



Title	活性金属インサート材を用いたセラミックスと金属との摩擦圧接に関する材料組織学的研究
Author(s)	西本, 明生
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3183670
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

活性金属インサート材を用いたセラミックスと
金属との摩擦圧接に関する材料組織学的研究

2000年10月

西本 明生

活性金属インサート材を用いたセラミックスと 金属との摩擦圧接に関する材料組織学的研究

目 次

第 1 章 緒 論	1
参考文献	6
第 2 章 実験方法	9
2. 1 供試材料	9
2. 2 接合方法	10
2. 3 接合強度の評価	13
2. 4 組織観察	16
2. 5 透過電子顕微鏡観察法	17
2. 6 高温加熱処理	18
2. 7 急冷処理	18
参考文献	19
第 3 章 界面の接合強さに及ぼす活性金属の効果	20
3. 1 緒 言	20
3. 2 実験方法	20
3. 3 実験結果	21
3. 3. 1 寄り変形と継手強さ	21
3. 3. 2 接合部の組織観察	29
3. 4 考 察	32
3. 5 結 言	35
参考文献	36
第 4 章 Ti インサート金属を用いた SiC/Cu 継手の界面構造	39

4.1 緒 言	39
4.2 実験方法	39
4.3 実験結果	39
4.4 考 察	59
4.4.1 摩擦圧接継手における界面構造	59
4.4.2 界面反応層と SiC 母相との方位関係	63
4.4.3 他の報告例との比較	68
4.5 結 言	76
参考文献	77
 第 5 章 TiC-Cu 2 重層の形成機構	82
5.1 緒 言	82
5.2 実験方法	82
5.3 実験結果	83
5.3.1 高温保持後の界面構造	83
5.3.2 急冷処理後の界面構造	89
5.3.3 急冷した継手に高温保持処理を施した場合の界面構造	97
5.4 考 察	101
5.5 結 言	105
参考文献	107
 第 6 章 Nb インサート金属を用いた SiC/Cu 継手の界面構造	110
6.1 緒 言	110
6.2 実験方法	110
6.3 実験結果	110
6.4 考 察	130
6.4.1 界面微細組織と界面の接合強さとの関係	130
6.4.2 界面微細組織の形成過程	133
6.5 結 言	134
参考文献	134

第7章 Zr インサート金属を用いた SiC/Cu 継手の界面構造	136
7.1 緒　言	136
7.2 実験方法	136
7.3 実験結果	136
7.4 考　察	149
7.5 結　言	149
参考文献	150
第8章 界面構造と界面特性に対する高温保持の影響	151
8.1 緒　言	151
8.2 実験方法	151
8.3 実験結果	152
8.4 考　察	167
8.5 結　言	171
参考文献	171
第9章 総　括	173
謝　辞	175
本論文に関する発表論文	176

第1章 緒論

セラミックスは耐熱性、耐摩耗性、軽量性等に優れるため、構造用材料を中心に種々の分野において大きく期待されている材料の一つである。しかし、セラミックスは脆性材料であり、衝撃に弱い、許容される欠陥サイズが小さい、難加工性であるなどの欠点を合わせ持っている。そのために、大型の物や複雑なものが得難く、またセラミックス単体での使用は制約が多くなるため、特性が必要な部分にのみセラミックスを使用し、従来材料（例えば金属材料）と組み合わせて用いるほうが合理的である。このように、セラミックスを広範囲に使用する方法として、延性、加工性に優れた金属材料との複合化が考えられるが、そのために必要不可欠な技術が接合技術である。

セラミックスと金属との接合については、これまで拡散接合やろう付の研究が数多く報告してきた⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾。そこで得られた最も重要な成果の一つは、インサート材あるいはろう材として活性金属あるいはそれを含む合金を用いることによって、接合強さが著しく改善されることである。この活性金属による接合強さの改善機構としては、活性金属とセラミックスとの反応によって反応層が形成され、これが接合媒体として作用するためであると説明してきた⁽¹³⁾。特に高い接合強さが得られる場合は、反応層を構成する結晶とセラミックスとの間に優先方位関係が成立し、格子の整合性の高い界面が形成されることが見出されている⁽³⁾⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。

一方、セラミックスと金属との継手において、高い接合強さを得るために必ずしも反応層の形成は必要ではないことを示唆している報告⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾もある。例えば、超高真空中で表面が清浄化されたセラミックスと金属との表面を常温で接近させると、界面に反応層は形成されないが、活性金属のほうが貴金属よりもセラミックスに対して高い接合強さを示すと報告されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。この結果は、セラミックス表面上の原子と金属原子との結合エネルギーの理論的な計算からも支持されている⁽¹⁹⁾。さらに、アルミナ(Al_2O_3)と白金(Pt)との組み合わせ（この組み合わせでは反応層の形成は熱力学的に考えられない）において、インサート材無しに直接拡散接合が行われ、良好な継手が得られている⁽²⁰⁾。

摩擦圧接は、接合しようとする部材の一方を所定の回転数で回転させ、これに他方の非回転部材を適切な圧力で押し付け、接合面間の相対運動によって発生する摩擦熱を利用して接合する方法である。その接合過程の模式図を Fig. 1-1 に示す。まず、一方の素

材を回転させ、これに摩擦圧力 P_1 で非回転側の素材を接触させ、摩擦時間 t_1 経過した時点で、回転を停止させると同時にapseット圧力 P_2 を印加し、このapseット圧力の負荷された状態をapseット時間 t_2 保持した後に、摩擦圧接過程が終了する。

摩擦圧接法には他の接合方法に比べて次の様な特長があると言われている⁽²¹⁾。

- (1) 繼手の機械的な強度が高い。
- (2) 溶接棒や溶材などを必要としない。
- (3) 異材金属の接合が可能である。
- (4) 材料の節約、工数の低減が出来る。
- (5) 圧接時間が短く、作業能率が高い。
- (6) 接合過程が自動的に行われ、品質の信頼性が高い。

上記の長所の中で、適用可能な異種金属の組み合わせ範囲の広さは、他の接合法の追随を許さないものがあり、摩擦圧接法は既に異種金属間の接合法として工業的に広く適用されてきた。これは、界面に脆弱な反応層—主として金属間化合物—を形成する異種金属間の組み合わせにおいても、摩擦圧接では、適切な接合条件の選択によって厚い反応層の形成を抑制することができるからである。従来、セラミックスと金属との拡散接合やろう付においては、反応層の厚さには最適値があり(数 μm 以下)，過大になると却つて界面部破断の原因となると言われたり⁽²²⁾⁽²³⁾、あるいは継手の強度特性に悪影響を及

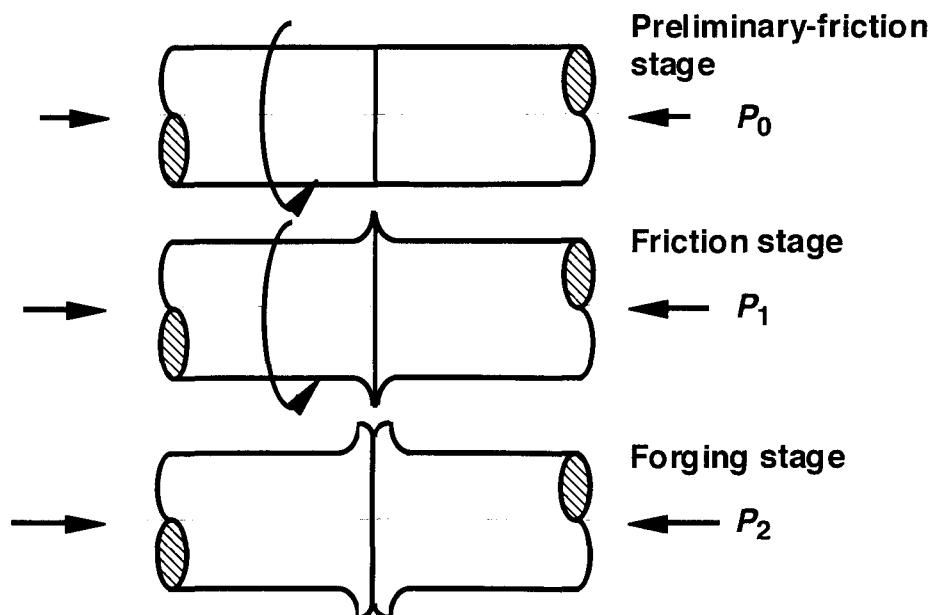


Fig. 1-1 Schematic diagram of friction welding process.

ぼす界面層が形成されても、十分に薄ければその影響が無視できるとも言われ⁽²⁴⁾、セラミックスと金属との接合においては反応層の形成と厚さの制御が重要視されてきた。したがって、摩擦圧接によれば、セラミックスと金属との接合についても、厚い界面反応層の形成の抑制された継手を得ることができ、従来研究されてきた拡散接合やろう付とは異なった観点から、セラミックスと金属との界面の反応層と接合機構との関係について検討を加えられる可能性がある。しかし、これまでセラミックスと金属との接合への摩擦圧接の適用は、数例の報告を見るにすぎず⁽²⁵⁾⁽²⁸⁾、特に界面反応層の形成を観察した研究は皆無と言っても過言ではない。

さらに、上記のように接合パラメータの適切な選択によって、広範な種類の異種金属の組み合わせが接合可能となるため、摩擦圧接へのインサート材の適用に関しては、これまでほとんど顧みられることはなかった⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。しかし、セラミックスと金属のように全く特性の異なる組み合わせに対しては、摩擦圧接といえどもインサート材を使用しなければ健全な継手が得られない場合があると考えられる。

以上のように、これまでほとんど報告例の見られないセラミックスと金属との接合への摩擦圧接の適用について検討するためには、各種金属箔をインサート材として用い、インサート材と接合強さとの関係をはじめ、接合部の微細組織を調べることによって、界面の接合強さの支配因子を明らかにするための系統的な研究が必要である。また、セラミックスと金属との摩擦圧接における界面微細組織と接合強さとの対応を材料組織学的見地から究明していくことは、今後セラミックスー金属摩擦圧接継手が工業的に活用されていく上においても、信頼性の確保の面について重要な知見を与えるものと考えられる。さらに、上で述べたように、摩擦圧接によれば、界面反応層の形成の抑制された継手を得ることができると予想され、従来研究されてきた拡散接合やろう付とは異なった観点から、セラミックスと金属との界面の反応層と接合機構との関係について検討を加えられる可能性もあると考えられる。

そこで本研究では、セラミックスと金属との摩擦圧接に活性金属から貴金属にいたる各種の金属箔をインサート材として適用し、接合強さに対するインサート材の効果をまず調べ、走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による界面微細組織の詳細な観察を行った。さらに接合後熱処理、急冷処理、急冷後熱処理による界面微細組織と界面の接合強さの変化を検討することによって、界面の接合強さと界面微細組織との関係およびセラミックスと金属との接合機構における活性金属の効果を解明しようとした。

以下に本論文の基本構成について述べる。

第1章は緒論であり、セラミックスと金属との接合に関する従来の研究成果、およびセラミックスと金属との摩擦圧接への活性金属インサート材の適用の可能性など、本研究の必要性とその目的について述べている。

第2章においては、本研究の実験方法をまとめて示している。供試材料、接合方法、接合強度の評価、透過電子顕微鏡観察用試験片の作製法、透過電子顕微鏡法、継手の高温加熱処理および急冷処理について述べている。

第3章においては、SiCとCuとの摩擦圧接に、活性金属から貴金属にいたる各種の金属箔をインサート金属として適用し、継手強さおよび界面組織を調べることによって、マクロ的な摩擦圧接現象、すなわち接合中の寄り変形量および接合強さに対する各種インサート金属の効果についての検討を行っている。

第4章においては、活性金属インサート材によるセラミックス／金属界面の接合強さの向上の効果を説明する手掛かりを見出すために、著しい接合強さの改善効果を示したTiインサート金属を用いた継手について、TEM観察によって界面微細組織を明らかにし、界面微細組織が接合条件および継手の軸中心からの距離によってどのように変化するかを詳細に調べ、また従来の報告例との比較を行っている。

第5章においては、Tiインサート金属を用いた継手の界面領域に認められたCu層およびTiC層の形成機構を明らかにするために、継手に急冷処理、急冷後高温保持や高温保持などの熱処理を施し、これらの層への影響を調べる。また、Cu層およびTiC層の形成について熱力学的検討も行っている。

第6章においては、Tiインサート金属を用いた場合と同様、接合強さの著しい改善効果をもたらしたNbインサート金属を用いた継手について、界面近傍のTEM観察によって、界面微細組織を明らかにし、界面微細組織と接合強さとの関係、界面微細組織の形成過程について詳細に調べている。

第7章においては、TiおよびNbインサート金属を用いた場合と同様、接合強さの著しい改善効果をもたらしたZrインサート金属を用いた継手の界面微細組織をTEM観察し、その形成機構および接合強さへの影響について検討を加えている。

第8章においては、NbおよびTiインサート金属を用いた継手に対して、接合後熱処理を施し、反応層の成長あるいはその他の界面微細組織の変化によって、界面の強度特性がどのような影響を受けるかを調べ、また継手の高温特性をインサート金属によって

制御する可能性を示している。

第9章においては、本研究で得られた結果を取りまとめて述べる。

Fig. 1-2 は、本研究の内容をフローチャートで示している。

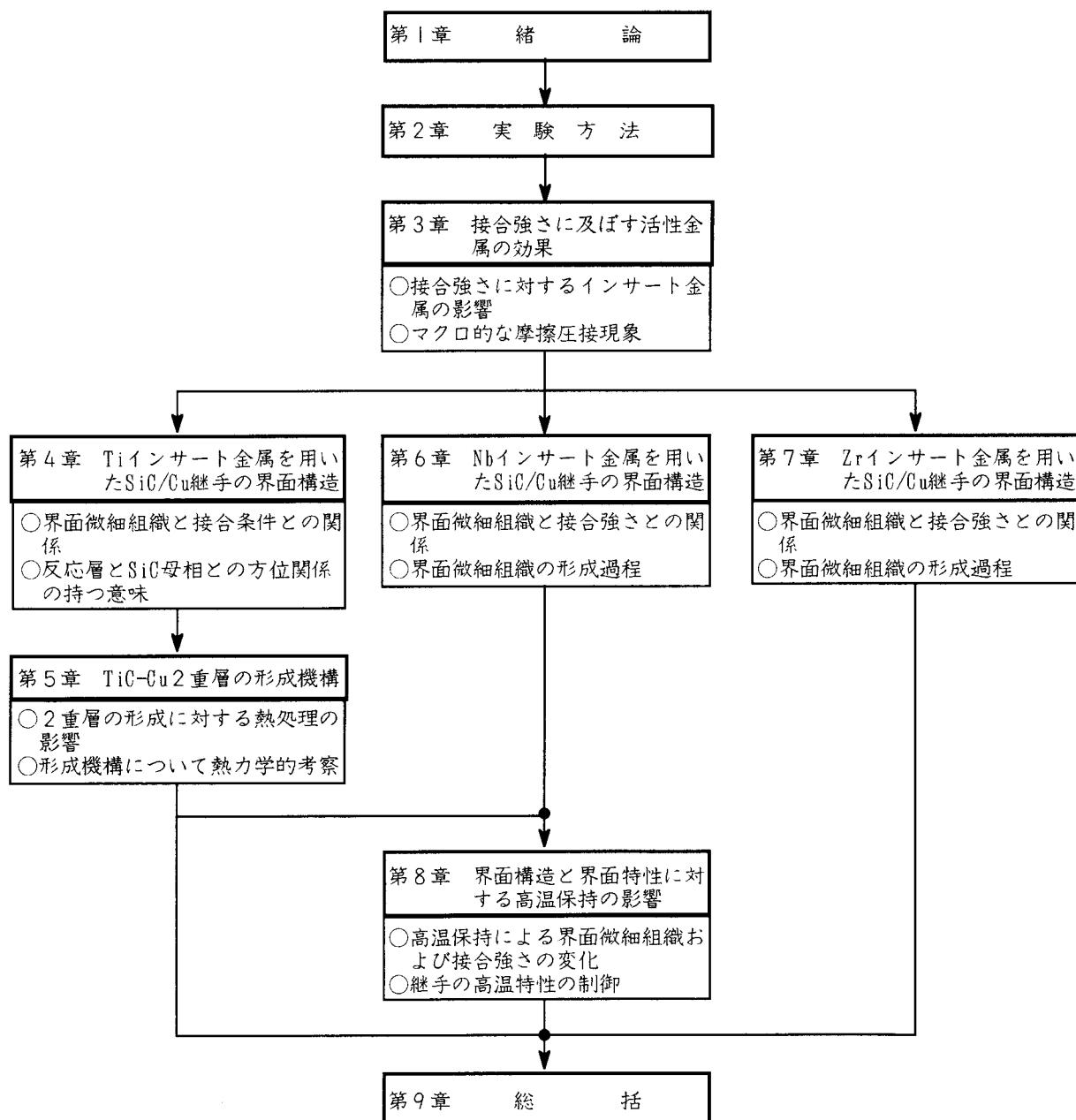


Fig. 1-2 Flow chart of this investigation.

参考文献

- (1) 浜田邦彦, 暮石正義, 植田正弘, 圓城敏男, 池内建二: アルミニナセラミックスと炭素鋼との拡散接合, 溶接学会論文集, **3** (1985), 483-490.
- (2) H. Mizuhara and K. Mally: Ceramic-to-metal joining with active brazing filler metal, Welding Journal, **64** (1985) 27-32.
- (3) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals, Journal of Materials Science, **20** (1985), 3976-3982.
- (4) K. Suganuma, T. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Shimada and M. Koizumi: Joining of Si_3N_4 to type 405 steel with soft metal interlayers, Materials Science & Technology, **2** (1986), 1156-1161.
- (5) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 堅田寛治: Cu-Co-Cr-Ni-W系インサート金属を用いた Si_3N_4 と高融点金属の接合機構, 溶接学会論文集, **5** (1987), 54-59.
- (6) T. Yano, H. Sueatsu and T. Iseki: High-resolution electron microscopy of a SiC/SiC joint brazed by a Ag-Cu-Ti alloy, Journal of Materials Science, **23** (1988), 3362-3366.
- (7) 奈賀正明, 香吉才, J.C. Schuster: SiC/Ti 接合界面の構造と強度, 溶接学会論文集, **14** (1996), 338-343.
- (8) 岡村久宜, 坂本征彦, 志田朝彦: 活性金属ろうによる炭化ケイ素セラミックスの接合(第1報), 溶接学会論文集, 溶接学会論文集, **8** (1990), 272-279.
- (9) M. Paulasto and J.K. Kivilahti: Formation of interfacial microstructure in brazing of Si_3N_4 with Ti-activated Ag-Cu filler alloys, Scripta Metallurgica et Materialia, **32** (1995), 1209-1214.
- (10) S.K. Choi, M. Chandrasekaran and M.J. Brabers: Interaction between titanium and SiC, Journal of Materials Science, **25** (1990), 1957-1964.
- (11) M. Witthaut, R. Weiß, E. Zimmermann, A. von Richthofen and D. Neuschutz: The formation of interface in the diffusion couple Ti-SiC, Zeitschrift für Metallkunde, **89** (1998), 623-628.
- (12) H.-K. Lee and J.-Y. Lee: A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing of SiC by Cu-X (X=Ti, V, Nb, Cr) alloys, Journal of Materials Science, **31** (1996), 4133-4140.

- (13) 諸住正太郎：金属・セラミック接合の今後の課題，日本金属学会会報，**29** (1990), 880-881.
- (14) W. Mader and M. Rühle: Electron microscopy studies of defects at diffusion-bonded Nb/Al₂O₃ interfaces, *Acta Metallurgica*, **37** (1989), 853-866.
- (15) M. Van Den Burg and J.Th.M.De Hosson: Al-SiC interface structure studied by HREM, *Acta Metallurgica et Materialia*, **40** (1992), S281-S287.
- (16) Y. Ikuhara, P. Pirouz, A. H. Heuer, S. Yadavalli and C. P. Flynn: Structure of V-Al₂O₃ interfaces grown by molecular beam epitaxy, *Philosophical Magazine A*, **70** (1994), 75-97.
- (17) 須賀唯知：常温接合の可能性，溶接学会誌，**61** (1992), 98-106.
- (18) S.V. Pepper: Shear strength of metal-sapphire contacts, *Journal of Applied Physics*, **47** (1976), 801-808.
- (19) B.J. Dalglish, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.M. Cannon, and R.O. Ritchie:Interface formation and strength in ceramic-metal systems, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **31** (1994), 1109-1114.
- (20) K. Nath and A.B. Anderson: Oxidative bonding of (0001) α -Al₂O₃ to close-packed surfaces of the first transition-metal series, Sc through Cu, *Physical Review B*, **39** (1989), 1013-1019.
- (21) 摩擦圧接研究会編, "摩擦圧接", コロナ社, (1979), p. 6.
- (22) Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida: Improvement in bonding strength of Si₃N₄-Mo joint by controlling reaction layer thickness, *Transactions of Japan Welding Society*, **21** (1990), 135-143.
- (23) T. Nishino, S. Urai and M. Naka: Interface microstructure and strength of SiC/SiC joint brazed with Cu-Ti alloys, *Engineering Fracture Mechanics*, **40** (1991), 829-836.
- (24) 玉井富士夫, 奈賀正明 : Cu-Ti 合金による SiC/SiC 接合体の組織と強度, 溶接学会論文集, **14** (1996), 333-337.
- (25) K. Kanayama, Y. Tasaki, M. Machida, S. Kume and S. Aoki: Joining of ceramics by friction welding, *Transactions of Japan Welding Society*, **16** (1985), 95-96.
- (26) 鈴村暁男, 恩沢忠男, 荒田吉明, 大森明, 佐野三郎 : セラミックスとアルミニウムの摩擦圧接, 高温学会誌, **13** (1987), 43-51.

- (27) A.A. Essa and A.S. Bohrani: The friction bonding of ceramics to metals, Journal of Materials Processing Technology, **26** (1991), 133-140.
- (28) 池内建二, 竹田雅浩, 有年雅敏, 松田福久: 活性金属インサート材を用いた炭化ケイ素とニッケルとの摩擦圧接, 高温学会誌, **18** (1992), 196-205.
- (29) 有年雅敏, 沖田耕三, 池内建二, 牛尾誠夫: インサート金属を用いた純タンクステンと無酸素銅との摩擦圧接, 溶接学会論文集, **14** (1996), 495-501.

第2章 実験方法

2.1 供試材料

本研究で用いたセラミックス側の接合用試片は、摩擦圧接に伴う急速加熱、冷却、および急速な摩擦トルクの負荷を考慮し、韌性および耐熱衝撃性に優れていると言われている炭化ケイ素（以後 SiC と略す）を選んだ。この SiC は、数%の Al_2O_3 および Er_2O_3 を助剤として常圧焼結されたものである（日本タンゲステン製、NPS）。この SiC の遊離の炭素（以後 C と略す）量は、JIS R 6124（炭化けい素質研削材の化学分析方法）⁽¹⁾に基づいた測定によれば、0.05%であった。一方、金属側試片は、無酸素銅（以後 Cu と略す）である。Cu を用いた理由は、1つ目は活性金属ろう材の主成分として多く用いられている⁽²⁾⁻⁽⁷⁾ことである。2つ目は、Cu は周期律表的に貴金属の Ag, Au と同じ族に属し、インサート材として用いる活性金属の効果が顕著に現れると考えられるからである。さらに3つ目として、セラミックスと金属との熱膨張係数の差により、圧接後の冷却中に生じる残留応力を緩和するための軟質金属として、無酸素銅が有効⁽⁸⁾であることが挙げられる。このため Cu 試片は 773 K で 3.6 ks 保持することによって焼鈍軟化した後用いた。Cu 試片の化学組成を Table 2-1 に示す。

SiC および Cu の接合用試片の形状を Fig. 2-1 に示す。SiC および Cu 試片いずれも直径 16 mm である。長さは SiC 試片は 40 mm 一定としたが、Cu 試片は寄り代（摩擦圧接に伴

Table 2-1 Chemical composition of the Cu specimen (ppm).

O	Pb	S	Fe	Cu
5	2	1	3	Bal.

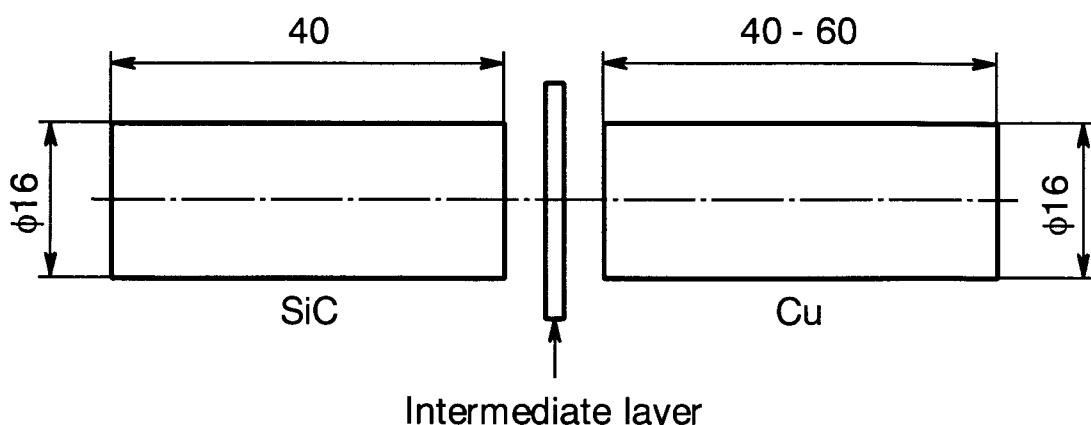


Fig. 2-1 Dimensions of the specimens used (mm).

Table 2-2 Thickness and purity of intermediate layers used.

Intermediate layer	Al	Ti	Zr	Nb	Fe	Ni	Ag
Thickness (μm)	10, 20	20	20	20, 25	30	20	10
Purity (%)	99.5	99.9	99.8	99.9	99.85	99.5	99.98

う軸方向の圧縮変形量) が圧接条件および使用するインサート金属の種類によってかなり異なるため、40~60 mm の範囲で変化させた。SiC 試片の接合表面は、研削仕上げし、Cu 試片の接合表面は旋盤加工によって JIS 3S 程度に仕上げた。いずれの接合表面も摩擦圧接直前にアセトン中で脱脂洗浄した。用いたインサート金属は、アルミニウム(以後 Al と略す)、チタン(以後 Ti と略す)、ジルコニウム(以後 Zr と略す)、ニオブ(以後 Nb と略す)、鉄(以後 Fe と略す)、ニッケル(以後 Ni と略す)および銀(以後 Ag と略す)の市販の箔である。これらのインサート金属の厚さおよび純度を **Table 2-2** に示す。インサート金属の接合表面も摩擦圧接直前にアセトンで脱脂洗浄した。

2. 2 接合方法

摩擦圧接はブレーク式圧接機(日東制機製, FE-20 型)を用い、SiC 試片を回転側、Cu 試片を非回転側として行った。接合装置の概略⁽⁹⁾を **Fig. 2-2** に示す。摩擦圧接過程は、

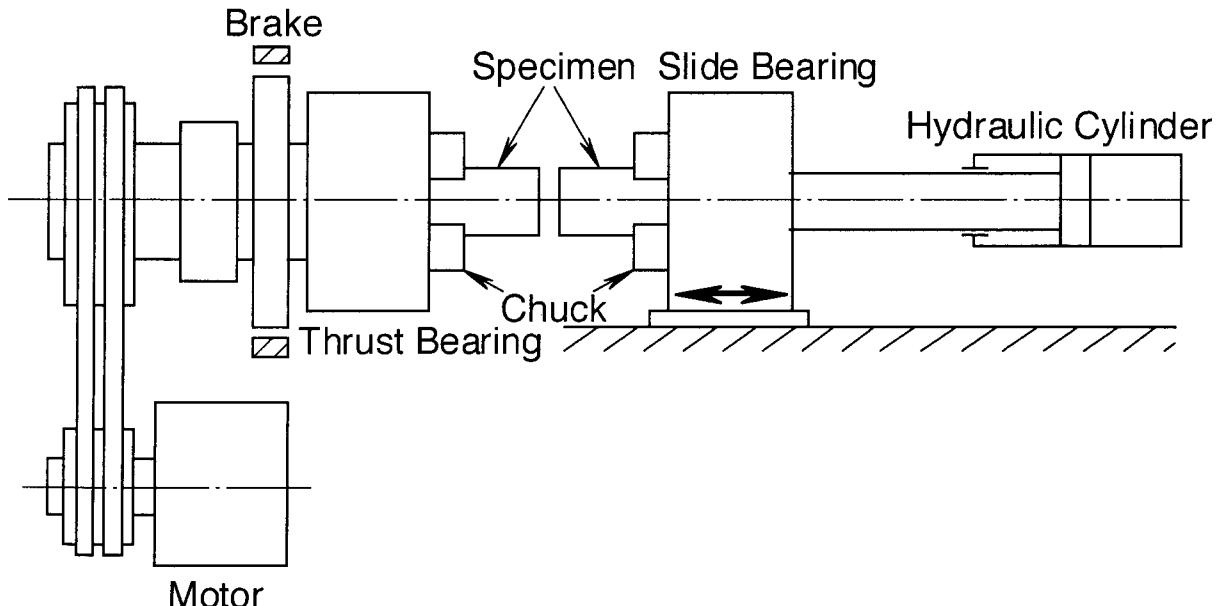


Fig. 2-2 Schematic illustration of the friction bonding apparatus.

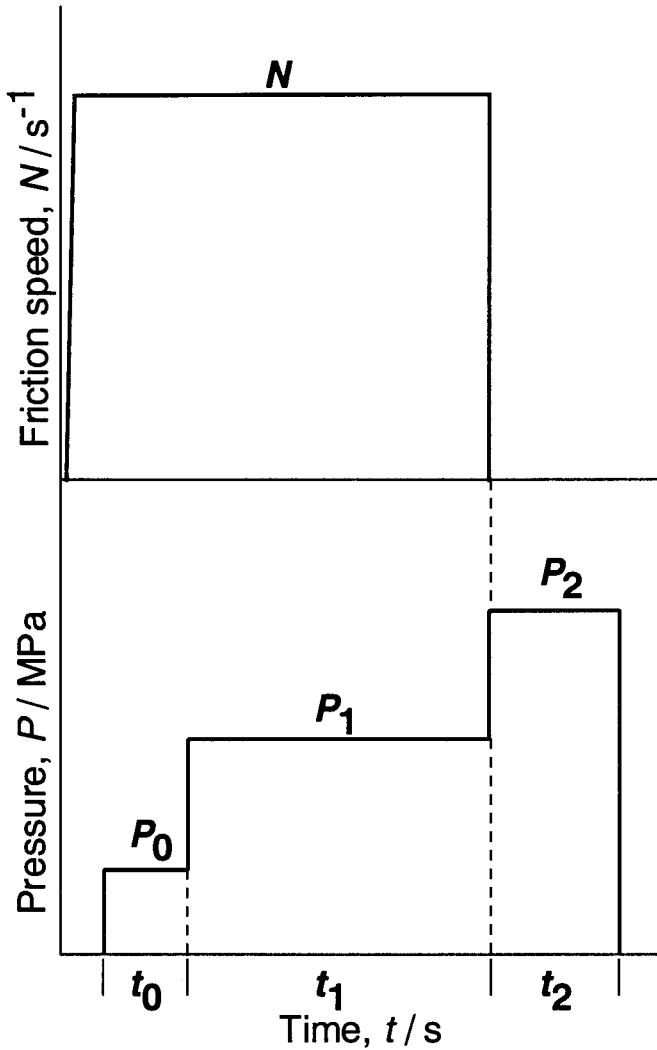


Fig. 2-3 Rotation speed and pressure at the interface as a function of time during the friction bonding.

Fig. 2-3 に示す 3 段階、すなわち予備摩擦過程（予備摩擦圧力 P_0 、時間 t_0 ）、摩擦過程（摩擦圧力 P_1 、時間 t_1 ）、およびアップセット過程（アップセット圧力 P_2 、時間 t_2 ）からなる。予備摩擦は、接合面の接触開始時に急激に摩擦トルクが増加し、摩擦圧接機の主軸モータおよび圧接試片の掴み部に過大な負荷がかかる为了避免するために行う。アップセット圧力 P_2 は、回転停止と同時に加えた。圧接パラメータとしては、以上より明らかなように、以下のものが挙げられる。

予備摩擦圧力 P_0 ：予備摩擦中に摩擦面へ付加される軸方向の推力を摩擦圧接する前の開先面の断面積で除した値 (MPa)。

摩擦圧力 P_1 ：摩擦過程中に摩擦面に付加される摩擦推力を摩擦圧接する前の開先面の断面積で除した値 (MPa)。

アップセット圧力 P_2 ：摩擦過程終了後、回転を停止させると同時に付加されるアップ

セット推力を摩擦圧接する前の開先面の断面積で除した値 (MPa).

予備摩擦時間 t_0 : 予備摩擦圧力を付加する時間 (s).

摩擦時間 t_1 : 摩擦圧力を付加する時間 (s).

アップセット時間 t_2 : アップセット圧力を付加する時間 (s).

回転数 N : 一方の素材が摩擦過程中に回転する数 (s^{-1}).

本研究で用いた圧接条件を **Table 2-3** にまとめて示す. 摩擦圧接中は活性金属の大気との反応による急速な酸化を防ぐために、液体窒素を接合部に注ぎ大気から遮断するようにした. 圧接後は、接合部の冷却時に生じるセラミックスと金属との熱膨張係数の差に起因すると考えられる残留熱応力を軽減するために、継手は断熱材中で徐冷された.

Table 2-3 Bonding parameters used.

	P_0 (MPa)	t_0 (s)	P_1 (MPa)	t_1 (s)	P_2 (MPa)	t_2 (s)	N (s^{-1})
I	10	1	20	3	70	6	40
II	10	1	20	6	70	6	53.2
III	10	1	20	10	70	6	40
IV	10	1	20	3	30	6	40
V	10	1	20	3	50	6	26.7
VI	10	1	20	6	30	6	53.2
VII	10	1	20	6	30	6	40
VIII	10	1	20	10	30	6	40
IX	10	1	20	3	30	2	40
X	10	1	20	10	30	2	40
XI	10	1	20	6	30	2	40

2. 3 接合強度の評価

得られた継手性能は、引張強さおよび曲げ強さによって評価した。

引張試験は、インストロン型試験機を用い、クロスヘッド変位速度 1.7×10^{-3} mm/s として、室温中で行った。引張試験に際しては、試験機に備え付けの治具への SiC 試片の取付けが困難なため、Fig. 2-4 に示すような治具を強力接着剤とねじ締めによって SiC 試片に固定した。なお継手は圧接したままの状態で後加工無しで、引張試験に供された。

曲げ試験については、JIS R 1624(ファインセラミックス接合の曲げ強さ試験方法)⁽¹⁰⁾に基づいて試験を行った。試験片は、マイクロカッター(平和テクニカ製、FINE CUT (HS-45A2))を用いて、接合継手から $6 \times 6 \times 40$ mm の正方形断面を有する棒状試験片を切り出した。試験片の切り出しは、Fig. 2-5 に示すように、以下の手順で行った。

(a) 接合継手を、まず、直径 180 mm の切断砥石(平和テクニカ製、NASTON GOLD (TC-1))を用いて SiC 側の端部から 20 mm の位置で切断する。そして、長さ 40 mm を測り Cu 側を切断する。長さの測定は鋳鉄製の定盤上でハイトゲージを用いた。

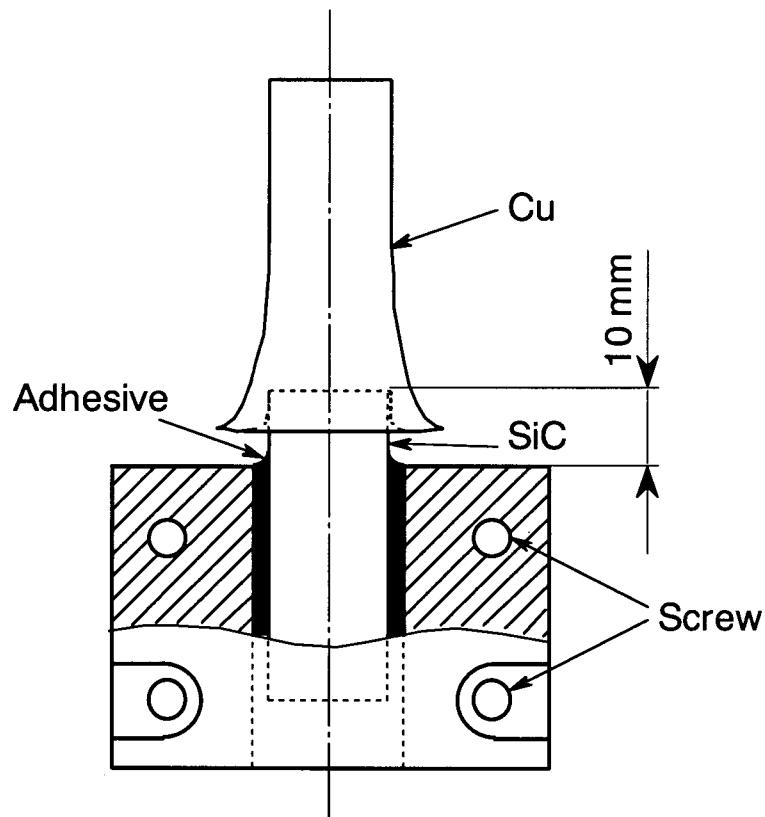


Fig. 2-4 Schematic illustration of the device for the tensile test of the joint.

(b) 直角の出た正直台(①)およびVブロック(②)を用いて、試片をバイスに固定する。そして①の台を側方からハンマーでたたくことによって①の台をスライドさせ、②のV

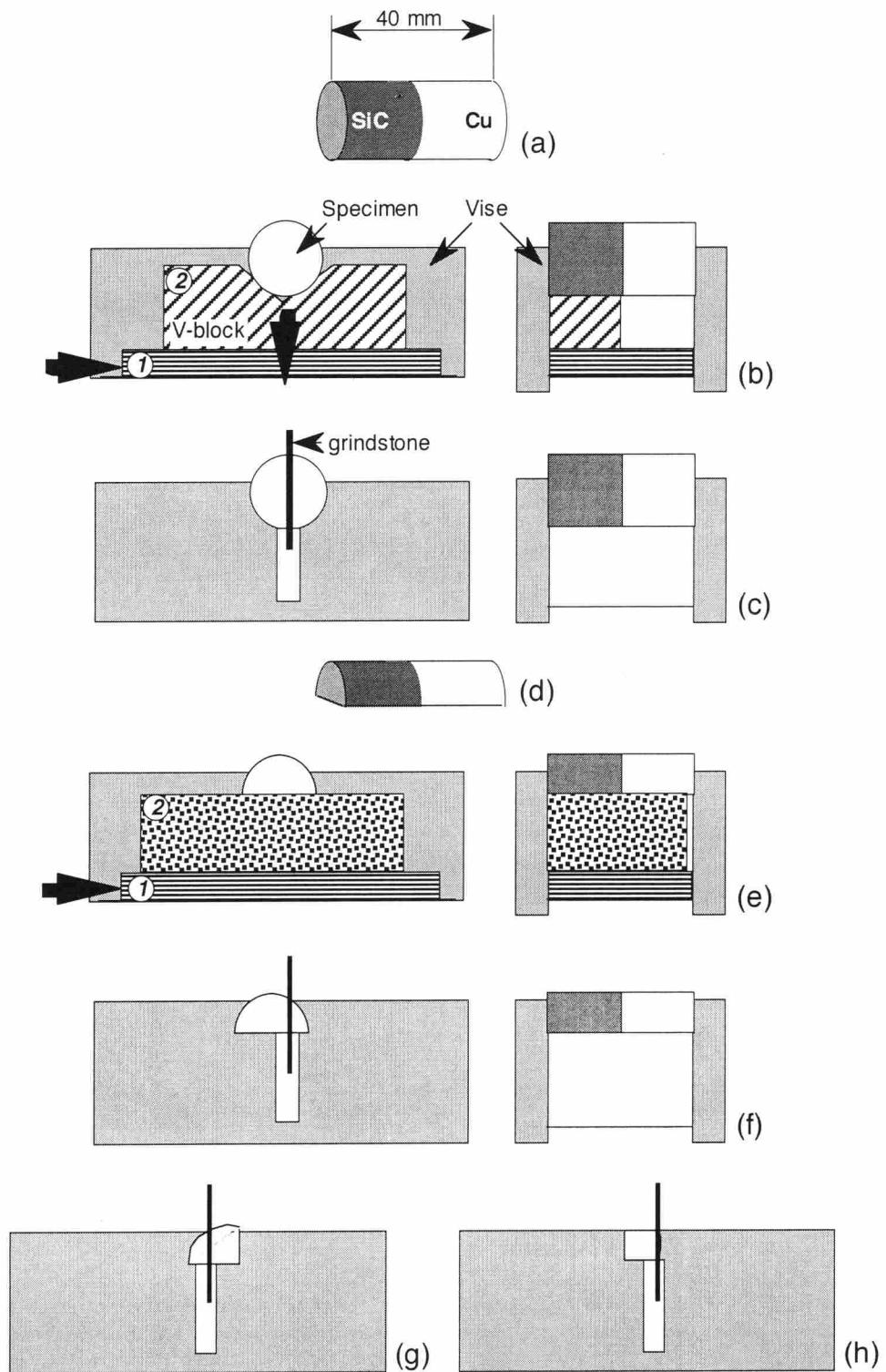


Fig. 2-5 Procedure for preparing the specimen for the bending test of the joint.

ブロックを落下させる。

- (c) 直径 180 mm の切断砥石を用いて半割りの切断を行う。
 - (d) 切断時のバリを#400 番のエメリー紙による研磨で落とす。
 - (e) 直角の出た正直台(①および②)を用いて、試片をバイスに固定する。そして①の台を側方からハンマーでたたくことによって①の台をスライドさせ、②の台を落下させる。
 - (f) 直径 150 mm の切断砥石を用いて切断を行う。
 - (g) (e) と同様に 2 つの正直台を用いて試片を固定する。幅 6 mm のゲージブロックを試片上で砥石に密着させ、指の感覚で試片の位置決めをし、切断する。
 - (h) 試片を 90° 回転させ、(g) と同様の工程を行う。
- 曲げ試験は、インストロン型試験機を用い、クロスヘッド変位速度 8.3×10^{-3} mm/s として、試験片を Fig. 2-6 に示すような治具に装着して行った。

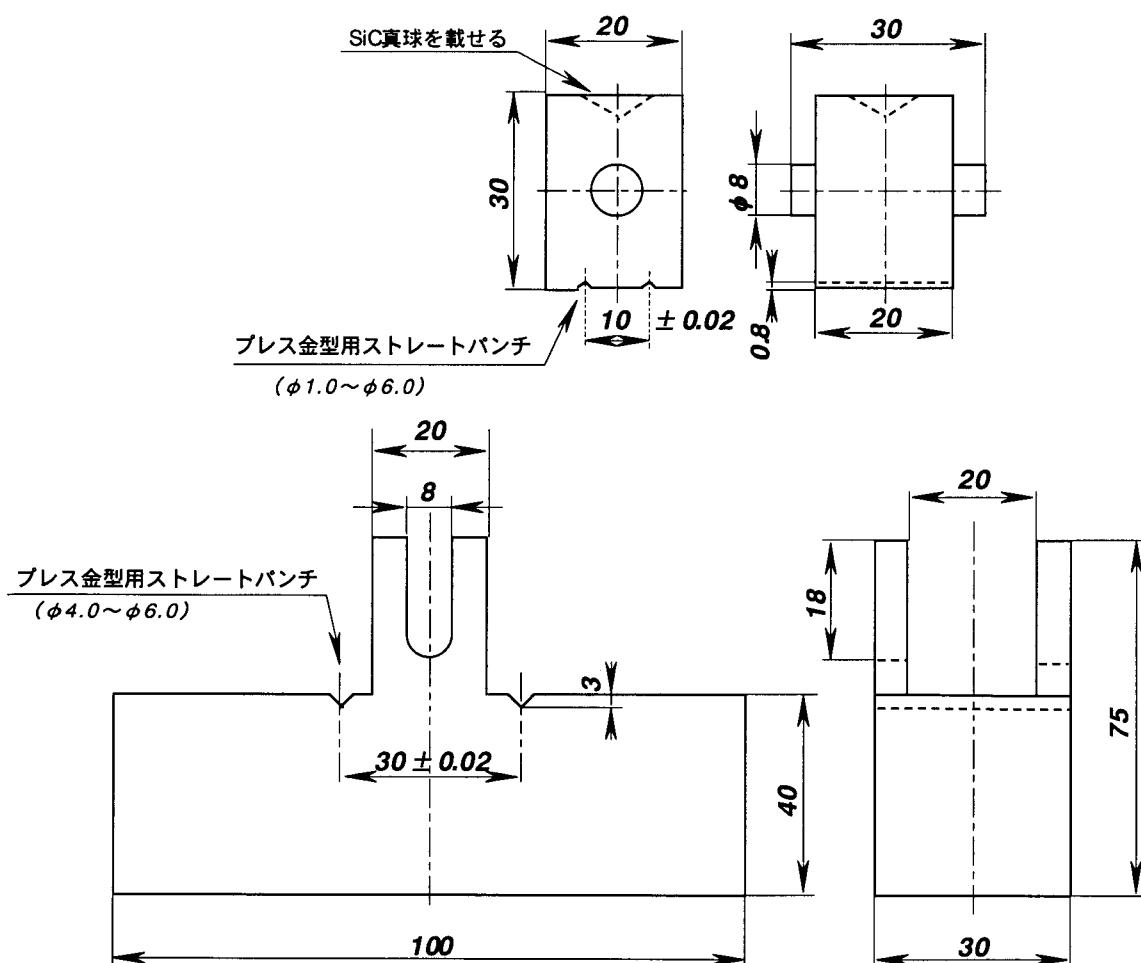


Fig. 2-6 Schematic illustration of the devices for the bending test of the joint.

2.4 組織観察

摩擦圧接部の組織の観察は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(以後 SEM と略す)および透過電子顕微鏡(以後 TEM と略す)を用いて観察した。

光学顕微鏡および SEM 観察用試片の作製は以下の手順で行った。まず、継手から組織観察用の試験片を切断砥石によって切り出し、それを樹脂に埋め込んだ。次に、表面をエメリー紙およびダイアモンドペーストによる研磨によって鏡面仕上げした後、銅用の腐食液を用いて腐食を行った。腐食液の組成は、蒸留水 25 ml、水酸化アンモニウム 25 ml、過酸化水素 5 ml である。

SEM 観察は、日立製作所(株)製 S-2150 を用いて、加速電圧 20 kV で行った。元素分析は SEM に付属するエネルギー分散 X 線分光法(以後 EDX と略す)により行った。

TEM 観察用薄膜試片の作製は、Fig. 2-7 に示すように、以下の手順で行った。

- 接合継手を Cu および SiC 側で切断する。
- 接合界面に垂直に厚さ約 0.5 mm に切断する。切断の際、試片がセラミックスと金属との接合体であるため、工夫を要した。試片を常温で固化する透明の樹脂に埋め、切

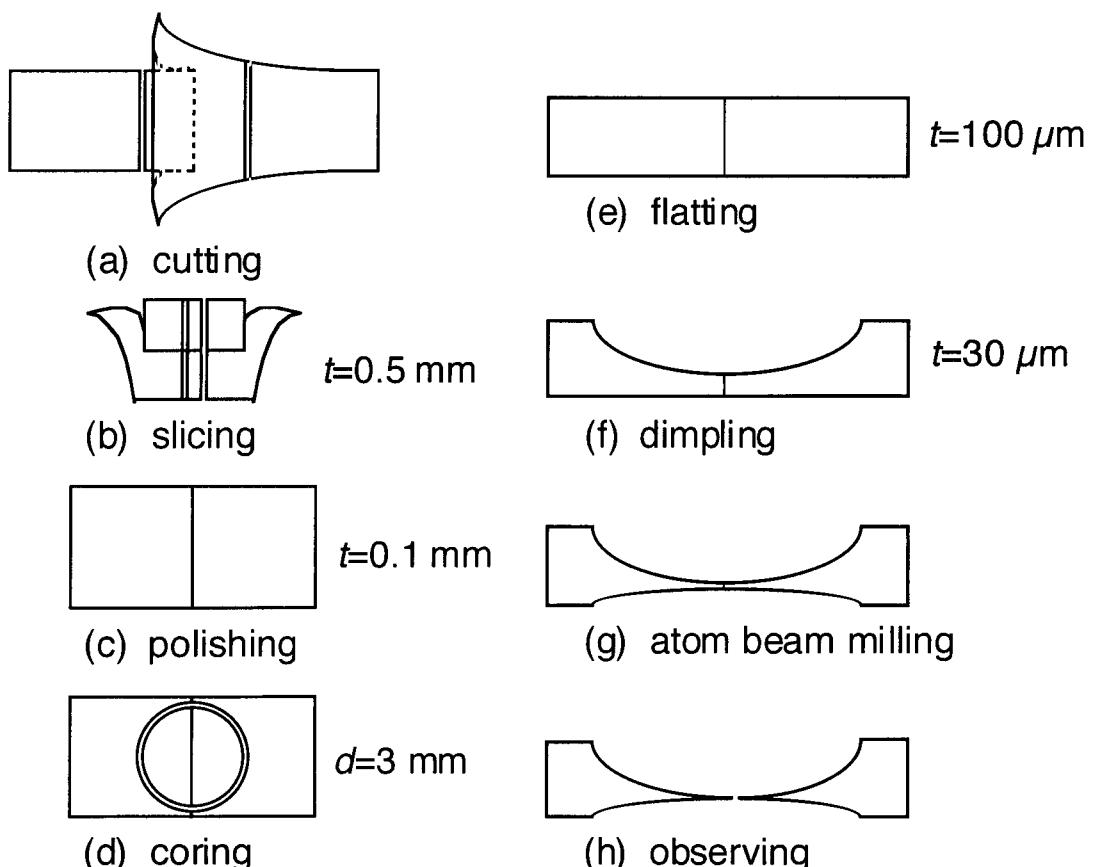


Fig. 2-7 Procedure for preparing the TEM specimen.

断時はこの樹脂の下の部分のみ(試片の無い部分)をバイスで掴み、横方向の移動量を測れるゲージの付いた横送りステージを用いて、試片の厚さを決めて切断した。

(c) 切り出した試片を厚さ約 0.1 mm まで研磨する。ここで用いた研磨機は、マルトー製 ML-150P である。研磨時のラッピングダイアモンド液 (Technotron MM130) を約 240 s 毎に約 1 s 間自動噴射した。

(d) 打ち抜きドリルを用いて直径 3 mm に打ち抜く。打ち抜きに際しても、試片がセラミックスと金属との接合体であるため、工夫を要した。試片はガラス板上に厚く盛った熱可塑性の樹脂の中に埋め込むように固定した。打ち抜きは、#320 番のカーボランダム(炭化ケイ素)の粉末を水で懸濁したものをつけながら、ドリルを頻繁に上下させ、新しいカーボランダムの砥粒が試片に当たるように留意して行った。

(e) ディンプルグラインダー(VCR 製、DIMPLER D-500i)を用いて、試片の一方の面を、粒径 3 μm および 1 μm のダイアモンドスラリーで平面研削の後、粒径 0.1 μm のアルミナによるバフ研磨で鏡面仕上げする。

(f) 試片を裏返し、もう一方の面を粒径 6 μm、3 μm および 1 μm のダイアモンドスラリーでディンプリングを行い、凹部の最小厚さが約 30 μm になるまで研磨する。その後粒径 0.1 μm のアルミナによるバフ研磨で鏡面仕上げする。

(g) アトムビームミリング装置 (VCR 製 XLA2000) を用いて、加速電圧約 4.5 kV、ビーム電流約 1.5 mA のビームを試片の上下面から照射し、試片に孔が空くまで厚さをさらに薄くする。アルゴン原子ビームの照射角度は 25° から徐々に下げ、孔が空くときは 10° になるようにする。アトムビームミリング装置は、アルゴンのガス流量以外は装置に付属されているパソコンで制御できる。

(h) アルゴンビームの照射角度を 5° にし、アトムビームミリングによってできた小孔が観察すべき接合界面に接するまでミリングを続け、孔の周辺で TEM 観察を行う。

以上の作業で使用した切断機は、平和テクニカ製 FINE CUT (HS-45A2) で、切断砥石は、平和テクニカ製 NASTON GOLD (TC-1) で、直径は 180 mm あるいは 150 mm である。

2. 5 透過電子顕微鏡観察法

TEM 観察は、日本電子(株)製 JEM-2010 を用いて行った。観察は加速電圧 200 kV で行い、観察に用いた試験片ホルダーは 2 軸傾斜型で最大傾斜角は X 軸、Y 軸とも ±30°

である。反応層等の同定は、制限視野電子線回折 (Selected Area Electron Diffraction, 以後 SAD と略す) 法またはナノビーム電子線回折 (Nano-Beam Electron Diffraction, 以後 NBD と略す) 法により、ある結晶について撮影した電子線回折像の指数付けを行い、この指数付けから回折像の結晶方位と格子定数を確定し、反応層の同定を行った。ナノビーム電子線回折は、約 30 nm 以下の薄い反応層や微小結晶について行った。SAD における最小の制限視野絞りを用いた際の試片表面上での絞りの影の大きさは直径約 200 nm であった。また NBD におけるビーム径は直径約 25 nm であった。

元素分析は TEM に付属する EDX 分析により行った。試験片ホルダーがベリリウム製であるため、周期律表において原子番号 5 番 (B) 以降の元素について EDX 分析が可能である。EDX 分析のビーム径は試片表面上で約 5 nm である。

2. 6 高温加熱処理

高温加熱処理は、引張試験用の試験片に関しては、接合継手をそのまま、後加工無しで圧力～ 10^2 Pa 程度の真空炉中に加熱保持することにより行った。一方、組織観察用の試験片に関しては、接合継手から約 5×5×10 mm の直方体試験片を切り出し、圧力～ 10^2 Pa 程度で、所定温度に±0.5 K の精度で制御された真空炉中に加熱保持するか、あるいは Fig. 2-8 に示すように、金属 Ti 片と共に石英カプセル中に真空封入し、所定温度に±2 K の精度で制御された電気炉中に所定時間保持することにより行った。

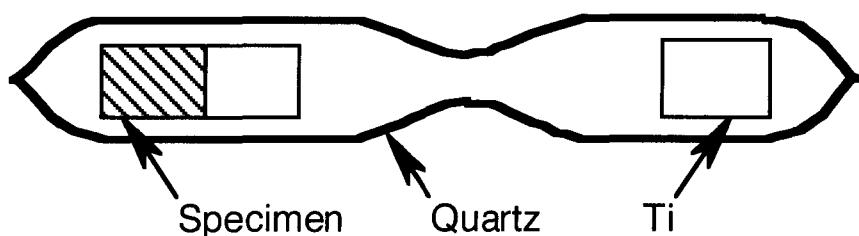


Fig. 2-8 Quartz capsule for holding a specimen at high temperatures.

2. 7 急冷処理

圧接後の徐冷中に無視しえない組織変化が生じることが考えられたため、継手をアップセット後直ちに、容量 20 L のバケツに入った氷水中に浸漬することによって、急冷処理を行った。

参考文献

- (1) JIS 規格, "炭化けい素質研削材の化学分析方法", JIS R 6124.
- (2) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 堅田寛治: Cu-Co-Cr-Ni-W 系インサート金属を用いた Si_3N_4 と高融点金属の接合機構, 溶接学会論文集, **5** (1987), 54-59.
- (3) 玉井富士夫, 奈賀正明: Cu-Ti 合金による SiC/SiC 接合体の組織と強度, 溶接学会論文集, **14** (1996), 333-337.
- (4) 西野利次, 浦井茂雄, 岡本郁男, 奈賀正明: 炭化ケイ素と Cu-Ti 合金の濡れおよび界面における反応生成物, 溶接学会論文集, **9** (1991), 519-525.
- (5) 岡村久宜, 坂本征彦, 志田朝彦: 活性金属ろうによる炭化ケイ素セラミックスの接合 (第 1 報), 溶接学会論文集, 溶接学会論文集, **8** (1990), 272-279.
- (6) M. Paulasto and J.K. Kivilahti: Formation of interfacial microstructure in brazing of Si_3N_4 with Ti-activated Ag-Cu filler alloys, Scripta Metallurgica et Materialia, **32** (1995), 1209-1214.
- (7) H.-K. Lee and J.-Y. Lee: A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing of SiC by Cu-X (X=Ti, V, Nb, Cr) alloys, Journal of Materials Science, **31** (1996), 4133-4140.
- (8) 浜田邦彦, 暮石正義, 八木崇晴, 植田正弘, 圓城敏男, 池内建二: アルミナセラミックスと銅板の接合(割れ防止法), 溶接学会論文集, **4** (1986), 73-78.
- (9) 摩擦圧接研究会編, "摩擦圧接", コロナ社 (1979), p. 19.
- (10) JIS 規格, "ファインセラミックス接合の曲げ強さ試験方法", JIS R 1624.

第3章 界面の接合強さに及ぼす活性金属の効果

3.1 緒言

セラミックスと金属との拡散接合やろう付の研究においては、インサート材あるいはろう材として活性金属あるいはそれを含む合金を用いることによって、界面の接合強さが著しく改善されることから、これまでこの活性金属の効果に関する研究が多くなされてきた^{(1)~(8)}。一方、摩擦圧接は異種金属間の接合に広く適用されているが、セラミックスと金属との接合への摩擦圧接の適用は数例の報告を見るにすぎない^{(9)~(12)}。さらに、摩擦圧接については、接合パラメータの適切な選択によって、広範な種類の異種金属の組み合わせの接合が可能となるため、インサート材の適用はこれまでほとんど顧みられることはなかった^{(12)~(13)}。そこで本章では、SiCとCuとの摩擦圧接に活性金属から貴金属にいたる各種金属箔をインサート材として適用し、接合中の寄り変形量および界面の接合強さに対する各種インサート材の効果について検討を加えた。

3.2 実験方法

本章で使用した摩擦圧接条件を Table 3-1 に示す。圧接条件 I と比べて、条件 II は高回転数で長摩擦時間となっており、摩擦および発熱量を高くしたものである。条件 III

Table 3-1 Friction bonding parameter used.

	P_0 (MPa)	t_0 (s)	P_1 (MPa)	t_1 (s)	P_2 (MPa)	t_2 (s)	N (s ⁻¹)
I	10	1	20	3	70	6	40
II	10	1	20	6	70	6	53.2
III	10	1	20	10	70	6	40
IV	10	1	20	6	30	6	40
V	10	1	20	10	30	6	40
VI	10	1	20	6	30	6	53.2
VII	10	1	20	3	50	6	26.7

は長摩擦時間となっている。条件 IV, V および VI は、アップセット圧力を下げることによってアップセット圧力負荷時の摩擦トルクを下げ、セラミックス中に割れが入るのを防ごうとしたものである。また、条件 IV および V はそれぞれ Nb および Ti インサート金属を用いた場合に適用したもので、Cu の寄り変形量をいずれも約 10 mm 程度の同じ値とする。条件 VII はセラミックス中に入る割れの防止のため、低回転数としている。

試片の形状、接合方法、強度試験法および組織観察は第 2 章に示した通りである。

3.3 実験結果

3.3.1 寄り変形と継手強さ

SiC と Cu との摩擦圧接に Al, Ti, Zr, Nb, Fe, Ni, Ag のインサート金属を用いた場合およびインサート金属無しに直接接合した場合の継手の外観写真を Fig. 3-1 に示す。ここに

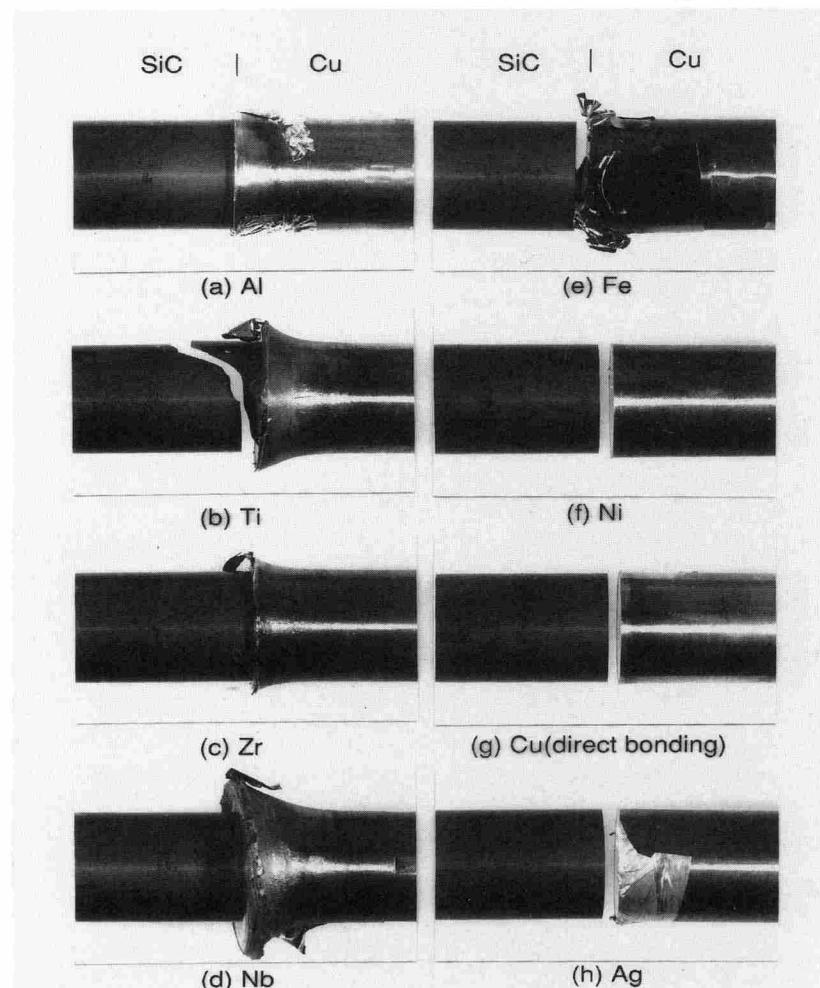


Fig. 3-1 Appearance of SiC/Cu joints friction-bonded with intermediate layers of Al (a), Ti (b), Zr (c), Nb (d), Fe (e), Ni (f), Cu (direct bonding) (g), and Ag (h).

示した継手の接合条件はすべて I で一定である。継手強さおよび接合部の寄り変形量共にインサート金属によって顕著な影響を受ける。すなわち、インサート金属として Al, Ti, Zr および Nb 等の活性金属箔を用いた場合、接合部の Cu 試片の寄り変形量が直接接合の場合と比較して非常に大きくなり、また組織観察のための加工に耐えうる継手を得ることができた。これに対して、インサート金属として Fe, Ni および Ag を用いた場合、およびインサート金属無しの直接接合の場合は、いずれも寄り変形量が非常に少なく、また継手は圧接直後に自重で破断し、SiC と Cu とを接合することはできなかった。

Fig. 3-2 は、摩擦圧接時の Cu の寄り変形と時間との関係の 1 例として Ti インサート金属を用いた場合を示したものである。Fig. 3-2 より、すでに摩擦過程において直接接合の場合と比べて非常に大きい Cu の寄り変形が生じていることが分かる。また、他の Nb や Zr インサート金属を用いた場合もほぼ同じ傾向が認められた。

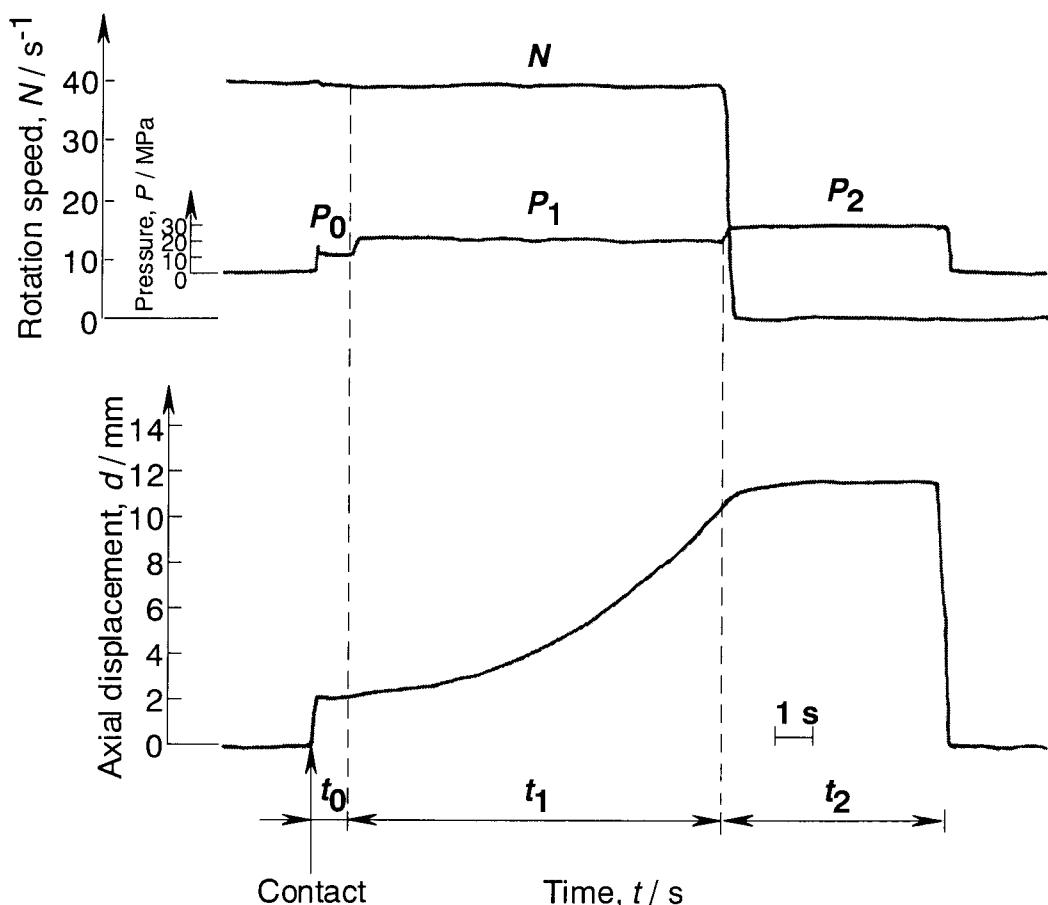


Fig. 3-2 Oscillogram of the variation of friction pressure, speed, and axial displacement with time during friction bonding with the Ti intermediate layer ($P_0=10 \text{ MPa}$, $P_1=20 \text{ MPa}$, $P_2=30 \text{ MPa}$, $N=40 \text{ s}^{-1}$, $t_0=1 \text{ s}$, $t_1=10 \text{ s}$, and $t_2=6 \text{ s}$).

各種インサート金属を用いた継手について引張試験を行い、強度特性を調べた結果を **Table 3-2** にまとめて示す。Ti および Nb インサート金属を用いた場合の継手の破断位置はいずれも接合界面ではなく、SiC 中である。その破断経路は、試験片の側表面上では、接合界面とほぼ一致し、軸中心に向かうにつれてセラミックス側へ進展していくものであった。この破断経路は、セラミックスと金属との熱膨張係数の差に起因する残留熱応力の影響を受けて、セラミックス中を割れが進展する場合に典型的なものであった⁽¹⁾。したがって、活性金属インサート材を用いた継手の強度レベルが低いのは、この残留熱応力の影響によってセラミックス中での破断が生じたことによるものと考えられる。一方、Fe, Ni, Cu(直接接合) および Ag をインサート金属として用いた場合は、いずれも圧接直後に自重で破断するか、あるいは引張試験のための準備中に接合界面で破断し、

Table 3-2 Strength and axial displacement of SiC/Cu joints friction-bonded with the various intermediate layers (B: Fractured during the preparation of a specimen for metallographic or tensile test.).

Intermediate layer		Weld. param.	Axial displacement (mm)	Tensile Test	
Metal	Thick.(μm)			Strength (MPa)	Fracture location
Ti	20	I	1.1	4.0	SiC
Ti	20	V	1.7	15.4	SiC
Ti	20	VI	0.4	4.1	SiC
Ti	20	VII	1.8	11.8	SiC
Nb	25	I	3.4	41.0	SiC
Nb	20	V	2.0	19.1	SiC
Nb	20	V	8.2	34.5	SiC
Nb	20	VI	15.2	47.8	SiC
Nb	20	VI	8.1	32.0	SiC
Nb	20	VII	6.2	22.0	SiC
Fe	30	I	0.8	Not Bonded	Interface
Fe	30	II	4.3	B	Interface
Ni	20	I	0.7	Not Bonded	Interface
Ni	20	II	1.7	Not Bonded	Interface
Cu (direct bond)		I	0.7	Not Bonded	Interface
Ag	10	I	0.7	Not Bonded	Interface

非常に弱い継手強さしか示さなかった。Table 3-2において、接合条件 II は、I に比べて高回転数で長摩擦時間となっており、この条件下では、Fe および Ni インサート金属を用いた場合も、寄り変形量は Nb や Ti インサート金属を用いた場合とほぼ同じレベルに達している。しかし、Fe および Ni インサート金属を用いた場合は、この接合条件 II でも、接合界面で非常に低い応力で破壊している。このことは、活性金属インサート材による界面の接合強さの改善効果を単に Cu 試片の寄り変形量の増加によって説明することはできないことを示唆している。

Table 3-3 に Ti, Nb および Zr インサート金属を用いた継手について曲げ試験を行い、強度特性を調べた結果を示す。Ti および Zr インサート金属を用いた継手は、いずれも SiC 中で破断し、一部 100 MPa を超える強度を示すものもあった。一方、Nb インサート金属を用いた継手は、平均強度レベルは Ti および Zr インサート金属を用いた場合よりもむしろ高いが、巨視的に見た破断位置はいずれの試験片も、SiC 中のみならず接合

Table 3-3 Bending strength of SiC/Cu joints friction-bonded with the intermediate layers of Ti, Nb, and Zr.

Intermediate layer	Bonding parameter	Bending strength (MPa)	Fracture location
Ti	V	44.3	SiC
Ti	V	33.0	SiC
Ti	V	56.4	SiC
Ti	V	79.4	SiC
Ti	III	108.9	SiC
Nb	IV	66.9	SiC + Interface
Nb	IV	89.8	SiC + Interface
Nb	IV	85.2	SiC + Interface
Zr	V	45.6	SiC
Zr	V	66.5	SiC
Zr	V	71.7	SiC
Zr	V	81.5	SiC
Zr	I	46.5	SiC

界面近傍が一部含まれていた。そこで、Nb インサート金属を用いた継手の破面を SEM によって観察した。

Fig. 3-3 は、Nb インサート金属を用いた継手の曲げ試験の後の破面で、肉眼で界面近傍で破断したと判別された部分の SiC 側を SEM 観察した結果である。この破面は、Fig. 3-3(a) の低倍率像に示されるように、明るいところと暗いコントラストを呈する 2 つの領域に大別された。この試験片の破面全体で、明るいコントラストを呈する領域の割合はおおよそ 80% であった。明るいコントラストを呈する領域の拡大像が Fig. 3-3(b) である。この部分を EDX 分析した結果、高強度の Si の特性 X 線が検出され、Cu や Nb はほとんど検出されなかったことから、ここは SiC が破面上に現れているものと考えられる。さらに、Cu 側の破面において、この部分に対応すると考えられる個所も同様に SiC から成る脆性破面が観察される (Fig. 3-6(b) 参照)。さらに、この部分の形態は、**Fig. 3-4** に示す接合前の SiC 表面の形態とは全く異なっている。これらの結果から、Fig. 3-3(b) で明るいコントラストを呈する部分は SiC 中で破断したものと考えられる。一方、Fig.

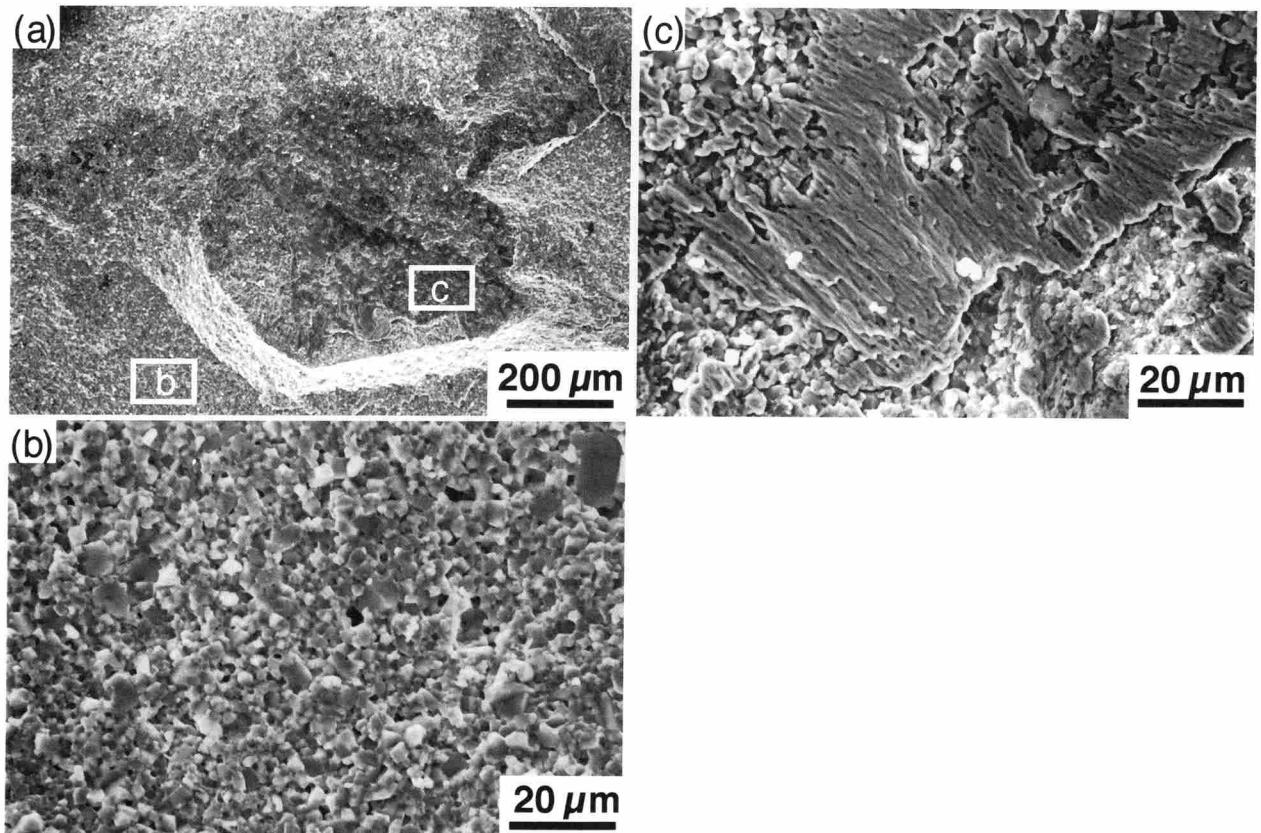


Fig. 3-3 SEM micrographs of the fractured surface (the SiC side) of a SiC/Cu joint friction-bonded with the Nb intermediate layer: (a) general view of an area where fracture occurred in the interfacial region, and (b) and (c) enlarged micrographs of the fields indicated by corresponding letters in (a).

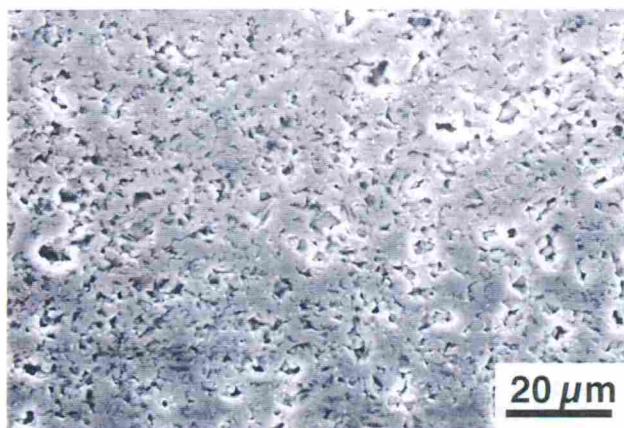


Fig. 3-4 SEM micrograph of the SiC surface before bonding.

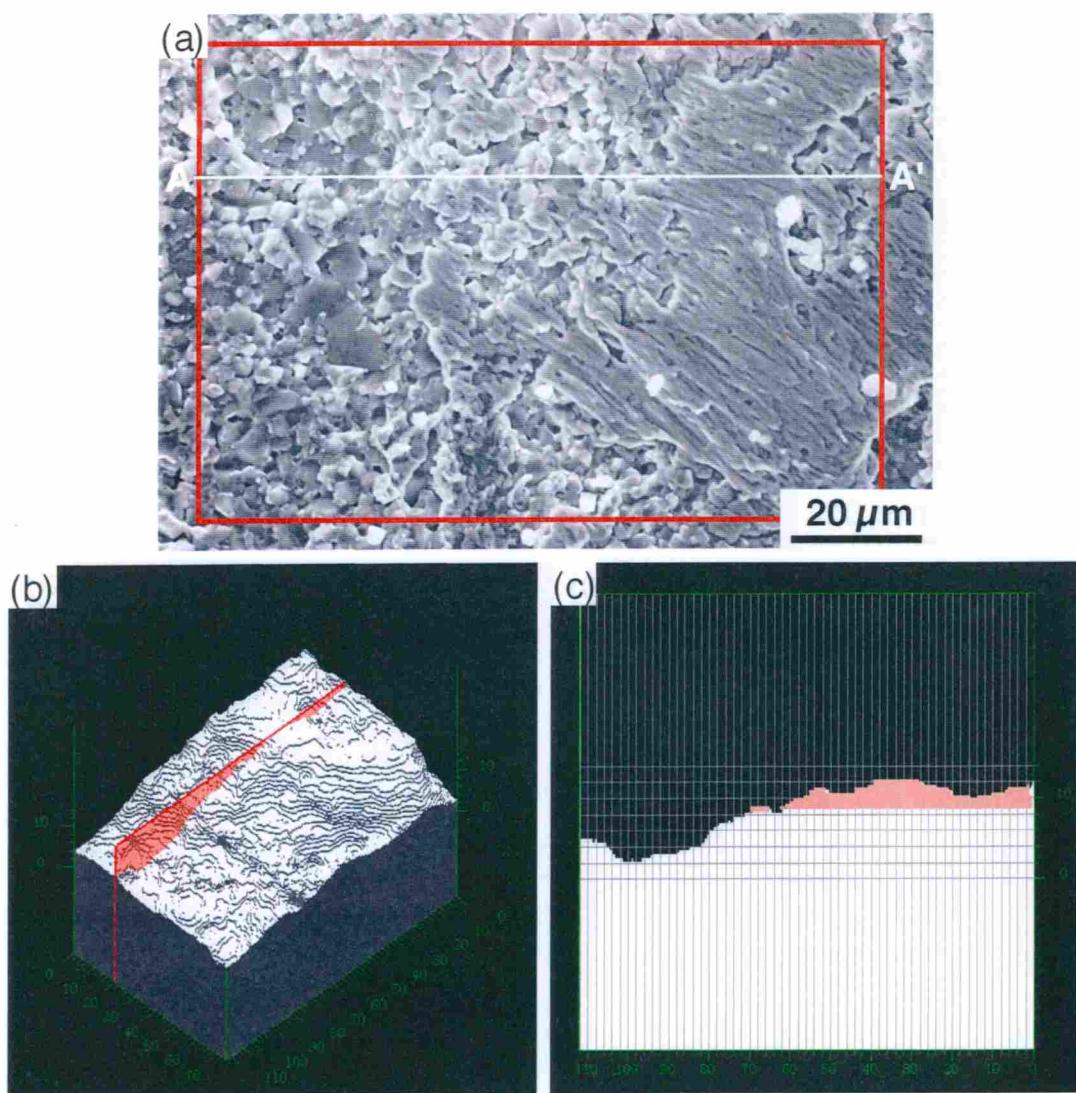


Fig. 3-5 3 dimensional image of the fractured surface of the SiC side.

3-3(a) の暗いコントラストを呈する領域の拡大像が Fig. 3-3(c) である。SiC 脆性破面上にすじ状の凹凸を有する付着物が認められる。この部分を EDX 分析した結果、高強度の

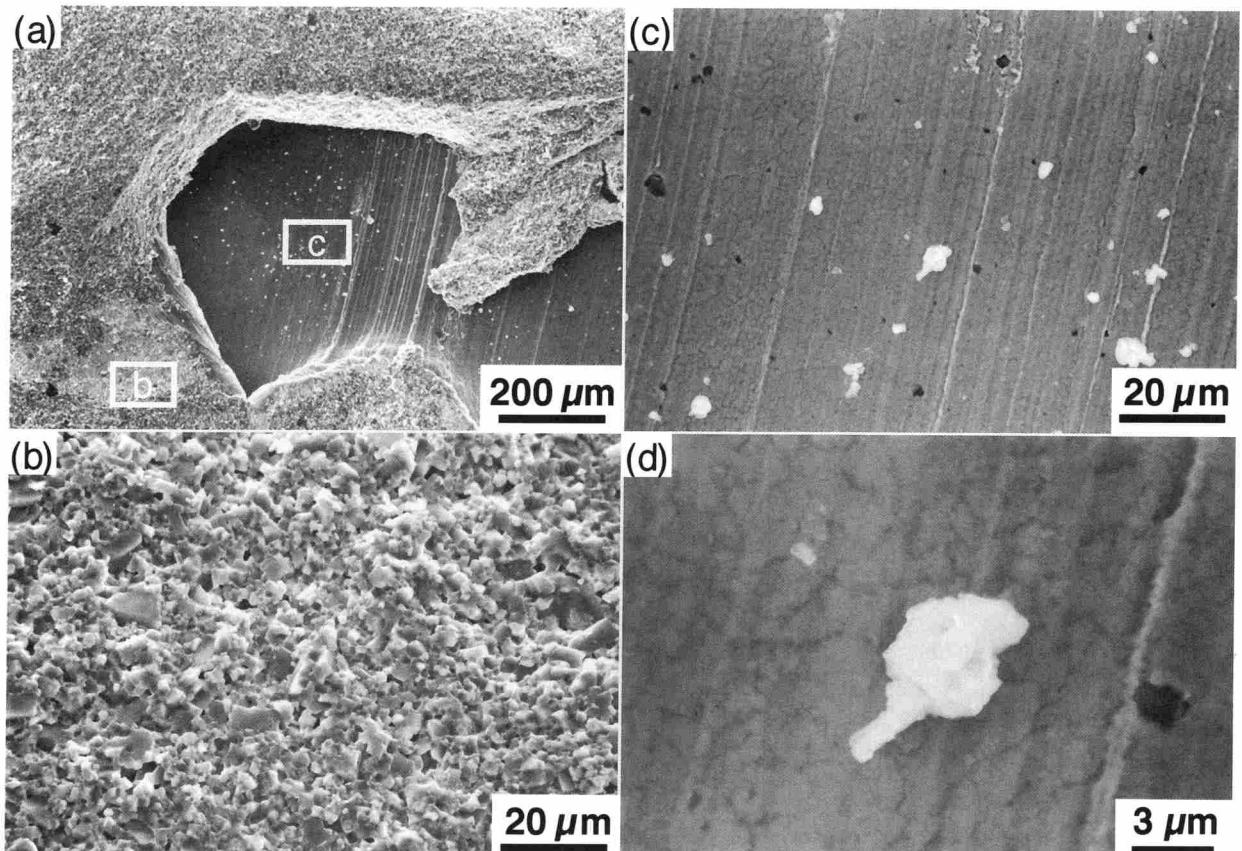


Fig. 3-6 SEM micrographs of the fractured surface (the Cu side) of a SiC/Cu joint friction-bonded with the Nb intermediate layer: (a) general view of an area where fracture occurred in the interfacial reagion, and (b) and (c) enlarged micrographs of the fields indicated by corresponding letters in (a), and (d) an enlarged micrograph of the field in (c).

Cu の特性 X 線が検出され、Si および Nb はわずかしか検出されなかった。したがって、この付着物は Cu であると考えられる。この Cu 表面のすじの方向は、いろいろな方向を向いていた。Fig. 3-5 は、Cu 付着物の観察される領域のステレオ SEM 写真を撮影し、パーソナルコンピュータを用いた解析によって、3 次元立体画像を構築した結果を示したものである。すなわち、Fig. 3-5(b) は、Fig. 3-5(a) 中の赤枠で囲んだ範囲内の立体画像で、Fig. 3-5(c) は、Fig. 3-5(a) 中の A-A' 断面を示したものである。図中に赤で示した部分が、Cu 付着物に相当し、その厚さは、SiC 表面より数 μm あると考えられる。後節 § 3.3.2 の Fig. 3-7 に示される光学顕微鏡組織との比較から、この部分の破断は § 3.3.2 で述べる Cu-Nb 混合層中で生じたと考えられる。また、この破面は、Cu に特有のディンプル状を呈しておらず、Cu-Nb 混合層中における強度劣化因子の存在を示唆している。一方、界面近傍で破断した試験片の Cu 側の破面を SEM 観察した結果を Fig. 3-6 に示す。この破面は、Fig. 3-3 に示す破面の Cu 側に対応している。Fig. 3-6(b) は、SiC 側で破断した部分に対応している。Fig. 3-6(c) の部分は、位置的には Fig. 3-3(c) に示す SiC 側破

面上で、界面近傍で破断した部分に対応しているが、EDX分析の結果からSiをわずかに固溶したCuが観察されるのみである。また、このCuの表面には、縦方向の条痕が認められるが、ディンプル状の破面形態を呈してはいない。この条痕はCu試片の回転方向と一致している。これに対して、この部分に対応するSiC側の破面上では、Fig. 3-3(c)に示したように、SiC中で破断した部分とCuの付着した部分とが観察され、またCu付着物の表面には、回転方向と一致した条痕は認められず、様々な方向を持ったすじ状の凹凸が観察された。これらのSiC側の破面上に観察される相や形態は、Fig. 3-6(c)に示すCu側の破面には転写されていない。これらの結果は、Cu-Nb混合層中(Fig. 3-7参照)に低強度の部分があり、その部分に沿って割れが進展し、またSiC中を割れが進行した後も、破断時の衝撃によって、その部分で脱落が生じたことを示唆している。なお、Fig. 3-6(d)は、Fig. 3-6(c)の明るいコントラストを呈する粒子の拡大像である。この粒子をEDX分析した結果、高強度のSiの特性X線が検出され、CuやNbはほとんど検出されなかった、またその大きさもFig. 3-6(c)に見られるSiC粒の大きさとほぼ一致することから、この粒子はCu表面上に存在するSiC粒子と考えられる。

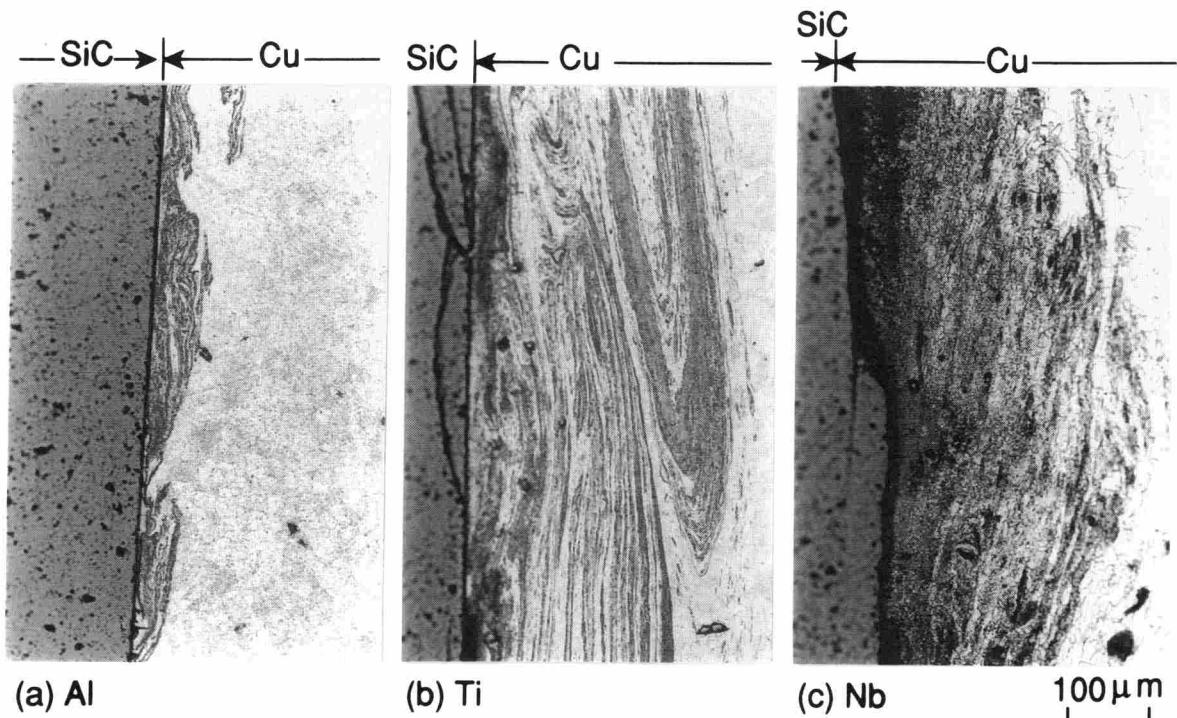


Fig. 3-7 Microstructures of SiC/Cu joints friction-bonded with the intermediate layers of Al (a), Ti (b), and Nb (c).

3.3.2 接合部の組織観察

活性金属インサート材が接合界面近傍においてどのような分布・形態で存在するのかを調べるために、接合界面近傍の組織を観察した。

Fig. 3-7 に Al, Ti および Nb インサート金属を用いた継手部の光学顕微鏡組織を示す。接合界面の Cu 側には、インサート金属が Cu と激しく混じり合ったと考えられる複雑な組織が観察された。以後、この混合した領域を混合層と呼ぶ。セラミックス中には、**Fig. 3-7(b)** に示すような割れが観察され、これはセラミックスと金属との熱膨張係数の差に起因する残留熱応力、あるいは摩擦圧接中に作用した摩擦トルクによるものと考えられる。**Fig. 3-8** に Al, Ti, Zr および Nb インサート金属を用いた継手部における混合層の幅を測定した結果を示す。この混合層の幅は位置によって大きく変化するが、10~25 μm であるインサート金属の厚さと比較して、数 100 μm にも及ぶ個所が広範囲に認めら

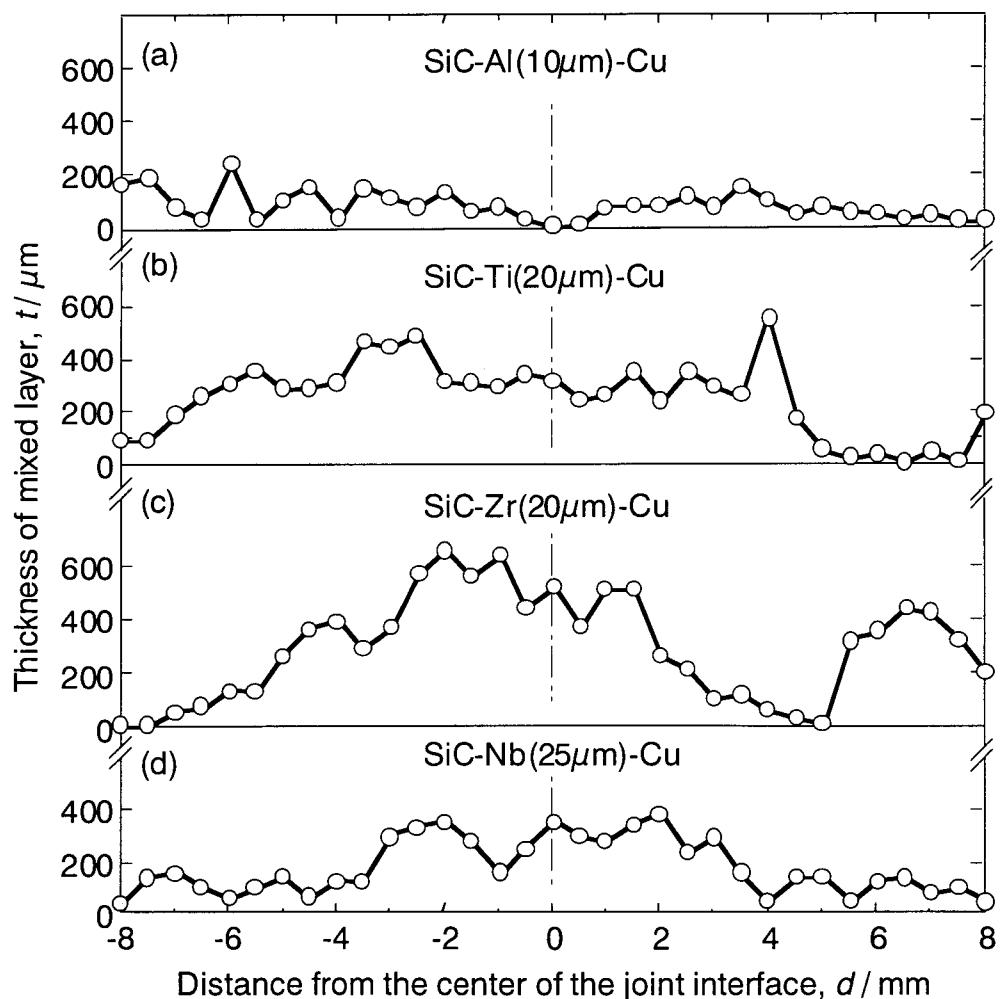


Fig. 3-8 Thickness of mixed layer in friction-bonded joints of SiC to Cu with the intermediate layers of Al (a), Ti (b), Zr (c), and Nb (d).

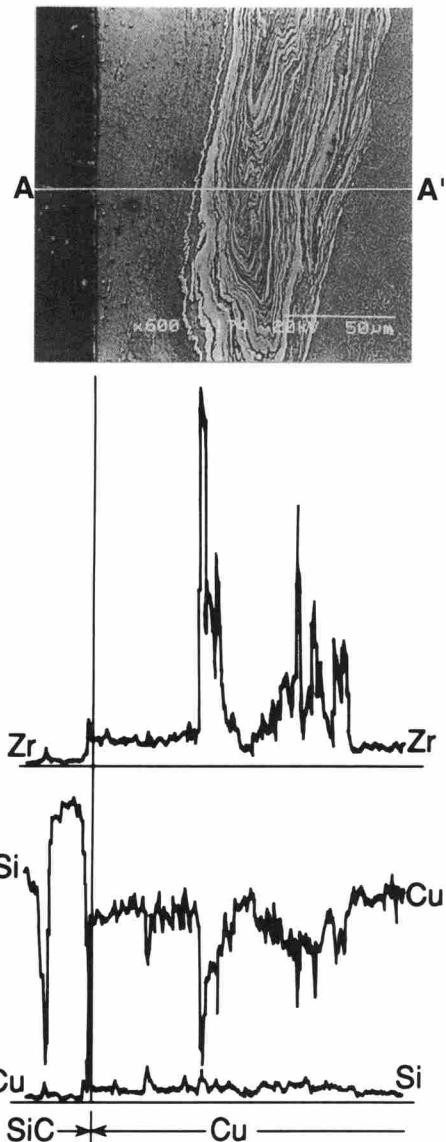


Fig. 3-9 SEM micrograph of a SiC/Cu joint bonded with the Zr intermediate layer and EDX line analyses along line A-A'.

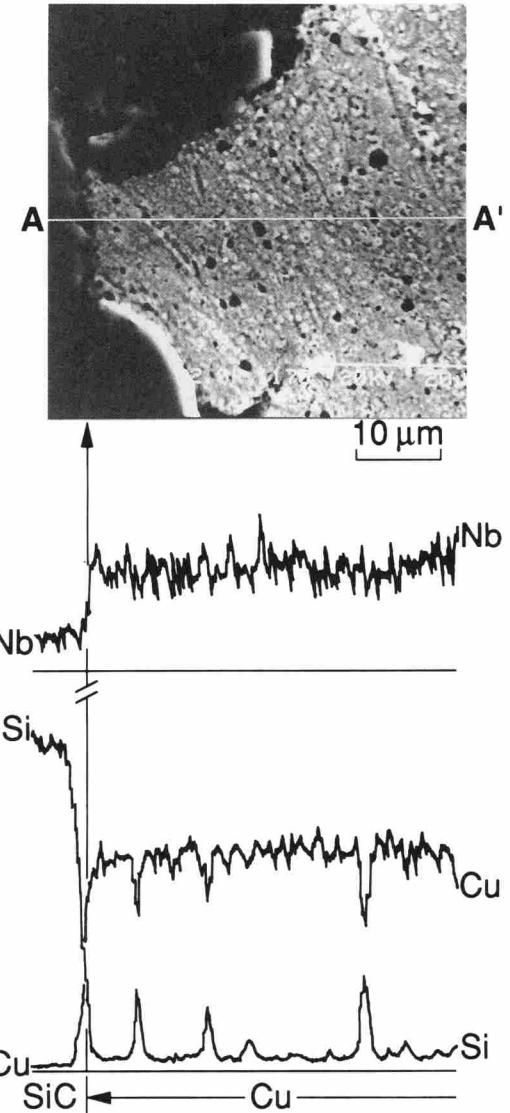


Fig. 3-10 SEM micrograph of a SiC/Cu joint bonded with the Nb intermediate layer and EDX line analyses along line A-A'.

れる。

Fig. 3-9 は Zr 箔インサート材を用いた継手の、接合界面近傍を SEM 観察および EDX 線分析した結果を合わせて示したものである。混合層中では、Zr, Cu 濃度ともに激しく変化している。元々、Zr インサート金属は SiC と隣接して置かれたものであるが、接合後はむしろ界面から離れた所に Zr 濃度のピークが現れ、しかも Zr 濃度は大きく変動している。もし、混合層中の元素分布が拡散によって形成されたならば、界面に隣接して Zr のピークが現れるはずである。また、本研究で適用した条件範囲内では、摩擦圧接

は 10 s から 20 s の範囲内で全接合プロセスが完了し、100 μm 以上もの距離にわたる原子の拡散は不可能と考えられる。したがって、この混合層の形成機構として考えられるのは、摩擦圧接中に界面近傍の Cu 中で生じる塑性流動に伴う機械的な混合である。

平衡状態図⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁹⁾によると、Ti, Zr および Nb 等の活性金属は Si および C のいずれとも安定な化合物を形成することが知られているため、界面近傍を SEM を用いてより高倍率で観察した。Fig. 3-10 は、1 例として Nb インサート金属を用いた継手の接合界面近傍の SEM 像と EDX 線分析の結果を合わせて示したものである。混合層中では、Nb が検出される。Cu-Nb 系平衡状態図⁽²⁰⁾によると、Nb は Cu 中にほとんど固溶しないが、

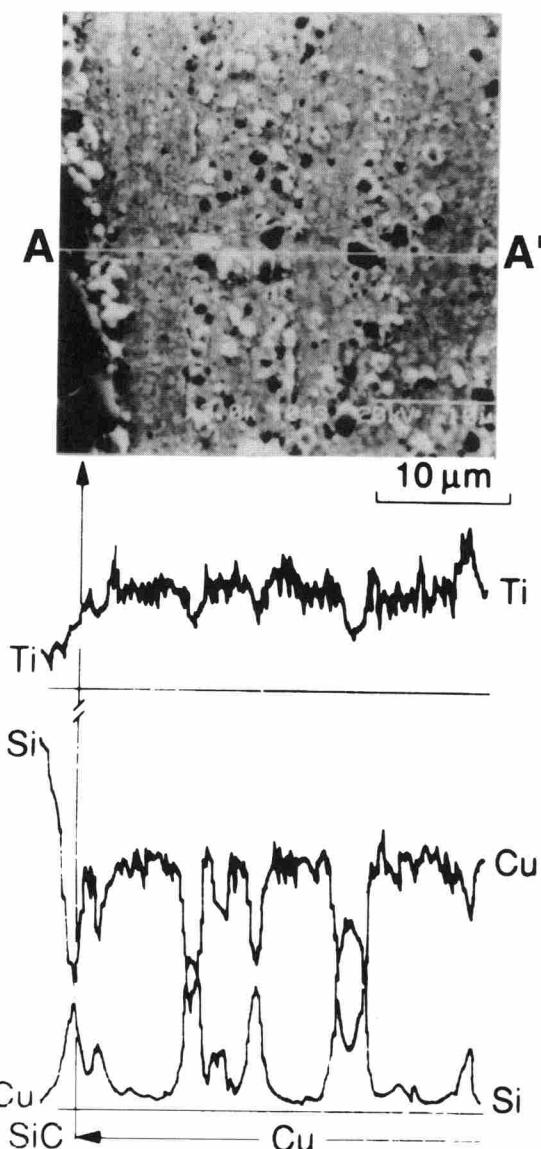


Fig. 3-11 SEM micrograph of a SiC/Cu joint bonded with the Ti intermediate layer and EDX line scan along line A-A'.

SEM 観察では Nb の析出状況を識別することはできなかった。混合層中の Nb の析出状態については、§ 6.3において TEM 観察に基づいて検討を加える。また、Cu-Nb 混合層中には粒径数 μm の粒子が観察される。これらの粒子は、Si の濃度分布曲線のピークと位置が一致していることから、いずれも SiC 粒子と考えられる。すなわち、混合層中にはインサート金属と Cu のみならず、SiC 粒子も巻き込まれていると考えられる。なお、混合層中の SiC 粒子の巻き込みは、前節 § 3.3.1 の Nb インサート金属を用いた継手の曲げ試験の後の破面観察によても観察されている (Fig. 3-6(d) 参照)。また、Ti インサート金属を用いた場合も Fig. 3-11 に示すように、SEM 観察によって、Nb インサート金属を用いた場合と同様に SiC 粒子の巻き込みが観察された。また、セラミックス表面には、Fig. 3-10 に示すように、かなり粗い凹凸が一部認められるが、このような部分でも良好な密着性が保たれていることが示唆される。しかし、インサート金属と SiC との反応層の形成は、SEM 像および EDX による濃度分布曲線のいずれをみても検出されなかった。したがって、セラミックスと金属との摩擦圧接において反応層は、形成されないか、あるいは形成されるとしても数 μm 以下の厚さと考えられる。

3.4 考 察

SiC と Cu との摩擦圧接に Al, Ti, Nb および Zr 等の活性金属箔をインサート金属として用いると、Fig. 3-1 に示すように、直接接合の場合と比較して、同じ圧接条件でも、Cu 試片の寄り変形量が大きく増加し、界面の接合強さが著しく改善された。Cu 試片の寄り変形量は、Table 3-2 に示すように、接合条件を高回転速度、長時間摩擦に変えることによって (接合条件 II), Fe, Ni インサート金属を用いた場合でも、Nb, Ti インサート金属を用いた場合と同程度まで、増加することができる。また、Fe インサート金属を用いた場合、この寄り変形量の増加とともに、界面の接合強さが上昇し、接合継手が得られた。しかし、この継手は非常に低い応力で界面で破断し、活性金属インサート材を用いた継手の場合と比べて、界面の接合強さは非常に低いものと考えられる。したがって、Cu の寄り変形量の増加は、活性金属インサート材を用いた場合に見られた顕著な界面の接合強さの増加を説明し得るほどの界面強度の改善効果は持たないものと考えられる。また、接合条件 II は条件 I と比べて高回転速度、長摩擦時間であるため、発熱量が高くなっているはずであるが、接合強度の大きな上昇は見られなかった。したがって、発熱量の増加も、活性金属インサート材を用いた場合に見られた顕著な界面の接合強さ

の改善効果を説明することはできないと考えられる。さらに条件 I と II とでは、摩擦時間の効果も見ていることになるが、摩擦時間の増加も、同様に顕著な界面の接合強さの改善効果を持たないものと考えられる。

活性金属インサート材を用いた継手の界面近傍の光学顕微鏡観察では、Fig. 3-7 に示すように、界面の Cu 側にインサート金属が Cu と激しく混じりあったと考えられる混合層が観察された。この混合層の幅は、Fig. 3-8 に示すように、数 100 μm とインサート金属の厚さと比べると非常に厚い。この混合層中には、Fig. 3-6(d), 3-10 および 3-11 に示すように、SiC の粒子が取り込まれている。また、Fig. 3-2 に示すように、寄り変形は、摩擦過程からすでに生じていることが分かる。これらの結果は、活性金属インサート材を用いた場合、摩擦中に SiC 表面から酸化皮膜や SiC が削り取られ、混合層中へ巻き込まれ、バリ中へ排出されること、すなわち、SiC の新鮮表面が摩擦圧接過程において形成されていることを示している。もしこの清浄な SiC 表面を再汚染される前に Cu 表面と密着させることができれば、これは界面の接合強さの向上に寄与し得ると思われる。実際、Ar イオンビーム照射によって表面を清浄化した場合、超高真空中では SiC と銅とは常温接合でも高い界面の接合強さを示すことが報告されている⁽²¹⁾。また、蓮井、松井⁽²²⁾⁽²³⁾は、摩擦過程において接合表面の酸化膜が圧接面の中心部から脱落していくことを観察し、摩擦圧接においては、接合表面の酸化膜に対する清浄化が作用することを示唆している。さらに、ASED-MO (atom-superposition and electron-delocalization molecular-orbital) 法に基づく SiC と Cu との界面の理論計算⁽²⁴⁾によっても、SiC 表面上に銅原子が強固に結合されうることが示唆されている。

なお、有年ら⁽²⁵⁾の W と Cu との摩擦圧接や、安藤ら⁽²⁶⁾の Si_3N_4 と Cu との摩擦圧接の結果によると、活性金属インサート材を厚さ 0.1 μm まで薄くしても、活性金属インサート材による顕著な界面の接合強さの改善効果は認められる。これらの場合、混合層の幅は数 μm 以下まで低下する。これらの結果から、SiC と Cu との摩擦圧接についても、本研究で用いたものより非常に薄い活性金属インサート材であっても、顕著な界面の接合強さの改善効果が得られるものと考えられる。また、Fig. 3-7 に示したような 100 μm 以上にもわたる幅広の混合層の形成は、界面の接合強さの改善には必ずしも必要ではないと考えられる。

活性金属インサート材を用いた継手から直方体試験片を切り出し、曲げ試験を行った結果、Table 3-3 に示すように、Ti および Zr インサート金属を用いた継手は、SiC 中で

破断したが、Nb インサート金属を用いた継手は接合界面近傍で破断した部分が一部認められた。この試験片の破面を SEM 観察した結果、破面の全面積のうち約 80%が SiC 中で破断していて、残りが接合界面近傍で破断していた。さらに接合界面近傍で破断したと見なされる領域をより詳しく観察すると、Fig. 3-3 および Fig. 3-6 に示すように、SiC 中を亀裂が進展した部分と Cu 側の界面より数 μm の位置を亀裂が進展した部分があることがわかった。Fig. 3-7 に示す光学顕微鏡観察によると、接合界面から Cu 側に幅数 $100 \mu\text{m}$ にわたって混合層が形成されていることから、後者の部分では混合層中を亀裂が進展したと考えられる。Fig. 3-12 は、Cu 側の破面において、回転方向に一致した条痕の見られる Cu 面と、SiC 中での脆性破面との境界領域を拡大したものである。この写真より明らかのように、SiC 脆性破面と条痕の認められる Cu 面との間には、種々の方向のすじ状の凹凸を呈する領域（矢印で示す）が幾層にも形成されていることが示唆される。§ 3.3.1 で述べたように、この部分は混合層中で破断したと見なされるが、すじ状の凹凸に相当する形態は Cu 側の破面では観察されない。以上の結果は、§ 3.3.1 でも述べたように、混合層中に強度の低い部分があり、その部分は摩擦中の回転面に接した部分であることを示唆している。なお、摩擦回転面が元々の接合界面からずれる現象は、硬質材と軟質材との摩擦圧接でしばしば観察されており、一般に摩擦回転面は軟質材料側へ変位すると言われている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。おそらく、摩擦中に SiC 側の表面から酸化皮膜などの汚染層や SiC 中の遊離炭素および焼結助剤などの粒界相が混合層中に取り込まれ、これらが摩擦面の近傍に集積したか、あるいは何らかの欠陥の存在のために、混合

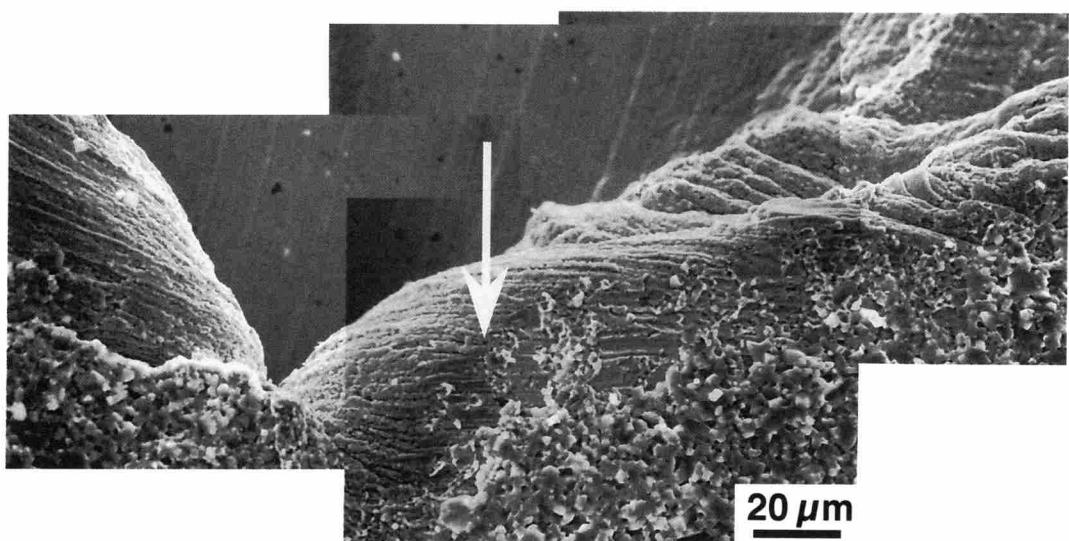


Fig. 3-12 SEM micrographs of the fractured surface of the Cu side of a SiC/Cu joint friction-bonded with the Nb intermediate layer.

層中に強度の低い部分が生じたと思われる。また、状態図によれば Nb は Cu 中にほとんど固溶しない⁽²⁹⁾が、Ti や Zr は Cu 中に固溶する⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。こうしたことも、Nb インサート金属を用いた継手のみが界面近傍での破断部を生じた原因の一つになるのではないかと思われる。なお、次章以降で述べていく界面近傍の TEM 観察のための薄膜試片作製時に、Nb インサート金属を用いた場合のみ、界面近傍で割れることができたことがあった。この原因は、おそらく、TEM 試片の切り出し位置が前述の強度の弱い部分にあったことによるものではないかと思われる。

このように、セラミックスと金属との摩擦圧接においても、金属同士の接合の場合と同様に、接合前の表面の汚染層の除去の効果が示唆された。しかし、この汚染層は非常に薄く、光学顕微鏡や SEM では観察できない。また、光学顕微鏡および SEM による組織観察では、界面反応層の形成は検出できなかったが、1 μm 以下の厚さの反応層の形成を否定できない。そこで、界面の接合強さの著しい改善効果を示した Ti, Nb および Zr インサート金属を用いた場合の継手について、接合界面近傍を TEM 観察した。その結果を次章以降で述べていく。

3.5 結 言

SiC と Cu との摩擦圧接に、活性金属から貴金属にいたる各種の金属箔をインサート金属として適用し、継手強さおよび界面組織を調べることによって、マクロ的な摩擦圧接現象、すなわち接合中の寄り変形量および界面の接合強さに対する各種インサート金属の効果についての検討を行った。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) SiC と Cu との摩擦圧接に Al, Ti, Nb および Zr 等の活性金属箔をインサート金属として用いると、直接接合の場合と比較して、同じ圧接条件でも Cu 試片の寄り変形量が大きく増加し、界面の接合強さが著しく改善される。
- (2) Cu の寄り変形量の増加は、活性金属インサート材を用いた場合に見られた顕著な界面の接合強さの増加を説明し得るほどの界面強度の改善効果は持たないものと考えられる。
- (3) 活性金属インサート材を用いた場合、接合界面近傍の Cu 中に、インサート材および SiC 粒子が Cu と激しく混合した領域（混合層）が、広範囲にわたって形成される。この混合層の幅は数 100 μm で、インサート金属の厚さと比べると非常に厚い。

- (4) 混合層中に SiC の粒子の取り込みが観察された。これは、摩擦中に SiC 表面から酸化皮膜や SiC が削り取られ、混合層中へ巻き込まれていること、すなわち、SiC の新鮮表面が摩擦圧接過程において形成されていることを示している。
- (5) 活性金属インサート材を用いた継手の曲げ試験を行った結果、Ti および Zr インサート金属を用いた場合では SiC 中で破断した。Nb インサート金属を用いた場合も SiC 中での破断が大部分を占めるが、一部に界面近傍での破断が認められた。
- (6) 光学顕微鏡および SEM による界面近傍の組織観察では、界面反応層の形成は検出できなかったが、 $1 \mu\text{m}$ 以下の厚さの反応層の形成は否定できない。

参考文献

- (1) 浜田邦彦、暮石正義、植田正弘、圓城敏男、池内建二：アルミナセラミックスと炭素鋼との拡散接合、溶接学会論文集, **3** (1985), 483-490.
- (2) H. Mizuhara and K. Mally: Ceramic-to-metal joining with active brazing filler metal, Welding Journal, **64** (1985) 27-32.
- (3) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals, Journal of Materials Science, **20** (1985), 3976-3982.
- (4) K. Suganuma, T. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Shimada and M. Koizumi: Joining of Si_3N_4 to type 405 steel with soft metal interlayers, Materials Science & Technology, **2** (1986), 1156-1161.
- (5) Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida: Improvement in bonding strength of Si_3N_4 -Mo joint by controlling reaction layer thickness, Transactions of Japan Welding Society, **21** (1990), 135-143.
- (6) T. Yano, H. Suematsu and T. Iseki: High-resolution electron microscopy of a SiC/SiC joint brazed by a Ag-Cu-Ti alloy, Journal of Materials Science, **23** (1988), 3362-3366.
- (7) 奈賀正明、馮吉才、J. C. Schuster : SiC/Ti 接合界面の構造と強度、溶接学会論文集, **14** (1996), 338-343.
- (8) 西野利次、浦井茂雄、岡本郁男、奈賀正明：炭化ケイ素と Cu-Ti 合金の濡れおよび界面における反応生成物、溶接学会論文集, **9** (1991), 519-525.

- (9) K. Kanayama, Y. Tasaki, M. Machida, S. Kume and S. Aoki: Joining of Ceramics by Friction Welding, Transactions of Japan Welding Society, **16** (1985), 95-96.
- (10) 鈴村暁男, 恩沢忠男, 荒田吉明, 大森明, 佐野三郎 : セラミックスとアルミニウムの摩擦圧接, 高温学会誌, **13** (1987), 43-51.
- (11) A.A. Essa and A.S. Bohrani: The friction bonding of ceramics to metals, Journal of Materials Processing Technology, **26** (1991), 133-140.
- (12) 池内建二, 竹田雅浩, 有年雅敏, 松田福久 : 活性金属インサート材を用いた炭化ケイ素とニッケルとの摩擦圧接, 高温学会誌, **18** (1992), 196-205.
- (13) 有年雅敏, 沖田耕三, 池内建二, 牛尾誠夫 : インサート金属を用いた純タンゲステンと無酸素銅との摩擦圧接, 溶接学会論文集, **14** (1996), 495-501.
- (14) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, (1986), p. 2056. (Si-Ti)
- (15) ibid., p. 595. (C-Ti)
- (16) ibid., p. 2066. (Si-Zr)
- (17) ibid., p. 604. (C-Zr)
- (18) ibid., p. 1696. (Nb-Si)
- (19) ibid., p. 577. (C-Nb)
- (20) ibid., p. 938. (Cu-Nb)
- (21) I. Misumi, T. Akatsu, N. Hosoda and T. Suga: Surface activated bonding of Cu and Al to Al_2O_3 and SiC, Preprint of Japan Institute of Metals, (1995), 219.
- (22) 蓮井淳, 松井隆 : 素材面の状態の摩擦圧接性におよぼす影響について, 溶接学会誌, **50** (1981), 77-83.
- (23) 蓮井淳, 松井隆 : 素材面の状態の摩擦圧接性におよぼす影響について(第2報), 溶接学会論文集, **1** (1983), 361-365.
- (24) A.B. Anderson and Ch. Ravimochan: Bonding of α -SiC basal planes to close-packed Ti, Cu, and Pt surfaces: Molecular-orbital theory, Physical Review B, **38** (1988), 974-977.
- (25) 有年雅敏, 沖田耕三, 池内建二, 牛尾誠夫 : タングステンと Cu との摩擦圧接性に及ぼす Nb インサート金属の厚さの影響(第2報), 溶接学会全国大会講演概要, **56** (1995), 198-199.
- (26) 安藤正昭, 池内建二, 高橋誠, 西本明生, 有年雅敏 : インサート金属による窒

- 化硅素と銅との摩擦圧接継手の界面構造と性能, 溶接学会全国大会講演概要,
63 (1998), 350-351.
- (27) 深草邦夫, 佐藤次彦 : 摩擦圧接における回転面の移動現象－実験結果及び移動
機構－, 溶接学会誌, **50** (1981), 953-958.
- (28) 深草邦夫 : 摩擦圧接における回転面の移動現象－摩擦肉盛圧接への応用－, 摩
擦圧接, **2** (1995), 145-152.
- (29) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*,
ASM, Metals Park, Ohio, (1986), p. 938. (Cu-Nb)
- (30) ibid., p. 971. (Cu-Ti)
- (31) ibid., p. 982. (Cu-Zr)

第4章 Ti インサート金属を用いた SiC/Cu 継手の界面構造

4.1 緒言

第3章で述べたように、活性金属インサート材を用いると、SiCとCuとの界面の接合強さが著しく改善される。しかし、接合界面を光学顕微鏡およびSEMを用いて観察したかぎりでは、界面反応層は全く検出されず、活性金属インサート材の効果を説明する手掛かりは見出せなかった。そこで、本章以後ではTEMを用いて継手の界面を詳細に観察することにした。まず、本章ではTiインサート金属を用いた継手の界面微細組織を明らかにしようとする。また、界面微細組織に及ぼす接合条件、特に摩擦時間および継手の軸中心からの距離依存性についても詳細に調べる。

4.2 実験方法

本章で使用した摩擦圧接条件をTable 4-1に示す。圧接条件Iと比べて、条件IIは長摩擦時間となっており、摩擦および発熱量を高くしたものである。

試片の形状、接合方法、TEM観察用試験片の作製法およびTEM観察法は第2章に示した通りである。

Table 4-1 Friction bonding parameter used.

	P_0 (MPa)	t_0 (s)	P_1 (MPa)	t_1 (s)	P_2 (MPa)	t_2 (s)	N (s^{-1})
I	10	1	20	3	30	6	40
II	10	1	20	10	30	6	40

4.3 実験結果

摩擦時間3sの場合の継手の接合界面には、中心部(継手の軸周辺)ではFig. 4-1(a)に示すように、厚さ30 nm程度の反応層が観察された。この反応層を含む視野からのSAD(Selected Area Electron Diffraction)図形がFig. 4-1(c)である。リング状の回折像が観

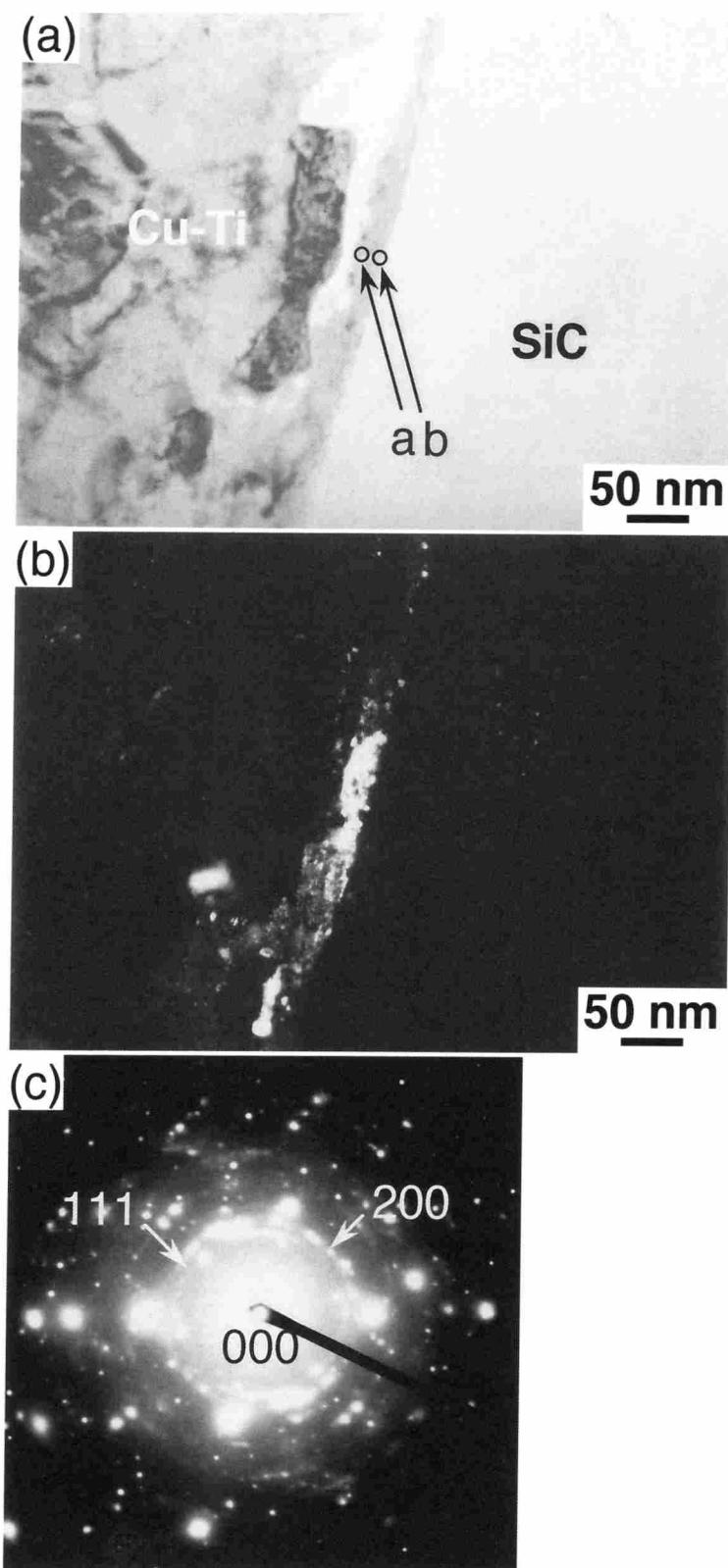


Fig. 4-1 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the TiC layer.

察され、この回折リングは TiC からのものと同定された。Fig. 4-1(b) に示すように、TiC の {111} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像より、この反応層の粒径は 10 nm 程度であることが分かった。回折像がリング状を呈することから、TiC 層は特定の優先方位を持たないこと、すなわち SiC 母相に対して特に優先方位は持たないことが示唆される。さらに、この反応層およびその近傍を EDX 分析した結果が Fig. 4-2 である。Fig. 4-2(a) および (b) は、それぞれ Fig. 4-1(a) 中の点 a, b における EDX 点分析の結果である。Fig.

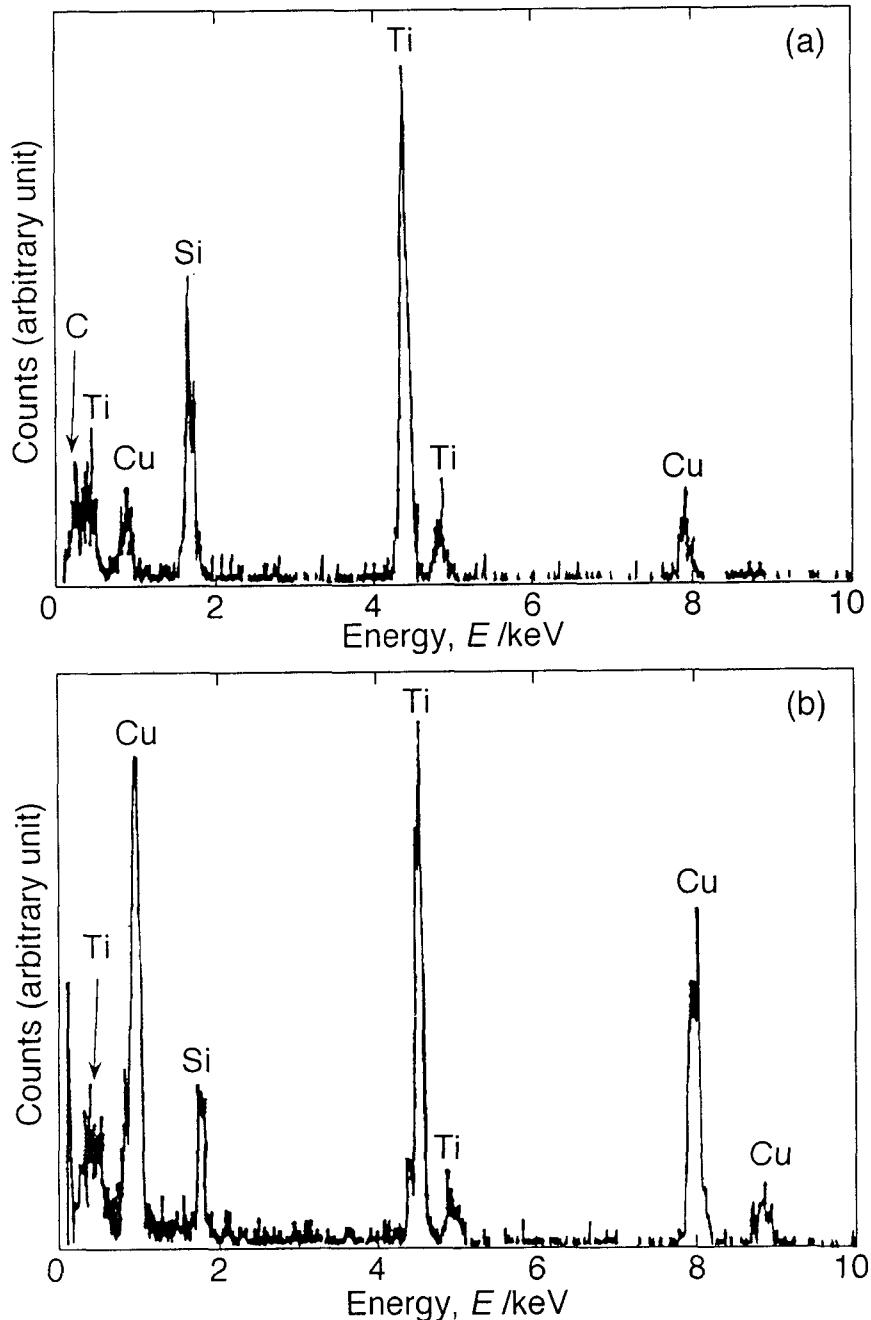


Fig. 4-2 EDX spectra from spots represented by the corresponding letters in Fig. 4-1(a).

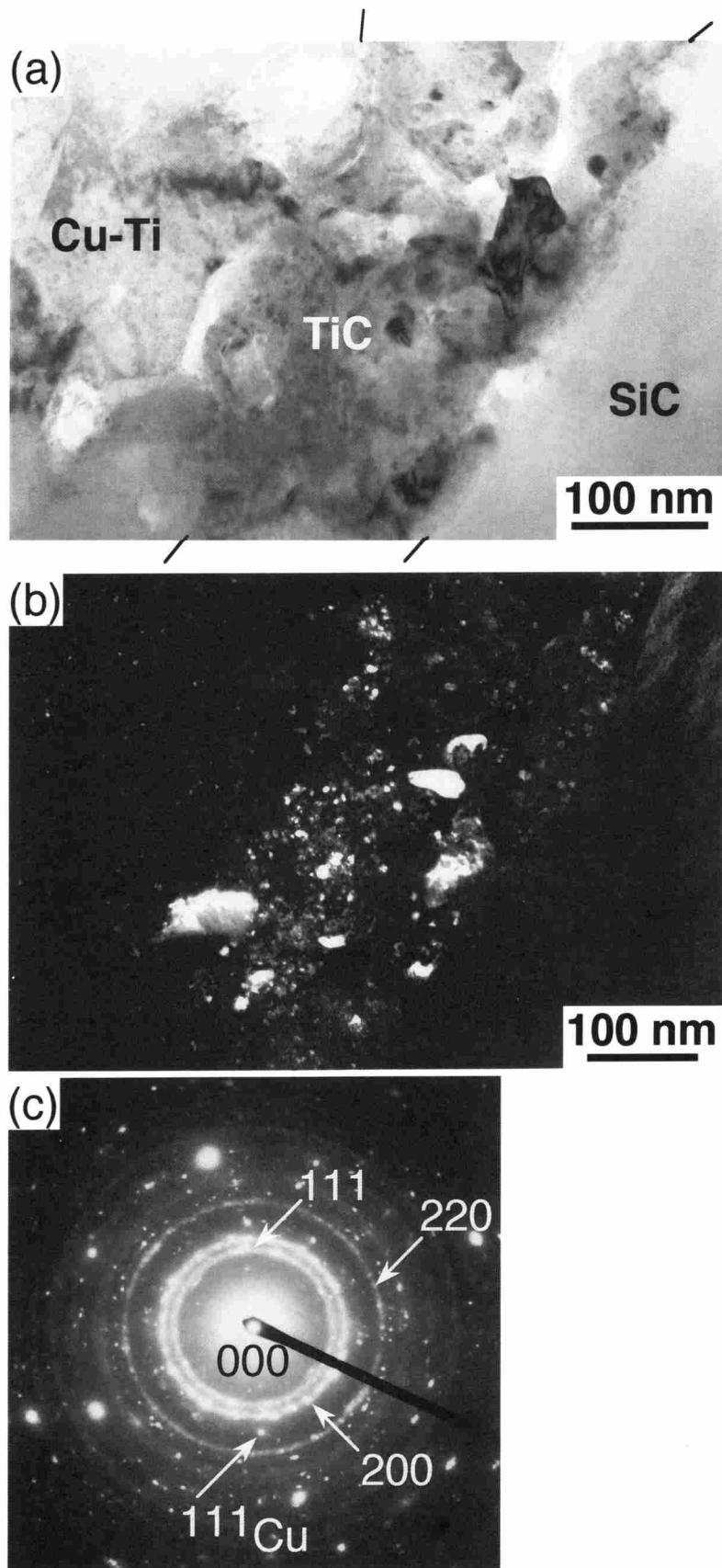


Fig. 4-3 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the TiC layer.

4-2(a) に示されるように、点 a の部分では、高強度の Ti および C の特性 X 線が検出され、ここが主として Ti と C の化合物から成ることが裏付けられた。さらに、Fig. 4-2(b) に示されるように、TiC 層と SiC 母相との界面近傍を EDX 分析した結果、点 a よりも高強度の Cu の特性 X 線が検出され、SiC 母相と TiC 層との間に明視野像や電子線回折では検出されないような薄い Cu 層が形成されていることが示唆される。すなわち、ここに示した界面領域には、TiC-Cu 2 重層が形成されていると考えられる。継手の中心部では、このような TiC-Cu 2 重層の形成された領域がほとんどを占める。但し、Fig. 4-3

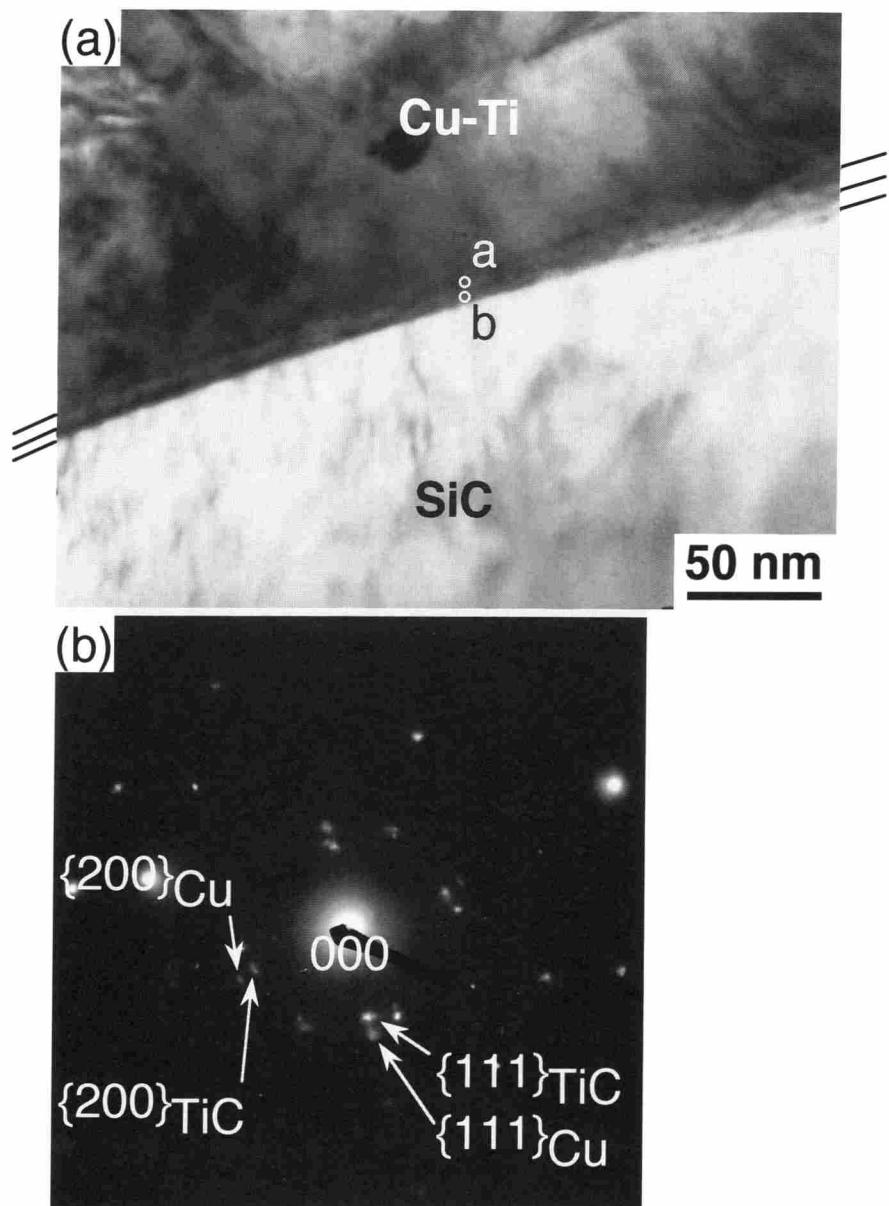


Fig. 4-4 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image and (b) NBD pattern from the TiC and Cu layer.

に示すように、厚さ 300 nm 程度で複雑な形態をした厚い層がまれに観察された。この部分からの SAD 図形が Fig. 4-3(c) で、リング状の回折像が観察された。この回折リングも TiC からのものと同定された。また、回折像がリング状を呈することからこの層中に含まれる TiC も特に優先方位を持たないものと考えられる。Fig. 4-3(b) は、TiC の {200} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、TiC の粒径は 50 nm 以下であることを示唆し

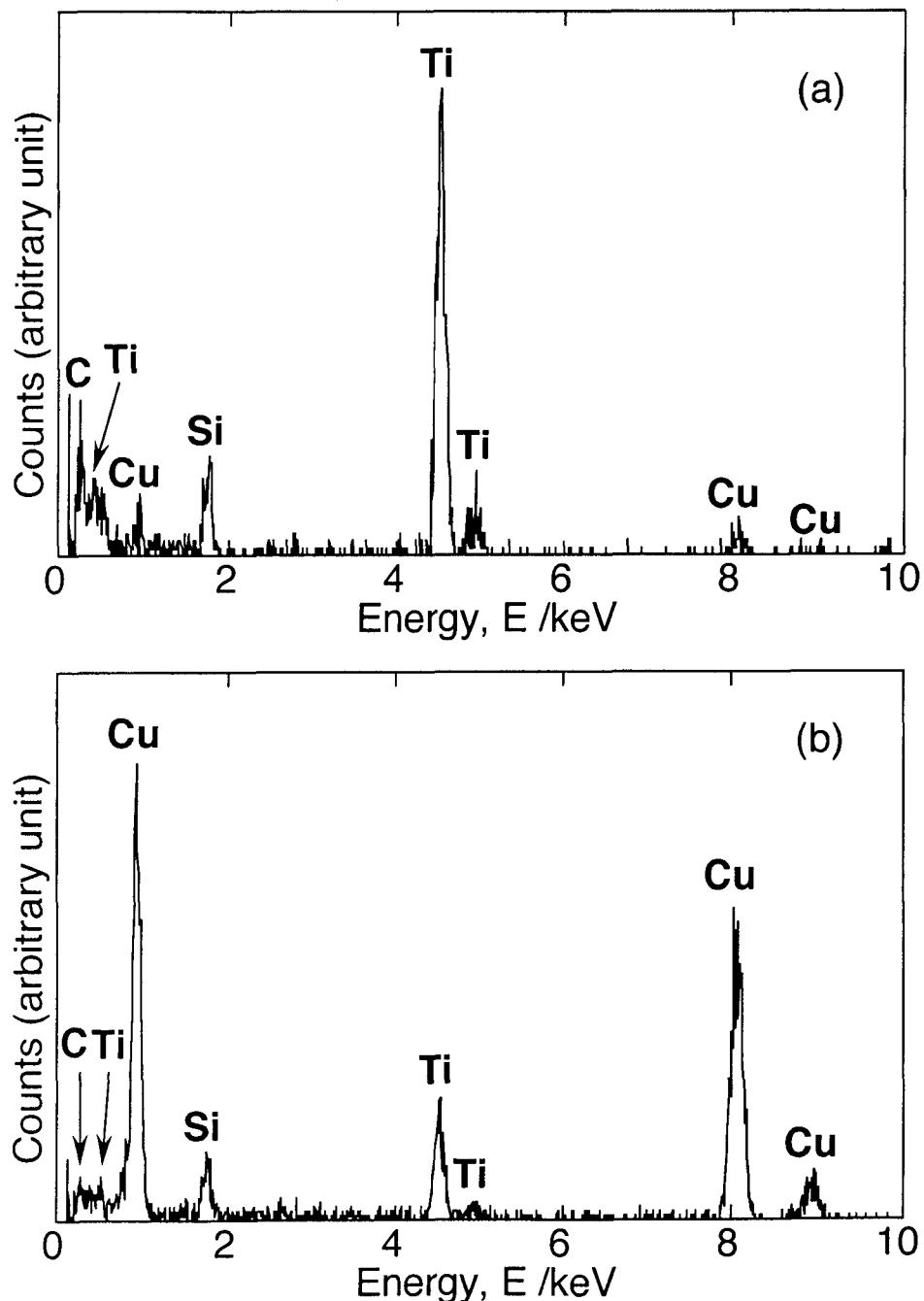


Fig. 4-5 EDX spectra from spots represented by the corresponding letters in Fig. 4-4(a).

ている。また、Fig. 4-3(c) に示される SAD 図形には、Cu からのスポットも観察され、TiC 層中に Cu が含まれていることが分かった。

接合界面の外周部では、Fig. 4-4 に示すように、厚さ約 20 nm の界面反応層が観察された。この反応層は、Fig. 4-1 に示す中心部で観察される反応層と比べて、若干狭くなる傾向を示すが、より明瞭に 2 重層構造を示していた。この 2 重層構造内からの NBD(Nano-Beam Electron Diffraction) 図形を Fig. 4-4(b) に示す。この回折図形は TiC および Cu からのものと同定され、この 2 重層は TiC 層と Cu 層とから成ることが示唆された。この回折図形から、この TiC と Cu 層はそれぞれ同じ方位を有していることが示唆された。さらに、この界面領域を EDX 分析した結果が Fig. 4-5 である。Fig. 4-5(a) および(b) は、それぞれ Fig. 4-4 中の点 a, b における EDX 点分析の結果である。点 a の部分では、高強度の Ti および C の特性 X 線が検出され、ここが主として Ti と C の化合物から成ることが裏付けられた。さらに、点 b では、点 a よりも高強度の Cu の特性 X 線が検出され、SiC 母相と TiC 層の間に Cu 層が形成されていること、すなわち、TiC-Cu 2 重層が形成されていることが示された。前述した通り、この TiC 層と Cu 層はほぼ同じ方位を有していると考えられる。継手の外周部ではこのような 2 重層が形成された部分が大部分を占めるが、Fig. 4-6 に示すように、この 2 重層の Cu-Ti 混合層側に柱状晶的な形態を呈する層がさらに観察される部分もある。この層からの NBD 図形を Fig. 4-6(c) に示す。この回折図形は、 Ti_5Si_3 の [010] 極図形として指數付けすることができる。一方、Fig. 4-6(d) は、SiC 母相に接した界面層からの NBD 図形で、これは TiC および Cu からのものと同定された。したがって、この部分にも SiC 母相に接して TiC 層および Cu 層が形成されていると考えられる。また、Fig. 4-6(d) からも TiC および Cu の結晶がほぼ同じ方位を向いていることが示唆される。Fig. 4-6(b) は、 Ti_5Si_3 の (002) 反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、この Ti_5Si_3 層は他の 2 層と比べてかなり厚く、結晶粒径も約 50 nm と粗大であることが分かる。Fig. 4-7 は Fig. 4-6(a) の視野の EDX 分析結果を示すものである。(a), (b), (e) はそれぞれ Cu-Ti 混合層、 Ti_5Si_3 および SiC 母相からのもので、(c) と (d) は、 Ti_5Si_3 層と SiC 母相とに挟まれた領域からのものである。Fig. 4-7(b) は高強度の Ti および Si の特性 X 線が検出され、ここが主として Ti と Si の化合物から成ることを裏付けている。Fig. 4-7(c) では、Fig. 4-7(b) と比べ Si のピークが下がり、C のピークが増加することから、ここが主として Ti と C の化合物、すなわち TiC 層から成ることが分かった。また、SiC 母相に最近接の層からは、Fig. 4-7(d) に示すように、Fig.

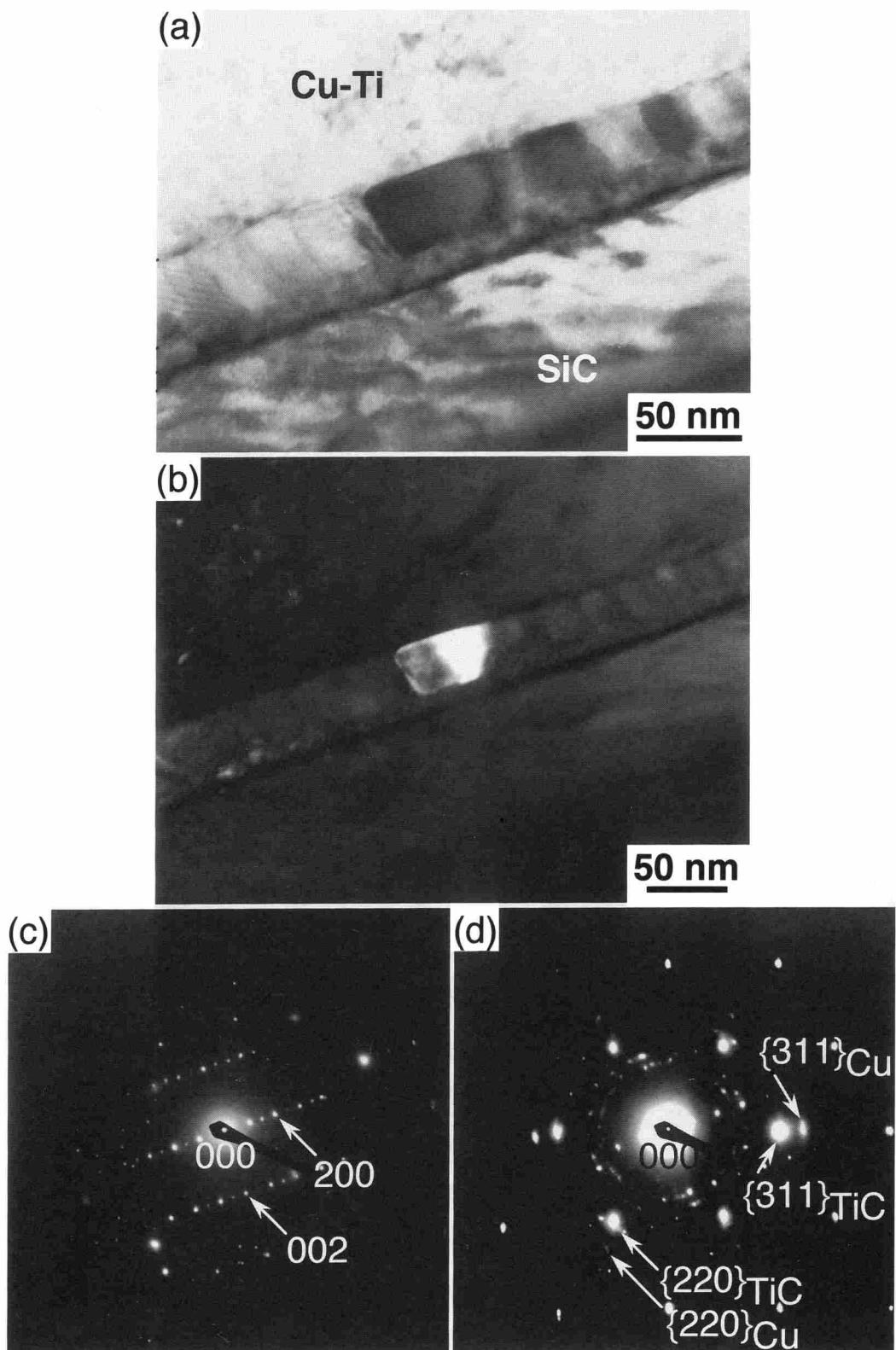


Fig. 4-6 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image of Ti_5Si_3 , (c) NBD pattern from the [010] pole of Ti_5Si_3 , and (d) NBD pattern from the TiC and Cu layer.

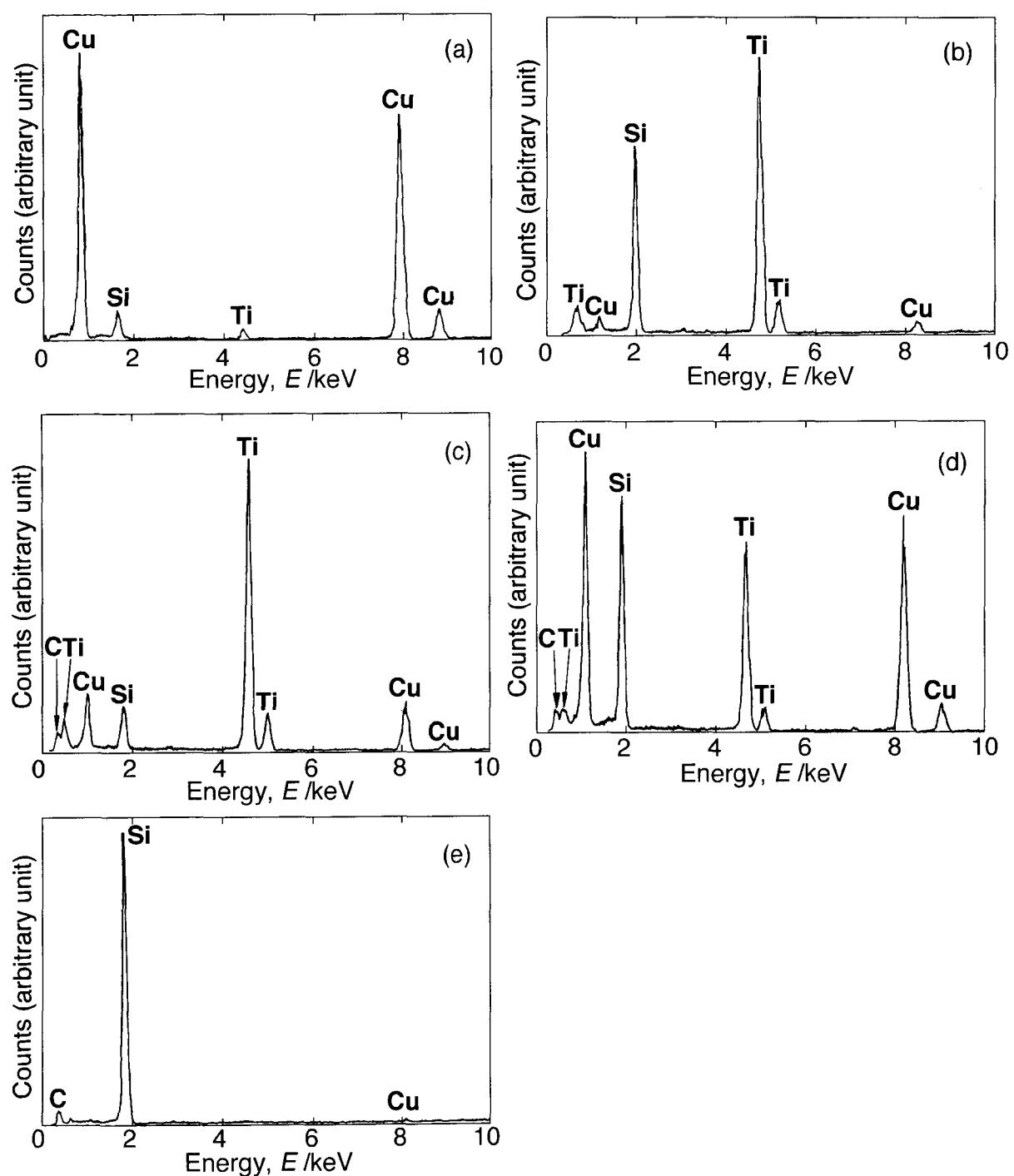


Fig. 4-7 EDX spectra from the Cu-Ti mixing layer (a), the Ti_5Si_3 layer (b), the TiC layer (c), the Cu layer (d), and the SiC matrix (e), respectively in Fig. 4-6(a).

4-7(c)と比べて高いCuのピークが観察され、この部分がCu層であることを示している。したがって、この領域における界面構造はCu-Ti混合層側から、 Ti_5Si_3 層、TiC層、Cu層

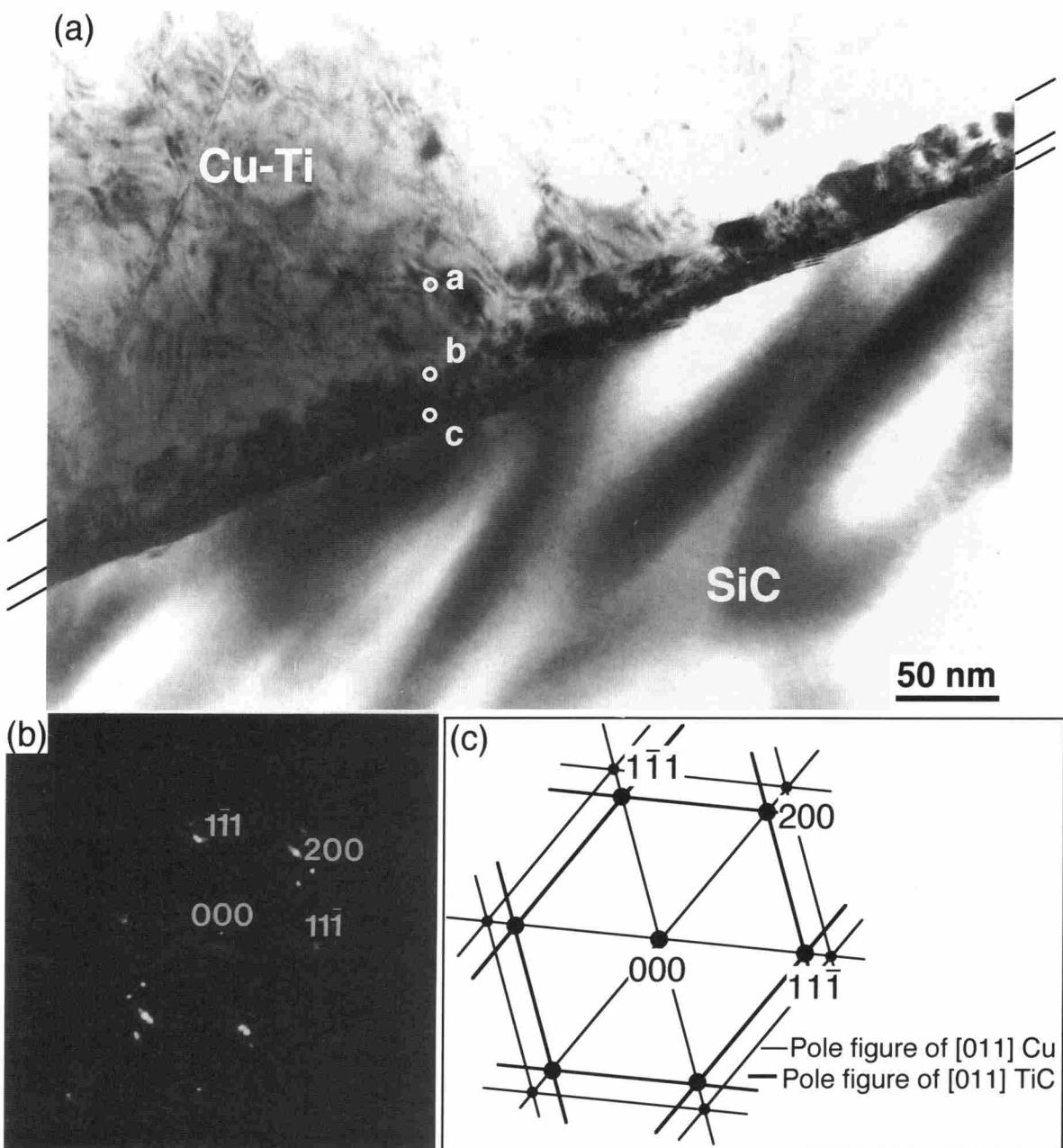


Fig. 4-8 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) NBD pattern from [011] pole of TiC and Cu layers, and (c) key diagram of Fig. 4-8(b).

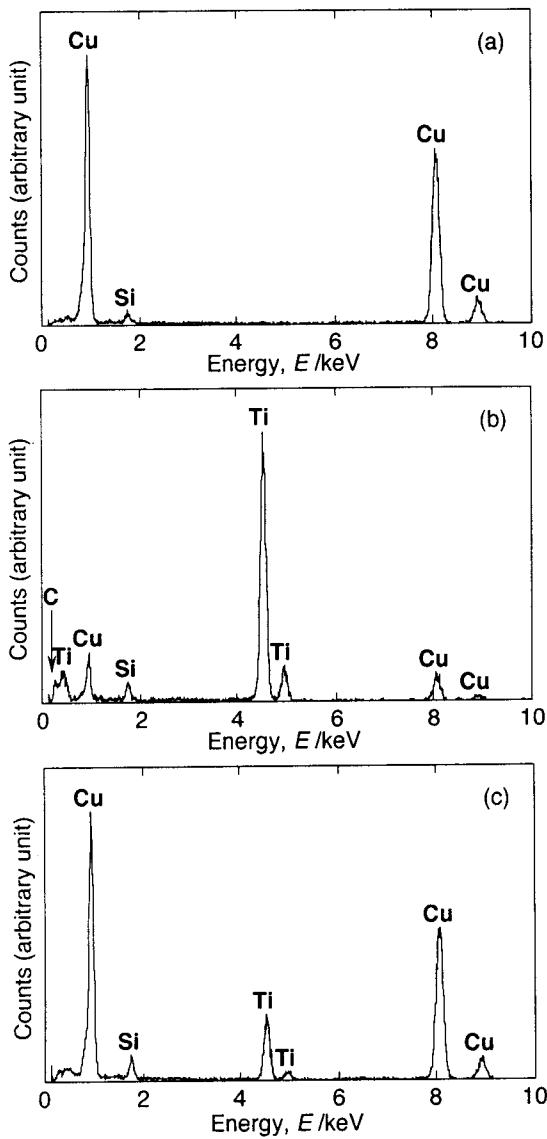


Fig. 4-9 EDX spectra from spots represented by the corresponding letters in Fig. 4-8(a).

そして SiC 母相となると考えられる。

一方、摩擦時間が 10 s の場合、摩擦時間が 3 s の場合と比べると反応層の厚さが増大する傾向が見られた。中心部では Fig. 4-8 に示すように、SiC 母相と Cu-Ti 混合層との間の厚さ約 50 nm の領域に、2 層から成る界面層が明瞭に観察された。これらの層からの NBD 図形を Fig. 4-8(b) に示す。この回折図形は Fig. 4-8(c) に示すように、TiC および Cu の [011] 極図形が重なったものとして指数付けすることができる。すなわち、ここでも TiC 層および Cu 層の結晶は同じ方位を有していることが分かる。但し、TiC の回折スポットは 10° 程度の広がりを持っていた。このことは、TiC 層は少し方位のずれた結晶粒が集まつたものであることを示している。さらに、Fig. 4-9 は Fig. 4-8(a) 中の点 a, b, c における EDX 分析結果を示すものである。点 b では、点 a と比べ高強度の Ti および

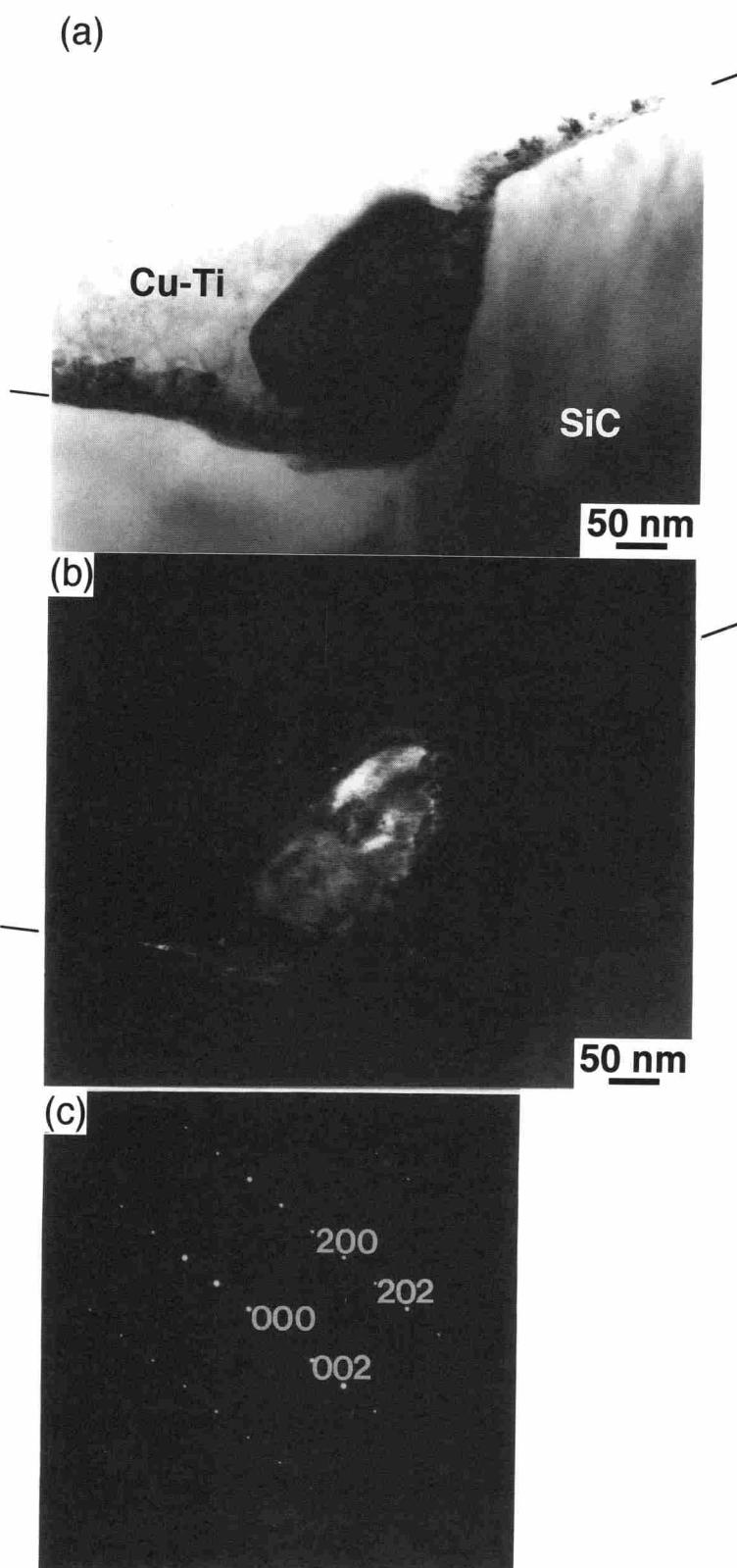


Fig. 4-10 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the [010] pole of Ti_5Si_3 .

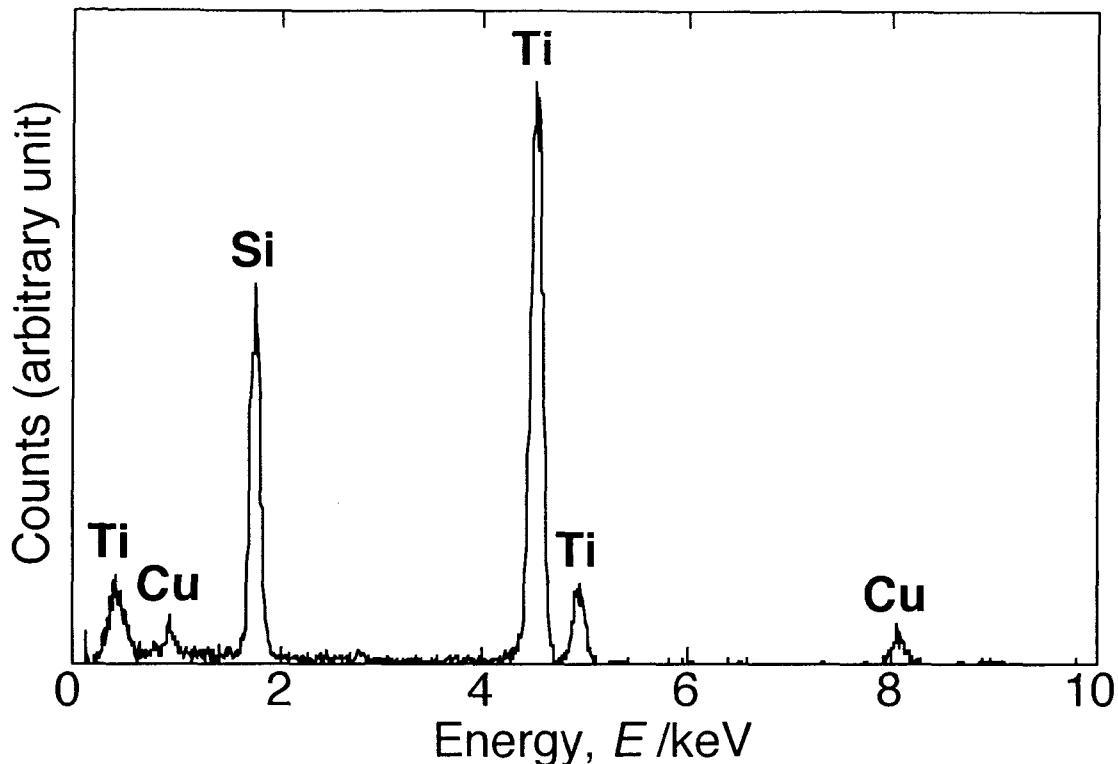


Fig. 4-11 EDX spectrum from the Ti_5Si_3 particle in Fig. 4-10(a).

Cの特性X線が検出され、ここがTiとCを主成分とする化合物から成ること、また点cではTiの特性X線の強度のピークの下降と、Cuの特性X線の強度の上昇が見られること、すなわちこの部分においても TiC-Cu_2 重層の形成が明らかとなった。中心部ではこのような TiC-Cu_2 重層が界面のほぼ全域にわたって形成されていたが、界面が SiC 側へ入り込んでいる部分では、Fig. 4-10に示されるように、 TiC-Cu_2 重層の混合層側に島状の組織が観察された。この島状組織からのSAD図形は、Fig. 4-10(c)に示すように、 Ti_5Si_3 の[010]極図形として指数付けすることができる。また、 Ti_5Si_3 の(002)反射の回折線を用いて撮った暗視野像より(Fig. 4-10(b)参照)、この Ti_5Si_3 の結晶粒径は約300 nmと粗大であることが分かった。Fig. 4-10(a)中の Ti_5Si_3 の島状組織からのEDX分析結果をFig. 4-11に示す。高強度のTiおよびSiの特性X線が検出され、ここが Ti_5Si_3 から成ることを裏付けている。なお、この島状 Ti_5Si_3 と SiC 母相との間に TiC-Cu_2 重層が形成されていた。

一方、外周部では、 TiC-Cu_2 重層の混合層側に Ti_5Si_3 が層状に形成されている部分が観察された。Fig. 4-12は、 TiC-Cu_2 重層の混合層側に Ti_5Si_3 層が形成されている個所を観察した結果である。 Ti_5Si_3 からのSAD図形がFig. 4-12(c)である。この回折図形は、 Ti_5Si_3 の[301]極図形として指数付けすることができる。また、 Ti_5Si_3 の(113)反射の回

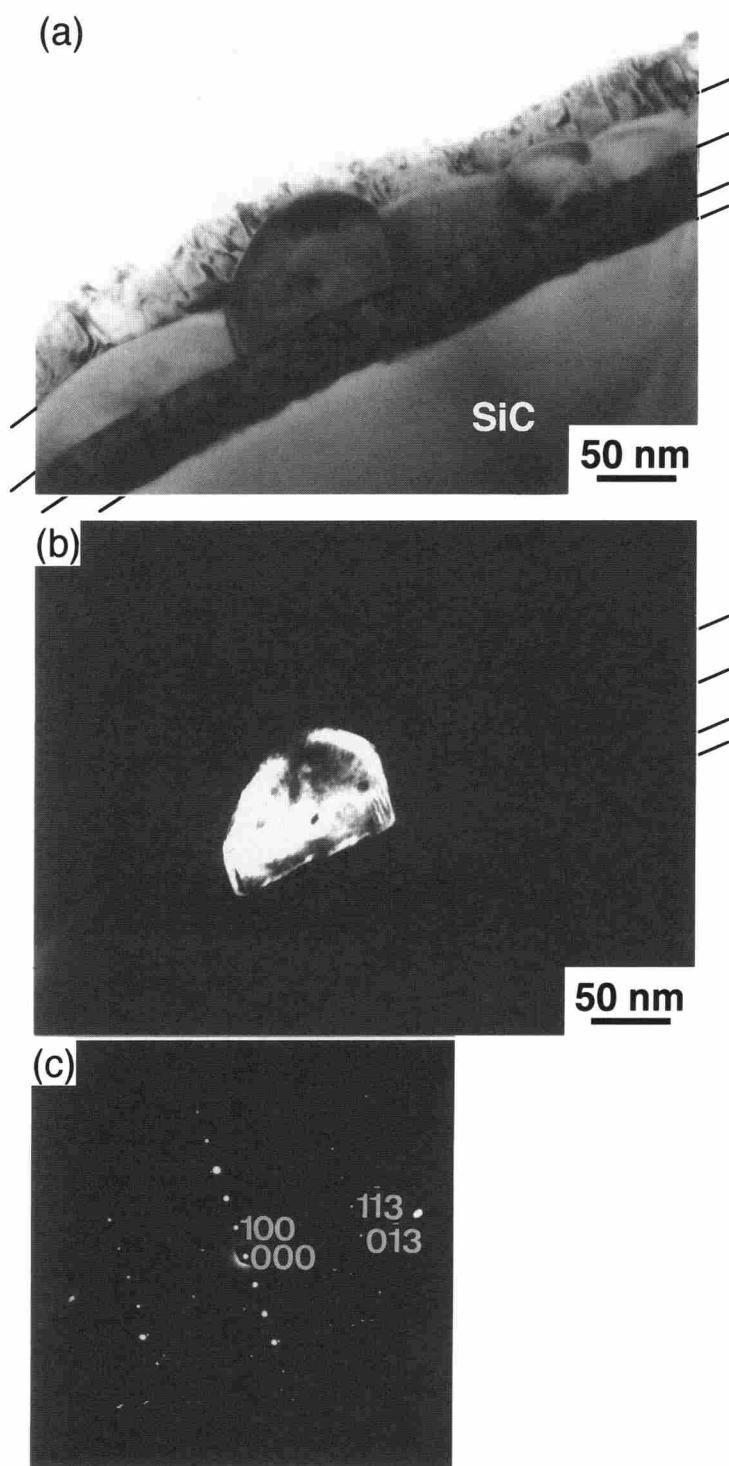


Fig. 4-12 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the [031] pole of Ti_5Si_3 .

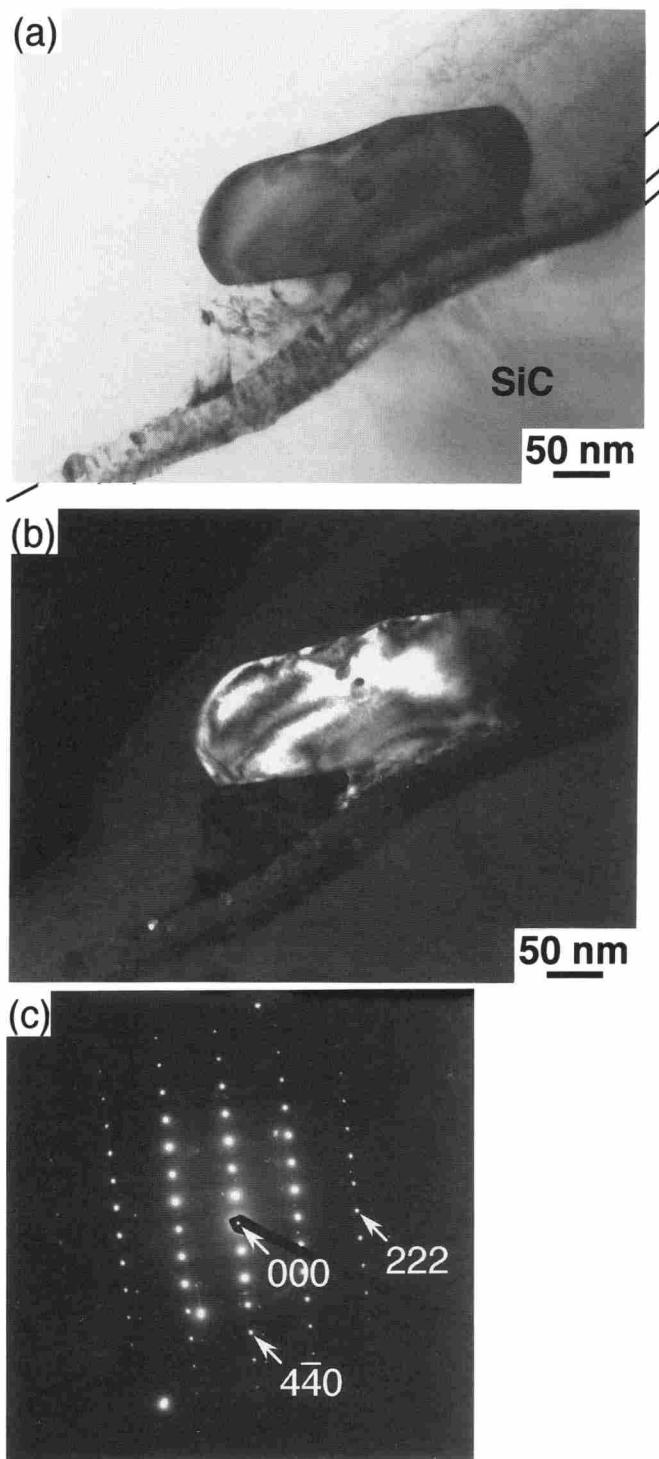


Fig. 4-13 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the [112] pole of Ti_5Si_3 .

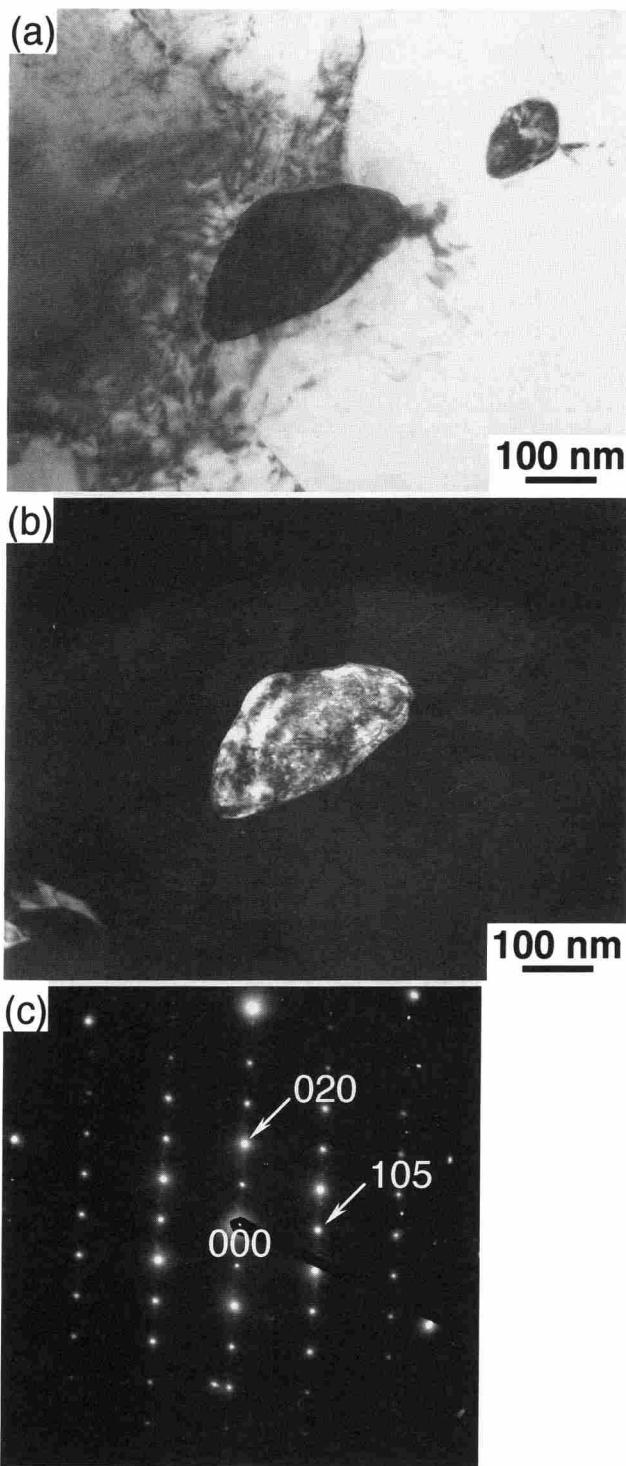


Fig. 4-14 TEM micrographs of a mixing layer adjacent to the joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the [501] pole of Cu_4Ti .

折線を用いて撮った暗視野像が Fig. 4-12(b) で、 Ti_5Si_3 の結晶粒径が約 100 nm と粗大であることが分かる。この Ti_5Si_3 層からは、EDX 分析によっても高強度の Ti および Si の特性 X 線が検出される。Fig. 4-13 は、TiC-Cu 2 重層の Cu-Ti 混合層側に島状の Ti_5Si_3 が形成されている個所を観察した結果である。この粒子からの SAD 図形が Fig. 4-13(c) で、 Ti_5Si_3 の [112] 極図形として指数付けすることができる。また、 Ti_5Si_3 の (201) 反射の回折線を用いて撮った暗視野像より、Fig. 4-13(b) に示すように、 Ti_5Si_3 の結晶粒径は約 300 nm もあることが分かる。このように外周部においては、中心部と比べて、TiC-Cu 2

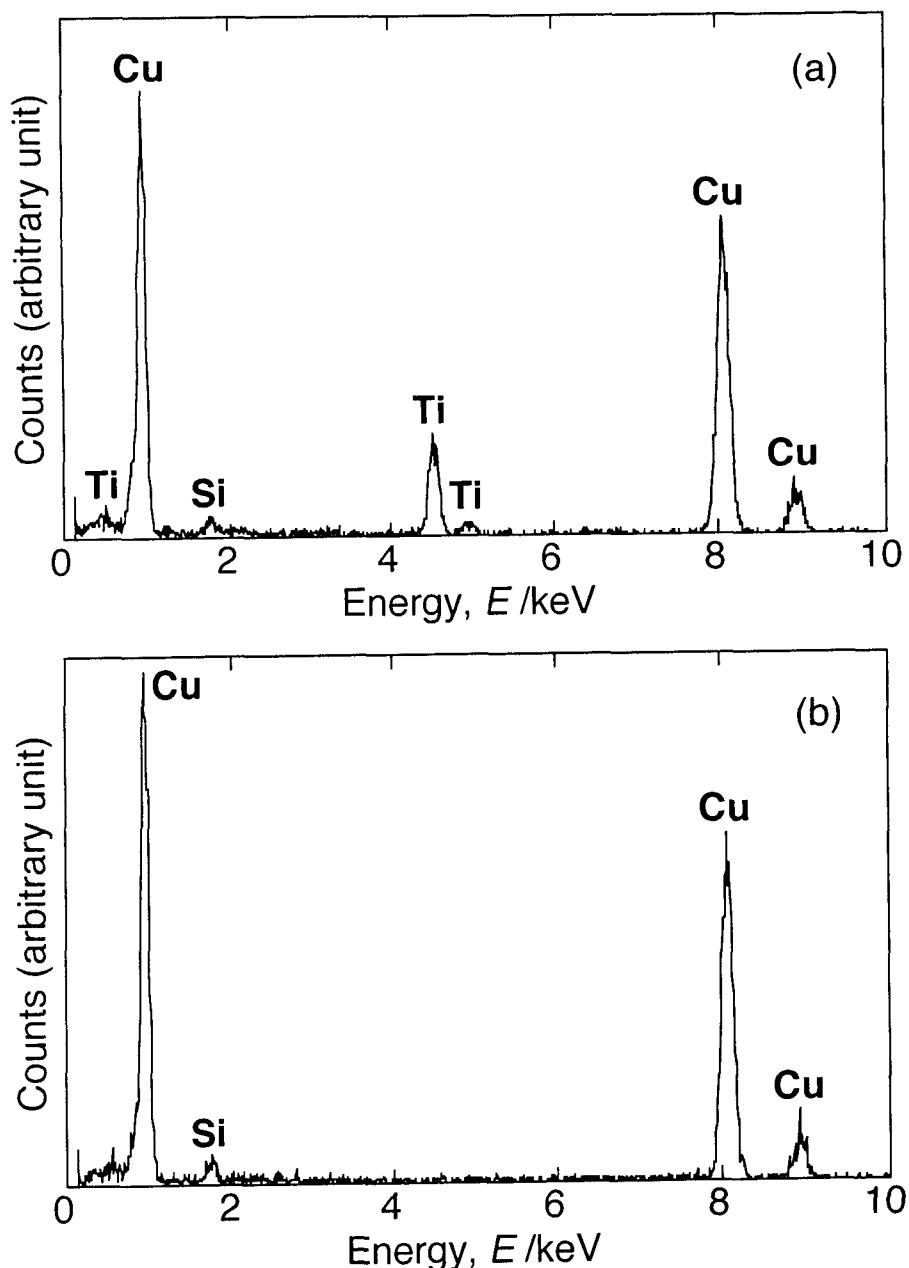


Fig. 4-15 EDX spectra from the Cu_4Ti particle (a) and the Cu matrix (b) in Fig. 4-14(a).

重層の厚さが大きくなり、また Ti_5Si_3 も形成領域および厚さ共に増加する傾向が見られた。なお、 Ti_5Si_3 に関しては、隣接する Cu-Ti 混合層および TiC 層のいずれに対しても優先方位関係を見出せなかった。

一方、Cu-Ti 混合層中を観察すると、Fig. 4-14 に示すように、粒径 200 nm 程度の析出物が認められた。Fig. 4-14(c) はこの析出物からの SAD 図形である。この回折図形は、 Cu_4Ti の $[50\bar{1}]$ 極図形として指数付けすることができる。また、Fig. 4-14(b) は、 Cu_4Ti の (115) 反射の回折線を用いて撮った暗視野像である。Fig. 4-15(a), (b) に示す EDX 分析結果からも、Fig. 4-14(a) に示される析出粒子は、Cu と Ti との化合物から成ることが示唆される。

Ti インサート金属を用いた継手の接合界面の近傍には、以上の界面層以外に、Fig.

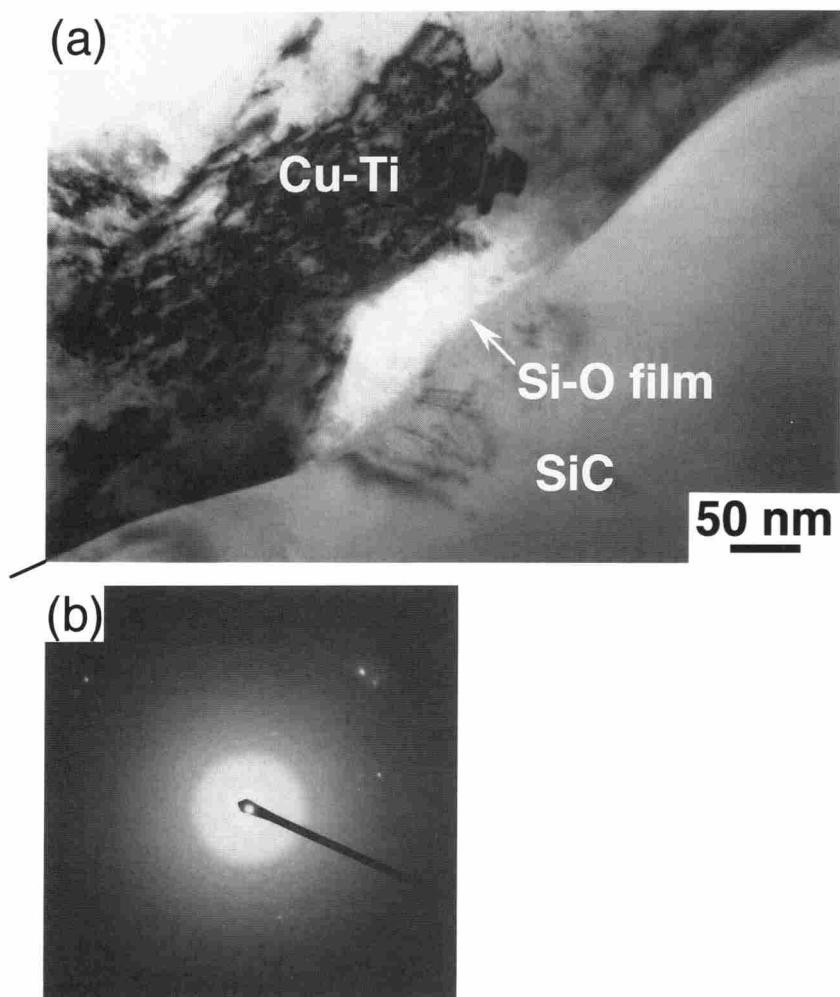


Fig. 4-16 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the Si oxide.

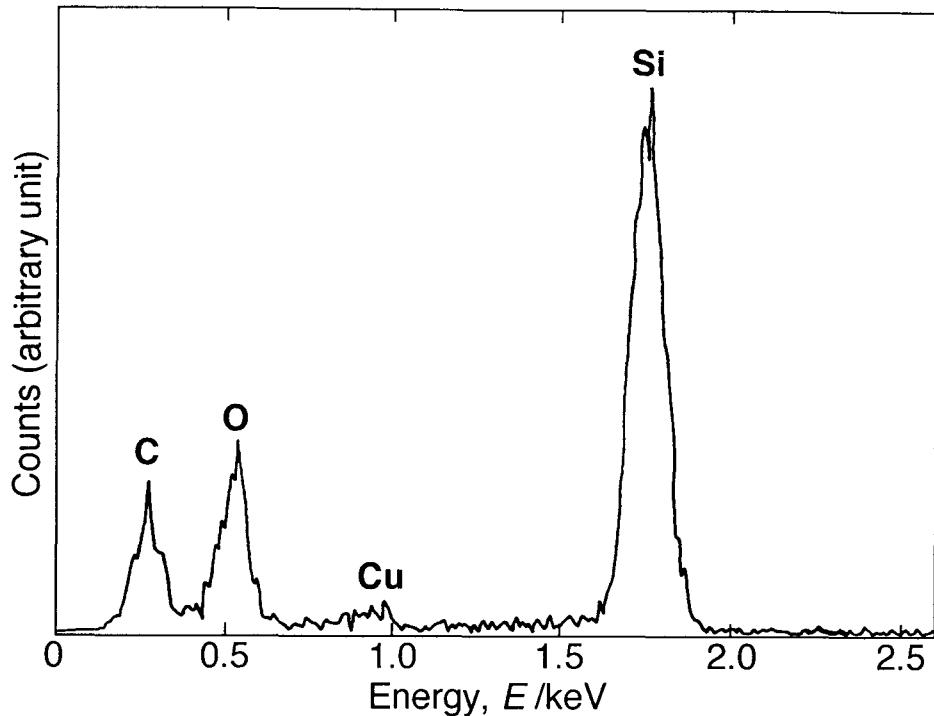


Fig. 4-17 EDX spectrum from the Si oxide in Fig. 4-16(a).

-16 に示すように、Si-O 系酸化物と考えられる非晶質層もまれに観察された。すなわち、Fig. 4-16(a) の界面上において観察される明るいコントラストを呈した部分からは、Fig. 4-16(b) に示すように、ハロー状の回折像が得られ、この部分が非晶質相であることが分かる。また **Fig. 4-17** は、この非晶質相からの EDX 分析結果を示すもので、高強度の Si と O の特性 X 線が検出される。この Si の非晶質酸化物は、SiC 表面上の酸化皮膜が摩擦圧接過程において完全に除去されず、残留したものと考えられる。

すでに示した Fig. 4-4(b), Fig. 4-8(b) より、TiC-Cu 2 重層を構成する TiC および Cu 層はいずれも立方晶で、互いに同じ結晶方位を有することが示唆された。これらの TiC-Cu 2 重層は、さらに SiC 母相に対しても優先方位を持つことが **Fig. 4-18** より示唆される。すなわち、Fig. 4-18(a) は、SiC 母相中の結晶粒界が TiC-Cu 2 重層に出合った部分の TEM 観察結果を示したものである。結晶粒界より右側の SiC 粒とそれに接する TiC-Cu 2 重層を含む領域からの SAD 図形を Fig. 4-18(c) に示す。この SAD 図形は、**Fig. 4-19** に模式的に示すように、6H-SiC 結晶の $[1\bar{2}10]$ 極図形および TiC 結晶の $[110]$ 極図形が重なったものとして指数付けすることができ、これから TiC と SiC 結晶との間には、次式に示す方位関係が成立すると考えられる。

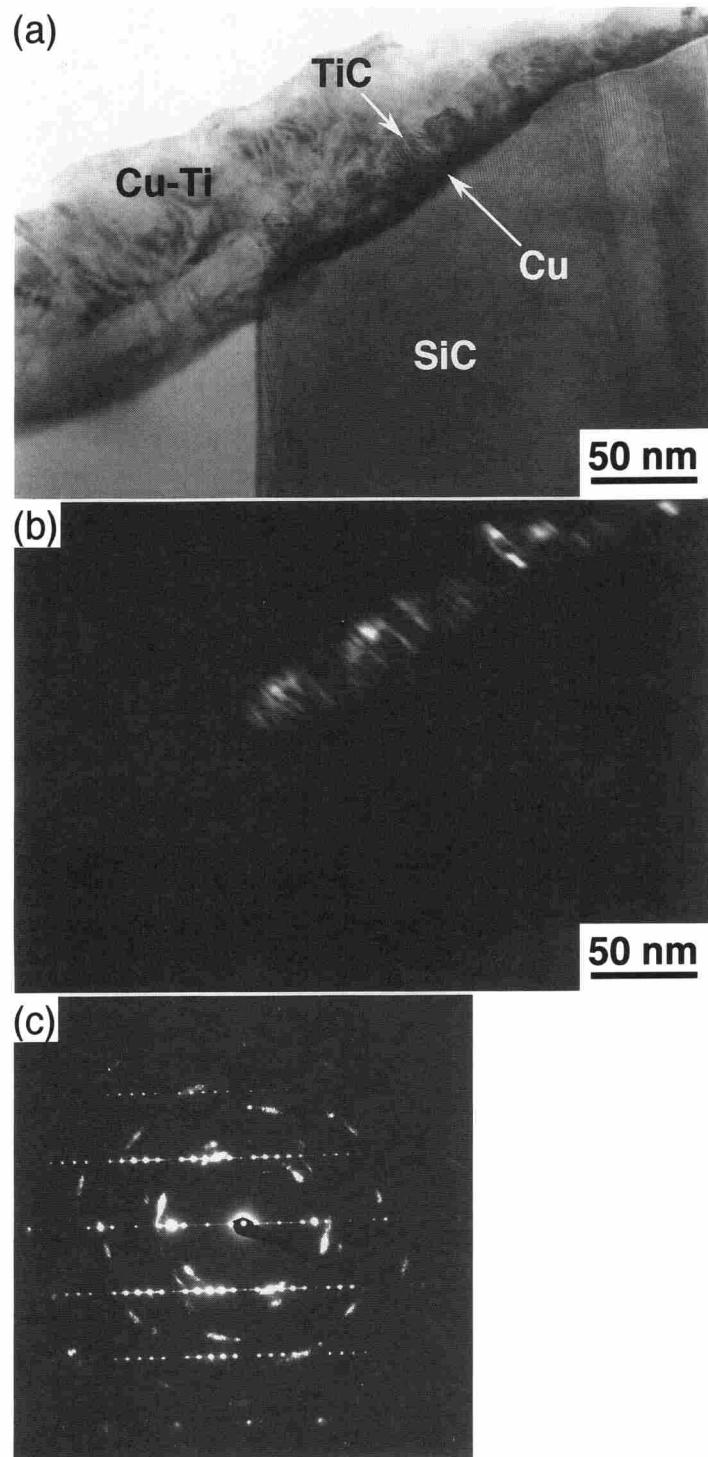


Fig. 4-18 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image of TiC, (c) SAD pattern from the TiC layer and SiC matrix, where pole figures of [110] TiC and [1210] 6H-SiC can be observed.

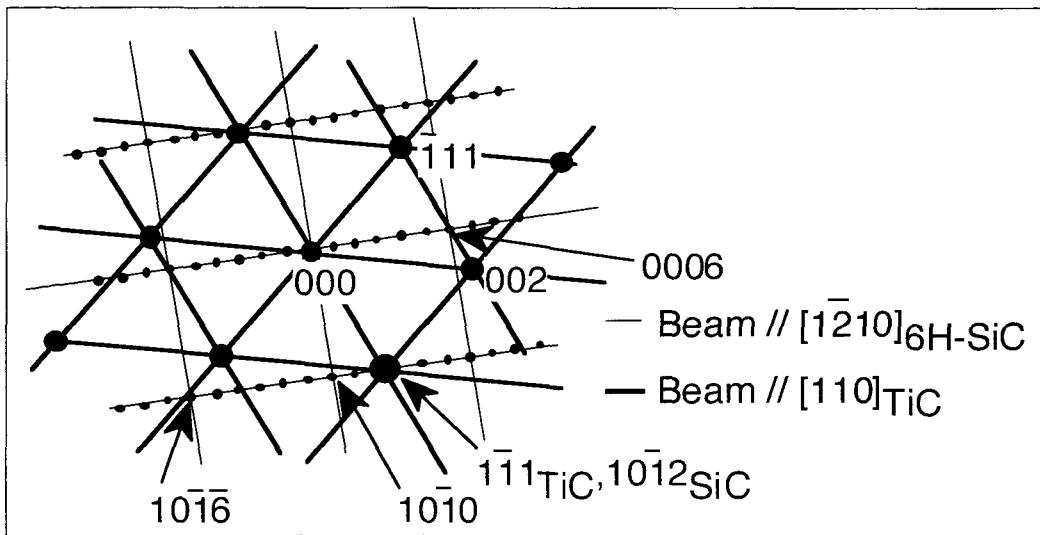


Fig. 4-19 Key diagram of Fig. 4-18(c).

$$(10\bar{1}2)_{6\text{H-SiC}} / (1\bar{1}1)_{\text{TiC}}, [\bar{1}\bar{2}10]_{6\text{H-SiC}} / [110]_{\text{TiC}} \quad (1)$$

Fig. 4-18(b) は、Fig. 4-18(c) 中の TiC の (002) 反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、SiC の結晶粒界より右側の SiC 粒に接する 2 重層中の TiC のみが、Fig. 4-18(c) 中の回折図形を生ずる方位を持っていること、すなわち TiC の結晶方位が SiC によって支配されることを裏付けている。但し、TiC の回折スポットは 15° 程度の広がりを持っており、TiC 層は少し方位のずれた結晶粒が集まつたものであると思われる。2 重層中の Cu 層についても、暗視野像観察によって同様の結果が得られ、次式で示す方位関係が成立すると考えられる。

$$(10\bar{1}2)_{6\text{H-SiC}} / (1\bar{1}1)_{\text{Cu}}, [\bar{1}\bar{2}10]_{6\text{H-SiC}} / [110]_{\text{Cu}} \quad (2)$$

以上のように、2 重層中の TiC および Cu の結晶粒の方位が、SiC 母相の方位に応じて変化すること、すなわちこれらが、SiC に対して式 (1), (2) で示される優先方位を持つことが分かった。

4. 4 考 察

4. 4. 1 摩擦圧接継手における界面構造

セラミックスと金属との摩擦圧接に関しては、今まで界面反応層の観察に関する報告は、ほぼ皆無に等しく、したがって本研究での TEM 観察は、摩擦圧接に伴う界面反応層の形成をはじめて明らかにしたものと言える。ただし、摩擦圧接継手の界面反応層の厚さは、従来、拡散接合やろう付界面において観察してきたものと比べて非常に薄い。界面に形成される反応層の種類は、いずれも平衡状態図に記載されているもので、準安定相などは検出されなかった。ただし、平衡状態図に記載されているすべての化合物が観察されたわけではない。

界面近傍を TEM 観察した結果を、Fig. 4-20 にまとめて模式的に示す。界面反応層としては、TiC 層、 Ti_5Si_3 層および Cu 層が観察された。これらの層は、いずれも摩擦時間 t_f の増加とともに厚さが増加する傾向を示した。中心部と外周部とを比較すると、 $t_f=3\text{ s}$ の場合、外周部の方が反応層の厚さが薄い。これは以下のようない理由によると考える。接合界面近傍の Cu 側には前章で述べたように Cu が、SiC 粒子および Ti と機械的に混合された複雑な微細組織を呈する領域が形成される。この混合層中の材料の流れに着目すると、摩擦圧接中は、常に中心部から外周部さらにはバリ中へと向かう流れがあり、外周部から優先的にバリ中へ排出される。Ti は元来インサート金属として、SiC に接して配置されたものであるが、上記のように混合層中に取り込まれバリ中へ排出される。この際、中心部では外周部と比べて、相対摩擦速度が低いために、混合層の発達が遅れ、バリ中への排出も長時間を要するようになる。このため、特に接合時間の短い場合は、中心部の界面近傍に Ti 濃度の高い領域が取り残される傾向が生じると考えられる。このため、摩擦時間 3 s の場合、中心部の方が TiC 層の幅が広くなったと考えられる。実際 Fig. 3-8 に示したように、混合層の厚さは中心部から外周部へ向かうにつれ、減少する傾向がある。摩擦時間 t_f の増加で TiC, Cu, Ti_5Si_3 の各層が成長する点については、まず混合層中の Ti 含有量について考えてみると、これは t_f の増加とともに増加するはずはない。したがって、混合層中への Si, C の固溶量の増加および冷却時間も含めた高温域での保持時間の増加が、 t_f に伴う界面反応層幅の増加の原因と考えられる。なお、 $t_f=3\text{ s}$ の場合の中心部で観察された TiC 層は Fig. 4-3 より示唆されるように、SiC 母相および Cu 層のいずれとも優先方位を持たず、Fig. 4-6 に示す外周部や Fig. 4-8 に示す $t_f=10\text{ s}$ の場合に観察されたものとは異なった特徴を示す。したがって、 $t_f=3\text{ s}$ の場合に中心部で観察された TiC 層は、他の場合と比べて形成機構が異なるのではないかと思われる。

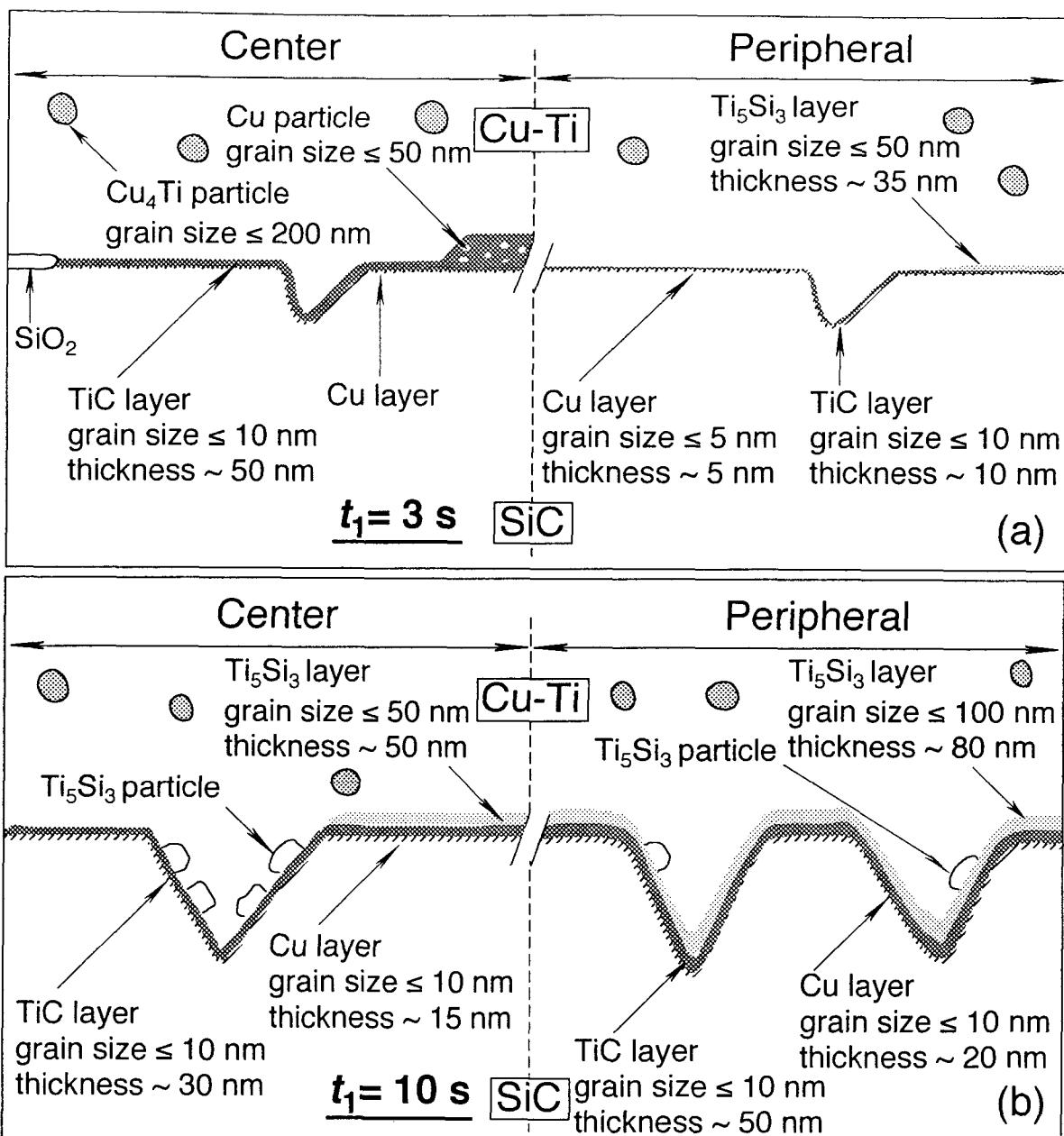


Fig. 4-20 Schematic illustration of the SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer.

一方、接合界面には Fig. 4-16 に示されるように、SiC の表面酸化皮膜に由来すると考えられる Si の酸化物がまれに観察された。また、第 3 章の Fig. 3-11 に示したように、混合層中に SiC 粒子の取り込みも観察された。これらの結果は、活性金属インサート材を用いた場合、摩擦中に SiC 表面から酸化皮膜や SiC が削り取られ、混合層中へ巻き込まれること、すなわち、SiC の新鮮表面が摩擦圧接過程において形成されていることを

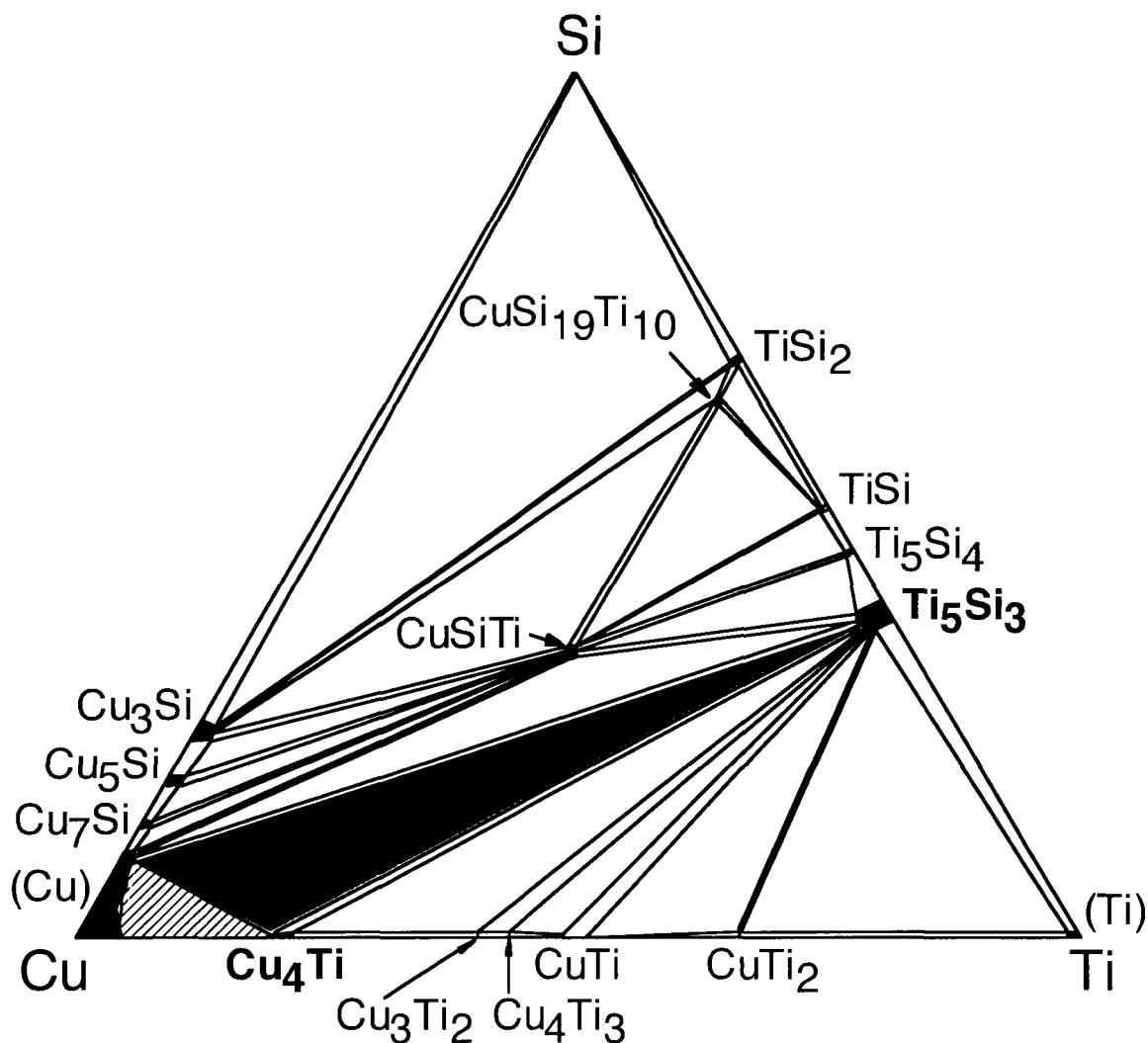


Fig. 4-21 Ternary phase diagram for Cu-Si-Ti system at 1073 K⁽³⁾.

示している。この結果として、清浄な SiC と Cu 表面の密着が可能となったことが、界面の接合強さの向上に寄与する一因と思われる。第 3 章においても述べたように、蓮井、松井⁽¹⁾⁽²⁾は、摩擦過程において接合表面の酸化膜が圧接面の中心部から脱落していくことを観察し、摩擦圧接においては、接合表面の酸化膜の除去作用が働くことを示唆している。Si の酸化物が接合界面においてごくまれにしか観察されないということは、元来、SiC の接合表面を全面的に覆っていた Si の酸化皮膜が、摩擦圧接中に除去されたことを示唆している。この結果は SiC 表面の酸化皮膜の除去に活性金属インサート材が深く関与していることを示唆するものであり、界面の接合強さの改善効果の一因をなすものと思われる。なお、SiC 表面から除去された酸化皮膜は、混合層中に取り込まれバリ中へ排出されていくものと考えられる。

Cu-Ti 混合層中には、Fig. 4-14 に示すように Cu₄Ti 粒子の析出が観察された。Fig. 4-21

に示される 1073 K における Cu-Si-Ti 系 3 元系平衡状態図⁽³⁾より Cu_4Ti は Cu と Ti との化合物の中で組成が最も Cu 寄りの化合物であることが分かる。混合層においては TEM 観察によって Cu および Cu_4Ti のみが認められた。もし、混合層中の組成が Fig. 4-21 中の点を打った範囲内にあれば Cu, Cu_4Ti および Ti_5Si_3 の 3 相が共存しうる。おそらく、混合層中の組成は Fig. 4-21 中の斜線部内にあり、Ti および Si 濃度が最も高くなりやすい界面近傍では、組成が Fig. 4-21 中の 3 相共存域内になり、 Ti_5Si_3 が形成されたと思われる。

4. 4. 2 界面反応層と SiC 母相との方位関係

TiC 層と Cu 層については、TiC および Cu はいずれも立方晶構造を持つ結晶で、互いの方位がほぼ一致するという関係を有している。この TiC と Cu との界面のミスフィットパラメータ ($=2|d_1 - d_2| / (d_1 + d_2)$, d_1, d_2 はそれぞれの面間隔) は約 18%と求められる。一般に、2 相間の界面において、格子ミスフィットが小さい方位関係が多く存在する場合は、それらの 2 相間の界面は整合界面になりやすいとされており⁽⁴⁾、TiC 層と Cu 層との界面は整合界面とは見なされない。Fig. 4-8(b), Fig. 4-18(c) の回折像によって示されるように、TiC の回折スポットは最大 15° 程度の広がりを持っている。これは TiC の結晶が Cu 結晶に対してこのようなずれを持つことによって、安定な界面が形成されたのではないかと考えられる。

また、TiC 層および Cu 層はそれぞれ式(1), (2) に示すように、SiC 母相に対して優先方位関係が成立していることが示唆された。SiC 母相に接するのは Cu 層であるので、SiC と Cu との方位関係について考察する。式(2) で与えられる方位関係は、Cu 結晶の稠密面 $\{111\}$ 面と 6H-SiC 結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 面とが平行であることを示している。Fig. 4-22 は 6H-SiC 結晶を模式的に表したもので $[12\bar{1}0]$ 方向から透視している。6H-SiC 結晶は六方晶で稠密面は $\{0001\}$ 面である。 $\{10\bar{1}2\}$ 面は、Fig. 4-22 の破線で示されるように、稠密面とは言えないが、Fig. 4-22 の左側の太実線 (A-A') で示されるように、3 原子層の稠密面が 6 原子層に 1 度の周期で続いていると見なすことができる。6H-SiC 結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 面の 3 原子層の稠密面と Cu 結晶の稠密面 $\{111\}$ 面との界面のミスフィットパラメータは約 18%と求められ、この界面の整合性は良くないと考えられる。SiC と Cu との優先方位関係については、菅沼、野城⁽⁵⁾による報告のみが見られる。彼らによると、溶融銅と SiC との反応によって形成される界面組織においては、SiC に接して Si を固溶

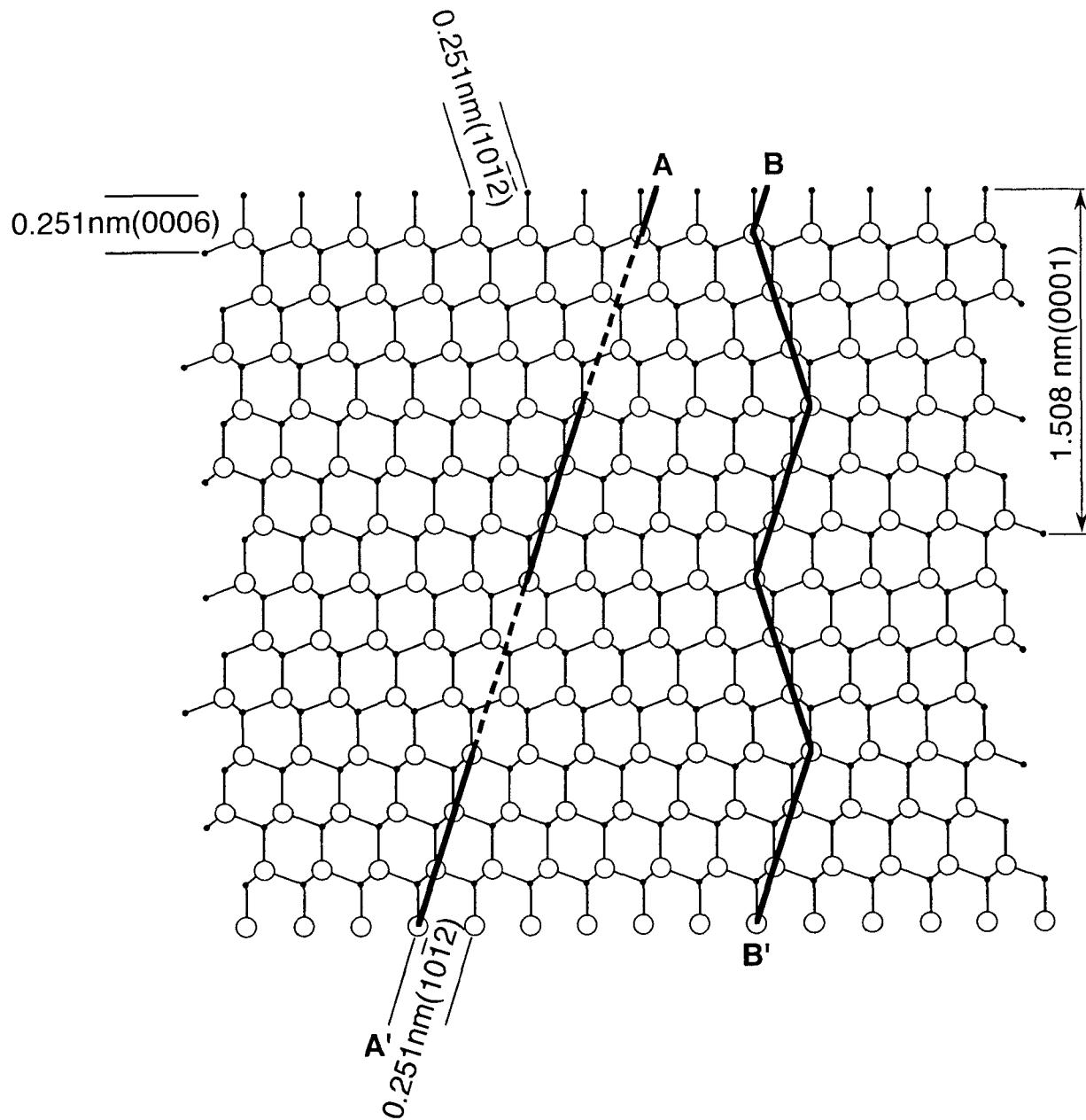


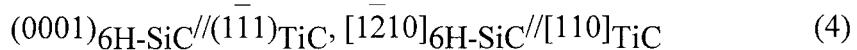
Fig. 4-22 Schematic illustration of the view from $[1\bar{2}10]$ 6H-SiC.

した銅層が形成され、その銅母材側にリボン状カーボン層が形成される。そして、このSiを固溶した銅層とSiCとの間には次式(3)に示す優先方位関係が成立することを見出している。

$$\{0001\}_{\text{6H-SiC}} // \{111\}_{\text{Cu}}, <10\bar{1}0>_{\text{6H-SiC}} // <110>_{\text{Cu}} \quad (3)$$

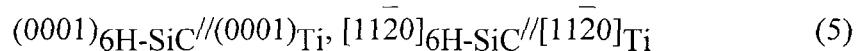
式(3)の方位関係は、SiCの稠密面の{0001}面にCuの稠密面の{111}面が平行で、かつ面内の稠密方向も一致するものということができる。この方位関係の場合も、界面のミスフィットパラメータは約18%であり、CuとSiCとの優先方位は必ずしも整合界面の形成とは対応しないということができる。本研究で観察した式(2)の関係も、上述のように、稠密面と同じ原子配列を持つ部分が周期的に現れる{1012}面と、Cuの{111}面が平行で、かつその部分では、稠密方向も一致することを意味しており、この点において、式(2)で示される方位関係は、式(3)のものと類似性を持つことができる。Iwamotoら⁽⁶⁾は、6H-SiC結晶の稠密面の格子はSiあるいはC原子のみで構成されることを指摘し、これを極性面と呼んでいる。6H-SiC結晶の{1012}面もFig.4-22の実線B-B'のようにたどれば、極性面となる。なお、式(3)の方位関係は、後述するように、本研究でも高温保持された界面における2重層中のCu層とSiC母相との間において観察されている。

SiCとTiの化合物との間の優先方位関係について観察した報告例はいくつかある⁽⁶⁾⁽¹²⁾。Iwamotoら⁽⁶⁾は、多結晶および単結晶の6H-SiC上の溶融Ag-Cu-Tiの反応性濡れの実験を行い、それらの界面のTEM観察の結果、式(1)および次式(4)で示される方位関係を認めている。

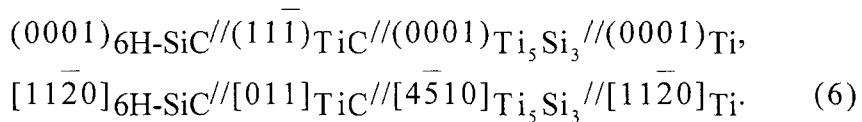


式(4)の関係は、単結晶の6H-SiCの(0001)面上での濡れ実験において観察されており、界面がSiCの(0001)面と平行である。これに対して、式(1)の関係は、多結晶のSiC焼結体を用いた場合に観察されている。先ほど述べたように、{1012}面は3原子層の稠密面すなわち{0001}面と同じ原子配列が、6原子層に1度の周期で続いていると見なすことができる(Fig.4-22の太実線を参照)。式(1)の方位関係は、この{1012}面にTiCの稠密面の{111}面が平行で、かつ稠密面と同じ原子配列と見なせる部分では面内の稠密方向も一致するものである。式(4)の方位関係は、SiCおよびTiCの稠密面である{0001}面と{111}面とが平行で、かつ各々の面内での稠密方向が一致するものである。この方位関係は、§5.3.1で述べるように、本研究でも高温保持された界面における2重層中のTiCとSiCマトリックスとの間において観察されている。Yanoら⁽⁷⁾は、

Ag-Cu-Ti 合金ろうを用いた 6H-SiC 単結晶同士のろう付を行い、SiC 母相に隣接して TiC 層、さらにろう材側に Ti_5Si_3 の形成を認めた。SiC 母相と TiC 層との間には、式(4)で示される優先方位関係が成立していること、またこの界面がミスフィットパラメータの非常に小さい整合性の優れたものであることを見出し、この故に高い界面の接合強さが得られるとしている。Iwamoto and Tanaka⁽⁸⁾⁽⁹⁾は、TEM 内で Ag-Cu-Ti 合金ろうと SiC との反応性濡れのその場観察を行い SiC 母相とそれに隣接する TiC 層との間に、式(4)で示される優先方位関係が成立することを示した。彼らは、ろう材によって SiC が (0001) 面に沿って分解する傾向があることもその場観察によって明らかにしている。Zhao ら⁽¹⁰⁾は、6H-SiC の (0001) 面上に $TiCl_4$ と C_2H_4 による CVD 法によって TiC 層を蒸着させている。その結果、TiC 層は SiC の (0001) 面上にエピタキシャルに成長することが分かった。得られた方位関係は式(4)であった。Bow ら⁽¹¹⁾は、最表面が Si のみの面である 6H-SiC の (0001) 面上に Ti を超高真空中で蒸着させた後、973 K で保持し、界面を高分解能 TEM で観察している。蒸着したままの界面においては、反応層は認められず単に Ti が SiC 上にエピタキシャル成長している(次式(5)参照)のが観察された。



このような界面を 973 K で保持すると、TiC および Ti_5Si_3 の反応層が形成される。反応の初期過程(接合時間 ≤ 1.2 ks)では SiC 母相側から TiC 層/ Ti_5Si_3 層/TiC 粒/Ti なる界面構造が形成されるが、反応の後期過程(接合時間 > 1.2 ks)においては TiC 粒は Ti_5Si_3 層に溶解し、界面構造は SiC 母相/TiC 層/ Ti_5Si_3 層/Ti となることが観察されている。これらの層の間には、次式(6)で示される優先方位関係が認められている。



すなわち、SiC 母相と TiC 層との間には、式(4)と同じ方位関係が成立している。さらに、TiC 層と Ti_5Si_3 層との間にも優先方位関係が見出されているが、§4.3 で述べたように、本研究ではこのような関係は全く見出せなかった。

以上述べてきたように、SiC と TiC との方位関係については、従来の研究ではすべて

式(4)の関係が報告されている。Iwamoto ら⁽⁶⁾によるもの以外、これらの式(4)の関係を報告した研究は、すべて 6H-SiC 単結晶を用い、しかもその {0001} 面に界面がほぼ平行になる試験片を用いている。多結晶の 6H-SiC 焼結体を用いたのは、式(1)の関係が観察された Iwamoto ら⁽⁶⁾の研究のみである。本研究でも同様に多結晶の SiC 試験片を用いており、この点で Iwamoto らの報告と一致している。但し、本研究の場合は、TiC 層は Cu 層を通して SiC と接しており、これらの従来の報告と本研究の結果を直接比較することはできない。

以上の議論より明らかのように、6H-SiC 結晶の {10\bar{1}2} 面は {0001} 面と類似の原子配列を部分的に有し、TiC 結晶は、その (111) 面がこれらの {10\bar{1}2} 面あるいは {0001} 面のいずれかに平行となる 2 通りの優先方位をとる。Iwamoto ら⁽⁶⁾の報告によると、これらの優先方位のいずれが選択されるかは、界面の方位に依存し、界面が {0001} 面に平行な時は式(4)、{10\bar{1}2} 面に平行な時は式(1)が選択される。6H-SiC 結晶から界面を切り出す場合に、{10\bar{1}2} 面の出現する方向は 6 通りであるのに対して、{0001} 面は 1 通りしかない。この方向の取り方に、界面の出現頻度がそのまま比例するとは必ずしも限らないが、界面として出現する頻度は、{10\bar{1}2} 面の方が {0001} 面に比べて相当高いと考えて差し支えなかろう。このため、多結晶 SiC を試験片として用いた場合、式(1)の関係が観察されたものであろう。また、同様に Cu 層も 6H-SiC 結晶に対して、稠密面でかつ 6 回対称という共通性を持つ {111} 面と {0001} とが互いに平行になるという優先方位関係を取るならば、以上の TiC 層に関して述べてきた議論が、Cu 層に対しても適用できると思われる。このため、多結晶 6H-SiC 試験片を用いた本研究においては、式(1)で示される方位関係が、Cu 層と SiC 母相との間に観察されたものであろうと結論される。なお、高温保持後の継手の界面において、式(4)の関係が観察される点に関しては、§ 5. 3. 1 で詳しく述べる。

Morozumi ら⁽¹²⁾は、Ti 箔を用いて SiC 同士の接合を行い、 Ti_3SiC_2 と SiC との間には次式(7)で示される優先方位関係が成立し、このようなエピタキシャル界面が形成されることにより高い界面の接合強さが得られると報告している。

$$(0001)_{6H-SiC} // (0001)_{Ti_3SiC_2}, [10\bar{1}0]_{6H-SiC} // [10\bar{1}0]_{Ti_3SiC_2} \quad (7)$$

Ti_3SiC_2 の結晶は六方晶であり、この関係も 6 回対称の稠密面同士が平行になり、さらに

稠密方向が一致するものと言える。

4. 4. 3 他の報告例との比較

本研究において観察された摩擦圧接界面の構造は、ほぼ全域にわたって、SiC 母相/Cu 層/TiC 層/Cu-Ti 混合層で構成され、SiC 母相に接するのは Cu 層であった。SiC に隣接して Cu 層や銅ケイ化物層など、TiC 以外の反応層が形成されるのを観察した報告例がいくつかある⁽⁵⁾⁽¹³⁾⁽¹⁸⁾。岡村ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は Ag-Cu-Ti 合金ろうを用いた SiC のろう付を行っている。用いた SiC は 3 種類で B と C を焼結助剤として常圧焼結されたもの、BeO を助剤としてホットプレスされたものおよび AlN を助剤としてホットプレスされたものである。常圧焼結 SiC を用いた場合、接合界面に TiC が生成され接合強度は高いが、ホットプレス SiC の場合 Ag₂Si や Ti₅Si₃ が生成され、接合強度が低くなるとしている。すなわち B と C を焼結助剤とした常圧焼結 SiC 同士の 4 点曲げ強さは 260～390 MPa で SiC 基板のそれに近い高い強度が得られたが、BeO または AlN を焼結助剤としたホットプレス SiC の接合強度は 100 MPa 以下で、すべて SiC とろう材との界面ではなく離する現象が見られた。この原因は、常圧焼結 SiC 同士の接合では、界面に TiC 層が生成し、この TiC 層が接合強度の低下の原因とされる Ag₂Si や Ti₅Si₄ の生成を抑制するためのバリア層となるためと推察している。またこれらの TiC や Ag₂Si, Ti₅Si₄ 層の生成は SiC 中の遊離 C 量と大きな関係があると報告している。また、彼ら⁽¹⁴⁾は接合強度の低いホットプレス SiC にバリア層として Cr を SiC の接合面に予め形成することによって、接合強度が 250～560 MPa に向上するとしている。加藤ら⁽¹⁵⁾も、Ag-Cu-Ti 合金ろうと SiC とのろう付界面を観察し、界面形成相が SiC の焼結助剤によって変化することを示している。彼らの結果によると、本研究と同様に、酸化物（彼らの場合は BeO）を焼結助剤とした場合は、SiC 母相に隣接して Cu 層そして TiC 層, Ti₅Si₃ 層が形成される。我々の用いた SiC 試片の焼結助剤は Al₂O₃ および Er₂O₃ で、SiC 中の遊離 C 量は 0.05% であり、SiC に隣接して Cu 層が形成されたことは、彼らの報告と矛盾しない。加藤ら⁽¹⁵⁾は、また Cu 層の形成によって継手強さが低下すると報告している。但し、同様にろう付による SiC と Cu-Ti 合金ろうとの界面を調べた玉井、奈賀の報告⁽¹⁶⁾によると、継手強さに対する Cu 層の影響はその厚さに依存し、Cu 層が厚いほど強度が低下することが示されている。また、Lee and Lee⁽¹⁷⁾は、Cu-5 at%Ti 合金ろうを用いて SiC 同士の接合を行い、SiC 母相側から、銅ケイ化物 (Cu₃Si および Cu₅Si) とグラファイトの混合層、TiC と銅ケイ化物の

混合層および Ti_5Si_3 となる界面構造を観察により明らかにした。継手の接合強さを調べるために 4 点曲げ試験を行うと、破断は SiC と銅ケイ物との界面で破断している。さらに、Lee ら⁽¹⁸⁾は、Cu-5 at%Ti, Ag-5 at%Ti および Ag-Cu-Ti 合金ろうを用いて SiC 同士のろう付を行っている。Cu-5 at%Ti 合金ろうを用いた場合、SiC に隣接して Cu_7Si_3C および Cu の混合した層が形成し、それらのろう材側に TiC および Ti_5Si_3 が形成されている。Ag-5 at%Ti 合金ろう材を用いた場合は SiC に直接接して TiC そして Ti_5Si_3 が形成される。これは Cu および Ag 中への Si, C の固溶量の違いによると説明している。また、Ag-5 at%Ti 合金ろうを用いた継手の方が Cu-5 at%Ti 合金ろうを用いた場合よりも接合強さが大きかった。これは Ag-5 at%Ti を用いた場合、SiC に隣接して TiC が直接形成されるためであると説明している。以上のように Cu 層や銅ケイ化物層は接合強度に悪影響を及ぼすと考えられるが、本研究で観察されている Cu 層の厚さはせいぜい 20 nm で、これらのろう付界面で観察されるものと比べて(数 μm 以上)非常に薄く、継手強さに対する Cu 層の悪影響があったとしても、その度合いは非常に弱いものと考えられる。

また、溶融銅と SiC との界面反応⁽⁵⁾によって形成される組織の観察では、SiC に接して Si を固溶した銅層が形成され、その銅母材側にリボン状カーボンが形成されること、またこのカーボンの部分にクラックが入り、この部分の強度が低いことが、報告されている。しかし、この場合も SiC と銅層との界面の接合強さが特に低いことを示す現象は認められていない。さらに、超高真空中での Ar イオンビーム照射による清浄化表面を用いた SiC と銅との常温接合実験によっても、SiC と銅とは高い界面の接合強さを示すことが報告されている⁽¹⁹⁾。ASED-MO (atom-superposition and electron-delocalization molecular-orbital) 法に基づく SiC と Cu との界面の理論計算⁽²⁰⁾によっても、SiC と銅とが強固に結合されうることが示唆されている。以上のように、Ti インサート金属を用いた SiC と Cu との摩擦圧接界面に形成された Cu 層は、実験および理論のいずれの側面から見ても、界面の接合強さに重大な悪影響を及ぼすとは考えにくい。

Cu 層や銅ケイ化物層の形成を観察した報告例はまだいくつかある⁽²¹⁾⁻⁽²⁸⁾。西野ら⁽²¹⁾は、組成の異なる Cu-Ti 合金を作成し、これらの合金をろう材として用い、SiC 同士を温度 1373 K でろう付を行っている。Ti を含まない Cu のみをろう材として接合を行った場合、SiC 母相に隣接して Cu のケイ化物と C との混合層の形成が観察されている。Cu-Ti 合金をインサート材として用いた場合、ろう材の組成により界面構造が異なり、Ti 含有量の増加とともに SiC に隣接する銅ケイ化物層の形成は減少し、TiC や Ti_3SiC_2

層の形成が SiC と銅との反応を抑制すると述べている。Tillmann ら⁽²²⁾は、Cu-5 wt%Ti 合金ろうを用いた SiC 同士のろう付を接合温度 1373 K, 時間 3.6 ks で行い、SiC 母相/銅層/TiC 層/Ti ケイ化物層から成る界面構造を観察している。彼らは TiC は Cu が SiC 中へ拡散するのを防ぐバリア層にはなりそうもないと報告している。Tamai and Naka⁽²³⁾は、2 種類の組成の異なる Cu-Ag-Ti 合金ろうを用いた SiC 同士のろう付を行っている。接合温度 1373 K, 接合時間 1.8 ks である。いずれのろう材を用いても界面反応層としては、SiC 側から TiC 層, Ti_5Si_3 層が観察されている。しかし Cu 濃度の高いろう材 ($(Cu_{90}Ag_{10})_{95}Ti_5$) を用いた場合、SiC に隣接して Cu 層が観察された。一方、Cu 濃度の低いろう材 ($(Cu_{40}Ag_{60})_{95}Ti_5$) を用いた場合、Cu 層の形成は観察されなかった。すなわち、Ag には Cu の浸入を防ぐ効果があると報告している。Lee and Lee⁽²⁴⁾は Cu-5 at%Ti 合金ろうを用いた SiC 同士のろう付を接合温度 1373 K, 時間 600 s で行い、界面近傍の観察によって SiC 母相/グラファイトと Cu_xSi との混合層/TiC 層/ Ti_5Si_3 層/ろう材から界面構造がなることを明らかにし、SiC の分解によってグラファイトおよび Cu_xSi が形成されるとしている。奈賀ら⁽²⁵⁾は、アモルファス Cu-Ti 合金ろうを用いて、SiC 同士および SiC と Cu とのろう付を行っている。界面近傍の SEM 観察の結果、いずれの継手も SiC に隣接して Cu 層の形成を認めている。これは、SiC 試片に含まれている遊離 Si と Cu との反応によるものと推察されている。また、この Cu 層が継手の強度を低下させるとしている。Shimbo ら⁽²⁶⁾は、SiC 上の溶融銅の濡れの実験を行い、冷却後の界面近傍の観察を行っている。EDX 分析より界面近傍の SiC 中に Cu が検出され、Cu が SiC を分解し、SiC 中に溶解しうることが示唆された。しかし、これ以上の詳細な観察は行われていない。Naka ら⁽²⁷⁾は、SiC 上に 15.9 μm の厚さで Ti をスパッタした後、溶融銅の濡れ実験を行った。SiC にあらかじめ Ti をスパッタしておくことで、銅の濡れ性が改善されることを示している。界面近傍の SEM 観察の結果、Cu-Si 合金中に SiC 母相に隣接して TiC 粒および Ti_5Si_3 粒の析出がそれぞれ観察された。

今まで述べてきた SiC と Cu(Ag)-Ti 合金との反応を調べた文献を Table 4-2 に番号 1~50 にまとめて示す。界面層として Cu, Cu ケイ化物、あるいは Ag, Ag ケイ化物などが観察された継手については、界面構造の部分でそれらを点を打った枠で示した。また、接合条件については、温度 1373 K あるいは時間 3.6 ks 以上を点を打った枠で示した。岡村ら⁽¹³⁾、加藤ら⁽¹⁵⁾は、SiC 中の焼結助剤、すなわち遊離 C 量によって界面層の違いが生じると述べているが、焼結助剤が C でも Cu あるいは Cu ケイ化物層が観察されてい

Table 4-2 References list about interfacial reaction of SiC bonding.

No	Joint	Filler	Interfacial microstructure	Bonding method	Bonding condition	Notes
1	SiC/Ag-Cu-Ti	-	SiC/Ti/Ti ₅ Si ₃ /Ag-Cu-Ti	Wetting	1063K	(6)(8)(9), Single crystal 6H-SiC
2	SiC/SiC	Ag-28wt%Cu-2wt%Ti	SiC/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1223K,1.8ks	(7), Single crystal 6H-SiC
3	SiC/SiC	Ag-28wt%Cu-Ti	SiC/TiC/Ag-Cu-Ti	Brazing	1223K,0.18ks	(13), B and C additive
4	SiC/SiC	Ag-28wt%Cu-Ti	SiC/Ag-Si ₃ Ti ₅ Si ₃ /Ag-Cu-Ti	Brazing	1223K,0.18ks	(13), BeO or AlN additive
5	SiC/SiC	Ag-Cu-Ti	SiC/Cu or Ag/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1223K,1.8ks	(15), BeO additive
6	SiC/SiC	Ag-Cu-Ti	SiC/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1223K,1.8ks	(15), B and C, or Al ₂ O ₃ additive
7	SiC/SiC	Cu-10at%Ti	SiC/Cu silicide+Cr/TiC/Ti ₅ Si ₃ /Cu-Si	Brazing	1373K,1.8ks	(16), Al ₂ O ₃ additive
8	SiC/SiC	Cu-5at%Ti	SiC/Cu ₃ Si ₄ C/TiC+Cu silicide/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,3.6ks	(17), C additive
9	SiC/SiC	Cu-5at%Ti	SiC/Cu ₇ Si ₃ C/Cu ₄ C/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,3.6ks	(18), C additive
10	SiC/SiC	Ag-5at%Ti	SiC/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,3.6ks	(18), Al ₂ O ₃ additive
11	SiC/SiC	Cu	SiC/Cu silicide+Cu	Brazing	1373K,3.6ks	(21), Al ₂ O ₃ additive
12	SiC/SiC	Cu-20at%Ti	SiC/(Cu-Si)+Ti/TiC/Cu-Ti/(Cu-Si)-Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,3.6ks	(21), Al ₂ O ₃ additive
13	SiC/SiC	Cu-50at%Ti	SiC/TiC/Ti ₃ SiC ₂ /(Cu-Si)+Ti ₃ SiC ₂ +Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,3.6ks	(21), Al ₂ O ₃ additive
14	SiC/SiC	Cu-5wt%Ti	SiC/Cu/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,3.6ks	(22), HIP SiC
15	SiC/SiC	(Cu ₄₀ Ag ₆₀) ₉₅ Ti ₅	SiC/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,1.8ks	(23), Al ₂ O ₃ additive
16	SiC/SiC	(Cu ₉₀ Ag ₁₀) ₉₅ Ti ₅	SiC/Cu/Ti/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,1.8ks	(23), Al ₂ O ₃ additive
17	SiC/SiC	Cu-5at%Ti	SiC/Cu ₃ Si ₄ C/TiC/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,0.6ks	(24).
18	SiC/SiC	Amorphous Cu-Ti	SiC/Cu-Si/Ti ₅ Si ₃	Brazing	1373K,1.8ks	(25), 13wt%Si additive
19	SiC/Cu	Amorphous Cu-Ti	SiC/Cu-Si/Cu-Ti/Cu	Brazing	1298K,1.8ks	(25), 13wt%Si additive
20	SiC/Cu	-	SiC/Cu ₃ Si ₄ C/TiC/Ti ₅ Si ₃	Wetting	1373K,1.8ks	(5), Single crystal 6H-SiC
21	SiC/Cu	-	SiC/SiC(Cu)/Cu	Wetting	1373~1473K,3.6ks	(26), B ₄ C additive
22	SiC/Cu	pre-sputtered Ti	SiC/TiC+Ti ₅ Si ₃ in (Cu-Si)	Wetting	1373K,3.6ks	(27), Al ₂ O ₃ additive
23	SiC/Cu	-	SiC/Cu ₃ Si ₄ C/Cu	Diffusion bonding	1173K,3.6ks,10MPa	(28), β-SiC
24	SiC/Cu	-	SiC/Cu-Si/Cu silicide/Cu/Cu silicide		473~573K	(29), Cu deposit,Single crystal 6H-SiC

Table 4-2 Continued.

No	Joint	Filler	Interfacial microstructure	Bonding method	Bonding condition	Notes
25	SiC/Ti	-	SiC/TiC/Ti ₅ Si ₃ /Ti		973K,>1.2ks	(11), Ti deposit on (0001)6H-SiC
26	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₃ SiC ₂	Diffusion bonding	1773K,3.6ks	(12), Al ₂ O ₃ additive
27	SiC/SiC	Ti	SiC/TiC+Ti ₅ Si ₃ C _x /TiC/Ti	Diffusion bonding	1473K,3.6ks	(31), Al ₂ O ₃ additive
28	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₃ SiC ₂ +TiSi ₂	Diffusion bonding	1773K,3.6ks	(31), Al ₂ O ₃ additive
29	SiC/SiC	Ti	SiC/TiC/Ti ₅ Si ₃ (C)+TiC/TiC/Ti		1273K,3.6ks	(32), HP SiC
30	SiC/SiC	Ag-28wt%Cu-2wt%Ti	SiC/TiC+Ti ₅ Si ₃ /Ag-Cu-Ti	Brazing	1223K,1.8ks	(33), B and C additive
31	SiC/Ti	-	SiC/TiC/Ti ₅ Si ₃		973~1173K,0.6ks	(34), Ti deposit on (0001)6H-SiC
32	SiC/Ti	-	SiC/Ti ₉ Si ₁₂ C ₁₀ ?/Ti ₃ Si ₄ ?		973~1173K,0.6ks	(34), Ti deposit on (0001)6H-SiC
33	SiC/Ti	-	SiC/Ti ₅ Si ₃ /Ti ₃ SiC ₂ /Ti	Composite	973~1373K,1080ks	(35), SiC+C coated SiC
34	SiC/Ti	-	SiC/TiC/Ti ₃ SiC ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti		1173K,360ks,45MPa	(36), SiC powder and Ti powder
35	SiC/SiC	Amorphous Cu-Ti	SiC/TiC/Ti ₃ SiC ₂ /TiSi ₂ /Ti ₅ SiC ₂ +(Cu-Si)	Brazing	1373K,1.8ks	(37), Al ₂ O ₃ additive
36	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₅ Si ₃ +TiC _{1-x} /Ti	Diffusion bonding	993~1273K	(38), Al and C additive
37	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₃ SiC ₂ /TiC _{1-x} /Ti ₅ Si ₃ +TiC _{1-x}	Diffusion bonding	1273~1523K	(38), Al and C additive
38	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₃ SiC ₂ +TiSi ₂	Diffusion bonding	1523~1773K	(38), Al and C additive
39	SiC/SiC	Ti	SiC/TiC _{1-x}	Diffusion bonding	1773~1973K	(38), Al and C additive
40	SiC/Ti	TiSi ₂	SiC/TiC/TiSi ₂ /TiSi ₄ +Ti ₅ Si ₄ +Ti ₅ Si ₃ /Ti	Diffusion bonding	not written	(39), TiSi ₂ deposit
41	SiC/SiC	Ti	SiC/TiC+Ti ₅ Si ₃ C _x /TiC/Ti	Diffusion bonding	1673K,0.3ks	(40)-(42), Al ₂ O ₃ additive
42	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₅ Si ₃ C _x /Ti ₅ Si ₃ C _x +TiC/TiC/Ti	Diffusion bonding	1673K,0.9ks	(40)-(42), Al ₂ O ₃ additive
43	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₃ SiC ₂ /Ti ₅ Si ₃ C _x /Ti ₅ Si ₃ C _x +TiC/TiC/Ti	Diffusion bonding	1673K,3.6ks	(40)-(42), Al ₂ O ₃ additive
44	SiC/SiC	Ti	SiC/Ti ₃ SiC ₂	Diffusion bonding	1700~1900K,3.6ks	(43), B and C additive
45	SiC/Ti	-	SiC/Ti ₃ SiC ₂ /Ti ₅ Si ₃ (C)/TiC+Ti ₅ Si ₃ /Ti ₃ Si/TiC/Ti	Diffusion bonding	1473~1773K,1~2GPa	(44).
46	SiC/Ti	-	SiC/Ti ₃ SiC ₂ /Ti ₅ Si ₃ /TiC+Ti ₅ Si ₃ /Ti ₃ Si/Ti	Diffusion bonding	1273K,518.4ks	(45), Single crystal 6H-SiC
47	SiC/Ti	-	SiC/Ti ₃ SiC ₂ /Ti ₅ Si ₃ /TiC+Ti ₅ Si ₃ /Ti ₅ Si ₃ /Ti	Diffusion bonding	1473K,518.4ks	(46), Single crystal 6H-SiC
48	SiC/Ti	-	SiC/TiC _{1-x} /Ti ₅ Si ₃ +TiC _{1-x} /Ti ₃ Si/Ti	Diffusion bonding	973K,6134.4ks	(46), Single crystal 6H-SiC
49	SiC/Ti	-	SiC/Ti ₃ SiC ₂ /Ti ₅ Si ₃ C _x +TiC _{1-x} /Ti ₅ Si ₃ C _x /Ti	Diffusion bonding	1373K,360ks	(47), HP SiC
50	SiC/Ti	-	SiC/(Ti,Si) _{1-x} /Ti ₃ SiC ₂ /Ti		1673K,>0.6ks	(48), Ti deposit, HP SiC
51	SiC/Ti	-	SiC/Ti ₅ Si ₃ /TiC/Ti		1093K,1.2ks	(49), Ti deposit

る場合⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ や、逆に酸化物助剤でもこれらの Cu-rich 層は観察されない場合⁽¹⁸⁾⁽²³⁾⁽³⁷⁾ があり、焼結助剤の違いでは界面層の違いを結論付けることは難しいと考えられる。また Cu 層の形成は、溶融 Cu 中への SiC の分解、溶解が界面反応を律速するため、あるいは TiC 層を通じて溶融 Cu が供給されるなど、液相 Cu の存在を前提としているものが多い。しかし、本研究の実験条件では、液相 Cu の界面反応への寄与は考えられず、したがって Cu 層の形成機構については、従来の仮説の見直しが必要と考えられる。

SiC と Cu との固相接合については、Qin and Derby⁽²⁸⁾ は両者の直接接合を温度 1173 K、時間 3.6 ks、圧力 10 MPa で行い、界面の SEM 観察および EPMA 分析を行っている。その結果、Cu₃Si 層の形成を認めているが、C の形成は観察されていない。接合強度については述べられていない。Nishimori⁽²⁹⁾ らは、α-SiC 上に Cu を蒸着した後、真空雰囲気で熱処理を行い、界面をオージェにより分析した結果、保持温度 473～573 K で銅ケイ化物の形成を示唆している。このことは、SiC と Cu との反応が、SiC および Cu の融点と比べて非常に低い温度で進行し得ることを示唆している。本研究でも、§ 5.3.1、§ 8.3 に述べるように、773 K で界面反応が進行し得ることを見出している。

Ti インサート金属を用いた場合に形成される Cu 層以外の TiC および Ti₅Si₃ 層に関しては、井関ら⁽³⁰⁾ による報告がある。すなわち、彼らは SiC と Ti との間に生ずると考えられる Ti-Si-C 系の 3 種の化合物を合成し、それらの物性を測定した。これによると、TiC は SiC と同程度の強度特性を示すが、Ti₅Si₃ は非常に低い強度を示すとされている。この結果より、TiC 層は継手性能に悪影響を及ぼさないが、一方、Ti₅Si₃ は著しく強度を低下させる恐れがあると考えられている。このことは、奈賀ら⁽³¹⁾ による拡散接合継手の破断位置の観察結果とも一致している。すなわち、奈賀ら⁽³¹⁾ は、Ti 箔を用いた SiC 同士の接合を行い、界面に TiC, Ti₅Si₃C_x, Ti₃SiC₂ および TiSi₂ の形成を観察している。接合強度は TiC の量によって制御されるとしている。すなわち、SiC と Ti₅Si₃C_x 層が接するような界面が形成され、TiC 層がなくなると、接合強度が低下するとしている。しかし、本研究における摩擦圧接継手は、強度レベルは低いものの SiC 中で破断し、Ti₅Si₃ 層での破断や割れは全く認められていない。

Gotman ら⁽³²⁾ は、SiC 母材と Ti 粉末との反応を温度 1273 K、時間 3.6 ks で調べた。その結果、界面構造は SiC 母相/TiC 層/Ti₅Si₃(C) と TiC との混合層/TiC 層/Ti 母相から成ることが示された。Chung and Iseki⁽³³⁾ は、SiC 上での Ag-Cu-Ti 合金ろうの濡れ現象を観察し、界面の反応層として TiC および Ti₅Si₃ 層の形成を認めた。ただし、層順は

明らかではない。彼らは、TiにはSiCを分解する効果があると報告している。Li and Tsong⁽³⁴⁾は6H-SiCの(0001)面(最表面がSiのみの面)および(0001)面(最表面がCのみの面)上にTiを蒸着した後、973～1173 Kで600 s保持した後の界面を走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて観察している。6H-SiCの(0001)面上にTiを蒸着した後、高温に保持するとTiCおよび Ti_3Si_3 の形成が認められている。一方、6H-SiCの(0001)面上に同様な処理を施した場合、STM像の解析から $Ti_9Si_{12}C_{10}$ および Ti_3Si_4 の組成を有する化合物の形成を示唆しているが、いずれの化合物とも報告例のないものであった。Martineauら⁽³⁵⁾はSiCとTiの複合材料に真空中で973～1373 K、最長1080 ksの熱処理を施し、その界面をSEM観察およびEPMAを行っている。その結果、界面反応層は大部分がTiC層と Ti_3Si_3 層で、 Ti_3SiC_2 層も観察されている。Choiら⁽³⁶⁾は、SiC粉末とTi粉末を混合させ、45 MPaの圧力で圧粉体を作成し、その圧粉体をAr雰囲気中で熱処理を行い、SiCとTiとの反応を調べた。その界面構造はSiC母相/TiC層/ Ti_3Si_3 層/Tiであった。まれに Ti_3SiC_2 層がTiC層と Ti_3Si_3 層との間に認められている。形成機構としては、まずSiC中へ拡散していったTiが反応してTiCを形成し、このTiC層を通ってSiC中からSiおよびCが拡散して Ti_3Si_3 層が形成され、まれに Ti_3SiC_2 層を形成している。Nishinoら⁽³⁷⁾は、組成の異なるアモルファスのCu-Ti合金を用いてSiC同士のろう付を行っている。接合強度については、ろう付温度およびろう付時間依存性があることを示している。すなわち、継手の最高強度をもたらすSiCとTiとの反応の量には最適値があるという。また、ろう材中のTi含有量が低いほど接合強度が高いと報告している。界面のSEM観察およびEPMAの結果、SiC母相側からTiC層/ Ti_3SiC_2 層/TiSi₂層/Cu-Si相中に Ti_3SiC_2 の島状組織となることが分かった。また、ろう材中のTi量の増加に伴ってこれらの反応層の厚さは増加する傾向を示した。SiCとTiとの過剰の反応は継手の強度劣化を招くとしている。Gottseligら⁽³⁸⁾は、厚さ3 μmのTi箔を用いてSiC同士の接合を種々の温度で行っている。接合温度973～1273 Kでは、SiC母相/TiC_{1-x}層/ Ti_3Si_3 とTiC_{1-x}との混合層/Tiとなり、1273～1523 Kでは、SiC母相/ Ti_3SiC_2 層/TiC_{1-x}層/ Ti_3Si_3 とTiC_{1-x}との混合層となり、1523～1773 Kでは、SiC母相/ Ti_3SiC_2 中にTiSi₂粒子が分散した層となり、1773～1973 Kでは、SiC母相に隣接してTiC_{1-x}の形成を認めている。これらの反応層の成長は拡散律速であることを示し、また、 Ti_3SiC_2 が認められる継手の接合強さがSiC自身の強さと同程度になることを示している。Hallら⁽³⁹⁾は、SiC纖維上にTiSi₂を1 μmの厚さでCVD法にて蒸着を行い、その蒸着膜

と Ti との拡散接合を行っている。ただし、拡散接合の条件は、述べられていない。界面近傍の TEM 観察の結果、 SiC/TiC 層/ TiSi_2 層/ TiSi_2 と Ti_5Si_4 との混合層/ Ti_5Si_4 と Ti_5Si_3 との混合層/Ti となることを見出している。馮ら⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴²⁾は、Ti 箔を用いた SiC 同士の接合を接合温度 1673 K、接合時間 0.3~3.6 ks と変化させて行っている。反応の初期(接合時間: 0.3 ks)には、塊状の TiC が Ti 側に、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ と TiC との混合相が SiC 側で生成し、さらに接合時間の増加(接合時間: 0.9 ks)とともに $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 相が SiC 側に界面層として形成される。接合時間がさらに増加(接合時間: 3.6 ks)すると、 Ti_3SiC_2 が $\text{SiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 界面で出現し、SiC と Ti との間に完全な拡散経路が形成され、その経路は SiC 母相/ Ti_3SiC_2 層/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 層/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ と TiC との混合相/TiC 層/Ti となる。崔ら⁽⁴³⁾は、Ti 箔を用いた SiC 同士の接合を行っている。接合温度 1700~1900 K、保持時間 3.6 ks で曲げ強さが約 150~200 MPa を示し、その界面を観察した結果、 Ti_3SiC_2 層が全面的に形成されていた。Sambasivan and Petuskey⁽⁴⁴⁾は、高温(1473~1773 K)、高圧(1~2 GPa)での SiC と Ti との反応を調べている。界面構造は SiC 母相/ Ti_3SiC_2 層/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C})$ 層/ TiC_x と Ti_5Si_3 との混合層/ Ti_3Si 層/TiC 層/Ti 母相となり、接触温度が 1573 K より高温側では Ti_3Si は形成されないと報告している。Goesmann and Schmid-Fetzer⁽⁴⁵⁾は SiC と Ti との接合を接合温度 1273 K、時間 518.4 ks で行っている。界面構造は SiC 母相/ Ti_3SiC_2 層/ Ti_5Si_3 層/ Ti_5Si_3 と TiC との混合層/ Ti_3Si 層/Ti となるとしている。接合強度については述べられていない。また、彼ら⁽⁴⁶⁾は、接合温度 1473 K, 973 K においても SiC と Ti との拡散経路を明らかにしている。接合温度 1473 K では、 SiC 母相/ Ti_3SiC_2 層/ Ti_5Si_3 層/ Ti_5Si_3 と TiC との混合層/ Ti_5Si_3 層/Ti となるとしている。接合温度 973 K では、 SiC 母相/ TiC_{1-x} 層/ Ti_5Si_3 と TiC_{1-x} との混合層/ Ti_3Si 層/Ti となるとしている。Wakelkamp ら⁽⁴⁷⁾は、SiC と Ti との接合を保持温度 1373 K、保持時間 360 ks で行い、界面観察を行っている。SiC 側から Ti_3SiC_2 層/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ と TiC_{1-y} との混合層/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 層/Ti となることが分かった。Witthaut ら⁽⁴⁸⁾は、SiC 基板上に PVD された Ti 膜を 1673 K で保持し、その界面組織を調べている。反応初期(保持時間: 600 s)では、 Ti_3SiC_2 と少量の TiSi_2 が混合した層が形成されるが、反応が進行するにしたがって TiSi_2 は消失し、 Ti_3SiC_2 と SiC との界面に立方晶構造の TiC_{1-x} 中に Si を含有した $(\text{Ti}, \text{Si})\text{C}_{1-x}$ が形成されるとしている。Nathan⁽⁴⁹⁾は、SiC 上に Ti を真空蒸着した後、真空雰囲気で 1093 K, 1.2 ks の保持を行い、界面の観察を行っている。観察の結果、SiC に隣接して形成されるのは Ti_5Si_3 層で、そして TiC 層/Ti となることを見出している。これは Ti_5Si_3 の生成自由エネルギーが TiC

のそれよりもかなり負に大きいためと説明している。Iseki ら⁽⁵⁰⁾は、Ag-Cu-Ti 合金ろうを用いて SiC とステンレス鋼とのろう付を行っている。ろう材中の Ti 含有量の増加に伴って、接合強さが減少する傾向があった。Lambrecht and Segall⁽⁵¹⁾は、LMTO-ASA 法による β -SiC(立方晶構造)と TiC との界面の理論計算を行っている。それによると、SiC の {001} 上の Si のみの面と TiC の {001} 上の Ti のみの面との界面エネルギーが最も低く、すなわちそのような界面が安定であることを示している。

以上のように、SiC と Ti との直接反応界面においても、Ti 炭化物、ケイ化物層の順序は SiC 側から TiC そして Ti_5Si_3 となる継手が多くあった。また、 Ti_3SiC_2 は接合温度 1473 K 以上の高温あるいは 360 ks と長時間で形成される場合が多い。本研究の場合、接合温度は高くても 1073 K 以下で、接合時間も全接合プロセスが 20 s 以内と短時間であるので、 Ti_3SiC_2 は形成されなかつたのではないかと考えられる。

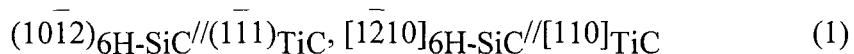
Table 4-2 を見て分かるように、界面層としての銅層や銅ケイ化物層の観察例が多くあるが、その形成機構について述べた報告例は見られない。そこで、次章では Cu 層そして TiC 層の形成機構を明らかにするために、継手に急冷処理や急冷後熱処理を施し、その界面近傍を TEM 観察し、その結果から TiC-Cu 2 重層の形成機構について考察しようとする。

4.5 結 言

活性金属インサート材によるセラミックス／金属界面の接合強さの向上の効果を説明する手掛かりを見出すために、本章では Ti インサート金属を用いた継手の界面微細組織を TEM 観察によって明らかにし、に及ぼす接合条件、特に摩擦時間および継手の軸中心からの距離依存性について詳細に調べた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) TEM 観察の結果、界面反応層の形成が明らかにされた。界面反応層の厚さは 200 nm 以下で、従来拡散接合やろう付界面において観察されてきたものと比べて非常に薄い。界面反応層としては、TiC 層、 Ti_5Si_3 層および Cu 層が観察され、Cu 層は TiC 層と SiC 母相との間で認められた。
- (2) 摩擦時間 t_1 の増加とともに反応層の厚さが増加する傾向を示した。 $t_1=3$ s の場合、中心部よりも外周部の方が反応層の厚さが薄い。摩擦時間 t_1 が 10 s に増加すると、反応層の厚さが界面のほぼ全域にわたって増加した。

- (3) Cu-Ti 混合層中には、 Cu_4Ti 粒子の析出が観察された。Cu-Si-Ti 系 3 元系平衡状態図より Cu_4Ti および Ti_5Si_3 は接合後の徐冷中に形成されたのではないかと推察される。
- (4) 接合界面には SiC の表面酸化皮膜に由来すると考えられる Si の酸化物がまれに観察された。Si の酸化物が接合界面においてごくまれにしか観察されないということは、元来、SiC の接合表面を全面的に覆っていた Si の酸化皮膜が、摩擦圧接中に除去されたことを示唆している。この結果は SiC 表面の酸化皮膜の除去に活性金属インサート材が深く関与していることを示唆するものであり、界面の接合強さの改善効果の一因をなすものと思われる。
- (5) TiC-Cu 2 重層を構成する TiC および Cu 層は、互いに同じ結晶方位を有することが示唆された。これらの TiC-Cu 2 重層は、さらに SiC 母相に対しても以下に示す優先方位を持つことが示唆された。



参考文献

- (1) 蓮井淳、松井隆：素材面の状態の摩擦圧接性におよぼす影響について、溶接学会誌、**50** (1981), 77-83.
- (2) 蓮井淳、松井隆：素材面の状態の摩擦圧接性におよぼす影響について(第 2 報)，溶接学会論文集、**1** (1983), 361-365.
- (3) H. Sprenger: Die Ternären systeme (titan, zirkonium, hafnium)-kupfer-silizium, Journal of the Less-Common Metals, **34** (1974), 39-71.
- (4) P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, (1965), p. 317.
- (5) 菅沼克昭、野城清： α -SiC/Cu 間の特異濡れ反応により形成された界面組織、日本金属学会誌、**59** (1995), 1292-1298.
- (6) C. Iwamoto, H. Ichinose and S.-I. Tanaka: Atomic observations at the reactive wetting front on SiC, Philosophical Magazine A, **79** (1999), 85-95.
- (7) T. Yano, H. Suematsu and T. Iseki: High-resolution electron microscopy of a SiC/SiC joint brazed by a Ag-Cu-Ti alloy, Journal of Materials Science, **23** (1988), 3362-3366.

- (8) C. Iwamoto and S.-I. Tanaka: Grain-boundary character of titanium carbide produced by the reaction between titanium-containing molten alloy and silicon carbide, Philosophical Magazine A, **78** (1998), 835-844.
- (9) C. Iwamoto and S.-I. Tanaka: Reactive wetting of Ag-Cu-Ti on SiC in HRTEM, Acta Materialia, **46** (1998), 2381-2386.
- (10) Q.H. Zhao, J.D. Parsons, H.S. Chen, A.K. Chaddha, J. Wu, G.B. Kruaval and D. Downham: Single crystal titanium carbide, epitaxially grown on zincblend and wurtzite structures of silicon carbide, Materials Research Bulletin, **30** (1995), 761-769.
- (11) J.S. Bow, L.M. Porter, M.J. Kim, R.W. Carpenter and R.F. Davis: Thin film Ti/6HSiC interfacial reaction: high spatial resolution electron microscopy study, Ultramicroscopy, **52** (1993), 289-296.
- (12) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals, Journal of Materials Science, **20** (1985), 3976-3982.
- (13) 岡村久宜, 坂本征彦, 志田朝彦: 活性金属ろうによる炭化ケイ素セラミックスの接合(第1報), 溶接学会論文集, 溶接学会論文集, **8** (1990), 272-279.
- (14) 岡村久宜, 坂本征彦, 志田朝彦: 活性金属ろうによる炭化ケイ素セラミックスの接合(第2報), 溶接学会論文集, 溶接学会論文集, **8** (1990), 279-286.
- (15) 加藤賢, 矢野豊彦, 井関孝善: 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, **101** (1993), 325-330.
- (16) 玉井富士夫, 奈賀正明: Cu-Ti 合金による SiC/SiC 接合体の組織と強度, 溶接学会論文集, **14** (1996), 333-337.
- (17) H.-K. Lee and J.-Y. Lee: A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing of SiC by Cu-X(X=Ti, V, Nb, Cr) alloys, Journal of Materials Science, **31** (1996), 4133-4140.
- (18) H.-K. Lee, S.-H. Hwang and J.-Y. Lee: Effects of the relative contents of silver and copper on the interfacial reactions and bond strength in the active brazing of SiC, Journal of Materials Science, **28** (1993), 1765-1774.
- (19) I. Misumi, T. Akatsu, N. Hosoda and T. Suga: Surface activated bonding of Cu and Al to Al₂O₃ and SiC, Preprint of Japan Institute of Metals, (1995), 219.

- (20) A.B. Anderson and Ch. Ravimochan: Bonding of α -SiC basal planes to close-packed Ti, Cu, and Pt surfaces: Molecular-orbital theory, *Physical Review B*, **38** (1988), 974-977.
- (21) 西野利次, 浦井茂雄, 岡本郁男, 奈賀正明: 炭化ケイ素とCu-Ti合金の濡れおよび界面における反応生成物, 溶接学会論文集, **9** (1991), 519-525.
- (22) W. Tillman, E. Lugscheider, R. Xu and J.E. Indacochea: Kinetic and microstructural aspects of the reaction layer at ceramics/metal braze joints, *Journal of Materials Science*, **31** (1996), 445-452.
- (23) T. Tamai and M. Naka: Ag effect on microstructures and strength of SiC/SiC joint brazed with Cu-Ag-Ti filler metals, *Journal of Materials Science Letters*, **15** (1996), 1028-1029.
- (24) H.-E. Lee and J.-Y. Lee: Decomposition and interfacial reaction in brazing of SiC by copper-based active alloys, *Journal of Materials Science Letters*, **11** (1992), 550-553.
- (25) 奈賀正明, 田中扶, 岡本郁男: アモルファスTi基ろうによる炭化ケイ素の接合, 高温学会誌, **12** (1986), 81-89.
- (26) M. Shimbo, M. Naka and I. Okamoto: Wettability of silicon carbide by aluminium, copper and silver, *Journal of Materials Science Letters*, **8** (1989), 663-666.
- (27) M. Naka, M. Tsuyoshi, and I. Okamoto: Ti-precoating effect on wetting and joining of Cu to SiC, *ISIJ International*, **30** (1990), 1108-1113.
- (28) C.-D. Qin and B. Derby: High teperature reactions between SiC and copper, *British Ceramic Transactions and Journal*, **90** (1991), 124-125.
- (29) K. Nishimori, H. Tokutaka, S. Nakanishi, S. Kishida, and N. Ishihara: Off-angle SiC(0001) surface and Cu/SiC interface reaction, *Japanese Journal of Applied Physics*, **28** (1989), L1345-L1348.
- (30) 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, **97** (1989), 710-714.
- (31) 奈賀正明, 馮吉才, J.C. Schuster: SiC/Ti接合界面の構造と強度, 溶接学会論文集, **14** (1996), 338-343.
- (32) I. Gotman, E.Y. Gutmanas and P. Mogilevsky: Interaction between SiC and Ti powder, *Journal of Materials Research*, **8** (1993), 2725-2733.
- (33) Y.S. Chung and T. Iseki: Interfacial phenomena in joining of ceramics by active metal brazing alloy, *Engineering Fracture Mechanics*, **40** (1991), 941-949.

- (34) L. Li and I.S.T Tsong: Surface structure and morphology induced by ultrathin Ti films on 6H-SiC(0001) and (000 $\bar{1}$), *Surface Science*, **364** (1996), 54-60.
- (35) P. Martineau, R. Pailler, M. Lahaye and R. Naslain: SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites -Part2 *Fibre/matrix chemical interactions at high temperatures-*, *Journal of Materials Science*, **19** (1984), 2749-2770.
- (36) S.K. Choi, M. Chandrasekaran and M.J. Brabers: Interaction between titanium and SiC, *Journal of Materials Science*, **25** (1990), 1957-1964.
- (37) T. Nishino, S. Urai and M. Naka: Interface microstructure and strength of SiC/SiC joint brazed with Cu-Ti alloys, *Engineering Fracture Mechanics*, **40** (1991), 829-836.
- (38) B. Gottselig, E. Gyarmati, A. Naoumidis and H. Nickel: Joining of ceramics demonstrated by the example of SiC/Ti, *Journal of the European Ceramic Society*, **6** (1990), 153-160.
- (39) I.W. Hall, J.-L. Lirn, Y. Lepetitcorps and K. Bilba: Microstructural analysis of isothermally exposed Ti/SiC metal matrix composites, *Journal of Materials Science*, **27** (1992), 3835-3842.
- (40) 馮吉才, 奈賀正明, J.C. Schuster: SiC セラミックと Ti 箔の接合における固相反応機構, *日本金属学会誌*, **59** (1995), 978-983.
- (41) M. Naka, J.C. Feng and J.C. Schuster: Phase formation in SiC/metal joints at high temperature, *Materials Transactions, JIM*, **37** (1996), 394-398.
- (42) M. Naka, J.C. Feng and J.C. Schuster: Phase Reaction and Diffusion Path of the SiC/Ti System, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **28A** (1997), 1385-1390.
- (43) 崔相旭, 張寧, 菅野昭, 諸住正太郎: Ti 箔により接合した SiC の機械的性質, *日本金属学会誌*, **56** (1992), 1463-1469.
- (44) S. Sambasivan and W.T. Petuskey: Phase relationship in the Ti-Si-C system at high pressures, *Journal of Materials Research*, **7** (1992), 1473-1479.
- (45) F. Goesmann and R. Schmid-Fetzer: Metals on 6H-SiC: contact formation from the materials science point of view, *Materials Science and Engineering B*, **B46** (1997), 357-362.
- (46) F. Goesmann and R. Schmid-Fetzer: Temperature-dependent interface reactions and electrical contact properties of titanium on 6H-SiC, *Semiconductor Science and*

- Technology, **10** (1995), 1652-1658.
- (47) W.J.J. Wakelkamp, F.J.J. van Loo and R. Metselaar: Phase relations in Ti-Si-C system, Journal of the European Ceramic Society, **8** (1991), 135-139.
- (48) M. Witthaut, R. Weiß, E. Zimmermann, A. von Richthofen and D. Neuschutz: The formation of interface in the diffusion couple Ti-SiC, Zeitschrift für Metallkunde, **89** (1998), 623-628.
- (49) M. Nathan and J.S. Ahearn: Interfacial reactions in Ti/SiC layered films with and without diffusion barriers, Materials Science Engineering A, **A126** (1990), 225-230.
- (50) T. Iseki, H. Matsuzaki and J.K. Boadi: Brazing of silicon carbide to stainless steel, American Ceramic Society Bulletin, **64** (1985), 322-324.
- (51) W.R.L. Lambrecht and B. Segall: Electronic structure of SiC-TiC interfaces, Acta Metallurgica et Materialia, **40** (1992), S17-S24.

第5章 TiC-Cu 2重層の形成機構

5.1 緒言

前章において、Tiインサート金属を用いた継手の界面近傍の微細組織が、SiC母相から順にCu層/TiC層/Cu-Ti混合層とから成ることを、TEM観察によって明らかにした。従来のろう付や拡散接合における研究においても、界面層としてのCu層やCu-Si系化合物層の観察例は多く報告されてきたが⁽¹⁾⁽¹³⁾、その形成機構を説明し得るに十分な根拠は示されていないように思える。そこで、本章では、Cu層とTiC層の形成機構を検討するために、継手に急冷処理、急冷後高温保持および高温保持などの接合後熱処理を施し、これらによって界面微細組織がどのような影響を受けるかを調べた。

5.2 実験方法

本章で使用した摩擦圧接条件をTable 5-1に示す。圧接条件Iと比べて、条件IIは長摩擦時間となっている。条件IIIおよびIVは継手の急冷処理を行ったもので、アップセット時間 t_2 を短くし、摩擦直後の組織の凍結を試みている。継手の急冷処理は、アップセット後直ちに、氷水中に浸漬することによって行った。また、アップセット終了後の組織の凍結を試みるため、条件IIにおいても急冷処理を行った。Tiインサート金属は、厚さ20μmの市販の箔である。

試片の形状、接合方法、組織観察、高温加熱処理、TEM観察用試験片の作製法およびTEM観察法は第2章に示した通りである。

Table 5-1 Friction bonding parameter used.

	P_0 (MPa)	t_0 (s)	P_1 (MPa)	t_1 (s)	P_2 (MPa)	t_2 (s)	N (s ⁻¹)
I	10	1	20	3	30	6	40
II	10	1	20	10	30	6	40
III	10	1	20	3	30	2	40
IV	10	1	20	10	30	2	40

5.3 実験結果

5.3.1 高温保持後の界面構造

Ti インサート金属を用いた SiC と Cu との摩擦圧接継手の界面領域の微細組織は、前章において述べた TEM 観察の結果から、Fig. 5-1 に示すように、SiC 母相側から Cu 層/TiC 層/Cu-Ti 混合層とから主に成ることが分かった。また、TiC 層と Cu-Ti 混合層との間には、 Ti_5Si_3 が島状に形成された部分が認められた。さらに、Cu 層と TiC 層（以後 TiC-Cu 2 重層と呼ぶ）は、SiC 母相に対して優先方位を持つことが示された。この TiC-Cu 2 重層の形成機構について検討するため、摩擦圧接された継手を 773~1073 K の温度に保持し、界面微細組織の変化を TEM 観察によって調べた。

Fig. 5-2 は、773 K で 3.6 ks 保持後の界面領域を TEM 観察した結果を示したものである。Fig. 5-2(a) に示すように、摩擦圧接したままの界面（Cu 層厚さ 15 nm, TiC 層厚さ 20 nm）と比べて、SiC 母相に隣接した Cu 層の厚さは最大 80 nm 程度、TiC 層の厚さは最大 100 nm 程度にまで成長していた。また Fig. 5-2(b) に示すように、 Ti_5Si_3 層も厚さ 250 nm 程度と著しく成長し、界面のほぼ全領域に渡って幅広く形成されているのが観察された (Fig. 5-2(b) 参照)。これらの結果は、TiC, Cu および Ti_5Si_3 のいずれの融点と比べても非常に低い 773 K でも、界面近傍の狭い領域においては反応層の成長が可能であることを意味している。

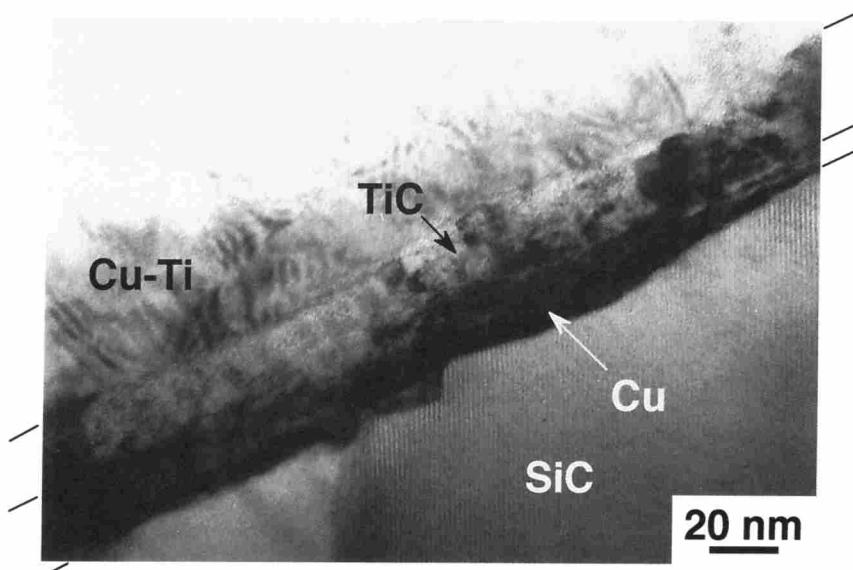


Fig. 5-1 TEM micrograph of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer.

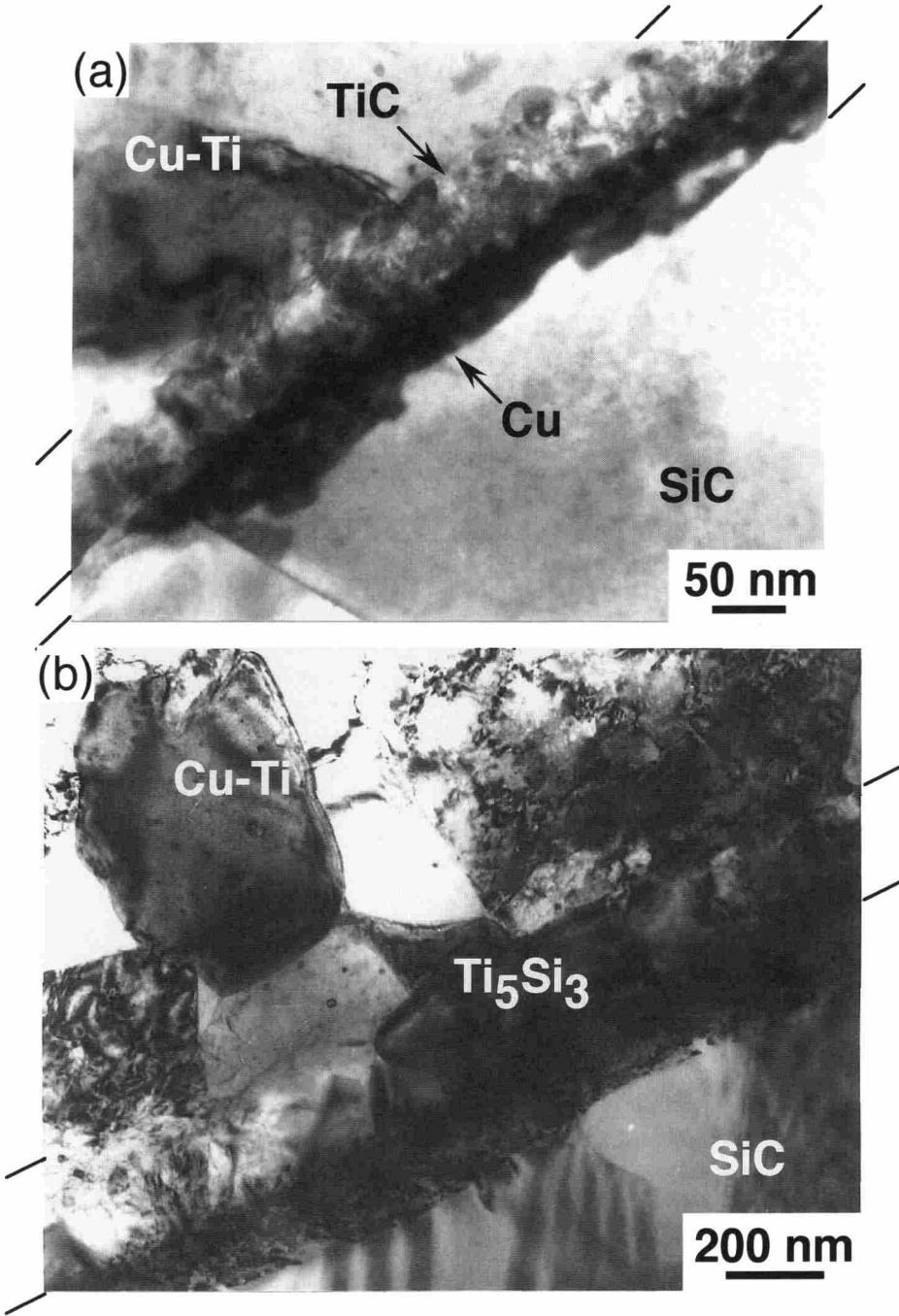


Fig. 5-2 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) growth of the TiC-Cu double layer and (b) growth of the Ti_5Si_3 layer.

高温保持後の TiC-Cu 2 重層もまた、圧接したままの界面において観察されたように（§ 4. 3 参照），SiC 母相に対して優先方位関係を示した。Fig. 5-3 は、高温保持後の TiC-Cu 2 重層および SiC 母相を含む領域からの明視野像である。なお、TiC-Cu 2 重層の厚さが合わせて約 100 nm あり、 Ti_5Si_3 層も同時に観察しようとすると、TiC-Cu 2 重層近傍の膜厚が大きくなりすぎるため、 Ti_5Si_3 層はアトムビームミリングによって、失われ

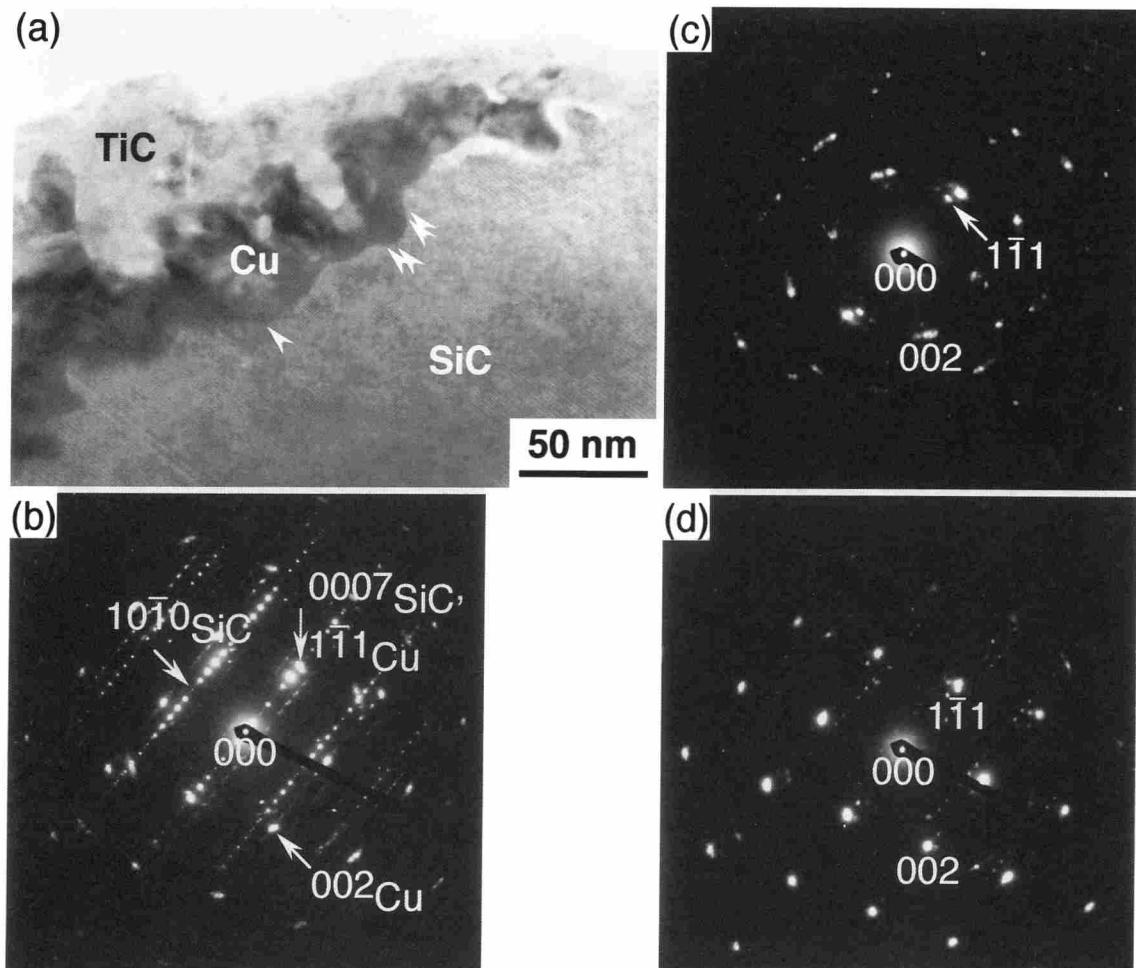


Fig. 5-3 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) bright field image, (b) SAD pattern from the from the TiC layer, Cu layer, and SiC matrix, (c) NBD pattern from the [110] pole of TiC, and (d) NBD pattern from the [110] pole of Cu.

ている。Fig. 5-3(b) は、この領域における SAD 図形である。この回折図形において、細かく並んでいるスポットは、6H-SiC 結晶の $\bar{1}2\bar{1}0$ 極図形として指数付けすることができる。Fig. 5-3(c), Fig. 5-3(d) は、それぞれ TiC 層, Cu 層からの NBD 図形である。両図形とも回折スポットの広がりが観察されるが、この広がりは 1 方向ではなく、全体に広がっており、NBD においてビーム径の影響を受けたためと思われる。Fig. 5-3(c) の回折図形は、図中に示されるように、TiC 結晶の [110] 極図形として指数付けすることができる。また、Fig. 5-3(d) の回折図形は Cu 結晶の [110] 極図形として指数付けすることができる。これらから TiC および Cu 結晶と SiC 結晶との間には、次式に示す方位関係が成立すると考えられる。

$$(0001)_{\text{6H-SiC}} // (111)_{\text{TiC}}, [1210]_{\text{6H-SiC}} // [110]_{\text{TiC}} \quad (1)$$

$$(0001)_{\text{6H-SiC}} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Cu}}, [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{6H-SiC}} // [110]_{\text{Cu}} \quad (2)$$

この方位関係は、6H-SiC 結晶の稠密面の {0001} 面と、TiC および Cu 結晶の稠密面 {111} とが互いに平行で、かつ互いの稠密方向が一致するもので、前章で述べたように従来拡散接合やろう付界面において観察されてきたもの⁽¹⁾⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁹⁾と同じものである。Fig 5-3(a) に示される明視野像には、6H-SiC 結晶の {0001} 面に対応する格子縞が観察され、この面に沿って、SiC 結晶のファセッティングが生じているように見える個所(矢印で示す)も一部に認められる。

Fig. 5-4 も、高温保持後の TiC-Cu 2重層および SiC 母相を含む領域からの明視野像である。この領域における SAD 図形を Fig. 5-4(e) に示す。この SAD 図形は、Fig. 5-4(f) に模式的に示すように、6H-SiC 結晶の [1\bar{2}10] 極図形、TiC 結晶の [110] 極図形および Cu 結晶の [110] 極図形が重なったものとして指数付けすることができ、これから Cu と SiC 結晶との間には、式(2) の方位関係が成立する。しかし、TiC と SiC 結晶との間には、式(1) の関係ではなく次式に示す方位関係が成立すると考えられる。

$$(10\bar{1}2)_{\text{6H-SiC}} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{TiC}}, [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{6H-SiC}} // [110]_{\text{TiC}} \quad (3)$$

Fig. 5-4(b) は、Fig. 5-4(e) 中の TiC の (002) 反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、SiC 粒に接する 2重層中の TiC が、Fig. 5-4(e) 中の回折図形を生ずる方位を持っていることを示唆している。但し、TiC の回折スポットは 5° 程度の広がりを持っており、TiC 層は少し方位のずれた結晶粒が集まつたものであると思われる。2重層中の Cu 層についても、Fig. 5-4(c) に示されるように、暗視野像観察によって同様の結果が得られた。圧接したままの界面においては、§ 4. 3 で述べたように、6H-SiC 結晶の {10\bar{1}2} 面と TiC および Cu 結晶の稠密面 {111} とが互いに平行になる関係が見出されており、Fig. 5-4 に示す領域では、TiC と SiC との方位関係については、圧接したままの界面と同じものが成立したということができる。この視野においても 6H-SiC 結晶の {0001} 面に対応する格子縞が観察され、この面に沿って、SiC 結晶のファセッティングが一部に生じているようと思われる (Fig. 5-4(d) 中に矢印で示す)。

Fig. 5-5 の視野においても、Fig. 5-4 と同様、TiC 層、Cu 層が SiC 母相に対して、それ

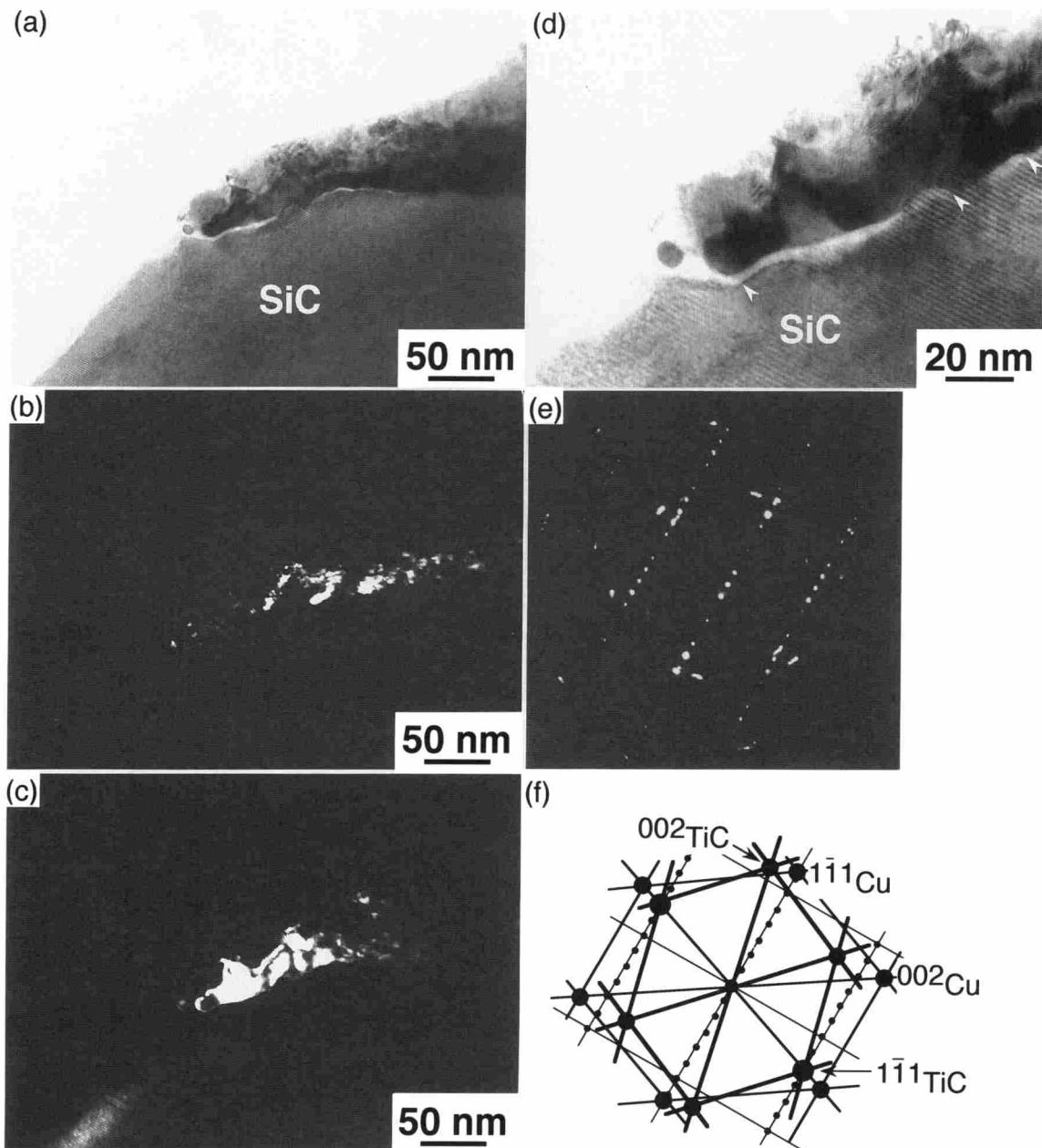


Fig. 5-4 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) bright field image, (b) dark field image of TiC, (c) dark field image of Cu, (d) high magnification image of Fig. 5-4(a), (e) SAD pattern from the from the TiC layer, Cu layer, and SiC matrix, where pole figures of [110] TiC, [110] Cu, and [1210] 6H-SiC can be observed, (f) key diagram of Fig. 5-4(e).

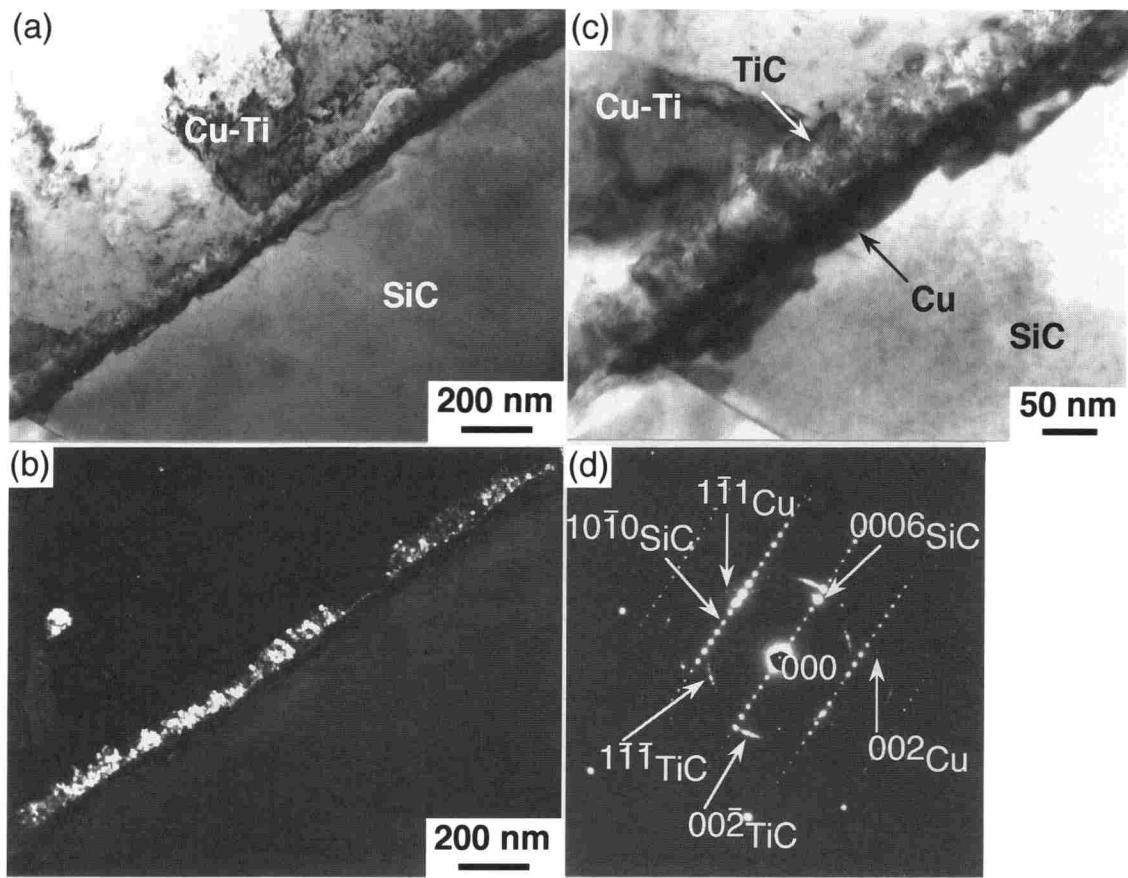


Fig. 5-5 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) bright field image, (b) dark field image of TiC, (c) high magnification image of Fig. 5-5(a), (d) SAD pattern from the from the TiC layer, Cu layer, and SiC matrix, where pole figures of [110] TiC, [110] Cu, and [1210] 6H-SiC can be observed.

それ式(3), (2)で与えられる方位関係を有することが示された。すなわち、Fig. 5-5(d)に示されるSAD図形は、6H-SiC結晶の $[1\bar{2}10]$ 極図形、TiC結晶の $[110]$ 極図形およびCu結晶の $[110]$ 極図形が重なり、それぞれの $[10\bar{1}2]$, $[1\bar{1}1]$ および $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向がほぼ一致したものとして指数付けすることができる。また、Fig. 5-5(b)は、Fig. 5-5(d)中のTiCの(002)反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、Fig. 5-5(a)の左下隅にある粒界の右側にあるSiC粒に接する2重層中のTiCのみが、Fig. 5-5(d)中の回折図形を生ずる方位を持っていること、すなわちTiCの結晶方位がSiCによって支配されることを裏付けている。但し、TiCの回折スポットは式(3)の方位関係を満足する位置を中心に $\pm 10^\circ$ 程度の広がりを持っており、TiC層は少し方位のずれた結晶粒が集まったものであると思われる。高温保持した場合、TiC層とCu層がSiC母相に対して、それぞれ式(1)と(2)、あるいは

は式(3)と(2)で与えられる方位関係を有するような界面が多く観察された。

5.3.2 急冷処理後の界面構造

773 Kでの保持によってTiC-Cu 2重層や Ti_5Si_3 層が成長し得ることは、これらの層が摩擦圧接後の徐冷中に形成・成長し得ることを示唆している。この圧接後の徐冷中の組織変化を抑制するため、摩擦圧接直後に継手を急冷する実験を行った。

まず、摩擦時間が3 s(接合条件III)の継手を氷水中に急冷したが、この継手は急冷時に界面近傍で破断し、界面微細組織を観察することができなかった。そこで、その破面をSEM観察した結果がFig. 5-6である。Fig. 5-6(a), (b), (c), (d)は、それぞれCu側の破面、SiC側の破面、SiC側の破面の拡大像、接合前のSiC表面のSEM写真である。Fig. 5-6(a)に示すように、継手の軸中心部にはCu側の破面にSiCが付着しており、SiC中で破断したと考えられる領域が観察された。一方、この部分以外の領域においては(全破面の約75%)、Fig. 5-6(b)に示すように、SiC側の表面にCuが付着しているのが観察された。Fig. 5-6(c)において明るく見える部分は、EDX分析によって高強度のCuの特性X線が検出され、Cuが厚く付着した部分であると考えられる。それ以外の暗く見える部分も、Siに加えてCuの特性X線が検出されたこと、またFig. 5-6(d)の接合前のSiC表面と比べてかなり異なった形態を呈していることから、SiC表面にCuが付着しているものと考えられる。したがって、この継手の破断位置、すなわち最弱部の大部分は、SiCとCuとの界面よりも、むしろCu側に有るものと考えられる。また、明らかに界面よりCu側で破断したと考えられる部分も、Fig. 5-6(c)より分かるように、通常のCuの破面に見られるような延性的な破壊形態を呈していない。そこで、SiC側の破面について薄膜X線回折を行った結果をFig. 5-7に示す。薄膜X線回折は破面と平行に約2 mmの厚さの試片を切り出し、X線の入射角2°として行った。入射角度が低いために、表面層からの情報が鋭敏に検出される。Fig. 5-7に示されるように、CuおよびSiCの回折線が観察されるのみで、それ以外の化合物の形成を示唆する回折線は検出されなかった。したがって、この継手が急冷時に界面部で破断した原因として、脆弱な化合物の形成は考え難い。むしろ、§4.3で述べたように、接合界面およびCu-Ti混合層中にSiC表面の酸化皮膜が観察されたこと、またこの継手のアップセット時間が2 sと短く、バリ形成が完了していないおそれがあることなどを考え合わせると(Fig. 4-16)、この酸化皮膜がCu-Ti混合層の中に取り込まれた後、バリ中へ排出されないまま、多量に残存し強度

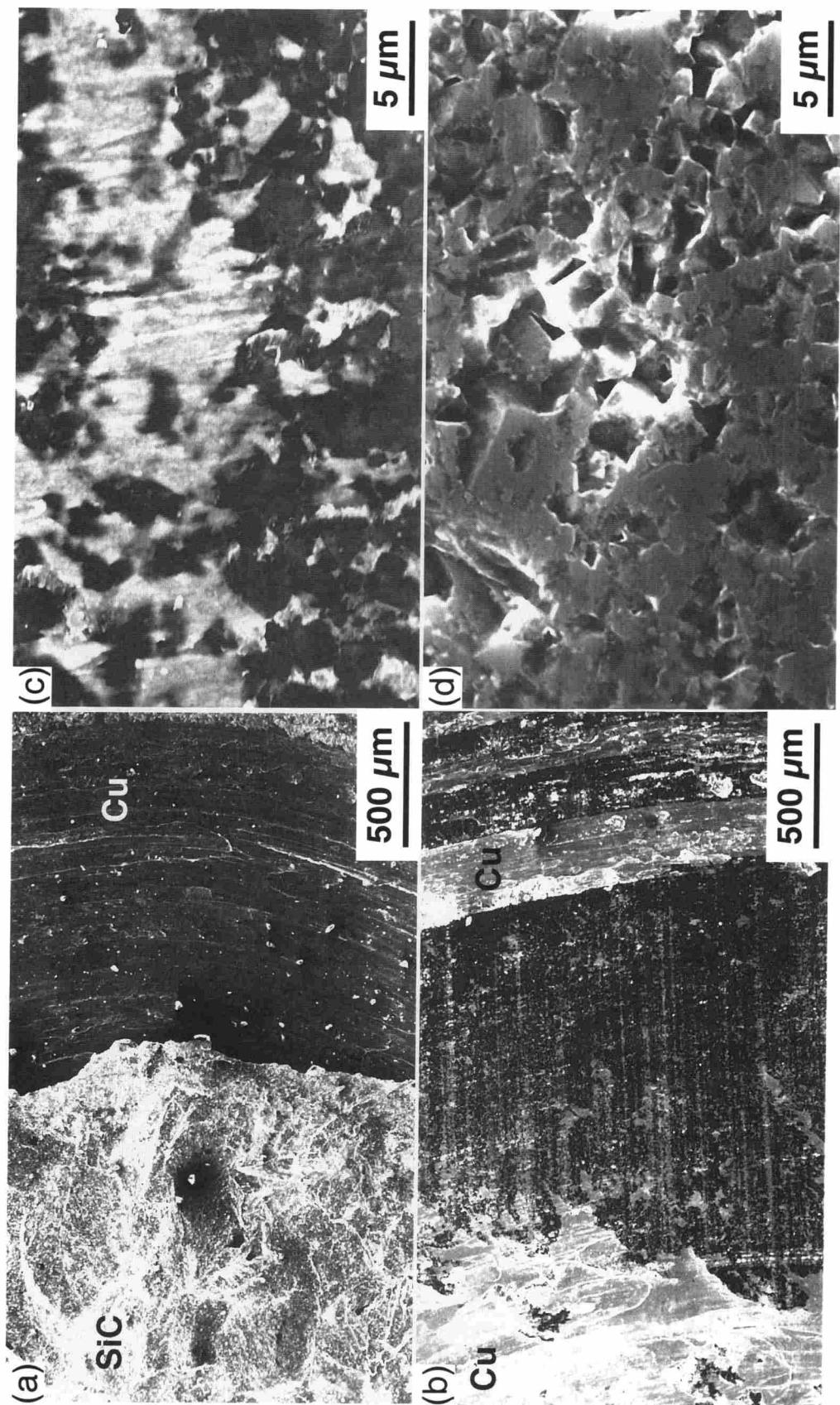


Fig. 5-6 SEM micrographs of the fractured surface of a quenched SiC/Cu joint bonded with the Ti intermediate layer: (a) Cu side, (b) SiC side, (c) high magnification image of SiC side, and (d) SiC surface as received.

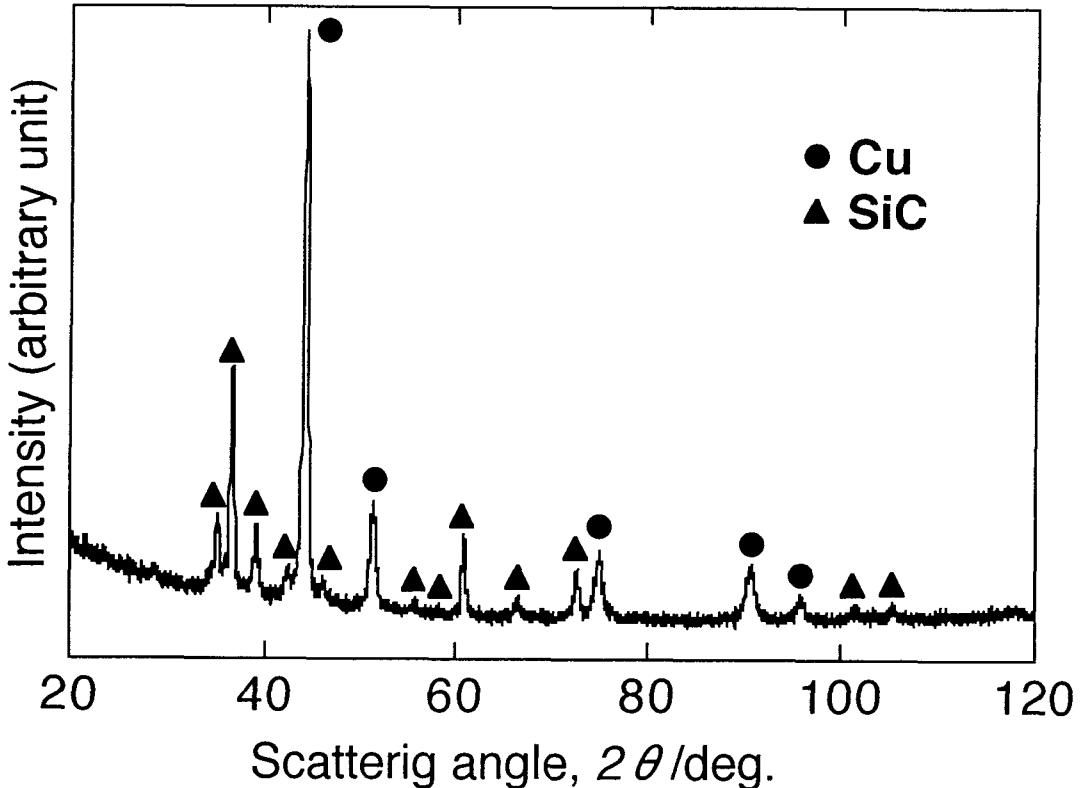


Fig. 5-7 Thin film X-ray diffraction pattern from the fractured surface of the SiC side.

低下をもたらしたものと思われる。

一方、摩擦時間が 10 s (接合条件 IV)になると、急冷しても継手は破断しなかった。これは摩擦時間が長くなつたため、摩擦中に SiC の酸化皮膜のバリ中への排出が進行し、界面近傍での残存量が少なくなったことによるものと思われる。急冷された継手の界面近傍の TEM 観察例を Fig. 5-8 に示す。界面のほぼ全域にわたつて明瞭な反応層は検出されず、Fig. 5-8 において明るいコントラストを呈するような厚さ数 nm 程度の層が観察された。この層からの NBD 図形からは、SiC および Cu 以外からの回折スポットは認められなかつた。また、この層を EDX 分析した結果が、Fig. 5-9 である。Ti の特性 X 線が検出され、この部分に Ti が濃化していること、すなわちここが Ti 濃化層であることを示している。すなわち、摩擦時間 10 s、アップセット時間 2 s で急冷された継手の界面には、少なくとも徐冷後の界面に見られたような厚さ 10 nm を超えるような TiC-Cu 2 重層や Ti_3Si_3 層は観察されず、これらの反応層がアップセット過程や圧接後の徐冷中に形成されたものであることを示している。また、摩擦過程中は Cu-Ti 混合層と SiC との間には、厚さ数 nm 程度の Ti 濃化層のみしか存在しないこと、すなわち摩擦はこの薄い Ti 濃化層のみを介して行われていることが示唆される。

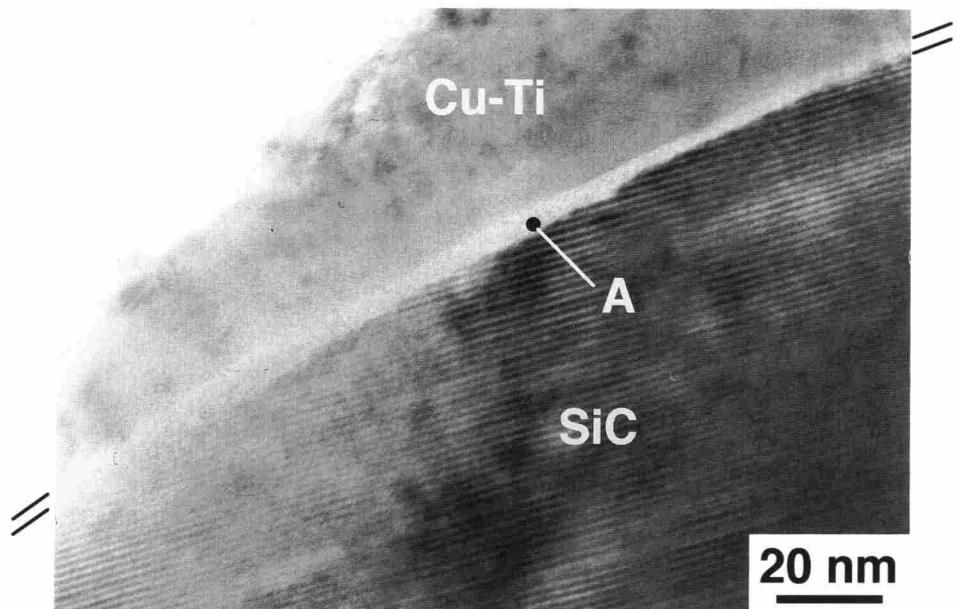


Fig. 5-8 TEM micrograph of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer.

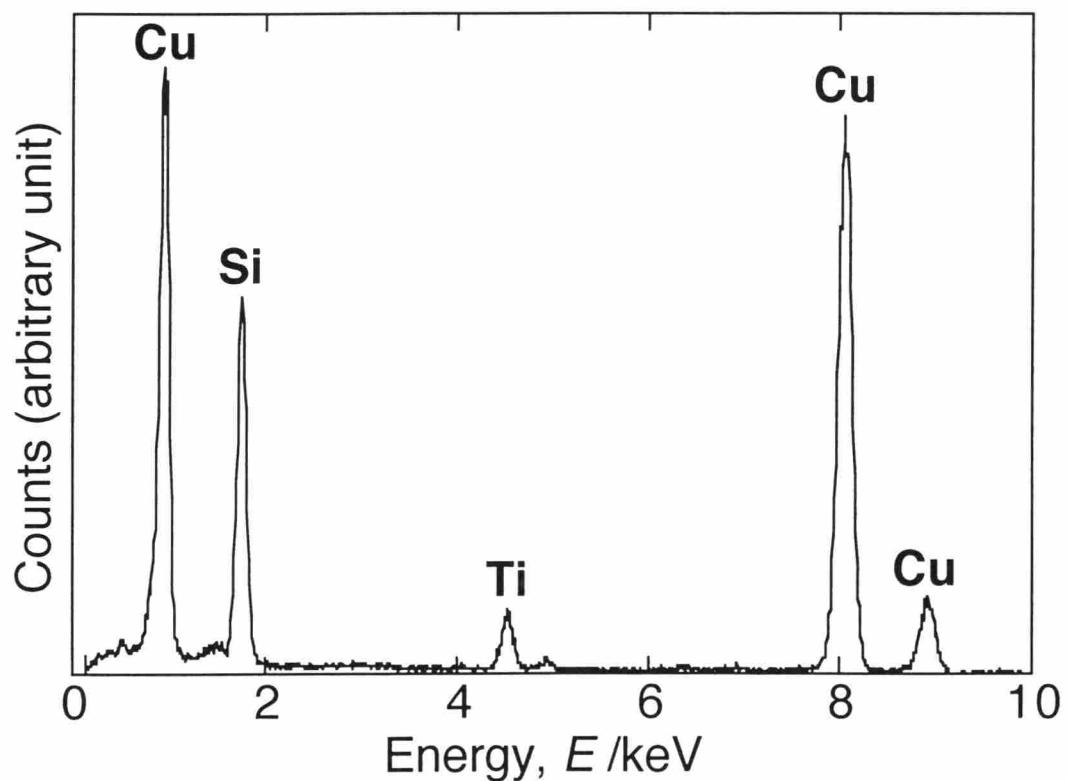


Fig. 5-9 EDX spectrum from the Ti-rich layer in Fig. 5-8.

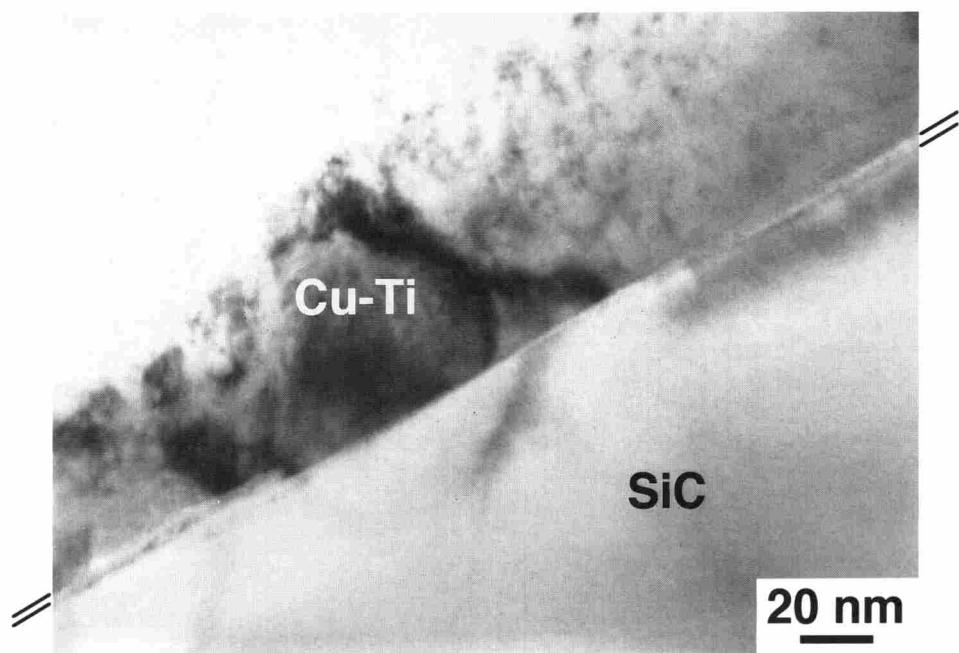


Fig. 5-10 TEM micrograph of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer.

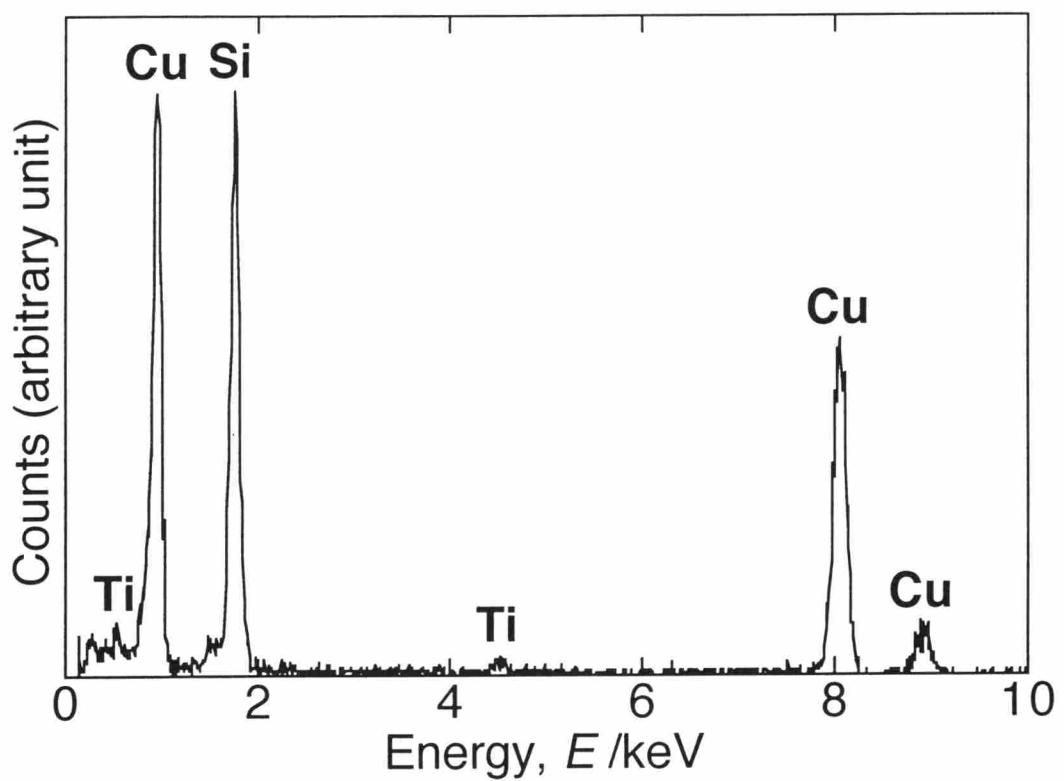


Fig. 5-11 EDX spectrum from the Ti-rich layer in Fig. 5-10.

さらに、アップセット過程における反応層の形成の有無を調べるため、通常の場合と同様に 6 s 間のアップセットを行った後、継手（摩擦時間 10 s）を氷水中に急冷し、界面近傍の TEM 観察を行った。アップセット時間 6 s で急冷した場合も、Fig. 5-10 に示すように、大部分の界面部において明瞭な層は観察されなかった。この界面部において、EDX 分析した結果を Fig. 5-11 に示す。Ti の特性 X 線が検出され、この部分も Ti の濃化層が生じていることを示唆している。アップセット時間 6 s で急冷した場合は、Fig. 5-10 に示したような界面領域が大部分を占めたが、Fig. 5-12 に示すように、界面部に厚さ 40 nm 程度の反応層が観察される個所も一部認められた。この反応層を含む領域からの NBD 図形を Fig. 5-12(c) に示す。この回折図形は、TiC 結晶の [110] 極図形および Cu 結晶の [110] 極図形が重なったものとして指標付けすることができ、両結晶とも同じ方位を持つことが示唆された。また、暗視野像観察および EDX 分析より、この界面は SiC 母相側から Cu 層、TiC 層、そして Cu-Ti 混合層とから成ることが示唆された。この 2 重層の厚さは、徐冷した場合（約 50 nm, Fig. 5-1 参照）と比べて薄いことが分かった。アップセット過程は継手の冷却過程の初期段階であると考えられるので、アップセット時間 6 s で急冷した場合、TiC-Cu 2 重層の形成が認められたということは、TiC-Cu 2 重層の形成は冷却の初期段階に開始されたことを示している。すなわち、接合界面に形成される TiC-Cu 2 重層はアップセット過程である接合後の冷却過程のごく初期に形成され、徐冷中に界面全域にわたって形成・成長したものと考えられる。

アップセット時間 2 s で急冷処理後の界面部においては、厚さ数 nm の Ti の濃化層が全面的に認められたが、この濃化層に隣接する Cu-Ti 混合層中を観察すると、Fig. 5-13 に示すように、SiC 粒子が Cu-Ti 混合層中に取り込まれているのが観察される。この SiC 粒子の周囲には、アップセット時間が 2 s でも、すなわち接合界面での TiC-Cu 2 重層の形成の認められない場合でも、TiC-Cu 2 重層が認められるものがある。この TiC-Cu 2 重層の領域からの SAD 図形が Fig. 5-13(b) である。この回折図形は、6H-SiC 結晶の $[1\bar{2}10]$ 極図形、TiC 結晶の [110] 極図形および Cu 結晶の [110] 極図形が重なったものとして指標付けすることができ、これから TiC および Cu と SiC 結晶との間には、式(3) および (2) に示す方位関係が成立することが分かった。すなわち、Cu 層については、6H-SiC 結晶および Cu 結晶の稠密面同士が平行になる関係で、TiC 層については、6H-SiC 結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 面と TiC 結晶の $\{111\}$ 面とが平行になる関係であった。Cu-Ti 混合層中に取り込まれた SiC 粒子は、その周囲の Cu マトリックスとの流動に合わせて移

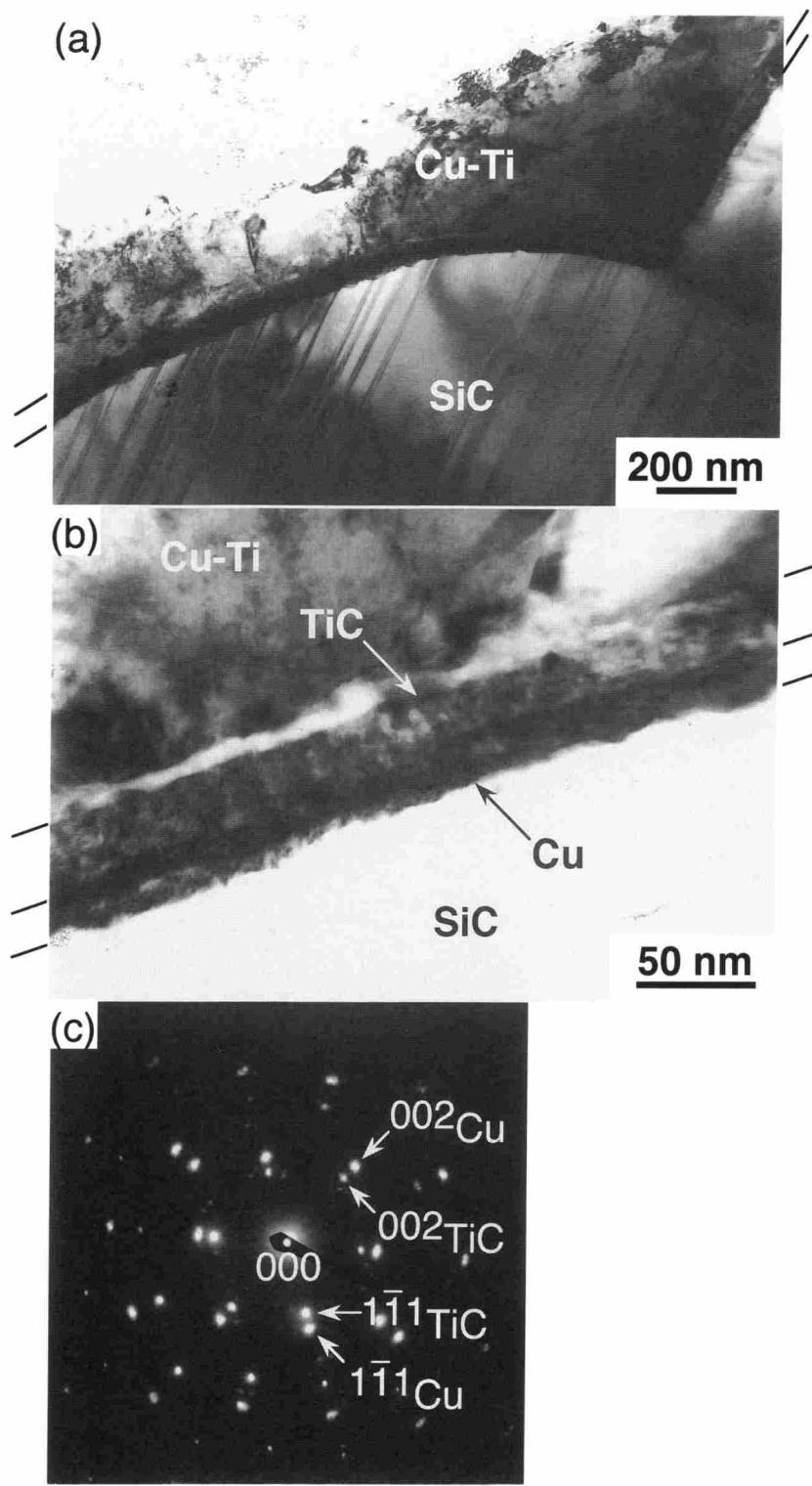


Fig. 5-12 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) high magnification image of Fig. 5-12(a), and (c) NBD pattern from the [110] pole of TiC and Cu layers.

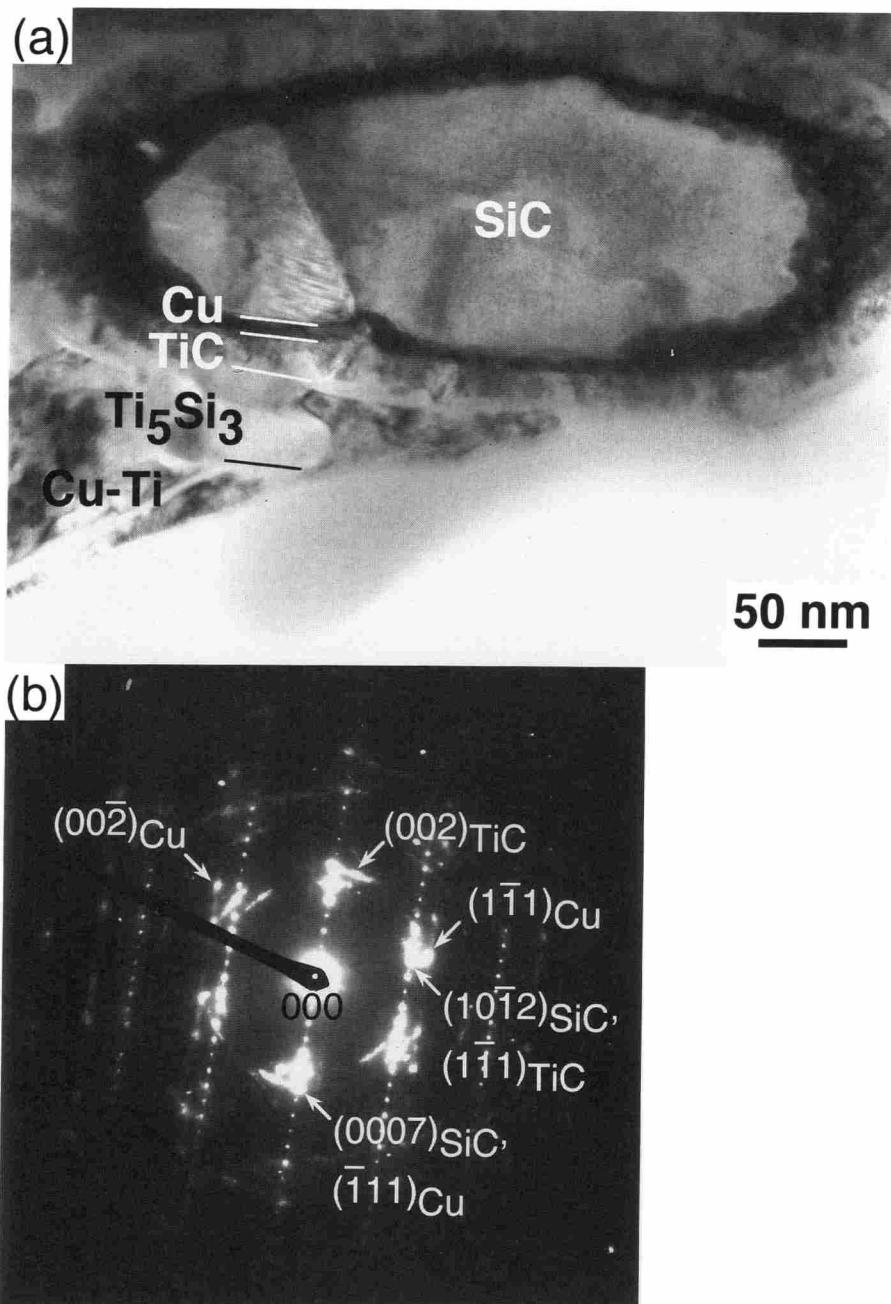


Fig. 5-13 TEM micrographs of a mixing layer adjacent to the quenched joint interface: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the from the TiC layer, Cu layer, and SiC matrix, where pole figures of [110] TiC, [110] Cu, and [1210] 6H-SiC can be observed.

動することが可能であり、その周囲の Cu マトリックスとの間には、接合界面で起こるような激しい相対運動は生じないとと思われる。このため、Cu-Ti 混合層中に取り込まれた SiC 粒子は、接合界面から離れるに従って摩擦中でも温度が低下していくものと考えられる。一方、SiC と Cu-Ti 混合層との間には、摩擦過程中激しい相対運動が続き、したがって、接合界面の温度低下は生じないと考えられる。このため、接合界面における

TiC-Cu 2重層の形成は、SiC と Cu-Ti 混合層との相対運動が停止した後に生じると考えることができる。また、取り込まれた SiC 粒子の表面はあらゆる方向の面方位を持っており、その中から選ばれたのがここで認められた方位関係であると考えると、式(3)と(2)で与えられる優先方位が最も安定であると示唆される。実際、前節で述べたように、高温保持後の界面部においては、この関係が多く認められている。

5.3.3 急冷した継手に高温保持処理を施した場合の界面構造

急冷処理後の界面微細組織の観察結果から、界面に形成される TiC-Cu 2重層は、冷却の初期段階であるアップセット時間 2 s から 6 s の間に形成され始めることが示唆された。このことを確認するため、急冷処理を施した継手を 773 K および 1073 K で 3.6 ks 保持し、界面微細組織の観察を行った。Fig. 5-14 は、急冷後、1073 K で保持された継手の界面の観察例である。界面領域を含む視野からの SAD 図形を Fig. 5-14(e) に示す。この回折図形は、6H-SiC 結晶の $[1\bar{1}00]$ 極図形、TiC 結晶の $[1\bar{1}2]$ 極図形および Cu 結晶の $[1\bar{1}2]$ 極図形が重なったものとして指数付けすることができる。Fig. 5-14(c) は、Fig. 5-14(e) 中の Cu 結晶の (220) の回折線を用いて撮った暗視野像で、Cu 層が SiC 母相に接して形成されているのが分かる。Fig. 5-14(d) は、Fig. 5-14(e) 中の TiC 結晶の (220) および 6H-SiC 結晶の $(11\bar{2}0)$ の回折線を用いて撮った暗視野像である。TiC および Cu 結晶と SiC 結晶との間には、式(1) および(2) の方位関係が成立すると考えられる。これらの方位関係は、高温保持後の界面において観察されたものと同じものである。これらの Cu 層および TiC 層（アトムミーリングによってかなり除去されているが）は、§ 4.3 で示した圧接したままの接合界面で観察されたもの（約 50 nm, Fig. 5-1 参照）と比べて非常に厚い。さらに、Fig. 5-14(e) 中に示される回折図形中には、グラファイトからの回折リングも観察された。グラファイトの {003} の回折リングを用いて撮った暗視野像が Fig. 5-14(b) である。TiC 層に隣接して Cu 層中に析出していることが分かる。このことは、1073 K において、SiC と Cu との反応が進行し得ることを示している。

一方、Fig. 5-15 は急冷後 773 K で 3.6 ks 保持した後の界面近傍の観察例である。Fig. 5-15(b) に示すように、773 K での保持後は、Ti 濃化層が界面の大部分を占め、明瞭な反応層の形成は認められない。Ti 濃化層以外には、Fig. 5-16 に示すように、界面部に 20 nm 程度の粒子の形成された領域も一部認められた。Fig. 5-16(c) はこの粒子を含む視野からの NBD 図形である。Cu 結晶からの回折スポット以外に、TiC の {111} のスポット

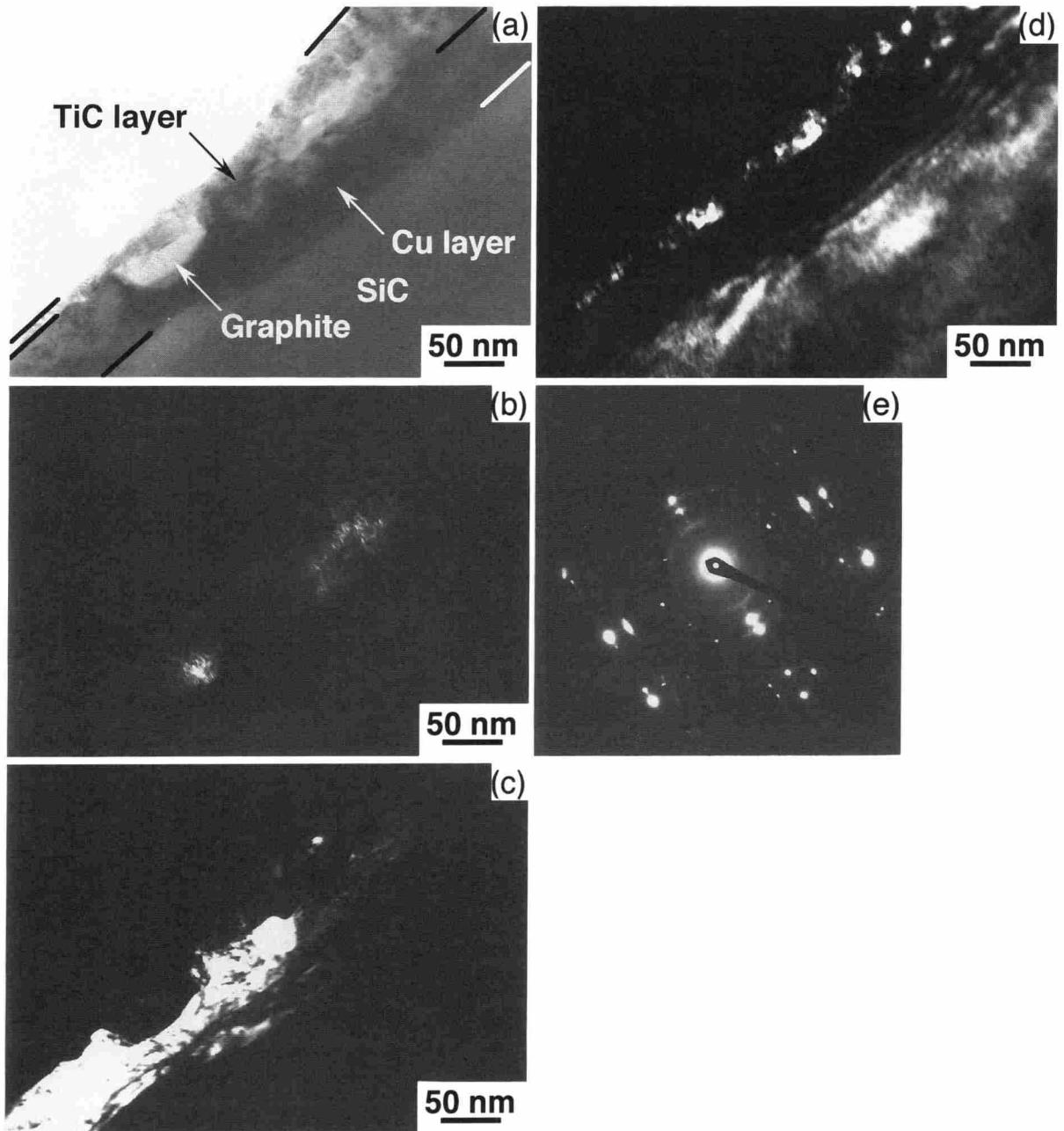


Fig. 5-14 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 1073 K: (a) bright field image, (b) dark field image of graphite, (c) dark field image of Cu, (d) dark field image of TiC and SiC, and (e) SAD pattern from the TiC layer, graphite layer, Cu layer, and SiC matrix, where pole figures of [112] TiC, [112] Cu, and [1100] 6H-SiC can be observed.

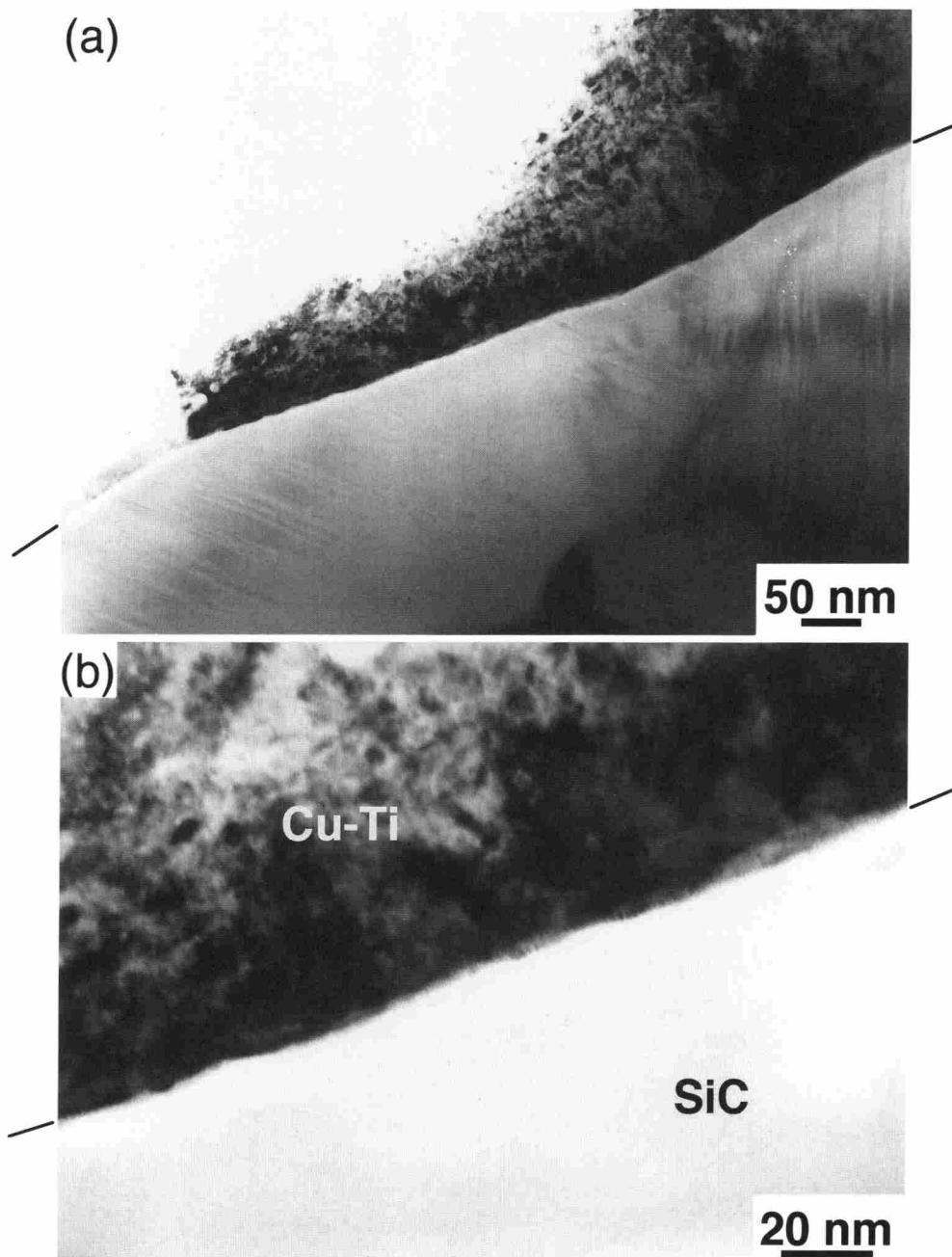


Fig. 5-15 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) bright field image and (b) high magnification image of Fig. 5-15(a).

も観察され、この回折スポットを用いて撮った暗視野像の Fig. 5-16(b) より、この粒子が TiC と見なされることが分かった。このように 773 K 程度の低い温度域で形成される TiC 層は、圧接したままの継手の界面で観察されたものとは異なった形態を持ち、形成機構も異なるものと思われる。以上に述べてきたように、急冷された界面微細組織に対する高温保持の影響は、Cu 層と TiC 層の形成が、圧接後の徐冷中の高温域 (1073 K 程

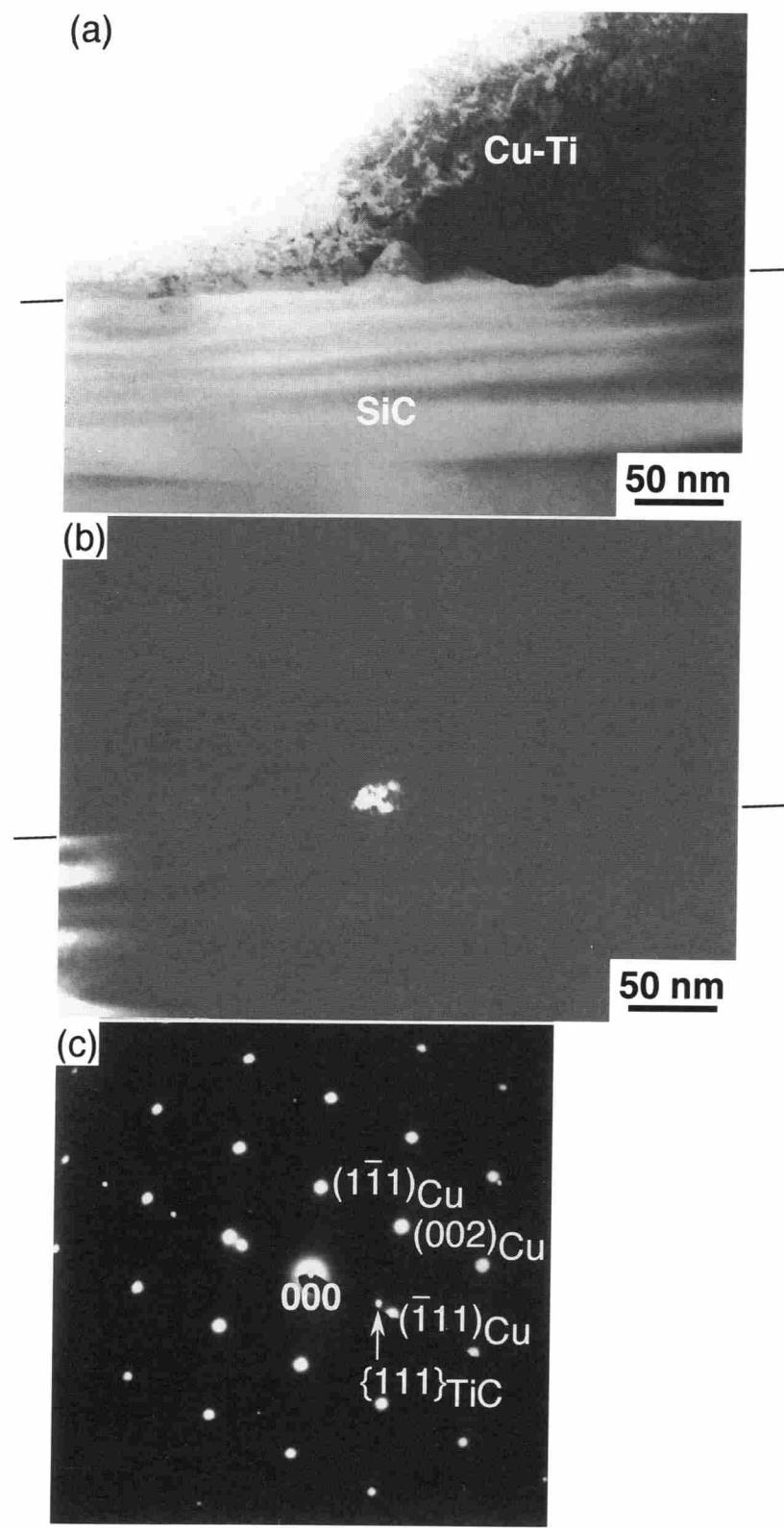


Fig. 5-16 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) bright field image (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the TiC layer and SiC matrix, where a pole figure of [110] Cu and a spot from TiC can be observed.

度)で始まることを示唆するものである。但し、急冷後の高温保持実験よりこれらの Cu 層と TiC 層の形成・成長は、1073 K で進行することが可能であり、溶融銅の形成を前提とする TiC-Cu 2 重層の形成機構は必ずしも受け入れられないものと考えられる。

5. 4 考 察

圧接後、徐冷された継手の界面近傍においては、773 K で 3.6 ks の保持によって、TiC-Cu 2 重層、 Ti_5Si_3 層の成長が見られた。すなわち、保持温度 773 K でも、SiC が Cu あるいは Cu-Si 合金と直接接していれば、界面近傍の狭い領域において、反応層の成長が可能であることが示唆された。また高温保持後の TiC-Cu 2 重層もまた、SiC 母相に対して優先方位を持つと考えられる。高温保持後に多く観察された優先方位は、圧接したままの場合と比べて異なり、SiC 母相と Cu 層については、両結晶の稠密面である 6H-SiC の {0001} 面と Cu の {111} 面とが平行となる関係(式(2))である。この関係は、6H-SiC 単結晶の {0001} 面上における溶融銅の濡れ実験後の界面において、菅沼、野城⁽¹⁾によって見出されたものと同じである。SiC 母相と TiC 層については、圧接したままと同じ 6H-SiC の {1012} 面と TiC の {111} 面とが平行になる関係(式(3))が多く観察されたが、TiC の方位にはこの関係式から与えられるものに比べて ±10° 程度のばらつきが認められた。また、式(1)で与えられる方位関係も一部認められた。なお、式(3)の関係は、Iwamoto ら⁽¹³⁾によって 6H-SiC 単結晶と Ag-Cu-Ti ろう材との界面でも見出されている。彼らによると 6H-SiC と TiC との方位関係は、6H-SiC の表面の方位によって異なり、{0001} 面に平行な場合は式(1)、{1012} 面と平行な場合は式(3)の関係が成立することが見出されている。式(1)の関係は、§ 4. 4. 2 で述べたように、従来、拡散接合やろう付界面において観察してきた⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾ものと同じものである。高温保持後に多く観察された方位関係の中で、TiC 結晶と Cu 結晶との関係について考えてみると、Fig. 5-5 に示されるように、TiC および Cu 結晶の SAD 図形は、いずれか一方を [111] 方向を軸にして 180° 回転すると互いの方位が一致する。このことは、TiC と Cu 結晶が双晶の方位関係を有し、{111} 面が双晶面になると言うことを示している。この方位関係の場合、界面のミスフィットパラメータは約 18% であり、TiC と Cu との優先方位は必ずしも整合界面の形成とは対応しないということができる。TiC 結晶が最大で ±10° 程度の方位の広がりを持っていたのは、TiC の結晶が Cu 結晶に対してこのようなずれを持つことによって、安定な界面が形成されるためではないかと思われる。この関係は、

Fig. 5-13 に示したように、Cu-Ti 混合層中に取り込まれた SiC 粒子の周囲に形成された 2 重層においても観察されている。したがって、式(3)および式(2)の関係がエネルギー的により安定で、式(1)の関係は界面が動的な過程で形成される場合において安定な傾向を持つのではないかと思われる。

急冷後の継手の界面近傍の TEM 観察の結果、Fig. 5-8 に示したように、厚さ数 nm の Ti 濃化層の形成された領域が大部分を占めた。すなわち、接合プロセスの摩擦過程においては、Cu-Ti 混合層と SiC 母相とは、主としてこの Ti 濃化層を介して接していると考えられる。アップセット時間 6 s で急冷した場合、Fig. 5-12 に示すように、TiC-Cu 2 重層の形成が一部に認められた。この部分は、Fig. 5-12(a) より明らかなように、界面が SiC 側へずれた部分を中心に広がっており、直線的な界面の部分と比べて、SiC に対する Cu-Ti 混合層の相対運動速度が遅くなっているものと考えられる。アップセット時間 6 s の後、急冷した場合 TiC-Cu 2 重層の形成が認められたことは、これらが冷却の初期段階に形成されはじめたことを示している。すなわち、接合界面に形成される TiC-Cu 2 重層はアップセット過程である接合後の冷却の初期に形成され、徐冷中に界面全域にわたって形成・成長したものと考えられる。

さらに、この 2 重層の形成過程を明らかにするために、界面部に全面的に Ti 濃化層の形成された継手に高温保持を施し、界面微細組織の変化を観察した。急冷した継手を 1073 K で保持した場合、TiC-Cu 2 重層の形成が認められ、Cu 層中にグラファイトの析出も認められた。また、TiC-Cu 2 重層は SiC 母相に対して優先方位を持ち、これは高温保持後の界面において観察されているものと同一のものである。773 K の保持においては、Ti 濃化層の認められる界面が大部分を占め、ごく一部に TiC 層の形成が認められるのみであった。Fig. 5-2 に示したように、圧接したままの継手を 773 K に保持した場合、TiC-Cu 2 重層の成長が認められたが、急冷された継手を 773 K に保持しても TiC-Cu 2 重層の形成・成長がほとんど認められなかった。急冷後の界面部には全面的に厚さ数 nm の Ti の濃化層が形成されていたが、徐冷された継手の界面に形成される Cu 層と SiC との間には Ti の濃化層は認められない。したがって、この Ti 濃化層の有無が 773 K での保持による TiC-Cu 2 重層の形成・成長に顕著な影響を及ぼしたのではないかと考えられる。すなわち、Ti 濃化層中で SiC との反応によって、例えば C-Si-Ti 系の 3 元化合物の $Ti_3SiC_2^{(20)}$ のような高融点 (3273 K 以上)⁽²¹⁾ の化合物が形成され、SiC 側への Cu の供給を妨げたのではないかと思われる。以上より、急冷後高温保持後の界面近傍

の TEM 観察の結果は、 TiC-Cu 2 重層の形成は圧接後の徐冷中の 773 K より十分に高い温度域で生じることを示唆している。

TiC-Cu 2 重層の形成・成長に関しては、 § 8. 4 において詳しく述べるように、 773 K 以上の温度において SiC が分解して、 Si が Cu 中に固溶し、 C がグラファイトを形成する反応が進行し得ることが熱力学的に説明できる。 C が Ti と反応して TiC を形成すると、 Cu 中の C の化学ポテンシャルが低下するため、 SiC の分解反応は熱力学的により有利になる。したがって、 SiC と Cu との反応によって、 SiC から分解された Si は Cu 中に固溶し、 Cu 中に固溶できない C は Ti と反応して TiC 層を形成したものと考えられる。但し、 TiC と SiC との間に式(1) および式(3) で示すような方位関係が成立することから、先ず TiC が形成し、その後 Cu 層が SiC 母相と TiC 層との間に形成されるのではないかと考えられるが、詳細については今後の研究の課題となろう。また、急冷した継手を 1073 K で保持した場合、 Cu 層中にグラファイトの析出が認められたが、これは、 Cu-Ti 混合層側から接合界面に供給される Ti 量が少なくなるため、グラファイトの析出が生じたものと思われる。

化学ポテンシャル図は、反応と拡散が同時に起こる界面反応に適用されつつある⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。本研究においても、 TiC-Cu 2 重層の形成について熱力学的検討を加えるため、化学ポテンシャル図を考えてみる。本来ならば、反応に関与する全元素から成る C-Si-Ti-Cu の 4 元系のポテンシャル図を考えるべきである。しかし摩擦圧接したままの界面の大部分の領域では、 Fig. 5-1 に示すように、化合物層として TiC が観察されるのみで、 Si は Cu 層および Cu-Ti 混合層中に固溶され、 Si-Cu, Si-Ti 系化合物は観察されない。一般に、一次固溶体の形成に伴う純金属の化学ポテンシャルの変化量は、化合物の形成によるものと比べて、非常に小さいと言われており、 Si の Cu 中への固溶によって Cu-Ti-C 3 元系化学ポテンシャル図が受ける影響は僅かであると考えられる。また、本研究で用いた SiC は、遊離の C を含んでおり、 SiC 中の C の活量は 1 と見なせるため、 Cu-Ti-C 3 元系化学ポテンシャル図において、反応径路の一方の端を純 C にとることが出来る。これらより、 Cu-Ti-C 3 元系の化学ポテンシャル図に基づいて、 TiC-Cu 2 重層の形成について検討を加える。

Cu-Ti-C 系の 3 元系状態図の報告例は無く、また Cu-Ti-C 系の 3 元化合物も報告されていない。2 元系状態図によれば、 Cu-Ti および Ti-C 2 元系はそれぞれ化合物相を形成する⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ が、 Cu-C 系は、化合物相を形成せず、互いにほとんど固溶もない⁽²⁷⁾。した

がって、ここでは Cu-Ti および Ti-C 系の化合物相のみを考慮に入れて、化学ポテンシャル図を作製する。

Arita ら⁽²⁸⁾は、Cu-Ti 系化合物の熱力学データを報告している。これによると、 Cu_4Ti 、 CuTi および CuTi_2 の 673~823 K における標準生成自由エネルギー ΔG° が求められているが、 Cu_4Ti および CuTi はこの温度範囲内での温度依存性は僅かと報告されている。 CuTi_2 については、773 K での値が求められているのみである。そこで、 Cu_4Ti と CuTi については、Arita らの求めた関係を 1073 K まで外挿し、また CuTi_2 については 773 K での値をそのまま用いると、 Cu_4Ti , CuTi , CuTi_2 の生成自由エネルギーはそれぞれ、-23, -19, -26 kJ/mol となる。また、 TiC の 1073 K の温度における ΔG° は、-236.8 kJ/mol であ

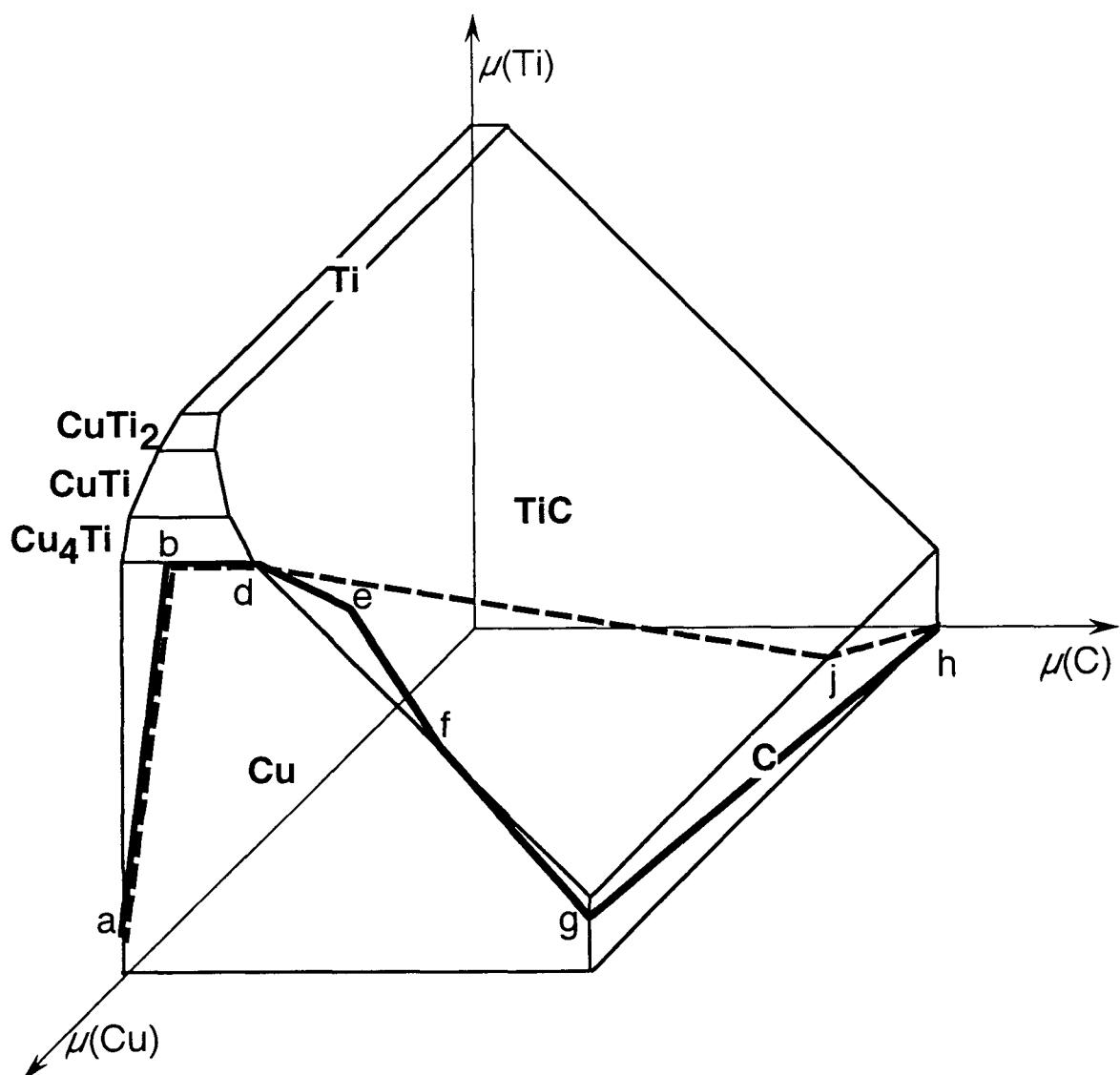


Fig. 5-17 Expected three-dimensional chemical potential diagram for Cu-Ti-C system at 1073 K.

る⁽²⁹⁾. 以上の熱力学データより Cu-Ti-C 3 元系化学ポテンシャル図を作成したのが、Fig. 5-17 である（状態図⁽²⁵⁾によれば、Cu₃Ti₂ および Cu₄Ti₃ も形成されるが、これらについては、標準生成自由エネルギーの報告例が見受けられず、また以後の議論と密接な関係があるとも考えられないで、本図では無視してある）. Cu-Ti 混合層中では、Cu₄Ti の析出が認められることより、この領域は、化学ポテンシャル図上において Cu-Cu₄Ti 共存関係を示す、Cu 面と Cu₄Ti 面の交線上 (bd) に有ると考えられる. この Cu-Ti 混合層から SiC 側に向かって、Fig. 5-1 に示したように、TiC 層、Cu 層、SiC の順になるということは、化学ポテンシャルの経路が折れ線 abdefgh のように辿ったことを示唆している. しかし、化学ポテンシャル変化が、なぜこの経路を通り、他の経路、例えば Fig. 5-17 中の破線で示したような経路を取らなかつたかは、おそらく、速度論的な要因によるものと思われるが、良く説明はできない.

また、混合層中における Si の濃度は約 5%であることから、Raoult の法則が成立するすれば、混合層中における Cu の活量は 0.95 とおけ、化学ポテンシャル $\mu = RT \cdot \ln a$ より、 $\mu = -0.46 \text{ kJ/mol}$ となる. さらに、Cu 層中における Si の濃度は約 8%であることから、Cu 層中における Cu の活量は 0.92 とおけ、 $\mu = -0.74 \text{ kJ/mol}$ となる. この化学ポテンシャルの差は、Cu-Ti 混合層から Cu 層へ、Cu が拡散可能であることを示すものであり、本研究における観察結果と矛盾しない.

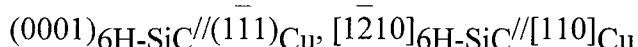
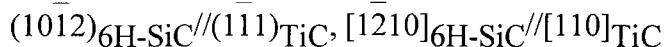
5. 5 結 言

前章において述べたように、Ti インサート金属を用いた継手の界面近傍の TEM 観察によって、SiC 母相/Cu 層/TiC 層/Cu-Ti 混合層とから成る界面構造が明らかとなった. そこで、Cu 層および TiC 層の形成機構を明らかにするために、継手に急冷処理、急冷後高温保持および高温保持などの接合後熱処理を施し、その界面近傍を TEM 観察し、それらの形成過程を調べ、TiC-Cu 2 重層の形成機構について熱力学的な検討も行った. 得られた結果は以下のようにまとめられる.

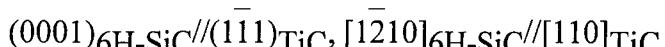
- (1) 773 K で 3.6 ks 保持後の界面領域を TEM 観察した結果、摩擦圧接したままの界面と比べて、SiC 母相に隣接した Cu 層の厚さは最大 80 nm 程度、TiC 層の厚さは最大 100 nm 程度に成長していた. また、Ti₅Si₃ 層も厚さ 250 nm 程度と著しく成長し、界面のほぼ全領域に渡って幅広く形成されているのが観察された. これらの結果は、TiC, Cu および Ti₅Si₃ のいずれの融点と比べても非常に低い 773

Kでも、界面近傍の狭い領域においては反応層の成長が可能であることを意味している。

- (2) 高温保持後の TiC-Cu 2 重層を構成する TiC および Cu 層は、SiC 母相に対して以下に示す優先方位を持つ界面が多いことが示唆された。



また、Cu と SiC 結晶との間には、上式の方位関係が成立するが、以下に示す TiC と SiC 結晶の稠密面同士が平行になる方位関係を有する界面も観察された。



- (3) 摩擦時間 10 s、アップセット時間 2 s の後、急冷しても継手は破断せず、接合界面の TEM 観察が可能であった。急冷された継手の界面のほぼ全域にわたって、厚さ数 nm 程度の Ti 濃化層が観察され、TiC-Cu 2 重層および Ti_3Si_3 層の形成はいずれも認められなかった。したがって、摩擦過程中は Cu-Ti 混合層と SiC との間には、厚さ数 nm 程度の Ti 濃化層のみしか存在しないこと、すなわち摩擦はこの薄い Ti 濃化層のみを介して行われていると考えられる。

- (4) アップセット時間 6 s で急冷した場合、Ti 濃化層の形成された界面領域が大部分を占めたが、TiC-Cu 2 重層の形成された個所も一部認められた。アップセット時間 6 s で急冷した場合、TiC-Cu 2 重層の形成が認められたということは、これらの層が冷却の初期段階に形成されはじめたことを示している。すなわち、接合界面に形成される TiC-Cu 2 重層はアップセット過程である接合後の冷却の初期に形成され、その後の徐冷中に界面全域にわたって形成・成長したものと考えられる。

- (5) アップセット時間 2 s で急冷処理後、Cu-Ti 混合層中を観察すると、SiC 粒子が Cu-Ti 混合層中に取り込まれた様子が観察された。この SiC 粒子の周囲には、TiC-Cu 2 重層が認められるものがあった。TiC および Cu と SiC 結晶との間には、上記(2)の高温保持後の界面において多く観察された方位関係が成立することが分かった。Cu-Ti 混合層中に取り込まれた SiC 粒子は、その周囲の Cu マトリックスとの流動に合わせて移動することが可能であり、このためその周囲の Cu マトリックスとの間には、接合界面で起こるような激しい相対運動は生じないとと思われる。一方、SiC と Cu-Ti 混合層との間には、摩擦過程において激しい相対

運動が生じる。したがって、接合界面における TiC-Cu 2 重層の形成は、接合界面における SiC と Cu-Ti 混合層との相対運動が停止した後に生じると考えることができる。また、取り込まれた SiC 粒子の表面はあらゆる方向の面方位を持っており、その中から選ばれたのがここで認められた方位関係であると考えると、ここで与えられる優先方位が最も安定であると示唆される。

- (6) 急冷した継手を 1073 K で保持した場合、TiC-Cu 2 重層の形成が認められ、Cu 層中にグラファイトの析出も認められた。また、TiC-Cu 2 重層は SiC 母相に対して優先方位を持ち、これは高温保持後の界面において観察されているものと同一のものであった。急冷後高温保持後の界面近傍の TEM 観察の結果は、TiC-Cu 2 重層の形成は圧接後の徐冷中の 773 K 以上の温度域で生じることを示唆している。
- (7) Cu-Ti-C 3 元系の化学ポテンシャル図を作成し、化学ポテンシャルの経路が Cu-Ti 混合層側から TiC 層、Cu 層、SiC の順になりうるということが示された。

参考文献

- (1) 菅沼克昭、野城清： α -SiC/Cu 間の特異濡れ反応により形成された界面組織、日本金属学会誌、**59** (1995), 1292-1298.
- (2) 加藤賢、矢野豊彦、井関孝善：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、**101** (1993), 325-330.
- (3) 玉井富士夫、奈賀正明：Cu-Ti 合金による SiC/SiC 接合体の組織と強度、溶接学会論文集、**14** (1996), 333-337.
- (4) H.-K. Lee and J.-Y. Lee: A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing of SiC by Cu-X(X=Ti, V, Nb, Cr) alloys, Journal of Materials Science , **31** (1996), 4133-4140.
- (5) H.-K. Lee, S.-H. Hwang and J.-Y. Lee: Effects of the relative contents of silver and copper on the interfacial reactions and bond strength in the active brazing of SiC, Journal of Materials Science, **28** (1993), 1765-1774.
- (6) 西野利次、浦井茂雄、岡本郁男、奈賀正明：炭化ケイ素と Cu-Ti 合金の濡れおよび界面における反応生成物、溶接学会論文集、**9** (1991), 519-525.
- (7) W. Tillman, E. Lugscheider, R. Xu and J.E. Indacochea: Kinetic and microstructural

- aspects of the reaction layer at ceramics/metal braze joints, *Journal of Materials Science*, **31** (1996), 445-452.
- (8) T. Tamai and M. Naka: Ag effect on microstructures and strength of SiC/SiC joint brazed with Cu-Ag-Ti filler metals, *Journal of Materials Science Letters*, **15** (1996), 1028-1029.
- (9) H.-E. Lee and J.-Y. Lee: Decomposition and interfacial reaction in brazing of SiC by copper-based active alloys, *Journal of Materials Science Letters*, **11** (1992), 550-553.
- (10) 奈賀正明, 田中扶, 岡本郁男 : アモルファス Ti 基ろうによる炭化ケイ素の接合, *高温学会誌*, **12** (1986), 81-89.
- (11) M. Shimbo, M. Naka and I. Okamoto: Wettability of silicon carbide by aluminium, copper and silver, *Journal of Materials Science Letters*, **8** (1989), 663-666.
- (12) C.-D. Qin and B. Derby: High teperature reactions between SiC and copper, *British Ceramic Transactions and Journal*, **90** (1991), 124-125.
- (13) K. Nishimori, H. Tokutaka, S. Nakanishi, S. Kishida, and N. Ishihara: Off-angle SiC(0001) surface and Cu/SiC interface reaction, *Japanese Journal of Applied Physics*, **28** (1989), L1345-L1348.
- (14) C. Iwamoto, H. Ichinose and S.-I. Tanaka: Atomic observations at the reactive wetting front on SiC, *Philosophical Magazine A*, **79** (1999), 85-95.
- (15) T. Yano, H. Suematsu and T. Iseki: High-resolution electron microscopy of a SiC/SiC joint brazed by a Ag-Cu-Ti alloy, *Journal of Materials Science*, **23** (1988), 3362-3366.
- (16) C. Iwamoto and S.-I. Tanaka: Grain-boundary character of titanium carbide produced by the reaction between titanium-containing molten alloy and silicon carbide, *Philosophical Magazine A*, **78** (1998), 835-844.
- (17) C. Iwamoto and S.-I. Tanaka: Reactive wetting of Ag-Cu-Ti on SiC in HRTEM, *Acta Materialia*, **46** (1998), 2381-2386.
- (18) Q.H. Zhao, J.D. Parsons, H.S. Chen, A.K. Chaddha, J. Wu, G.B. Kruaval and D. Downham: Single crystal titanium carbide, epitaxially grown on zincblend and wurtzite structures of silicon carbide, *Materials Research Bulletin*, **30** (1995), 761-769.
- (19) J.S. Bow, L.M. Porter, M.J. Kim, R.W. Carpenter and R.F. Davis: Thin film Ti/6HSiC interfacial reaction: high spatial resolution electron microscopy study, *Ultramicroscopy*, **52** (1993), 289-296.

- (20) J.J. Nickl, K.K. Schweitzer and P. Luxenberg: Gasphasenabscheidung im System Ti-Si-C, Journal of the the Less-Common Metals, **26** (1972), 335-353.
- (21) R. Radhakrishnan, C.H. Henager, Jr., J.L. Brimhall and S.B. Bhaduri: Synthesis of Ti_3SiC_2/SiC and $TiSi_2/SiC$ composite using displacement reactions in the Ti-Si-C system, Scripta Materialia, **34** (1996), 1809-1814.
- (22) H. Yokokawa, T. Kawada and M. Dokiy a: Construction of chemical potential diagrams for metal-metal-nonmetal systems: applications to the decomposition of double oxide, Journal of American Ceramic Society, **72** (1989), 2104-2110.
- (23) 横川晴美：一般化された化学ポテンシャル図の基礎から応用まで 第1回化学ポテンシャル図の基礎－2元系を中心にー， まりあ， **35** (1996), 1025-1030.
- (24) 横川晴美：一般化された化学ポテンシャル図の基礎から応用まで 第3回異種材料界面の化学的安定性と反応性， まりあ， **35** (1996), 1250-1255.
- (25) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 971. (Cu-Ti)
- (26) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 595. (C-Ti)
- (27) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 559. (Cu-C)
- (28) M. Arita, R. Kinaka and M. Someno: Application of the metal-hydrogen equilibration for determining thermodynamic properties in the Ti-Cu system, Metallurgical Transactions A, **10A** (1979), 529-534.
- (29) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, **II** (1991), 2104.

第6章 Nb インサート金属を用いた SiC/Cu 継手の界面構造とその形成過程

6.1 緒 言

本章では、Ti インサート金属と同様、SiC と Cu との界面の接合強さを著しく改善したNb インサート金属を用いた場合について、継手の接合界面の TEM 観察を詳細に行い、界面微細組織を明らかにしようとする。また、その形成過程を考察するために、継手に急冷処理や急冷後高温処理などの接合後熱処理を施し、その界面微細組織への影響を調べた。また、界面微細組織の接合強さへの影響も検討する。

6.2 実験方法

本章で使用した摩擦圧接条件を Table 6-1 に示す。圧接条件 I と比べて、条件 II は長摩擦時間となっており、摩擦および発熱量を高くしたものである。条件 III は継手の急冷処理を行ったもので、アップセット時間 t_2 を短くし、摩擦直後の組織の凍結を試みている。継手の急冷処理は、アップセット後直ちに、氷水中に浸漬することによって行った。Nb インサート金属は、厚さ 20 μm の市販の箔である。

試片の形状、接合方法、高温加熱処理、TEM 観察用試験片の作製法および TEM 観察法は第 2 章に示した通りである。

Table 6-1 Friction bonding parameter used.

	P_0 (MPa)	t_0 (s)	P_1 (MPa)	t_1 (s)	P_2 (MPa)	t_2 (s)	N (s^{-1})
I	10	1	20	3	30	6	40
II	10	1	20	6	30	6	40
III	10	1	20	6	30	2	40

6.3 実験結果

Nb インサート金属を用いた場合では、接合界面が直線的な部分と SiC 側に入り込ん

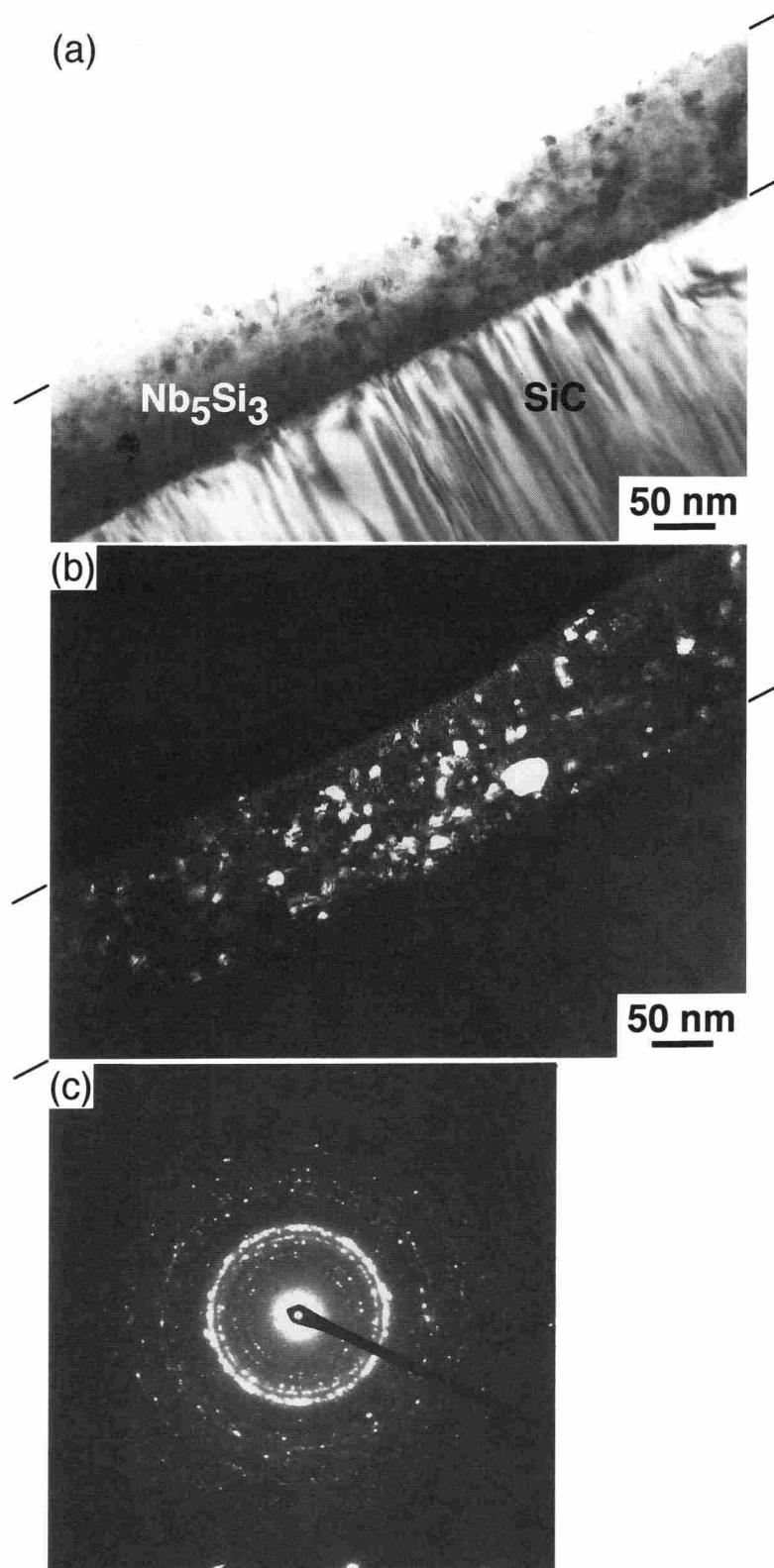


Fig. 6-1 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the Nb_5Si_3 layer.

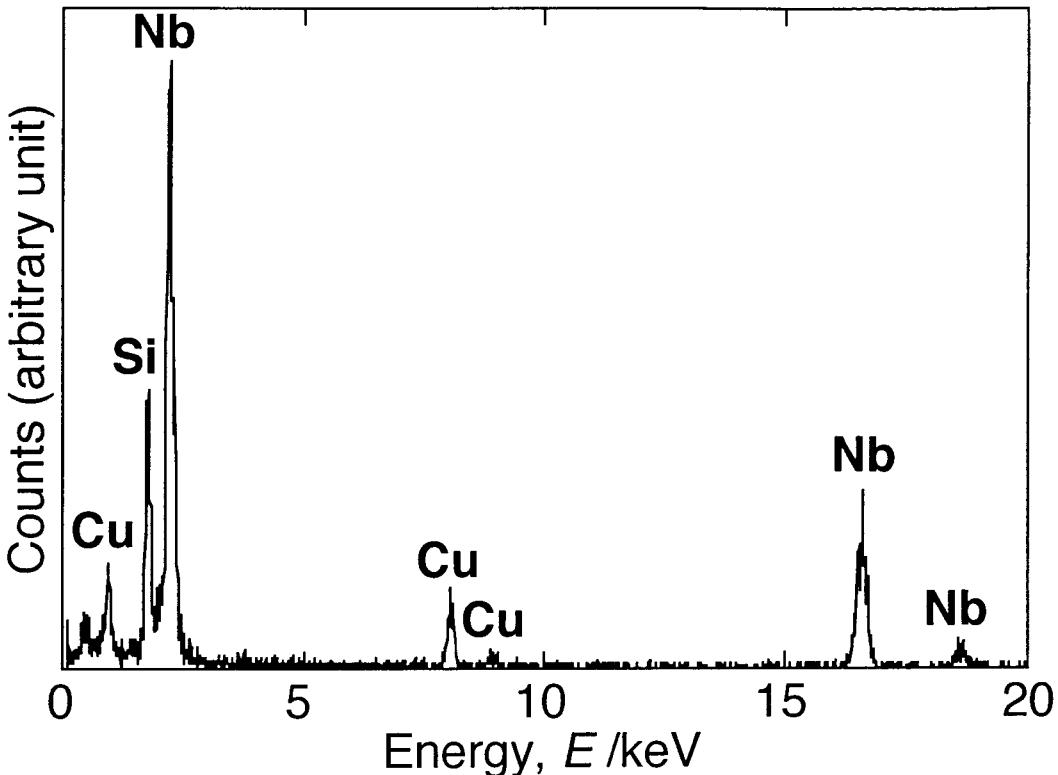


Fig. 6-2 EDX spectrum from the Nb_5Si_3 layer in Fig. 6-1(a).

た部分とで異なった反応層が観察された。前者の部分では、2種類の領域が観察された。そのうちの1つが**Fig. 6-1(a)**である。厚さ100~150 nmの反応層が界面に沿って観察された。この界面層を含む視野からのSAD図形が**Fig. 6-1(c)**である。リング状の回折像が観察され、この回折リングは Nb_5Si_3 からのものと同定された。**Fig. 6-1(b)**は、 Nb_5Si_3 の{211}反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、この反応層の粒径が平均数10 nmの非常に微細なものであることを示している。回折像がリング状を呈することから、 Nb_5Si_3 層は特定の優先方位を持たないこと、すなわちSiC母相およびCu-Nb混合層のいずれに対しても特に優先方位は持たないことが示唆される。さらに、この反応層をEDX分析した結果が**Fig. 6-2**である。高強度のNbおよびSiの特性X線が検出され、ここが主としてNbとSiの化合物から成ることを裏付けている。

界面が直線的な部分では、このような Nb_5Si_3 の形成された領域以外に、**Fig. 6-3**に示すように、界面に明瞭な反応層の形成が認められない部分も観察された。界面部からのNBD図形が**Fig. 6-3(b)**である。細かく並んでいる回折スポットは6H-SiCの[1210]⁻極図形として指数付けすることができ、また他のスポットについてはCuからのものと同定された。さらに、この界面部およびその近傍をEDX分析した結果が**Fig. 6-4**である。**Fig. 6-4(a)**および(b)は、それぞれ**Fig. 6-3(a)**中の点a, bにおけるEDX点分析の結果で

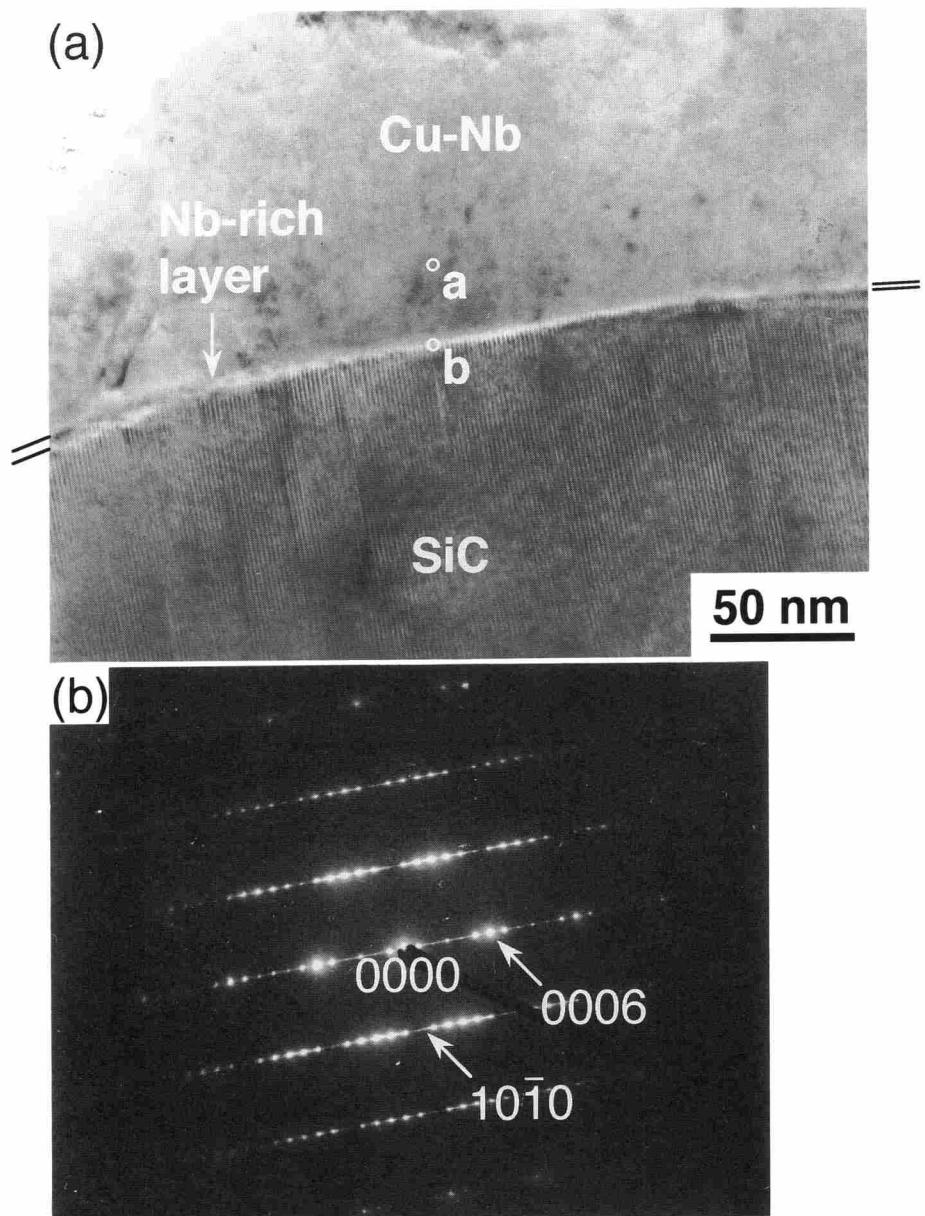


Fig. 6-3 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the [1210] pole of 6H-SiC.

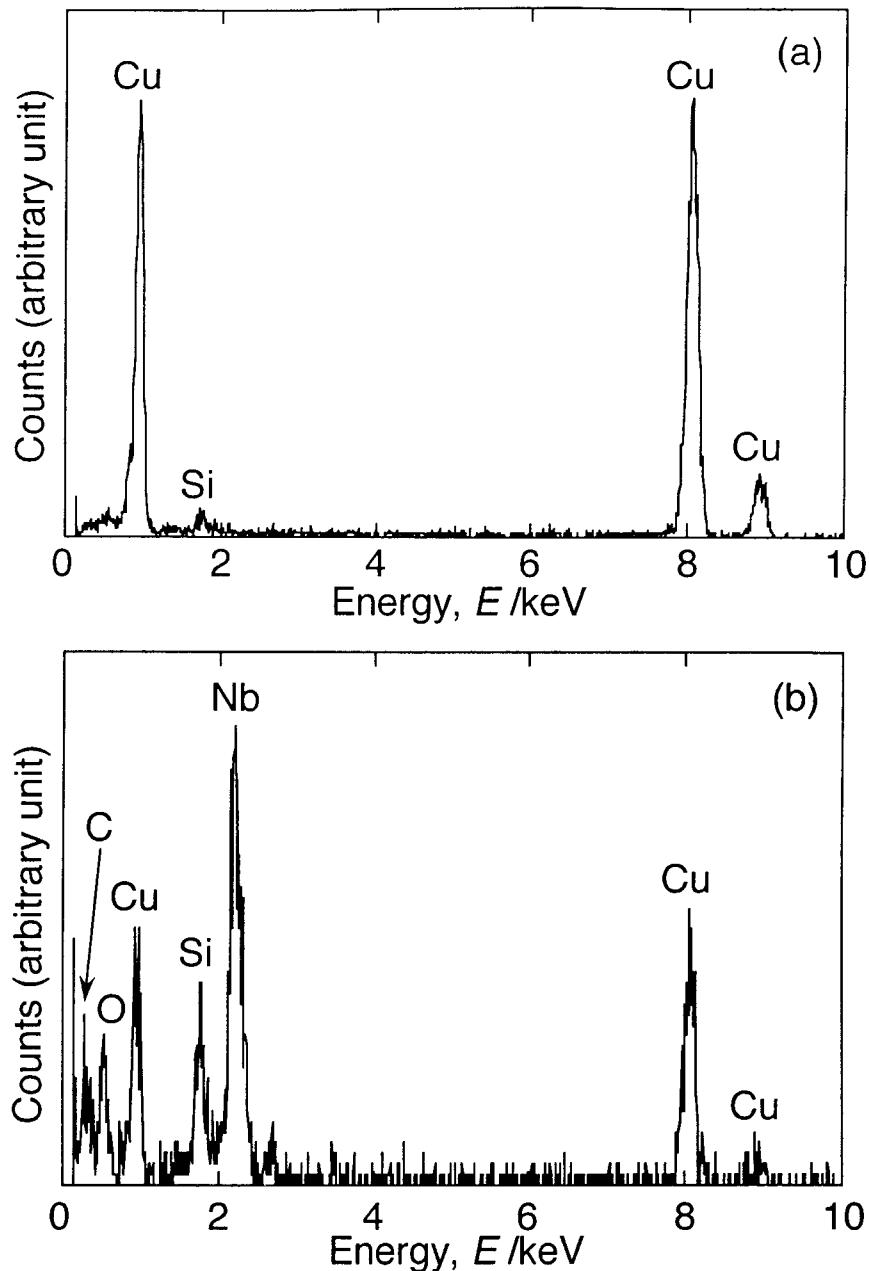


Fig. 6-4 EDX spectra from spots represented by the corresponding letters in Fig. 6-3(a).

ある。点 b における厚さ数 nm の界面領域からは、点 a における Cu-Nb 混合層中と比べて高強度の Nb の特性 X 線が検出され、界面での Nb の濃化層の形成が示唆される。

界面が SiC 側へ入り込んだ部分では Nb_5Si_3 層は認められないが、Fig. 6-3 と同様な Nb の濃化層の他に、Fig. 6-5 に示すように、厚さ 50~100 nm 程度の層の形成が一部に認められた。この界面層を含む視野からの SAD 図形が Fig. 6-5(c) である。リング状の回折像が観察され、この回折リングは NbC からのものと同定された。NbC の {111} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像より (Fig. 6-5(b))、この反応層の粒径は平均数 10 nm と非常

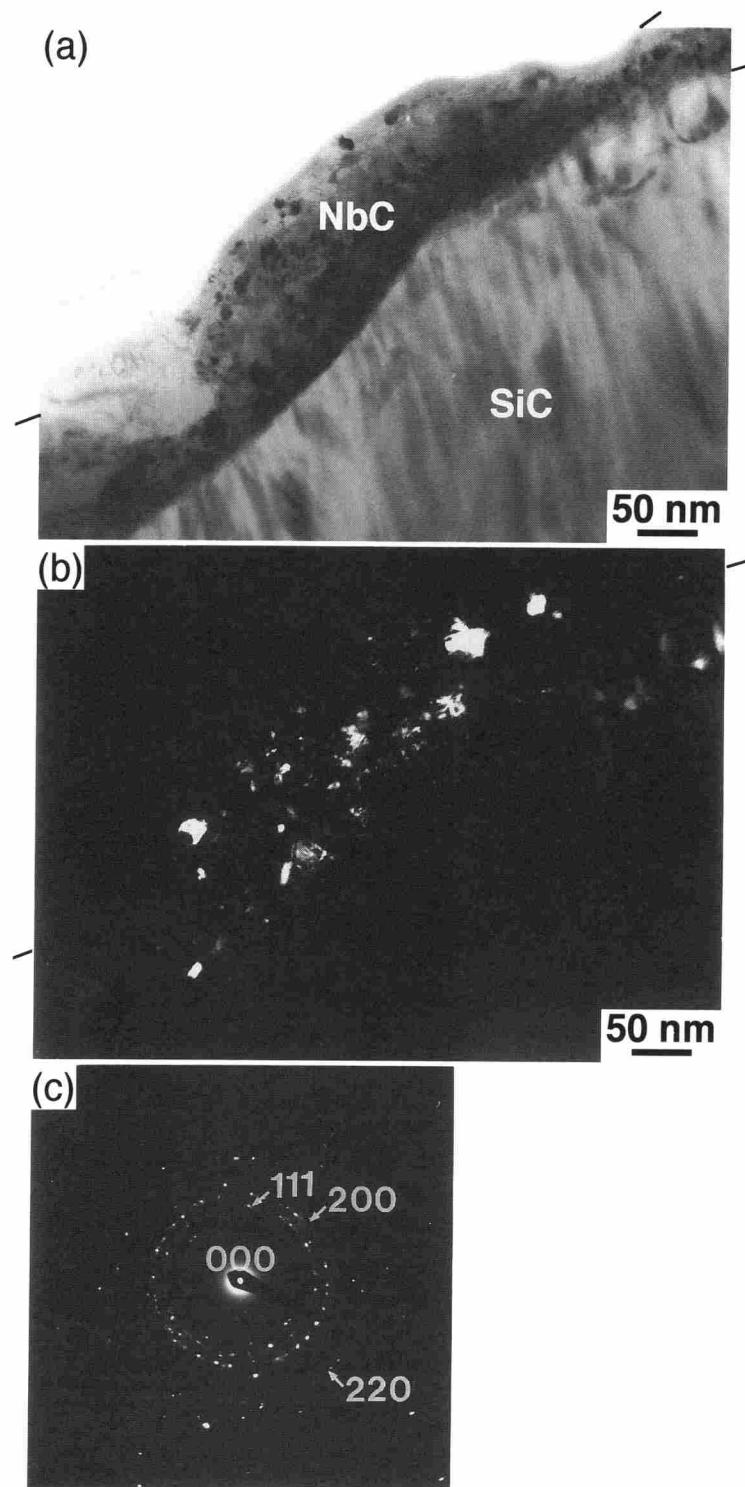


Fig. 6-5 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the NbC layer.

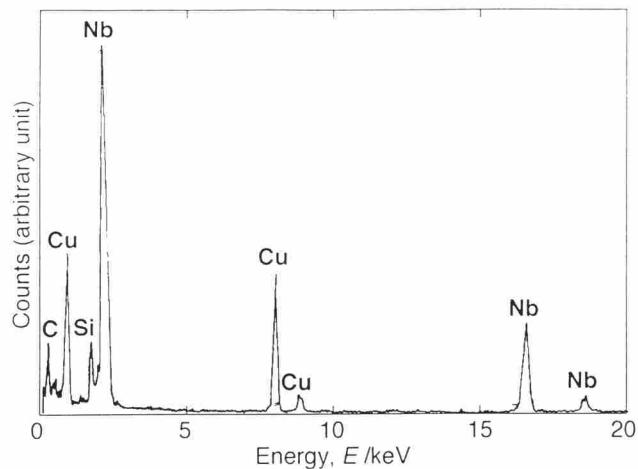


Fig. 6-6 EDX spectrum from the NbC layer in Fig. 6-5(a).

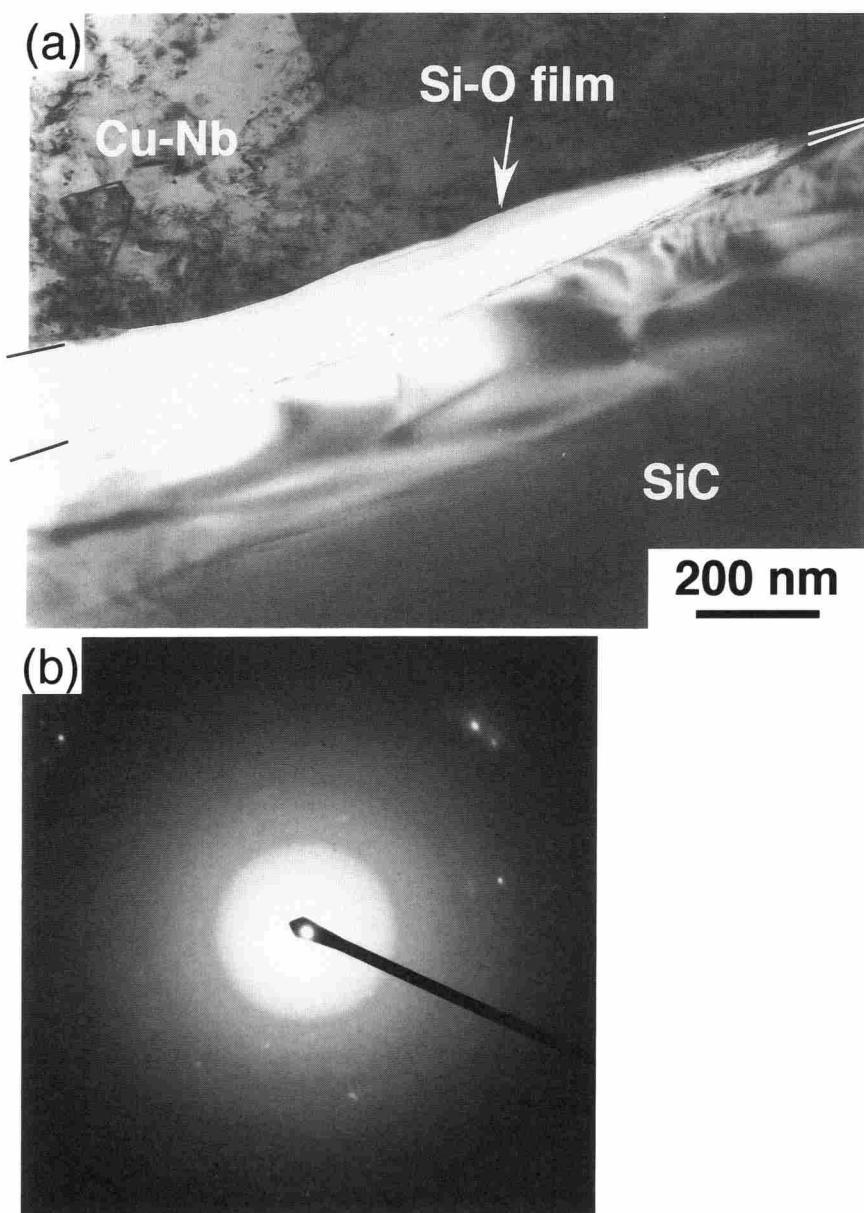


Fig. 6-7 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the Si oxide.

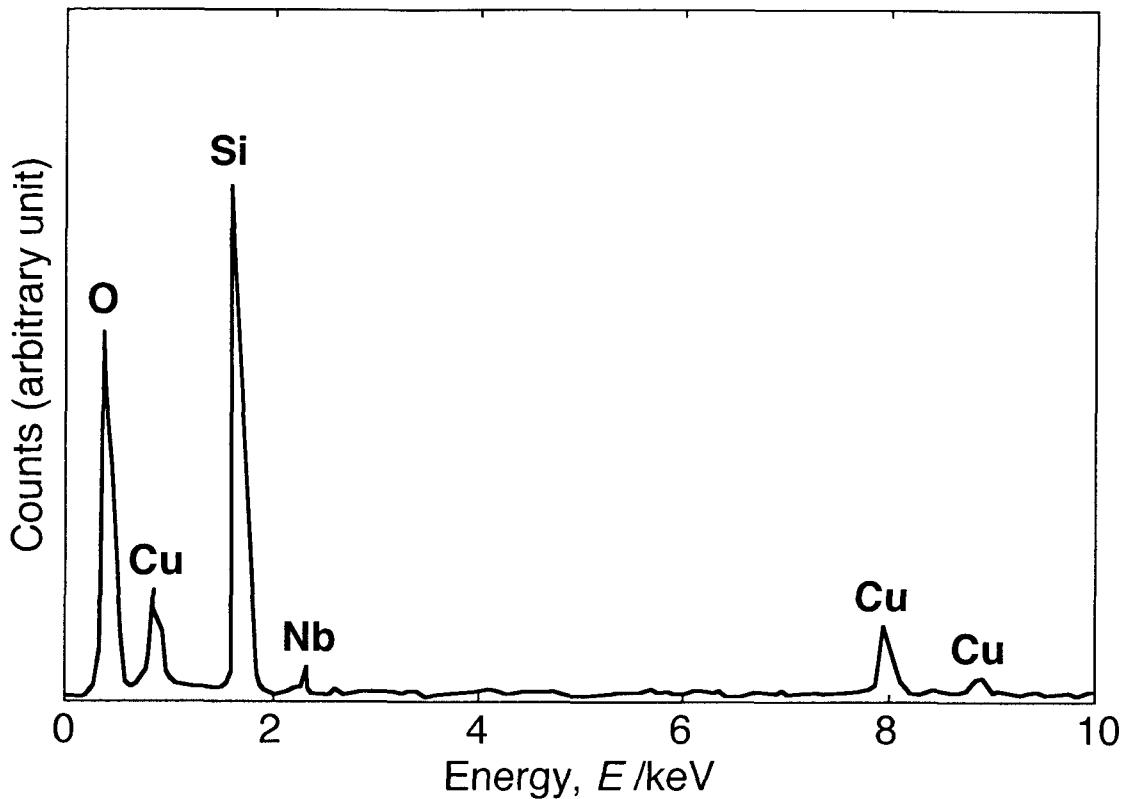


Fig. 6-8 EDX spectrum from the Si oxide in Fig. 6-7(a).

に微細なものであることがわかった。回折像がリング状を呈することから、 Nb_5Si_3 層と同様、NbC 層は特定の優先方位を持たないこと、すなわち SiC 母相および Cu-Nb 混合層のいずれに対しても特に優先方位は持たないことが示唆される。さらに、この反応層を EDX 分析した結果が Fig. 6-6 である。高強度の Nb および C の特性 X 線が検出され、ここが主として Nb と C の化合物から成ることを示している。

Nb インサート金属を用いた継手の接合界面の近傍には、Fig. 6-7 に示すように、Ti インサート金属を用いた場合と同様、Si-O 系酸化物と考えられる非晶質層もまれに観察された。すなわち、Fig. 6-7(a) の界面上において観察される明るいコントラストを呈した部分からは、Fig. 6-7(b) に示すように、ハロー状の回折像が得られ、この部分が非晶質相であることを示している。また Fig. 6-8 は、この非晶質相からの EDX 分析結果で、高強度の Si と O の特性 X 線が検出され、ここが Si-O 系酸化物から成ることを示している。この Si の非晶質酸化物は、SiC 表面上の酸化皮膜が摩擦圧接過程において完全に除去されず、残留したものと考えられる。

一方、Cu-Nb 混合層中を観察すると、Fig. 6-9 に示すように、粒径 200 nm 程度の粒子が認められた。Fig. 6-9(c) はこの析出物からの SAD 図形である。この回折図形は、Nb の [001] 極図形として指数付けすることができる。また、Fig. 6-9(b) は、Nb の (110) 反

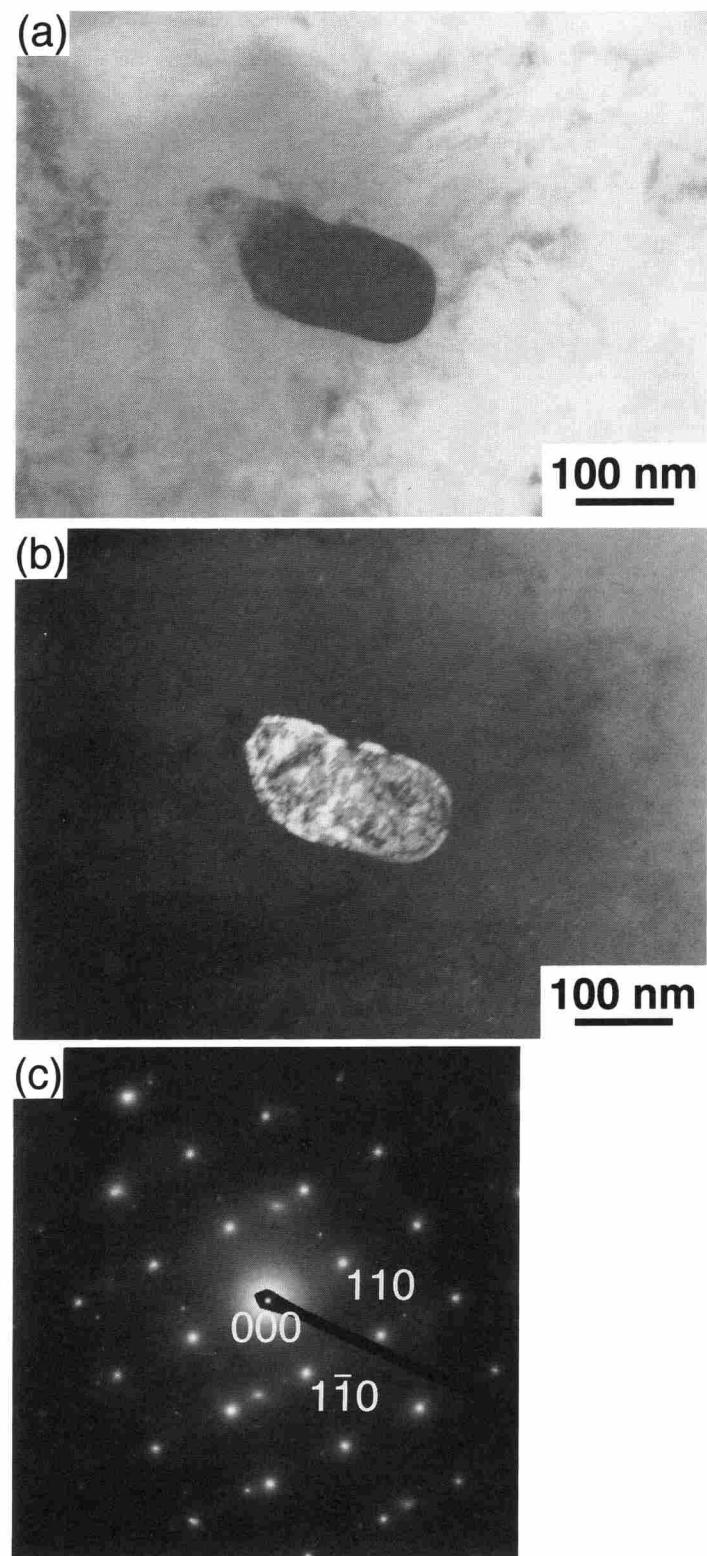


Fig. 6-9 TEM micrographs of a mixing layer adjacent to the joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the [001] pole of Nb.

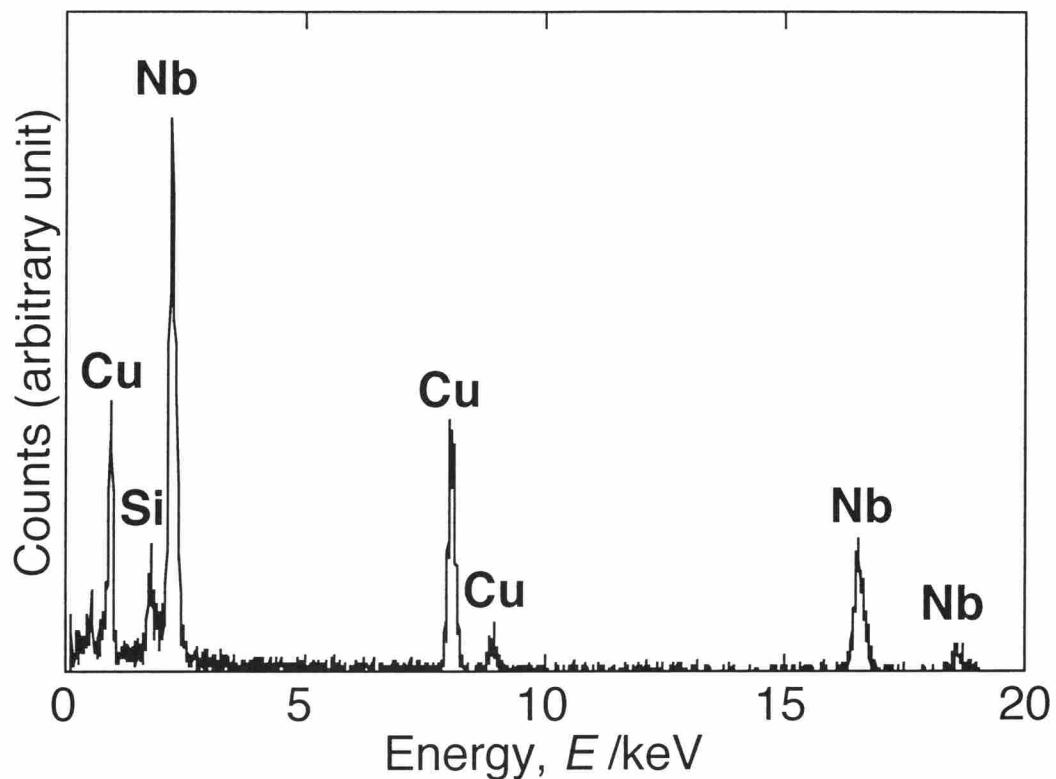


Fig. 6-10 EDX spectrum from the Nb particle in Fig. 6-9(a).

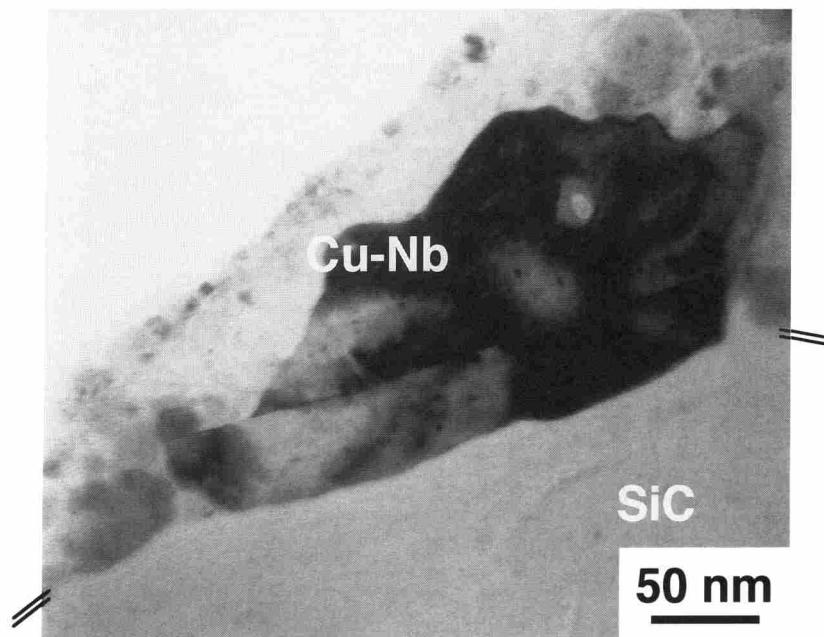


Fig. 6-11 TEM micrograph of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer.

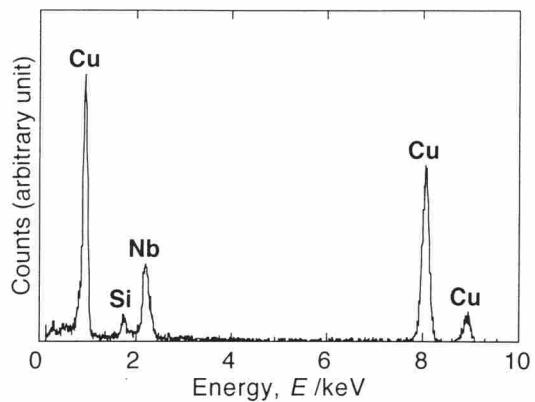


Fig. 6-12 EDX spectrum from the Nb-rich layer in Fig. 6-11.

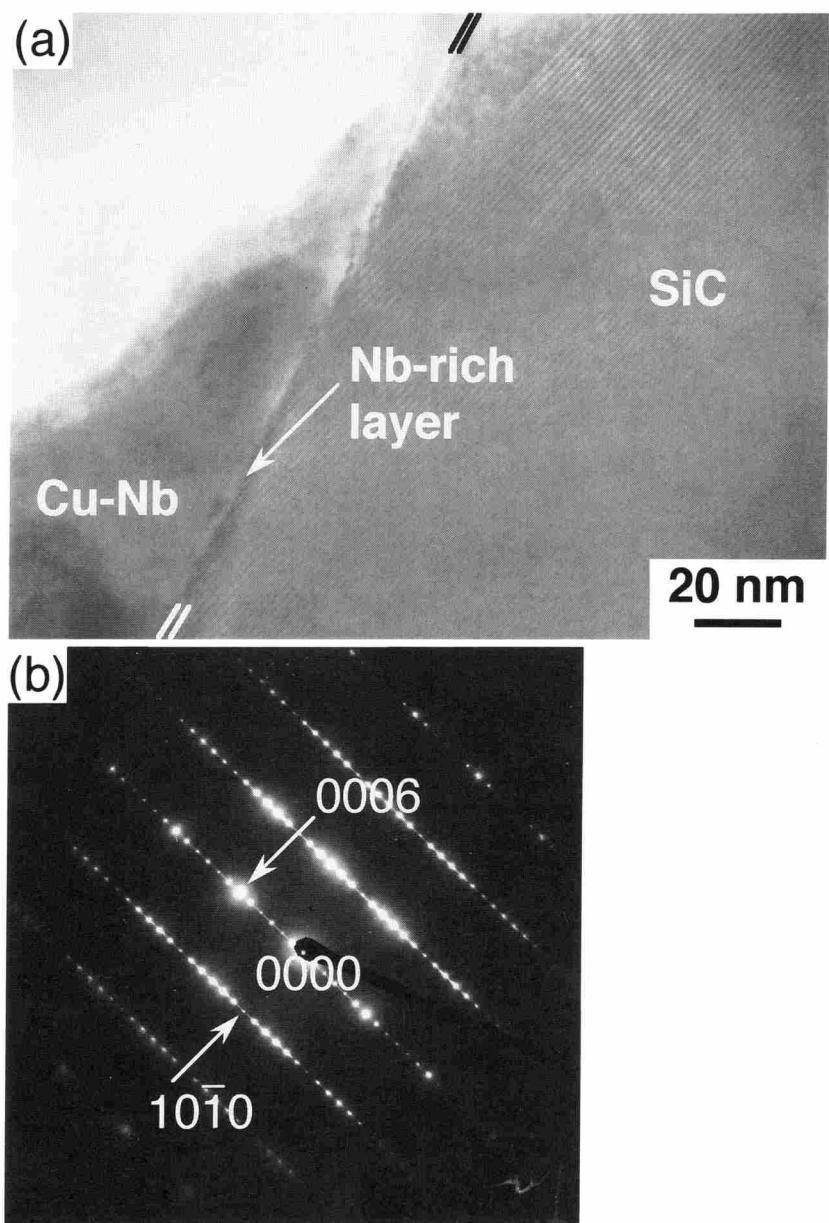


Fig. 6-13 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the [1210] pole of 6H-SiC.

射の回折線を用いて撮った暗視野像である。Fig. 6-10 に示す EDX 分析結果からも、この粒子が Nb であることが分かる。

圧接したままの界面部においては、上述したような 3 種類の界面層が認められた。そこで、これらの反応層が摩擦圧接プロセスのどの過程において形成されるのかを調べるために、接合完了後（アップセット過程終了後）、直ちに継手を氷水中に浸漬することによって、摩擦直後の組織を凍結し、TEM で観察しようとした。その観察例が、Fig. 6-11 である。明瞭ではないが厚さ数 nm 程度の層が界面のほぼ全域にわたって観察された。この層からの NBD 図形からは、SiC および Cu 以外からの回折スポットは認められなかった。また、この層を EDX 分析した結果が、Fig. 6-12 である。高強度の Nb の特性 X 線が検出され、この部分に Nb が濃化していること、すなわちここが Nb 濃化層であることを示している。Fig. 6-13 も、界面部に厚さ数 nm 程度の層の形成が認められる領域の観察例である。SiC 粒子からの SAD 図形が Fig. 6-13(b) である。細かく並んでいる回折スポットは 6H-SiC の $[1\bar{2}10]$ 極図形として指数付けすることができる。さらに、この界面部を EDX 分析した結果が Fig. 6-14 である。厚さ数 nm の界面領域からは、高強度の Nb の特性 X 線が検出され、界面での Nb の濃化層の形成が示唆される。なお、Nb 濃化層が所々明るいコントラストを呈しているのは、SiC 粒子の格子縞が明瞭に観察

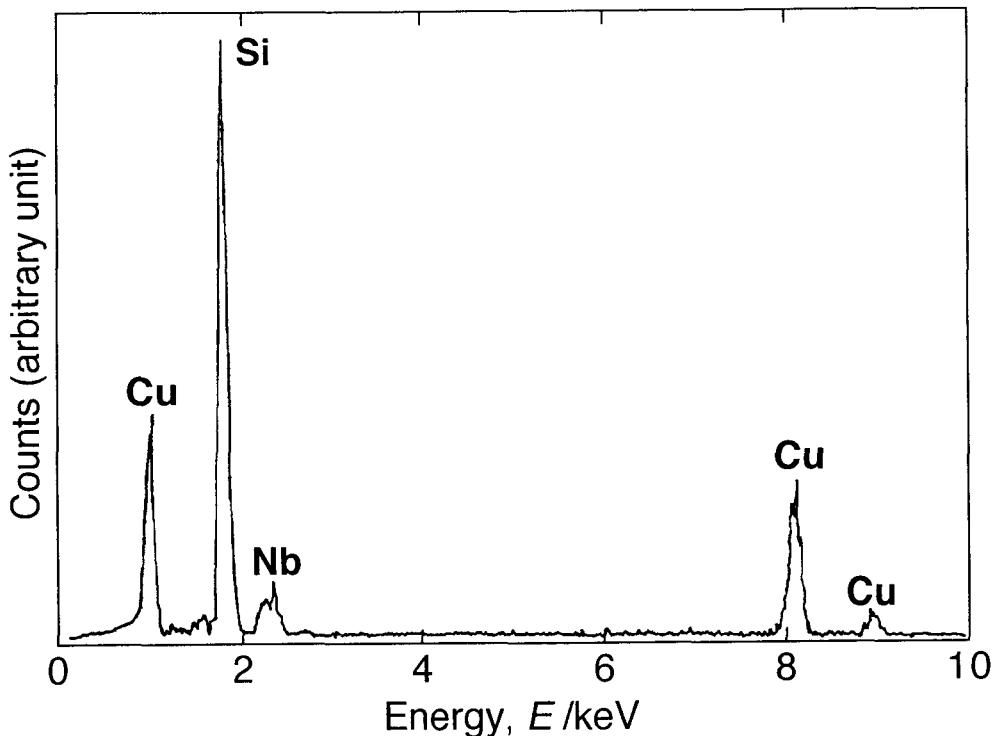


Fig. 6-14 EDX spectrum from the Nb-rich layer in Fig. 6-13(a).

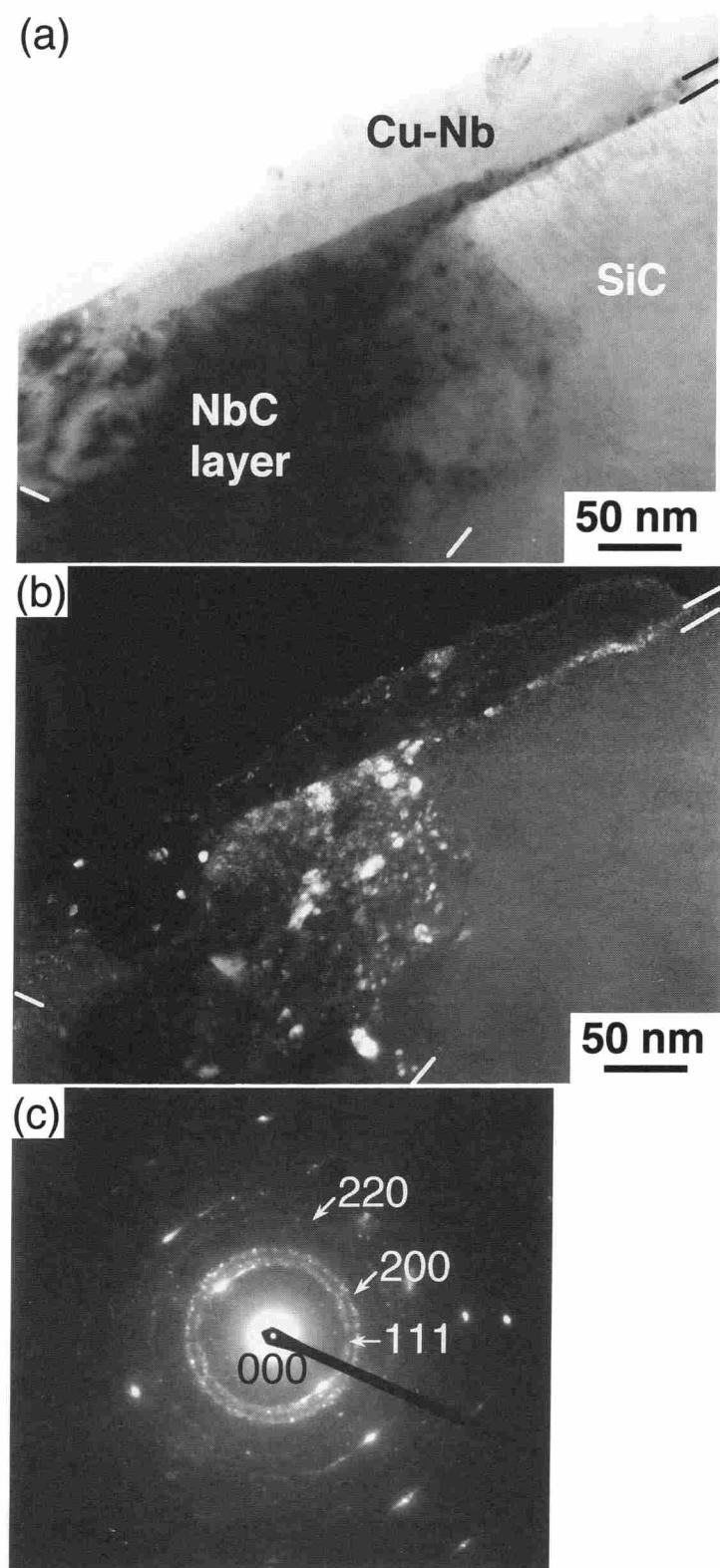


Fig. 6-15 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the NbC layer.

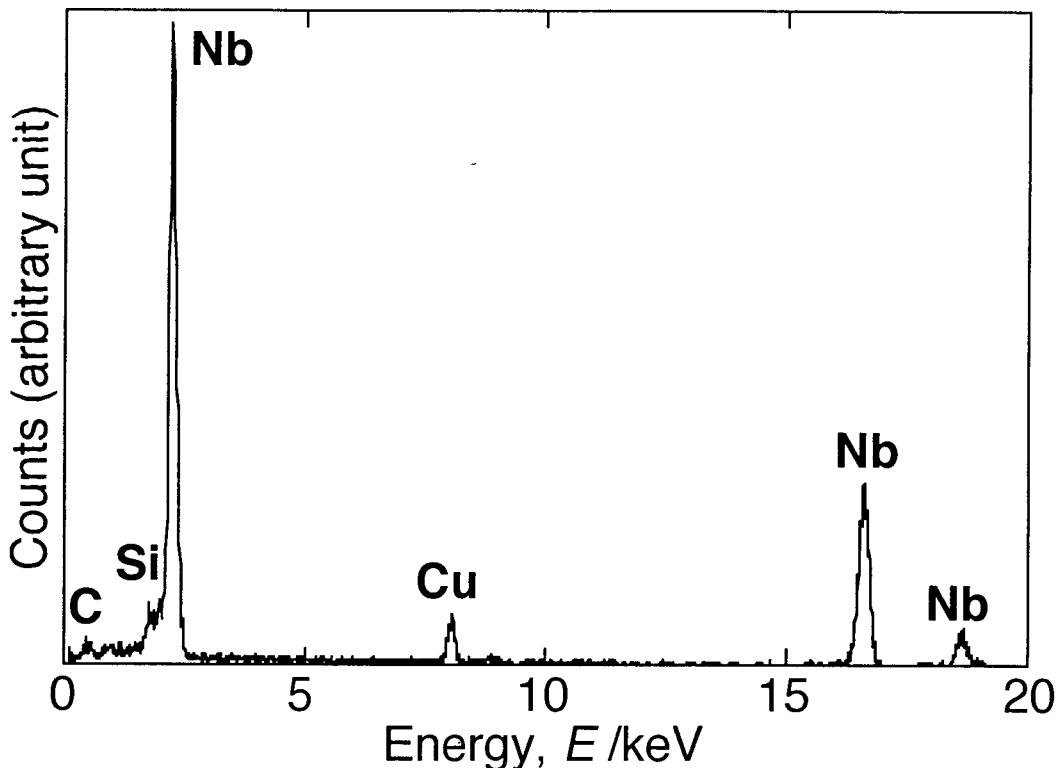


Fig. 6-16 EDX spectrum from the NbC layer in Fig. 6-15(a).

されるように、回折コントラストを調整したためと思われる。

急冷後の界面においては、Nbの濃化層がほぼ全面的に形成されていたが、界面がSiC側へ入り込んでいる部分では、Fig. 6-15に示すように、幅数100 nmにわたって層が形成されているのが部分的に認められた。この界面層を含む視野からのSAD図形がFig. 6-15(c)である。リング状の回折像が観察され、この回折リングはNbCからのものと同定された。NbCの{111}反射の回折線を用いて撮ったFig. 6-15(b)の暗視野像より、この反応層の粒径は平均数10 nmと非常に微細なものであることがわかった。回折像はリング状を呈することから、このNbC層も特定の優先方位を持たないものと考えられる。さらに、この反応層をEDX分析した結果がFig. 6-16である。高強度のNbおよびCの特性X線が検出され、ここがNbとCの化合物から成ることを裏付けている。このような部分は、元々SiCの粒界の3重点の近傍に相当する部分で、摩擦によって1ヶのSiC粒子がCu側に取り込まれたあと、粒界領域に含まれていた遊離CとNbとが反応して、NbCが形成されたのではないかと考えられる。

急冷後の継手の界面部は、Nb濃化層の形成された領域が大部分を占めた。すなわち、接合プロセスの摩擦過程においては、Cu-Nb混合層とSiC母相とは、主としてNb濃化層を介して接していると考えられる。したがって、圧接したままの界面部において観察

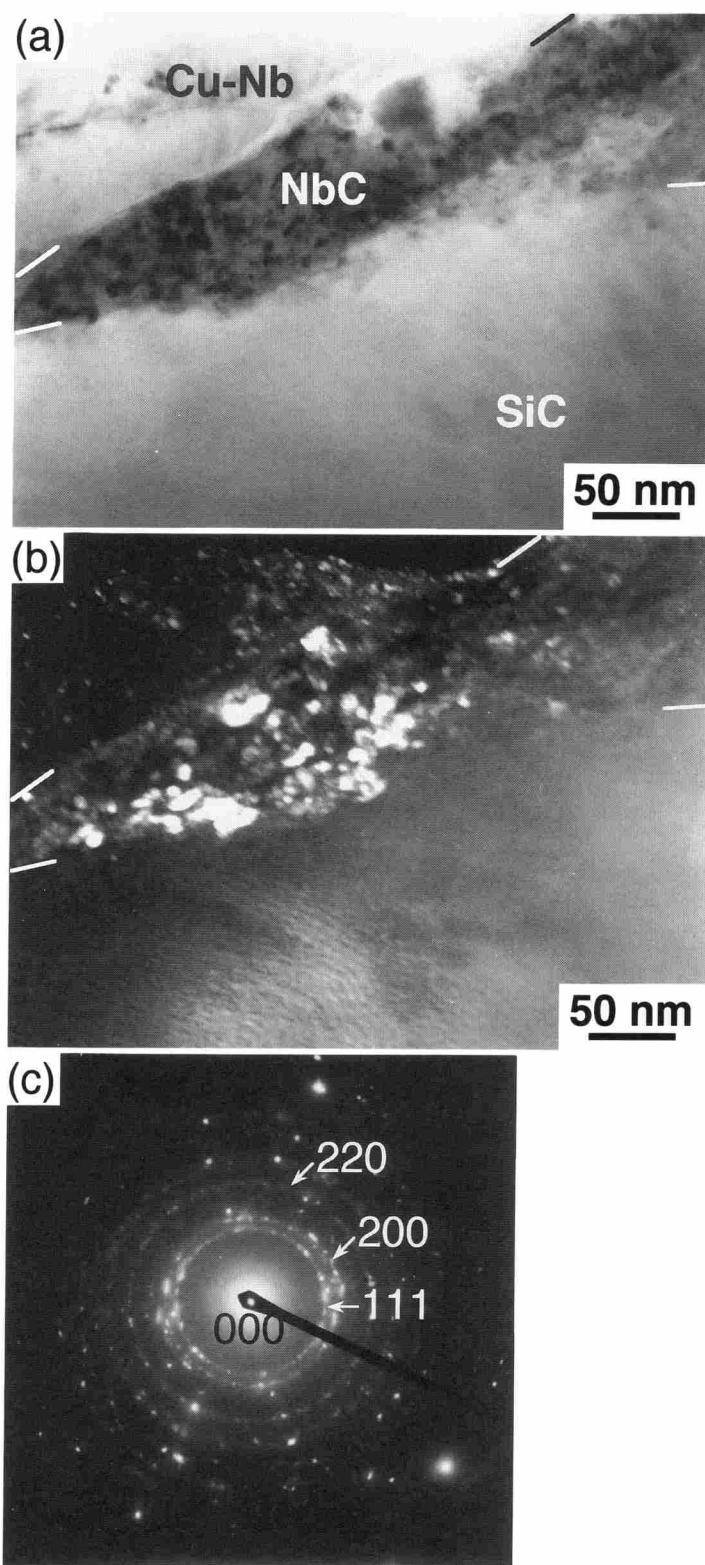


Fig. 6-17 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 1.8 ks at 773 K: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the NbC layer.

された反応層は、アップセット過程を含めて摩擦過程後の徐冷中に形成されたと考えられる。そこで、急冷した継手を 773~1073 K の温度で保持し、界面の観察を行った。温度 1073 K で保持後は、界面の強度劣化が著しく、TEM 観察用薄膜試片の作製が困難であったが、保持温度 773 K では TEM 試片が作製できたので、保持温度 773 K での観察を行った。

Fig. 6-17 は、接合直後急冷した継手に 773 K × 1.8 ks の後熱処理を施した後の界面近傍の観察例である。この界面は SiC 側へ入り込んでいて、厚さ 100 nm 程度の層が観察される。この界面層を含む視野からの SAD 図形が Fig. 6-17(c) である。リング状の回折像が観察され、この回折リングは NbC からのものと同定された。Fig. 6-17(b) に示すように、NbC の {111} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像より、この反応層の粒径は最大 50 nm と、後熱処理によって粒の粗大化が生じていることが分かった。回折像がリング状を呈することから、この NbC 層も特定の優先方位を持たないと考えられる。さらに、この反応層を EDX 分析した結果が **Fig. 6-18** である。高強度の Nb および C の特性 X 線が検出され、Nb と C の化合物であることを裏付けている。

Fig. 6-19 も急冷処理後 773 K, 1.8 ks の熱処理を施した界面の観察例である。この部分には、2 種類の層が観察された。これらの界面層を含む視野からの SAD 図形が Fig.

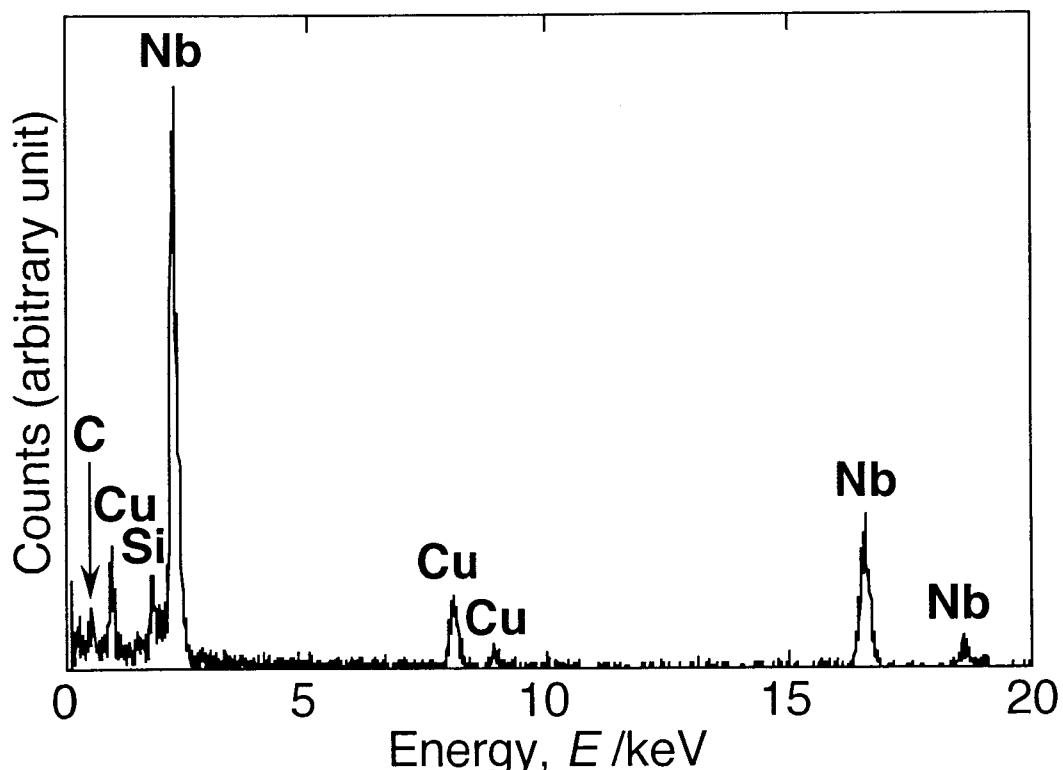


Fig. 6-18 EDX spectrum from the NbC layer in Fig. 6-17(a).

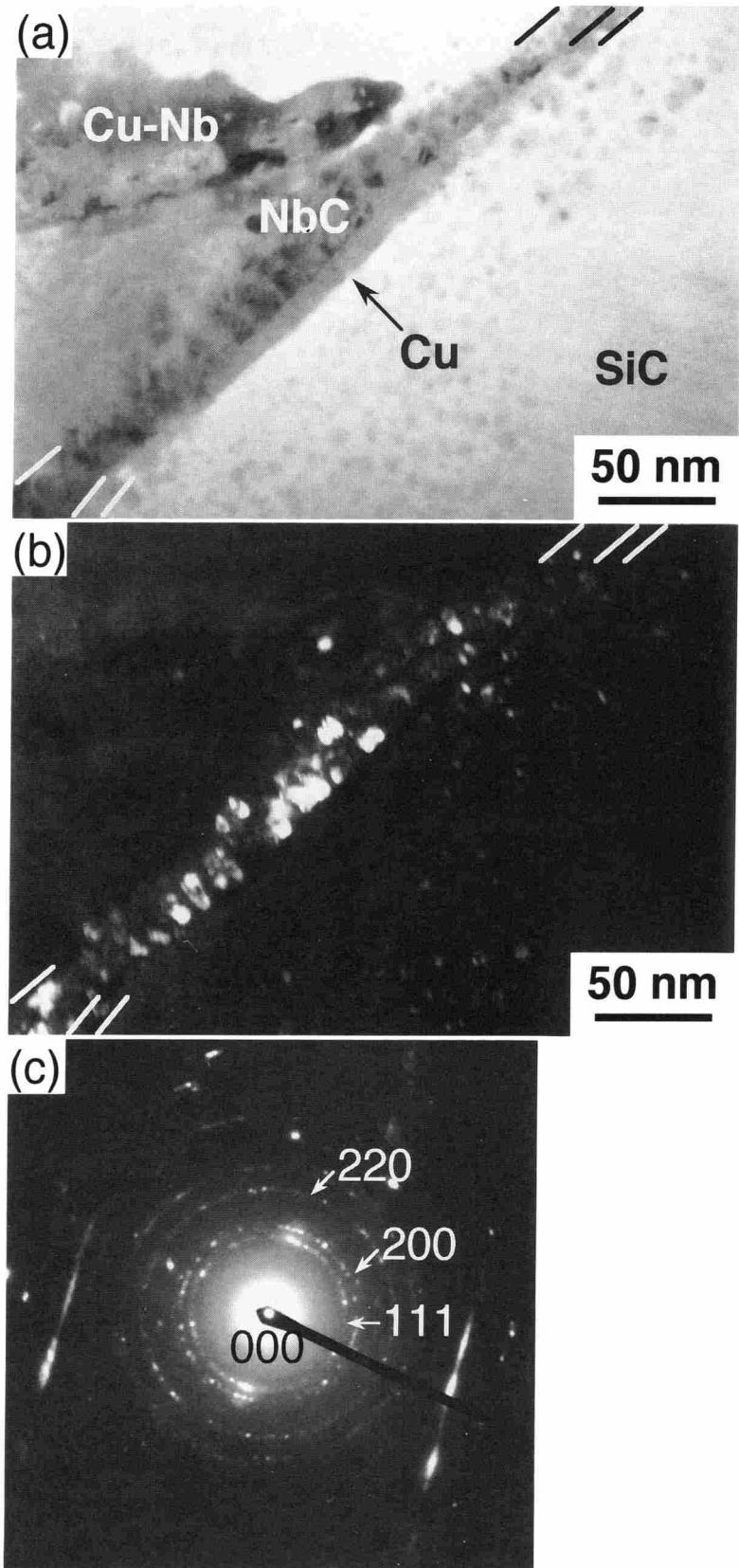


Fig. 6-19 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 1.8 ks at 773 K: (a) bright field image, (b) dark field image of NbC, and (c) SAD pattern from the NbC layer.

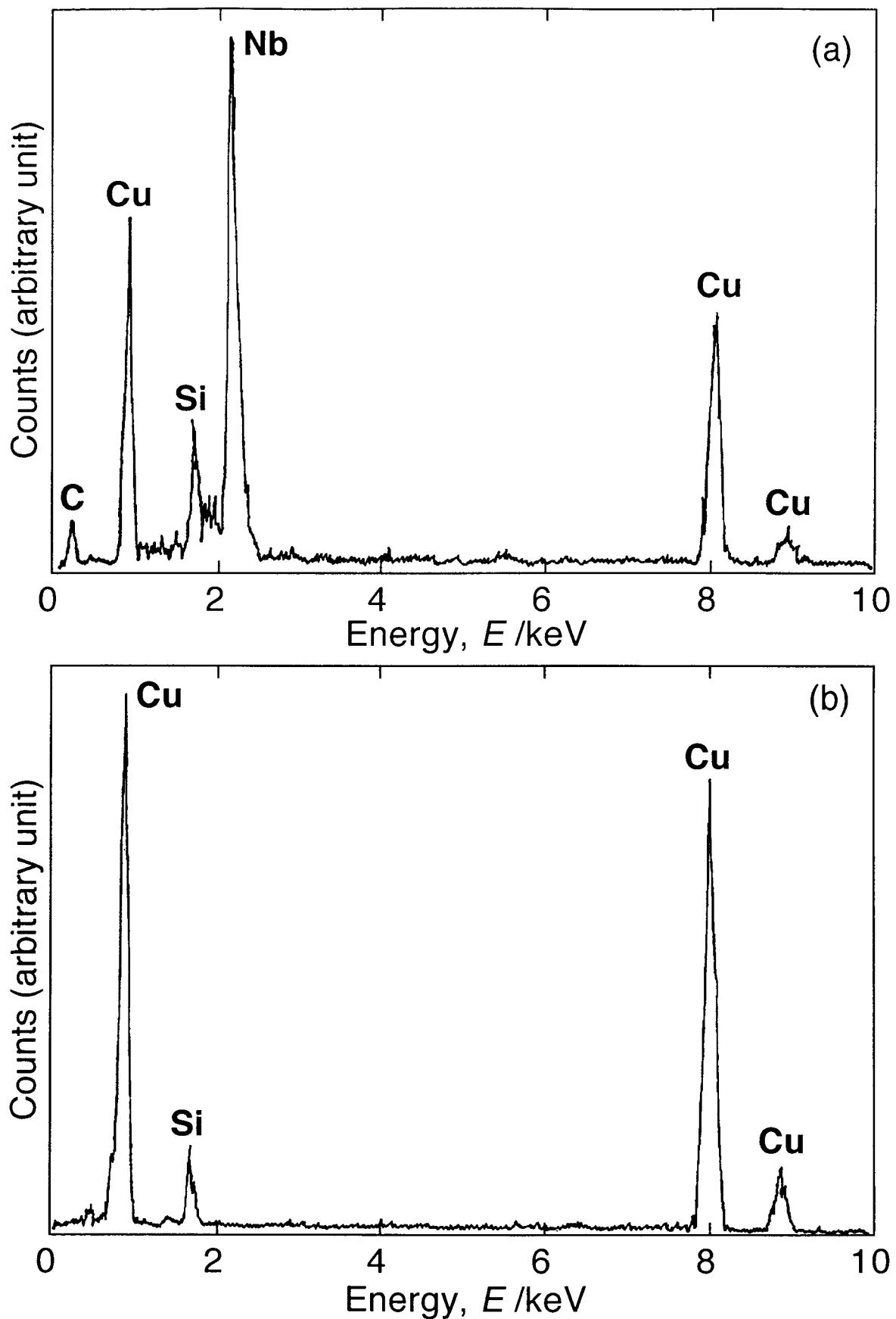


Fig. 6-20 EDX spectra from the NbC layer (a) and the Cu layer (b) in Fig. 6-19(a).

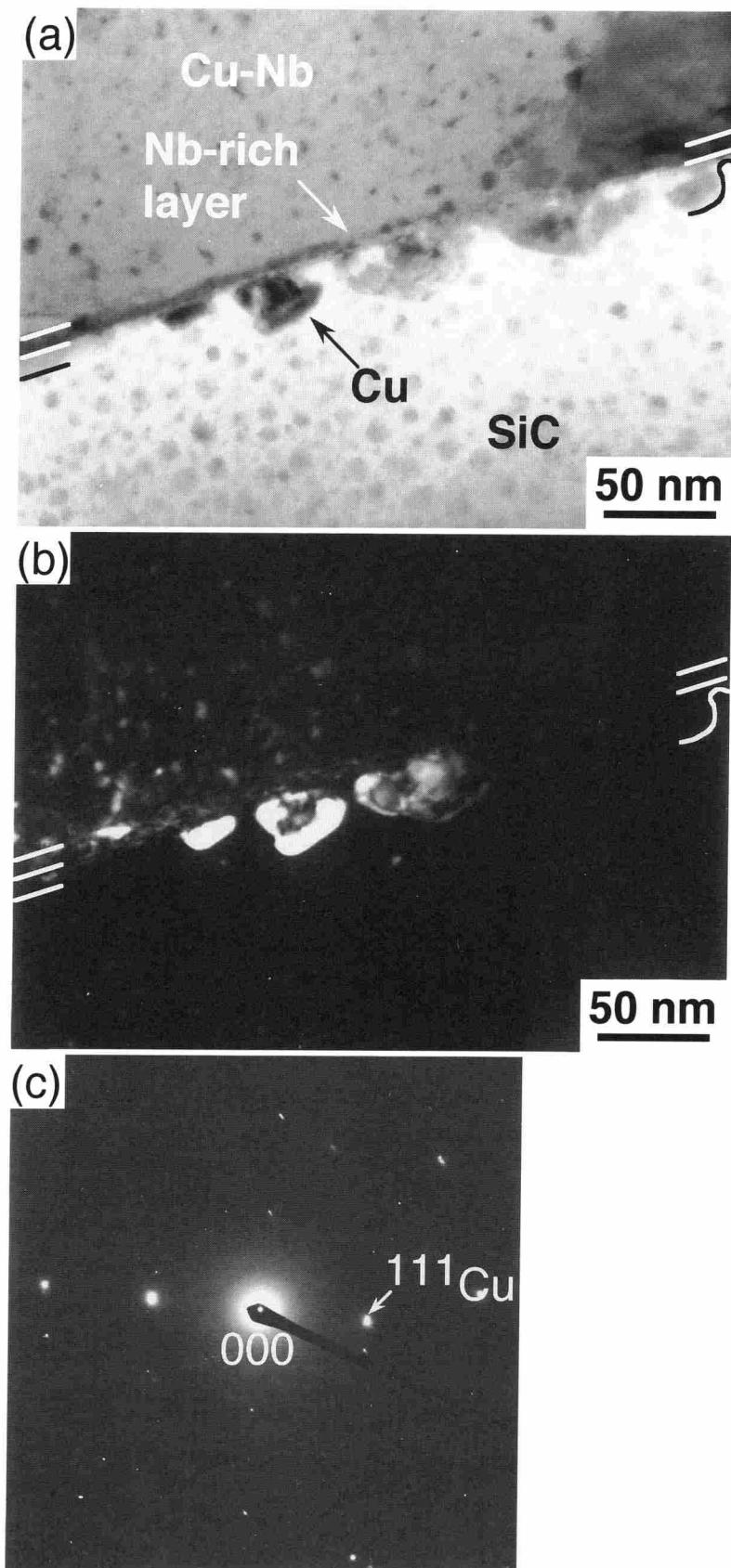


Fig. 6-21 TEM micrographs of a quenched SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 1.8 ks at 773 K: (a) bright field image, (b) dark field image of Cu, and (c) NBD pattern from the Cu particle.

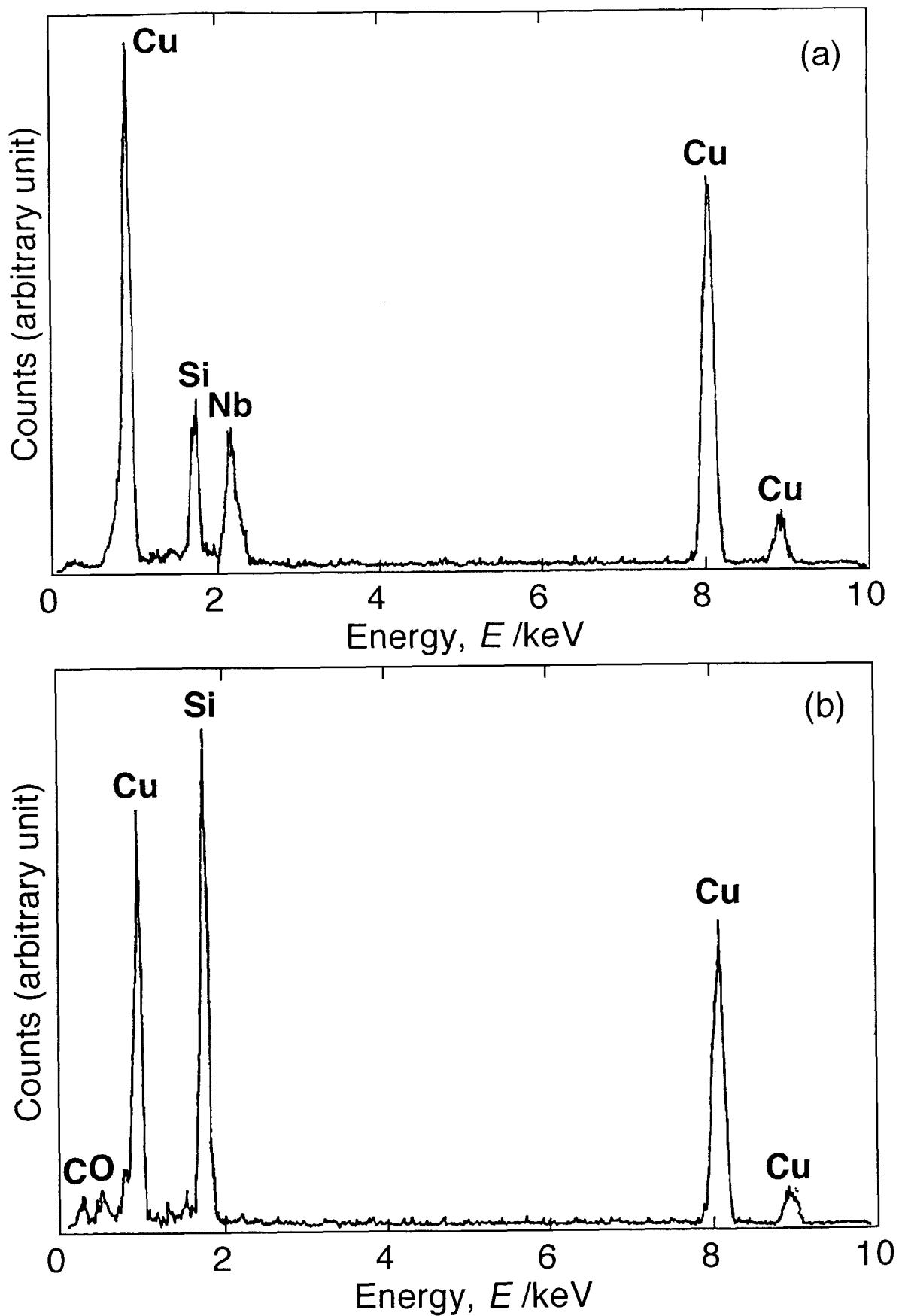


Fig. 6-22 EDX spectra from the Nb-rich layer (a) and the Cu particle (b) in Fig. 6-21(a).

6-19(c) である。リング状の回折像が観察され、この回折リングは NbC からのものと同定された。Fig. 6-19(b) に示すように、NbC の {111} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像より、この反応層は 2 つの層内の Cu 側のものであることが分かった。回折像がリング状を呈することから、この NbC 層は SiC 母相および Cu-Nb 混合層のいずれに対しても特に優先方位は持たないものと考えられる。また、Fig. 6-20(a), (b) は、それぞれ Fig. 6-19(a) 中の NbC 層、NbC 層と SiC 母相との間の厚さ約 10 nm の層からの EDX 分析結果を示すものである。Fig. 6-20(a) に示されるように、NbC 層では、高強度の Nb および C の特性 X 線が検出される。この NbC 層と SiC 母相との間の厚さ約 10 nm の層においては、Fig. 6-20(b) に示されるように、Nb の特性 X 線は検出されず、Cu の特性 X 線が強く検出され、Cu 層の形成を示している。

急冷後の界面部の大部分を占めていた Nb 濃化層の形成されたと考えられる領域を 773 K × 1.8 ks の後熱処理を施した後の界面近傍の観察例が、Fig. 6-21 である。濃化層の SiC 側に粒子が島状に観察されるようになる。これらの界面領域からの NBD 図形が Fig. 6-21(c) である。Cu の 111 のスポットが観察された。また、Fig. 6-21(b) に示すように、Cu の {111} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像は、島状の粒子が Cu であることを示している。Fig. 6-22(a), (b) は、それぞれ Fig. 6-21(a) 中の Nb 濃化層、島状の Cu 粒子からの EDX 分析結果を示すものである。Fig. 6-22(a) に示されるように、Nb 濃化層では、高強度の Nb の特性 X 線が明瞭に検出されるが、島状の Cu 粒子中においては、Fig. 6-22(b) に示されるように、Nb の特性 X 線は検出されず、Cu の特性 X 線が強く検出される。これらの結果は、保持温度 773 K においても SiC と Cu との反応が進行しうることを示唆している。また、本研究の観察の範囲内では、保持温度 773 K では、Nb₅Si₃ 層の形成は観察されなかった。この結果は、Nb₅Si₃ 層は接合後の徐冷中の 773 K 以上の温度で形成されることを示唆している。

6. 4 考 察

6. 4. 1 界面微細組織と界面の接合強さとの関係

Nb インサート金属を用いた場合も、Ti インサート金属を用いた場合と同様、非常に薄い界面反応層の形成が示唆された。継手の界面においては、Figs. 6-1, 6-3 および 6-5 に示すように、Nb₅Si₃ 層、NbC 層および Nb 濃化層が形成された 3 種類の領域が観察さ

れた。これまで SiC と Nb との界面反応層についてはいくつか報告例があり^{(1)~(6)}, NbC, Nb₅Si₃ 以外に Nb₂C, Nb₅Si₃C, Nb₅Si₄C, NbC_xSi_y, NbSi₂ の形成が観察されている。Yaney and Joshi⁽¹⁾は、SiC 上に Nb をスパッタ蒸着した後、真空雰囲気で 1373 K, 14.4 ks の保持を行い、界面近傍の TEM 観察を行っている。その界面構造は、SiC 母相/Nb₅Si₄C 層/Nb₅Si₃ 層/Nb₂C 層/NbO 層/Nb となることを見出している。また、ある試料については、SiC 母相に隣接して NbC の形成が認められている。さらに Joshi ら⁽²⁾は、上述の組み合わせで、1073 K, 14.4 ks の保持でも、SiC と Nb との拡散反応が進行し、1373 K, 14.4 ks の保持では、SiC 母相/NbC 層/NbC_xSi_y 層/Nb₂C 層/NbC から成る界面構造を見出している。

Naka ら⁽³⁾は、Nb 箔を用いて SiC 同士の接合を温度 1373~1773 K, 時間 1.8~21.6 ks, 壓力 0.49~1.96 MPa の範囲で変化させて行っている。界面近傍の観察の結果、いずれの接合条件においても、反応層としては Nb₅Si₃ 層しか認められていない。継手の強度試験を行った結果、接合温度 1473 K 以下では接合できないが、1773 K で最高強度約 50 MPa を示した。界面に形成される Nb₅Si₃ 層には耐熱性があるとしている。本研究の場合、界面が直線的な部分において Nb₅Si₃ 層の形成が認められている。奈賀、馮^{(4)~(5)}は、Nb 箔を用いた SiC 同士の接合を温度 1790 K, 時間 0.6~144 ks と変化させて行っている。組織観察の結果、短時間 (0~7.2 ks) の接合の場合、界面構造は SiC 母相/NbC 層/Nb₅Si₃C 層/Nb₅Si₃ 層/Nb₂C 層/Nb となるとしている。接合時間がさらに増加すると (7.2~36 ks), SiC と Nb との間に完全な拡散経路が形成され、その経路は、SiC 母相/NbC 層/Nb₅Si₃C 層/Nb₅Si₃ 層/NbC 層/Nb₂C 層/Nb となる。72 ks 以上の接合においては、NbSi₂ 層が形成され、その界面構造は、SiC 母相/NbC 層/NbSi₂ 層/Nb₅Si₃C 層/Nb₅Si₃ 層/NbC 層となることを見出している。継手の剪断強度を調べた結果、接合時間に対する依存性があり、界面に薄い NbC 層が形成された場合に最高強度を示し、長時間接合の場合には、NbSi₂ の出現のため、強度の低下が生じるとしている。本研究ではこの NbSi₂ 層の形成は観察されていない。また、NbC 層は界面が SiC 側へ入り込んでいる部分において観察されている。第 4 章においても述べたように、Ti インサート金属を用いた場合に形成される TiC および Ti₅Si₃ 層に関しては、井関ら⁽⁷⁾による報告があり、彼らは SiC と Ti との間に生ずると考えられる Ti-Si-C 系の 3 種の化合物を合成し、それらの物性を測定した。これによると、TiC は SiC と同程度の強度特性を示すが、Ti₅Si₃ は非常に低い強度を示すとされている。この結果より、NbC については、TiC と同じ立方晶の結晶

構造を持つことから、TiCと同様な機械的性質を示すことが予想されるので、接合強度に強い悪影響はないものと考えられる。一方、Nb₅Si₃は、Ti₅Si₃と同じ六方晶の結晶構造を持つことから、Ti₅Si₃と同様な機械的性質を示し、継手強度に悪影響を及ぼす恐れがある。しかし、本研究で観察されるNb₅Si₃層の厚さは100 nm以下で、かつ粒径50 nm程度の非常に微細な結晶から成っている。したがって、本研究における観察では、Nb₅Si₃層が界面の多くを占めているが、この層による界面強度の低下の可能性は低いと思われる。

Lee and Lee⁽⁶⁾は、Cu-2 at%NbおよびCu-5 at%Nb合金ろうを用いてSiC同士のろう付を接合温度1373 K、時間3.6 ksで行っている。界面近傍のSEM観察の結果、元の接合界面からSiC側に幅160 μmものCu_xSiあるいはCu₅Siの形成、元々の接合界面では、NbC層の形成を示唆している。継手の4点曲げ試験を行った結果、Cu-2 at%Nb合金を用いた場合、平均150 MPaの強度を示した。この原因として、銅ケイ化物層がSiC母相に直接接して連続的に形成されていることをあげている。

厚さ数nmのNbの濃化層(Fig. 6-3参照)については、相を同定するには至っていないが、EDX分析の結果から、Nbを主要構成元素とするものと考えられる。熱力学的に見れば⁽⁸⁾⁽⁹⁾、Nbのケイ化物や炭化物はいずれも、SiCよりも標準生成自由エネルギーが低く、Nb原子がSiやC原子と強く結合し得ることを支持している。

Nbインサート金属を用いた場合の界面層は、拡散接合のように2重、3重の層を成して形成されるのではなく、Fig. 6-1およびFig. 6-3に示すように、それぞれ別々の領域で形成されていた。拡散接合の場合は純NbとSiCとの反応⁽³⁾⁽⁵⁾であったが、本研究の場合は、Nbが摩擦圧接中に混合領域中に取り込まれて、実際はCu-Nb合金とSiCとの反応になるということも考え合わせて、これらの層の形成機構については、次節で議論することにする。

一方、接合界面にはFig. 6-7に示されるように、SiCの表面酸化皮膜に由来すると考えられるSiの酸化物がまれに観察された。Tiインサート金属を用いた場合と同様、この結果は、活性金属インサート材を用いた場合、摩擦中にSiC表面から酸化皮膜やSiCが削り取られ、混合層中へ巻き込まれていること、すなわち、SiCの新鮮表面が摩擦圧接過程において形成されていることを示している。この結果として、清浄なSiCとCu表面の密着が可能となったことが、界面の接合強さの向上の一因として寄与していると思われる。

6. 4. 2 界面微細組織の形成過程

圧接したままの界面部においては、Figs. 6-1, 6-3 および 6-5 に示したように、3種類の厚さ 100 nm 以下の界面層が認められた。そこで、これらの反応層が摩擦圧接プロセスのどの過程において形成されるのかを調べるために、接合完了後、直ちに継手を氷水中に浸漬することによって、摩擦直後の組織を凍結し、TEM で観察しようとした。急冷後の継手の界面近傍の TEM 観察の結果、Fig. 6-11 に示したように、厚さ数 nm の Nb 濃化層の形成された領域が大部分を占めた。すなわち、接合プロセスの摩擦過程においては、Cu-Nb 混合層と SiC 母相とは、主として Nb 濃化層を介して接していると考えられる。

急冷後の界面の TEM 観察の結果から、圧接したままの界面部において観察された反応層は、アップセット過程あるいは接合後の徐冷中に形成されたことが示唆される。そこで、急冷した継手を 773~1073 K の温度で保持し、界面の観察を行った。温度 1073 K で保持後は、界面の強度劣化が著しく、TEM 観察用薄膜試片の作製が困難であったが、保持温度 773 K では TEM 試片が作製できたので、保持温度 773 K での観察を行った結果、Fig. 6-21 に示すように、急冷後の界面において大部分を占めていた Nb 濃化層の形成された部分は、773 K での保持で Nb 濃化層の SiC 側に Cu 粒子が島状に観察されるようになる。これらの結果は、保持温度 773 K においても SiC と Cu との反応が進行しうることを示唆している。また、本研究の観察の範囲内では、保持温度 773 K では、Nb₅Si₃ 層の形成は観察されなかった。この結果は、Nb₅Si₃ 層は接合後の徐冷中の 773 K 以上の温度で形成されることを示唆している。NbC 層の形成については、Fig. 6-5 および Fig. 6-15 に示したように、界面が SiC 側へ入り込んだ部分は、元々 SiC の粒界の 3 重点の近傍に相当する部分で、粒界領域に含まれていた遊離 C と Nb とが反応して、NbC が形成されたのではないかと考えられる。

Nb インサート金属を用いた場合の界面層は、拡散接合のように 2 重、3 重の層を成して形成されるのではなく、Fig. 6-1 および Fig. 6-3 に示すように、それぞれ別々の領域で形成されていた。拡散接合の場合は純 Nb と SiC との反応⁽³⁾⁽⁵⁾であったが、本研究の場合は、Nb が摩擦圧接中に混合領域中に取り込まれて、実際は Cu-Nb 合金と SiC との反応になると考えられる。Cu-Nb 混合層中には、Fig. 6-9 に示すように Nb 粒子が観察された。Cu-Nb 系 2 元系平衡状態図⁽¹⁰⁾より Nb は Cu と互いにほとんど溶解度を持たない。

したがって、界面近傍における混合層は、摩擦中の複雑な塑性流動によって Cu 中に Nb 微粒子が機械的に混合されたもので、Nb の濃度分布には場所によってかなりの不均一性があり、Nb 濃度の高い部分で、反応層が形成されたのではないかと考えられる。

6.5 結 言

Ti インサート金属を用いた場合と同様、界面の接合強さの著しい改善効果をもたらした Nb インサート金属を用いた継手について、活性金属インサート材の効果を説明する手掛かりを見出すために、TEM を用いた詳細な観察によって、界面微細組織を明らかにし、界面微細組織と界面の接合強さとの関係、界面微細組織の形成過程について詳細に調べた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) TEM 観察の結果、厚さ 150 nm 以下の界面反応層の形成が明らかになった。それらは、Nb₅Si₃ 層および NbC 層で、それら以外に Nb 濃化層が観察された。
- (2) Cu-Nb 混合層中には、Nb 粒子が観察された。
- (3) 接合界面には SiC の表面酸化皮膜に由来すると考えられる Si の酸化物がまれに観察された。
- (4) 急冷後の継手の界面では、厚さ数 nm の Nb 濃化層の形成された領域が大部分を占めた。したがって、接合プロセスの摩擦過程においては、Cu-Nb 混合層と SiC 母相とは、主としてこの Nb 濃化層を介して接していると考えられる。
- (5) 継手を急冷後、773 K で保持すると、NbC 層の成長した部分、NbC 層および Nb 濃化層の SiC 側に Cu 粒子が島状に形成された部分が観察されたが、Nb₅Si₃ 層は認められなかった。したがって、Nb₅Si₃ 層は接合後の徐冷中の 773 K 以上の温度で形成されると考えられる。

参考文献

- (1) A. Joshi, H.S. Hu, L. Jesion, J.J. Stephens and J. Wadsworth: High-temperature interactions of refractory metal matrices with selected ceramic reinforcements, Metallurgical Transactions A, **21A** (1990), 2829-2837.
- (2) D.L. Yaney and A. Joshi: Reaction between niobium and silicon carbide at 1373 K, Journal of Materials Research, **5** (1990), 2197-2208.
- (3) M. Naka, T. Saito and I. Okamoto: Effect of a Silicon sintering additive on solid state

- bonding of SiC to Nb, Journal of Materials Science, **26** (1991), 1983-1987.
- (4) 奈賀正明, 馮吉才 : SiC/Nb 接合界面の構造と強度, 日本金属学会誌, **59** (1995), 79-83.
- (5) M. Naka, J.C. Feng and J.C. Schuster: Phase formation in SiC/metal joints at high temperature, Materials Transactions, JIM, **37** (1996), 394-398.
- (6) H.-K. Lee and J.-Y. Lee: A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing of SiC by Cu-X(X=Ti, V, Nb, Cr) alloys, Journal of Materials Science , **31** (1996), 4133-4140.
- (7) 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, **97** (1989), 710-714.
- (8) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989), p. 1033.
- (9) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989), p. 1017.
- (10) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 938. (Cu-Nb)

第7章 Zr インサート金属を用いた SiC/Cu 継手の界面構造

7.1 緒言

本章では、Ti およびNb インサート金属と同様、SiC と Cu との界面の接合強さを著しく改善したZr インサート金属を用いた場合について、接合界面の TEM 観察を詳細に行い、界面微細組織とその形成機構および接合強さへの影響を明らかにしようとする。

7.2 実験方法

本章で使用した摩擦圧接条件を Table 7-1 に示す。この条件は、Table 2-3 に示すものの内、条件 I に相当するもので、本研究の範囲内では、摩擦時間が短い方に属するものである。Zr インサート金属は、厚さ 20 μm の市販の箔である。

試片の形状、接合方法、TEM 観察用試験片の作製法および TEM 観察法は第 2 章に示した通りである。

Table 7-1 Friction bonding parameter used.

P_0 (MPa)	t_0 (s)	P_1 (MPa)	t_1 (s)	P_2 (MPa)	t_2 (s)	N (s^{-1})
10	1	20	3	70	6	40

7.3 実験結果

Zr インサート金属を用いた継手においては、Fig. 7-1 に示すように、明視野像では明瞭な反応層の認められない部分が、界面のほぼ全域にわたって観察された。この界面領域を含む視野からの SAD 図形が Fig. 7-1(c) である。この回折図形は Cu の [112] 極図形として指数付けすることができる。また、この視野においては SiC からの回折スポットも観察された。Fig. 7-1(b) は Cu の 111 反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、SiC と Cu とが直接接しているように見え、明瞭な反応層の形成は認められない。さらに、この界面近傍を EDX 分析した結果が Fig. 7-2 である。Fig. 7-2(a) および (b) は、それぞれ

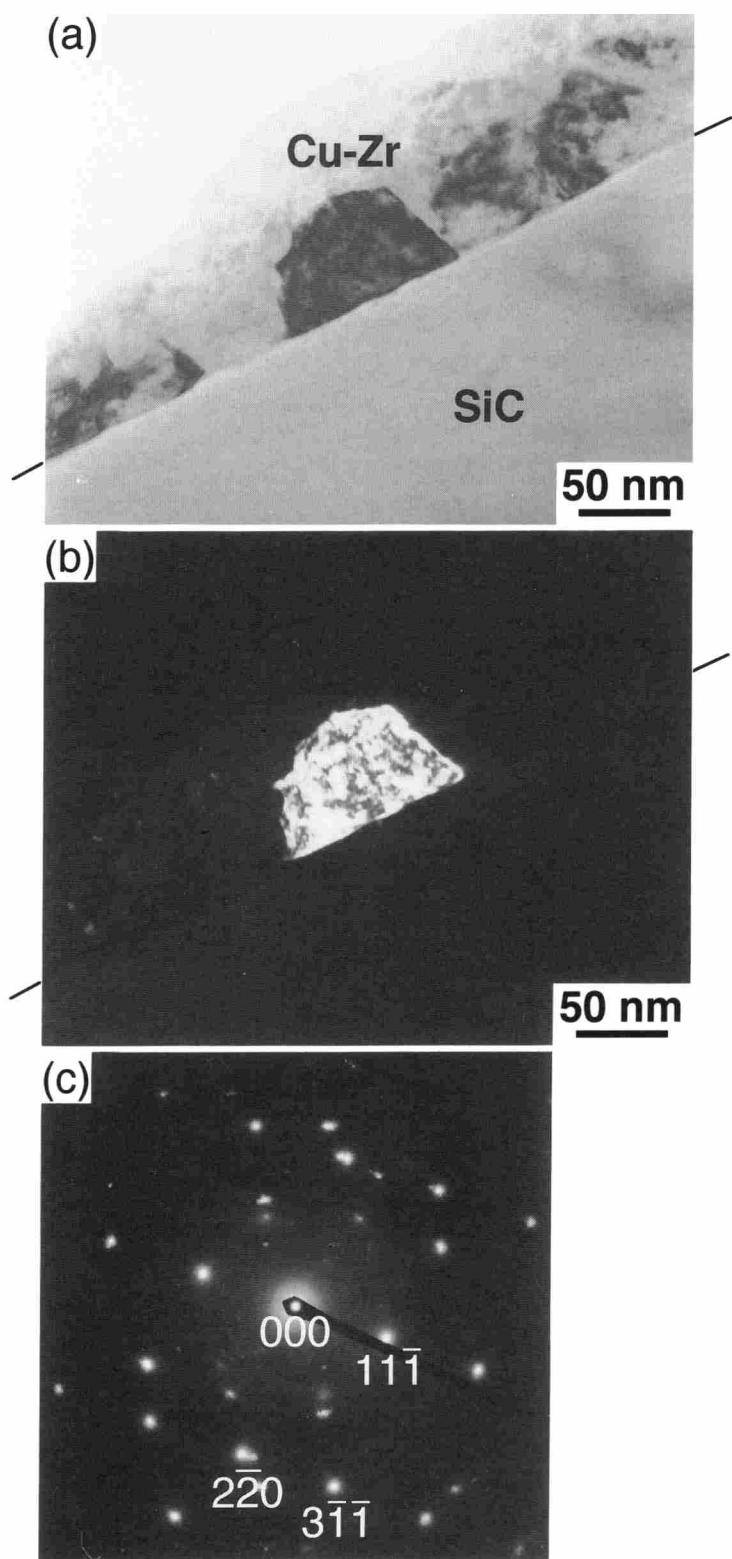


Fig. 7-1 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Zr intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the [112] pole of Cu.

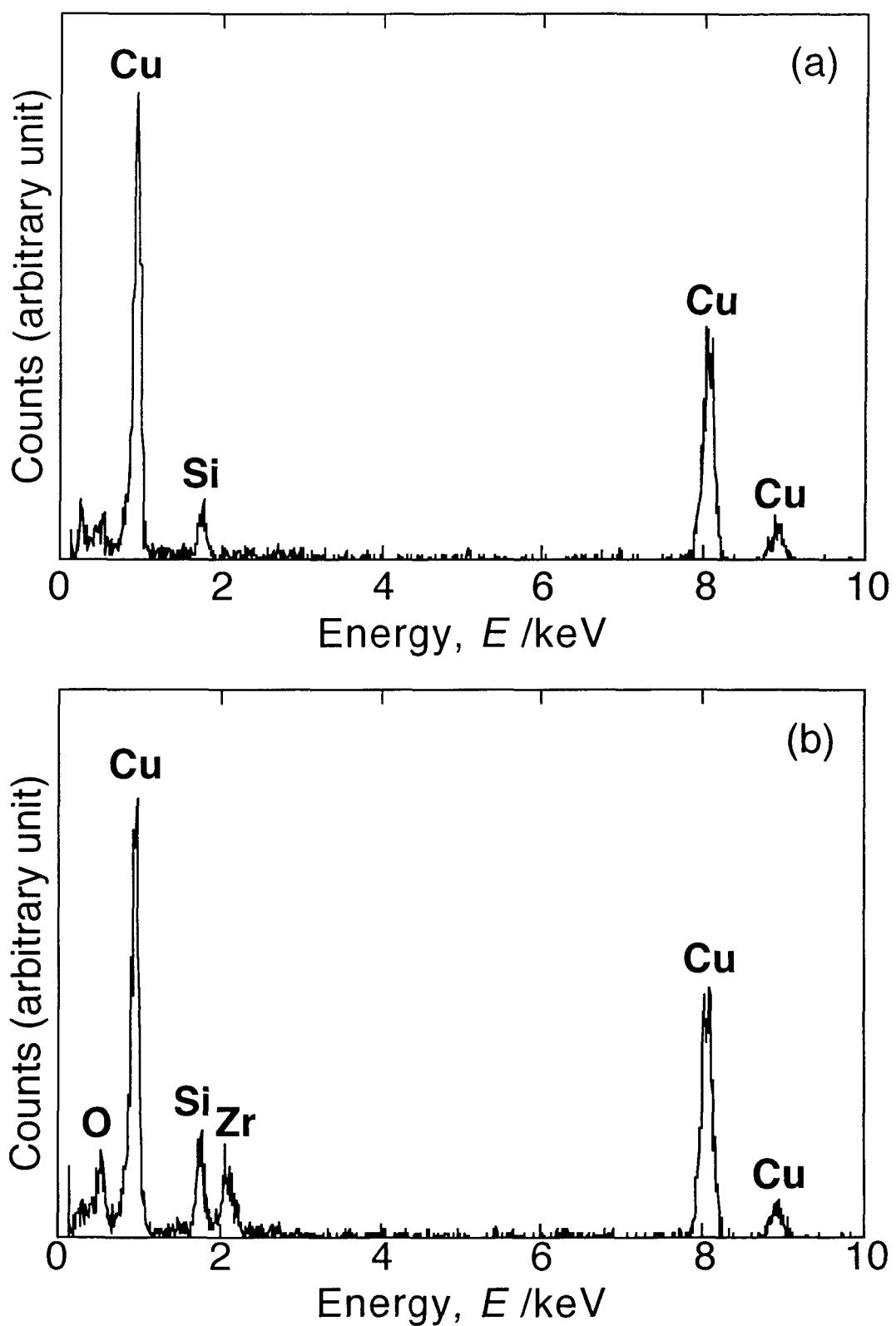


Fig. 7-2 EDX spectra from the Cu matrix (a) and the joint interface (b) in Fig. 7-1(a).

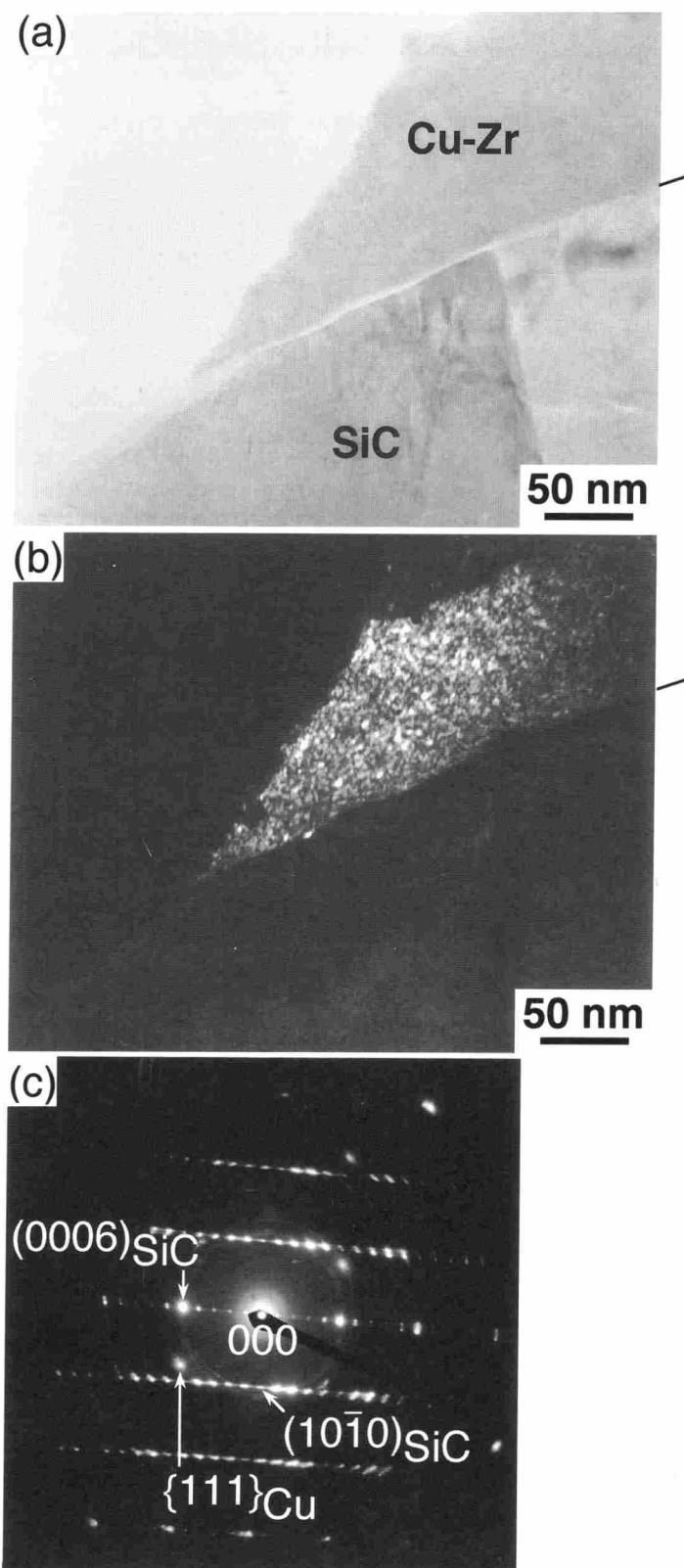


Fig. 7-3 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Zr intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image of Cu, and (c) SAD pattern from the Cu matrix and SiC matrix, where a pole figure of [1210] 6H-SiC and a spot from Cu can be observed.

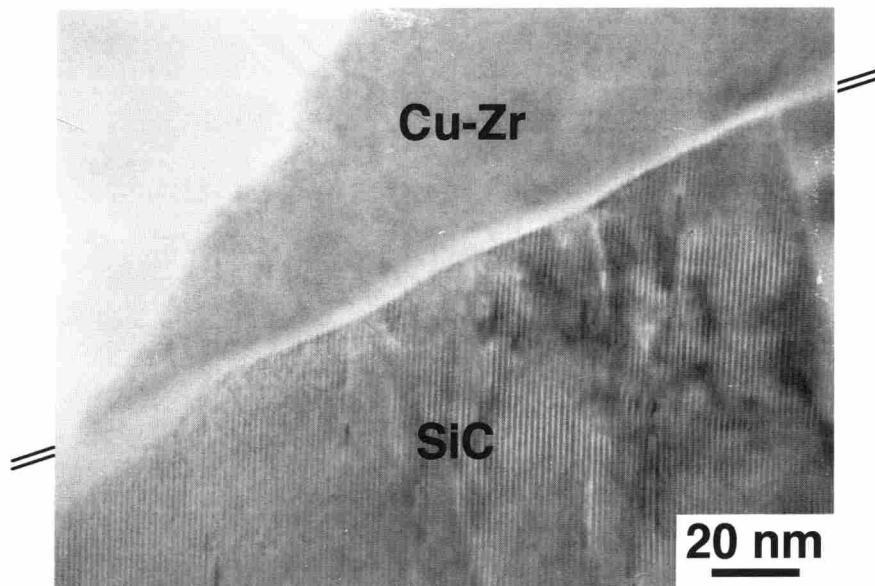


Fig. 7-4 High magnification image of Fig. 7-3(a).

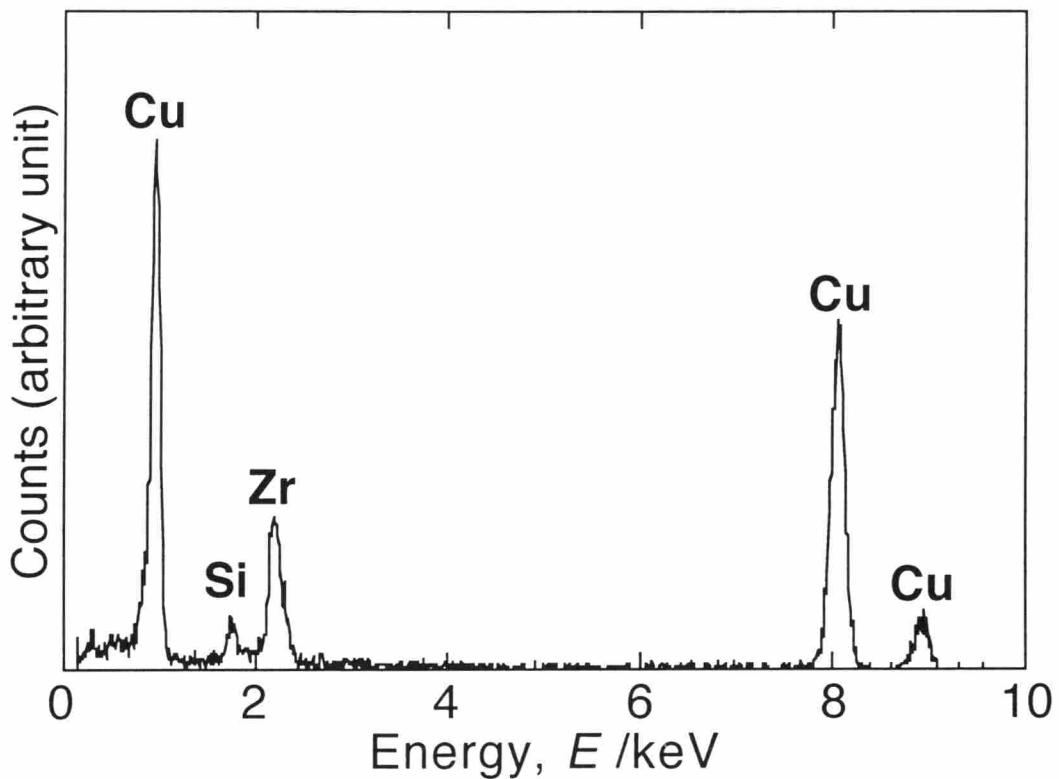


Fig. 7-5 EDX spectrum from the Zr-rich layer in Fig. 7-4.

Fig. 7-1(a) 中の Cu マトリックス部および SiC と Cu との界面部における EDX 点分析の結果である。Fig. 7-2(a) に示されるように、Cu マトリックス部では Cu および Si の特性 X 線が検出されるが、Zr の特性 X 線は明瞭には認められない。しかし、界面部では、Fig. 7-2(b) に示されるように、明らかに Zr の特性 X 線が検出され、界面部に Zr が濃化していることを示している。

Fig. 7-3 は、 SiC 中に結晶粒界が認められる部分の観察例である。結晶粒界の左側の結晶を含む界面領域からの SAD 図形が Fig. 7-3(c) である。細かく並んでいる回折スポットは 6H-SiC の [1210] 極図形として指数付けすることができる。また、他のスポットについては Cu からのものと同定された。Fig 7-3(b) は Cu の {111} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、界面に接する Cu 結晶は、SiC の結晶粒界を越えて单一の方位を持っていることが分かる。したがって、この界面では Cu の結晶と SiC 母相との間には優先方位関係はないものと考えられる。また、この暗視野像からも SiC と Cu とが直接接し、明瞭な反応層の形成はないように見える。そこで、この界面近傍をより高倍率で観察した結果が **Fig. 7-4** である。界面部には明るいコントラストを呈する厚さ数 nm の層が認められた。しかし、この領域における NBD 図形からは、SiC と Cu 以外からのスポットは認められなかった。この厚さ数 nm の層を EDX 分析した結果が **Fig. 7-5** である。界面部では Zr の特性 X 線が検出され、この部分に Zr 濃化していることを示している。この Zr 濃化層が Fig. 7-5 において明るいコントラストを呈するのは、この写真では、SiC 結晶の格子縞が明瞭に観察されるように方位を調整したため、回折コントラストが強く出たことによるものであろう。

この Zr 濃化層が、暗いコントラストを呈した例を **Fig. 7-6(a)** に示す。この層からは **Fig. 7-7** の EDX 分析結果に示すように、Zr の特性 X 線が明瞭に検出され、Zr が濃化していることが分かる。したがって、この層は Zr の濃化層であると考えられる。なお、この界面領域を含む視野からの NBD 図形が **Fig. 7-6(b)** であるが、SiC および Cu からの回折線以外には、Zr の化合物などからのスポットは検出されなかった。

界面が SiC 側へ入り込んでいる部分では、**Fig. 7-8(a)** に示すように、厚さ 50 nm 程度の界面層が観察された。この界面層を含む視野からの SAD 図形が **Fig. 7-8(c)** で、リング状の回折像が観察された。この回折リングを解析した結果、ZrC からのものと同定された。**Fig. 7-8(b)** に示すように、ZrC の {200} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像より、ZrC の結晶粒径は 10 nm 程度と非常に微細であることがわかった。また、回折像がリング状を呈することから、ZrC 層は SiC 母相および Cu に対して特に優先方位を持たないことが示唆される。さらに、この反応層を EDX 分析した結果、**Fig. 7-9** に示すように、高強度の Zr および C の特性 X 線が検出され、これが Zr と C の化合物から成ることを示している。

Zr インサート金属を用いた継手についても、接合界面近傍には、**Fig. 7-10(a)** に示す

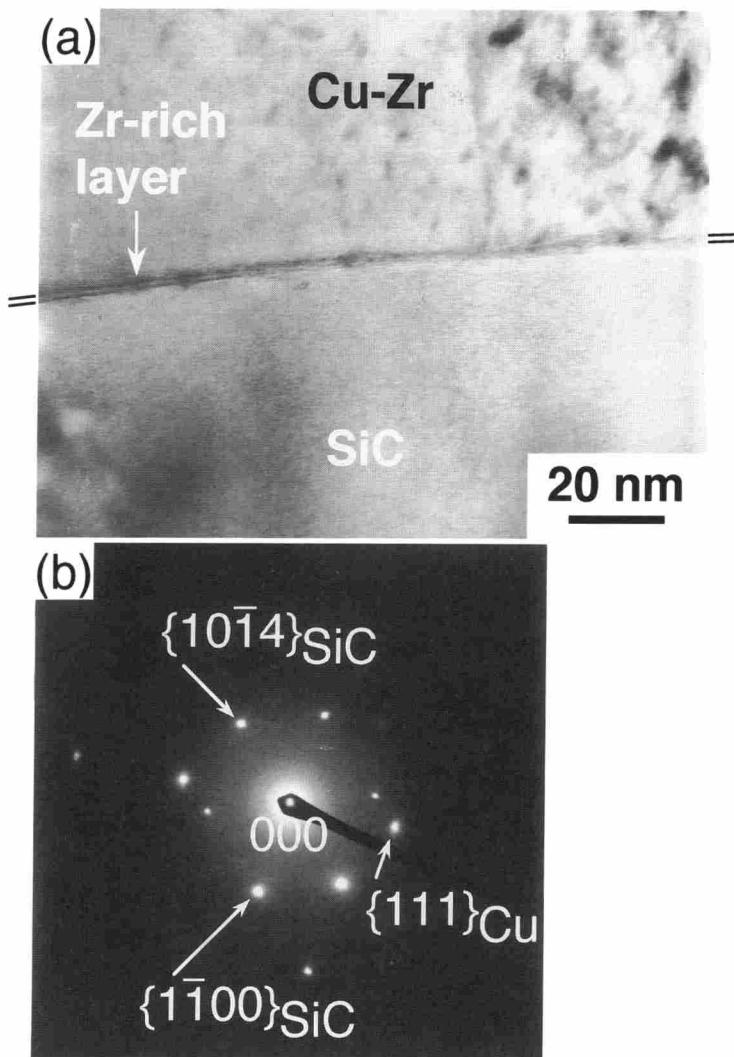


Fig. 7-6 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Zr intermediate layer: (a) bright field image and (b) NBD pattern from the Cu matrix and SiC matrix.

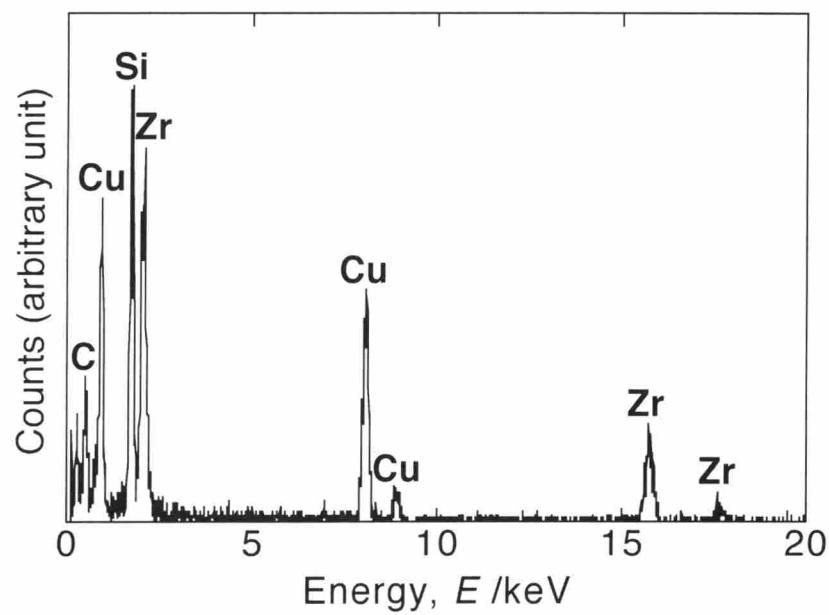


Fig. 7-7 EDX spectrum from the Zr-rich layer in Fig. 7-6(a).

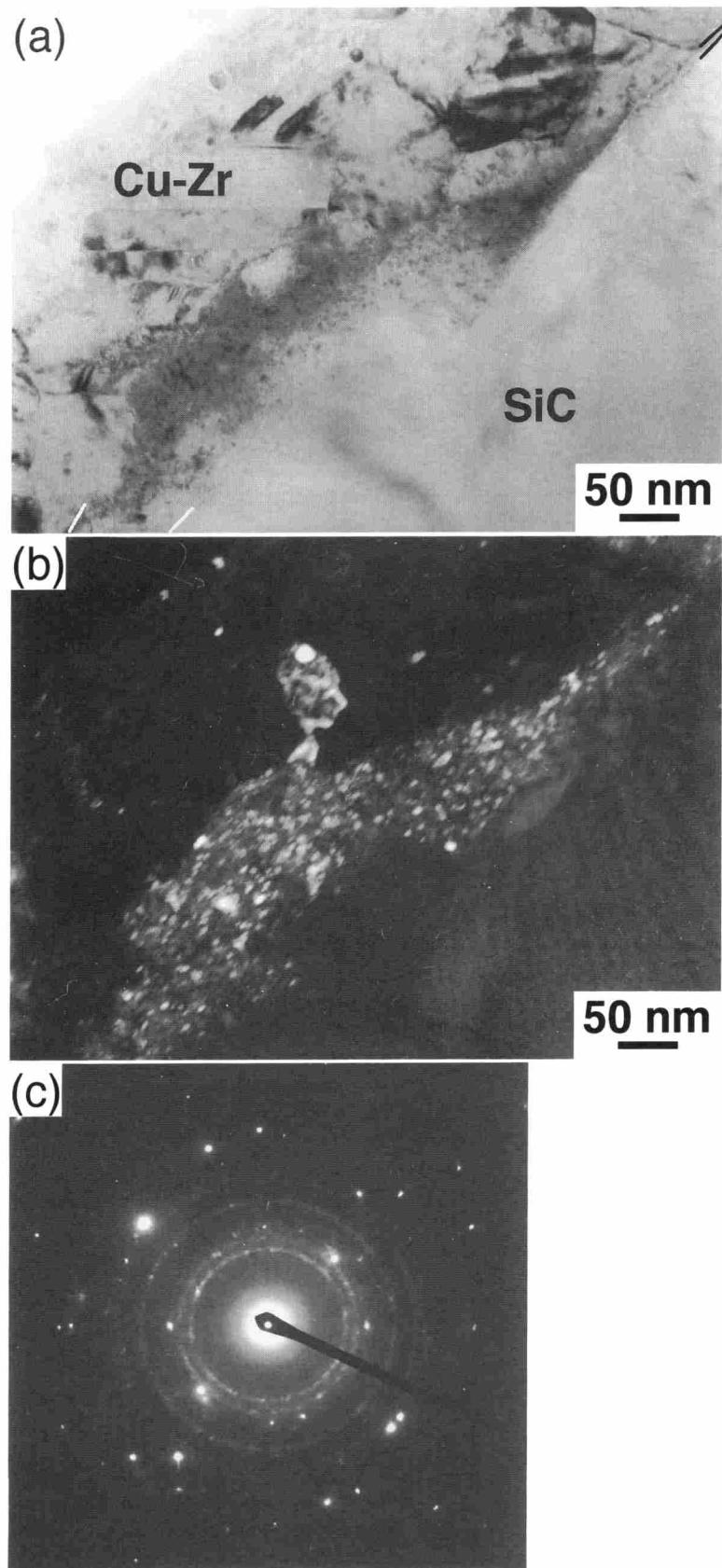


Fig. 7-8 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Zr intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the ZrC layer.

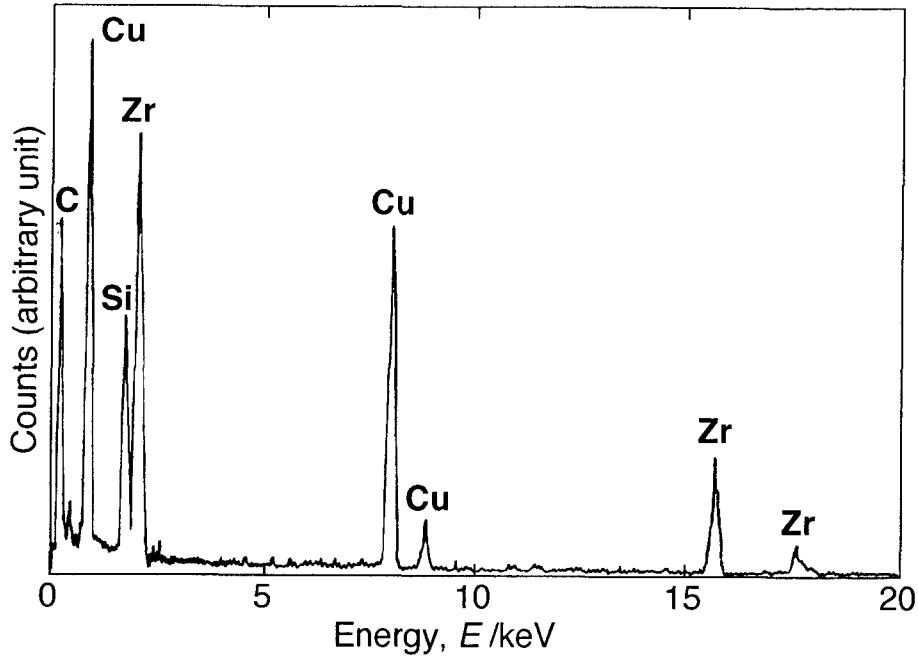


Fig. 7-9 EDX spectrum from the ZrC layer in Fig. 7-8(a).

ようには、Si-O系酸化物と考えられる非晶質層がまれに観察された。すなわち、Fig. 7-10において、明るいコントラストを呈した部分からは、Fig. 7-10(b)に示すように、ハロー状の回折像が得られ、この部分が非晶質相であることを示している。また、Fig. 7-11は、この非晶質相からのEDX分析結果を示すもので、高強度のSiおよびOの特性X線が検出され、ここがSi-O系酸化物から成ることを示している。このようなSiの酸化物がSiCの表面からはがれて混合層中に取り込まれている様子および界面近傍に凝集している様子を、それぞれFig. 7-12およびFig. 7-13に示す。これらのSiの非晶質酸化物はSiC表面上の酸化皮膜が摩擦圧接過程において完全に除去されず、残留したものと考えられる。

一方、Cu-Zr混合層中を観察すると、Fig. 7-14に示すように粒径50 nm程度の析出物が認められた。Fig. 7-14(b)は、この析出物からのSAD図形である。この回折図形はCu₅Zrの[101]極図形として指数付けすることができる。Fig. 7-15は、この粒子からのEDX分析結果を示すもので、CuおよびZrの特性X線が検出され、ここがCuとZrを主成分とする化合物から成ることを裏付けている。Cu-Zr系2元系平衡状態図⁽¹⁾によると、CuとZrとの化合物は6種類あるが、Cu-Zr混合層において観察される析出物は、組成が最もCu寄りであるCu₅Zrのみであった。Fig. 7-16も、混合層中においてCu₅Zr析出物が観察された一例である。

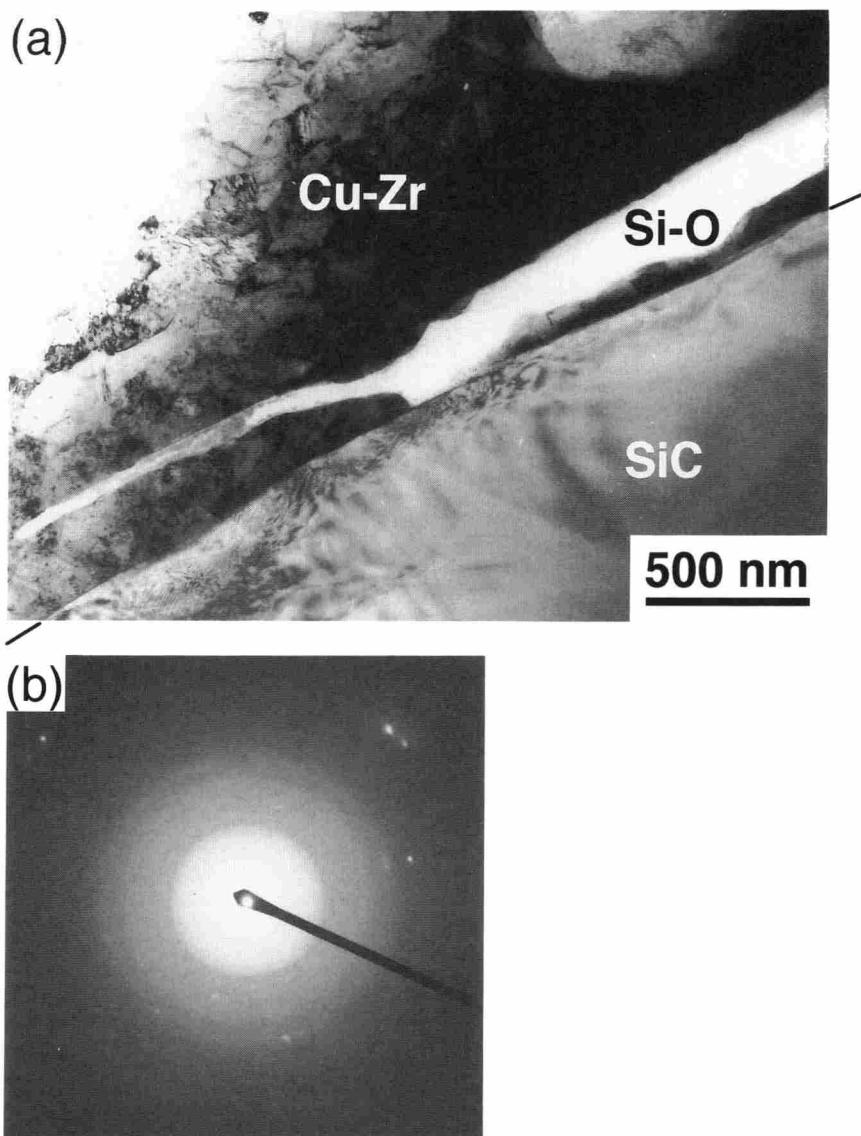


Fig. 7-10 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Zr intermediate layer: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the Si oxide.

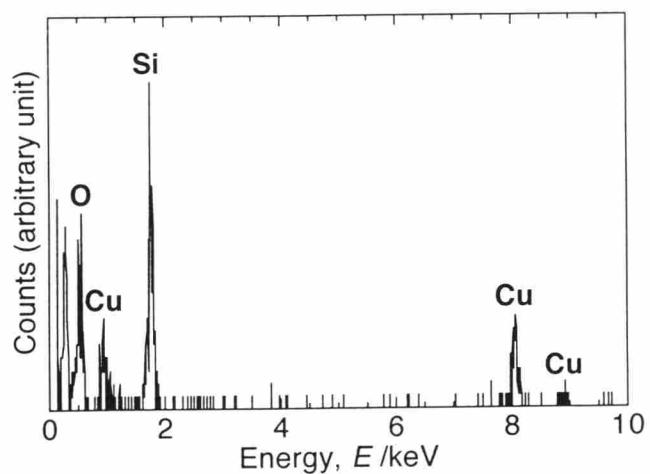


Fig. 7-11 EDX spectrum from the Si oxide in Fig. 7-10(a).

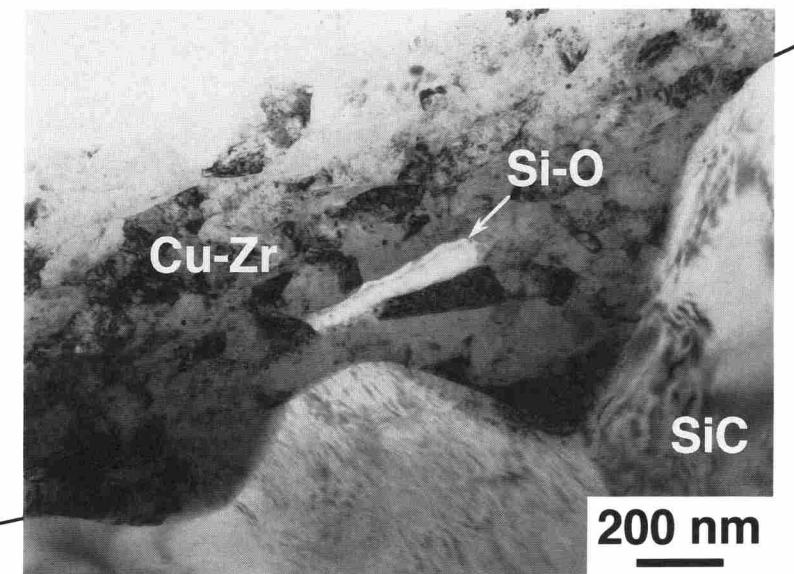


Fig. 7-12 TEM micrograph of a SiC/Cu joint interface bonded with the Zr intermediate layer.

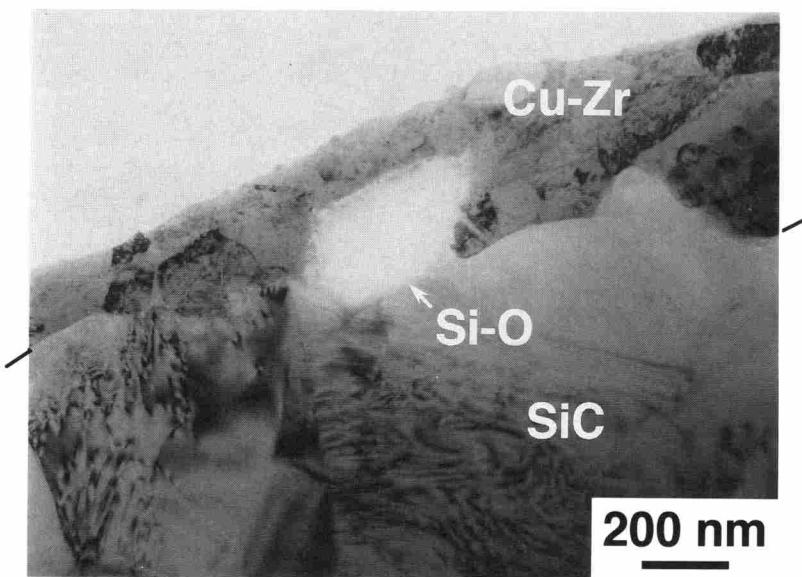


Fig. 7-13 TEM micrograph of a SiC/Cu joint interface bonded with the Zr intermediate layer.

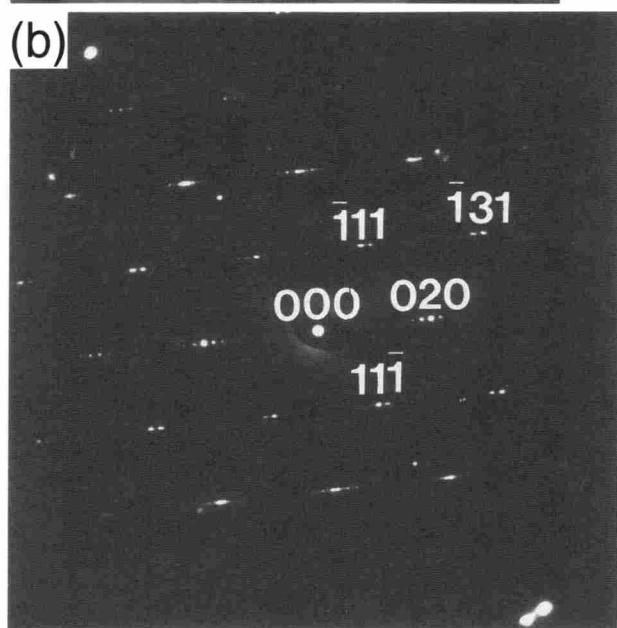
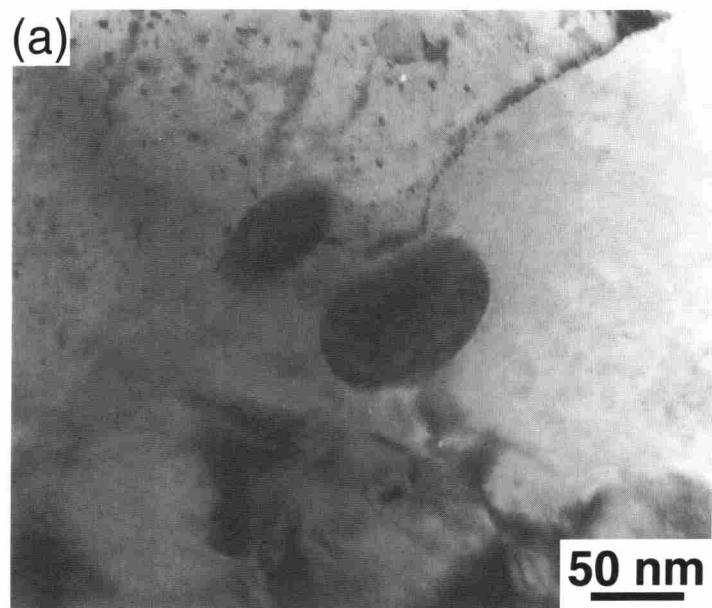


Fig. 7-14 TEM micrographs of a mixing layer adjacent to the joint interface bonded with the Zr intermediate layer: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the [101] pole of Cu₅Zr.

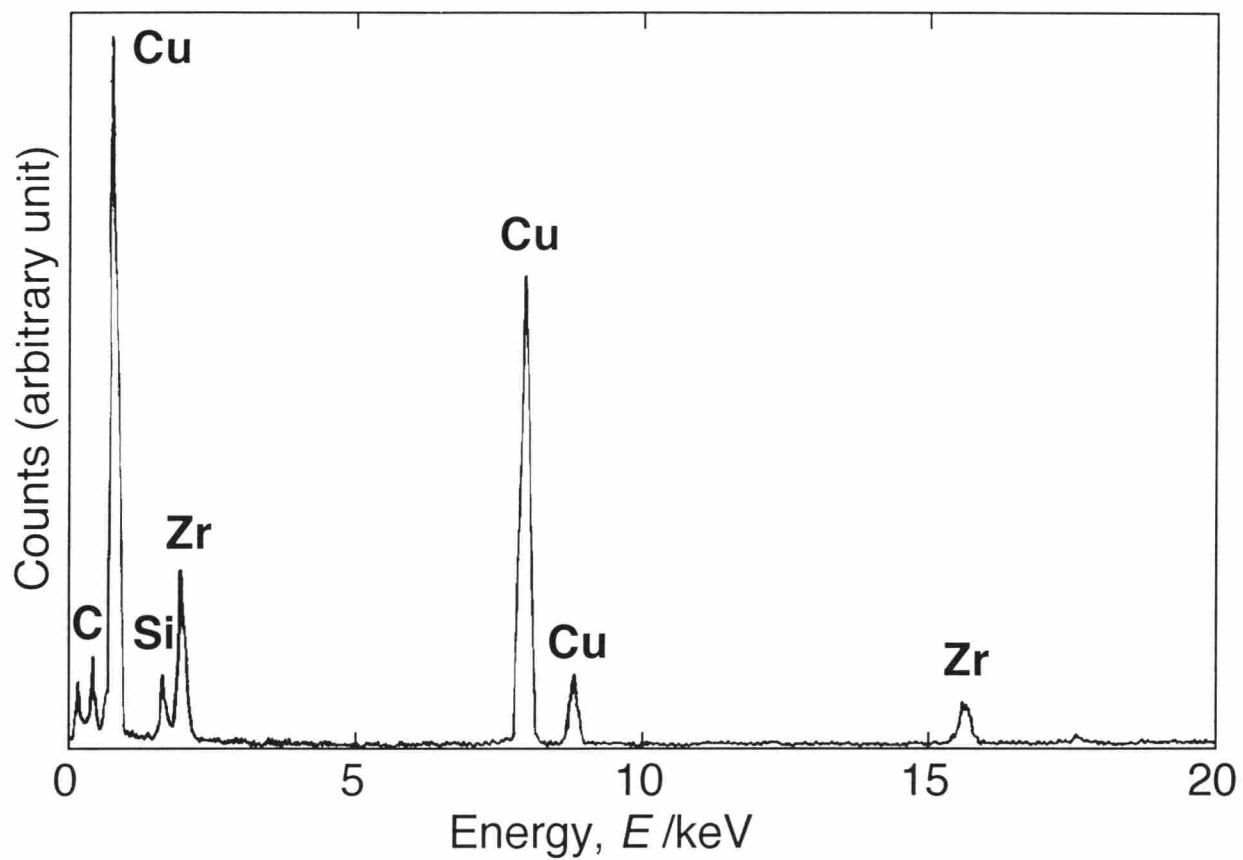


Fig. 7-15 EDX spectrum from the Cu_5Zr particle in Fig. 7-14(a).

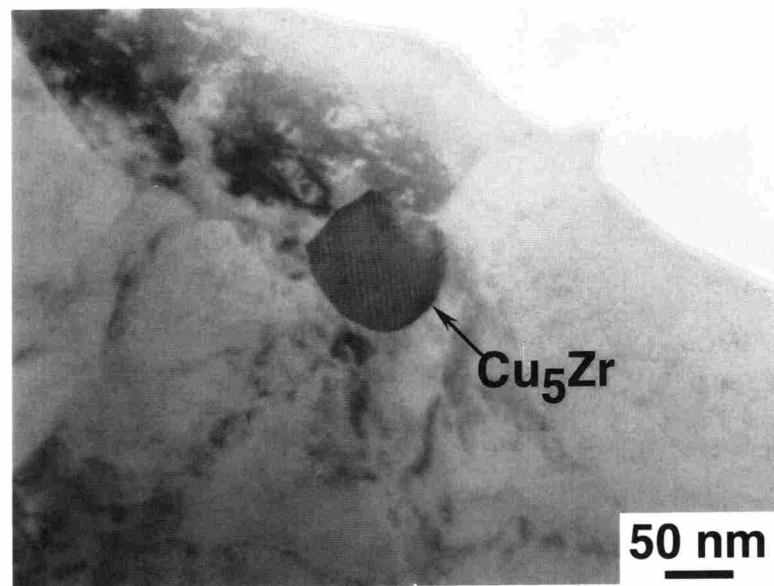


Fig. 7-16 TEM micrograph of a mixing layer adjacent to the joint interface bonded with the Zr intermediate layer.

7.4 考 察

Zr インサート金属を用いた継手における界面層に関する報告例は少ない⁽²⁾⁽⁴⁾. Morozumi ら⁽²⁾は接合温度 1773 K, 接合時間 3.6 ks で, SiC 間に Zr 箔を挿入して接合を行い, 界面層として ZrSi および ZrC の形成を認めた. この継手の強度は非常に弱かったが, ZrC は TiC, NbC と同様に, 立方晶の結晶構造を持ち, TiC, NbC と同様な機械的性質を有することが予想されるので, おそらく ZrSi 層が接合強度の劣化を招いたものと思われる. 本研究において観察された反応層は, ZrC 層および Zr の濃化層であり, ZrSi 層の形成は認められなかった. Fukai ら⁽³⁾は接合温度 1473~1573 K, 接合時間 1.8 ~28.8 ks で, SiC 間に Zr 箔を挿入して接合を行い, 界面層として ZrC, $Zr_5Si_3C_x$ および Zr_2Si の形成を認めた. しかし, 継手強度については触れられていない. Miyagawa ら⁽⁴⁾は, SiC 上に Zr を電子ビーム蒸着し, その後 1373 K に保持し, 界面をオージェにより解析を行った結果, 界面において ZrC の形成を示唆している. 本研究での観察結果によれば, 摩擦圧接界面においては, 顕著な反応層の形成は認められず, Zr の濃化層が界面の大部分を占めた. この Zr 濃化層についても, Nb の濃化層と同様に, SiC との間に高い界面強さを保つものと思われる. 一方, ZrC は先ほど述べたように, TiC, NbC と同様な機械的性質を有することが予想されるので, 接合強度に強い悪影響は及ぼさないものと考えられる. 実際, 第 3 章において述べたように, Zr インサート金属を用いた継手については, Table 3-3 に示した曲げ強度から, Ti および Nb インサート金属を用いた場合と同程度の強度を持つことが示唆された.

Zr インサート金属を用いた場合の界面においては, Fig. 7-4 および Fig. 7-6 に示すような厚さ数 nm の Zr の濃化層がほぼ全域にわたって形成され, 界面反応層の形成量が少ない. この原因については以下のように考えられる. Cu と Zr との混合領域中では Cu_5Zr の化合物の析出が観察されるが, Cu-Si-Zr 系 3 元系平衡状態図⁽⁵⁾によると, Cu_5Zr が析出すると, Cu_5Zr と共に存する Cu 固溶体中の Zr の固溶量が非常に少なくなる. この Cu_5Zr の析出によって固溶 Zr が消費されることが, 接合界面の近傍における Zr 濃度の低下につながり, ひいては炭化物やケイ化物の形成量を非常に少なくした一因と思われる.

7.5 結 言

活性金属インサート材によるセラミックス／金属界面の界面の接合強さの向上の効果

を説明する手掛かりを見出すために、本章では Zr インサート金属を用いた継手の界面微細組織を TEM 観察し、その形成機構および界面の接合強さへの影響を明らかにしようとした。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) TEM 観察の結果、界面反応層の形成は、厚さ 50 nm 程度の ZrC 層がごく一部に認められるのみで、それ以外は厚さ数 nm の Zr 濃化層が界面の大部分を占めた。
- (2) Cu-Zr 混合層中には、 Cu_5Zr 粒子の析出が観察された。
- (3) 接合界面には、Ti および Nb インサート金属を用いた継手の場合と同様、SiC の表面酸化皮膜に由来すると考えられる Si の酸化物がまれに観察された。

参考文献

- (1) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 982. (Cu-Zr)
- (2) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals, *Journal of Materials Science*, **20** (1985), 3976-3982.
- (3) T. Fukai, M. Naka and J.C. Schuster: Bonding of interfacial structures of SiC/Zr Joint, *Transactions of JWRI*, **25** (1996), 59-62.
- (4) S. Miyagawa, K. Baba, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao and Y. Miyagawa: Formation of Si_3N_4 by nitrogen implantation into SiC, *Surface and Coatings Technology*, **83** (1996), 128-133.
- (5) H. Sprenger: Die Ternären systeme (titan, zirkonium, hafnium)-kupfer-silizium, *Journal of the Less-Common Metals*, **34** (1974), 39-71.

第8章 界面構造と界面特性に対する高温保持の影響

8.1 緒言

これまで述べてきたように、SiC と Cu との摩擦圧接に活性金属箔をインサート材として適用すると、界面の接合強さが著しく改善され、界面部に形成される反応層の厚さは、拡散接合やろう付界面において観察されるものと比べて、非常に薄いことがわかった。そこで、本章では、界面部にこのような薄い反応層が形成された Nb および Ti インサート金属を用いた継手に対して、接合後熱処理を施し、反応層の成長あるいは他の界面微細組織の変化によって、界面の強度特性がどのような影響を受けるかを調べた。さらに、これを通じて微細組織と強度特性との関連について検討する。

8.2 実験方法

本章で使用した摩擦圧接条件を Table 8-1 に示す。条件 I と比べて、条件 II および III は、アップセット圧力を下げるこことによってアップセット圧力負荷時の摩擦トルクを下げ、セラミックス中に割れが入るのを防ごうとしたものである。また、条件 IV はセラミックス中に入る割れの防止のため、低回転数としている。用いたインサート金属は厚さ 20 μm の市販の Nb および Ti 箔である。

高温加熱処理については、§ 2.6 において述べたように、引張試験用の試験片に関しては、接合継手をそのまま、後加工無しで圧力～ 10^2 Pa 程度の真空炉中に加熱保持することにより行った。一方、組織観察用の試験片に関しては、接合継手から約 5×5×10 mm の直方体試験片を切り出し、真空炉中に加熱保持するか、あるいは金属 Ti 片と共に石英カプセル中に真空封入し電気炉中に所定時間保持することにより行った。但し、Nb インサート金属を用いた継手は、高温保持によって接合強度が著しく低下し、切り出し、粗研磨等の TEM 観察用薄膜試験片作製の時の加工が非常に困難になるため、予め切断、粗研磨およびデインプリング加工を済ませた試験片を高温加熱処理し、その後アトムビームミリング処理のみで TEM 観察用薄膜試験片に仕上げるようにした。

試片の形状、接合方法、強度試験法、TEM 観察用試験片の作製法および TEM 観察法は第 2 章に示した通りである。

Table 8-1 Friction bonding parameter used.

	P_0 (MPa)	t_0 (s)	P_1 (MPa)	t_1 (s)	P_2 (MPa)	t_2 (s)	N (s ⁻¹)
I	10	1	20	3	70	6	40
II	10	1	20	10	30	6	40
III	10	1	20	6	30	6	53.2
IV	10	1	20	3	50	6	26.7

8. 3 実験結果

Nb および Ti インサート金属を用いた継手の強度特性に対する接合後熱処理の影響を調べた結果が **Table 8-2** である。いずれの継手の場合も、圧接したままの条件では強度レベルは低いものの、SiC 中で破断する程度の強度を示し、接合条件による系統的な変化は認められなかった。圧接したままの継手の界面近傍を TEM 観察した結果、Nb インサート金属を用いた継手の界面部は、**Fig. 8-1** に示すように、厚さ 100 nm 程度の Nb₅Si₃ 層の形成された領域や厚さ数 nm 程度の Nb 濃化層の形成された領域が界面の大部分を占め、それ以外では厚さ 50 nm 程度の NbC 層が認められた。一方、Ti インサート金属を用いた場合の継手の界面は、**Fig. 8-2** に示すように、SiC 母相側から Cu 層、TiC 層、そして Cu-Ti 混合層となる構造を持つことが明らかになった。なお、TiC 層の Cu-Ti 混合層側には、Ti₅Si₃ 層が部分的に島状で形成される。継手に熱処理を施すと、**Table 8-2** に示すように、Nb インサート金属を用いた継手は、1073 K で 18 ks の保持によって、継手の引張強さが著しく低下し、界面破断した。さらに 773 K で 3.6 ks 保持した場合も低強度で界面破断する継手が一部見られた。これらの結果は高温保持によって、界面において脆弱な反応層が形成、あるいは成長したことを見ている。一方、Ti インサート金属を用いた継手においては、1073 K で 18 ks 保持しても強度の低下は認められなかった。すなわち、773~1073 K における熱処理が強度特性に及ぼす影響は、Nb と Ti インサート金属の場合とで全く異なることが分かった。そこで、高温保持後の界面近傍の TEM 観察を行った。

Table 8-2 Strength of SiC/Cu joints bonded with Nb and Ti intermediate layers.

Intermediate layer	Weld. param.	Tensile test		Heat treatment
		Strength (MPa)	Fracture location	
Nb	I	41.0	SiC	as bonded
	II	19.1	SiC	as bonded
	II	34.5	SiC	as bonded
	III	47.8	SiC	as bonded
	III	32.0	SiC	as bonded
	IV	22.0	SiC	as bonded
	III	0.5	interface	1073 K - 18.0 ks
	III	5.2	interface	1073 K - 18.0 ks
	III	43.0	SiC	773 K - 3.6 ks
	III	8.4	interface	773 K - 3.6 ks
Ti	I	4.0	SiC	as bonded
	II	15.4	SiC	as bonded
	III	4.1	SiC	as bonded
	IV	11.8	SiC	as bonded
	II	11.3	SiC	1073 K - 18.0 ks
	II	5.4	SiC	773 K - 3.6 ks

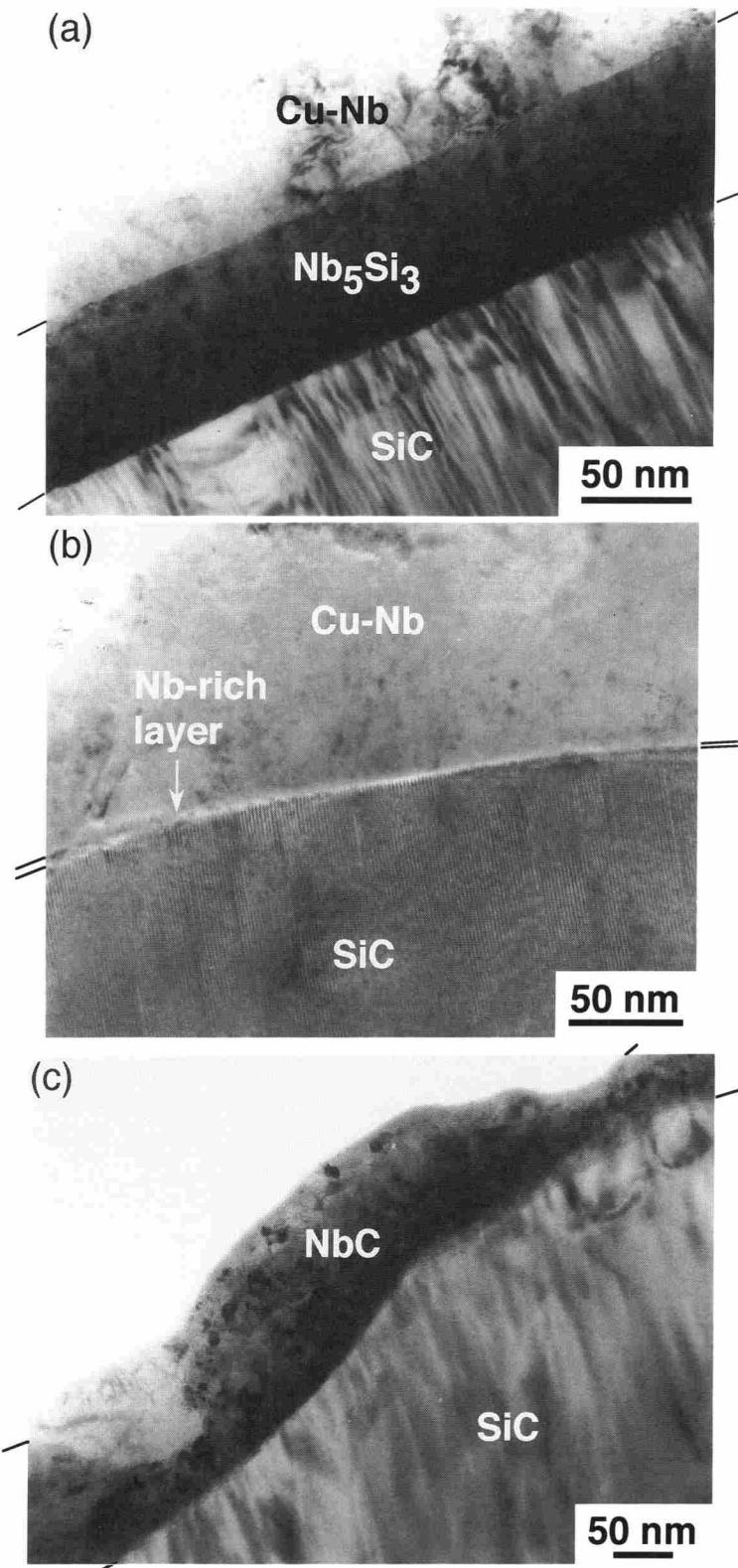


Fig. 8-1 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer: (a) Nb_5Si_3 layer, (b) Nb-rich layer, and (c) NbC layer.

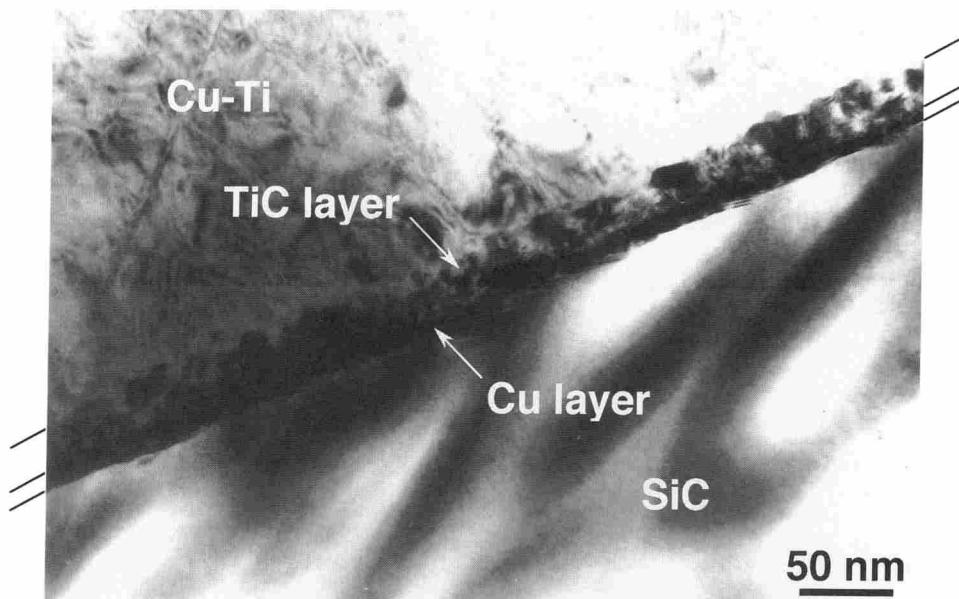


Fig. 8-2 TEM micrograph of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer.

Nb インサート金属を用いた場合、高温保持によって強度が著しく劣化したのにもかかわらず、光学顕微鏡や SEM では、圧接後の組織と比較して顕著な組織変化は見られなかった。高温保持後の界面近傍を TEM によって観察しようとしたが、界面の強度劣化が著しく、TEM 観察用薄膜試片の作製が困難であった。そこで § 8.2 で述べたように、圧接したままの状態でデインプリングまで済ませてから、試片を真空炉中に加熱保持し、その後アトムビームミリングを施すことによって、TEM 試片を作製した。Fig. 8-3 は 773 K で 3.6 ks 保持後の界面近傍の TEM 観察例である。SiC 母相に隣接して厚さ 100 nm 以下の暗いコントラストを呈する層、その層に接して厚さ 50 nm 程度の明るいコントラストを呈する層が観察された。これらの層を含む領域からの SAD 図形が Fig. 8-3(b) である。この図形は、6H-SiC 結晶の $[1\bar{2}10]$ 極図形、Cu 結晶 $[110]$ 極図形およびグラファイトの回折リングが重なったものとして指数付けすることができる。Fig. 8-3(a) に示される界面近傍の拡大図を Fig. 8-4 に示し、この領域における EDX 分析結果を Fig. 8-5 に示す。(b), (c), (d) はそれぞれ明るいコントラストを呈する層、暗いコントラストを呈する層および SiC 母相からのもので、(a) は Cu-Nb 混合層と明るいコントラストを呈する層とに挟まれた厚さ数 nm の層からのものである。Fig. 8-5(c) では Cu および Si の特性 X 線が検出され、定量分析の結果 Si 濃度は約 7% 程度で、暗いコントラストを呈する層は Si を固溶した Cu 層であることが示唆される。Fig. 8-5(b) では C のピークが強

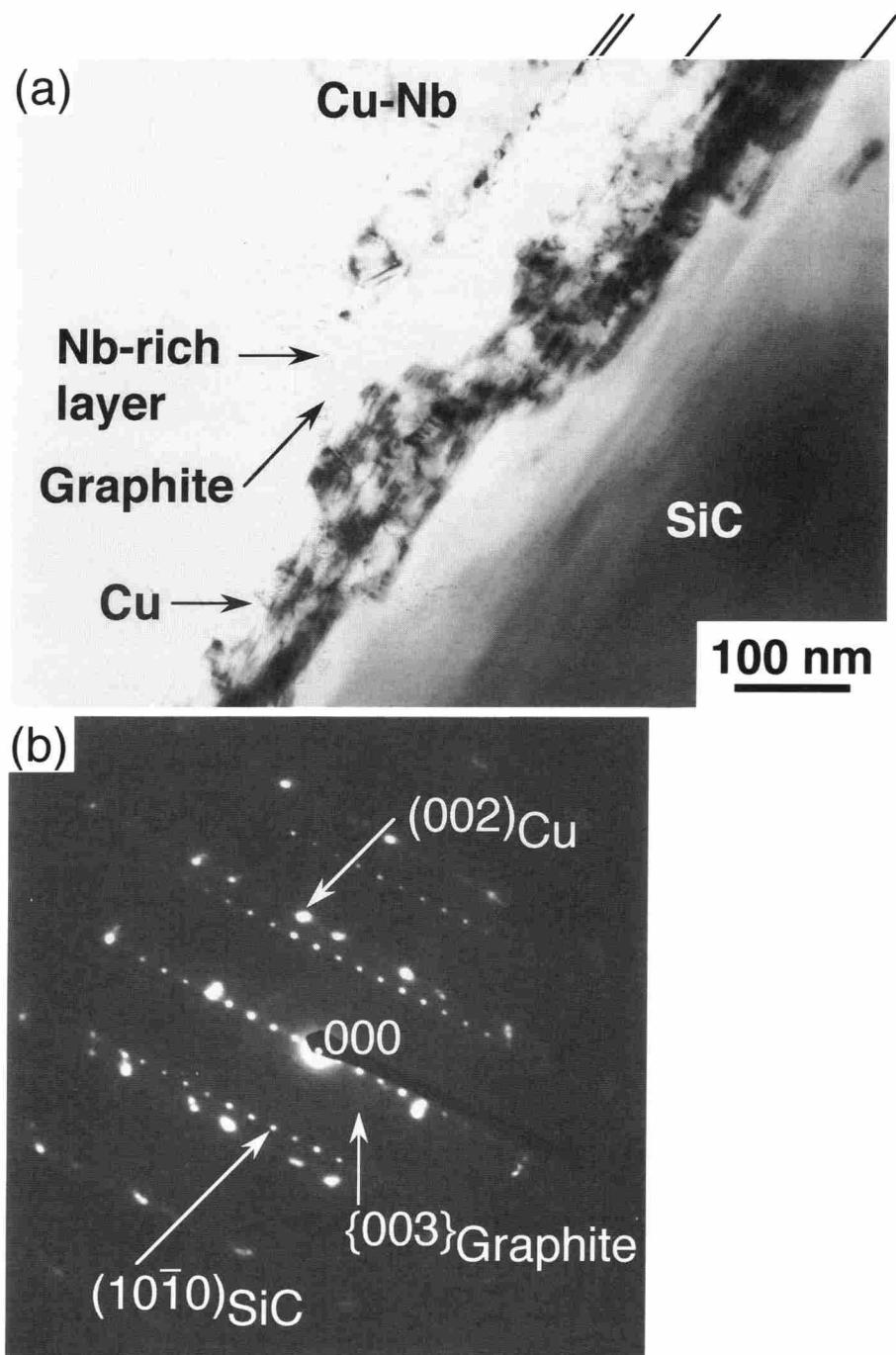


Fig. 8-3 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the graphite layer, Cu layer, and adjacent SiC matrix, where pole figures of [110] Cu and [1210] 6H-SiC can be observed.

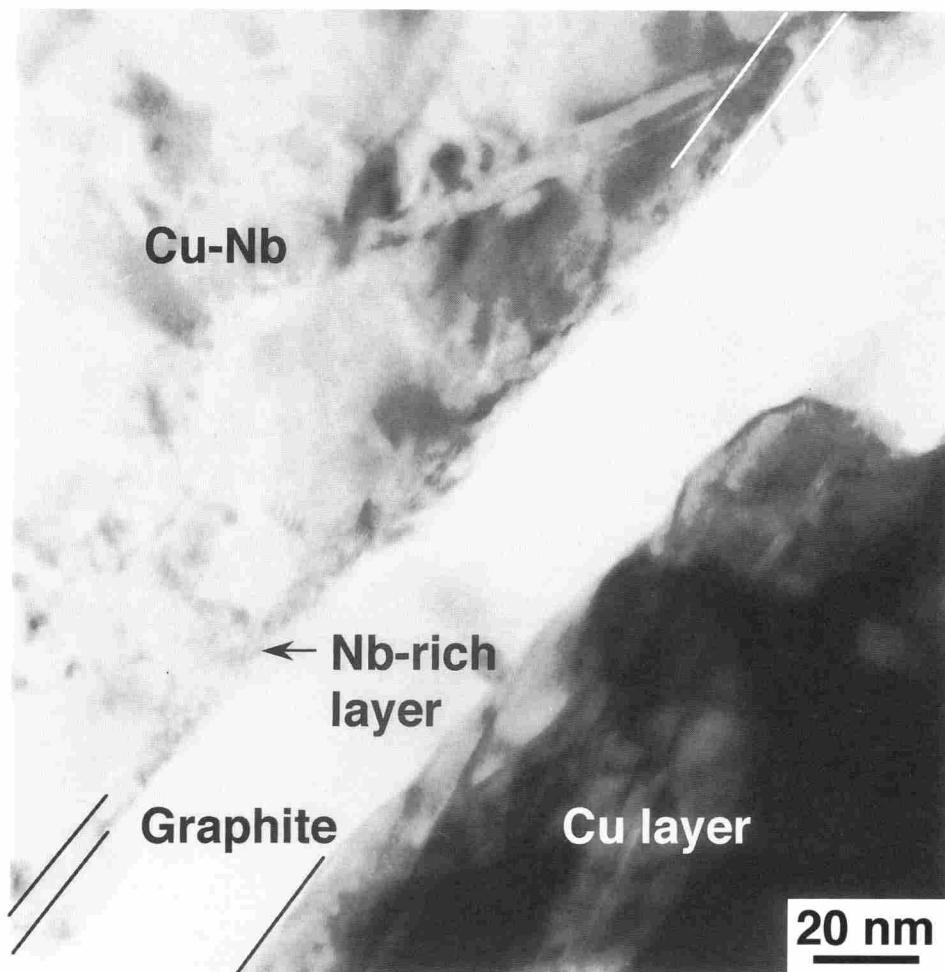


Fig. 8-4 High magnification image of Fig. 8-3(a).

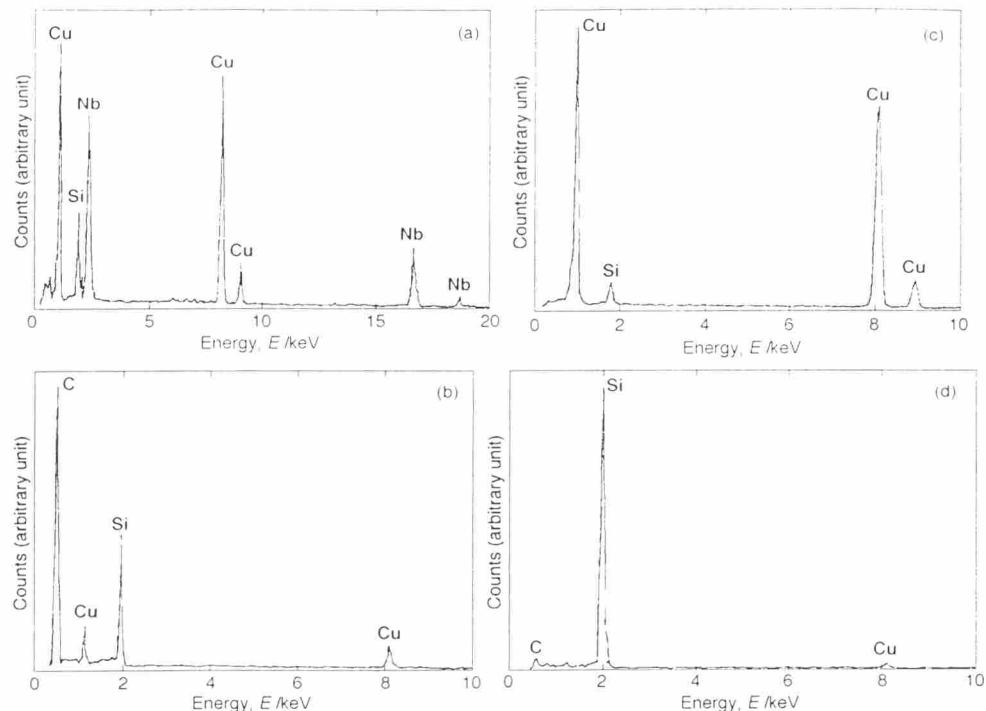


Fig. 8-5 EDX spectra from the Nb-rich layer (a), the graphite layer (b), the Cu layer (c), and the SiC matrix (d), respectively in Fig. 8-3(a).

く検出され、グラファイト層の形成が示唆される。Fig. 8-5(a)では、Nb の特性 X 線が検出され、この部分が Nb 濃化層であることが示唆される。すなわち、この領域における界面構造は、Cu-Nb 混合層側から Nb 濃化層、グラファイト層、Cu 層、そして SiC 母相となる。Cu 層およびグラファイト層は、Nb 濃化層の SiC 側に形成されたが。これは Cu への SiC の分解によって成長したものと思われる。実際、Cu 中で EDX 分析を行うと、約 7% の Si が検出されている。また、Cu 中の C の溶解度はほとんど無いので⁽¹⁾、グラファイト層は C で飽和した Cu から析出したものと考えられる。Fig. 8-3(b) に示される図形から SiC と Cu 結晶との間には次式に示す方位関係が成立すると考えられる。



この方位関係は Ti インサート金属を用いた継手を高温保持した場合の界面においても観察されている。また、グラファイトの回折像がリング状を呈することから、グラファイト層は特に優先方位を持たないものと考えられる。

773 K の保持では Cu やグラファイト層の観察されない領域も認められた。Fig. 8-6 は、その一例である。厚さ 150 nm 程度の層が観察され、この領域からの SAD 図形が Fig. 8-6(c) である。この回折図形は Nb₅Si₃ の [120] 極図形および NbC の回折リングが重なったものとして指数付けすることができる。NbC の {200} 反射の回折線を用いて撮った暗視野像より、Fig. 8-6(b) に示すように、NbC が厚さ 150 nm 程度の層の全体にわたって分布しているのがわかる。また Nb₅Si₃ の粒子は NbC 粒と比べて大きかった。圧接したままの条件では、§ 6. 3 で述べたように、Nb₅Si₃ と NbC との共存は認められなかったので、Fig. 8-6(a) に示される NbC は、高温保持中の SiC と Nb₅Si₃ との反応によって形成されたものと考えられる。また、Cu 層やグラファイト層が検出されなかつたのは、Nb₅Si₃ 層にはこれらの層の形成を抑制する働きがあることを示唆している。

継手を 1073 K で保持すると、773 K での保持と比べて、反応層の形成量が増加することがわかった。Fig. 8-7 は、1073 K で保持後の界面近傍の TEM 観察例で、圧接したままでは Nb 濃化層の形成された箇所に相当すると考えられる部分である。この部分においても、Nb 濃化層の SiC 母相側に厚さ数 100 nm 程度の層が観察される。明るいコントラストを呈する領域からの SAD 図形が Fig. 8-7(d) で、リング状の回折像が観察された。この回折リングも C からのものと同定された。また、回折像がリング状を呈するこ

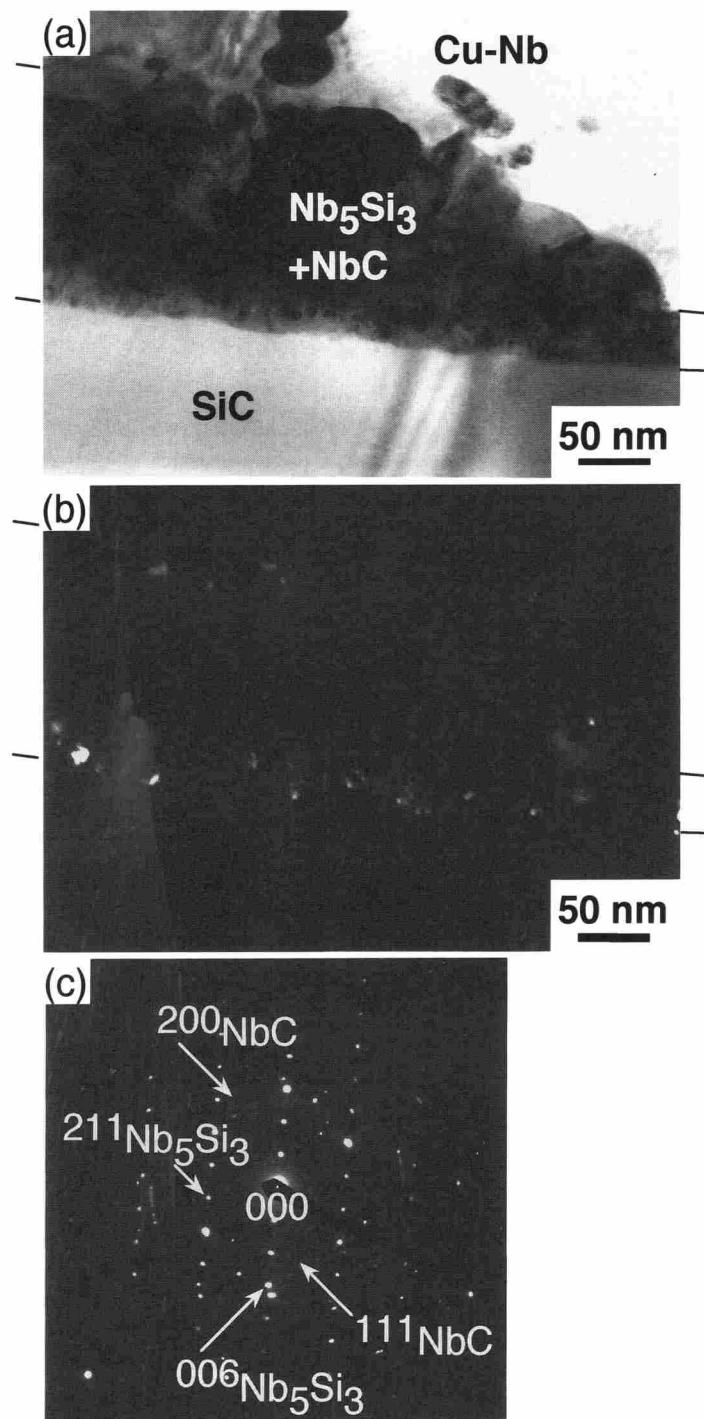


Fig. 8-6 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) bright field image, (b) dark field image of NbC, and (c) SAD pattern from the Nb₅Si₃ layer and NbC layer, where a pole figure of [120] Nb₅Si₃ can be observed.

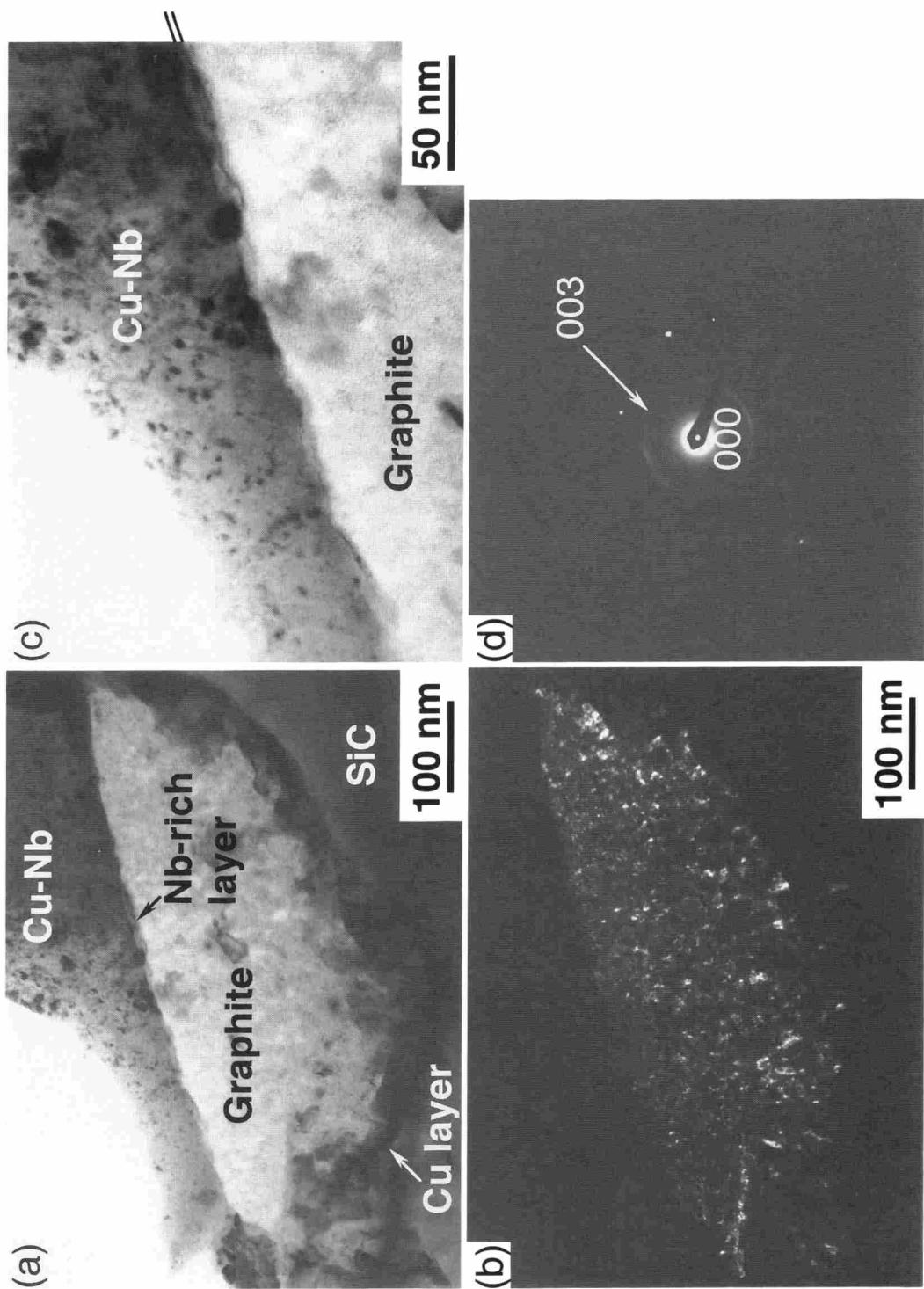


Fig. 8-7 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 1.8 ks at 1073 K: (a) bright field image, (b) dark field image of graphite, (c) high magnification image of Fig. 8-7(a), and (d) SAD pattern from the graphite layer.

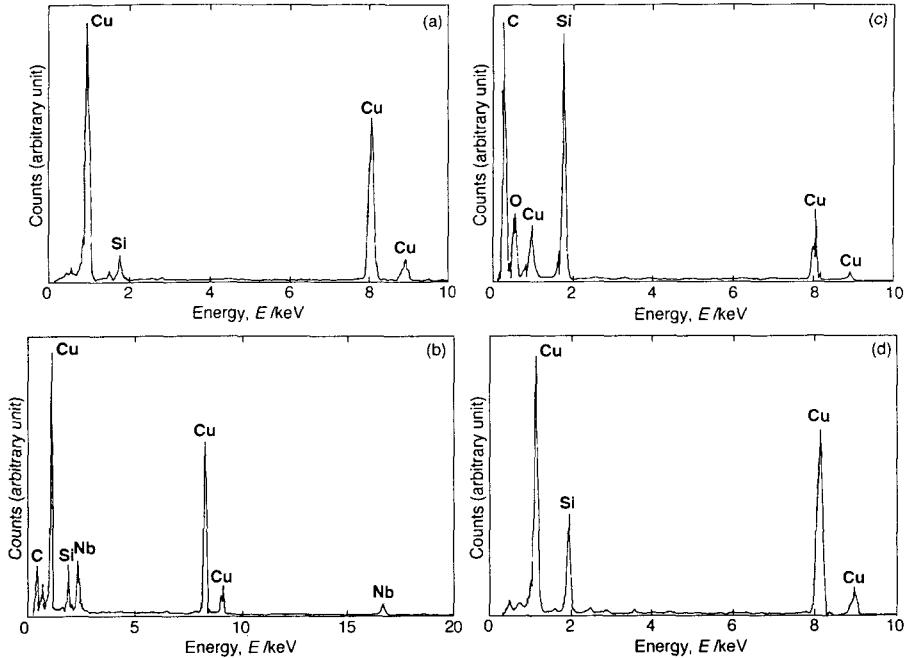


Fig. 8-8 EDX spectra from the Cu matrix (a), the Nb-rich layer (b), the graphite layer (c), and the Cu layer (d), respectively in Fig. 8-7(a).

とから、グラファイト層中の結晶粒は特に優先方位を持たないものと考えられる。Fig. 8-8 は、この界面領域における EDX 分析結果を示すものである。(a), (b), (c) はそれぞれ Cu-Nb 混合層、Nb 濃化層およびグラファイト層からのもので、(d) はグラファイト層と SiC 母相とに挟まれた領域からのものである。Fig. 8-8(b) では、Nb の特性 X 線が検出され、Fig. 8-8(c) および Fig. 8-8(d) では、C, Cu の特性 X 線がそれぞれ強く検出され、この領域の界面構造が、Cu-Nb 混合層、Nb 濃化層、グラファイト層、Cu 層、そして SiC 母相からなることを支持している。

Fig. 8-9 も 1073 K で 1.8 ks 保持後の界面近傍の観察例である。幅 100 nm 程度の領域に 2 種類の層が観察される。SiC 母相およびそれに隣接する層からの SAD 図形、さらにその外側の層からの SAD 図形をそれぞれ Fig. 8-9(b), Fig. 8-9(c) に示す。Fig. 8-9(b) に示される SAD 図形は、6H-SiC 結晶の [1210] 極図形および Cu 結晶の [110] 極図形が重なったものとして指数付けすることができ、この図形より上述の式(1)の方位関係が成立することが示唆された。また、Fig. 8-9(c) に示される回折リングは、NbC からのものと同定された。回折像がリング状を呈することから、この層中に含まれる NbC も特に優先方位を持たないと考えられる。Fig. 8-10 は、この界面領域に置ける EDX 分析結果を示すもので、Fig. 8-10(a) では、Nb の特性 X 線が強く検出され、Fig. 8-10(b) では、Cu の特

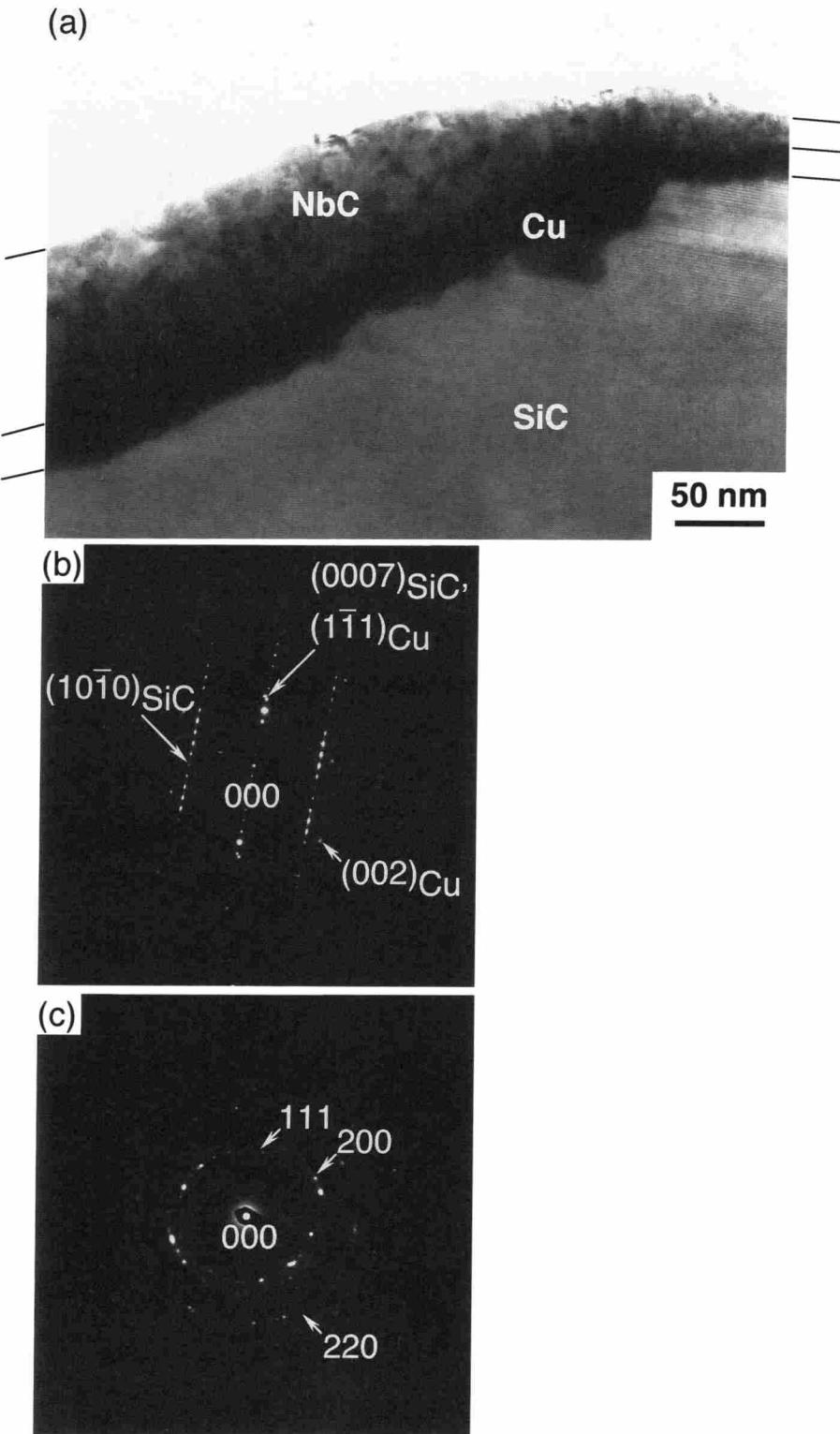


Fig. 8-9 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 1.8 ks at 1073 K: (a) bright field image, (b) SAD pattern from the Cu layer and adjacent SiC matrix, where pole figures of [110] Cu and [1210] SiC can be observed, and (c) SAD pattern from the NbC layer.

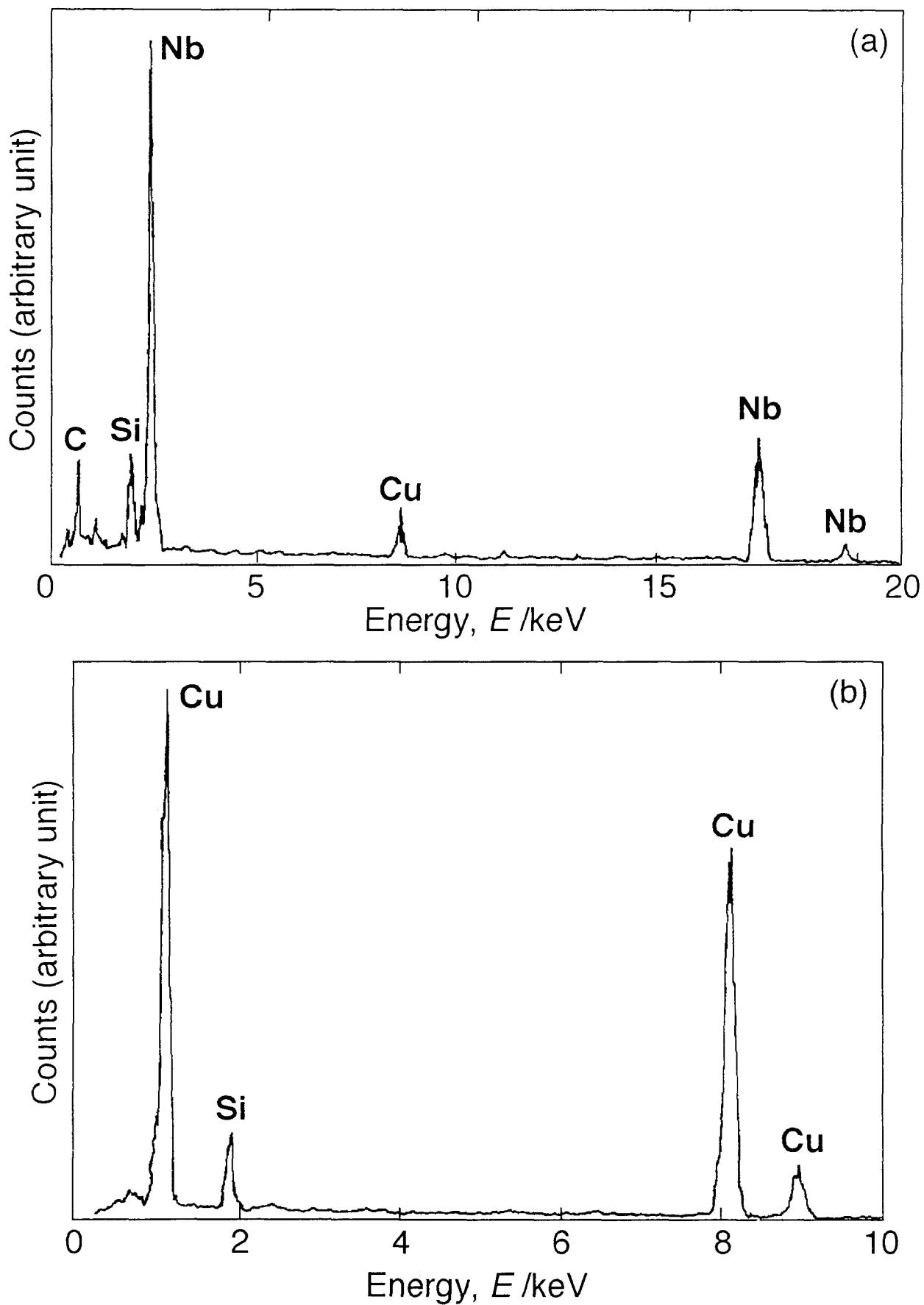
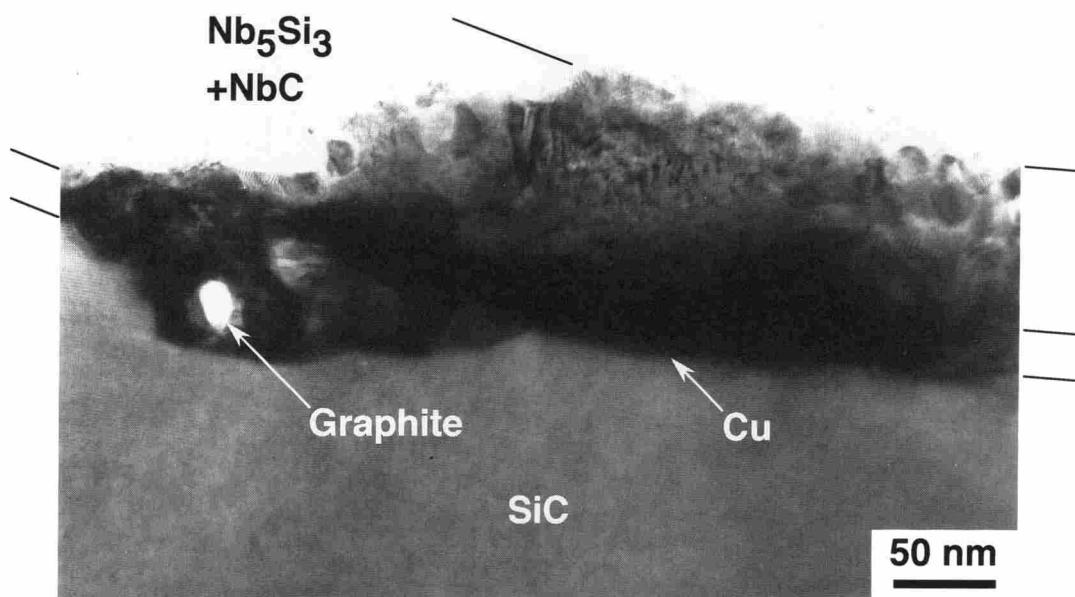


Fig. 8-10 EDX spectra from the NbC layer (a) and the Cu layer (b) in Fig. 8-9(a).

(a)



(b)

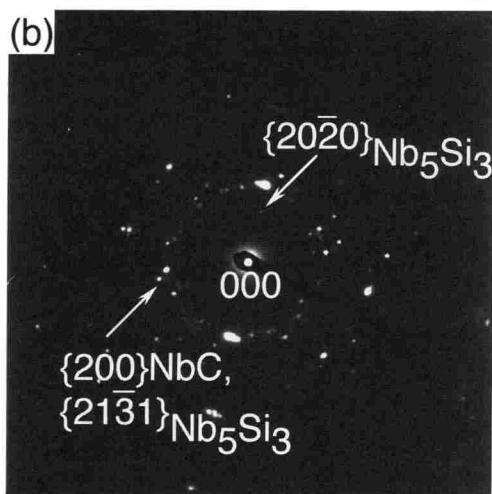


Fig. 8-11 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Nb intermediate layer and heat-treated for 1.8 ks at 1073 K: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the NbC and Nb₅Si₃ layers.

性 X 線が強く検出されている。

Fig. 8-11 も 1073 K で 1.8 ks 保持後の界面近傍の観察例である。この界面領域からの SAD 図形を Fig. 8-11(b) に示す。Nb₅Si₃ および NbC からの回折スポットが検出された。また、これらの層と SiC に挟まれた領域からは、Fig. 8-9(b) に示されるものと同様の回折図形が得られ、Cu 層であることが分かった。この Cu 層についても、SiC 母相と式(1)に示す方位関係が成立していた。また Cu 層中には、明るいコントラストを呈する粒径数 10 nm の粒子が観察されるが、Fig. 8-12 に示すこの粒子からの EDX 分析結果より、この粒子はグラファイトであることが示唆される。Nb₅Si₃ および NbC 層が観察される領域においては、熱処理中に形成される Cu 層の厚さは、これらの層の観察されない領域と比べると薄いことが分かった。このことは、これらの層が SiC 側への Cu の流れを抑制する拡散バリアとして働いたことによるものと示唆される。また、Fig. 8-9 および Fig. 8-11 で示される領域では、グラファイト層の大きな成長は見られなかった。この原因については、NbC および Nb₅Si₃ と C との反応性を考えることで説明できるということを次節において述べる。また、1073 K の保持では、Nb₅Si₃ 層中の結晶粒は、圧接したままの場合と比べて、わずかではあるが成長した。但し、粒の大きさは 100 nm を超えなかった。

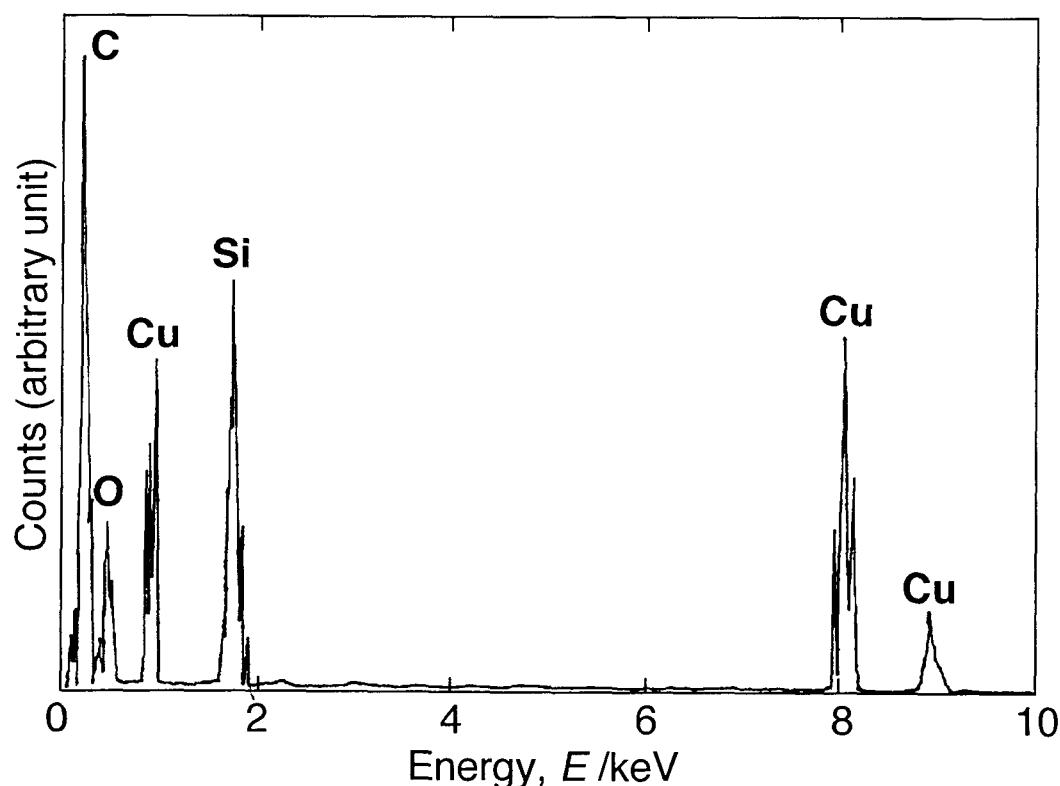


Fig. 8-12 EDX spectrum from the graphite particles in Fig. 8-11(a).

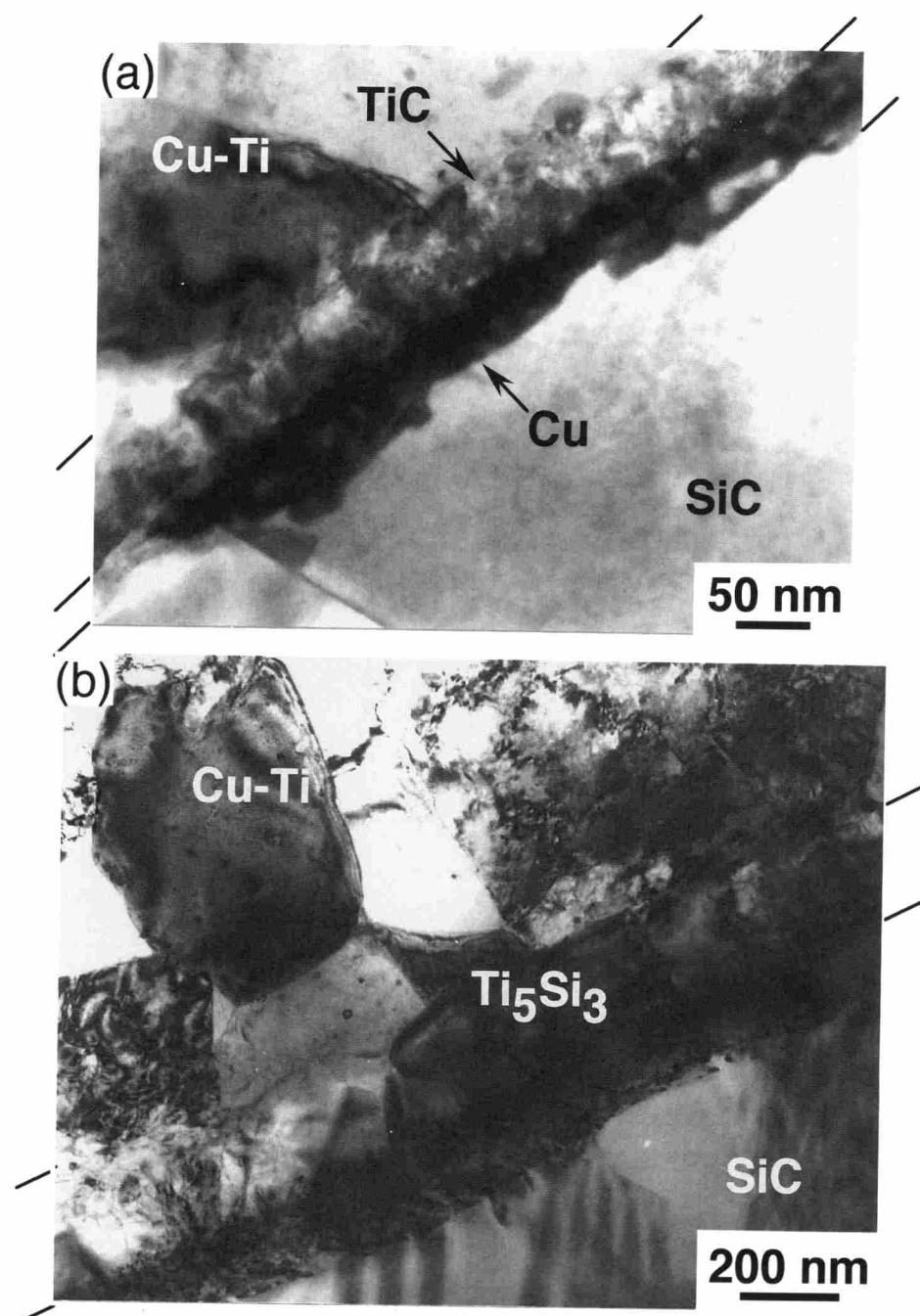


Fig. 8-13 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer and heat-treated for 3.6 ks at 773 K: (a) growth of the TiC-Cu double layer and (b) growth of the Ti₅Si₃ layer.

一方、Ti インサート金属を用いた継手に熱処理を施すと、Fig. 8-13 に示すように、圧接したままの界面と比べて、 Ti_5Si_3 , TiC および Cu の各層が大きく成長するのみで、新しい層の形成は認められなかった。Table 8-2 に示したように、Ti インサート金属を用いた継手は 773~1073 K での熱処理も、継手強さの低下はほとんど認められないことから、これらの Ti_5Si_3 , TiC および Cu 層の成長は（幅数 100 nm の範囲内では）、継手の強度特性に悪影響を及ぼさないと考えられる。

以上の結果より、グラファイト層の形成が Nb インサート金属を用いた継手の強度を劣化させた主要因と考えられる。一方、Ti インサート金属を用いた継手の接合界面で観察される Cu 層、TiC 層および Ti_5Si_3 層の成長は、少なくとも本研究で観察された厚さの範囲内では、強度特性に顕著な影響は及ぼさないものと考えられる。

8. 4 考 察

前節で述べたように、Nb インサート金属を用いた継手の高温保持による強度劣化は、グラファイト層の形成に因るものと考えられる。Nb インサート金属を用いた継手を 773 K で保持した後、界面近傍の観察を行った結果、Fig. 8-3 および Fig. 8-7 に示すように、圧接したままの界面において Nb 濃化層の形成されたと考えられる部分は、Cu 層、グラファイト層の形成が認められた。両層とも Nb 濃化層から SiC 母相側へと形成されているのが観察された。すなわち、この界面構造は、SiC 母相側から Cu 層、グラファイト層、Nb 濃化層、そして Cu-Nb 混合層となることが明らかとなった。Cu 層の部分で EDX 分析を行うと、Fig. 8-7(c) に示すように Si も検出されるが、Nb, C は検出されない。グラファイト層中では、Fig. 8-7(b) に示すように Si, Cu のいずれも検出されるが、特に C が多く含まれていることが示されている。C の Cu 中への固溶や Cu 炭化物の形成は考えられない⁽¹⁾から、このグラファイト層は SiC と Cu との界面反応により生じたものと考えられる。Cu 層およびグラファイト層の形成に関しては、菅沼、野城の報告⁽²⁾がある。彼らは、単結晶 SiC 上の溶融 Cu の反応性濡れの実験において、1373 K において SiC は溶融 Cu 中に溶解し、冷却した後の界面においては、SiC に隣接して Si を固溶した Cu 固溶体層が形成され、その Cu 母材側に厚いグラファイト析出層が形成されること、またこのグラファイト析出層にクラックが入り、この部分の強度が低いことを報告している。また、§ 4. 4. 3 で述べたように、SiC と Cu 層との界面の接合強さが特に低いことを示す報告は認められていない。したがって、高温保持による強度低下は、Cu

層の形成ではなく、グラファイト層の形成によるものと思われる。また、SiC母相とCu層との間には、式(1)に示す優先方位関係が成立することが示唆された。この関係は、菅沼、野城⁽²⁾によっても報告されており、また、本研究においても、§5.3.1で示したように、Tiインサート金属を用いた継手を高温保持した場合にも認められている。

高温保持によるCu層およびグラファイト層の形成は、SiCの分解によって生じたか否かについて熱力学的に考察する。高温保持後の界面には、Cu層およびグラファイト層が形成され、Cuケイ化物層の形成は観察されていない。したがって、高温保持によってSiCが隣接するCu層中に溶解し、過飽和になったCが析出する反応が進行したものと思われる。実際Cu層中のEDX分析結果より、約7at%のSiの含有が示唆されている。SiCの分解反応は次式(2)で示される。



ここで、Siは銅中に固溶状態にあるSiを意味する。本反応系の1073Kにおける全自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\Delta G = G_{\text{Si}} + G_{\text{C}} - G_{\text{SiC}} \quad (3)$$

$$= -\Delta G_{\text{SiC}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Si}} \quad (4)$$

但し、

$$\Delta G_{\text{SiC}}^{\circ} = G_{\text{SiC}}^{\circ} - G_{\text{C}}^{\circ} - G_{\text{Si}}^{\circ}$$

$$G_{\text{Si}} = G_{\text{Si}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Si}}$$

なお、 G_{Si} 、 G_{C} および G_{SiC} は、それぞれSi、CおよびSiCの自由エネルギーである。SiCおよびCはそれぞれほぼ純粋の固相とみなすことができるから、 $G_{\text{SiC}} \sim G_{\text{SiC}}^{\circ}$ 、 $G_{\text{C}} \sim G_{\text{C}}^{\circ}$ における。 $\Delta G < 0$ のとき、式(2)の反応は進行し得ることになる。1073Kにおける6H-SiCの標準生成自由エネルギー ΔG° は-54.0kJ/molであるから⁽³⁾、式(4)より $a_{\text{Si}} < 2.35 \times 10^{-3}$ なら、式(2)の反応は進行し得る。Siの活量 a_{Si} については、液相Cu中のものについては報告例があるが、固相Cu中のものについての報告例は見られない。正則溶体近似によれば、液体Cu中のSiの活量係数は次式で与えられる⁽²⁾⁽⁴⁾

$$a_{\text{Si}} = N_{\text{Si}} \exp\{-64900(1 - N_{\text{Si}})^2 / RT\} \quad (5)$$

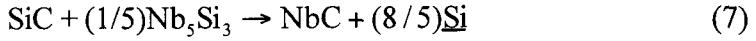
なお、 N_{Si} は Si のモル比濃度である。また、一般に、固相線濃度における活量係数 γ_{sol} は次式 (6) で与えられる⁽⁵⁾。

$$\gamma_{\text{sol}} = (x_{\text{liq}} / x_{\text{sol}}) \cdot \gamma_{\text{liq}} \quad (6)$$

ここで、 x_{liq} は液相線濃度、 x_{sol} は固相線濃度、 γ_{liq} は液相線濃度における活量係数である。式 (5) より 1073 K における液相線濃度での Si の活量係数を評価すると、状態図⁽⁵⁾より 1073 K での液相線濃度は、 $N_{\text{Si}} = 0.17$ と外挿されるから、 $a_{\text{Si}} = 1.1 \times 10^{-3} = \gamma_{\text{liq}} \cdot x_{\text{liq}}$ となる。この値を、式 (6) に代入し、1073 K まで外挿した固相線濃度 $x_{\text{sol}} = 0.13$ を用いると、Cu 固溶体中の Si の活量係数は、1073 K で 8.7×10^{-3} となる。この活量係数を用いると、本研究において観察された Cu 層中の Si 濃度 7 at% では、Si の活量 a_{Si} は 6.1×10^{-4} と計算される。この値は上記の $a_{\text{Si}} < 2.35 \times 10^{-3}$ の条件を満足し、したがって、1073 K における SiC の分解反応は熱力学的に可能であることが分かる。同様に 773 K においては、式 (2) の反応が平衡となる a_{Si} は 1.57×10^{-4} で、Cu-7 at%Si 合金中の Si の活量は、 1.1×10^{-4} と計算され、773 K においても SiC の分解反応は熱力学的に可能であることが示される。

Fig. 8-6, Fig. 8-9 および Fig. 8-11 に示したように、NbC や Nb₅Si₃ 層は 773~1073 K の保持では Cu 層の成長を抑制する効果を持つと考えられる。おそらく、この効果の機構の一つは、NbC, Nb₅Si₃ 層が、Cu の拡散障壁として作用し、SiC/Cu の反応界面への Cu 原子の供給を妨げることと思われる。NbC, Nb₅Si₃ 層の観察された界面においては、Fig. 8-6 および Fig. 8-11 に示すように、高温保持によってグラファイト層の大きな成長も抑えられている。Nb-C 系 2 元系平衡状態図⁽⁶⁾によれば、NbC には C のかなり広い固溶域があり、その固溶限まで C を溶解できる。したがって、NbC 層近傍における C 層の形成は、NbC 中に C が飽和するまで抑制されるものと考えられる。

圧接したままの界面で観察された Nb₅Si₃ 層は、1073 K での高温保持は、Fig. 8-11 に示すように、Nb₅Si₃ と NbC との混合した層に変化し、さらにこの層と SiC との間に Cu 層が形成されると考えられる。高温保持による Nb₅Si₃ 層中の NbC の形成については、次式 (7) で示される反応が考えられる。



この反応の ΔG は、次式(8)で与えられる。

$$\Delta G = \Delta G_{\text{NbC}}^{\circ} - \Delta G_{\text{SiC}}^{\circ} - (1/5)\Delta G_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}^{\circ} + (8/5)RT \ln a_{\text{Si}} \quad (8)$$

ここで、 $\Delta G_{\text{NbC}}^{\circ}$, $\Delta G_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}^{\circ}$ はそれぞれ NbC, Nb₅Si₃ の標準生成自由エネルギーで、文献(7), (8)に記載されている。 a_{Si} が 1 であれば、 ΔG は正の値となり、式(7)の反応は進行し得ない。しかし、1073 Kにおいては、 $a_{\text{Si}} < 0.408$ ならこの反応は熱力学的に進行し得る。上述したように、Nb₅Si₃ 層と SiC との間の Cu 層は薄い。したがって、正確な Si 濃度の把握は困難である。Nb₅Si₃ 層に隣接する Cu 層中の Si 濃度を、1073 K 保持の場合と同様に 7 at%Si とすると、Si の活量 a_{Si} は、1073 K では 6.1×10^{-4} と計算され、式(7)の反応が進行し得る条件範囲内にある。773 K では、 $a_{\text{Si}} < 0.266$ なら、この反応は進行することができる。上述したように、773 K における Cu-7 at%Si 合金中の Si の活量 a_{Si} は、 1.1×10^{-4} と計算されるから、この保持温度でも式(7)の反応は進行し得る。これらの結果は、773~1073 K での熱処理中に式(7)の反応の進行が熱力学的に可能であることを示している。また、この反応の進行によって、Nb₅Si₃ 層に隣接するグラファイト層の形成は抑制されると考えられる。

一方、Ti インサート金属を用いた継手においては、1073 K で 18 ks 保持しても強度の低下は認められなかった。何故、Ti インサート金属を用いた場合に、グラファイト層が形成されなかつたのかについては以下のように考えることができる。Fig. 8-13 に示されるように、Ti インサート金属を用いた場合、高温保持によって TiC(および Ti₅Si₃) 層の成長が認められる。このことは、SiC から Cu 層中へ溶解した C が、TiC の成長に消費され、このため Ti インサート金属を用いた継手の界面では、高温保持中のグラファイト層の形成が抑制されたことを示唆している。Nb も Ti と同様に非常に安定な炭化物を形成するが、Ti とは異なり、Cu 中での固溶度が非常に低く⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、§ 6.3 に述べたように Cu-Nb 混合層中には、Nb は粒径 200 nm 程度の粒子状で存在する。一方、Ti は 773~1073 K の範囲内で Cu 中に 1~4% 固溶し得る。したがって、Nb インサート金属の場合、グラファイト層の形成を抑えるのに十分な水準まで、接合界面領域へ Nb が供給されないのでないかと考えられる。実際、Nb インサート金属を用いた継手を高温保持した

場合、Nbの炭化物のみならずケイ化物の形成・成長もほとんど認められない。このため、Nbインサート金属を用いた継手では、高温保持によって、NbC層やNb₅Si₃層の成長は進まず、グラファイト層が生じたものと考えられる。

8.5 結 言

NbおよびTiインサート金属を用いたSiCとCuとの摩擦圧接継手に対して、接合後熱処理を施し、反応層の成長あるいはその他の界面微細組織の変化によって、界面の強度特性がどのような影響を受けるかを調べ、継手の高温特性をインサート金属によって制御する可能性を調べた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) Nbインサート金属を用いた継手は、773～1073 Kでの高温保持によって著しい界面の接合強さの劣化が生じた。
- (2) Nbインサート金属を用いた継手の接合界面では、高温保持中にSiCに接してCu層と、それに続くグラファイト層が形成される。このグラファイト層の形成が、高温保持による強度劣化の主要因と考えられる。このグラファイト層およびCu層の形成は、SiCのCu中への溶解反応によるものと考えることによって、熱力学的に説明することができる。また、NbCおよびNb₅Si₃層は、高温保持中のグラファイト層の形成を抑制する。このグラファイト層の形成の抑制効果も、熱力学的に説明することができる。
- (3) 一方、Tiインサート金属を用いた継手では、上記(1)と同じ条件での熱処理を与えて、界面の接合強さの低下は認められなかった。Tiインサート金属を用いた継手の接合界面では、高温保持によるグラファイト層の形成は認められず、TiCおよびTi₅Si₃層の成長が認められた。NbとTiインサート金属との差は、両者のCu中への固溶度の差によるものと考えられる。

参考文献

- (1) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, 1 (1986), p. 559. (Cu-C)
- (2) 菅沼克昭, 野城清: α -SiC/Cu間の特異濡れ反応により形成された界面組織, 日本金属学会誌, 59 (1995), 1292-1298.
- (3) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989), 1033.

- (4) P.J. Bowles, H.F. Ramstad and F.D. Richardson: Activities of silicon in metals and alloys, *Journal of The Iron and Steel Institute*, **202** (1964), 113-121.
- (5) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 961. (Cu-Si)
- (6) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 577. (C-Nb)
- (7) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989), 1033.
- (8) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989), 1017.
- (9) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 938. (Cu-Nb)
- (10) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, **1** (1986), p. 971. (Cu-Ti)

第9章 総 括

本研究は、炭化ケイ素と無酸素銅との摩擦圧接に、活性金属から貴金属にいたる各種の金属箔をインサート金属として適用し、継手強さおよび界面微細組織を詳しく調べることによって、セラミックスー金属の接合機構に対し、従来より数多く報告されてきた拡散接合やろう付継手に関する研究とは異なった観点から考察を加えようとしたものである。本研究で得られた主要な結果は、以下のように総括される。

第1章は緒論であり、セラミックスと金属との接合に関する従来の報告およびセラミックスと金属との摩擦圧接への活性金属インサート材の適用の可能性など、本研究の必要性とその目的について述べた。

第2章においては、本研究の実験方法についてまとめて述べた。特に、注意を要したTEM観察用薄膜試験片の作製法について詳しく述べた。

第3章においては、SiCとCuとの摩擦圧接に、活性金属から貴金属にいたる各種の金属箔をインサート金属として適用し、界面の接合強さおよび寄り変形に対するインサート金属の影響を調べた。その結果、Al, Ti, NbおよびZr等の活性金属箔をインサート金属として用いると、直接接合の場合と比較して、同じ圧接条件でもCu試片の寄り変形量が大きく増加し、界面の接合強さが著しく改善されること、すなわち活性金属による界面の接合強さの改善効果を見出した。また、活性金属インサート材を用いた場合、接合界面近傍のCu中に、インサート材およびSiC粒子がCuと激しく混合した領域(混合層)が、幅数100μmの広範囲にわたって形成されることを見出した。

第4章、第6章および第7章においては、活性金属インサート材によるセラミックス／金属界面の接合強さの向上の効果を説明する手掛かりを見出すために、Ti, NbおよびZrインサート金属を用いた継手の界面微細組織のTEM観察を行った。その結果、いずれのインサート金属を用いた場合も、これらの活性金属のケイ化物や炭化物から成る界面反応層が形成されることを明らかにした。これは、セラミックスと金属との摩擦圧接界面における反応層を初めて観察したものである。また、界面反応層の厚さはいずれも200nm以下であり、また厚さ数nmの活性金属の濃化層も認められた。これらは、従来拡散接合やろう付界面において観察されてきた反応層と比べて非常に薄い。また、界面とそれに隣接する混合層中の一部に、SiCの表面酸化皮膜に由来すると考えられるSiの酸化物の残留がまれに認められ、摩擦圧接には、酸化皮膜の除去効果があることが示唆

された。Ti インサート金属を用いた場合、界面において TiC-Cu 2 重層を構成する TiC および Cu 層は、互いに同じ結晶方位、あるいは双晶に相当する方位関係を有することが示唆された。さらに、これらの TiC-Cu 2 重層は、SiC 母相に対しても優先方位を持つことが示唆された。

第 5 章においては、Ti インサート金属を用いた継手の界面において観察された、Cu 層および TiC 層の形成機構を明らかにするために、継手に急冷処理、急冷後高温保持および高温保持などの接合後熱処理を施し、界面近傍の TEM 観察を行った。急冷した継手の界面の TEM 観察より、TiC-Cu 2 重層は冷却の初期段階であるアップセット過程中に形成されはじめ、摩擦中は厚さ数 nm の Ti の濃化層を介して摩擦が行われていることを示唆する結果が得られた。さらに急冷した継手に高温保持処理を施した後の界面近傍の微細組織より、TiC-Cu 2 重層の形成は圧接後の徐冷中の 773 K 以上の温度域で生じること、すなわちアップセット開始後から 773 K までの冷却過程において、TiC-Cu 2 重層が形成されることが示唆された。また、Cu-Ti-C 3 元系の化学ポテンシャル図を作成し、化学ポテンシャルの経路が Cu-Ti 混合層側から TiC 層、Cu 層、SiC 母相の順になりうるということが示された。

第 8 章においては、Nb および Ti インサート金属を用いた継手に対して、接合後熱処理を施し、反応層の成長あるいはその他の界面微細組織の変化によって、界面の強度特性がどのような影響を受けるかを調べた。Nb インサート金属を用いた継手は、773～1073 K での高温保持によって著しい界面の接合強さの劣化が生じたが、Ti インサート金属を用いた継手は、接合強度の低下は認められなかった。Nb インサート金属を用いた場合の高温保持後の界面にはグラファイト層の形成が認められ、このグラファイト層の形成が、高温保持による強度劣化の主要因と考えられた。Ti インサート金属の場合は、反応層の成長が認められるのみで、グラファイト層の形成は認められなかった。Nb と Ti インサート金属との差は、両者の Cu 中への固溶度の差によるものと考えられた。以上の結果は、継手の高温特性をインサート金属によって制御する可能性を示唆している。

以上を要するに、本研究で得られた成果は、従来より研究されてきた拡散接合やろう付とは異なった観点から、セラミックスと金属との接合機構について新たな知見を与え、セラミックス-金属摩擦圧接継手の工業的活用への道を拓くものであると結論される。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学接合科学研究所教授 池内建二博士に深甚なる謝意を表します。

また、本論文をまとめにあたり、有益な御教示と御討論を賜った大阪大学接合科学研究所教授 奈賀正明博士、大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻教授 小林紘二郎博士、ならびに大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻教授 西本和俊博士に深く感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたって、様々な御指導、御助言を戴いた、大阪大学接合科学研究所教授 牛尾誠夫博士、同助手 田中 学博士をはじめとする大阪大学接合科学研究所エネルギー制御学分野の方々、秋田工業高等専門学校助教授 安藤正昭氏、大阪大学接合科学研究所助教授 黒田敏雄博士、同助手 高橋 誠博士、同事務補佐 大島侑子さんをはじめとする大阪大学接合科学研究所溶接機構学分野の方々、ならびに大阪大学接合科学研究所助手 前田将克氏に厚く御礼を申し上げます。なお、牛尾教授には修士課程から3年間御指導戴きました。

さらに、実験の遂行にあたり御協力戴きました、兵庫県立工業技術センター主任研究員 有年雅敏博士に深く感謝いたします。

また、試料の作製および分析に御協力戴きました、日本タンクステン株式会社の関係各位に御礼申し上げます。

本論文に関する発表論文

- (1) 西本明生, 安藤正昭, 高橋誠, 有年雅敏, 池内建二: 活性金属インサート材を用いた炭化ケイ素と無酸素銅との摩擦圧接, 日本国金属学会誌, **63-7** (1999), 895-904.
A. Nishimoto, M. Ando, M. Takahashi, M. Aritoshi, and K. Ikeuchi: Friction Bonding of Silicon Carbide to Oxygen-Free Copper with Intermediate Layer of Reactive Metal, Materials Transactions, JIM, 投稿中.
- (2) A. Nishimoto, M. Ando, M. Takahashi, M. Aritoshi, and K. Ikeuchi: Interfacial Reaction Layers in SiC/Cu Joint Friction-Bonded with Nb Intermediate Layer, Materials Transactions, JIM, **40-9** (1999), 953-956.
- (3) K. Ikeuchi, A. Nishimoto, and H. Fujii: Effect of Reactive Metals on Friction Bonding of Ceramics to Metal, Seminar Handbook of Advances in Welding & Related Technology, TWI, Cambridge, U. K., Sep.8-9 (1997), Paper 17.
- (4) M. Ando, A. Nishimoto, M. Aritoshi, and K. Ikeuchi: Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of SiC/Cu Joint Friction-Bonded with Intermediate Layer, Proceedings of the 10th International Symposium METALLOGRAPHY'98, High Tatras, Slovakia, April 22-24 (1998), p. 370-374.
- (5) A. Nishimoto, M. Ando, M. Takahashi, T. Kuroda, and K. Ikeuchi: Microstructure and Bond Strength of Ceramics/Metal Interface by Friction Bonding, Proceedings of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources (ECOMAP-98), Kyoto, Japan, Nov.24-27 (1998), p. 418-423.
(国際会議にて口頭発表)
- (6) A. Nishimoto, M. Ando, K. Ikeuchi, and M. Takahashi: Effect of Ti Intermediate Layer on Bond Strength of Friction-bonded Ceramics/Metal Joint, Proceedings of the 20th International Congress PROGRESS IN WELDING 50 YEARS WELDING RESEARCH INSTITUTE BRATISLAVA 1949-1999, High Tatras, Slovakia, May 31-June2 (1999), p. 66-73. (国際会議にて口頭発表)
- (7) A. Nishimoto, M. Ando, M. Aritoshi, M. Takahashi, and K. Ikeuchi: Formation of Interfacial Reaction Layer in Ceramics/Metal Joint Friction-Bonded with Intermediate Layer of Active Metal, Joining of Advanced and Specialty Materials II (Conference

Proceedings of Materials Solutions '99), Cincinnati, USA, Nov.1-4 (1999), p.79-87.