The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	レーザブレージング法による窒化ホウ素及びダイヤモンドと超硬合金との異種材料接合特性とその接合機構に関する研究
Author(s)	瀬知, 啓久
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/558
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

レーザブレージング法による窒化ホウ素及び
ダイヤモンドと超硬合金との異種材料接合
特性とその接合機構に関する研究

2010 年 12 月

瀬知　啓久

大阪大学博士論文

レーザブレージング法による窒化ホウ素及びダイヤモンドと超硬合金との異種材料接合特性とその接合機構に関する研究

2010 年 12 月

瀬知　啓久

目次

第 1 章 緒論 ……1
1.1 異種材料接合の研究課題と意義 ……1
1.2 異種材料接合におけるろう付方法 ……1
1.3 レーザブレージング ……5
1.4 本研究で用いた異種材料接合の組み合わせ ……5
1.5 本研究の目的 ……6
1.6 本論文の概要 ……9

第 2 章 六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング特性 ……17
2.1 緒言 ……17
2.2 実験方法 ……17
2.3 実験結果 ……22
2.3.1 レーザ加熱条件と超硬合金裏面温度の相関 ……22
2.3.2 六方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造 ……22
2.3.3 超音波顕微鏡を用いた接合界面の非破壊検査 ……27
2.3.4 レーザブレージング接合継手のせん断試験 ……28
2.4 考察 ……30
2.4.1 レーザ加熱条件と超硬合金裏面温度の相関 ……30
2.4.2 六方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造 ……30
2.4.3 超音波顕微鏡を用いた接合界面の非破壊検査 ……33
2.4.4 レーザブレージング接合継手のせん断強度 ……33
2.5 結言 ……34

第 3 章 六方晶窒化ホウ素とろう材のぬれ性に及ぼすろう材中の活性成分組成の影響 ……39
3.1 緒言 ……39
3.2 実験方法 ……40
3.2.1 静滴法による六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ性評価 ……40
3.2.2 高速度カメラによるレーザブレージング時の六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ挙動観察 ……42
3.3 実験結果 ……44

3.3.1 静滴法による六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ性に及ぼす ろう材中の Ti 添加率の影響 ……44
3.3.2 レーザブレージング時の六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ挙動 ……52
3.3.3 レーザブレージング時のろう材の表面酸化 ……55
3.4 考察 ……56
3.4.1 六方晶窒化ホウ素とろう材のぬれ性に及ぼす ろう材中の Ti の影響 ……56
3.4.2 加熱方法の違いによるぬれ性への影響 ……57
3.4.3 レーザブレージング時のろう材表面の酸化挙動 ……58
3.5 結言 ……59

第 4 章 六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング接合性に及ぼすろう材中の活性成分組成の影響 ……61
4.1 緒言 ……61
4.2 実験方法 ……62
4.3 実験結果 ……65
4.3.1 レーザブレージング接合性に及ぼすろう材中の Ti 添加率の影響 ……65
4.3.2 接合界面の断面観察 ……66
4.3.3 せん断強度試験後の破面及び断面組織評価 ……66
4.3.4 せん断強度に及ぼすろう材中の Ti 添加率の影響 ……70
4.4 考察 ……71
4.4.1 レーザブレージング接合性とろう材中の Ti 添加率の関係 ……71
4.4.2 せん断強度試験後の破面及び断面組織 ……71
4.4.3 せん断強度とろう材中の Ti 添加率の関係 ……72
4.4.4 接合界面反応層とせん断強度との関係 ……72
4.4.5 加熱方法の違いと界面反応層との関係 ……73
4.5 結言 ……74

第 5 章 六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング接合界面の微細結晶構造解析 ……77
5.1 緒言 ……77
5.2 実験方法 ……77
5.3 実験結果 ……81
5.3.1 微小 X 線回折による接合界面の結晶構造解析 ……81

5.3.2　透過電子顕微鏡による接合界面観察及び制限視野電子回折　…81
5.3.3　エネルギー分散型分光分析法による点分析……84
5.4 考察 ……86
5.4.1　微小 X 線回折による接合界面の結晶構造解析　……86
5.4.2　透過電子顕微鏡による接合界面の微視的構造解析　……86
5.5 結言 ……87

第 6 章 単結晶ダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素と超硬合金の　……89
レーザブレージング特性
6.1 緒言 ……89
6.2 実験方法 ……89
6.3 実験結果 ……95
6.3.1　単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング　……95
接合界面の構造
6.3.2　単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング　……99
接合界面の超音波顕微鏡を用いた非破壊検査
6.3.3　単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング……100
接合継手のせん断試験
6.3.4　立方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング　……102
接合界面の構造
6.4 考察 ……106
6.4.1　単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング　……106
接合界面の構造
6.4.2　単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング……106
接合継手のせん断強度
6.4.3　立方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング　……107
接合界面の構造
6.5 結言 ……109

第 7 章 結論 ……113

謝辞 ……117

論文目録等 ……119

第 1 章　緒論

1.1　異種材料接合の研究課題と意義

セラミックスは一般的に高融点で硬く脆い難加工性材料であり，熱膨張係数，熱伝導率，電磁気的特性など，金属材料とは大きく異なる特徴を有し，機能材料として使用されることが多い。これらの独特な性質は，セラミックスの原子間結合様式が共有結合やイオン結合といった特異な電子構造を取ることに由来する[1)]。一方，金属材料は，延性／展性に富み，機械加工が容易で，セラミックスと比較して安価なものが多く，構造材料／機能材料をはじめ，幅広く利用されている。これらの性質は，原子間結合様式が自由電子を媒介とした金属結合であることに由来する。

前述のように多くの魅力的な性質を示すセラミックスを，金属材料と接合・一体化することで，セラミックスの特徴を生かしつつ，それぞれの素材が単一材料では実現できないような優れた特性を有する高機能な部材・構造体の作製が可能となる[2,3)]。

セラミックス材料の接合の具体的な応用分野としては，硬く，耐摩耗性に優れた特徴を生かした工具や，熱膨張係数が半導体基板と近いことを生かした放熱用部材などがある。セラミックスを工具として使用する場合には，良好な切削特性を持つ一方，機械加工が困難であるため，高価となる問題点がある。そのため，セラミックスを刃先のみに使用し，安価で機械加工性に優れた金属とろう付することで実用化を図っている。電子デバイス分野としては，SiC をはじめとするパワーデバイスに用いられる半導体基板用の放熱部材に熱膨張係数の近い高熱伝導 SiC などが用いられているが，冷却効率の高いフィン形状に加工するのは困難であるため，金属材料との接合を行う[4)]ことで実用化を図っている。

1.2　異種材料接合におけるろう付方法

異種材料接合における主な方法としては，機械的な締結や鋳ぐるみ，ろう付，高分子を用いた接着などが挙げられ，それぞれ用途に応じて使い分けられている[5)]。

ろう付(brazing)とは，接合する部材（母材）よりも融点の低い合金（ろう）を溶かして接合材として用いることにより，母材自体を溶融することなく，複数の部材を接合させることである[6)]。一般に，用いられるろう材（溶融金属）の融点によって，723K 以上のろう材を用いる場合をろう付，723K 未満の軟ろう材を用いる場合を軟ろう付（はんだ付）と呼び，区別している。電気機器等の配線分野では，接合手法として主に軟ろう付（はんだ付）が利用されているのに対し，金属加工の分野では銀の合金を用いた銀ろうが

最も多用されている。このように，ろう付は電気・電子，機械など多くの工業分野で使用され，また，日常生活品にまで広く用いられている。ろう付方法には，Table 1.1 に例示するように多数の手法がある[7)]。

Table 1.1 Varieties of brazing method[7)]

ろう付方法	概要
炎ろう付 （トーチろう付）	低圧ガス溶接器などを用いて行う方法。 プリフォームろう材やペーストろう材を用いた自動ろう付機も使用される。
炉内ろう付	電気炉，ガス炉内で行う方法。 雰囲気としては，水素，真空等がある。均一加熱と大量ろう付に適する。 自動機による連続ろう付に多く使用される。
誘導加熱ろう付	高周波による加熱でろう材を溶かす方法。 急速加熱と局部加熱に適する。
抵抗ろう付	ジュール熱によってろう材を溶かす方法。 スポット溶接と同じ原理によるもので，パイプろう付や電子素子，部品の接合など電子関係に多く使用されている。
アークろう付	アーク熱を利用する方法。 炭素またはタングステン電極を用いる非消耗電極式と，ろ材う自体が電極となって溶融する消耗電極式がある。
赤外線(光) ろう付	赤外線ランプやハロゲンランプを用いてろう付する方法。 反射鏡で集光して使用する。
レーザろう付	YAG レーザ等を用いてろう付する方法。 電子部品，素子等のはんだ付に使用される。
超音波ろう付	超音波振動により母材表面の酸化物を物理的に破壊してろう付しやすくする方法で，アルミニウムの接合などに使用されている。
拡散ろう付	ろう材中の元素（ホウ素など）を母材に拡散させてろう付する方法。 ろう材の融点が上昇する特徴を持ち，耐熱合金のろう付に利用される。
ディップろう付	溶融したろう材または化学薬品の浴槽中で行う方法。 後者にはブレージングシートで組み立てた母材を溶融塩中に浸漬してろう付する方法などがある。

ろう付法を用いた異種材料接合は，機械的締結よりも高精度であり，鋳ぐるみのように形状に左右される要因が少なく，高分子を用いた接着と比較して耐熱温度が高く，それぞれの部材の特徴を組み合わせることで，部材の高付加価値化を容易に実現することのできる手法の一つである[8-27]。

この技術は，融点が高く，金属同士の場合のように溶融溶接を適用することは難しいセラミックスや高温による劣化が進みやすい材料など，溶融溶接をはじめとする他の方法では接合の困難な材料や形状に適している。ろう付を行う場合，ろう材の構造が，接合特性に大きく影響を及ぼす。例えば A. Hirose らは，高融点金属である Ti 及び Ti-10%Zr 合金の接合に Cu-Ti-Zr 系アモルファスろう材を適用し，材種や保持時間の違いによるろう付特性の違いについて検討し，ろう材中の微細構造の変化に起因することを明らかにしている[18]。

セラミックスと金属をろう付するためには，金属とのぬれ性の悪いセラミックス表面を改質することで，ろう材とのぬれ性を向上させる必要がある[10, 12-15, 19, 22, 28, 29]。この表面改質手法として，接合に先立ってセラミックス表面をメタライズにより予め改質した後，大気中で使用可能な金属ろう材を使用する工程が，半導体パッケージや電子部品の封止などに用いられている。しかしながら，この方法では工程が複雑になる問題点がある。

一方，Ti，Zr などをはじめとする活性金属を添加したろう材(活性金属ろう材)を用いると，ろう付と同時に表面改質が進行するためメタライズ工程を省略することが可能となる。1980 年代には，H. Mizuhara らは，Ag-Cu-In-Ti 系ろう材を用いて Al_2O_3 と各種金属の直接ろう付におけるセラミックス表面粗さの影響について検討しており[30]，Y. Nakao らが，5mass%の Ti や 10mass%の Zr などを含有する Cu 合金をろう材として利用し，6×10^{-3}Pa の真空炉中で 1.8ks の加熱を行い，窒化ケイ素とタングステンのろう付を行い，保持時間と接合強度について検討している[10]。1990 年代に入り，M.Nicholas[31]らは Cu-Ti 合金や Ag-Cu-Ti 合金を用い，10^{-3}Pa オーダーの真空排気下における窒化物セラミックスの接合特性やぬれ性について検討を行っている。これらの研究のように，セラミックスの接合に Ti などの活性金属を用いる場合，活性金属の酸化を抑制するために，10^{-3}Pa 程度の高真空に排気可能な真空炉中で長時間加熱を行うことが一般的である。

ところが，これらの異種材料接合体には，接合時の加熱による接合界面近傍での材質劣化や，熱応力-ひずみの発生に起因する接合欠陥が生じやすいなどの問題点がある[32]。特に酸化に弱いダイヤモンドなどの場合，前述のような真空炉を使用した

場合，長時間の加熱に曝されることによる材質の劣化が懸念される。

この問題に対しては，Y. Nakamuraらが，自己燃焼反応熱を利用したダイヤモンドと金属の瞬間接合技術について検討し，急速な加熱冷却を行っているものの，真空炉を用いた長時間加熱の場合 [33]と比較して，遜色ない接合強度が得られたと報告している [34]。この方法は，接合部材の下部に設置した発熱体に電気通電により着火することにより燃焼反応を生じさせ，Ar 雰囲気中において数秒間で 3300K 以上の温度まで急速に加熱を行うものである。この場合，ごく短時間で加熱が終了するものの，温度制御は発熱体の微妙な調合に依存しており，制御が難しい点と，接合部材だけでなく試料固定用の治具も高温にさらされるため，高精度なろう付が困難な点が課題となる。急速な加熱は赤外線ろう付でも可能となるが，治具自体も高温にさらされる問題点がある。また，高周波ろう付も急速な加熱が可能であるが，コイルの設計は接合部材の形状・材質によって大きく変わるため，多品種生産には適さない。J. Felbaらは，これらの問題点を解決するため，電子ビームを用いた c-BN と超硬合金の異材ろう付を試み，接合に影響する複雑な要因に対して品質工学を応用し，接合に寄与する要因を抽出・整理している [35]。

近年，高純度の c-BN やダイヤモンドなどを工具として使用することで，研磨工程を省略することが可能な高精度切削を実用化する動きが活発である。これらの材料は従来の工具と比較して加工精度が高く，切削距離を向上することが可能である一方，非常に高価である。また，高い加工精度を実現するためには，c-BN やダイヤモンドの固定部の剛性が高くなければならないため，ろう付が多用されており，現状では主に真空炉中の長時間加熱による炉中ろう付で製造されている。しかし，ダイヤモンドは高温に長時間曝されることにより，黒鉛化等の劣化が進行してしまう。また，炉中ろう付では固定用治具自体も加熱による熱膨張で変形するため，高精度な位置決めが必要な製品の場合，製造歩留まりの低下が懸念される。そのため，短時間で局所的に加熱するプロセスが必要となってくる。

また，電子デバイス分野においてもろう付の重要性は高まっている。近年，パワートランジスタ／インバータをはじめとした SiC 半導体などの大電力を消費するデバイスや高密度実装が産業界で多用されている。これらは発熱量が大きいことから，ヒートシンク等を用いて放熱を行っているが，その多くは高分子材料を用いた接着剤が主に用いられている。これらの接合にろう付法を適用出来ると，高分子を介した接合と比べ，部材の熱伝達が大きく改善されるため，冷却性能の効率化が期待できる。W. Hansonらは，SiC や AlN などのセラミックスと金属の活性金属ろう付を 10^{-3}Pa 以下の真空中で

行っており，放熱用途の部材への応用を示唆している [4]。このような特性を向上させるためには，放熱部材だけでなく，半導体自体を実装した状態での接合が可能となることが好ましいが，デバイス部分への熱影響は特性劣化を防ぐために極力避ける必要がある。従って，必要な部分のみ短時間で加熱できる手法の開発が必要となってくる。

これらの課題を解決するためには，短時間で加熱可能かつ多品種生産に対応したろう付手法の開発が必要とされている。

1.3 レーザブレージング

ろう付の際に，レーザを加熱源として用いるレーザブレージング [36-57]は，これまでセラミックス／金属接合に用いられてきた炉内での加熱を必要とせず，局所的な短時間加熱が可能であるため，ダイヤモンドをはじめとする長時間の加熱で劣化する母材に対する適用が可能となる特徴を持つと考えられる。また，レーザヘッド部または照射部分を載せたステージを用いることでレーザの照射位置を容易に制御できることから，1バッチで複数箇所の接合を行うことも可能である。

従って，レーザブレージングを電子部品の接合に応用することにより，デバイスに対する熱影響を抑えつつ，一枚の基板で複数の接合箇所を有する電子デバイスの接合にも応用可能となる。

1.4 本研究で用いた異種材料接合の組み合わせ

本研究に用いたセラミックス材料及び相手材である基材について述べる。

窒化ホウ素は，様々な機能性を有する材料であり，特に六方晶窒化ホウ素(以下 h-BN と表記)は耐熱性に優れるとともに固体潤滑機能も有する [58]。立方晶窒化ホウ素(以下 c-BN と表記)はダイヤモンドに次いで硬く，鉄鋼材料の加工をはじめとした研磨材 [35]や切削工具 [59]として使用されるとともに，熱伝導率の高さを生かした放熱材料としての応用も可能である [60]。特に c-BN の焼結体である PCBN は鉄鋼系材料の高精度切削工具としての応用が期待される [59]。

しかし，h-BN は他のセラミックスと比較して金属のぬれ性が悪く，一般にろう付が困難である。このことから，h-BN とのろう付が可能となれば，それ以外のセラミックスとのろう付は容易に行うことができると推察される。

単結晶ダイヤモンドは，最も硬い物質であるとともに熱伝導率が非常に高く，非鉄系材料の鏡面切削が可能である特徴を持つ。このような優れた機械的特性 [61,62]を生かした工具への応用や，高熱伝導特性を生かしたヒートシンクへの利用，単結晶ダイ

ヤモンドそのものを半導体材料として使用する試みなどがなされている[60,63]。

しかしながら，窒化ホウ素やダイヤモンドと金属とのろう付に関しては，ごく一部の研究[33-35,59]が行われているのみである。これは，一般に金属の熱膨張係数がこれらセラミックス材料と比較して大きいことにより，接合部に熱応力が発生するためである。したがって，セラミックス材料と金属材料を接合するためには，熱応力の発生を少なくする組み合わせを選択する必要がある。

WC-Co をはじめとする超硬合金は，金属の中でも低熱膨張かつ高剛性であり，セラミックスと組み合わせる基板材料として優れた特徴を持つ。特に工具として接合部材を使用する場合，超硬合金を基板材料として使用することにより，加工精度の向上が期待できる。

したがって，ぬれ性が悪く，ろう付が困難な h-BN と超硬合金をろう付することで，他のセラミックス材料に対する応用展開の指標と捉えることが出来る。また，単結晶ダイヤモンドや PCBN と超硬合金をろう付することにより，実用的な高精度切削工具への応用が期待される。

1.5 本研究の目的

このような背景のもと，本研究では加熱手段として局所的かつ短時間での加熱が可能であり，母材の材質劣化抑制に優れたレーザブレージング法を取り上げ，工具等の小型部品の多品種少量生産に対応した水冷不要な小型チャンバーによるセラミックス／金属接合プロセスを確立することを主目的とする。セラミックス／金属接合プロセスの確立を行うため，使用するセラミックス材料として六方晶窒化ホウ素を取り上げ，他のセラミックス材料に対する応用展開の指標とする。さらに，接合過程で重要な要因を占める，ろう材中の活性成分である Ti 添加率とぬれ性及び接合強度の相関について検討を行う。加えて，接合界面の微細構造について明らかにすることで，接合機構の基礎的な部分に関する検討を行う。さらに，これらの結果を踏まえ，実用材料への応用を図るため，高精度切削工具としての利用が期待される単結晶ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素の接合を行う。

上記の目的を達成するため，次に示す 5 つの項目について研究を行う。詳細を Fig. 1.1 に示す。

(1) 六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング特性
(2) 六方晶窒化ホウ素と Ag-Cu-Ti ろう材のぬれ性に及ぼすろう材中の活性成分組成

の影響

(3) 六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング特性に及ぼすろう材中の活性成分組成の影響

(4) 六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング接合界面の微細結晶構造解析

(5)単結晶ダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング特性

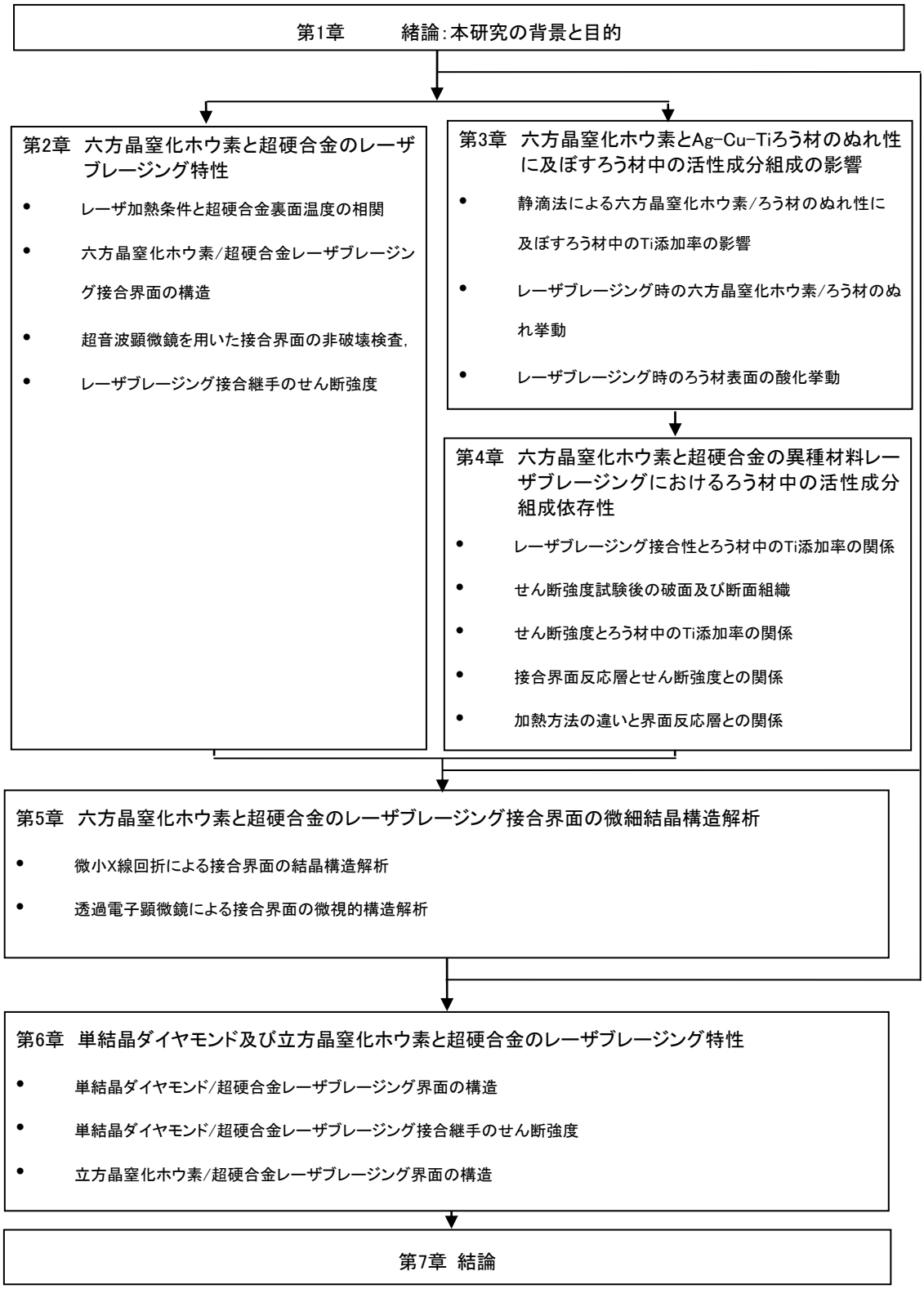


Fig.1.1 Flowchart of the present thesis.

1.6 本論文の概要

本論文は第 1 章から第 7 章により構成されている。その構成及びその内容は次の通りである。

第 1 章は緒論であり，本研究の背景，課題及び意義について述べる。

第 2 章では，Ag-Cu-Ti 合金ろう材を用いたレーザブレージング法を取り上げ，工具等の小型部品の多品種少量生産に対応した水冷不要な小型チャンバーによるセラミックス／金属接合プロセスを確立することを目的として研究を行っている。使用するセラミックス材料としては，ぬれ性の点で他の材料と比較して接合が困難である h-BN を取り上げ，他のセラミックス材料に対する応用展開の指標となるようにしている。

第 3 章では，ろう付を行う上で重要となる h-BN に対するぬれ性について，Ag-Cu-Ti 合金ろう材の Ti 添加率の影響を明らかにするため，ろう材の有効ろう付温度範囲である 1073K~1173K の中心値である 1123K における接触角測定を行い，断面観察や元素分析ならびにぬれ性測定を実施している。さらに，レーザでの短時間加熱を行った場合のろう材の挙動について，高速度カメラによる観察を行い，静滴法とのろう材挙動の差異について比較を行っている。

第 4 章では，h-BN と WC-Co のレーザブレージング特性の Ag-Cu-Ti 合金ろう材の Ti 添加率の影響を明らかにするため，異なる Ti 添加率のろう材を用いたレーザブレージング接合継手を作製し，その形成組織，接合界面の非破壊検査及びせん断強度を検討している。

第 5 章では，h-BN と WC-Co の Ag-Cu-Ti 合金ろう材を用いたレーザブレージング接合部の微細結晶構造を，透過電子顕微鏡を用いた解析により明らかにしている。

第 6 章では，第 2 章から第 5 章までの結果を踏まえ，実用材料への応用を図ることを目指して，高精度切削工具としての利用が期待される単結晶ダイヤモンド及び c-BN と WC-Co とのレーザブレージング接合を行い，その接合性を評価し，実用性について議論している。

第 7 章では，本研究で得られた成果を総括している。

参考文献

1) 佐久間健人:「セラミックス材料学」, 海文堂, (1990).
2) 岩本信也, 宗宮重行　編, :「金属とセラミックスの接合」, 内田老鶴圃, (1990).
3) 柴柳敏哉:「セラミックスの接合」, 溶接学会誌, 79, 7, (2010) 27-33.
4) W. B. Hanson, J. A. Fernie, N. R. Stockham: "Brazing of heat sink attatchments for new electronic ceramic substrates" Ceramic Engineering & Science Proceedings, Vol.18, No.4, (1997) p.137-144.
5) 溶接学会　編:「溶接・接合技術」, 産報出版, (2005) p.18.
6) JIS Z3001-3 2008: 溶接用語－第3部:ろう接
7) 日本規格協会　編:「JIS に基づく機械システム設計便覧」, 日本規格協会, (1986)
8) H. Qun, S. Dingyan, S. Suyun: "Application of vacuum brazing in fabrication of aluminum microwave assemblies" Welding Journal, Vol.60, No.10, (1981) p.17-21.
9) E. A. Wright: "Laser versus vapor phase soldering", International SAMPE Symposium and Exhibition, Vol.30, (1985) p.194-201.
10) Y. Nakao, K. Nishimoto, K. Saida: "Bonding of Si_3N_4 to metals with active filler metals" Transactions of Japan Welding Society, Vol.20, No.1, (1989) p.66-76.
11) N. Iwamoto, N. Umesaki, M. Kamai, K. Ohnishi: "SiC-SiC joining" Metal-Ceramic Interfaces, (1990) p.176-181.
12) Y. Nakao, K. Nishimoto, K. Saida. "Reaction layer formation in nitride ceramics to metal joints bonded with active filler metals" ISIJ International, Vol.30, No.12, (1990) p.1142-1150.
13) Y. Nakao, K. Nishimoto, K. Saida: "Improvement in bonding strength of Si_3N_4-Mo joint by controlling reaction layer thickness" Transactions of Japan Welding Society, Vol.21, No.2, (1990) p.135-143.
14) M. Murakawa, S. Takeuchi: "Forming of a grinding wheel using a dresser with brazed diamond film" Materials Science & Engineering. A, Vol.140, No.01/02, (1991) p.759-763.
15) J. Watanabe, N. Ohtake, M. Yoshikawa: "Fabrication and performance of a thin CVD diamond plate bonding tool" Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.58, No.5, (1992) p.797-802.
16) W. F. Gale, E. R. Wallach: "A summary of wetting mechanisms in high-temperature brazing of nickel-based alloys" Welding Research Abroad, Vol.38, No.6/7, (1992) p.21-25.

17) K. Saida, Y. Zhou, T. H. North: “The influence of base metal grain size on isothermal solidification during transient liquid-phase brazing of nickel” Journal of Materials Science, Vol.28, No.23, (1993) p.6427-6432.
18) A. Hirose, M. Nojiri, H. Ito, K. Kobayashi: “Brazing of Ti alloys with Ti-Zr-Cu amorphous filler metal” Int. Journal of Materials and Product Technology, Vol.13, No.1/2, (1998) p.13-27.
19) A. J. S. Fernandes, M. J. Fonseca, F. M. Costa, R. F. Silva, M. H. Nazare: “Ultramicrohardness cross-profiling of CVD diamond/steel brazed junctions” Diamond and Related Materials, Vol.8, No.02/05, (1999) p.855-858.
20) E. Miura, I. Watanabe, K. Hisatsune, S. Hanada: “Interfacial microstructure of infrared jointed Ti-6Al-7Nb alloy with Ti-15Cu-25Ni solder” Proceedings of 4th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Vol.4, (2001) p.261-264.
21) J. Nowacki, P. Swider: “Producibility of brazed high-dimension centrifugal compressor impellers” Journal of Materials Processing Technology, Vol.133, No.01/02, (2003) p.174-180.
22) S. F. Huang, H. L. Tsai, S. T. Lin: “Effects of brazing route and brazing alloy on the interfacial structure between diamond and bonding matrix” Materials Chemistry and Physics, Vol.84, No.02/03, (2004) p.251-258.
23) E. Miura, H. Kato, T. Ogata, N. Nishiyama, E. D. Specht, T. Shiraishi, A. Inoue, K. Hisatsune: “Mechanical property and corrosion resistance evaluations of Ti-6Al-7Nb alloy brazed with bulk metallic glasses” Materials Transactions, Vol.48, No.8, (2007) p.2235-2243.
24) A. Hirose, H. Imaeda, M. Kondo, K. Kobayashi: “Influence of Alloying Elements on interfacial reaction and strength of aluminum/steel dissimilar joints for light weight car body” Materials Science Forum, Vol.539-543, (2007) p.3888-3893.
25) T. Tachibana, S. Hojo, S. Iwatani, T. Ogura, S. Nakagawa, K. Miyamoto, A. Hirose: “Effects of zinc insert and Al Content in Mg alloy on the bondability in dissimilar joints of steel and magnesium alloy” Proceedings of 8th International Welding Symposium, (2008) p.123.
26) E. Miura, G. E. Ice, E. D. Specht, J. W. L. Pang, H. Kato, K. Hisatsune, A. Inoue: “X-ray Study of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ bulk metallic glass brazing filler for Ti-6Al-7Nb Alloy” Proceedings of THERMEC2006, Materials Science Forum, (2007)

p.539-43.
27) Q. Zhang, H. E. Xiaodong: “Microstructural evolution and mechanical properties of a nickel-based honeycomb sandwich” Materials Characterization, Vol.60, No.3, (2009) p.178-182.
28) S. F. Huang, H. L. Tsai, S. T. Lin: “Laser brazing of diamond grits using a Cu-15Ti-10Sn brazing alloy” Materials Transactions, Vol.43, No.10, (2002) p.2604-2608.
29) M. Rohde, I. Suedmeyer, A. Urbanek, M. Torge: “Joining of alumina and steel by a laser supported brazing process” Ceramics International, Vol.35, No.1, (2009) p.333-337.
30) H. Mizuhara, E. Huebel: “Joining ceramics to metal with ductile active filler metal” Welding Journal, Vol.65, No.10, (1986) p.43-51.
31) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones, R. M. Crispin: “Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics” Journal of Materials Science, Vol.25, No.6 (1990) p.2679-2689.
32) W. Wlosinski: “Interfaces in dissimilar materials joints” Fuegen von Keramik, Glas und Metall, (1985) p.22-36.
33) 中村吉紀，今西康博，上田章:「ダイヤモンドと金属の接合」，滋賀県工業技術センター研究報告, Vol.4, (1990) p.80-90.
34) 中村吉紀，松本价三良，大柳満之，上條栄治，小泉光恵，竹谷芳一，上田章:「自己燃焼反応熱を利用したダイヤモンドと金属の瞬間接合技術の開発」，滋賀県工業技術センター研究報告, Vol.6, (1992) p.104-109.
35) J. Felba, K. P. Friedel, P. Krull, I. L. Pobol, H. Wohlfahrt: “Electron beam activated brazing of cubic boron nitride to tungsten carbide cutting tools” Vacuum, Vol.62, (2001) p.171-180.
36) C. E. Witherell, T. J. Ramos: “Laser brazing. The feasibility of brazing thin sections with minimal distortion and heat input is demonstrated, and rapid solidification rates produce nearly twofold hardness increases for some filler metals” Welding Journal, Vol.59, No.10, (1980) p.267.S-277.S.
37) H. Hanebuth, P. Hoffmann, M. Geiger: “Laser beam brazing using the twin spot technology” Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 2207, (1994) p.146-153.
38) W. Yang, R. W. Messler Jr., L. E. Felton: “Laser beam soldering behavior of

eutectic Sn-Ag Solder" Welding Journal, Vol.74, No.7, (1995) p.224.S-229.S.

39) D. G. Whitehead, R. J. Foster: "Soldering with light" Assembly Automation, Vol.15, No.2, (1995) p.17-19.

40) V. R. Dave, R. W. Carpenter, J. O. Milewski, D. T. Christensen: "Precision laser brazing utilizing non-imaging optical concentration" Welding Journal, Vol.80, No.6, (2001) p.142.S-147.S.

41) T. Markovits, J. Takacs, A. Lovas, J. Belt: "Laser brazing of aluminium" Journal of Materials Processing Technology, Vol.143/144, (2003) p.651-655.

42) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: "Laser brazing of aluminum alloy to steels with aluminum filler metals" Deutscher Verlag fuer Schweisstechnik, Vol.231, (2004) p.232-237.

43) W. Song, K. Saida, A. Ando, K. Nishimoto: "Brazability of aluminum alloy to steels using aluminum filler metal -Dissimilar laser brazing of aluminum alloy and steels (Report 1)- " Quarterly Journal of Japan Welding Society, Vol.22, No.2, (2004) p.315-322.

44) W. Song, K. Saida, N. Hiramatsu, K. Nishimoto, M. Shirai: "Brazability of inconel600 alloy by a diode laser with heat-resisting precious filler metals -Study on laser brazing using high power diode laser beam (Report 1)-" Quarterly Journal of Japan Welding Society, Vol.23, No.4, (2005) p.587-594.

45) W. Song, K. Saida, K. Nishimoto: "Theoretical analysis of erosion phenomenon during laser brazing -Study on laser brazing using high power diode laser beam (Report 2)- " Quarterly Journal of Japan Welding Society, Vol.23, No.4, (2005) p.595-602.

46) F. Vollertsen, M. Grupp: "Laser beam joining of dissimilar thin sheet materials" Steel Research International, Vol.76, No.02/03, (2005) p.240-244.

47) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: "Diode laser brazing of aluminum alloy to steels with aluminum filler metals" Science and Technology of Welding and Joining, Vol.10, No.2, (2005) p.227-235.

48) A. Mathieu, E. Cicala, S. Matteie, D. Gewvey, S. Pontevicci, J. C. Viala: "Laser brazing of a steel/aluminium assembly with hot filler wire (88% Al, 12% Si)" Materials Science & Engineering. A, Vol.435/436, (2006) p.19-28.

49) M. G. Li, D. Q. Sun, X. M. Qiu, D. X. Sun, S. Q. Yin: "Effects of laser brazing parameters on microstructure and properties of TiNi shape memory alloy and

stainless steel joint" Materials Science & Engineering. A, Vol.424, No.1/2, (2006) p.17-22.

50) A. Mathieu, S. Matteie, D. Grevey, A. Deschamps, B. Martin: "Temperature control in laser brazing of a steel/aluminium assembly using thermographic measurements" NDT & E International, Vol.39, No.4, (2006) p.272-276.

51) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: "Laser brazing of alloy 600 with precious filler metals" Science and Technology of Welding and Joining, Vol.11, No.5, (2006) p.694-700.

52) A. Mathieu, S. Matteie, D. Grevey, E. Cicala, R. Shabadi, A. Deschamps, M. Suery: "Dissimilar material joining using laser (aluminum to steel using zinc-based filler wire)" Optics & Laser Technology, Vol.39, No.3, (2007) p.652-661.

53) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: "Theoretical approaches to erosion and wetting phenomena during laser brazing process" Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and their Joints, Solid State Phenomena (Part B), Vol.127, (2007) p.301-306.

54) K. Saida, H. Onishi, K. Nishimoto: "Fluxless Laser brazing of aluminum alloy to galvanized steel using tandem beam - Dissimilar Laser Brazing of Aluminum Alloy and Steels -" Quarterly Journal of The Japan Welding Society, Vol.26, No.3, (2008) p.235-241.

55) T. Takemoto, Y. Kawahito, H. Nishikawa, S. Katayama, S. Kimura: "Fluxless joining of aluminum alloy to steel by laser irradiation method" Journal of Light Metal Welding & Construction, Vol.46, No.7, (2008) p.300-308.

56) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: "Computer simulation of wetting and flowing behaviors of filler metal during laser brazing process" Materials Science Forum, Vol.580/582, (2008) p.271-274.

57) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: "Laser brazing phenomena of heat-resistant alloys with precious brazing filler metals" Materials Science Forum, Vol.539/543, (2007) p.4053-4058.

58) R. H. Biddulph: "Boride and carbide ceramics - the systems" Proceedings of the 1st Europian Symposium on Engineering Ceramics (1985) p.45-61.

59) A. K. Chattopadhyay, H. E. Hintermann: "On brazing of cubic boron nitride abrasive crystals to steel substrate with alloys containing Cr or Ti" Journal of Materials Science, Vol.28, No.21, (1993) p.5887-5893.

61) 守吉祐介:「機能性スーパーダイヤモンド研究」ニューセラミックス, Vol.6, No.7, (1993) p.59-60.
61) 角谷均, 佐藤周一:「高圧合成ダイヤモンド単結晶」 材料, Vol.43, No.486, (1994) p.367-368.
62) 角谷均, 佐藤周一:「高品位ダイヤモンド単結晶の高圧合成」 セラミックス, Vol. 32, No.6, (1997) p.457-460.
63) 今井貴浩:「ダイヤモンドの合成と応用」 Materials Integration, Vol.13, No.3, (2000) p.59-65.

第 2 章　六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング特性

2.1　緒言

第 1 章で述べたように，ろう付の際にレーザを加熱源として用いるレーザブレージング [1-22]は，これまでセラミックス／金属接合に多用されてきた炉内での加熱を必要とせず，局所的な短時間加熱が可能である。このため，長時間の加熱によって劣化する母材に対しては，これまでは炉中ろう付の適用は困難であったが，レーザブレージング法では，その適用が可能となる特徴を持つ。そこで，加熱手段として局所的かつ短時間での加熱が可能であり，母材の材質劣化抑制に優れたレーザブレージング法を取り上げ，工具等の小型部品の多品種少量生産に対応した水冷不要な小型チャンバーによるセラミックス／金属接合プロセスを確立することを目的として研究を行った。使用するセラミックス材料としては，第 1 章の 1.4 項でも述べたようにぬれ性の点で他の材料と比較して接合が困難である六方晶窒化ホウ素を取り上げ，他のセラミックス材料に対する応用展開の指標とすることとした。具体的には，超硬合金基材に六方晶窒化ホウ素を接合する際のレーザ加熱条件と超硬合金裏面温度の相関の検討，異種材料接合界面の断面観察，電子プローブマイクロアナライザを用いた元素分析，超音波顕微鏡を用いた非破壊検査による密着性評価ならびにせん断強度測定を行った。

2.2　実験方法

供試材料を Table 2.1 に示す。超硬合金として三菱マテリアル株式会社製 ISO 使用分類 K10 相当材(93~95mass％WC-4~5mass％Co　10mm×10mm×2mm t, 接合面を#140 砥石にて研磨)を使用した。六方晶窒化ホウ素として，株式会社高純度化学研究所製　高純度 h-BN(相対密度　82.5％，純度　99mass％以上，5mm×5mm×3.5mm t, ホットプレス法により製造，焼結助剤無添加)を使用した。使用したろう材を Table 2.2 に示す。セラミックスの接合には活性材が重要な作用を及ぼすことから，活性材として代表的な Ti を添加した田中貴金属工業株式会社製の活性金属ろう材(TKC-710 70.26mass％Ag-28.06mass％Cu-1.68mass％Ti；以下，Ti 1.68%添加ろう材と表記)，(TKC-711　71.07mass％Ag-27.68mass％Cu-1.25mass％Ti；以下，Ti 1.25%添加ろう材と表記)を用いた。

ベース材である超硬合金と六方晶窒化ホウ素の間にろう材を挟み，真空排気後，Ar 雰囲気中で Table 2.3 の条件にてろう付を行い，試料を作製した。

Table 2.1 Materials used in this work.

Material	Nominal composition (mass %)	Bend strength at room temperature (MPa)	Density ($\times 10^{-3}$ kg / m^3)	Relative Density (%)	Size (mm)
Tungsten Carbide	WC: 94, Co: 6	32000	14.9	-	10*10*2
h-BN	h-BN > 99.993	32.5	1.93	82.5	5*5*3.5

Table 2.2 Commercially available brazes used in this work.

Braze	Grade	Nominal composition (mass %)			Thickness (mm)
		Ag	Cu	Ti	
1.68%Ti	TKC-710	70.26	28.06	1.68	0.1
1.25%Ti	TKC-711	71.07	27.68	1.25	0.1

Table 2.3 Laser brazing condition.

Pulsed YAG Average Output (kW)		0.134
Pulsed YAG wave length (nm)		1064
CW LD Output (kW)		0.02
CW LD wave length (nm)		808
Pulse frequency (Hz)		100
Scanning speed (mm/s)	(1st side)	0.6
	(2nd side)	1.0
	(3rd side)	1.0
	(4th side)	1.0
Laser beam diameter (mm)		0.5

Fig. 2.1 に，試料作製状況の模式図を示す。試料は直径 100mm ϕ の真空チャンバーの中にセットした。試料上面は透明石英ガラス板で覆われている。この透明石英ガラスは試料を固定する機能も兼ねている。試料固定のため，接合界面に対して 1.2MPa の加圧を行った。なお，試料のギャップ制御は行っていない。試料を

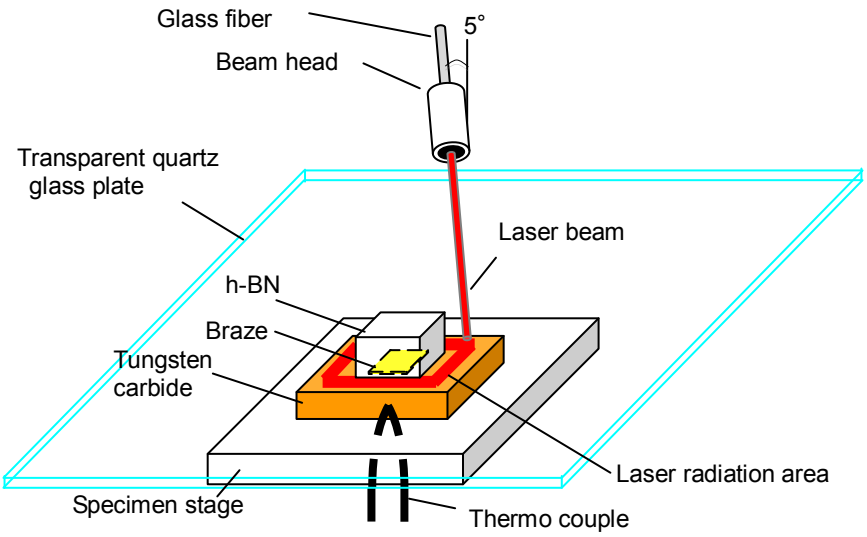


Fig. 2.1 Schematic diagram of laser brazing.

真空チャンバー内部にセット後，真空チャンバー内を 10^{-1} Pa 以下に排気し，純度99.999%の Ar ガスにより置換するサイクルを，最低 3 回繰り返した後，ろう付を行った。ろう付け中の Ar ガス流量は 5L/min である。レーザ光は，透明石英ガラス板を通して超硬合金基板に対して85°の角度で照射した。レーザの照射はh-BNの周囲を一周するように行った。照射条件については，Fig. 2.2, Fig. 2.3 に示した，種々のレーザ出力条件や照射速度の中から最適な条件を選択して実験を行った。

なお，ろう材の大きさは，ろう付中にろう材が溶融した際に接合界面から流れ出すのを防止するため，接合界面面積の約 80%となるように調整した。また，供試材料は，アセトン中で 10 分間超音波洗浄後，乾燥してから実験に用いた。

作製した試料の一部については，低速ダイヤモンド切断砥石で水冷しながら切断し，冷間硬化樹脂に埋め込み，エメリー紙#120~#800 による研磨加工を施した後，最終的に 1μm ダイヤモンド粒子によるバフ研磨加工を行い，断面観察用試料を作製した。

断面観察，元素分析ならびに結晶構造解析には，電子プローブマイクロアナライザ(日本電子株式会社製 JXA-8621MX，以下 EPMA)ならびに微小 X 線回折装置(Bruker AXS 製 D8; X 線源 CoKα)を用いた。接合界面の結晶相を同定するため，微小 X 線回折装置のコリメータ径には 50μm を使用した。

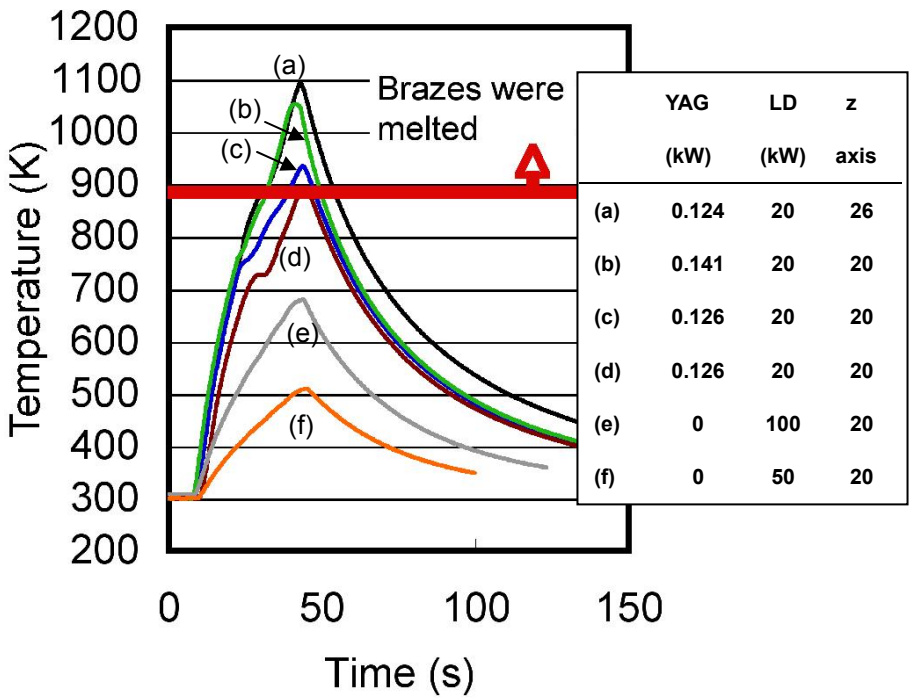


Fig. 2.2 Relation between bottom temperature profile of the WC-Co plate and laser output.

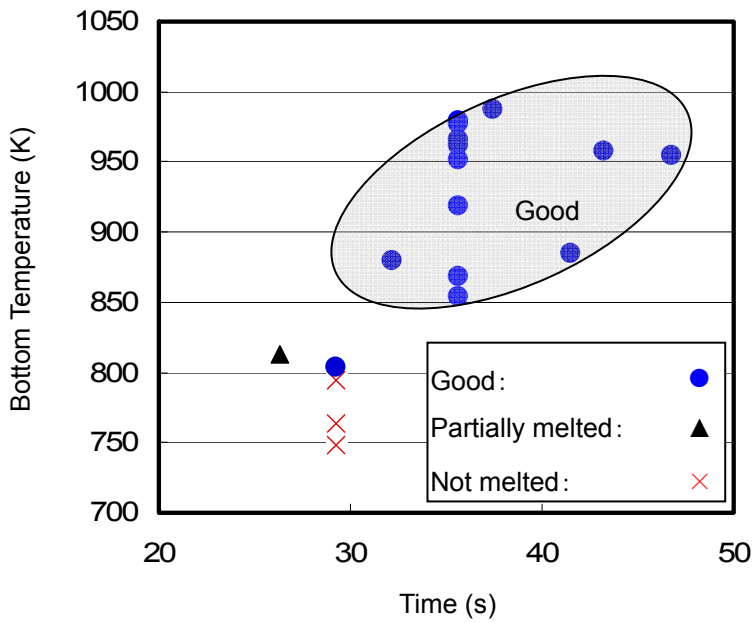


Fig. 2.3 Relation between bottom temperature profile of the WC-Co plate and laser heating time.

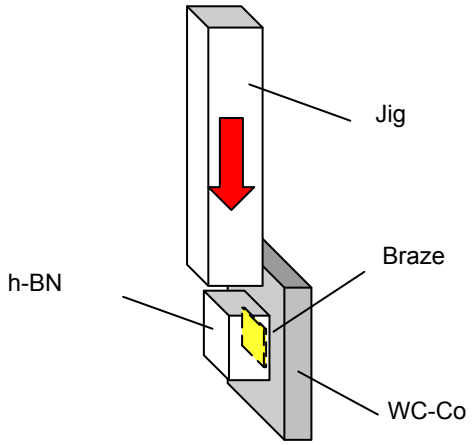


Fig. 2.4 Schematic diagram of shear strength test.

接合界面の密着性評価には，超音波顕微鏡（日立建機ファインテック株式会社製 HSAM220）を用いた。

せん断強度の測定は，材料試験機（株式会社島津製作所製 AGS-5kNB）を用い，クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件にて試験した。せん断強度測定の模式図をFig. 2.4に示す。接合面積によるせん断強度への影響を除くため，せん断試験で得られた応力値を上述の超音波顕微鏡を用いて測定した接合部面積で割った値をせん断強度とした。また，平均強度は以下に示すワイブル分布関数 [23,24]を用いて算出した。

$$\ln \ln(1-F)^{-1} = m \ln\sigma - m \ln \sigma_0 \qquad (1)$$

ここで，F は累積破壊確率，m はワイブル係数，σ_0 は尺度パラメータである。F を与える方法をランク法と呼ぶ。代表的なものに平均ランク法，メディアンランク法，対称試料累積分布法があるが，今回はサンプル数が小さくても比較的信頼できる，メディアンランク法を用いた。

$$F = (i - 0.3) / (n + 0.4) \qquad (2)$$

ここで n はサンプル数，i は順序数（データの低い順）である。

平均せん断強度 μ は，

$$\mu = \sigma_0 \Gamma(1+1/m) \quad (3)$$

ここで，Γ 関数は以下のように表される。

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt \quad (x>0) \quad (4)$$

2.3 実験結果

2.3.1 レーザ加熱条件と超硬合金裏面温度の相関

Fig. 2.2 に，照射時間を一定とし，レーザ出力を変更した場合の超硬合金裏面温度を示す。レーザ出力が小さい場合，ろう材の溶融温度までは到達しなかったが，出力を増大させていくにつれて温度が上昇し，超硬合金裏面温度が 850~900K を示す条件で，ろう材の溶融が確認された。

Fig. 2.3 に，レーザ出力一定で加熱時間を変えた場合の超硬合金裏面温度を示す。レーザ照射時間が短時間の場合は，ろう材が溶融温度まで到達しないか，部分的にしか溶融しておらず，良好な接合が得られなかった。また，レーザ照射時間が 60 秒以上の長時間となると，真空チャンバーの温度が上昇する傾向が見られた。

以上の結果を踏まえ，用いた接合条件を Table 2.3 に，加熱の際の代表的な超硬合金裏面温度プロファイルをFig. 2.5 に示す。温度上昇は，1 辺目の加熱開始時から4辺目の加熱終了時まで，ほぼ一定の傾きで上昇している。超硬合金裏面の最大温度は約 973K である。加熱終了後は急速に冷却され，25 秒ほどで約 300K の温度低下が見られた。加熱終了後 100 秒では，400K 以下まで冷却された。

2.3.2 六方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造

Ti 1.68%添加ろう材を用いた試料の接合界面端部を観察した低倍の SEM 写真をFig. 2.6 に示す。静滴法による測定ではないものの，画面左側の超硬合金/ろう材の接触角は鋭角を示している。また，h-BN/ろう材の接触角も鋭角を示している。なお，画面左側中央部の黒色部分は，ろう材が存在していない領域である。

Ti 1.68%添加ろう材を用いた試料の接合界面を拡大観察した SEM 写真を Fig. 2.7 に示す。h-BN/ろう材界面は細かく入り組んでいるが，細かな間隙にまでろう材が流入していることがわかる。また，超硬合金とろう材の接合界面は滑らかであり，ボイド等は観察されなかった。

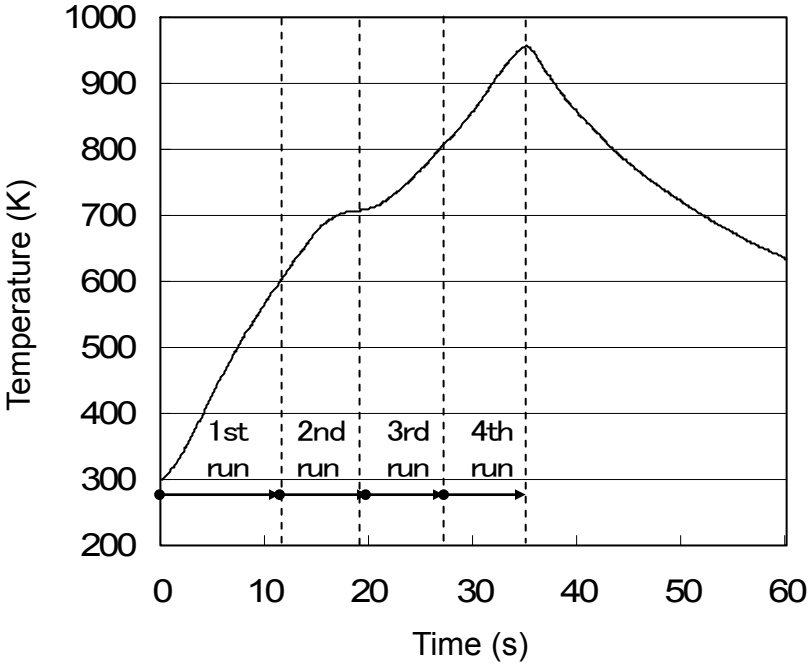


Fig. 2.5 The bottom temperature profile of the WC-Co plate during laser brazing joining.

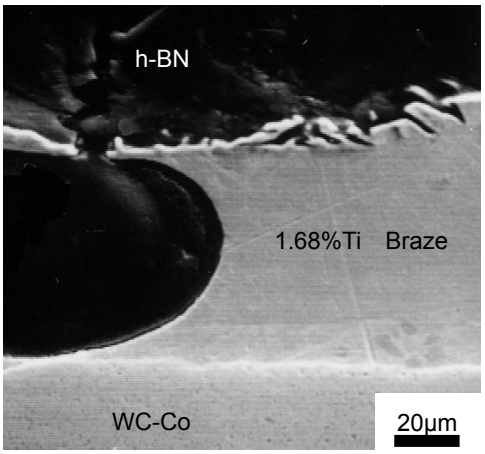


Fig. 2.6 Cross section of h-BN / 1.68%Ti braze / WC-Co interface.

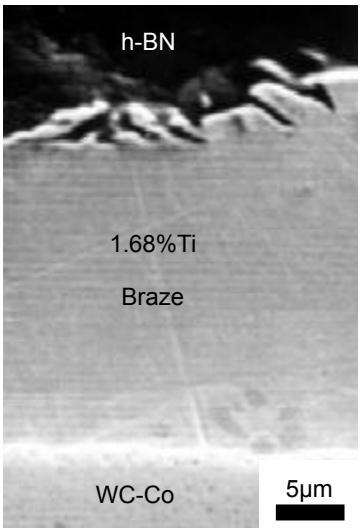


Fig. 2.7 Cross section of h-BN / 1.68%Ti braze / WC-Co interface (enlargement).

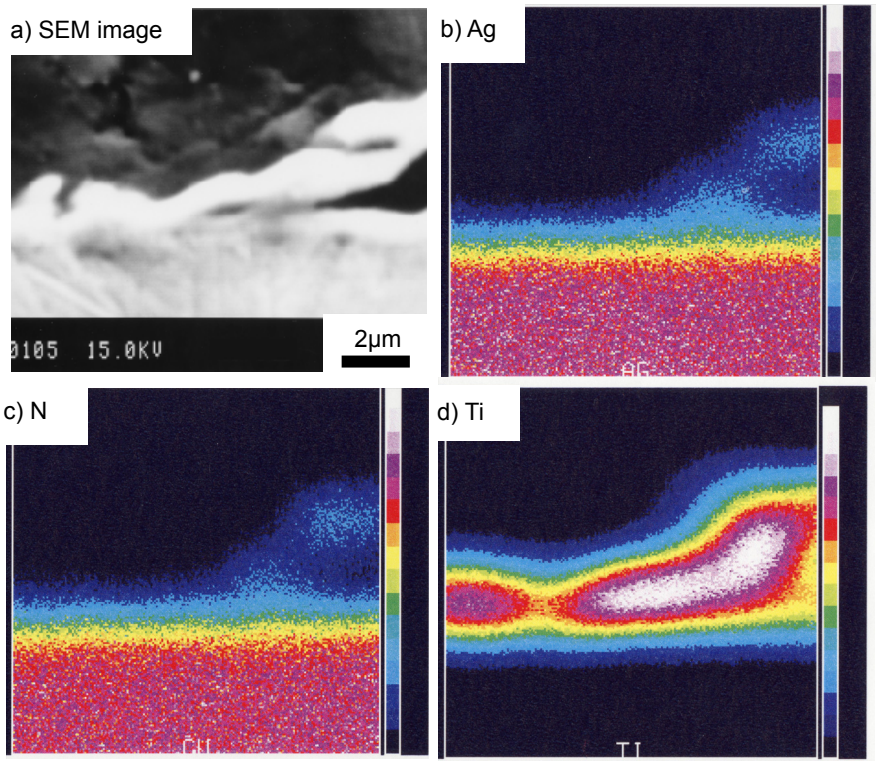


Fig. 2.8 Map analysis of h-BN / 1.68%Ti braze interface.

Ti 1.68%添加ろう材を用いた試料における h-BN/ろう材界面の EPMA による面分析結果を Fig. 2.8 に示す。a)は，Fig. 2.7 左上部の h-BN/ろう材界面を拡大したものである。b)~ d)は，それぞれ a)の領域における Ag, N, Ti の面分析結果である。ろう材中の Ti が，接合界面よりも h-BN 側に入り込んで約 2μm の厚さに偏析していることが観察された。

Ti 1.25%添加ろう材を用いた試料の接合界面端部を観察した低倍の SEM 写真を Fig. 2.9 に示す。静滴法による測定ではないものの，超硬合金/ろう材の接触角は鋭角を示している。また，超硬合金/ろう材界面，h-BN/ろう材界面ともに，写真左側に向かってろう材がぬれ拡がっていることがわかる。なお，画面左側中央部の黒色部分は，ろう材が存在していない領域である。

Ti 1.25%添加ろう材を用いた試料の接合界面を拡大した SEM 写真を Fig. 2.10 に示す。Ti 1.68%添加ろう材を用いた場合と同様に，超硬合金/ろう材界面は平滑であり，かつ密着していることが分かる。また，h-BN/ろう材界面も細かく入り組ん

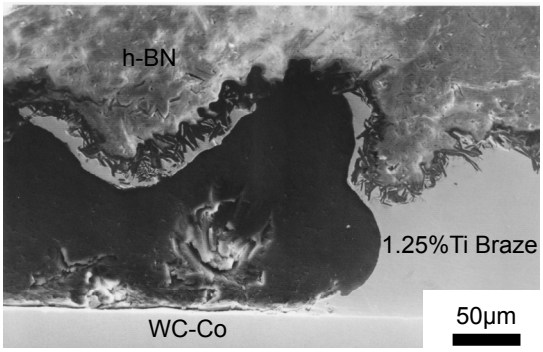


Fig. 2.9 Cross section of h-BN / 1.25%Ti braze / WC-Co interface.

Fig. 2.10 Cross section of h-BN / 1.25%Ti braze / WC-Co interface (enlargement).

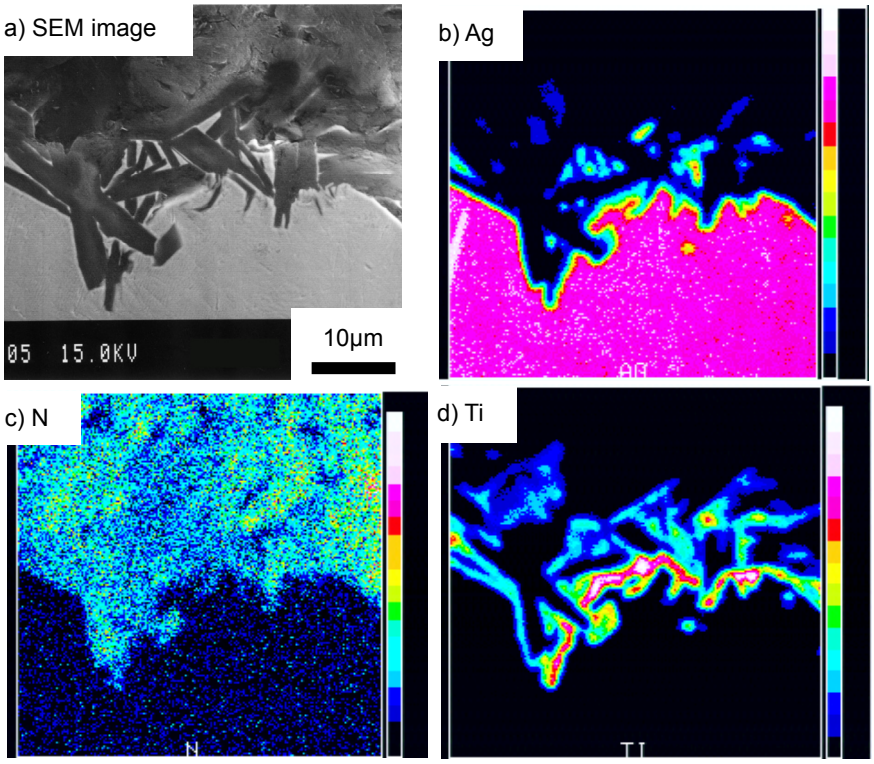


Fig. 2.11 Map analysis of h-BN / 1.25%Ti braze / WC-Co interface.

でいる。

Ti 1.25%添加ろう材を用いた試料における h-BN/ろう材界面の EPMA による面分析結果を Fig. 2.11 に示す。a)は，Fig. 2.10 右上部の h-BN/ろう材界面を拡大したものである。b)~d)は，それぞれ a)の領域における Ag，N，Ti の面分析結果である。b)~d)の元素分布から，ろう材中の Ti が，接合界面よりも h-BN 側に入り込んで約 2μm の厚さに偏析していることが観察された。

Fig. 2.12 に Ti 1.68%添加ろう材および Ti 1.25%添加ろう材を用いた場合のそれぞれの接合界面の X 線回折結果を示す。h-BN や WC，ろう材の主要成分である Ag に起因するピークのほかに，Ti の窒化物に由来すると考えられるピークの存在が確認できる。これらのピークは TiN[25-27]と一致した。

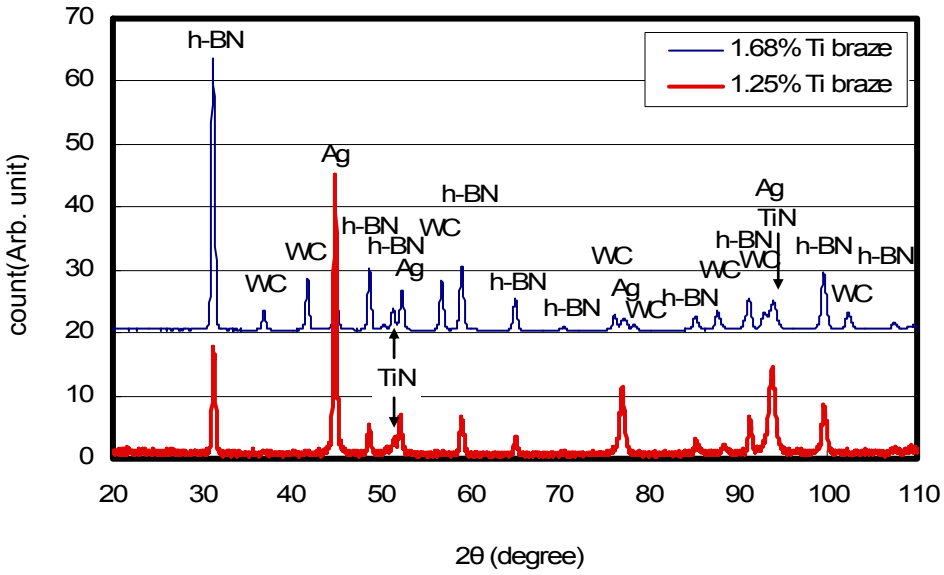
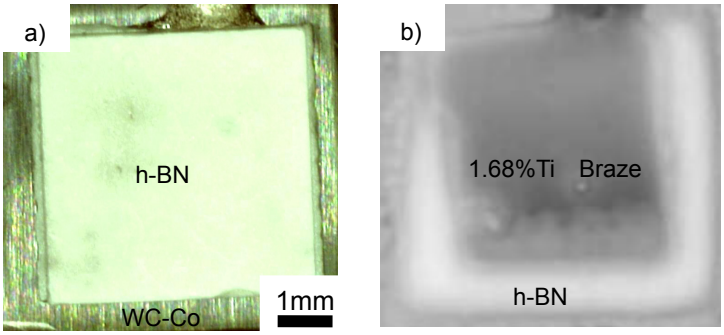


Fig. 2.12 XRD profiles of the interface of h-BN / WC-Co joint lazer-brazed by Ag-Cu-Ti active braze filler.

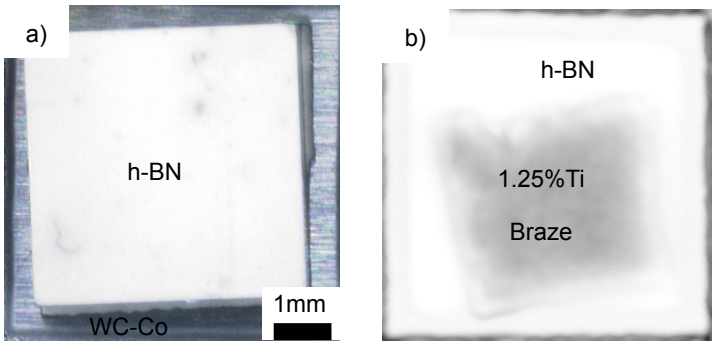
2.3.3 超音波顕微鏡を用いた接合界面の非破壊検査

Ti 1.68%添加ろう材を用いた試料の外観及び界面の超音波顕微鏡像を Fig. 2.13 a)及び b)に示す。a)の中央正方形の白色部分は h-BN, その周辺の金属光沢部分は基材超硬合金である。また, b)の中央部黒色の領域が接合界面で溶融したろう材である。なお, Fig. 2.13 b)周辺部の白い部分は, ろう材の量が不足したためにろう材が存在していない領域である。ろう材が溶融した領域には大きな欠陥がないことがわかる。



a) Appearance of a specimen　b) Scanning Acoustic Microscopy Image

Fig. 2.13 Interface observation of h-BN / 1.68%Ti braze / WC-Co interface using Scanning Acoustic Microscopy.



a) Appearance of a specimen　b) Scanning Acoustic Microscopy Image

Fig. 2.14 Interface observation of h-BN / 1.25%Ti braze / WC-Co interface using Scanning Acoustic Microscopy.

Fig. 2.14 a)及び b)にそれぞれ Ti 1.25%添加ろう材を用いた試料の外観及び界面の超音波顕微鏡像を示す。Fig. 2.13 と同様に，a)の中央正方形の白色部分は h-BN，その周辺の金属光沢部分は基材超硬合金である。また，b)の中央部黒色の領域が接合界面で溶融したろう材である。なお，Fig. 2.14 b)周辺部の白い部分は，ろう材の量が不足したためにろう材が存在していない領域である。Ti 1.68%添加ろう材の場合と同様に，ろう材が溶融した領域には大きな欠陥やボイド等は見られなかった。

2.3.4 レーザブレージング接合継手のせん断試験

断面観察やろう付界面の非破壊検査を行った後，せん断試験を実施した。代表例として，Fig. 2.15 に Ti 1.68%添加ろう材を用いた場合のせん断試験後の試料の断面 SEM 観察結果を示す。写真上部の黒色部分は，試料固定に用いたエポキシ樹脂である。中央部灰色の板状の層が h-BN，下部の白い部分がろう材である。h-BN 層の上部が，せん断試験による破面である。一方，h-BN とろう材の接合界面には破壊の起点は見られなかった。また，すべての試料において，破壊は，接合界面近傍の h-BN 側で発生していた。平均せん断強度 μ は，Ti 1.68%添加ろう材の場合，6.5MPa であり，Ti 1.25%添加ろう材の場合で 9.0MPa であった。

Fig. 2.16 に，Ti 1.68%添加ろう材，Ti 1.25%添加ろう材それぞれを用いた試料のせん断強度のワイブルプロットを示す。

a)に示すように，Ti 1.68%添加ろう材を用いた場合はワイブル係数が 4.6 であり，最大値と最小値の差が約 4MPa と幅広い分布を示す。Ti 1.25%添加ろう材を用いた場合はワイブル係数が 4.3 であり，最大値と最小値の差が約 4MPa と，平均値を中心として同じく幅広い分布を示している。また，Ti 1.68%添加ろう材，Ti 1.25%添加ろう材の個々の強度値はグラフ上でほぼ直線状にプロットされていることがわかる。

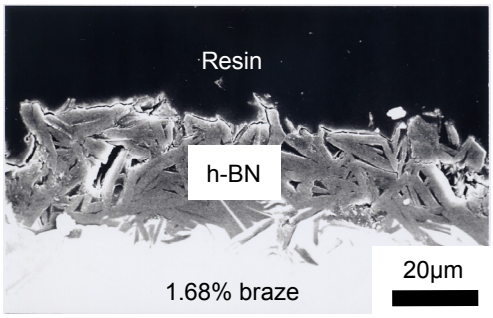
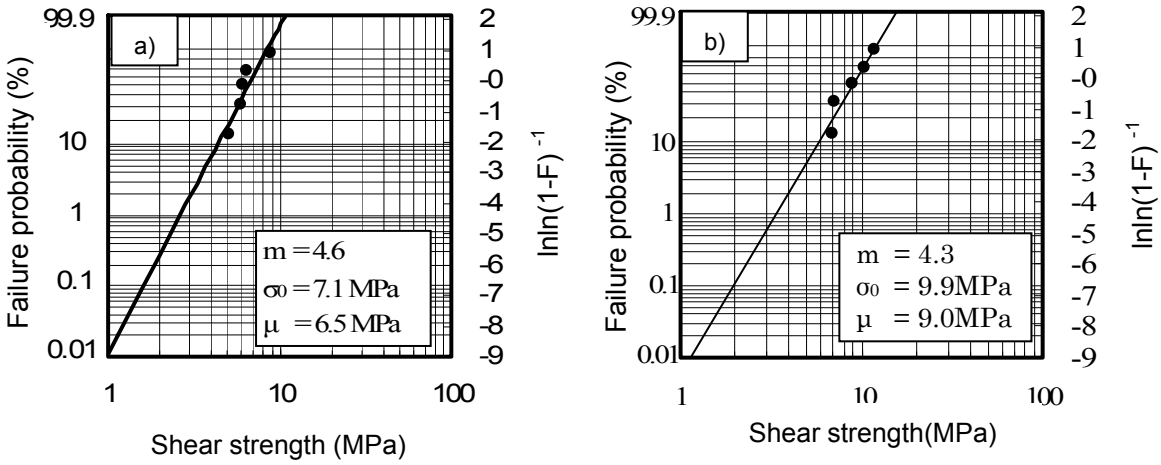


Fig. 2.15 Cross section of h-BN / 1.68%Ti braze interface after shear strength test.



a) Using 1.68%Ti braze

b) Using 1.25%Ti braze

Fig. 2.16 The Weibull distributions of shear strength test of h-BN / WC-Co joint made by laser brazing with Ag-Cu-Ti active braze filler.

2.4 考察

2.4.1 レーザ加熱条件と超硬合金裏面温度の相関

Fig. 2.3 に示すレーザ出力と超硬合金裏面の最高温度の関係から，超硬合金裏面の最高温度が約 900K を超えると，ろう材が溶融することが確認できた。また，Fig. 2.4 に示すように，レーザ出力を一定として，レーザ照射時間を変更した結果からは，本研究で加熱に用いたレーザ光源の場合，加熱時間 26 秒以下では十分に加熱が出来ず，良好な接合が得られなかった。一方，60 秒以上加熱した場合は，超硬合金裏面の最高温度はろう材が溶融するまで上昇したものの，真空チャンバー自体まで加熱されてしまった。これは，水冷を行わない小型チャンバーに対する入熱量が大きい場合は，試料周囲だけでなくチャンバー自体にまで熱が伝わったためである。従って，これらの中間である加熱時間 36 秒において各種分析用試料を作製した。

また，加熱用のレーザ光源がさらに高出力の場合では，さらに短い昇温速度を得られるため，より短時間でのろう付が可能になると考えられる。

Fig. 2.3 の温度プロファイルは，超硬合金裏面の最高温度が約 973K であることを示している。一方，本研究で用いた Ag-Cu-Ti 系ろう材の液相線温度は 1053K である。また，Table 2.3 に示した条件にて作製した試料のろう材は全て溶融し，h-BN と超硬合金の間に流れていたことを考慮に入れると，超硬合金上面の最高温度は 1053K 以上となっていたことがわかる。従って，超硬合金基板上下面の温度差は，基板厚み 2mm の間に生じた温度勾配に起因すると考えられる。冷却速度に関しては，加熱終了後 25 秒ほどで 673K になり，約 300K の温度低下が見られ，加熱終了後 100 秒では，400K 以下まで冷却されていた。水冷を行わない小型チャンバーによるろう付であっても，工具等の多品種少量生産において実用的な冷却速度を得られることが確認できた。

また，レーザの照射条件ならびに走査条件は，h-BN の周囲を1周する間に温度が安定して昇温するように選定して実施しているが，この条件以外にも，試料サイズや目標とする温度等によって，照射条件や走査条件(走査速度，走査距離など)を変更することは可能である。加えて，冷却条件についても同様のことが言える。ろう材中の Ti が酸化するのを防ぐためのガス置換に使用した使用した Ar の流量は加熱開始時から 5L/min に固定して行っているが，さらに速い冷却速度が必要な場合は，加熱終了後から Ar の流量を増やすことで可能となる。

2.4.2 六方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造

Fig.2.6 および Fig. 2.9 から，超硬合金/ろう材の接触角は Ti 1.68%添加ろう材，

Ti 1.25%添加ろう材双方の場合でも鋭角を示しており，静滴法による測定ではないものの，ろう材と超硬合金のぬれ性が良好であることが分かる。また， Ti 1.68%添加ろう材を使用した Fig. 2.6 の場合，h-BN/ろう材の接触角も鋭角を示しており，ろう材と h-BN のぬれ性も同様に良好であることが分かる。また，Ti 1.25%添加ろう材を使用した Fig. 2.9 においても，h-BN とろう材の接触角は鋭角を示している。このことから，ろう材と h-BN のぬれ性も同様に良好である。また Fig. 2.7 および Fig. 2.10 から，超硬合金/ろう材界面は平滑であり，かつ密着しており，ボイド等は見られなかった。一方，h-BN/ろう材界面は細かく入り組んでいる様子がうかがえる。これは，h-BN の表面の微細な開気孔部分に溶融したろう材が入り込んだことによる。従って，ろう材中の Ti の添加率が 1.25%と低い場合であっても，ろう材と h-BN のぬれ性[25,28,29]は微細な領域においても良好であることがわかった。

Nicholas ら[25]は h-BN と Ag-28%Cu-2%Ti の真空中でのぬれ性を静滴法により測定し，1173K 以下では Ag-28%Cu-2%Ti と h-BN の接触角は 90°以上でありぬれ性は良くないと報告している。このろう材組成は，Ag-Cu の共晶組成に Ti を 2%添加したものであり，本研究に用いたろう材との差異は Ti 添加率のみである。Nicholas らは，接触角の測定を，h-BN と Ti の反応が進行する前の原系の状態について述べており，この章で示した観察結果は，h-BN と Ti の反応が進行した後の状態であることが，このような差異が生じた大きな要因である。また，差異の要因としては，加熱方法や雰囲気，試料温度や表面粗さの違いなども挙げられる。この点については，第 3 章にて述べる。

Fig. 2.8 および Fig. 2.11 の元素分布からは，h-BN / ろう材の接合界面の h-BN 側に厚さ 2μm 程度にわたって Ti が多く分布していることが観察された。また，Fig. 2.17 に示す窒化物の標準生成自由エネルギー － 温度図[30] からは，TiN と BN の標準生成自由エネルギーは 1173K においてそれぞれ-220 [kJ / g·mol N_2]と-150 [kJ / g·mol N_2]であり，またいずれの温度範囲においても TiN のほうが BN よりも下に位置していることから，TiN がより安定であることがわかる。これらの結果から，h-BN/ろう材界面での TiN を主成分とする反応相の生成[25,26]が想定される。この点について，Fig. 2.12 の XRD 測定の結果を踏まえて検討してみたところ，Fig. 2.12 で確認できる TiN に起因するピークと Fig. 2.8 および Fig. 2.11 の元素分布に見られる Ti の偏析した領域の存在から，Ti 1.68%添加ろう材および Ti 1.25%添加ろう材を使用した場合のろう付界面に TiN の反応相が生成していることが確認できた。

また，Fig. 2.12 では TiB や TiB_2 などの Ti-B 化合物のピークは確認できなかった。これは，TiB や TiB_2 の標準生成自由エネルギーは 1173K においてそれぞれ-37.8

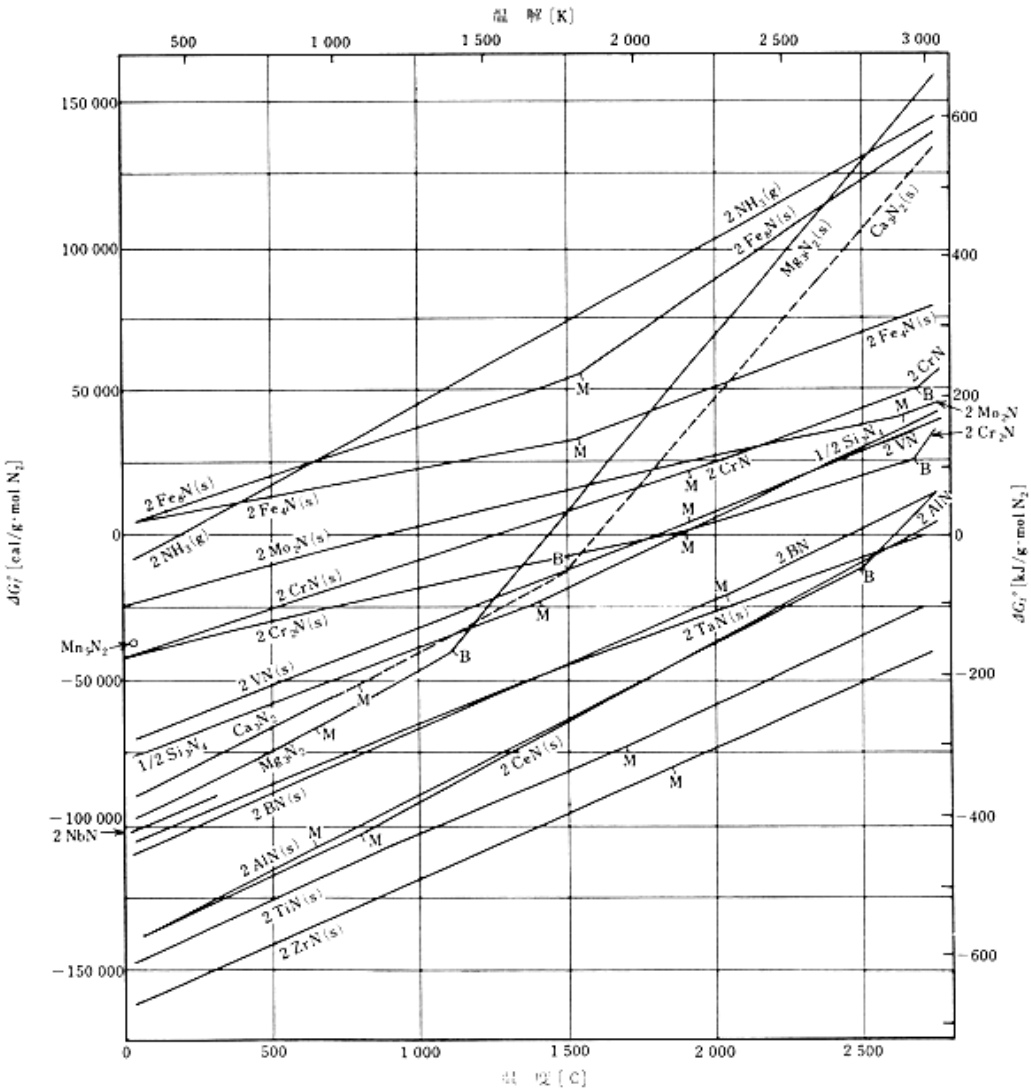


Fig. 2.17 Standard free energies of formation of nitrides–temperature diagram[30].

[kJ / g·mol N_2]と-71.6 [kJ / g·mol N_2]であり[31], これらの化合物よりも h-BN が安定であることに起因すると考えられる。

また, Ag-Cu-Ti 系の活性金属ろう材を溶製法により製造する場合, Cu_3Ti に代表される金属間化合物が生成する。そのため, Ti 添加率が高い場合にはろう材が硬化する問題点がある。そのため, Ti 添加率は可能な範囲内で低減することが好ましい。本章の研究により, Ag-Cu-Ti ろう材を使用する場合, h-BN と超硬合金のろう付がこれまでの研究[25]で示されてきた下限である 2%よりも少ない Ti 添加率の 1.25%でも可能となることが明らかとなった。

2.4.3 超音波顕微鏡を用いた接合界面の非破壊検査

Fig. 2.13 b)ならびに Fig. 2.14 b)で示した中央部黒色の領域には, 内部に大きな空隙が見られない。これは, 接合界面部分に大きな欠陥が存在しないことを示している。Fig. 2.7, Fig. 2.10 の断面観察結果と併せて, h-BN と超硬合金に挟まれたろう材の密着性が良好であることが分かる。せん断試験の際に破断が発生した部位は, 接合界面からではなく, h-BN 側であった。これは, 接合界面が健全であることを示している。

2.4.4 レーザブレージング接合継手のせん断強度

本研究に使用した h-BN 焼結体は, ろう材と h-BN の反応性を調べるために焼結助剤が無添加の原料粉末を用いたホットプレス法により製造されている。この h-BN は難焼結性のため, 相対密度が 82.5%とそれほど高くなく, また Fig. 2.15 に見られるように, 板状結晶がせん断試験の負荷方向に配列している割合の高さが影響して, 比較的低い平均せん断強度が得られた。また, Fig. 2.15 に示すように, せん断試験で破断が発生した部位は, 接合界面からではなく, すべての試験片において h-BN 側であった。従って, ろう付部は h-BN の接合に十分な強度を持つと考えられる。また, 破壊は h-BN 板状結晶粒の粒界を進行していた。

平均せん断強度にろう材組成によってばらつきが生じた原因としては, セラミックス材料である h-BN の強度ばらつきが主な要因と考えられる。Ti 1.68%添加ろう材を用いた場合の平均せん断強度は 6.5MPa, Ti 1.25%添加ろう材の場合 9.0MPa であるが, それぞれの組成におけるせん断強度の最大値と最小値の差は 4~5MPa である。また, せん断強度の各測定値は Fig. 2.16 に示されるようにワイブルプロットにおいてほぼ直線状に分布している。このことは, 破壊は一つのモードで発生していることを示している。加えて, ワイブル係数がどちらの場合も 4 程度とある程度変動幅を示す値となっていること[32]や, 破壊が h-BN 部分で発生していることを考慮に入れると, 平均強度のばらつきは h-BN の強度ばらつきの範囲内であると判断できる。

2.5 結言

h-BN と超硬合金のレーザブレージングを行い，接合界面の形成組織の評価並びにせん断強度試験を行い，以下のことが明らかになった。

(1) Ag-Cu-Ti ろう/h-BN の接触角ならびに Ag-Cu-Ti ろう/超硬合金の接触角は鋭角を示し，それぞれのぬれ性は良好であった。

(2)Ag-Cu-Ti ろう/h-BN 接合界面のぬれ性は良好であり，Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti のいずれのろう材を用いた場合においても，h-BN の表面の微細な開気孔部分に溶融したろう材が浸入した組織形成を確認した。

(3) Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti のいずれのろう材を用いた場合においても，Ag-Cu-Ti ろう/h-BN 接合界面には，同領域に Ti と N が多く分布しており，1~2μm の厚みをもった TiN の反応層が EPMA により観察された。

(4) 超音波顕微鏡を用いた接合界面の非破壊観察から，Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti いずれのろう材を用いた場合においても内部に大きな空隙が見られず，密着性は良好であった。

(5) 作製した試料のせん断試験を実施したところ，Ag-28.06%Cu-1.68%Ti をろう材に用いた場合，せん断強度は平均 6.5MPa であり，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti をろう材に用いた場合，せん断強度は平均 9.0MPa であった。これらは，セラミックス材料である h-BN の強度ばらつきの範囲内であると考えられる。

(6) Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti のいずれのろう材を用いた場合においても，これらの破断発生部位が接合界面からではなく，h-BN 側であったことから，接合界面が健全であることが示された。

参考文献

1) C. E. Witherell, T. J. Ramos: “Laser brazing. The feasibility of brazing thin sections with minimal distortion and heat input is demonstrated, and rapid solidification rates produce nearly twofold hardness increases for some filler metals” Welding Journal, Vol.59, No.10, (1980) p.267.S-277.S.
2) H. Hanebuth, P. Hoffmann, M. Geiger: “Laser beam brazing using the twin spot technology” Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol.2207, (1994) p.146-153.
3) W. Yang, R. W. Messler Jr., L. E. Felton: “Laser beam soldering behavior of eutectic Sn-Ag Solder” Welding Journal, Vol.74, No.7, (1995) p.224.S-229.S.
4) D. G. Whitehead, R. J. Foster: “Soldering with light” Assembly Automation, Vol.15, No.2, (1995) p.17-19.
5) V. R. Dave, R. W. Carpenter, J. O. Milewski, D. T. Christensen: “Precision laser brazing utilizing non-imaging optical concentration” Welding Journal, Vol.80, No.6, (2001) p.142.S-147.S.
6) T. Markovits, J. Takacs, A. Lovas, J. Belt: “Laser brazing of aluminium” Journal of Materials Processing Technology, Vol.143/144, (2003) p.651-655.
7) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: “Laser brazing of aluminum alloy to steels with aluminum filler metals” Deutscher Verlag fuer Schweisstechnik, Vol.231, (2004) p.232-237.
8) W. Song, K. Saida, A. Ando, K. Nishimoto: “Brazability of aluminum alloy to steels using aluminum filler metal -Dissimilar laser brazing of aluminum alloy and steels (Report 1)- ” Quarterly Journal of Japan Welding Society, Vol.22, No.2, (2004) p.315-322.
9) W. Song, K. Saida, N. Hiramatsu, K. Nishimoto, M. Shirai: “Brazability of inconel600 alloy by a diode laser with heat-resisting precious filler metals -Study on laser brazing using high power diode laser beam (Report 1)-” Quarterly Journal of Japan Welding Society, Vol.23, No.4, (2005) p.587-594.
10) W. Song, K. Saida, K. Nishimoto: “Theoretical analysis of erosion phenomenon during laser brazing -Study on laser brazing using high power diode laser beam (Report 2)- ” Quarterly Journal of Japan Welding Society, Vol.23,No.4, (2005) p.595-602.
11) F. Vollertsen, M. Grupp: “Laser beam joining of dissimilar thin sheet materials”

Steel Research International, Vol.76, No.02/03, (2005) p.240-244.
12) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: “Diode laser brazing of aluminum alloy to steels with aluminum filler metals” Science and Technology of Welding and Joining, Vol.10, No.2, (2005) p.227-235.
13) A. Mathieu, E. Cicala, S. Matteie, D. Gewvey, S. Pontevicci, J. C. Viala: “Laser brazing of a steel/aluminium assembly with hot filler wire (88% Al, 12% Si)” Materials Science & Engineering. A, Vol.435/436, (2006) p.19-28.
14) M. G. Li, D. Q. Sun, X. M. Qiu, D. X. Sun, S. Q. Yin: “Effects of laser brazing parameters on microstructure and properties of TiNi shape memory alloy and stainless steel joint” Materials Science & Engineering. A, Vol.424, No.1/2, (2006) p.17-22.
15) A. Mathieu, S. Matteie, D. Grevey, A. Deschamps, B. Martin: “Temperature control in laser brazing of a steel/aluminium assembly using thermographic measurements” NDT & E International, Vol.39, No.4, (2006) p.272-276.
16) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: “Laser brazing of alloy 600 with precious filler metals” Science and Technology of Welding and Joining, Vol.11, No.5, (2006) p.694-700.
17) A. Mathieu, S. Matteie, D. Grevey, E. Cicala, R. Shabadi, A. Deschamps, M. Suery: “Dissimilar material joining using laser (aluminum to steel using zinc-based filler wire)” Optics & Laser Technology, Vol.39, No.3, (2007) p.652-661.
18) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: “Theoretical approaches to erosion and wetting phenomena during laser brazing process” Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and their Joints, Solid State Phenomena (Part B), Vol.127, (2007) p.301-306.
19) K. Saida, H. Onishi, K. Nishimoto: “Fluxless Laser brazing of aluminum alloy to galvanized steel using tandem beam - Dissimilar Laser Brazing of Aluminum Alloy and Steels -” Quarterly Journal of The Japan Welding Society, Vol.26, No.3, (2008) p.235-241.
20) T. Takemoto, Y. Kawahito, H. Nishikawa, S. Katayama, S. Kimura: “Fluxless joining of aluminum alloy to steel by laser irradiation method” Journal of Light Metal Welding & Construction, Vol.46, No.7, (2008) p.300-308.
21) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: “Computer simulation of wetting and flowing

behaviors of filler metal during laser brazing Process" Materials Science Forum, Vol.580/582, (2008) p.271-274.

22) K. Saida, W. Song, K. Nishimoto: "Laser brazing phenomena of heat-resistant alloys with precious brazing filler metals" Materials Science Forum, Vol.539/543, (2007) p.4053-4058.

23) W. Weibull: "A statistical distribution function of wide applicability" Journal of Applied Mechanics, Vol.18, No.3, (1951) p.293-297.

24) P. Stanley, H. Fessler, A. D.Sivill: "An engineer's approach to the prediction of failure probability in brittle components" Proceedings of the British Ceramic Society, Vol.22, No.3, (1973) p.453-487.

25) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones, R. M. Crispin: "Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics" Journal of Materials Science, Vol.25, No.6 (1990) p.2679-2689.

26) S. D. Peteves: "Joining nitride ceramics" Ceramics International, Vol.22, No.6, (1996) p.527-533.

27) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Tsumura, K. Nakata: "Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide" Smart Process Technology, Vol.2, (2008) p.27-30.

28) E. Benko: "Wettability studies of cubic boron nitride by silver-titanium" Ceramics International, Vol.21, No.5, (1995) p.303-307.

29) E. Benko, E. Bielanska, V. M. Perevertelio, O. B. Loginova: "Formation peculiarites of the interfacial structure during cBN wetting with Ag-Ti, Ag-Zr and Ag-Hf alloys" Diamond and Related Materials,; Vol.6, No.8, (1997) p.931-934.

30) J. F. Elliott, M. Gleiser: "Thermochemistry for Steelmaking" Vol.1, Massachusetts: Addison-Wesley, (1960).

31) O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances Second Edition" Vol.2, Springer, (1991).

32) 日本セラミックス協会編集委員会講座小委員会編:「セラミックスの機械的性質」日本セラミックス協会, (1979).

第 3 章　六方晶窒化ホウ素とろう材のぬれ性に及ぼす ろう材中の活性成分組成の影響

3.1　緒言

第 2 章では，Ag-Cu ろう材に活性成分として Ti が添加された市販の活性ろう材である Ti 添加率 1.25mass%と 1.68mass%のろう材を使用することにより，h-BN と超硬合金をレーザブレージング法により直接ろう付できることを示した [3)]。

ろう材中の Ti は接合中に材料表面で反応層を形成するため，セラミックスと金属をろう付する際に，セラミックス表面の前処理工程を省略することができる。Ag-Cu ろう材中の Ti の添加率が高くなると，ろう材中に Cu_3Ti 等の硬い金属間化合物が生成し，加工性が低下する問題点がある。一方，Ti の添加率が低い場合には，反応層の形成が不十分となり，良好な接合が行えない問題が発生する。

したがって，Ag-Cu ろう材に対する Ti 添加率の影響，特に第 2 章で取り上げていない Ti 添加率 1%以下についての影響を明らかにする必要がある。

しかし，Ag-Cu ろう材に対する Ti 添加率の影響について，特に低濃度側でのぬれ性や対象材料の種類の検討はこれまでに静滴法を用い，真空中で測定した数例 [2,4-6)] が報告されているのみである。Nicholas らは，AlN，BN，Si_3N_4 及び sialon のろう付特性について実験的に検討し，Al，Cu-5Ti，Cu-7.5Ti，Cu-10Ti，Ag-28Cu-2Ti などのろう材を用い，高温で 15 分間保持して真空ろう付した試料の接合特性やミクロ組織と各種材料のぬれ特性との関係を考察し，実用接合条件を指摘している [2,4)]。Benko らは，c-BN 表面に対して化学的に不活性な Ag のチタン族元素の添加による改質を研究し，Ti，Zr，Hf を添加した Ag 合金は化学的に活性となり,ぬれ性は Ti<Zr<Hf と向上することを示している [5,6)]。

これらの研究では，真空中で徐々に加熱した後，一定温度に試料を保持した状態で接触角測定やろう付を行っているため，Ar 雰囲気中で急速に短時間加熱を行うレーザブレージング法の場合とでは，接合界面での反応挙動に大きな差異が生じる可能性がある。

そこで，この章では，h-BN と超硬合金の低 Ti 濃度における Ag-Cu-Ti 合金ろう材の Ti 添加率の影響を明らかにするため，Ti を無添加から最大 2.80mass%まで種々の添加率としたろう材を試作した。これらの基礎的なデータを得るため，ろう材の有効ろう付温度範囲である 1073K~1173K の中心値である 1123K における溶融ろう材の接触角測定を Ar 雰囲気中にて行い，断面観察や元素分析ならびにぬれ性測定を実施した。さ

らに，レーザでの短時間加熱を行った場合のろう材の挙動について，高速度カメラによる観察を行い，静滴法とのろう材挙動の差異について比較を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 静滴法による六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ性評価

実験には，h-BN ならびに Ag-Cu-Ti 合金ろう材を使用した。h-BN には，高純度の板状結晶のみを原料粉末としてホットプレス手法により作製した株式会社高純度化学研究所製のものを使用した。Ag-Cu-Ti 合金ろう材には，活性成分として Ti を無添加から最大 2.80mass%まで種々の添加率とした厚さ 0.1mm の板状の試作ろう材を使用した。なお，Ag と Cu の比率は共晶組成となるようにした。材料組成や特性の詳細を Table 3.1 および Table 3.2 に示す。

h-BN と溶融した Ag-Cu-Ti ろう材のぬれ性は，静滴法により測定した。Table 3.2 に示す，ブロック形状の種々の組成の Ag-Cu-Ti 合金と h-BN 基板を用い，アセトンによる 10 分間の超音波洗浄を行った後に乾燥し，測定に供した。Ti はほとんどのセラミックス材料と反応するため，表面の酸化皮膜をセラミックスの保護管から滴下時に機械的に除去する方法 [8,11]の適用も非常に困難であったことから，ブロック形状のろう材試料を用いることとした。なお，ろう材の形状がブロック形状となったのは，ろう材作製上の制限による。また，接触角 θ が 90°以下となる(ぬれる)系の場合ではぬれない系と比較してろう材の量が 1/3 程度となるようにした。これは，接触角 θ が 90°以上の系では，接触角を正確に測定するため，ろう材の量を可能な限り大きくするとともに，接触角 θ が 90°以下の系においては，h-BN 基板から溶融したろう材がはみ出すことなく，最終的な接触角を測定できるようにするためである。h-BN 基板の表面粗さ(R_a)は 1.2μm である。これは h-BN の相対密度が低く，多数の気孔を含むためである。

Table 3.1 Materials used in this work.

Material	Nominal composition (mass %)	Bend strength at room temperature (MPa)	Density ($\times 10^{-3}$ kg / m^3)	Relative Density (%)	Size (mm)
Tungsten Carbide	WC: 94, Co: 6	32000	14.9	-	10*10*2
h-BN	h-BN > 99.993	32.5	1.93	82.5	20*20*5 5*5*1

Table 3.2 Tentatively made brazes with different Ti contents.

	Elements（mass %）		
No	Ag	Cu	Ti
1	72.01	bal.	0.00
2	71.49	bal.	0.28
3	71.53	bal.	0.41
4	71.34	bal.	0.63
5	71.21	bal.	0.85
6	71.07	bal.	1.25
7	70.90	bal.	1.28
8	70.26	bal.	1.68
9	70.15	bal.	2.26
10	69.61	bal.	2.80

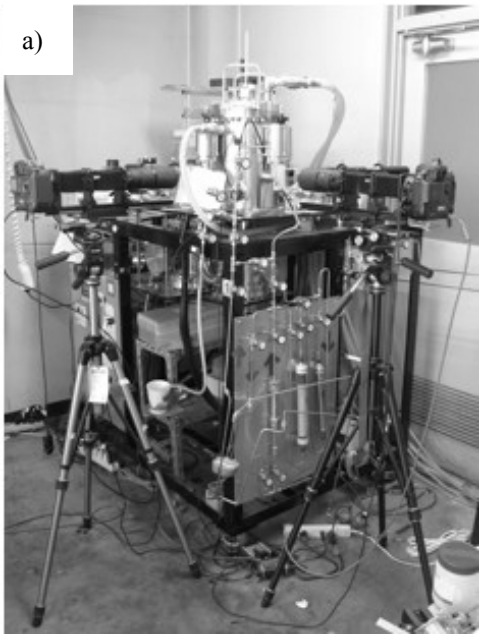
Table 3.3 Laser heatng condition.

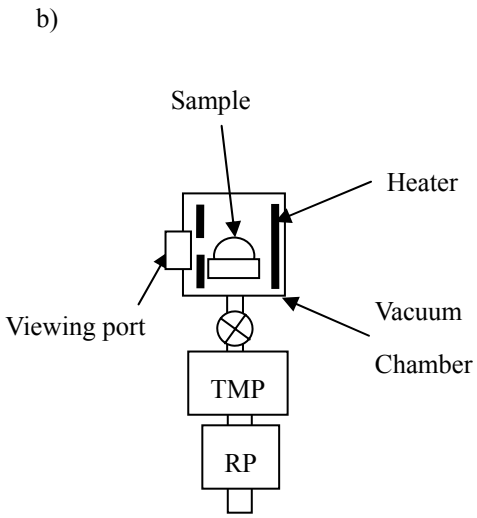
Pulsed YAG Average Output (kW)		0.134
Pulsed YAG wave length (nm)		1064
CW LD Output (kW)		0.02
CW LD wave length (nm)		808
Pulse frequency (Hz)		100
Scanning speed (mm/s)	(1st run)	0.6
	(2nd run)	1.0
	(3rd run)	1.0
	(4th run)	1.0
Laser beam diameter (mm)		0.5

使用した接触角測定装置の外観を Fig. 3.1 a)に，模式図を Fig. 3.1 b)に示す。Ag-Cu-Ti ろう材と h-BN 基板を真空チャンバー内にセットし，少なくとも 3.7×10^{-4}Pa 以下となるように真空排気した。その後，試料をろう材の融点より約 50K 低い 1023K まで真空加熱し，真空排気と純度 99.999%の Ar ガス置換サイクルを最低 4 回行った後，Ar 雰囲気中で 1123K に昇温した。接触角の測定は微小量のガスをフローさせた状態の 1atm の Ar 雰囲気にて実施した。

接合界面の微細構造を観察するため，いくつかの試料を低速ダイヤモンド切断機で切断した後，冷間硬化性のエポキシ樹脂に埋め込み，室温にて 8~10 時間かけて硬化させた。断面観察用の試料研磨には，#120~1200 の SiC 耐水研磨紙ならびに粒径 3~1μm の多結晶ダイヤモンドを使用した。

断面観察，元素分析ならびに結晶構造解析には，電子プローブマイクロアナライザ(日本電子株式会社製 JXA-8621MX，以下 EPMA)ならびに微小 X 線回折装置(Bruker AXS 製 D8; X 線源 CoKα)を用いた。接合界面の結晶相を同定するため，微小 X 線回折装置のコリメータ径には 50μm を使用した。





a) Appearance of the contact angle observation system

b) Schematic diagram of the contact angle observation system

Fig. 3.1 Contact angle observation system used in this experiment.

3.2.2 高速度カメラによるレーザブレージング時の六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ挙動観察

実験には，3.2.1 節と同じ h-BN，Ag-Cu-Ti 合金ろう材に加えて，第 2 章で使用したものと同様の超硬合金を使用した。材料組成や特性の詳細を Table 3.1 および Table 3.2 に示す。

h-BN，ろう材ならびに超硬合金基板は，アセトンによる 10 分間の超音波洗浄を行った後に乾燥してから，観察に供した。試料ステージ上に超硬合金基板を載置し，その上に厚さ 1mm の h-BN を載せ，さらにその上に Ag-Cu-Ti 合金ろう材をセットした。これは，加熱条件を第 2 章と同様にするためである。模式図を Fig. 3.2 に示す。

この状態の試料を直径 100mm のチャンバー内にセットし，チャンバー内を 10^{-1}Pa 以下に真空排気した後 99.999%の Ar で置換した。この真空排気/Ar 置換サイクルを，ろう付を開始する前に最低 3 回以上繰り返した。ろう付の際には，5L/min の流量にて Ar ガスをチャンバー内に流した。 Fig. 3.2 に示すように h-BN の外縁部を 1 周するように，レーザを超硬合金上に照射した。レーザ加熱条件を Table 3.3 に示す。なお，ビー

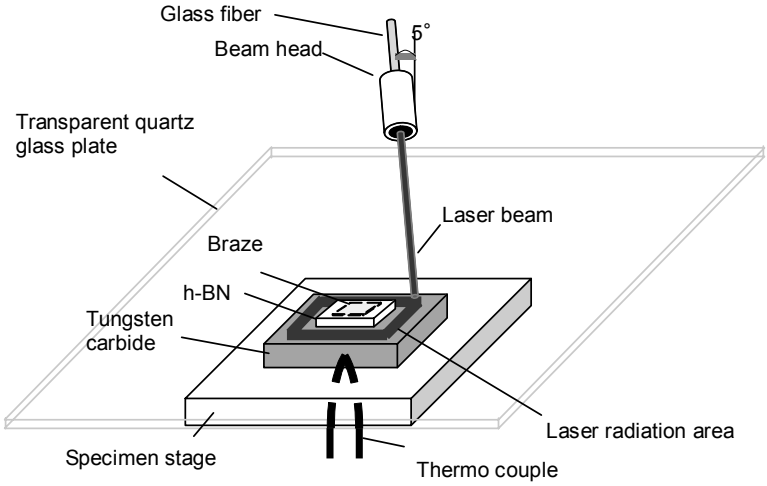


Fig. 3.2 Schematic diagram of laser heating.

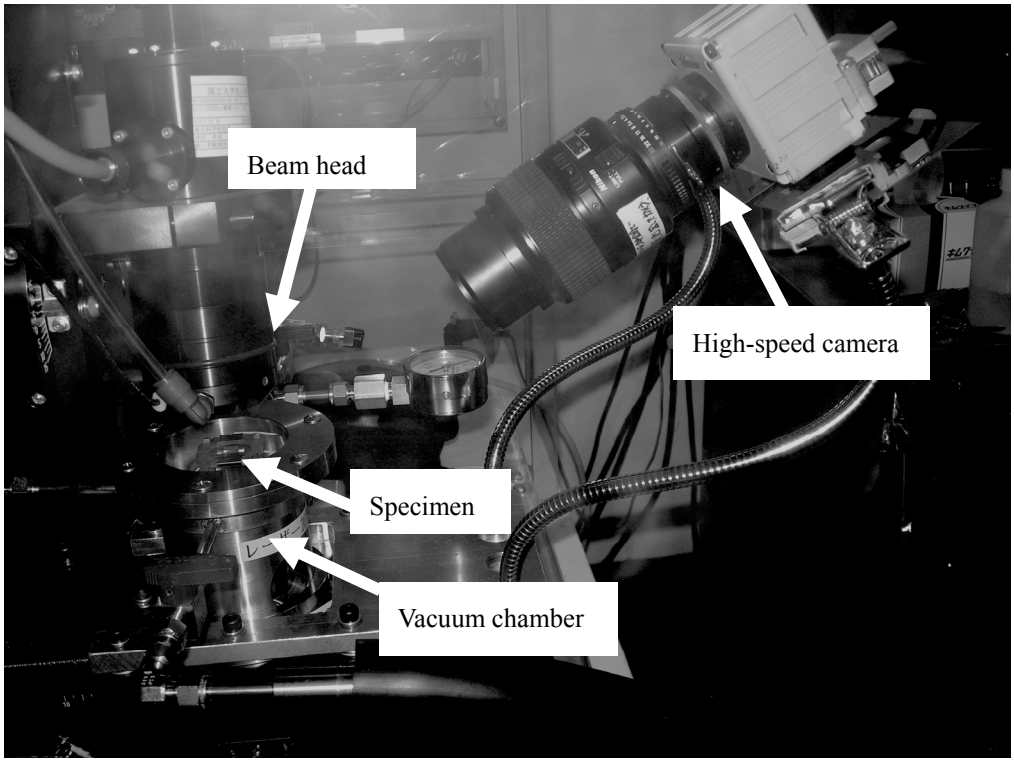


Fig. 3.3 Setup of the high-speed camera for observation of the braze droplet.

ムヘッド部から超硬合金基板までの距離並びにレーザ照射径，レーザ走査速度は，第2章で用いられた条件と同条件となるように設定した。

高速度カメラによる試料溶融状態の観察には，Photoron 製 FASTCAM-512PCI S2K を用い，Fig. 3.3 に示すようにチャンバー上方の石英ガラス部分を通して，斜め上方から 125fps の速度で観察を行った。

得られた試料表面の形態観察ならびに元素分析には，走査電子顕微鏡(株式会社 Keyence 製 VE-8800)と付属する EDS(AMETEC 社製 EDAX Model PV77-50780 ME)を用いた。試料の断面観察には，電子プローブマイクロアナライザ(日本電子株式会社製 JXA-8230，以下 EPMA)を用いた。

3.3 実験結果

3.3.1 静滴法による六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ性に及ぼすろう材中の Ti 添加率の影響

Fig. 3.4に，1123Kに昇温後40分経過後におけるh-BNとAg-Cu(-Ti)ろう材の接触角観察結果を示す。Fig. 3.4 a)に見られるように，Tiを全く含有しない試料の場合の接触角θは約160°と鈍角を示していた。一方， b)に示すように，Tiを含有する試料の場合，接触角は30°以下の鋭角を示していた。

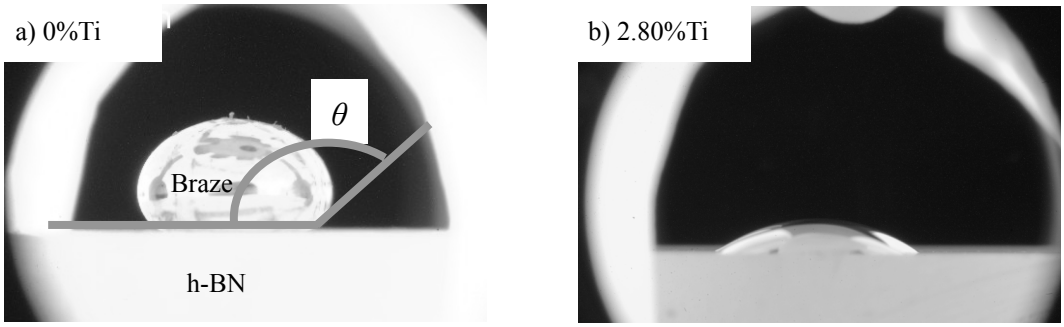


Fig. 3.4 Contact angle between Ag - Cu (- Ti) braze and h-BN melted at 1123K for 2.4ks.

Fig. 3.5 に，1123K における h-BN と Ag-Cu-Ti ろう材の接触角時間依存性について示す。Ti 添加率 0%のろう材の場合，接触角は約 160°と鈍角を示しており，時間依存性は見られなかった。Ti 添加率の増加に伴い，接触角の低下は顕著となり，最終的な接触角が比較的短時間で得られるようになった。Ti 添加率 2.80%の場合，ろう材が溶融した時点で接触角は鋭角を示した。

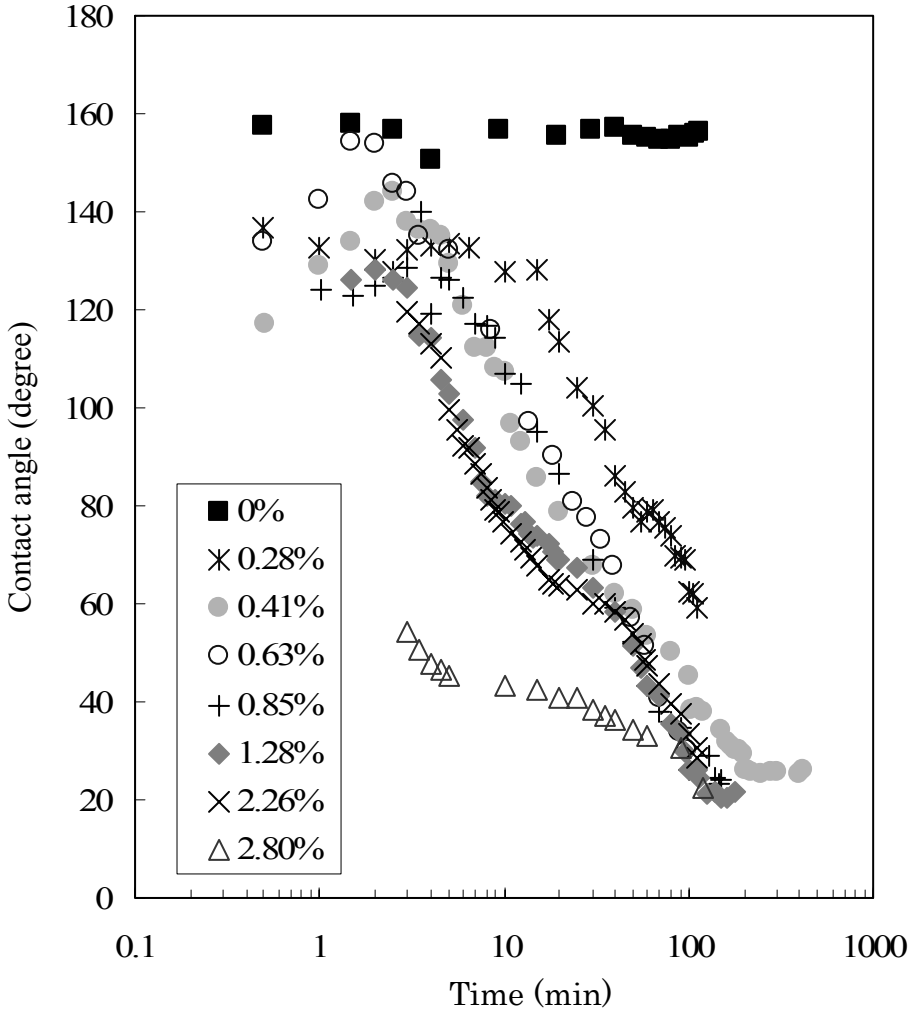


Fig. 3.5 Time dependence of contact angle for Ag-Cu-Ti braze alloys at 1123 K.

Fig. 3.6 に溶融後の原系（擬平衡状態）の接触角についての実験結果を Nicholas らの 70%Ag-28%Cu-2%Ti ろうの h-BN に対する接触角測定結果 [4]と比較して示す。本研究で用いた 70.15%Ag-27.59%Cu-2.26%Ti ろうの高純度 Ar 雰囲気での 1123K における測定値は, Nicholas らの 1×10^{-3}Pa の真空中での測定結果における 1100K と 1173K の結果の中間に位置しており, 同程度の値であった。

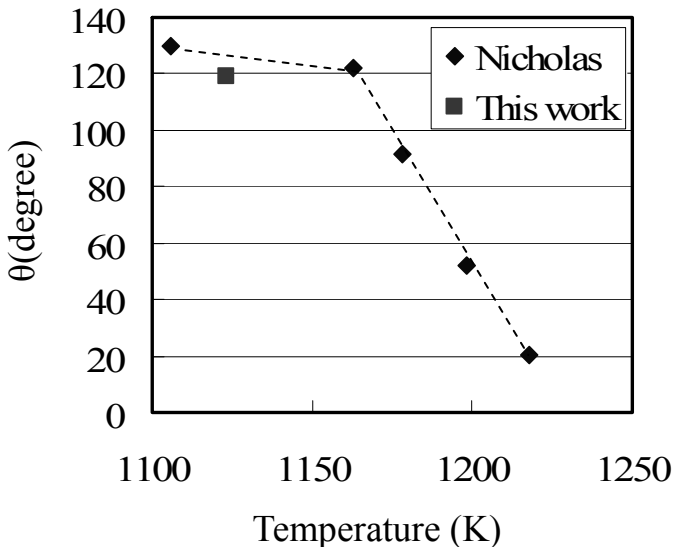


Fig. 3.6 Original contact angle data for Ag-28Cu-2Ti drops on h-BN [4] and 70.15Ag-27.59Cu-2.26Ti drops in this work.

Fig. 3.7 に最終的な接触角とろう材中の Ti 添加率依存性について示す。Ti を全く含有しない場合，接触角は約 160°であるが，0.41%の Ti 添加により最終的な接触角は約 30°にまで急激に低下した。Ti 添加率の増加に伴い，Ti 添加率 2.80%の場合では最終的な接触角は 25°まで低下しているが，添加率の増加に比べ，接触角にはそれほど大きな変化が見られないことがわかった。

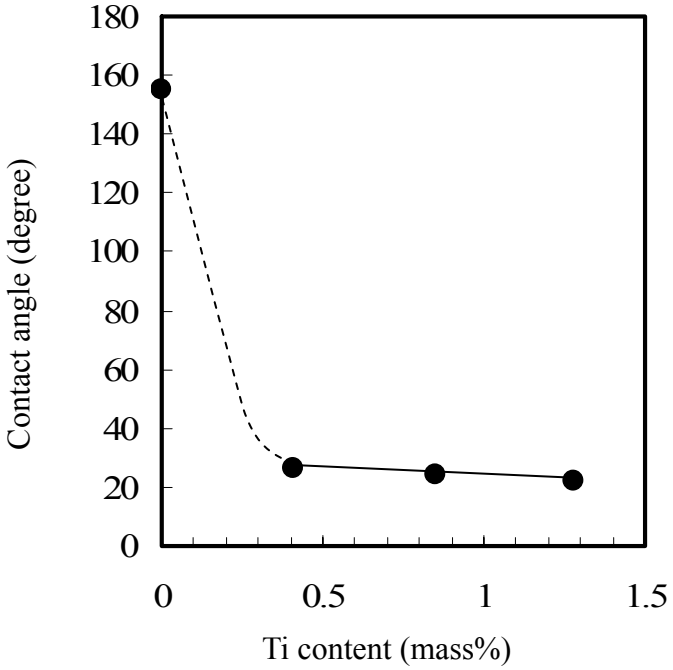


Fig. 3.7 Dependence of final contact angle on Ti content of Ag-Cu-Ti braze alloys at 1123 K.

Fig. 3.8 及び Fig. 3.9 に接触角測定後の Ti 添加率 1.28%試料における h-BN/Ag-Cu-Ti ろう材界面の面分析結果を示す。測定位置は，それぞれ 3 重点付近と溶融したろう材の界面中央部である。これらの元素分布から，界面付近の Ti は，h-BN の開気孔部に入り込んで分布しており，その厚さは 2~10μm 程度である。Fig. 3.8 に見られるように，3 重点付近の反応層厚みは 3 重点から離れた場所と比較して薄くなっていた。ほとんどの Ti 含有ろう材の場合，Ti 反応層領域はこのような傾向を示した。ろう材の界面中央部付近では，Fig. 3.9 に示すように界面のろう材側に連続した反応層が形成されており，3 重点付近と比較して少し厚い程度または同程度の厚さを示していた。

Fig. 3.10 に接触角測定後の試料における h-BN / Ag-Cu-Ti ろう材界面の元素分布

の濃度による違いを示す。測定位置は，溶融したろう材の界面中央部である。界面近傍に厚さ約 2~10μm にわたる Ti 反応層が観察された。Ti 添加率 2.80%の場合，界面反応層は 0.63%の場合と比較して厚くなっているとともに，ろう材側に拡がって分布していた。

Fig. 3.11 に接触角測定試料中心部分に位置する，h-BN / Ag-Cu-Ti ろう材界面から離れた領域の断面分析結果を示す。Ti 添加率 0.63%の場合，Ag-Cu 共晶組織が見られ，少量の Ti が Cu と同じ領域に分布している。一方，Ti 添加率 2.80%の場合，比較的多量の Ti が粗大な結晶粒として Cu と同じ領域に分布している。

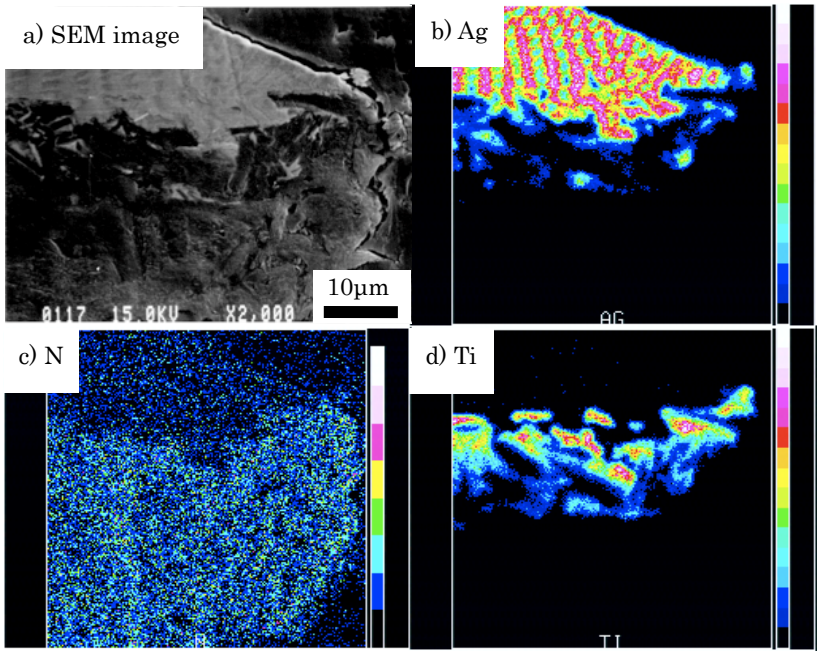


Fig. 3.8 Map analysis of Ag-Cu-1.28%Ti braze alloy / h-BN interface (edge).

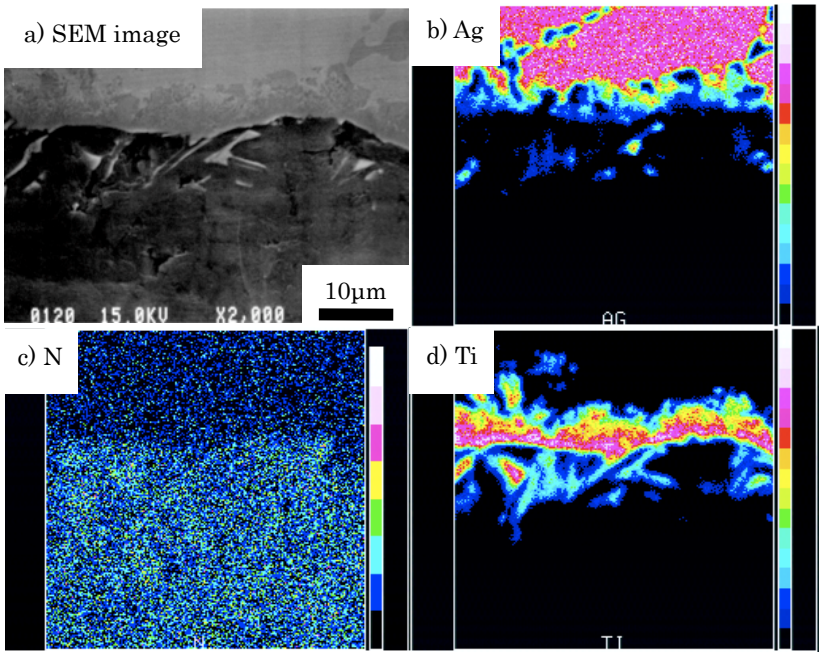


Fig. 3.9 Map analysis of Ag-Cu-1.28%Ti braze alloy / h-BN interface (central area).

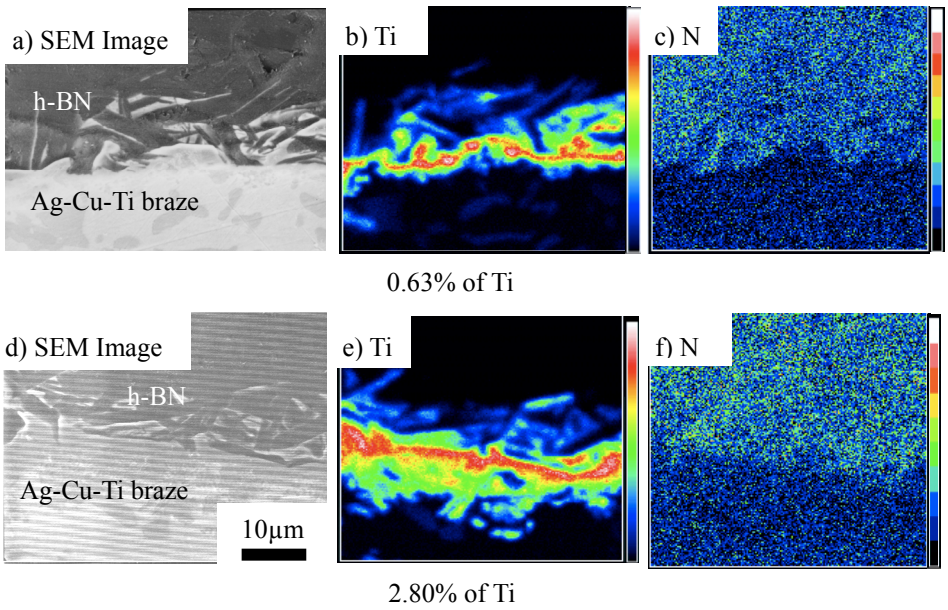


Fig. 3.10 Map analysis of h-BN/Ag-Cu-Ti braze interface after contact angle measurements.

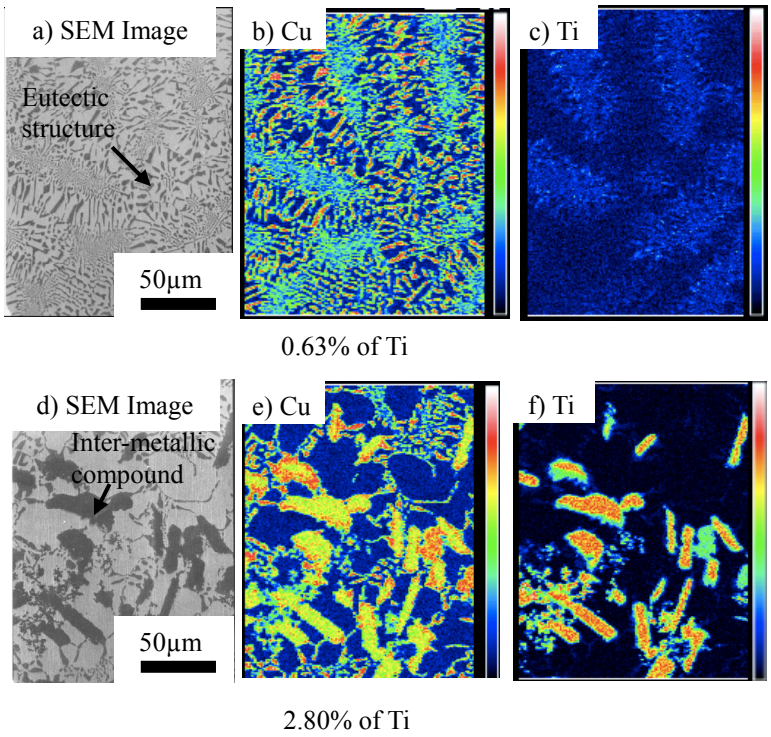


Fig. 3.11 Map analysis of bulk of Ag-Cu-Ti braze away from h-BN/braze interface after contact angle measurements.

Fig. 3.12 に接触角測定後の接合界面並びにろう材部分の X 線回折測定結果を示す。Fig. 3.12 a), b)に示すように，TiN のピークが Ti 添加率 0.63%, 2.80%の双方に観察された。一方，Fig. 3.12 b)に示すように，Cu と Ti の化合物である Cu_3Ti は Ti 添加率 2.80%において，ろう材部分のみに観察された。

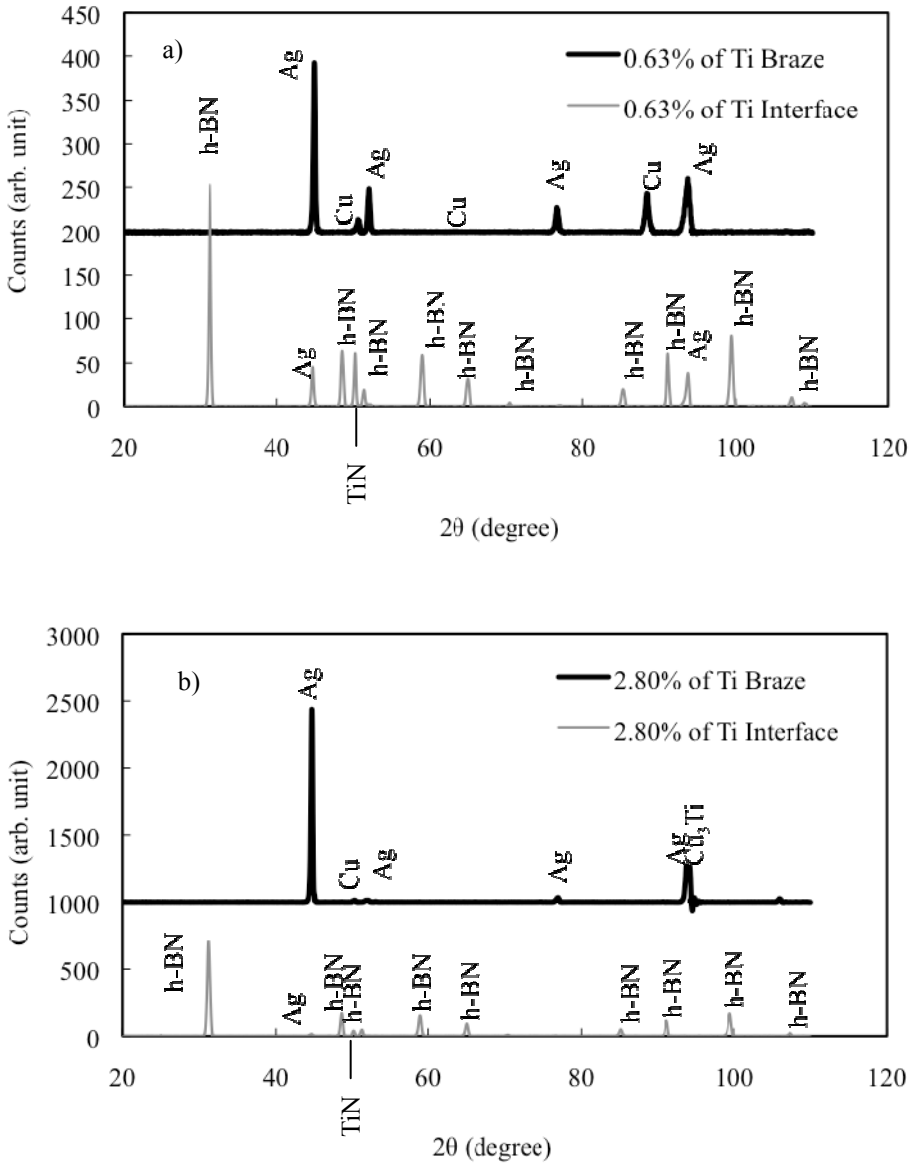


Fig. 3.12 XRD profile of samples at interface and bulk braze after contact angle observations.

3.3.2 レーザブレージング時の六方晶窒化ホウ素/ろう材のぬれ挙動

Fig. 3.13 に Ti 添加率 1.68%のろう材におけるレーザでの短時間加熱中の高速度カメラによる観察結果を示す。Fig. 3.13 a)は昇温時の温度プロファイル, b) ~ f)は, それぞれろう材の溶融直後から後の試料外観写真を示す。試料セット時には板状であったろう材の形状は, 溶融直後の液滴は b)に見られるように球状に変化した。またその際の接触角は鈍角であった。加熱が進行するにつれて, 液滴は c) ~ f)に示すように

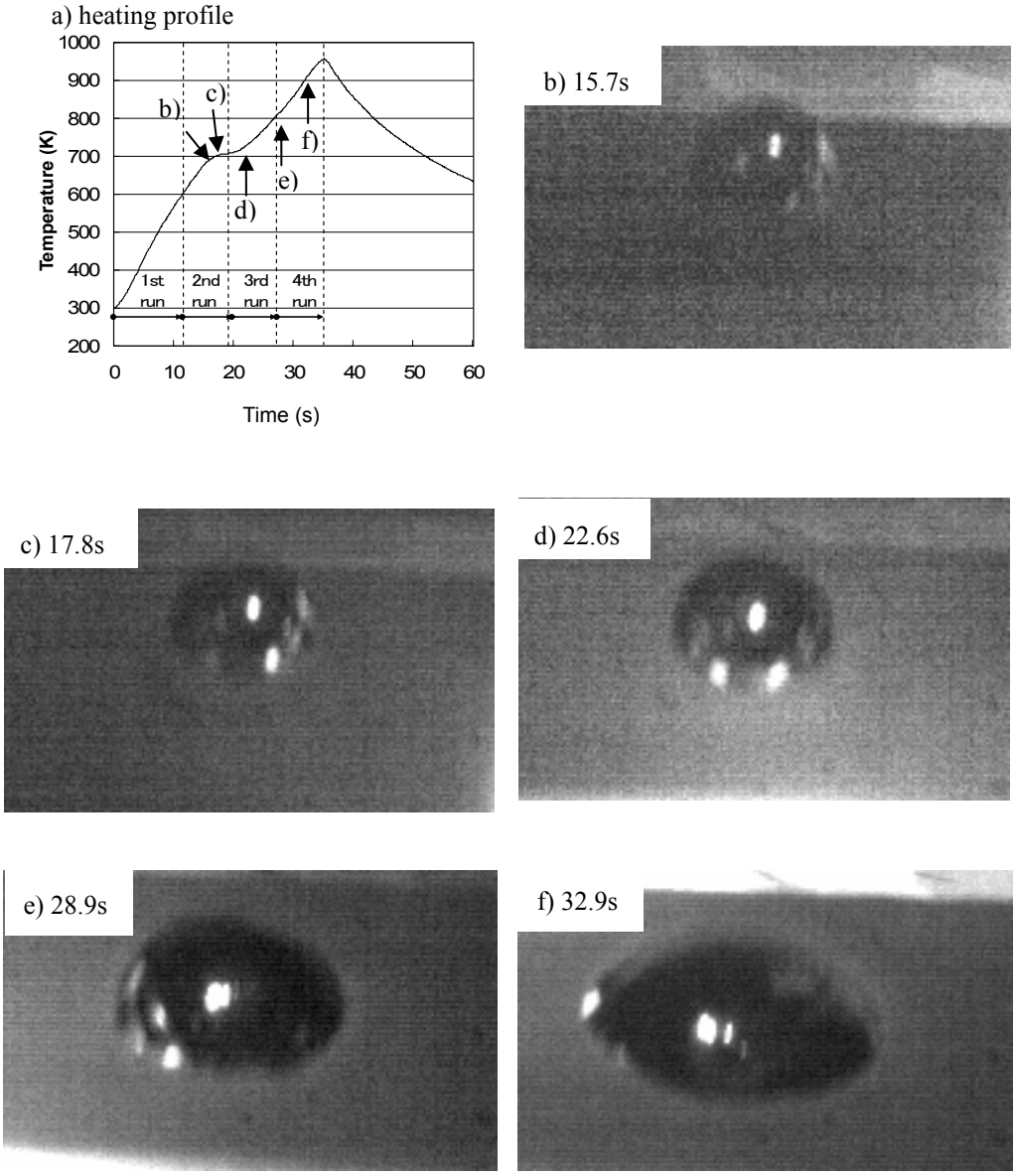


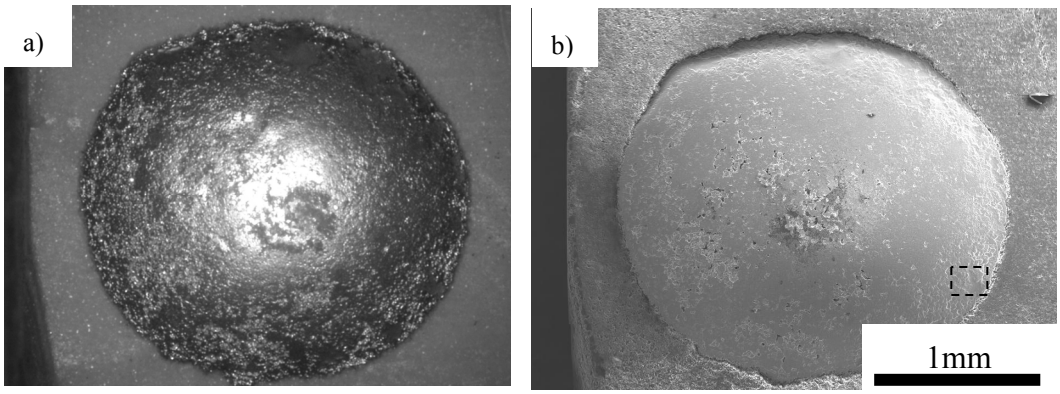
Fig. 3.13 The change of the droplet shape during laser heating.

h-BN 上をぬれ拡がり，最終的には鋭角となった。また，表面の酸化物と推察される膜状の部分が，液滴周辺部の h-BN 側に対流の影響を受け，移動する様子が観察された。

Fig. 3.14 a)にFig. 3.13に示した試料表面の光学顕微鏡観察結果を，b)に同試料のSEM 観察結果を示す。a)中心部の金属光沢を示す部分が溶融凝固したろう材，白い部分が h-BN である。広い領域において，表面状態は金属光沢を示しており，滑らかであった一方，主にろう材の周辺部において，表面に粒子状の部分が観察された。b)の SEM 像からは，ろう材の金属光沢を示す部分は黒いコントラストを示し，a)における粒子状の部分は白いコントラストとなっていることがわかった。

Fig. 3.15 に，Fig. 3.14 b)の点線部分枠内の拡大観察並びに同領域における EDS による元素分析結果を示す。a)の SEM 像におけるクレーター状の領域では，b)に示すように Ag の分布が比較的少なく，c), d)に示すように Ti ならびに O の分布が多くなっていることがわかった。また c)に示した Cu に関しては，b), d), e) と比較すると，極端な分布の偏りは見られなかった。

Table 3.4 に各ろう材組成における加熱終了時のぬれ性について示す。Ti 無添加の場合は，溶融後から球形の状態のまま凝固した。Ti 添加率 0.28%~0.85%の場合，ろう材は h-BN 上でぬれ拡がっていなかった。Ti 添加率 1.25%~2.80%の場合，ろう材は h-BN 上にぬれ拡がっており，良好なぬれ性を示した。



a) Optical microscope image　　b) SEM image

Fig. 3.14 Appearance of the laser heated specimen using 1.68% Ti braze shown in Fig. 3.13.

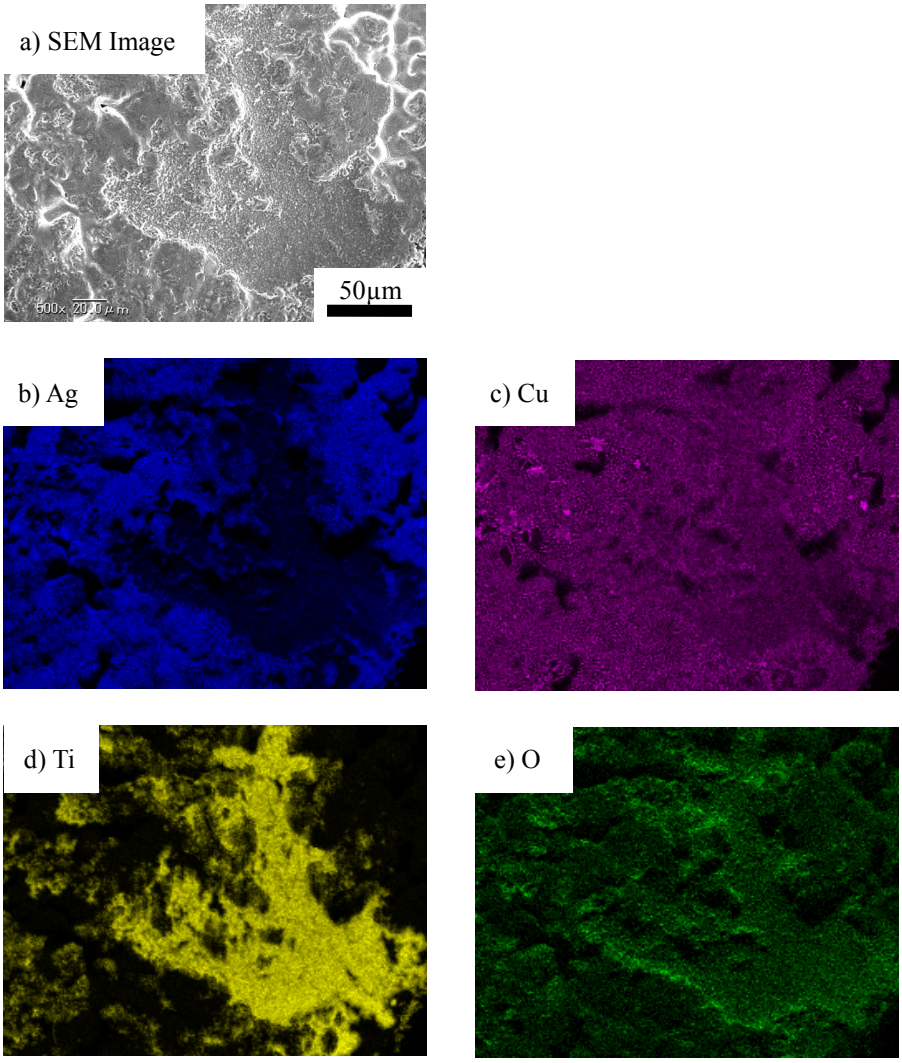


Fig. 3.15 Map analysis of surface of Ag-Cu-Ti braze using EDS after laser heating.

Table 3.4 Wettabilities of droplet during laser heating.

No	1	2~5	6~10
Ti content (%)	0	0.28~0.85	1.25~2.80
Wettability	Not wet	Not spread	Spread

3.3.3 レーザブレージング時のろう材の表面酸化

Fig. 3.16 に Fig. 3.15 の断面観察並びに同領域における EDS による元素分析結果を示す。Fig. 3.16 a)は，h-BN 上で溶融凝固したろう材の先端部分である。a)の領域の面分析結果が b) ~ e)である。ろう材と h-BN の接合界面には，Ti が多く分布していることがわかった。また，ろう材の表面先端部分にも Ti の層が見られた。この部分には Ag の分布が比較的少なく，O の分布が多かった。また，c)に見られるように，Cu は Ag と異なり，表面全般に分布している傾向が見られた。

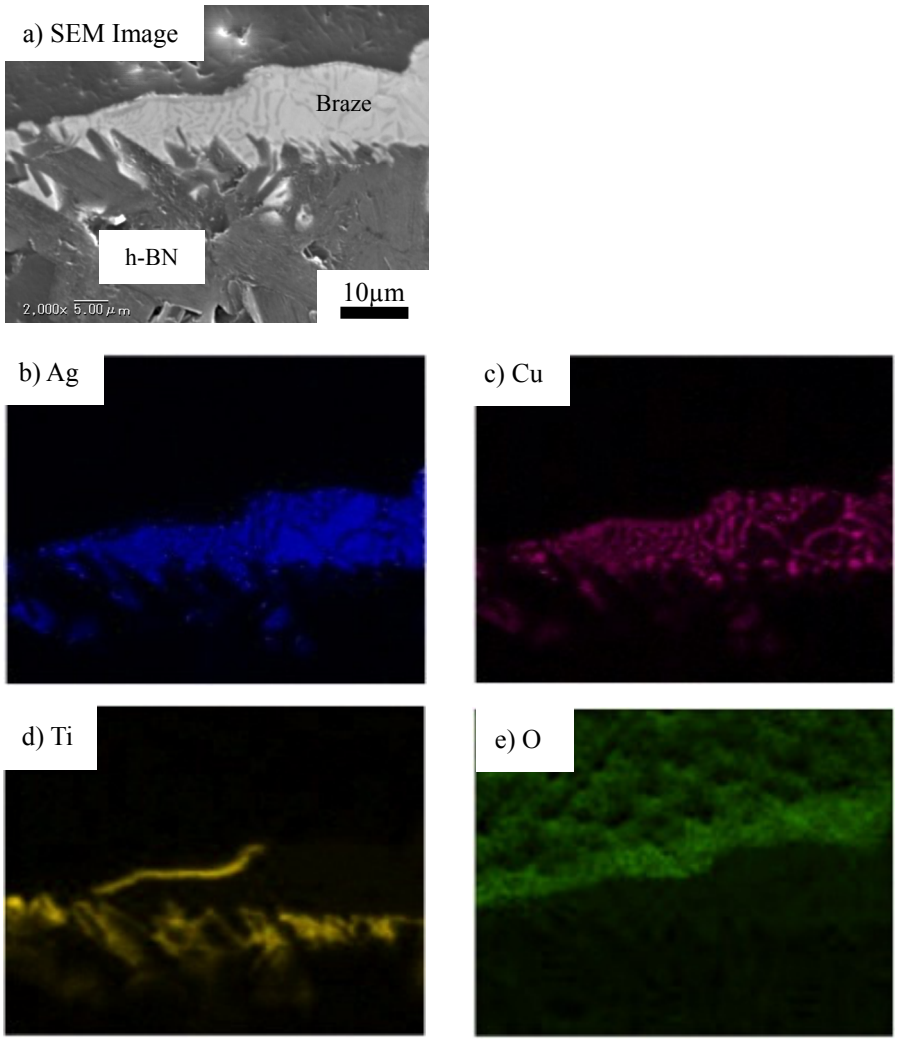


Fig. 3.16 Map analysis of cross section of Fig. 3.14 using EDS after laser heating.

3.4 考察

3.4.1 六方晶窒化ホウ素とろう材のぬれ性に及ぼすろう材中の Ti の影響

Fig. 3.5からは，溶融直後のほとんどの試料において，接触角の増大が見られる。これは，ブロック形状から液滴への形状変化が原因である。Ti 添加率 0.28%から 2.26%の場合における溶融直後の接触角の挙動の差異はこのことに起因する。一方，Ti 添加率 2.80%の場合は，溶融直後から接触角は 46°と鋭角を示している。これは，ろう材中の Ti 添加率が高いことで，溶融直後の液滴と h-BN 界面において，反応層を形成するのに十分な量の Ti が存在していたことによる。

また，Ag-Cu ろう材中に含まれたわずかな量の Ti(0.28%)が Ar 雰囲気中における h-BN とのぬれ性を改善し，最終的な接触角を低減させることがわかる。Ti 添加率 0%では接触角が鈍角なままであることと比較すると，少量であっても Ti 添加の効果は大きい。Ti 添加率が多くなるにつれ，最終的な接触角は急激に低下する。ろう材中の Ti は h-BN 中の N と反応して界面反応ぬれを促進していると考えられる [7,8]。

また，Fig. 3.6 に示す，本研究で用いた 70.15%Ag-27.59%Cu-2.26%Ti ろう材の高純度 Ar 雰囲気での 1123K における測定値は，Nicholas らの 1×10^{-3}Pa の真空中での 70%Ag-28%Cu-2%Ti ろう材の h-BN に対する接触角測定結果における 1100K と 1173K の結果の中間に位置しており，よい一致を示している。

Fig. 3.10 b), e)及び Fig. 3.12 から，ろう材中の高濃度の Ti の存在は TiN の厚い界面反応層の生成につながることがわかった。1123K での TiN や BN の標準生成自由エネルギーはそれぞれ-220 [kJ / g・mol N_2]と -160 [kJ / g・mol N_2]である [9]。従って，この温度では TiN は BN と比較してより安定であり，ろう材中の Ti は h-BN 中の N と反応している。Fig. 3.12 では，TiB や TiB_2 などの Ti-B 化合物のピークは確認できなかった。これは，TiB や TiB_2 の標準生成自由エネルギーは 1173K においてそれぞれ-37.8 [kJ / g·mol N_2]と-71.6 [kJ / g·mol N_2]であり [10]，これらの化合物よりも h-BN が安定であることに起因すると考えられる。

Fig. 3.7 からは，最終的な接触角の値は，Ag-Cu ろう材中への 0.41%の Ti 添加により 26°にまで急激に低下することがわかる。このことは，Ti を含まない Ag-Cu ろう材の場合，155°と鈍角のままであることからも確認できる。一方，ろう材中への Ti 添加率を 2.80%にまで増加しても，最終的な接触角は 22°と急激な低下とはならなかった。Fig. 3.9 d)の場合，反応生成層の厚さはそれほど増大していないが，Fig. 3.10 b) ならびに e)に示すように，Ti 添加率が多い場合には界面反応層が厚くなっている。Fig. 3.11 d)のように接触角が安定する長時間の加熱後においても，ろう材中に未反応の Ti が

存在しており，結果として粗大な結晶粒の金属間化合物として晶出している。このことから，h-BN とろう材の界面反応層が h-BN からの N の拡散を抑制しているため，さらなる反応層の形成が妨げられている可能性がある[8)]。また，Ti 添加率 0.28%~2.26%の場合には，Fig. 3.5 の傾きすなわち界面反応ぬれ速度がほぼ同じ値を示している。これに対して，2.80%の場合は，それらの場合と比べて界面反応ぬれ速度が低い。この理由は，Fig. 3.12 に見られるように，ろう材中の Ti が過剰に存在していたため，上記のような理由で界面反応が 0.28%~2.26%の場合とは異なったものと考えられる。

一方，Ag-Cu ろう材中の Ti 添加率が 0.63% の場合，Fig. 3.11 b)に示すようにほとんどの Ti が界面反応層形成に消費されている。

接触角の時間依存性の測定データや最終的な接触角の値から，1123K において，h-BN に対して Ag-Cu-Ti ろう材がぬれ拡がるためには少なくとも 0.28%の Ti 添加が必要であることが理解できる。Ti 無添加の場合，接触角の値は約 160°と時間によらず鈍角を示しており，ぬれの拡がりには Ti による界面反応層の生成が重要な役割を示している。ろう材中の Ti は，h-BN と反応することで消費されて濃度が低下するが，1123K において界面反応層が生成する反応が進行し，十分にぬれ拡がるために必要な Ti 添加率は，少なくとも 0.28%であり，それ以上の Ti 添加が安定したぬれ拡がりを実現するために必要となる。

3.4.2 加熱方法の違いによるぬれ性への影響

静滴法による測定の場合，溶融したろう材先端付近に活性成分が供給されることにより，長時間にわたって 3 重線付近に新たに界面反応層が形成され，界面反応ぬれが促進される[7,8,11,12)]。レーザ加熱プロセスにおいては，1 分以内の短時間に加熱が行われることから，ろう材中に含まれる活性成分の Ti と h-BN の反応時間が限定される。Table 3.4 に示すように，Ti を含まない場合はレーザ加熱においても長時間加熱の場合と同様にろう材と h-BN のぬれ性は悪かった。これは，Ti が存在しないことが原因である。一方，Ti 添加率 0.28~0.85%のレーザ加熱の場合は，ろう材と h-BN のぬれ性が大きく改善しなかった。この点が，長時間加熱と異なっている。Ti 添加率 1.25%以上の場合には，長時間加熱の場合と同様に，ろう材と h-BN のぬれ性は良好であった。レーザ加熱ではろう材が溶融している時間が短い。そのため，ろう材中の Ti 添加率が低い場合，レーザ加熱の際，Ti と h-BN の反応により Ti 濃度が低下する 3 重点付近に十分な量の Ti が対流や拡散等で供給されにくいと考えられ，このことがぬれ性挙動の差につながっている。

Fig. 3.13 からは，レーザ加熱による急速な温度上昇時におけるろう材挙動の時系

列変化がわかる。ろう材が溶融温度に到達した直後，平板状であった形状が溶融により球状の液滴に変化した。Fig. 3.3 に示すように，本実験においては試料の斜め上方約 30°から観察しているため，正確な接触角測定とはなっていないものの，溶融直後の液滴の接触角は鈍角であった。時間が経過するに伴い，液滴と h-BN の接触部分が拡がっている。Fig. 3.13 b), c)の 2 秒程度で，液滴の接触角は減少していることがわかる。これは，ろう材/ h-BN の界面において，ろう材中に活性材として添加した Ti が溶融後数秒以内に界面反応層を形成したことに起因すると考えられる。d) ~ f)にかけては超硬合金裏側の温度が上昇していることから，この間の接触角の低下は，ろう材端部での 3 重点付近での界面反応層の生成による効果に加え，溶融直後から加熱終了時までの温度上昇による影響も要因として挙げられる。

3.4.3 レーザブレージング時のろう材表面の酸化挙動

レーザ加熱を行った試料のろう材端部の 3 重点付近では，チャンバー内の残存酸素とろう材中の Ti が反応し，Fig. 3.15 及び Fig. 3.16 に示すようにろう材周辺部に Ti の酸化物が検出された。レーザ加熱を用いた実験においては，雰囲気ガスには 99.999%の Ar を用いているものの，真空排気にロータリーポンプを用いているため，真空排気のレベルは 10^{-1}Pa 程度の低真空となっている。このことが，ろう材表面に酸化物が生成しやすくなった原因である。しかしながら，ろう材の酸化物の存在は表層先端の一部にとどまっていることが，Fig. 3.16 から確認できる。したがって，レーザ加熱の際の接触角測定に対する表面酸化の影響は限定的である。なお，Fig. 3.15 b)と c)並びに Fig. 3.16 b)と c)において Ag と Cu の分布に差異が見られる原因としては，Ti と Cu の親和性が Ag のそれと比較して高いことに起因する。

3.5 結言

Ti 添加率を 0~2.80%まで種々変化させた Ag-Cu-Ti 合金ろう材を用い，静滴法によるろう材と h-BN の接触角に及ぼす Ti 添加率の影響を明らかにするため，ろう材の有効ろう付温度範囲である 1073K~1173K の中心値である 1123K での長時間加熱における挙動を検討した。さらに，レーザを用いた短時間加熱を行った場合のろう材の挙動について，高速度カメラによる観察を行い，長時間加熱を行った場合とのろう材挙動の差異について比較検討を行った。界面観察，X 線構造解析，接触角測定ならびに高速度カメラによる観察の結果，以下のことが明らかとなった。

(1) Ar 雰囲気下で測定された 1123K における h-BN と Ag-Cu-Ti 合金ろう材の静滴法による接触角は，Ti 無添加時の約 160°に比して 0.41mass%以上の Ti 添加により 30° 以下にまで低減する。

(2) Ag-Cu-Ti 合金ろう材中の過剰な Ti の含有は，1123K における長時間の加熱後においても h-BN との反応に寄与しない過剰な Ti がろう材中に残存することにつながる。また，過剰の Ti は，金属間化合物である Cu_3Ti としてろう材中に晶出する。

(3) レーザを用いた短時間加熱を行った場合，溶融直後の液滴の接触角は鈍角であったが，時間の経過に従って，液滴と h-BN の接触部分が拡がり，最終的には鋭角となった。接触角の低下には，時間経過によるろう材端部での 3 重点付近での界面反応層の生成による効果に加え，溶融直後から加熱終了時までの温度上昇も影響している。

(4) レーザを用いた短時間加熱を行った場合，真空排気が低真空程度であっても，99.999%の高純度 Ar を雰囲気ガスとして用いることで Ti の酸化はろう材表面に限定される。

参考文献

1) Y. Sechi, T. Tsumura, K. Nakata: “Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide” Materials and Design, Vol.31, (2010) p.2071-2077.
2) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones, R. M. Crispin: “Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics” Journal of Materials Science, Vol.25, No.6 (1990) p.2679-2689.
3) M. G. Nicholas, L. M. Jones, O. Großbritannien: “Benetzung und Haftung verschiedener Lote auf Nitridkeramiken” Schweisen und Schneiden, Vol.44, No.7, (1992) p.376-379.
4) E. Benko: “Wettability Studies of Cubic Boron Nitride by Silver-Titanium” Ceramics International, Vol.21, No.5, (1995) p.303-307.
5) E. Benko, E. Bielanska, V. M. Perevertelio, O. B. Loginova: “Formation peculiarites of the interfacial structure during cBN wetting with Ag-Ti,Ag-Zr and Ag-Hf alloys” Diamond and Related Materials, Vol.6, No.8, (1997) p.931-934.
6) H. Fujii, H. Nakae, K. Okada: “Interfacial Reaction Wetting In The Boron Nitride/Molten Aluminium System” Acta Metallurgica et Materialia, Vol.41, No.10, (1993) p.2963-2971.
7) H. Fujii, H. Nakae: “Precise measurement of the wetting of ceramics by molten Aluminum” Materia Japan, Vol.34, No.11, (1995) p.1269-1275.
8) A. Mortensen, B. Drevet, N. Eustathopoulos: “Kinetics of Diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting” Scripta Materialia, Vol.36, No.6, (1997) p645-651.
9) J. F. Elliott, M. Gleiser: “Thermochemistry for Steelmaking” Vol.1, Massachusetts: Addison-Wesley, (1960).
10) O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: “Thermochemical Properties of Inorganic Substances Second Edition” Vol.2, Springer, (1991).
11) R.Voitovich, A. Mortensen, F.Hodaj, N. Eustathopoulos: “Diffusion-limited reactive wetting: Study of spreading kinetics of Cu-Cr alloys on carbon substrates” Acta Metallurgica et Materialia, Vol.47, No.4, (1999) p.1117-1128.
12) N. Eustathopoulos, M. Nicholas and B. Drevet: “Wettability at High Temperatures” (Elsevier Science Ltd., Oxford, 1999) p. 93-103.

第 4 章 六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング接合性に及ぼすろう材中の活性成分組成の影響

4.1 緒言

第 2 章の結果より，Ag-Cu ろう材に活性成分として Ti が添加された市販のろう材を用いることにより，h-BN と超硬合金をレーザブレージング法により直接ろう付できることを示した [1)]。また，第 3 章の結果より，ろう付を行う上で重要となる h-BN に対するぬれ性について，Ag-Cu-Ti 合金ろう材の Ti 添加率依存性を明らかにするため，ろう材の有効ろう付温度範囲である 1073K~1173K の中心値である 1123K における静滴法での接触角測定を行い，断面観察や元素分析ならびにぬれ性測定を実施し，ろう材に少なくとも 0.28mass%の Ti を添加することにより，最終的な接触角の低下がおこること，また，それには接合界面における反応層の形成が重要な役割を果たしており，反応層の生成に伴う界面反応ぬれの進展とともに接触角が低下することをその時間依存性とともに明らかにした [2,3)]。さらに，レーザでの短時間加熱を行った場合のろう材の挙動について高速度カメラによる観察を行い，静滴法とのろう材挙動の差異について比較を行った。その結果，レーザを用いた短時間加熱の場合，ろう材と h-BN のぬれ性を改善するためには 1mass%以上の Ti 添加が必要になることが明らかとなった。

このように，Ag-Cu-Ti ろう材と h-BN とのぬれについてはその加熱過程によって大きく変化するため，同様に接合挙動も大きく変化することが推察される。しかし，Ag-Cu ろう材に対する Ti 添加率の影響について，特に低濃度側での検討は，これまでに真空中で測定した数例 [4-7)]が報告されているのみである。Nicholas らは，AlN，BN，Si_3N_4 及び sialon のろう付特性について実験的に検討し，Al，Cu-5Ti，Cu-7.5Ti，Cu-10Ti，Ag-28Cu-2Ti などのろう材を用い，高温で 15 分間保持して真空ろう付した試料の接合特性やミクロ組織と実用接合条件を指摘している [4,5)]。Benko らは，c-BN 表面に対して化学的に不活性な Ag のチタン族元素の添加による改質を研究し，Ti，Zr，Hf を添加した Ag 合金は化学的に活性となり，ぬれ性は Ti<Zr<Hf と向上することを示している [6,7)]。

これらの研究では，真空中で徐々に加熱した後，一定温度に試料を保持した状態で接触角測定やろう付を行っているため，Ar 雰囲気中で急速に短時間加熱を行うレーザブレージング法の場合とでは，接合界面での反応挙動に大きな差異が生じる可能性がある。

そこで，本章では，h-BN と超硬合金の異材レーザブレージングにおける Ag-Cu-Ti

合金ろう材の Ti 添加率依存性を明らかにするため，活性成分として Ti を無添加から最大 2.80mass%まで種々の添加率としたろう材を試作し，これらを用いた異材レーザブレージング試料を作製した。作製した試料について，断面観察，元素分析，接合界面の非破壊検査ならびにせん断強度測定を実施した。

4.2 実験方法

実験に用いた材料組成や特性の詳細を， Table 4.1 および Table 4.2 に示す。超硬合金，h-BN ならびに Ag-Cu-Ti 合金ろう材を使用した。h-BN には，第 2 章及び第 3 章で用いた高純度の板状結晶のみを原料粉末としてホットプレス手法により作製した，株式会社高純度化学研究所製のものを使用した。 h-BN の熱膨張係数は 4.4×10^{-6}/K である。そのため，本章では熱膨張係数が 5.2×10^{-6}/K と比較的近く，熱応力の発生を抑制することが可能であることと，後述する第 6 章での高精度切削工具への応用展開を考慮に入れ，第 2 章及び第 3 章と同様に超硬合金を h-BN とのろう付基板とすることとした。具体的には，粉末冶金プロセスにより製造された三菱マテリアル株式会社製の ISO K10 等級の超硬合金を使用した。

Table 4.1 Materials used in this work.

Material	Nominal composition (mass %)	Bend strength at room temperature (MPa)	Density ($\times10^{-3}$ kg / m^3)	Relative Density (%)	Size (mm)
Tungsten Carbide	WC: 94, Co: 6	32000	14.9	-	10*10*2
h-BN	h-BN > 99.993	32.5	1.93	82.5	5*5*3.5

Ag-Cu-Ti 合金ろう材には，活性成分として Ti を無添加から最大 2.80mass%まで種々の添加率とした厚さ 0.1mm の板状の試作ろう材を使用した。なお，Ag と Cu の比率は共晶組成となるようにした。溶融したろう材が接合部より過剰に流出することを防止するため，ろう材面積を接合部面積の約 80%程度となるように調製した。

h-BN，ろう材ならびに超硬合金基板は，アセトンによる 10 分間の超音波洗浄を行った後に乾燥してから，ろう付に供した。準備した試料は凸型形状となるようにセットし，ろう材を h-BN と超硬合金で上下から挟んだ。この状態の試料を真空チャンバーの中にセットし，ろう材が溶融した際に試料が動かないようにするため，1.2MPa の圧力で試料を固定した。試料は直径 100mm のチャンバー内にセットされ，チャンバー内を 10^{-1}

Table 4.2 Tentatively made Ag-Cu-Ti brazes with different Ti contents.

	Elements（mass %）		
No	Ag	Cu	Ti
1	72.01	bal.	0.00
2	71.49	bal.	0.28
3	71.53	bal.	0.41
4	71.34	bal.	0.63
5	71.21	bal.	0.85
6	71.07	bal.	1.25
7	70.90	bal.	1.28
8	70.20	bal.	1.70
9	70.15	bal.	2.26
10	69.61	bal.	2.80

Table 4.3 Laser brazing condition.

Pulsed YAG Average Output (kW)		0.134
Pulsed YAG wave length (nm)		1064
CW LD Output (kW)		0.02
CW LD wave length (nm)		808
Pulse frequency (Hz)		100
Scanning speed (mm/s)	(1st run)	0.6
	(2nd run)	1.0
	(3rd run)	1.0
	(4th run)	1.0
Laser beam diameter (mm)		0.5

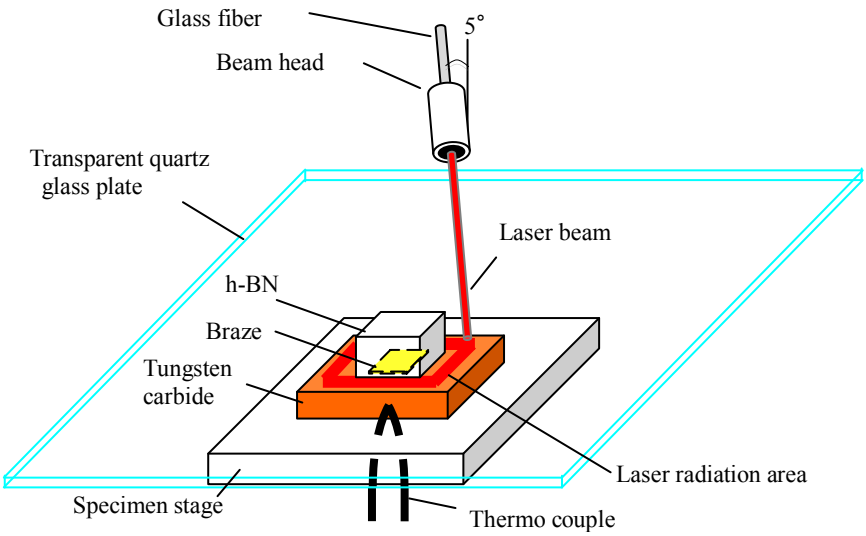


Fig. 4.1 Schematic diagram of laser brazing.

Pa 以下に真空排気した後 99.999%の Ar で置換した。この真空排気/Ar 置換サイクルを，ろう付を開始する前に最低 3 回以上繰り返した。ろう付の際には，5L/min の流量にて Ar ガスをチャンバー内に流した後，Fig. 4.1 に示すように h-BN の外縁部を 1 周するように，レーザを超硬合金上に照射した。レーザ加熱条件を Table 4.3 に示す。

接合界面の微細構造を観察するため，いくつかの試料を低速ダイヤモンド切断機で切断した後，冷間硬化性のエポキシ樹脂に埋め込み，室温にて 8~10 時間かけて硬化させた。断面観察用の試料研磨には，#120~1200 の SiC 耐水研磨紙ならびに粒径 3~1μm の多結晶ダイヤモンドを使用した。

断面観察ならびに元素分析には，電子プローブマイクロアナライザ(日本電子株式会社製 JXA-8621MX，以下 EPMA)を用いた。

接合界面の密着性評価には，超音波顕微鏡(日立建機ファインテック株式会社製 HSAM220)と精密万能試験機(株式会社島津製作所製 オートグラフ AGS-5kNB)を用いた。せん断試験用試料は Fig. 4.2 に示す治具にセットされ，試験に供した。使用したクロスヘッドスピードは 0.5mm/min である。せん断強度は，超音波顕微鏡により測定された接合面積で最大荷重を除することにより算出した。なお，Ti 添加率 1.25%と 1.28%のろう材については，Ti 添加率が近接しているため，Ti 添加率 1.25%の試料を超音波顕微鏡による密着性評価ならびにせん断試験用に用い，1.28%の試料を断面

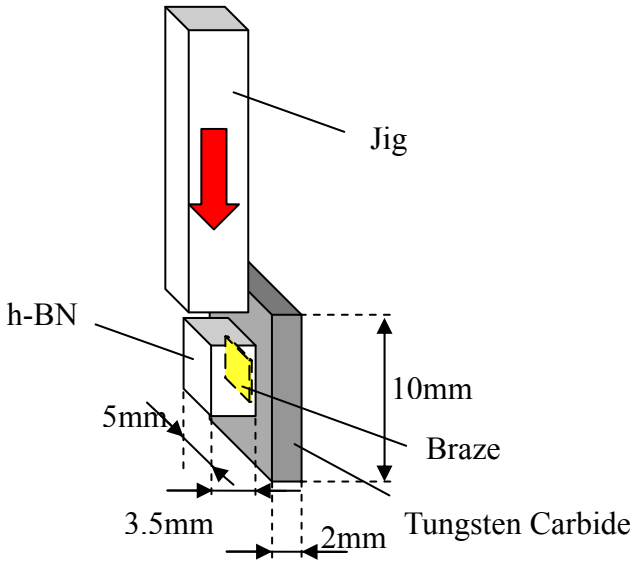


Fig. 4.2 Schematic diagram of experimental setup for shear strength tests.

観察用に使用した。

4.3 実験結果

4.3.1 レーザブレージング接合性に及ぼすろう材中の Ti 添加率の影響

Fig. 4.3 に，加熱中の超硬合金裏面温度の代表的なプロファイルを示す。h-BN の外縁部を加熱する際，h-BN 周囲の各辺毎にレーザ照射速度を設定することで，全体として良好な加熱が得られるような照射条件としている。

なお，ろう材中の Ti 添加率による加熱中の超硬合金裏面温度の差異は，ろう材厚みや面積に大きな差がないこともあり，大きな影響は見出されず，全てのろう材組成の場合において加熱によりろう材は溶融していることが確認できた。

ろう材中の Ti 添加率 0%の場合，溶融したろう材は超硬合金基板に密着していたものの，h-BN には接合されていなかった。

ろう材中の Ti 添加率 0.28%~0.41%以下の場合，Ti 添加率 0%のものと同様に，溶融したろう材は超硬合金に付着していたものの，h-BN 側への安定した接合が得られ

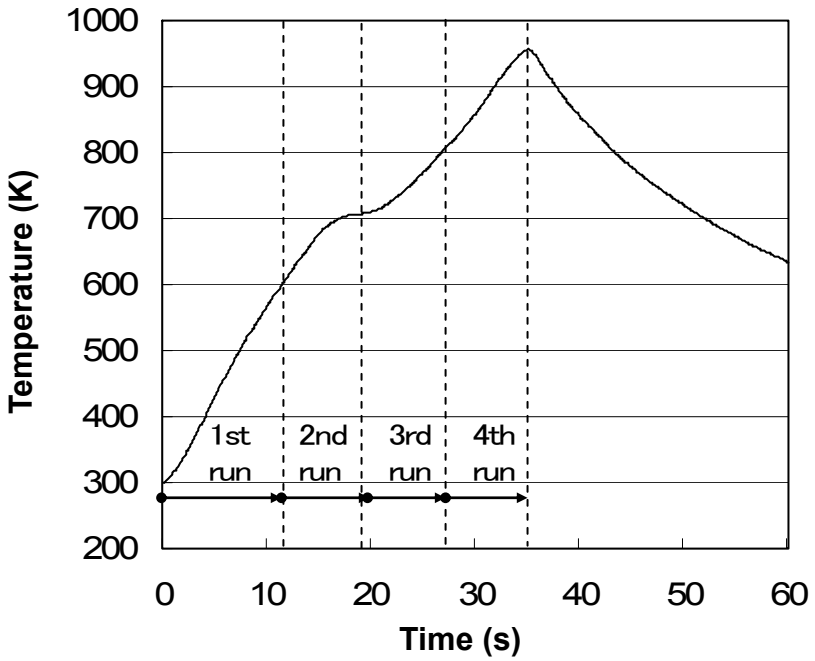


Fig. 4.3 The bottom temperature profile of the WC-Co plate during laser brazing.

ず，作製した試料を用いたせん断強度試験が可能な試験片の作製は困難であった。一方，Ti 添加率 0.85%以上の場合，h-BN/Ag-Cu-Ti ろう材/超硬合金基板の接合体作製が可能であった。

4.3.2 接合界面の断面観察

Fig. 4.4 に，接合後の試料における h-BN/Ag-Cu-Ti ろう材界面の面分析結果とその Ti 添加率の影響を示す。Ti 添加率 0.85%の場合，h-BN とろう材の界面に Ti が多く偏析しているものの，h-BN の微細な空隙に流入するまでには至っていないことが，SEM 観察結果との比較でわかる。また，Ti が多く分布している領域では，相対的に Ag の濃度が低下していることがわかる。Ti 添加率 1.28%の場合，Ti 添加率 0.85%の場合と比較して，板状の h-BN の開気孔部分にろう材が流入している様子が Ag，Cu および Ti の面分析結果からわかる。この試料における h-BN との界面での Ti の反応層は，Ti 添加率 0.85%の場合と比較して厚く，複雑に入り組んだ形状となっている。

Ti 添加率 2.26%の場合，h-BN との界面における Ti の濃度は，Ti 添加率 1.28%の場合と比較して全体的に高くなっており，その厚さも場所によるばらつきが低減されている。また，Ag, Cu の濃度は，Ti 添加率 1.28%の場合と比較して全体的に低下傾向にある。

Ti 添加率 2.80%の場合，h-BN との界面における Ti の濃度は，Ti 添加率 2.26%の場合と比較すると，界面だけでなく観察視野全体にわたって濃度が高くなっていることがわかる。また，Ag の濃度は，Ti 添加率 2.26%の場合と比較して低下しており，Ti の濃度が高い部分ではその傾向が顕著に見られる。一方，Cu の濃度分布は，Ag のそれと比較して極端な低下傾向は見られず，h-BN との界面近傍を除き，Ti の濃度が高い部分と重なる傾向がある。

4.3.3 せん断強度試験後の破面及び断面組織評価

Fig. 4.5 に，せん断試験後の破面観察結果を示す。Ti 添加率が 0.63%(No.4)の場合，超硬合金側の破面 a)には h-BN がほとんど付着しておらず，h-BN 側 b)は黒色に変色していた。一方，Ti 添加率が 2.80%(No.8)の場合，超硬合金側の破面 c)には h-BN が全面にわたって付着していた。Ti 添加率 1.25%(No.6)，1.68%(No.7)も同様の破面を呈した。

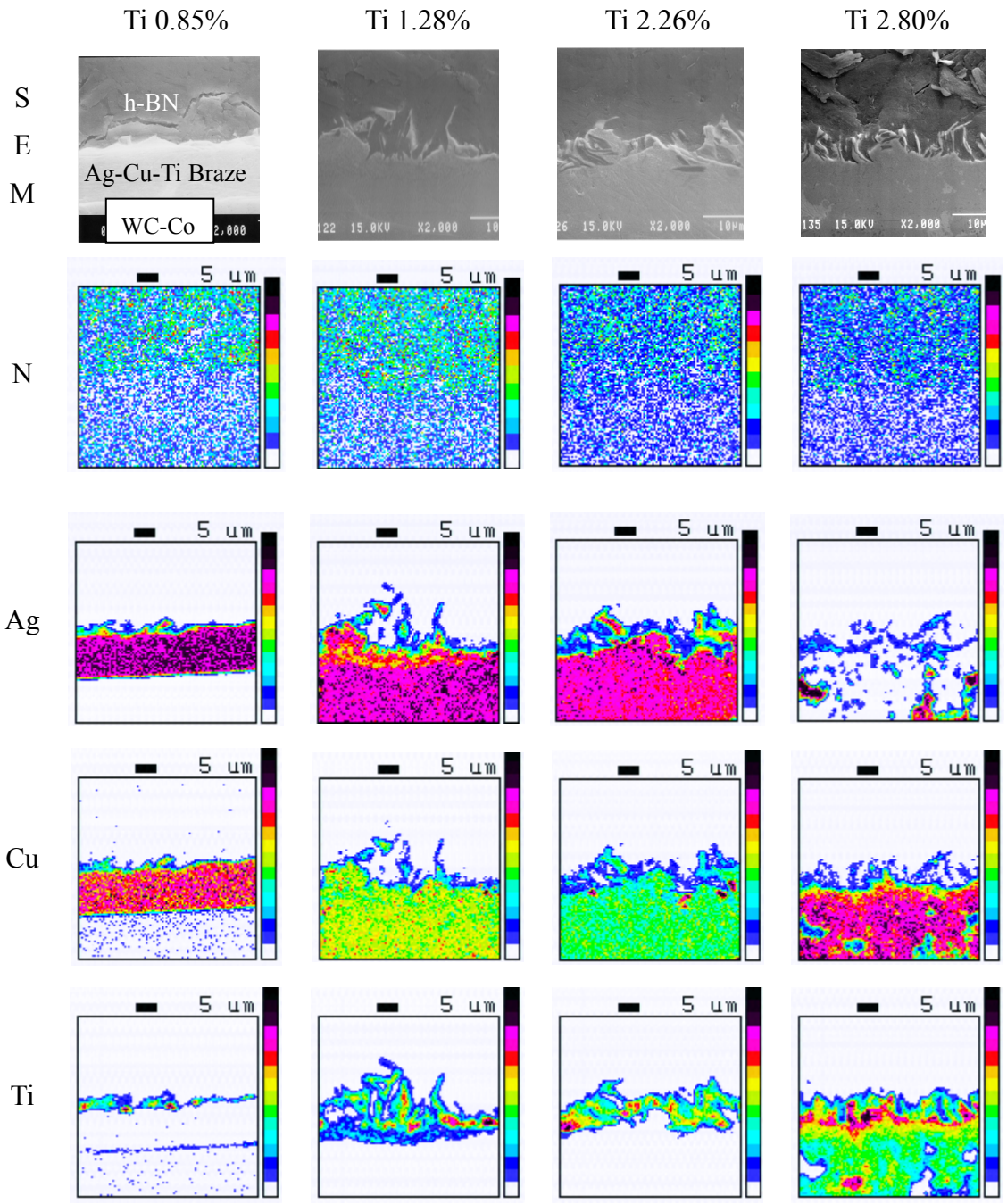


Fig. 4.4 Map analysis of h-BN/Ag-Cu-Ti braze interface and their dependence on Ti content.

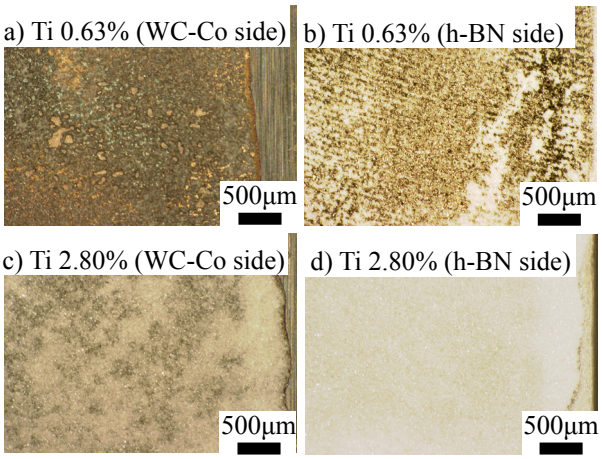


Fig. 4.5 Fractograph of specimens after shear strength test.

Fig. 4.6 にせん断試験後の接合界面断面観察結果と同領域の元素分析結果とその Ti 添加率の影響を示す。Ti 添加率 0.63%の場合，Fig. 4.5 にもあるようにろう材部分に h-BN はほとんど付着していなかった。このことは，接合界面で破断していたことを示している。SEM 写真に見られるように，部分的に板状結晶の h-BN が付着している部分には，ろう材との接合界面に Ti が多く分布していることが面分析結果からわかる。なお，SEM 写真において，板状結晶の h-BN 以外の領域に見られる接合界面上部の黒色部分は，試料包埋に用いたエポキシ樹脂である。Ti 添加率 0.85%の場合も 0.63%と同様に，接合界面には部分的に h-BN が付着しているものの，接合界面で破断していた。

Ti 添加率 1.25%と 2.80%の場合，Fig.4.5 c)および d)に示すように破断は接合界面から離れた h-BN 部分で生じており，SEM 写真で観察できる領域では，ろう材が板状結晶である h-BN の隙間に浸入している。Ti の面分析結果から，この部分には Ti が多く分布していることがわかる。

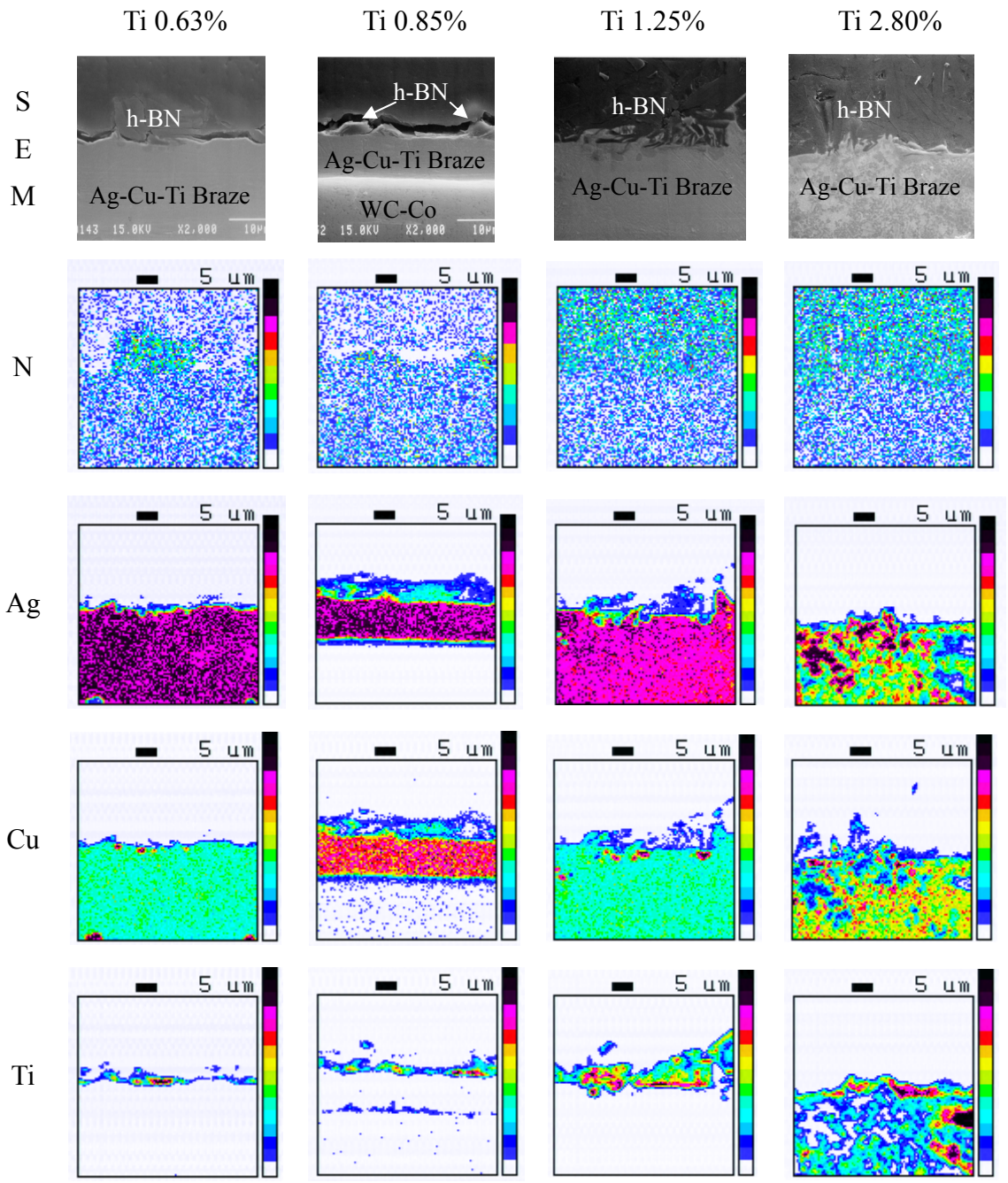


Fig. 4.6 Map analysis of h-BN/Ag-Cu-Ti braze interface after shear strength test and their dependence on Ti content.

4.3.4 せん断強度に及ぼすろう材中の Ti 添加率の影響

Fig. 4.7 にろう材中の Ti 添加率とせん断強度の組成依存性を示す。加熱の際に超硬合金基板下部の温度が 873K 以上に到達すると，Ti 添加率に関わらず，使用した全てのろう材組成においてろう材は溶融した。Ti 添加率 0.28%以上のろう材を使用した場合，超音波顕微鏡を用いた界面非破壊検査により，ろう材が溶融し，接合界面に大きな空隙が見られないことを確認した。さらに，加熱終了後の断面 SEM 観察/EPMA 元素分析からは，内部のろう材が溶融し，接合界面に反応相が形成していること，ならびにろう付部の組織に分析位置による差異が見られないことを確認した。

Ti 添加率 0%のろう材は，超硬合金基板に対しては良好なぬれ性を示したが，h-BN に対しては全くぬれなかった。このため，Ti 添加率 0%のろう材では異材接合が出来なかった。さらに，Ti 添加率が 0.28%と 0.41%のろう材を使用した場合でも，h-BN に対するぬれ性が悪く，異材接合ができなかった。Ti 添加率 0.63%のろう材の場合はせん断強度が低く，いくつかの試験片は強度測定中にろう材と h-BN の接合界面で破壊し，安定した強度の接合体を作製することはできなかった。安定した接合強度が得られたのは，Ti 添加率が 1.25%以上の場合であった。これらの試料の場合，いずれの試料も接合界面付近の h-BN 母材部分で破断し，その形態は粒界破壊であった。

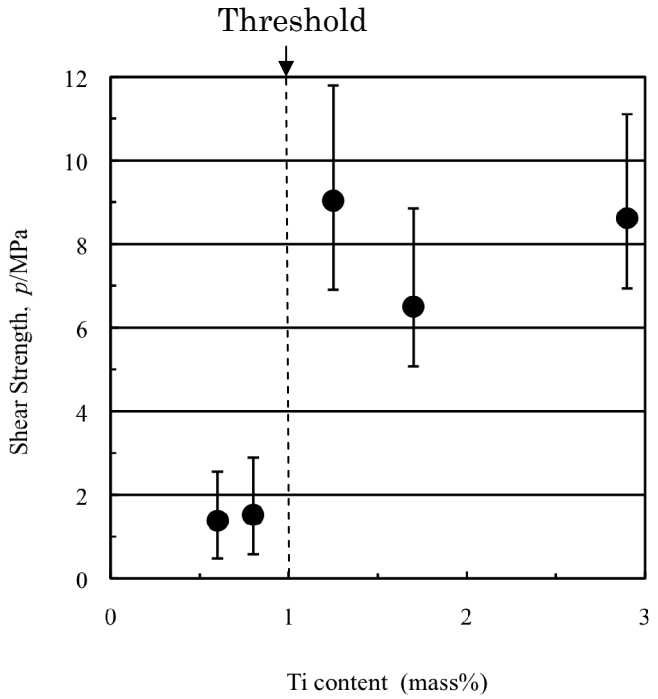


Fig. 4.7 Dependence of shear strength of laser brazed h-BN/WC-Co dissimilar joint on Ti content of Ag-Cu-Ti braze.

4.4 考察

4.4.1 レーザブレージング接合性とろう材中の Ti 添加率の関係

試作した Ag-Cu-Ti 系ろう材による接合試料では，Fig. 4.4 に示すように，h-BN とろう材の接合界面にろう材中の Ti と h-BN 中の N が反応した界面反応層の生成が確認できた。この結晶相については，第 2 章の結果から，TiN である [1)]ことを確認している。ろう材中の Ti 添加率が増加するにしたがってこの反応層の厚さも増加するとともに，板状結晶を有する h-BN の微細で複雑な空隙にろう材が浸入しやすくなり，接合界面がより複雑な形状となる傾向を有していた。これは，Ti の添加により，h-BN に対するろう材のぬれ性が向上した影響である。

Ti 添加率 2.26%までの Ti の分布は界面部分に局在したものとなっていた。これらの場合には，ろう材に添加された Ti は h-BN との接合界面での N との反応に消費され，ろう材の母材中には残存していない。Ti 添加率 2.80%の場合，界面から離れた部分まで Ti が分布していた。この場合，界面から離れた領域において，Ti の分布は Cu の分布と重なっていたが，Ag の分布とは重なりが見られなかった。したがって，レーザブレージングを行う際に接合界面での反応に必要な Ti 量を超えた添加率の場合，過剰となった Ti が，ろう材中に未反応の Cu-Ti 相として残存していることがわかった [1)]。また，ろう材の基本となっている Ag-Cu 合金は共晶組成比をもっている。そのため，Ti や Cu の濃度が高い領域には Ag の濃度が相対的に低くなっている。したがって，今回のレーザブレージング条件においては，ろう材への Ti 添加率 1.25%~2.26%の間で十分な界面反応層を生成し得ることがわかった。

4.4.2 せん断強度試験後の破面及び断面組織

Fig. 4.5 a)及び b)に見られる黒色の変色部は，ろう材中に含まれる Ti が h-BN と反応して生成した TiN の界面反応相である。

Ti 添加率 0.63%の場合，Fig.4.6 の Ti の面分析結果にも見られるように，h-BN と反応するために必要な Ti が少ないため，生成した TiN 反応層の分布が連続的でなく，ろう材のぬれ性を全面にわたって向上させるまでには至っておらず，部分的にのみ h-BN と接合している状態となっている。そのため，良好な接合が得られず界面にて破断している。

Ti 添加率が 2.80%と多い Fig. 4.5 c)及び d)の場合，超硬合金側 c)には全面に h-BN が付着するとともに h-BN 側 d)には黒色の界面反応相は見られない。この結果は， Ti 添加率 2.80%の場合，Fig. 4.6 に示すように h-BN の母材部分で破断したことと一致する。

4.4.3 せん断強度とろう材中の Ti 添加率の関係

Fig. 4.7 から，Ti 添加率 1.25%以上で h-BN と超硬合金の良好な接合が得られることがわかる。活性材としてのろう材中への Ti 添加は，1.25%というわずかな添加率であっても h-BN に対するぬれ性を向上させる [2,3]。これらの場合，せん断強度試験の破面は h-BN の接合界面に近い部分で発生していた。また，平均せん断強度は 6.5~8.6MPa で，せん断強度の最大値と最小値の差はそれぞれ 4~5MPa であった。本実験に使用した h-BN は高純度の板状結晶をホットプレス法により焼結したものであり，ほとんどの結晶粒はせん断試験の応力方向と平行に並んでおり，その相対密度は約 82.5%とそれほど高くない。この特徴が，本実験における h-BN の母材強度の低さと h-BN における粒界破壊の原因である。せん断強度の最大値と最小値の差と h-BN の母材強度の低さ[4]から，Ti 添加率 1.25%~2.80%の平均せん断強度の分布は，h-BN 母材強度のばらつき範囲内であると考えられる。一方，Ti 添加率 0.85%以下のろう材を使用した場合，Ti 反応層の不連続性が原因となってろう材との界面で破壊しており，このため，せん断強度が低下している。

4.4.4 接合界面反応層とせん断強度との関係

h-BN のろう材側に分布している Ti 濃度の高い層の生成が十分でないと，ろう材とのぬれ性が悪化し，結果として Fig. 4.7 に示すように，ろう材中の Ti 添加率 0.85%と 1.25%の間でせん断強度が急激に変化する。また，使用した h-BN は高純度の板状結晶を用いた焼結体であるため，表面粗さが比較的大きく，試料表面に多くの開気孔が存在している。接合界面に反応層を形成するのに十分な添加率を有する 1.25%以上のろう材を用いた場合，この空間に浸入する形で界面反応層が形成されている。この形状から，接合強度に対するアンカー効果が見込まれる。

ろう材中の Ti 添加率の増加に伴い，短時間加熱を行うレーザブレージング中に生成する Ti 濃度の高い界面反応層も，Fig. 3.10 に示すような長時間加熱を経た接触角測定試料の場合と同様，その厚みを増す傾向にあると考えられる。セラミックスのバルク強度が高い場合は，Ti 濃度の高い界面反応層の厚みが厚くなるに伴い，せん断強度のピークが存在する場合がある。これは，ろう材中の Ti 添加率が高くなるに従い，Ti 濃度の高い界面反応層が厚くなることで，界面反応層自体が破壊源となる可能性があることによる。しかし，本研究に用いた h-BN はバルク強度がそれほど高くないため，せん断強度の最大値を示すことがなかった。したがって本研究においては，単にせん断強度の低い側にしきい値のみが観察されたものと考えられる。

溶製材として Ag-Cu-Ti ろう材を作製する場合，活性成分としてろう材に添加した Ti

は Cu と反応して化合物を生成しやすくなる。Ti 添加率が多い場合，このことが原因となってろう材の硬度が上昇し，圧延などの機械加工が困難となるとともに，ろう材内の組成が不均一になる問題がある。一方，Ti 添加率が少ない場合は界面反応層の生成が不十分となり，Fig. 4.7 に見られるように，接合強度が低下する。接合に使用するろう材の要求特性として，加工が容易であることと接合強度に代表される接合特性が良好であることが挙げられる。Fig. 4.4 の断面観察結果と Fig. 4.7 のせん断強度試験結果から，Ag-Cu-Ti ろう材において h-BN の接合に適する Ti 添加率は 1.25%~2.26%の間に存在すること，さらに，この範囲の低濃度側の Ti 添加率が好ましいことが明らかとなった。

4.4.5 加熱方法の違いと界面反応層との関係

第 3 章で示した，一定温度保持の状態で測定する静滴法による測定の場合，溶融したろう材先端付近に活性成分が供給されることにより，長時間にわたって 3 重線付近に新たに界面反応層が形成され，界面反応ぬれが促進される [8-10]。レーザブレージングプロセスにおいては，1 分以内の短時間に加熱が行われることから，Ti と h-BN の界面反応層が十分な強度を得られるまで形成されるためには，長時間の加熱を行う静滴法の場合と比べて多い Ti 添加率が必要となったものと考えられる。したがって，加熱方法の違いが原因となって，レーザブレージングにおける強度のしきい値(Ti 添加率 1.25%と 0.85%の中間)と接触角低減のしきい値(Ti 添加率 0.41%)の差異に影響を及ぼしたものと考えられる。

4.5 結言

Ti 添加率を種々変化させた試作 Ag-Cu-Ti 合金ろう材を用い，h-BN と超硬合金のレーザブレージングにおける Ti 添加率の影響について，界面観察ならびにせん断強度測定を行った結果，以下のことが明らかとなった。

(1) Ag-Cu ろう材に対して，活性材として 1.25mass%以上の Ti を添加し，ろう材の溶融温度よりも高い 1123K 以上に加熱することにより，h-BN と超硬合金の異材レーザブレージングによる良好な接合強度を得ることができる。

(2) Ag-Cu-Ti ろう材中の Ti 添加率が 0.63 ~ 0.85 mass %の場合，h-BN と超硬合金のレーザブレージングにおける接合強度は低かった。これは，接合界面での破壊発生が原因と推察される。

(3) レーザブレージングプロセスと 1123K における静滴法測定におけるろう材のぬれ挙動の差異は，加熱方法に起因する高温保持時間の差によって引き起こされる界面反応層の生成状況の違いが原因であると推察される。

参考文献

1) Y. Sechi, T. Tsumura, K. Nakata: “Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide” Materials and Design, Vol.31, (2010) p.2071-2077.
2) Y. Sechi, T. Matsumoto, K. Nakata: “Time dependence of contact angle between silver-copper-titanium alloys and boron nitride” Ceramic Transactions, Vol.219, (2010) p.175-182.
3) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura, K. Nakata: “Composition Dependence of Titanium in Silver-Copper-Titanium Alloy Braze on Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride Ceramics and Cemented Carbide” Materials Transactions, Vol. 50, No.6, (2009) p.1294-1299.
4) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones, R. M. Crispin: “Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics” Journal of Materials Science, Vol.25, No.6 (1990) p.2679-2689.
5) M. G. Nicholas, L. M. Jones, O. Großbritannien: “Benetzung und Haftung verschiedener Lote auf Nitridkeramiken” Schweisen und Schneiden, Vol.44, No.7, (1992) p.376-379.
6) E. Benko: “Wettability Studies of Cubic Boron Nitride by Silver-Titanium” Ceramics International, Vol.21, No.5, (1995) p.303-307.
7) E. Benko, E. Bielanska, V. M. Perevertelio, O. B. Loginova: “Formation peculiarites of the interfacial structure during cBN wetting with Ag-Ti,Ag-Zr and Ag-Hf alloys” Diamond and Related Materials, Vol.6, No.8, (1997) p.931-934.
8) H. Fujii, H. Nakae, K. Okada: “Interfacial Reaction Wetting In The Boron Nitride/Molten Aluminium System” Acta Metallurgica et Materialia, Vol.41, No.10, (1993) p.2963-2971.
9) H. Fujii, H. Nakae: “Precise measurement of the wetting of ceramics by molten Aluminum” Materia Japan, Vol.34, No.11, (1995) p.1269-1275.
10) N. Eustathopoulos, M. Nicholas and B. Drevet: Wettability at High Temperatures, (Elsevier Science Ltd., Oxford, 1999) p. 93-103.

第 5 章　六方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング接合界面の微細結晶構造解析

5.1　緒言

第 2 章の研究結果により，Ag-Cu ろう材に活性成分として Ti を添加することで，h-BN と超硬合金をレーザブレージング法により直接ろう付できることを示した[1)]。しかし，第 3 章及び第 4 章で示したように，Ag-Cu ろう材による h-BN へのぬれ性は，ろう材中の Ti 添加率に大きく依存し，特にレーザブレージングの場合，加熱時間が短いことから，h-BN との反応生成層の形成やぬれ性の改善には長時間加熱の場合と異なる傾向が見られることが明らかとなった。これらは，界面での反応層の生成がセラミックスと超硬合金の接合に大きく影響することを示している。

第 2 章や第 4 章では，h-BN と超硬合金のレーザブレージングにおける接合界面での Ti の分布について，SEM や EPMA を用いたマイクロメートルオーダーでの解析を行った[1-3)]。その結果，接合界面に TiN の反応層が形成し，ぬれ性を改善していることが明らかとなった。セラミックスと金属の異材接合において，界面近傍のナノスケールの構造が重要な課題となっている[4)]が，表面に微細な開気孔を持つ h-BN と Ag-Cu-Ti ろう材における，より微細なナノメートルオーダーでのぬれ性やその界面反応層の結晶構造については，長時間加熱の場合も含めてもこれまでほとんど報告されていない。

そこで，本章では h-BN と超硬合金のレーザブレージングにおける Ag-Cu-Ti 合金ろう材と h-BN のナノメートルオーダーでのぬれ性や結晶構造について明らかにするため，透過電子顕微鏡を用いた観察，制限視野電子回折ならびにエネルギー分散型 X 線分析による元素分析を行った。

ろう材としては，第 2 章及び 4 章の結果を踏まえ，せん断強度のしきい値よりも Ti 添加率が高く，なおかつ過剰な Cu-Ti 化合物を生成しない代表的な組成として，Ti 添加率 1.68%の Ag-Cu-Ti 合金ろう材を使用することとした。

5.2　実験方法

供試材料には，超硬合金として三菱マテリアル株式会社製 ISO 使用分類 K10 相当材(93～95mass%WC-4～5mass%Co)を，窒化ホウ素として株式会社高純度化学研究所製 高純度 h-BN(相対密度 82.5%，純度 99mass%以上，5mm×5mm×3.5mm t，ホットプレス法により製造，焼結助剤無添加)を使用した。詳細を Table 5.1 に示す。ろう

Table 5.1 Materials used in this work

Material	Nominal composition (mass %)	Bend strength at room temperature (MPa)	Density ($\times 10^{-3}$ kg / m^3)	Relative Density (%)	Size (mm)
Tungsten Carbide	WC: 94, Co: 6	32000	14.9	-	10*10*2
h-BN	h-BN > 99.993	32.5	1.93	82.5	5*5*3.5

Table 5.2 Commercially available braze used in this work

Braze	Grade	Nominal composition (mass %)			Thickness (mm)
		Ag	Cu	Ti	
1.68%Ti	TKC-710	70.26	28.06	1.68	0.1

Table 5.3 Laser brazing condition

Pulsed YAG Average Output (kW)		0.134
Pulsed YAG wave length (nm)		1064
CW LD Output (kW)		0.02
CW LD wave length (nm)		808
Pulse frequency (Hz)		100
Scanning speed (mm/s)	(1st side)	0.6
	(2nd side)	1.0
	(3rd side)	1.0
	(4th side)	1.0
Laser beam diameter (mm)		0.5

材は，Table 5.2 に示す,田中貴金属工業株式会社製の市販の活性金属ろう材(TKC-710 70.26mass%Ag-28.06mass%Cu-1.68mass%Ti;以下，Ti 1.68%添加ろう材と表記)を用いた。基材の超硬合金と窒化ホウ素の間にろう材を挟み，Ar 雰囲気中にて第 2 章(2.2)と同一条件(Table 5.3)にてろう付を行い，試料を作製した。

上記試料を低速ダイヤモンド切断砥石で水冷しながら切断し，冷間硬化樹脂に埋め込み，エメリー紙#120~#800 による研磨加工を施した後，最終的に 1μm ダイヤモンド粒子によるバフ研磨加工を行った後，接合界面におけるマイクロメートルオーダーの結晶構造を確認するため，微小 X 線回折装置(Bruker AXS 製 D8; X 線源 CoKα)を用いた結晶構造解析を実施した。接合界面の結晶相を同定するため，微小 X 線回折装置のコリメータ径には 50μm を使用した。

接合界面におけるナノメートルオーダーでの観察ならびに結晶構造解析には，集束イオンビーム(以下 FIB と表記)加工後，透過電子顕微鏡(以下 TEM と表記)観察を行った。FIB 加工・観察には，株式会社日立ハイテクノロジーズ製 FB-2000A，FB-2100 ならびに FEI 社製 Dual beam System NOVA-200 Nano-labo(加速電圧 30kV)を用い，Cu 及び Mo メッシュ上へのマイクロサンプリングを行って TEM 観察用試料とした。試料加工時には，W 膜をコーティングに使用した。元素分析用 TEM 試料を作製する際には，試料最表面を保護するために真空蒸着装置にてカーボン膜をコーティングした。Fig. 5.1 に FB-2000A の外観を示す。TEM 観察，制限視野電子回折には日本電子株式会社製 JEM-2010(加速電圧 200 kV)ならびに，JEM-2100F を用いた。また，JEM-2100F での像観察には，Gatan 製 Gatan863 Tridem を用いた。Fig. 5.2 に JEM-2010 の外観を示す。

接合界面近傍の元素分布を明らかにするため，エネルギー分散型 X 線分析(以下 EDS と表記)による点分析を実施した。元素分析には JEM-2100F 付属の日本電子株式会社製 JED-2300T を用いた。分析ビーム径は約 1nm である。

Fig. 5.1 Appearance of the focused ion beam (FIB) system used in this work.

Fig. 5.2 Appearance of the Transmission Electron Microscope used in this work (JEOL JEM-2010).

5.3 実験結果

5.3.1 微小 X 線回折による接合界面の結晶構造解析

TEM 観察に先立ち，接合界面近傍のより広範な領域から情報を得られる微小 X 線回折による測定を実施した。Fig. 5.3 に Ti 1.68%添加ろう材を用いた接合界面の X 線回折結果を示す。h-BN や WC，ろう材の主要成分である Ag に起因するピークのほかに，Ti の窒化物に由来するピークの存在が確認できる。これらのピークは TiN[5,6]と同定された。

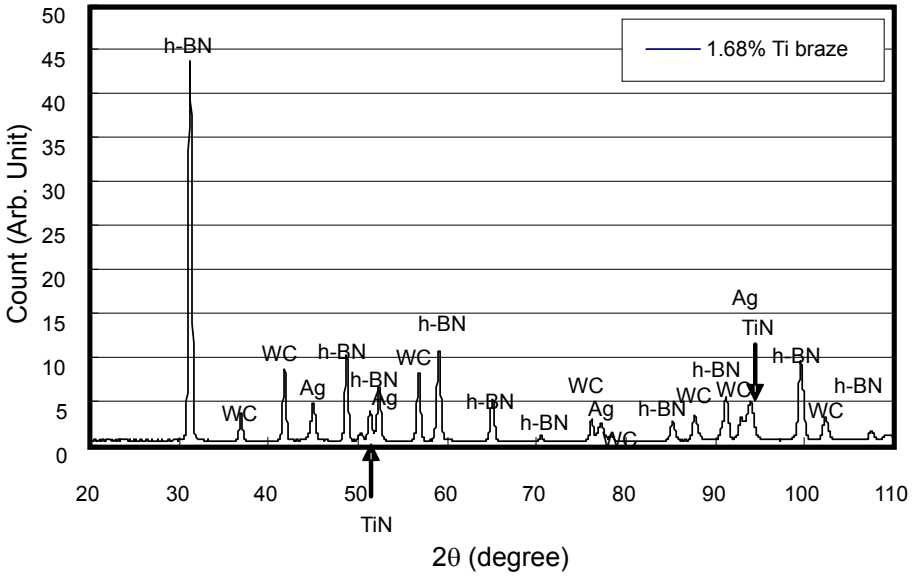


Fig. 5.3 XRD profile of the sample at the interface of laser brazed joint of h-BN/WC-Co with Ag-Cu-1.68%Ti braze.

5.3.2 透過電子顕微鏡による接合界面観察及び制限視野電子回折

Fig. 5.4 に FIB 加工による接合界面からのサンプリング部位を示す。Fig.5.4 左側の白色領域が Ag-Cu-Ti ろう材，右側の黒色領域が h-BN である。h-BN と Ag-Cu-Ti ろう材は複雑に入り組んでいた。h-BN の隙間にろう材が流入し，密着していることがわかった。FIB により板状に加工した試料の上部をさらに薄片化した後，マイクロサンプリングを行い，TEM 観察を実施した。

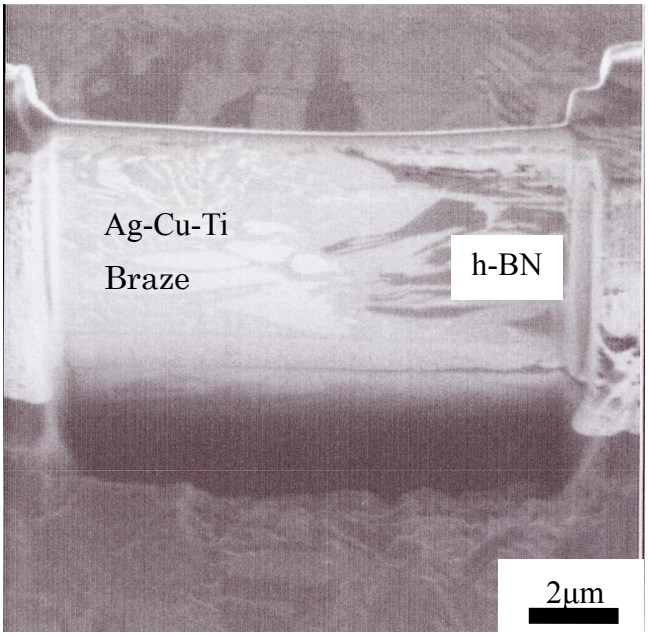


Fig. 5.4 Tilted FIB image of TEM sample.

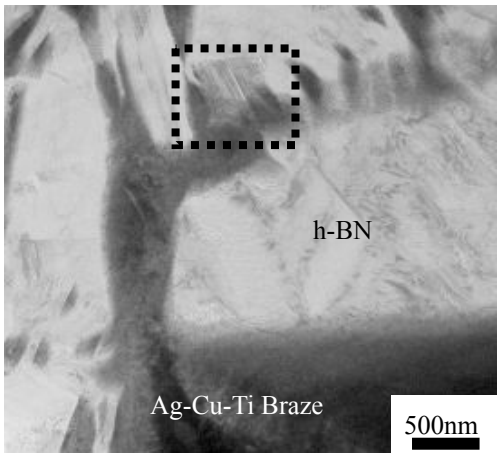


Fig. 5.5 Bright field image of h-BN / Ag-Cu-Ti braze interface (Low Mag.).

接合部の断面 TEM 観察結果について, Fig.5.5 に明視野像を示す。白色部分が h-BN, 黒色部分が溶融した Ag-Cu-Ti ろう材である。ろう材が, 界面近傍に存在する h-BN の数百 nm の空隙にも浸入している様子が分かる。

Fig. 5.6 に, Fig. 5.5 中央部の拡大観察結果を示す。板状に見える部分が h-BN, その数十 nm の空隙にろう材が浸入している様子が見られる。Fig.5.6 中央部からの制限

視野回折図形を Fig. 5.7 に示す。h-BN(100)からの回折図形が得られていることがわかる。h-BN からの回折点以外に，TiN{200}や{220}に起因すると考えられる回折点が存在する。また，回折パターンが弧になっている箇所が見られる。

Fig. 5.8 に，h-BN (002)面から得られた暗視野像を示す。白色のコントラストを示している画面中心部の柱状の部分，ならびに Ag-Cu-Ti ろう材中に微細に分散した粒子が h-BN である。特に画面中心部の柱状の部分は，単結晶の h-BN であることがわかった。

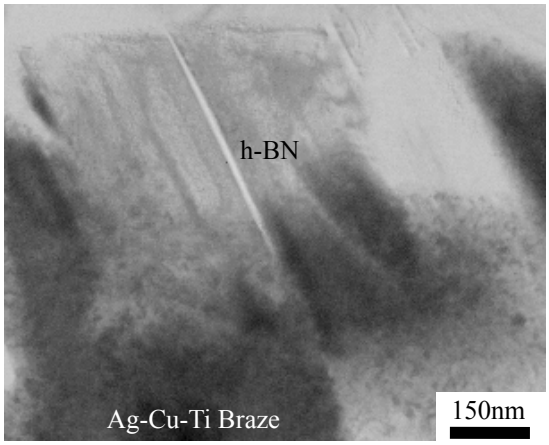


Fig. 5.6 Bright field image of h-BN / Ag-Cu-Ti braze interface.

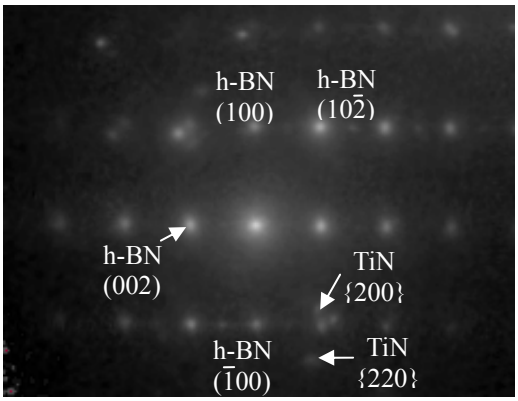


Fig. 5.7 Selected area diffraction pattern from Fig. 5.6.

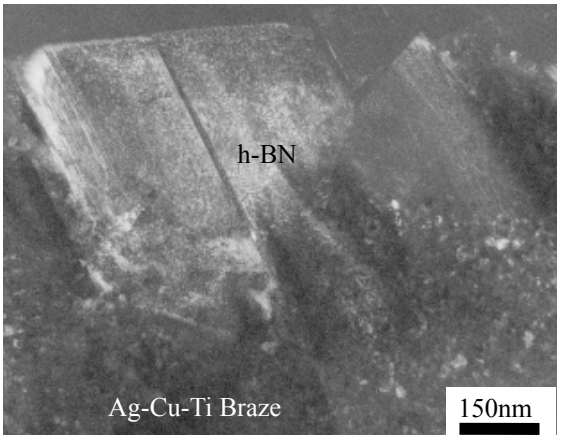


Fig. 5.8 Dark field image from h-BN (002).

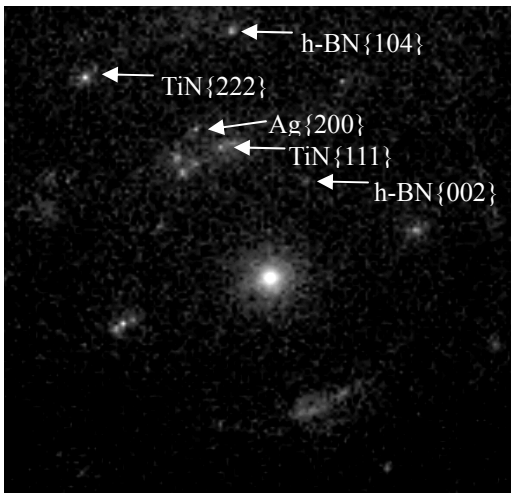


Fig. 5.9 Selected area diffraction pattern from braze.

Fig. 5.9 に接合界面近傍のろう材部分から得られた制限視野回折図形を示す。Ag, Cu, h-BN に起因する Debye-Sheller リング以外に, TiN に起因すると考えられる回折弧の存在が確認された。

5.3.3 エネルギー分散型分光分析法による点分析

Fig. 5.10 に接合界面における EDS 点分析結果を示す。Fig. 5.10 a)に示す明視野像の白色部分が h-BN の領域, 黒色部分がろう材領域である。point 2 に示す領域には, 厚さ約 100~150nm の層状構造が確認された。 a)に示す point 1~point 3 の観察点から得られた点分析結果をそれぞれ b)~d)に示す。b)に示す point 1 からの点分析では, B および N のピークが強く検出され, 同領域が h-BN であることを確認した。c)に示すろう材の接合界面部分 point 2 では, ろう材の主成分である Ag-Cu の弱いピークとともに, Ti 及び N の強いピークが検出された。d)に示すろう材部分の point 3 からはろう材中に含まれる Ag 及び Cu のみが検出された。

なお, 点分析において検出された Mo は Mo メッシュからのシステムノイズである。また, W 及び Ga は FIB 加工によって導入されたものであり, 試料が本来含有していた元素ではない。

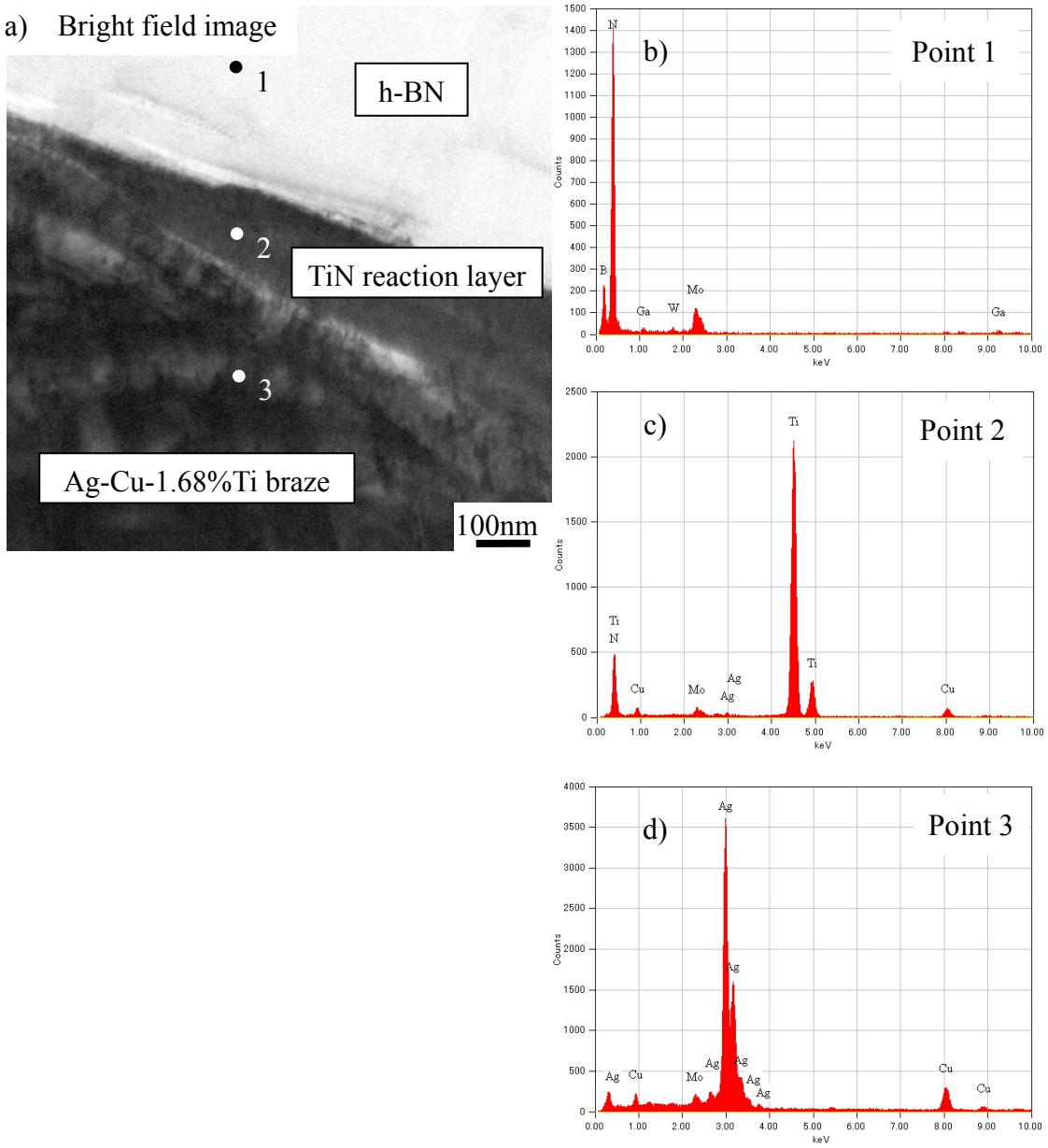


Fig. 5.10 Bright field image of h-BN/Ag-Cu-Ti braze interface and elemental analyses using EDS.

5.4 考察

5.4.1 微小 X 線回折による接合界面の結晶構造解析

マイクロメートルオーダーでの解析を主とした第 2 章での研究結果 [1)]では，SEM/EPMA を用いることで，h-BN/ろう材界面は約 20μm の深さにわたって細かく入り組んでおり，2μm 程度の厚さをもつ Ti rich な領域の存在が観察された。この領域の結晶構造を解析するために，Fig. 5.3 に示す微小 X 線回折を実施したところ，h-BN やろう材に含まれる Ag，界面反応層を構成していると考えられる TiN のピークのほかに，基板の WC-Co からのピークも確認された。

これは，微小 X 線回折で得られる情報は，コリメータ径による制限から数十 μm の領域からのものであることに起因する。h-BN/Ag-Cu-Ti 接合界面をターゲットとして測定を行った場合でも，周辺の h-BN 母材や WC-Co 基板からの回折ピークを含むため，界面の詳細な情報を得るには限界があるためである。

5.4.2 透過電子顕微鏡による接合界面の微視的構造解析

Fig. 5.5 及び Fig.5.6 には，h-BN の開気孔部に溶融したろう材が浸入している様子が観察された。特に Fig. 5.6 の明視野像と Fig. 5.8 の暗視野像を比較すると，画面中央部に見られる h-BN の単結晶の十数 nm の微細な空隙にもろう材が流入していたことから，使用したろう材と h-BN とのぬれ性は非常に良好であることがわかる。すなわち，ろう材と h-BN のぬれ性はナノメートルオーダーでも良好であった。さらに，Fig. 5.8 に示すように，h-BN の微細な粒子が黒色部分に分散して存在している。粒子状に見える部分の存在形態ならびに Fig. 5.9 に示すろう材部分からの制限視野回折図形に，h-BN{002}や h-BN{104}などが見られることから，これらはろう材中に分散した h-BN 粒子であることが明らかとなった。これらの粒子とろう材の間にも空隙は見られないことからも，ナノメートルオーダーで両者のぬれ性が良好であることがわかる。

Fig. 5.7 に示すように，接合界面の h-BN 側の制限視野電子回折からは，TiN に起因する回折点が観察されている。これは，ろう材中の Ti と h-BN 中の N との反応により生成したものである [5,6)]。同視野は，h-BN の単結晶部分から得られており，h-BN に起因する回折点と TiN に起因する回折点の双方が存在していることから，Fig. 5.6 中心部分には h-BN と TiN の双方が存在していることが確認できた。また，TiN の回折図形からは，TiN が微結晶として存在していることがわかった [8,9)]。

また，回折パターンが弧になっている箇所がある。これは TiN が配向性を有していることに起因する [8,9)]。この原因としては，h-BN の結晶粒形状が影響しているものと考えられる。今回実験に用いた h-BN は焼結助剤を添加しない高純度なものである。こ

の h-BN と溶融したろう材が接触した際に，溶融ろう材中の Ti と h-BN 中の N が板状の結晶粒の表面に接触した際に，結晶粒表面に沿って TiN が生成する。結果として，h-BN 板状粒子の長径方向に接する TiN 粒子の割合が高くなり，配向性を有したものである。このことは，Fig. 5.10 a)の明視野像ならびに c)の EDS 点分析結果からも確認できる。

以上の結果より，本章における TEM を用いたナノメートルオーダーの解析を行うことにより，数十 nm 程度の空隙に対しても溶融したろう材が流入して TiN を生成し，界面反応層が形成されることが明らかとなった。このことから，第 2 章で観察されたマイクロメートルオーダーで複雑に入り組んだ Ti rich な領域は，h-BN 表面に形成されたナノメートルオーダーの TiN 界面反応層の集合体であることがわかった。

5.5 結言

h-BN と超硬合金のレーザブレージングにおける Ag-Cu-Ti 合金ろう材と h-BN のナノメートルオーダーでのぬれ性や結晶構造について明らかにするため，透過電子顕微鏡を用いた観察，制限視野電子回折ならびに元素分析を行った結果，以下のことが明らかとなった。

(1) Ag-Cu-Ti 合金ろう材と h-BN 接合界面のぬれ性は良好であり，短時間の加熱過程においても，板状結晶である h-BN の数十 nm 程度の微細な空隙に対してろう材が流入し，接合界面は密着していた。

(2) 接合界面には，Ag-Cu-Ti ろう材中の Ti が偏析し h-BN 中の N と反応することにより数十~100nm の厚さを持つ TiN 反応層が生成する。これは，ろう材中の Ti と h-BN 中の N との反応により生成したものであり，微結晶の集合体として存在していた。

(3) 接合界面に生成した数十~100nm 程度の厚みの TiN 反応層の存在が，h-BN と Ag-Cu-Ti 合金ろう材のぬれ性改善に大きく影響している。

参考文献

1) Y. Sechi, T. Tsumura, K. Nakata: “Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide” Materials and Design, Vol.31, (2010) p.2071-2077.
2) Y. Sechi, T. Matsumoto, K. Nakata: “Time dependence of contact angle between silver-copper-titanium alloys and boron nitride”, Ceramic Transactions, Vol.219, (2010) p.175-182.
3) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura, K. Nakata: “Composition Dependence of Titanium in Silver-Copper-Titanium Alloy Braze on Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride Ceramics and Cemented Carbide” Materials Transactions, Vol. 50, No.6, (2009) p.1294-1299.
4) 柴柳敏哉:「セラミックスの接合」溶接学会誌, Vol.79, No.7, (2010), p.27-33.
5) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones, R. M. Crispin: “Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics” Journal of Materials Science, Vol.25, No.6 (1990) p.2679-2689.
6) S. D. Peteves: “Joining nitride ceramics” Ceramics International, Vol.22, No.6, (1996) p.527-533.
7) W. Lengauer, P. Ettmayer: “The crystal structure of a new phase in the titanium-nitrogen system” Journal of the Less-Common Metals, Vol.120, (1986) p.153-159.
8) 堀内 繁雄:「高分解能電子顕微鏡—原理と利用法」共立出版, (1988).
9) 堀内 繁雄, 朝倉 健太郎, 弘津 禎彦:「電子顕微鏡 Q&A—先端材料解析のための手引き」アグネ承風社, (1996).

第 6 章　単結晶ダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素と超硬合金のレーザブレージング特性

6.1　緒言

第 2 章から第 5 章の研究では，工具等の小型部品の多品種少量生産に対応した水冷不要な小型チャンバーによるセラミックス／金属レーザブレージングプロセスを確立することを目的として，下記に示す課題を明らかにしてきた。

第 2 章では Ag-Cu ろう材に活性成分として Ti を添加することにより，h-BN と超硬合金をレーザブレージング法により直接ろう付できることを示し [1)]，第 3 章及び第 4 章では，ろう付を行う上で重要となる h-BN に対するぬれ性について，Ag-Cu-Ti 合金ろう材の Ti 添加率による影響を明らかにするとともに，レーザブレージングにおける Ag-Cu-Ti 合金ろう材の Ti 添加率の影響を調べた [2,3)]。第 5 章では Ag-Cu-Ti 合金ろう材と h-BN のナノメートルオーダーでの濡れ性や結晶構造について検討した。

これらの実験においては，使用するセラミックス材料として，ぬれ性の点で他の材料と比較して接合が困難である h-BN を取り上げ，他のセラミックス材料に対する応用展開の指標としてきた。

上記の結果を踏まえ，第 6 章では実用材料への応用を図ることを目指して，高硬度を生かした高精度切削工具としての利用や，高熱伝導性を生かした放熱部材としての利用が期待される単結晶ダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素と金属材料のレーザブレージングを行い，その実用性について議論した。このうち，単結晶ダイヤモンドについては，近年，アルミニウムの高精度切削による鏡面加工用工具や電子部品の放熱材料としても着目されている [4,5)]。立方晶窒化ホウ素については，ダイヤモンド工具では加工できない鉄系材料の高精度切削への応用が期待されている [6,7)]。

具体的な研究内容としては，超硬合金基材に単結晶ダイヤモンドとろう材接合界面の断面観察，電子プローブマイクロアナライザを用いた元素分析，超音波顕微鏡を用いた非破壊検査による密着性評価ならびにせん断強度測定を行った。立方晶窒化ホウ素については，試料形状の制限によりせん断強度測定は行わず，ろう材との接合界面の構造解析によるろう付性の評価を行った。

6.2　実験方法

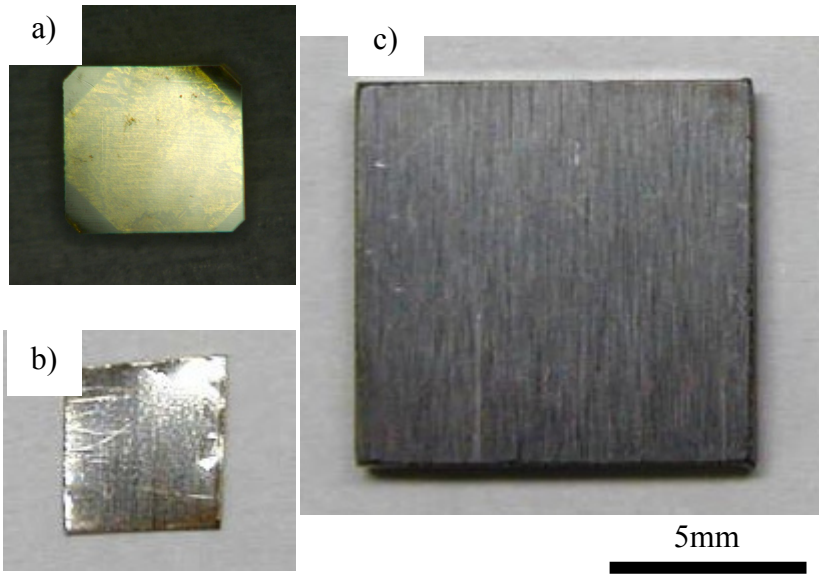
供試材料を Table 6.1 及び Fig. 6.1 に示す。超硬合金として三菱マテリアル株式会社製 ISO 使用分類 K10 相当材(93~95mass％WC-4~5mass％Co　10mm×10mm×2mm

Table 6.1 Materials used in this work

Material	Nominal composition (mass %)	Bend strength at room temperature (MPa)	Density ($\times 10^{-3}$ kg / m^3)	Size (mm)
Tungsten Carbide	WC: 94, Co: 6	32000	14.9	10*10*2
Single Crystal Diamond	C > 99.99	-	3.515	4*4*2

Table 6.2 Braze used in this work

Braze	Grade	Nominal composition (mass %)			Thickness (mm)
		Ag	Cu	Ti	
1.68%Ti	TKC-710	70.26	28.06	1.68	0.1



a) Single crystal diamond, b) Ag-Cu-Ti braze

c) WC-Co base plate.

Fig. 6.1 Appearance of materials used in this work.

t, 接合面を#140 砥石にて研磨)を使用した。接合するセラミックスとしては，住友電気工業株式会社製合成単結晶ダイヤモンド Ib 型[4,5](4mm×4mm×2mm t)を使用し，接合面には R_a=15nm の(100)面を用いた。立方晶窒化ホウ素には，市販の PCBN を用いた。使用したろう材は，Table 6.2 に示す田中貴金属工業株式会社製の市販の活性金属ろう材(TKC-710 70.26mass％Ag-28.06mass％Cu-1.68mass％Ti；以下，Ti 1.68%添加ろう材と表記)である。

ベース材である超硬合金とセラミックスの間にろう材を挟み，真空排気後，Ar 雰囲気中でろう付を行い，試料を作製した。

試料作製条件の詳細は第 2 章に記述した通りである。直径 100mm φ の真空チャンバーの中にセットした。試料上面は試料を固定する機能も兼ねている透明石英ガラス板で覆われている。試料固定のため，接合界面に対して 1.2MPa の加圧を行った。なお，試料間のギャップ制御は行っていない。試料を真空チャンバー内部にセット後，真空チャンバー内を 10^{-1} Pa 以下に排気し，純度 99.999%の Ar ガスにより置換するサイクルを，最低 3 回繰り返した後，ろう付を行った。ろう付け中の Ar ガス流量は 5L/min である。レーザ光は，透明石英ガラス板を通して超硬合金基板に対して 85°の角度で照射した。レーザ照射はセラミックスの周囲を一周するように行った。照射条件を Table 6.3 に示す。

なお，ろう材サイズは，ろう付中にろう材が溶融した際に接合界面から流れ出すのを防止するため，接合界面面積の約 80%となるように調整した。また，供試材料は，ア

Table 6.3 Laser brazing condition

Pulsed YAG Average Output (kW)		0.134
Pulsed YAG wave length (nm)		1064
CW LD Output (kW)		0.02
CW LD wave length (nm)		808
Pulse frequency (Hz)		100
Scanning speed (mm/s)	(1st side)	0.6
	(2nd side)	1.0
	(3rd side)	1.0
	(4th side)	1.0
Laser beam diameter (mm)		0.5

セトン中で 10 分間超音波洗浄後，乾燥してから実験に用いた。

単結晶ダイヤモンドは非常に高硬度であるため，切断には，レーザを用いる方法が一般的である [8)]。しかしながら，この方法は切断部に熱影響を及ぼすため，本研究で目的としている接合断面の観察には適さない。また，回転砥石を用いた通常の切断方法では切断負荷が大きく，困難であった。そこで，単結晶ダイヤモンド接合試料の切断には，接合界面の観察に影響を与えないように，湿式切断法の中から超音波加工を選択した。超音波加工は，ホーンに接続されたブレードによって，砥粒を超音波振動させて，ワークを加工する方法である。切断状況を Fig. 6.2 a)に示す。側方より SiC 砥粒を含む冷却水を供給し，0.3mm t の高速度鋼製切断ブレードを 25kHz の超音波で振動させ，切断を実施した。切断後の様子を Fig. 6.2 b)に示す。ブレードの一部が摩耗したものの，接合部に熱影響を与えることなく数時間程度で切断することが出来た。切断部位は，Fig. 6.3 a)に示したとおり試料中央部である。b)に示す切断後の低倍の光学顕微鏡観察結果から，ダイヤモンド側に大きなクラック等は発生していないことを確認した。

また，PCBN の切断には湿式切断機を用いた。切断後の試料を冷間硬化樹脂に埋め込み，ダイヤモンド砥粒を埋め込んだ研磨板による研磨加工を施した後，最終的に 1μm ダイヤモンド粒子によるバフ研磨加工を行い，断面観察用試料とした。

断面観察，元素分析ならびに結晶構造解析には，電子プローブマイクロアナライザ(日本電子株式会社製 JXA-8230 及び JXA-8621MX，以下 EPMA)ならびに微小 X 線回折装置(Bruker AXS 製 D8; X 線源 CoKα)を用いた。接合界面の結晶相を同定するため，微小 X 線回折装置のコリメータ径には 50μm を使用した。

接合界面の密着性評価には，超音波顕微鏡（日立建機ファインテック株式会社製 HSAM220）を用いた。

せん断強度の測定は，材料試験機（株式会社島津製作所製オートグラフ AGS-5kNB）を用い，クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件にて試験した。接合面積によるせん断強度への影響を除くため，せん断試験で得られた応力値を上述の超音波顕微鏡を用いて測定した接合部面積で割った値をせん断強度とした。また，平均強度はサンプル数が小さい場合でも比較的信頼できる，メディアンランク法を用いたワイブル分布関数 [9,10)]により算出した。メディアンランク法の詳細は第 2 章に記述した通りである。

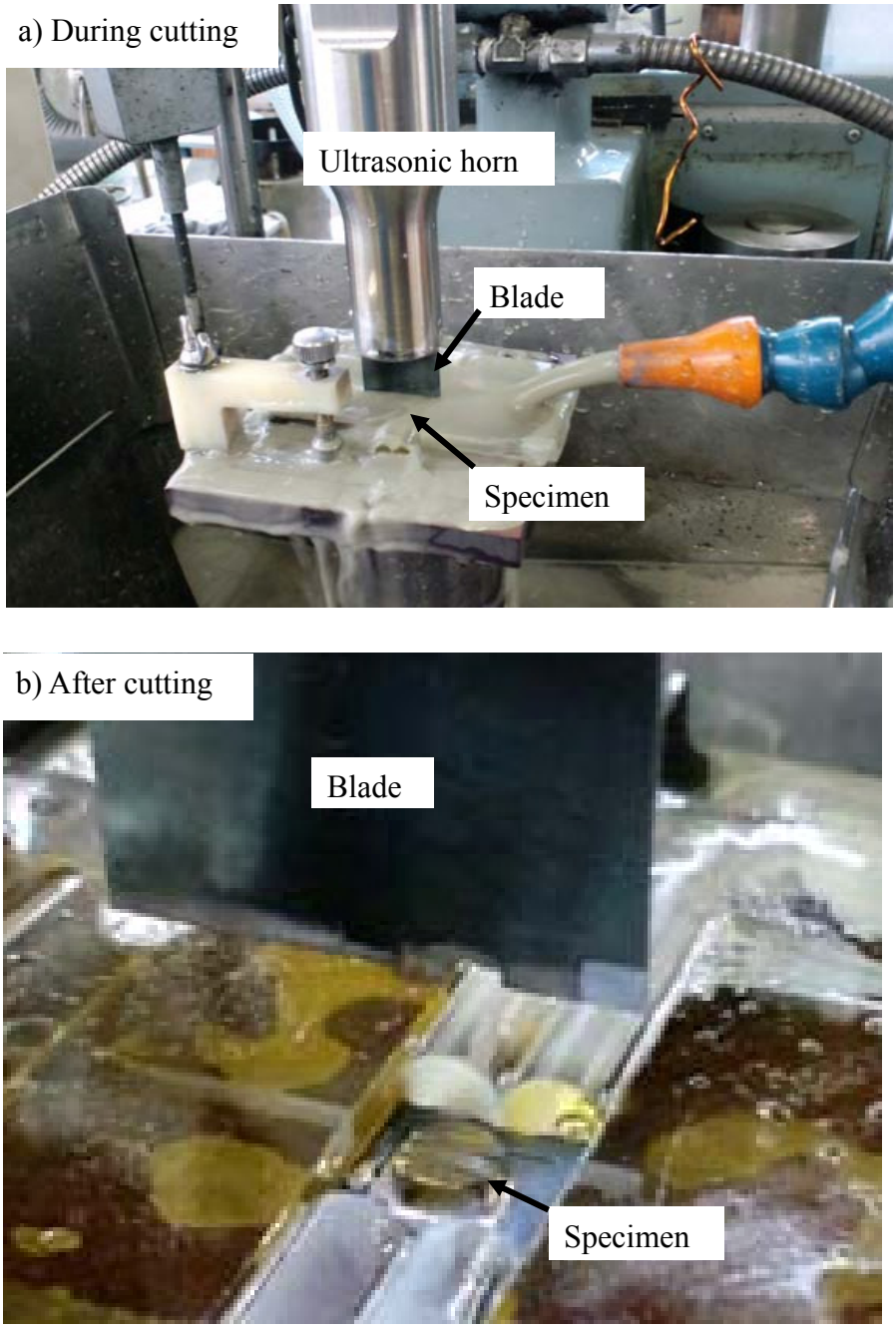
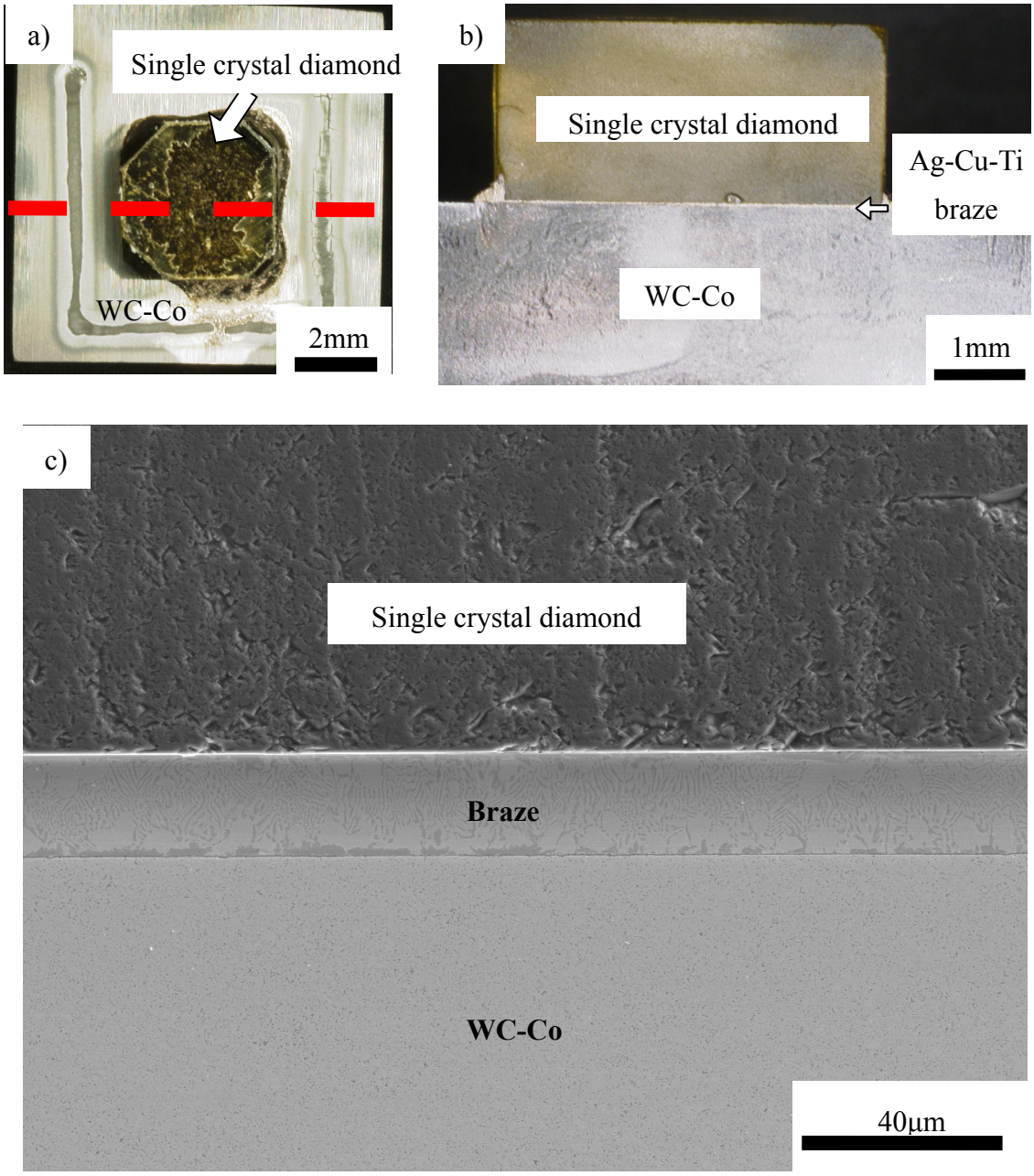


Fig. 6.2 The cutting of a single crystal diamond specimen using ultrasonic cutter.



a) Appearance of the specimen

b) Optical microscope image after ultrasonic cutting

c) SEM image after polishing

Fig. 6.3 Appearance and cross section of a single crystal diamond and WC-Co dissimilar joining specimen.

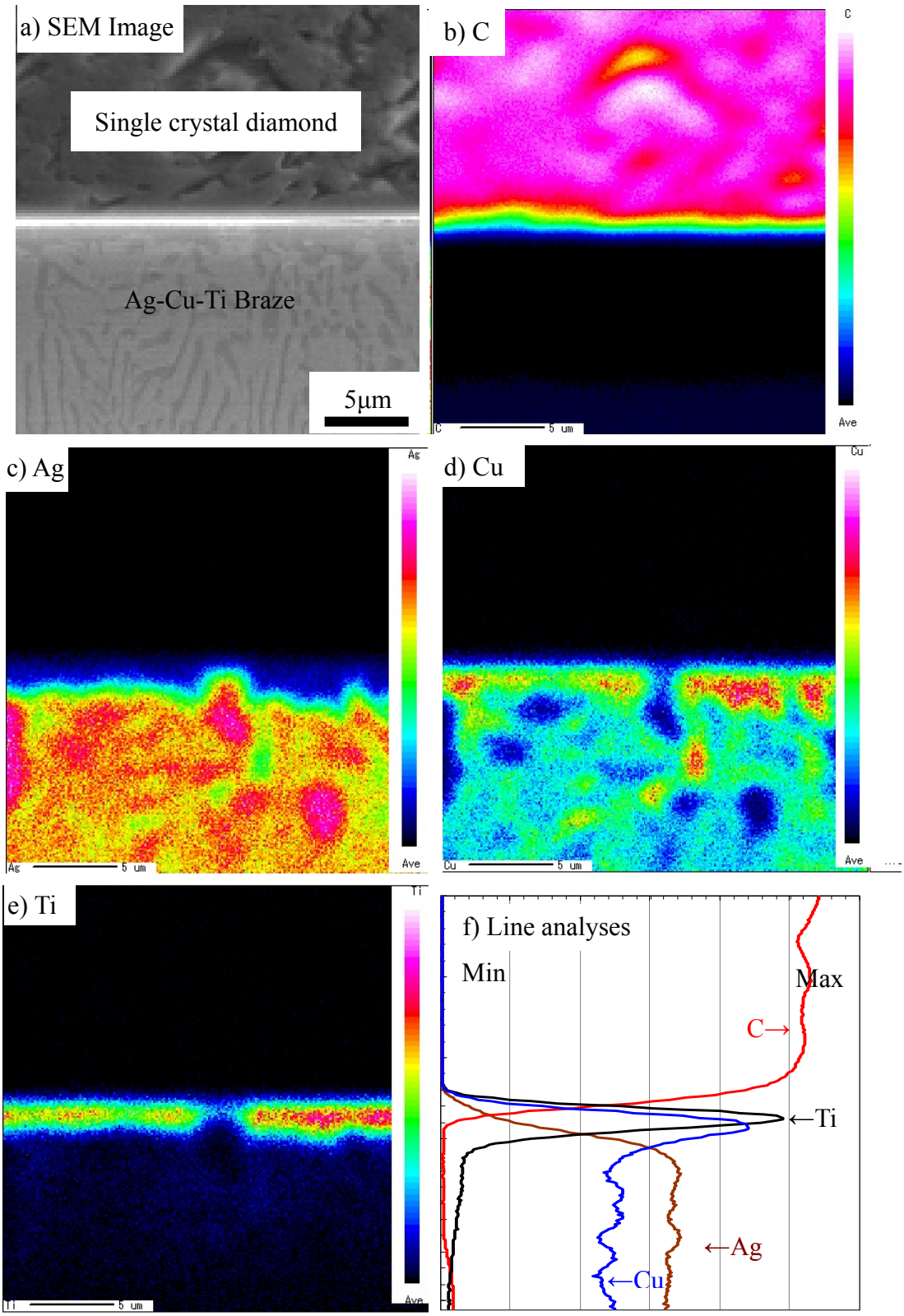
6.3 実験結果

6.3.1 単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造

Fig. 6.3 c)に，単結晶ダイヤモンドと超硬合金のレーザブレージング試料の接合界面を観察した低倍の SEM 写真を示す。単結晶ダイヤモンド/ろう材界面は非常に平滑であるとともに隙間なくろう材が密着していることや，単結晶ダイヤモンド側面の隅肉部のろう材形状から，単結晶ダイヤモンドとろう材のぬれ性が良好であることがわかる。また，超硬合金とろう材の接合界面も同じく密着しており，ボイド等は観察されなかった。単結晶ダイヤモンドの切断面には，砥粒が当たることで生じたピット状の加工痕が残っているものの，接合界面への影響はバフ研磨後の観察に影響がない程度に抑えられている。

Fig. 6.4 に，単結晶ダイヤモンド/ろう材界面の EPMA による面分析および線分析結果を示す。a)は，Fig. 6.3 の単結晶ダイヤモンド/ろう材界面を拡大したものである。b)~e)は，それぞれ a)の領域における C, Ag, Cu 及び Ti の面分析結果である。接合界面への Ti の層状の分布や，Ti の存在領域への C が重なった分布がわかる。これらの元素についての界面に垂直な方向の線分析を f)に示す。a)において，ろう材の母材部分には，共晶組織が明瞭に現れているが，単結晶ダイヤモンドとろう材の接合界面付近には，これとは別に層状の組織が観察された。b)に示す C の濃度分布が極端に低下している部分は a)に示す SEM 像におけるダイヤモンドの接合面とほぼ一致しており，この部分が接合界面であることを示している。また，一部の C は，接合界面からろう材側にも分布していることがわかった。c)に示す Ag の分布は，a), c)に示す界面から離れた領域から濃度が増加する傾向が見られた。一方，d)に示す Cu の分布は，c) の Ag と比較して，より接合界面に近い領域から濃度が高くなっており，なおかつ接合界面に沿って濃化している層の存在が観察された。また，Ag の濃度が高い部分は相対的に Cu の濃度が低くなっていることがわかった。e)に示す Ti の分布は，c), d)の分布と大きく異なり，接合界面にのみ濃化した領域が 2~3μm 程度の厚さで観察され，ろう材の母材部分にはほとんど存在していないことがわかった。

Fig. 6.4 f)は，b) ~ e)の観察領域における C, Ag, Cu, Ti それぞれの線分析結果である。なお，線分析における濃度は，面分析の濃度を平均して算出している。接合界面において C の濃度が急激に低下するとともに Ti の濃度が急激に増加し，C の濃度がほぼ 0 となった領域で Ti 濃度が最大値を示し，その後急激に減少していた。Ti 濃度最高値は，接合界面から 1μm 弱の領域で得られた。Cu は，接合界面から少し離れた部分から濃度が高くなっており，Ti の濃度と比較して，その立ち上がりには差が



a) SEM Image, b) C, c) Ag, d) Cu, e) Ti f)Line analyses

Fig. 6.4 Map and line analyses of cross section of a single crystal diamond and WC-Co dissimilar joining specimen.

見られた。Cu 濃度の最高値は，Ti 濃度のそれと比較してろう材母材側に位置しており，その後，接合界面から離れるに従って濃度が減少していた。しかし，Ti 濃度がほぼ 0 になったあたりから，ろう材母材部分にかけて一定の濃度を保っていた。Ag は Ti の濃度がほぼ 0 に近くなったあたりから濃度が増加していた。

Fig. 6.5 は，Fig. 6.4 に示す C, Cu および Ti の分布を重ねて表示した面分析結果である。接合界面に沿って，サブミクロンオーダーの Ti と C の分布が重なった黄色の部分に示す領域が存在していることが明らかとなった。さらにそのろう材側に，水色で示した Cu と Ti が重なった領域が 2~3μm 程度の厚さで存在し，ろう材母材部分には Ti が分布していないことがわかった。

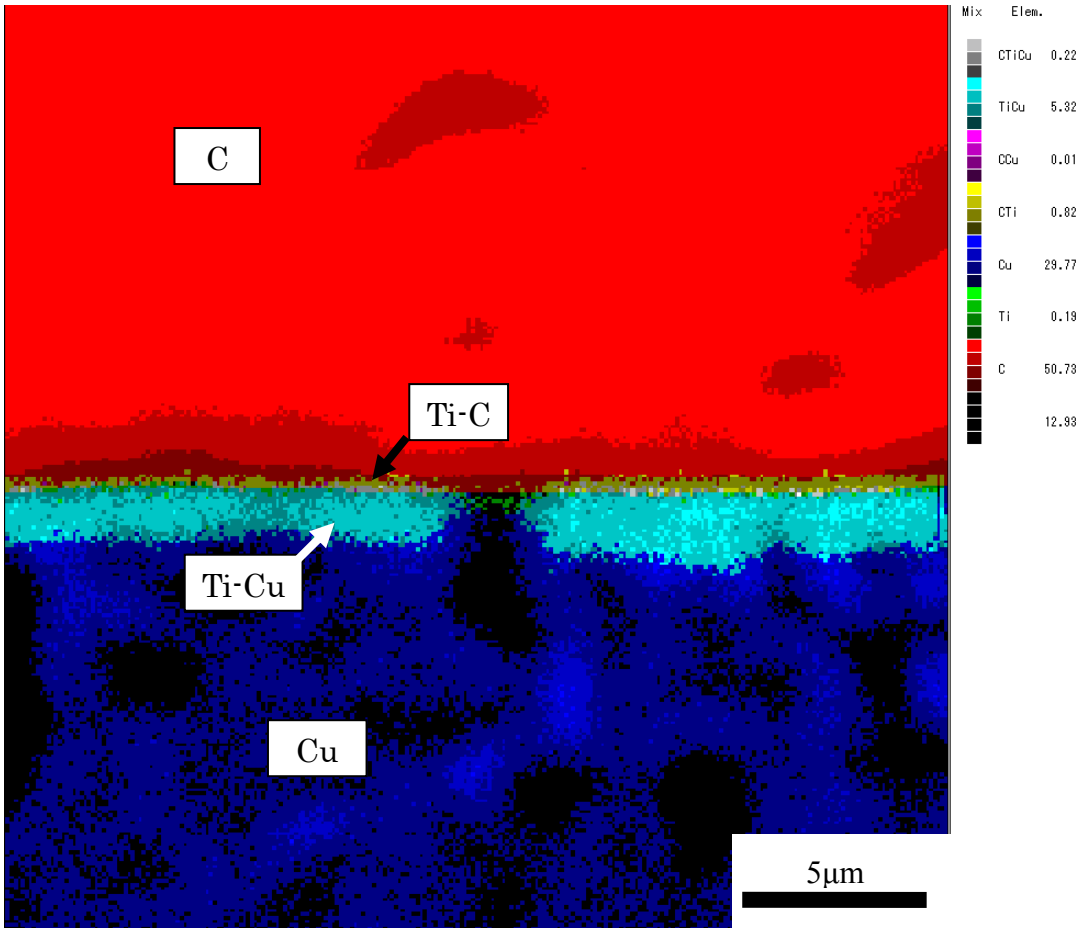
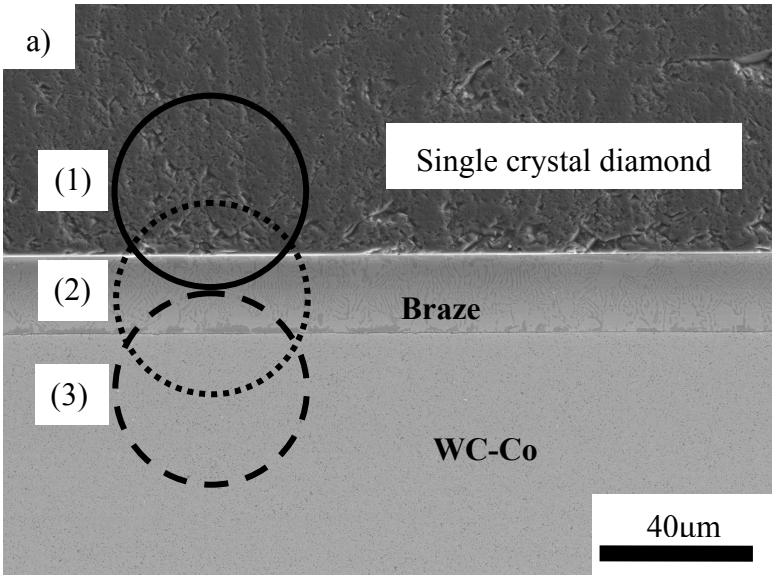
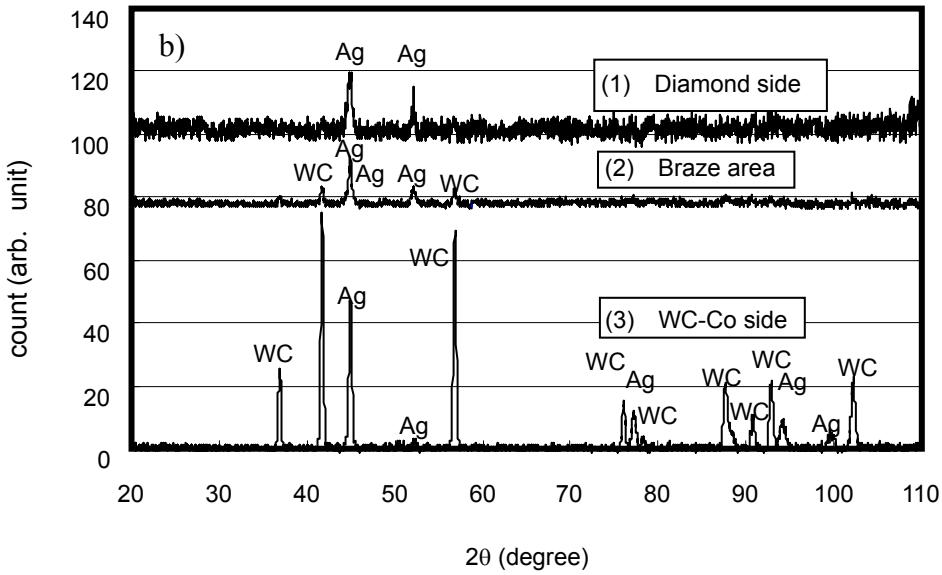


Fig. 6.5 Distribution of C, Ti, and Cu at the interface of a single crystal diamond and WC-Co dissimilar joining specimen.





a) X-Ray radiation area

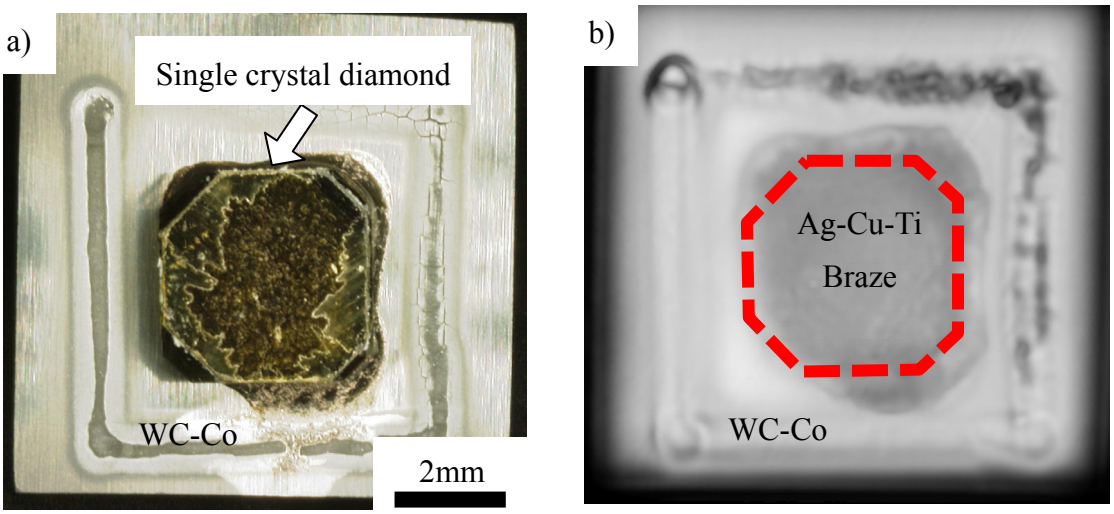
b) XRD profiles (1) Diamond side, (2) Braze area, (3) WC-Co side

Fig. 6.6 XRD profiles of a single crystal diamond and WC-Co dissimilar joining specimen at the interface.

Fig. 6.6 に接合界面付近の XRD 測定結果を示す。接合界面付近で数点の測定を実施しており，Fig. 6.6 a) の点線部分は，b)におけるそれぞれの測定結果と対応する。単結晶ダイヤモンド寄りの(1)における測定ではろう材由来の Ag のピークが観察され，ろう材部分の(2)では Ag 並びに超硬合金のピークが観察された。超硬合金寄りの(3)における測定では，超硬合金及び Ag に起因するピークが観察された。いずれの測定においても，接合界面の反応層に起因する TiC の明瞭なピークは確認できなかった。

6.3.2 単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング接合界面の超音波顕微鏡を用いた非破壊検査

Fig. 6.7 a)及び b)に，単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング試料の外観及び界面の超音波顕微鏡像を示す。a)の中央正方形の黄色透明部分は単結晶ダイヤモンド，単結晶ダイヤモンド周囲の部分は接合界面からはみ出したろう材，その周辺の金属光沢部分は基材超硬合金である。また，b)の中央部黒色の領域が接合界面で溶融したろう材である。ろう材が溶融した領域には大きな欠陥やボイド等は見られなかった。



a) Appearance of a specimen

b) Scanning Acoustic Microscopy image

Fig. 6.7 Interface observation of a single crystal diamond and WC-Co dissimilar joining specimen interface using Scanning Acoustic Microscopy.

6.3.3 単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング接合継手のせん断試験

断面観察やろう付界面の非破壊検査を行った後，せん断試験を実施した。代表例として，Fig. 6.8 にせん断試験後の試料の光学顕微鏡観察結果を示す。写真中心部の黄色部分が単結晶ダイヤモンド，周囲の金属光沢部分が基材の超硬合金である。単結晶ダイヤモンドの部分がせん断試験による破面である。すべての試料において，破壊は，単結晶ダイヤモンドの母材側で発生していた。Fig. 6.9 に，せん断強度のワイブルプロットを示す。最も強度の低い試験片でも 70MPa 以上であり，最も強度の高いものは 200MPa 近い値を示した。個々の強度値はグラフ上でほぼ直線状にプロットされており，ばらつきが少ない。ワイブル係数が 2.62 であり，平均せん断強度 μ は 116 MPa であった。

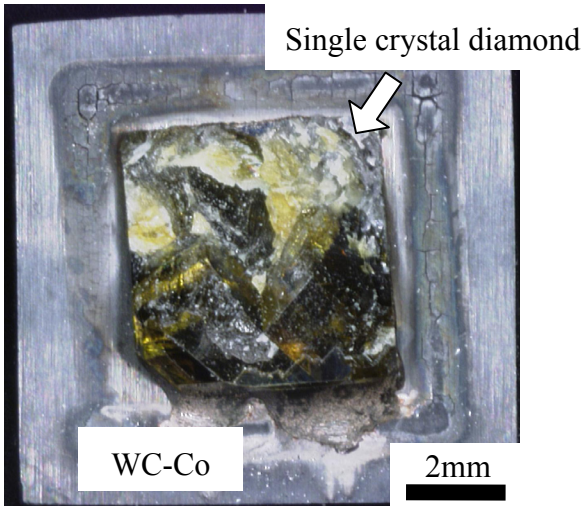


Fig. 6.8 Appearance of a single crystal diamond and WC-Co dissimilar joining specimen after shear strength test.

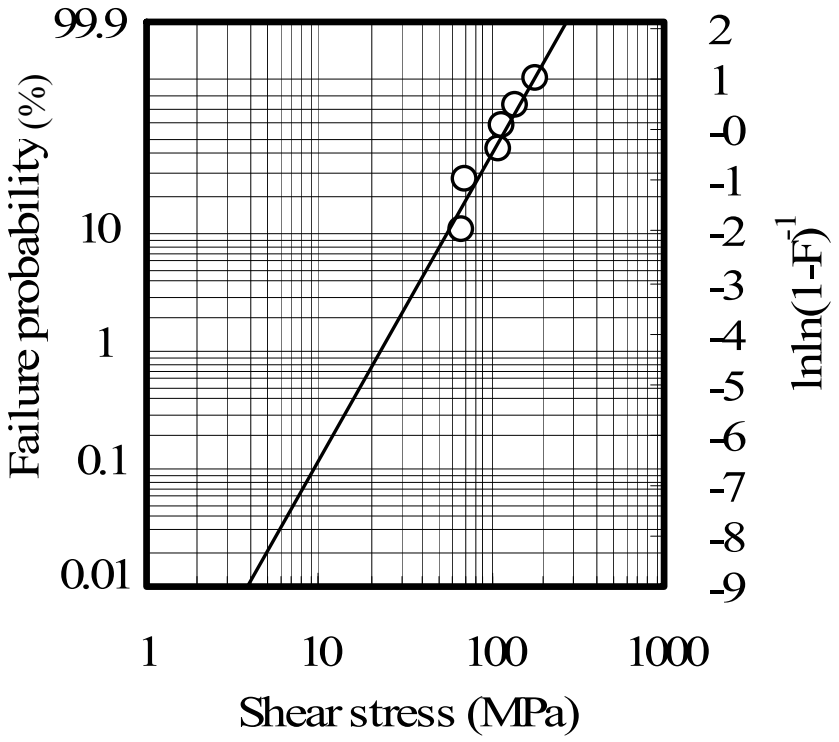


Fig. 6.9 The Weibull distributions of shear strength test of single crystal diamond and WC-Co dissimilar joining specimens.

6.3.4 立方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造

Fig. 6.10 に，PCBN と超硬合金のレーザブレージング試料の接合界面を観察した低倍の SEM 写真を示す。PCBN/ろう材界面では隙間なくろう材が密着していることがわかる。また，超硬合金とろう材の接合界面も同じく密着しており，ボイド等は観察されなかった。また，Fig. 6.10 右側の隅肉部の形状から，実験に用いた Ag-Cu-1.68%Ti ろう材と PCBN 及び超硬合金のぬれ性は非常に良好であることがわかった。

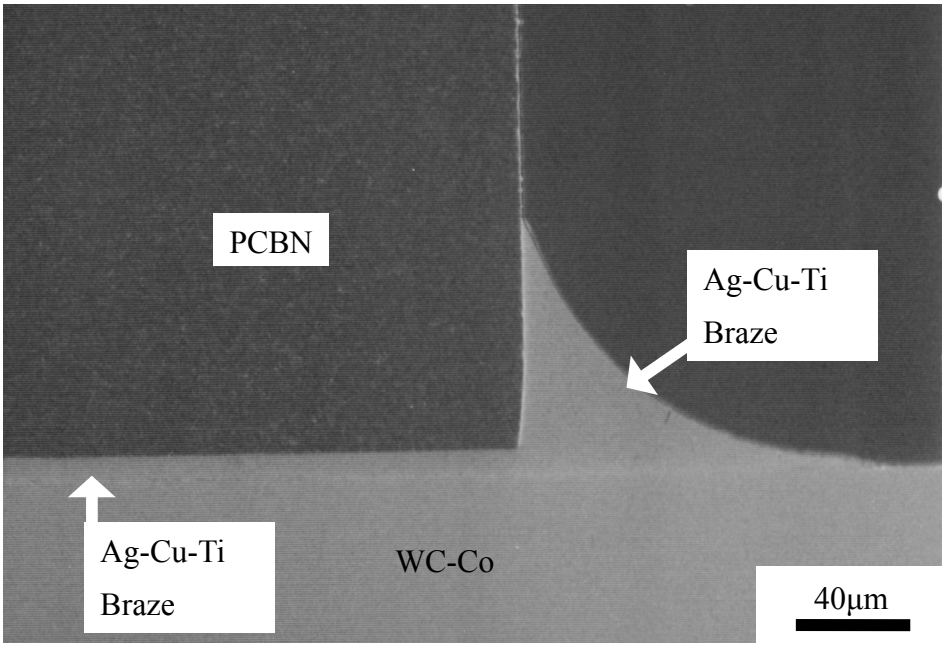
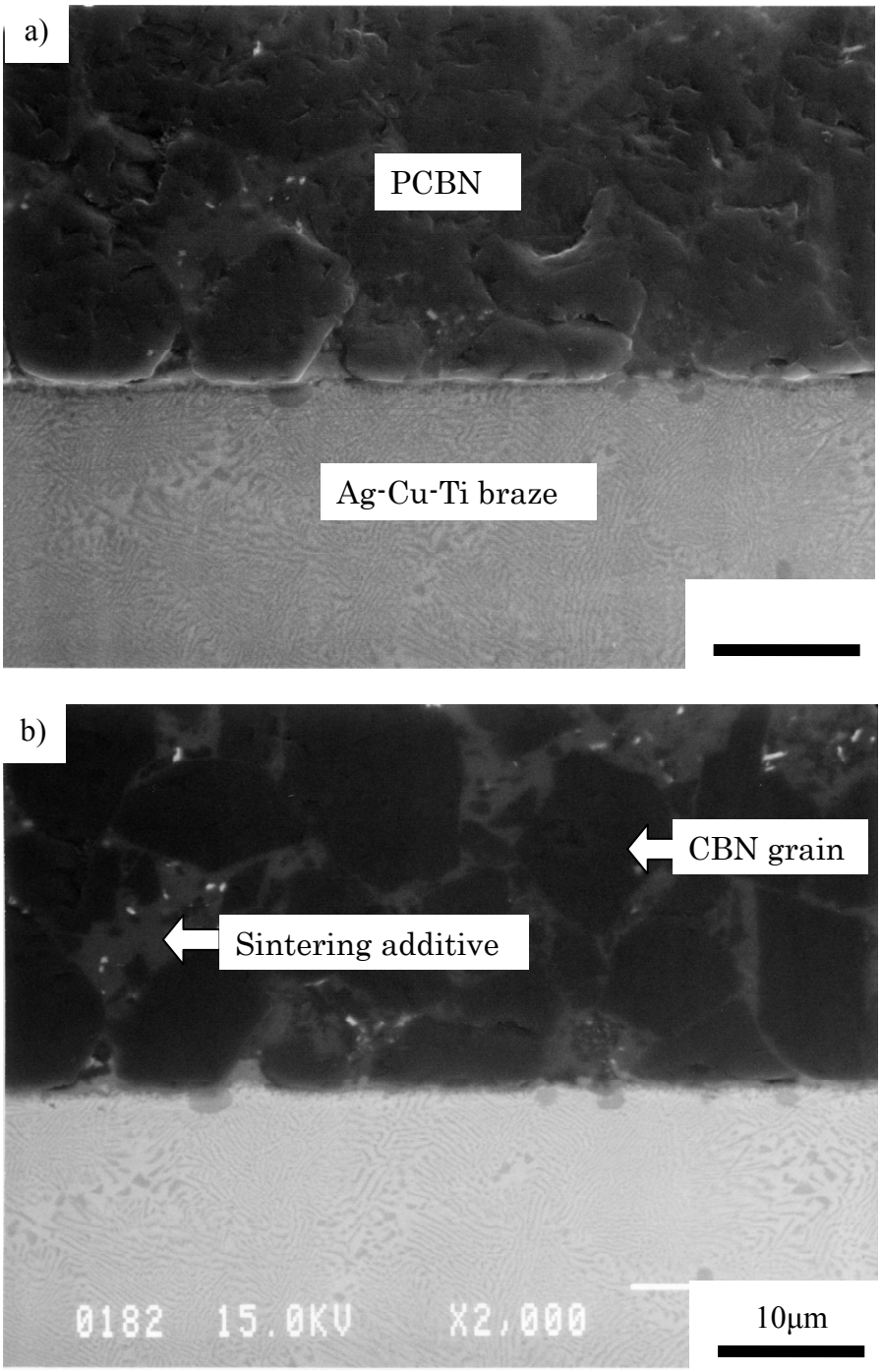


Fig. 6.10 Cross sectional SEM Image of a PCBN and WC-Co dissimilar joining specimen joined by laser brazing with Ag-Cu-Ti braze.

Fig. 6.11 に，Fig. 6.10 における PCBN と Ag-Cu-Ti 合金の接合界面の SEM 観察結果を示す。Fig. 6.11 a)に示される，表面形状からの情報量の多い二次電子像では，PCBN の結晶粒の状況や接合界面にろう材が密着している様子がわかった。一方，反射電子像では，原子番号効果による濃淡が顕著に現れやすい。そのため，b)では，焼結助剤と考えられる B や N よりも重い元素が，c-BN の結晶粒界に存在していることがわかる。a)，b)を比較すると，ろう材は，PCBN の焼結助剤を溶融することなく，PCBN と密着していることがわかった。接合界面付近の EPMA 点分析結果からは，B，N，Al，Ag, Cu 及び Ti の存在が確認された。



a) Scanning electron image, b) Backscattering electron image

Fig. 6.11 Difference between scanning electron image and backscattering electron image of PCBN / Ag-Cu-Ti braze interface.

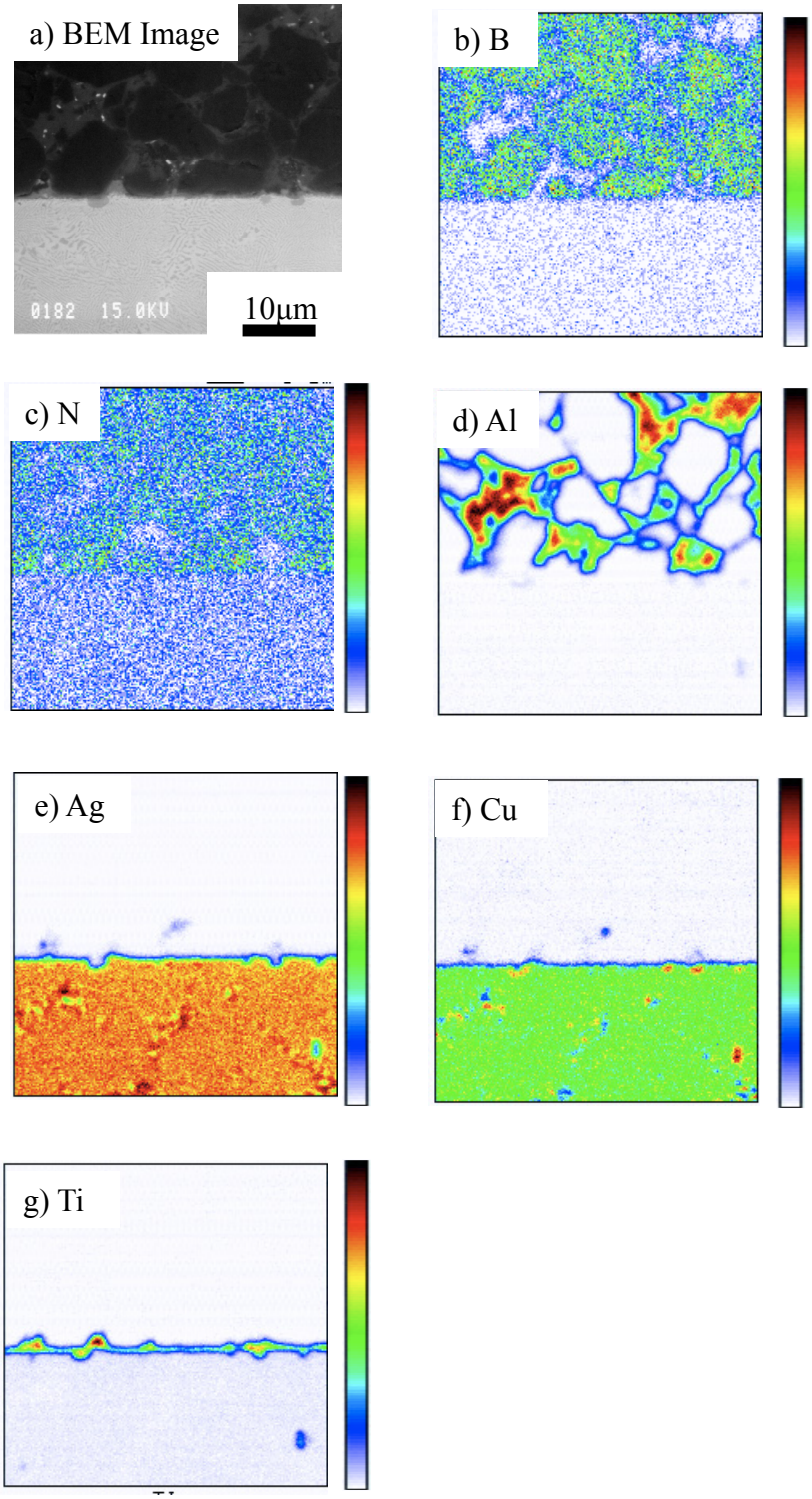


Fig. 6.12 Map analysis of a PCBN / Ag-Cu-Ti braze interface.

Fig. 6.12 に，PCBN/ろう材界面の EPMA による面分析および線分析結果を示す。a)は，Fig. 6.11 b)の PCBN/ろう材界面の反射電子像を拡大したものである。b)~ g)は，それぞれ a)の領域における B, N, Al, Ag, Cu 及び Ti の面分析結果である。PCBN 側は，B, N 及び Al で構成されており，c-BN の焼結助剤成分として Al が添加されていることが明らかとなった。また，c-BN 結晶粒界の Al はレーザブレージングにより溶融していないことから，Ag-Cu-Ti ろう材は，PCBN の粒界を浸食することなく接合を行うことが可能であることがわかった。さらに，g)に示す Ti の分布状況から，ろう材に含まれる Ti のほとんどが PCBN との反応に消費されていることがわかった。

Fig. 6.13 に，PCBN/ろう材界面の微小 XRD 測定結果を示す。PCBN 母材部分における測定では，c-BN 由来のピークと共に，焼結助剤として添加された Al に関連する AlN 並びに Al_2O_3 が観察された。PCBN とろう材の接合界面部分では，PCBN に起因するこれらのピークに加えて，ろう材由来の Ag 並びに超硬合金由来の WC のピークが観察されたものの，Fig. 6.12 で観察された接合界面の反応層に起因する TiN をはじめとする Ti-N 化合物のピークは他のピークと重なる位置にあるため，独立した明瞭なピークは確認できなかった。

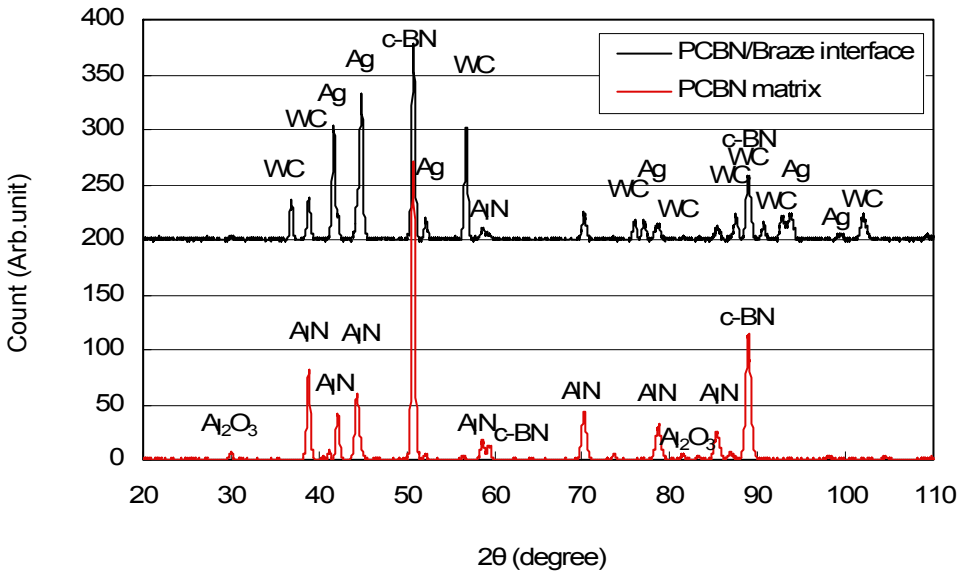


Fig. 6.13 XRD profiles of a PCBN / WC-Co dissimilar joining interface using Ag-Cu-Ti braze.

6.4 考察

6.4.1 単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造

Fig. 6.4 及び Fig. 6.5 に示す Ti 及び C の分布から，単結晶ダイヤモンド/ろう材界面での厚さ約 1μm 弱の Ti-C を主成分とする反応層の生成が見られる。中村ら[11,12]は表面を 0.5μm のダイヤモンドパウダーで研磨した天然単結晶ダイヤモンドと Mo の炉中真空ろう付を Ag-Cu-Ti 合金を用いて行った結果，単結晶ダイヤモンドとろう材の接合界面に厚さ 0.2μm の TiC が生成していることを明らかにしている。これは，Fig. 6.4 及び Fig. 6.6 で得られた結果と一致する。従って，本研究で確認された Ti-C 反応層は TiC で構成されていると考えられる。また，本実験では，R_a=15nm と非常に平滑な表面を持つ合成ダイヤモンド(100)面を実験に使用しているため，ダイヤモンド側の形状による反応層の厚さばらつきが中村らの研究[11,12]と比べて小さくなっている。このため，反応層の形成状況を明確にすることが可能となった。ダイヤモンド表面に形成した TiC はサブミクロンオーダーの厚さしかないものの，この反応層が存在することにより，さらに外側に形成した Cu-Ti 化合物層の存在も相まって，ろう材とのぬれ性を改善していると考えられる。Fig. 6.6 における XRD 測定では，接合界面付近で数点の測定を実施したものの，結果として反応相に起因する明確なピークは見られなかった。これは，反応層の厚みが非常に薄いこと，ならびに表面が平滑な単結晶ダイヤモンドを使用したことにより，第 2 章に示した h-BN と Ag-Cu-Ti ろう付の場合と比較すると接合界面の凹凸が少なくなり，反応相のボリュームが相対的に少なかったことに起因する。Fig. 6.6 b)での測定において，単結晶ダイヤモンドに起因するピークが観察されなかった理由としては，今回実験に使用したダイヤモンドが単結晶であるため，測定した 2θ の範囲では回折ピークが存在しない[13]ことによる。

また，Fig. 6.7 a)に示すように単結晶ダイヤモンドとろう材のぬれ性が良好であったことから，ろう材が接合界面から全ての外縁部にまでぬれ広がっている。Fig. 6.7 b)に示す超音波顕微鏡を用いて接合界面の密着状況についての観察では，界面内部はろう材で満たされており，大きなボイドや欠陥等は見られなかった。使用したろう材の面積は，第 2 章で示した h-BN の場合と同様に，接合界面の約 80%に調製している。しかし，単結晶ダイヤモンドの場合，h-BN の場合と比較して，同じ分量のろう材でもぬれ広がり性が良好なため，ダイヤモンドの外縁部の全てに良好な隅肉が形成されている。

6.4.2 単結晶ダイヤモンド/超硬合金レーザブレージング接合継手のせん断強度

Fig. 6.8 に示したせん断試験後の試料の光学顕微鏡観察結果からは，破断が単結

晶ダイヤモンドの部分から発生していることがわかる。すべての試料において，破壊は単結晶ダイヤモンドの母材側で発生していたことから，接合界面の強度は継手として十分な強度を持っている。Fig. 6.9 に示したワイブルプロットからは，70MPa~200MPa のせん断強度を示すとともに，個々の強度値はグラフ上でほぼ直線状にプロットされており，ばらつきが少ないことがわかる。全ての破壊が母材側で発生していることとあわせて考慮すると，せん断破壊は単一モードすなわち母材強度に起因して発生していると推察される。ダイヤモンド自体を研磨する際にかかるせん断応力は 40MPa 程度とされており [14]，本研究により得られた値はこの値を大きく上回るものである。実用工具として単結晶ダイヤモンドを使用する場合には，ダイヤモンド自体の研磨と比較して接合部にかかる力は小さいと考えられることから，本研究で得られた接合体は実用材としての強度を満足していると推察される。

ダイヤモンドは，全ての物質の中で最も硬く，脆性材料でもある。従って，本研究のせん断試験では，実用工具としての使用条件も考慮し，セラミックス材料での強度試験でも多用される 0.5mm/min と緩やかなクロスヘッドスピードを用いて実験を行った。脆性材料における試験法による強度の差は，3 点曲げ試験と比較して単純引張り試験値は 1/2 程度にまで低下すること，セラミックスの引張り強度の実測値は理論値の 1/10 程度まで低下することが明らかとなっている [15,16]。実験に用いたダイヤモンド材料のせん断試験面には，結晶成長の際に発生した成長丘やピット等が存在しており，これらはせん断試験の際，応力集中を発生させる要因となり得る。本研究におけるせん断強度すなわちダイヤモンドの母材強度が平均 116MPa 程度であった理由は，これらの要因が重なったものと考えられる。

6.4.3 立方晶窒化ホウ素/超硬合金レーザブレージング接合界面の構造

Fig. 6.10 に示した PCBN と超硬合金のレーザブレージング試料の接合界面を観察した低倍の SEM 写真からは，PCBN/ろう材界面では隙間なくろう材が密着していることや隅肉部の形状から，実験に用いた Ag-Cu-1.68%Ti ろう材と PCBN 及び超硬合金のぬれ性は非常に良好であることが明らかとなった。これらは，Chattopadhyay[6]らの単結晶 c-BN 砥粒のろう付の結果と一致する。また，Fig. 6.11 に示した PCBN と Ag-Cu-Ti 合金の接合界面の SEM 観察結果及び Fig. 6.12 の面分析結果からは，焼結助剤の Al が c-BN の結晶粒界に存在しており，Ag-Cu-Ti ろう材は，PCBN 及びその粒界を浸食することなく接合を行うことが可能であることがわかった。さらに，Fig. 6.12 g)に示す Ti の分布状況から，ろう材に含まれる Ti のほとんどが PCBN との反応に消費されていることがわかった。この反応生成物は h-BN との接合によって生じたものと同じ Ti-N 化

合物であると考えられる[17]。

さらに，a)の反射電子像からはc-BNの結晶粒界が接合界面に接している部分に周囲の反応層とは異なる形状を持った部分が存在する。これらは，d)及びg)のAl，Tiの分布状況から，c-BNの結晶粒界に存在するAlとTiが反応し，Ti-Al化合物を形成しているものと推察される。第2章から第5章で使用したh-BNは焼結助剤を含まなかったため，界面において考慮すべき反応は，ろう材中のTiとB及びNだけであった。そのため，反応生成物についても単純な系を用いて議論することが可能であった。しかし，この章で取り上げた PCBN のように焼結助剤を添加して焼成したセラミックスや複合材料のようにセラミックス中に第 2 相を含む材料の場合，ろう材に含まれる成分，特に活性成分と第2相との反応を考慮する必要がある。これらの反応相を同定する目的で，Fig. 6.13に示す界面の微小XRD測定を行ったが，得られたピークはPCBNや超硬合金母相，並びにろう材中に含まれるAgのピークなどであり，界面反応層の同定までは至らなかった。これは，6.4.1 節の単結晶ダイヤモンドの場合と同様に，界面反応層や第 2 相の体積が小さかったことで，これらのピーク強度が弱くなったためである。一方，第 2 章で示した h-BN/Ag-Cu-Ti ろう材界面の微小 XRD では，界面反応層のTiN由来のピークが得られた。この理由としては，h-BNの開気孔にAg-Cu-Tiろう材が流入することで接合界面の面積が増加したことに起因すると考えられる。

また，単結晶材料と多結晶材料では，結晶粒界の存在や単結晶材料の面方位など，表面状態に与える要因が大きく異なる。6.3.2 節で示した単結晶ダイヤモンドの場合，ナノメートルオーダーの平滑さをもち，表面粗さがきわめて小さいことから，接合界面は微小レベルでも平坦と考えられる。一方，多結晶材料の場合，6.3.5 節に PCBN の場合を示したように，結晶粒界を有し，単結晶材料と比べるとその表面粗さは大きくなる。特に第2章で取り上げた開気孔率の高いh-BNと比較すると，さらにその差が顕著となっていることがわかる。このことから，接合を行う際には材料の表面粗さなどの状態がぬれ性や接合強度に与える影響を考慮する必要がある[18]。

6.5 結言

単結晶ダイヤモンド及び PCBN と超硬合金のレーザブレージングを行い，接合界面の評価並びにせん断強度試験を行ったところ，以下の点が明らかとなった。

(1) 単結晶ダイヤモンド/Ag-Cu-Ti ろう材接合界面には TiC を主成分とする反応層ならびにその外側での Ti-Cu 反応層の生成が推察された。

(2) 単結晶ダイヤモンドとろう材のぬれ性が良好であり，超音波顕微鏡を用いて接合界面の密着状況について観察したところ，界面内部はろう材で満たされており，大きなボイドや欠陥等は見られず，密着性は良好であった。

(3) 単結晶ダイヤモンドと超硬合金接合試料のせん断強度は平均 116MPa であり，破断した部位は単結晶ダイヤモンドであった。すべての試料において，破壊は単結晶ダイヤモンドの母材側で発生していたことから，接合界面の強度は継手として十分な強度を持つ。

(4) PCBN/Ag-Cu-Ti ろう材のぬれ性は良好であり，接合界面には Ti-N 反応相ならびに c-BN との結晶粒界に存在する Al と Ti の反応生成物の形成が示唆される。

参考文献

1) Y. Sechi, T. Tsumura, K. Nakata: “Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide” Materials and Design, Vol.31, (2010) p.2071-2077.
2) Y. Sechi, T. Matsumoto, K. Nakata: “Time dependence of contact angle between silver-copper-titanium alloys and boron nitride” Ceramic Transactions, Vol.219, (2010) p.175-182.
3) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura, K. Nakata: “Composition Dependence of Titanium in Silver-Copper-Titanium Alloy Braze on Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride Ceramics and Cemented Carbide” Materials Transactions, Vol. 50, No.6, (2009) p.1294-1299.
4) 角谷均, 佐藤周一:「高圧合成ダイヤモンド単結晶」 材料, Vol.43, No.486, (1994) p.367-368.
5) 角谷均, 佐藤周一:「高品位ダイヤモンド単結晶の高圧合成」 セラミックス, Vol. 32, No.6, (1997) p.457-460.
6) A. K. Chattopadhyay, H. E. Hinetermann: “On brazing of cubic boron nitride abrasive crystals to steel substrate with alloys containing Cr or Ti” Journal of Materials Science, Vol.28, No.21, (1993) p.5887-5893.
7) 原田高志, 久木野暁, 金田泰幸, 深谷朋弘, 若林俊嘉, 佐橋稔之, 後藤光宏, 中井哲男:「コーティッド cBN 焼結体工具の開発」 SEI テクニカルレビュー, No.158, (2001) p.75-79.
8) レーザー学会編,「レーザープロセッシング応用便覧」, NGT, (2006).
9) W. Weibull: “A statistical distribution function of wide applicability” Journal of Applied Mechanics, Vol.18, No.3, (1951) p.293-297.
10) P. Stanley, H. Fessler, A. D..Sivill: “An engineer’s approach to the prediction of failure probability in brittle components” Proceedings of the British Ceramic Society, Vol.22, No.3, (1973) p.453-487.
11) 中村吉紀, 今西康博, 上田章:「ダイヤモンドと金属の接合」 滋賀県工業技術センター研究報告, Vol.4, (1991) p.80-90.
12) 中村吉紀, 松本价三良, 大柳満之, 上條栄治, 小泉光恵, 竹谷芳一, 上田章:「自己燃焼反応熱を利用したダイヤモンドと金属の瞬間接合技術の開発」 滋賀県工業技術センター研究報告, Vol.6, (1993) p.104-109.
13) 目黒貴一, 西林良樹, 今井貴浩: 大型ダイヤモンド単結晶成長プロセスの開発,

SEI テクニカルレビュー, No.163, (2003) p53-59.
14) 山崎敬久, 鈴村暁男, 池庄司 敏孝, 小池 純基:「超音波を併用したダイヤモンドの Fe-42Ni への Zn-5Al はんだ付」溶接学会全国大会講演概要, 87, (2010) p.164-165.
15) 日本セラミックス協会編集委員会基礎工学講座小委員会編:セラミックスの機械的性質(第 6 版), (1989) p.13-24.
16) W. Kingery, 植松敬三:セラミックス材料科学入門 基礎編・応用編, 内田老鶴圃, (1980).
17) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones, R. M. Crispin: “Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics” Journal of Materials Science, Vol.25, No.6 (1990) p.2679-2689.
18) P. Shen, H. Fujii, K. nogi: “Effect of temperature and surface roughness on the wettability of boron nitride by molten Al” Journal of Materials Science, Vol.42, No.10, (2007) p.3564-3568.

第 7 章　結論

セラミックスは一般的に高融点で硬く脆い難加工性材料であり，熱膨張係数，熱伝導率，電磁気的特性など，金属材料とは大きく異なる特徴を有し，機能材料として使用されることが多い。これらの独特な性質は，セラミックスの原子間結合様式が共有結合やイオン結合といった特異な電子構造を取ることに由来する。一方，金属材料は，延性／展性に富み，機械加工が容易で，セラミックスと比較して安価な物が多く，構造材料／機能材料をはじめ，幅広く利用されている。これらの性質は，原子間結合様式が自由電子を媒介とした金属結合であることに由来する。前述のように多くの魅力的な性質を示すセラミックスを，金属材料と接合・一体化することで，セラミックスの特徴を生かしつつ，それぞれの素材が単一材料では実現できないような優れた特性を有す高機能な部材・構造体の作製が可能となる。ろう付法を用いた異種材料接合は，機械的締結よりも高精度であり，鋳ぐるみのように形状に左右される要因が少なく，高分子を用いた接着と比較して耐熱温度が高く，それぞれの部材の特徴を組み合わせることで，部材の高付加価値化を容易に実現することのできる手法の一つである。

セラミックスの直接ろう付に Ti などの活性金属を用いる場合，活性金属の酸化や熱応力-ひずみの発生に起因する接合欠陥を抑制するために，10^{-3}Pa 程度の高真空に排気可能な真空炉中で長時間加熱を行うことが一般的である。ところが，これらの異種材料接合体には，接合時の加熱による接合界面近傍での材質劣化や，熱応力-ひずみの発生に起因する接合欠陥が生じやすいなどの問題点がある。特に酸化に弱いダイヤモンドなどの場合，前述のような真空炉を使用した場合，長時間の加熱に曝されることによる材質の劣化が懸念される。

そこで，本研究では加熱手段として局所的かつ短時間での加熱が可能であり，母材の材質劣化抑制に優れたレーザブレージング法を取り上げ，工具等の小型部品の多品種少量生産に対応した水冷不要な小型チャンバーによるセラミックス／金属接合プロセスを確立することを主眼とした。セラミックス／金属接合プロセスの確立を行うため，使用するセラミックス材料としては六方晶窒化ホウ素(h-BN)を取り上げ，他のセラミックス材料に対する応用展開の指標とした。さらに，接合過程で重要な要因を占める，ろう材中の活性成分である Ti 添加率とぬれ性及び接合強度の相関について検討を行った。加えて，接合界面の微細構造について明らかにすることで，接合機構の基礎的な部分に関する検討を行った。最後に，実用材料への応用を図るため，高精度切削工具や放熱基板としての利用が期待される単結晶ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ

素(c-BN)の接合を行った。

本章で得られた成果は各章ごとに要約しているが，主な結果を下記に総括する。

第 1 章は，セラミックスと金属の異材接合の必要性と，同接合にレーザブレージングを用いることの意義を明示し，現状のセラミックスと金属異材接合の問題と解決すべき課題を提示した。そして，本研究の目的ならびに構成について概説した。

第 2 章では Ag-Cu-Ti 合金ろう材を用いたレーザブレージング法を取り上げ，工具等の小型部品の多品種少量生産に対応した水冷不要な小型チャンバーによるセラミックス／金属接合プロセスを確立することを目的として研究を行った。使用するセラミックス材料としては，ぬれ性の点で他の材料と比較して接合が困難である h-BN を取り上げ，他のセラミックス材料に対する応用展開の指標となるようにした。その結果を以下に記す。

(1) Ag-Cu-Ti ろう/h-BN の接触角ならびに Ag-Cu-Ti ろう/WC-Co の接触角は鋭角を示し，それぞれのぬれ性は良好であった。

(2) Ag-Cu-Ti ろう/h-BN 接合界面のぬれ性は良好であり，Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti のいずれのろう材を用いた場合においても，h-BN の表面の微細な開気孔部分に溶融したろう材が浸入した組織形成を確認した。

(3) Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti のいずれのろう材を用いた場合においても，Ag-Cu-Ti ろう/h-BN 接合界面には，同領域に Ti と N が多く分布しており，1~2μm の厚みをもった TiN を主成分とする反応層が EPMA により観察された。

(4) 超音波顕微鏡を用いた接合界面の非破壊観察から，Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti いずれのろう材を用いた場合においても内部に大きな空隙が見られず，密着性は良好であった。

(5) 作製した試料のせん断試験を実施したところ，Ag-28.06%Cu-1.68%Ti をろう材に用いた場合，せん断強度は平均 6.5MPa であり，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti をろう材に用いた場合，せん断強度は平均 9.0MPa であった。これらは，セラミックス材料である h-BN の強度ばらつきの範囲内であると考えられる。

(6) Ag-28.06%Cu-1.68%Ti，Ag-27.68%Cu-1.25%Ti のいずれのろう材を用いた場合においても，これらの破断発生部位が接合界面からではなく，h-BN 側であったことから，接合界面が健全であることが示された。

第3章では，ろう付を行う上で重要となるh-BNに対するぬれ性について，Ag-Cu-Ti合金ろう材のTi添加率の影響を明らかにするため，ろう材の有効ろう付温度範囲である1073K~1173Kの中心値である1123Kにおける接触角測定を行い，断面観察や元素分析，微小X線回折ならびにぬれ性測定を実施した。さらに，レーザでの短時間加熱を行った場合のろう材の挙動について，高速度カメラによる観察を行い，静滴法とのろう材挙動の差異について比較を行った。その結果を以下に記す。

(1) Ar雰囲気の下で測定された1123Kにおけるh-BNとAg-Cu-Ti合金ろう材の静滴法による接触角は，Ti無添加時の約160°に比して0.41mass%以上のTi添加により30° 以下にまで低減する。

(2) Ag-Cu-Ti合金ろう材中への過剰なTiの添加は，1123Kにおける長時間の加熱後においてもh-BNとの反応に寄与しない過剰なTiがろう材中に残存することにつながる。また，過剰のTiは金属間化合物であるCu_3Tiとしてろう材中に晶出する。

(3) レーザを用いた短時間加熱を行った場合，溶融直後の液滴の接触角は鈍角であったが，時間の経過に従って，液滴とh-BNの接触部分が広がり，最終的には鋭角となった。接触角の低下には，時間経過によるろう材端部での3重点付近での界面反応層の生成による効果に加え，溶融直後から加熱終了時までの温度上昇も影響している。

(4) レーザを用いた短時間加熱を行った場合，真空排気が低真空程度であっても，99.999%の高純度Arを雰囲気ガスとして用いることで，Tiの酸化はろう材表面に限定される。

第4章では，h-BNと超硬合金のレーザブレージング特性へのAg-Cu-Ti合金ろう材のTi添加率の影響を明らかにするため，異なるTi添加率のろう材を用いたレーザブレージング接合継手を作製し，その形成組織，接合界面の非破壊検査及びせん断強度を検討した。その結果を以下に記す。

(1) Ag-Cuろう材に対して，活性材として1.25mass%以上のTiを添加し，ろう材の溶融温度よりも高い1123K以上に加熱することにより，h-BNと超硬合金のレーザブレージングによる良好な接合強度を得ることができる。

(2) Ag-Cu-Tiろう材中のTi添加率が0.63 ~ 0.85 mass %の場合，h-BNと超硬合金の異材レーザブレージングにおける接合強度は低かった。これは，接合界面での破壊発生が原因と推察される。

(3) レーザブレージングプロセスと1123Kにおける静滴法測定におけるろう材のぬれ

挙動の差異は，加熱方法に起因する高温保持時間の差によって引き起こされる界面反応層の生成状況の違いが原因であると推察される。

第 5 章では，h-BN と超硬合金の Ag-Cu-Ti 合金ろう材を用いた異材レーザブレージング接合部の微細結晶構造を，透過電子顕微鏡を用いた解析により明らかにした。その結果を以下に記す。

(1) Ag-Cu-Ti 合金ろう材と h-BN 接合界面のぬれ性は良好であり，短時間の加熱過程においても，板状結晶である h-BN の数十 nm 程度の微細な空隙に対してろう材が流入し，接合界面は密着していた。
(2) 接合界面には，Ag-Cu-Ti ろう材中の Ti が偏析し h-BN 中の N と反応することにより数十~100nm の厚さを持つ TiN 反応層が生成する。これは，ろう材中の Ti と h-BN 中の N との反応により生成したものであり，微結晶の集合体として存在した。
(3) 接合界面に生成した数十~100nm 程度の厚みの TiN 反応層の存在が，h-BN と Ag-Cu-Ti 合金ろう材のぬれ性改善に大きく影響している。

第 6 章では，第 2 章から第 5 章までの結果を踏まえ，実用材料への応用を図ることを目指して，高精度切削工具としての利用が期待される単結晶ダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素と超硬合金とのレーザブレージング接合を行い，その接合性を評価し，実用性について議論した。その結果を以下に記す。

(1) 単結晶ダイヤモンド/Ag-Cu-Ti ろう材接合界面には TiC を主成分とする反応層ならびにその外側での Ti-Cu 反応層の生成が推察された。
(2) 単結晶ダイヤモンドとろう材のぬれ性が良好であり，超音波顕微鏡を用いて接合界面の密着状況について観察したところ，界面内部はろう材で満たされており，大きなボイドや欠陥等は見られず，密着性は良好であった。
(3) 単結晶ダイヤモンドと超硬合金接合試料のせん断強度は平均 116MPa であり，破断した部位は単結晶ダイヤモンドであった。すべての試料において，破壊は単結晶ダイヤモンドの母材側で発生していたことから，接合界面の強度は継手として十分な強度を持つ。
(4) PCBN/Ag-Cu-Ti ろう材のぬれ性は良好であり，接合界面には Ti-N 反応相ならびに c-BN との結晶粒界に存在する Al と Ti の反応生成物の形成が示唆される。

第 7 章は，本研究で得られた結果を総括した。

謝辞

本研究をまとめるにあたり，懇切に御指導と御鞭撻を賜った大阪大学接合科学研究所　教授　中田　一博　博士に心より感謝致します。

また，本論文に貴重な御助言と御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻　教授　廣瀬　明夫　博士，大阪大学接合科学研究所　教授　藤井　英俊　博士に深く感謝致します。

そして，有益なご助言とご教示を頂いた大阪大学名誉教授　弘津　禎彦　博士，同　名誉教授　野城　清　博士，同　名誉教授　森　博太郎　博士，同　大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻　教授　掛下　知行　博士，　同　接合科学研究所　教授　田中　学　博士に厚く感謝致します。

大阪大学接合科学研究所加工システム研究部門エネルギープロセス学分野　助教　津村　卓也　博士，同　機能評価研究部門　機能性診断学分野　助教（現　東洋炭素株式会社）　松本　大平　博士には，本研究の実施，結果の検討などご指導とご鞭撻を賜りました。心から厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり，株式会社栗本鐵工所　技術開発本部　山本　尚嗣　博士，大阪大学超高圧電子顕微鏡センター　坂田　孝夫　博士，ならびに接合科学研究所技術専門職員　西村　巌　様に多大なご協力を頂きました。深く感謝致します。

本研究を遂行するにおいて，株式会社信栄製作所より装置の使用や供試材の提供等，多大な御援助を頂きました。同社　相談役　竹崎　昭夫　様をはじめ関係各位の皆様に厚く感謝致します。

また，本研究の実施に際してご協力を賜りました，大阪大学接合科学研究所　加工システム研究部門　エネルギープロセス学分野の永塚　公彬　様ならびに秘書　柏原美佐緒　様はじめ関係各位，機能評価研究部門　機能性診断学分野の吉原　幸秀様はじめ研究室の皆様，　接合機構研究部門　溶接機構学分野の山村　威雄　様（現　住友金属工業株式会社）はじめ研究室の皆様，鹿児島県工業技術センターの関係各位に深く御礼申し上げます。

最後に，研究の間をさまざまな点で支えてくれた家族に感謝します。

原著論文目録

1) Yoshihisa Sechi, Takuya Tsumura and Kazuhiro Nakata: “Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide” Materials & Design, Vol. 31, (2010) p.2071-2077. (2 章)

2) Yoshihisa Sechi, Taihei Matsumoto and Kazuhiro Nakata: “Time dependence of contact angle between silver-copper-titanium alloys and boron nitride” Ceramic Transactions, Vol. 219, (2010) p.175-182. (3 章)

3) Yoshihisa Sechi, Akio Takezaki, Taihei Matsumoto, Takuya Tsumura and Kazuhiro Nakata: “Composition Dependence of Titanium in Silver-Copper-Titanium Alloy Braze on Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride Ceramics and Cemented Carbide” Materials Transactions, Vol. 50, No.6, (2009) p.1294-1299. (3,4 章)

4) 瀬知啓久，竹崎昭夫，松本大平，津村卓也，中田一博：「窒化ホウ素と超硬合金の異材レーザブレージングにおける Ag-Cu-Ti 合金ろう材特性の Ti 濃度依存性」日本金属学会誌, Vol.74, No.10, (2010) p.643-649. (3,4 章)

国際会議発表

1) Yoshihisa Sechi , Akio Takezaki , Takuya Tsumura and Kazuhiro Nakata: "Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride and Tungsten Carbide" Second International Symposium on Smart Processing Technology (SPT '07), 主催, Welding and Joining Research Institute Osaka University, Osaka (Japan), Nov. 27–28, (2007) abstract p.114, proceedings: Smart Process Technology Vol.2, (2008) p.27-30.

2) Yoshihisa Sechi, Akio Takezaki, Takuya Tsumura and Kazuhiro Nakata: "Interfacial evaluation of dissimilar laser brazing of Boron Nitride and Tungsten Carbide" 8th International Symposium of the Japan Welding Society, (8WS), 主催 Japan Welding Society, Kyoto (Japan), Nov 16-18, (2008) abstract p.233.

3) Yoshihisa Sechi, Akio Takezaki, Taihei Matsumoto, Takuya Tsumura and Kazuhiro Nakata: "Composition Dependence of Titanium in Silver-Copper-Titanium Alloy Braze on Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride and Tungsten Carbide" The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS 2008), 主催 Materials Research Society of Japan (MRS-J), Nagoya (Japan), Dec 8-12, (2007) abstract CD-ROM, PT-29.

4) Yoshihisa Sechi, Taihei Matsumoto and Kazuhiro Nakata: "Time dependence of contact angle between silver-copper-titanium alloy and boron nitride" The Third International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (ICCCI2009), 主催 Welding and Joining Research Institute Osaka University, Kurashiki (Japan), Sep 6-9, (2009) abstract p.152.

5) Yoshihisa Sechi, Taihei Matsumoto and Kazuhiro Nakata: "Wetting properties between silver-copper-titanium braze alloy and hexagonal boron

nitride" The 5th KWJS-JWS Joint Symposium of Young Researchers, 主催 The Korean Welding and Joining Society, Jeju (Korea), Nov 26, 2009, proceedings p.205-209.

6) Yoshihisa Sechi, and Kazuhiro Nakata: "Dissimilar Laser Brazing of Single Crystal Diamond and Tungsten Carbide" The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2010), 主催 Welding and Joining Research Institute Osaka University, Osaka (Japan), Nov 11-12, (2010) proceedings Vol.2, p. 3-4. （招待講演）

国内学会発表等

1) 瀬知 啓久, 竹崎 昭夫, 津村 卓也, 中田 一博 :「窒化ホウ素と超硬合金の異材レーザブレイジング」溶接学会平成 18 年度秋季全国大会(札幌), 9/22 (2006) 概要 p.302-303.

2) 瀬知 啓久, 竹崎 昭夫, 津村 卓也, 中田 一博 :「窒化ホウ素と超硬合金の異材レーザブレイジングにおける接合界面評価」 溶接学会平成 19 年度秋季全国大会(長野), 9/20 (2007) 概要 p.312-313.

3) 瀬知 啓久, 竹崎 昭夫, 松本 大平, 津村 卓也, 中田 一博 :「窒化ホウ素と超硬合金の異材レーザブレイジングにおけるろう材組成依存性」溶接学会平成 20 年度秋季全国大会(北九州), 9/12 (2008) 概要 p.396-397.

4) 瀬知 啓久 :「セラミックス/金属の異材レーザブレージング」 溶接学会九州支部 第 1 回 若手グループ研究会(鹿児島), 主催 溶接学会九州支部若手グループ, 3/17 (2009)

5) 瀬知 啓久, 松本 大平, 津村 卓也, 中田 一博 :「窒化ホウ素と超硬合金の異材レーザブレイジング継手強度に及ぼすろう材中の Ti 含有量の影響」 溶接学会平成 21 年度春季全国大会(東京), 4/23 (2009) 概要 p.210-211.

6) 瀬知 啓久, 中田 一博 :「窒化ホウ素と超硬合金の異材レーザブレージングにおけるろう材中の Ti 含有量の影響」 平成 21 年度 大阪大学接合科学研究所共同研究成果発表会(大阪), 11/25 (2009) 概要 p.1-2.

7) 瀬知 啓久, 中田 一博 :「単結晶ダイヤモンドと超硬合金の異材レーザブレージング」溶接学会平成 22 年度秋季全国大会(郡山), 9/7 (2010) 概要 p. 130-131.

勤務先研究機関での発表

1) 瀬知 啓久, 吉村 幸雄 :「異種材料接合における界面評価」 鹿児島県工業技術センター 平成 19 年度 研究成果発表会(鹿児島), 11/30 (2007) 予稿集 p.31.

2) 瀬知 啓久 :「局所加熱による接合界面の制御」 鹿児島県工業技術センター 平成 20 年度 研究成果発表会(鹿児島), 7/17 (2008) 予稿集 p.22-23.(ポスター)

3) 瀬知 啓久 :「局所加熱による接合界面の制御」 鹿児島県工業技術センター 平成 21 年度 研究成果発表会(鹿児島), 7/16 (2009) 予稿集 p.4-5. (口頭)

4) 瀬知 啓久, 新村 孝善:「多層接合における界面の耐酸化性に関する研究」 鹿児島県工業技術センター 平成 22 年度 研究成果発表会(鹿児島), 7/15 (2010) 予稿集 p.28-29.

研究所・センター紀要報告論文

1) 瀬知 啓久 :「レーザブレイジングによる異種材料接合に関する研究」 大阪大学接合科学研究所共同研究報告 2004 年度, (2005) p.26-27.

2) 瀬知 啓久 :「レーザブレイジングによる異種材料接合に関する研究」 大阪大学接合科学研究所共同研究報告 2005 年度, (2006) p.30-31.

3) 瀬知 啓久 :「レーザブレイジングによる異種材料接合に関する研究」 大阪大学接合科学研究所共同研究報告 2006 年度, (2007) p.13-14.

4) 瀬知 啓久 :「レーザブレイジングによる異種材料接合に関する研究」 大阪大学接合科学研究所共同研究報告 2007 年度, (2008) p.37-38.

5) 瀬知 啓久 :「レーザブレイジングによる異種材料接合に関する研究」 大阪大学接合科学研究所共同研究報告 2008 年度, (2009) p.41-42.

6) 瀬知 啓久 :「レーザブレイジングによる異種材料接合に関する研究」 大阪大学接合科学研究所共同研究報告 2009 年度, (2010) p.36-37.

7) 瀬知 啓久, 津村　卓也, 中田 一博 :「ブレーズ溶接による異種材料接合プロセス開発及び評価」 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト　材料生体ナノ構造解析支援　平成 18 年度実績報告書, 大阪大学超高圧電子顕微鏡センター, (2009) p.40-41.

8) 瀬知 啓久, 吉村 幸雄:「異種材料接合における界面評価」 鹿児島県工業技術センター研究報告 19, (2005) p.33-36.

9) 瀬知 啓久, 吉村 幸雄:「局所加熱による接合界面の制御」 鹿児島県工業技術センター研究報告 22, (2008) p.31-34.

10) 瀬知 啓久, 新村 孝善 :「多層接合における界面の耐酸化性に関する研究」 鹿児島県工業技術センター研究報告 23, (2009) p.45-50.

解説

瀬知 啓久, 中田 一博 :「セラミックスと金属の異材レーザブレージング」 ぶれいず, 日本溶接協会 ろう部会 Vol.44, No.115, (2010) p.17-24.