OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ろう材組成の最適化によるセラミックスと超硬合金の異材レーザブレージング接合特性の改善に関する研究
Author(s)	永塚, 公彬
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27526
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

工甲 16424

博士学位論文

ろう材組成の最適化によるセラミックスと超硬合金の異材レーザブレージング接合特性の改善に関する研究

永　塚　公　彬

2013年　1月

大阪大学大学院工学研究科

博士学位論文

ろう材組成の最適化によるセラミックスと超硬合金の異材レーザブレージング接合特性の改善に関する研究

永　塚　公　彬

2013年　1月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　緒論……1
1.1　セラミックスと金属の異種材料接合の研究意義……1
1.2　セラミックスの異種材料ろう付方法……2
1.3　レーザブレージング……5
1.4　本研究で用いた異種材料接合の組み合わせ……6
1.5　有限要素法による熱伝導および応力解析……7
1.6　本研究の目的……8
1.7　本論文の構成……9
参考文献……10

第 2 章　黒鉛／超硬合金の異材レーザブレージング接合部の界面組織
および接合強度に及ぼすろう材中のチタン添加量の影響……15
2.1　緒言……15
2.2　使用材料および実験方法……15
2.2.1　使用材料……15
2.2.2　実験方法……20
(1)　レーザブレージング法……20
(2)　接合部形成組織観察法および解析法……23
(i)　SEM による断面組織観察法……23
(ii)　TEM による界面の微細構造観察および電子線回折法…23
(3)　ろう付接合体の接合強度評価……23
(i)　せん断試験……23
(ii)　SEM による破断面の組織観察……24
(iii)　微小部 X 線回折試験による破断面の相同定……24
2.3　実験結果……25
2.3.1　接合継手形成に及ぼすろう材中の Ti 添加の影響……25
2.3.2　黒鉛側ろう付部の形成組織……25
(1)　断面マクロ組織……25
(2)　接合界面形成組織の微細構造解析……28
(3)　界面反応層の形態および厚さに及ぼす Ti 添加量の影響……30
2.3.3　超硬合金側ろう付部の形成組織……31
2.3.4　接合体のせん断強度……33
2.3.5　接合体の破断面の形態……33
2.3.6　接合体の破断面の相同定……35

2.4 考察……36
2.4.1 ろう材中への Ti 添加による濡れ性の変化と
マクロ組織の相関関係……36
2.4.2 レーザ加熱によるろう材中の Ti の拡散……37
2.4.3 Cu_4Ti 層および脱 Cu 層の形成メカニズム……38
2.4.4 ろう材中の活性金属である Ti と黒鉛および超硬合金の
WC との界面反応……40
2.4.5 界面反応層の成長機構……40
2.4.6 レーザブレージングと炉中ろう付の界面反応層の比較……41
2.4.7 接合体のせん断強度に及ぼす Ti 添加量の影響……42
2.4.8 せん断試験による接合体の破断形態に
及ぼす Ti 添加量の変化……43
2.5 結言……44
参考文献……45

第 3 章 炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナ／超硬合金のレーザ
ブレージング接合部界面組織および接合強度に及ぼす
ろう材中のチタン添加量の影響……49
3.1 緒言……49
3.2 使用材料および実験方法……49
3.2.1 使用材料……49
3.2.2 実験方法……50
(1) レーザブレージング法……50
(2) 接合部形成組織観察法および解析法……50
(i) SEM による断面組織観察法……50
(ii) TEM による界面の微細構造観察および電子線回折法‥50
(3) ろう付接合体の接合強度評価……50
(i) せん断試験……50
(ii) SEM による破断面の組織観察……50
(iii) 微小部 X 線回折試験による破断面の相同定……51
3.3 実験結果……51
3.3.1 レーザブレージング接合性に及ぼす
ろう材中の Ti 添加量の影響……51
3.3.2 セラミックス側ろう付部の形成組織……52
(1) 断面マクロ組織……52
(2) 接合界面形成組織の微細構造解析……55

(3) 界面反応層の形態および厚さに及ぼすTi添加量の影響……59
3.3.3 接合体のせん断強度……61
3.3.4 接合体の破断面の形態……63
(1) 炭化ケイ素の接合体の破断面の形態……63
(2) サイアロンおよびアルミナの接合体の破断面の形態……65
3.3.5 炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナの接合体の破断面の相同定……67
3.4 考察……69
3.4.1 セラミックスと超硬合金のレーザブレージング接合性およびマクロ組織に及ぼすろう材中へのTi添加の影響……69
3.4.2 ろう材中の活性金属であるTiとセラミックスの界面反応……70
3.4.3 サイアロンとTi添加量0.4mass%のろう材界面で観察された未接合界面の組織……71
3.4.4 レーザブレージングと炉中ろう付の界面反応層の比較……71
3.4.5 接合体のせん断強度に及ぼすTi添加量の影響……72
3.4.6 Ti添加量による破断形態の変化……73
3.4.7 セラミックスの種類によるせん断強度と破断形態の変化……75
3.5 結言……77
参考文献……77

第4章 錫入り4元系ろう材を用いた黒鉛およびセラミックス／超硬合金のレーザブレージング接合部界面組織および接合強度……81
4.1 緒言……81
4.2 使用材料および実験方法……81
4.2.1 使用材料……81
4.2.2 実験方法……86
(1) レーザブレージング法……86
(2) 接合部形成組織観察法および解析法……86
(i) SEMによる断面組織観察法……86
(ii) TEMによる界面の微細構造観察および電子線回折法……86
(3) ろう付接合体の接合強度評価……87
(i) せん断試験……87
(ii) SEMによる破断面の組織観察……87
(iii) 微小部X線回折試験による破断面の相同定……87

4.3 実験結果……87
4.3.1 黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン側ろう付部の形成組織……87
(1) 断面マクロ組織……87
(2) 接合界面形成組織の微細構造解析……90
(3) 界面反応層の厚さに及ぼすSn添加の影響……94
4.3.2 接合体のせん断強度……94
4.3.3 接合体の破断面の形態……95
4.3.4 接合体の破断面の相同定……97
4.4 考察……99
4.4.1 接合界面のマクロ組織に及ぼすSn添加の影響……99
4.4.2 接合界面反応層に及ぼすSn添加の影響……100
4.4.3 接合体のせん断強度に及ぼすSn添加の影響……101
4.5 結言……101
参考文献……102

第5章 有限要素法による炭化ケイ素と超硬合金のレーザブレージング接合体の熱伝導解析および応力解析……103
5.1 緒言……103
5.2 計算モデル化および計算条件……104
5.2.1 解析対象および接合体中の割れ……104
5.2.2 熱伝導解析の基礎方程式……105
5.2.3 構造解析の基礎方程式……106
5.2.4 計算モデル化および材料物性……107
5.2.5 境界条件……110
(1) 超硬合金の固定……110
(2) 入熱量……110
(3) 熱の分布……111
(4) 熱源の移動……111
(5) 外部への熱伝達および輻射による冷却……111
5.3 計算結果および考察……115
5.3.1 レーザ照射による加熱および冷却中の温度の実測値と計算値の比較……115
5.3.2 レーザ照射による加熱および冷却中の温度分布……115
5.3.3 レーザブレージング中の応力分布……117
5.4 結言……122

参考文献……123

第6章　黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金の
レーザブレージング接合継手強度に及ぼすろう材厚さの影響……125
6.1　緒言……125
6.2　使用材料および実験方法……125
6.2.1　使用材料……125
6.2.2　実験方法……126
(1)　レーザブレージング法……126
(2)　ろう付部の断面組織観察法……126
(3)　ろう付接合体の接合強度評価……127
(i)　せん断試験……127
(ii)　破断面の組織観察……127
6.3　レーザブレージングにおける熱伝導解析および応力解析……127
6.4　実験結果……129
6.4.1　ろう付部の断面組織……129
6.4.2　接合体のせん断強度および破断面の形態……130
6.5　接合体の残留応力分布におよぼすろう材厚さの影響に関する
シミュレーション結果およびその検証……132
6.6　結言……136
参考文献……137

第7章　結論……139

謝辞……143

論文目録等……145

第 1 章　緒論

1.1　セラミックスと金属の異種材料接合の研究意義

セラミックスは金属に比べ一般に低密度、低熱膨張係数であり、硬さ、耐熱性、耐食性および特殊な電磁気特性などを有している、一方、破壊靭性が低く、難加工性であるという特徴を持っている。またセラミックスの製造方法としては焼結が一般的であるが、大型や複雑な形状の製品は焼結が難しく、一度焼結されると加工が難しく、大型になるほど体積効果で強度の信頼性が低下するなどの欠点を持っている[1,2]。一方で、金属材料は加工性に優れ、機械加工が容易であり、機械的性質や靭性に優れており、またセラミックスと比較して安価なものが多いことから幅広く用いられている[3,4]。

そこでセラミックスの欠点を克服するために、金属と複合化させ、それぞれの特徴的な機能を十分に活かす適材適所な使い方が重要となる。セラミックス／金属の異材接合技術は工業分野でのセラミックスの発展と共に成長してきた。Fig. 1.1 に、NEDO 調査研究「異材溶接技術の基礎研究」(平成 12~13 年度)における異材接合に関するアンケート結果の将来的に必要と考えられる異材継手の組み合わせを示す。求められる異材溶接継手の組み合わせとして、金属／金属が過半数の約 55%を示すが、これに次いでセラミックス／金属の異材接合が約 25%を占め、これらの組み合わせの異材接合の需要の大きさと重要性が窺える[5,6]。

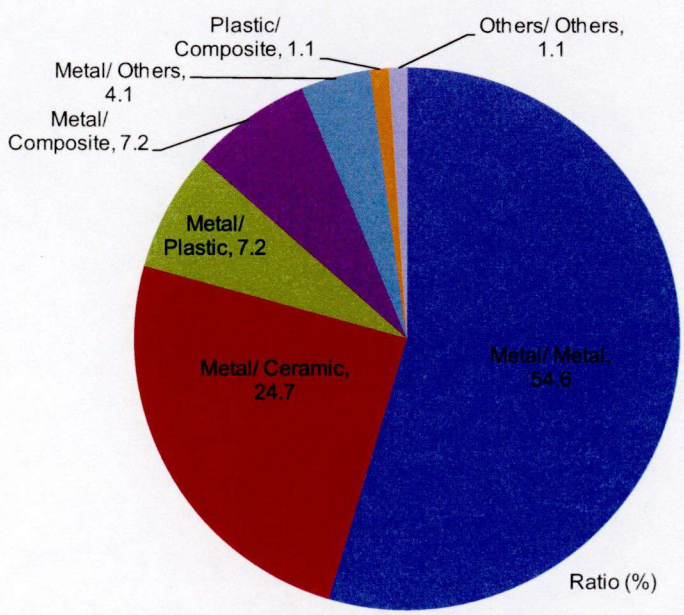


Fig. 1.1　Demanded dissimilar joints in the future[5].

セラミックス材料の接合の具体的な応用分野としては、その硬さや耐摩耗性に優れた特徴を活かした工具や、熱膨張係数の低さや耐熱性から耐熱部材や、放熱用部材などがあげられる[1,2,6-9]。これらはいずれも、高価なセラミックスを適材適所に金属材料と異材接合することで、製品の性能を低下させずに安価で強度の信頼性を維持している。また、近年では電子デバイス分野において、集積回路の集積度が上がる中で、セラミックスのパワーデバイスとしての利用が盛んに行われており、益々セラミックスと金属の異材接合の需要は高まるものと考えられる[10]。

1.2 セラミックスの異種材料ろう付方法

セラミックスと金属の接合方法としては、一般にろう付が行われている。ろう付は種々の接合法の中でも、セラミックスと金属材料などの溶融溶接による接合が困難な異材接合に適している[11-20]。これは被接合材同士を溶融せずに、融点の低い物質をろう材として被接合材で挟み、加熱および冷却することでろう材のみを溶融、凝固させて接合する方法である。ここで、ろう付は723K以上の高融点のろう材を用いる方法であり、これ以下の低融点のろう材を用いる方法ははんだ付(軟ろう付)と分類される。これらは総称してろう接と呼ばれ、高い継手強度が要求される場合はろう付が用いられる[3,21-25]。ここで、金属同士のろう付と異なる点として、セラミックスのろう付ではセラミックスと溶融ろう材の濡れ性の悪さを改善する必要がある。セラミックスの原子の結合状態はイオン結合や共有結合であり、金属結合の場合とは異なり、きわめて安定であるために、通常の溶融ろう材ではほとんど濡れず、濡れの制御がろう付のポイントとなる[5,25-30]。

溶融状態のろう材と固体の被接合材が接触してそこで接合が成立するためには、ろう材と被接合材との間で何らかの相互作用が生じなければならない。その最も基本的な過程は、溶融ろう材による被接合材の濡れである。濡れによって接触した被接合材と溶融ろう材との間では、被接合材元素のろう材中への溶解、ろう材元素の被接合材中への拡散、これらの結果による界面層の形成などの過程を経て接合が行われる。このためろう付では、被接合材が溶融したろう材によって濡れることが重要である[17,23,24]。

濡れ現象とは、固体が液体に接触した際、固体の表面エネルギー、液体の表面エネルギー、固体と液体間の界面エネルギーの3つのエネルギーの総和が小さくなるように表面・界面の構成が変化し、液体が変化する現象である。3つのエネルギーが釣り合って濡れが平衡状態にあるとき、固体上の液滴はある一定の接触角を保って静止する。このときの表面・界面エネルギーの釣合いは、ヤングの関係[23]として

$$\gamma_S - \gamma_L \times \cos\theta - \gamma_{SL} = 0 \quad (1)$$

で表される。

ここで、γ_Sは固体の表面エネルギー、γ_Lは液体の表面エネルギー、γ_{SL}は固体と液体の界面エネルギー、θは液体の固体への接触角を表している。

濡れ性が良いということは、接触角が小さい時であり、これは固体の表面エネルギーが大きく、液体の表面エネルギーおよび界面エネルギーが小さい状態で達成される[23, 24, 30, 31]。ここでセラミックスは、共有結合やイオン結合などによってきわめて安定な物質であるので、表面エネルギーが低いために、一般に金属との濡れが悪い。そこで濡れ性を改善する試みとして、メタライズと呼ばれる表面改質を行うか、活性金属ろう材を使用する方法が行われている[11-20, 24-26, 31]。

メタライズとは、金属化合物を塗布し加熱分解によって金属を析出させセラミックスと反応させる高融点金属法、気相中で化学反応や物理的な蒸着によって金属を被覆するCVDやPVDなどの気相蒸着法があげられ、これらの処理によってセラミックス表面をあらかじめ金属で覆うことによって濡れ性を改質した後、大気中で使用可能な金属ろう材を使用してろう付を行うことが可能となる。Mo-Mn法はアルミナのろう付にもっとも広く利用されているメタライズ方法で、これはMoとMo酸化物、MnとMn酸化物の混合粉末をアルミナ表面に塗り、湿潤水素中で1500℃程度に昇温させることで、セラミックス表面に金属層を形成する方法である。そしてさらに、メタライズ層の上にNi層を形成させ、セラミックスのろう付が行われる。しかし、この方法では工程数が多くなる問題点がある[24-26, 31]。

活性金属ろう材を用いるろう付は、Tiなどの活性金属を添加したAg、CuおよびNiなどのろう材を用いることで、活性金属はろう材と被接合材の界面に集まり、セラミックス中の元素と反応して濡れを促進する。このため活性金属ろう材を用いることで、メタライズ工程を省略してセラミックスと金属のろう付が可能となる。セラミックスろう付用の活性金属ろう材としては、代表的な活性金属ろう材として、TiやZrなどの活性金属をAg-Cu合金に対して添加したAg-27mass%Cu-3mass%Ti合金、Ag-27mass%Cu-4.5mass%Ti合金、Ag-35mass%Cu-2mass%Ti合金、Ag-24mass%Cu-14mass%In-2mass%Ti合金、Ag-1mass%Ti合金およびAg-27mass%Cu-3mass%Zr合金、Cuに対して添加したCu-34mass%Ti合金、ならびにNiに対して添加したNi-75mass%Ti合金などがあり、市販されている活性金属ろう材ではAg-Cu-Ti系合金である銀ろうが、最も多く使用されている[22, 26-28, 32-39]。瀬知ら[40]は、Ag-Cuろう材にTiを0から2.80mass%添加した場合の、溶融ろう材とh-BNの濡れ性を評価し、ろう材中へのTi添加量の増加にともなって濡れ角は小さくなり、濡れ性が向上すること

を報告している。W. Tillmann ら[41]は、活性金属として Cr を添加することで同様の結果を得ている。

また、Ag-Cu-Ti 系活性金属ろう材中に含まれる Ag は貴金属であり、その使用量を減少させることは資源の枯渇問題やコストの観点から重要な課題であると考えられている[42, 43]。そこでこの問題を解決する試みの一つとして、近年、開発された Ag-Cu-Sn-Ti 系活性金属ろう材が挙げられる。これは Ag-Cu-Ti 系活性金属ろう材の Ag の一部を Sn で置き換えたろう材であり、Ag 使用量の低減が期待される。また、従来の Ag-Cu-Ti 系ろう材においては製造の段階で粗大な Cu-Ti 系金属間化合物がろう材中に存在するため、加工する際に割れが生じることが問題とされていた。これに Sn を添加することで金属間化合物が微細となり箔材としてより薄く、線材としてより細く加工することが可能となり、Ag の置換による効果に加えて、ろう材そのものの使用量を低減することが期待されている[44]。

次に、ろう付方法について述べる。金属材料のろう付方法としては、用いる熱源によってガスの燃焼を利用したトーチろう付、電気炉、ガス炉などを用いる炉中ろう付、高周波電流を用いて加熱を行う高周波誘導ろう付、接触抵抗を利用して発熱させる抵抗ろう付、アーク熱を利用するアークろう付、レーザを利用するレーザブレージングなど、様々な方法が挙げられる[22-26, 45-49]。これらのうち、セラミックスのろう付では、ろう材や母材の劣化を防ぐために、炉中ろう付法が一般的に使用される。炉中ろう付法は、炉中の雰囲気によって、真空ろう付、低真空キャリアガスろう付、不活性ガス雰囲気ろう付に分類される。この中で真空ろう付は、高真空にすることで、酸素や水蒸気分圧を下げてろう付を行う方法で、Ti および Zr などの活性金属を含む活性金属ろう材の酸化を防ぐことができる。真空炉を用いたろう付方法としては、真空中で局部加熱を行える電子ビームろう付が注目されている[47]。しかし、真空炉を用いたろう付法では、真空排気に時間がかかり、電子ビームろう付を除いて加熱および冷却にも時間がかかる。そして高真空を維持するための真空炉の管理にも費用がかかり、小型製品の大量生産に向かない。

また、セラミックスの活性金属ろう材を用いたろう付には、幾つかの問題点が挙げられる。セラミックスとろう材の界面に活性金属とセラミックスが反応することで界面反応層が形成されるが、界面反応層として生成される相は多くの場合において脆弱で、活性金属の添加量やろう付温度および時間によっては、接合強度の著しい低下が生じることが報告されている[11-13, 50-53]。酸化に弱いダイヤモンドなどのセラミックスの接合には、酸素分圧を低く下げた状態で接合することが重要となるが、真空炉を用いた長時間加熱のプロセスでは酸化に加えて、被接合材そのものの材質の劣化が懸念される。C. Y. Wang ら[34]は、Ni-Cr-P

合金をろう材に用いて、真空炉中950℃にてダイヤモンドのろう付を行い、ダイヤモンドの黒鉛化が生じることを明らかにしている。

こうした界面反応層の厚膜化による強度の低下および材質そのものの劣化を防ぐには、ろう付温度を低くすることに加え、短時間で加熱が可能なろう付法を使用することが必要と考えられ、さらに生産効率の観点からは、多品種少量生産に対応した高真空を必要としない簡便なろう付方法の開発が必要とされている。

1.3 レーザブレージング

Fig. 1.2 に本研究で用いたレーザブレージングの模式図を示す[40, 54-58]。レーザブレージングとは、熱源にレーザを用いるろう付方法であり、従来のろう付方法と同様に、ろう材をあらかじめろう付部に設置してレーザを照射する置きろう方式と、ろう材を供給しながらレーザを照射する差しろう方式がある。本研究では、置きろう方式を採用し、被接合材である金属上にレーザを照射して、ろう材を金属材料からの熱伝導によって溶融した。レーザブレージングの特徴としては、従来の炉中ろう付に比べて、加熱が局部的であるため部分ろう付が可能でろう付能率が高く、自動化が容易であることに加えて、加熱および冷却が短時間で行われるため界面反応層の厚膜化を抑制し、材質そのものの劣化が少なく接合できる可能性が挙げられる。また、レーザヘッド部または照射部分を載せたステージを用いることでレーザの照射位置を容易に制御できることから、1 バッチで多種類の製品の接合を行うことも可能である。したがって、レーザブレージングをセラミックスと金属の異材接合に用いることにより、炉中ろう付よりも高品質で簡便かつ高速な接合を行うことが可能である[40, 54-59]。これまでに行われたレーザブレージングに関する研究としては、金属材料同士の異材接合の組み合わせとして耐熱合金のろう付やアルミニウムと鋼の異材接合が行われ、自動車産業においては実用化技術として適用中である[21, 60, 61]。

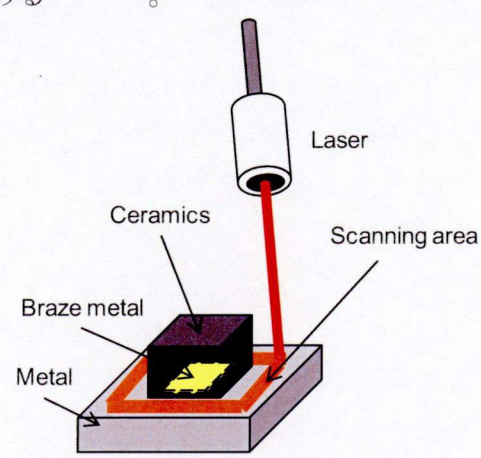


Fig. 1.2 Schematic illustration of laser brazing process.

また、セラミックスと金属の異材の組み合わせとして、瀬知ら[40, 54-56]は、レーザブレージングによりh-BN、c-BNおよびダイヤモンドなどと超硬合金の異材ろう付を行った。彼らの研究では、h-BNと超硬合金の異材接合をAg-Cu-Ti系活性金属ろう材を使用して行い、X線回折試験およびTEM観察の結果、ろう材の著しい酸化は生じず、せん断試験の結果も、破断はh-BNで生じて接合部は強固に結合されたとしている。また、ダイヤモンドの接合においては、ダイヤモンドの黒鉛化が問題とされてきたが、レーザブレージングによる接合では著しい黒鉛化も生じていなかった[56]。以上より、この方法の特徴は、これまでセラミックスと金属の異材接合に用いられてきた真空炉での加熱を必要とせず、局所的な短時間加熱が可能であり、長時間の加熱によって形成される脆弱な界面反応層の厚膜化の抑制や材質そのものが劣化する材料のろう付への適用が可能となる特徴を持つ。

1.4 本研究で用いた異種材料接合の組み合わせ

本研究では、セラミックスとしてその汎用性の広さから(1) 炭化ケイ素、(2) サイアロンおよび(3) アルミナ、ならびに、その構成元素の少なさから(4) 黒鉛と、金属材料として(5) 超硬合金との異材接合を行った。以下に用いた供試材料の特長と用途を示す。

(1) 炭化ケイ素

炭化ケイ素は、軽量、高硬度で、耐熱性に優れているとともに熱伝導率の高い材料である。このため、工具、ガスタービン用部品、発熱体、熱交換機などの多様な用途がある。その複合材料としては、炭化ケイ素繊維を用いた複合材料は、航空機材料などへの用途が広がりつつある[1, 2]。また、電子デバイス分野において、集積回路の集積度が上がる中で、炭化ケイ素のパワーデバイスとしての利用が盛んに行われており、熱伝導率にも優れることからパワーデバイスのヒートシンクとしても注目されている[10]。

(2) サイアロン

サイアロンは、窒化ケイ素系エンジニアリングセラミックスであり、窒化ケイ素にアルミナやシリカを添加することで、ケイ素原子の一部にアルミニウム原子が置換し、窒素原子の一部に酸素原子が置換してサイアロン構造を作る。基本的には窒化ケイ素の性質を示すが、窒化ケイ素よりも耐熱性、高温環境下での機械的強度、耐熱衝撃性および耐摩耗性に優れている。その用途としては、硬さや強度、耐熱性などの特長を活かして工具、自動車用ターボチャージャー、各種エンジン部材、位置決め部材への適用が行われており、化学的安定性や耐腐食性などの特長を活かして化学工業、石油・ガス産業においても使用される[1, 2]。また、近年、接合技術の分野では、その優れた接合特性から摩擦攪拌接合

(Friction stir welding: 以下 FSW) が注目され、アルミニウムの接合技術としては既に実用化が行われている [62]。しかし、これを鉄、チタン、ニッケル合金などの高融点材料の接合に用いるためには、これらの接合に耐えうる高温強度、耐熱性、耐焼き付き性および耐摩耗性などに優れたツールの開発が必要となっており、サイアロンを超硬合金や鋼の表面に接合したツールは有力な候補として期待されている [63]。

(3) アルミナ

アルミナは、最も汎用性の高いセラミックスで、化学的に安定であり、高強度、高硬度、電気絶縁性にも優れた材料である。このことから、絶縁用碍子、IC 回路基板、レーザ発振材料、生体材料、耐火断熱材などに広く用いられている [1, 2, 42]。

(4) 黒鉛

黒鉛は、炭素の同素体の一つで、六方晶系に属する層状構造であり、a 軸方向は金属的な、分子間力を持つ c 軸方向は半導体的な性質を示す。このため、電気および熱伝導性に優れ、層面の滑りによって潤滑性にも優れる。さらに軽量で、熱膨張係数が低く、熱衝撃性に優れることから、放熱材料、航空機のディスクブレーキ、電車のパンタグラフ、各種モーター類のブラシなどに使用され、現在では燃料電池セパレータとしての応用も期待される [42, 64, 65]。また、中性子減速特性にも優れることから、原子炉の炉心構成の主要材料としても使用されている。

(5) 超硬合金

代表的な超硬合金として、炭化タングステンを結合材であるコバルトと混合して粉末冶金法により製造される WC-Co 合金 (ISO K10 など) が挙げられる。超硬合金は、高硬度かつ高剛性であり、切削工具などとして利用されている。また、金属材料の中では熱膨張率が低いため、セラミックスと組み合わせる基板材料として優れた特徴を持つ [42]。とくに工具の接合部材として使用する場合、超硬合金を基板材料として使用することにより加工精度の向上が期待できる。そこで本研究での基板金属材料として超硬合金を用いることとした。

1.5 有限要素法による熱伝導および応力解析

有限要素法(Finite element method: 以下 FEM)の歴史は古く、1940 年から 1960 年代に弾性問題を計算機を用いて数値的に計算する新しい方法として登場し、応力解析や振動解析のみならず、熱伝導解析、電磁場解析など多様な工学的問題に応用範囲が広がっている。設計段階や製造前にシミュレーション技術を活用することで、設計・製造上の課題を早期に発見し、対策をとることができる。その結果、製品の製造期間が短縮でき、設計コストと製造コストの削減に役立

っている[66,67]。

ここで溶接分野におけるシミュレーションでは、熱伝導解析と非線形応力解析に用いられる2種類のFEMを組み合わせた方法が行われる。したがって、溶接変形や溶接残留応力の計算は、次の2つの部分から構成される。

(1) 温度解析: 時間の経過にともない変化する温度分布の計算

(2) 応力解析: 変化する温度分布の下での変位、ひずみ、応力の計算

溶接分野におけるFEMによるシミュレーションは1970年代から始まり、現在ではプロセスや材料組織および力学のシミュレーション技術が実用化しつつある。

FEMの特長は、解析対象を単純な形状の小さな要素の集合として表現する点にあり、形状が複雑な解析対象にも容易に適用できる[66]。

セラミックスの異材ろう付におけるFEMによる解析の目的としては、残留応力分布を計算により推定できることにある。すなわち、セラミックスの多くは、被接合材およびろう材である金属に比べて熱膨張係数が著しく低く、ろう付による熱膨張収縮によって、セラミックス内部に大きな残留応力が発生し、場合によっては割れが生じる[68-74]。

FEMをセラミックスのろう付現象に適用した例を以下に示す。

A. Levy[73]は、Ag-Cu-In-Ti系活性金属ろう材を用いた炭化ケイ素およびアルミナとチタンおよびタングステンの異材ろう付について、FEMによる応力解析を行い、ろう付プロセスによって生じる接合体内部の応力の変化や残留応力について明らかにしている。

栗田ら[70]は、窒化ケイ素と炭素鋼をTi-Ag-Cu系の活性金属ろう材を用いてろう付し、X線による残留応力の実測と、FEMによる残留応力の比較を行い、それぞれ良く似た残留応力分布の傾向を示すことを報告している。

中尾ら[68]は、窒化ケイ素とCr-Mo鋼の異材ろう付において、ろう材の厚さを変化させたモデルにおいて残留応力の応力解析を行い、ろう材厚さが変化することでセラミックス中に生じる残留応力が変化することを報告している。

1.6 本研究の目的

このような背景のもと、本研究では加熱および冷却が局部的、短時間で界面反応層の厚膜化や母材の劣化を防止できる可能性を有する優れたろう付方法であるレーザブレージングを取り上げた。しかし、界面反応層の形成は元素の拡散および界面反応によって行われることから、加熱および冷却が短時間のレーザブレージングでの、ろう材とセラミックスの濡れ性や、界面反応層の形態に影響を及ぼすと考えられるろう材組成の影響を検討することは重要と考えられる。そこでレーザブレージングに用いるろう材中のTi添加量およびSn添加が黒

鉛、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金の異材接合特性や界面反応層の形成および成長メカニズムに及ぼす影響をマクロ組織観察、微細構造解析およびせん断強度を実測することにより明らかにする。また本プロセスの確立およびその応用展開を行うにあたって重要と考えられるレーザ照射中の接合体の加熱および冷却過程の温度変化や応力変化を、FEM を用いた熱伝導および応力解析により明らかにする。さらに、ろう材厚さが接合体の残留応力に及ぼす影響を接合強度、マクロ組織、および応力解析結果より評価し、本プロセスに適したろう材を明らかにする。

1.7 本論文の構成

本論文は第 1 章から第 7 章により構成されている。Fig. 1.3 に本論文の構成および詳細を示す。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景、課題および意義について述べる。

第 2 章では、その構成元素の少なさから単純系として黒鉛を被接合材として選び、Ag-Cu-Ti 系活性金属ろう材中の活性金属である Ti 添加量を変化させ、Ti 添加量が界面反応層の形態およびせん断強度に及ぼす影響について検討を行うとともに、レーザブレージング接合体の界面反応層の形成および成長メカニズムについて考察を行っている。

第 3 章では、セラミックス材料の代表として汎用される炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナについて、Ag-Cu-Ti 系活性金属ろう材中の Ti 添加量が界面反応層の形態およびせん断強度に及ぼす影響について検討を行い、母材および界面反応層の強度と破断形態の相関関係を考察している。

第 4 章では、Ag-Cu-Sn-Ti 系活性金属ろう材を用いて黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンについて接合を行い、Ag-Cu-Ti 系活性金属ろう材への Sn 添加が界面反応層の構成相および形態、せん断強度に及ぼす影響について検討している。

第 5 章では、炭化ケイ素／超硬合金のレーザブレージングについて、FEM を用いた熱伝導および応力解析を行い、レーザブレージング中の接合体の温度分布、残留応力について解析を行っている。

第 6 章では、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンについて、ろう材厚さがせん断強度に及ぼす影響を検討し、せん断強度と応力解析による結果の相関関係を考察している。

第 7 章では、本研究で得られた成果を総括している。

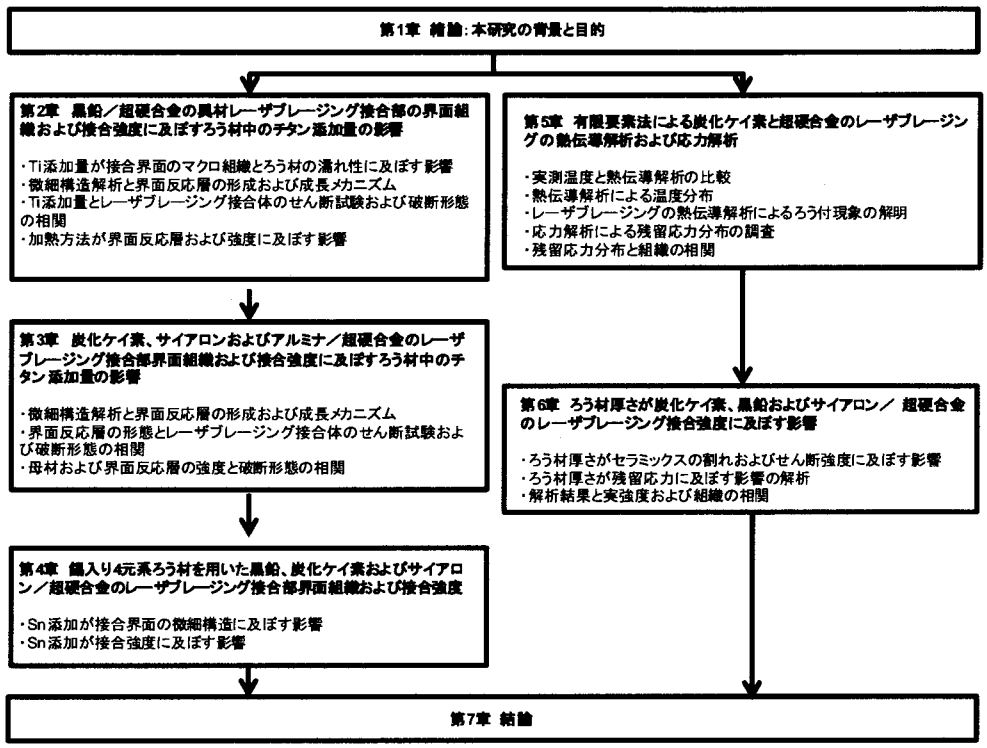


Fig. 1.3 Flowchart of the present thesis.

参考文献

1) 佐久間健太, “セラミックス材料学”, 海文堂出版株式会社 (2004).
2) 小松和蔵, 佐多俊之, 守吉佑介, 北澤宏一, 植松敬三, “セラミックス材料科学入門(基礎編, 応用編)”, 株式会社内田老鶴圃新社 (1980).
3) 社団法人日本金属学会, “金属便覧”, 丸善株式会社 (2000).
4) 村上陽太郎, 亀井清, 山根壽巳, 長村光造, “金属材料学”, 株式会社朝倉書店 (2004).
5) 中田一博, “異材溶接の基礎とその展開 第 1 回 異材溶接の基礎”, 溶接技術, Vol.52, No.9 (2004) 141-146.
6) 田中俊一郎, “接合技術”, セラミックス, Vol.25, No.3 (1990) 200-204.
7) 馬場大三, 澤田知昭, “高放熱性基板材料の技術動向”, パナソニック電工技報, Vol.59, No.1 (2011) 17-24.
8) Y. V. Naidich, V. S. Zhuravlev, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, V. P. Krasovskyy, A. A. Adamovskyy and N. Yu. Taranets, “Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing”, Journal of the European Ceramic Society, Vol.28 (2008) 717-728.
9) F. Moret and N. Eustathopoulos, “Ceramic to metal direct brazing”, Journal de Physique 4, Vol.3 (1993) 1043-1052.
10) 松波弘之, “半導体 SiC 技術と応用”, 日刊工業新聞社 (2003) 第 8 章.

11) C. F. Liu, J. Zhang, Y. Zhou, Q. C. Meng and M. Naka, "Effect of Ti content on microstructure and strength of Si_3N_4/Si_3N_4 joints brazed with Cu-Pd-Ti filler metals", Materials Science and Engineering A, Vol.491 (2008) 483-487.
12) G. M. Liu, G. S. Zou, A. P. Wu and D. K. Zhang, "Improvements of the Si_3N_4 brazed joints with intermetallics", Materials Science and Engineering A, Vol.415 (2006) 213-218.
13) Y. M. He, J. Zhang, C. F. Liu and Y. Sun, "Microstructure and mechanical properties of Si_3N_4/Si_3N_4 joint brazed with Ag-Cu-Ti-SiCp composite filler", Materials Science and Engineering A, Vol.527 (2010) 2819-2825.
14) J. Zhang, Y. M. He, Y. Sun and C. F. Liu, "Microstructure evolution of Si_3N_4/Si_3N_4 joint brazed with Ag-Cu-Ti-+SiCp composite filler", Ceramics International, Vol.36 (2010) 1397-1404.
15) A. Abed, I. S. Jalham and A. Hendry, "Wetting and reaction between β'-sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti", Journal of European Ceramic Society, Vol.21 (2001) 283-290.
16) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治, "窒化ケイ素と Ag-Cu-Ti 系活性金属との接合界面の解析", 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.96, No.9 (1988) 930-934.
17) 柴柳敏哉, "セラミックスの接合", 溶接学会誌, Vol.79, No.7 (2010) 27-33.
18) M. Kimura, K. Asari, S. Goto and S. Aso, "Residual stress and bonding strength in the electrical sialon ceramics joint made by using the brazing metal layer", International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, Vol.10, No.1 (2002) 81-87.
19) A. Xian and Z. Si, "Behavior of buffer layer in joining of sialon ceramics to steel 40Cr", Acta Metallurgica Sinica B, Vol.5, No.3 (1992) 201-205.
20) H. K. Lee and J. Y. Lee, "A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing SiC by Cu-X(X=Ti, V, Nb, Cr) alloy", Journal of Materials Science, Vol.31 (1996) 4133-4140.
21) 中田一博, "異材溶接の基礎とその展開 (第 3 回) アルミニウムと鉄のブレーズ溶接", 溶接技術, Vol.52, No.11 (2004) 126-130.
22) 社団法人溶接学会, "溶接・接合技術", 産報出版株式会社 (2005) 105-109.
23) 石井淑夫, 小石眞純, 角田光雄, "ぬれ技術ハンドブック", 株式会社テクノシステム (2001) 137-140, 287-291.
24) 橋本達哉, 岡本郁男, "固相溶接・ろう付", 産報出版株式会社 (1979) 113-122.
25) 社団法人溶接学会, "溶接接合便覧", 丸善株式会社 (2003) 405-432, 1053-1068.
26) 恩澤忠男, "ろう付 Q&A ろう付の試験・検査編", 溶接技術, Vol.53, No.6

(2005) 96, 101, 102.
27) 雀部謙, "鋼管ろう付用の新しい銀フリーろう", 溶接技術, Vol.48, No.6 (2000) 96, 97.
28) 茅本隆司, "ろう付技術の応用事例", 溶接技術, Vol.49, No.4 (2001) 86, 87.
29) 深井卓, 海田博, 佐藤佳男, "最近のろう付の適用", 溶接技術, Vol.49, No.4 (2001) 88-90, 92.
30) 社団法人溶接学会, "溶接・接合工学の基礎", 丸善株式会社 (1997) 62-64.
31) 恩澤忠男, "ろう付 Q&A 各種材料のろう付け編" 溶接技術, Vol.53, No.6 (2005) 82-84.
32) J. E. Graebner and S. Jin, "Chemical-vapor-deposited diamond for thermal management", JOM, Vol.50, No.6 (1998) 52-55.
33) 神谷修, 内田貴博, 木村光彦, 石川唯夫, "ダイヤモンドと金属を接合させた省資源型マイクロワイヤソー", 秋田大学工学資源学部研究報告, Vol.23 (2002) 41-47.
34) C. Y. Wang, Y. M. Zhou, F. L. Zhang and Z. C. Xu, "Interfacial microstructure and performance of brazed diamond grits with Ni-Cr-P alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol.476 (2009) 884-888.
35) P. M. Scott, M. Nicholas and B. Dewar, "The wetting and bonding of diamonds by copper-base binary alloys", Journal of Materials Science, Vol.10 (1975) 1833-1840.
36) A. K. Chattopadhyay, L. Chollet and H. E. Hintermann, "Experimental investigation on induction brazing of diamond with Ni-Cr hardfacing alloy under argon atmosphere", Journal of Materials Science, Vol.26 (1991) 5093-5100.
37) J. K. Boadi, T. Yano and T. Iseki, "Brazing of pressureless-sintered SiC using Ag-Cu-Ti alloy", Journal of Materials Science, Vol.22 (1987) 2431-2434.
38) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones and R. M. Crispin, "Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics", Journal of Materials Science, Vol.25 (1990) 2679-2689.
39) S. D. Peteves, "Joining nitride ceramics", Ceramics International, Vol.22, No.6 (1996) 527-533.
40) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura and K. Nakata, "Composition dependence of titanium in silver-copper-titanium alloy braze on dissimilar laser brazing of boron nitride ceramics and cemented carbide", Materials Transactions, Vol.50, No.6 (2009) 1294-1299.
41) W. Tillmann, A. M. Osmanda, S. Yurchenko and W. Theisen, "Diamond brazing - Interfacial reactions and wetting", Vol.36 (2005) 370-376.
42) 金属用語辞典編集委員会, "金属用語辞典", 株式会社アグネ技術センター

(2004).
43) 西山考, "持続可能な社会における資源供給-多様な資源をとりまく複雑な動き", 資源と素材, Vol.121 (2005) 474-483.
44) Tanaka Precious Metals, "New active brazing filler metal pushes down material cost", Asia Electronics Industry, Vol.17, No.194 (2012) 16-17.
45) 恩澤忠男, 松忠男, "ろう付 Q&A ろう付プロセスと作業編", 溶接技術, Vol.53, No.6 (2005) 90, 93, 94.
46) 松忠男, "雰囲気ろう付の実際", 溶接技術, Vol.49, No.4 (2001) 95, 96.
47) 野口洋, 村上和之, 吉川利幸, 菊池正雄, 竹野祥瑞, "電子ビームろう付装置の開発とその応用", 三菱電機技報, Vol.75 (2001) 679-682.
48) 加藤雄嗣, "最新真空ろう付加熱プロセスと設備", 軽金属溶接, Vol.50, No.1 (2012) 22-27.
49) 松忠男, "雰囲気ろう付の基礎と応用", 溶接技術, Vol.54, No.6 (2006) 115.
50) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 大石忠美, "Si_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす反応層の影響 ファインセラミックスと金属の接合強さの支配要因(第1報)", 溶接学会論文集, Vol.11, No.1 (1993) 142-148.
51) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 大石忠美, "反応層制御による Si_3N_4 と金属の接合強さの改善要因 ファインセラミックスと金属の接合強さの支配要因(第2報)", 溶接学会論文集, Vol.11, No.2 (1993) 294-300.
52) Y. Wang, X. M. Qiu, D. Q. Sun and S. Q. Yin, "Influence of Ti on microstructure and strength of c-BN/Cu-Ni-Sn-Ti composites", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.29 (2011) 293-297.
53) Y. Liu, Z. R. Huang and X. J. Liu, "Joining of sintered silicon carbide using ternary Ag-Cu-Ti active brazing alloy", Ceramics International, Vol.35 (2009) 3479-3484.
54) Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata, "Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide", Materials and Design, Vol.31 (2010) 2071-2077.
55) Y. Sechi, K. Nagatsuka, K. Nakata, "Dissimilar laser brazing of h-BN and WC-Co alloy in Ar atmosphere without evacuation process", Journal of Physics: Conference Series, Vol.379, No.012048 (2012) 1-10.
56) Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar laser brazing of single crystal diamond and tungsten carbide", Transaction of JWRI, Vol.39 (2010) 340-342.
57) K. Nagatsuka, Y. Sechi, Y. Miyamoto and K. Nakata, "Characteristics of dissimilar laser-brazed joints of isotropic graphite to WC-Co alloy", Materials Science and Engineering B, Vol.177 (2012) 520-523.
58) K. Nagatsuka, Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar joint characteristics of SiC and WC-Co alloy by laser brazing", Journal of Physics: Conference Series, Vol.379,

No.012047 (2012) 1-9.
59) I. Südmeyer, T. Hettesheimer and M. Rohde, "On the shear strength of laser brazed SiC-steel joints: Effect of braze metal fillers and surface patterning", Ceramics International, Vol.36 (2010) 1083-1090.
60) 才田一幸, 西本和俊, "最近のろう付技術の動向 LD レーザブレイジング技術", 溶接技術, Vol.51, No.6 (2003) 92-98.
61) 才田一幸, 西本和俊, "レーザブレイジングによる異種金属接合", 溶接技術, Vol.57, No.6 (2009) 56-66.
62) 社団法人溶接学会, "摩擦攪拌接合 FSW のすべて", 産報出版株式会社 (2006) 第 12 章.
63) K. Aota and K. Ikeuchi, " Development of friction stir spot welding using rotating tool without probe and its application to low-carbon steel plates", Welding International, Vol.23, No.8 (2009) 572-580.
64) 深谷保博, 生田明彦, 井原辰彦, 安藤征洋, 小林敏郎, "等方性高密度黒鉛の通電加圧ろう付および通電加圧樹脂焼成接合", 溶接学会論文集, Vol.22, No.1 (2004) 149-155.
65) 安藤良夫, 藤村理人, "黒鉛材料の新接合法の開発", 生産研究, Vol.13, No.4 (1961) 106-109.
66) 上田幸雄, 村川英一, 麻寧緒, "技術者のための「溶接変形と残留応力」攻略マニュアル", 産報出版株式会社 (2010) 第 4 章.
67) 麻寧緒, 梅津康義, "陽解法 FEM による溶接変形の熱弾塑性解析技法", 軽金属溶接, Vol.46, No.4 (2008) 19-26.
68) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 中村壽志, 堅田寛治, "Si_3N_4 と金属接合継手における残留応力に関する検討", 溶接学会論文集, Vol.7 (1989) 275-282.
69) 大塚健治, 田上道弘, 武藤侃, "Ag-35mass%Cu-2mass%Ti の活性金属ろうによるアルミナとコバールの接合", 素材物性学雑誌, Vol.12, No.1/2 (1999) 3-7.
70) 栗田政則, 狩野隆, 佐藤隆, "セラミックスと金属のろう付けによる接合材の残留応力解析", 日本機械学会論文集 A, Vol.57, No.536 (1991) 907-914.
71) 鴨志田武, 井坂昭雄, "異種材の接合技術に関する研究(第2報) 金属とセラミックスの接合技術", 茨城県工業技術センター研究報告, Vol.22 (1993) 16-18.
72) 井坂昭雄, 鴨志田武, "異種材の接合技術に関する研究(まとめ) 金属とセラミックスの接合技術", 茨城県工業技術センター研究報告, Vol.23 (1994) 4-7.
73) A. Levy, "Thermal residual stresses in ceramic-to-metal brazed joints", Journal of American Ceramics Society, Vol.74, No.9 (1991) 2141-2147.
74) 田中俊一郎, "固体融合の新世界(V) 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.48, No.3 (2000) 99-104.

第 2 章　黒鉛／超硬合金の異材レーザブレージング接合部の界面組織および接合強度に及ぼすろう材中のチタン添加量の影響

2.1　緒言

レーザブレージングは、加熱源にレーザを用いたろう付方法であり、従来セラミックスと金属の異材接合に用いられてきた炉中ろう付法と比較して、局所的で短時間の加熱が可能である[1-5]。ここでセラミックスのろう付においては、活性金属ろう材が一般的に使用される。これは Ti などの活性金属をろう材中に添加することでセラミックスと溶融ろう材の濡れ性を改善したろう材であり、接合界面にはろう材中に添加した活性金属とセラミックスの成分とで構成される界面反応層が形成される[6-17]。しかし、従来の炉中ろう付では、長時間の加熱による母材の強度や機能などの劣化が生じる。一方、ろう材の濡れ性は活性金属の添加量の増加にともなって向上するが、ろう付条件によっては、セラミックスとろう材の界面に形成される脆弱な界面反応層の厚膜化が生じて強度が低下することが問題となっている[5-8, 18-21]。これに対しレーザブレージングでは、前述の通り、加熱および冷却が短時間で完了するため、母材の劣化が少なく、界面反応層の厚膜化が生じ難い[1-5]。

しかし、セラミックスとろう材の接合は界面反応層を介して達成され、界面反応層の形成は元素の拡散および界面反応によって行われることから、レーザブレージングのような短時間接合法において、ろう材とセラミックスの濡れ性や、界面反応層の形態に影響を及ぼすと考えられる活性金属の添加量の影響を検討することは重要である。

そこで本研究では、Ag-Cu 合金ろう材(銀ろう)に活性金属として、Ti を 0 から 2.8mass%まで添加した活性金属ろう材を用いて、黒鉛と超硬合金の異材レーザブレージングを行った。ここで被接合材として、黒鉛および超硬合金を用いた理由は、黒鉛は構成元素が C のみの単純系であり、界面反応や拡散について考察を行うには最適な材料と考えたためである。また、相手基材となる超硬合金は、金属材料の中では熱膨張係数が低く、強度に優れることから、接合継手の強度を検討するのに最適と考えたためである。

2.2　使用材料および実験方法

2.2.1　使用材料

供試材料を Table 2.1 に示す。黒鉛材料には、東洋炭素株式会社製の等方性黒鉛(IG-11)を使用し、寸法は 5mm×5mm×3.5mmt とした。基材として超硬合金には、三菱マテリアル株式会社製の ISO K10 相当の超硬合金(WC-6mass%Co)を用いた。

ろう材としては、Ag-28mass%Cu の銀ろう材を基本材として、Ti 添加量を 0 から 2.8mass%まで変化させた厚さ 0.1mm の活性ろう材の試作材を使用した。ろう材の化学組成を Table 2.2 に示す。これらの供試材料は、レーザブレージングに先立ち、アセトンを用いて 10min の超音波洗浄を行い、真空デシケータ内に設置後ロータリーポンプを用いて真空排気を行い 24h 以上乾燥させた。

また、ろう材の大きさは、目的とする接合面積である黒鉛の寸法 (5mm×5mm) よりも、小さい寸法 (3mm×3mm)とした。これは、ろう付中にろう材が溶融して濡れ広がった場合も接合界面から流れ出してフィレットを形成しないようにするためと、レーザ照射部にろう材が流入しないようにするためである。

Table 2.1 Materials used in this work.

	Nominal composition / mass%	Density / Mgm^{-3}	Apparent porosity / %	Bend strength at room temperature / MPa	Size / mm
Graphite	C > 99.9	1.77	21.9	39	5*5*3.5
WC-Co alloy	WC: 94, Co: 6	14.9	-	32000	10*10*2

Table 2.2 Chemical compositions of braze metals without and with different amount of Ti content.

No.	Ag	Cu	Ti
1	72.0	28.0	0
2	71.5	28.2	0.3
3	71.5	28.1	0.4
4	71.2	27.9	0.9
5	70.9	27.8	1.3
6	70.2	28.1	1.7
7	70.2	27.5	2.3
8	69.6	27.6	2.8

Fig. 2.1 から Fig. 2.3 にそれぞれ Ag-Cu、Ag-Ti および Cu-Ti の二元系平衡状態図を示す。また、Fig. 2.4 に 973K における Ag-Cu-Ti 三元平衡系状態図および使用したろう材の組成範囲を示す。Fig. 2.1 より Ag-Cu 系は Ag(Cu)+Cu(Ag)からな

る二元共晶反応系であり、Ag に対して、28mass%の Cu を添加することで、これらは共晶組成となり、融点が 1053K となる。一方、ろう材中に添加された Ti は、Fig. 2.2 および Fig. 2.3 より Ag 側および Cu 側において、一部は Ag および Cu に固溶するがその固溶量は小さく、大部分は Ag-Ti および Cu-Ti 系の化合物として存在することになる。また、Fig. 2.4 の 973K における Ag-Cu-Ti 三元系平衡状態図からは、本ろう材成分では、Ti 量が 1.5mass%以上では、Cu_4Ti の形成が示唆される。

Fig. 2.5 に Ti 添加量 0.3、1.7 および 2.8mass%のろう材の組織観察結果および元素分析の結果を示す。組織観察には, 株式会社 KEYENCE 製の走査型電子顕微鏡 VE-8800(Scanning electron microscope：以下 SEM)を用い、元素分析にはアメテック株式会社製のエネルギー分散型 X 線分光装置 Genesis XM2(Energy dispersive X-ray spectrometry：以下 EDS)を使用した。いずれの Ti 添加量においても、Ag+Cu の二元共晶組織に加えて、Cu-Ti からなる金属間化合物が認められ、これは Ti 添加量が増加するとともに塊状に粗大化した。

Fig. 2.6 に Ti 添加量 0.3、1.7 および 2.8mass%のろう材の X 線回折試験の結果を示す。X 線回折試験は、Table 2.3 に示す条件で株式会社リガク製の Ultima4 を用いて行った。いずれの Ti 添加量においても、Ag 相および Cu 相が強く検出され、加えて、1.7 および 2.8mass%では金属間化合物相 Cu_4Ti が検出された。

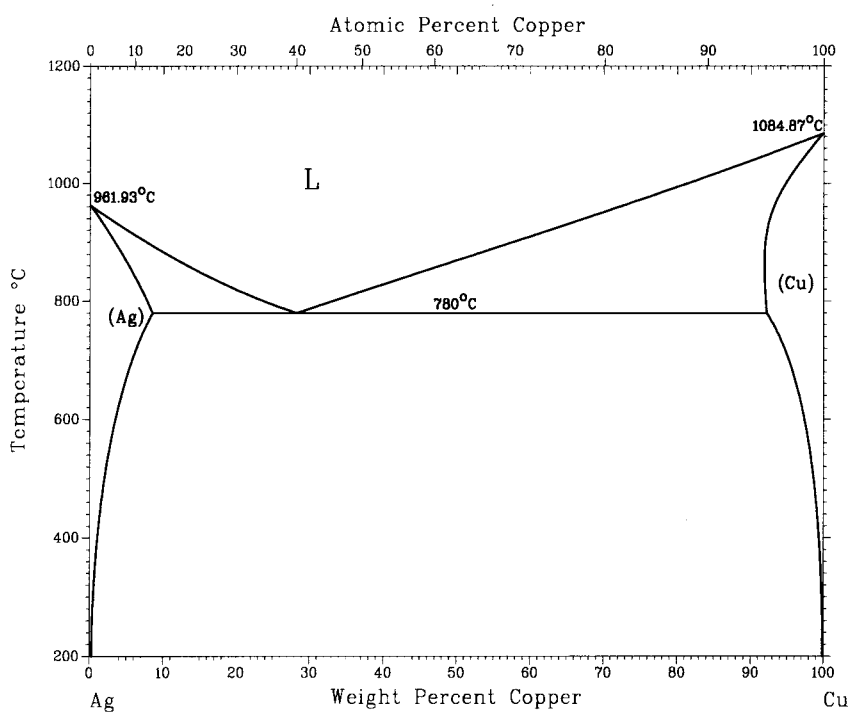


Fig. 2.1　Ag-Cu binary phase diagram[22].

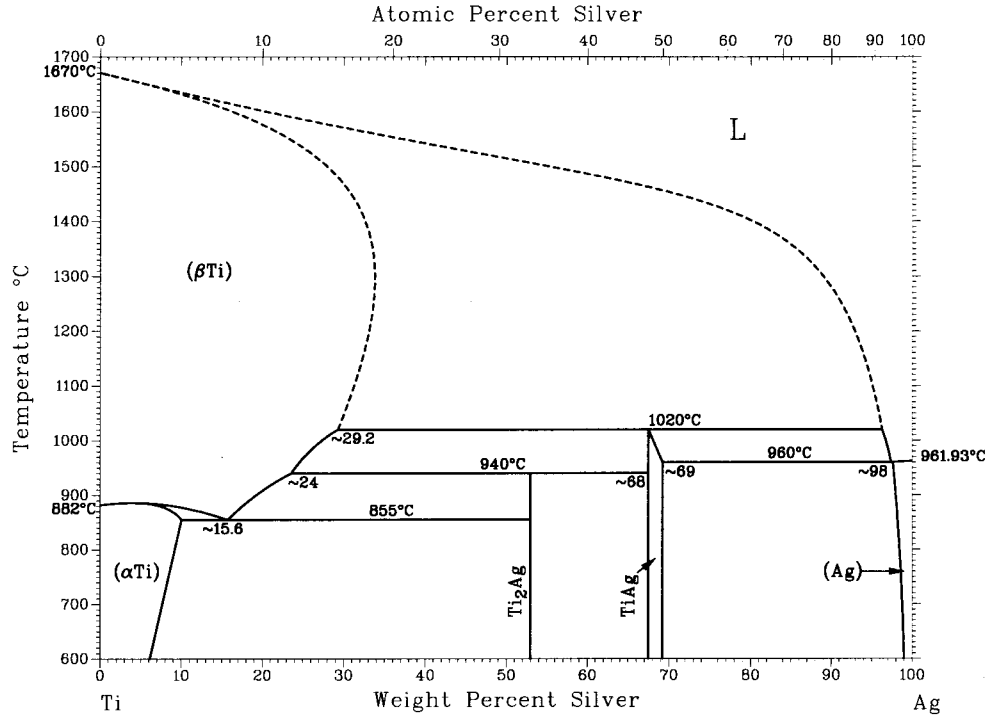


Fig. 2.2 Ti-Ag binary phase diagram[22].

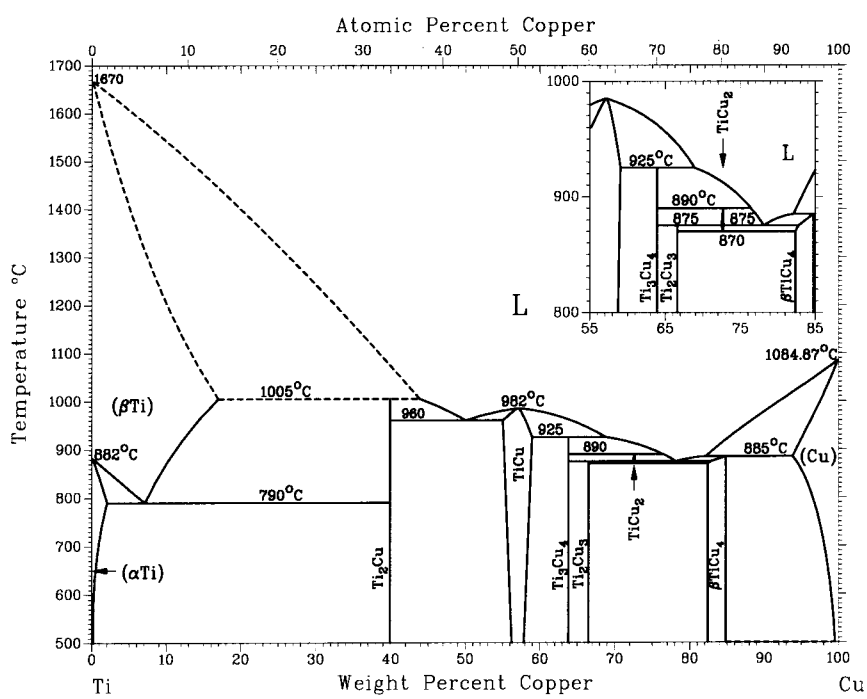


Fig. 2.3 Ti-Cu binary phase diagram[22].

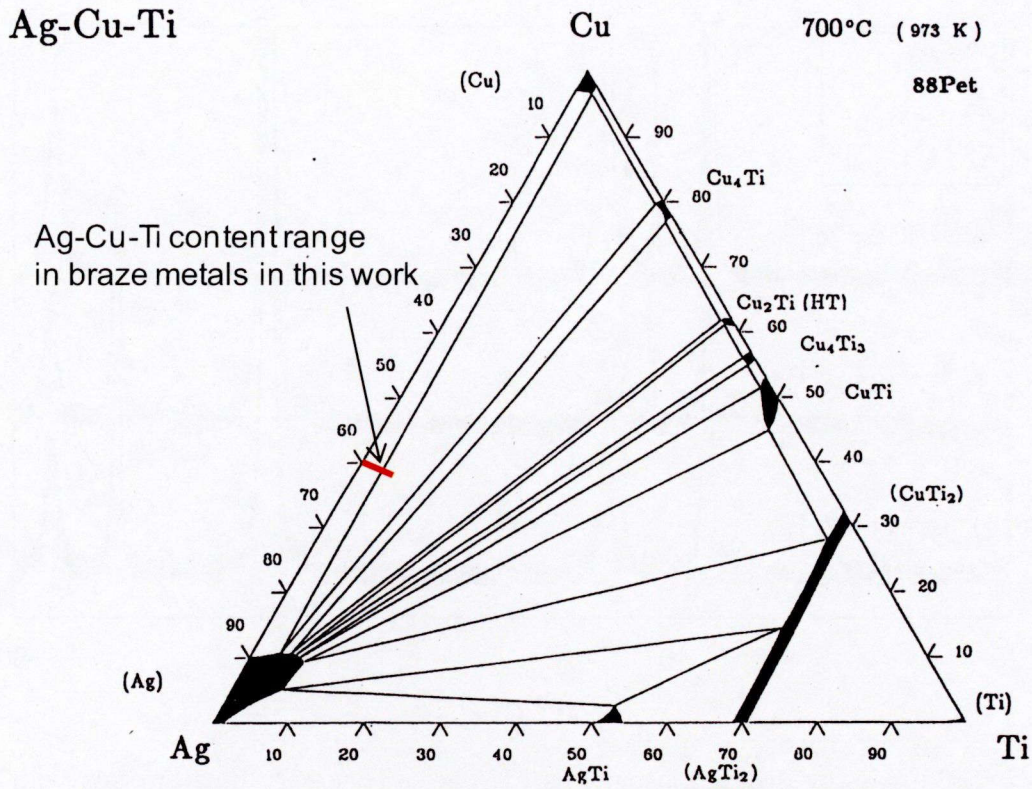


Fig. 2.4 Ag-Cu-Ti ternary phase diagram and Ag-Cu-Ti content range in braze metals[23].

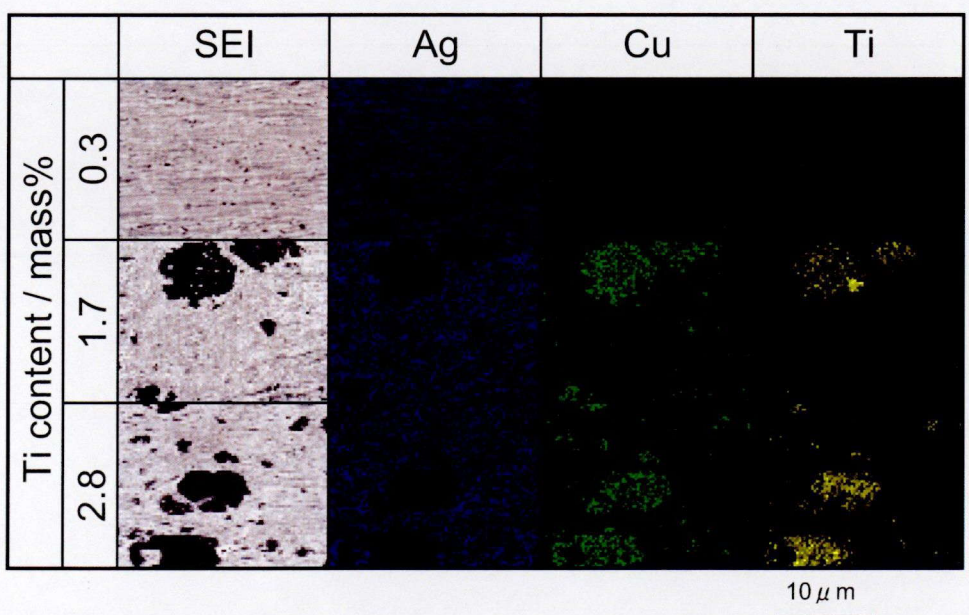


Fig. 2.5 SEM microstructure and EDX area analyses of Ag-Cu-Ti ternary braze metals with different Ti contents of 0.3, 1.7 and 2.8mass%.

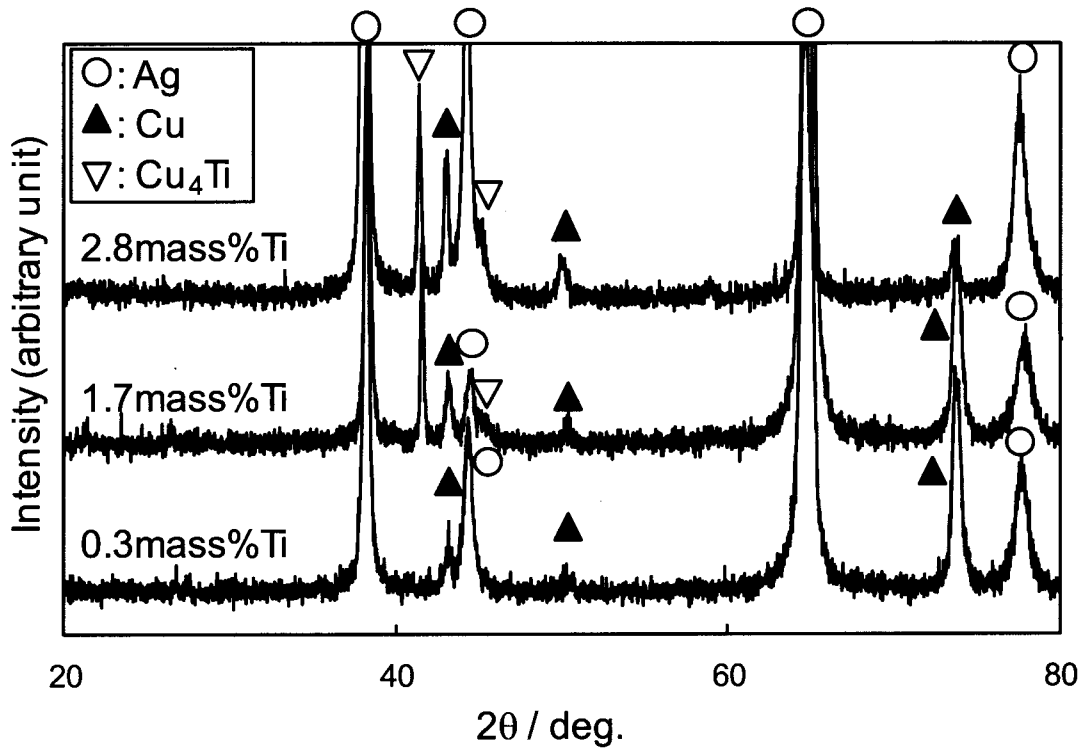


Fig. 2.6 X-ray diffraction patterns of Ag-Cu-Ti ternary braze metals with different Ti contents of 0.3, 1.7 and 2.8mass%.

Table 2.3 Conditions of X-ray diffraction for braze metals.

Radiation	Tube voltage / kV	Tube current / mA	Scan speed / deg. min^{-1}	Scan step / deg.	Scan range / deg.
CuKα	40	40	2.0	0.02	20-80

2.2.2 実験方法

(1) レーザブレージング法

Fig. 2.7 に実験に用いたレーザブレージング装置の外観写真を示す。レーザブレージング装置は、レーザ発振器、伝送ファイバ、ビームヘッド、チャンバー、X-Y ステージおよび真空ポンプで構成されている。レーザブレージングチャンバーの詳細な模式図を Fig. 2.8 に示す。ろう材を、超硬合金と黒鉛で挟んで試料を凸型形状にして、真空チャンバー内に設置した。試料の黒鉛上面を透明石英ガラス板で覆い、チャンバー内をロータリーポンプを用いて排気することで、試料界面に対して約 3.4 MPa の加圧を行い試料を固定した。なお、試料のギャップ制御は行っていない。排気後は、純度 99.999%の Ar ガスをチャンバー内に導

入してガス置換を行い、この排気および Ar ガスによる置換を 5 回繰り返した。Table 2.4 にレーザブレージング条件を示す。レーザブレージングは、Ar ガスの流量 5L/min の条件にて、パルス YAG レーザおよび半導体レーザからなるハイブリッドレーザを、透明石英ガラス板を通して超硬合金基板に対し 85°の角度で照射することにより行った。レーザ照射は、X-Y ステージを移動させることによって、36s 間でレーザビームが黒鉛試料の周囲を一周するように行った。また、レーザブレージング中の温度測定は、超硬合金に対し裏面から穴を開け、ろう材と超硬合金の界面から 0.2mm の位置に R 型熱電対を挿入して行った。

Fig. 2.9 に、黒鉛と超硬合金のレーザブレージング中の温度を測定した結果を示す。レーザを照射することで、超硬合金の温度は急激に上昇し、照射を行った 36s 間で最高到達温度である 1103K に到達した。この温度はろう材の融点(1053K)を上回っており、JISZ3261 の BAg-8[24]で規定される Ag-28mass%Cu ろう材のろう付温度(1053-1173K)の範囲内である。レーザ照射の終了後は、自然放冷にもかかわらず急激に冷却され、数分間で室温まで冷却された。

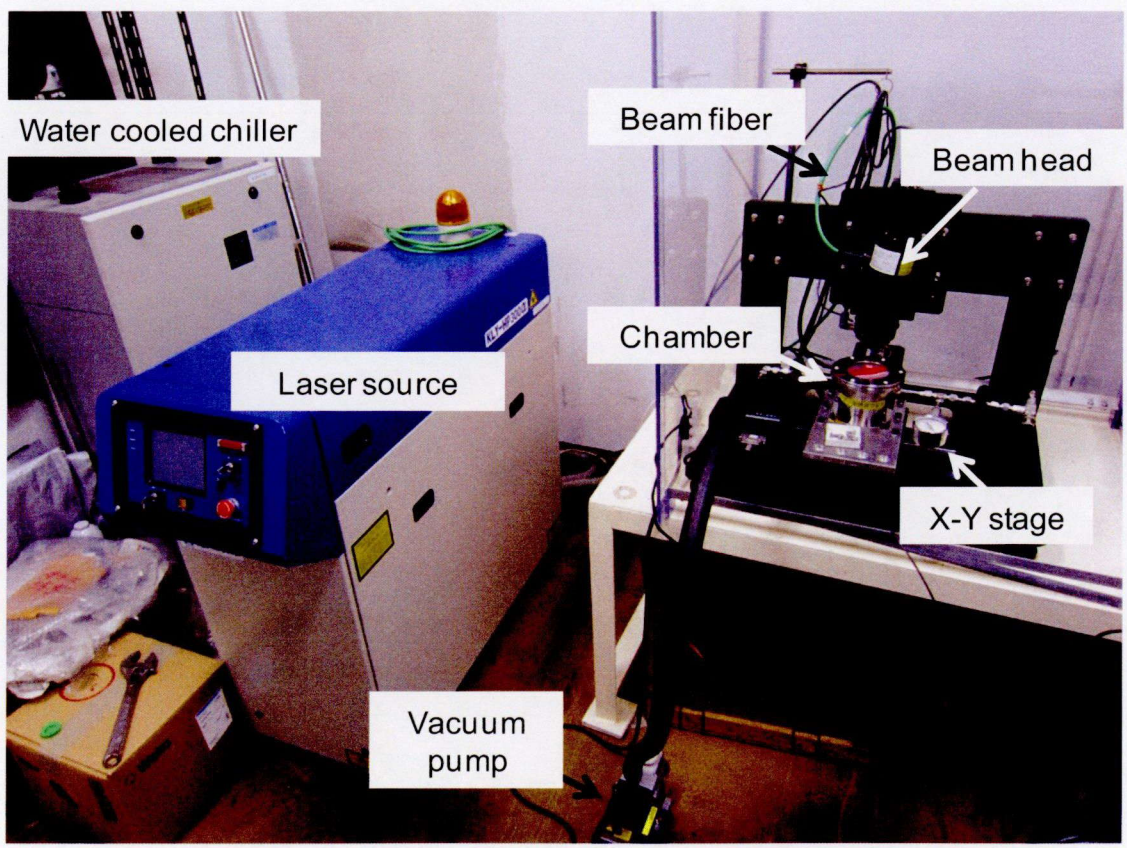


Fig. 2.7　Appearance of our laser brazing apparatus.

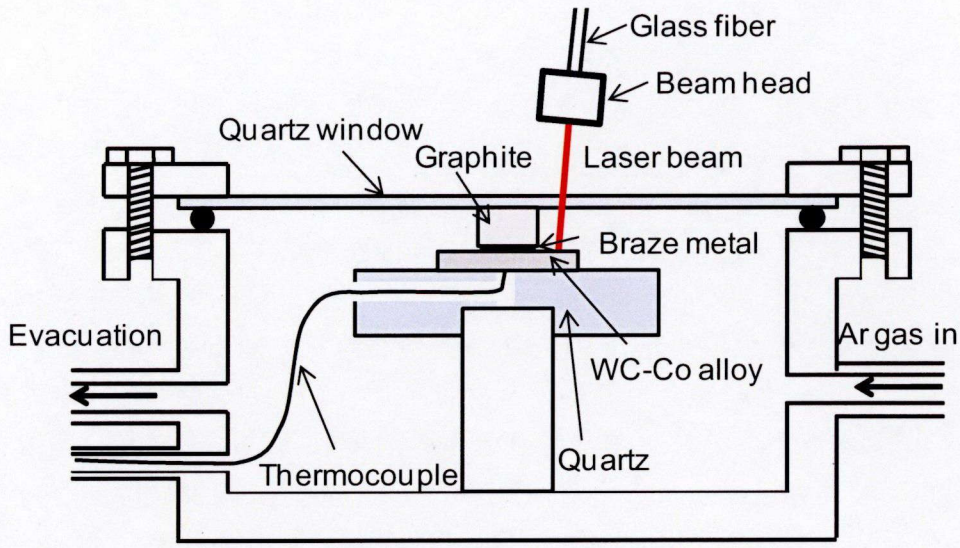


Fig. 2.8 Schematic illustration of laser brazing chamber and specimen arrangement.

Table 2.4 Laser brazing conditions.

Pulsed YAG average output / W	Pulsed YAG wave length / nm	CW LD output / W	CW LD wave length / nm	Pulse frequency / Hz	Scanning time / s	Atmosphere
134	1064	20	808	100	36	Ar flow (5L / min)

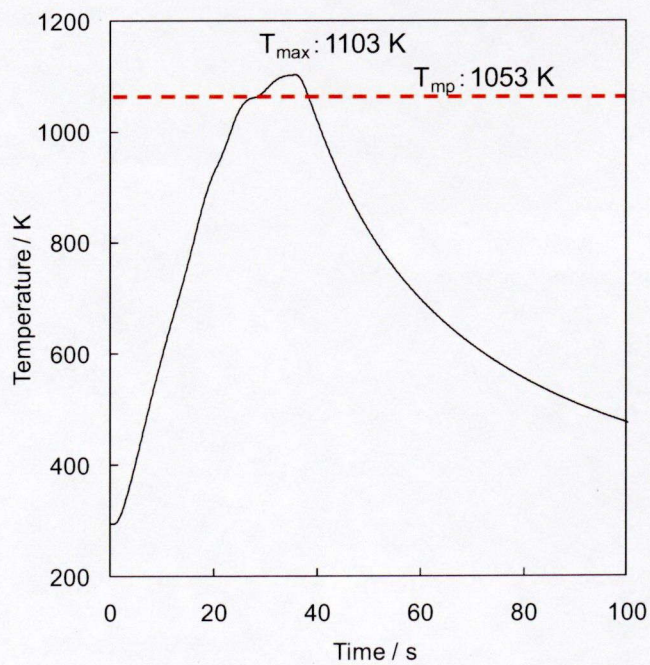


Fig. 2.9 Typical temperature history of WC-Co alloy plate during laser brazing.

(2) 接合部形成組織観察法および解析法

(i) SEM による断面組織観察法

接合された試料について、丸本ストルアス株式会社製のアキュトム-5 切断機にダイヤモンド切断ホイールを装着して、水冷により回転速度 3000rpm、切断速度 0.005mm/s の条件にて試料を切断した。その後、冷間硬化樹脂に埋め込み、エメリー紙#220 による粗研磨後、粒径 9、6、3 および 1μm のダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨を行い、株式会社真空デバイス製のイオンスパッタコータ MSP-1S (Ion sputter coater)を用いて、試料表面を Pt-Pd で約 15nm コーティングした。

断面組織観察には、株式会社 KEYENCE 製の走査型電子顕微鏡 VE-8800 を用い、元素分析にはアメテック株式会社製のエネルギー分散型 X 線分光装置 Genesis XM2 を用いた。

(ii) TEM による界面の微細構造観察および電子線回折法

界面の TEM 微細構造観察用の試料作製には、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の収束イオンビーム加工観察装置 FB2000S (Focused ion beam : 以下 FIB)を用いた。加工条件を以下に示す。加速電圧 30kV、引出電圧 8.2kV、引出電流 3.2μA の条件にて、まず観察箇所を含む幅 20μm、厚さ 5μm、高さ 15μm の試験片をサンプリングし、これを Cu メッシュに固定した。Cu メッシュに固定した状態で、観察領域が厚さ 100nm になるまで加工し、接合界面の透過型電子顕微鏡観察用試験片とした。観察には、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡 JEM-2100F (Transmission electron microscope : 以下 TEM) を用いた。観察は加速電圧 200kV にて試料ホルダーには 2 軸傾斜型を用いた。界面反応層の相の同定には、制限視野電子線回折 (Selected Area Electron Diffraction : 以下 SAD) 法を用い、電子線回折像の指数付けを行った。明視野像の撮影は TEM の走査モード (Scanning transmission electron microscope : 以下 STEM) にて行った。元素分析は、日本電子株式会社製のエネルギー分散型 X 線分光装置 JED2300 (EDS) を用いて行った。なお、元素分析については試料ホルダーが、Be を用いていることから、周期律表における原子番号 5 番 (B) 以降の元素について EDS 分析が可能となっている。EDS のビーム径は試験片上の約 1nm である。

(3) ろう付接合体の接合強度評価

(i) せん断試験

接合界面の接合強度を測定するため、接合された試料について、株式会社島津製作所製の精密万能試験機 AG10TB を用いて、クロスヘッドスピード 0.5mm/min の条件にてせん断試験を行った。せん断試験の模式図を Fig. 2.10 に示す。せん断強度は、接合体が破断した荷重を、破断後の破断面において観察された接合面積で除した値とした。ここで接合面積は株式会社 KEYENCE 製の

光学顕微鏡 VH-Z100R(Optical microscope：以下 OM)によって測定した。試験はそれぞれの Ti 添加量について 5 回行い、その平均値をせん断強度とした。

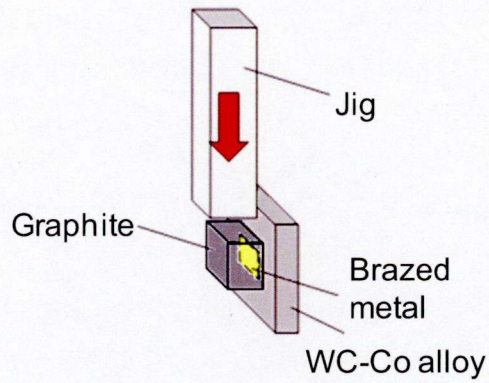


Fig. 2.10　Schematic diagram of experimental setup for shear strength test of brazed joints.

(ii) SEM による破断面の組織観察

せん断試験による破断部位の特定を行うため、せん断試験後の黒鉛側および超硬合金側の両方の破断面において、組織観察を株式会社 KEYENCE 製の走査型電子顕微鏡 VE-8800 およびアメテック株式会社製のエネルギー分散型 X 線分光装置 Genesis XM2 を用いて行った。

(iii) 微小部 X 線回折試験による破断面の相同定

せん断試験による破断部位の相同定を行うため、せん断試験後の黒鉛側および超硬合金側の両方の破断面において、ブルカー・エイエックスエス株式会社製の微小部 X 線回折測定装置 Bruker AXS D8 (X-ray diffractometer: 以下 XRD) によって破断面に存在する物質の同定を行った。Table 2.5 に XRD の測定条件を示す。ϕ0.3mm のコリメータを用いて、2θ を 20 から 110°まで 3 つのステップに分けて回折 X 線を測定した。

Table 2.5　Conditions of X-ray diffraction analysis on fractured surface.

Radiation	Tube voltage / kV	Tube current / mA	Scan range / deg.	Collimator / mm	Scan time / s		
					20-50deg.	49.5-80deg.	79.5-110deg.
CoKα	35	80	20-110	ϕ0.3	600	900	1200

2.3 実験結果

2.3.1 接合継手形成に及ぼすろう材中の Ti 添加の影響

Fig. 2.11 に、Ti 添加量 1.7mass%のろう材を用いた場合の黒鉛と超硬合金のレーザブレージング後の外観写真を示す。超硬合金上にはブロック状黒鉛を囲むようにレーザ照射による線状の局部溶融跡が認められた。Ti を添加した活性ろう材を用いると、いずれの Ti 添加量においても、黒鉛と基材超硬合金は接合され、継手が形成された。また、黒鉛に割れなどの外観上の欠陥は認められなかった。

一方、Ti 無添加の Ag-Cu 二元系共晶ろう材では、溶融したろう材と超硬合金は接合されていたものの、黒鉛と凝固後のろう材 (以下: ろう付金属)は接合されておらず、黒鉛／超硬合金接合継手は形成されなかった。

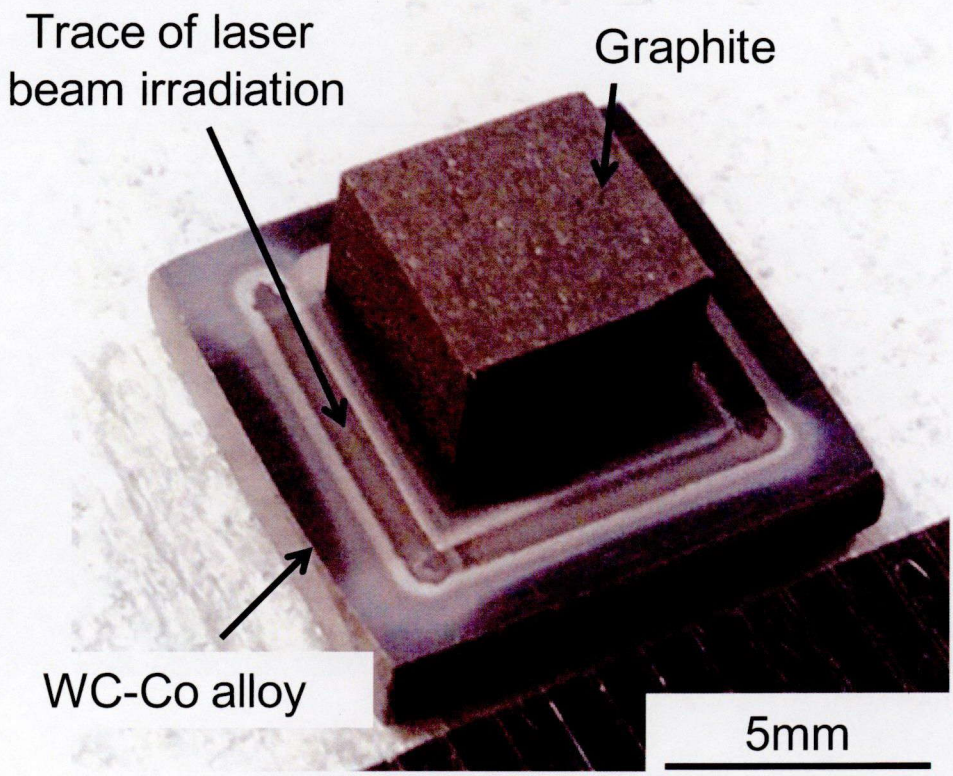


Fig. 2.11 Appearance of laser brazed joints of graphite and WC-Co alloy using 1.7mass%Ti braze metal.

2.3.2 黒鉛側ろう付部の形成組織

(1) 断面マクロ組織

Fig. 2.12 に黒鉛と基材超硬合金の接合断面組織の SEM 観察および EDS による元素マッピング結果を示す。これらは Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%の結果である。いずれの Ti 添加量でも、黒鉛とろう付金属、および超硬合金とろう付

金属の界面には活性金属として添加した Ti の濃化層が認められた。一方、Ti はろう付金属内部にほとんど存在してなかった。Fig. 2.13 に Ti 添加量とろう付金属部の厚さの関係を示す。ろう付前のろう材の厚さは、いずれの Ti 添加量においても 100 ±5μm であった。ろう付金属部は、Ti 添加量の増加とともに薄くなる傾向が得られた。これは Ti 量添加量の増加により溶融ろう材の濡れ広がりが拡大したことを示している。瀬知ら [1]によれば、Ag-Cu 共晶ろう材の濡れ性は Ti 添加量の増加とともに改善されることが報告されている。

Fig. 2.14 に Ti 添加量 0.4 および 2.8mass%のろう付金属部の端部断面組織を示す。Ti 添加量 0.4mass%では、ろう付金属と黒鉛および超硬合金の接触角がそれぞれ鈍角であるのに対して、2.8mass%では、いずれも鋭角であり、Ti 添加量の増加により、ろう材の濡れ性が改善されていることが分かる。

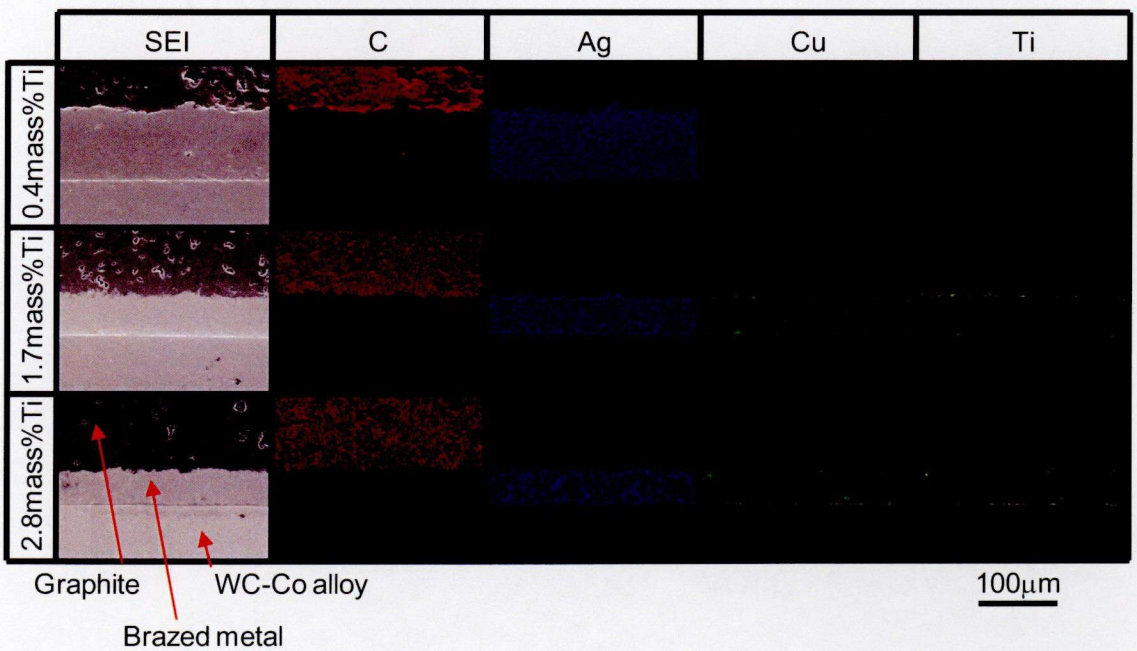


Fig. 2.12　Secondary electron image (SEI) and element distributions of C, Ag, Cu and Ti at cross-sections of brazed joints of graphite and WC-Co alloy using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

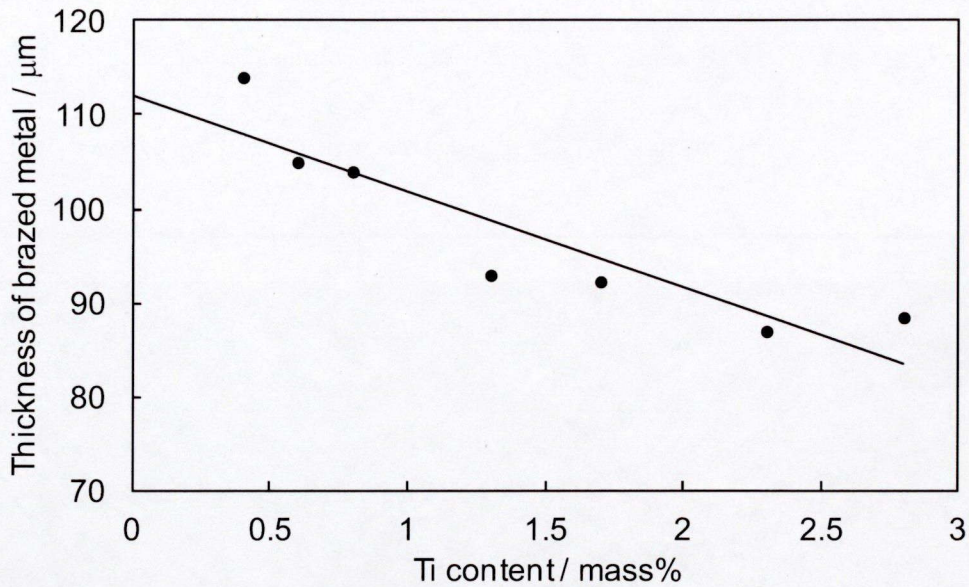


Fig. 2.13　Relation between Ti contents in braze metal and thickness of brazed metal.

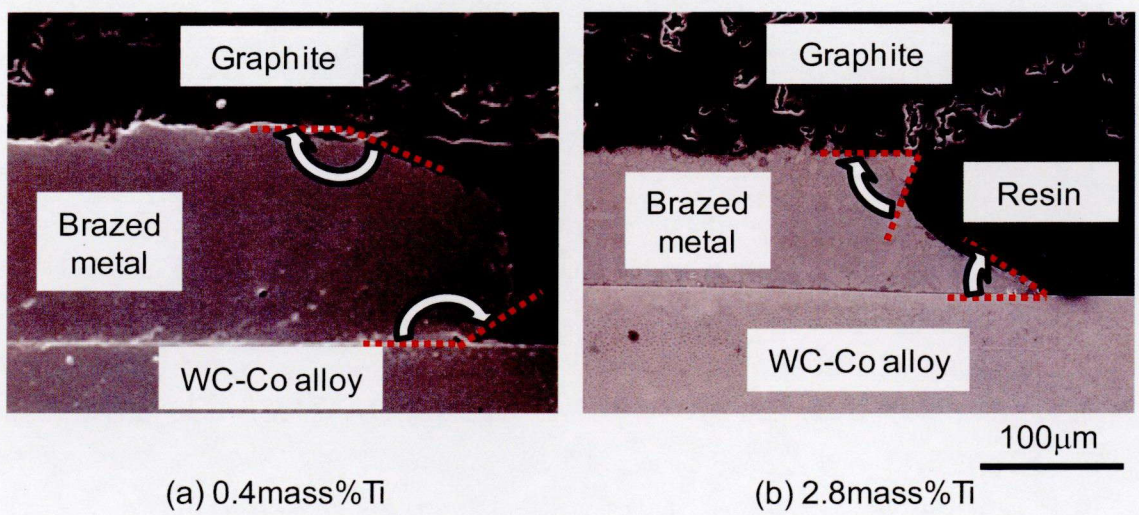


Fig. 2.14　Cross-sectional microstructure at edge of brazed metal of brazed joint of graphite and WC-Co alloy using braze metals containing 0.4 and 2.8mass%Ti showing different contact angles of brazed metal.

次に、Fig. 2.15 に黒鉛とろう材接合部界面近傍の断面組織の SEM 観察および EDS による元素マッピング結果を示す。これらは Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%の結果である。いずれの Ti 添加量でも、ろう付金属と黒鉛のろう付界面には反応層が認められ、その厚さは、ろう材中の Ti 添加量の増加にともなって厚くなった。元素マッピングに注目すると、反応層には Ti が濃化している様子が認められ、Ti 添加量 1.7mass%以上では、Ti 濃化部には Cu が共存してい

た。そしてこのTiおよびCuの濃化部のろう付金属側には、Cuをほとんど含まないAgの粗粒域が認められた。また、Ti添加量1.7mass%以上ではTi濃化層が連続的に形成されているのに対して、0.4mass%のろう材ではTi濃化層が不連続であり、黒鉛とろう材との接合界面においてTi濃化が認められない未接合部が存在した。

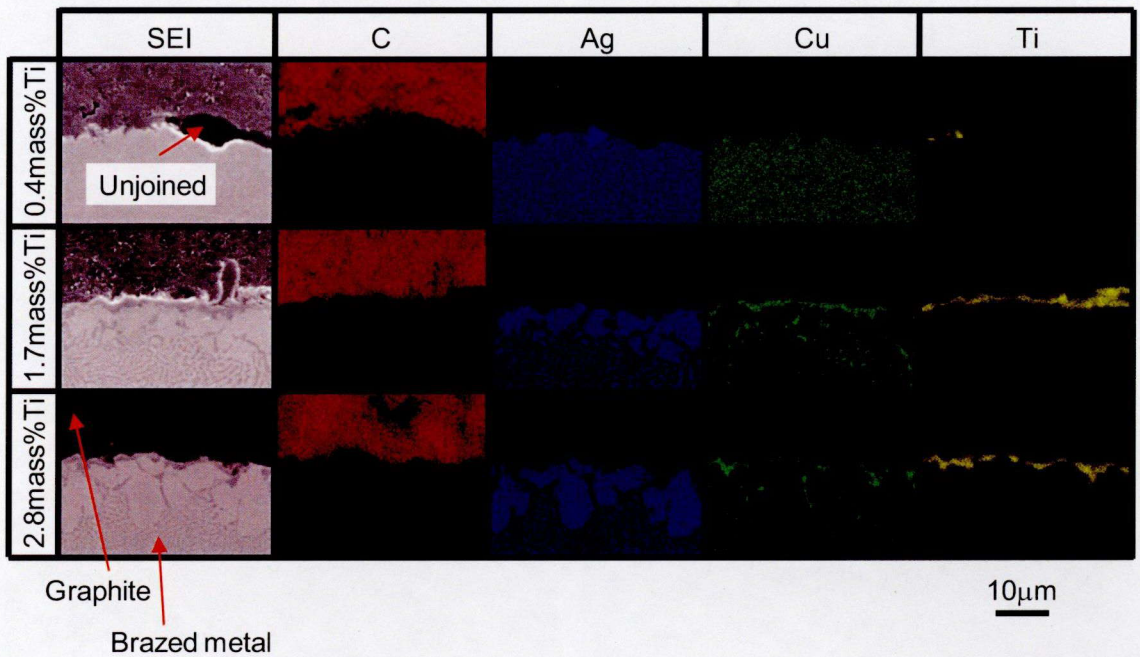


Fig. 2.15　Secondary electron image (SEI) and element distributions of C, Ag, Cu and Ti at brazed joints of graphite and brazed metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

(2)　接合界面形成組織の微細構造解析

Fig. 2.16に黒鉛と超硬合金をTi添加量1.7mass%のろう材を用いて接合した場合の、STEM-EDSによる黒鉛とろう付金属の界面組織および元素マッピングの結果を示す。黒鉛とろう付金属の界面には界面反応層が認められ、これはSEM-EDSで認められたTiおよびCuの濃化層と一致し、界面反応層は黒鉛側からTi濃度が高い領域(Ⅰ層)と、それに続く層厚さは厚いがTi濃度は薄い領域(Ⅱ層)に分類された。Cu濃度に注目すると、Ⅰ層ではCu濃度は低く、Ⅱ層では高くなっていた。また、Cu濃度が低いⅠ層では、Tiに加えてCが共存していた。

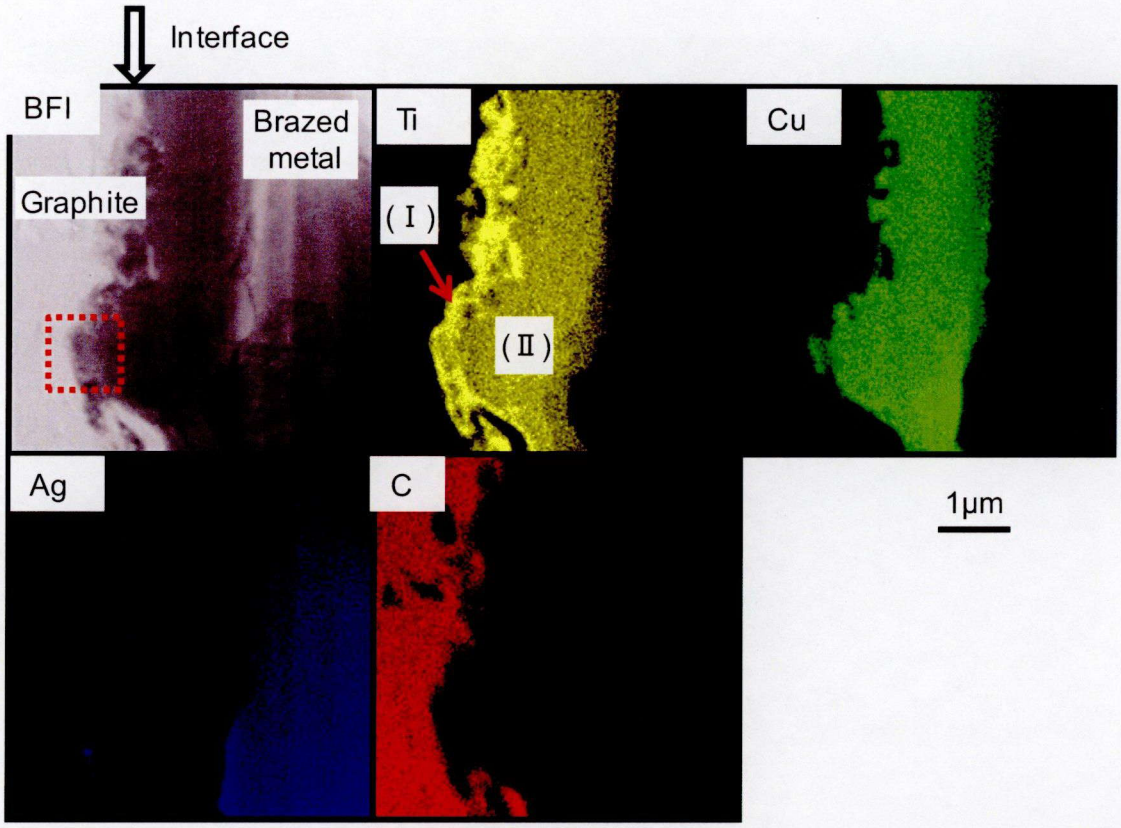


Fig. 2.16　TEM bright field image (BFI) and element distributions of C, Ag, Cu and Ti at joint interface between graphite and brazed metals containing 1.7 mass%Ti.

Fig. 2.17 に Fig. 2.16 の破線部の TEM 明視野像、および明視野像中に示した場所での制限視野電子線回折パターンを示す。制限視野電子線回折パターンの解析を行った結果、黒鉛側から界面反応層として、Ⅰ層では TiC、Ⅱ層では Cu_4Ti が形成されており、黒鉛成分である C とろう材中の Ti との反応生成相、およびろう材成分である Cu と Ti との反応生成相との複層構造を形成していることが明らかとなった。また、これらの界面反応層中には、Fig. 2.16 に認められるように一部で Ag が認められた。

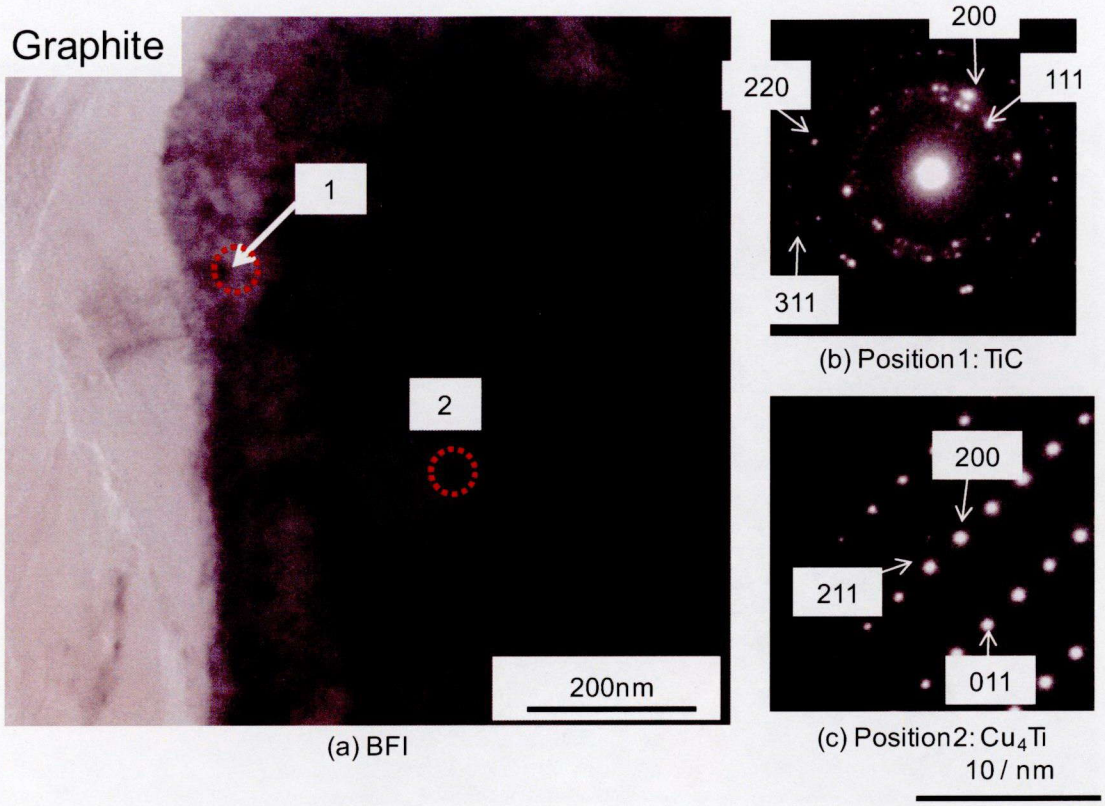
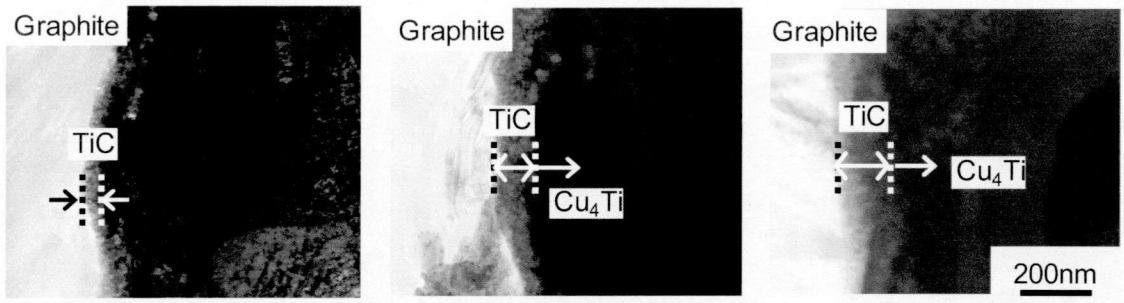


Fig. 2.17 (a)TEM bright field image (BFI) measured in the area shown by the broken line in Fig. 2.16 and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2 in BFI.

(3) 界面反応層の形態および厚さに及ぼす Ti 添加量の影響

次に、界面反応層の形成相に及ぼす Ti 添加量の影響について検討した。Fig. 2.18 に黒鉛のろう付界面について、Ti 添加量 0.4 および 2.8mass%の界面反応層の明視野像を前述の Ti 添加量 1.7mass%の結果と合わせて示す。いずれの Ti 添加量でも界面反応層が認められ、Ti 添加量にかかわらず、それぞれ同種の Ti 系化合物であった。しかし、その形態には Ti 添加量による差異が認められた。すなわち、Ti 添加量 1.7mass%以上では、これらの界面反応層が連続的に形成されているが、すでに Fig.2.15 でも述べたように Ti 添加量 0.4mass%では、反応層が形成されていない部分も存在した。

次に、ろう材中の Ti 添加量と界面反応層である TiC の厚さの関係を Fig. 2.19 に示す。Ti 添加量の増加にともなって、界面反応層として形成された TiC は厚くなる傾向を示した。



(a) 0.4 mass%Ti (b) 1.7 mass%Ti (c) 2.8 mass%Ti

Fig. 2.18 TEM bright field image (BFI) and detected phases at brazed joint interface between graphite and brazed metal containing 0.4, 1.7 and 2.8mass%.

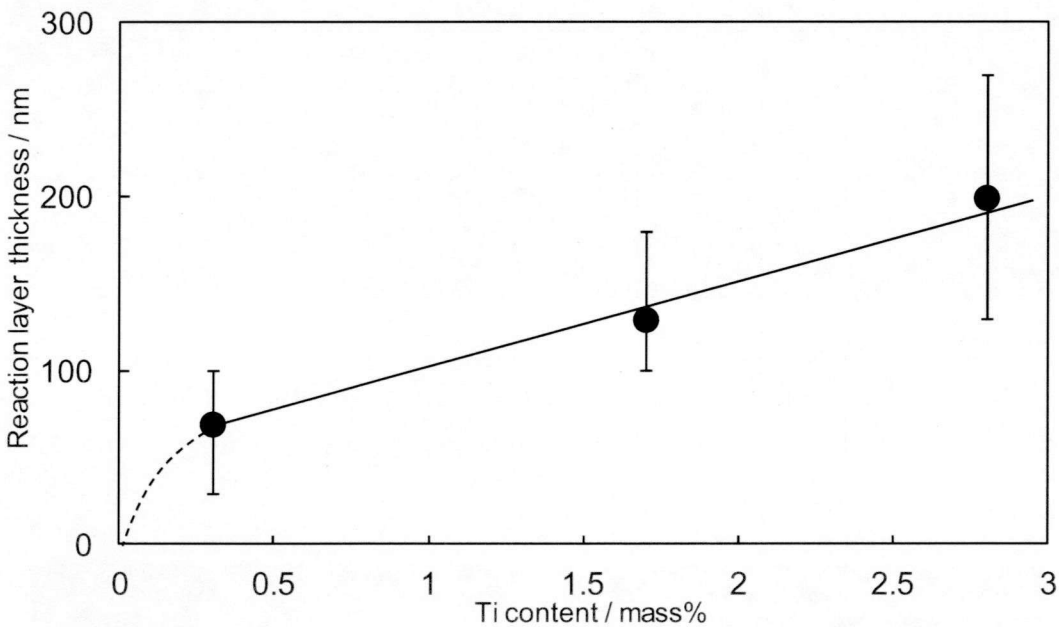


Fig. 2.19 Relation between Ti content and reaction layer (TiC) thickness.

2.3.3 超硬合金側ろう付部の形成組織

Fig. 2.20 に Ti 添加量 1.7mass%の、超硬合金とろう付金属界面の STEM-EDS による組織観察および元素分析結果を示す。超硬合金とろう付金属の界面では、黒鉛とろう付金属の界面と同様に Ti および Cu の濃化層が認められた。それぞれの領域について、制限視野電子線回折を行った結果を Fig. 2.21 に示す。超硬合金を構成する WC とろう付金属の界面には、TiC および Cu_4Ti からなる複層反応層が形成されており、黒鉛／ろう付金属と同様であった。

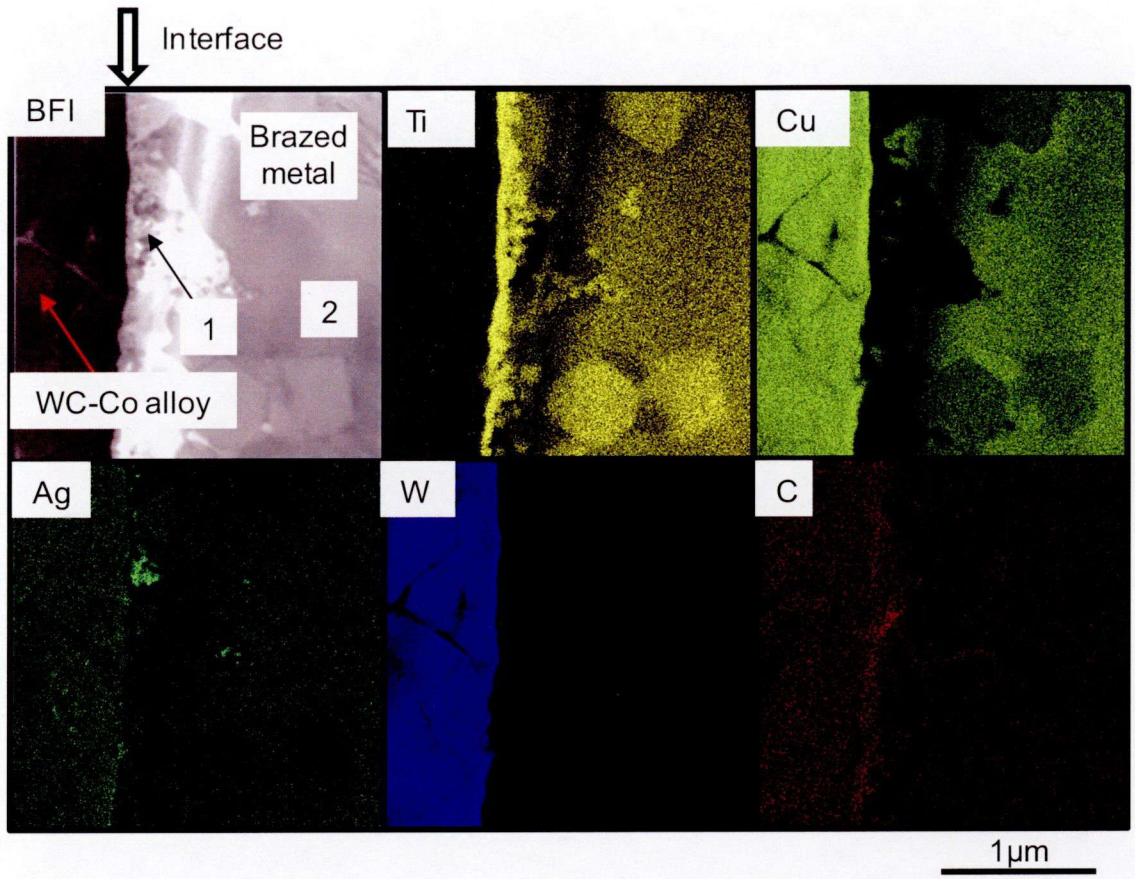
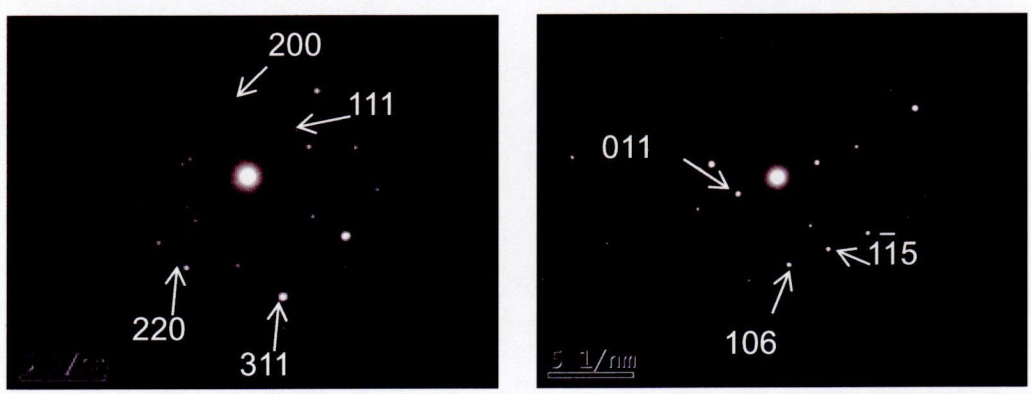


Fig. 2.20 TEM bright field image (BFI) and element distributions of W, C, Ag, Cu and Ti at joint interface between WC-Co alloy and brazed metals containing 1.7 mass%Ti.



(a) Position1: TiC (b) Position2: Cu_4Ti

Fig. 2.21 Selected area diffraction patterns at (a) position 1 and (b) position 2 in TEM bright field image in Fig. 2.20.

2.3.4 接合体のせん断強度

Fig. 2.22 に、黒鉛と超硬合金を Ti 添加量の異なるろう材を用いて接合した接合体のせん断強度を示す。ろう材中に Ti を添加することで接合が可能となったものの、Ti 添加量 0.3mass%では、接合強度が低く、せん断試験を行うのが困難であったため、せん断強度をみかけ上 0 とした。Ti 添加量 0.4 から 1.7mass%までの範囲においては、Ti 添加量の増加にともなってせん断強度は増加し、1.7mass%以上では、約 14MPa に飽和する傾向を示した。

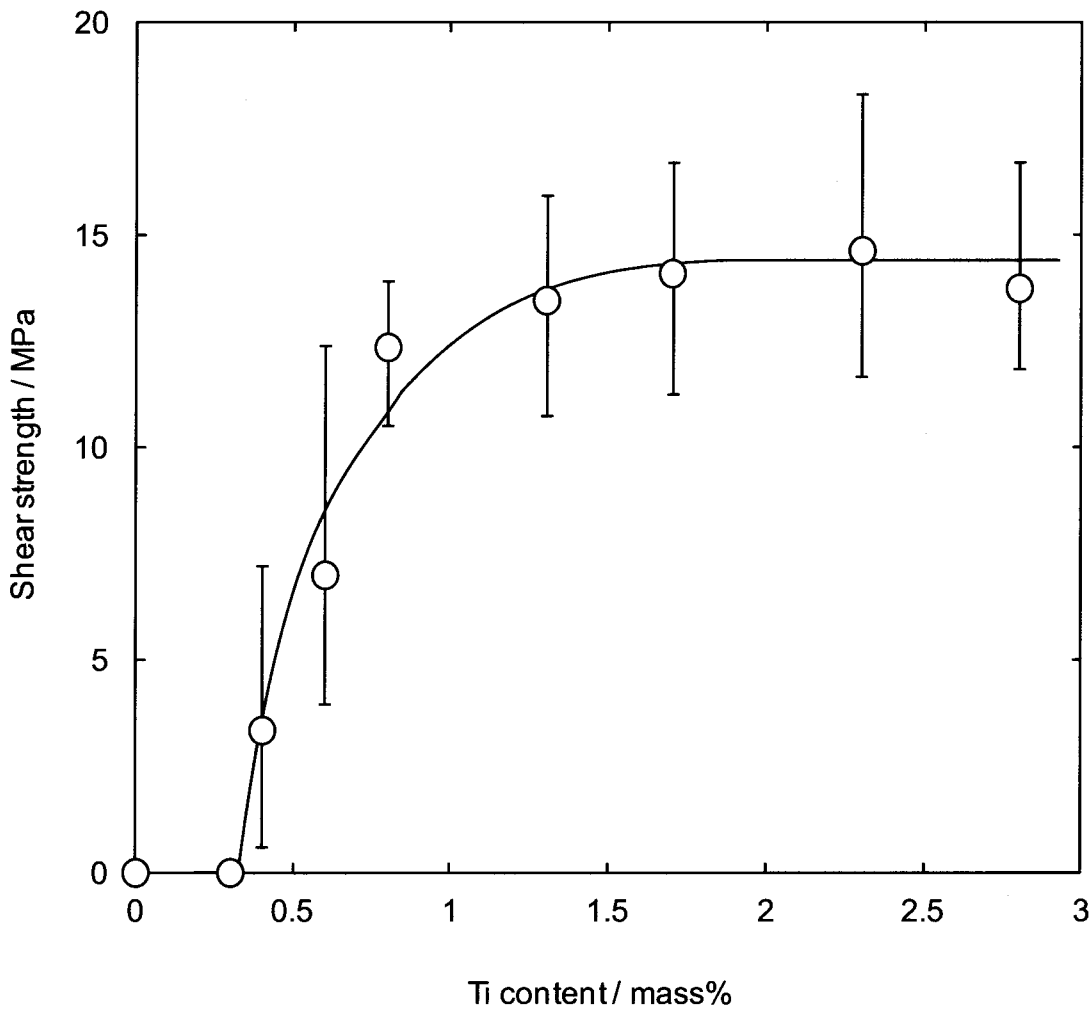


Fig. 2.22 Effect of Ti content on shear strength of brazed joint.

2.3.5 接合体の破断面の形態

Fig. 2.23 に黒鉛と超硬合金を Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%で接合した接合体のせん断試験後の、黒鉛側および超硬合金側の破断面の SEM-EDS 観察結果を示す。それぞれ黒鉛側と超硬合金側は紙面谷折のマッチング破断面である。いずれの Ti 添加量でも、ろう付金属は超硬合金上に存在し、黒鉛側には存在し

ていなかった。Ti 添加量 0.4mass%では超硬合金側破断面のろう付金属上には、ろう材成分である Ag、Cu および Ti が検出された領域と黒鉛の成分である C が検出された領域が認められた。これらはそれぞれ界面破断部と黒鉛母材破断部である。また、界面破断部に相当する領域では、黒鉛側および超硬合金側破断面の両方から Ti が検出された。Ti 添加量 1.7 および 2.8mass%では、超硬合金側破断面において、ろう材成分である Ag、Cu および Ti は検出されず、全面に C が存在していた。これは破断部が黒鉛母材であることを示唆している。

Fig. 2.24 に超硬合金上に存在している黒鉛の付着面積率とせん断強度の関係を示す。せん断強度は、ろう付金属上への黒鉛の付着面積率、すなわち黒鉛母材破断率に応じて増加した。データの変動幅が大きいのは、黒鉛母材強度のばらつきと考えられる。

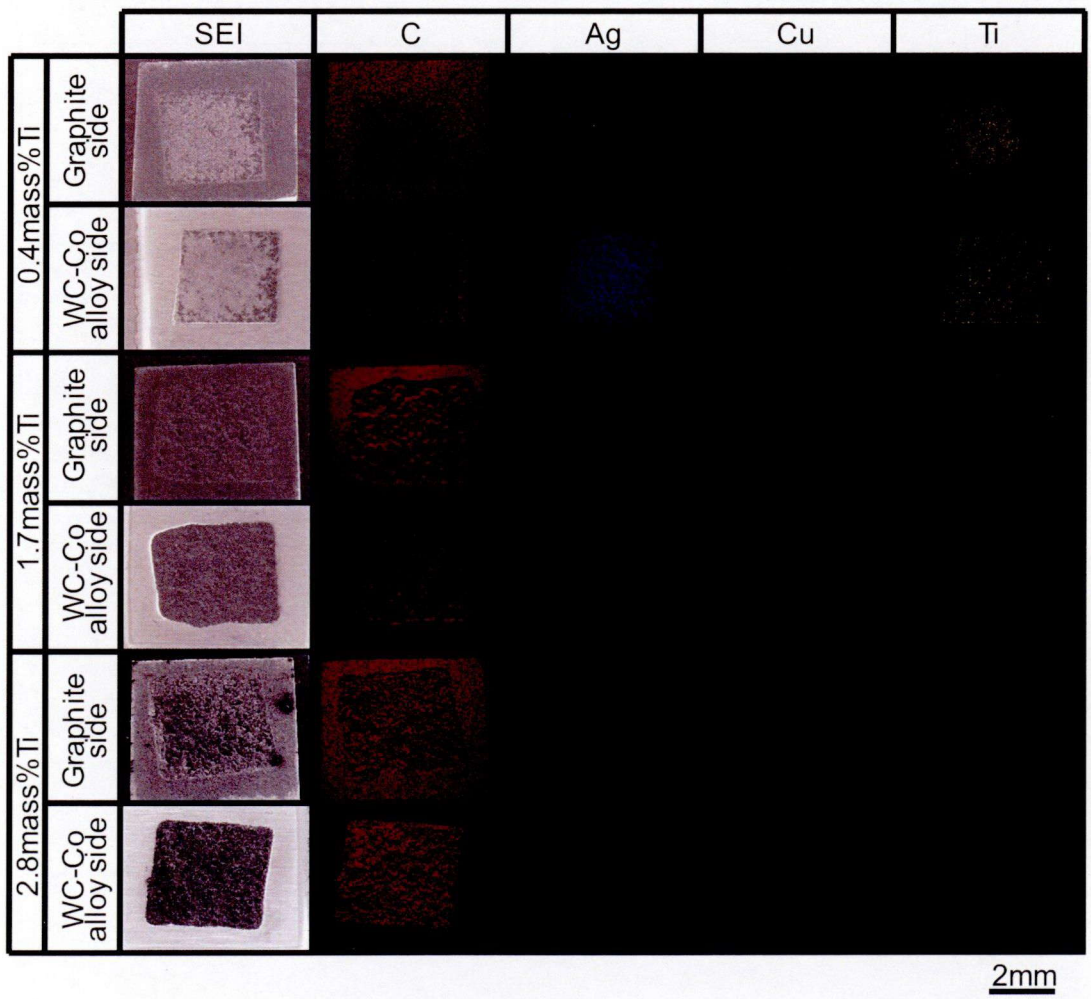


Fig. 2.23 Secondary electron image (SEI) and element distributions of C, Ag, Cu and Ti on fractured surface of brazed joints on graphite and WC-Co alloy sides using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

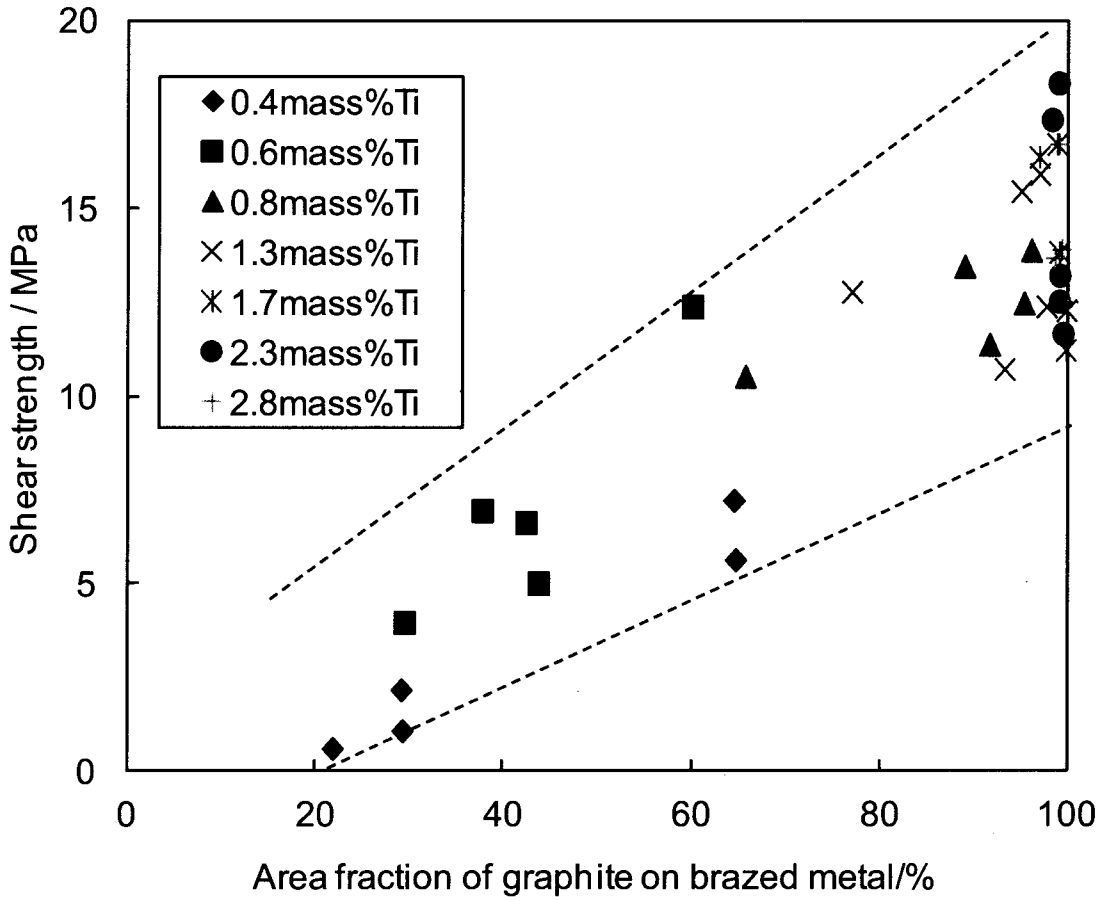


Fig. 2.24 Relation between area fraction of the fractured surface of graphite on brazed metal and shear strength.

2.3.6 接合体の破断面の相同定

次に、破断部を特定するために、Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%での、黒鉛側および超硬合金側破断面の X 線回折試験を行った。Table 2.6 に、それぞれ同定された相およびそれらの検出強度を示す。黒鉛側破断面からは、いずれも Graphite が強く検出された。Ti 添加量 0.4mass%のみ、微弱なピークとして TiC が同定されたが、1.7 および 2.8mass%では Graphite のみであった。超硬合金側破断面からは、Ti 添加量によらず Graphite、Cu_4Ti、Ag および Cu が同定された。

Table 2.6 Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of graphite and WC-Co alloy sides of brazed joint using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

Phase	Ti content / mass%					
	0.4		1.7		2.8	
	Graphite side	WC-Co alloy side	Graphite side	WC-Co alloy side	Graphite side	WC-Co alloy side
Graphite	VS	M	VS	VS	VS	VS
TiC	VW	-	-	-	-	-
Cu_4Ti	-	W	-	W	-	W
Ag	-	VS	-	M	-	M
Cu	-	M	-	W	-	W

VS: Very strong, M: Middle, W: Weak, VW: Very weak, - : Not detected

2.4 考察

2.4.1 ろう材中への Ti 添加による濡れ性の変化とマクロ組織の相関関係

黒鉛と超硬合金の接合条件範囲について、Ti 無添加のろう材では超硬合金とろう材は接合されたが、黒鉛とろう材は接合されなかった。これに対して、ろう材中に Ti を 0.3mass%以上添加することで、レーザブレージングによる局部的な短時間の加熱および冷却においても、黒鉛とろう材は接合が可能となった。これはろう材中に活性金属である Ti を添加することで、ろう材と黒鉛の濡れ性が改善され、Ti が黒鉛と反応して、界面反応層が形成されることで、良好な接合が得られたものと考えられる。

Fig. 2.12 に示したろう付部の断面組織観察の結果より、活性金属として添加した Ti の濃化層が認められた。Ti が界面へ拡散することで、黒鉛へ吸着および反応することによる界面エネルギーの低下が生じて、溶融ろう材と黒鉛の濡れ性は改善されたと考えられる [25]。

ここで瀬知ら [1]による本研究で用いたろう材と同じ組成の Ag-Cu-Ti 系活性ろう材と h-BN の静的法による接触角の測定によれば、Ti 添加量が増加するほどろう材と h-BN の接触角は鋭角となり濡れ性は改善される。また、M. Singh[26]らは黒鉛と Sn-Ti 系、Cu-Ti 系および Ag-Ti 系のろう材の濡れ性について、いずれにおいても Ti 添加量の増加にともなって黒鉛とろう材の濡れ性は改善されるとまとめている。

本研究では、詳細な濡れ性の測定は行っていないものの、Fig. 2.12 および

Fig. 2.13 の断面組織観察から、ろう材中の Ti 添加量が増加するほどろう付金属部の厚さは薄くなったことを確認した。短時間の加熱および冷却を行うレーザブレージングにおいても、ろう材中の Ti 添加量が多くなることで濡れ性が改善されて濡れ面積が広がり、ろう付金属は薄くなったと考えられる。また、濡れ性の指標の一つとされている接触角についても、Fig. 2.14 のろう付金属の端部断面組織観察の結果、Ti 添加量が多い場合はろう付金属と黒鉛および超硬合金の接触角が鋭角となり、濡れ性の改善が認められる。

また、濡れについて、田中ら[14, 27-29]は、Si_3N_4 や SiC などのいくつかのセラミックスと Ag-Cu-Ti 系活性金属ろう材の濡れについて、動的素過程を解析する目的で、透過型電子顕微鏡によるセラミックス上のろう材の濡れの先端構造について検討し、セラミックスとろう材の濡れの先端では、濡れに先行して TiC、TiN および Ti_5Si_3 などがセラミックス上に核生成する様子を撮影している。すなわち、TiN および Ti_5Si_3 がセラミックス上に形成され、ろう材はこれらの層の上を濡れ広がっていく。本章における黒鉛とろう材の場合では、Fig. 2.25 に示すように TiC が先行して形成されて、その上をろう材が濡れ広がると考えられる。

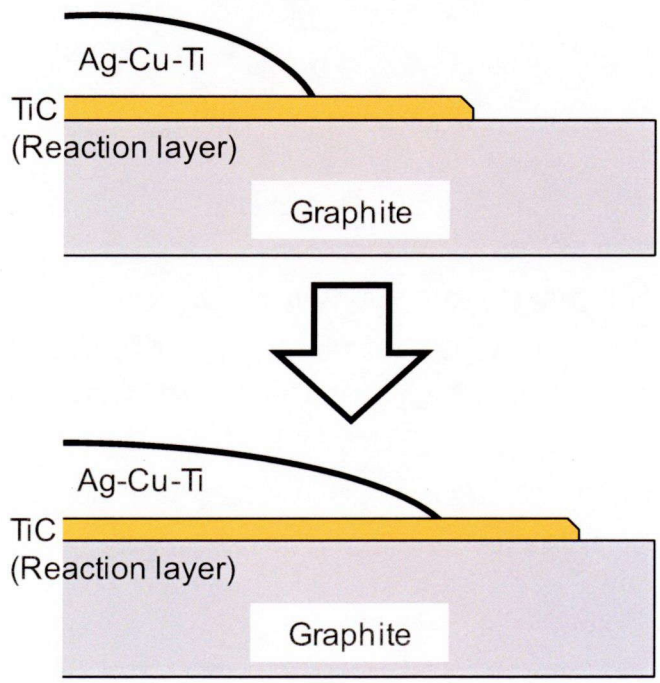


Fig. 2.25 Schematic illustration of wetting of molten Ag-Cu-Ti alloy on graphite[14, 27-29].

2.4.2 レーザ加熱によるろう材中の Ti の拡散

次に、Fig. 2.12 において、ろう材中に活性金属として添加した Ti は、ろう材と黒鉛および超硬合金の界面にのみ存在し、ろう付金属内部にはほとんど存在

しなかったことについて、レーザによる短時間の加熱における、ろう材中の Ti の界面への拡散を考える。

液体中の元素の拡散は、Stokes-Einstein の関係[30, 31]として、

$$D_m = \frac{k_B \times T_m}{4\pi \times \mu \times r} \qquad (1)$$

と表される。

ここでD_mは注目している拡散原子の液体中の拡散係数、k_Bはボルツマン定数、T_mは液体の融点、μは液体の粘性係数、rは拡散原子の原子半径である。

ろう材の粘性係数として Ag の値を採用し、Ti の溶融ろう材中の拡散について考えると、k_B=1.380658×10^{-23}JK^{-1}、T_m=1053 K、μ=3.88×10^{-3} Pas、r=1.47×10^{-10}m であるから[32]、D_m=2.03×10^{-9}m^{2}s^{-1} となる。

フィックの第二法則[33]より平均拡散距離 x は.、

$$x^2 = 4D_m t \qquad (2)$$

となる。Fig. 2.9 で示した実測温度が融点を超えた時間を拡散時間 t として、t=10s とすると x=284μm となる。ろう付金属部の厚さは約 80μm から 100μm であることから、レーザブレージングによる短時間加熱であっても溶融ろう材内部から、ろう材と黒鉛界面およびろう材と超硬合金界面まで Ti が拡散可能であることが示唆される。また、ここでは拡散による Ti の移動を考えたが、溶融ろう材中での Ti の移動については、拡散に加えて加熱によるマクロ的な対流やろう材の濡れ広がりによる移動も考えられ、これらを考慮に入れた場合 Ti の移動距離はさらに大きくなると考えられる。

2.4.3 Cu_4Ti 層および脱 Cu 層の形成メカニズム

次に、Fig. 2.15 に示した黒鉛とろう付金属の界面組織観察の結果から、Ti 添加量 1.7mass%以上では、Ti 濃化層中に Cu と Ti の共存領域が認められた。これは Ti 添加量が多くなったことで黒鉛との反応層の形成にあずからなかった過剰な Ti が、ろう材中の主要合金元素であり、かつ Ti と高い親和力を持つ Cu と反応することで、Cu_4Ti 反応層を形成したと考えられる[34]。さらに、Cu-Ti 共存領域のろう付金属側には、Cu 量が減少した Ag 粗粒域が認められた。これは上記の反応により Cu が界面近傍の Ag-Cu 共晶組織部から、界面側に拡散することで形成された、いわゆる脱 Cu 層と考えられる。

次に、脱 Cu 層の形成メカニズムについて、まず凝固後の Ag 中の Cu の拡散を考える。Ag 中の Cu の振動数項 D_0 は 1.23×10^{-4}m^{2}s^{-1}、活性化エネルギーQは 193kJmol^{-1} とされており[32]、

拡散係数 D は、

$$D = D_0 exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad (3)$$

より算出した[32]。ここで R は気体定数($8.314 JK^{-1}mol^{-1}$)、T は温度である。また、レーザブレージングによる加熱は、ろう付温度が時間によって変化することから、Fig. 2.9 の温度と時間の関係より 0.1s ごとの温度の変化を考慮して、温度が融点以下になって凝固したと考えられる時間からの平均拡散距離を

$$x^2 = \sum 4\Delta t D_0 exp\left(\frac{-Q}{RT(t)}\right) \qquad (4)$$

として計算した。Fig. 2.26 に平均拡散距離の計算の概略図を示す。その結果は、凝固後の Ag 中の Cu の平均拡散距離は x=0.49μm となる。

これに対して Fig. 2.15 における Ti 添加量 1.7 および 2.8mass%のろう付金属部に形成されている脱 Cu 層の厚さは約 10 から 20μm であった。これよりろう付金属の凝固後に脱 Cu 層が形成されたとは考えられない。したがって、脱 Cu 層は、ろう材が溶融状態で Cu_4Ti が形成され溶融ろう材と黒鉛の界面近傍において Cu の濃度低下が生じ、ろう材が凝固することで形成されたと考えられる。

また、Fig. 2.16 からは界面反応層中に Ag の存在が認められたが、これは Ti が界面に拡散して反応層を形成する中で界面に取り残された Ag であると考えられる。

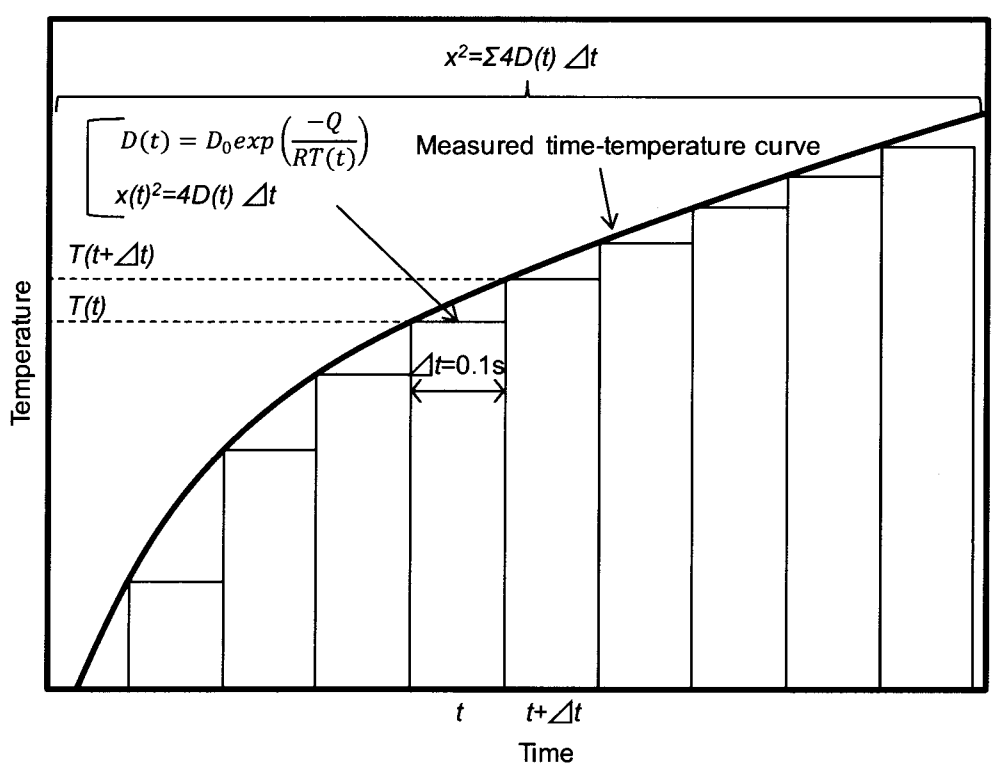


Fig. 2.26　Schematic image of calculation method of average diffusion distance.

2.4.4 ろう材中の活性金属であるTiと黒鉛および超硬合金のWCとの界面反応

ろう付金属と黒鉛および超硬合金の界面には、ろう材中のTiと黒鉛および超硬合金が反応することで生じた反応相として、TiCが形成されていた。このような黒鉛および超硬合金中のWCとろう材中に活性金属として添加したTiとの反応は、熱力学的に以下のように説明される。すなわち、それぞれの反応生成物の生成自由エネルギー変化は、反応温度をレーザブレージング中の最高到達温度(1103K)とすると、

黒鉛に対して[35]、

$$C + Ti \rightarrow TiC \quad \Delta G \cong -170kJ \qquad (5)$$

WCに対して[36]、

$$WC + Ti \rightarrow TiC + W \quad \Delta G \cong -130kJ \qquad (6)$$

であり、生成自由エネルギーΔGが負の値であることから、黒鉛およびWCは活性金属であるTiと反応して界面反応生成物がそれぞれ形成されたと考えられる。

また、TiCに加えて、それぞれの界面において認められたCu_4Tiについては、823KにおけるCu_4Tiの標準生成自由エネルギーが-6676J/molと報告されており[34]、レーザブレージング温度においても反応が生じたと考えられる。

2.4.5 界面反応層の成長機構

黒鉛とろう材中のTiが反応することで形成された界面反応層であるTiCの成長について以下に考察を行う。TiCの成長機構としては、(a) 溶融ろう材へのCの拡散、(b) TiCへのCの拡散、および(c) 黒鉛へのTiの拡散が考えられる[37]。

(a) J. D. E. Whiteら[31]は、チタンおよびカーボンの粉末を用いたCCコンポジット同士の反応性抵抗溶接における接合機構を解明する目的で、拡散現象についてStokes-Einsteinの関係を用いて計算を行っている。

本研究での黒鉛と超硬合金のレーザブレージングにおけるろう材中のTiの挙動について、溶融ろう材中へCが拡散して反応層が成長すると仮定し、Stokes-Einsteinの関係[30,31]を用いて計算を行った結果を以下に示す。溶融ろう材の界面近傍はTiが濃化していると考えられるため、粘性係数μにTiの粘性係数5.2×10^{-3}Pas、Cの原子半径rとして0.71×10^{-10}mを採用し[32]、これらを(1)式および(2)式に代入して、拡散係数 D_m=$3.13\times10^{-9}m^2s^{-1}$ および平均拡散距離x=354μmが得られる。

一方、TEM観察で認められたTiCからなる界面反応層の厚さは数十nmから数百nmと著しく小さく、実際の界面反応層厚さとStokes-Einsteinの関係より求めた平均拡散距離に大きな差が存在する。その理由としては、界面反応層として形成された固相であるTiC中のCの拡散係数が小さいことが理由として考えられる。

(b) H. C. Swart ら[38]によれば、TiC 中の C の振動数項 D_0 は $4.1\times10^{-8}m^2s^{-1}$、活性化エネルギー$Q$ は $207kJmol^{-1}$ とされており、(3)式より、レーザブレージング中の最高到達温度である 1103K における拡散係数 D は $6.4\times10^{-18}m^2s^{-1}$ と小さい値を示す。レーザブレージングによる加熱は、ろう付温度が時間によって変化することから、Fig. 2.9 の温度と時間の関係より 0.1s ごとの温度の変化を考慮した場合について拡散係数を求め、上述の 2.4.3 と同様に(4)式より平均拡散距離を算出した。その結果は、x=16nm であった。すなわち、TiC が形成された場合の TiC 中の C の平均拡散距離(16nm)は、溶融した Ti 中の C の平均拡散距離(354μm)に比べて著しく小さいことが分かる。したがって、TiC が形成される界面反応層の成長は、TiC そのものがバリア層として作用して、抑制されたと考えられる。

(c) Ti の黒鉛への拡散については、文献値が得られなかったものの、代表的なセラミックスとして Si_3N_4 中の Ti の拡散係数が報告されている。Si_3N_4 中の 1373K における Ti の拡散係数 D は 10^{-26} から $10^{-24}m^2s^{-1}$ 程度[39]であり、この値はろう付を行った温度よりも約 200K 高い値にも関わらず、上述の TiC 中の C の拡散係数 D=$6.4\times10^{-18}m^2s^{-1}$ に比べて非常に小さい。ここで後述の第 3 章における Si_3N_4 を主成分とするサイアロンのろう付においても、黒鉛の場合と同様に数十から数百 nm のサイアロンと Ti が反応することで生じた界面反応層($TiN+Ti_5Si_3$)が形成されていたことから、セラミックスや黒鉛への Ti の拡散は界面反応層の成長にとって影響が小さいことが示唆される。

次に、Fig. 2.19 では、ろう材中の Ti 添加量が増加するにともなって界面反応層の TiC 層が厚くなることが確認された。これは Ti 添加量が多い場合は、界面への Ti の供給がスムーズに行われて、界面反応が促進されたことが原因として考えられる[40]。

2.4.6 レーザブレージングと炉中ろう付の界面反応層の比較

次に、レーザブレージングによる接合界面と従来の炉中ろう付における接合界面反応層の比較を行う。本研究で観察された TiC 層の厚さは、Ti 添加量が最大の 2.8mass%のろう材を用いてレーザブレージングによりろう付した場合は約 150 から 250nm であった。一方、N. V. Moutis ら[41]による Ag-26.7mass%Cu-4.6mass%Ti ろう材を用いた CC コンポジットとナイモニックの炉中ろう付による場合では、黒鉛／ろう付金属界面の反応層は TiC 単層であり、その厚さは約 5μm と報告されている。本研究のレーザブレージングの結果は従来の炉中ろう付に比べて著しく小さいことが分かる。彼らが行った炉中ろう付では、15K/min の加熱速度で 598K まで加熱して 10 分保持後、10K/min の加熱速度で 1073K まで加熱して 10 分保持後、10K/min の加熱速度でろう付温度である 1263K まで加熱しその温度で 15 分保持した後、1K/min の冷却速度で冷却するという熱履歴を接合試料に与えている。また、彼らの報告ではレーザブレー

ジングで認められた Cu_4Ti 層や、脱 Cu 層は認められていない。

このような炉中ろう付とレーザブレージングにおける界面反応層の形成の差異は次のように考えられる。すなわち、彼らの炉中ろう付では、ろう付温度が 1263K とろう材融点 1053K よりも 200K も高く、かつろう付時間が 900s と十分に長いため、溶融ろう材中の Ti はすべて黒鉛との界面において TiC として反応したと推察される。

一方、レーザブレージングでは、ろう付温度 (最高到達加熱温度)が 1103K と炉中温度よりも低いこととともに、ろう付時間 (ろう材の融点以上での加熱時間)が約 10s と炉中ろう付と比べて著しく短いことが、反応層厚さが異なった主たる原因と考えられる。このため、ろう付時の接合界面での元素の拡散距離が短くなり、TiC 層の成長が抑制されたと考えられる。すなわち、ろう付中に黒鉛と反応して TiC とならなかった未反応の Ti は、ろう材中の Cu と反応して Cu_4Ti 化合物層を形成し、界面近傍のろう材中で Cu の濃度が低下して 2.4.4 で述べたように脱 Cu 層が形成されたと考えられる。

2.4.7 接合体のせん断強度に及ぼす Ti 添加量の影響

Fig. 2.22 に示した接合体のせん断強度測定結果より、せん断強度はろう材中の Ti 添加量 0.3 から 1.7mass%の範囲において Ti 添加量の増加とともに増加した。また、Fig. 2.24 より、せん断強度の増加は黒鉛母材破断率が上昇するためであることが明らかとなった。これは、上述の黒鉛とろう付金属界面の組織観察の結果より、Ti 添加量が増加することで、黒鉛とろう付金属の界面において、界面反応層が連続的に形成されたためと考えられる。

次に、Ti 添加量 1.7mass%以上では、2.8mass%までの範囲において、強度はほぼ一定となったが、セラミックスのろう付においては、ろう付時間や温度によっては、ろう材中の活性金属の添加量が多くなると界面反応層が厚膜化して界面破断を生じる結果、強度が逆に低下するとの報告もある[5-8, 18-21]。本研究での場合、Ti 添加量 1.7mass%以上では接合体は黒鉛母材で破断し、界面反応層の強度は黒鉛母材の強度よりも高かったために接合体のせん断強度の低下が生じなかったと考えられる。すなわち、TiC の曲げ強度は約 1100MPa[42]で、本研究で用いた黒鉛(IG-11)の曲げ強度約 39MPa[43]に対して、約 30 倍高い強度を有する。

また、Y. Zhu[44]は、Ag-28mass%Cu-1.8mass%Ti 系活性ろう材を用いて、ろう付温度 1123 から 1223K、ろう付時間 5 から 60min にて黒鉛と銅の炉中ろう接合体を作製し、接合体のせん断強度は 8 から 17MPa であり、いずれも黒鉛で母材破断が生じたと報告している。Y. Zhu らが用いたろう材と本研究における最も Ti 添加量が近い Ti 添加量 1.7mass%のろう材を用いた場合の、せん断強度は 12 から 17MPa であることから、レーザブレージングによる短時間の加熱においても、炉中ろう付と同様のせん断強度が得られることが明らかとなった。

2.4.8 せん断試験による接合体の破断形態に及ぼす Ti 添加量の変化

Fig. 2.23 および Fig. 2.24 より、破断形態としては、Ti 添加量が 1.7mass%以下の少ない場合は黒鉛とろう付金属の界面で破断し、Ti 添加量がこれより多い場合は黒鉛が母材破断することが明らかとなった。ここでは Ti 添加量が少ない場合の界面破断について考察を行う。

Fig. 2.27 に Ti 添加量が 1.7mass%以下の少ないろう材および Ti 添加量がそれより多いろう材を用いて接合した場合の界面組織の模式図と、破断面の組織観察および X 線回折試験の結果より推定される破断経路を示す。界面破断が認められた Ti 添加量 0.4mass%では、SEM-EDX 分析の結果、Ti が黒鉛側および超硬合金側の両方の破断面上において存在し、また X 線回折試験の結果、Cu_4Ti が超硬合金側からのみ検出されていることから、界面破断は TiC 層中あるいはろう付金属と黒鉛の未反応部で生じていることが示唆される。しかし、上述の通り、TiC の強度は黒鉛に対して約 30 倍も大きいことから、連続的に形成されている TiC 層中での破断は発生しにくいと考えられる。すなわち、Ti 添加量 1.7mass%以下の破断形態としては、主として TiC 層が形成されている領域の黒鉛母材破断および未接合界面での破断であると考えられる。そして、ろう材中の Ti 添加量を多くすることで、界面反応層が連続的に形成され、未接合部の領域が減少し、相対的に黒鉛母材破断率が上昇してせん断強度が増加したと考えられる。

また、X 線回折試験の結果、いずれの Ti 添加量でも超硬合金側の破断面からは TiC の回折パターンが検出されなかった。これは TiC 層が X 線回折試験によって回折 X 線を検出するには薄くて十分な回折強度が得られなかったためであると考えるのが妥当である。

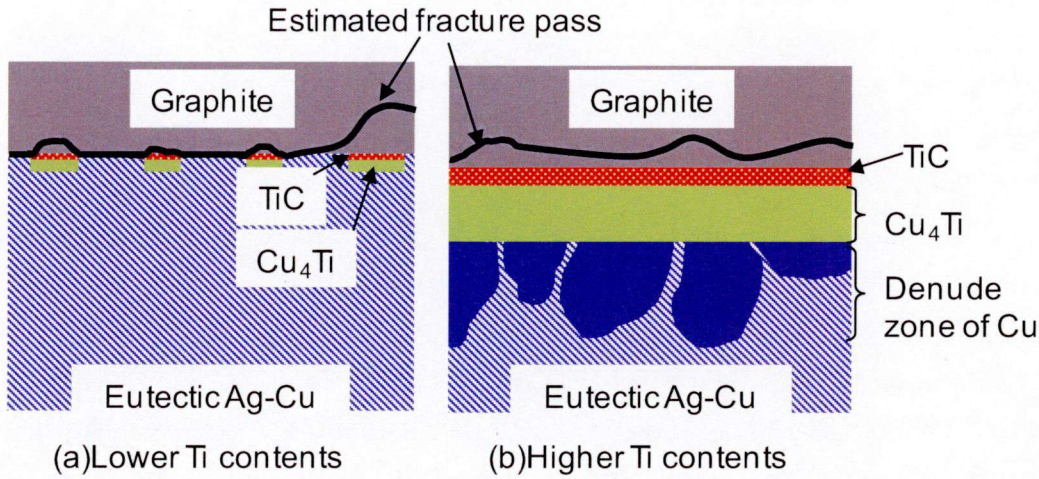


Fig. 2.27 Schematic illustrations of interface structure of brazed joint and estimated fracture pass for different levels of Ti content, namely (a) lower and (b) higher contents.

2.5 結言

Ag-28mass%Cu 合金に対し、Ti 添加量を 0 から 2.8mass%まで変化させた試作活性ろう材を用い、黒鉛と超硬合金のレーザブレージング特性に及ぼす Ti 添加量の影響について、界面の組織観察およびせん断強度測定などを行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) Ag-28mass%Cu 合金に対し、0.3mass%以上の Ti 添加を行うことで、黒鉛と超硬合金はレーザブレージングによる短時間の加熱によっても接合可能であった。

(2) Ti 添加量の増加にともなって、ろう付金属は濡れ広がって薄くなり、黒鉛との接触角は鋭角となった。

(3) 黒鉛とろう付金属、および超硬合金とろう付金属の接合界面には、いずれも TiC および Cu_4Ti からなる複層界面反応層が形成され、黒鉛および超硬合金側には TiC 層、ろう付金属側には Cu_4Ti 層が連続して形成された。

(4) 黒鉛とろう付金属の接合界面に形成された TiC および Cu_4Ti 層は Ti 添加量の増加にともなって厚くなり、接合界面に沿って連続的に形成された。

(5) ろう付接合体のせん断強度は、Ti 添加量 0.3mass%ではみかけ上 0 であり、また 0.4 から 1.7mass%においては Ti 添加量の増加にともなって増加し、最大で約 14MPa となりそれ以上の Ti 添加量では飽和した。

(6) 接合体のせん断試験による破断は、黒鉛とろう付金属の界面および黒鉛母材で生じ、Ti 添加量の増加にともなって、黒鉛母材での破断割合は増加しせん断強度も増加した。

参考文献

1) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura and K. Nakata, "Composition dependence of titanium in silver-copper-titanium alloy braze on dissimilar laser brazing of boron nitride ceramics and cemented carbide", Materials Transactions, Vol.50, No.6 (2009) 1294-1299.
2) Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata, "Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide", Materials and Design, Vol.31 (2010) 2071-2077.
3) I. Südmeyer, T. Hettesheimer and M. Rohde, "On the shear strength of laser brazed SiC-steel joints: Effect of braze metal fillers and surface patterning", Ceramics International, Vol.36 (2010) 1083-1090.
4) K. Nagatsuka, Y. Sechi, Y. Miyamoto and K. Nakata, "Characteristics of dissimilar laser-brazed joints of isotropic graphite to WC-Co alloy", Materials Science and Engineering B, Vol.177 (2012) 520-523.
5) K. Nagatsuka, Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar joint characteristics of SiC and WC-Co alloy by laser brazing", Journal of Physics: Conference Series, Vol.379, No.012047 (2012) 1-9.
6) C. F. Liu, J. Zhang, Y. Zhou, Q. C. Meng and M. Naka, "Effect of Ti content on microstructure and strength of Si_3N_4/Si_3N_4 joints brazed with Cu-Pd-Ti filler metals", Materials Science and Engineering A, Vol.491 (2008) 483-487.
7) G. M. Liu, G. S. Zou, A. P. Wu and D. K. Zhang, "Improvements of the Si_3N_4 brazed joints with intermetallics", Materials Science and Engineering A, Vol.415 (2006) 213-218.
8) Y. M. He, J. Zhang, C. F. Liu and Y. Sun, "Microstructure and mechanical properties of Si_3N_4/Si_3N_4 joint brazed with Ag-Cu-Ti-SiCp composite filler", Materials Science and Engineering A, Vol.527 (2010) 2819-2825.
9) J. Zhang, Y. M. He, Y. Sun and C. F. Liu, "Microstructure evolution of Si_3N_4/Si_3N_4 joint brazed with Ag-Cu-Ti-+SiCp composite filler", Ceramics International, Vol.36 (2010) 1397-1404.
10) A. Abed, I. S. Jalham and A. Hendry, "Wetting and reaction between β'-sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti", Journal of European Ceramic Society, Vol.21 (2001) 283-290.
11) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治, "窒化ケイ素と Ag-Cu-Ti 系活性金属との接合界面の解析", 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.96, No.9 (1988) 930-934.
12) 柴柳敏哉, "セラミックスの接合", 溶接学会誌, Vol.79, No.7 (2010) 27-33.
13) M. Kimura, K. Asari, S. Goto and S. Aso, "Residual stress and bonding strength in the electrical sialon ceramics joint made by using the brazing metal layer",

International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, Vol.10, No.1 (2002) 81-87.

14) M. Nomura, T. Ichimori, C. Iwamoto and S. Tanaka, "Structure of wetting front in the Ag-Cu-Ti/SiC reactive system", Journal of Materials Science, Vol.35 (2000) 3953-3958.

15) S. D. Peteves, G. Ceccone, M. Paulasto, V. Stamos and P. Yvon, "Joining silicon nitride to itself and to metals", JOM, Vol.48 (1996) 48-52.

16) A. Xian and Z. Si, "Behavior of buffer layer in joining of sialon ceramics to steel 40Cr", Acta Metallurgica Sinica B, Vol.5, No.3 (1992) 201-205.

17) H. K. Lee and J. Y. Lee, "A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing SiC by Cu-X(X=Ti, V, Nb, Cr) alloy", Journal of Materials Science, Vol.31 (1996) 4133-4140.

18) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 大石忠美, "Si_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす反応層の影響 ファインセラミックスと金属の接合強さの支配要因(第 1 報)", 溶接学会論文集, Vol.11, No.1 (1993) 142-148.

19) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 大石忠美, "反応層制御による Si_3N_4 と金属の接合強さの改善要因 ファインセラミックスと金属の接合強さの支配要因(第 2 報)", 溶接学会論文集, Vol.11, No.2 (1993) 294-300.

20) Y. Wang, X. M. Qiu, D. Q. Sun and S. Q. Yin, "Influence of Ti on microstructure and strength of c-BN/Cu-Ni-Sn-Ti composites", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.29 (2011) 293-297.

21) Y. Liu, Z. R. Huang and X. J. Liu, "Joining of sintered silicon carbide using ternary Ag-Cu-Ti active brazing alloy", Ceramics International, Vol.35 (2009) 3479-3484.

22) T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition", ASM International (1990).

23) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, "Handbook of ternary alloy phase diagrams", ASM International (1995).

24) JIS Z3261, 銀ろう BAg-8 (1998).

25) 井関考善, 矢野豊彦, 鄭永守, " SiC の活性金属ろう付におけるぬれと反応生成物の物性", 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.97 (1989) 710-714.

26) M. Singh, T. P. Shpargel, G. N. Morscher and R. Asthana, "Active metal brazing and characterization of brazed joints in titanium to carbon–carbon composites", Materials science and engineering A, Vol.412 (2005) 123-128.

27) 田中俊一郎, "固体融合の新世界 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.47, No.11 (1999) 75-80.

28) 田中俊一郎, "固体融合の新世界(II) 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌

跡", 工業材料, Vol.47, No.12 (1999) 103-107.
29) 田中俊一郎, "固体融合の新世界(Ⅲ) 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.48, No.1 (2000) 99-104.
30) 大門寛, 堂免一成, "バーロー物理化学(下) 第 6 版", 株式会社東京化学同人 (1999) 945-948.
31) J. D. E, White, A. H. Simpson, A. S. Shteinberg and A. S. Mukasyan, " Combustion joining of refractory materials: Carbon–carbon composites", Journal of Materials Research, Vol.23, No.1 (2008) 160-169.
32) 日本金属学会編, "金属データブック", 丸善株式会社, (2004).
33) 社団法人溶接学会, "第 2 版 溶接・接合便覧", 丸善株式会社 (2003) 408.
34) M. A. Turchanin, P. G. Agraval and A. R. Abdulov, "Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. I. Cu-Ti system", Powder Metallugy and Metal Ceramics, Vol.47, No.5-6 (2008) 344-360.
35) J. F. Elliott and M. Gleiser, "Thermochemistry for Steelmaking vol.1 Addison-253", Wesley (1960).
36) D. K. Gupta and L. L. Seigle, "Free energies of formation of WC and W_2C, and the thermodynamic properties of carbon in solid tungsten", Metallurgical Transactions A, Vol.6A (1975) 1939-1944.
37) 加藤賢, 矢野豊彦, 井関考善, "焼結助剤の異なる SiC 焼結体と Ag-Cu-Ti 合金との接合界面構造", 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.101 (1993) 325-330.
38) H. C. Swart, A. J. Jonker, C. H. Claassens, R. Chen, L. A. Venter, P. Ramoshebe, E. Wurth, J. J. Terblans and W. D. Roos, "Extracting inter-diffusion parameters of TiC from AES depth profile", Applied Surface Science, Vol.205 (2003) 231-239.
39) R. Riedel, "Handbook of ceramic hard materials", Wiley-VCH (2000) 130.
40) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 村部馨, 深谷保博, "Ag-Cu-Ti インサート金属による AlN と Mo 接合継手の反応層成長現象 窒化アルミニウムと金属の接合に関する研究(第 2 報)", 溶接学会論文集, Vol.12, No.1 (1993) 122-125.
41) N. V. Moutis, C. Jimenez, X. Azpiroz, Th. Speliotis, C. Wilhelmi, S. Messoloras and K. Mergia, "Brazing of carbon-carbon composites to Nimonic alloys", Journal of Materials Science, Vol.45 (2010) 74-81.
42) 井関考善, "最近のセラミックス材料の開発と核融合分野への応用", 核融合研究, Vol.62, No.3 (1989) 175-184.
43) 黒鉛(IG-11)製品カタログ (http://www.toyotanso.co.jp/Products/Special_graphite_detail.html)
44) Y. Zhu, Y. Wang and X. Zhao, "Microstructure and strength of graphite and copper

brazed joints in vacuum", Transactions of the China Welding Institution, Vol.32, No.6 (2011) 81-84.

第3章　炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナ／超硬合金のレーザブレージング接合部界面組織および接合強度に及ぼすろう材中のチタン添加量の影響

3.1　緒言

第 2 章において、黒鉛と超硬合金のレーザブレージング接合体の強度および界面組織に及ぼすろう材中に活性金属として添加した Ti 添加量の影響を明らかにした。すなわち、黒鉛／超硬合金のレーザブレージングにおいては、ろう材中の Ti 添加量の増加とともに界面反応層が界面に連続的に形成されるようになり、その層厚は増加した。また、接合体せん断強度は Ti 添加量とともに増加し、1.7mass%において最大値を示すとともに、それ以上の Ti 添加量では飽和する傾向を示した。

しかし、第 2 章でも述べた通り、セラミックス材料の種類、ろう付温度、ろう付時間によっては、活性金属の添加量に依存して濡れ性は向上するものの、接合強度が低下することが報告されている[1-8]。

本章では一般的に使用されている炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナについて同様にレーザブレージングを行い、ろう材中の Ti 添加量がこれらの接合体の界面組織や強度に及ぼす影響を検討し、Ti 添加量の最適化を目的とした。また、Ti 添加量の影響に加えて、同時にセラミックスの種類が界面組織や破断形態に及ぼす影響について考察した。

3.2　使用材料および実験方法

3.2.1　使用材料

供試材料を Table 3.1 に示す。供試材料には、セラミックスとして、日本ガイシ株式会社製の炭化ケイ素(RE-SiC)、品川ファインセラミックス株式会社製のサイアロン(SAN-2)、および品川ファインセラミックス株式会社製のアルミナ(Al_2O_3)を使用した。これらの供試材料の寸法はいずれも 5mm×5mm×3.5mmt とした。そして、第 2 章と同様の基材の超硬合金(10mm×10mm×2mmt)および Ti 添加量を 0 から 2.8mass%まで変化させた Ag-Cu-Ti 系活性金属ろう材(3mm×3mm×0.1mmt)を用いた。これらの供試材料は、レーザブレージングに先立ち、第 2 章と同様にアセトンで超音波洗浄後、乾燥させた。

Table 3.1　Materials used in this work.

	Nominal composition / mass%	Density / Mg m^{-3}	Apparent porosity / %	Bend strength at room temperature / MPa	Size / mm
Silicon carbide	SiC > 99	2.65	17.0	100	5*5*3.5
Sialon	Si_3N_4 > 90	3.23	< 0.1	980	
Alumina	Al_2O_3 > 99.9	3.95	< 0.1	500	
WC-Co alloy	WC: 94, Co: 6	14.9	-	32000	10*10*2

3.2.2　実験方法

(1)　レーザブレージング法

レーザブレージング条件を Table 3.2 に示す。レーザブレージングは第 2 章で述べた方法で行った。炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金でろう材を挟み、チャンバー内に固定し、Ar 流量 5L/min にてレーザを超硬合金上に 36s 照射して加熱および冷却して接合した。

Table 3.2　Laser brazing conditions.

Pulsed YAG average output / W	Pulsed YAG wave length / nm	CW LD output / W	CW LD wave length / nm	Pulse frequency / Hz	Scanning time / s	Atmosphere
134	1064	20	808	100	36	Ar flow (5L / min)

(2)　接合部形成組織観察法および解析法

(i)　SEM による断面組織観察法

接合された試料について第 2 章に記述した通り、断面組織観察用の試料を作製し、SEM-EDS を用いて断面組織観察を行った。

(ii)　TEM による界面の微細構造観察および電子線回折法

界面の TEM 微細構造観察用の薄膜試料を第 2 章に記述した通り作製し、TEM および STEM-EDS を用いて、界面の微細構造観察および界面反応層の相同定を行った。

(3)　ろう付接合体の接合強度評価

(i)　せん断試験

接合された試料について、第 2 章に記述した通りせん断試験を行った。

(ii)　SEM による破断面の組織観察

破断後の試験片について、破断部位の特定を行うため、第 2 章に記述した通り SEM-EDS を用いてせん断試験後の破断面観察を行った。

(iii) 微小部 X 線回折試験による破断面の相同定

破断後の試験片について、破断部位の相同定を行うため、第 2 章に記述した通り XRD を用いて破断面に存在する物質の同定を行った。Table 3.3 に XRD の測定条件を示す。

Table 3.3 Conditions of X-ray diffraction analysis on fractured surface.

Radiation	Tube voltage / kV	Tube current / mA	Scan range / deg.	Collimator / mm	Scan time / s		
					20-50deg.	49.5-80deg.	79.5-110deg.
CoKα	35	80	20-110	φ0.3	600	900	1200

3.3 実験結果

3.3.1 レーザブレージング接合性に及ぼすろう材中の Ti 添加量の影響

Fig. 3.1 に、Ti 添加量 1.7mass%のろう材を用いた場合の炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金のレーザブレージング後の外観写真を示す。超硬合金上にはレーザ照射による線状の局部溶融跡が認められた。また、いずれのセラミックスおよびろう材を用いた条件においても、セラミックスに割れなどの外観上の欠陥は認められなかった。

本研究で検討した接合条件範囲において、Ti 無添加のろう材を用いた場合は、いずれのセラミックスにおいても、溶融したろう材と超硬合金は接合されたものの、セラミックスとろう材は接合されなかった。しかし、Ti 添加量 0.3mass%以上では、セラミックスとろう材、および超硬合金とろう材はいずれも接合された。

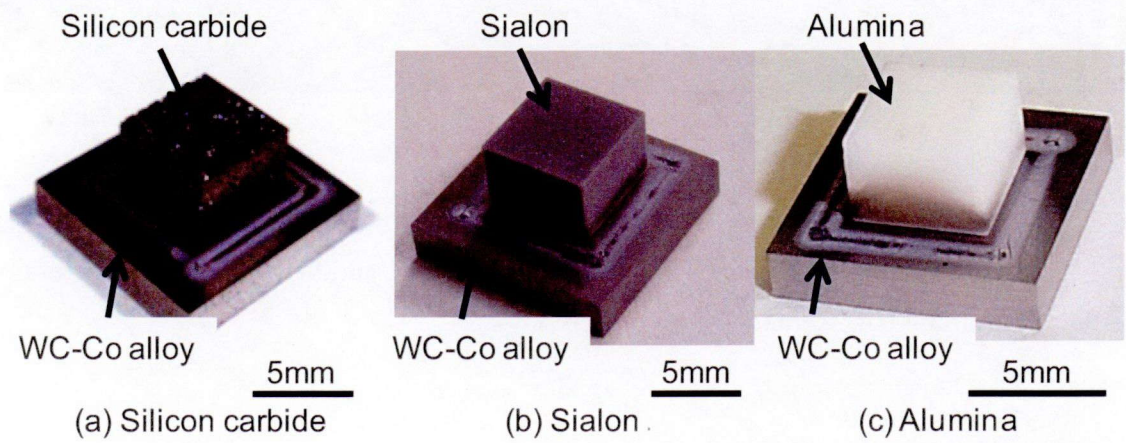


Fig. 3.1 Appearance of laser brazed joints of silicon carbide, sialon and alumina using 1.7mass%Ti braze metal.

3.3.2　セラミックス側ろう付部の形成組織

(1)　断面マクロ組織

Fig. 3.2 から Fig. 3.4 にそれぞれ炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと基材超硬合金の接合部断面組織の SEM 観察および EDS による元素マッピング結果を示す。これらは Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%の結果である。いずれの接合材においても、セラミックスとろう付金属、および超硬合金とろう付金属の界面には活性金属として添加した Ti の濃化層が認められた。一方、Ti はろう付金属内部にほとんど存在していなかった。ろう付金属の厚さは、いずれのセラミックスでも、Ti 添加量が多いほど薄くなった。Fig. 3.2 の炭化ケイ素に注目すると、Ti 添加量 1.7mass%では、ポーラス体である炭化ケイ素の内部へのろう材の浸入が観察された。また、EDS による元素分析では、Si Kα 線のエネルギー値 (1.739eV)と W Mα 線のエネルギー値 (1.779eV)は近い値であるため、超硬合金部から検出されている Si は W からの特性 X 線とみなされる。また、N Kα 線のエネルギー値 (0.38eV)と Ti Lα 線のエネルギー値 (0.450eV)が近いことから、サイアロンの結果については、Ti 濃化層中に存在が認められる N は、Ti との識別が困難である。

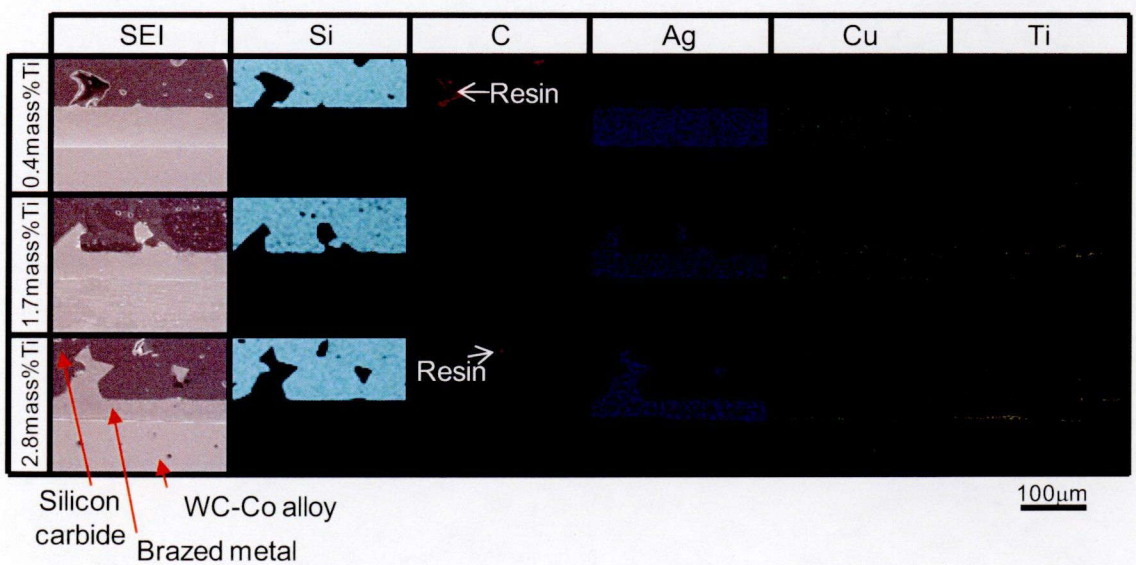


Fig. 3.2　Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu and Ti at cross-sections of brazed joints of silicon carbide and WC-Co alloy using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

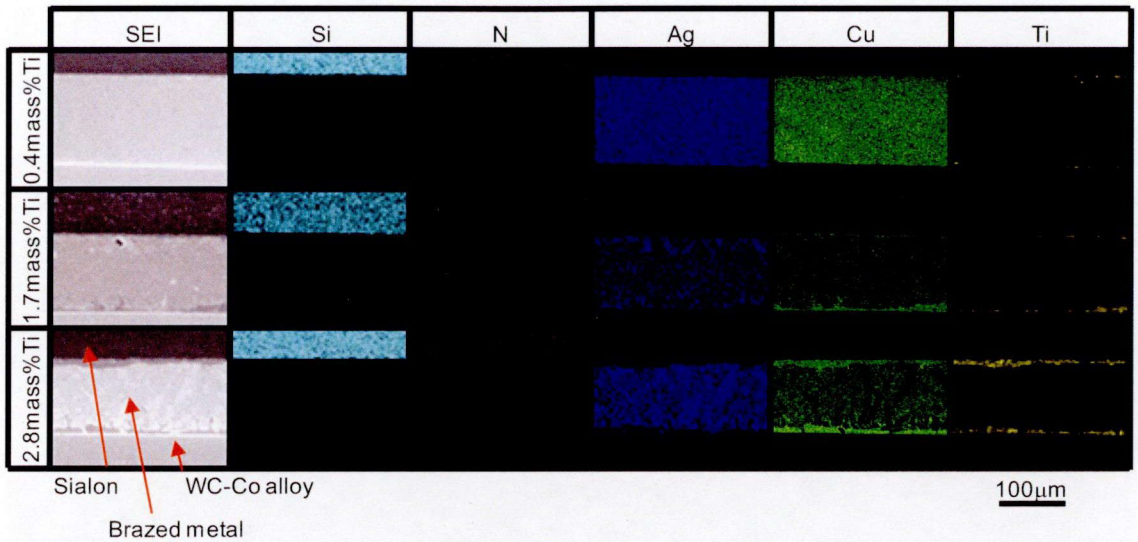


Fig. 3.3 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, N, Ag, Cu and Ti at cross-sections of brazed joints of sialon and WC-Co alloy using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

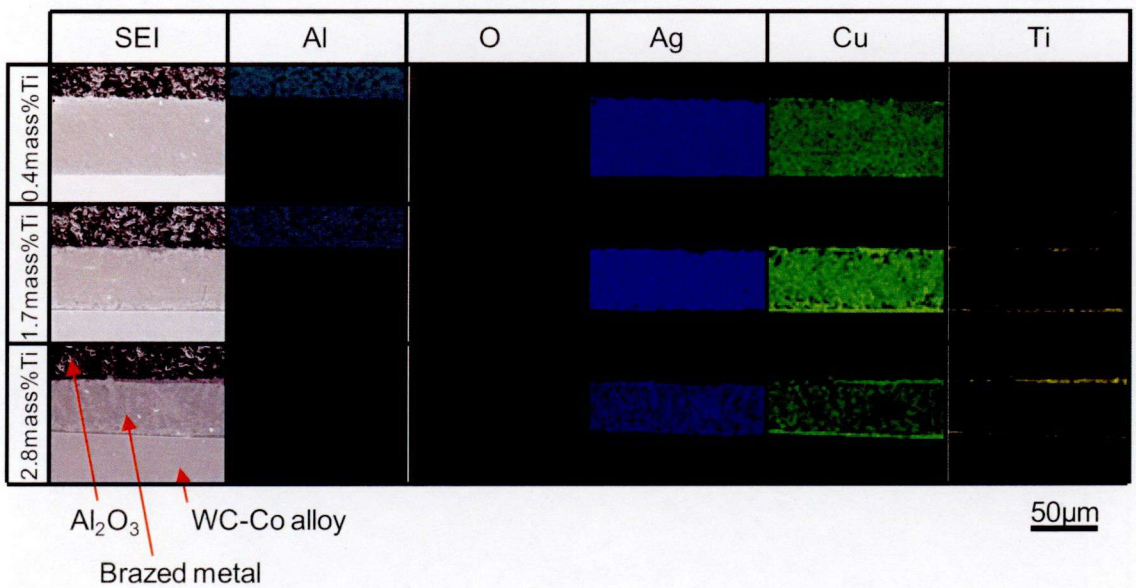


Fig. 3.4 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Al, O, Ag, Cu and Ti at cross-sections of brazed joints of alumina and WC-Co alloy using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

Fig. 3.5 から Fig. 3.7 にそれぞれ炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナとろう付金属界面について接合断面組織の SEM 観察および EDS による元素マッピング結果を示す。これらは Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%の結果である。いず

れの Ti 添加量でも、ろう材とセラミックスの界面に界面反応層が認められ、界面反応層の厚さは、ろう材中の Ti 添加量が多いほど厚くなった。元素マッピングに注目すると、界面反応層には Ti の濃化が認められ、Ti 添加量が 1.7mass%以上のろう材では、Ti 濃化部には Cu が共存していた。さらにこの Ti および Cu の濃化部のろう材側には、脱 Cu 層と考えられる Ag の粗粒域が認められた。

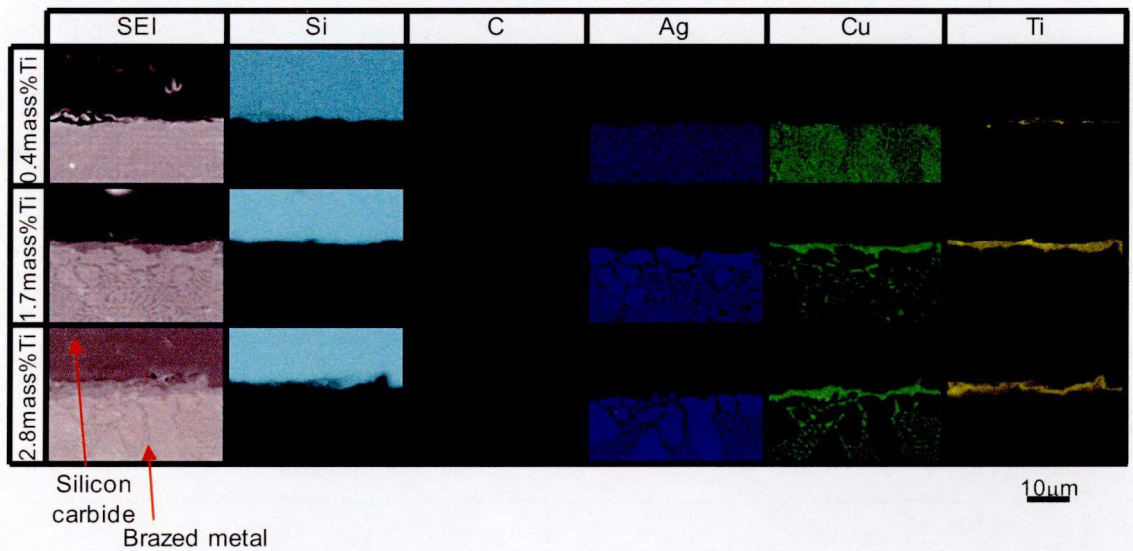


Fig. 3.5 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu and Ti at brazed joints of silicon carbide and brazed metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

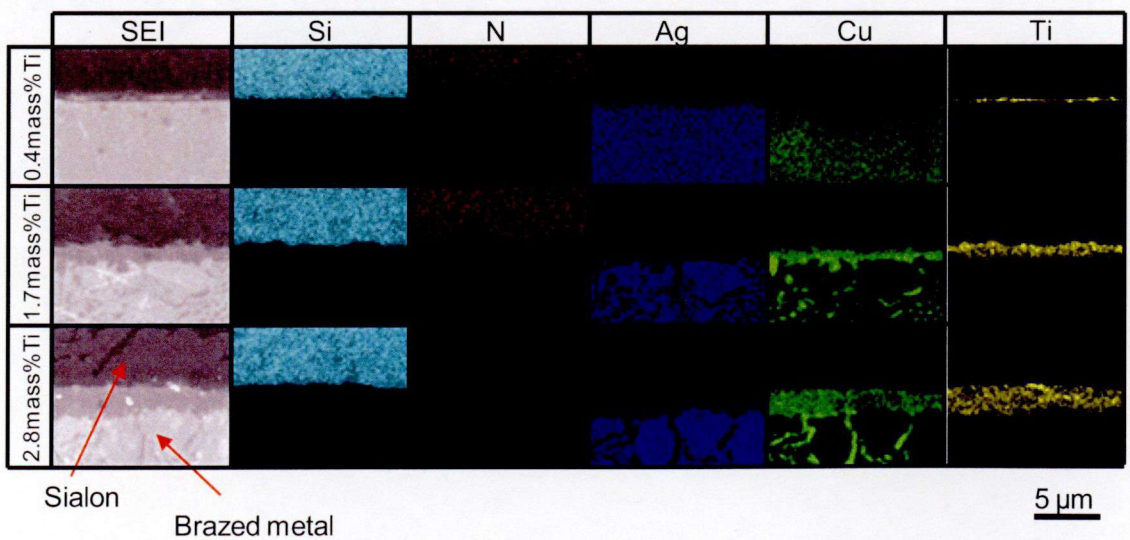


Fig. 3.6 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, N, Ag, Cu and Ti at brazed joints of sialon and brazed metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

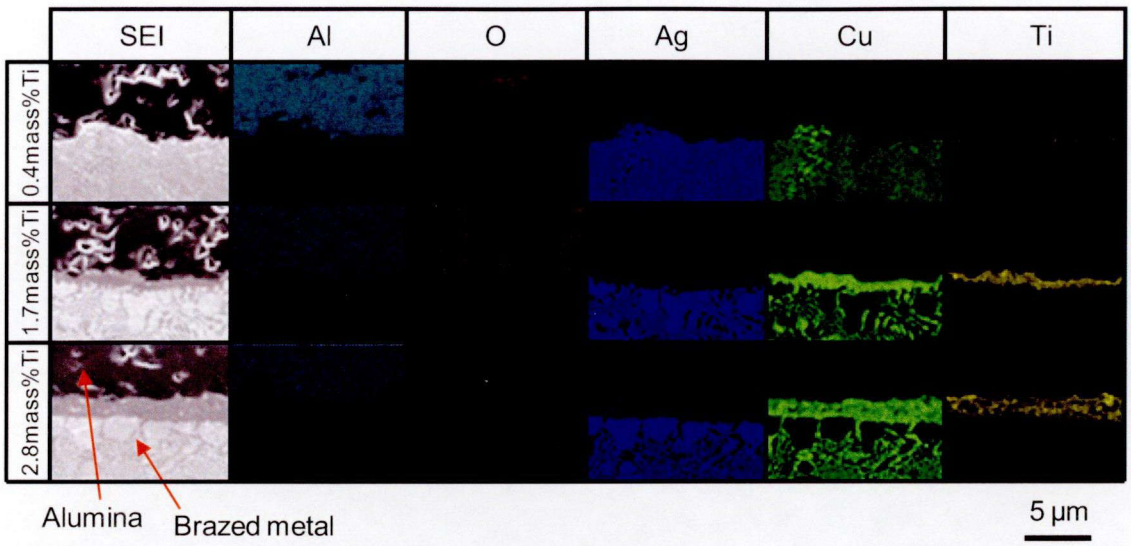


Fig. 3.7　Secondary electron image (SEI) and element distributions of Al, O, Ag, Cu and Ti at brazed joints of alumina and brazed metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

(2)　接合界面形成組織の微細構造解析

Fig. 3.8 から Fig. 3.10 に炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金を Ti 添加量 1.7mass%のろう材を用いて接合した場合の、STEM-EDS によるセラミックスとろう付金属の界面組織および元素マッピングの結果を示す。いずれのセラミックスにおいても、セラミックスとろう付金属の界面には界面反応層が認められた。これは SEM-EDS で認められた Ti および Cu の濃化層と一致し、界面反応層はろう付金属側から Cu 濃度が高い領域とそれに次ぐ低い領域に分類された。界面反応層中のセラミックス側に形成された Cu 濃度が低い領域では、それぞれのセラミックスによって構成する元素が異なった。Ti に加えて、炭化ケイ素およびサイアロンでは Si、アルミナでは Al がそれぞれ共存していた。

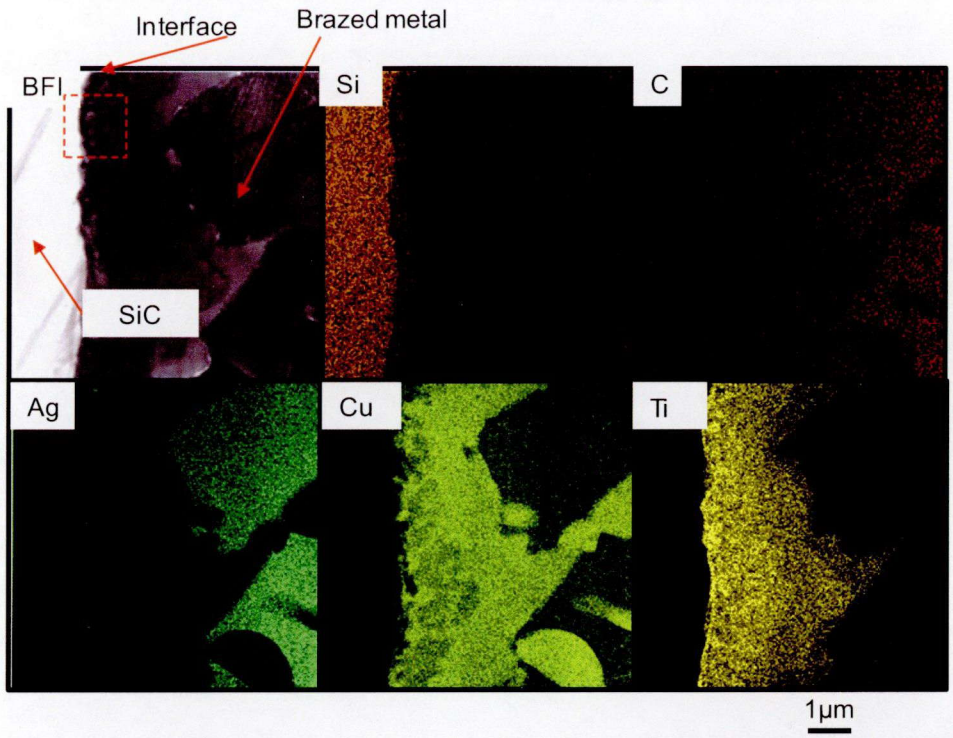


Fig. 3.8 TEM bright field image (BFI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu and Ti at joint interface between silicon carbide and brazed metals containing 1.7 mass%Ti.

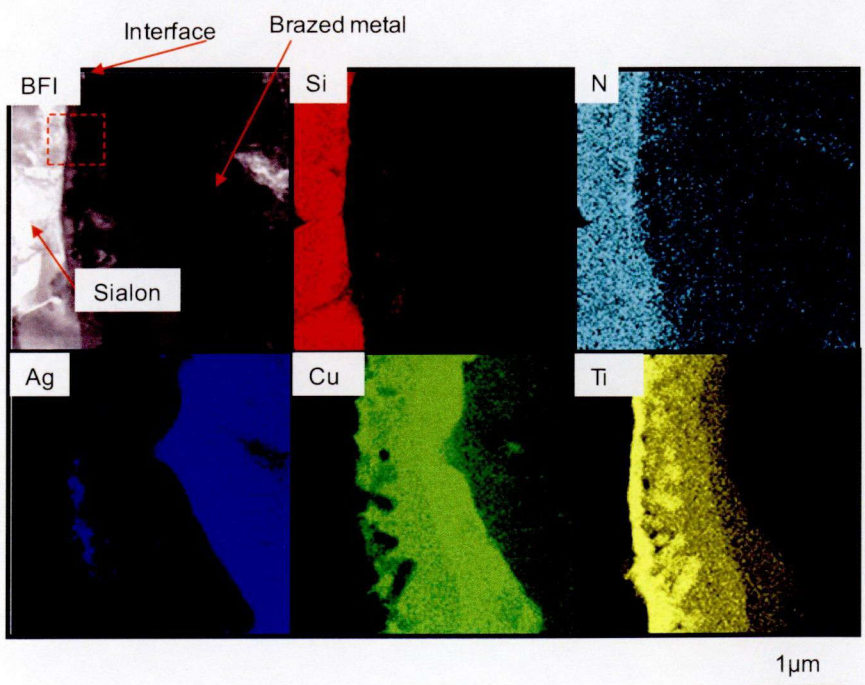


Fig. 3.9 TEM bright field image (BFI) and element distributions of Si, N, Ag, Cu and Ti at joint interface between sialon and brazed metals containing 1.7 mass%Ti.

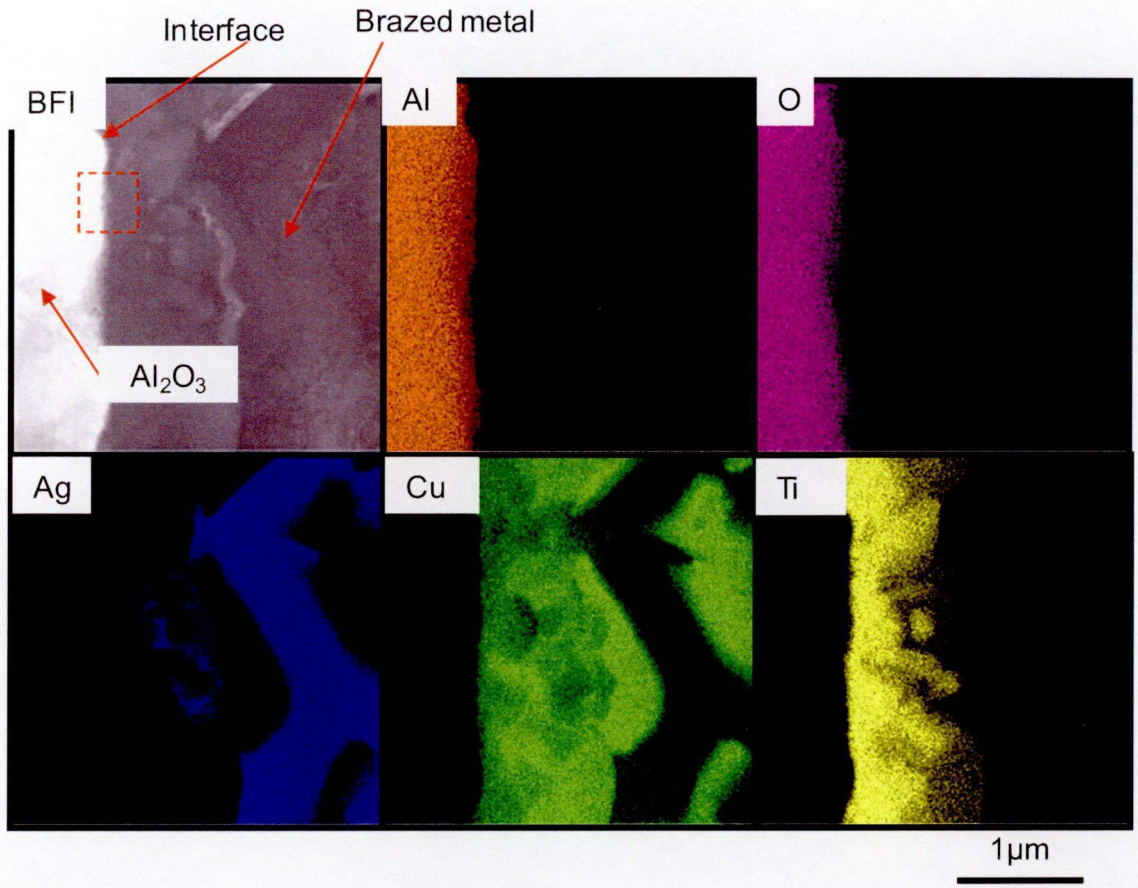


Fig. 3.10　TEM bright field image (BFI) and element distributions of Al, O, Ag, Cu and Ti at joint interface between alumina and brazed metals containing 1.7 mass%Ti.

Fig. 3.11 から Fig. 3.13 に、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナについて、Fig. 3.8 から Fig. 3.10 の破線部の明視野像、および明視野像中に示した場所での制限視野電子線回折パターンを示す。制限視野電子線回折パターンの解析を行った結果、それぞれセラミックス側から界面反応層として、炭化ケイ素の場合は TiC/Ti_5Si_3/Cu_4Ti、サイアロンの場合は TiN/Ti_5Si_3/Cu_4Ti およびアルミナの場合は $Ti_3(Cu, Al)_3O$/Cu_4Ti が形成されていた。いずれの場合も、セラミックス成分と Ti との反応生成相と、ろう材成分である Cu と Ti との反応生成相との複層構造となっていた。また、Fig. 3.8 から Fig. 3.10 では、界面反応層中に Ag の存在が認められたが、これは第 2 章で述べた通り Ti が界面に拡散して反応層を形成する中で界面に取り残された Ag であると考えられる。

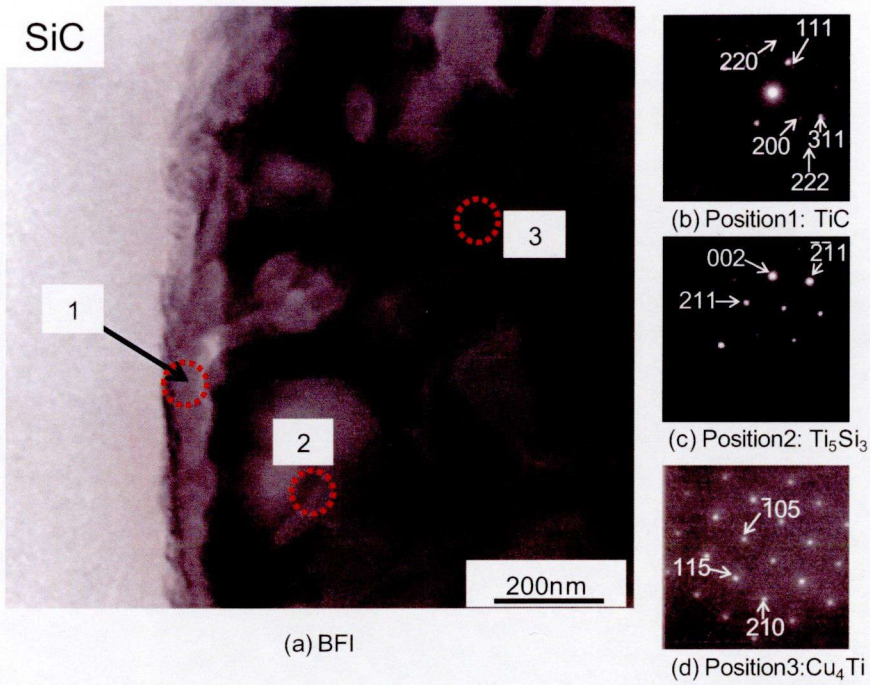


Fig. 3.11 (a)TEM bright field image (BFI) measured in the area shown by the broken line in Fig. 3.9 and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2, (d) position 3 in BFI.

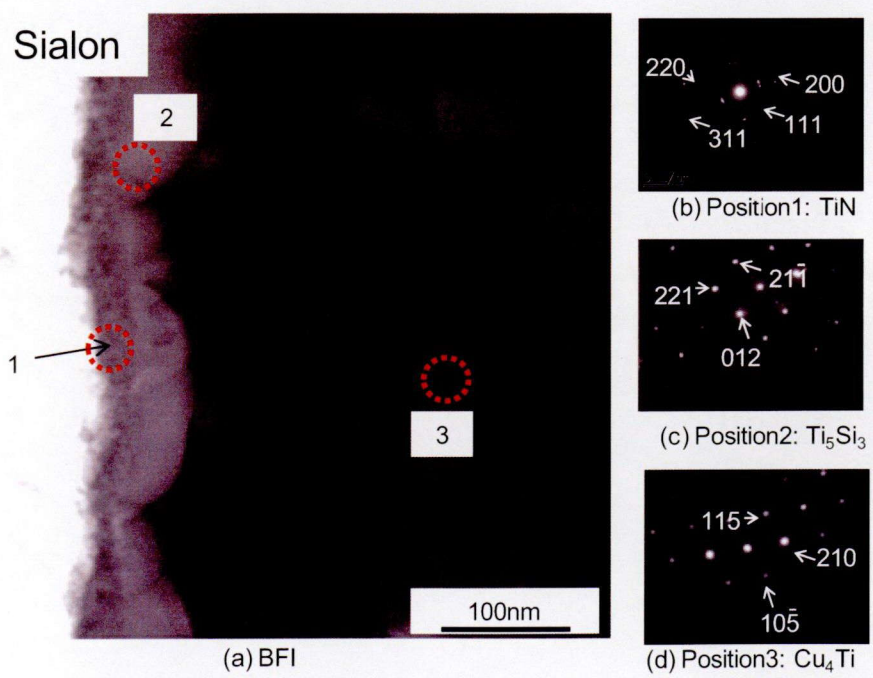


Fig. 3.12 (a)TEM bright field image (BFI) measured in the area shown by the broken line in Fig. 3.10 and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2, (d) position 3 in BFI.

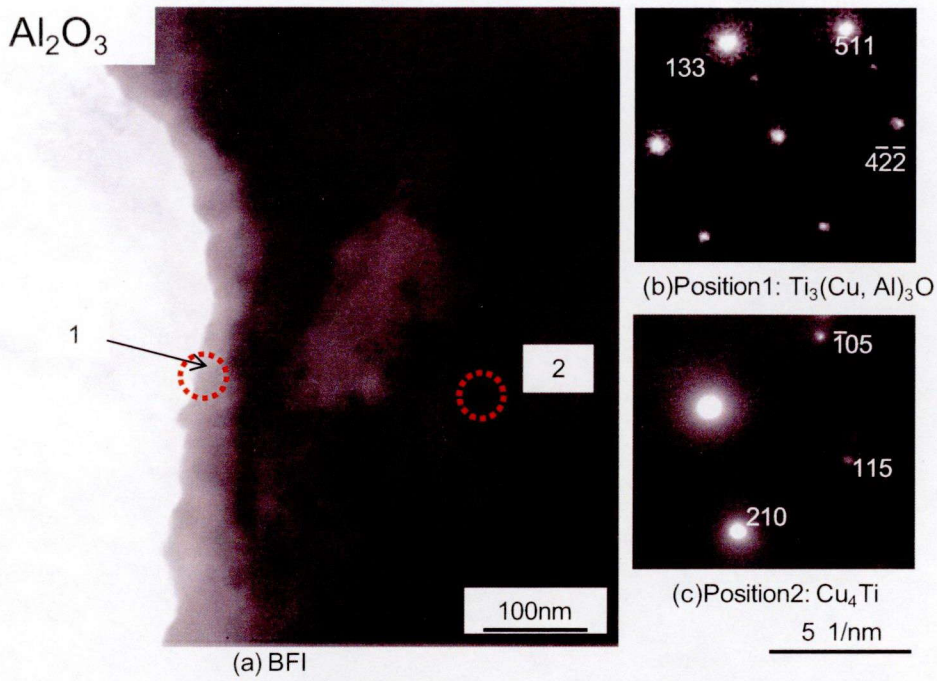


Fig. 3.13　(a)TEM bright field image (BFI) measured in the area shown by the broken line in Fig. 3.12 and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2 in BFI.

(3)　界面反応層の形態および厚さに及ぼす Ti 添加量の影響

次に、界面反応層の形成相に及ぼす Ti 添加量の影響について検討した。Fig. 3.14 および Fig. 3.15 に、炭化ケイ素およびサイアロンのろう付界面について、Ti 添加量 0.4 および 2.8mass%の界面反応層の明視野像を、前述の 1.7mass%Ti と合わせて示す。いずれのセラミックスを用いた場合においても、Ti 添加量にかかわらずそれぞれ同種の Ti 系化合物からなる界面反応層が認められた。しかし、その形態には Ti 添加量による差異が認められた。すなわち、Ti 添加量 1.7mass%以上では、これらの界面反応層が連続的に形成されているが、Ti 添加量 0.4mass%では、反応層が断続的に形成されている部分も認められた。Fig. 3.16 に、その代表的な例としてサイアロンを接合した場合の Fig. 3.15 とは異なる視野における明視野像および元素分析結果を示す。数 μm 程の部分的な未接合領域がサイアロンとろう付金属界面に沿って明瞭に認められた。また、元素分析の結果に注目すると、未接合領域のサイアロン表面およびろう付金属表面からも Ti が検出されている領域が薄く層状に認められた。また、ろう材側に認められる縞状の Ag および Cu の領域は共晶組織である。

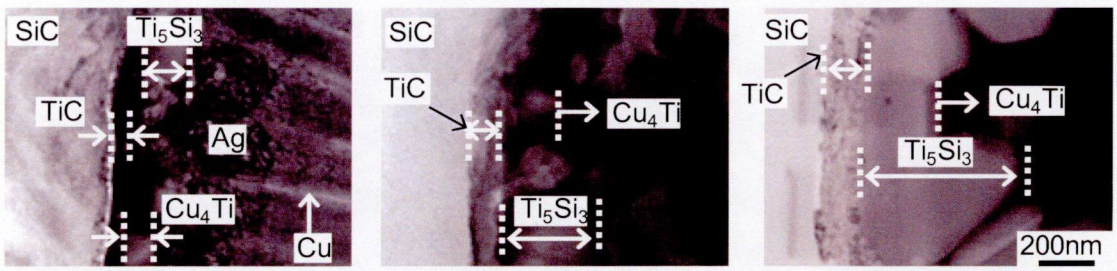


Fig. 3.14 TEM bright field image (BFI) and detected phases at brazed joint interface between silicon carbide and brazed metal containing 0.4, 1.7 and 2.8mass%.

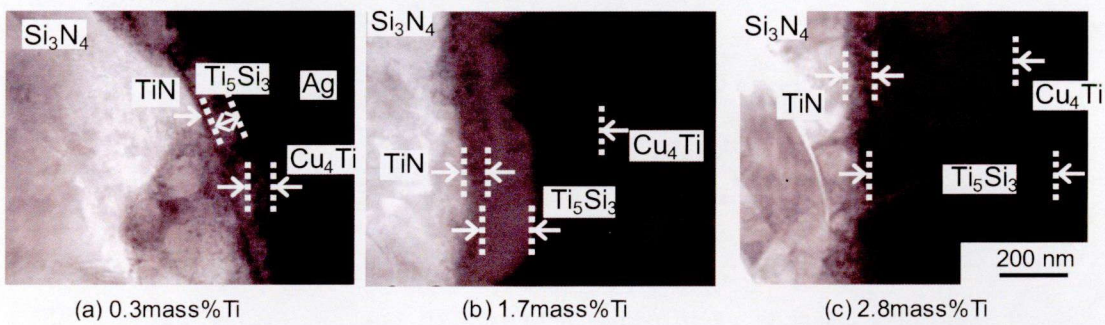


Fig. 3.15 TEM bright field image (BFI) and detected phases at brazed joint interface between sialon and brazed metal containing 0.4, 1.7 and 2.8mass%.

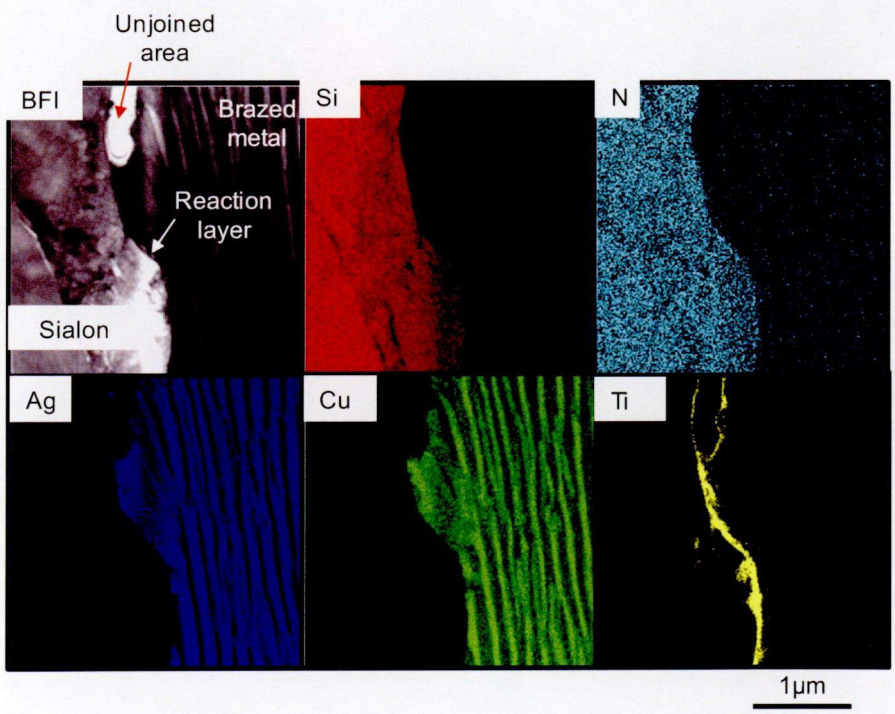


Fig. 3.16 TEM bright field image (BFI) and element distributions of Si, N, Ag, Cu and Ti at joint interface between sialon and brazed metals containing 0.4mass%Ti.

次に、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナについて、ろう材中の Ti 添加量と界面反応層厚さとの関係を Fig. 3.17 に示す。Fig. 3.17 には第 2 章で実験を行った黒鉛についての結果も示す。黒鉛、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナに対して、いずれも Ti 添加量の増加にともなって、界面反応層はほぼ直線的に厚くなる傾向が得られた。その厚さは炭化ケイ素が最も大きく、サイアロン、黒鉛、アルミナの順に薄くなった。

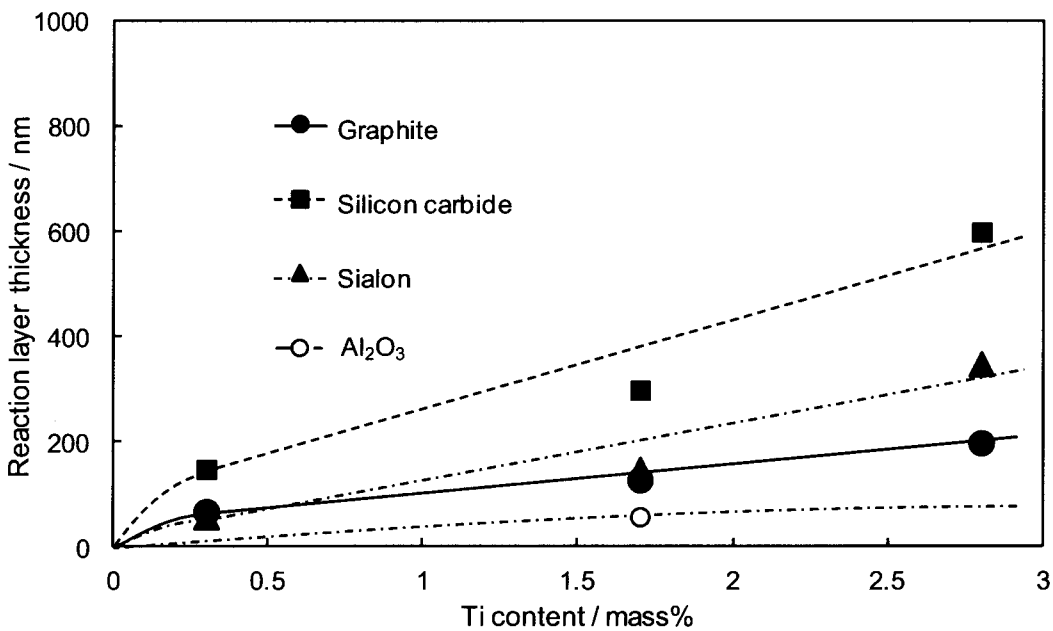


Fig. 3.17 Relation between Ti content and thickness of reaction layer (Graphite: TiC, Silicon carbide: TiC and Ti_5Si_3, Sialon: TiN and Ti_5Si_3, and Alumina: $Ti_3(Cu, Al)_3O$).

3.3.3 接合体のせん断強度

Fig. 3.18 から Fig. 3.20 に、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金を Ti 添加量の異なるろう材を用いて接合した場合のせん断強度を示す。ろう材中に 0.3mass%以上の Ti を添加することで接合が可能となったものの、炭化ケイ素およびアルミナについては、Ti 添加量 0.3mass%のろう材を用いた場合は、接合強度が低くせん断試験を行うのが困難であったため、せん断強度を見掛上 0 とした。いずれのセラミックスにおいても、Ti 添加量の増加にともなってせん断強度は増加した。そして、炭化ケイ素では Ti 添加量 2.3mass%において 58MPa、サイアロンおよびアルミナでは Ti 添加量 1.7mass%においてそれぞれ 130MPa および 91MPa とせん断強度は最大値を示した。そしてそれ以上の Ti 添加量ではせん断強度は低下する傾向を示した。

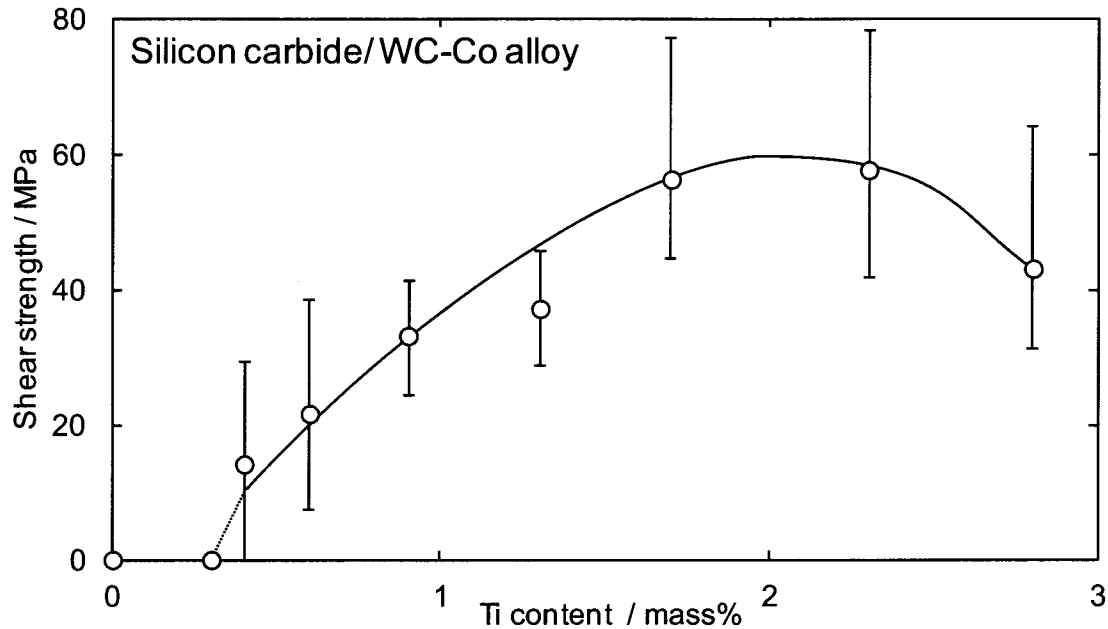


Fig. 3.18 Effect of Ti content on shear strength of brazed joint of silicon carbide and WC-Co alloy.

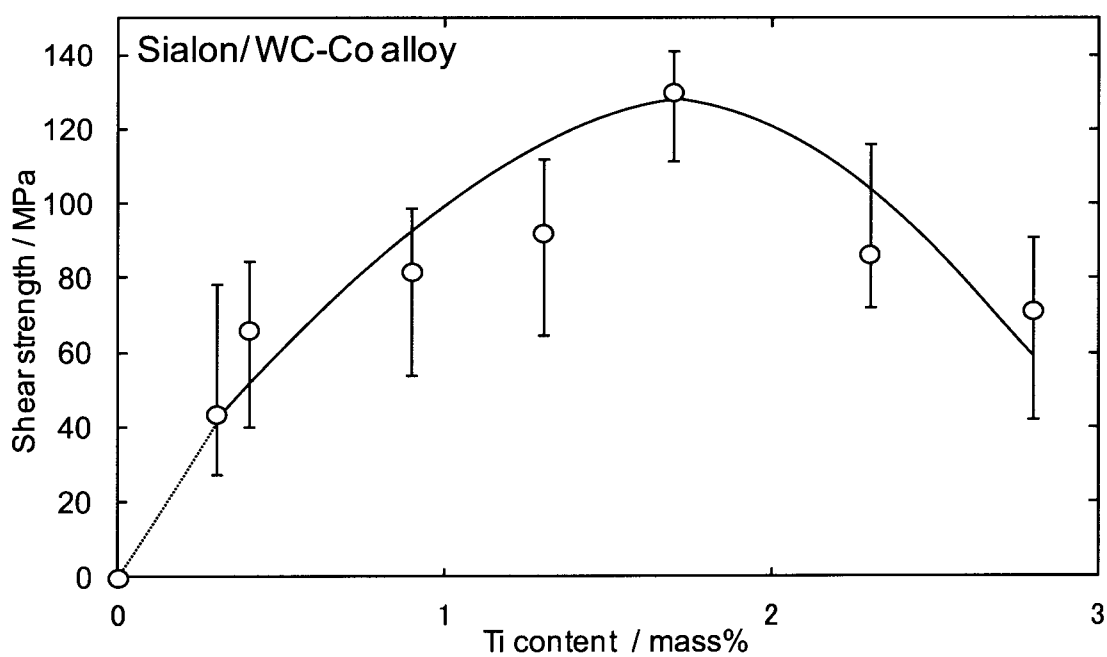


Fig. 3.19 Effect of Ti content on shear strength of brazed joint of sialon and WC-Co alloy.

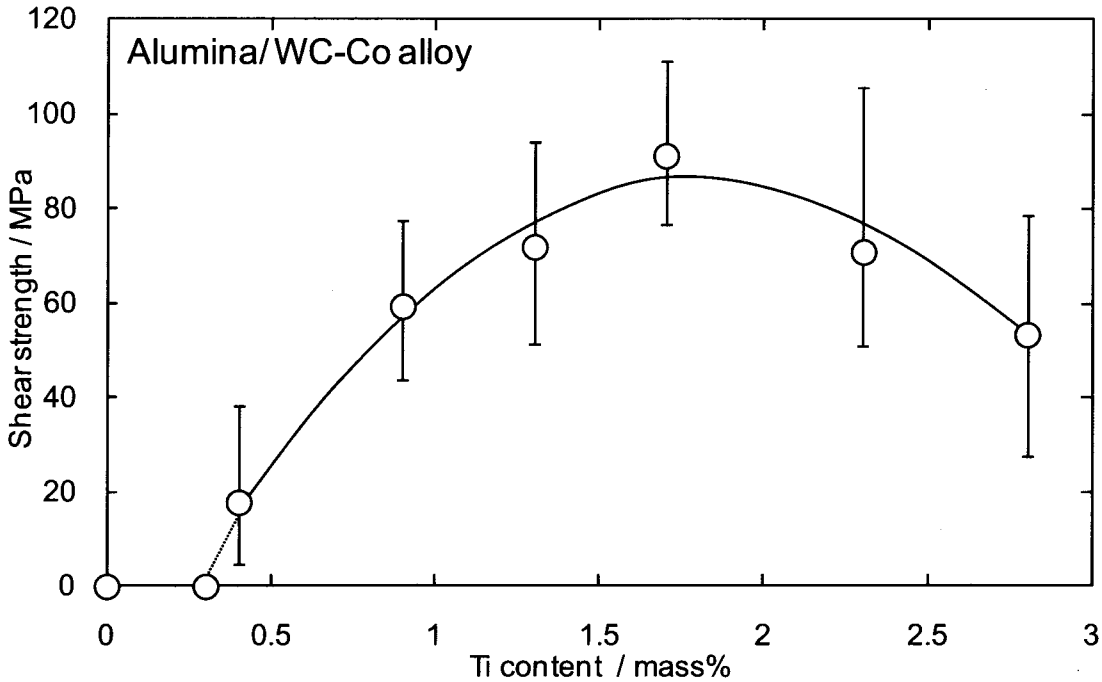


Fig. 3.20 Effect of Ti content on shear strength of brazed joint of alumina and WC-Co alloy.

3.3.4 接合体の破断面の形態

(1) 炭化ケイ素の接合体の破断面の形態

Fig. 3.21 に、炭化ケイ素を Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%のろう材を用いて接合した接合体におけるせん断試験後の炭化ケイ素側および超硬合金側の破断面の SEM-EDS 観察結果を示す。これらはそれぞれ炭化ケイ素側と超硬合金側は紙面谷折のマッチング破断面である。なお Ti 添加量 1.7 および 2.8mass%では、炭化ケイ素の母材が細かく破断してしまうため炭化ケイ素側破断面は超硬合金側と一部でマッチング破断面として対応していない。また、前述の通り Si の Kα 線と W の Mα 線はエネルギー値が近いことから、超硬合金側の Si の元素マッピングにおいて、超硬合金上のろう材の存在しない領域から検出されている Si は、超硬合金中に存在する W が Si として検出されている。なお、EDX によって得られる情報は表面から深さ方向に約 1μm であり、超硬合金側破断面に存在しているろう材の厚さは 100μm 程度であることから、ろう付金属が存在する領域での Si は、信頼できる情報であると考えられる。

いずれの Ti 添加量でも、ろう付金属は超硬合金側の破断面上に存在していた。Ti 添加量 0.4mass%での超硬合金側破断面のろう付金属上には、ろう材成分である Ag、Cu および Ti が検出された領域と炭化ケイ素の成分である Si が検出された領域が認められた。これらはそれぞれ界面破断部と炭化ケイ素の母材破断部

である。Ti 添加量 1.7mass%では、超硬合金側破断面(ろう付金属面)においても、ろう材の成分である Ag、Cu および Ti はほとんど検出されず、全面に Si が存在していた。これは接合体がほぼ炭化ケイ素母材破断であることを示している。これに対して、Ti 添加量 2.8mass%では、超硬合金側破断面(ろう付金属面)において、明確な Ti の存在領域が認められ、一部で界面破断を呈したことを示している。一方、全面的に界面破断した Ti 添加量 0.4mass%では、炭化ケイ素側および超硬合金側破断面の両方から Ti が検出された。

Fig. 3.22 に、超硬合金上(ろう付金属面)に存在している炭化ケイ素の付着面積率とせん断強度の関係を示す。せん断強度は、ろう付金属上への炭化ケイ素の付着面積率、すなわち炭化ケイ素の母材破断率に応じて増加した。また、付着面積率は、Ti 添加量の増加にともなって増加し、Ti 添加量 2.3mass%において最も高くなり、2.8mass%では低下する傾向にあった。

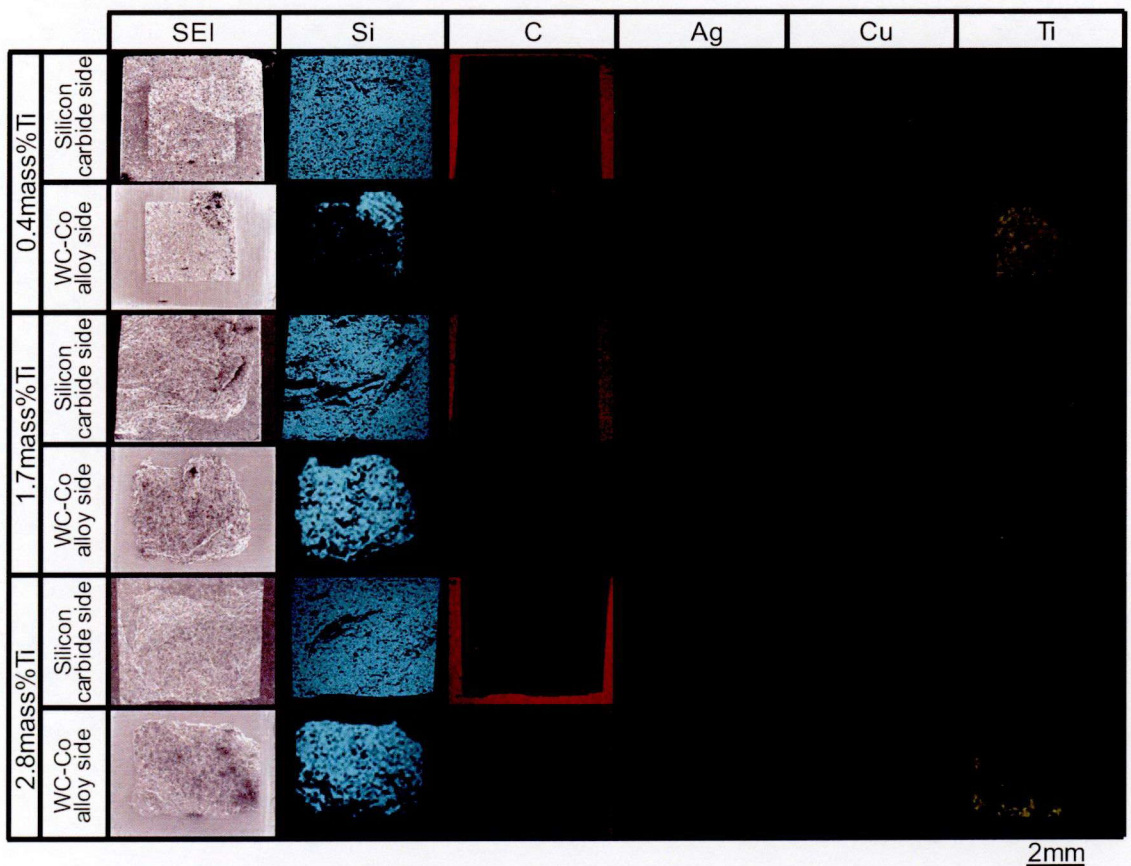


Fig. 3.21　Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu and Ti on fractured surface of brazed joint on silicon carbide and WC-Co alloy sides using braze metal containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

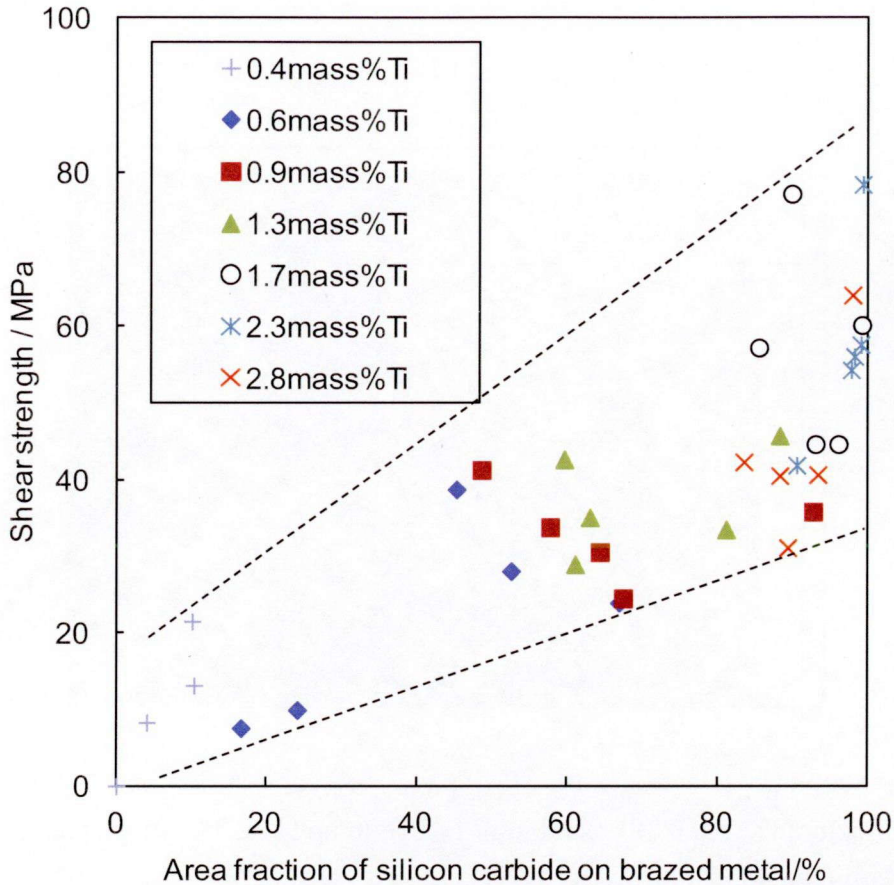


Fig. 3.22　Relation between area fraction of the fractured surface of silicon carbide on brazed metal and shear strength.

(2)　サイアロンおよびアルミナの接合体の破断面の形態

次に Fig. 3.23 および Fig. 3.24 に、それぞれサイアロンおよびアルミナを Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%のろう材を用いて接合した接合体のせん断試験後の、サイアロンおよびアルミナ側ならびに超硬合金側破断面の SEM-EDS 観察結果を示す。これらはそれぞれ紙面谷折のマッチング破断面である。また、サイアロンについては、前述の通り超硬合金側の Si の元素マッピングにおいて、超硬合金上のろう材の存在しない領域から検出されている Si は、超硬合金中に存在する W が Si として検出されていものである。また、超硬合金側破断面から検出されている N も Ti と分離が困難である。

すでに述べたようにサイアロンおよびアルミナにおいても、ろう付金属は超硬合金側の破断面に存在していた。Ti 添加量によらず、いずれのろう材を用いた場合においても、サイアロンおよびアルミナ側、ならびに超硬合金側破断面のろう付領域全域から Ti が検出され、Ag および Cu は超硬合金側破断面のみから検出された。これらのことから、これらろう付接合体はせん断試験により主

としてサイアロンおよびアルミナとろう付金属の界面反応層中で破断したとが示唆される。

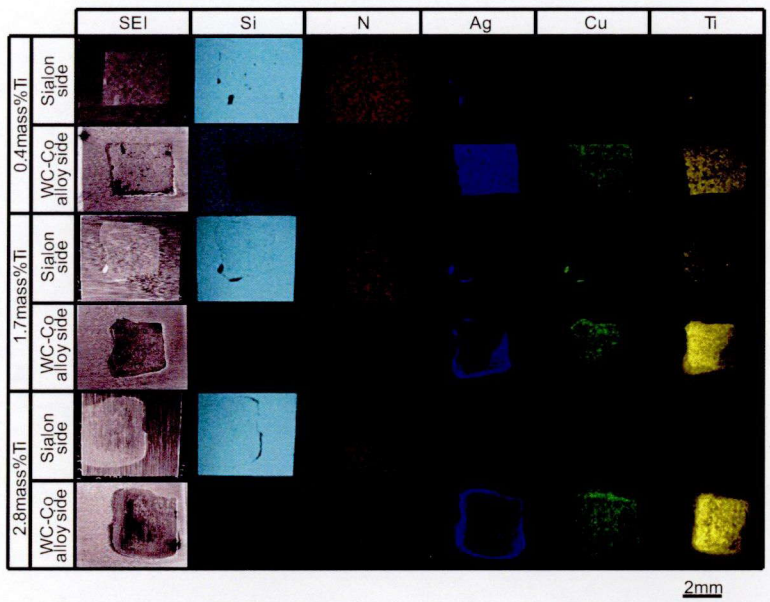


Fig. 3.23　Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, N, Ag, Cu and Ti on fractured surface of brazed joint on sialon and WC-Co alloy sides using braze metal containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

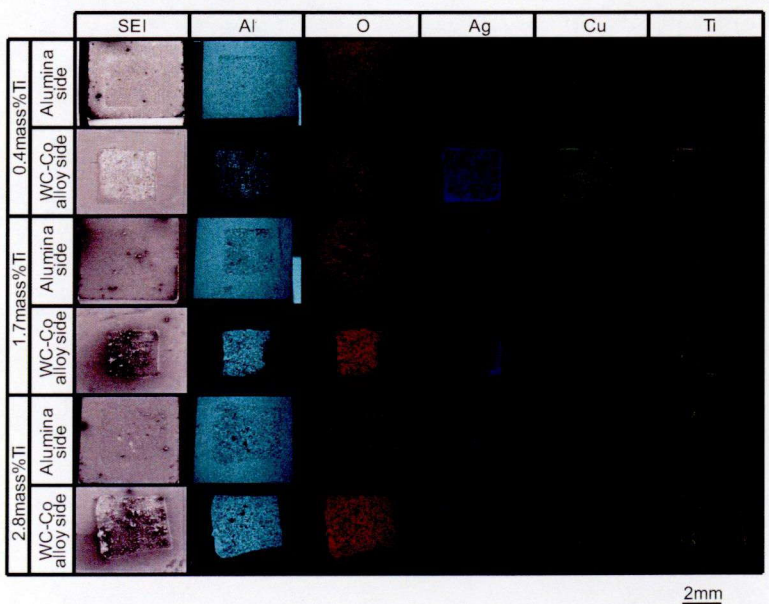


Fig. 3.24　Secondary electron image (SEI) and element distributions of Al, O, Ag, Cu and Ti on fractured surface of brazed joint on alumina and WC-Co alloy sides using braze metal containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

3.3.5 炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナの接合体の破断面の相同定

次に、Table 3.4 から Table 3.6 に、それぞれ炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナについて Ti 添加量 0.4、1.7 および 2.8mass%のろう材を用いた場合の、セラミックス側および超硬合金側破断面の X 線回折試験から同定された形成相およびそれらの検出強度を示す。

(i) 炭化ケイ素

炭化ケイ素側の破断面からは、いずれの Ti 添加量でも SiC が強く検出された。Ti 添加量 0.4mass%では、微弱なピークとして、Ti_5Si_3 も検出された。超硬合金側破断面からは、いずれの Ti 添加量のろう材においても、SiC、Ti_5Si_3、Cu_4Ti、Ag および Cu が検出された。また、超硬合金側破断面において、Ti 添加量 1.7 および 2.8mass%では、0.4mass%に比べて、SiC の回折強度は強くなった。

(ii) サイアロン

サイアロン側破断面からは、いずれの Ti 添加量でも Si_3N_4 が強く検出された。また、Ti_5Si_3 は微弱なピークとして検出された。超硬合金側破断面からは、いずれの Ti 添加量でも、Si_3N_4、Ti_5Si_3、Cu_4Ti、Ag および Cu が検出された。

(iii) アルミナ

アルミナ側破断面からは、いずれの Ti 添加量でも、Al_2O_3 が強く検出された。また、$Ti_3(Cu,Al)_3O$ は微弱なピークとして検出された。超硬合金側破断面からは、いずれの Ti 添加量でも、Al_2O_3、$Ti_3(Cu,Al)_3O$、Cu_4Ti、Ag および Cu が検出された。

ここでサイアロンおよびアルミナでは、破断形態は主として界面破断であるが、サイアロンにおいては Si_3N_4、アルミナにおいては Al_2O_3 が微弱なピークとして超硬合金側破断面からも検出されていることから、部分的にはサイアロンおよびアルミナ母材で破断していることが示唆される。

Table 3.4 Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of silicon carbide and WC-Co alloy sides of brazed joint using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

Phase	Ti content / mass%					
	0.4		1.7		2.8	
	Silicon carbide side	WC-Co alloy side	Silicon carbide side	WC-Co alloy side	Silicon carbide side	WC-Co alloy side
SiC	VS	M	VS	VS	VS	VS
TiC	-	-	-	-	-	-
Ti_5Si_3	VW	VW	-	VW	-	VW
Cu_4Ti	-	VW	-	W	-	W
Ag	-	VS	-	M	-	M
Cu	-	M	-	W	-	W

VS: Very strong, M: Middle, W: Weak, VW: Very weak, - : Not detected

Table 3.5 Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of sialon and WC-Co alloy sides of brazed joint using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

Phase	Ti content / mass%					
	0.4		1.7		2.8	
	Sialon side	WC-Co alloy side	Sialon side	WC-Co alloy side	Sialon side	WC-Co alloy side
Si_3N_4	VS	VW	VS	W	VS	W
TiN	-	-	-	-	-	-
Ti_5Si_3	VW	VW	W	W	W	W
Cu_4Ti	-	VW	-	M	-	M
Ag	-	VS	-	VS	-	VS
Cu	-	M	-	W	-	W

VS: Very strong, M: Middle, W: Weak, VW: Very weak, - : Not detected

Table 3.6 Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of alumina and WC-Co alloy sides of brazed joint using braze metals containing 0.4, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

Phase	Ti content / mass%					
	0.4		1.7		2.8	
	Alumina side	WC-Co alloy side	Alumina side	WC-Co alloy side	Alumina side	WC-Co alloy side
Al_2O_3	VS	VW	VS	VW	VS	VW
$Ti_3(Cu, Al)_3O$	VW	VW	W	W	W	W
Cu_4Ti	-	VW	-	M	-	M
Ag	-	VS	-	VS	-	VS
Cu	-	M	-	W	-	W

VS: Very strong, M: Middle, W: Weak, VW: Very weak, - : Not detected

3.4 考察

3.4.1 セラミックスと超硬合金のレーザブレージング接合性およびマクロ組織に及ぼすろう材中への Ti 添加の影響

第 2 章で述べた黒鉛と超硬合金のレーザブレージング接合と同様にそれぞれのセラミックスと超硬合金の接合条件範囲において、Ti 無添加のろう材では超硬合金とろう材は接合されたが、セラミックスとろう材は接合されなかった。これに対してろう材中に Ti を 0.3mass%以上添加することで、レーザブレージングによる局部的な短時間の加熱および冷却においても、セラミックスとろう材は接合が可能となった。これは黒鉛の場合と同様に、Ti を添加することで、ろう材とセラミックスの濡れ性が改善されて、界面反応層が形成されることで、良好な接合が得られたものと考えられる。

Fig. 3.2 から Fig. 3.4 に示したセラミックス側ろう付部の断面組織観察の結果より、第 2 章と同様にセラミックスとろう材の界面には活性金属として添加した Ti の濃化層が認められた。Ti が界面へ拡散することで、溶融ろう材の表面エネルギーの低下や、セラミックスへ吸着および反応することによる界面エネルギーの低下が生じて、溶融ろう材とセラミックスとの濡れ性は改善されたと考えられる [9, 10]。また、Fig. 3.2 の炭化ケイ素の断面組織観察の結果、Ti 添加量 0.4mass%では、ポーラス体である炭化ケイ素の内部へのろう材の浸入は認められないが、Ti 添加量が多い 1.7 および 2.8mass%では、ろう材が浸入している様

子が認められ、Ti 添加量の増加による濡れ性の改善が認められる。

次に、Fig. 3.5 から Fig. 3.7 に示したセラミックスとろう付金属部の界面組織観察の結果、第 2 章の黒鉛の接合の場合と同様に Ti 添加量が 1.7mass%以上のろう材では、Ti 濃化層中に Cu と Ti の共存領域およびそのろう付金属側に脱 Cu 層が認められた。これは第 2 章で述べた通り、Ti 添加量が多くなったことで過剰な Ti が、ろう材中の Cu と反応することで、Cu_4Ti 反応層を形成し、Cu が界面近傍の Ag-Cu 共晶組織部から、界面側に拡散することで脱 Cu 層が形成されたと考えられる。

3.4.2 ろう材中の活性金属である Ti とセラミックスの界面反応

Fig. 3.11 から Fig. 3.13 の制限視野電子線回折によって判明したろう材とそれぞれの材料の界面に形成された界面反応層を Table 3.7 に示す。ろう材とセラミックスが反応することで生じた反応相として、炭化ケイ素の場合は TiC および Ti_5Si_3、サイアロンの場合は TiN および Ti_5Si_3、ならびにアルミナの場合は $Ti_3(Cu, Al)_3O$ が形成されていた。これらはそれぞれ、炭化ケイ素の場合では SiC を構成する Si および C と、サイアロンの場合では主成分である Si_3N_4 を構成する Si および N と、アルミナの場合では Al_2O_3 を構成する Al および O とろう材中に活性金属として添加した Ti が反応することで、それぞれこれらの界面反応層が形成されたと考えられる。

Table 3.7 Detected phases of reaction compounds layer at interface of silicon carbide, sialon and alumina/brazed metal.

Brazed ceramics	Reaction compound
Silicon carbide	$TiC/Ti_5Si_3/Cu_4Ti$
Sialon	$TiN/Ti_5Si_3/Cu_4Ti$
Alumina	$Ti_3(Cu, Al)_3O/Cu_4Ti$

炭化ケイ素およびサイアロンとろう材中に活性金属として添加した Ti との反応は、熱力学的に以下のように説明される。すなわち、炭化ケイ素およびサイアロンと Ti との反応生成物の生成自由エネルギー変化は、反応温度をレーザブレージング中の最高到達温度である 1103K とすると、

炭化ケイ素に対して [11]、

$$3SiC + 8Ti \rightarrow 3TiC + Ti_5Si_3 \quad \Delta G \cong -900kJ \qquad (1)$$

サイアロンに対して [3]、

$$Si_3N_4 + 9Ti \rightarrow 4TiN + Ti_5Si_3 \quad \Delta G \cong -750kJ \qquad (2)$$

となる。

いずれも生成自由エネルギーΔGが負の値であることから、それぞれのセラミックスは活性金属であるTiと反応して二相からなる界面反応生成物が形成されたと考えられる。

3.4.3 サイアロンとTi添加量0.4mass%のろう材界面で観察された未接合界面の組織

Fig. 3.16に示したTi添加量0.4mass%のろう材を用いてサイアロンを接合した場合のSTEM-EDS分析を行った結果、明確な未接合領域が観察され、未接合領域のセラミックス表面からTiが検出されている領域が認められた。この理由について以下に考察する。

第2章でも述べた通り田中ら[12-15]は、Si_3N_4やSiCなどのいくつかのセラミックスとAg-Cu-Ti系活性金属ろう材の濡れについて、動的素過程を解析する目的で、透過型電子顕微鏡によるセラミックス上のろう材の濡れの先端構造について検討し、セラミックスとろう材の濡れの先端では、濡れに先行してTiC、TiNおよびTi_5Si_3などがセラミックス上に核生成する様子を撮影している。

このことから、本研究におけるTi添加量0.4mass%のろう材を用いた場合において、ろう材とセラミックスの未接合部のセラミックス表面に形成されていたTiの濃化層は、セラミックスが濡れて接合される前の段階でTiが表面拡散したために形成されたと考えられる。

また、Fig. 3.16では未接合部のろう材側においてもTiの濃化領域が認められたが、これは上述の通り溶融ろう材中でTiが界面に拡散することで表面エネルギーが低下することや、同領域において明確なOの濃化は認められないがレーザブレージングを行ったチャンバー内に残存したOとTiが反応したために表面にTiが濃化したと考えられる[10]。

3.4.4 レーザブレージングと炉中ろう付の界面反応層の比較

次に、サイアロンに関して、レーザブレージングによる接合界面と従来の炉中ろう付における接合界面の比較を行う。

本研究では炉中ろう付実験は行っていないため、代表的な炉中ろう付結果としてはJ. Zhangら[16]のデータを比較として使用した。本研究でのレーザブレージングで観察されたTiNおよびTi_5Si_3層の厚さは、Ti添加量2.8mass%のろう材で約300から400nmであった。一方、J. ZhangらによるSi_3N_4同士の炉中ろう付による Ag-26.88mass%Cu-3.99mass%Ti ろう材を用いた場合では、TiNおよびTi_5Si_3からなる化合物層の厚さは約4.7μmと報告されており、本研究のレーザブレージングの結果は従来の炉中ろう付に比べて著しく小さい。

彼らが行った炉中ろう付では、20K/minの加熱速度で573Kまで加熱して10分保持後、10K/minの加熱速度でろう付温度である1173Kまで加熱して、その温度で10分保持した後、5K/minの冷却速度で冷却するという熱履歴を接合試料

に与えている。また、彼らの報告では化合物層として Cu_4Ti 層や、脱 Cu 層は認められていない。

このような炉中ろう付とレーザブレージングにおける界面反応層の形成の差異は次のように考えられる。彼らの炉中ろう付では、ろう付温度が 1173K とろう材融点 1053K よりも 120K も高く、かつ、ろう付温度における保持時間が 600s と十分に長いため、溶融ろう材中の Ti はすべてサイアロンとの界面において TiN および Ti_5Si_3 として反応したと考えられる。このため、レーザブレージングで見られた Cu_4Ti 層や脱 Cu 層は形成されなかったと考えられる。

一方、本研究のレーザブレージングではろう付温度 (最高到達加熱温度) が 1103K と炉中温度よりも低く、さらに、ろう付時間 (ろう材の融点以上での加熱時間)が約 10s と炉中ろう付と比べて著しく短い。このため、ろう付時の接合界面での元素の拡散距離が短くなり、TiN/Ti_5Si_3 層の成長が抑制されたと考えられる。この結果、第 2 章で述べたように、未反応の Ti は Cu_4Ti を形成し、脱 Cu 層が形成されたと考えられる。

3.4.5 接合体のせん断強度に及ぼす Ti 添加量の影響

Fig. 3.18 から Fig. 3.20 に示した炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナについてのせん断試験結果と第 2 章 Fig. 2.22 の黒鉛のデータを合わせて、Fig. 3.25 に示す。なおデータは平均値のみを表示した。いずれのセラミックスにおいても Ti 添加量が低いろう材では、Ti 添加量の増加にともなってせん断強度は増加した。そして炭化ケイ素では Ti 添加量 2.3mass%、サイアロンおよびアルミナでは Ti 添加量 1.7mass%でせん断強度は最大となり、それ以上の Ti 添加量のろう材を用いて接合した場合、せん断強度は低下した。このようにろう材中の Ti 添加量が少ない場合において、Ti 添加量の増加にともなってせん断強度が増加した理由は第 2 章の黒鉛の場合で述べた通りであると考えられる。Ti 添加量が増加することで、セラミックスとろう材の界面において、界面反応層が連続的に形成されたために強度は増加したと考えられる。すなわち、その未接合領域が減少したことで強度が増加したと考えられる。

また、Ti 添加量が十分に多い場合に、Ti 添加量の増加とともにせん断強度が低下した理由は、界面反応層が厚膜化したことによると考えられる。界面反応層厚さが厚くなることで強度が低下する理由は、明確には解明されていないが、界面反応層として形成された TiC、TiN、Ti_5Si_3、$Ti_3(Cu, Al)_3O$ などの脆い化合物層中の微小な割れやボイドなどの欠陥が生じる割合が高くなること [1,2]や、それぞれの物質の熱膨張係数の差に起因する残留応力の増加 [3-5]などが原因として考えられている。

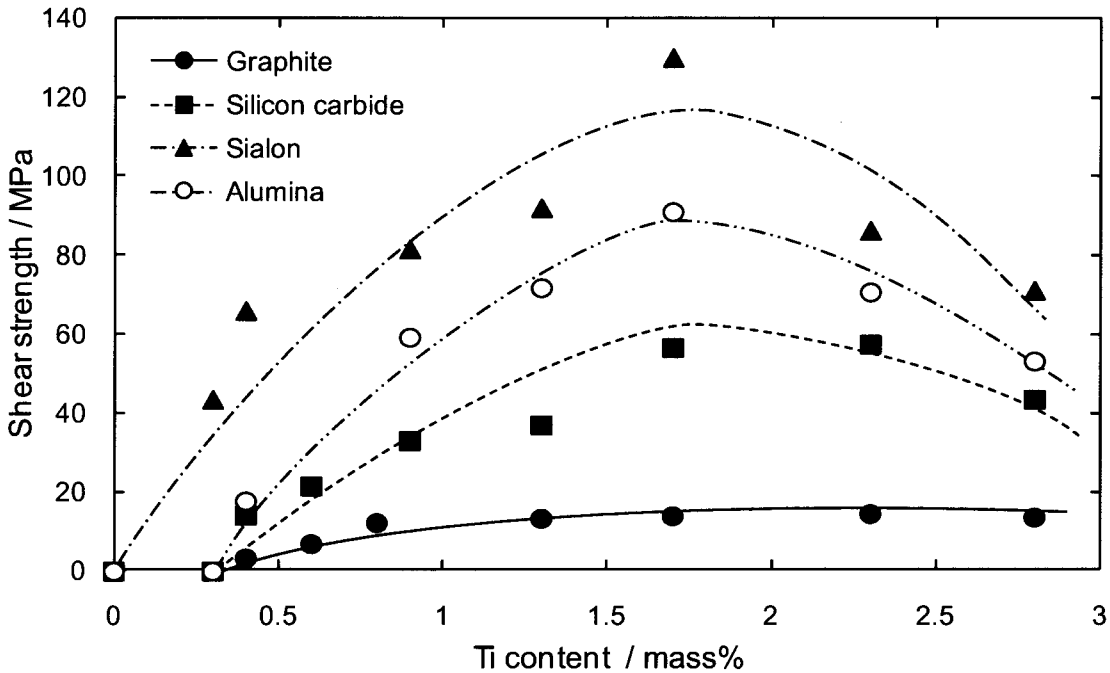


Fig. 3.25 Relation between Ti content and shear strength of brazed joint of graphite, silicon carbide, sialon and alumina.

3.4.6 Ti 添加量による破断形態の変化

炭化ケイ素の接合体について、Fig. 3.26 にそれぞれ(a)Ti 添加量が少ないろう材(Ti 添加量の増加にともなってせん断強度が向上)、(b)適正なろう材(せん断強度がもっとも高くなる)、および(c)過剰なろう材(Ti 添加量の増加にともなってせん断強度が低下)を用いた場合の界面組織の模式図および推定される破断経路の変化を示す。

Fig. 3.21 および Fig.3.22 の結果、接合された炭化ケイ素の破断形態としては、Ti 添加量が適正値以下では、炭化ケイ素とろう付金属の界面破断、および炭化ケイ素母材破断となり、Ti 添加量の増加にともなって母材破断率が増加した。そして適正値(Ti 添加量が 2.3mass%)では炭化ケイ素母材破断率は最大値となり、さらに Ti 添加量がそれ以上の過剰な場合は、母材破断率が低下した。

また、X 線回折試験の結果より Ti 添加量 0.4mass%では炭化ケイ素側破断面から Ti_5Si_3、超硬合金側破断面から Ti_5Si_3 および Cu_4Ti が検出されていることから、界面破断部位は未接合部と Ti_5Si_3 層であると考えられる。なお、Fig. 3.22 の Ti 添加量 2.8mass%で炭化ケイ素側破断面において、Ti が検出されていない理由としては、前述の通りせん断試験によって炭化ケイ素が細かく破断してしまいマッチング破断面として詳細に調査するのが困難であったためと考えられる。

次に、サイアロンおよびアルミナについて、Fig. 3.27 および Fig. 3.28 にそれぞ

れ(a)Ti 添加量が少ないろう材、(b)適正なろう材、および(c)過剰なろう材を用いた場合の界面組織の模式図および推定される破断経路を示す。Fig. 3.23 および Fig. 3.24 の結果、接合されたサイアロンおよびアルミナの破断形態としては、いずれの Ti 添加量においても主として界面破断を呈した。また X 線回折試験の結果より、サイアロンの場合、サイアロン側破断面から Ti_5Si_3、超硬合金側破断面から Ti_5Si_3 および Cu_4Ti がそれぞれ検出されていることから、界面破断部位は主として Ti_5Si_3 層であると考えられる。アルミナの場合では、アルミナ側破断面から $Ti_3(Cu, Al)_3O$、超硬合金側破断面から $Ti_3(Cu, Al)_3O$ および Cu_4Ti が検出されていることから、主として $Ti_3(Cu, Al)_3O$ 層で破断が生じていると考えられる。

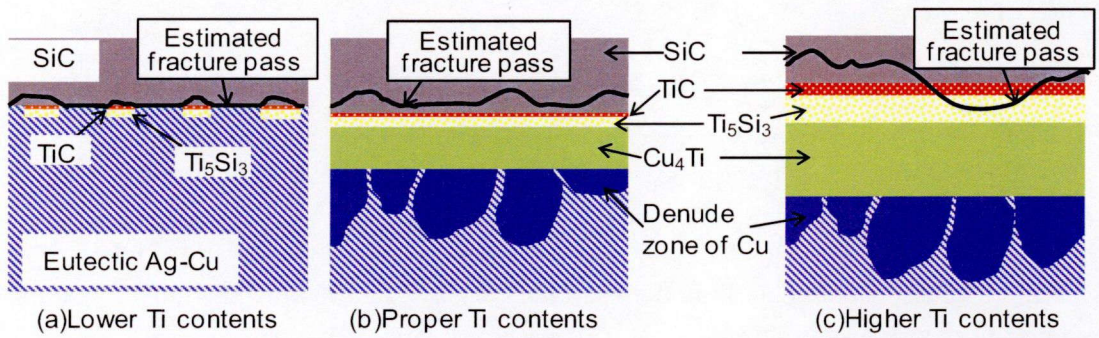


Fig. 3.26 Schematic illustrations of interface structure of brazed joint of silicon carbide and estimated fracture pass for different levels of Ti content namely (a) lower (b) proper and (c) higher contents.

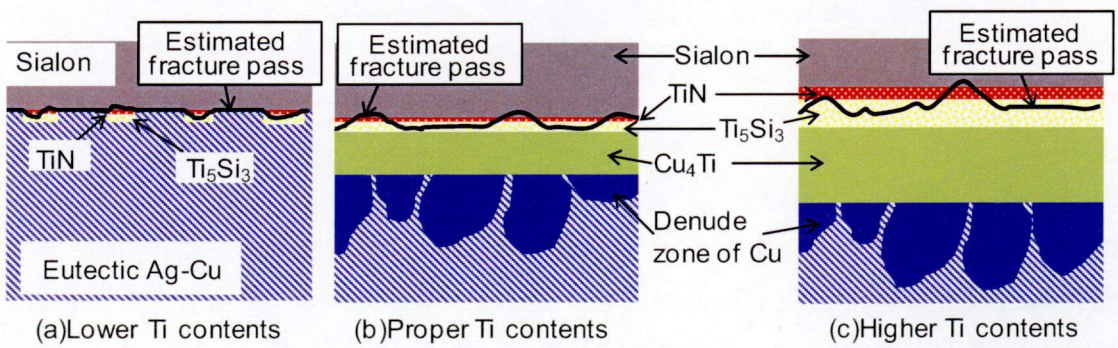


Fig. 3.27 Schematic illustrations of interface structure of brazed joint of sialon and estimated fracture pass for different levels of Ti content namely (a) lower (b) proper and (c) higher contents.

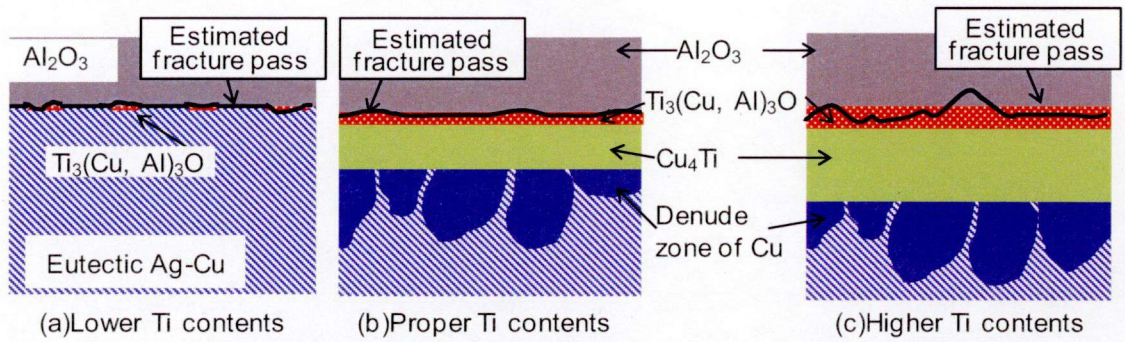


Fig. 3.28　Schematic illustrations of interface structure of brazed joint of alumina and estimated fracture pass for different levels of Ti content namely (a) lower (b) proper and (c) higher contents.

3.4.7　セラミックスの種類によるせん断強度と破断形態の変化

第 2 章の黒鉛、第 3 章の炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナのそれぞれで破断形態が異なった理由について、以下に考察する。

Ti 添加量が少ない場合は、いずれの供試材料においても、Ti 添加量の増加にともなって、供試材料の成分とろう材中の活性金属である Ti が反応することにより界面反応層が接合界面において連続的に形成されて、せん断強度は向上した。黒鉛、サイアロンおよびアルミナでは Ti 添加量 1.7mass%において、炭化ケイ素においては Ti 添加量 2.3mass%においてせん断強度は最大値を示した。また、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナでは、それ以上の Ti 添加では、せん断強度は逆に低下する傾向を示したのに対して、黒鉛はそれ以上の Ti 添加でも、強度低下は生じなかった。

Table 3.8 に、参考値としてそれぞれの供試材料と界面反応層の構成相の曲げ強度を示す。黒鉛において、Ti 添加量が多いろう材を用いた場合においても、せん断強度が低下しなかった理由は、第 2 章でも述べた通り、黒鉛の強度は界面反応層として形成された TiC と比較してその強度が著しく低く、このため界面反応層が厚膜化したとしても、黒鉛母材で破断したと考えられる。

炭化ケイ素においては、Ti 添加量が 2.3mass%以下の少ない場合は、黒鉛の場合と同様に Ti 添加量を多くすることで、炭化ケイ素母材破断率が増加してせん断強度は向上する。そして、Ti 添加量 2.8mass%の場合では、界面反応層が厚膜化して、前述の通り界面反応層の強度が低下して、界面破断を生じたと考えられる。ここで本研究で使用した炭化ケイ素(RE-SiC)の母材強度は約 100MPa、界面反応層では、TiC は約 1100MPa、Ti_5Si_3 は 94-255MPa と報告されており、界面反応層である Ti_5Si_3 層の強度が厚膜化することさらに低下すると考えられ、その結果、Ti_5Si_3 層で破断が生じることになると考えられる。

次にサイアロンおよびアルミナにおいては、いずれの Ti 添加量においても破断は主としてサイアロンおよびアルミナとろう材の界面で生じた。サイアロンにおいては、サイアロンの母材曲げ強度が約 980MPa、界面反応層である TiN が 390MPa、Ti_5Si_3 が 94-255MPa と報告されている。これらの界面反応層の強度が母材に対して低いことから、いずれにおいても主として界面破断が生じたと考えられる。アルミナについては、界面反応層である $Ti_3(Cu, Al)_3O$ の強度は報告されているデータがなかったものの、破断形態がサイアロンと同様であることから、サイアロンと同様の理由で界面破断が生じたと推察される。これらのセラミックスにおいても、Ti 添加量 1.7mass%までの添加量においては、黒鉛や炭化ケイ素と同様に界面反応層が接合界面で連続的に形成されていくことによって強度は増加したと考えられる。そして、Ti 添加量が 1.7mass%より多い場合では、これまで述べたように界面反応層の厚膜化によってせん断強度は低下したと考えられる。また、界面反応層である Cu_4Ti の強度も報告されているデータがなかったものの、全ての供試材料の破断面において Cu_4Ti は超硬合金側からのみ検出されていることから、Cu_4Ti 層はそれぞれの破断部に対して強度が高いと考えられる。

すなわち、黒鉛の場合では、界面反応層に対して黒鉛の強度が著しく低いため、厚膜の界面反応層が形成されても母材破断となる。炭化ケイ素の場合では、界面反応層と炭化ケイ素の強度が近い値であり、界面反応層が厚膜化することで界面反応層の強度が低下した結果、Ti 添加量が過剰な場合は界面破断となる。そして、サイアロンおよびアルミナの場合では、界面反応層がサイアロンおよびアルミナ母材に対して強度が低いことから、いずれの Ti 添加量においても界面破断を呈すると考えられる。

Table 3.8 Flexural strength of experimental materials used in this work and interfacial reaction compounds[17-24].

Material	Flexural strength /MPa
Graphite (IG-11)	39
Silicon carbide (RE-SiC)	100
Sialon (SAN-2)	980
Alumina	500
TiC	1100
TiN	265
Ti_5Si_3	94 - 255

3.5 結言

Ag-28mass%Cu 合金に対し、Ti 添加量を 0 から 2.8mass%まで変化させた活性ろう材を用い、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金のレーザブレージングにおける Ti 添加量の影響について、界面の組織観察およびせん断強度測定を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) いずれのセラミックスにおいても、Ag-28mass%Cu 合金に対し、0.3mass%以上 Ti 添加を行うことで、セラミックスと超硬合金はレーザブレージングによる短時間の加熱によっても接合可能であった。

(2) セラミックスとろう付金属の接合界面には、炭化ケイ素の場合にはセラミックス側から TiC/Ti_5Si_3/Cu_4Ti、サイアロンの場合には TiN/Ti_5Si_3/Cu_4Ti、アルミナの場合には $Ti_3(Cu, Al)_3O$/Cu_4Ti がそれぞれ界面反応層として形成された。

(3) セラミックスとろう付金属の接合界面に形成された界面反応層は Ti 添加量の増加にともなって厚くなり、接合界面に沿って連続的に形成された。

(4) 接合体のせん断強度は、炭化ケイ素では Ti 添加量 0.4 から 2.3mass%において、サイアロンおよびアルミナでは 0.4 から 1.7mass%において Ti 添加量の増加とともに増加し最大値を示した後に、それ以上の Ti 添加ではいずれも低下した。それぞれの材料の最適な Ti 添加量は、炭化ケイ素では Ti 添加量 2.3mass%で 58MPa、サイアロンおよびアルミナでは Ti 添加量 1.7mass%で 130MPa および 91MPa であった。

(5) 炭化ケイ素接合体のせん断試験による破断は、炭化ケイ素とろう付金属の接合界面および炭化ケイ素の母材で発生した。Ti 添加量 0.4 から 2.3mass%においては、Ti 添加量の増加にともなって母材破断率が増加し、せん断強度は向上した。Ti 添加量 2.3mass%では、ほぼ母材破断を呈した。そして 2.8mass%のろう材を用いた場合では、2.3mass%の場合に比べて界面破断率が増加した。

(6) サイアロンおよびアルミナの接合体のせん断試験による破断は、いずれの Ti 添加量においても、主として接合界面で破断した。

(7) せん断試験による界面破断部位は、破断面の SEM-EDX 観察および X 線回折試験の結果、炭化ケイ素およびサイアロンでは Ti_5Si_3、アルミナでは $Ti_3(Cu, Al)_3O$ であることが示唆された。

参考文献

1) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 大石忠美, "Si_3N_4 と金属の接合強さに及ぼす反応層の影響 ファインセラミックスと金属の接合強さの支配要因(第 1 報)", 溶接学会論文集, Vol.11, No.1 (1993) 142-148.

2) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 大石忠美, "反応層制御による Si_3N_4 と金属の接合強さの改善要因 ファインセラミックスと金属の接合強さの支配要因

(第 2 報)", 溶接学会論文集, Vol.11, No.2 (1993) 294-300.
3) Y. M. He, J. Zhang, C. F. Liu and Y. Sun, "Microstructure and mechanical properties of Si_3N_4/Si_3N_4 joint brazed with Ag-Cu-Ti-SiCp composite filler", Materials Science and Engineering A, Vol.527 (2010) 2819-2825.
4) G. M. Liu, G. S. Zou, A. P. Wu and D. K. Zhang, "Improvements of the Si_3N_4 brazed joints with intermetallics", Materials Science and Engineering A, Vol.415 (2006) 213-218.
5) Y. Liu, Z. R. Huang and X. J. Liu:, "Joining of sintered silicon carbide using ternary Ag-Cu-Ti active brazing alloy", Ceramics International, Vol.35 (2009) 3479-3484.
6) Y. Wang, X. M. Qiu, D. Q. Sun and S. Q. Yin, "Influence of Ti on microstructure and strength of c-BN/Cu-Ni-Sn-Ti composites", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.29 (2011) 293-297.
7) K. Nagatsuka, Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar joint characteristics of SiC and WC-Co alloy by laser brazing", Journal of Physics: Conference Series, Vol.379, No.012047 (2012) 1-9.
8) C. F. Liu, J. Zhang, Y. Zhou, Q. C. Meng and M. Naka, "Effect of Ti content on microstructure and strength of Si_3N_4/Si_3N_4 joints brazed with Cu-Pd-Ti filler metals", Materials Science and Engineering A, Vol.491 (2008) 483-487.
9) 井関孝善, 矢野豊彦, 鄭永守, "SiC の活性金属ろう付におけるぬれと反応生成物の物性", 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.97, No.7 (1989) 710-714.
10) L. T. Than, 久里裕二, 野村富二夫, "実装性に優れた鉛フリーはんだ", 東芝レビュー, Vol.61, No.11 (2006) 36-39.
11) J. Li, L. Liu, Y. Wu, W. Zhang and W. Hu, "A high temperature Ti-Si eutectic braze for joining SiC", Vol.62 (2008) 3135-3138.
12) 田中俊一郎, "固体融合の新世界 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.47, No.11 (1999) 75-80.
13) 田中俊一郎, "固体融合の新世界(II) 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.47, No.12 (1999) 103-107.
14) 田中俊一郎, "固体融合の新世界(III) 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.48, No.1 (2000) 99-104.
15) M. Nomura, T. Ichimori, C. Iwamoto and S. Tanaka, "Structure of wetting front in the Ag-Cu-Ti/SiC reactive system", Journal of Materials Science, Vol.35 (2000) 3953-3958.
16) J. Zhang, Y. M. He Y. Sun and C. F. Liu, "Microstructure evolution of Si_3N_4/Si_3N_4 joint brazed with Ag-Cu-Ti+SiCp composite filler", Ceramics International, Vol.36 (2010) 1397-1404.

17) 黒鉛(IG-11)製品カタログ
(http://www.toyotanso.co.jp/Products/Special_graphite_detail.html)
18) 炭化ケイ素(RE-SiC)製品カタログ
(http://www.ngk.co.jp/product/industrial/fireproof/carbide_data_01.html)
19) サイアロン(SAN-2)製品カタログ
(http://ebw.eng-book.com/pdfs/49ef1914f9a72667ac25edaffa36b949.pdf)
20) アルミナ製品カタログ
(http://ebw.eng-book.com/pdfs/49ef1914f9a72667ac25edaffa36b949.pdf)
21) 井関考善, "最近のセラミックス材料の開発と核融合分野への応用", 核融合研究, Vol.62, No.3 (1989) 175-184.
22) 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一, "ホットプレス法による窒化チタンセラミックスの強度及び電気的特性", 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.99, No.4 (1991) 286-291.
23) J. Li, D. Jiang and S. Tan, "Microstructure and mechanical properties of in situ produced Ti_5Si_3/TiC nanocomposites", Journal of the European Ceramic Society, Vol.22 (2002) 551-558.
24) R. Mitra, "Microstructure and mechanical behavior of reaction hot-pressed titanium silicide and titanium silicide based alloys and composites", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.29A (1998) 1629-1641.

第4章　錫入り4元系ろう材を用いた黒鉛およびセラミックス／超硬合金のレーザブレージング接合部界面組織および接合強度

4.1　緒言

セラミックスの異材ろう付においては、一般的にAg-Cu-Ti系ろう材が用いられる。しかし、Ag-Cu-Ti系ろう材中に含まれるAgは貴金属であり、その使用量を減少させることは資源の枯渇問題やコストの観点から重要な課題であると考えられる[1,2]。そこで近年開発されたAg-Cu-Sn-Ti系活性金属ろう材に注目した。これはAg-Cu-Ti系活性金属ろう材のAgの一部をSnで置き換えたろう材であり、Ag使用量の低減が期待される。そして従来のAg-Cu-Ti系ろう材においてはろう材の製造の段階で粗大なCu-Ti系金属間化合物がろう材中に存在するため、加工する際に割れが発生しやすいことが問題とされてきた。これにSnを添加することで金属間化合物が微細となり箔材として薄く、線材として細く加工が可能となり、Agの置換による効果に加えて、ろう材そのものの使用量も低減することが期待される[3]。

ここで本論文では、これまでに第2章および第3章では、Ag-28mass%Cu合金ろう材に対し活性金属としてTiを添加し、Ti添加量が黒鉛、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナ／超硬合金のレーザブレージング接合体の界面組織および強度に及ぼす影響について検討を行った。その結果、Ti 添加量に依存して界面反応層の形態および接合強度が変化し、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナについては、最適なTi添加量が存在することを明らかにした。

しかし、最適なTi添加量(1.7-2.3mass%)のろう材に対し、さらにSnの添加を行った場合の界面反応層の形成プロセスやレーザブレージング接合体の界面組織やせん断強度については報告がなく、これを検討することは重要と考えられる。すなわち、ろう付前のろう材中に、Ag-Cu-Ti 系ろう材では Ti は Cu と、Ag-Cu-Ti-Sn 系ろう材では Ti は Sn および Cu と金属間化合物を形成していると考えられるが、Tiの存在形態が変化することで界面へのTiの供給メカニズムが異なり、界面反応層の形成や接合体の強度も変化することが予想される。

4.2　使用材料および実験方法

4.2.1　使用材料

供試材料をTable 4.1に示す。供試材料には、第2章および第3章で用いた黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン(5mm×5mm×3.5mmt)、ならびに基材として超硬合金(10mm×10mm×2mmt)を用いた。

次に、ろう材の化学組成をTable 4.2に示す。ろう材としては、田中貴金属工業株式会社製のAg-Cu-Sn-Ti系活性金属ろう材 (TKC-651)を使用した。また、比

較ろう材として、第2章および第3章で用いたAg-Cu-Ti系活性ろう材(TKC-710)も用いた。これらの供試材料は、レーザブレージングに先立ち、第2章と同様にアセトンで超音波洗浄後、乾燥させた。

Table 4.1 Materials used in this work.

	Nominal composition / mass%	Density / $Mg \cdot m^{-3}$	Apparent porosity / %	Bend strength at room temperature / MPa	Size / mm
Graphite	C > 99.9	1.77	21.9	39	5*5*3.5
Silicon carbide	SiC > 99	2.65	17.0	100	
Sialon	Si_3N_4 > 90	3.23	< 0.1	980	
WC-Co alloy	WC: 94, Co: 6	14.9	-	32000	10*10*2

Table 4.2 Chemical compositions of braze metals with and without Sn.

	Ag	Cu	Sn	Ti
Braze metal with Sn	65.2	28.1	5.0	1.7
Braze metal without Sn	70.2	28.1	-	1.7

Fig. 4.1 から Fig. 4.3 に Ag-Sn、Cu-Sn および Ti-Sn 二元系平衡状態図を示す。また、Fig. 4.4 に 473K における Cu-Sn-Ti 三元系平衡状態図を示す。第2章で述べた通り、Ag に対して、28mass%の Cu を添加することで、これらは共晶組成となり、融点が 1053K となる。そして Ag-Cu-Ti 三元系ろう材において、ろう材中に添加された Ti は、一部は Ag および Cu に固溶するとともに、大部分が Cu_4Ti として存在する。これに対し、本研究で用いた Ag-Cu-Sn-Ti 四元系ろう材では、Sn はろう付温度(約 1100K)において Ag および Cu、室温(約 293K)において Ag に対して固溶する。そしてこれに加えて、Cu-Sn-Ti 三元系平衡状態図において、用いたろう材の Cu-Sn-Ti の割合は 6 の組成に位置することから、$CuSn_3Ti_5$ および Cu_3Sn などの金属間化合物として存在することが考えられる。

Fig. 4.5 に第2章と同様の方法で分析した、Sn 添加ろう材および Sn 無添加ろう材の組織観察結果および元素分析の結果を示す。いずれも Ag+Cu の二元共晶組織に加えて、Sn 添加ろう材では Ti-Sn-Cu からなる金属間化合物、Sn 無添加ろう材では Ti-Cu からなる金属間化合物が認められた。金属間化合物はそれぞれ塊

状であったが、その粒径はSn添加ろう材では、Sn無添加ろう材に比べて小さかった。次に、Fig. 4.6に第2章と同様の方法で分析したSn添加ろう材およびSn無添加ろう材のX線回折試験の結果を示す。それぞれAg相およびCu相に加えて、金属間化合物として、Sn添加ろう材では$CuSn_3Ti_5$、Sn無添加ろう材ではCu_4Tiが同定された。すなわち、活性金属としてTiを添加したAg-Cu-Ti系活性金属ろう材に対してSnをさらに添加することにより、ろう材母材中の金属間化合物Cu_4Ti相は$CuSn_3Ti_5$相に変化し、その形成相の粒径は微細化した。

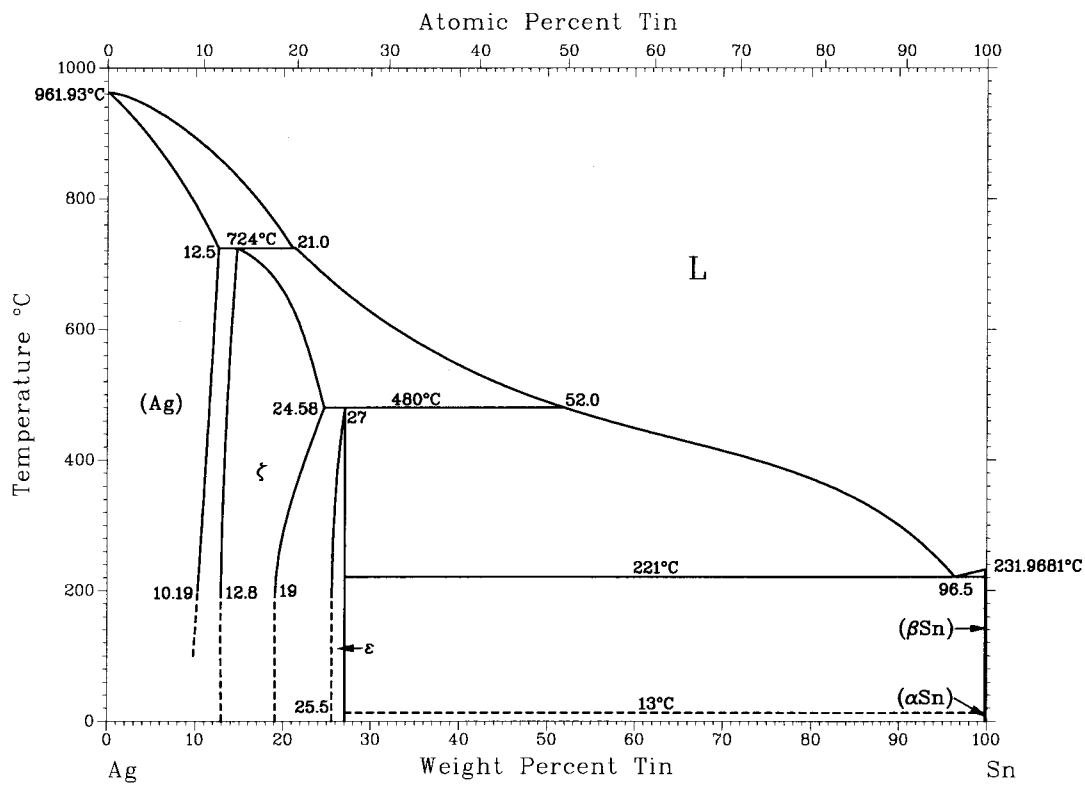


Fig. 4.1　Ag-Sn binary phase diagram[4].

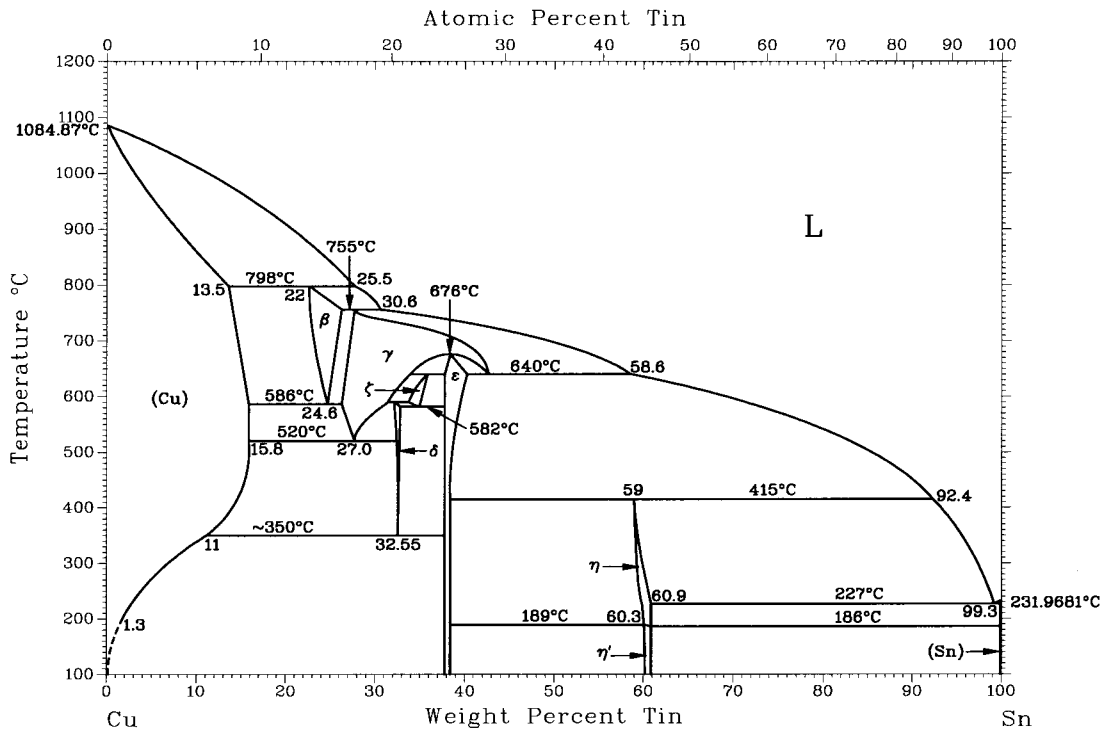


Fig. 4.2 Cu-Sn binary phase diagram[4].

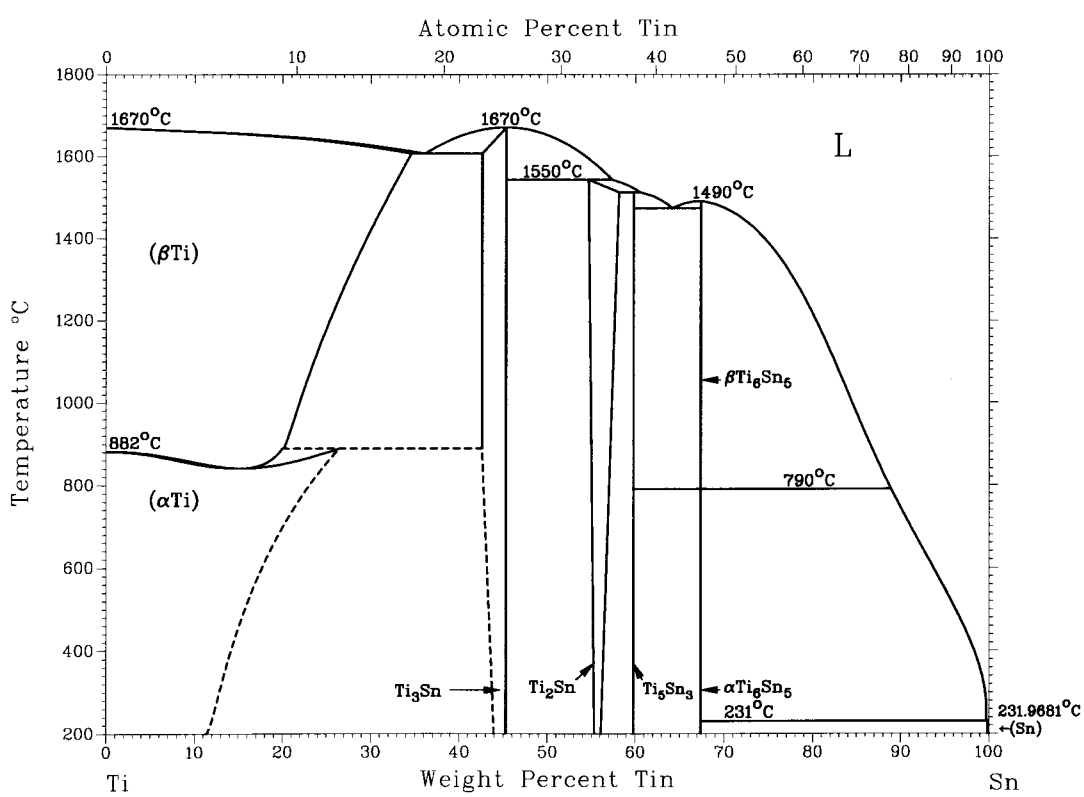


Fig. 4.3 Ti-Sn binary phase diagram[4].

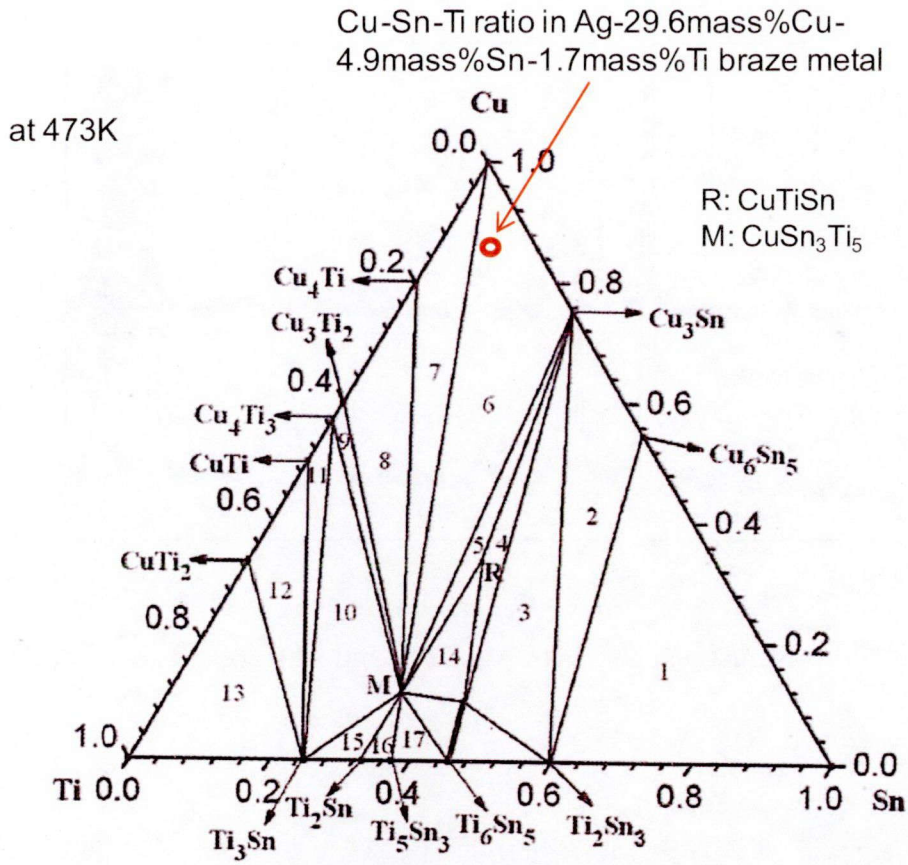


Fig. 4.4 Cu-Sn-Ti ternary phase diagram and Cu-Sn-Ti ratio in Ag-29.6mass%Cu-4.9mass%Sn-1.7mass%Ti braze metal[5].

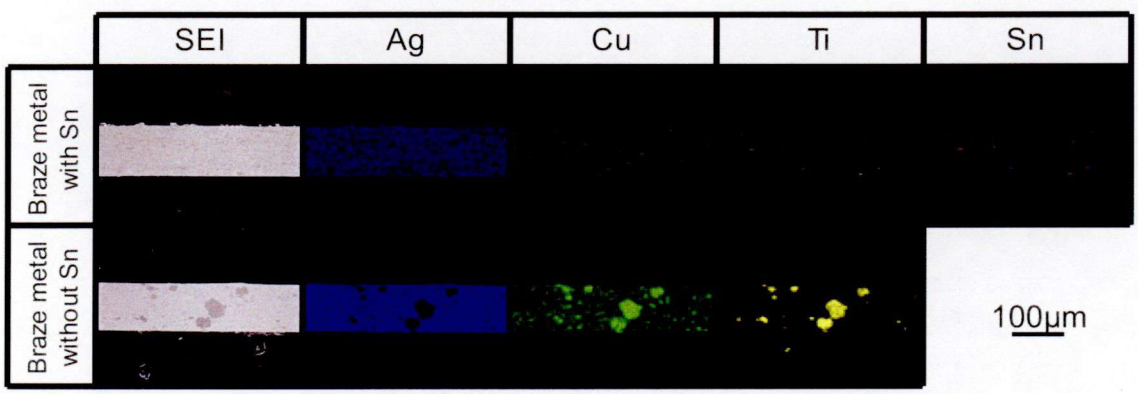


Fig. 4.5 SEM microstructure and EDX area analyses of Ag-Cu-Ti and Ag-Cu-Sn-Ti braze metals.

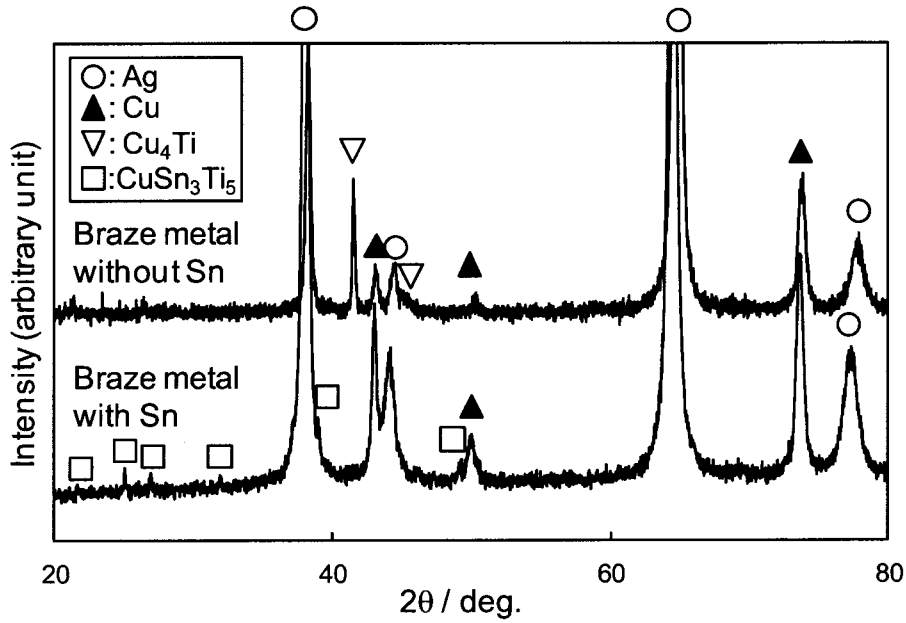


Fig. 4.6　X-ray diffraction patterns of Ag-Cu-Ti and Ag-Cu-Sn-Ti braze metals.

4.2.2　実験方法

(1)　レーザブレージング法

レーザブレージング条件を Table 4.3 に示す。レーザブレージングは第 2 章で述べた方法で行った。黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金でろう材を挟み、チャンバー内に固定し、Ar 流量 5L/min にてレーザを超硬合金上に 36s 照射して加熱および冷却して接合した。

Table 4.3　Laser brazing conditions.

Pulsed YAG average output / W	Pulsed YAG wave length / nm	CW LD output / W	CW LD wave length / nm	Pulse frequency / Hz	Scanning time / s	Atmosphere
134	1064	20	808	100	36	Ar flow (5L / min)

(2)　接合部形成組織観察法および解析法

(i) SEM による断面組織観察法

接合された試料について、第 2 章に記述した通り、断面組織観察用の試料を作製し、SEM-EDS を用いて断面組織観察を行った。

(ii) TEM による界面の微細構造観察および電子線回折法

界面の TEM 微細構造観察用の薄膜試料を第 2 章に記述した通り作製し、TEM および STEM-EDS を用いて、界面の微細構造観察および界面反応層の相同定を行った。

(3) ろう付接合体の接合強度評価

(i) せん断試験

接合された試料について、第2章に記述した通りせん断試験を行った。

(ii) SEMによる破断面の組織観察

破断後の試験片について、破断部位の特定を行うため、第 2 章に記述した通りSEM-EDSを用いてせん断試験後の破断面観察を行った。

(iii) 微小部X線回折試験による破断面の相同定

破断後の試験片について、破断部位の相同定を行うため、第 2 章に記述した通りXRDを用いて破断面に存在する物質の同定を行った。Table 4.4にXRDの測定条件を示す。

Table 4.4 Conditions of X-ray diffraction analysis on fractured surface.

Radiation	Tube voltage / kV	Tube current / mA	Scan range / deg.	Collimator / mm	Scan time / s		
					20-50deg.	49.5-80deg.	79.5-110deg.
CoKα	35	80	20-110	φ0.3	600	900	1200

4.3 実験結果

4.3.1 黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン側ろう付部の形成組織

(1) 断面マクロ組織

Fig. 4.7からFig. 4.9に、それぞれ黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと基材超硬合金をSn添加ろう材およびSn無添加ろう材で接合した接合断面組織のSEM観察およびEDSによる元素マッピング結果を示す。

いずれのろう材でも、黒鉛、炭化ケイ素、サイアロン、および超硬合金とろう付金属の界面にTiの濃化層が認められた。また、Sn無添加ろう材では、ろう付金属内部にTiはほとんど存在していないが、Sn添加ろう材では、ろう付金属内部にTiの局部的な濃化領域が分散していた。また、ろう付金属内部のTiの存在する領域にはSnの濃化も認められた。

ここで、第3章でも述べたように、EDS分析において超硬合金側から検出されているSiはWであり、サイアロンの結果についてTi濃化層から検出されているNはTiとの識別が困難である。

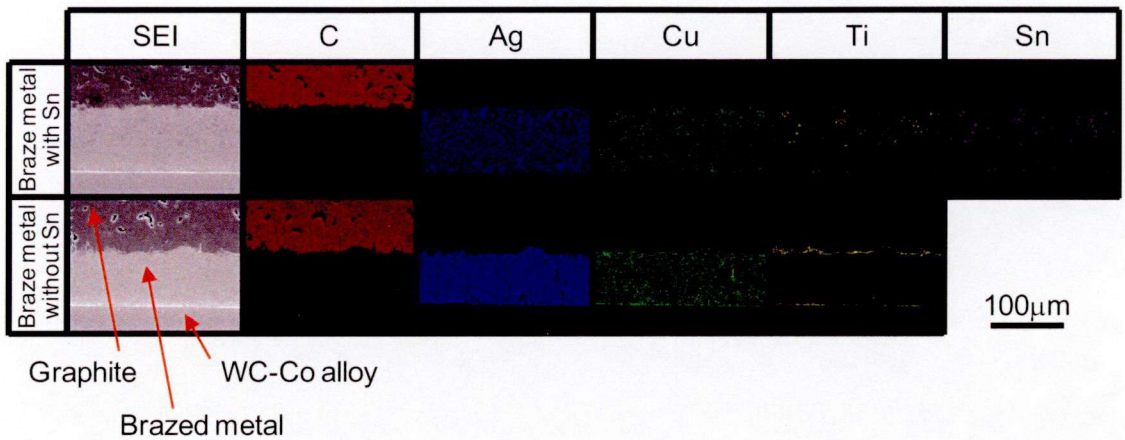


Fig. 4.7 Secondary electron image (SEI) and element distributions of C, Ag, Cu, Ti and Sn at cross-sections of brazed joints of graphite and WC-Co alloy using braze metals with and without Sn.



Fig. 4.8 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn at cross-sections of brazed joints of silicon carbide and WC-Co alloy using braze metals with and without Sn.

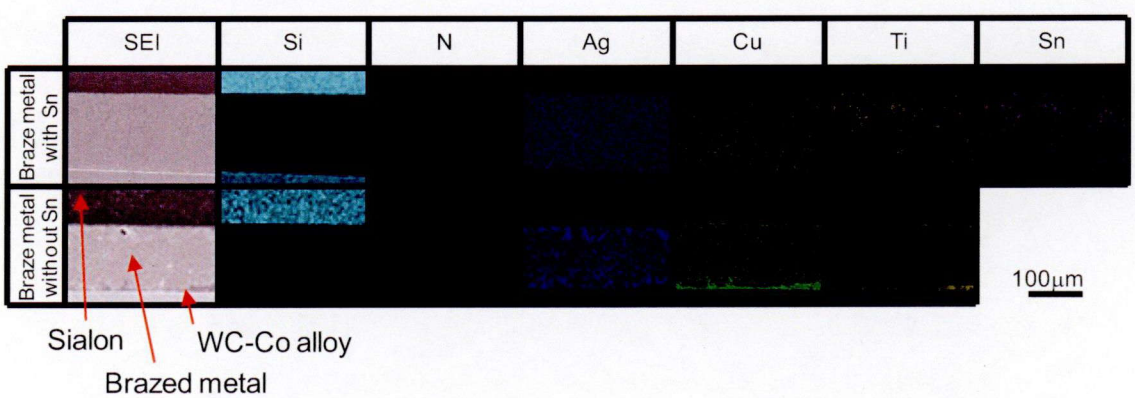


Fig. 4.9 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn at cross-sections of brazed joints of sialon and WC-Co alloy using braze metals with and without Sn.

Fig. 4.10 から Fig. 4.12 に、それぞれ黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと Sn 添加ろう材および Sn 無添加ろう材について接合断面組織の SEM 観察および EDS による元素マッピング結果を示す。いずれのろう材でも、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンとろう付金属の界面には界面反応層が認められた。Sn 添加ろう材では、Sn 無添加ろう材に比べて界面反応層厚さが薄くなる傾向を示した。元素マッピングに注目すると、界面反応層には Ti の濃化が認められ、Sn 添加ろう材では Ti 濃化部に Sn が共存していた。

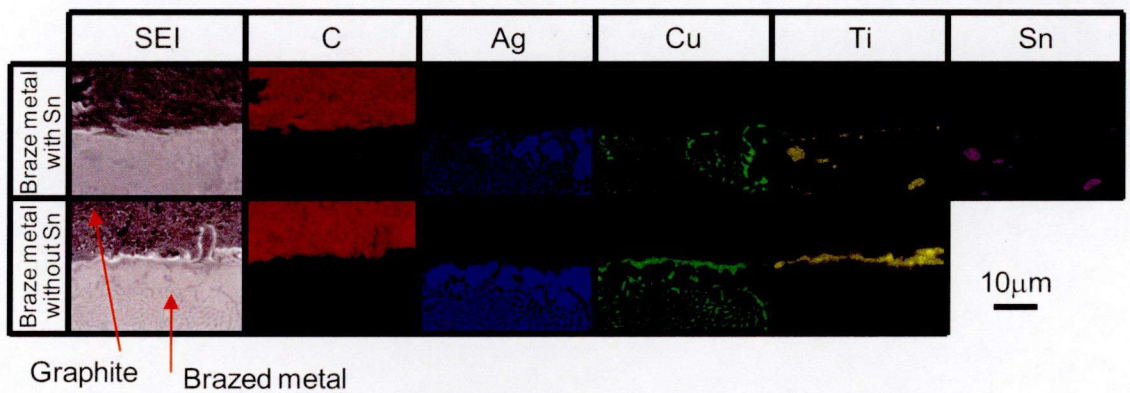


Fig. 4.10 Secondary electron image (SEI) and element distributions of C, Ag, Cu, Ti and Sn at brazed joints of graphite and brazed metals with and without Sn.

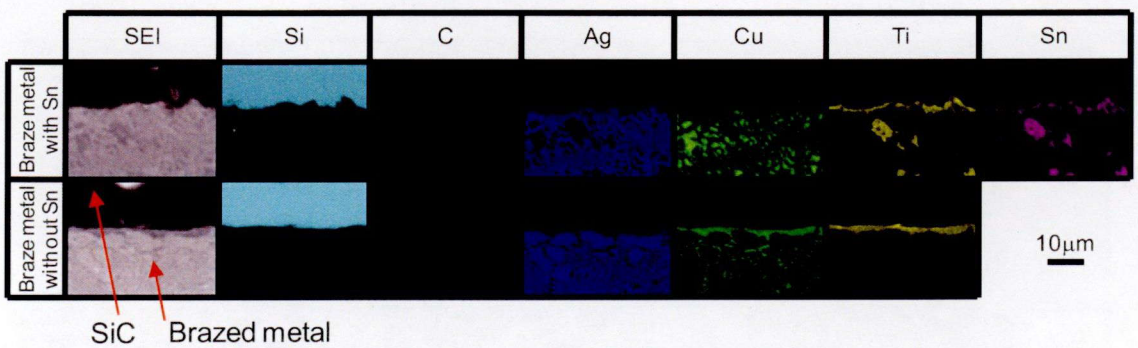


Fig. 4.11 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn at brazed joints of silicon carbide and brazed metals with and without Sn.

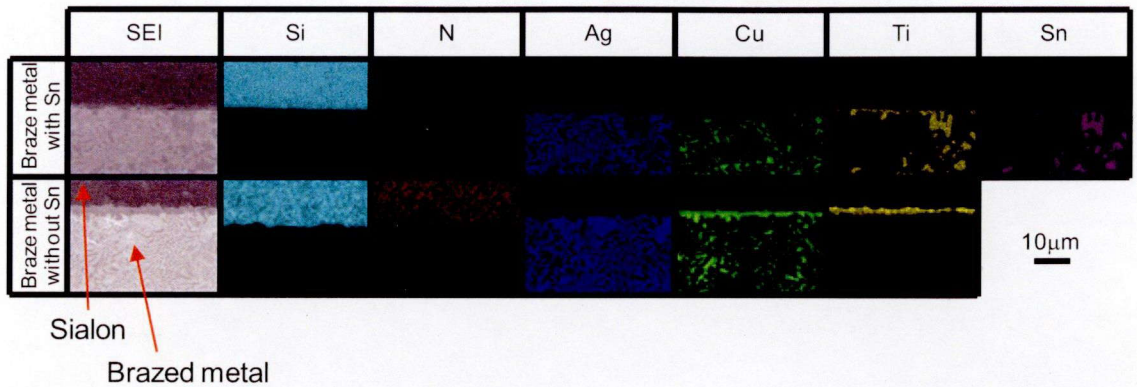


Fig. 4.12　Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn at brazed joints of sialon and brazed metals with and without Sn.

(2)　接合界面形成組織の微細構造解析

Fig. 4.13 から Fig. 4.15 に、Sn 添加ろう材を用いて接合した場合の STEM-EDS によるそれぞれ黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンとろう材の界面組織および元素マッピングの結果を示す。黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンとろう付金属の界面には界面反応層が認められた。これは SEM-EDS で認められた Ti および Sn の濃化層と一致した。また、界面反応層は第 2 章および第 3 章で用いた Sn 無添加ろう材の場合と同様に複層構造であった。Ti と黒鉛では C が、炭化ケイ素およびサイアロンでは Si が共存する領域が、界面反応層中の黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン側に認められた。

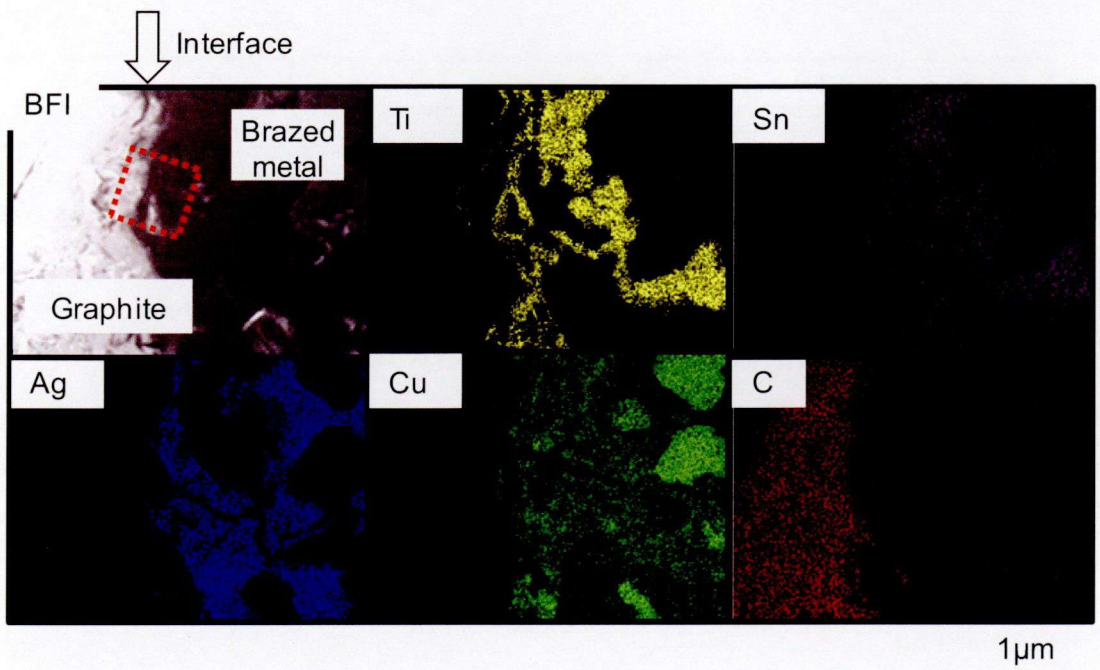


Fig. 4.13　TEM bright field image (BFI) and element distributions of C, Ag, Cu, Ti and Sn at joint interface between graphite and Ag-Cu-Sn-Ti brazed metals.

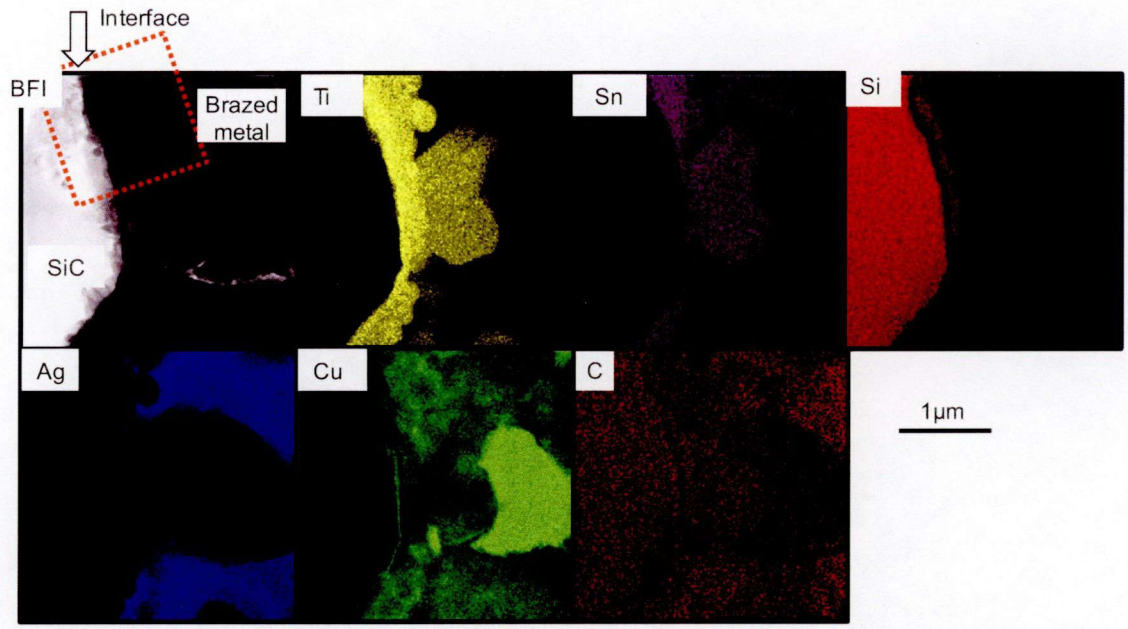


Fig. 4.14　TEM bright field image (BFI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn at joint interface between silicon carbide and Ag-Cu-Sn-Ti brazed metals.

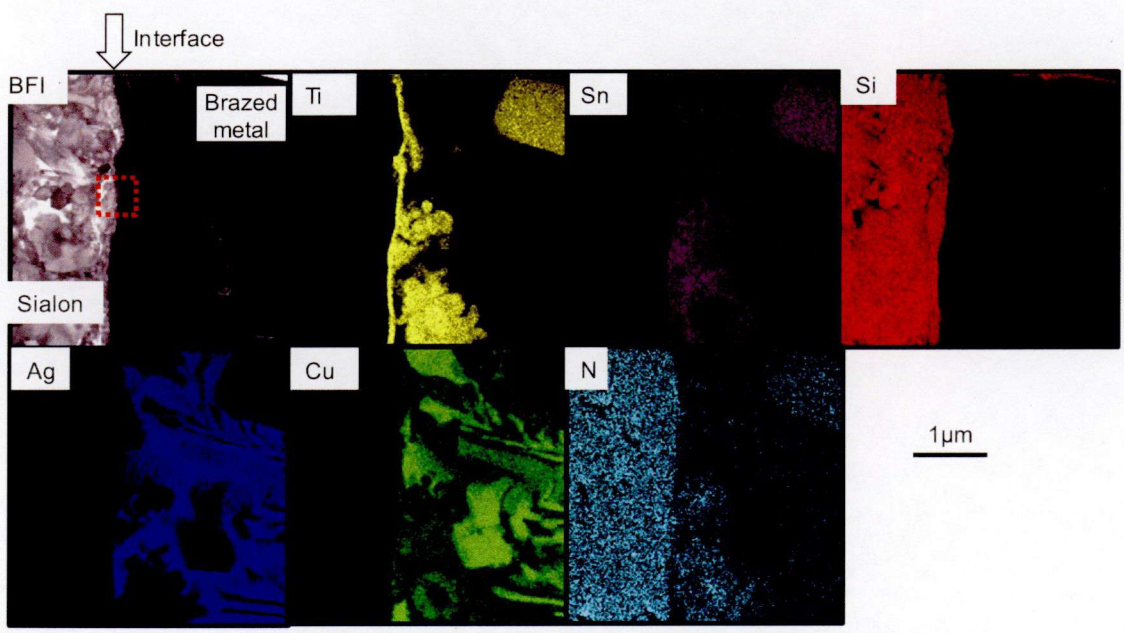


Fig. 4.15　TEM bright field image (BFI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn at joint interface between sialon and Ag-Cu-Sn-Ti brazed metals.

Fig. 4.16 から Fig. 4.18 に黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンについて、Fig. 4.13 から Fig. 4.15 の破線部の明視野像、および明視野像中に示した場所での制限視野電子線回折パターンを示す。制限視野電子線回折パターンの解析を行った結

果、それぞれ界面反応層として、黒鉛の場合は黒鉛側から $TiC/CuSn_3Ti_5$、炭化ケイ素の場合は炭化ケイ素側から $TiC/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$、およびサイアロンの場合はサイアロン側から $TiC/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$ の形成が確認された。これらはそれぞれろう材中の Ti と黒鉛成分である C、炭化ケイ素成分である Si と C、およびサイアロンの主成分である Si と N との反応生成相、ならびにろう材成分である Cu、Sn および Ti との反応生成相との複層構造を形成していることが明らかとなった。また、第 2 章および第 3 章の Sn 無添加ろう材の場合と同様に、これらの界面反応層には一部で Ag が認められた。

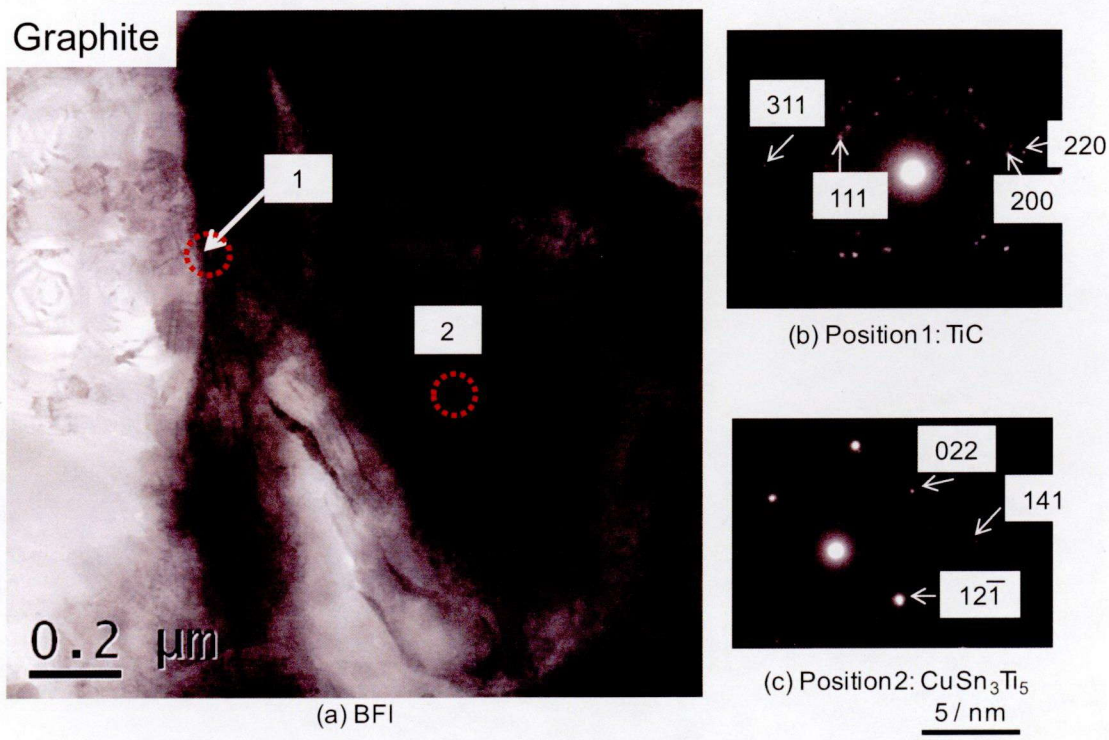


Fig. 4.16 (a)TEM bright field image (BFI) measured in the area shown by the broken line in Fig. 4.14 and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2 in BFI.

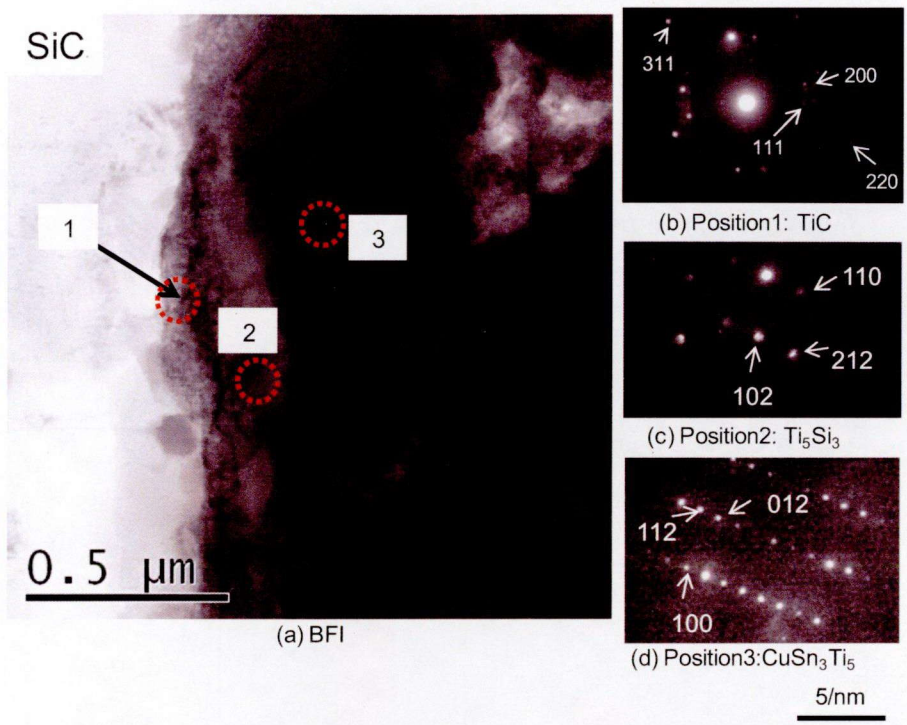


Fig. 4.17 (a)TEM bright field image (BFI) measured in the area shown by the broken line in Fig. 4.15 and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2, (d) position3 in BFI.

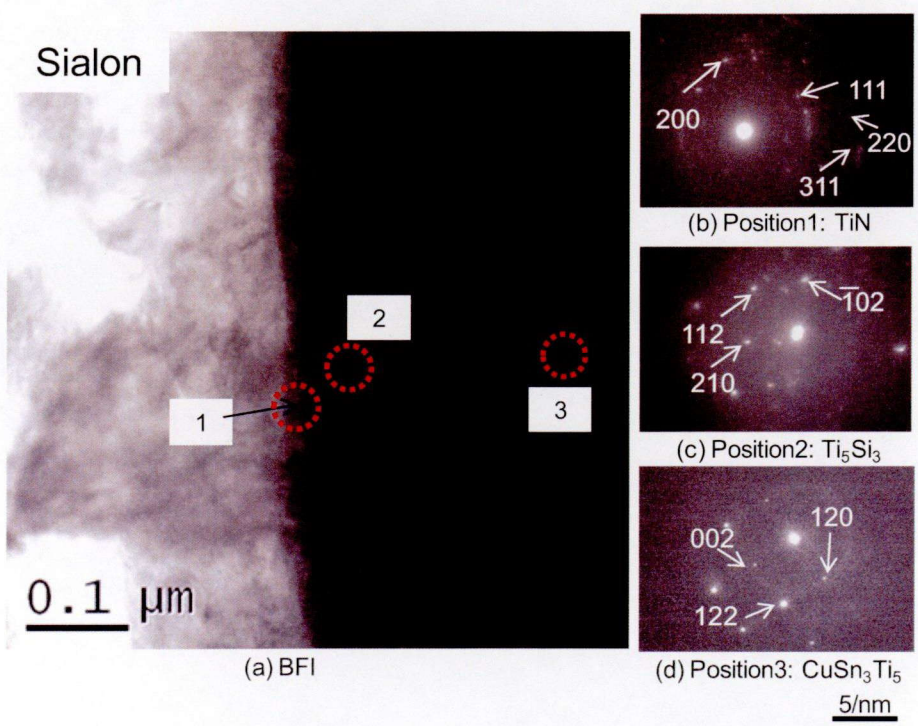


Fig. 4.18 (a)TEM bright field image (BFI) measured in the area shown by the broken line in Fig. 4.16 and selected area diffraction patterns at (b) position 1, (c) position 2, (d) position3 in BFI.

(3) 界面反応層の厚さに及ぼす Sn 添加の影響

次に、Fig. 4.19 に Sn 添加および Sn 無添加ろう材について、それぞれ黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンとろう材中の Ti が反応することで生じた TiC、TiN および Ti_5Si_3 層の厚さを示す。いずれについても、Sn 添加ろう材では Sn 無添加に比べて、界面反応層厚さが明らかに薄くなる傾向にあった。

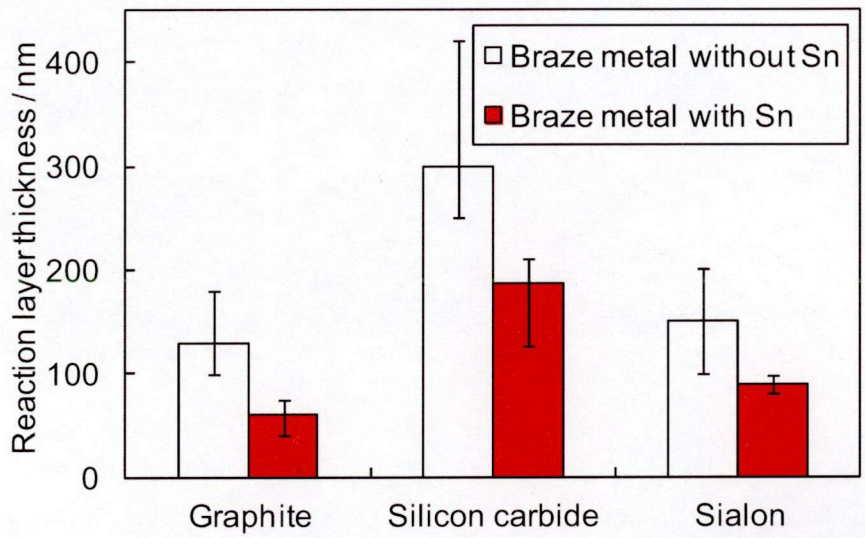


Fig. 4.19 Reaction layer(TiC, TiN and Ti_5Si_3) thickness of brazed joints of graphite, silicon carbide and sialon using braze metals with and without Sn.

4.3.2 接合体のせん断強度

Fig. 4.20 に黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金を Sn 添加および Sn 無添加のろう材を用いて接合した接合体のせん断強度を示す。せん断強度は、Sn 添加ろう材では、黒鉛の接合体が約 12MPa、炭化ケイ素の接合体が約 45MPa およびサイアロンの接合体が約 240MPa であった。それぞれ Sn 無添加ろう材と比較すると、黒鉛および炭化ケイ素の接合体は同程度の強度であった。これに対して、サイアロンの接合体のせん断強度は、Sn 添加ろう材では Sn 無添加ろう材に比べて著しく増加した。

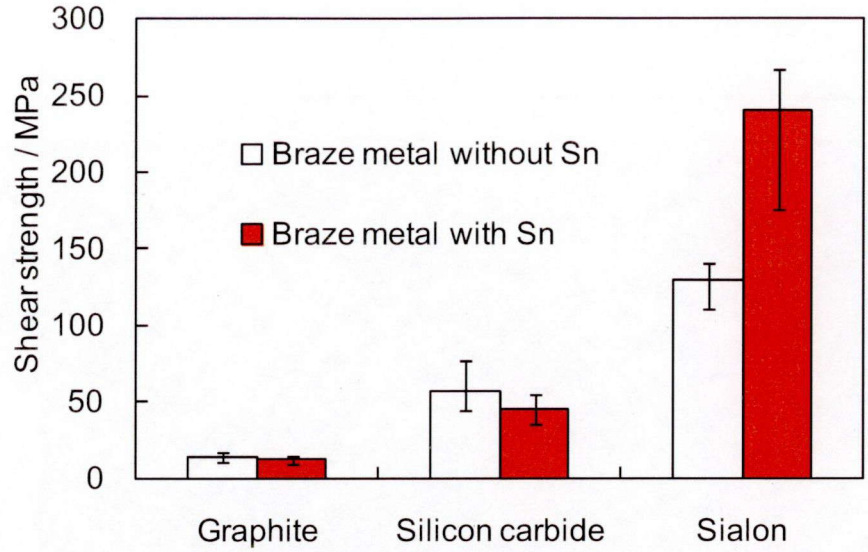


Fig. 4.20 Shear strength of brazed joints of graphite, silicon carbide and sialon using braze metals with and without Sn.

4.3.3 接合体の破断面の形態

Fig. 4.21 から Fig. 4.23 に、それぞれ黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンを Sn 添加および Sn 無添加ろう材を用いて接合した接合体のせん断試験後の、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン側、ならびに超硬合金側の破断面の SEM-EDS 観察結果を示す。これらはそれぞれ紙面谷折のマッチング破断面であるが、炭化ケイ素については、せん断試験時に炭化ケイ素母材が細かく破断してしまうため炭化ケイ素側破断面は超硬合金側とはかならずしも対応していない。また、第 3 章で述べた通り、超硬合金上のろう材の存在しない領域から検出されている Si については、超硬合金中に存在する W の一部が Si として、N についてはろう材成分である Ti の一部が N として検出されている。なお、ろう材の厚さは 100μm 程度であることから、ろう付金属が存在する領域での Si は、信頼できる情報であると考えられる。

ろう付金属は超硬合金側の破断面上に存在し、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン側にはほとんど存在していなかった。いずれのろう材を用いた場合においても、黒鉛および炭化ケイ素では両側の破断面から、それぞれ黒鉛の成分である C、炭化ケイ素の成分である Si および C が検出され、ろう材成分である Ag、Cu、Ti、Sn は検出されなかった。これらの結果は破断が黒鉛および炭化ケイ素の母材で生じていることを示している。また、サイアロンについては、両側の破断面のろう付領域全域から Ti が検出され、Ag および Cu は超硬合金側破断面からのみ検出され、サイアロン側にはろう付金属部の端部に局部的に存在していた。これは破断が主としてサイアロンとろう付金属の界面反応層中で生じて

いることを示唆している。

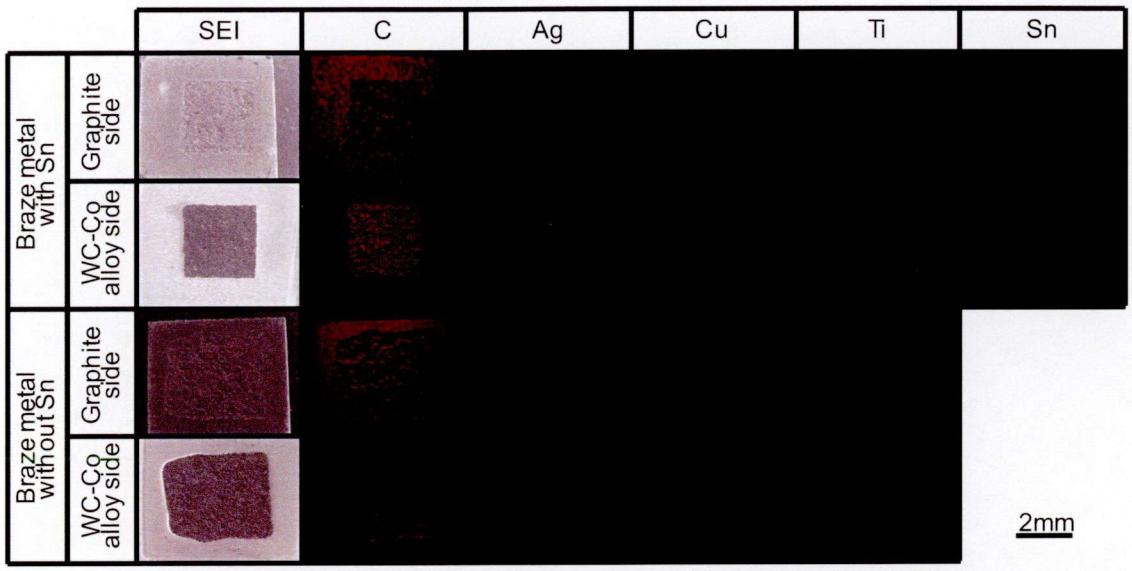


Fig. 4.21 Secondary electron image (SEI) and element distributions of C, Ag, Cu, Ti and Sn on fractured surface of brazed joints on graphite and WC-Co alloy sides using braze metals with and without Sn.

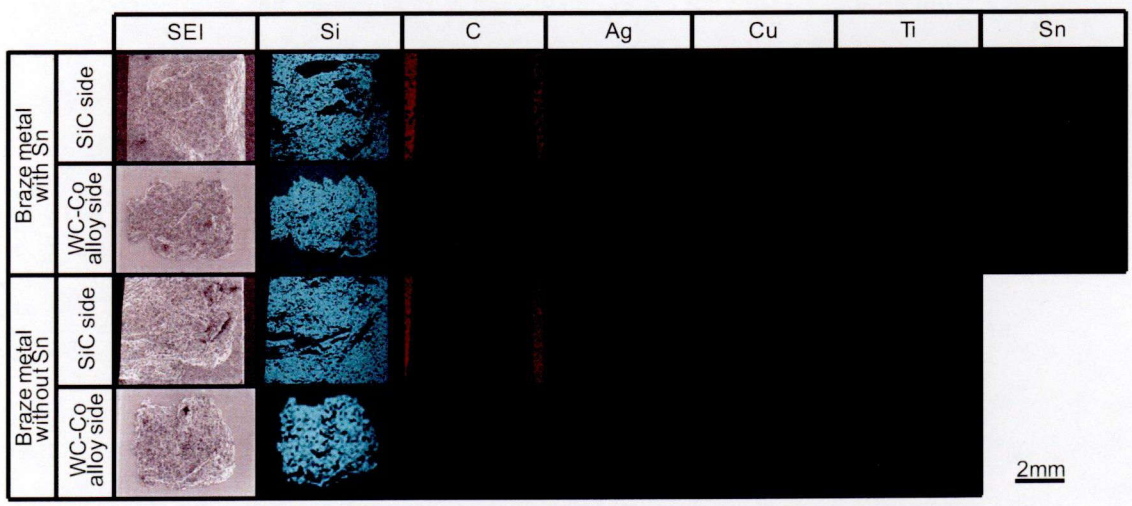


Fig. 4.22 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn on fractured surface of brazed joints on silicon carbide and WC-Co alloy sides using braze metals with and without Sn.

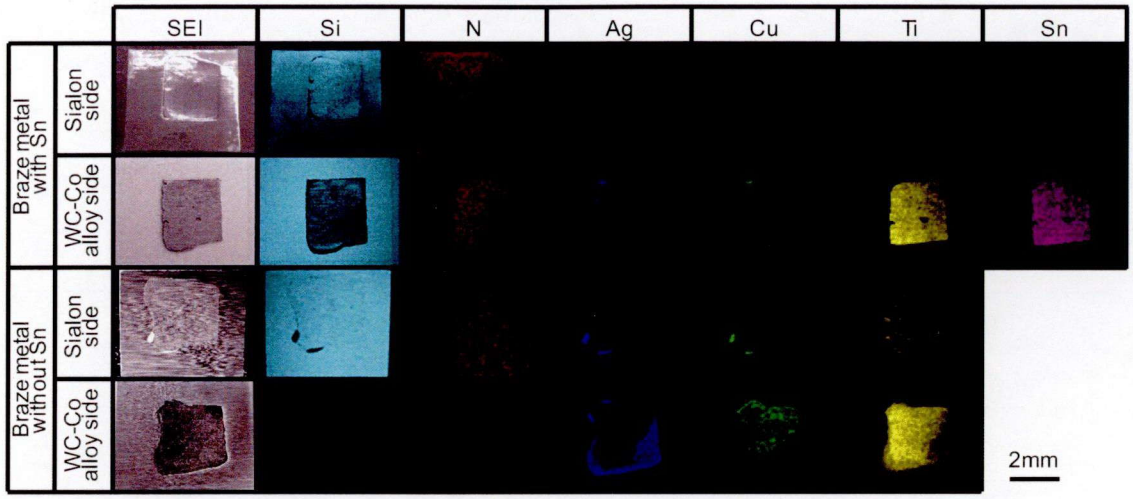


Fig. 4.23　Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, C, Ag, Cu, Ti and Sn on fractured surface of brazed joints on sialon and WC-Co alloy sides using braze metals with and without Sn.

4.3.4　接合体の破断面の相同定

次に破断部を特定するために、それぞれ黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンについて Sn 添加および Sn 無添加ろう材での黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロン側破断面ならびに超硬合金側破断面の X 線回折試験を行った。Table 4.5 から Table 4.7 に、それぞれ同定された物質およびそれらの検出強度を示す。

Sn 添加ろう材では、黒鉛については、両側の破断面から Graphite が強く検出された。また、超硬合金側破断面からは、Graphite に加えて $CuSn_3Ti_5$、Ag および Cu が検出された。

炭化ケイ素については、両側の破断面から SiC が強く検出された。また、超硬合金側破断面からは、SiC に加えて Ti_5Si_3、$CuSn_3Ti_5$、Ag および Cu 検出された。

サイアロンについては、サイアロン側破断面からは、Si_3N_4 が強く検出され、微弱なピークではあるが Ti_5Si_3 が同定された。超硬合金側破断面からは、Si_3N_4 に加えて Sn 添加ろう材では Ti_5Si_3、$CuSn_3Ti_5$、Ag および Cu が検出された。また、破断形態は主として界面破断であるが、Si_3N_4 が微弱なピークとして、超硬合金側破断面からも検出されていることから、一部はサイアロン母材で破断していることが示唆される。

Table 4.5 Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of graphite and WC-Co alloy sides of brazed joint using braze metals with and without Sn.

Phase	Braze metal with Sn		Braze metal without Sn	
	Graphite side	WC-Co alloy side	Graphite side	WC-Co alloy side
Graphite	VS	VS	VS	VS
TiC	-	-	-	-
$CuSn_3Ti_5$	-	W	-	-
Cu_4Ti	-	-	-	W
Ag	-	M	-	M
Cu	-	W	-	W

VS: Very strong, M: Middle, W: Weak, - : Not detected

Table 4.6 Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of silicon carbide and WC-Co alloy sides of brazed joint using braze metals with and without Sn.

Phase	Braze metal with Sn		Braze metal without Sn	
	SiC side	WC-Co alloy side	SiC side	WC-Co alloy side
SiC	VS	VS	VS	VS
TiC	-	-	-	-
Ti_5Si_3	-	VW	-	VW
$CuSn_3Ti_5$	-	W	-	-
Cu_4Ti	-	-	-	W
Ag	-	M	-	M
Cu	-	W	-	W

VS: Very strong, M: Middle, W: Weak, VW: Very weak, - : Not detected

Table 4.7 Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of sialon and WC-Co alloy sides of brazed joint using braze metals with and without Sn.

Phase	Braze metal with Sn		Braze metal without Sn	
	Sialon side	WC-Co alloy side	Sialon side	WC-Co alloy side
Si_3N_4	VS	W	VS	W
TiN	-	-	-	-
Ti_5Si_3	W	W	W	W
$CuSn_3Ti_5$	-	M	-	-
Cu_4Ti	-	-	-	M
Ag	-	VS	-	VS
Cu	-	W	-	W

VS: Very strong, M: Middle, W: Weak, VW: Very weak, - : Not detected

4.4 考察

4.4.1 接合界面のマクロ組織に及ぼす Sn 添加の影響

Fig. 4.7 から Fig. 4.9 に示した断面マクロ組織観察の結果より、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンとろう付金属の界面には、Sn 添加ろう材においても Sn 無添加ろう材と同様に Ti 濃化層が認められた。すなわち、Sn 添加の有無にかかわらず、いずれのろう材においても活性金属である Ti が界面に濃化することで濡れ性が改善され、Ti が黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと反応して、界面反応層が形成されることで、良好な接合が得られたことが明らかになった。

次に、Sn 添加ろう材では、ろう付金属の内部にも Ti が塊状に分散している様子が認められたが、これはろう材の母材組織の影響と考えられる。Fig. 4.5 および Fig. 4.6 のろう付前のろう材の組織観察および X 線回折試験の結果より、Ti は Ag 相および Cu 相に固溶するとともに、過剰な Ti は Sn 無添加ろう材においては Cu_4Ti、Sn 添加ろう材においては $CuSn_3Ti_5$ として存在していることが明らかとなっている。

Cu-Ti 二元系平衡状態図[4]によれば Cu_4Ti は 1159K で Cu および液相として溶解する。第 2 章の超硬合金の温度測定の結果で得られたレーザブレージング中の最高到達温度は 1103K であるものの、溶解温度との差は 56K と小さい。このことからレーザブレージング中に Cu_4Ti は溶解し、Ti はろう材中を拡散してセラミックスおよび超硬合金の界面に濃化し、結果としてろう付金属内部には Ti は存在しなかったと考えられる。これは Fig. 4.7 から Fig. 4.9 の Sn 無添加ろう材

のろう付金属内部には、Ti が認められなかったことからも明らかである。一方で、Sn 添加ろう材のろう付金属内部には塊状の $CuSn_3Ti_5$ が認められた。Sn 添加ろう材で Ti 系金属間化合物として形成された $CuSn_3Ti_5$ は、正確な溶解温度が報告されていない。しかし、M. Naka ら[6]による Cu-Sn-Ti 三元系合金の液相線調査によれば、$CuSn_3Ti_5$ は 1573K 以上の温度においてもその存在が認められている。このことより、$CuSn_3Ti_5$ は Cu_4Ti に比べて高温においても安定であり、Sn 添加ろう材では、レーザブレージング中でも $CuSn_3Ti_5$ は完全に溶解することはなく、その一部はろう付温度においても残存していると考えられる。すなわち、Sn 添加ろう材では、セラミックスおよび超硬合金とろう材中の Ti が反応して界面反応層が形成され、これにより液相中の Ti 濃度が低下する結果、$CuSn_3Ti_5$ の溶解が順次進行して液相中に Ti が供給され、それが界面に拡散するというプロセスを経るものと考えられる。

次に、Sn 添加が Ti の界面への拡散へ及ぼす影響を考える。液相中の拡散では、第 2 章で述べた通り Stokes-Einstein の関係[7, 8]として、液相の粘度と拡散原子の原子半径によってその拡散係数が求められる。ここで液相の粘度は 5mass%程度の Sn の添加によって大きく変動するとは考え難く、拡散原子(Ti)の原子半径には変化がないので、Sn 添加が Ti の界面への拡散へ及ぼす影響は少ないと考えられる。

次に、$CuSn_3Ti_5$ および Cu_4Ti の液相中への溶解について考える。固体から液体への溶解反応は、次のような溶解の反応速度式が誘導されている[9]。

$$n = n_s\left\{1 - \exp\left[-K\frac{A}{V}t\right]\right\} \qquad (1)$$

ここで、n は溶解時間 t 秒後の溶質濃度、n_s は溶質の飽和濃度、K は溶解速度定数、A は固体の表面積、V は溶質の体積、t は溶解時間である。

(1)式より、$CuSn_3Ti_5$ および Cu_4Ti などの金属間化合物のろう材中への分解量は時間の依存性を示し、レーザブレージングによる短時間のろう付においては化合物は完全に溶解せずにその一部がろう材中に残存している可能性が示唆される。一方、同じ条件におけるレーザブレージングにおいて、$CuSn_3Ti_5$ は残存し、Cu_4Ti は完全に溶解した理由としては、上述の通り $CuSn_3Ti_5$ は Cu_4Ti に比べて高温においても安定であることから、$CuSn_3Ti_5$ の溶解速度定数 K が十分に小さい値を有していたためであると推察される。

4.4.2 接合界面反応層に及ぼす Sn 添加の影響

Fig. 4.13 から Fig.4.18 に示した接合界面形成組織の微細構造解析の結果より、Sn 添加ろう材では、黒鉛とろう付金属の界面には黒鉛側から $TiC/CuSn_3Ti_5$、炭化ケイ素とろう付金属の界面には炭化ケイ素側から $TiC/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$、サイアロンとろう付金属の界面にはサイアロン側から $TiN/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$ が界面反応

層として形成された。そしてSn無添加ろう材との差異としては、界面反応層のろう付金属側にSn添加ろう材では$CuSn_3Ti_5$が、Sn無添加ろう材ではCu_4Tiが形成されたことが挙げられる。Snを添加することで、ろう付温度近傍において金属間化合物の安定相がCu_4Tiから$CuSn_3Ti_5$に変化したためであると考えられる。

また、Fig. 4.19よりろう材中のTiと黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンが反応することで形成された界面反応層中のTiC、TiNおよびTi_5Si_3層は、Sn添加ろう材ではSn無添加に比べて薄くなった。これは上述の通り、Sn添加ろう材ではろう材母材に含まれる$CuSn_3Ti_5$がCu_4Tiと比較して、ろう付中に形成される液相中へ溶解し難くなったことが原因として考えられる。すなわち、Sn無添加ろう材ではろう材中のCu_4Tiはろう付中に溶解して、ろう付金属中へTiを供給するが、Sn添加材ではろう付中の$CuSn_3Ti_5$は溶解しがたいために同じ1.7mass%Ti添加量ではろう付金属中に供給されるTi量は相対的に少なくなると考えられる。Sn添加ろう材では、界面反応層の形成に液相中に含まれるTiが消費されるにともなって$CuSn_3Ti_5$の分解が進行し、界面にTiが供給されたと考えられる。

4.4.3 接合体のせん断強度に及ぼすSn添加の影響

Fig. 4.20のせん断試験の結果より、黒鉛および炭化ケイ素の接合体はSn添加によるせん断強度の変化は認められなかった。これはSn添加ろう材およびSn無添加ろう材で共に黒鉛および炭化ケイ素の母材破断が生じたためである。

これに対して、サイアロン接合体では、Sn添加ろう材がSn無添加ろう材に比べてせん断強度が増加した。Fig. 4.21からFig. 4.23およびTable 4.5およびTable 4.7に示した破断面の組織観察および相同定の結果、サイアロン接合体では、黒鉛や炭化ケイ素の場合と異なり破断形態はSn添加の有無に関わらず主として界面破断であった。

Sn添加ろう材では、界面へのTiの供給が$CuSn_3Ti_5$の液相中への溶解にともなって行われることから、同一Ti添加量(1.7mass%)においても、Sn添加ろう材の方がSn無添加と比較して破断部位であるTi_5Si_3層が薄くなり、Sn添加ろう材の方がせん断強度が高くなったと考えられる。

4.5 結言

Ag-28.1mass%Cu-5.0mass%Sn-1.7mass%Ti合金ろう材を用いた、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金のレーザブレージング特性について、界面の組織観察およびせん断強度測定などを行い、Ag-28.1mass%Cu-1.7mass%Ti合金ろう材との比較を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) Sn添加の有無に関わらず、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンとろう付金属、ならびに超硬合金とろう付金属の界面には、いずれもTiが濃化した界面反応層が認められた。

(2) Sn 添加ろう材を用いた場合には、黒鉛とろう付金属の界面には黒鉛側から $TiC/CuSn_3Ti_5$、炭化ケイ素とろう付金属の界面には炭化ケイ素側から $TiC/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$、サイアロンとろう付金属の界面にはサイアロン側から $TiN/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$ が界面反応層として形成された。

(3) ろう材中の Ti と黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンが反応することで形成された界面反応層中の TiC、TiN および Ti_5Si_3 層は、Sn 添加ろう材では Sn 無添加材に比較して薄くなった。

(4) 黒鉛および炭化ケイ素の接合体のせん断試験では、黒鉛および炭化ケイ素が母材破断し、Sn 添加によるせん断強度の変化は認められなかった。

(5) サイアロンの接合体のせん断試験では、主として界面反応層である Ti_5Si_3 で界面破断が生じ、Sn 添加ろう材では Sn 無添加ろう材に比べてせん断強度が増加した。

参考文献

1) 金属用語辞典編集委員会, “金属用語辞典”, 株式会社アグネ技術センター (2004) 78.
2) 西山考, “持続可能な社会における資源供給-多様な資源をとりまく複雑な動き”, 資源と素材, Vol.121 (2005) 474-483.
3) Tanaka Precious Metals, “New active brazing filler metal pushes down material cost”, Asia Electronics Industry, Vol.17, No.194 (2012) 16-17.
4) T. B. Massalski, “Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition”, ASM International (1990).
5) X. Zhang, Y. Zhan, Q. Guo, G. Zhang and J. Hu, “The 473K isothermal section of the Cu-Ti-Sn ternary system”, Journal of Alloys and Compounds, Vol.480 (2009) 382-385.
6) M. Naka, C. Schuster, I. Nakade and S. S. Urai, “Determination of the liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti”, Journal of Phase Equilibria, Vol.22, No.3 (2001) 352-356.
7) 大門寛, 堂免一成, “バーロー物理化学(下) 第 6 版”, 株式会社東京化学同人 (1999) 945-948.
8) J. D. E, White, A. H. Simpson, A. S. Shteinberg and A. S. Mukasyan, “ Combustion joining of refractory materials: Carbon–carbon composites”, Journal of Materials Research, Vol.23, No.1 (2008) 160-169.
9) 石田恒雄, “固体鉄と溶融錫の反応”, 日本金属学会誌, Vol.35 (1971) 958-965.

第5章　有限要素法による炭化ケイ素と超硬合金のレーザブレージング接合体の熱伝導解析および応力解析

5.1　緒言

第2章から第4章においては、黒鉛、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金のレーザブレージング接合体の強度および界面組織に及ぼすろう材中のTiやSn添加の影響を明らかにしてきた。これらはいずれも接合後の接合体について、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡による組織観察やせん断試験を行うことで、その接合性の評価を行ったものである。一方、レーザ照射中の接合体の加熱および冷却過程の温度変化や、被接合材の熱膨張係数差に起因する接合体内部の応力変化を明らかにすることは、本プロセスの確立およびその応用展開を行うにあたって重要と考えられる。しかし、レーザブレージング中に接合体内部の温度変化や応力変化を実際に直接計測することは困難である。

そこで、本章では有限要素法(Finite element method: 以下FEM)による熱伝導解析および応力解析によって、レーザブレージングプロセス中の温度変化や応力変化を明らかにすることを目的とした。すなわち、活性ろう材を用いたセラミックスのろう付においては、短時間のろう付プロセスが界面反応層の形成にとって重要な元素の拡散に影響を及ぼすことが考えられ、ろう付領域が全面に均一に接合されない不具合や、接合されていても残留応力によって容易に破断することが考えられる[1)]。また、セラミックスのろう付における残留応力に関しては、これまでに多数の報告がある[2-8)]。とくにセラミックスの異材ろう付については、熱膨張係数の差に起因する大きな残留応力が発生し、それが原因でろう付部近傍におけるセラミックスに割れが発生することが報告されている[1)]。

A. Levy[7)]は、炭化ケイ素およびアルミナとTiおよびWの異材ろう付について、FEMによる応力解析を行い、ろう付プロセスによって生じる接合体内部の応力の変化や残留応力について明らかにした。彼は炉中ろう付を想定し、ろう付温度からの冷却は均一に行われると仮定して応力解析を行っている。一方、レーザブレージングでは加熱は局部的であり、かつ加熱および冷却が短時間であることから、接合体全体が単純にろう付温度から均一に冷却される炉中ろう付とは、応力分布が異なることが考えられる。そこで、本研究では、実際のレーザブレージングをモデル化した局部的な入熱を解析モデルに対して与えて、接合体の温度分布について熱伝導解析を行い、それを基にして応力解析を行った。

また、本章では、接合材として黒鉛、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナの中から代表例として炭化ケイ素を選択した。これは後述する通り、これらの材料の中で炭化ケイ素では断面組織観察によって、残留応力に起因すると考

えられる割れがろう付界面近傍で認められたためである。

5.2 計算モデル化および計算条件

5.2.1 解析対象および接合体中の割れ

Fig. 5.1 にレーザブレージングの模式図を示す。解析対象は、Fig. 5.1 に示す通り、ろう材が、超硬合金と炭化ケイ素で挟まれた接合試料である。Table 5.1 にレーザブレージング条件を示す。これらの接合体はチャンバー内に設置され、純度 99.999%の Ar ガス流量 5L/min の条件でチャンバー内は常に雰囲気制御および冷却が行われる。そして、加熱はパルス YAG レーザおよび半導体レーザからなるハイブリッドレーザを、透明石英ガラス板を通して超硬合金基板に対し 85°の角度で照射することにより行った。レーザ照射は、X-Y ステージを移動させることによって、36s 間でレーザビームが炭化ケイ素の周囲を一周することで行われる。また、Fig. 5.2 に第 4 章にて接合体を作製した炭化ケイ素と超硬合金のレーザブレージング接合体の接合体断面のろう材の端部における組織観察結果を示す。炭化ケイ素とろう付金属の界面近傍の炭化ケイ素母材側に明確な割れが認められた。そこで接合体に対してレーザを照射した際の接合体中の熱伝導解析および応力解析を行い、割れが認められた炭化ケイ素とろう材の界面近傍の炭化ケイ素側について残留応力を評価した。

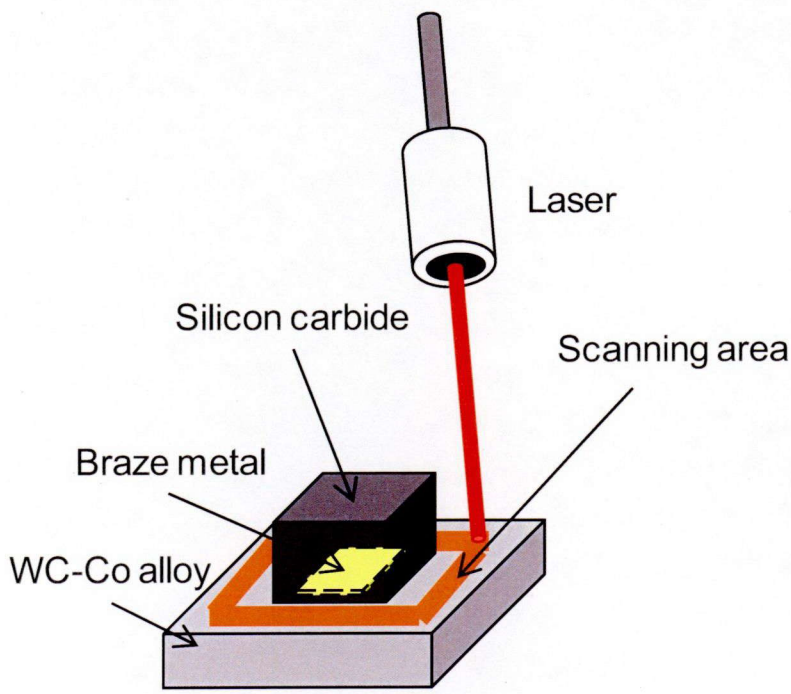


Fig. 5.1 Schematic illustration of laser brazing.

Table 5.1　Laser brazing conditions.

Pulsed YAG average output / W	Pulsed YAG wave length / nm	CW LD output / W	CW LD wave length / nm	Pulse frequency / Hz	Scanning time / s	Atmosphere
134	1064	20	808	100	36	Ar flow (5L / min)

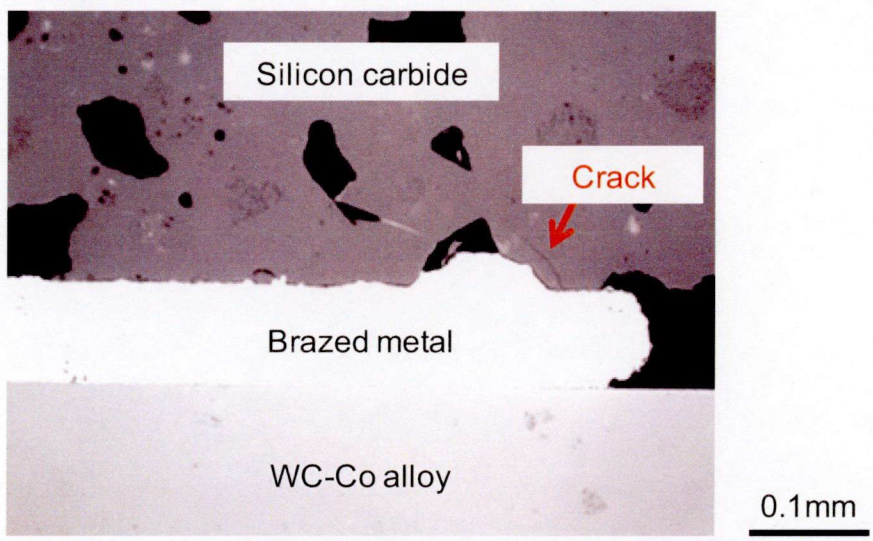


Fig. 5.2　Cross-sectional microstructure of laser brazed silicon carbide and WC-Co alloy at edge of brazed metal.

5.2.2　熱伝導解析の基礎方程式

熱伝導解析は、FEM ソルバーに LS-DYNA version 971 を用いて[9]、以下に示す三次元熱伝導方程式(エネルギーの保存式)を陰解法で解いた[10]。

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_x\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_y\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_z\frac{\partial T}{\partial z}\right)+\dot{Q}_v \qquad (1\text{-}1)$$

c: 比熱

ρ: 質量密度

λx, λy, λz: 熱伝導率

$\dot{Q}_v$: 単位時間、単位体積あたりの発熱量

($\dot{Q}_v>0$ 発熱, $\dot{Q}_v<0$ 吸熱)

要素内の温度分布 T_e は以下のように表される。

$$T_e(x,y,z,t)=[N(x,y,z)]\{T_p(t)\} \qquad (1\text{-}2)$$

ここで$[N]$は要素の内挿関数マトリックス、$\{T_p\}$は節点温度ベクトルである。

(1-1)式にガラーキン法を適用することで、次の非定常熱伝導問題に対する要素の有限要素式が得られる。

$$[k]\{T_p\} + [c]\left\{\frac{T_p}{\partial t}\right\} = \{f\} \qquad (1\text{-}3)$$

ここで

熱伝導マトリックス　$[k] = \int_{V_e}\left(\lambda_x \frac{\partial[N]^T}{\partial x}\frac{\partial[N]}{\partial x} + \lambda_y \frac{\partial[N]^T}{\partial y}\frac{\partial[N]}{\partial y} + \lambda_z \frac{\partial[N]^T}{\partial z}\frac{\partial[N]}{\partial z}\right) dV$ (1-4)

熱容量マトリックス　$[c] = \int_{V_e} \rho c\,[N]^T[N]dV$ (1-5)

節点熱流速ベクトル　$\{f\} = \int_{V_e} \dot{Q}[N]^T dV - \int_{S_e} q[N]^T dS$ (1-6)

V_e: 要素領域、S_e: 要素境界

解析対象全体の有限要素式は、(1-3)式をすべての要素について集めて以下のように表現される。

$$[K]\{T\} + [C]\left\{\frac{\partial T}{\partial t}\right\} = \{F\} \qquad (1\text{-}7)$$

全体の節点温度ベクトル　$\{T\} = \sum_e T_p$ (1-8)

熱伝導マトリックス　$[K] = \sum_e [k]$ (1-9)

熱容量マトリックス　$[C] = \sum_e [c]$ (1-10)

熱流速ベクトル　$\{F\} = \sum_e \{f\}$ (1-11)

5.2.3 構造解析の基礎方程式

次に、構造解析は、FEM ソルバーに LS-DYNA version 971 を用いて[9]、以下の運動方程式を陽解法で解いた[10]。

n ステップの動的釣り合いの式

$$Ma^n = P^n - F^n + H^n - F^n_{damp} \qquad (2\text{-}1)$$

M: 対角質量マトリックス

P: 外力/物体力ベクトル

F: 内力ベクトル

H: アワーグラス抵抗ベクトル

F_{damp}: 減衰抵抗力

a: 加速度

すなわち、*n* ステップの加速度は、

$$a^n = M^{-1}\left(P^n - F^n + H^n - F^n_{damp}\right) \qquad (2\text{-}2)$$

n+1/2 ステップの速度は、

$$v^{n+\frac{1}{2}} = v^{n-\frac{1}{2}} + a^n \Delta t^n \qquad (2\text{-}3)$$

n+1 ステップの変位は、

$$u^{n+1} = u^n + v^{n+\frac{1}{2}}\Delta t^{n+\frac{1}{2}} \quad (2\text{-}4)$$

となる。
ただし、

$$\Delta t^{n+\frac{1}{2}} = \frac{(\Delta t^n + \Delta t^{n+1})}{2} \quad (2\text{-}5)$$

である。

ここで陽解法の時間増分は、クーラン条件に基づいて決定した。
すなわち、モデルを構成する各要素を応力波が通過する時間のうち最小の Δt_c は、

$$\Delta t_c = \frac{l_c}{c} \quad (2\text{-}6)$$

l_c: 各要素の代表長さのうちの最小値
c: 要素内を伝播する応力波速度
であるから、したがって、クーラン条件を満足する時間増分を、

$$\Delta t = \alpha \Delta t_e \qquad 0<\alpha<1 \quad (2\text{-}7)$$

とした。

また、ソリッド要素における応力波速度は、

$$c = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2\text{-}8)$$

E: ヤング率
ν: ポアソン比
より算出した。

5.2.4 計算モデル化および材料物性

Fig. 5.3 に解析に用いた計算モデルを、炭化ケイ素、Ag-28mass%Cu-1.7massTi 活性ろう材および超硬合金の材料物性について常温の材料物性を Table 5.2 に示す。これらの材料の温度依存性を考慮した比熱、熱伝導率、降伏応力およびヤング率を Table 5.3 および Fig. 5.4 にそれぞれ示す。炭化ケイ素、ろう材および超硬合金は、それぞれ第 3 章で用いた供試材料と同じ寸法である。ここで炭化ケイ素の降伏応力は、曲げ強度の 1/2 を引張破断強度と仮定して、破断応力を示している [11, 12]。また、詳細は後述するがレーザによる入熱については、図中に示した黄色のビーム要素の先端に対して熱量を与えて、赤色実線で示した領域を移動させている。ここで、実現象としては、レーザ照射による入熱によって超硬合金が加熱され、超硬合金からの熱伝導によってろう材が溶融して、冷却される中でろう材が凝固して炭化ケイ素および超硬合金とろう材が接合される。しかし、本章における解析の目的は継手の炭化ケイ素側に生じた残留応力の評

価であることから、計算モデル簡易化のためにろう付前から接合している状態とした。すなわち、高温ではろう材の降伏強度が低いことから、割れが問題となる炭化ケイ素側に生じる応力は低い値となり、冷却によって生じる応力が最終的な残留応力となる。

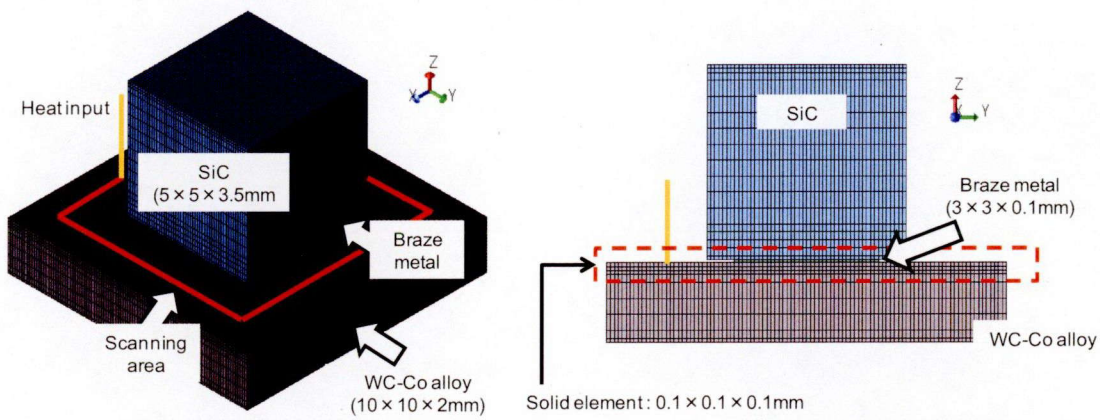


Fig. 5.3 Computing model of laser brazing process and brazing specimens.

Table 5.2 Properties of silicon carbide, braze metal and WC-Co alloy used in this computation at room temperature[13-18].

	Density / 10^3kgm^{-3}	Melting temperature / K	Specific heat */ JK^{-1}kg^{-1}	Thermal conductivity* / Js^{-1}m^{-1}K^{-1}	Coefficient of thermal expansion / 10^{-6}K^{-1}	Young's modulus* / GPa	Yield strength* / MPa
Silicon carbide	2.7	3003	700	50	4.5	80	50**
Braze metal	9.0	1043	114	219	19.6	83	272
WC-Co alloy	14.9	-	224	143	5.0	640	5230

*: Temperature dependence, **: Fracture strength

Table 5.3 Temperature dependence of specific heat, thermal conductivity, yield strength and young's modulus of silicon carbide, braze metal and WC-Co alloy[13-18].

	Temperature / K	Specific heat / $JK^{-1}kg^{-1}$	Thermal conductivity / $Js^{-1}m^{-1}K^{-1}$	Yield strength / MPa	Young's modulus / GPa
Silicon carbide	< 300	700	50	50	80
	1473	700	50	25	8
	> 1973	1400	50	25	8
Braze metal	< 273	114	219	272	83
	1053	114	219	0.1	8.3
	> 2073	112	219	0.1	8.3
WC-Co alloy	< 273	224	143	5230	640
	473	224	113	4053	496
	573	243	103	3465	424
	1073	271	72	523	64
	> 2073	542	35	523	64

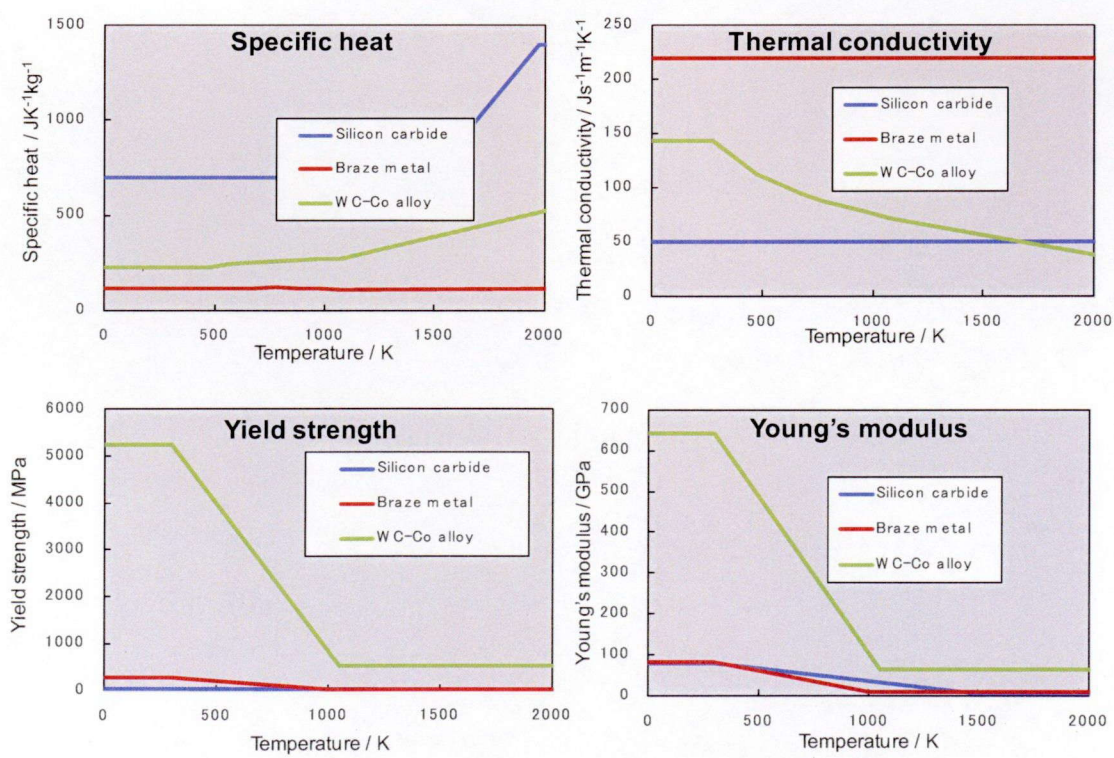


Fig. 5.4 Temperature dependence of specific heat, thermal conductivity, yield strength and young's modulus of silicon carbide, braze metal and WC-Co alloy[13-18].

5.2.5　境界条件

(1) 超硬合金の固定

Fig. 5.5 に計算モデルの固定条件を示す。解析対象の回転および平行移動を防止する目的で、超硬合金底面側の頂点部 Position 1 に対して XYZ 軸、Position 2 に対して YZ 軸、Position 3 に対して Z 軸方向への移動をそれぞれ拘束した。

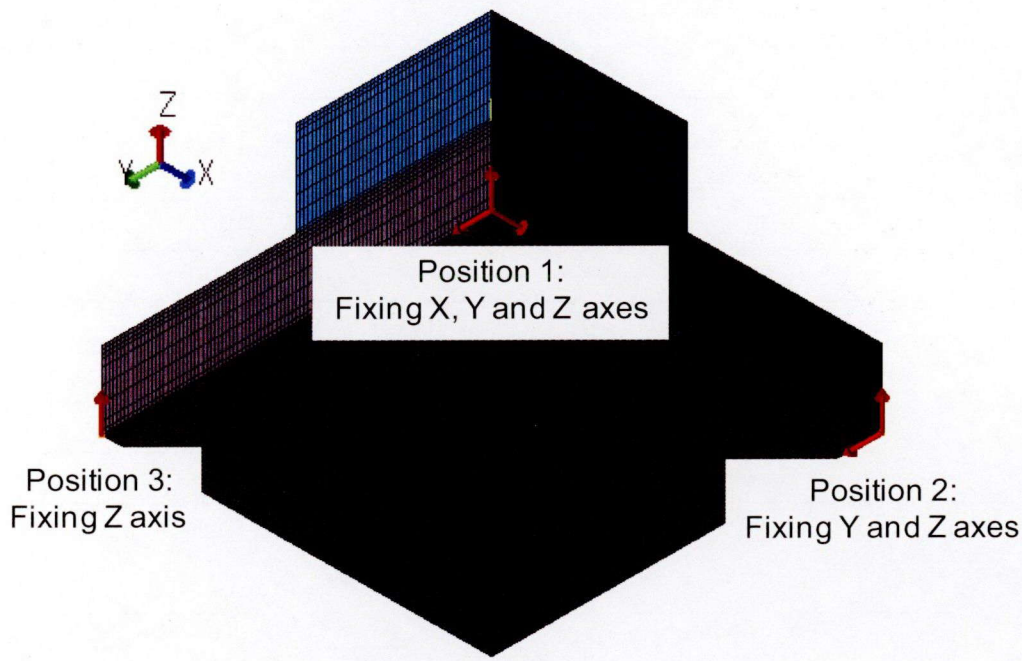


Fig. 5.5　Fixing site of computing model.

(2) 入熱量

熱伝導解析における入熱量は、YAG レーザおよび半導体レーザに対し、それぞれレーザの出力と吸光率の積として算出した。

ここで吸光率 η は、Bramson の式 [19, 20] として、

$$\eta = 0.365 \times \left(\frac{R}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} - 0.0667\left(\frac{R}{\lambda}\right) + 0.006\left(\frac{R}{\lambda}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (1)$$

より算出した。

ここで R は照射される物質の比抵抗、λ は光の波長である。

レーザの照射は超硬合金上に行っているので、WC の比抵抗 R=0.53μΩm と、YAG レーザの波長 λ_1=1064nm および半導体レーザの波長 λ_2=808nm より、吸光率は η_1=0.23 および η_2=0.26 となった [17]。

したがって、実験を行った際の YAG レーザの出力 134W および半導体レーザの出力 20W より、解析モデルにおける有効入熱量はそれぞれ 31W と 5.2W となり、これらの合計である 36W の入熱条件において熱源を超硬合金上を移動させ

ることで熱伝導解析を行った。

(3) 熱の分布

熱の分布の模式図を Fig. 5.6 に示す。熱の分布にはガウス分布を用いた。すなわち、熱は熱源を中心とする円領域の中で発生し、次式に従って距離とともに指数減衰させた。

$$q = \frac{6\sqrt{3}Q}{\pi\sqrt{\pi}abc} e^{\left(\frac{-3x^2}{a^2}\right)} e^{\left(\frac{-3y^2}{b^2}\right)} e^{\left(\frac{-3z^2}{c^2}\right)} \quad (2)$$

q: ある点(x, y, z)における熱源からの熱流速

Q: 入熱量

a、b、c: 熱源の大きさ

ここで、a、b および c にはそれぞれ 0.2mm の値を採用した。

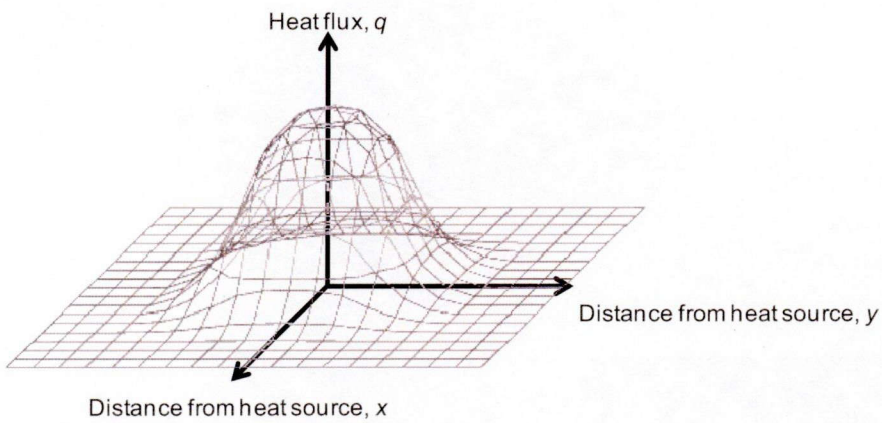


Fig. 5.6　Schematic illustration of heat source.

(4) 熱源の移動

Fig. 5.3 に示す通り、ビーム要素の先端を熱源として、これを超硬合金上を移動させることで入熱を行った。すなわち、熱源は XY 平面上を炭化ケイ素を中心として一辺 7mm の正方形を描くように移動した。ここで熱源の移動速度は 1.17mm/s とした。

(5) 外部への熱伝達および輻射による冷却

加熱された継手は、外部への熱伝達および輻射による冷却によって冷却される。そこで輻射および対流の熱伝導係数を決定するため、超硬合金板単体に対して、レーザ照射を行い温度の変化を実測した。対流の熱伝達と輻射の熱伝達を別々に決定するのは困難であったために、ここでは熱対流の熱伝達と熱輻射の熱伝達を含む等価的な総熱伝達とその温度依存性を考慮した熱伝導解析を行った。

Fig. 5.7 に超硬合金板の解析モデルを示す。図中に示した黄色のビーム要素の

先端に対して熱量を与えて、赤色実線で示した領域について熱源の移動速度 1.17mm/s にて 7mm 移動させ、熱伝導解析を行った。ここで熱伝達係数としては、Fig. 5.8 に示す 4 パターンの温度依存性を仮定した。また、温度の実測は、第 2 章から第 4 章で用いた超硬合金に対し、同様の雰囲気下および出力で、解析モデルと同様に熱源の移動速度 1.17mm/s にて超硬合金上を 7mm 加熱した。計算温度と実測温度の比較は、Fig. 5.7 (c)の X-Z 断面図に示した中央部と横部の二カ所においてレーザ照射を行った表面から深さ 0.2mm の位置にて行った。

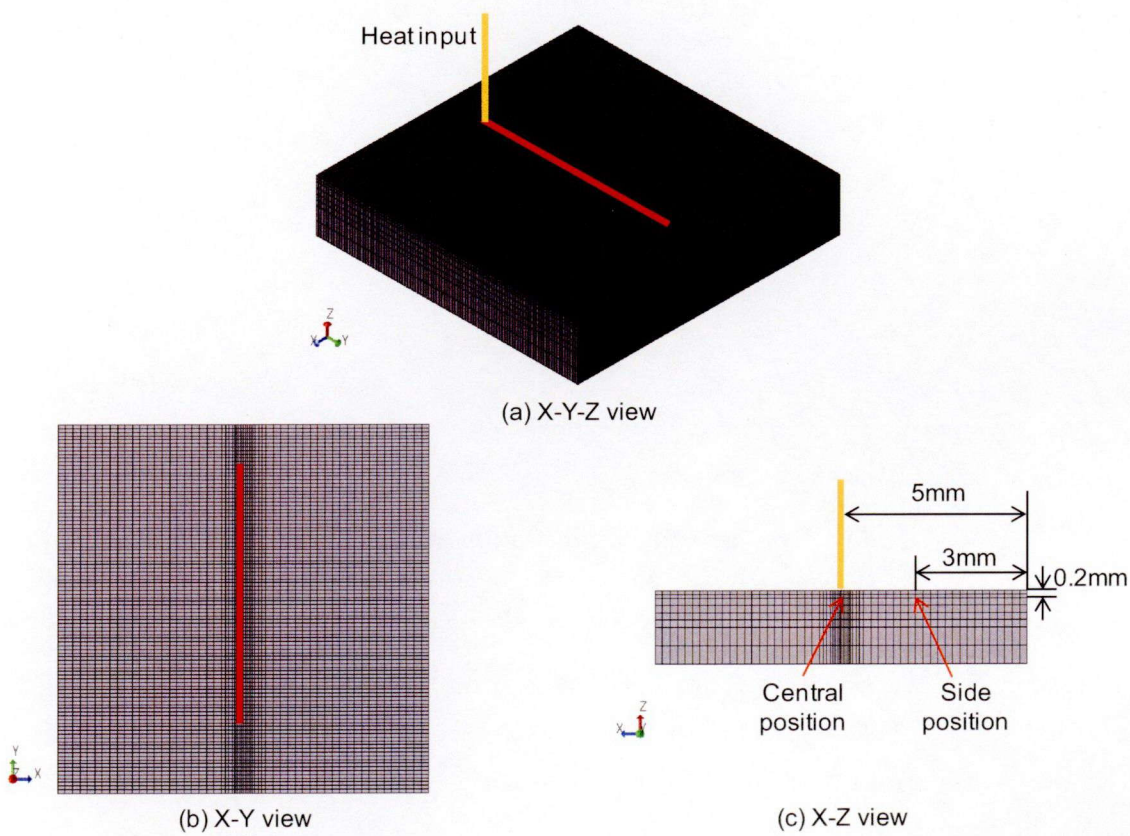


Fig. 5.7　Computing model of bead on WC-Co alloy.

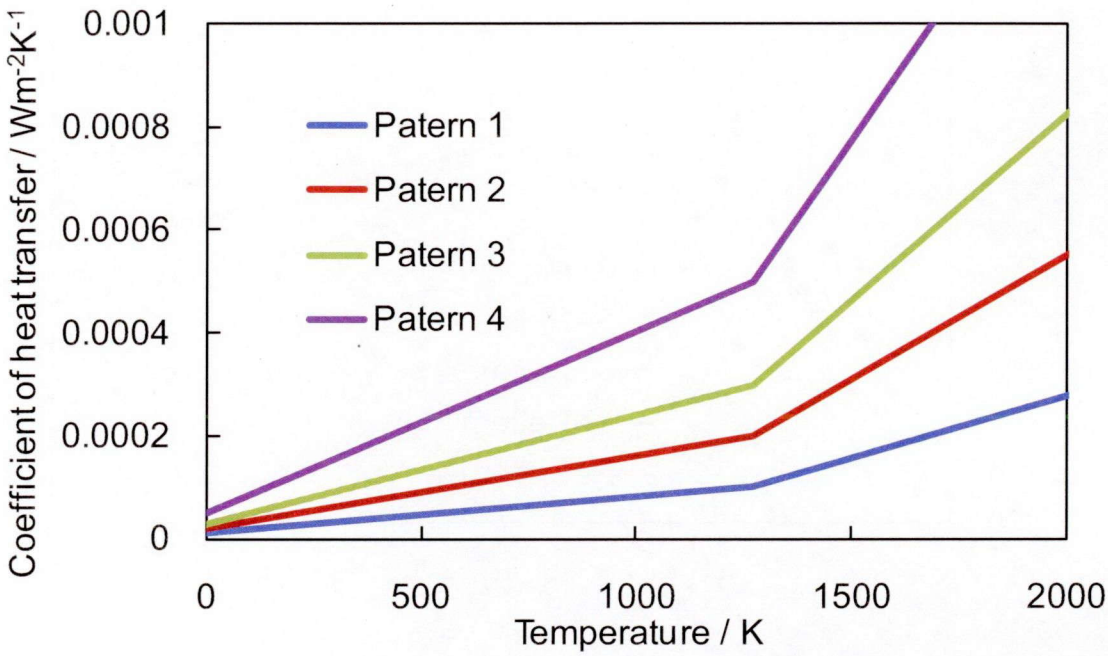


Fig. 5.8　Temperature dependence of coefficient of heat transfer.

Fig. 5.9 に、実測値と 4 種類の熱伝達係数の場合の(a)中央部、(b)横部における温度履歴を示す。いずれの熱伝達係数の場合においても、中央部の最高到達温度は実測値には届かなかったものの、加熱冷却曲線の形状としては、一致していることが分かる。中央部においては、加熱のピークが 2 つ存在しているが、これらはレーザが測定部直下を通過している時間と、その後、加熱が終了する時間に対応する。冷却過程に注目すると中央部および横部において熱伝達係数 Pattern 2 の場合が実測値との勾配が近いことから、計算モデルにおける外部への熱伝達の熱伝達係数としては、Pattern 2 を採用することとした。

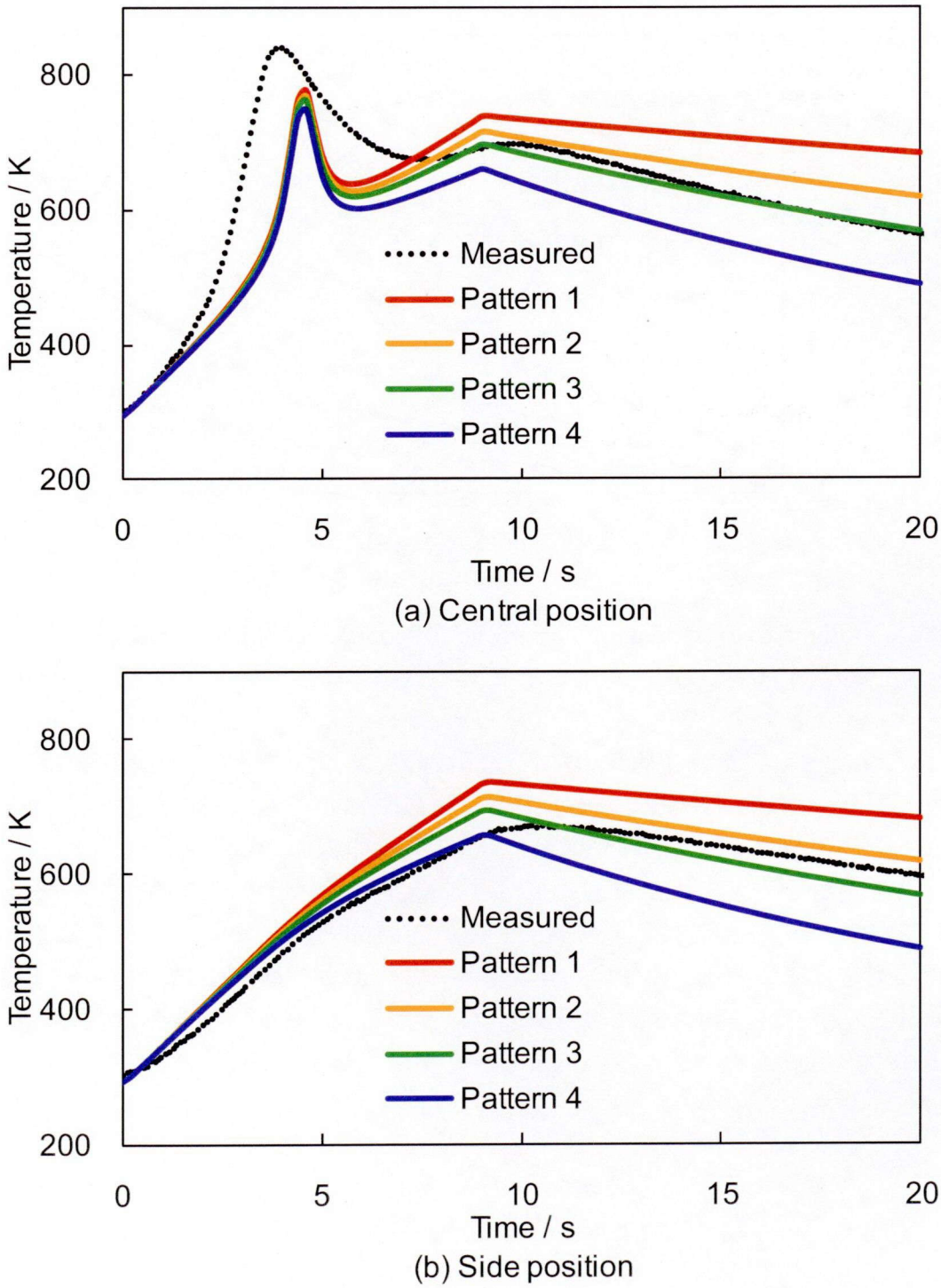


Fig. 5.9 Temperature history of (a) central and (b) side position of WC-Co alloy during bead on WC-Co alloy.

5.3　計算結果および考察

5.3.1　レーザ照射による加熱および冷却中の温度の実測値と計算値の比較

Fig. 5.10 に、炭化ケイ素と超硬合金のレーザブレージング中の温度履歴を示す。ここで温度の実測は、超硬合金に対し裏面から中央部に穴を開け、ろう材と超硬合金の界面から 0.2mm の位置に R 型熱電対を挿入して行い、計算値も同様の位置における結果である。実測結果では、超硬合金にレーザを照射することで温度は急激に上昇し、照射を行った 36s 間で最高到達温度に到達した。続いてレーザ照射の終了後は、自然放冷にもかかわらず急激に冷却され、数分間で室温まで冷却された。最高到達温度は、実測値が 1099K、計算値が 1082K であり、実測値と計算結果は近い値が得られた。また、加熱および冷却時について、それぞれの温度において同様の勾配が得られた。

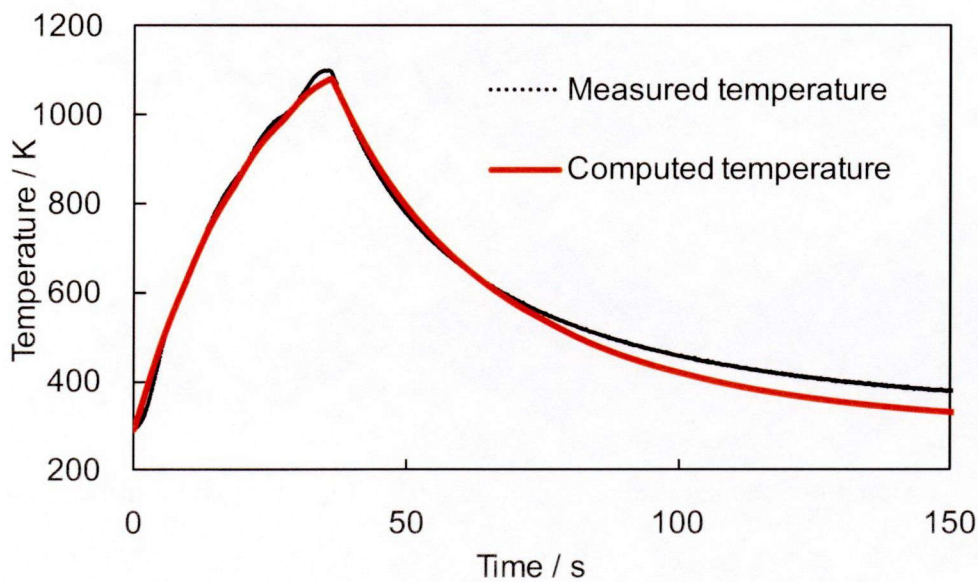


Fig. 5.10　Measured and computed temperature histories of WC-Co alloy during laser brazing.

5.3.2　レーザ照射による加熱および冷却中の温度分布

Fig. 5.11 に、熱伝導解析によって得られたレーザブレージング中の超硬合金およびろう材上の温度分布を示す。これらはそれぞれ、入熱(レーザ照射)を開始して 0、9、18、27、36 および 300s 後を示しており、入熱は 36s 間行った。Fig. 5.12 にレーザ照射が終了した 36s のろう材上の温度分布を示す。加熱中の 9 から 36s に注目すると、局部的な入熱が行われているため、超硬合金上は局部的に温度が上昇している領域が認められた。しかし、ろう材領域の温度分布は、いずれの時間においても最大でも 40K 程度の温度差が存在するのみであり、レーザ照

射が終わった 36s においてろう材は全体が融点(1053K)を超えていた。このことにより、レーザブレージングによる局部加熱を行った場合においても、ろう材は短時間で比較的均一に加熱されて溶融していることが示唆される。また、加熱終了後は、ただちに冷却が開始され 300s でおおよそ室温となった。

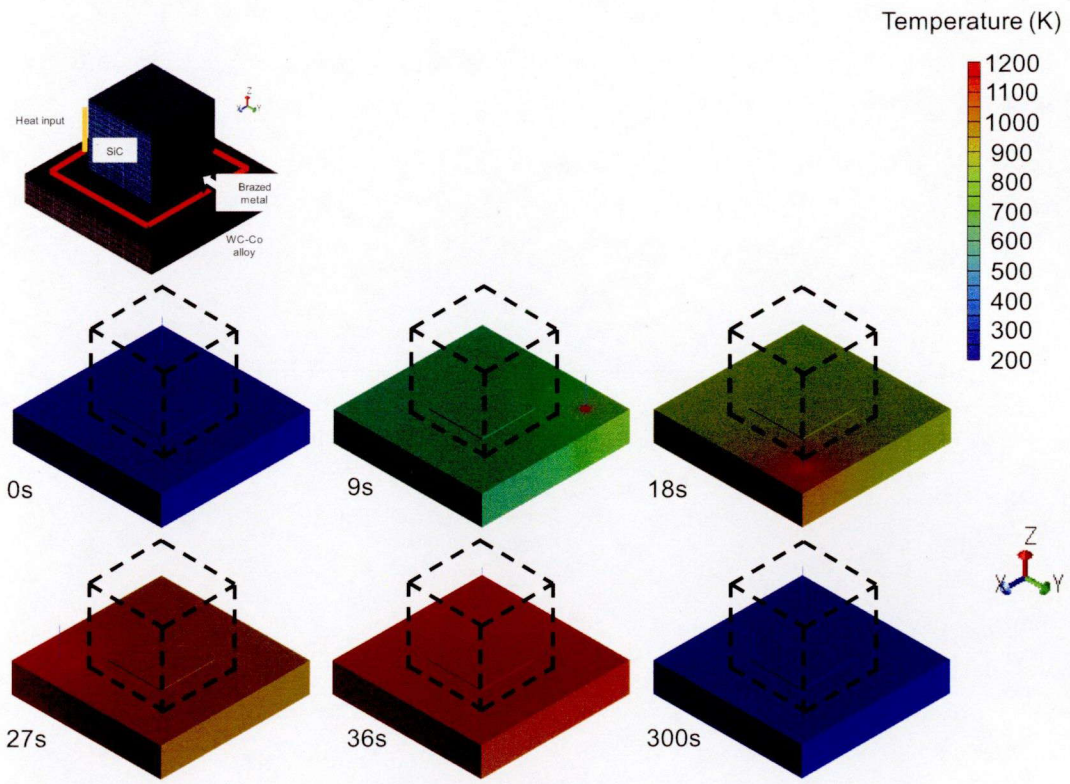


Fig. 5.11　Computed temperature distribution on WC-Co alloy and braze metal during laser heating.

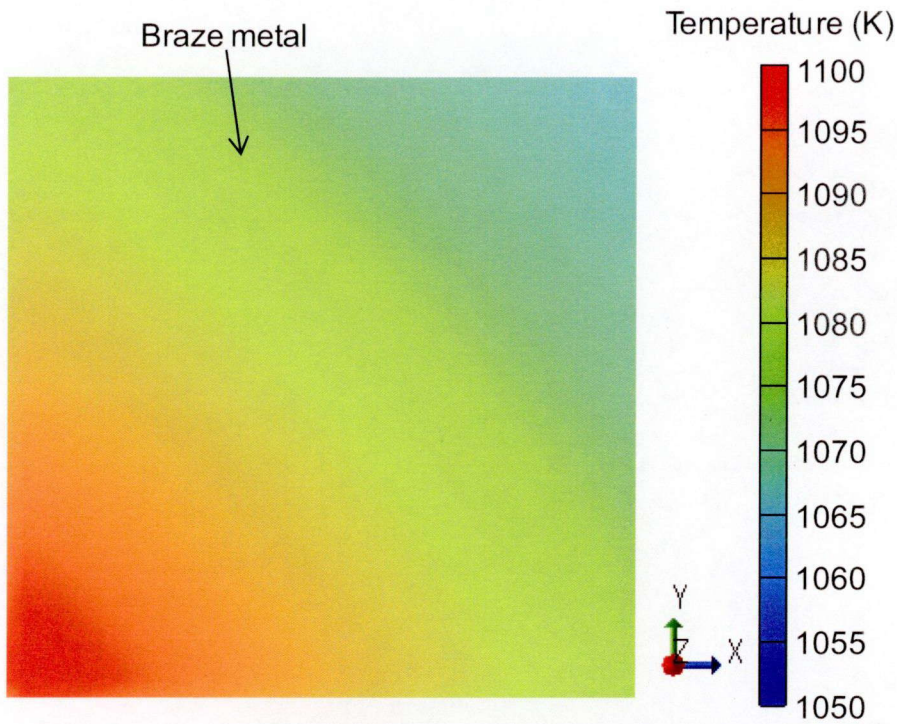


Fig. 5.12 Computed temperature distribution on braze metal at 36s in Fig. 5.11.

5.3.3 レーザブレージング中の応力分布

Fig. 5.13 に、冷却後の炭化ケイ素上のろう付領域側の最大主応力分布図を示す。最大主応力とは、せん断成分が 0 になるように座標系をとった時の応力で、その座標系における 3 つの軸の応力を大きい順に並べた場合の一番大きい値が最大主応力と定義される。主応力による評価は、セラミックスのような脆性材料の割れや破断の挙動を解明するのに有効であるとされる [2)]。

最大主応力としてもっとも大きな値が認められたのは、図中に(a)として示したろう付金属部の外周部であり、炭化ケイ素の破断応力(50MPa)以上の残留応力が認められた。これはろう付金属部が冷却によって収縮する過程で炭化ケイ素と接合されているために、炭化ケイ素母材が引っ張られることとなって生じたと考えられる。

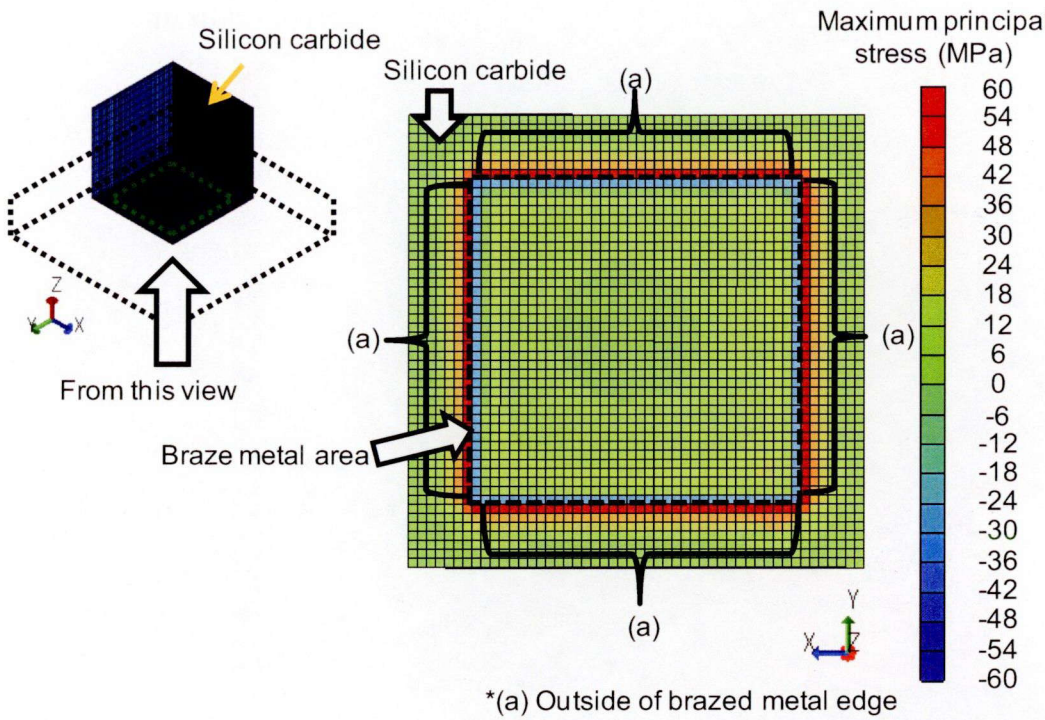


Fig. 5.13 Maximum principal stress (residual stress) distribution on brazed side of silicon carbide after cooling.

次に、最大主応力として最も大きな値が認められた(a)のろう付金属部の外周領域を含む X-Z 断面について、それぞれ X、Y および Z 軸応力の時間変化について解析を行った。Fig. 5.14 から Fig. 5.16 に解析モデルの X-Z 断面における冷却中の X、Y および Z 軸応力の変化を示す。それぞれ加熱の終了した 36s においては、大きな応力は認められなかった。そして 45s において、ろう付金属部には 50MPa を超える大きな X および Y 軸の引張応力が発生した。炭化ケイ素とろう付金属部界面近傍の炭化ケイ素側には 20MPa 以上の X および Y 軸の引張応力が発生し、その内側には、X および Y 軸の圧縮応力が発生した。そして、さらに冷却が進むにつれてこれらの応力の絶対値は大きくなった。また、超硬合金側においても同様の傾向が得られた。X、Y および Z 軸応力の中では、応力の絶対値としては、X 軸応力がもっとも大きい値を示した。

次に、Fig. 5.17 に冷却が完了した 300s における解析モデルの X-Z 断面における(a)X、(b)Y および(c)Z 軸応力の分布と、ろう付金属部の端部を拡大した結果を示す。割れが問題となる炭化ケイ素側に注目すると、前述の通り、ろう付金属部の外周部に引張残留応力の集中部が認められた。そして X、Y および Z 軸応力を比較すると、X 軸応力が最も大きい値を示した。この外周領域における、それぞれの軸応力の中で X 軸応力が最も大きくなった理由としては、この X-Z

断面においてX軸がろう材の膨張収縮の影響を最も受けやすい方向であったためであると考えられる。

次に、Fig. 5.18にこの領域における時間と温度およびX軸応力の関係、また、Fig. 5.19に温度とX軸応力の関係を示す。ここで解析モデルは、加熱前から炭化ケイ素、ろう材および超硬合金が接合されている状態であるため、加熱中にも応力が発生することとなる。しかし、実現象としては接合されるまで炭化ケイ素には応力は生じないと考えられることから、ここでは加熱によって生じた応力については0とした。

冷却にともなってX軸引張応力は大きくなり、約400Kにおいて、炭化ケイ素の破断強度である50MPaに達した。ここで解析モデルでは、炭化ケイ素の降伏応力を50MPaとしたが、実現象としては炭化ケイ素は塑性変形せずに破断することから、割れが発生していることになる。このような大きな残留応力が発生した理由としては、炭化ケイ素とろう材の熱膨張係数が異なることが主な原因として考えられる。本章ではそれぞれの熱膨張係数を、炭化ケイ素は$4.5\times10^{-6}K^{-1}$、ろう材は$19.6\times10^{-6}K^{-1}$、超硬合金は$5.0\times10^{-6}K^{-1}$としたが、ろう材の熱膨張係数は炭化ケイ素や超硬合金に比べて約4倍大きい。すなわち、加熱によって膨張した状態から冷却される過程で、ろう材の収縮が炭化ケイ素および超硬合金によって拘束されることとなり、ろう材にはXおよびY軸の引張応力が発生する。同時に、力の釣り合いにより炭化ケイ素および超硬合金側もろう材によって、ろう付金属部の外周部に引張応力を受けることとなり、これが最終的に残留応力となる。

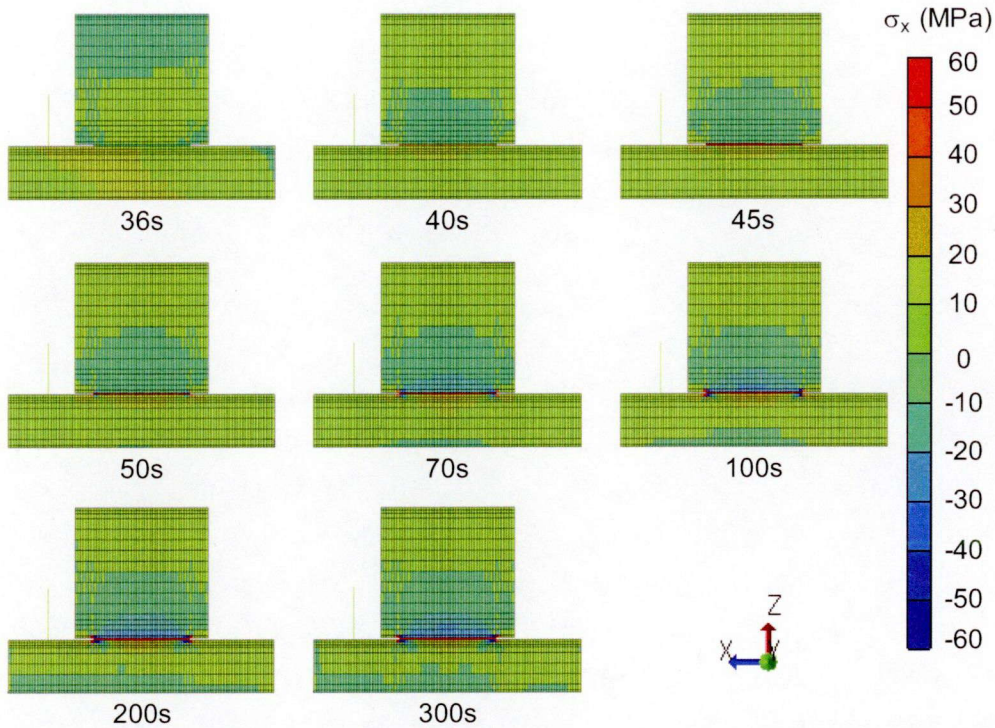


Fig. 5.14 X axis stress distribution on X-Z cross section of laser brazing specimens during cooling.

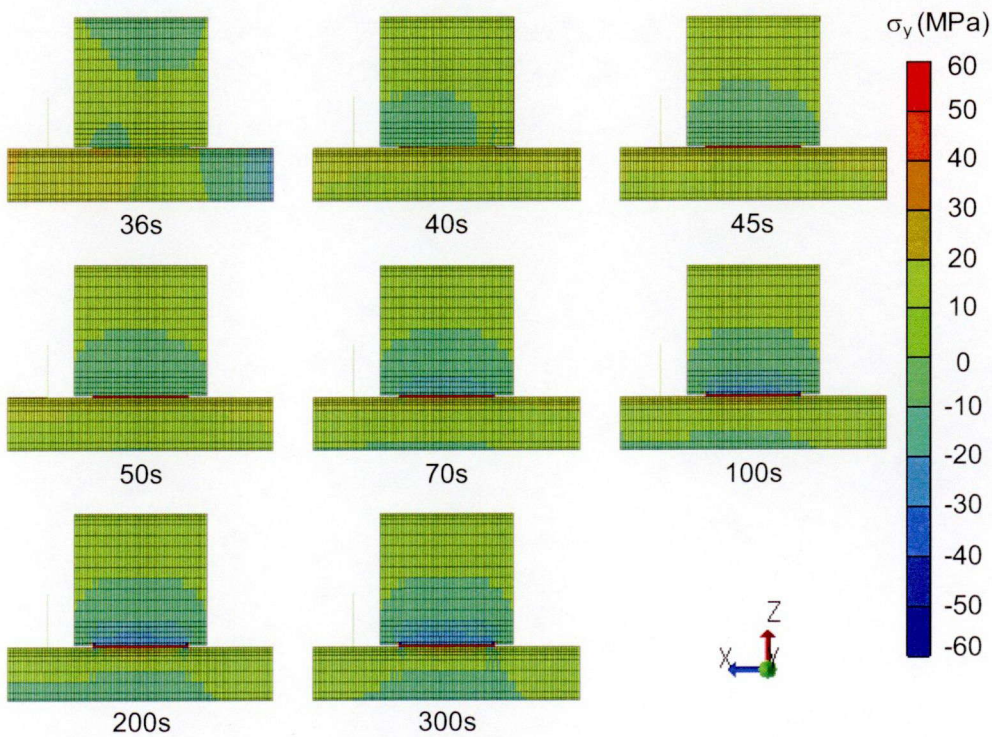


Fig. 5.15 Y axis stress distribution on X-Z cross section of laser brazing specimens during cooling.

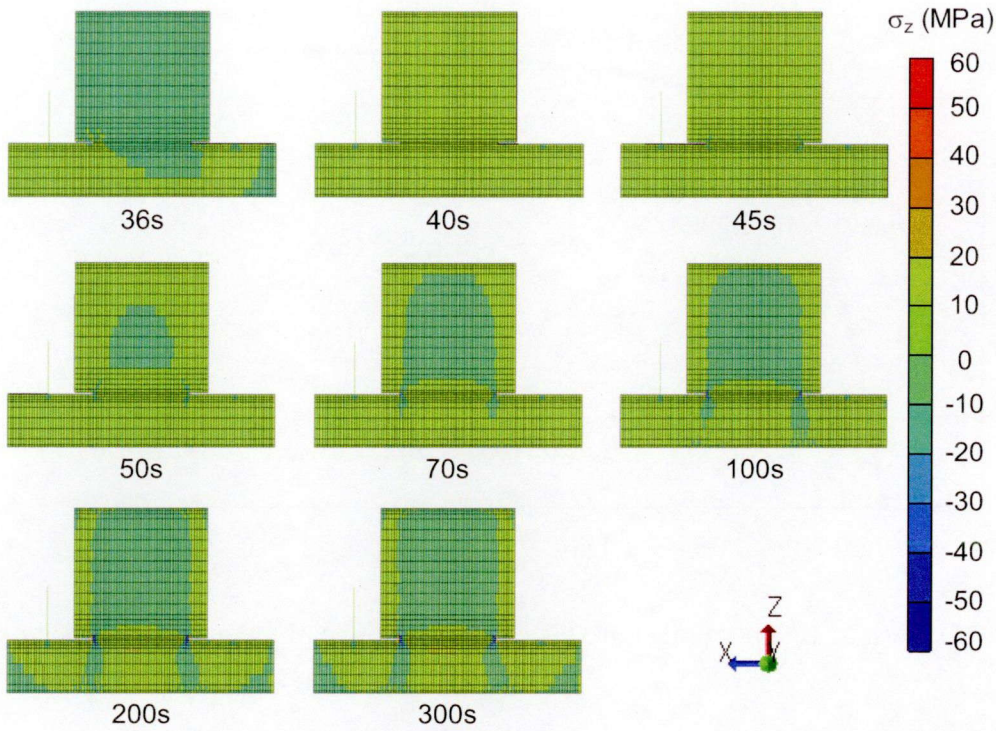


Fig. 5.16 Z axis stress distribution on X-Z cross section of laser brazing specimens during cooling.

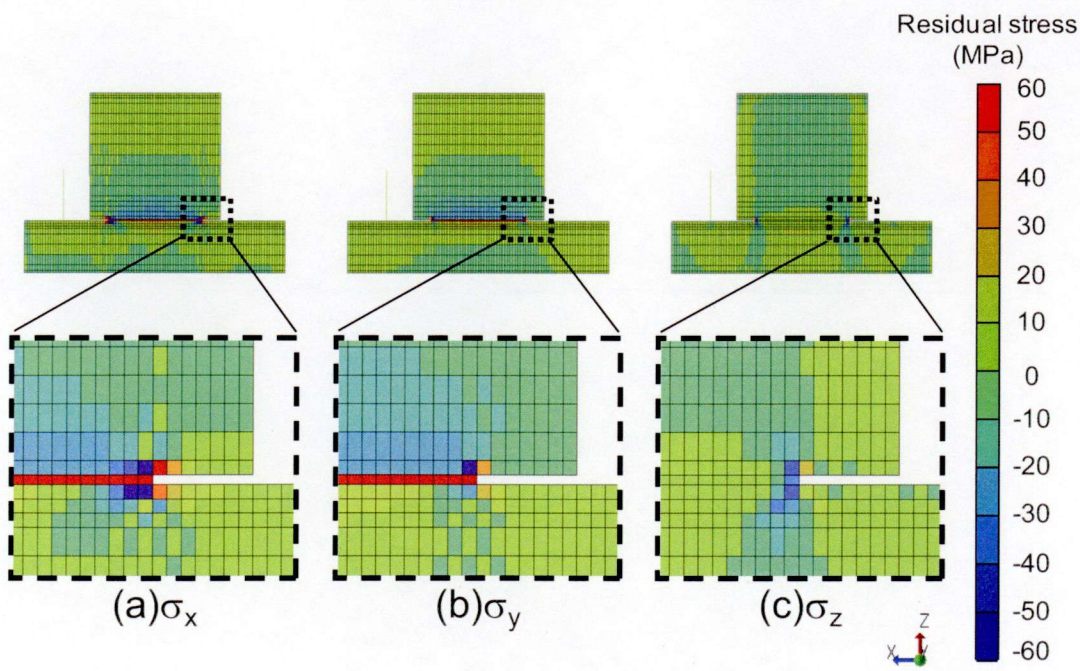


Fig. 5.17 X, Y and Z axis residual stress distribution on X-Z cross section around braze metal of laser brazing specimens.

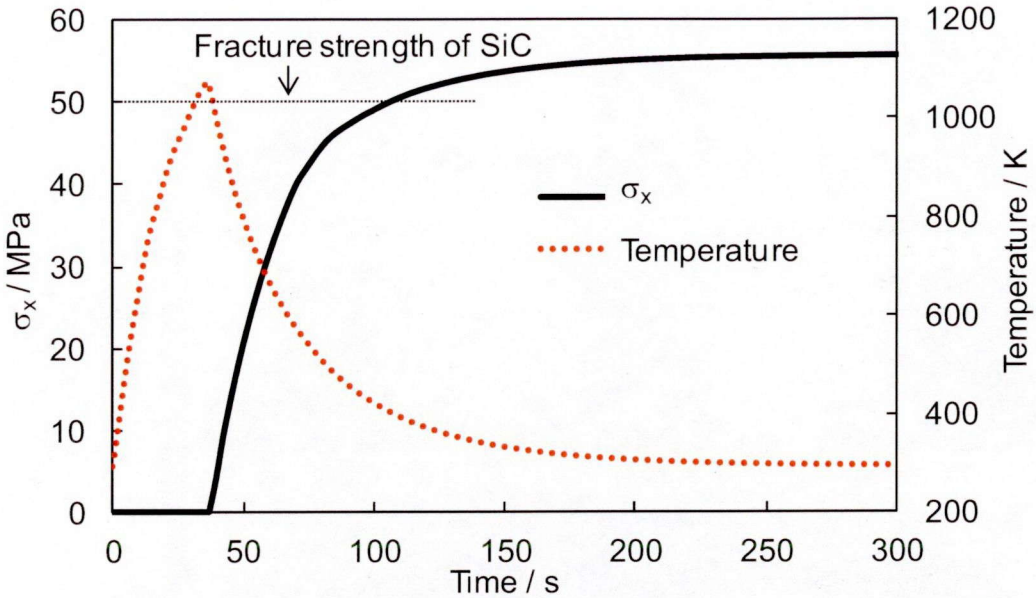


Fig. 5.18　X axis stress and temperature histories at silicon carbide near braze metal.

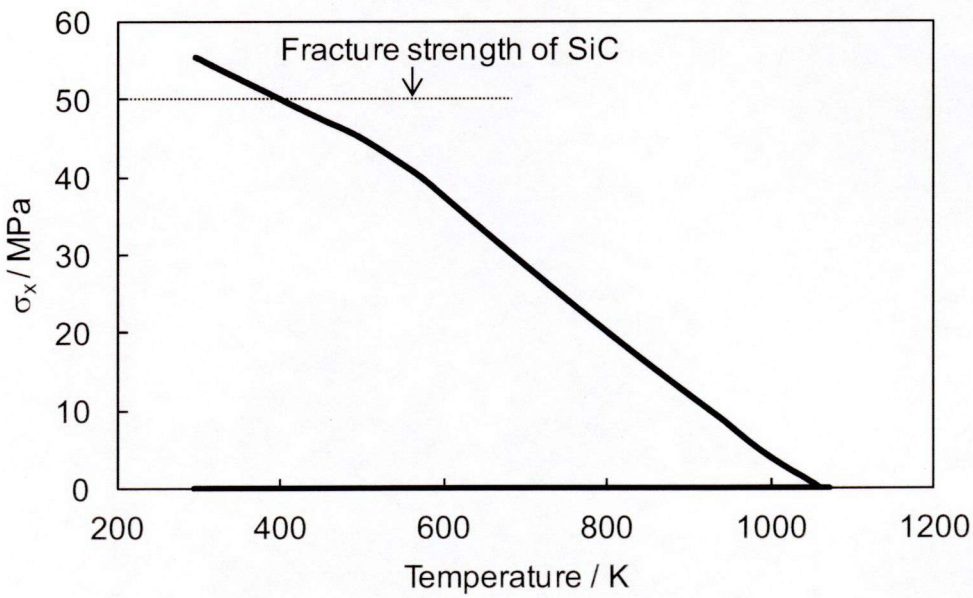


Fig. 5.19　Relation between temperature and X axis stress at silicon carbide near braze metal.

5.4　結言

有限要素法によるレーザブレージング過程中の熱伝導解析および応力解析を行い、ろう付中のろう材の温度分布および炭化ケイ素の残留応力について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) レーザブレージング中の最高到達温度は、超硬合金板の裏側から実測した場

合が 1099K、同じ箇所における熱伝導解析による計算値が 1082K であり、実測値に近い値が得られた。また、加熱および冷却中の温度変化も計算値と実測値には良い一致が認められた。

(2) 熱伝導解析により、レーザブレージングによる局所的な加熱においてもろう付金属が濡れ広がっている領域内の温度分布は、加熱、冷却中を通して最大でも約 40K の温度差であり、ろう材は均一に加熱されることが示された。

(3) 応力解析により、炭化ケイ素中のろう付金属の外周部に、炭化ケイ素の破断応力(50MPa)を超える引張残留応力が発生することが明らかになった。

参考文献

1) 柴柳敏哉, "セラミックスの接合", 溶接学会誌, Vol.79, No.7 (2010) 27-33.
2) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 中村壽志, 堅田寛治, "Si_3N_4 と金属接合継手における残留応力に関する検討", 溶接学会論文集, Vol.7 (1989) 275-282.
3) 大塚健治, 田上道弘, 武藤侃, "Ag-35mass%Cu-2mass%Ti の活性金属ろうによるアルミナとコバールの接合", 素材物性学雑誌, Vol.12, No.1/2 (1999) 3-7.
4) 栗田政則, 狩野隆, 佐藤隆, "セラミックスと金属のろう付けによる接合材の残留応力解析", 日本機械学会論文集 A, Vol.57, No.536 (1991) 907-914.
5) 鴨志田武, 井坂昭雄, "異種材の接合技術に関する研究(第 2 報)-金属とセラミックスの接合技術-", 茨城県工業技術センター研究報告, Vol.22 (1993) 16-18.
6) 井坂昭雄, 鴨志田武, "異種材の接合技術に関する研究(まとめ)-金属とセラミックスの接合技術-", 茨城県工業技術センター研究報告, Vol.23 (1994) 4-7.
7) A. Levy, "Thermal residual stresses in ceramic-to-metal brazed joints", Journal of American Ceramics Society, Vol.74, No.9 (1991) 2141-2147.
8) 田中俊一郎, "固体融合の新世界(V) 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.48, No.3 (2000) 99-104.
9) 麻寧緒, 梅津康義, "陽解法 FEM による溶接変形の熱弾塑性解析技法", 軽金属溶接, Vol.46, No.4 (2008) 19-27.
10) 株式会社 JSOL エンジニアリング本部, "LS-DYNA 使用の手引き Second Edition", 株式会社 JSOL エンジニアリング本部 (2011).
11) A. Xian and Z. Si, "Direct comparison between tensile strength and flexural strength of ceramic/metal brazing joint", Chinese Journal of Metal Science and Technology, Vol.8 (1992) 30-34.
12) 黒鉛(IG-11)製品カタログ (http://www.toyotanso.co.jp/Products/Special_graphite_detail.html)
13) J. Z. Wang, C. Yang, M. Chen and Z. Y. Guo, "Molecular dynamics simulations of the heat capacity of Cu-Ag alloy", Journal of Engineering Thermophysics, Vol.23,

No.3 (2002) 274-276.(in Chinese)
14) I. Sudmeyer and M. Rohde, "Investigations on the wetting and joining behavior of Ag-based braze fillers on silicon carbide", Proceedings of SPIE, Vol.6880 (2008) 68800J-1-6.
15) 竹越栄俊, 平沢良男, 井村定久, "WC-Co系焼結合金の熱定数に関する実験的研究", 富山大学工学部紀要, Vol.35 (1984) 14-22.
16) 岡本伸吾, 大塚覚郎, 中園裕史, 下井谷良信, 高田潤, "WC-Co 系超硬合金の材料特性に及ぼす WC 粒径および Co の質量含有率の影響", 材料, Vol.54, No.4 (2005) 447-452.
17) 日本金属学会編, "金属データブック", 丸善株式会社, (2004).
18) 炭化ケイ素(RE-SiC)製品カタログ (http://www.ngk.co.jp/product/industrial/fireproof/carbide_data_01.html)
19) K. Kazemi and J. Goldak, "Numerical simulation of laser full penetration welding" , Computational Materials Science, Vol.44 (2009) 841-849.
20) P. X. Xu, C. M. Bao, F. G. Lu, C. W. Ma, J. P. He, H. C. Cui and S. L. Yang, "Numerical simulation of laser-tungsten inert arc deep penetration welding between WC-Co cemented carbide and invar alloys", International Journal of Manufacturing Technology, Vol.53 (2011) 1049-1062.

第 6 章　黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金のレーザブレージング接合継手強度に及ぼすろう材厚さの影響

6.1　緒言

セラミックスと金属の異材ろう付において、残留応力やそれに起因するセラミックスの割れを低減することは、接合体の強度を維持する点で重要であり、これまでに様々な研究が行われてきた[1-7]。中尾ら[1]は、均一かつ長時間の加熱および冷却を行う炉中ろう付における、Si_3N_4 と Cr-Mo 鋼の異材ろう付において、ろう材厚さを変化させたモデルの残留応力解析を行い、ろう材厚さが変化することでセラミックス中に生じる残留応力が変化することを報告している。また、大塚ら[2]は、厚さが異なる Ag-35mass%Cu-2mass%Ti の活性金属ろう材によるアルミナとコバールの接合を行い、ろう材厚さ 0.1mm と 0.05mm では、ろう材厚さが薄い方がせん断強度が向上することを報告している。

しかし、局部的な入熱で加熱および冷却が短時間で行われるレーザブレージングにおけるろう材厚さが残留応力やセラミックス中の割れに及ぼす影響についてはこれまでに報告がなく、これを明らかにすることは重要であると考えられる。そこで、本章ではろう材厚さを 0.1 から 0.3mm まで変化させて炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと超硬合金のレーザブレージングを行い、接合体の割れ発生の有無の確認および継手のせん断強度の検討を行うとともに、第 5 章と同様の方法でこれらの接合体の計算モデルを作成し、ろう材厚さが残留応力に及ぼす影響について検討を行った。

なお、ここでセラミックスのろう付には、第 2 章および第 3 章で用いた Ag-Cu-Ti 三元系合金をろう材とするのが一般的である。これは活性金属として Ti を添加することでセラミックスとろう材の濡れを向上させたろう材である。しかし、第 4 章でも述べた通り、Ti の添加を行うことで粗大な Cu-Ti 系金属間化合物がろう材中に形成されるため、圧延による箔状のろう材を作る場合は厚さ 0.1mm 以下にすることが困難となる問題点がある。一方で、さらに Sn を添加した Ag-Cu-Sn-Ti 四元系合金をろう材とする場合、粗大な金属間化合物の形成を抑制することが可能であり、さらに薄いろう材の作製が可能となり、使用するろう材のコストを低減させることに加えて、接合体の残留応力を低減する効果も期待される[8]。

6.2　使用材料および実験方法

6.2.1　使用材料

供試材料を Table 6.1 に示す。接合は、第 4 章で使用した炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと超硬合金に対して行った。ろう材は第 4 章で用いた試作

Ag-28mass%Cu-5mass%Sn-2mass%Ti 合金を使用し、その厚さを 0.1、0.2 および 0.3mm と変化させた。

Table 6.1　Materials used in this work.

	Nominal composition / mass%	Density / Mgm^{-3}	Apparent porosity / %	Bend strength at room temperature / MPa	Size / mm
Silicon carbide	SiC > 99	2.65	17.0	100	5*5*3.5
Graphite	C > 99.9	1.77	21.9	39	
Sialon	Si_3N_4 > 90	3.23	< 0.1	980	
Braze metal	Ag-28Cu-5Sn-2Ti	9.0	-	-	3*3*0.1, 0.2 and 0.3
WC-Co alloy	WC-6Co	14.9	-	32000	10*10*2

6.2.2　実験方法

(1)　レーザブレージング法

レーザブレージング条件を Table 6.2 に示す。レーザブレージングは第 2 章から第 4 章で述べた方法で行った。炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと基材である超硬合金とでろう材を挟み、チャンバー内に固定し、Ar 流量 5L/min にてレーザを超硬合金上に 36s 照射して加熱および冷却して接合した。

Table 6.2　Laser brazing conditions.

Pulsed YAG average output / W	Pulsed YAG wave length / nm	CW LD output / W	CW LD wave length / nm	Pulse frequency / Hz	Scanning time / s	Atmosphere
134	1064	20	808	100	36	Ar flow (5L / min)

(2)　ろう付部の断面組織観察法

接合された試料について、第 2 章から第 4 章と同様の方法により試料を切断および研磨し、断面組織を観察した。ここで組織観察には、株式会社 KEYENCE 製の光学顕微鏡 VH-Z100R を用い、ろう付金属の端部を含む領域について割れ発生の有無を観察した。

(3) ろう付接合体の接合強度評価

(i) せん断試験

接合界面の接合強度を測定するため、第 2 章から第 4 章で述べた通り接合された試料についてせん断試験を行った。

(ii) 破断面の組織観察

せん断試験による破断部位の特定を行うため、せん断試験後の炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロン側ならびに超硬合金側の両方の破断面において破断面観察を株式会社 KEYENCE 製の光学顕微鏡 VH-Z100R を用いて行った。

6.3 レーザブレージングにおける熱伝導解析および応力解析

第 5 章と同様の方法にて、ろう材の厚さ 0.1 および 0.3mm の炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと超硬合金のレーザブレージングにおける熱伝導解析および応力解析を行った。

計算に用いたそれぞれの常温の材料物性を Table 6.3 に、温度依存性を考慮した比熱、熱伝導率、降伏応力およびヤング率を Table 6.4 および Fig. 6.1 にそれぞれ示す。ここでろう材の材料物性として試作 Ag-28mass%Cu-5mass%Sn-2mass%Ti 合金の物性値が不明であったことから、Ag-28mass%Cu-1.7mass%Ti 合金の物性値を使用した。また、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンの降伏強度は、曲げ強度の 1/2 を引張破断強度と仮定して、破断応力を示した [15, 21]。

Table 6.3 Properties of silicon carbide, graphite, sialon, braze metal and WC-Co alloy used in this computation at room temperature[9-20].

	Density / $10^3 kgm^{-3}$	Melting temperature / K	Specific heat */ $JK^{-1}kg^{-1}$	Thermal conductivity* / $Js^{-1}m^{-1}K^{-1}$	Coefficient of thermal expansion / $10^{-6}K^{-1}$	Young's modulus* / GPa	Yield strength* / MPa
Silicon carbide	2.7	-	700	50	4.5	80	50**
Graphite	1.8	-	746	105	4.5	10	24.5**
Sialon	3.2	-	680	16	3.2	300	490**
Braze metal	9.0	1053	114	219	19.6	83	272
WC-Co alloy	14.9	-	224	143	5.0	640	5230

*: Temperature dependence, **: Fracture strength

Table 6.4 Temperature dependence of specific heat, thermal conductivity, yield strength and young's modulus of silicon carbide, graphite, sialon, braze metal and WC-Co alloy[9-20].

	Temperature / K	Specific heat / $JK^{-1}kg^{-1}$	Thermal conductivity / $Js^{-1}m^{-1}K^{-1}$	Yield strength / MPa	Young's modulus / GPa
Silicon carbide	< 300	700	50	50	80
	1473	700	50	25	8
	> 1973	1400	50	25	8
Graphite	< 273	747	98	25	10
	973	1821	55	31	6
	> 2000	2113	47	40	1
Sialon	< 273	680	16	490	300
	573	680	16	490	300
	973	680	16	381	180
	1473	1011	16	245	30
	> 2000	1360	16	245	30
Braze metal	< 273	114	219	272	83
	1053	114	219	0.1	8.3
	> 2073	114	219	0.1	8.3
WC-Co alloy	< 273	224	143	5230	640
	473	224	113	4053	496
	573	243	103	3465	424
	1073	271	72	523	64
	> 2073	542	35	523	64

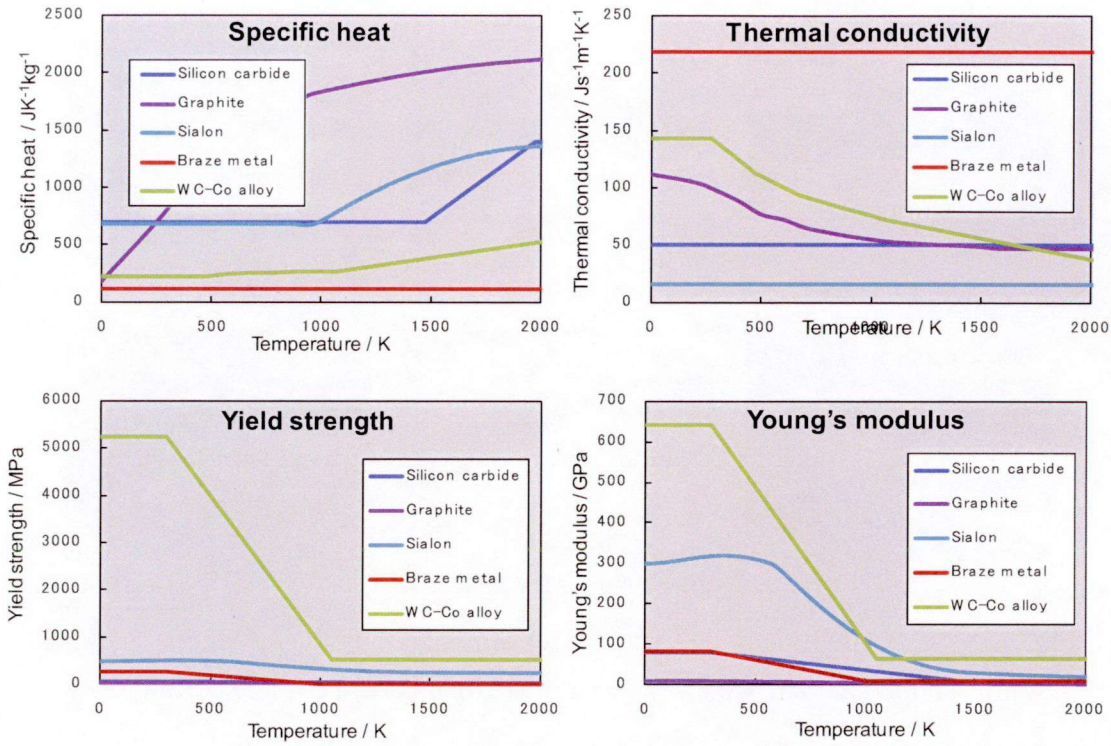


Fig. 6.1　Temperature dependence of specific heat, thermal conductivity, yield strength and young's modulus of silicon carbide, graphite, sialon, braze metal and WC-Co alloy[9-20].

6.4　実験結果

6.4.1　ろう付部の断面組織

Fig. 6.2 に厚さ 0.1 および 0.3mm のろう材を用いた場合の、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと超硬合金の接合継手断面のろう付金属部の端部近傍の組織観察結果を示す。

0.1mm 厚ろう材において、割れが認められたのは炭化ケイ素のみであり、黒鉛およびサイアロンでは割れは認められなかった。炭化ケイ素については、第 5 章の応力解析の結果では 0.1mm 厚ろう材においても炭化ケイ素側のろう付金属部の外周領域に炭化ケイ素の破断応力(50MPa)を超える残留応力が認められたことから、これは残留応力に起因する割れであると考えられる。次に、0.3mm 厚ろう材においては、炭化ケイ素に加えて黒鉛においても、同様の位置に小さい割れが認められた。また、炭化ケイ素では、0.1mm 厚に比べて、割れの開口幅および長さが大きくなっていたことから、ろう材厚さが厚くなることで、残留応力が大きくなったことが示唆された。

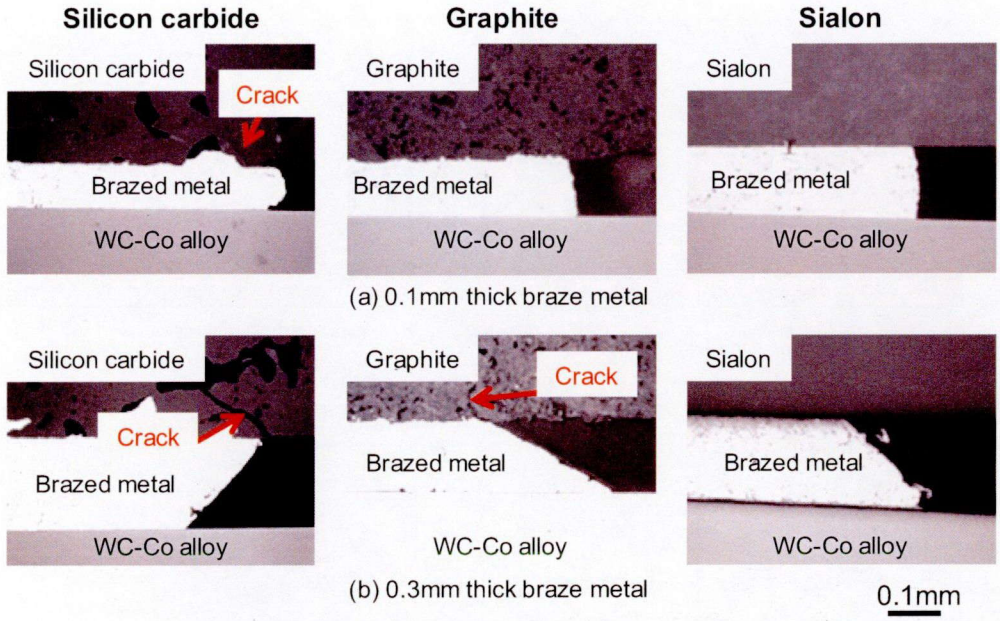


Fig. 6.2 Cross-sectional microstructure of brazed joints of silicon carbide, graphite, sialon and WC-Co alloy using braze metals with 0.1 and 0.3mm thick.

6.4.2 接合体のせん断強度および破断面の形態

Fig. 6.3 に、厚さ 0.1、0.2 および 0.3mm のろう材を用いた場合の、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと超硬合金の接合体のせん断強度を示す。

それぞれの材料を比較すると、強度は黒鉛、炭化ケイ素、サイアロンの接合体の順に大きくなった。いずれの材料においても、せん断強度は使用するろう材が厚くなるにともなって低下する傾向が得られた。

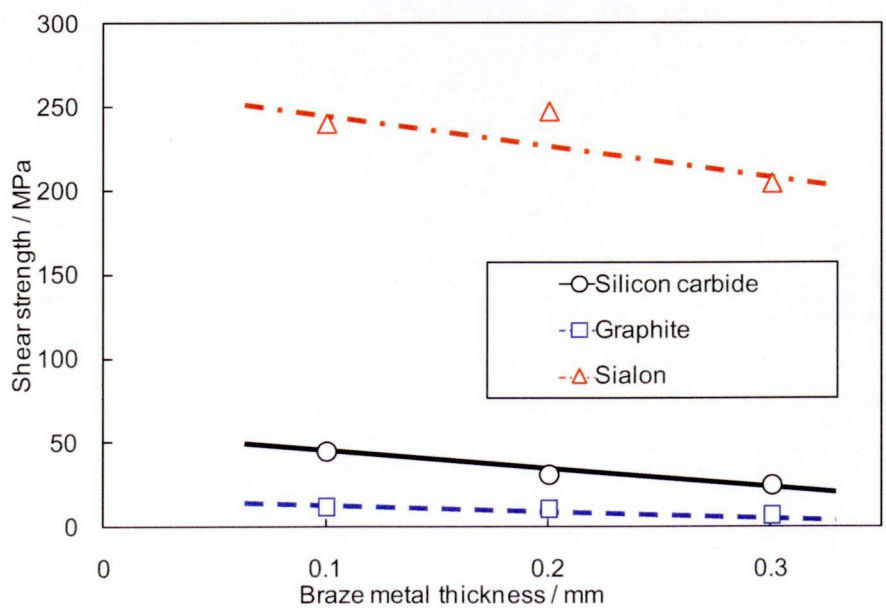


Fig. 6.3 Effect of braze metal thickness on shear strength of brazed joint.

次に、Fig. 6.4 に 0.1 および 0.3mm 厚のろう材を用いた場合の、せん断試験後の炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロン側と超硬合金側の破断面を示す。これらはそれぞれ紙面谷折のマッチング破断面である。

破断形態は、炭化ケイ素および黒鉛の接合体では炭化ケイ素および黒鉛の母材破断、サイアロンの接合体ではサイアロンとろう材の界面破断を呈した。しかし、ろう材厚さ変化による破断形態の変化は認められなかった。ろう材厚さの増加によるせん断強度の低下理由は、炭化ケイ素、黒鉛、サイアロン側に生じた残留応力が増加したことが示唆される。

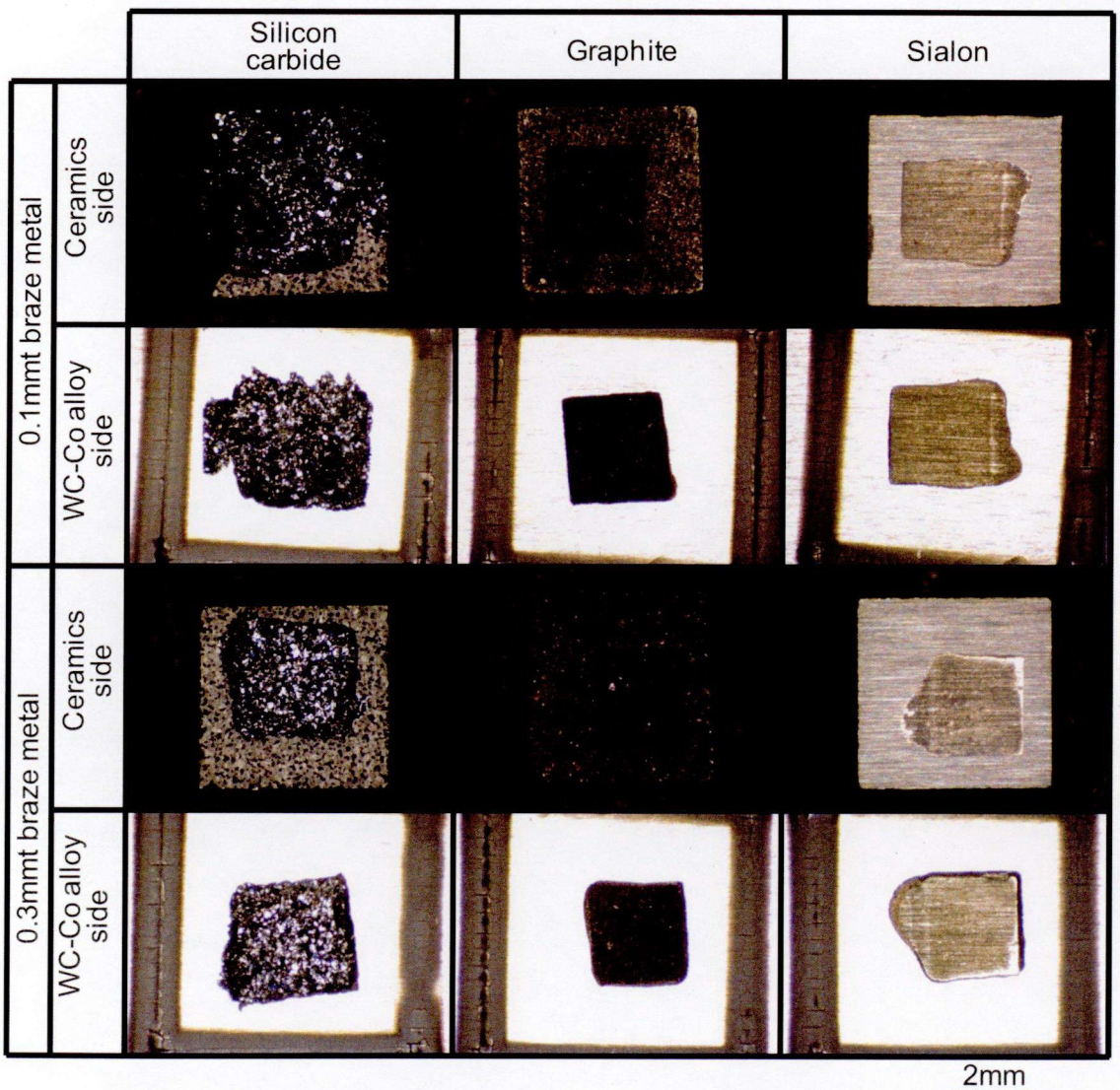


Fig. 6.4　Fractured surface of brazed joints on silicon carbide, graphite and sialon side, and WC-Co alloy side using braze metals with 0.1 and 0.3mm thick.

6.5 接合体の残留応力分布におよぼすろう材厚さの影響に関するシミュレーション結果およびその検証

Fig. 6.5 から Fig. 6.7 に、第 5 章の結果において、最も大きな残留応力が認められた X-Z 断面における加熱および冷却が完了して室温(297K)に戻った状態の X 軸応力を示す。これらは炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンの接合体の残留応力分布図のそれぞれ 0.1 および 0.3mm 厚ろう材を使用した場合の比較である。それぞれ炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロン側に注目すると、ろう材領域の外周に引張残留応力が集中していた。加えて、ろう材の厚さ 0.1mm に比べて 0.3mm の方が残留応力は大きくなった。炭化ケイ素の場合は 0.1 および 0.3mm 厚ろう材ともに 50MPa 以上、黒鉛の場合は 0.3mm 厚ろう材の場合にのみ 25MPa 以上の破断応力を超える残留応力が認められた。その一方で、サイアロンでは 100MPa 以上の残留応力が認められた。これは炭化ケイ素や黒鉛の場合に比べて大きいが、サイアロンの破断強度(490MPa)には達していなかった。これらの大きな応力が認められた箇所は、断面組織観察の結果において炭化ケイ素および黒鉛で割れが認められた位置と一致した。炭化ケイ素では 0.1 および 0.3mm 厚ろう材ではともに割れが生じ、黒鉛では 0.3mm 厚ろう材でのみ割れが生じ、サイアロンでは割れが生じなかった。これらの結果は、それぞれのろう材の厚さを変化させた場合において、破断強度を超える残留応力が認められた場合にのみ割れが発生したことを示唆している。

次に、Fig. 6.8 から Fig. 6.10 に、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロン側で最も大きな残留応力が認められた領域について、0.1 および 0.3mm 厚ろう材に対する接合体の温度と X 軸引張応力との関係を示す。また、ここでは第 5 章と同様に、加熱によって生じた応力については 0 とした。炭化ケイ素では、0.1mm 厚ろう材で約 400K で X 軸引張応力がその破断応力に達したのに対し、0.3mm 厚ろう材では約 700K で破断応力に達し、ろう材が厚い場合には、冷却の早い段階において割れが生じることが分かった。黒鉛では、0.1mm 厚ろう材では室温まで冷却された場合でも破断応力には達せず、0.3mm 厚ろう材では約 700K で破断応力に達することが分かった。そして、サイアロンでは、0.1 および 0.3mm 厚ろう材のいずれの場合においても、破断強度を超える残留応力は認められなかった。これはサイアロンの破断強度(490MPa)がろう材の降伏強度(270MPa)に比べて大きいためであると考えられる。

以上の結果より、それぞれの供試材料でろう材が厚くなるにともなってせん断強度が低下した理由は、母材破断を呈した炭化ケイ素および黒鉛では、ろう材が厚くなることによって残留応力が増加し母材破断強度を超えることによって、ろう付金属部外周部の母材で割れが発生し、また割れが大きくなったためと考えられる。一方で、サイアロンではサイアロンとろう材の界面で破断が生

じたことから、ろう材が厚くなることによって界面反応層中の残留応力が大きくなり、これがせん断強度の低下に影響したと考えられる。すなわち、残留応力は引張強度には関係しない。しかし、界面反応層である金属間化合物層内での微小な割れの発生の増加をもたらすと考えられる。

また、ろう材の厚さを更に薄くした場合については、残留応力が低減されてせん断強度は増加すると考えられる。

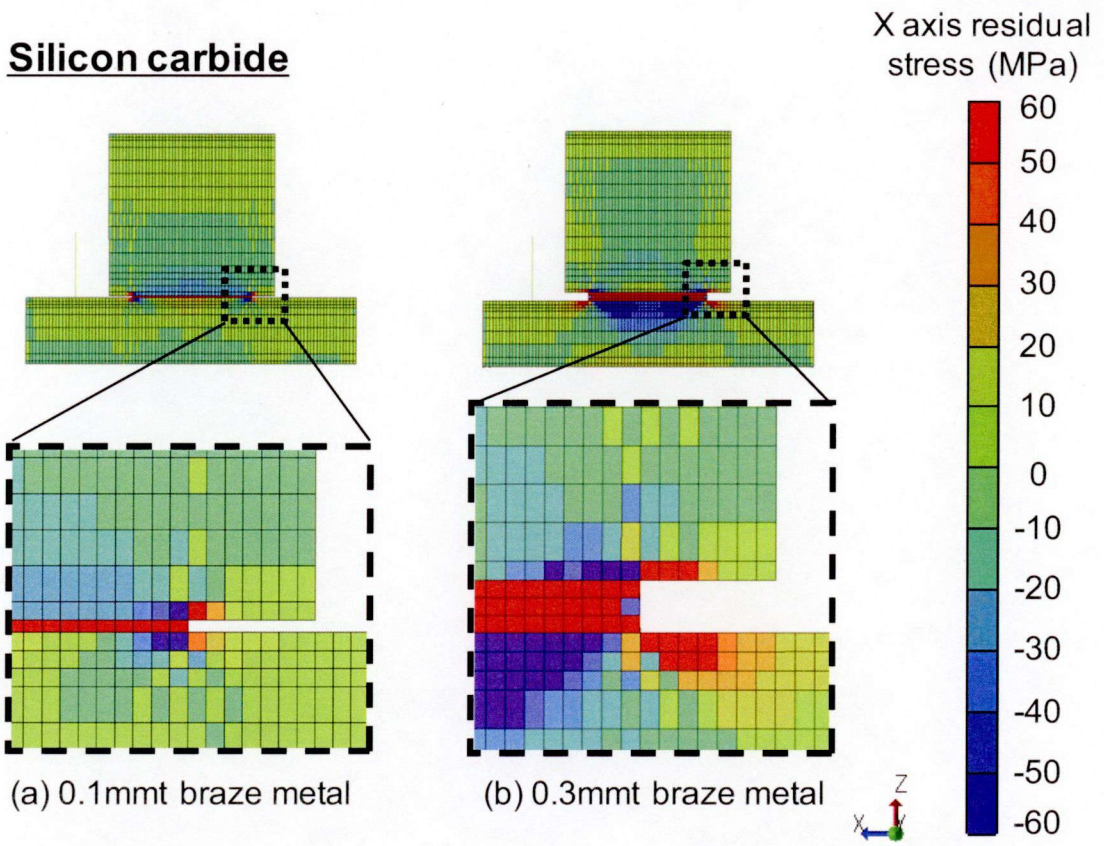


Fig. 6.5　X axis residual stress distribution on X-Z cross section around braze metal of laser brazing specimens of silicon carbide using braze metal with (a) 0.1 and (b) 0.3mm thick.

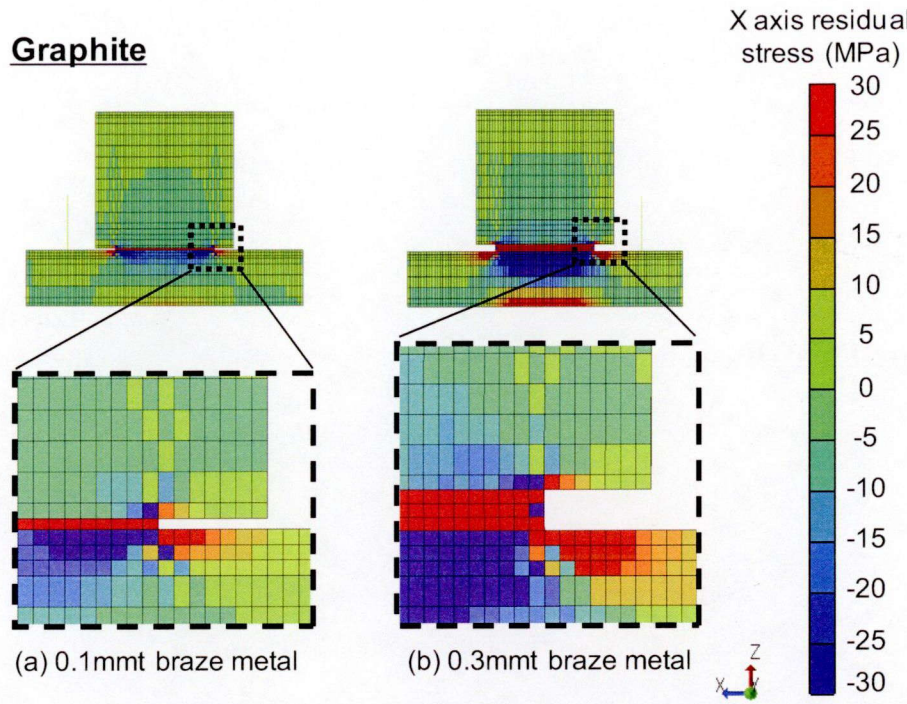


Fig. 6.6 X axis residual stress distribution on X-Z cross section around braze metal of laser brazing specimens of graphite using braze metal with (a) 0.1 and (b) 0.3mm thick.

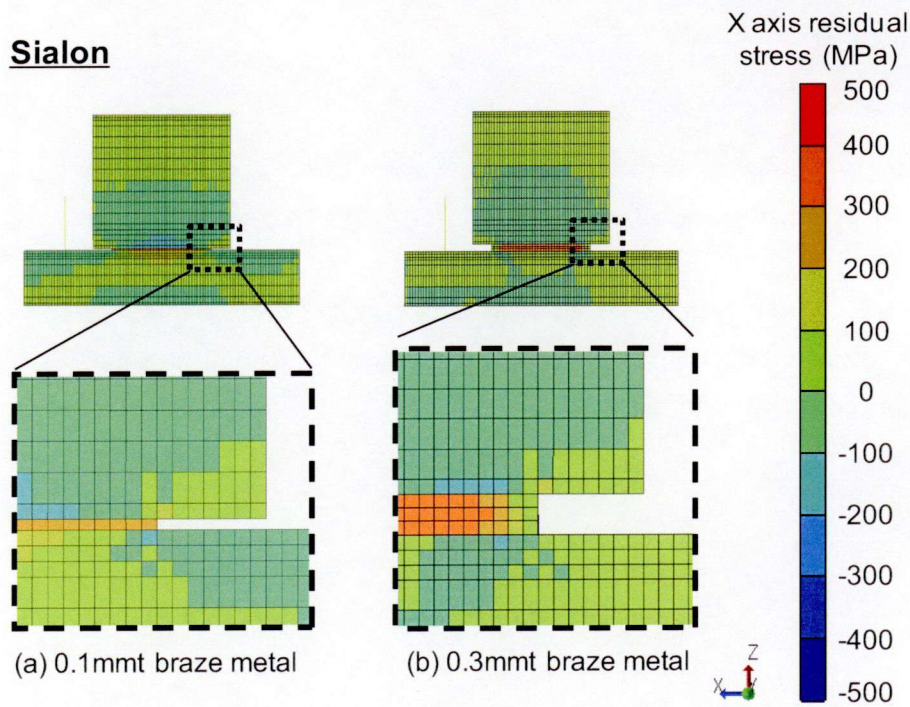


Fig. 6.7 X axis residual stress distribution on X-Z cross section around braze metal of laser brazing specimens of sialon using braze metal with (a) 0.1 and (b) 0.3mm thick.

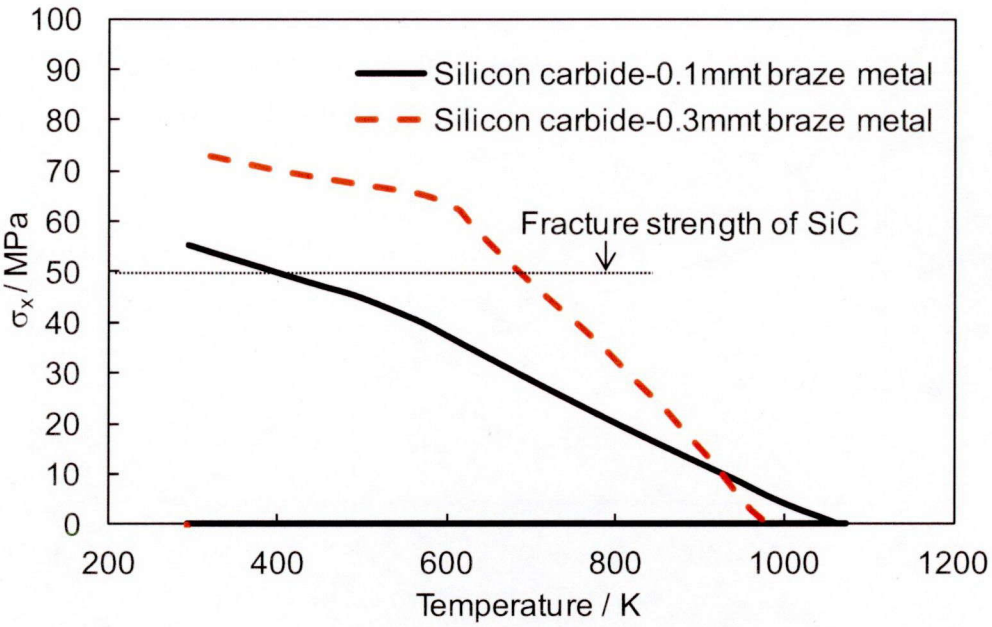


Fig. 6.8 Relation between temperature and X axis stress at silicon carbide near braze metal with 0.1 and 0.3mm thick.

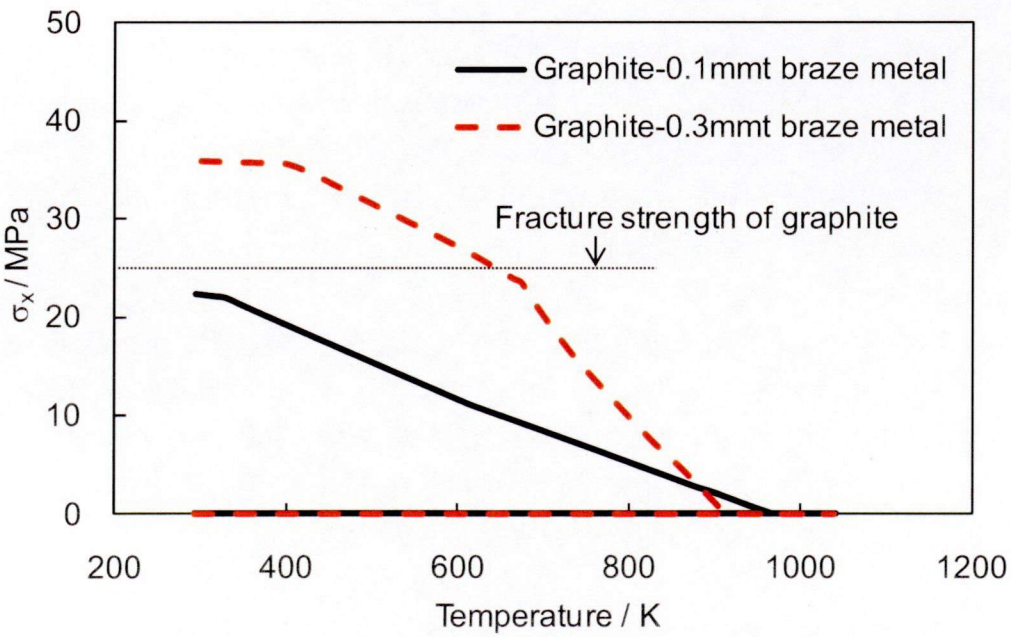


Fig. 6.9 Relation between temperature and X axis stress at graphite near braze metal with 0.1 and 0.3mm thick.

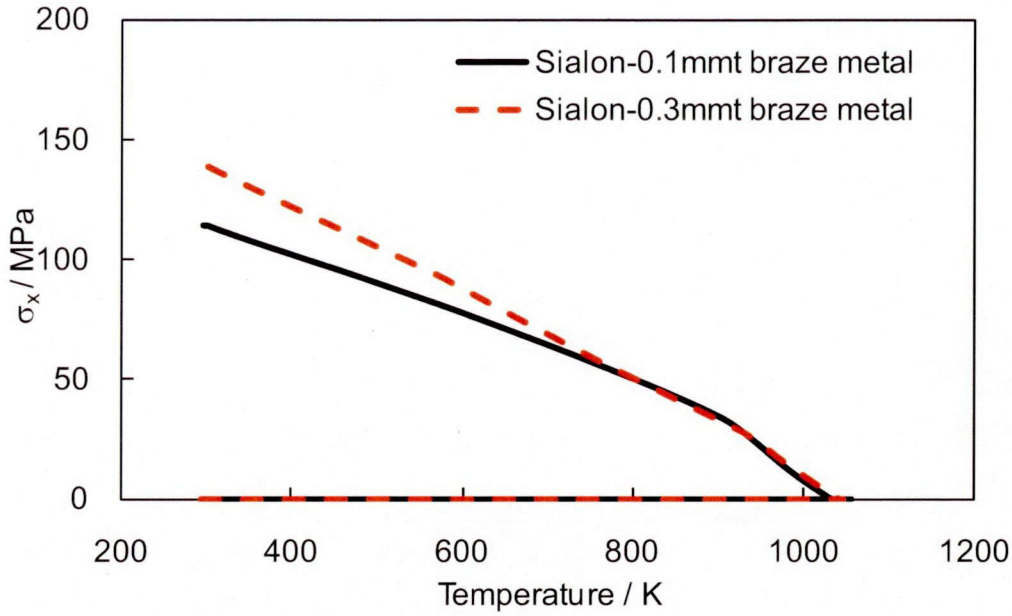


Fig. 6.10 Relation between temperature and X axis stress at sialon near braze metal with 0.1 and 0.3mm thick.

6.6 結言

ろう材の厚さが接合体の強度および残留応力に及ぼす影響を検討する目的で、厚さ 0.1、0.2 および 0.3mm の試作 Ag-28mass%Cu-5mass%Sn-2mass%Ti 合金ろう材を用いて、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと超硬合金のレーザブレージング接合体を作製し、断面組織観察より接合体中の割れ発生の評価およびせん断強度の測定を行い、さらに有限要素法による応力解析により接合体の残留応力のシミュレーションを行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 炭化ケイ素では 0.1 および 0.3mm 厚さのろう材、黒鉛では 0.3mm 厚さのろう材を用いた場合に、炭化ケイ素および黒鉛中のろう付金属の外周部に割れが認められたが、サイアロンではいずれの厚さのろう材でも割れは認められなかった。また、炭化ケイ素においては、0.3mm 厚さのろう材では 0.1mm の場合に比べて、割れの開口幅および長さが大きくなった。

(2) 炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンのいずれにおいても、厚さ 0.1 から 0.3mm ではろう材厚さの増加とともに接合体のせん断強度は低下した。また炭化ケイ素および黒鉛では母材破断、サイアロンではサイアロンとろう付金属部の界面破断を呈した。

(3) 有限要素法による接合体の応力解析の結果、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンのいずれの母材中でも、ろう付金属の外周部に引張残留応力の応力集中が認められた。0.3mm 厚さのろう材では 0.1mm 厚さに比べて、残留応力は

増加した。

(4) シミュレーションによる炭化ケイ素および黒鉛母材中の引張残留応力値がそれぞれの破断強度を超えた計算結果が得られたろう材厚さにおいて、接合体断面組織観察においても割れの発生が認められた。一方、サイアロンではシミュレーションによる残留応力値はいずれのろう材厚さでも破断強度以下であり、接合体においても割れの発生は認められなかった。

参考文献

1) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 中村壽志, 堅田寛治, "Si_3N_4 と金属接合継手における残留応力に関する検討", 溶接学会論文集, Vol.7 (1989) 275-282.
2) 大塚健治, 田上道弘, 武藤侃, "Ag-35mass%Cu-2mass%Ti の活性金属ろうによるアルミナとコバールの接合", 素材物性学雑誌, Vol.12, No.1/2 (1999) 3-7.
3) 栗田政則, 狩野隆, 佐藤隆, "セラミックスと金属のろう付けによる接合材の残留応力解析", 日本機械学会論文集 A, Vol.57, No.536 (1991) 907-914.
4) 鴨志田武, 井坂昭雄, "異種材の接合技術に関する研究(第2報) 金属とセラミックスの接合技術", 茨城県工業技術センター研究報告, Vol.22 (1993) 16-18.
5) 井坂昭雄, 鴨志田武, "異種材の接合技術に関する研究(まとめ) 金属とセラミックスの接合技術", 茨城県工業技術センター研究報告, Vol.23 (1994) 4-7.
6) A. Levy, "Thermal residual stresses in ceramic-to-metal brazed joints", Journal of American Ceramics Society, Vol.74, No.9 (1991) 2141-2147.
7) 田中俊一郎, "固体融合の新世界(V) 田中固体融合プロジェクト 5 年間の軌跡", 工業材料, Vol.48, No.3 (2000) 99-104.
8) Tanaka Precious Metals, "New active brazing filler metal pushes down material cost", Asia Electronics Industry, Vol.17, No.194 (2012) 16-17.
9) J. Z. Wang, C. Yang, M. Chen and Z. Y. Guo, "Molecular dynamics simulations of the heat capacity of Cu-Ag alloy", Journal of Engineering Thermophysics, Vol.23, No.3 (2002) 274-276.(in Chinese)
10) I. Sudmeyer and M. Rohde, "Investigations on the wetting and joining behavior of Ag-based braze fillers on silicon carbide", Proceedings of SPIE, Vol.6880 (2008) 68800J-1-6.
11) 竹越栄俊, 平沢良男, 井村定久, "WC-Co系焼結合金の熱定数に関する実験的研究", 富山大学工学部紀要, Vol.35 (1984) 14-22.
12) 岡本伸吾, 大塚覚郎, 中園裕史, 下井谷良信, 高田潤, "WC-Co 系超硬合金の材料特性に及ぼす WC 粒径および Co の質量含有率の影響", 材料, Vol.54, No.4 (2005) 447-452.
13) 日本金属学会編, "金属データブック", 丸善株式会社, (2004).

14) 炭化ケイ素(RE-SiC)製品カタログ
(http://www.ngk.co.jp/product/industrial/fireproof/carbide_data_01.html)
15) 黒鉛(IG-11)製品カタログ
(http://www.toyotanso.co.jp/Products/Special_graphite_detail.html)
16) 黒鉛製品カタログ (http://www.technocarbon.co.jp/list/list_index.html)
17) サイアロン(SAN-2)製品カタログ
(http://ebw.eng-book.com/pdfs/49ef1914f9a72667ac25edaffa36b949.pdf)
18) 日本熱物性学会編, "新編熱物性ハンドブック", 株式会社養賢堂 (1990) 300-304.
19) 独立行政法人 産業技術総合研究所, "等方性黒鉛(熱伝導率標準物質)", 計量標準総合センター標準物性成績書, NMIJ RM 1401-a (2010) 1-3.
20) 奥達雄, 石原正博, "構造設計法概論", 三恵社 (2003) 40.
21) A. Xian and Z. Si, "Direct comparison between tensile strength and flexural strength of ceramic/metal brazing joint", Chinese Journal of Metal Science and Technology, Vol.8 (1992) 30-34.

第7章　結論

レーザブレージングは、熱源にレーザを用いるろう付方法であり、セラミックスと金属の異材接合に用いる場合、従来の炉中ろう付に比べて、加熱が局部的であるため部分ろう付が可能であり、ろう付能率が高く、また自動化が容易であることに加えて、加熱および冷却が短時間で行われるため界面反応層の厚膜化を抑制し、かつ部材の材質そのものの劣化が少なく接合できる可能性が挙げられる。しかし、局部的で、かつ短時間の加熱および冷却によるろう付であり、本プロセスの確立およびその応用展開を行うにあたっては、セラミックスの材質によるろう付特性の変化、ろう材の組成の影響、ろう材の厚さや残留応力の影響を解明することは重要と考えられる。

そこで本研究ではレーザブレージングに用いるろう材中へのTiおよびSn添加が黒鉛、炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金との異材接合特性や界面反応層の形成および成長メカニズムに及ぼす影響をマクロ組織観察、微細構造解析およびせん断強度を実測することにより明らかにした。またレーザ照射中の接合体の加熱および冷却過程の温度変化や応力変化を、有限要素法(Finite element method: 以下 FEM)を用いた熱伝導および応力解析により明らかにした。さらに、ろう材厚さが接合体の残留応力に及ぼす影響を接合強度、マクロ組織、および応力解析結果より評価し、本プロセスに適したろう材を明らかにした。

本論文で得られた成果は各章ごとに要約しているが、主な結果を下記に総括する。

第 1 章では、セラミックスと金属の異材接合の必要性と、レーザブレージングの優位性を従来法と比較し、現状のセラミックスと金属の異材接合の問題と解決すべき課題を提示した。そして、本研究の目的および構成について概説した。

第 2 章では、Ag-28mass%Cu 合金に対し、Ti 添加量を 0 から 2.8mass%まで変化させた試作活性ろう材を用い、その構成元素の少なさから単純系として黒鉛と超硬合金のレーザブレージング特性に及ぼす Ti 添加量の影響について、界面の組織観察およびせん断強度測定などを行い、以下のことを明らかにした。

(1) Ag-28mass%Cu 合金に対し、0.3mass%以上の Ti 添加を行うことで、黒鉛と超硬合金はレーザブレージングによる短時間の加熱によっても接合可能であった。

(2) Ti 添加量の増加にともなって、ろう付金属は濡れ広がって薄くなり、黒鉛と

の接触角は鋭角となった。

(3) 黒鉛とろう付金属、および超硬合金とろう付金属の接合界面には、いずれもTiCおよびCu_4Tiからなる複層界面反応層が形成され、黒鉛および超硬合金側にはTiC層、ろう付金属側にはCu_4Ti層が連続して形成された。

(4) 黒鉛とろう付金属の接合界面に形成されたTiCおよびCu_4Ti層はTi添加量の増加にともなって厚くなり、接合界面に沿って連続的に形成された。

(5) ろう付接合体のせん断強度は、Ti添加量0.3mass%ではみかけ上0であり、また0.4から1.7mass%においてはTi添加量の増加にともなって増加し、最大で約14MPaとなりそれ以上のTi添加量では飽和した。

(6) 接合体のせん断試験による破断は、黒鉛とろう付金属の界面および黒鉛母材で生じ、Ti添加量の増加にともなって、黒鉛母材での破断割合は増加しせん断強度も増加した。

第3章では、代表的なセラミックスとして炭化ケイ素、サイアロンおよびアルミナと超硬合金のレーザブレージングにおいて、Ag-28mass%Cu合金に対し、Ti添加量を0から2.8mass%まで変化させた活性ろう材を用い、その影響について、界面の組織観察およびせん断強度測定を行い、以下のことを明らかにした。

(1) いずれのセラミックスにおいても、Ag-28mass%Cu合金に対し、0.3mass%以上Ti添加を行うことで、セラミックスと超硬合金はレーザブレージングによる短時間の加熱によっても接合可能であった。

(2) セラミックスとろう付金属の接合界面には、炭化ケイ素の場合にはセラミックス側から$TiC/Ti_5Si_3/Cu_4Ti$、サイアロンの場合には$TiN/Ti_5Si_3/Cu_4Ti$、アルミナの場合には$Ti_3(Cu, Al)_3O/Cu_4Ti$がそれぞれ界面反応層として形成された。

(3) セラミックスとろう付金属の接合界面に形成された界面反応層はTi添加量の増加にともなって厚くなり、接合界面に沿って連続的に形成された。

(4) 接合体のせん断強度は、炭化ケイ素ではTi添加量0.4から2.3mass%において、サイアロンおよびアルミナでは0.4から1.7mass%においてTi添加量の増加とともに増加し最大値を示した後に、それ以上のTi添加ではいずれも低下した。それぞれの材料の最適なTi添加量は、炭化ケイ素ではTi添加量2.3mass%で58MPa、サイアロンおよびアルミナではTi添加量1.7mass%で130MPaおよび91MPaであった。

(5) 炭化ケイ素接合体のせん断試験による破断は、炭化ケイ素とろう付金属の接合界面および炭化ケイ素の母材で発生した。Ti添加量0.4から2.3mass%においては、Ti添加量の増加にともなって母材破断率が増加し、せん断強度は向上した。Ti添加量2.3mass%では、ほぼ母材破断を呈した。そして2.8mass%のろう材を用いた場合では、2.3mass%の場合に比べて界面破断率が増加した。

(6) サイアロンおよびアルミナの接合体のせん断試験による破断は、いずれのTi添加量においても、主として接合界面で破断した。
(7) せん断試験による界面破断部位は、破断面のSEM-EDX観察およびX線回折試験の結果、炭化ケイ素およびサイアロンではTi_5Si_3、アルミナでは$Ti_3(Cu, Al)_3O$であることが示唆された。

第4章では、第2章および第3章で用いたろう材に対し、さらにSnの添加を行ったAg-28.1mass%Cu-5.0mass%Sn-1.7mass%Ti合金ろう材を用いて、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンと超硬合金のレーザブレージング特性について、界面の組織観察およびせん断強度測定などを行い、Ag-28.1mass%Cu-1.7mass%Ti合金ろう材との比較を行い、以下のことを明らかにした。
(1) Sn添加の有無に関わらず、黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンとろう付金属、ならびに超硬合金とろう付金属の界面には、いずれもTiが濃化した界面反応層が認められた。
(2) Sn添加ろう材を用いた場合には、黒鉛とろう付金属の界面には黒鉛側から$TiC/CuSn_3Ti_5$、炭化ケイ素とろう付金属の界面には炭化ケイ素側から$TiC/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$、サイアロンとろう付金属の界面にはサイアロン側から$TiN/Ti_5Si_3/CuSn_3Ti_5$が界面反応層として形成された。
(3) ろう材中のTiと黒鉛、炭化ケイ素およびサイアロンが反応することで形成された界面反応層中のTiC、TiNおよびTi_5Si_3層は、Sn添加ろう材ではSn無添加材に比較して薄くなった。
(4) 黒鉛および炭化ケイ素の接合体のせん断試験では、黒鉛および炭化ケイ素が母材破断し、Sn添加によるせん断強度の変化は認められなかった。
(5) サイアロンの接合体のせん断試験では、主として界面反応層であるTi_5Si_3で界面破断が生じ、Sn添加ろう材ではSn無添加ろう材に比べてせん断強度が増加した。

第5章では、有限要素法によるレーザブレージング過程中の熱伝導解析および応力解析を行い、ろう付中のろう材の温度分布および炭化ケイ素の残留応力について検討を行い、以下のことを明らかにした。
(1) レーザブレージング中の最高到達温度は、超硬合金板の裏側から実測した場合が1099K、同じ箇所における熱伝導解析による計算値が1082Kであり、実測値に近い値が得られた。また、加熱および冷却中の温度変化も計算値と実測値には良い一致が認められた。
(2) 熱伝導解析により、レーザブレージングによる局所的な加熱においてもろう付金属が濡れ広がっている領域内の温度分布は、加熱、冷却中を通して最大

でも約 40K の温度差であり、ろう材は均一に加熱されることが示された。

(3) 応力解析により、炭化ケイ素中のろう付金属の外周部に、炭化ケイ素の破断応力(50MPa)を超える引張残留応力が発生することが明らかになった。

第 6 章では、ろう材の厚さが接合体の強度および残留応力に及ぼす影響を検討する目的で、厚さ 0.1、0.2 および 0.3mm の試作 Ag-28mass%Cu-5mass%Sn-2mass%Ti 合金ろう材を用いて、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンと超硬合金のレーザブレージング接合体を作製し、断面組織観察より接合体中の割れ発生の評価およびせん断強度の測定を行い、さらに有限要素法による応力解析により接合体の残留応力のシミュレーションを行い、以下のことを明らかにした。

(1) 炭化ケイ素では 0.1 および 0.3mm 厚さのろう材、黒鉛では 0.3mm 厚さのろう材を用いた場合に、炭化ケイ素および黒鉛中のろう付金属の外周部に割れが認められたが、サイアロンではいずれの厚さのろう材でも割れは認められなかった。また、炭化ケイ素においては、0.3mm 厚さのろう材では 0.1mm の場合に比べて、割れの開口幅および長さが大きくなった。

(2) 炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンのいずれにおいても、厚さ 0.1 から 0.3mm ではろう材厚さの増加とともに接合体のせん断強度は低下した。また炭化ケイ素および黒鉛では母材破断、サイアロンではサイアロンとろう付金属部の界面破断を呈した。

(3) 有限要素法による接合体の応力解析の結果、炭化ケイ素、黒鉛およびサイアロンのいずれの母材中でも、ろう付金属の外周部に引張残留応力の応力集中が認められた。0.3mm 厚さのろう材では 0.1mm 厚さに比べて、残留応力は増加した。

(4) シミュレーションによる炭化ケイ素および黒鉛母材中の引張残留応力値がそれぞれの破断強度を超えた計算結果が得られたろう材厚さにおいて、接合体断面組織観察においても割れの発生が認められた。一方、サイアロンではシミュレーションによる残留応力値はいずれのろう材厚さでも破断強度以下であり、接合体においても割れの発生は認められなかった。

第 7 章では、本研究で得られた結果を総括した。

謝辞

本研究は平成 22 年 4 月から平成 24 年 12 月末まで大阪大学 接合科学研究所 加工システム研究部門 エネルギープロセス学分野にて行ったものである。本研究を遂行するにあたり、懇切に御指導と御鞭撻を賜った大阪大学 接合科学研究所 教授 中田 一博 博士に心より感謝致します。

また、本論文に貴重な御助言と御教示を賜りました大阪大学 接合科学研究所 教授 村川 英一 博士、同 教授 田中 学 博士に深く感謝致します。

そして、有益な御助言と御教示を頂いた東洋炭素株式会社、大阪大学名誉教授 宮本 欽生 博士、株式会社 JSOL、大阪大学接合科学研究所 招へい教授 麻 寧緒 博士、鹿児島県工業技術センター 瀬知 啓久 博士に厚く感謝致します。

大阪大学接合科学研究所 接合界面微細構造解析室 准教授 高橋 誠 博士、大阪大学接合科学研究所 加工システム研究部門 エネルギープロセス学分野 助教 津村 卓也 博士には、本研究の実施、結果の検討など御指導と御鞭撻を賜りました。心から御礼申し上げます。

本研究の実施に際して、御協力賜りました大阪大学接合科学研究所 加工システム研究部門 エネルギープロセス学分野 吉田 昇一郎 様ならびに秘書 柏原 美紗緒 様はじめ研究室の皆様に深く御礼申し上げます。

最後に、研究の間をさまざまな点で支えてくれた家族に感謝します。

原著論文目録

1) K. Nagatsuka, Y. Sechi, Y. Miyamoto and K. Nakata, "Characteristics of dissimilar laser-brazed joints of isotropic graphite to WC-Co alloy", Materials Science and Engineering B, Vol.177 (2012) 520-523.

2) K. Nagatsuka, Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar joint characteristics of SiC and WC-Co alloy by laser brazing", Journal of Physics: Conference Series, Vol.379, No.012047 (2012) 1-9.

3) Y. Sechi, K. Nagatsuka, K. Nakata, "Dissimilar laser brazing of h-BN and WC-Co alloy in Ar atmosphere without evacuation process", Journal of Physics: Conference Series, Vol.379, No.012048 (2012) 1-10.

4) 永塚公彬, 吉田昇一郎, 瀬知啓久, 中田一博 “Ag-Cu-Ti 活性ろう材を用いたレーザブレージングによるサイアロンと超硬合金の異材接合性に及ぼす Ti 添加量の影響”, 溶接学会論文集 (投稿中).

国際会議発表

1) K. Nagatsuka, Y. Sechi, Y. Miyamoto and K. Nakata, "Dissimilar joint characteristics of isotropic graphite", STAC-5, (2011).

2) Y. Sechi, K. Nagatsuka and K. Nakata, "Dynamic wetting behavior of Ag-Cu-Ti alloy braze on h-BN by laser heating", STAC-5, (2011).

3) K. Nagatsuka, Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar Joint Characteristics of SiC and WC-Co Alloy by Laser Brazing", Eco-Mates2011, (2011).

4) Y. Sechi, K. Nagatsuka and K. Nakata, "Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride and Tungsten Carbide in Ar Atmosphere without Evacuation Process", Eco-Mates2011, (2011).

5) K. Nagatsuka, S. Yoshida, Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar laser brazing of sialon to WC-Co alloy using the Ag-Cu-Ti activated filler metal", International Welding/Joining Conference-Korea 2012, (2012).

6) K. Nagatsuka, S. Yoshida, Y. Sechi, N. Ma and K. Nakata, "Effect of Sheet Thickness of Ag-Cu-Sn-Ti Braze Metal on Joint Strength of SiC and WC-Co Alloy by Laser Brazing", Visual-JW 2012, (2012).

7) S. Yoshida, K. Nagatsuka, Y. Sechi and K. Nakata, "Dissimilar Laser Brazing of Alumina to WC-Co Alloy Using Ag-Cu-Ti Activated Braze Metal", Visual-JW 2012, (2012).

8) Y. Sechi, K. Nagatsuka and K. Nakata, "Dissimilar Laser Brazing of Binder-less Cubic Boron Nitride and Tungsten Carbide", Visual-JW 2012, (2012).

国内学会発表

1) 永塚公彬, 瀬知啓久, 中田一博, “黒鉛と超硬合金のレーザブレージング接合性に及ぼす活性ろう材中の活性成分組成の影響”, 溶接学会平成 23 年度春季全国大会, (2011).

2) 永塚公彬, 吉田昇一郎, 瀬知啓久, 麻寧緒, 中田一博, “レーザブレージングを用いた SiAlON と超硬合金の異材活性ろう付”, 溶接学会平成 24 年度春季全国大会, (2012).

3) 永塚公彬, 吉田昇一郎, 瀬知啓久, 麻寧緒, 中田一博, “レーザブレージングによる炭化ケイ素と超硬合金の異材接合に及ぼす活性ろう材厚さの影響”, 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, (2012).

4) 吉田昇一郎, 永塚公彬, 瀬知啓久, 中田一博, “レーザブレージングを用いたアルミナと超硬合金の異材活性ろう付”, 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, (2012).

5) 瀬知啓久, 永塚公彬, 中田一博, “バインダレス cBN と超硬合金の異材レーザブレージング”, 溶接学会平成 24 年度秋季全国大会, (2012).

本研究に関連した原著論文目録

1) K. Nagatsuka, A. Nishimoto and K. Akamatsu, "Low Temperature Plasma Nitriding of High Silicon Duplex Stainless Steel" Journal of The Japan Society for Heat Treatment, Vol.49, Special issue (2009) 312-315.

2) K. Nagatsuka, A. Nishimoto and K. Akamatsu, "Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding", Surface and Coatings Technology, Vol.205 (2010) S295-S299.

3) A Nishimoto, K. Nagatsuka, R. Narita and K. Akamatsu, "Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties" Surface and Coatings Technology, Vol.205 (2010) S365-S368.

4) A. Nishimoto, K. Nagatsuka, R. Narita, H. Nii and K. Akamatsu, "Effect of Gas Pressure on Active Screen Plasma Nitriding Response", Journal of ASTM International, Vol.8 (2011) Paper ID JAI103286.