材料	...	45
4-2-2	クロム炭化物被覆処理	...	45
4-2-3	接合処理	...	45
4-2-4	強度試験および破面のX線回折	...	49
4-2-5	界面組織の観察	...	49
4-3	実験結果および考察		
4-3-1	接合体の界面組織と強度に及ぼすクロム炭化物被覆層の影響	...	49
4-3-2	接合強度に及ぼすクロム炭化物被覆層の層厚の影響	...	54
4-3-3	TEMによる微細構造観察	...	61
4-4	小括	...	64
	参考文献	...	67

第5章 Ti-Pd基高温型形状記憶合金をインサート材として用いた炭素鋼と Si_3N_4 の接合

5-1	緒言	...	68
5-2	実験方法		
5-2-1	材料	...	69
5-2-2	形状記憶合金	...	69
5-2-3	接合処理	...	70
5-2-4	強度試験および破面のX線回折	...	70
5-2-5	界面組織の観察	...	70
5-2-6	熱サイクル試験	...	73
5-3	実験結果および考察		
5-3-1	各種形状記憶合金をインサートした接合体の強度	...	73
5-3-2	Ti-Pd合金をインサートした接合体の界面組織	...	78
5-3-3	Ti-Pd合金をインサートした接合体の強度と界面組織に及ぼす熱サイクルの影響	...	87
5-4	小括	...	93
	参考文献	...	95

第6章 金属とセラミックスの接合特性に及ぼす界面構造の影響	
6-1 接合強度	… 96
6-2 反応生成相	
6-2-1 Si_3N_4 近傍に生成した反応層	… 98
6-2-2 接合界面に生成した微細粒層	… 100
6-4 小括	… 101
参考文献	… 102
第7章 総括	… 103

※謝辞

※主論文に関するリスト

第 1 章 緒 論

1 - 1 研究の背景

アルミナ (Al_2O_3) や窒化珪素 (Si_3N_4) に代表されるセラミックスは、軽量でかつ耐熱性、耐摩耗性、耐食性などに優れた材料として知られている。しかしながら、靱性や加工性に乏しいため、靱性に富む金属材料とセラミックスあるいはセラミックス同士を接合し、複合材全体でこれらの欠点を補う必要がある。したがって、信頼性の高い接合技術の開発が、セラミックスの広範囲な活用を図る上でも重要となってくる。

現在行われている金属とセラミックスの接合法は、大別すると、機械的接合法、接着剤による接合法、化学的接合法、物理的接合法の4種類に分類される(1)、(2)、(3)、(4)。焼きばめやネジ止めなどの機械的接合法は応力集中を嫌うセラミックスの接合にはあまり適した方法ではなく、また有機系や無機系の接着剤による接合法もそれぞれ耐熱性や接合強度の点で十分ではない。このため、両接合法とも簡便な方法であるが、適用範囲が制限される。化学的接合法は、接合界面における構成元素の拡散・固溶・反応生成物形成など何らかの化学反応を伴うものであり、固相接合や活性金属法などとして広く利用されている。これに対して、化学反応の影響をあまり受けない条件で接合する方法が、PVD法などの物理的接合法である。化学的接合法は主に固相-液相間や固相-固相間の接合であるが、物理的接合法には固相-気相間の接合も数多く含まれる。

これらの接合法により得られた金属/セラミックス接合体を工業材料として使用するには、基本的に次の二つの問題点を解決しなければならない(1)、(5)。

[1] 金属とセラミックスの間に強固な界面をどのように形成するか？ …「界面結合鎖の問題」

[2] 金属とセラミックスの接合界面付近に発生する熱応力をどのように緩和するか？ …「応力緩和の問題」

[1]や[2]の問題は、金属の化学的結合方式が金属結合であるのに対してセラミックスはイオン結合や共有結合から構成され、両者の化学的・物理的特性が大きく異なることに起因する。

金属とセラミックスの接合界面では、多くの場合、セラミックス表面の分解に伴って金属との反応相が形成されるため、[1]は界面反応と密接な関係にある。反応相には、接合強度を低下させる可能性がある一方で、接合界面に強固な結合を導く可能性もある。したがって、強固な接合界面を形成するためには、接合強度が最大となるように界面反応を制御する必要がある。

[2]は、一般に金属の熱膨張係数がセラミックスに比べて大きいことから、接合後の冷却過程で接合界面付近に熱応力が発生し、これがセラミックスの破壊や界面剥離の原因となるために生じる問題である。セラミックスの破壊や界面剥離が起こらない場合においても、接合体内部に残留した熱応力(残留応力)は一般に接合強度を低下させる。このため、金属/セラミックス接合体における応力緩和法として、次に示す材料の利用が提案されている⁽⁶⁾。

- ① 低熱膨張係数あるいは金属とセラミックスの中間の熱膨張係数を有する材料 (Mo, W, インバー合金など)
- ② 金属側からセラミックス側に段階的に熱膨張係数あるいは組成を変化させた多層材 (Nb/Mo, 傾斜機能材料など)
- ③ 軟質金属 (Al, Cu, Niなど)
- ④ 相変態を起こす材料 (鉄鋼材料, 形状記憶合金など)

①や②は、インサート材として使用することにより、金属とセラミックスの熱膨張係数差を段階的に小さくすることを目的とする。③は、接合後の冷却過程において、温度の低下とともに徐々に増大する熱応力を軟質金属インサート材の塑性変形により緩和する。また、④では相変態に伴う体積変化を利用した応力緩和が期待できる。

現在、金属とセラミックスの接合技術を自動車部品に適用した例として、セラミックターボチャージャーローター(Si_3N_4 /合金鋼)がある⁽⁷⁾。このような高温下での使用を目的とした用途では、接合部材に優れた耐熱衝撃性や耐熱疲労性も要求されるため、上述の熱膨張差をはじめとする熱応力の問題は避けられない問題と言える。

今後さらに、金属/セラミックス接合体を工業材料として広く活用するために、以上の問題点を克服した信頼性の高い接合技術の確立が急務となっている。

1 - 2 本研究の目的

代表的な非酸化物系セラミックスである Si_3N_4 は、高温強度や耐摩耗性に優れることから、ガスタービン、各種エンジン部品、ベアリング、工具などへの用途が期待されている。

本研究では、金属片供試材として市販の0.96mass% Cを含む炭素鋼を使用し、活性金属ろう付け法による炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の作製を試みた。ここで、活性金属法の一つである活性金属ろう付け法は、(1)ろう材が接合時に液相となるために加圧や接合面の仕上げ精度が基本的に不要、(2)接合プロセスが比較的容易、(3)ろう材組成の変更等によりろう材とセラミックスの反応を制御しやすいなどの特長を有し、セラミックスの特性

を活かせる接合法として多くの研究に用いられている⁽⁸⁾、⁽⁹⁾。

ところで、作製した炭素鋼/Si₃N₄接合体においても前述した問題点が存在する。これを解決するためには、接合強度と界面の微細構造との関係を明らかにし、接合技術の確立に向けた指針を得る必要がある。

本研究は、金属/セラミックス接合体における界面構造の制御を目的として、接合強度と界面構造の観点から、熱応力の緩和も考慮した組織制御を試みたものである。研究内容は以下の3点である。

- ① Ag-Cuろうによりろう付けしたSi₃N₄/Si₃N₄接合体の接合特性と界面構造に及ぼす活性金属の影響
- ② クロム炭化物被覆した炭素鋼とSi₃N₄の接合
- ③ Ti-Pd基高温型形状記憶合金をインサート材として用いた炭素鋼とSi₃N₄の接合

なお、前述の[1]や[2]の問題点に対して、①は接合強度とろう材-Si₃N₄間の反応生成相・界面構造との関係について、②と③は応力緩和法について、それぞれ検討したものである。

1 - 3 本論文の構成

本論文は、活性金属ろう付け法によるSi₃N₄の接合に関する研究で、以下の7章から構成される。

第1章「緒論」では、金属/セラミックス接合技術の重要性や問題点について述べ、本研究の目的を記した。

第2章「実験方法」では、強度試験や組織観察などの本研究に共通する実験方法について述べる。

第3章～第5章は、Si₃N₄を用いた実際の接合実験から得られた研究結果である。

第3章「Ag-Cuろうによりろう付けした $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の接合特性と界面構造に及ぼす活性金属の影響」では、4種類の活性金属を含むAg-Cuろう材により $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体を作製し、ろう材中の活性金属の有効性を比較検討した。実験結果では、 Si_3N_4 に接して形成される反応相の形態が活性金属の種類によって異なり、それが接合強度に大きく影響することを述べる。

第4章「クロム炭化物被覆した炭素鋼と Si_3N_4 の接合」では、炭素鋼/ Si_3N_4 接合体における応力緩和材として、炭素鋼表面に形成したクロム炭化物被覆層の利用を試みた。実験結果では、被覆層の存在により炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の強度や信頼性が向上すること、それは接合界面に生成するTiC微細粒層の効果に起因することを述べる。

第5章「Ti-Pd基高温型形状記憶合金をインサート材として用いた炭素鋼と Si_3N_4 の接合」では、589～800Kで熱弾性型マルテンサイト変態する3種類のTi-Pd基形状記憶合金を炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の応力緩和材として使用し、その有効性を検討した。実験結果では、Ti-Pd合金をインサートした接合体における強度と合金のマルテンサイト組織を熱サイクル試験前後で比較し、合金内部での新しい双晶モードの導入や双晶界面の応力誘起移動が接合体の高強度の維持に寄与することを述べる。

第6章「金属とセラミックスの接合特性に及ぼす界面構造の影響」では、第3章～第5章で得られた接合強度と反応生成相を比較し、それらの相互関係を考察する。

第7章「総括」では、本研究において得られた主要な結果をまとめて示す。

【 参 考 文 献 】

- (1) 石田 洋一, 素形材, 6 (1985) 34-38
- (2) 高塩 治男, 工業材料, 34, 8 (1986) 25-74
- (3) 田中 俊一郎, セラミックス, 25, 3 (1990) 200-04
- (4) 井関 孝善, セラミックス, 29, 1 (1994) 51-58
- (5) 中橋 昌子, 白兼 誠, 竹田 博光, 表面, 24, 10 (1986) 595-604
- (6) 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) 239-56
- (7) K. Matoba, K. Katayama, M. Kawamura and T. Mizuno, SAE Paper 880702 (1988)
- (8) 中橋 昌子, 白兼 誠, 日本複合材料学会誌, 12, 5 (1986) 223-32
- (9) 田中 俊一郎, 溶接技術, 37, 9 (1989) 84-89

第 2 章 実験方法

2 - 1 材 料

金属片供試材は、市販の 0.96mass% C を含む SK3 炭素鋼である。表 2-1 にこの炭素鋼の化学組成を示す。これを 7mm×7mm×5mm の形状に加工し、接合面を #1200 まで湿式研磨後、脱脂し、実験に供した。

セラミックスとしては、7mm×7mm×5mm の形状の常圧焼結 Si_3N_4 (焼結助剤: Y_2O_3 , Al_2O_3) を用いた。この接合面を 9 μm のダイヤモンドペーストで研磨し、脱脂後、接合実験に供した。使用した Si_3N_4 の主要な特性値を表 2-2 に示す。

ろう材については、実験内容により幾分異なるため、各章の実験方法で述べる。

2 - 2 接 合 処 理

接合は、図 2-1 に示すような治具に材料を固定後、真空横型加熱炉にて行った。材料の積層順および接合条件については各章の実験方法で述べる。

2 - 3 強 度 試 験 お よ び 破 面 の X 線 回 折

接合強度は、インストロン型引張試験機を用いて、室温で引張剪断試験により評価した。図 2-2 (a) に試料を固定する保持治具の模式図を、(b) に引張荷重をかける直前の保持治具の写真を示す。なお、試験時のクロスヘッドスピードは 0.5mm/min で

Table 2-1. Chemical composition of SK3 carbon steel.

[mass%]								
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.96	0.20	0.64	0.015	0.053	0.14	0.07	0.16	0.01

Table 2-2. Properties of Si₃N₄.

$\rho / 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	S_b / MPa	S_c / MPa	E / GPa	$\alpha / 10^{-6} \text{K}^{-1}$
3.2	15.5	800	4000	280	3.4

ρ : Apparent density S_b : Bending strength
 λ : Thermal conductivity S_c : Compressive strength

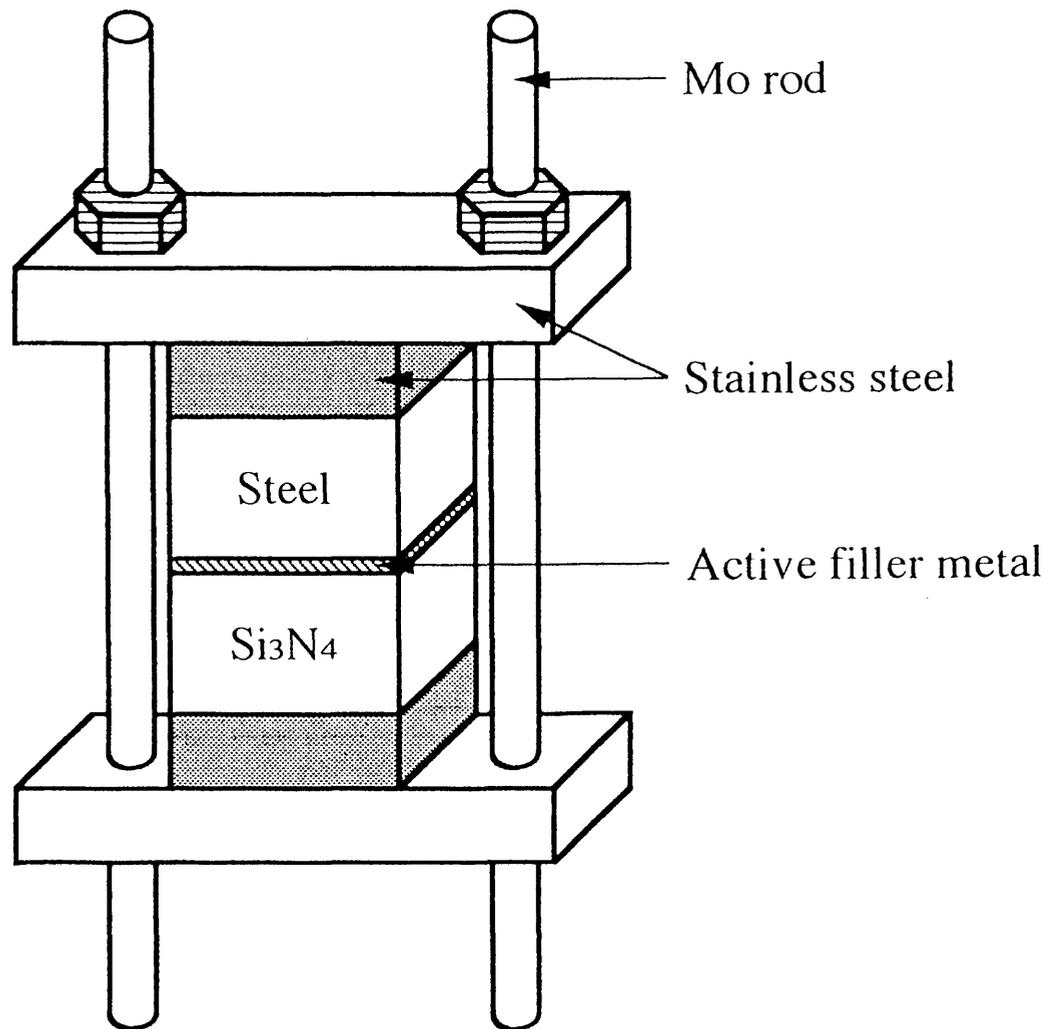


Fig. 2-1. A schematic illustration of jig for brazing.

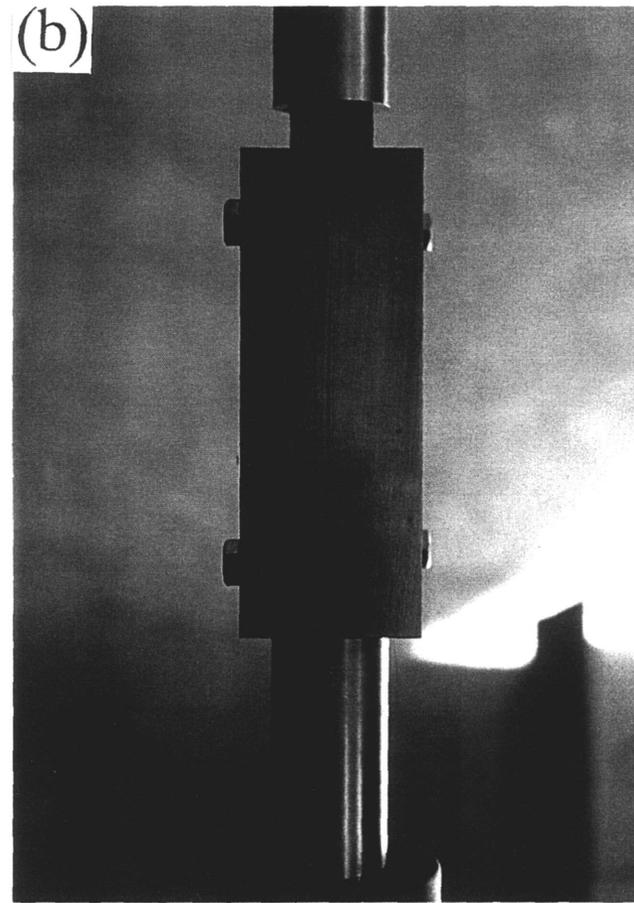
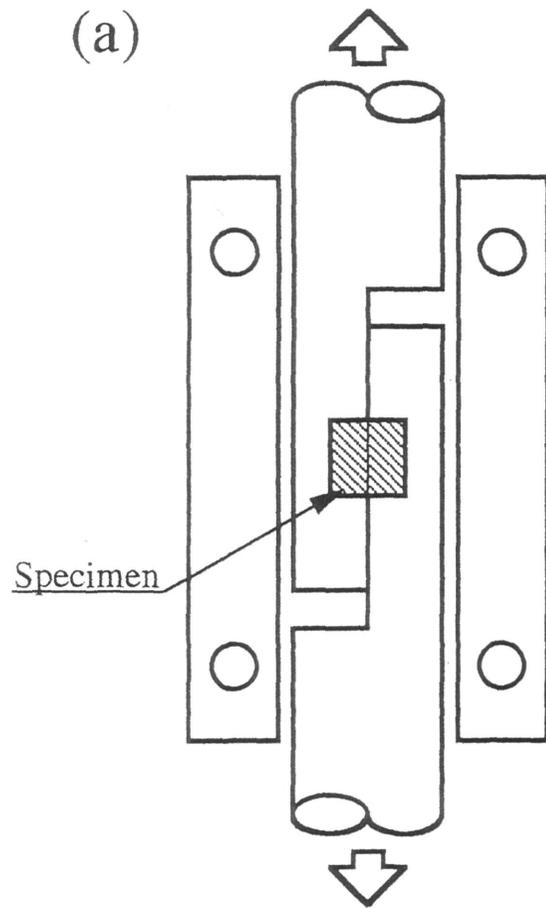


Fig. 2-2. Schematic illustration and photograph of jig for tensile shear test.

ある。

さらに、試験後の破面についてX線回折(島津製作所, XD-3)を行い、反応生成物を同定した。

2 - 4 界面組織の観察

光学顕微鏡観察および電子プローブX線マイクロアナライザ(EPMA; 島津製作所, EMX-SM)組成分析を行うため、試料を界面に垂直に切断後、 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨し、鏡面に仕上げた。EPMA分析を行う際には、チャージアップを防止するため、試料表面にカーボンを蒸着した。

また良好な接合強度を示した接合体については、接合界面の透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。接合後の試料を界面に垂直に厚さ約 0.5mm に切断し、ダイヤモンドペーストにより厚さ約 0.15mm まで研磨後、超音波加工機を用いて $3\text{mm}\phi$ のディスク状に打ち抜いた。さらに、これを Ar^+ イオン研磨してTEM試料とした。観察には日本電子製JEM-2000FX(加速電圧: 200kV)を使用した。

第 3 章 Ag-Cu ろうによりろう付けした $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の接合特性と界面構造に及ぼす活性金属の影響

3 - 1 緒 言

セラミックスの接合には、第1章で述べたように、種々の方法が提案されている⁽¹⁾。Tiなどの活性金属を含有したろう材を用いる活性金属ろう付け法は、その中でも比較的容易な接合プロセスであるとともに高い接合強度が得られることから、幅広く利用されている。

活性金属ろう付け法による Si_3N_4 の接合には、Ag-Cu-TiやCu-Tiをはじめ、多くのろう材が使用されている⁽²⁾。しかしながら、ろう材- Si_3N_4 間の接合性や反応に関する研究は主にTiを活性金属として用いたろう材に対して行われ^{(3), (4), (5), (6)}、Vなど他の活性金属を含むろう材については報告が少ない状況にある⁽⁷⁾。したがって、 Si_3N_4 の接合に対するろう材中の活性金属の効果を知るためには、Ti以外の活性金属を含むろう材についても、接合特性と Si_3N_4 近傍に生成する反応相の種類や形態との関係を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、IV A族のTi, Zr、V A族のV, Nbの4種類の活性金属を含むAg-Cuろう材により $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体を作製し、接合強度と界面構造の観点から、ろう材中の活性金属の有効性を比較検討した。

3 - 2 実験方法

3 - 2 - 1 材料

Si_3N_4 については、第2章に詳述した。

ろう材として、2枚の厚さ0.15mmのAg-Cu板(日本電球工業製, BAG-8)の間に厚さ20~25 μm のTi, Zr, V, Nbの各金属箔(日本電球工業製)を挿入して用いた。

3 - 2 - 2 接合処理

接合は、図3-1に示すように、 Si_3N_4 /Ag-Cu/金属箔/Ag-Cu/ Si_3N_4 の順に治具に固定後、真空横型加熱炉にて1173~1473K, 1hの条件で行った。加熱速度は10K/minであり、接合後は室温まで炉冷した。

3 - 2 - 3 強度試験および破面のX線回折

剪断試験および破面のX線回折については、第2章に詳述した。

3 - 2 - 4 界面組織の観察

光学顕微鏡観察, EPMA組成分析, TEM観察については、第2章に詳述した。

なお、 Si_3N_4 に接して形成される反応層の層厚測定は光学顕微鏡写真を用いて行った。反応層厚は、一つの試料につき任意の6箇所を測定し、2個の試料の平均とした。

また本実験では、TEM観察時のチャージアップを防止するため、TEM試料表面にカーボンを蒸着した。

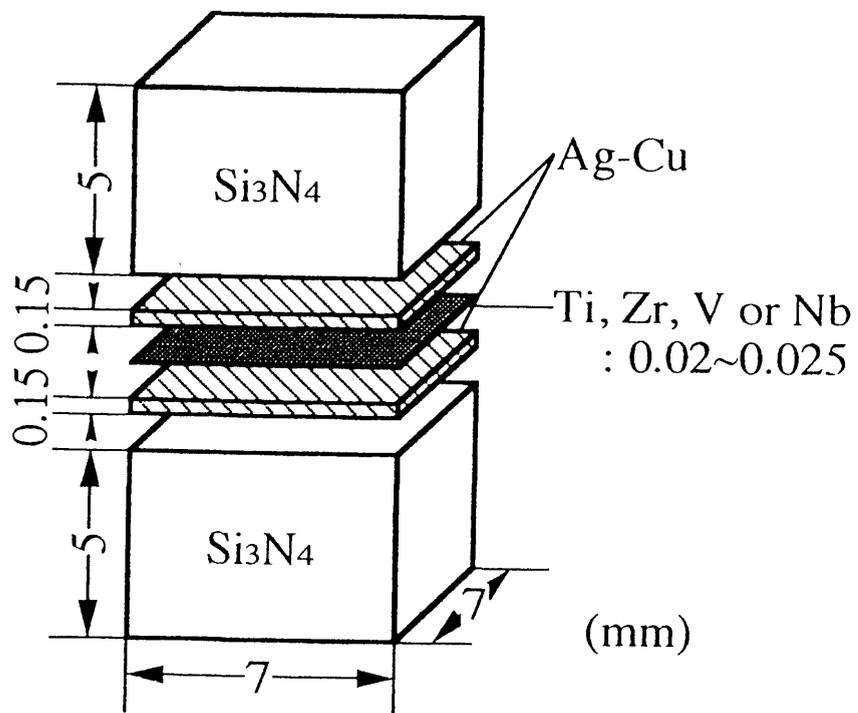


Fig. 3-1. Construction for brazing.

3 - 3 実験結果および考察

3 - 3 - 1 接合体の外観

セラミックスと熔融金属の濡れ挙動は、一般に液滴法により調べられている⁽⁸⁾。本研究では、活性金属ろう材の Si_3N_4 に対する濡れ性を知るための一つの手段として、接合後の試料の外観観察を行った。

図3-2は、各種ろう材を用いて1173Kで接合した試料の外観写真である。(a)はAg-Cuろう材のみの場合、(b)~(e)はそれぞれAg-Cu+Tiろう材(以下、活性金属の種類によってTiろう材等と略記する)、Zrろう材、Vろう材、Nbろう材の場合である。Ag-Cuろう材のみでは Si_3N_4 を接合することはできないが、ろう材中に活性金属が存在することで接合可能となる。Tiろう材では、界面部からはみ出したろう材に相当する黒い領域が接合体の表面に良好に広がっている。ろう材が黒く変色しているのは、真空中での接合処理にかかわらず、ろう材表面が酸化されたためである。Zrろう材では、インサートしたZr箔の一部と考えられるものが界面部からはみ出して波状を呈しているが、Tiろう材の場合に見られるような試料表面へのろう材の広がりほとんど観察されない。また、Vろう材やNbろう材でもろう材の広がり認められず、これらの場合には図中の矢印で示すろう材の塊が界面部に観察される。この観察結果は、従来より一般に用いられているTiを含む活性金属ろう材がセラミックスに対して良好な濡れ性を示すことと一致する⁽⁹⁾。

さらに接合温度を1473Kまで変化させた場合、Tiろう材、Vろう材、Nbろう材を用いた各接合体では、1173Kの場合と比較して、外観に変化は認められなかった。図3-3にZrろう材を用いた接合体における接合温度と外観との関係を示す。(a)は接合

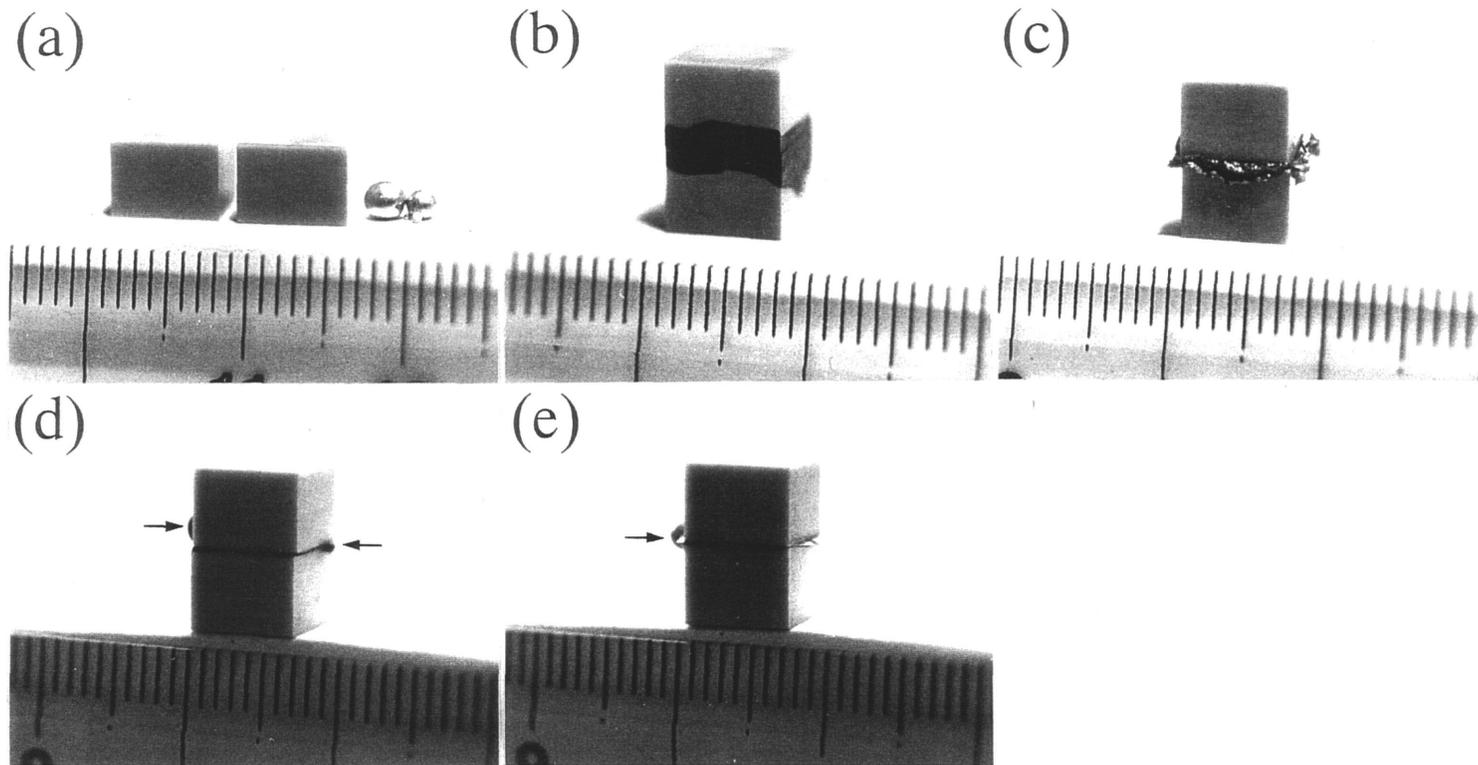


Fig. 3-2. Photographs of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joints brazed at 1173K using active filler metals; (a) Ag-Cu filler metal, (b) Ag-Cu+Ti active filler metal, (c) Ag-Cu+Zr active filler metal, (d) Ag-Cu+V active filler metal, (e) Ag-Cu+Nb active filler metal.

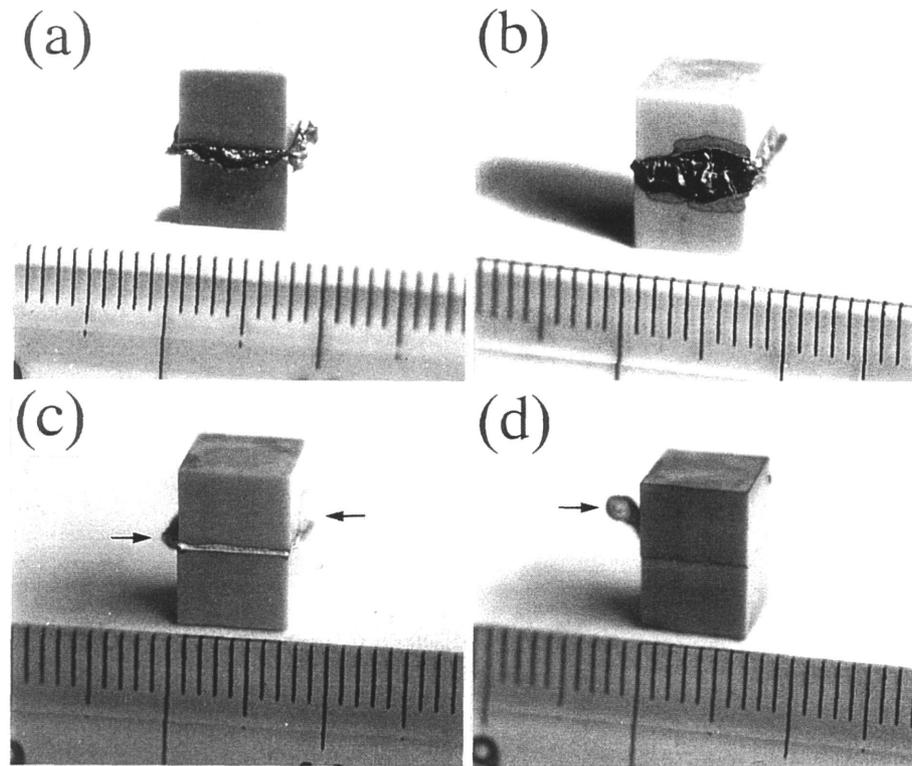


Fig. 3-3. Photographs of the Si₃N₄/Si₃N₄ joints using Ag-Cu+Zr active filler metal; (a) brazed at 1173K, (b) brazed at 1273K, (c) brazed at 1373K, (c) brazed at 1473K.

温度が1173K、(b)は1273K、(c)は1373K、(d)は1473Kである。接合温度が1273Kになると、試料表面へのろう材の広がりが見られるようになるが、1373K以上ではこれは消失し、代わって、図中の矢印で示すろう材の塊が界面部に生じる。このことは、ろう材中の組織が1273~1373Kの温度域で変化している可能性を示唆している。

以上の結果から、Tiろう材、Zrろう材、Vろう材とNbろう材の順に、 Si_3N_4 に濡れにくくなると考えられる。そこで、Tiろう材とZrろう材の場合、Vろう材とNbろう材の場合に分けて、以下に接合強度と界面組織の関係を検討する。

3-3-2 Tiろう材およびZrろう材を用いた接合体の強度と界面組織

図3-4にTiろう材およびZrろう材を用いた接合体の剪断強度と接合温度との関係を示す。剪断試験は一つの試料につき3回行い、その平均値を図中に示した。Tiろう材では、1173~1373Kで接合した試料は225~250MPaのほぼ一定した高い強度を示すが、高温側の1473Kで205MPaに幾分低下する。一方、Zrろう材の場合、接合温度が1173Kでは強度値は196MPaであり、1273Kになると163MPaに低下する。また、1373Kで接合した試料は本研究における最高強度である265MPaを示すが、1473Kでは159MPaに再び低下する。この結果、Zrろう材を用いた接合体の強度はTiろう材の場合に比べて接合温度に影響されやすいことがわかる。

剪断試験後の接合体の破断箇所は、 Si_3N_4 内部で破断した場合を除くと、模式的に図3-5のような4種類に分類される。図中の(I)はろう材内部からの破断、(II)は Si_3N_4 の破壊を伴うろう材内部からの破断、(III)および(IV)はろう材/ Si_3N_4 界面から

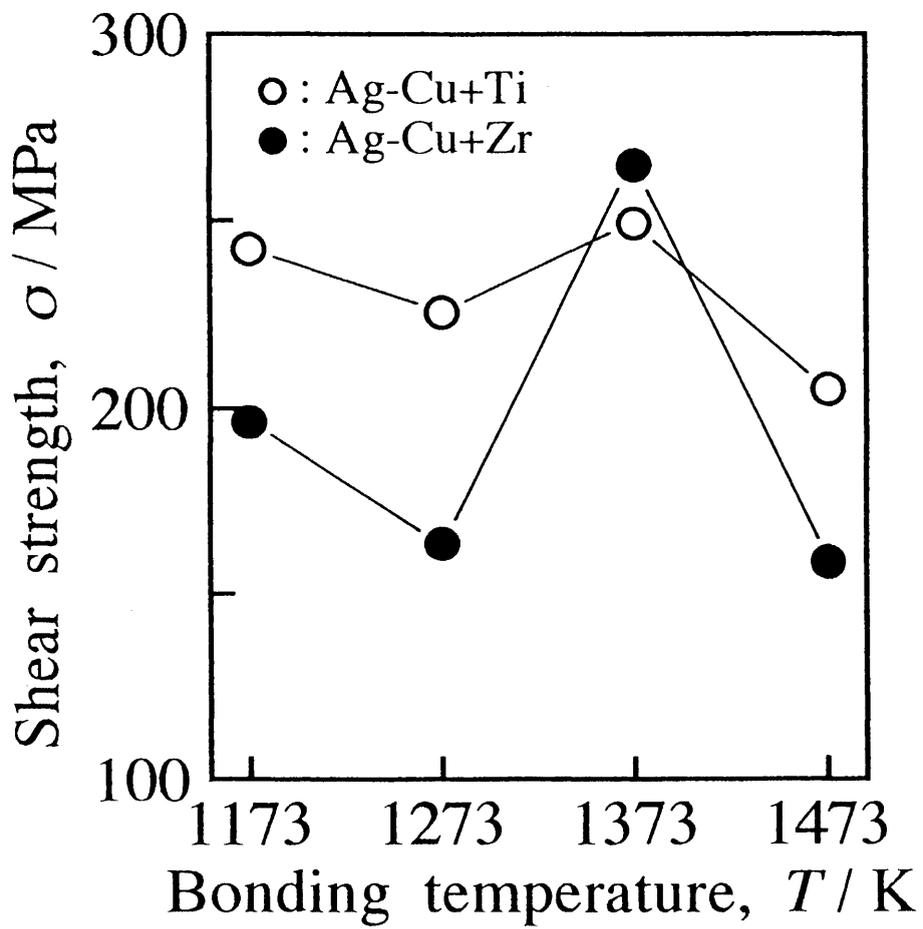


Fig. 3-4. Relation between shear strength of Si_3N_4/Si_3N_4 joints using Ag-Cu+Ti and Ag-Cu+Zr active filler metals and bonding temperature.

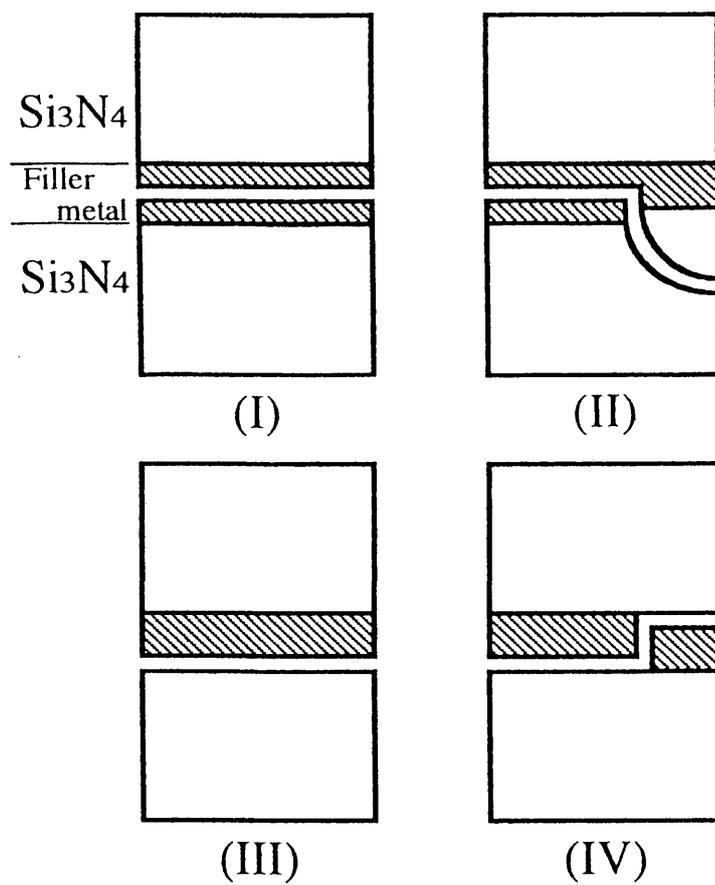


Fig. 3-5. Schematic illustrations of fracture positions of the brazed $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint after shear test; (I) filler metal, (II) mixture of filler metal and Si_3N_4 , (III) and (IV) the interface between filler metal and Si_3N_4 .

の破断を示す。Tiろう材およびZrろう材を用いた接合体における破断箇所は Si_3N_4 内部や(I), (II)のタイプであり、強固なろう材/ Si_3N_4 界面が形成されていると考えられる。

図3-6はTiろう材を用いた接合体の界面の光学顕微鏡写真であり、(a)は接合温度が1173K、(b)は1473Kの場合である。いずれの場合も、あらかじめ挿入したTi箔は熔融し、 Si_3N_4 に接して反応層を形成する。この反応層は、1273K以下では(a)のように単一層として観察される。しかし、1373K以上になると(b)に見られるように2種類の反応層が認められる。図3-7は、1473Kで接合した試料の界面のEPMAによる面分析結果である。図中(a)は二次電子像、(b)~(e)はTi, Ag, Cu, Siの特性X線像である。図3-6(b)に見られる2種類の反応層に相当するTi分布の変化が図3-7(b)に認められる。 Si_3N_4 側の反応層では、Ti濃度が高いことより、TiNが主に生成していると考えられる。一方、Ti濃度の低い反応層にはAg, Cu, Siの分布も認められる。この領域では、AgやCuは共晶組織に相当する分布を示すことから、Ti珪化物がAg-Cu共晶と混在した状態にあると思われる。ここで、TiNと考えられる反応層の厚さは1373Kでは約 $1\mu\text{m}$ 、1473Kでは約 $3\mu\text{m}$ である。接合温度が1273K以下の場合、この反応層は後述するように非常に薄いため、図3-6(a)ではTi珪化物に相当する領域のみが観察される。

図3-8は、Tiろう材を用いた接合体の剪断試験後の破面のX線回折結果であり、(a)は接合温度が1173K、(b)は1473Kである。両者の場合とも、AgやCuの回折強度が大きいことから、大部分はAg-Cu共晶からの破断と考えられるが、反応層を構成するTi窒化物やTi珪化物のピークも認められる。1173Kで見られるTi Si_2 のピークは接合温度の上昇とともに減少する一方、1473KではTiNの(111)回折ピークがはっきりと認められる。また、図3-

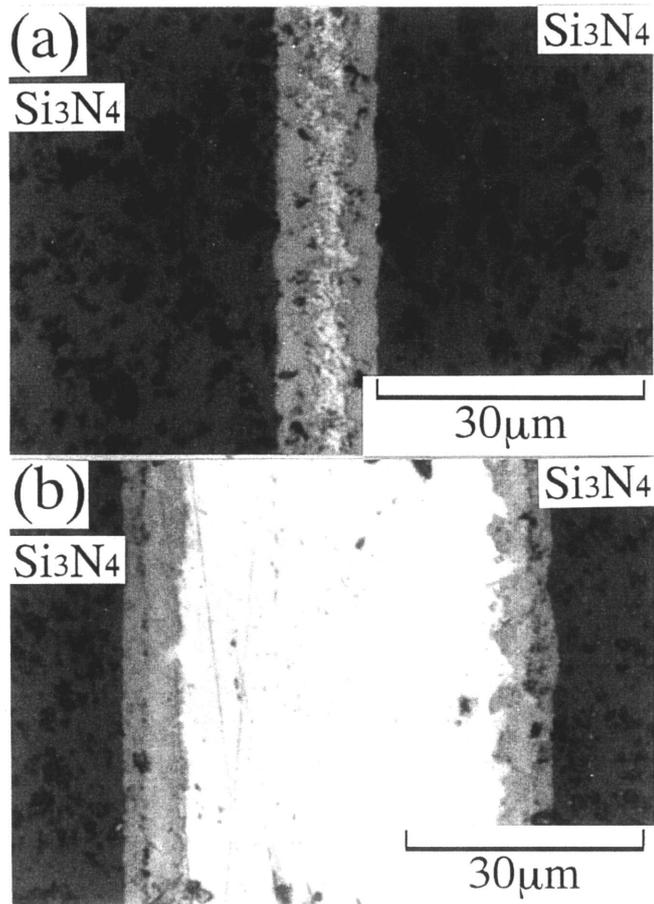


Fig. 3-6. Optical micrographs of the interface in the joints using Ag-Cu+Ti active filler metal; (a) brazed at 1173K, (b) brazed at 1473K.

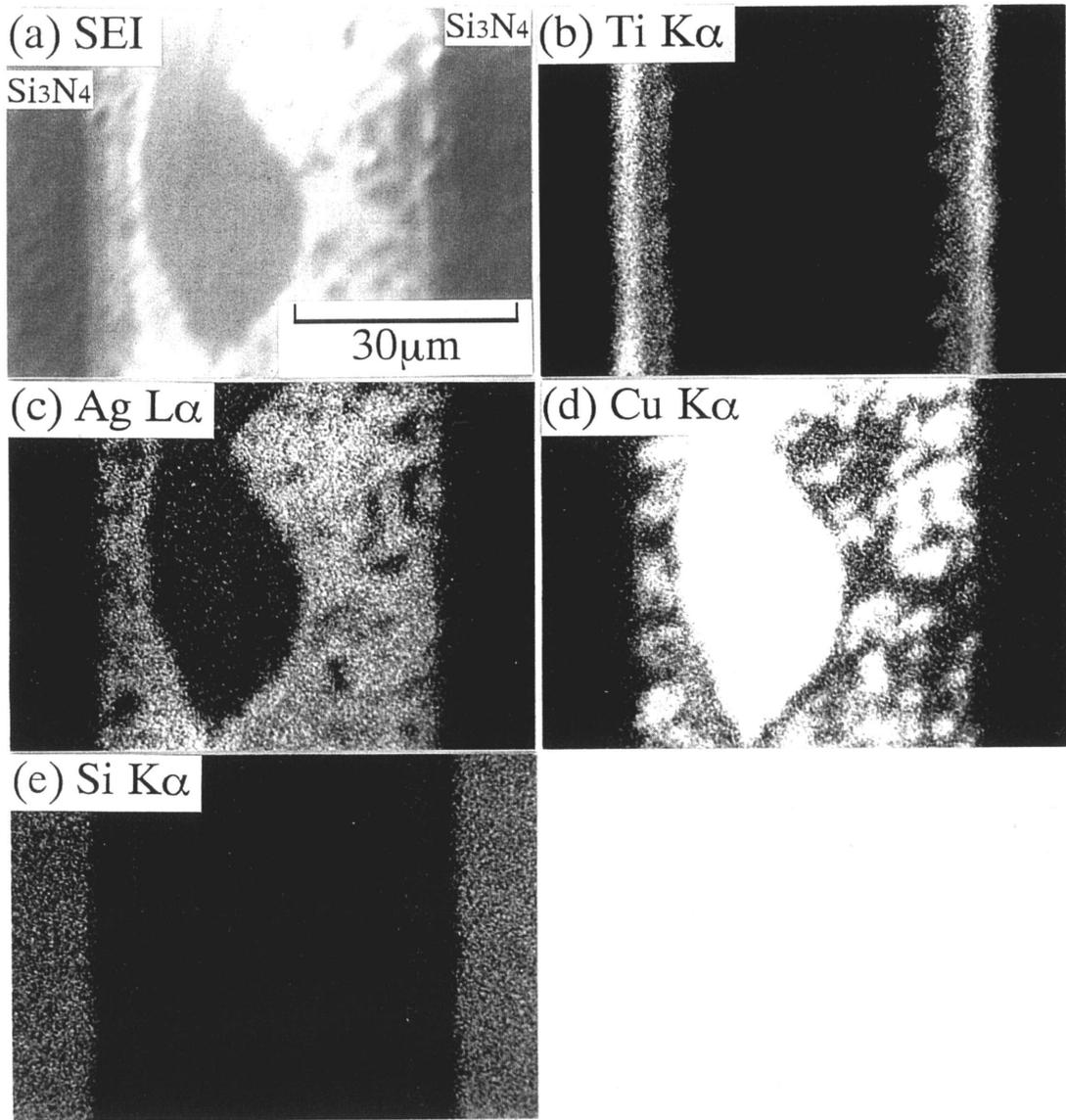


Fig. 3-7. EPMA micrographs of the interface in the joint brazed at 1473K using Ag-Cu+Ti active filler metal; (a) secondary electron image, (b) Ti K α image, (c) Ag L α image, (d) Cu K α image, (e) Si K α image.

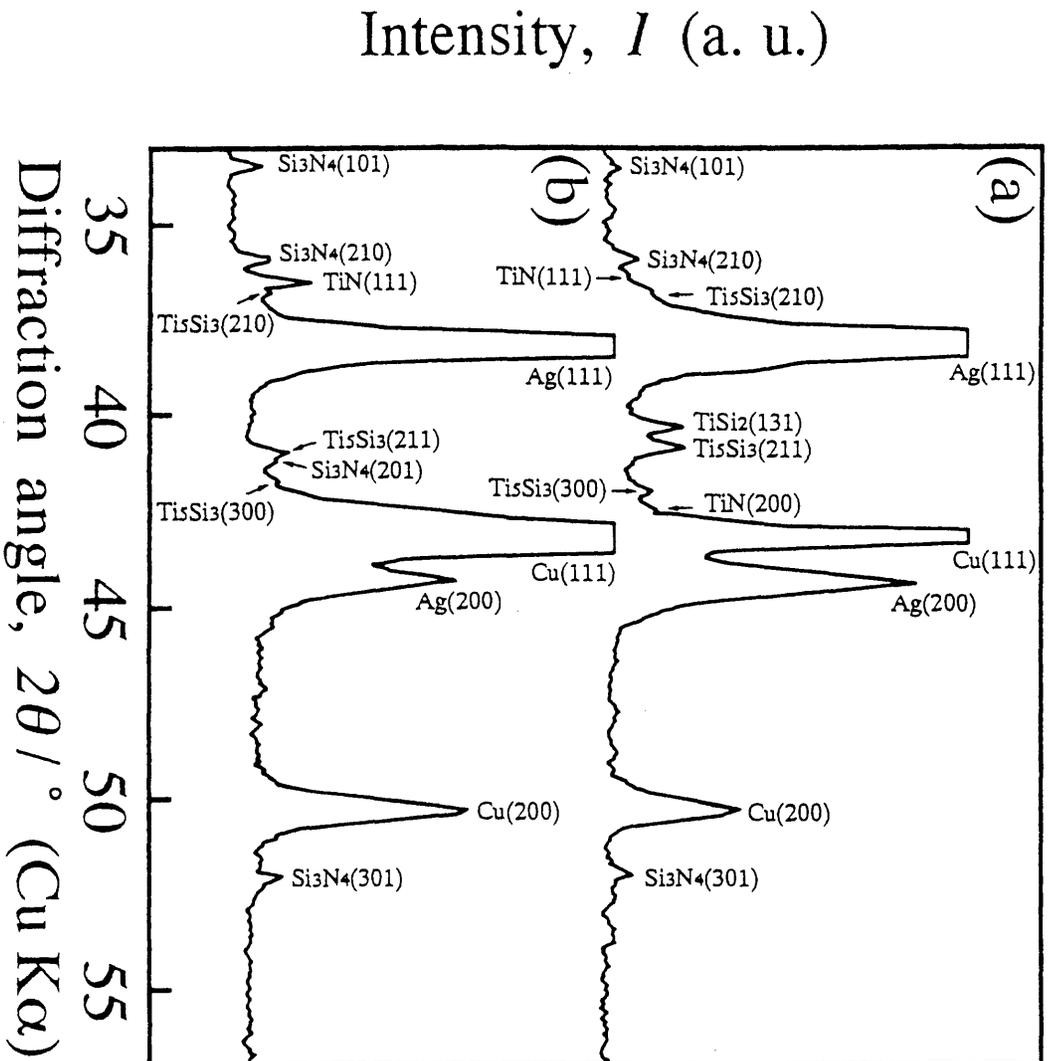


Fig. 3-8. X-ray diffraction patterns of fracture surface of the joints using Ag-Cu+Ti active filler metal: (a) brazed at 1173K, (b) brazed at 1473K.

6(b)のTi珪化物に相当する反応層には Ti_5Si_3 が生成していることがわかる。以上の結果から、Tiろう材を用いて1473Kで接合した試料では、剪断試験時の破断が厚く生成したTiNや Ti_5Si_3 より構成される反応層からも生じたことが強度低下の一因と考えられる。

図3-9は、Zrろう材を用いた接合体の界面の光学顕微鏡写真である。(a)は接合温度が1273K、(b)は1373Kであり、後者は図3-4に示す接合強度が急激に上昇した接合体に相当する。1273Kでは、塊状の化合物(図中A)が接合界面全体にわたり連続的に観察され、また厚さ約 $2\mu m$ の反応層が Si_3N_4 に接して生成する。一方、1373Kでは、塊状の化合物(図中B)はろう材中に散在し、 Si_3N_4 に接する反応層の層厚も約 $1\mu m$ に減少している。図3-10は1273Kで接合した試料の界面のEPMA面分析の結果であり、(a)は二次電子像、(b)~(d)はZr, Ag, Cuの特性X線像である。この結果、図3-9のAの化合物はZr箔とCuおよび少量のAgとが反応したものと考えられる。1373Kの場合における面分析結果を図3-11に示す。(b)~(d)のZr, Cu, Siの特性X線像より、図3-9のBの化合物はこれらの元素から構成されていることがわかる。したがって、図3-9のAとBは異なる化合物であり、ろう材中の構成相は1273~1373Kの温度域で変化すると考えられる。この温度域での組織変化は、図3-3に見られる接合体の外観の変化とも一致する。

図3-12は、Zrろう材を用いた接合体における破面のX線回折の結果である。(a)は接合温度が1273K、(b)は1373Kである。1273Kでは、AgやCuの他に Cu_5Zr 化合物に相当するピークも認められる。このことより、図3-9のAの化合物は少量のAgが固溶した Cu_5Zr と考えられる。一方、1373Kでは、Ag, Cu, ZrN, $ZrSi_2$ のピークが認められ、1273Kの場合とは異なる傾向を示してい

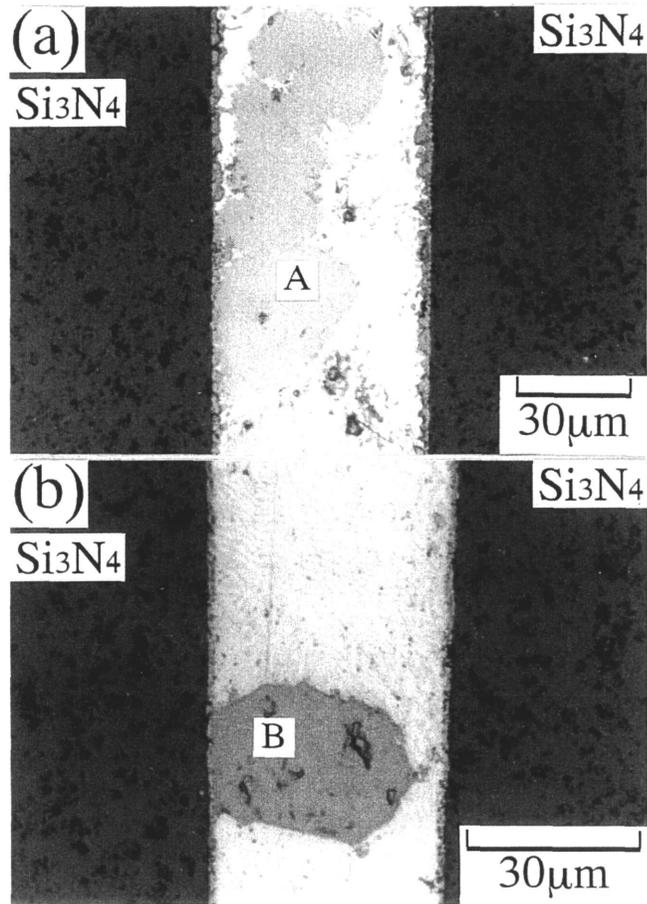


Fig. 3-9. Optical micrographs of the interface in the joints using Ag-Cu+Zr active filler metal; (a) brazed at 1273K, (b) brazed at 1373K.

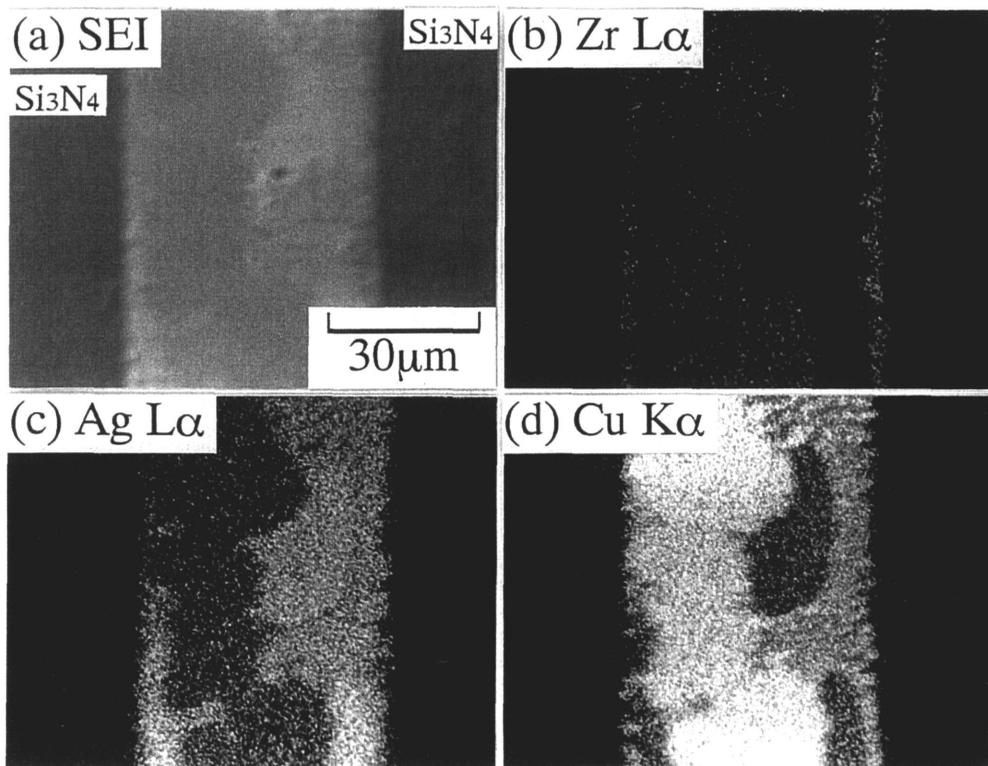


Fig. 3-10. EPMA micrographs of the interface in the joint brazed at 1273K using Ag-Cu+Zr active filler metal; (a) secondary electron image, (b) Zr L α image, (c) Ag L α image, (d) Cu K α image.

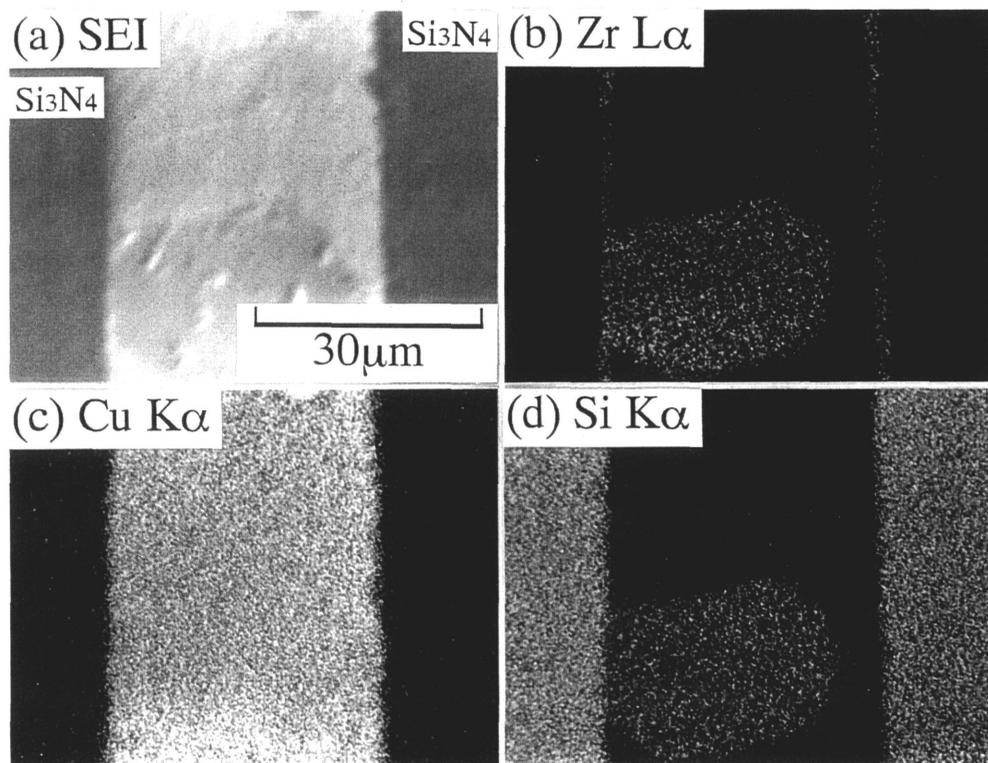


Fig. 3-11. EPMA micrographs of the interface in the joint brazed at 1373K using Ag-Cu+Zr active filler metal; (a) secondary electron image, (b) Zr L α image, (c) Cu K α image, (d) Si K α image.

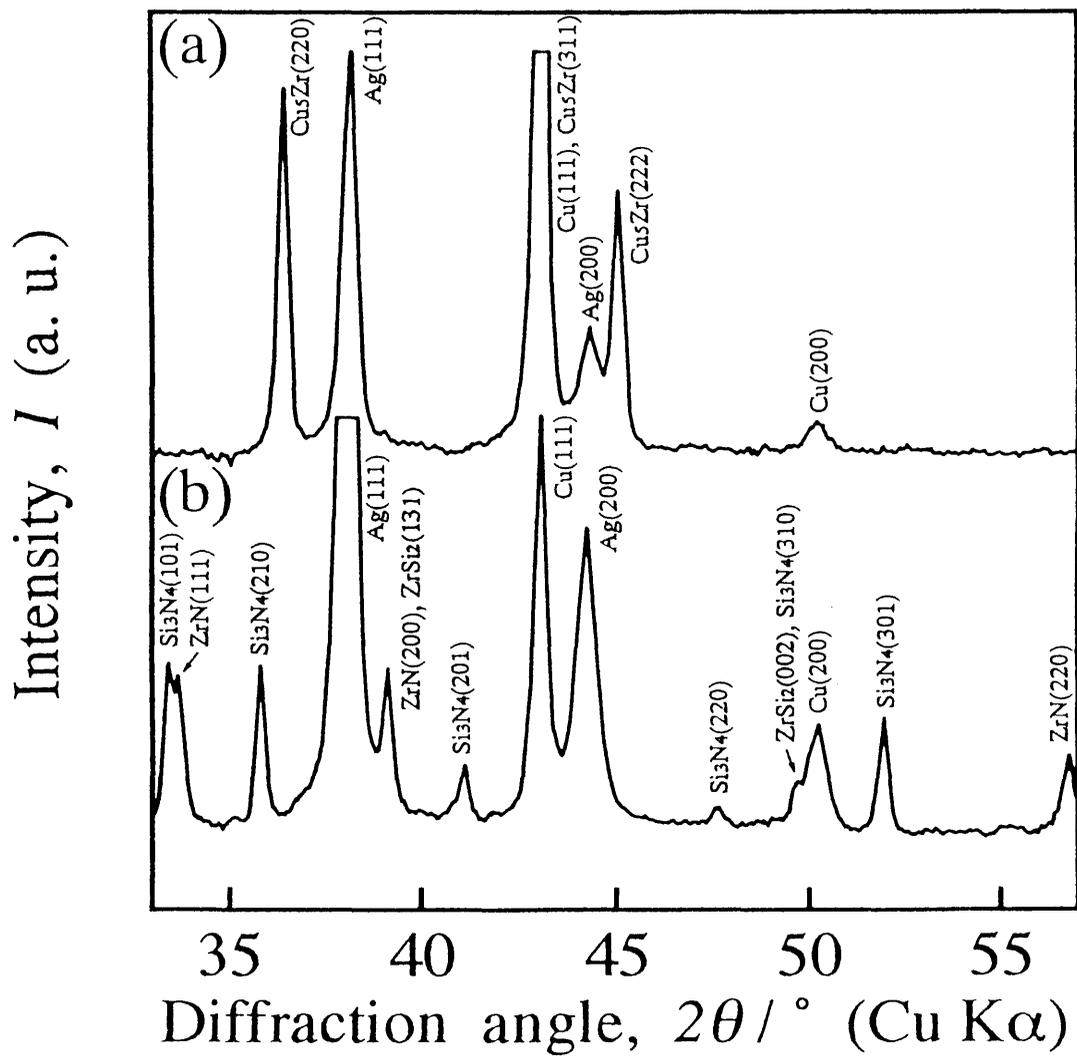


Fig. 3-12. X-ray diffraction patterns of fracture surface of the joints using Ag-Cu+Zr active filler metal; (a) brazed at 1273K, (b) brazed at 1373K.

る。ここで、Cu-Zr 2元系状態図上の Cu_5Zr に相当する領域は1373K付近で液相であることから⁽¹⁰⁾、1273~1373Kの温度域で起こるろう材中の組織変化は、 Cu_5Zr の溶融に起因すると考えられる。

これらの結果より、Zrろう材を用いた接合体の強度は、1273K以下の接合温度ではAg-Cu共晶-Cu₅Zr間の界面強度に支配されるのに対し、1373K以上ではAg-Cuろう材の強度およびAg-Cu共晶-反応層間の界面強度に支配されると考えられる。なお、1473Kで接合した試料の強度低下は、破面のX線回折において、回折角30~35°付近にZrSi₂やCu₄Zr₃Si₂に相当するピークが認められ、また後述するように、1473KではZrN微細粒の粗大化が予想されることから、これらの影響によるものと思われる。

Tiろう材またはZrろう材を用いたSi₃N₄/Si₃N₄接合体では、接合温度の上昇に伴うろう材中の組織変化が接合強度に大きく影響し、ろう材/Si₃N₄界面においては、後のTEM観察結果に示すように、微細なTiNおよびZrNの生成により強固な結合が形成されていると考えられる。

3-3-3 Vろう材およびNbろう材を用いた接合体の強度と界面組織

図3-13にVろう材およびNbろう材を用いた接合体の平均剪断強度と接合温度との関係を示す。両者の場合とも、接合温度の上昇とともに強度が増加する傾向にあり、1373Kで接合した試料ではVろう材で144MPa、Nbろう材で163MPaの最高値を示す。さらに接合温度が1473Kになると、強度は低下し、特にNbろう材では29MPaに急激に低下する。両ろう材を用いた接合体は図3-5の(Ⅲ)または(Ⅳ)のタイプで全て破断した。この結果は、Tiろう材やZrろう材と比較して、ろう材/Si₃N₄界面の強度が低い

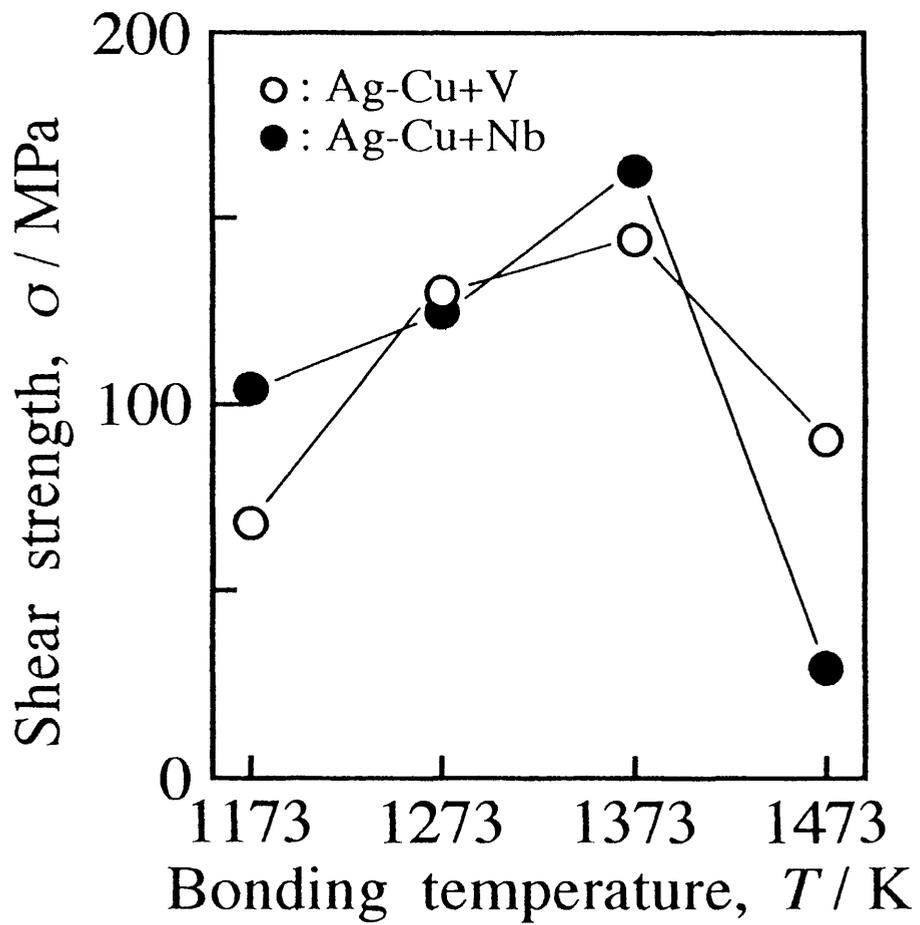


Fig. 3-13. Relation between shear strength of Si_3N_4/Si_3N_4 joints using Ag-Cu+V and Ag-Cu+Nb active filler metals and bonding temperature.

ことを示している。

図3-14(a)はVろう材、(b)はNbろう材を用いて1473Kで接合した試料の界面の光学顕微鏡写真である。いずれの場合も、帯状の化合物がろう材の中央部に観察される。またろう材/ Si_3N_4 界面では、Vろう材で層厚約 $7\mu\text{m}$ 、Nbろう材で層厚約 $3\mu\text{m}$ の反応層が形成されている。これらの試料のEPMAによる面分析結果を図3-15および図3-16にそれぞれ示す。(a)は両図ともに二次電子像、(b)~(d)は図3-15がV, Cu, Si、図3-16がNb, Cu, Siの特性X線像である。VおよびNbの特性X線像より、図3-14に見られる帯状の化合物はあらかじめ挿入したV箔やNb箔が残留したものであることがわかる。これらの残留箔中にはCuがわずかに分布し、またAgにおいても同様な分布を示していた。したがって、V箔やNb箔は組成的には接合前とほとんど変わらない状態でろう材中に残留する。一方、 Si_3N_4 に接した反応層には、VまたはNbとともにSiの分布も見られるが、図3-7(b)のTi濃度の変化に相当する分布はこれらの場合には認められない。このことは、反応層を構成する窒化物と珪化物が混在している可能性を示唆している。なお、接合温度1173~1473Kでの接合界面の組織変化は、反応層厚を除いて、認められなかった。

図3-17は、各種ろう材を用いた接合体における接合温度と Si_3N_4 近傍に生成した反応層の厚さとの関係を示したものである。ここで、Nbろう材を用いて1173Kまたは1273Kで接合した試料では、反応層が非常に薄く、その厚さは測定できなかった。Tiろう材やVろう材では、反応層の厚さは接合温度に対してほぼ直線的に増加する。Vろう材の場合、接合温度が100K上昇するごとに反応層厚が約 $2\mu\text{m}$ 増加しており、反応層の成長はTiろう材の場合に比べて顕著である。Zrろう材を用いた場合の反応層は、1173~1273KではTiろう材の場合と同様な傾向で成長す

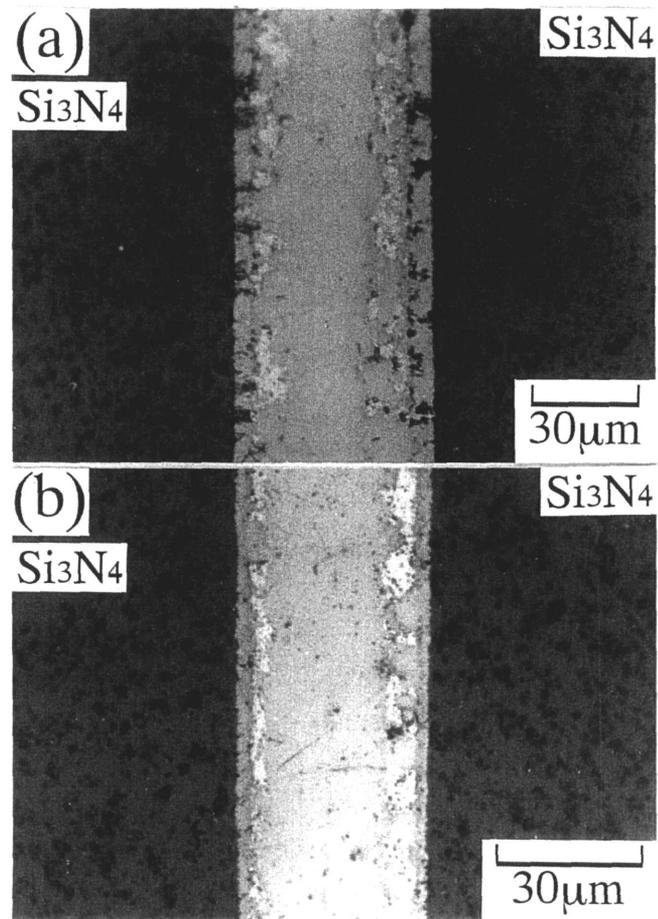


Fig. 3-14. Optical micrographs of the interface in the joints brazed at 1473K using active filler metals; (a) Ag-Cu+V active filler metal, (b) Ag-Cu+Nb active filler metal.

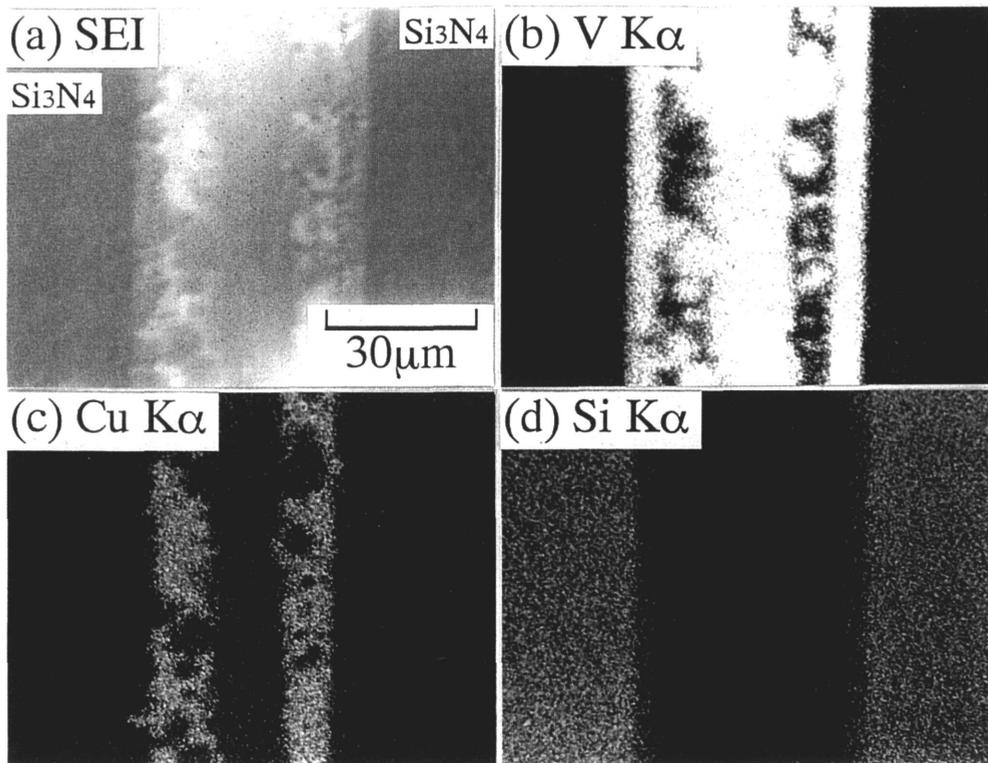


Fig. 3-15. EPMA micrographs of the interface in the joint brazed at 1473K using Ag-Cu+V active filler metal; (a) secondary electron image, (b) V K α image, (c) Cu K α image, (d) Si K α image.

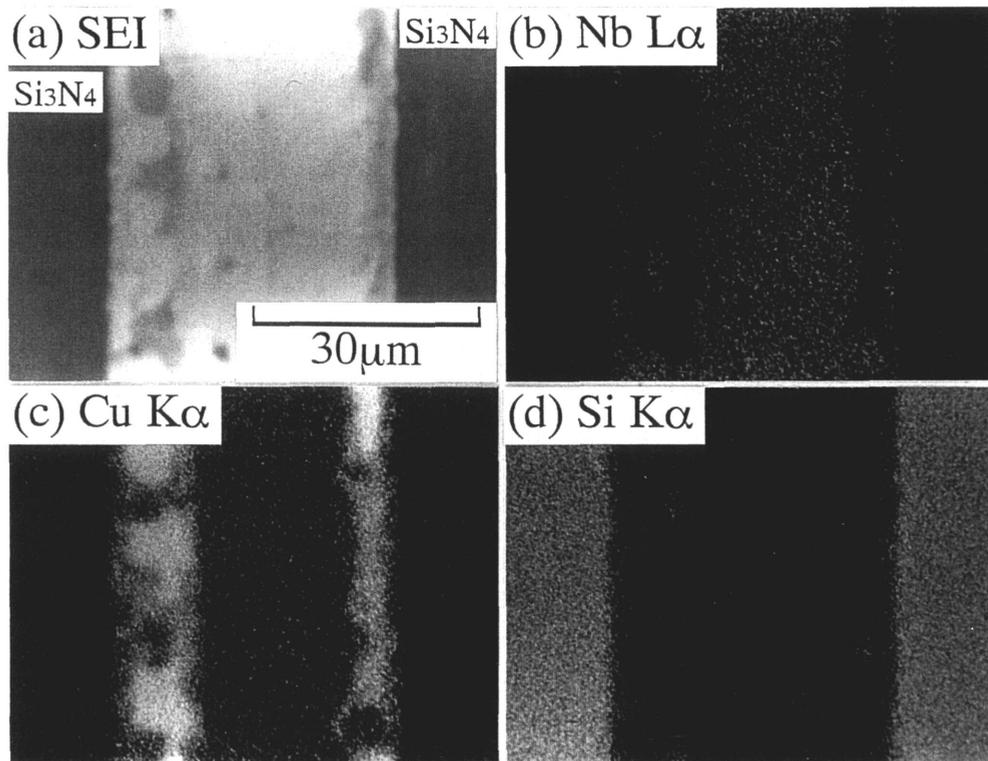


Fig. 3-16. EPMA micrographs of the interface in the joint brazed at 1473K using Ag-Cu+Nb active filler metal; (a) secondary electron image, (b) Nb L α image, (c) Cu K α image, (d) Si K α image.

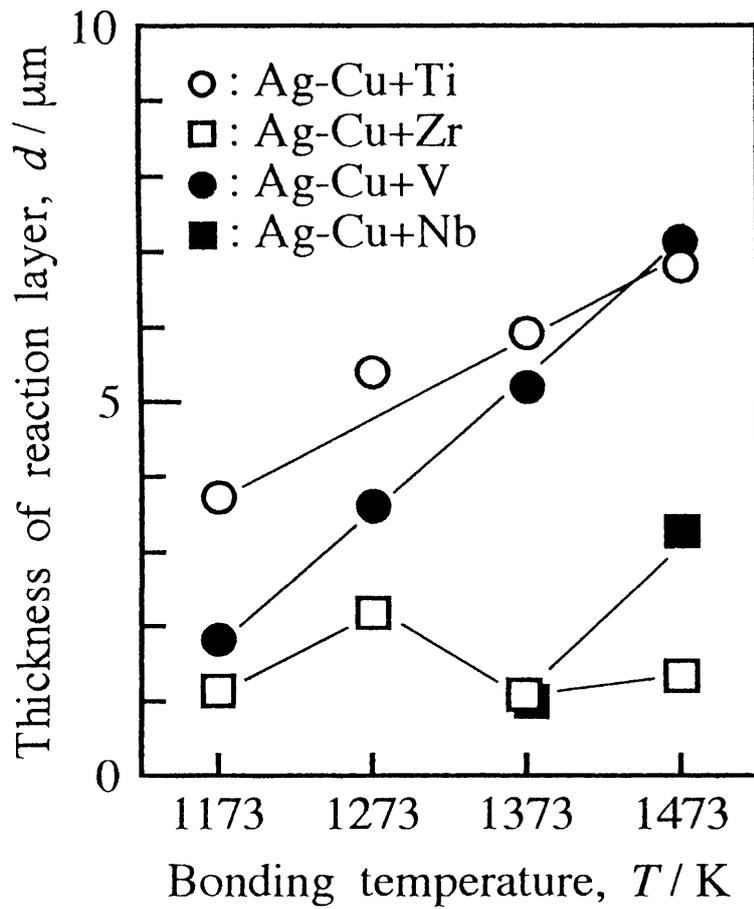


Fig. 3-17. Relation between thickness of reaction layer formed in contact with Si_3N_4 and bonding temperature.

るが、1373K以上ではろう材中の組織変化に伴い層厚約1 μ mに減少する。またNbろう材における反応層の成長は、1373K以上でVろう材と同様な傾向を示す。この結果から、Vろう材やNbろう材ではSi₃N₄との反応が接合温度の上昇に伴って顕著に起こると考えられる。

図3-18は、Vろう材を用いた接合体の剪断試験後の破面のX線回折の結果である。(a)は接合温度が1373K、(b)は1473Kであり、図3-13において強度低下が見られた温度域に相当する。反応層を構成する窒化物や珪化物に着目すると、1373KではV₂N、V₃Siが、1473KではV₂N、V₃Si、V₅Si₃がそれぞれ認められる。Nbろう材を用いた接合体についても同様に行った結果を図3-19に示す。(a)は接合温度が1373K、(b)は1473Kである。1473Kでは、Nb₂NやNb₃Siの回折強度が1373Kの場合より大きく、また回折角40°付近でNbN、Nb₃Si、Nb₅Si₃のピークが認められる。一方、これらの接合体の片側の破面に対するX線回折では、窒化物や珪化物のピークも認められたが、大部分のピークはSi₃N₄であった。

したがって、Vろう材やNbろう材を用いたSi₃N₄/Si₃N₄接合体では、接合温度の上昇とともに活性金属とSi₃N₄との反応が顕著になり、それにより生成した窒化物や珪化物がろう材/Si₃N₄界面の強度低下をもたらすと考えらる。このような結果は、V箔をインサートしたSi₃N₄とMoの固相接合においても報告されている⁽¹¹⁾。

3-3-4 TEMによる微細構造観察

Ti, Zr系のろう材の場合とV, Nb系のろう材の場合を比べると、剪断試験時の破断箇所が異なることから、Si₃N₄に接した反応相も異なった形態を呈することが予想される。そこで、ろ

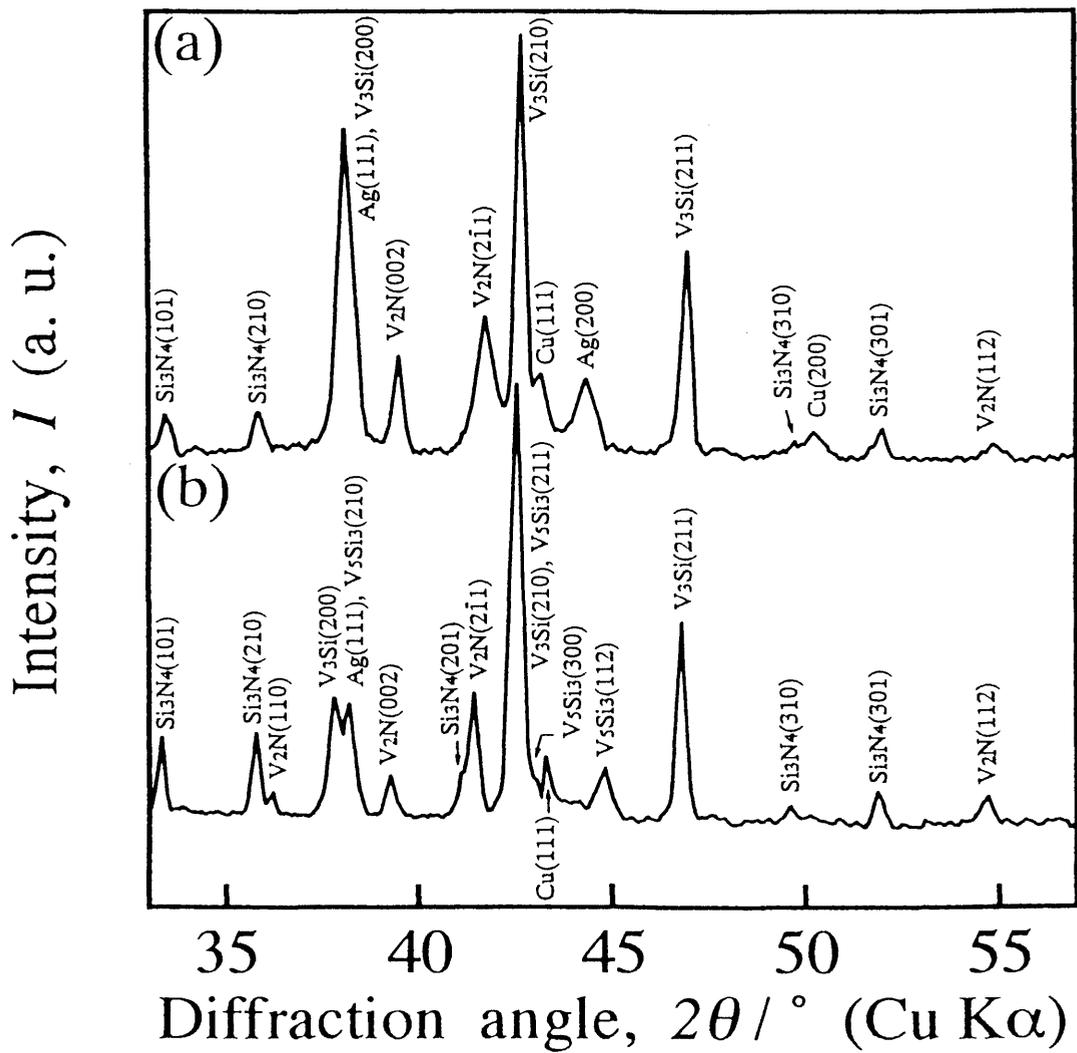


Fig. 3-18. X-ray diffraction patterns of fracture surface of the joints using Ag-Cu+V active filler metal; (a) brazed at 1373K, (b) brazed at 1473K.

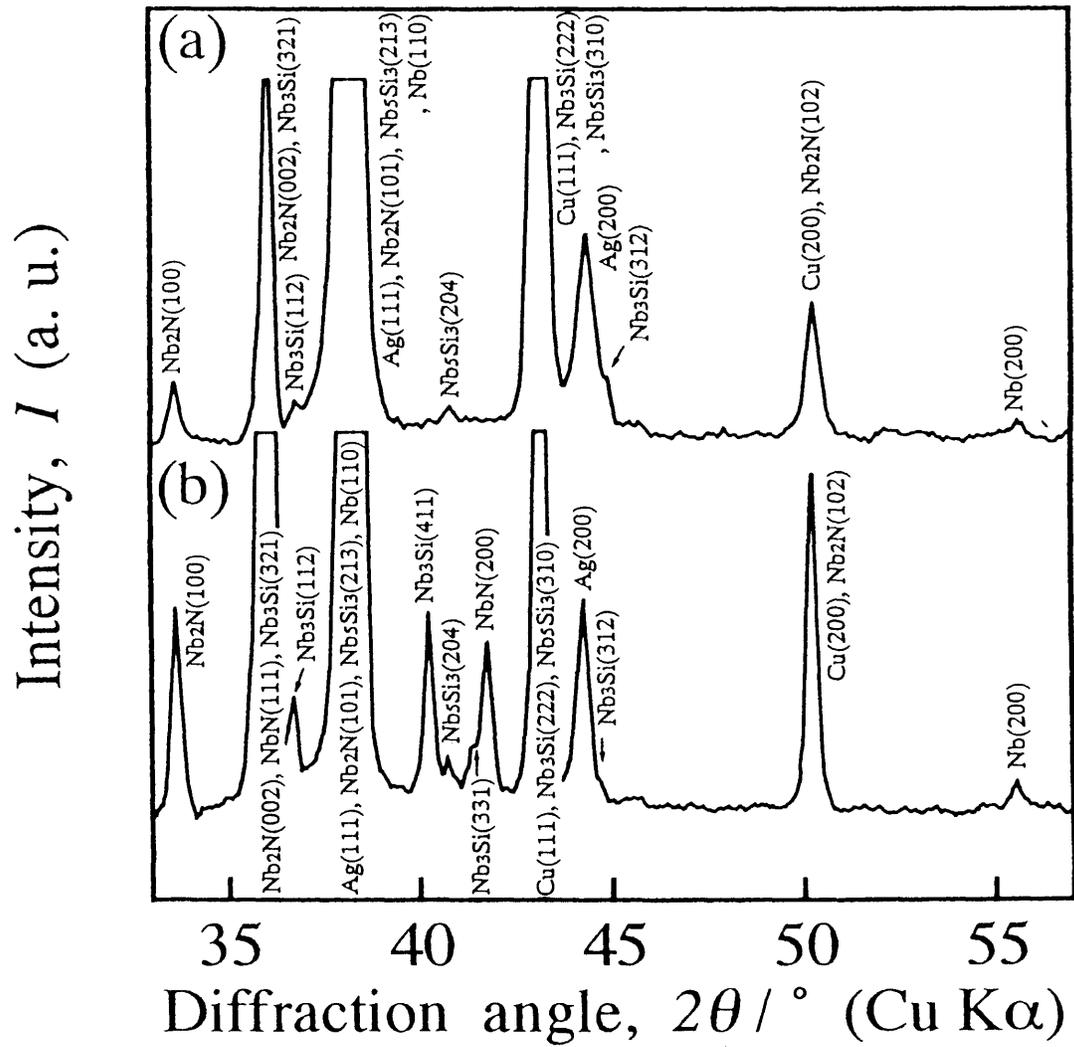


Fig. 3-19. X-ray diffraction patterns of fracture surface of the joints using Ag-Cu+Nb active filler metal; (a) brazed at 1373K, (b) brazed at 1473K.

う材/ Si_3N_4 界面をTEMにより観察し、反応相の形態を比較した。

図3-20にTiろう材を用いた接合体のろう材/ Si_3N_4 界面のTEM像を示す。(a)は接合温度が1173Kの場合の明視野像であり、 Si_3N_4 に接して層厚約 $0.2\mu\text{m}$ の微細粒層が観察される。この微細粒は(c)の制限視野電子回折パターンよりTiNと同定され、その平均粒径は約 $0.05\mu\text{m}$ であった。また、(a)中のTi珪化物の領域からは Ti_5Si_3 や TiSi_2 の回折パターンが得られ、図3-8(a)のX線回折結果で認められたTi珪化物と一致した。一方、図3-20(b)は接合温度1473Kの場合のTiNの明視野像であり、(d)に微小領域電子回折パターンを示す。この場合のTiN微細粒も層状に生成していたが、その平均粒径は約 $0.1\mu\text{m}$ であり、1173Kの場合と比較して約2倍に成長している。この粒成長は、図3-4に見られるように、Tiろう材またはZrろう材を用いて1473Kで接合した試料の強度低下の一因と考えられる。

図3-21(a)は、Zrろう材を用いて1373Kで接合した試料のろう材/ Si_3N_4 界面の明視野像である。 Si_3N_4 に接して平均粒径約 $0.05\mu\text{m}$ のZrN微細粒層が観察され、その層厚は約 $0.1\mu\text{m}$ とかなり薄く生成している。この微細粒層のろう材側では、微細粒に接して約 $0.8\mu\text{m}$ 幅の領域[A]やAg-Cu共晶が観察される。領域[A]は、EDX分析ではZrのみが検出されたが、 ZrSi_2 などのZr珪化物が生成していると考えられる。なお、ZrN微細粒の生成は、1273Kで接合した試料においても同様に認められた。

Vろう材を用いて1373Kで接合した試料では、 Si_3N_4 に接して図3-21(b)に見られるような柱状晶が観察される。(c)の電子回折パターンより、この柱状晶は V_3Si と同定される。本観察では、 Si_3N_4 に接した領域にTiNのような微細粒層が全く認められないことから、この領域は V_2N や V_3Si の粗粒が混在した組織であると考えられる。また、これまでの実験結果から、Nbろう材を用

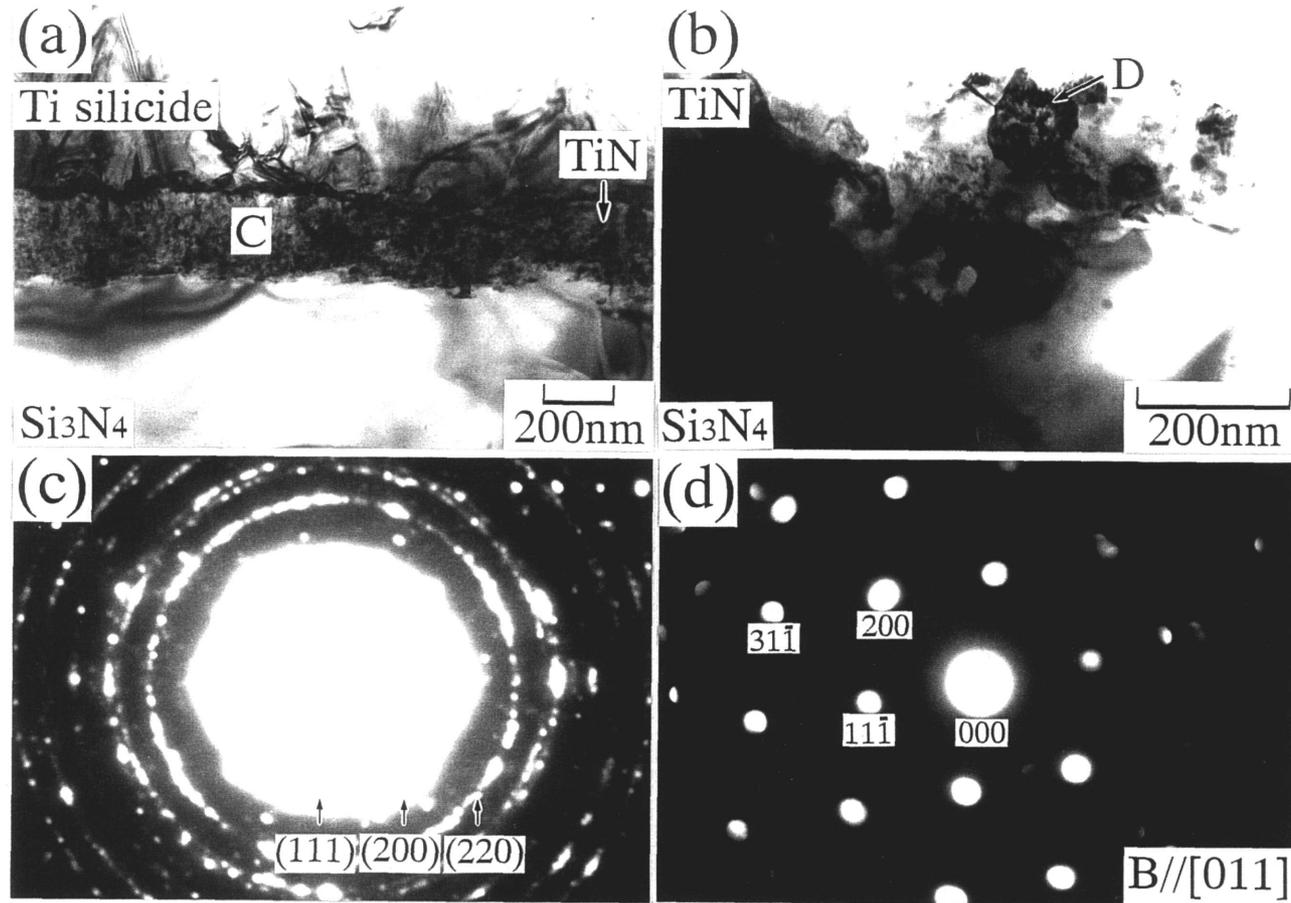


Fig. 3-20. (a),(b) Bright field images of TiN formed in the joints brazed at 1173K and 1473K using Ag-Cu+Ti active filler metal, respectively, (c) selected area electron diffraction pattern taken from area C in (a), (d) microarea electron diffraction pattern taken from grain D in (b).

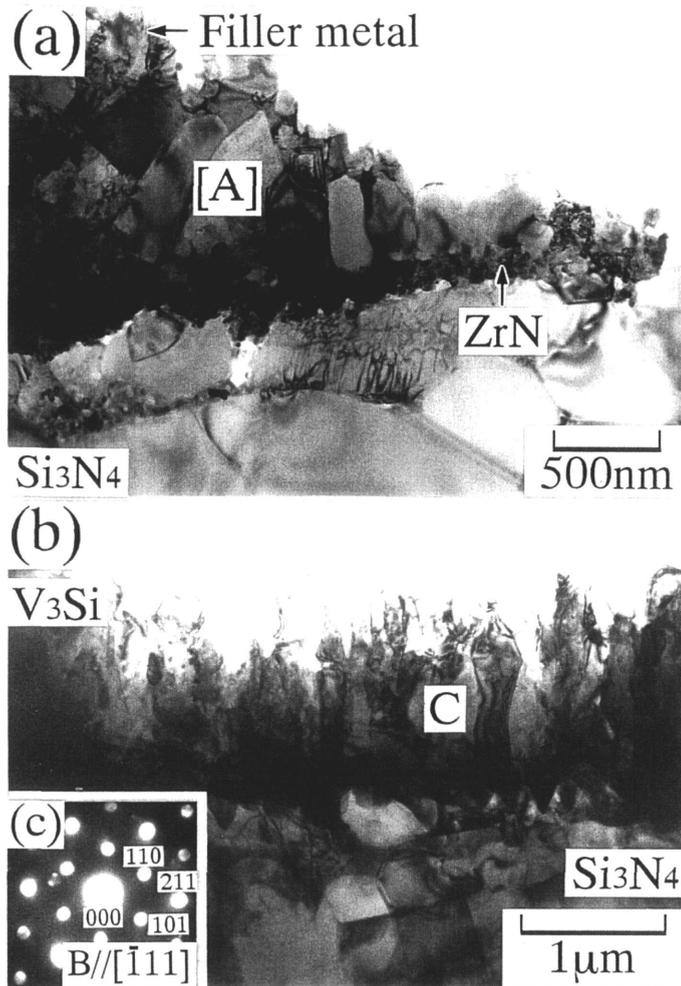


Fig. 3-21. (a) Bright field image of the interface between filler metal and Si₃N₄ in the joint brazed at 1373K using Ag-Cu+Zr active filler metal, (b) bright field image of V₃Si formed in the joint brazed at 1373K using Ag-Cu+V active filler metal, (c) electron diffraction pattern taken from area C in (b).

いた接合体においてもこれと類似した組織を呈すると思われる。

Vろう材における実験結果を考慮すると、TiN/Si₃N₄界面あるいはZrN/Si₃N₄界面からは剪断試験時の破断が生じないことより、窒化物微細粒は強固なろう材/Si₃N₄界面の形成に寄与していると考えられる。このような微細粒の効果は、TiNがSi₃N₄とエピタキシー関係を保ちながら形成される傾向にあるとの報告⁽⁴⁾からも支持される。また、図3-17に示すように、Vろう材では接合温度の上昇に伴う反応層の成長がTiろう材の場合に比べて著しいことから、微細粒層の存在が反応層成長の抑制にも寄与した可能性がある。

したがって、活性金属としてTiやZrを含むろう材を用いたSi₃N₄の接合では、ろう材/Si₃N₄界面に生成した活性金属の窒化物微細粒層により強固な結合が形成されるため、高強度の接合体が得られたと考えられる。

3 - 4 小 括

活性金属としてTi, Zr, V, Nbを含むAg-Cuろう材によりSi₃N₄/Si₃N₄接合体を作製し、活性金属の有効性を比較検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1)Tiろう材やZrろう材を用いた接合体の剪断強度は、接合温度1173~1473Kで150~250MPaである。破断が主にろう材内部で生じるため、接合強度はろう材中の組織に影響されやすく、特にZrろう材の場合にその影響が大きい。

(2)Vろう材やNbろう材を用いた接合体の強度は、接合温度1373Kでそれぞれ144MPa, 163MPaの最高値を示し、1473Kになると低

下する。これらの接合体の破断箇所は全てろう材/ Si_3N_4 界面であるため、接合強度は窒化物や珪化物から成る反応層と Si_3N_4 との界面強度に支配される。

(3) Tiろう材やZrろう材では、 Si_3N_4 に接して窒化物の微細粒層がTEMにより観察される。一方、Vろう材では Si_3N_4 に接して V_3Si の柱状晶が観察され、微細粒層の存在は認められない。微細粒層には、ろう材/ Si_3N_4 界面に強固な結合を形成すると同時に、反応層の成長を抑制する可能性がある。したがって、活性金属ろう付け法による Si_3N_4 の接合では、界面反応により Si_3N_4 に接して活性金属の窒化物微細粒層を生成することが、高強度の接合体を得る上で重要である。

【 参 考 文 献 】

- (1) 例えば、井関孝善, セラミックス, 29, 1(1994)51-58
- (2) 田中俊一郎, 溶接技術, 37, 9(1989)84-89
- (3) 奈賀正明, 田中 扶, 岡本郁男, 溶接学会論文集, 4, 3
(1986)597-603
- (4) S. Tanaka,
Proceedings of the MRS International Meeting on
Advanced Materials, Vol.8, (1988)91-96
- (5) 志智雄之, 有田雅晴, 松清健二, 松長正治, 日本セラミック
ス協会学術論文誌, 97, 11(1989)1354-57
- (6) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光, 日本金属学会誌, 53, 11
(1989)1153-60
- (7) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 中村壽志, 堅田寛治, 溶接
学会論文集, 7, 1(1989)136-42
- (8) M. Ueki, M. Naka and I. Okamoto,
Journal of Materials Science, 23, (1988)2983-88
- (9) R. E. Loehman and A. P. Tomsia,
Acta Metallurgica et Materialia, 40, (1992)S75-S83
- (10) 日本金属学会, “金属データブック”, 丸善, (1993)532
- (11) 伊藤義郎, 菅野昌義, 神保智巳, 北村和正, 日本金属学会
秋期大会シンポジウム講演概要, (1989)114-15

第4章 クロム炭化物被覆した 炭素鋼と Si_3N_4 の接合

4-1 緒言

金属/セラミックス接合体では、両者の熱膨張差に起因して発生する熱応力が、 Si_3N_4 の破壊や界面剥離を導くことが知られている。このため、熱応力を何らかの方法で緩和することが、良好な接合体を作製する上で必要となっている。

ところで、材料の表面改質技術を金属とセラミックスの接合に応用する場合、セラミックスに対するメタライジング処理が広く行われ、Ni-W法⁽¹⁾や蒸気メタライズ法⁽²⁾の有効性が報告されている。これは、セラミックス表面に金属層を形成することにより、金属とセラミックスの接合を金属同士の接合として取扱えるためである。これに対して、本研究では、炭素鋼の表面改質法の一つであるクロマイジング法を用いて鋼表面にクロム炭化物被覆層を生成させ、炭素鋼と Si_3N_4 の接合を試みた。クロム炭化物被覆層は層状の M_7C_3 、 M_{23}C_6 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$)より構成され、主たる生成層である Cr_7C_3 炭化物の熱膨張係数 α は $9.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ (常温 $\sim 1373\text{K}$)と報告されている⁽³⁾。この値は炭素鋼 ($\alpha = 14.7 \times 10^{-6}/\text{K}$)と Si_3N_4 ($\alpha = 3.4 \times 10^{-6}/\text{K}$)の中間に位置するため、炭素鋼表面に形成したクロム炭化物を介して接合を行うことにより、熱応力の緩和が期待できる。そこで本章では、Ag-Cu+Tiろう材を用いて作製した炭素鋼/ Si_3N_4 接合体に対するクロム炭化物被覆層の有効性について、接合強度と界面構造の観点から検討した結果を報告する。

4 - 2 実験方法

4 - 2 - 1 材料

炭素鋼および Si_3N_4 については、第2章に詳述した。

ろう材として、厚さ 0.3mm のAg-Cu板（日本電球工業製，BAG-8）と厚さ $20\mu\text{m}$ の純度 99.5% のTi箔（日本電球工業製）を積層して用いた。

4 - 2 - 2 クロム炭化物被覆処理

クロム炭化物被覆処理には、塩化クロムガスによる気相法を採用した。図4-1に被覆装置の概略図を示す。キャリアガスとして高純度アルゴンガスを使用し（ガス流量： $200\text{ml}/\text{min}$ ）、これを塩酸浴に通すことにより炉内へ $\text{Ar} + \text{HCl}$ 混合ガスを導いた。HClガスは炉内でCrと反応して塩化クロムガスを発生させる。

純度 99.4% の電解クロム粉末（ -250mesh ：福田金属箔粉工業製）と焼結防止のためのアルミナ粉末を重量比 $1:1$ で混合した粉末中に炭素鋼を埋め込み、 1373K で各 2.5h 、 9h 、 36h の被覆処理を行った。その結果、各時間で形成される被覆層の厚さはそれぞれ約 $10\mu\text{m}$ 、約 $20\mu\text{m}$ 、約 $40\mu\text{m}$ となり、処理時間の平方根に比例して成長することがわかった。

図4-2は、 9h の被覆処理によりSK3炭素鋼表面に形成したクロム炭化物被覆層の断面写真および表面部から鋼基質までのX線回折ピークの変化を示したものである。被覆層は表面部より順次 M_{23}C_6 、 M_7C_3 で構成される。

4 - 2 - 3 接合処理

接合は、図4-3に示すように、クロム炭化物被覆処理を施した炭素鋼/Ag-Cu/Ti/ Si_3N_4 の順に治具に固定し、真空横型加熱

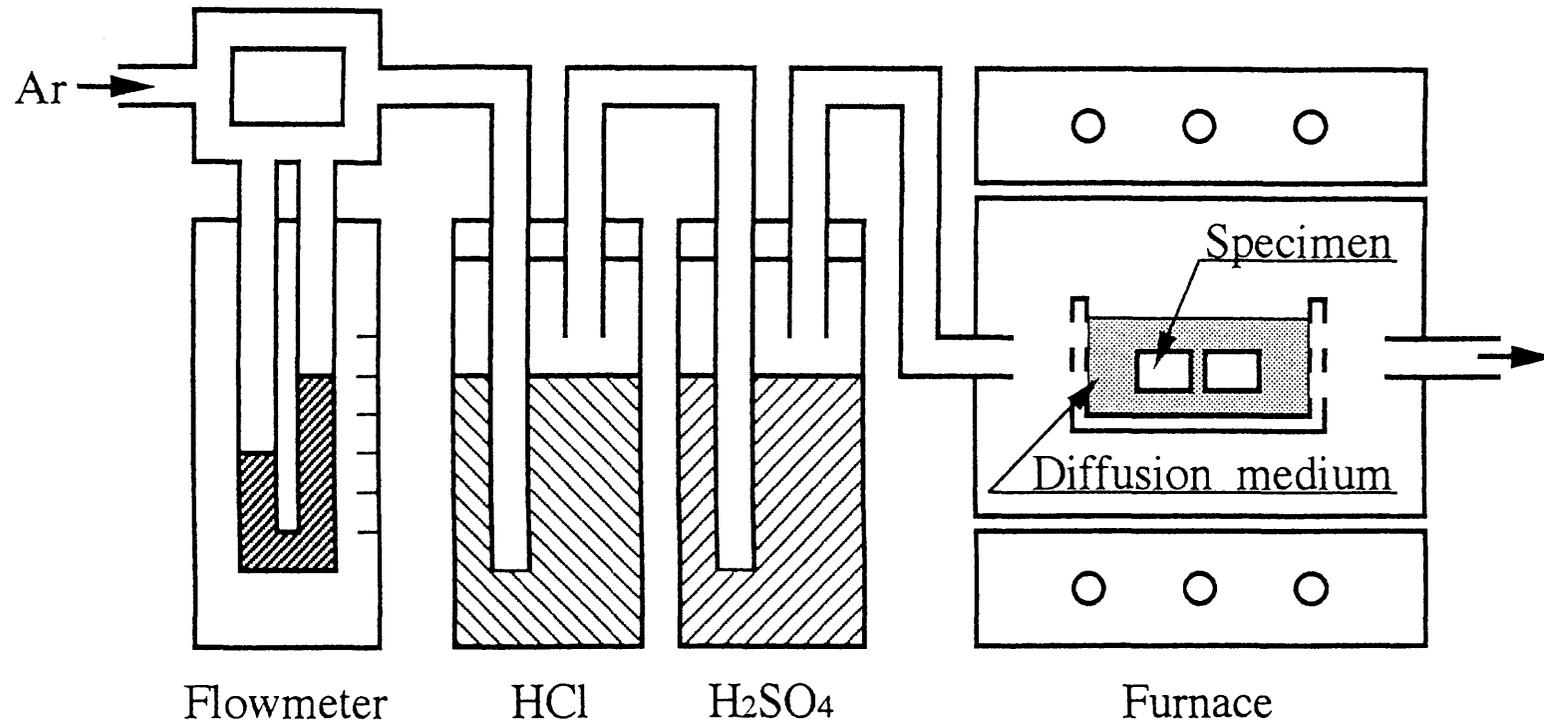


Fig. 4-1. A schematic illustration of apparatus for diffusion coating.

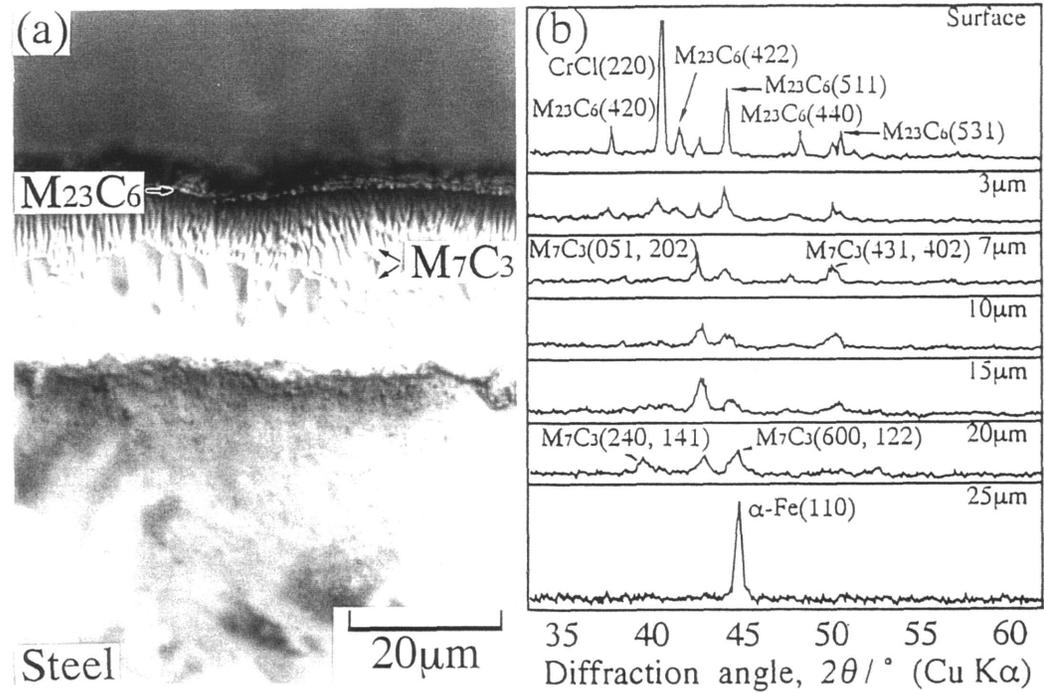


Fig. 4-2. Optical micrograph and X-ray diffraction patterns of chromized coating layer at various depths from the surface on a 0.96 mass% C steel formed at 1373K for 9h.

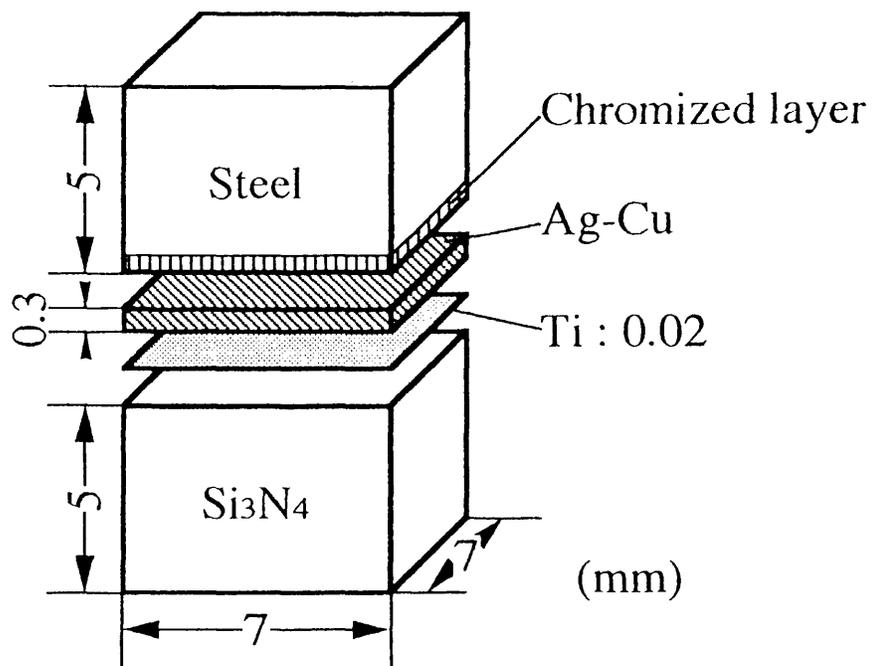


Fig. 4-3. Construction for brazing.

炉にて1173K, 1hの条件で行った。加熱速度は10K/minであり、接合後は室温まで炉冷した。

4-2-4 強度試験および破面のX線回折

剪断試験および破面のX線回折については、第2章に詳述した。

4-2-5 界面組織の観察

光学顕微鏡観察, EPMA組成分析, TEM観察については、第2章に詳述した。

なお、本実験では、TEM観察用の接合体として厚さ1.0mmの炭素鋼の両側を Si_3N_4 で挟む3層材を作製した。

4-3 実験結果および考察

4-3-1 接合体の界面組織と強度に及ぼすクロム炭化物被覆層の影響

図4-4(a)に被覆処理を施していない炭素鋼を用いた接合体(以下、未処理の接合体と略記する)、(b)に9hのクロム炭化物被覆処理を施した炭素鋼を用いた接合体(以下、処理時間により9hの被覆処理した接合体等と略記する)の接合界面の光学顕微鏡写真を示す。未処理の接合体では、炭素鋼/ろう材界面およびろう材/ Si_3N_4 界面に反応層が観察される。一方、被覆処理した接合体では、炭素鋼/ろう材界面が大きな波状を呈し、またこの界面とろう材/ Si_3N_4 界面には反応層とともに塊状の化合物の生成も認められる。

図4-5は、未処理の接合体の界面のEPMAによる面分析結果である。(a)は二次電子像、(b)~(f)はFe, Ti, Ag, Cu, Siの特

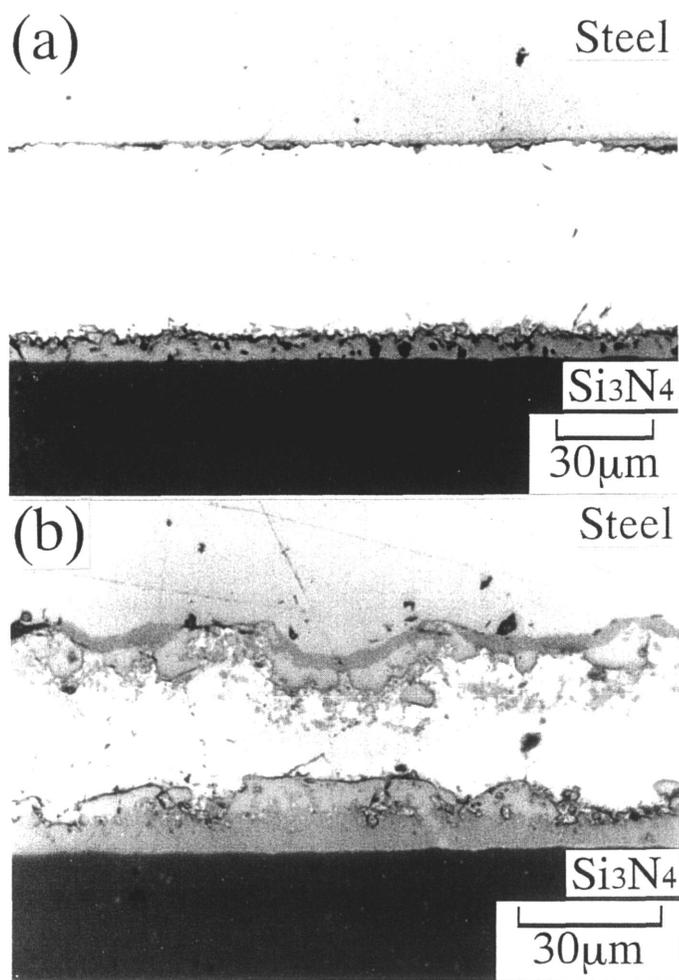


Fig. 4-4. Optical micrographs of the interface in the joints; (a) non-treated, (b) chromized for 9h.

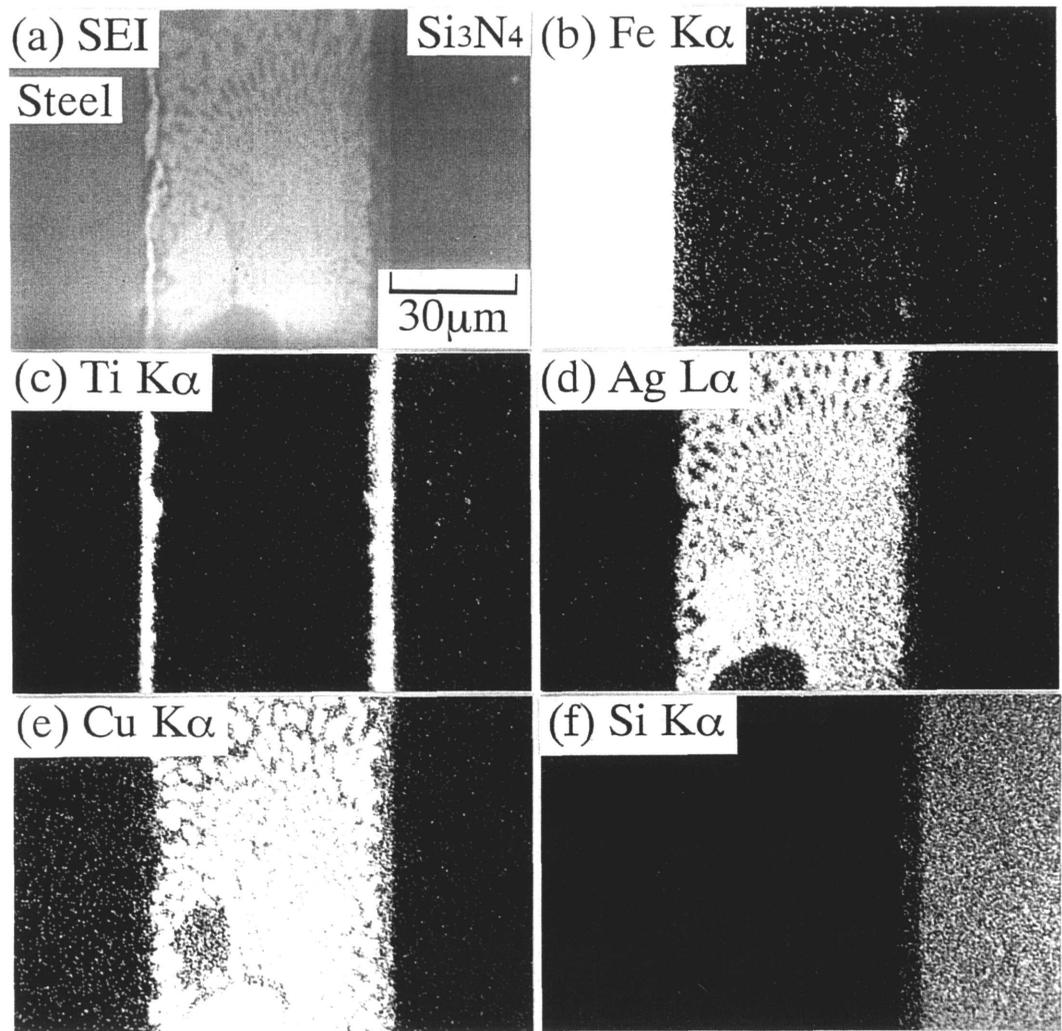


Fig. 4-5. EPMA micrographs of the interface in the joint without coating layer on the steel; (a) secondary electron image, (b) Fe K α image, (c) Ti K α image, (d) Ag L α image, (e) Cu K α image, (f) Si K α image.

性 X線像である。この結果、 Si_3N_4 側にあらかじめ挿入した Ti が、接合後に炭素鋼/ろう材界面に偏析していることが注目される。ろう材中におけるこのような現象は接合界面で生じる起電力に起因することが、桜井らによって報告されている⁽⁴⁾。また (b) では、少量の Fe がろう材/ Si_3N_4 界面に拡散しており、この場合も Ti と同様な偏析挙動と考えられる。

面分析の結果より、図 4-4 (a)に見られる未処理の接合体の炭素鋼/ろう材界面とろう材/ Si_3N_4 界面の反応層は、Ti の偏析と残留により形成された Ti-rich 層であることがわかる。Ti の残留による反応層には Ti と少量の Fe の他に Ag, Cu, Si の分布も認められるが、この反応層は主に Ti 窒化物, Ti 珪化物, Ti-Cu 系の化合物から構成されていると考えられる。Ag-Cu ろう材は、(d) や (e) に見られるように、典型的な共晶組織を呈している。

9h の被覆処理した接合体の界面の EPMA による面分析結果を図 4-6 に示す。(a) は二次電子像、(b) ~ (d) は Fe, Cr, Ti の特性 X線像である。炭素鋼/ろう材界面では、被覆層に相当する Cr の分布が界面の炭素鋼側に見られるが、接合後の被覆層の層厚は接合前の約 $20\ \mu\text{m}$ から $5\ \mu\text{m}$ 程度に減少している。またこの界面のろう材側では、EPMA 線分析の結果、被覆層中の Cr と Si_3N_4 側から拡散した Ti が反応することで、塊状の TiCr_2 が生成していることがわかった。一方、 Si_3N_4 に接した反応層のろう材側においても被覆層中の Cr の拡散による塊状の TiCr_2 の生成が確認された。いずれの TiCr_2 にも被覆層の構成元素の一つである Fe が少量分布している。したがって、Cr や Fe についても Ti と同様な偏析挙動が認められることから、クロム炭化物被覆層の存在が界面反応の活性化に寄与していると考えられる。なお、Ti の残留によりろう材/ Si_3N_4 界面に形成された反応層には、被覆処理した接合体においても Ti 窒化物, Ti 珪化物, Ti-Cu 系の化合

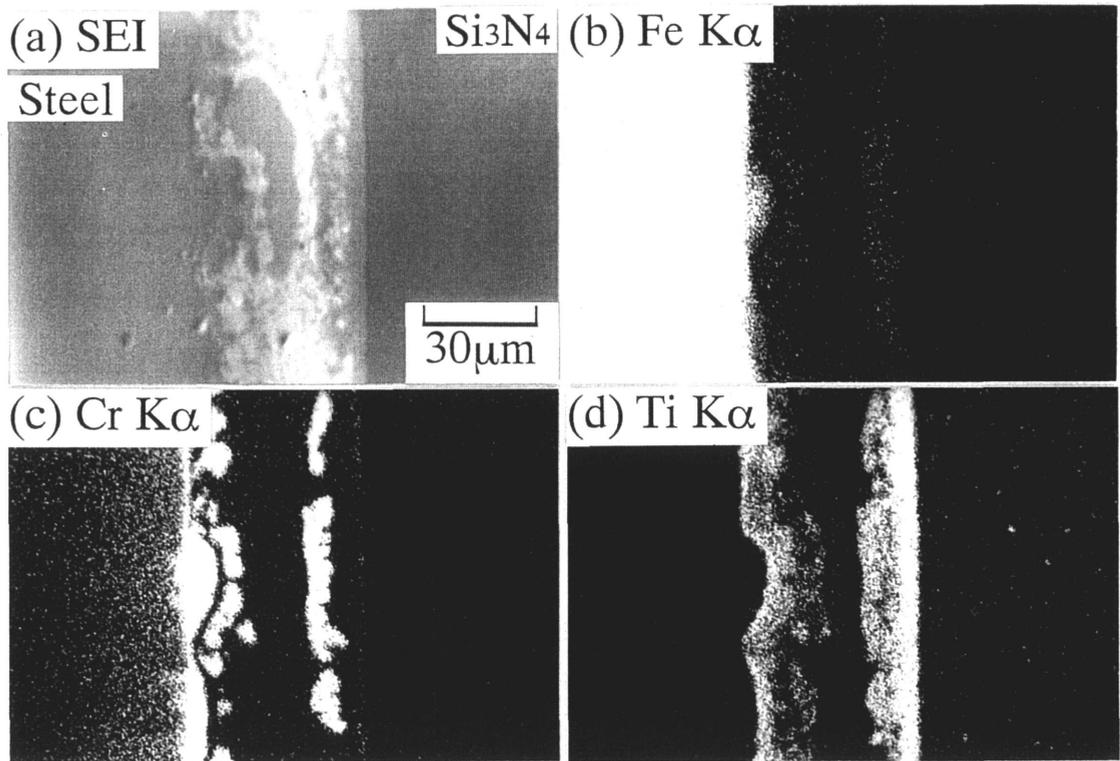


Fig. 4-6. EPMA micrographs of the interface in the joint with coating layer on the steel chromized at 1373K for 9h; (a) secondary electron image, (b) Fe K α image, (c) Cr K α image, (d) Ti K α image.

物が主に生成していると考えられる。

図4-7は、未処理の接合体と9hの被覆処理した接合体の剪断試験の結果である。剪断試験は前者を14回、後者を24回行い、図中には接合強度の最小値、平均値、最大値を示した。両者を平均強度で比較した場合、被覆処理した接合体の強度値は209MPaであり、未処理の接合体の強度値149MPaに対して約1.4倍の強度上昇が認められる。また、被覆処理した接合体の最大値と最小値の差は未処理の接合体の場合より小さくなっている。さらに、これらの接合体の破断箇所を目視およびX線回折により調べると、未処理の接合体は全て Si_3N_4 内部で破断したのに対して、被覆処理した接合体には、 Si_3N_4 の破壊を伴って接合界面から破断したものおよび Si_3N_4 内部で破断したものが存在した。前者の場合における炭素鋼側の破面のX線回折結果を図4-8に示す。AgやCuの回折強度が大きいことから、大部分はAg-Cu共晶からの破断と考えられるが、被覆層を構成する M_7C_3 やろう材/ Si_3N_4 界面で生成したTi珪化物(Ti_5Si_3 , TiSi , TiSi_2)に相当するピークも認められる。また、被覆層中のCと炭素鋼側へ拡散したTiとの反応により生成したと思われるTiCのピークも認められる。

被覆処理した接合体では、接合強度が上昇し、さらに接合界面からの破断も生じていることから、クロム炭化物被覆層は熱応力の緩和に有効に作用したものと考えられるが、今後、微小X線法⁽⁵⁾やIF法⁽⁶⁾などにより界面付近の残留応力を測定する必要がある。

4-3-2 接合強度に及ぼすクロム炭化物被覆層の層厚の影響

図4-9にクロム炭化物被覆層の厚さと接合強度との関係を示

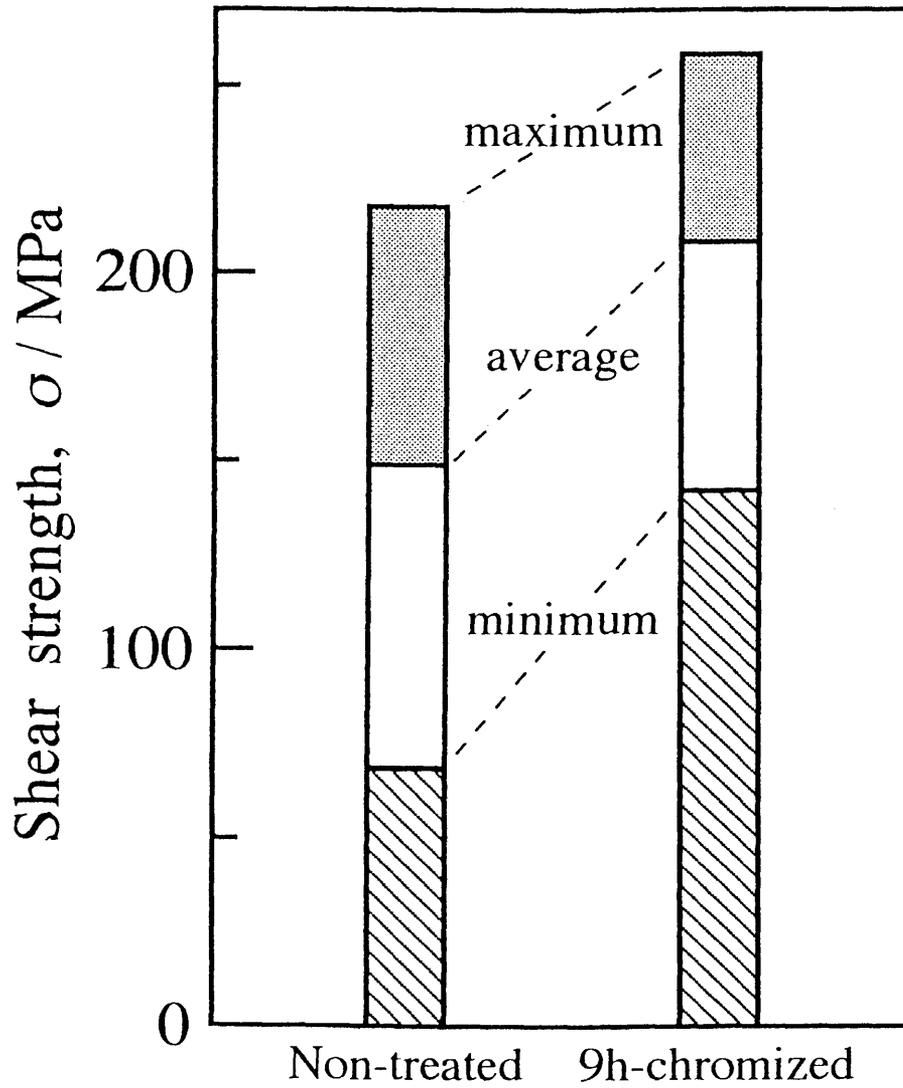


Fig. 4-7. Shear strength of the joints with and without chromized coating layer.

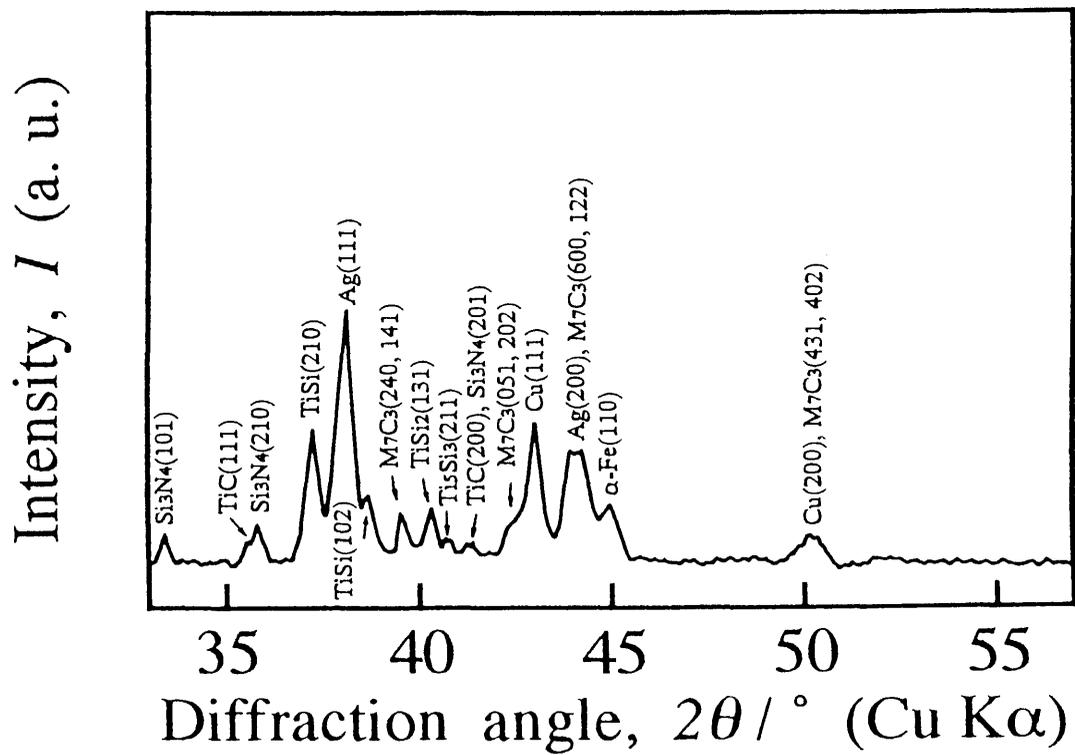


Fig. 4-8. X-ray diffraction pattern of fracture surface on the steel side of the joint with coating layer on the steel chromized at 1373K for 9h.

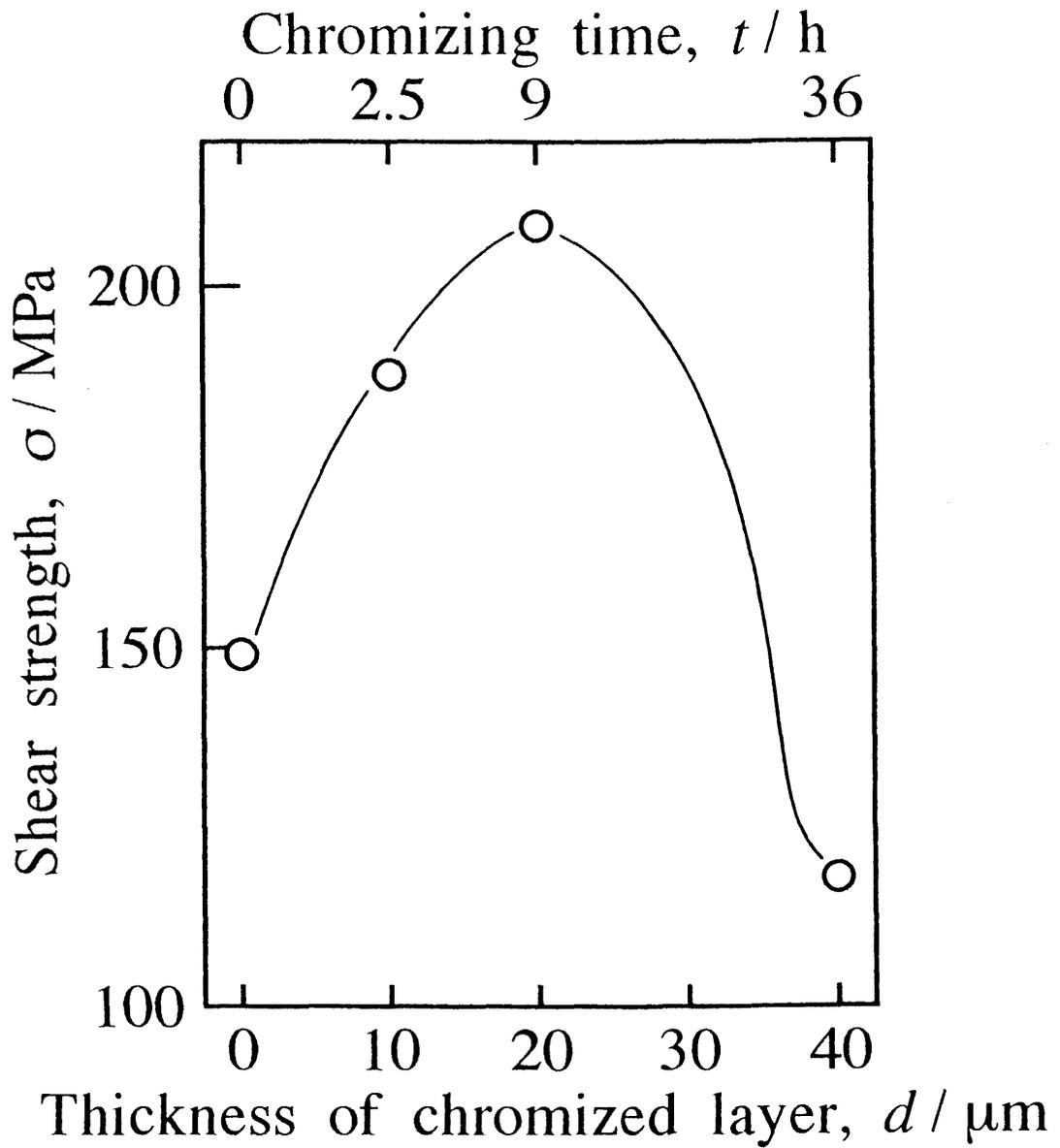


Fig. 4-9. Relation between shear strength and thickness of chromized layer in the joints.

す。なお、層厚 $0\mu\text{m}$ における強度は未処理の接合体の強度値である。炭素鋼に形成した被覆層の厚さが増加するにつれて強度は上昇し、層厚 $20\mu\text{m}$ の場合に最も高い値が得られる。さらに被覆処理を 36h 行い、厚さ約 $40\mu\text{m}$ の被覆層を形成した炭素鋼を用いた接合体になると強度は逆に低下し、未処理の接合体より低い値を示す。先にも述べたように、接合処理の際、クロム炭化物被覆層は Ti との反応により薄くなるが、 36h の被覆処理した接合体では、光学顕微鏡観察および EPMA 分析の結果、被覆層が厚さ $30\mu\text{m}$ 程度残留していた。図 4-10 は、 36h の被覆処理した接合体における剪断試験後の炭素鋼側の破面の X 線回折結果である。これは Si_3N_4 の破壊を伴って接合界面から破断した場合であるが、界面構成相に相当するピークのほとんどは M_7C_3 であることがわかる。ここで、 36h の被覆処理を行った場合の M_7C_3 の結晶粒径は、図 4-2 (a) と比較して、著しく粗大化していた。以上のことより、 36h の被覆処理した接合体の強度低下は、被覆層自体の強度低下に起因すると考えられる。

図 4-11 は、未処理の接合体および 2.5h と 9h の被覆処理した各接合体の剪断試験の結果をワイブルプロットしたものである。未処理の接合体では強度値がばらつき、ワイブル係数は 3.8 である。また 2.5h の被覆処理した接合体では、試料数は少ないが、図中に示す点線のようにになると予想される。この場合、直線は未処理の接合体に比べてやや高強度側に移動するが、ワイブル係数は 4.3 と低い値にとどまっている。光学顕微鏡観察の結果、 2.5h の被覆処理では処理時間が短いため、被覆層の厚さがばらつき、接合強度が広い領域に分布したものである。一方、 9h の被覆処理した接合体においては、直線がより高強度側に移動すると同時に、ワイブル係数も 9.4 に向上する。以上の結果より、クロム炭化物被覆処理した炭素鋼と Si_3N_4 の接合に対す

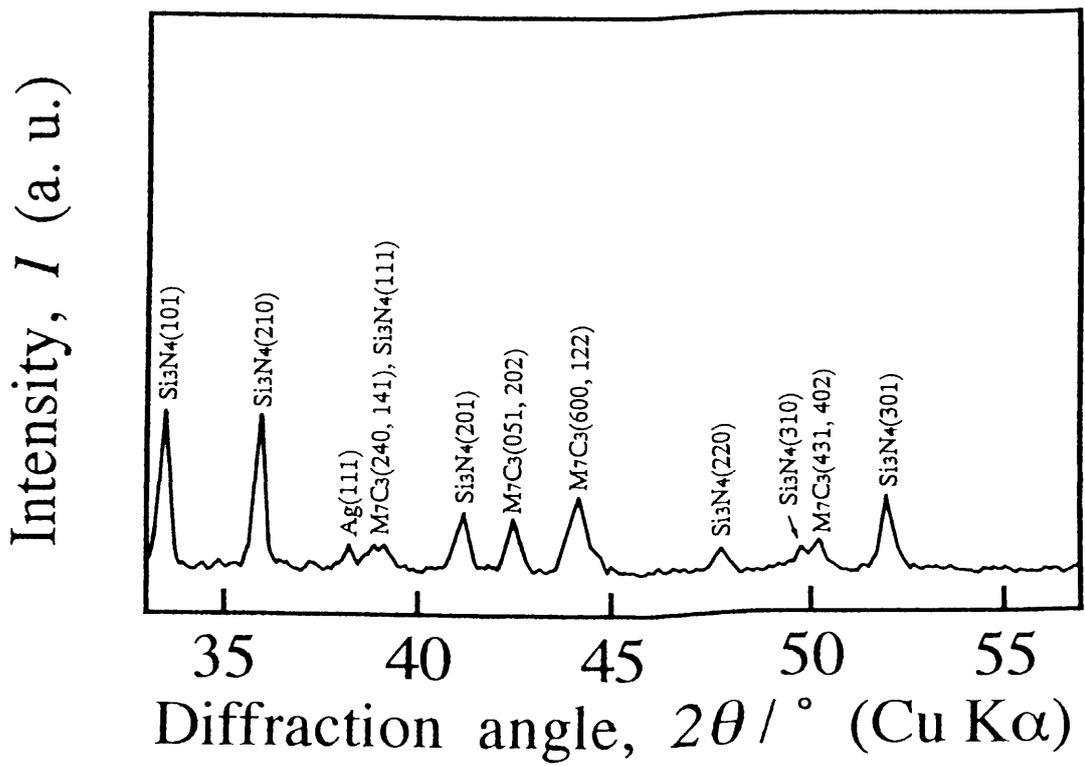


Fig. 4-10. X-ray diffraction pattern of fracture surface on the steel side of the joint with coating layer on the steel chromized at 1373K for 36h.

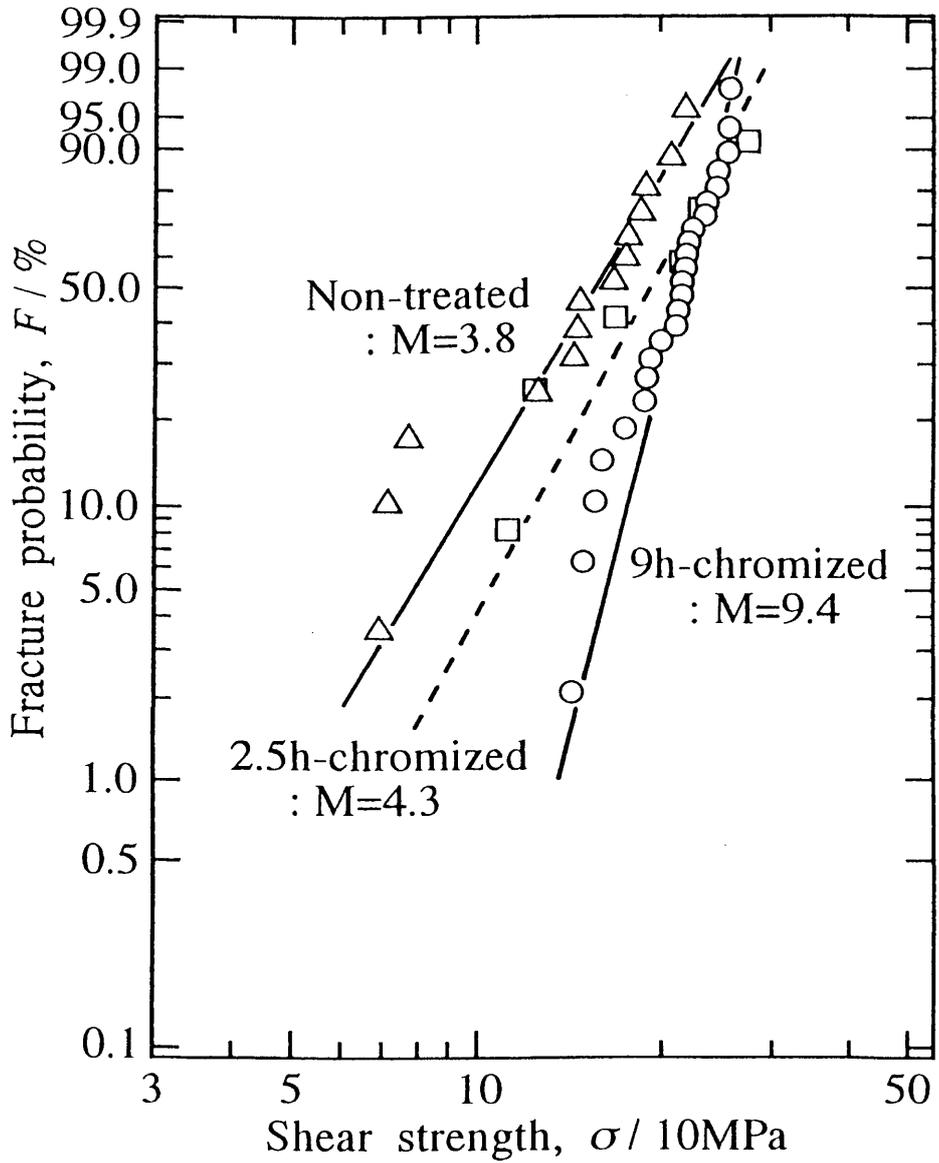


Fig. 4-11. Weibull plots of shear strength of the joints with and without chromized coating layer.

る適切な被覆層の厚さは、1373K、9hの処理で得られる約 $20\mu\text{m}$ と考えられる。

4-3-3 TEMによる微細構造観察

これまでの結果をもとに、TEM観察により未処理の接合体と9hの被覆処理した接合体の界面の微細構造を調べ、接合強度との関係について検討した。

未処理の接合体の界面では、図4-4(a)に示すように、Ag-Cu共晶の両端にTiの偏析と残留による反応層が認められる。図4-12(a)は、Tiの偏析による炭素鋼/ろう材界面の反応層において観察されたTiCの明視野像である。TiC粒はろう材中のTiと鋼中のCとの反応により生成したもので、平均粒径は約 $2\mu\text{m}$ である。

一方、9hの被覆処理した接合体の炭素鋼/ろう材界面付近の明視野像を図4-12(b)に示す。炭素鋼に接して M_7C_3 、 M_{23}C_6 の残留層が観察される。ここで、写真右側の M_{23}C_6 に接して微細粒層が認められる。図4-13(a)にこの部分の明視野像、(b)に微細粒の微小領域電子回折パターン、(c)に暗視野像を示す。(b)と(c)より、この微細粒は平均粒径約 $0.1\mu\text{m}$ のTiCであることがわかる。このTiCは、クロム炭化物に比べて熱力学的に安定であるため、ろう材中のTiが被覆層中のCと反応することで形成されたものであり、未処理の接合体で観察されたTiCより平均粒径で1/20の大きさとなっている。一般に、微細粒層にはろう材に対するアンカー効果の可能性⁽⁷⁾や超塑性変形に似た挙動による熱応力緩和の可能性⁽⁸⁾があるとされていることから、観察されたTiC微細粒層は強固な炭素鋼/ろう材界面の形成や応力緩和に寄与すると考えられる。この微細粒生成の原因は明きらかではないが、未処理の接合体では粗大粒となることから、クロム炭化物あるいはCrの存在に関連があると思われる。

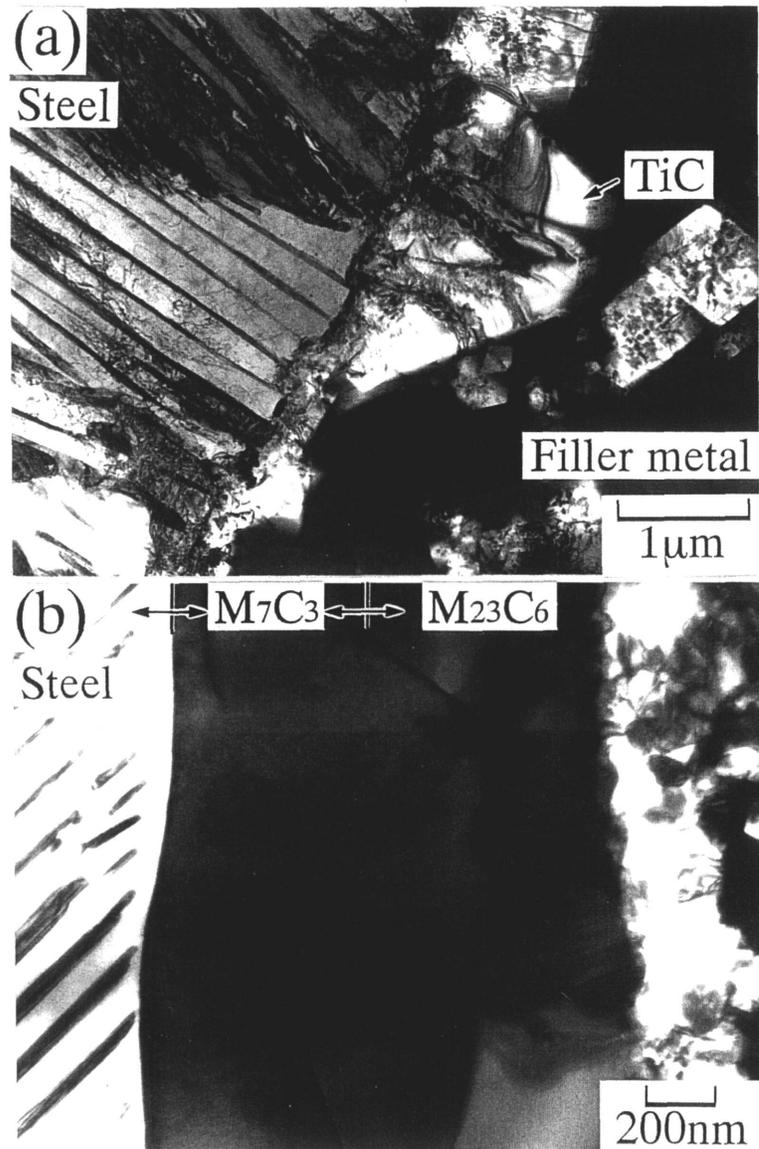


Fig. 4-12. TEM micrographs of the interface between steel and filler metal in the joints; (a) non-treated, (b) chromized for 9h.

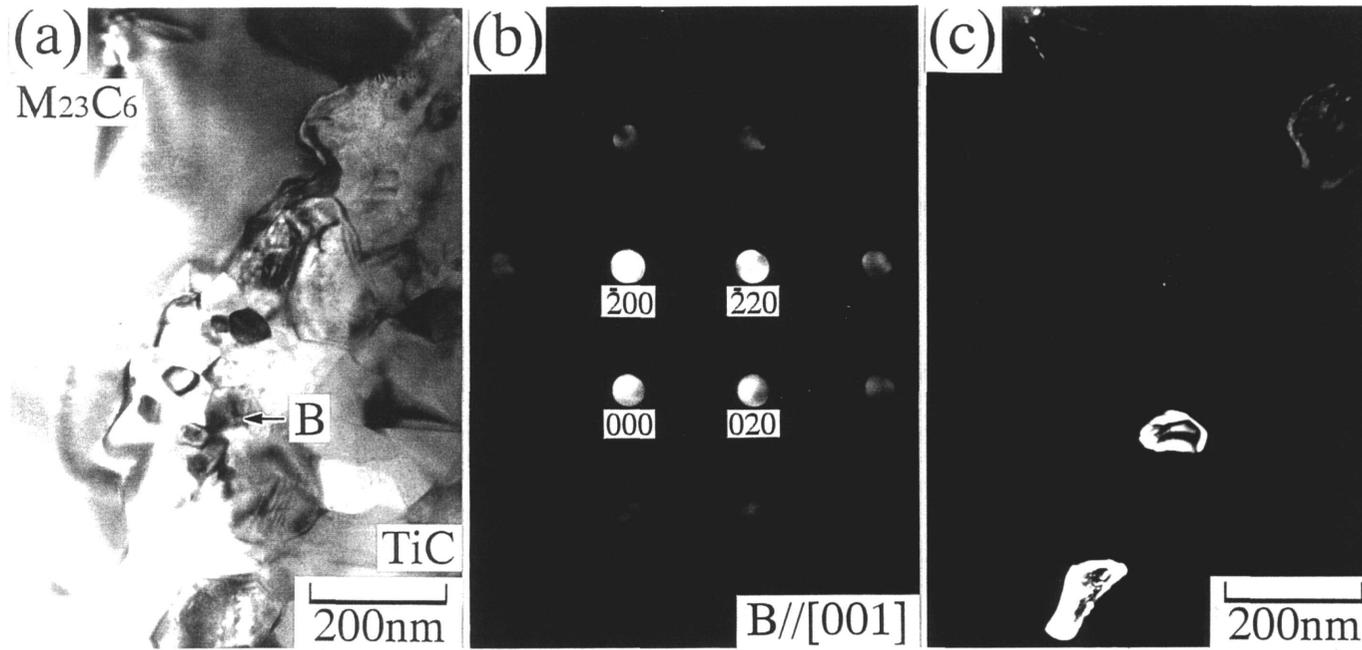


Fig. 4-13. (a) Bright field image of TiC fine grains formed on chromized coating layer in the joint, (b) microarea electron diffraction pattern taken from grain B in (a), (c) dark field image taken by using $\bar{2}20$ spot in (b).

図4-14は、未処理の接合体のろう材/ Si_3N_4 界面に生成したTiN微細粒層の(a)明視野像および(b)電子回折パターンである。この微細粒は平均粒径約 $0.05\mu\text{m}$ 以下であり、被覆処理した接合体においても同様に観察された。本観察で認められたTiN粒は、石田らにより観察されたTiN粒と同程度の大きさであることより⁽⁸⁾、接合後の冷却過程において超塑性的挙動を示す可能性があり、熱応力の緩和に寄与すると考えられる。また前章でも述べたように、TiN微細粒は強固なろう材/ Si_3N_4 界面の形成にも寄与していると思われる。一方、図4-14(a)のTi珪化物の領域では Ti_5Si_3 や TiSi_2 の生成が認められた。

以上のTEM観察結果より、未処理の接合体と9hの被覆処理した接合体の相違点として、残留した被覆層の存在および炭素鋼/ろう材界面での反応により生成したTiC粒の大きさがあげられる。特に、TiC粒の微細化は炭素鋼/ろう材界面における強固な結合の形成と熱応力の緩和の両方に寄与した可能性があり、被覆処理した接合体の強度上昇の一因と考えられる。

4 - 4 小 括

クロム炭化物被覆処理したSK3炭素鋼と Si_3N_4 をAg-Cu+Tiろう材を用いて接合し、被覆層の有効性について検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 剪断試験の結果、クロム炭化物被覆層を $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度形成した炭素鋼を用いた接合体では、未処理の接合体に比べて、接合強度が上昇する。被覆層厚が約 $20\mu\text{m}$ の場合の平均強度は 209MPa であり、これは未処理の接合体の平均強度 149MPa の約1.4倍に相当する。また、この場合のワイブル係数は未処理の接合体

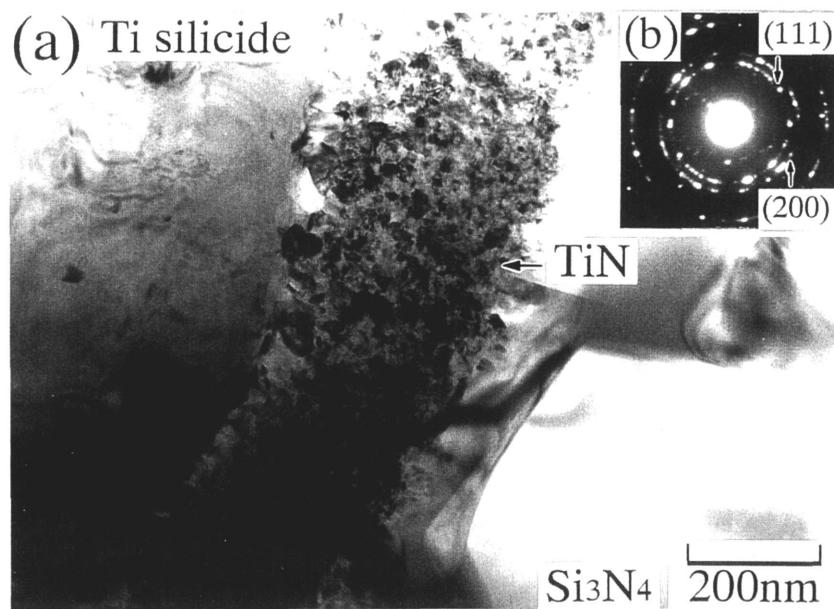


Fig. 4-14. TEM micrographs of TiN formed in the joint without coating layer on the steel; (a) bright field image, (b) electron diffraction pattern of TiN.

のワイブル係数 3.8から 9.4に向上する。したがって、クロム炭化物被覆層は炭素鋼と Si_3N_4 の接合に対して有効であると考えられる。

(2)クロム炭化物被覆処理した接合体では、被覆層厚が $40\mu\text{m}$ 程度になると接合強度は低下する。この強度低下の原因は、剪断試験後の破断が被覆層中で起こることおよび長時間の被覆処理によって M_7C_3 の結晶粒が粗大化することより、被覆層自体の強度が低下したためと推測される。

(3)クロム炭化物被覆処理した接合体の界面では、ろう材中の Ti と被覆層の構成元素である C とが反応し、その結果、残留した被覆層に接して TiC の微細粒層が認められる。この微細粒の平均粒径は約 $0.1\mu\text{m}$ である。一方、未処理の接合体でも Ti と鋼中の C との反応により生成した TiC が炭素鋼に接して観察されるが、この場合の TiC は粒径約 $2\mu\text{m}$ であり、被覆処理した場合に比べて大きさが著しく異なっている。したがって、被覆処理した接合体では、クロム炭化物被覆層あるいは Cr の存在が TiC の粒成長を抑制した結果、TiC 微細粒層が強固な炭素鋼/ろう材界面の形成および熱応力緩和に寄与したと考えられる。

【 参 考 文 献 】

- (1) 紺谷省吾, 谷口裕一, 岡本 晃, 久保 紘, 日本金属学会秋
期大会一般講演概要, (1990) 394
- (2) 高島敏行, 山本 強, 日本金属学会秋期大会一般講演概要,
(1992) 444
- (3) Р. Б. КОТЕЛЬНОКОВ,
С. Н. БАШЛЫКОВ,
З. Г. ГАЛИАКБАРОВ,
А. И. КАШТАНОВ,
“ 超高融点材料便覧 ”, 日ソ通信社, (1977) 382
- (4) 桜井健夫, 峯岸知弘, 諸住正太郎, 浜島和雄, 日本金属学会
誌, 54, 7 (1990) 832-38
- (5) 田中俊一郎, 日本金属学会会報, 29, 11 (1990) 924-30
- (6) 平井直樹, 榎戸恒夫, 岡本 晃, 日本金属学会秋期大会一般
講演概要, (1987) 435
- (7) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光, 日本金属学会誌, 53, 11
(1989) 1153-60
- (8) 石田洋一, 日本金属学会会報, 29, 11 (1990) 888-92

第 5 章 Ti-Pd 基高温型形状記憶合金をインサート材として用いた炭素鋼と Si_3N_4 の接合

5 - 1 緒 言

第1章や第4章で述べたように、金属とセラミックスの接合では、両者の熱膨張係数差に起因して発生する熱応力を緩和することが、高強度で信頼性の高い接合体を得る上で重要となっている。そこで、第4章に引き続き、本章でも炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の熱応力緩和について検討する。

ところで、金属/セラミックス接合体における応力緩和法の一つに、金属の相変態を利用することが提案されている。これは、接合後の冷却過程において、熱応力の原因となる金属の収縮量を相変態に伴う体積膨張により低減し、熱応力緩和を図るという考えに基づいている。この緩和法を応用したものとして、鋼のマルテンサイト変態を利用して接合した Si_3N_4 製エンジン部品が実用化されている⁽¹⁾。一方、インサート材の相変態を応力緩和に利用した試みとしては、Mo/ Si_3N_4 接合体にFe-Ni合金をインサートした研究⁽²⁾やステンレス鋼/ Si_3N_4 接合体にFe基合金(純Fe, S45C鋼, SKD11鋼)をインサートした研究⁽³⁾が報告されている。

本研究では、Fe基合金/Al/ Si_3N_4 接合体における熱応力の発生が、接合後の冷却中、723K付近から顕著になるとの菅沼らの報告⁽⁴⁾に基づき、この温度域で熱弾性型マルテンサイト変態を起こすTi-Pd基高温型形状記憶合金を炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の

インサート材として使用した。Ti-Pd基合金は、マルテンサイト変態開始温度(以下、 M_s 点と記す)付近で①体積収縮する⁽⁵⁾、②低い応力で変形が生じる⁽⁶⁾という二つの性質をもつ。②は、この合金のマルテンサイト相相互およびマルテンサイト相/母相界面の可逆的な応力誘起移動によるものであり、熱応力の緩和効果が期待できる。そこで本研究では、接合ままおよび熱サイクルを負荷した接合体の接合強度と界面組織を比較し、Ti-Pd基合金の応力緩和材としての有効性を検討した。

5 - 2 実験方法

5 - 2 - 1 材料

炭素鋼および Si_3N_4 については、第2章に詳述した。

ろう材として、厚さ0.3mmのAg-Cu板(日本電球工業製, BAG-8)と厚さ20 μ mの純度99.5%のTi箔(日本電球工業製)を積層して用いた。

5 - 2 - 2 形状記憶合金

使用したTi-Pd基合金は、Ti-50at%Pd合金、Ti-48at%Pd-2at%Cr合金、Ti-44at%Pd-6at%Fe合金の3種類であり、ボタン状のインゴットとして入手した。容体化処理(真空中で1273K, 10h保持後に炉令)したインゴットを厚さ1~2mmに切断後、圧延と焼鈍(大気中, 973K, 10min保持後水冷)を繰り返しながら、厚さ約0.6mmの板状に加工した。得られた合金板を7mm×7mmの大きさに切断し、9 μ mのダイヤモンドペーストを用いて目的とする厚さ(0.1mm, 0.2mm, 0.5mm)まで研磨後、脱脂し、接合実験に供した。

また、Ti-Pd基合金の比較材として、Ti-50at% Ni合金も使用した。あらかじめ板状のTi-Ni合金(厚さ: 0.5mm)をTi-Pd基合金の場合と同様な手順により目的の寸法に加工後、脱脂し、接合実験に供した。

本研究で用いた4種類の形状記憶合金の変態温度を表5-1に示す。変態温度の測定は示差走査熱量測定(DSC)により行った。Ti-Pd-Cr合金やTi-Pd-Fe合金のMs点は、Ti-Pd合金のMs点である800Kよりそれぞれ約100K、約200K低温側にシフトしている。また、Ti-Ni合金は、Ms点が343Kであり、常温付近で熱弾性型マルテンサイト変態を起こす。

5-2-3 接合処理

接合は、図5-1に示すように、炭素鋼/形状記憶合金/Ag-Cu/Ti/Si₃N₄の順に治具に固定し、真空横型加熱炉にて1173K、2hの条件で行った。なお、保持時間2hは、炭素鋼と形状記憶合金との間の固相接合を考慮したものである。加熱速度は10K/minであり、接合後は室温まで炉冷した。

5-2-4 強度試験および破面のX線回折

剪断試験および破面のX線回折については、第2章に詳述した。

なお、剪断試験に供した試料数は、厚さ0.2mmのTi-Pd合金をインサートした接合ままの試料が13個、他の試料が1種類につき5個である。

5-2-5 界面組織の観察

光学顕微鏡観察、EPMA組成分析、TEM観察については、第2章に詳述した。

Table 5-1. Transformation temperatures of Ti-Pd base and Ti-Ni alloys.

	Transformation temperature, T / K			
	Ms	Mf	As	Af
Ti-50at%Pd	800	792	846	863
Ti-48at%Pd-2at%Cr	704	694	739	765
Ti-44at%Pd-6at%Fe	589	565	601	624
Ti-50at%Ni	343	317	352	379

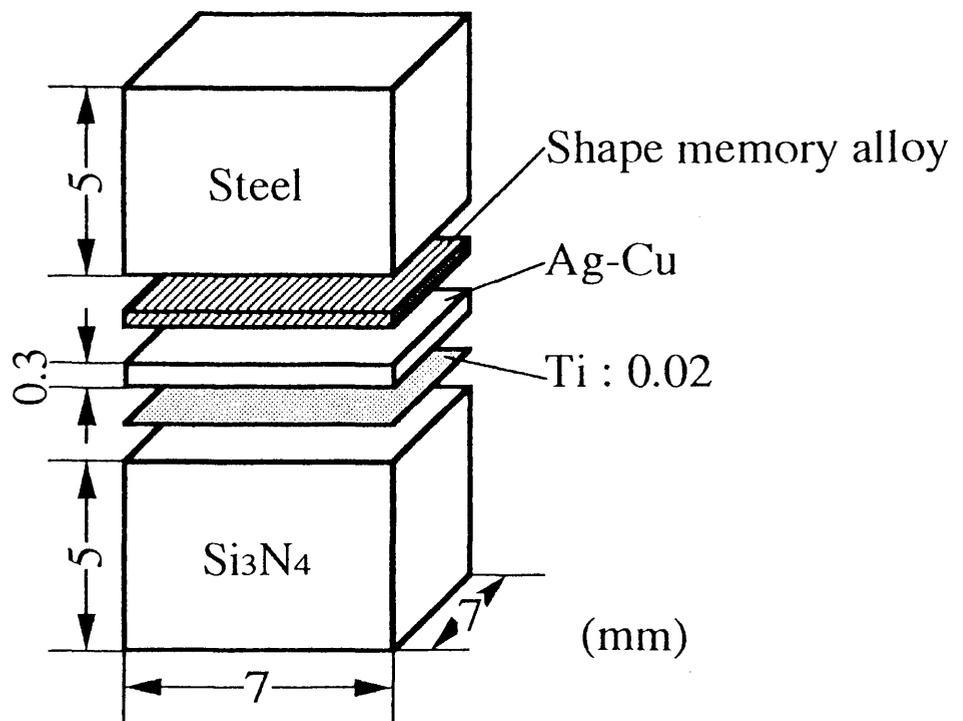


Fig. 5-1. Construction for brazing.

5 - 2 - 6 熱サイクル試験

良好な接合強度を示した接合体については、熱サイクル試験に供した。熱サイクル試験は、接合後の試料を真空封入し、873Kまたは973Kに10min保持した後に水冷するサイクルを10回繰り返すことにより行った。熱サイクル試験前後の接合体の強度と界面組織の変化を調べるため、上述と同様の評価を行った。

さらに、Ti-Pd合金のバルク材に対しても熱サイクル試験を行い、試験前後の合金内部の微細構造変化をTEMにより観察した。

5 - 3 実験結果および考察

5 - 3 - 1 各種形状記憶合金をインサートした接合体の強度

図5-2にTi-Pd合金をインサートした接合体における合金厚さと平均剪断強度との関係を示す。ここで、図中の点線は真空中、1173K、2hの条件で接合した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu}$ (厚さ:0.3mm)/Ti(厚さ:20 μm)/ Si_3N_4 接合体(以下、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体と略記する)の強度を示している。また、厚さ0mmにおける強度は、形状記憶合金をインサートしていない接合体(以下、未挿入の接合体と略記する)の強度である。未挿入の接合体は、第4章における未処理の接合体と同一である。

Ti-Pd合金の厚さが0~0.2mmでは、合金厚さが増すにつれて接合強度も増加する。合金厚さが0.2mm以上になると、約200MPaのほぼ一定した強度値となり、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の強度値213MPaに近い値を示す。ここで、剪断試験における破断箇所を目視およびX線回折により調べると、未挿入の接合体は全て Si_3N_4 内部で破断したのに対して、Ti-Pd合金をインサートした接

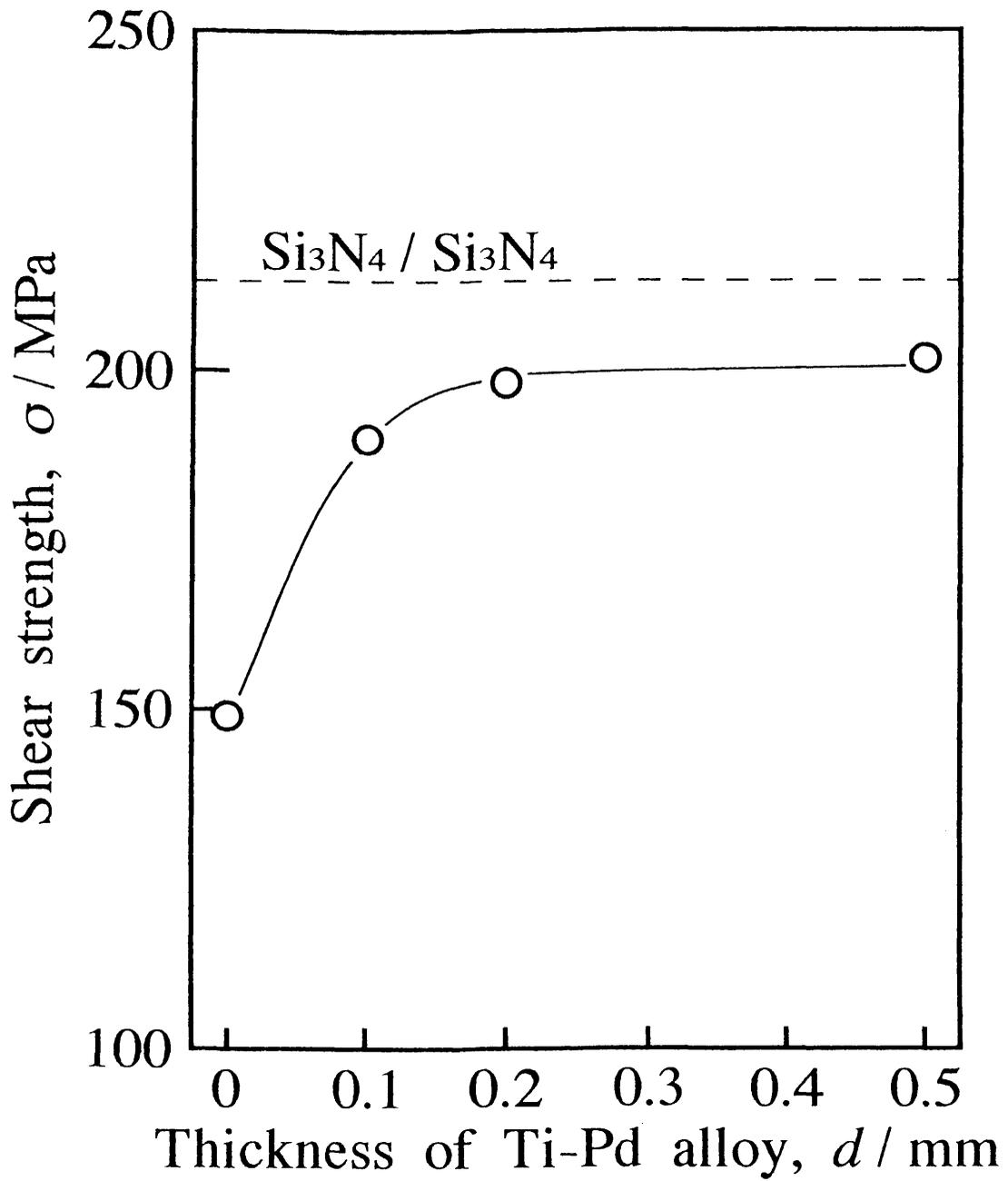


Fig. 5-2. Relation between shear strength of the joint with the Ti-Pd alloy and thickness of the alloy.

合体の破断箇所は、炭素鋼/Ti-Pd合金界面、Ag-Cu共晶中、 Si_3N_4 内部またはこれらの混在したものであった。したがって、炭素鋼/ Si_3N_4 接合体にTi-Pd合金をインサートすることにより接合強度が上昇し、さらに接合界面からの破断も認められたことから、Ti-Pd合金が応力緩和に寄与した可能性がある。またこの結果より、最適なTi-Pd合金の厚さは0.2mmと考えられ、形状記憶合金の厚さを0.2mmとして以後の実験を行った。

図5-3は、各種形状記憶合金をインサートした接合体の剪断試験の結果である。Ti-Pd合金をインサートした接合体の平均強度は198MPa、Ti-Pd-Cr合金の場合は152MPa、Ti-Pd-Fe合金とTi-Ni合金の場合は170MPaであり、いずれの場合も未挿入の接合体の強度値149MPaより高い値を示す。しかしながら、接合強度はTi-Pd合金、Ti-Pd-Fe合金とTi-Ni合金、Ti-Pd-Cr合金をインサートした順に小さくなり、強度は形状記憶合金の変態温度に依存しない。このことは、後述するように、Ti-Pd-Cr合金やTi-Pd-Fe合金の場合、CrやFeによる変態挙動の変化および界面反応の影響に起因すると考えられる。なお、これらの接合体の破断箇所は先に述べたTi-Pd合金の場合と同様であった。

図5-4は、未挿入の接合体およびTi-Pd合金をインサートした接合体の剪断試験の結果をワイブルプロットしたものである。直線の勾配で表されるワイブル係数がTi-Pd合金のインサートにより3.8から11.6に増加することから、Ti-Pd合金は炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の強度上昇だけでなく、信頼性の向上にも寄与することがわかる。

以上の結果から、Ti-Pd高温型形状記憶合金は、炭素鋼/ Si_3N_4 接合体における応力緩和材として有効に作用すると考えられる。

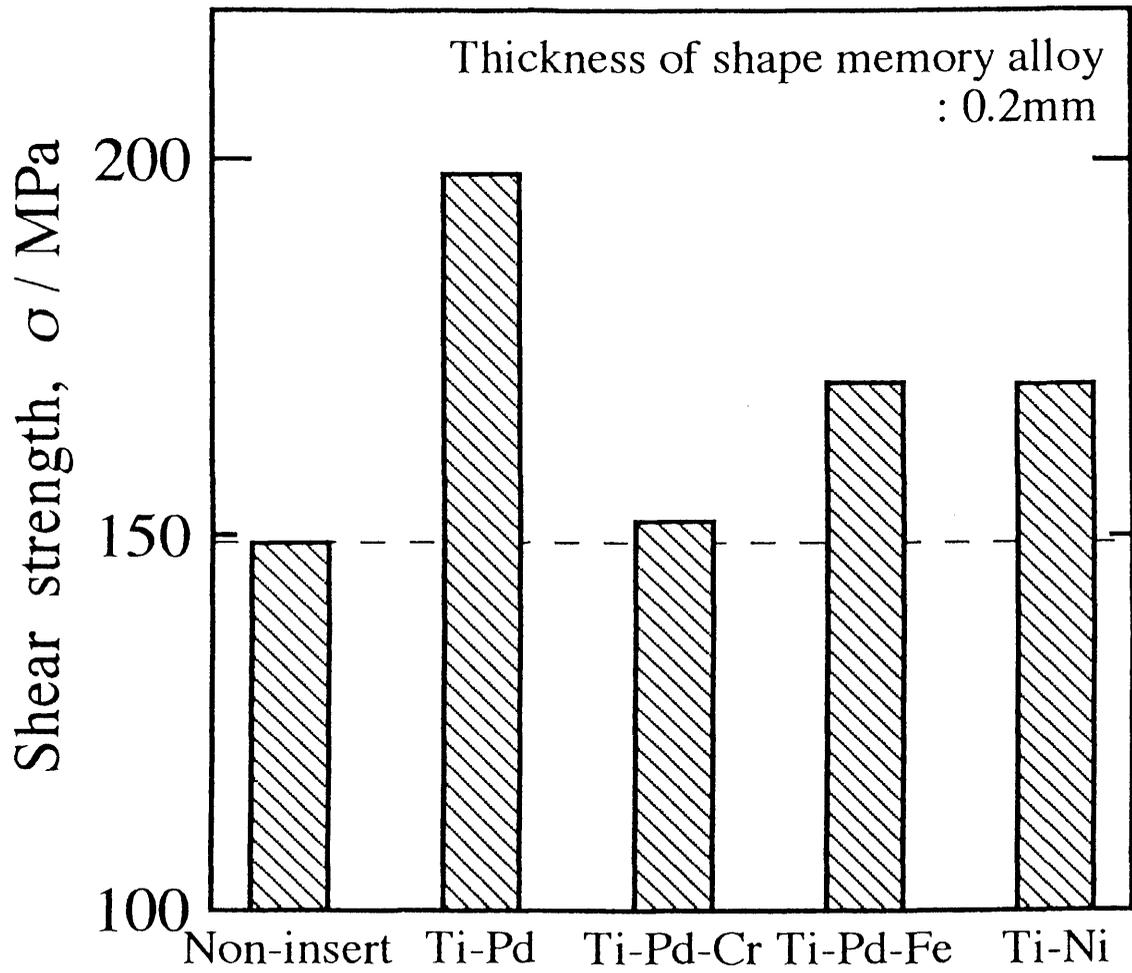


Fig. 5-3. Shear strength of the joints using various Ti-Pd base and Ti-Ni alloys.

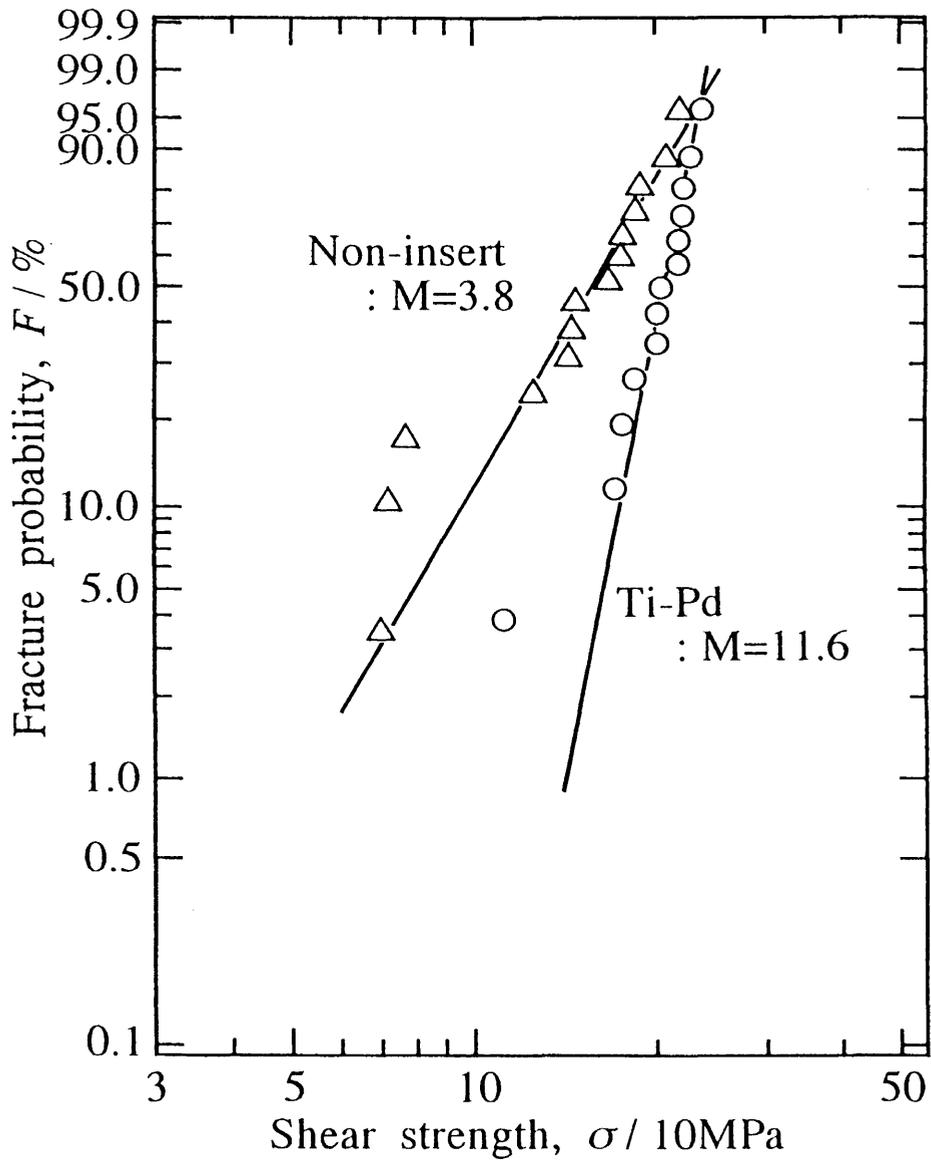


Fig. 5-4. Weibull plots of shear strength of the joints with and without the Ti-Pd alloy.

5 - 3 - 2 Ti-Pd合金をインサートした接合体の界面組織

図5-5は、厚さ0.2mmのTi-Pd合金をインサートした接合体の界面の光学顕微鏡写真である。図中I～IIIで示す反応領域が観察される。領域Iは炭素鋼/Ti-Pd合金界面，領域IIはTi-Pd合金/ろう材界面，領域IIIはろう材/Si₃N₄界面にそれぞれ相当する。

炭素鋼/Ti-Pd合金界面のEPMAによる面分析結果を図5-6に示す。(a)は二次電子像、(b)～(d)はTi, Pd, Agの特性X線像である。(b)より、領域IにはTi濃度が高い部分(Ti-rich層)とそれに接して低くなっている部分が存在する。EPMA線分析の結果、後者はTi濃度の低下に伴って生成したPd-rich層であることがわかった。またTi-Pd合金内部では、(d)のようにろう材中のAgの拡散が認められる。合金中のAgの量は線分析の結果より約12mass%であった。この現象は、AgとPdが全率固溶であることに起因すると考えられる⁽⁷⁾。

図5-7(a)に剪断試験時に炭素鋼/Ti-Pd合金界面から破断した試料の炭素鋼側破面のX線回折結果を示す。反応生成相としてTiCやFe₂Tiのピークが認められるが、TiCの回折強度が比較的大きいことから、領域IのTi-rich層には主にTiCが生成していると考えられる。なお、図中のAgのピークは、接合時にろう付け界面部からはみ出したろう材の一部が炭素鋼/Ti-Pd合金界面に入り込んだことによるものと思われる。

図5-8はTi-Pd合金/Si₃N₄界面のEPMA面分析の結果であり、図5-5中の領域IIとIIIが含まれる。(a)は二次電子像、(b)～(f)はTi, Pd, Ag, Cu, Siの特性X線像である。Ti, Pd, Cuの分布が認められるTi-Pd合金/ろう材界面の領域IIは、ろう材中のCuが凝集したCu-rich層であることがわかる。一方、ろう材/Si₃N₄界面の領域IIIにはTi, Cu, Siが分布している。前章の場合と同

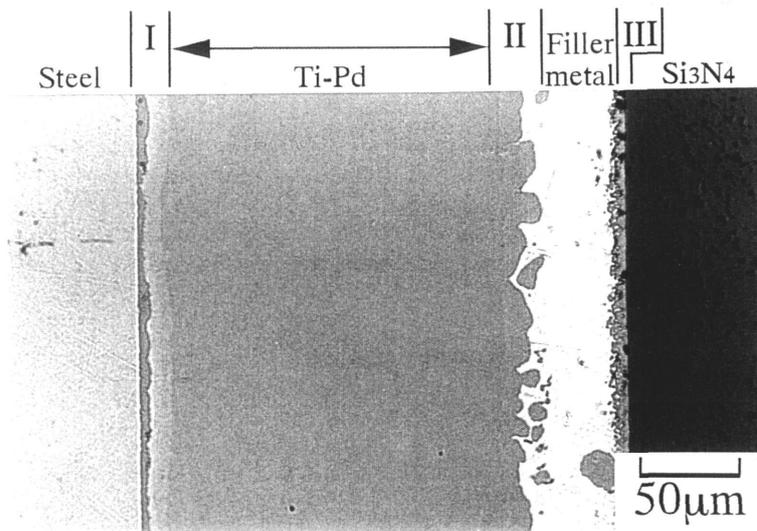


Fig. 5-5. Optical micrograph of the interface in the joint with the Ti-Pd alloy.

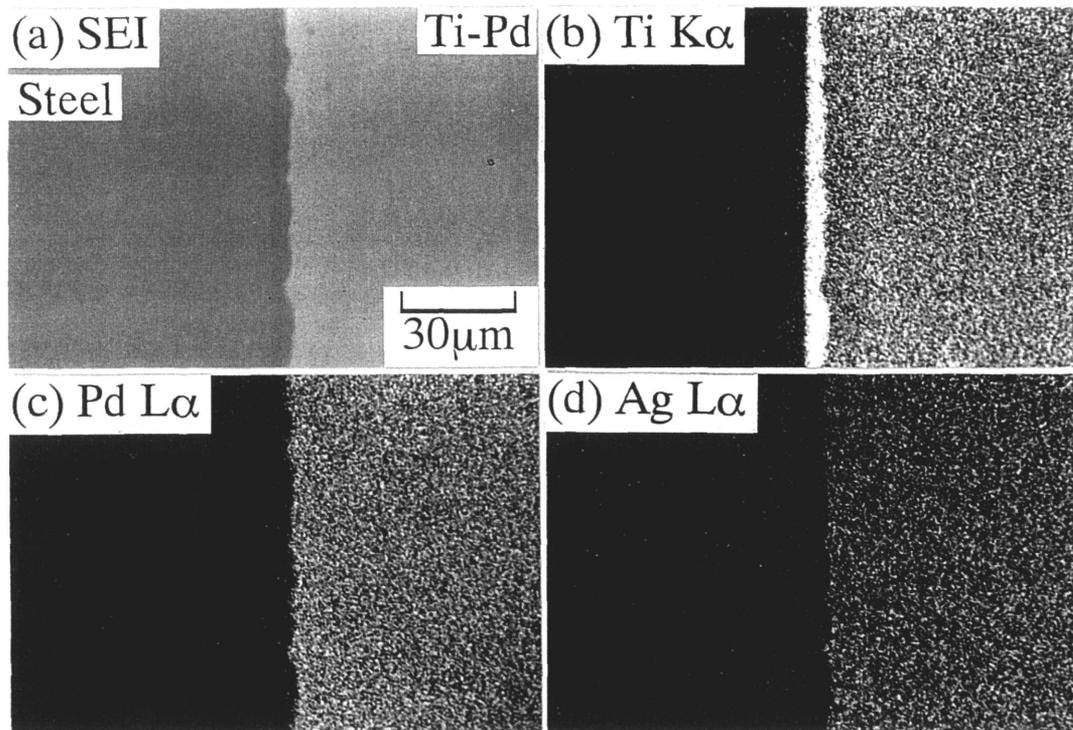


Fig. 5-6. EPMA micrographs of the interface between steel and Ti-Pd alloy in the joint; (a) secondary electron image, (b) Ti K α image, (c) Pd L α image, (d) Ag L α image.

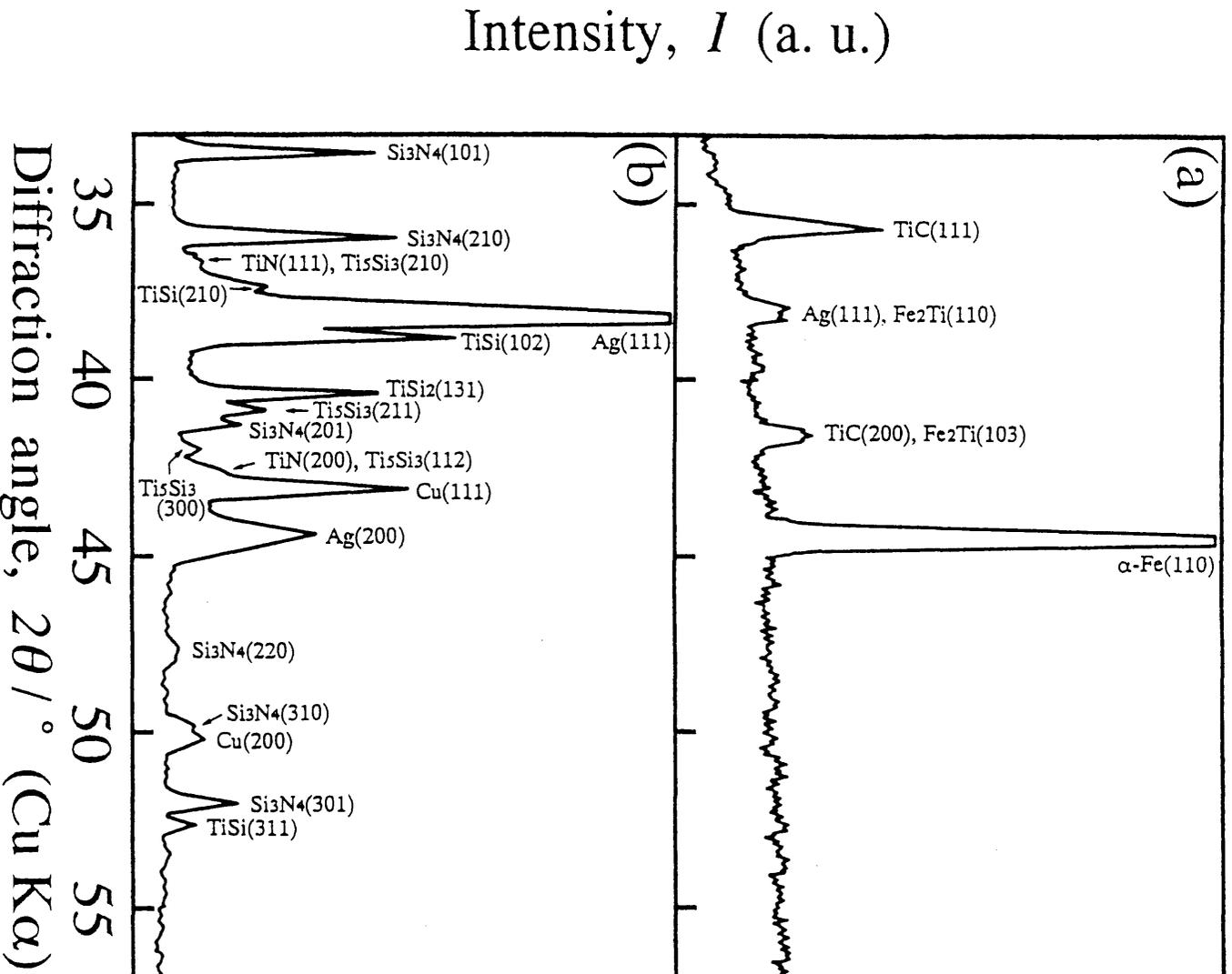


Fig. 5-7. X-ray diffraction patterns of fracture surface on the steel side of the joints with the Ti-Pd alloy of 0.2mm in thickness; (a) fractured at the interface between steel and Ti-Pd alloy, (b) fractured at the interface between Ti-Pd alloy and Si_3N_4 and within the Si_3N_4 .

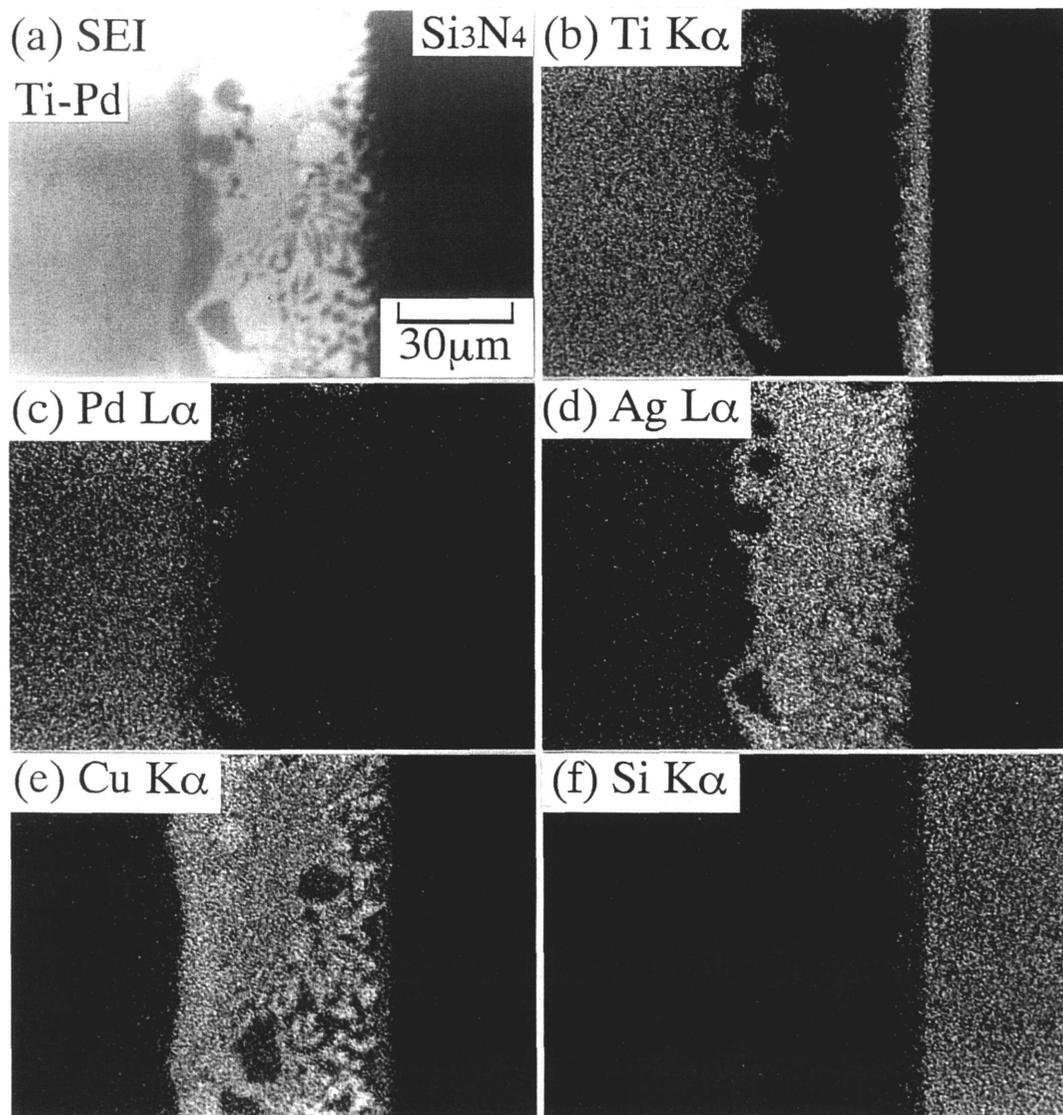


Fig. 5-8. EPMA micrographs of the interface between Ti-Pd alloy and Si₃N₄ in the joint; (a) secondary electron image, (b) Ti Kα image, (c) Pd Lα image, (d) Ag Lα image, (e) Cu Kα image, (f) Si Kα image.

様に、この領域もTi窒化物、Ti珪化物、Ti-Cu系の化合物から成る反応域である。図5-7(b)は、剪断試験時に Si_3N_4 の破壊を伴ってTi-Pd合金/ Si_3N_4 界面から破断した試料の炭素鋼側破面のX線回折結果である。この結果、領域ⅢにはTiN, Ti_5Si_3 , TiSi, TiSi_2 が生成していると考えられる。

ここで、図5-8(d)では、先に示したようなTi-Pd合金内部へのAgの拡散に相当する分布がはっきりと認められないが、Agの拡散はこの領域でのEPMA線分析により確認されている。

以上の結果をもとに、接合界面のTEM観察を行った。

図5-9は、炭素鋼/Ti-Pd合金界面のTi-rich層で観察されたTiCの(a)明視野像と(b)微小領域電子回折パターンである。TiCは平均粒径約 $0.1\mu\text{m}$ の柱状の微細粒として観察される。前章で述べたように、微細粒層には超塑性的挙動による熱応力緩和の可能性があるとされていることから⁽⁸⁾、観察されたTiC微細粒層は応力緩和に寄与したと考えられる。また、剪断試験時にこの界面で破断した試料が180MPa以上の高い接合強度を示したことより、TiC微細粒層が強固な界面の形成にも寄与した可能性がある。なお、この微細粒生成の原因は明らかではないが、Pdの存在に関連があると思われる。

図5-10は、炭素鋼/Ti-Pd合金界面のPd-rich層の明視野像である。炭素鋼(TiC)側に相当する[A]の領域では、 TiPd_3 や Ti_2Pd_3 の生成が認められた。一方、Ti-Pd合金側の[B]の領域では、図5-11(a)に示すTi-Pd合金のマルテンサイト組織とは異なる組織を呈している。これは、Ti-Pd合金中へ少量のFeが拡散したために生じた組織であり⁽⁹⁾、このような変態挙動の変化が、図5-3において接合強度が変態温度に依存しない一因と考えられる。

図5-11は、Ti-Pd合金内部の(a)明視野像と(b)電子回折パタ

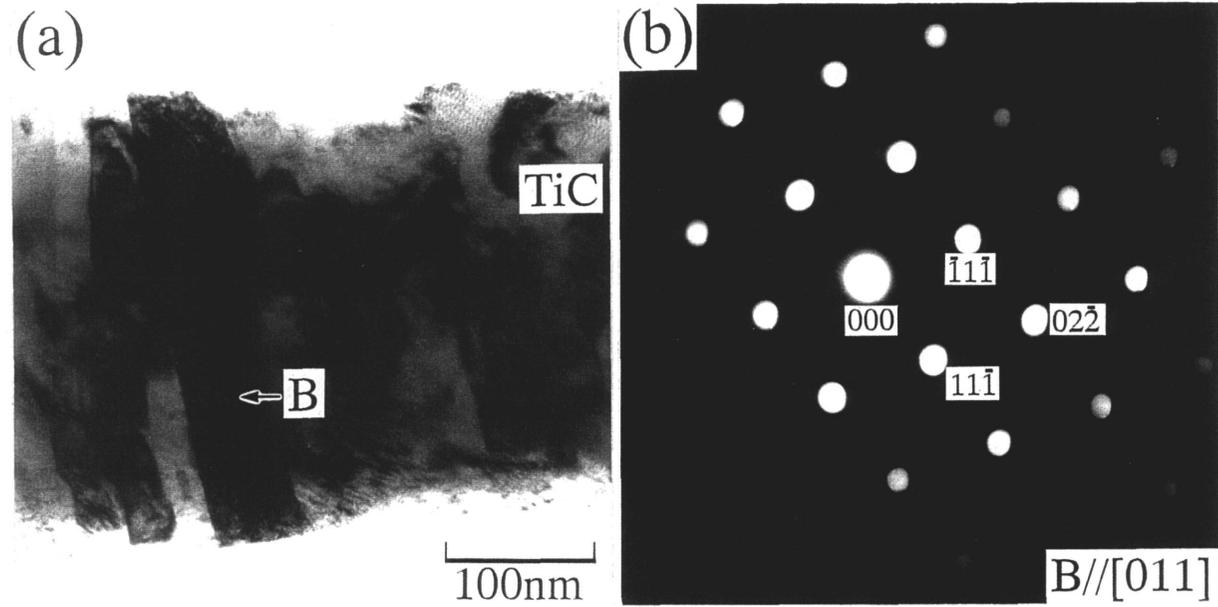


Fig. 5-9. (a) Bright field image of TiC fine grains formed at the interface between steel and Ti-Pd alloy in the joint, (b) microarea diffraction pattern taken from grain B in (a).

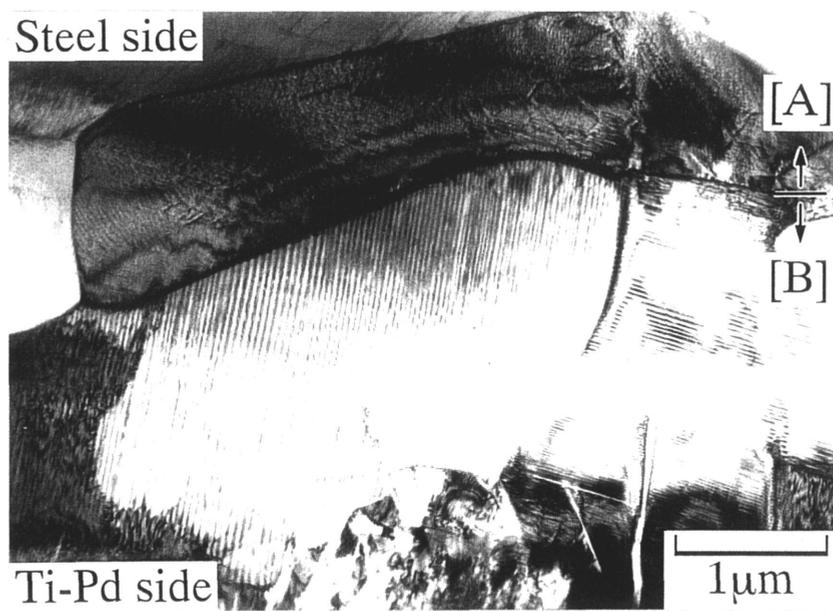


Fig. 5-10. TEM micrograph of Pd-rich layer formed near the TiC in the joint.

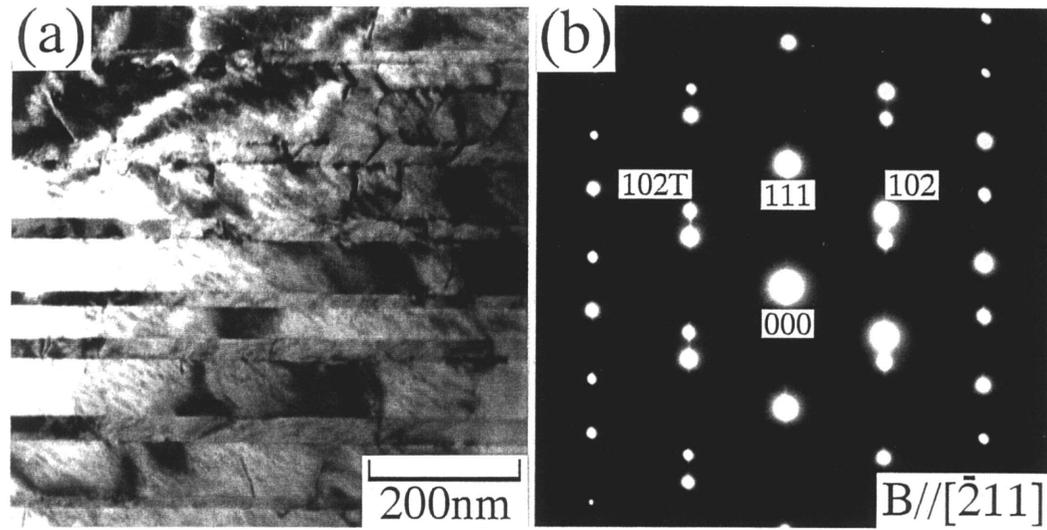


Fig. 5-11. (a) Bright field image of the Ti-Pd alloy in the joint after bonding treatment, (b) electron diffraction pattern.

ーンである。ろう材中のAgが合金内部に拡散しているにもかかわらず、Ti-Pd合金は熱弾性型マルテンサイト変態することがわかる。観察された双晶は(b)より(111)双晶モードであり、接合ままの試料の合金内部は全てこの双晶モードであった。

Ti-Pd合金/ろう材界面のCu-rich層では、Ti-Cu系の金属間化合物がTEMにより観察された。また、ろう材/Si₃N₄界面の反応域では、TiN微細粒層、Ti₅Si₃、TiSi₂の生成が認められ、第3章や第4章のTEM観察結果と同様な組織を呈していた。

5-3-3 Ti-Pd合金をインサートした接合体の強度と界面組織に及ぼす熱サイクルの影響

これまでの結果より、800K付近で熱弾性型マルテンサイト変態を起こすTi-Pd合金は炭素鋼/Si₃N₄接合体における応力緩和材として有効に作用すると考えられる。そこで、この合金における可逆的な双晶界面の移動は接合体に熱サイクルを負荷することでより効果的に現れると考え、Ti-Pd合金をインサートした接合体に対して熱サイクル試験を行い、接合強度と界面組織の変化を調べた。なお、サイクル数は10回として行った。

図5-12は、厚さ0.2mmのTi-Pd合金をインサートした接合体について、熱サイクル試験温度と平均剪断強度との関係を示したものである。比較のため、厚さ0.2mmのTi-Ni合金をインサートした接合体についても同様に行った。試験温度が873Kでは、両接合体とも強度は接合ままに比べてわずかに減少する。一方、973Kでは、Ti-Pd合金をインサートした接合体が、接合ままの強度より約6%低下した186MPaの強度値を示すのに対して、Ti-Ni合金をインサートした接合体の強度は134MPaに急激に低下する。この結果は、熱弾性型マルテンサイト変態を起こす温度が常温付近よりも高温側の方が、接合体内部に生じる熱応力の緩

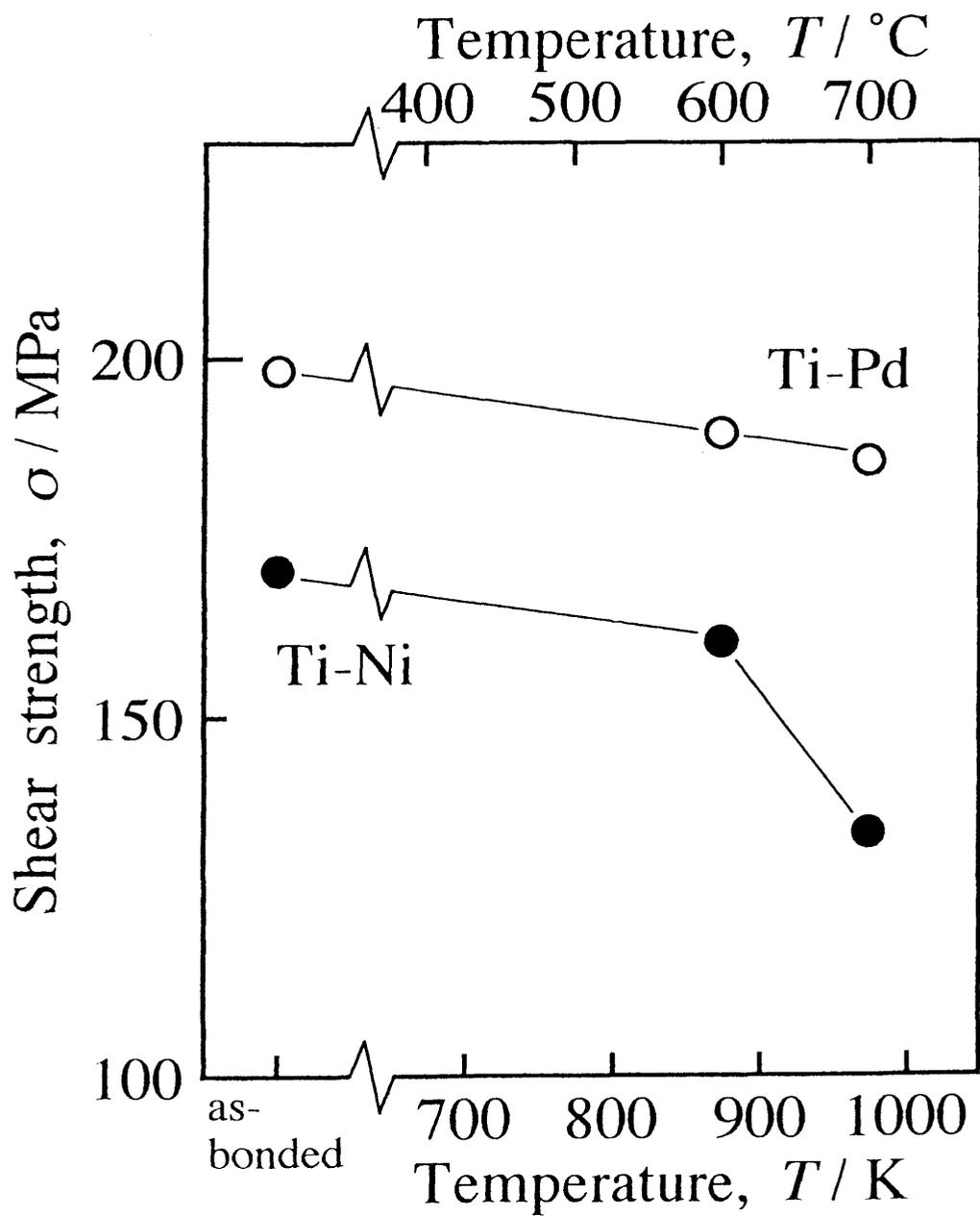


Fig. 5-12. Shear strength of the joints with the Ti-Pd and Ti-Ni alloys after tenth thermal cycle.

和に効果的であることを示している。

973Kで熱サイクルを負荷した接合体における典型的なTi-Pd合金内部のTEM像を図5-13に示す。接合ままの試料では、図5-11に示すように、(111)双晶モードのみが観察されたが、図5-13(a)では二つの双晶モードの形成が認められる。図5-13(a)の垂直方向の双晶は(b)の回折パターンより(111)双晶モードである。一方、平行方向の双晶は(c)より(101)双晶モードである。(101)双晶は、(111)双晶プレートの導入だけでは緩和しきれなかった熱応力を緩和するために導入されたものと考えられる。

接合体中のTi-Pd合金の組織変化と比較するため、Ti-Pd合金のバルク材に対しても熱サイクル試験を行った。図5-14(a)は、焼入れままのTi-Pd合金の明視野像であり、熱サイクル試験前の状態に相当する。(c)に示す回折パターンより、合金内部には(111)双晶モードのみが観察される。一方、室温-973K間で10回の熱サイクルを負荷したTi-Pd合金では、(b)に見られるように、(111)双晶モードから成る組織の一部に(101)双晶の導入が認められる。しかしながら、バルク材における(101)双晶の導入は接合体中のTi-Pd合金の場合に比べて顕著でないことが、この観察結果より示唆される。

変態の現象論から、Ti-50at%Pd合金の(111)双晶プレートの双晶幅の比は $0.82/0.18=4.56$ と予想されている⁽⁹⁾。表5-2は、973Kでの熱サイクル試験前後におけるTi-Pd合金の(111)双晶プレートの双晶幅の比をTEM写真をもとに測定した結果である。接合ままの試料における双晶幅の比は、上記の理論値や焼き入れままのバルク材の値に比べてわずかに小さいが、江南らがTi-50at%Pd合金を用いて実測した値⁽⁹⁾とほぼ等しくなっている。一方、熱サイクルを負荷した接合体の場合の比は1.765に急激に低下する。この低下は、熱サイクル試験の際にTi-Pd合金内

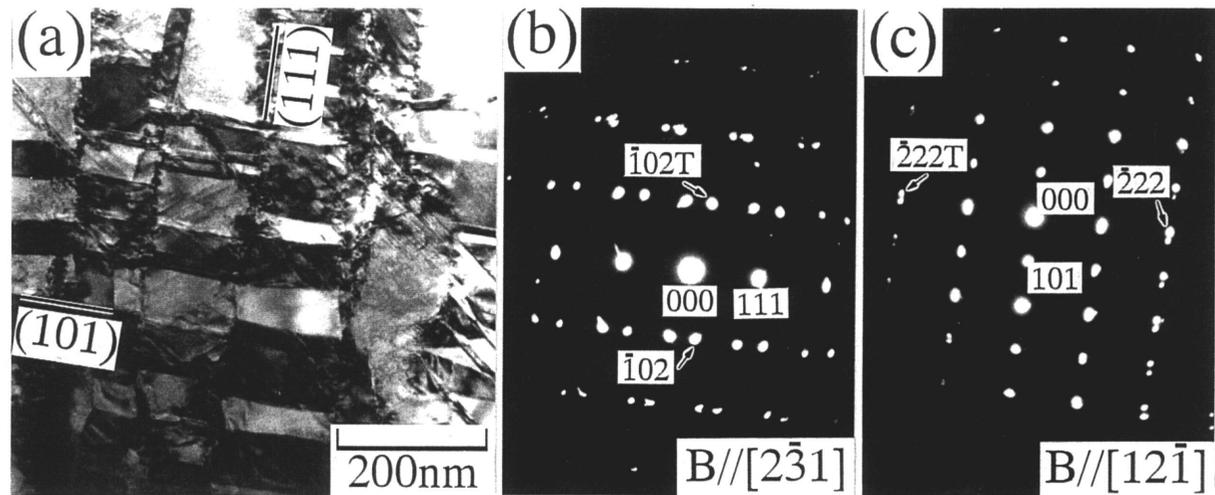


Fig. 5-13. TEM micrographs of the Ti-Pd alloy in the joint after tenth thermal cycle at 973K; (a) bright field image, (b),(c) electron diffraction patterns taken from the twins of vertical and horizontal directions in (a), respectively.

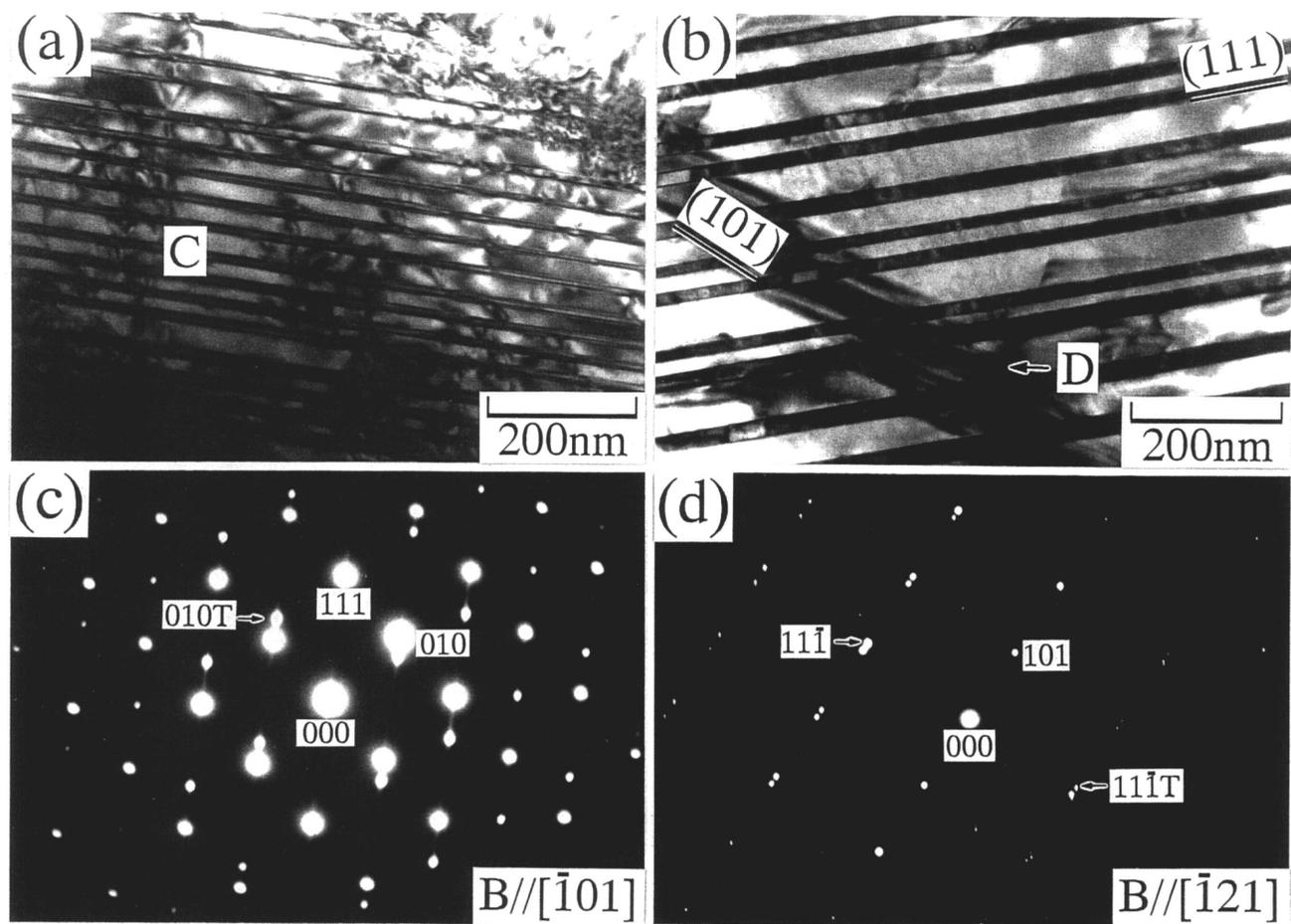


Fig. 5-14. (a) Bright field image of the as-quenched Ti-50at%Pd alloy, (b) bright field image of the Ti-50at%Pd alloy after tenth thermal cycle at 973K, (c) electron diffraction pattern taken from area C in (a), (d) electron diffraction pattern taken from area D in (b).

Table 5-2. Twin width ratio of the (111) twin plates in the Ti-Pd alloy before and after tenth thermal cycle at 973K.

	Twin width ratio			
	I	II	III	IV
	6.14	5.25	2.70	4.00
Measurement	4.00	3.00	1.63	3.76
	3.00	2.85	1.56	1.94
	2.45	2.13	1.17	1.94
Average	3.898	3.308	1.765	2.910
Enami et al. (9)	$0.77 / 0.23 = 3.35$			
Theoretical value (9)	$0.82 / 0.18 = 4.56$			

I: As-quenched Ti-Pd bulk alloy, II: Ti-Pd alloy in the as-bonded joint, III: Ti-Pd alloy in the joint after tenth thermal cycle at 973K, IV: Ti-Pd bulk alloy after tenth thermal cycle at 973K.

部で双晶界面の応力誘起移動が生じたことを示している。また、熱サイクルを負荷したバルク材においても双晶幅の比は幾分低下しているが、接合体の場合と比較して著しい低下ではないことがわかる。

図5-14および表5-2の結果から、熱サイクルを負荷したTi-Pd合金のバルク材では、接合体中のTi-Pd合金に比べて、マルテンサイトの形態に及ぼす熱サイクルの影響が小さいと考えられる。したがって、図5-13に見られるような新しい双晶モードの導入や双晶幅の比の変化は、熱サイクル試験時に接合体内部に発生した熱応力に起因する。言い換えれば、図5-12に示すTi-Pd合金をインサートした接合体の高強度の維持は、新しい双晶モードの導入や双晶界面の応力誘起移動のような熱弾性型マルテンサイト変態の熱応力緩和効果によるものと考えられる。

5 - 4 小 括

Ti-Pd基高温型形状記憶合金を炭素鋼/Si₃N₄接合体の応力緩和材として使用し、その有効性を検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1)接合ままの試料における剪断試験では、インサート材として厚さ0.2mmのTi-Pd合金を用いた接合体が最も良好な結果を示す。この接合体の平均強度は198MPa、ワイブル係数は11.6であり、未挿入の接合体の場合の149MPa, 3.8と比較して、それぞれ向上する。したがって、Ti-Pd合金は炭素鋼/Si₃N₄接合体の応力緩和材として有効に作用すると考えられる。

(2)Ti-Pd合金をインサートした接合体では、合金内部にろう材

中の Ag が拡散する。これは、Ag と Pd が全率固溶であることに起因すると考えられる。TEM 観察の結果、Ag の拡散は Ti-Pd 合金の熱弾性型マルテンサイト変態に組織的にはほとんど影響しないことが確認された。

(3) 厚さ 0.2 mm の Ti-Pd 合金をインサートした接合体では、これに室温 -973K 間で 10 回の熱サイクルを負荷した場合においても、186 MPa の高い接合強度が得られる。この場合の Ti-Pd 合金内部では、新しい双晶モードの導入や双晶界面の応力誘起移動が認められる。このことは、熱サイクル試験後における高強度が、このようなマルテンサイト組織の変化、すなわち熱弾性型マルテンサイト変態の熱応力緩和効果によることを示唆している。

【 参 考 文 献 】

- (1) 杉山俊幸, 日経マテリアル & テクノロジー, No.130, 61-66
- (2) 武藤睦治, 弘津禎彦, 安藤 力, 三田村欣彦, 日本金属学会
春期大会講演概要, (1992)309
- (3) 向窪博文, 吉元 浩, 四元 孝, 中村祐三, 末吉秀一, 日本
金属学会秋期大会一般講演概要, (1992)440
- (4) K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi and M. Shimada,
American Ceramic Society Bulletin, 65, 7(1986)1060-64
- (5) P. G. Lindquist and C. M. Wayman,
Proceedings of the MRS International Meeting on
Advanced Materials, Vol.9, (1988)129-34
- (6) K. Enami, Y. Miyasaka and H. Takakura,
Proceedings of the MRS International Meeting on
Advanced Materials, Vol.9, (1988)135-40
- (7) 日本金属学会, “金属データブック”, 丸善, (1993)465
- (8) 石田洋一, 日本金属学会会報, 29, 11(1990)888-92
- (9) 江南和幸, 関 博司, 稔野宗次, 鉄と鋼, 72, 6(1986)
563-70

第 6 章 金属とセラミックスの 接合特性に及ぼす界面構造 の影響

本章では、第 3 章～第 5 章で得られた実験結果に関して、①接合強度、②反応生成相の 2 点を比較し、考察する。

6 - 1 接合強度

Ag-Cu+Ti ろう材を用いて真空中、1173K で接合した試料について、主な剪断試験の結果をまとめると以下のようになる。なお、剪断強度は平均値、() 内は保持時間である。

第 3 章 ○ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体 (1h) : 242MPa

第 4 章 ○ 炭素鋼/ Si_3N_4 接合体 (1h) : 149MPa

○ 9h のクロム炭化物被覆処理 (被覆層厚 : 約 $20\mu\text{m}$) した接合体 (1h) : 209MPa

第 5 章 ○ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体 (2h) : 213MPa

○ 厚さ 0.2mm の Ti-Pd 合金をインサートした接合体 (2h) : 198MPa

はじめに、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体について考察する。

本研究と同様な Ag-Cu+Ti ろう材を用いた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の剪断試験は、田中⁽¹⁾によっても行われている。この場合、得られた結果として次の 2 点が報告されている。

[1] 剪断強度は約 270MPa である (試験結果は 200～300MPa に分布)。

[2] $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の 4 点曲げ試験におけるワイブル係数

は6.1である。

田中が得た上記の剪断強度と本研究の結果を比較すると、保持時間1hおよび2hの接合体の強度値242MPa, 213MPaは、30~60MPa低い値を示している。保持時間1hの接合体の強度は、剪断試験の結果が190~294MPaに分布したことや[2]を考慮すると、許容できる範囲内にあると考えられる。一方、保持時間2hの接合体では、試験結果が200~223MPaに分布し、1hの場合に比べて明らかに接合強度が低下している。ここで、保持時間2hの場合の強度値は、図3-4の剪断強度と接合温度の関係を示したグラフ上では、接合温度1473Kの場合に近い値となっている。したがって、保持時間2hの接合体の強度低下は、第3章で述べたように、 Si_3N_4 に接した反応層の成長に起因すると考えられる。またこのことは、後述する接合時のTi箔の挿入位置の違い(2hの接合体の積層順は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$)にも関係していると思われる。

次に、保持時間1hの $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体と炭素鋼/ Si_3N_4 接合体を比較する。これらの接合体の剪断強度は前者が242MPa、後者が149MPaであり、その差は約100MPaである。接合強度が真の強度から残留応力を差し引いたものと仮定すれば、この差が炭素鋼によって導入された残留応力と理解することができる。ここで、炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の強度は、他の接合体の強度と比べた場合、比較的高い値を示している。これは、接合後の冷却過程で炭素鋼が共析変態に伴って体積膨張することにより、熱応力の原因となる炭素鋼の収縮量が低減されたためと考えられる。

最後に、本研究で提案した応力緩和材であるクロム炭化物被覆層(層厚:約20 μm)とTi-Pd合金(厚さ:0.2mm)について検討する。被覆処理した接合体の剪断強度は209MPaであり、Ti-Pd合金をインサートした接合体の強度値198MPaより幾分高い値を

示す。しかしながら、これらのワイブル係数は被覆処理した接合体が9.4、Ti-Pd合金をインサートした接合体が11.6であり、Ti-Pd合金を用いた方が信頼性がわずかに向上する。Ti-Pd合金をインサートした接合体が幾分低い強度値を示した原因として、Ti-Pd合金が接合体内部に熱応力を引き起こしたことが考えられる。このような応力緩和材による熱応力発生の可能性は、延性金属であるCuを $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体にインサートした場合にも指摘されている⁽²⁾。したがって、炭素鋼/ Si_3N_4 接合体のインサート材としては、安定的な熱応力緩和を図るにはTi-Pd合金が優れ、インサート材の存在による熱応力の発生を抑え、強固な接合界面を形成するにはクロム炭化物被覆層が有効であると考えられる。

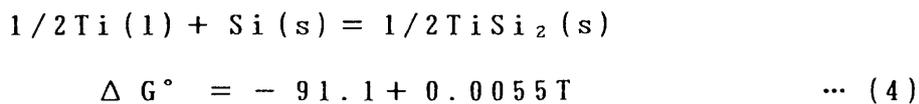
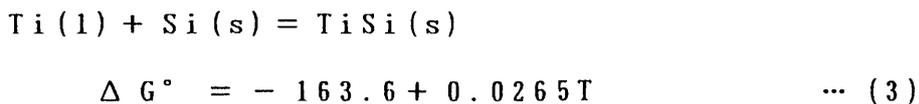
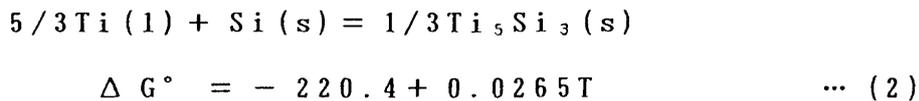
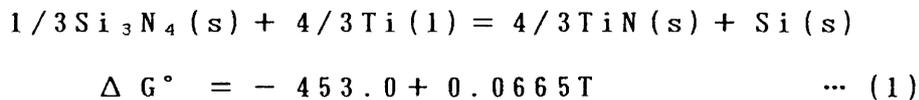
6 - 2 反 応 生 成 相

6 - 2 - 1 Si_3N_4 近傍に生成した反応層

Ag-Cu+Tiろう材におけるTi箔の挿入位置は、第3章の実験と第4章、第5章の実験とは異なっている。ろう材として、第3章では厚さ0.15mmの2枚のAg-Cu板の間に厚さ20 μm のTi箔を挿入して用い、第4章および第5章では Si_3N_4 側から順に厚さ20 μm のTi箔、厚さ0.3mmのAg-Cu板を積層して用いた。この違いは、 Si_3N_4 に接して形成される反応層の厚さに影響を与える。すなわち、真空中、1173K、1hの接合条件において、Ag-Cu/Ti/Ag-Cuの場合の反応層厚は図3-17より平均3.7 μm であるのに対して、Ag-Cu/Ti/ Si_3N_4 の場合は図4-4の光学顕微鏡写真から約7.5 μm と測定される。ここで、 Si_3N_4 の分解に伴って生成するTiN微細粒層の層厚は、図3-20(a)および図4-14(a)に示したTEM像より、

Ti箔の挿入位置にかかわらず0.2~0.3 μmとほぼ一定である。このことは、反応層を構成するTi珪化物の生成量もTi箔の位置に関係なく等しいことを示している。したがって、上記の反応層厚の差はTi-Cu系の化合物の生成量に起因すると考えられる。Ag-Cu+Tiろう材またはCu-Tiろう材を用いてセラミックスを接合した際に生成するTi-Cu系の化合物として、中橋ら⁽³⁾はTi₂CuやTi₃Cuを、岡村ら⁽⁴⁾はTi₂Cu, TiCu, TiCu₂を報告している。しかしながら、本研究における剪断試験後の破面のX線回折およびSi₃N₄に接した反応層のTEM観察では、Ti-Cu化合物の生成を確認することはできなかった。

次に、TiとSi₃N₄の反応により生成するTi珪化物について考察する。Ag-Cu+Tiろう材を用いて1173Kで接合した試料の剪断試験後の破面のX線回折では、Ti珪化物として、第3章でTi₅Si₃, TiSi₂、第4章および第5章でTi₅Si₃, TiSi, TiSi₂が認められた。一方、Si₃N₄近傍に生成した反応層のTEM観察では、Ti₅Si₃やTiSi₂に相当する電子回折パターンは得られたが、TiSiの生成は確認できなかった。ここで、TiNおよびTi珪化物が生成するための反応は次式で示される⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾。なお、式中の(s), (l), (g)は固相, 液相, 気相状態をそれぞれ示し、ΔG°の単位はkJ/molである。



これらの式より、接合温度1173Kにおける反応の ΔG° は、(1) -375.0kJ/mol (2) -189.3kJ/mol, (3) -132.5kJ/mol, (4) -84.6kJ/molである。この結果は、TEM観察では認められなかったTiSiが反応層中に生成している可能性があることを示している。また、第3章において1473Kで接合した試料には Ti_5Si_3 のみが認められたが、これらの式よりTiSiや $TiSi_2$ も生成していると考えられる。

6-2-2 接合界面に生成した微細粒層

接合界面に生成した微細粒層には、ろう材に対するアンカー効果の可能性⁽³⁾や接合後の冷却過程での超塑性的挙動による熱応力緩和の可能性⁽⁷⁾が報告されている。また、 Si_3N_4 に接して生成するTiN微細粒については、 Si_3N_4 とエピタキシー関係を保ちながら形成される傾向にあることも報告されている⁽¹⁾。

本研究における全てのTEM観察において、接合界面に窒化物あるいは炭化物の微細粒層が認められた。第3章では、 Si_3N_4 に接して生成した窒化物微細粒層が、強固なろう材/ Si_3N_4 界面の形成や反応層成長の抑制に寄与する可能性があることを示した。第4章では、クロム炭化物被覆処理を施した炭素鋼とろう材との界面にTiC微細粒層が観察され、微細粒のアンカー効果により強固な界面が形成され得ると考えられた。また第5章においては、TiC微細粒層が生成した炭素鋼/Ti-Pd合金界面で剪断試験時に破断した試料が180MPa以上の高い接合強度を示した。これらのことから、微細粒層の存在により強固な接合界面が得られる可能性は高いと判断される。さらに、これらの微細粒層には、金属/セラミックス界面付近に発生する熱応力に対して、その緩和効果も期待される。

したがって、微細粒層の効果により金属/セラミックス接合

体の強度や信頼性の向上が期待できるため、今後、接合界面における微細粒生成の原因の解明ならびに微細粒を生成する系を見いだすことが、金属/セラミックス接合技術を確立する上でも重要であると考えられる。

6 - 3 小 括

第3章～第5章で得られた実験結果に関して、接合強度と反応生成相の2点を考察した。得られた結果は次のとおりである。

(1)炭素鋼/ Si_3N_4 接合体のインサート材としては、安定的な熱応力緩和を図るにはTi-Pd合金が優れ、インサート材の存在による熱応力の発生を抑え、強固な接合界面を形成するにはクロム炭化物被覆層が有効であると考えられる。

(2)本研究における全てのTEM観察において、接合界面に窒化物あるいは炭化物の微細粒層が認められる。微細粒層の存在は、接合界面に強固な結合を形成する可能性が高いことが、本研究を通して示された。

【 参 考 文 献 】

(1) S. Tanaka,

Proceedings of the MRS International Meeting on
Advanced Materials, Vol.8, (1988)91-96

(2) S. Tanaka,

Proceedings of the MRS International Meeting on
Advanced Materials, Vol.8, (1988)125-30

(3) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光, 日本金属学会誌, 53, 11
(1989)1153-60

(4) 岡村久宣, 篠原英毅, 舟本孝雄, 志田朝彦, 溶接学会論文集,
9, 4(1991)494-501

(5) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 中村壽志, 堅田寛治, 溶接
学会論文集, 7, 4(1989)524-31

(6) 西野利次, 浦井茂雄, 岡本郁男, 奈賀正明, 溶接学会論文集,
9, 4(1991)519-25

(7) 石田洋一, 日本金属学会会報, 29, 11(1990)888-92

第 7 章 総 括

本研究では、活性金属ろう付け法により市販の0.96mass% Cを含む炭素鋼と代表的な非酸化物系セラミックスである Si_3N_4 を接合し、接合強度とろう材- Si_3N_4 間の反応生成相・界面構造との関係ならびに接合体内部に発生する熱応力の緩和法について検討した。

各章のまとめを以下に示す。

第1章「緒論」では、本論文の導入部として、金属/セラミックス接合技術の重要性や問題点について述べ、本研究の目的を記した。

第2章「実験方法」では、本研究に共通する実験方法について説明を行った。

第3章「Ag-Cuろうによりろう付けした $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の接合特性と界面構造に及ぼす活性金属の影響」では、活性金属としてTi, Zr, V, Nbを含むAg-Cuろう材により $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体を作製し、剪断試験、破面のX線回折、光学顕微鏡観察、EPMA分析、TEM観察の結果から、活性金属の有効性を比較検討した。

強度試験と組織観察の結果から、活性金属はTi, Zr系とV, Nb系の二つに分類できる。Ag-Cu+Tiろう材(以下、活性金属の種類によってTiろう材等と略記する)やZrろう材を用いた接合体の剪断強度は接合温度1173~1473Kで150~250MPaであり、剪断試験時の破断は主にろう材内部で生じる。TEM観察の結果、これらの接合体では Si_3N_4 に接して窒化物の微細粒層の生成が認められる。一方、Vろう材やNbろう材を用いた接合体の強度は、接合温度1373Kでそれぞれ144MPa, 163MPaの最高値を示し、

1473Kになると低下する。これらの接合体の破断箇所は全てろう材/ Si_3N_4 界面であるため、接合強度は窒化物や珪化物から成る反応層と Si_3N_4 との界面強度に支配される。ここで、Vろう材を用いた接合体では Si_3N_4 に接して V_3Si の柱状晶が観察され、微細粒層の存在は認められない。したがって、微細粒層は強固なろう材/ Si_3N_4 界面の形成に寄与していると考えられる。これらの結果は、活性金属ろう材を用いた Si_3N_4 の接合では、界面反応により Si_3N_4 に接して活性金属の窒化物微細粒層を生成することが、高強度の接合体を得る上で重要であることを示唆している。

第4章「クロム炭化物被覆した炭素鋼と Si_3N_4 の接合」では、炭素鋼と Si_3N_4 を接合する際の応力緩和材として、気相法により鋼表面に形成したクロム炭化物被覆層の利用を試みた。 M_{23}C_6 、 M_7C_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$)より構成される被覆層は、その熱膨張係数が炭素鋼と Si_3N_4 の中間に位置するため、熱応力の緩和が期待できる。そこで、得られた接合体の剪断試験、破面のX線回折、光学顕微鏡観察、EPMA分析、TEM観察を行い、被覆層の有効性を検討した。

剪断試験の結果、クロム炭化物被覆層を10~20 μm 程度形成した炭素鋼を用いた接合体(以下、被覆処理した接合体と略記する)では、炭素鋼に被覆処理を施していない接合体(以下、未処理の接合体と略記する)に比べて、接合強度が上昇する。被覆層厚が約20 μm の場合の平均強度は209MPaであり、これは未処理の接合体の平均強度149MPaの約1.4倍に相当する。また、この場合のワイブル係数は未処理の接合体のワイブル係数3.8から9.4に向上する。被覆処理した接合体の界面では、ろう材中のTiと被覆層の構成元素であるCとが反応し、その結果、残留した被覆層に接してTiCの微細粒層が観察される。この微細

粒の平均粒径は約 $0.1\mu\text{m}$ である。一方、未処理の接合体でもTiと鋼中のCとの反応により生成したTiCが炭素鋼に接して観察されるが、この場合のTiCは粒径約 $2\mu\text{m}$ であり、被覆処理した場合に比べて大きさが著しく異なっている。したがって、被覆処理した接合体では、クロム炭化物被覆層あるいはCrの存在がTiCの粒成長を抑制した結果、TiC微細粒層が強固な炭素鋼/ろう材界面の形成および熱応力の緩和に寄与したと考えられる。以上の結果から、炭素鋼/ Si_3N_4 接合体におけるクロム炭化物被覆層の有効性が示された。

第5章「Ti-Pd基高温型形状記憶合金をインサート材として用いた炭素鋼と Si_3N_4 の接合」では、炭素鋼と Si_3N_4 の接合における応力緩和材として、 $589\sim 800\text{K}$ で熱弾性型マルテンサイト変態する3種類のTi-Pd基形状記憶合金を使用した。これは、合金のマルテンサイト相相互およびマルテンサイト相/母相界面の可逆的な応力誘起移動に熱応力の緩和効果を期待したものである。そこで、得られた接合体を前章と同様に評価し、熱サイクル試験前後の接合強度と界面組織の変化から、Ti-Pd基合金の有効性を検討した。

接合ままの試料における剪断試験では、インサート材として厚さ 0.2mm のTi-Pd合金を用いた接合体が最も良好な結果を示す。この接合体の平均強度は 198MPa 、ワイブル係数は 11.6 であり、未挿入の接合体の場合の 149MPa 、 3.8 に比べて、それぞれ向上する。さらに、この接合体に室温- 973K 間で10回の熱サイクルを負荷した場合においても、 186MPa の高い接合強度が得られる。熱サイクル試験後の接合体のTi-Pd合金内部では、新しい双晶モードの導入や双晶界面の応力誘起移動がTEMにより観察される。以上の結果は、Ti-Pd合金の熱弾性型マルテンサイト変態が炭素鋼/ Si_3N_4 接合体の強度上昇だけでなく信頼性の向上にも

寄与し、さらには熱サイクル試験時の高強度の維持に対しても有効であることを示している。

第6章「金属とセラミックスの接合特性に及ぼす界面構造の影響」では、第3章～第5章で得られた接合強度と反応生成相について考察を行った。

炭素鋼/ Si_3N_4 接合体のインサート材としては、安定的な熱応力緩和を図るにはTi-Pd合金が優れ、インサート材の存在による熱応力の発生を抑え、強固な界面を形成するにはクロム炭化物被覆層が有効であると考えられる。また、全ての実験において観察された窒化物あるいは炭化物の微細粒層に関しては、その存在により強固な接合界面が得られる可能性が高いことが、明らかとなった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始懇切な御指導ならびに御鞭撻を頂いた千葉 昂教授に心より感謝致します。有益な御討論ならびに御助言を頂いた満尾利晴教授、本田忠敏教授、頓田英機教授、松本泰道教授、西田 稔助教授に深く感謝致します。

数々の御助言を頂いた河原正泰助教授、三浦秀士助教授、高島和希助教授、金子勝比呂助教授、尾原祐三助教授に深く感謝致します。

各種実験を行うにあたり、今村喜八郎技官には多大な協力を頂きました。工学研究機器センターの宇藤健堅技官にはEPMA分析装置について懇切な御指導、御助言を頂きました。熊本工業大学工業化学科の友重竜一助手には論文をまとめるにあたり数々の御助言を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

Si_3N_4 試料を御提供頂いた住友電工(株)無機材料研究部、形状記憶合金試料を御提供頂いたトーキン(株)の山内 清氏、有益な御助言を頂いた新日本製鉄(株)の植木正憲氏に対して厚く御礼申し上げます。

最後に、実験に協力して頂いた川田宗一氏、原 浩一君、大崎 靖氏、分島 泰君、中田隆司君、池谷昭彦君をはじめとする千葉研究室の皆様ならびに金属工学科・材料開発工学科の卒業生、在校生の全てに感謝の意を表します。

主論文に関するリスト

主論文

題名 金属とセラミックスの接合における界面構造の制御 1冊

第3章

- 1 Ag-Cuろうによりろう付けした $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の接合特性と界面構造に及ぼす活性金属の影響
日本セラミックス協会学術論文誌
投稿中
森園靖浩, 中田隆司, 西田 稔, 千葉 昂

第4章

- *2 クロム炭化物被覆した炭素鋼と Si_3N_4 の接合
日本セラミックス協会学術論文誌, 第101巻第12号, 1363頁~1368頁
平成5年12月1日発行に掲載
森園靖浩, 西田 稔, 千葉 昂

第5章

- *3 Stress Relaxation in Ceramics/Metal Joint Using Thermoelastic Martensitic Transformation
(熱弾性型マルテンサイト変態を利用したセラミックス/金属接合体中の応力緩和)
Proceedings of an International Conference on Solid→Solid Phase Transformations, (Pittsburgh), pp.841-846
平成6年発行に掲載
Y. Morizono, M. Nishida and A. Chiba
- *4 Joining of Si_3N_4 to Carbon Steel Using Ti-Pd Base High Temperature Shape Memory Alloys
(Ti-Pd基高温型形状記憶合金を用いた炭素鋼と Si_3N_4 の接合)
Proceedings of the 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, (Tokyo), Vol.16B, pp.1151-1154
平成6年発行に掲載
Y. Morizono, M. Nishida and A. Chiba