

Ti インサート金属を用いた炭化ケイ素と無酸素銅との摩擦圧接継手の界面構造

西本 明生¹ 安藤 正昭² 高橋 誠³ 有年 雅敏⁴
赤松 勝也¹ 池内 建二³

¹関西大学工学部先端マテリアル工学科

²秋田工業高等専門学校

³大阪大学接合科学研究所

⁴兵庫県立工業技術センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 10 (2003), pp. 538-546

© 2003 The Japan Institute of Metals

Interfacial Microstructure of SiC/Cu Joint Friction-Bonded with Ti Intermediate Layer

Akio Nishimoto¹, Masaaki Ando², Makoto Takahashi³, Masatoshi Aritoshi⁴,
Katsuya Akamatsu¹ and Kenji Ikeuchi³

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

²Akita National College of Technology, Akita 011-0923

³Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki 567-0047

⁴Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, Kobe 654-0037

In order to discuss the effect of a Ti intermediate layer on the strength of the friction-bonded joint of silicon carbide to copper, the microstructure of the joint interface was observed with a TEM. Specimens to be bonded were rods of pressureless-sintered SiC and oxygen-free copper. TEM observations revealed that reaction layers less than a few 10 nm thick were formed, which were identified as Cu, TiC, and Ti₅Si₃ on the basis of SAD pattern and EDX analyses. The Ti₅Si₃ layer was partly formed as discrete islands on the Cu side of the TiC layer. The Cu layer was located between SiC matrix and TiC layer, forming TiC/Cu double layers. The TiC/Cu double layers presented preferred orientation relationships with SiC, which can be expressed by the following equations.

$$\begin{aligned} (10\bar{1}2)_{6H-SiC} // (1\bar{1}1)_{TiC}, [1\bar{2}10]_{6H-SiC} // [110]_{TiC} \\ (10\bar{1}2)_{6H-SiC} // (1\bar{1}1)_{Cu}, [1\bar{2}10]_{6H-SiC} // [110]_{Cu} \end{aligned}$$

On the other hand, the Ti₅Si₃ layer showed no preferred orientation relationship with SiC or Cu. In addition to these reaction layers, amorphous layers of Si oxide ~100 nm thick were occasionally observed at the SiC/Cu interface. In the Cu-Ti mixing region adjacent to the joint interface, Cu₄Ti particles ~100 nm size in diameter were observed.

(Received May 12, 2003; Accepted August 8, 2003)

Keywords: silicon carbide, copper, titanium, reactive metal, friction bonding, reaction layer, titanium carbide, interfacial microstructure, transmission electron microscopy, lattice misfit

1. 緒 言

前報^{1,2)}において、炭化ケイ素と無酸素銅との摩擦圧接に活性金属インサート材を用いると、SiC と Cu との界面の接合強さが著しく改善されることおよび接合界面には厚さ数 100 nm 以下の反応層が形成されることを TEM 観察により明らかにした。しかし、一般に、摩擦圧接界面では、継手の中心部と外周部とで摩擦速度が異なるので摩擦面の温度や材料の流れが変化して、界面の位置によって組織が異なる。また、接合パラメータによっても界面の微細組織に影響を受ける。したがって、活性金属インサート材によるセラミックス/金属界面の接合強さの向上の効果を説明する手掛かりを

見出すためには、界面の構造や接合パラメータによって微細組織がどのように変化するかを調べる必要がある。

一方、セラミックスと金属との拡散接合やろう付に関するこれまでの研究において、接合強さが高い場合は、反応層を構成する結晶とセラミックスとの間に優先方位関係が成立し、格子の整合性の高い界面が形成していることを指摘できる³⁻⁸⁾。

そこで、本研究では Ti インサート金属を用いた炭化ケイ素と無酸素銅との摩擦圧接継手について、界面微細組織に及ぼす接合条件、とくに摩擦時間の影響および継手の軸中心からの距離に対する依存性について、TEM 観察によって詳細に調べ、さらに界面反応層とセラミックスとの結晶方位関係について検討を加えた。

2. 実験方法

本研究で用いたセラミックス試片は、常圧焼結炭化ケイ素（以後 SiC と略す）で、数%の Al_2O_3 および Er_2O_3 を焼結助剤としたものである（日本タングステン㈱製，NPS）。一方、金属側試片としては、無酸素銅（以後 Cu と略す）を用いた。SiC および Cu の接合用試片の形状はいずれも直径 16 mm である。用いたチタン（以後 Ti と略す）インサート金属は、厚さが 20 μm の市販の箔である。いずれの試片およびインサート金属の接合表面も摩擦圧接直前にアセトン中で脱脂洗浄した。

摩擦圧接はプレーキ式圧接機を用い、SiC 試片を回転側、Cu 試片を非回転側として行った。圧接条件は、回転数が 40 s^{-1} 、予備摩擦時間 t_0 および圧力 P_0 がそれぞれ 1 s および 10 MPa、摩擦時間 t_1 および圧力 P_1 が 3~10 s および 20 MPa、アップセット時間 t_2 および圧力 P_2 が 6 s および 30~70 MPa である。摩擦圧接中は活性金属の大気との反応による急激な酸化を防ぐために、液体窒素を接合部に注ぎ大気から遮断するようにした。圧接後は、接合部の冷却時に生じる熱応力の軽減のため、継手は断熱材中にて徐冷した。

摩擦圧接部の組織の観察は、透過電子顕微鏡（以後 TEM と略す）を用いて行った。TEM 観察用の薄膜試片は、接合部から切断砥石によって厚さ約 0.5 μm の薄板を切り出した。薄板試片の切り出し位置は中心部では軸中心から半径 2 mm 以内、外周部は中心から 5~7 mm である。その後約 100 μm まで粗研磨した後、ディスクカッターによって 3 mm 径の試片を切り出し、ディンプレーおよび Ar アトムビームミリングによる薄膜化を経て作製した。TEM 観察は日本電子㈱製 JEM-2010 を用い、加速電圧 200 kV にて行った。

3. 実験結果

前報¹⁾に述べたように、Ti インサート金属を用いた SiC と Cu との摩擦圧接部には、Cu と Ti とが機械的に混合する。最大幅 300 μm に渡って形成した Cu-Ti 混合層はさらに SiC との界面領域に厚さ 100 nm 以下の反応層を形成する。

Fig. 1 (a)は、摩擦時間 $t_1 = 3$ s の場合の接合界面の中心部（継手の軸周辺）で観察した TEM 像を示したもので、厚さ 30 nm 程度の反応層が認められる。この反応層を含む視野からの SAD (Selected Area Electron Diffraction) 法による回折図形を Fig. 1 (c)に示す。同心円状の回折パターンが観察でき、その結果よりこの反応層は TiC であることがわかった。

Fig. 1 (b)に示す暗視野像は、これらの TiC の粒径は 10 nm 程度と非常に微細なものであることを示す。また、同心円状の回折パターンは、TiC 粒は SiC 母相に対して特定の優先方位を持たないことを示唆する。さらに、この反応層およびその近傍を EDX 分析した結果が Fig. 2 である。(a)および (b)は、それぞれ Fig. 1 (a)中の点 a, b における EDX 点分析結果である。(a)は点 a の部分では、高強度の Ti および C の特性 X 線を示し、ここが主として Ti と C の化合物から成

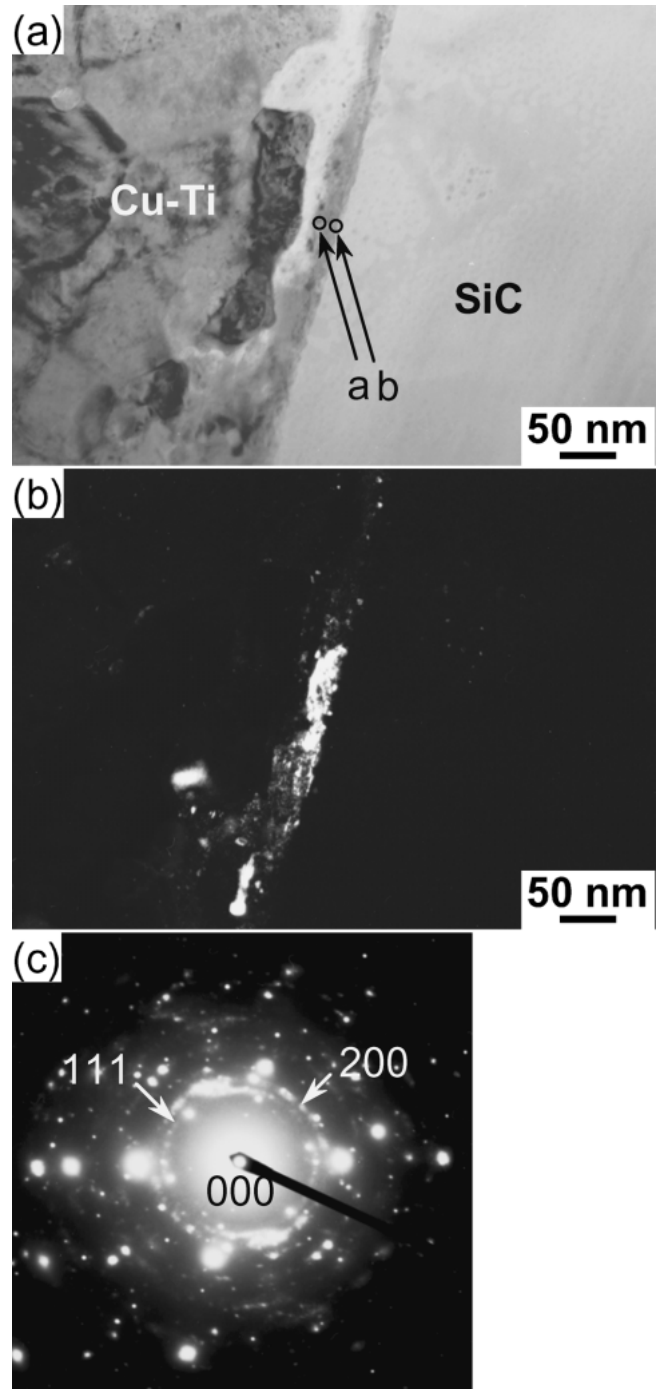


Fig. 1 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) SAD pattern from the TiC layer.

ることを裏付ける。さらに、この TiC 層と SiC 母相との界面近傍の点 b を EDX 分析した結果、(b)に示すように、点 a よりも高強度の Cu の特性 X 線を検出し、SiC 母相と TiC 層との間に、薄い Cu 層を形成していることを示唆する。ただしこの層は明視野像や電子線回折では明瞭に同定できなかった。以上より、ここに示した界面領域には、TiC/Cu 2 重層を形成していると考えられる。継手の中心部では、このような TiC/Cu 2 重層領域がほとんどを占める。ただし、TiC と Cu が 2 層に分離せず互いに混合した厚い層（厚さ~300 nm）もまれに観察された。

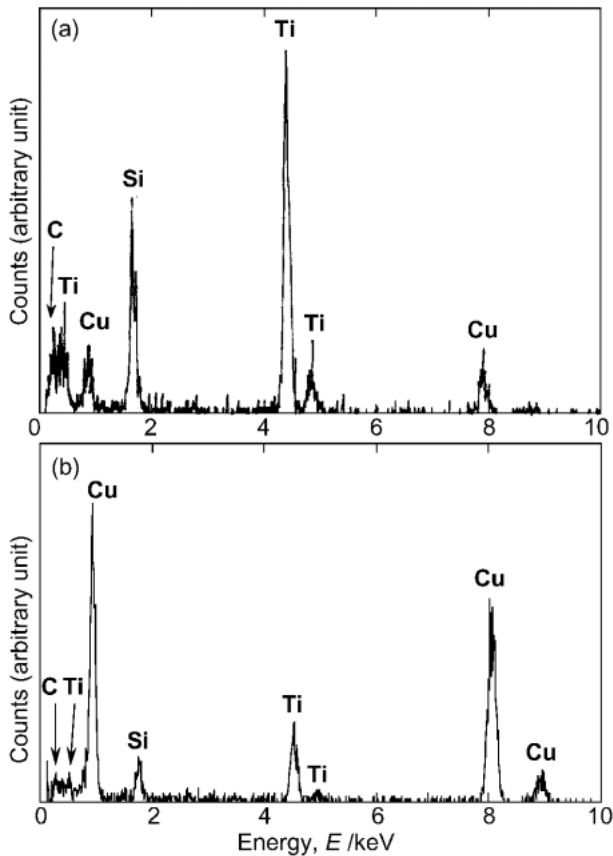


Fig. 2 EDX spectra from spots represented by the corresponding letters in Fig. 1(a).

接合界面の外周部では、Fig. 3 に示すように、厚さ約 20 nm の界面反応層が観察できる。この反応層は、Fig. 1 に示す中心部で観察した反応層と比べて、若干厚さが薄くなる傾向を示すが、より明瞭な 2 層構造を示していた。この 2 層構造内からの NBD (Nano-Beam Electron Diffraction) 図形を Fig. 3 (b) に示す。この回折図形は TiC および Cu からのものと同定でき、しかも TiC/Cu 層はそれぞれ同方位を有していることを示唆する。さらに、この界面領域を EDX 分析した結果、Cu 層は SiC 母相と TiC 層の間に存在していることがわかった。継手の外周部ではこのような 2 層形成部が大部分を占めるが、Fig. 4 に示すように、この 2 層の Cu-Ti 混合層側に柱状晶層がさらに観察される部分もある。この層からの NBD 図形を (c) に示す。この回折図形は、 Ti_5Si_3 の [010] 極と指数付けできる。一方、(d) は、SiC 母相に接した界面層からの NBD 図形であるが、TiC/Cu 層の存在を示し、さらに両層がほぼ同じ方位を有していることを示唆する。(b) は、 Ti_5Si_3 の (002) 反射回折線による暗視野像で、この結果は Ti_5Si_3 層は TiC/Cu 層と比べてかなり厚く、結晶粒径も約 50 nm と大きいことを示す。Fig. 5 は Fig. 4 (a) の視野の EDX 分析結果を示す。(a)、(b)、(e) はそれぞれ Cu-Ti 混合層、 Ti_5Si_3 および SiC 母相からのものである。(c) と (d) は、 Ti_5Si_3 層と SiC 母相とに挟まれた領域からのもので、(c) では (b) と比べ Si のピークが下がり、C のピークが増加することから、ここが主として Ti と C の化合物、すなわち TiC 層から成ることがわかる。また、SiC 母相に最

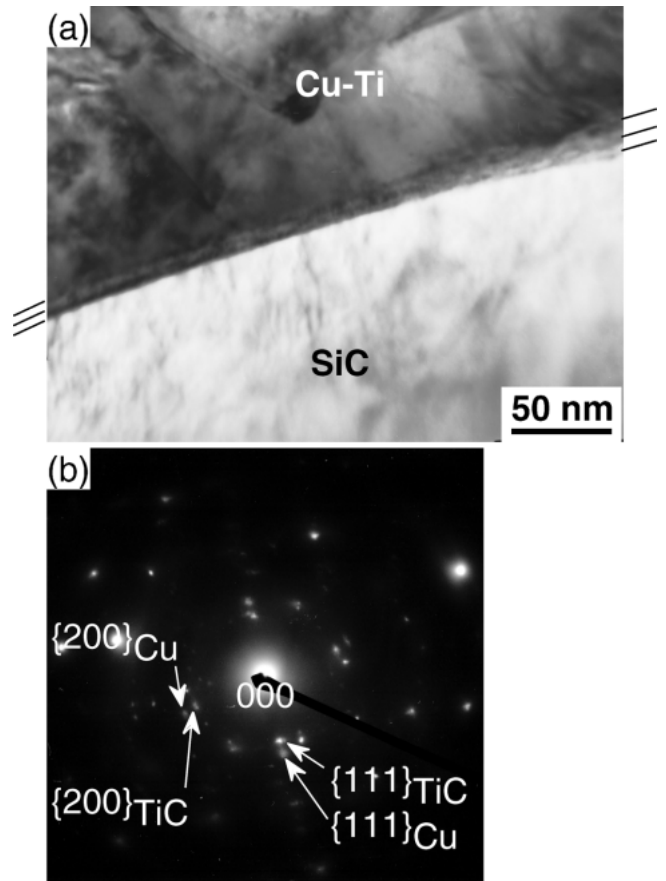


Fig. 3 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image and (b) NBD pattern from the TiC and Cu layer.

近接の層からは、(d) に示すように、(c) と比べて高い Cu のピークが観察され、この部分が Cu を主成分とすることを示す。これらの結果は、電子線回折の結果から示唆された界面構造、すなわち Cu-Ti 混合層側から、 Ti_5Si_3 層、TiC 層、Cu 層そして SiC 母相となる多相構造を裏付けるものである。

一方、 $t_1 = 10$ s の場合、 $t_1 = 3$ s の場合と比べると反応層の厚さが増大する傾向が見られる。中心部においても SiC 母相と Cu-Ti 混合層との間に厚さ 50 nm 程度の TiC/Cu 2 重層が界面のほぼ全域にわたって形成される。また接合界面が SiC 側へ入り込んでいる部分において、TiC/Cu 2 重層の Cu-Ti 混合層側に島状の Ti_5Si_3 形成が一部認められた。

外周部では、TiC/Cu 2 重層の混合層側に Ti_5Si_3 が層状に形成されている部分も認められている。外周部においては、中心部と比べて、TiC/Cu 2 重層の厚さが大きくなり、また Ti_5Si_3 も形成領域および厚さ共に増加する傾向が見られた。なお、 Ti_5Si_3 に関しては、隣接する Cu-Ti 混合層および TiC 層のいずれに対しても優先方位関係を見出せなかった。

一方、Cu-Ti 混合層中を観察すると、Fig. 6 に示すように、粒径 200 nm 程度の析出物が認められた。(b) はこの析出物からの SAD 図形で、 Cu_4Ti の [50 $\bar{1}$] 極と指数付けできる。また、この析出物からは EDX 分析によっても、高強度の Cu および Ti の特性 X 線が検出された。

Ti インサート金属を用いた継手の接合界面の近傍には、

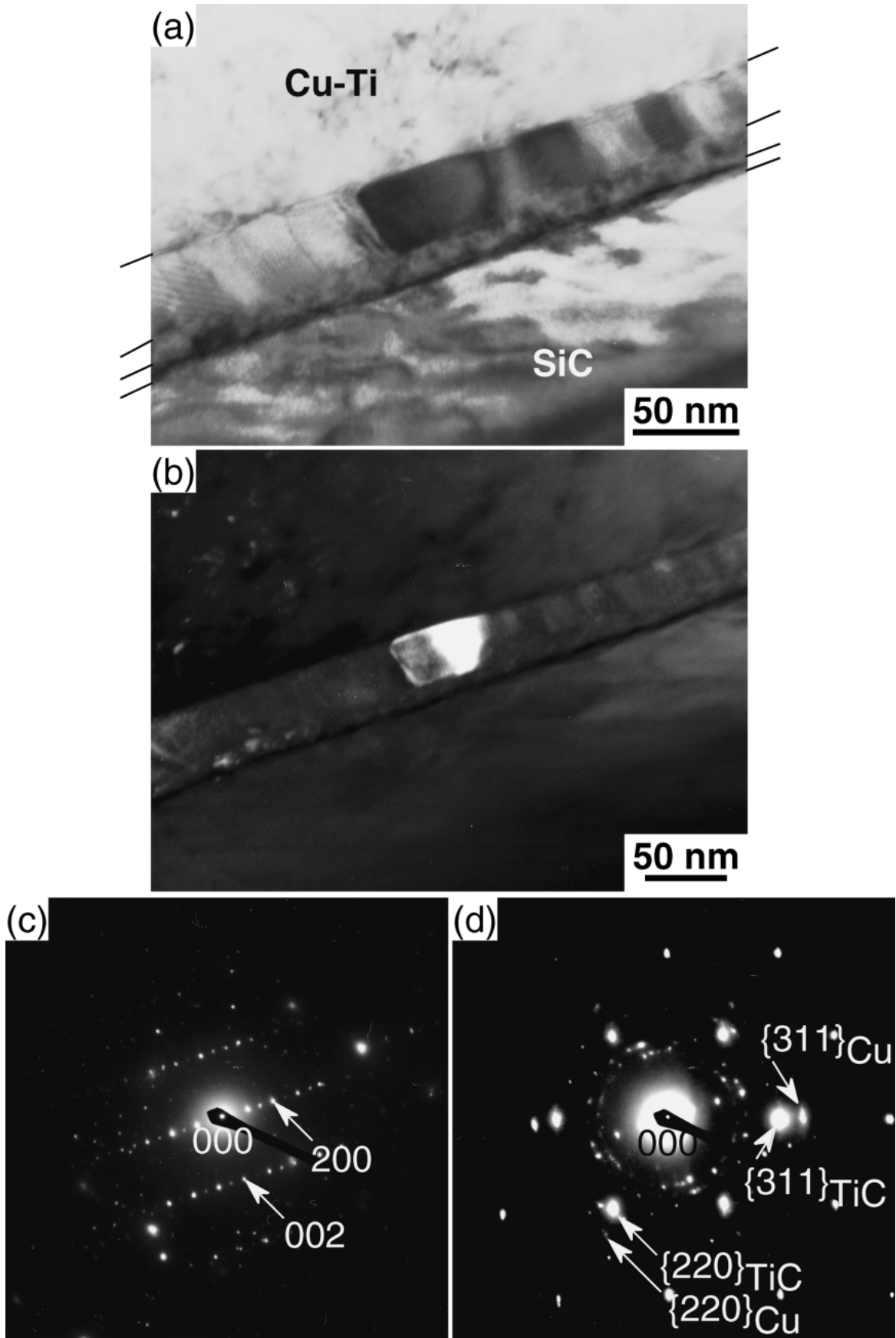


Fig. 4 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image of Ti₅Si₃, (c) NBD pattern from the [010] pole of Ti₅Si₃, and (d) NBD pattern from the TiC and Cu layer.

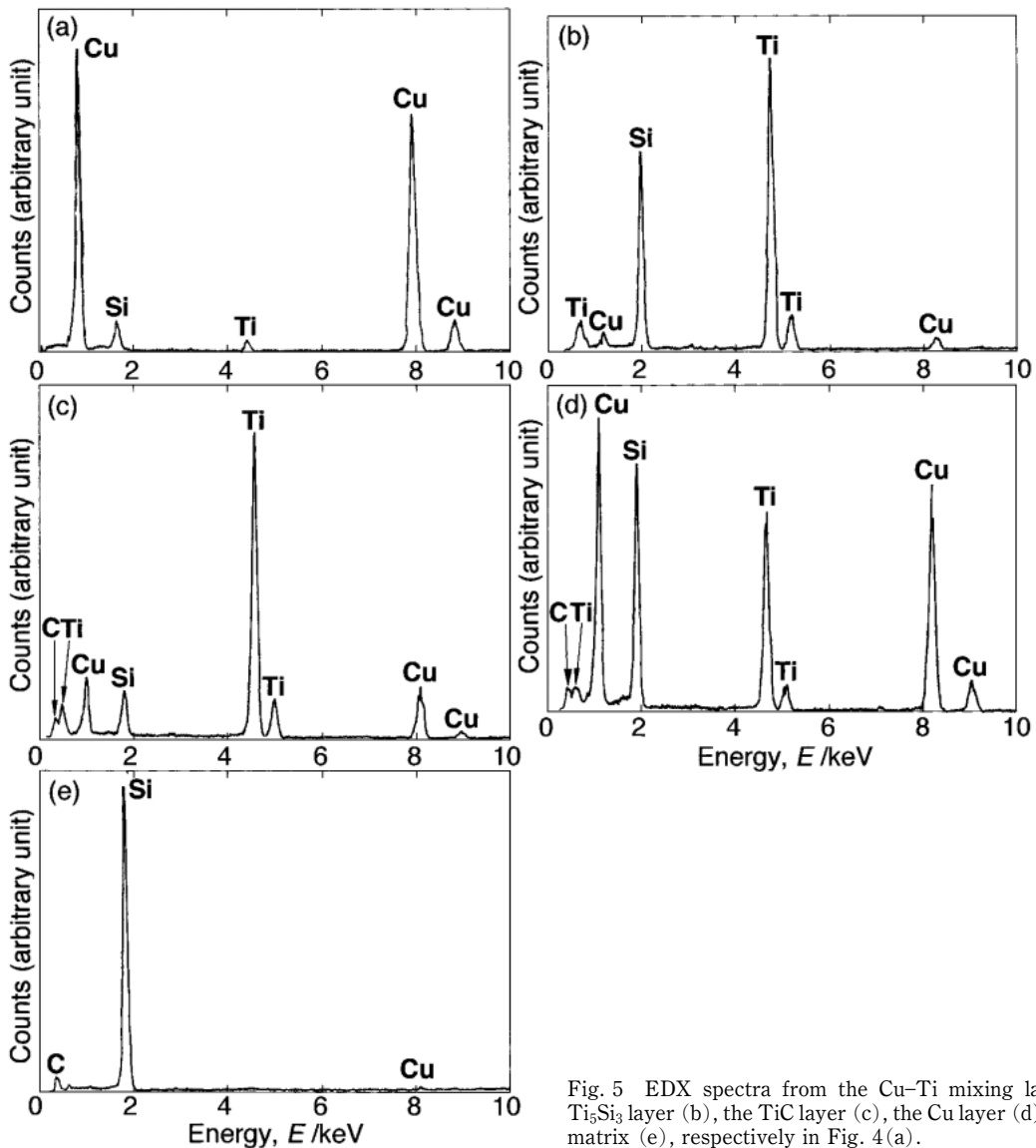


Fig. 5 EDX spectra from the Cu-Ti mixing layer (a), the Ti_5Si_3 layer (b), the TiC layer (c), the Cu layer (d), and the SiC matrix (e), respectively in Fig. 4(a).

以上の界面層以外に、Si-O 系酸化物と考えられる非晶質層もまれに観察できた。前報¹⁾において述べたように、この非晶質酸化物は SiC 表面上の酸化皮膜が摩擦圧接過程において完全に除去されず、残留したものと考えられる。

すでに示した Fig. 3 および 4 より、TiC/Cu 2 重層を構成する TiC および Cu 層はいずれも立方晶で、互いに同じ結晶方位を有することが示唆された。これらの TiC/Cu 2 重層は、さらに SiC 母相に対しても優先方位を持つことが Fig. 7 より示唆される。すなわち、(a)は、SiC 母相中の結晶粒界が TiC/Cu 2 重層に出合った部分の TEM 観察結果を示したものである。結晶粒界より右側の SiC 粒とそれに接する TiC/Cu 2 重層を含む領域からの SAD 図形を(c)に示す。この SAD 図形は、Fig. 8 に模式的に示すように、 $6H-SiC$ 結晶の $[1\bar{2}10]$ 極および TiC 結晶の $[110]$ 極が重なったものとして指数付けでき、これから TiC と SiC 結晶との間には、次式に示す方位関係が成立すると考えられる。

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

Fig. 7(b)は、(c)中の TiC の(002)反射の回折線を用いて撮った暗視野像で、SiC の結晶粒界より右側の SiC 粒に接する

2 重層中の TiC のみが、(c)中の回折図形を生ずる方位を持っていること、すなわち TiC の結晶方位が SiC によって支配されることを裏付けている。ただし、TiC の回折スポットは 15° 程度の広がりを持っており、TiC 層は少し方位のずれた結晶粒が集まったものであると思われる。2 重層中の Cu 層についても、暗視野像観察によって同様の結果が得られ、次式で示す方位関係が成立すると考えられる。

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

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

4. 考 察

4.1 摩擦圧接継手における界面構造

界面近傍を TEM 観察した結果を、Fig. 9 にまとめて模式的に示す。界面反応層としては、 Ti_5Si_3 層、TiC 層および Cu 層が観察された。これらの層は、いずれも摩擦時間 t_1 の

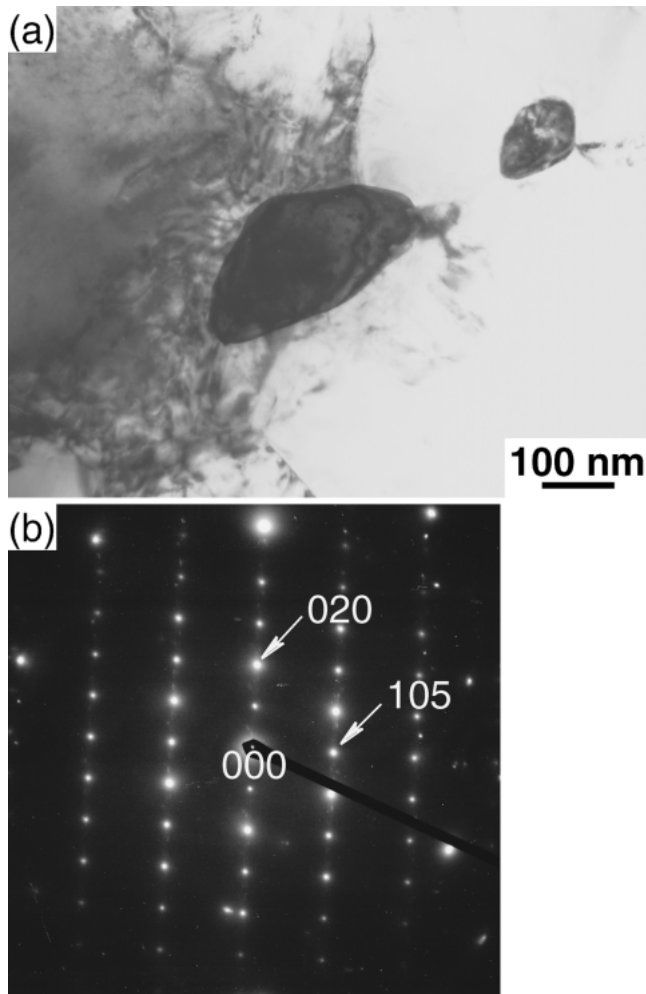


Fig. 6 TEM micrographs of a mixing layer adjacent to the joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image and (b) SAD pattern from the $[50\bar{1}]$ pole of Cu_4Ti .

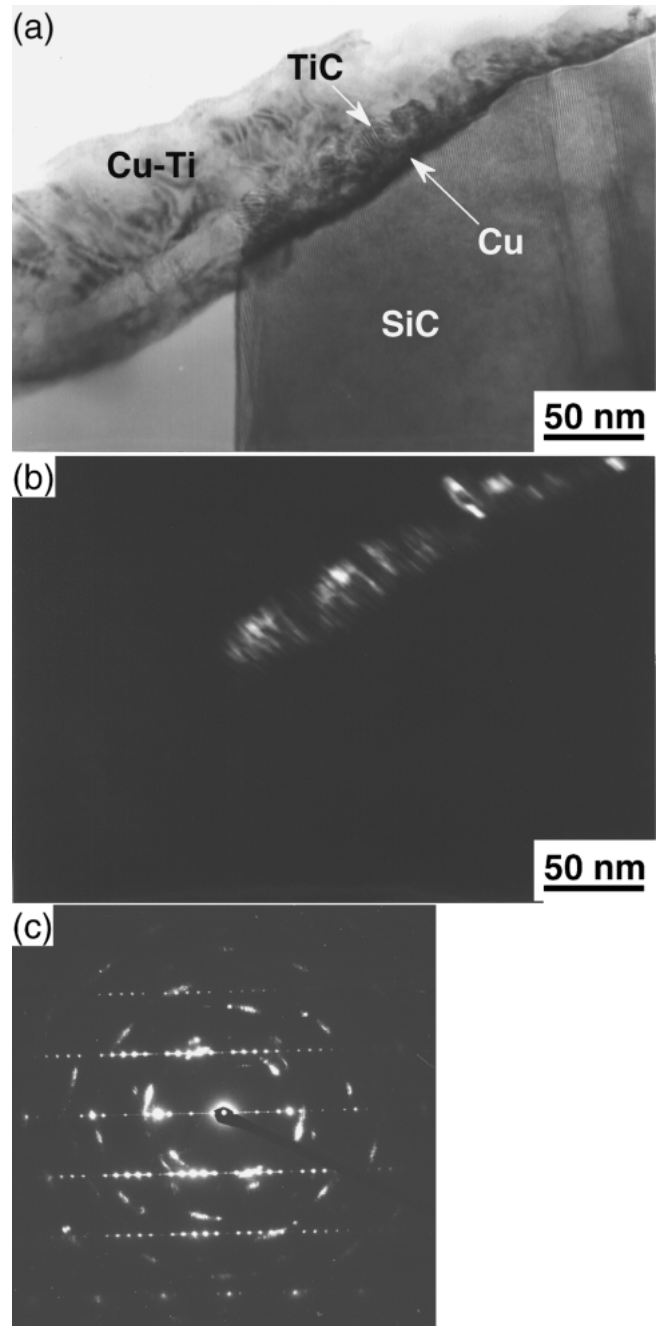


Fig. 7 TEM micrographs of a SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) bright field image, (b) dark field image of TiC, and (c) SAD pattern from the TiC layer and SiC matrix, where pole figures of $[110]_{\text{TiC}}$ and $[1\bar{2}10]_{6\text{H-SiC}}$ can be observed.

増加に伴って厚さが増加する傾向を示した。中心部(軸中心から半径 2 mm 以内)と外周部(中心から 5~7 mm)とを比較すると、 $t_1=3\text{ s}$ の場合、外周部の方が反応層の厚さが薄い。これは以下のような理由によると考える。接合界面近傍の Cu 側には前報¹⁾で述べたように Cu が、SiC 粒子および Ti と機械的に混合された複雑な微細組織を呈する領域が形成される。この混合層中の材料の流れに着目すると、摩擦圧接中は、常に中心部から外周部さらにはバリ中へと向かう流れがあり、外周部から優先的にバリ中へ排出される。実際、前報¹⁾に示したように、混合層の厚さは中心部から外周部へ向かうにつれ減少する。Ti は元来インサート金属として、SiC に接して配置されたものであるが、上記のように混合層中に取り込まれバリ中へ排出される。この際、中心部では外周部と比べて、相対摩擦速度が低いために、バリ中への排出も長時間を要するようになる。このため、中心部では外周部と比べて Ti の排出が遅れ、とくに接合時間の短い場合は、中心部の界面近傍に Ti 濃度の高い領域が取り残される傾向が生じると考えられる。このため、 $t_1=3\text{ s}$ の場合、中心部の方が TiC 層の幅が広がったと考えられる。 t_1 の増加で TiC, Cu, Ti_5Si_3 の各層が成長する点については、まず混合

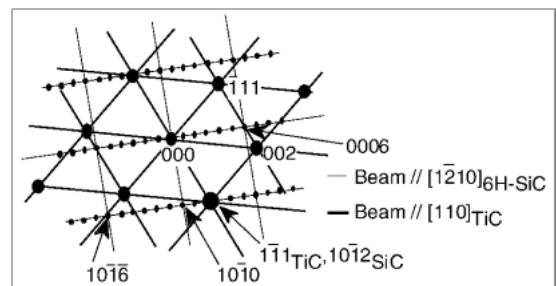


Fig. 8 Key diagram of Fig. 7(c).

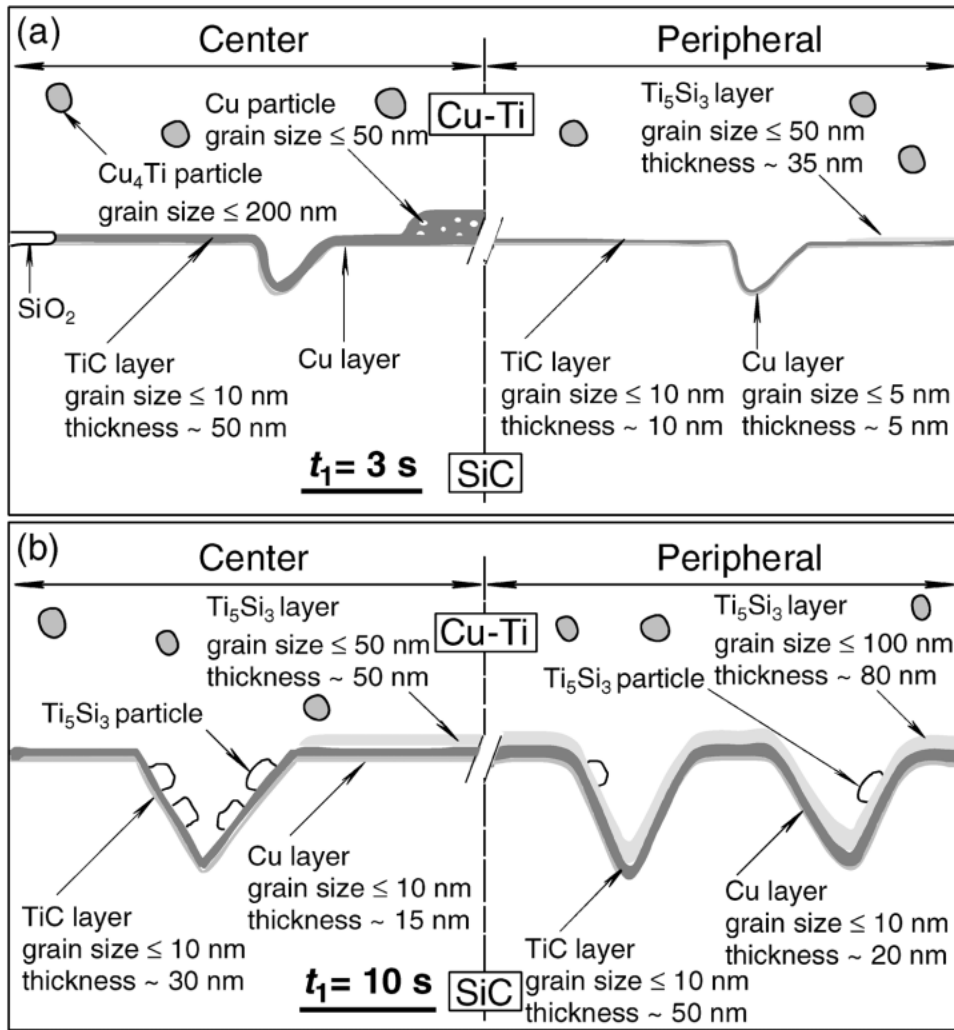


Fig. 9 Schematic illustration of the SiC/Cu joint interface bonded with the Ti intermediate layer: (a) friction time $t_1 = 3$ s and (b) $t_1 = 10$ s.

層中の Ti 含有量について考えてみると、これは t_1 の増加とともにバリ中へ排出されるため、増加するはずはない。したがって、混合層中への Si, C の固溶量の増加および冷却時間も含めた高温域での保持時間の増加が、 t_1 に伴う界面反応層の幅の増加の原因と考えられる。なお、 $t_1 = 3$ s の場合の中心部で観察された TiC 層は、SiC 母相および Cu 層のいずれとも優先方位を持たず、Fig. 4 に示す外周部や Fig. 7 に示す $t_1 = 10$ s の場合に観察されたものとは異なった特徴を示す。したがって、 $t_1 = 3$ s の場合に中心部で観察された TiC 層は、他の場合と比べて形成機構が異なるのではないかとと思われる。

一方、接合界面には SiC の表面酸化皮膜に由来する Si の酸化物がまれにしか観察されなかった。この結果は、元来、SiC の接合表面を全面的に覆っていた Si の酸化皮膜が摩擦圧接中に除去されたこと、SiC 表面の酸化皮膜の除去に Ti インサート金属が深く関与していること、界面接合強さの改善効果の一因をなすことを示唆している¹⁾。

接合界面に隣接する Cu-Ti 混合層中には、Fig. 6 に示すように Cu_4Ti 粒子の析出が観察された。Fig. 10 に示す Cu-Si-Ti 系 3 元系平衡状態図⁹⁾より Cu_4Ti は Cu と Ti との化合

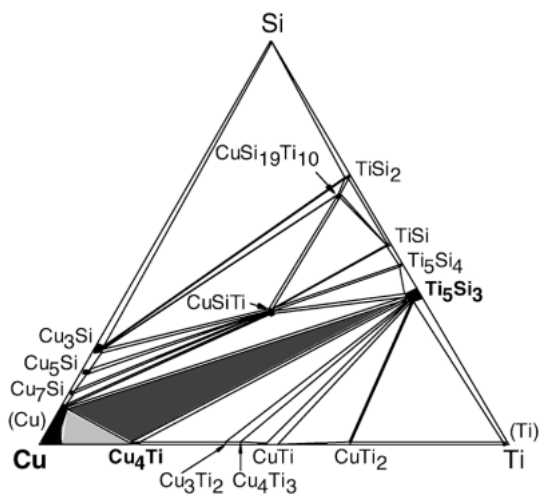


Fig. 10 Ternary phase diagram for Cu-Si-Ti system at 1073 K⁹⁾.

物の中で組成がもっとも Cu 寄りの化合物であることがわかる。混合層においては TEM 観察によって Cu および Cu_4Ti のみが認められた。もし、混合層中の組成が Fig. 10 中の濃灰色の範囲内であれば Cu, Cu_4Ti および Ti_5Si_3 の 3 相が共

存しうる。おそらく、混合層中の組成は主として、Fig. 10 中の薄灰色の範囲内にあり、Ti および Si の濃度がもっとも高くなりやすい界面近傍では、組成が Fig. 10 中の濃灰色の 3 相共存域内になり、 Ti_5Si_3 が形成されたと思われる。

4.2 界面反応層と SiC 母相との方位関係

TiC 層と Cu 層については、いずれも立方晶構造を持つ結晶からなり、互いの方位がほぼ一致するという関係を有している。この TiC と Cu との界面のミスフィットパラメータ ($=2|d_1 - d_2| / (d_1 + d_2)$, d_1, d_2 はそれぞれの面間隔) は約 18% と求められる。一般に、2 相間の界面において、格子ミスフィットが小さい (4~5% 以下) 方位関係が多く存在する場合は、それらの 2 相間の界面は整合界面になりやすいとされており¹⁰⁾、この点から TiC 層と Cu 層との界面は整合界面とは見なされない。Fig. 7(c) の回折像によって示されるように、TiC の回折スポットは最大 15° 程度の広がりを持っており、これは TiC の結晶が、Cu 結晶に対してこのようなずれを持つことによって、安定な界面を形成することを示唆している。

また、TiC 層および Cu 層はそれぞれ式 (1), (2) に示すように、SiC 母相に対して優先方位関係を有していることが示唆された。SiC 母相に接するのは Cu 層であるので、SiC と Cu との方位関係について考察する。式 (2) で与えられる方位関係は、Cu 結晶の稠密面 $\{111\}$ 面と 6H-SiC 結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 面とが平行であることを示している。Fig. 11 は 6H-SiC 結晶を模式的に表したもので $[1\bar{2}10]$ 方向から透視している。6H-SiC 結晶は六方晶で稠密面は $\{0001\}$ 面である。 $\{10\bar{1}2\}$ 面は、Fig. 11 の破線で示されるように、稠密面とはいえないが、Fig. 11 の左側の太実線 (A-A') で示されるように、3 原子層の稠密面が 6 原子層に 1 度の周期で続いている

と見なすことができる。6H-SiC 結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 面の 3 原子層の稠密面と Cu 結晶の稠密 $\{111\}$ 面との界面のミスフィットパラメータは約 18% と求められ、この界面の整合性は良くないと考えられる。SiC と Cu との優先方位関係については、菅沼、野城¹¹⁾ による報告のみが見られる。彼らによると、熔融銅と SiC との反応によって形成される界面組織においては、SiC に接して Si を固溶した銅層が形成され、その銅母材側にリボン状カーボン層が形成される。そして、この Si を固溶した銅層と SiC との間には次式 (3) に示す優先方位関係が成立することを見出している。

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

式 (3) の方位関係は、SiC の稠密面の $\{0001\}$ 面に Cu の稠密面の $\{111\}$ 面が平行で、かつ面内の稠密方向も一致するものである。この方位関係の場合も、界面のミスフィットパラメータは約 18% であり、Cu と SiC との優先方位は必ずしも整合界面の形成とは対応しないといえることができる。本研究で観察した式 (2) の関係も、上述のように、稠密面と同じ原子配列を持つ部分が周期的に現れる $\{10\bar{1}2\}$ 面と、Cu の $\{111\}$ 面が平行で、かつその部分では、稠密方向も一致することを意味しており、この点において、式 (2) で示される方位関係は、式 (3) のものと類似性を持つといえることができる。Iwamoto ら¹²⁾ は、6H-SiC 結晶の稠密面の格子は Si あるいは C 原子のみで構成されることを指摘し、これを極性面と呼んでいる。6H-SiC 結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 面も Fig. 11 の実線 B-B' のようにたどれば、極性面となる。

6H-SiC と TiC との間の優先方位関係については、Ag-Cu-Ti 系合金溶融ろう材と SiC との反応によって生成する TiC 層^{3,12,13)}、6H-SiC 上に CVD 法で成膜された TiC 層¹⁴⁾ などに関して多くの報告例があり、それらのほとんどは、下記の関係を確認している。

$$(0001)_{6H-SiC} // (1\bar{1}1)_{TiC}, [1\bar{2}10]_{6H-SiC} // [110]_{TiC} \quad (4)$$

この方位関係は、SiC および TiC それぞれの稠密面である $\{0001\}$ 面と $\{111\}$ 面とが互いに平行で、かつ各々の面内での稠密方向も平行になるというものである。Yano ら³⁾ は、この界面がミスフィットパラメータの非常に小さい整合性の優れたものであることを示している。ただし、これらの式 (4) の方位関係を観察した報告はいずれも、6H-SiC 単結晶で、しかもその $\{0001\}$ 面が界面とほぼ平行となる試験片を用いた研究によるものである。

一方、式 (1) の関係については、多結晶の SiC 焼結体と Ag-Cu-Ti 合金ろう材との反応で形成される TiC 層がこの優先方位関係を持つことが Iwamoto ら¹²⁾ によって 1 例 (著者らの知るかぎり) 報告されるのみである。本研究でも同様に多結晶の SiC 焼結体試験片を用いており、この点で Iwamoto らの報告¹²⁾ と一致している。

以上の議論より明らかなように、6H-SiC 結晶の $\{10\bar{1}2\}$ 面は $\{0001\}$ 面と類似の原子配列を部分的に有し、TiC 結晶は、その $\{111\}$ 面がこれらの $\{10\bar{1}2\}$ 面あるいは $\{0001\}$ 面のいずれかに平行となる 2 通りの優先方位をとる。Iwamoto ら¹²⁾ の報告によると、これらの優先方位のいずれが選択されるかは、界面の方位に依存し、界面が $\{0001\}$ 面に平行な時は式 (4)、 $\{10\bar{1}2\}$ 面に平行な時は式 (1) が選択される。

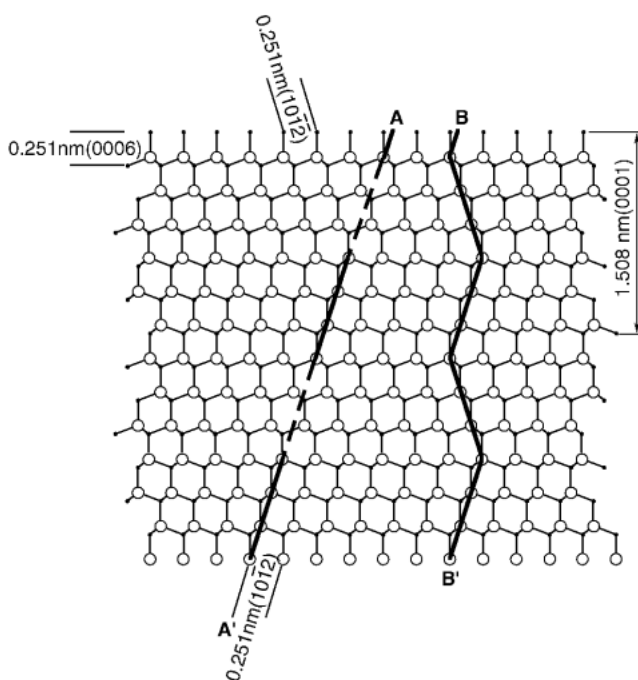


Fig. 11 Schematic illustration of the view from $[1\bar{2}10]_{6H-SiC}$.

6H-SiC 結晶から界面を切り出す場合に、 $\{10\bar{1}2\}$ 面の出現する方向は6通りであるのに対して、 $\{0001\}$ 面は1通りしかない。この方向の取り方に、界面の出現頻度がそのまま比例するとは必ずしも限らないが、界面として出現する頻度は、 $\{10\bar{1}2\}$ 面の方が $\{0001\}$ 面に比べて相当高いと考えて差し支えなからう。このため、多結晶 SiC を試験片として用いた場合、式(1)の関係が観察されたのであろう。同様に Cu 層も 6H-SiC 結晶に対して、稠密面であつ6回対称という共通性を持つ $\{111\}$ 面と $\{0001\}$ とが互いに平行になるという優先方位関係を取るならば、以上の TiC 層に関して述べてきた議論が、Cu 層に対しても適用できると思われる。このため、多結晶 6H-SiC 試験片を用いた本研究においては、式(1)で示される方位関係が、Cu 層と SiC 母相との間に観察されたものであろうと推論される。

5. 結 言

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

(1) TEM 観察の結果、SiC 母相と Cu-Ti 混合層間に界面反応層の形成が確認できた。その厚さは 200 nm 以下で、従来拡散接合やろう付界面において観察されてきたものと比べて非常に薄い。反応層は SiC 母相上に Cu/TiC/Ti₅Si₃ の順に形成された。

(2) 摩擦時間 $t_1 = 3$ s の場合、中心部よりも外周部の方が反応層の厚さが薄い。 t_1 が 10 s に増加すると、反応層の厚さが界面のほぼ全域にわたって増加した。

(3) Cu-Ti 混合層中には、粒径 200 nm の Cu₄Ti 粒子の析出が観察された。

(4) 接合界面には SiC の表面酸化皮膜に由来する Si の酸化物はまれにしか観察されなかった。この結果は SiC 表面

の酸化皮膜は摩擦圧接中に除去されること、Ti インサート金属が深く関与していること、界面接合強さの改善効果の一因をなすことを示唆する。

(5) TiC/Cu 2重層を構成する TiC および Cu 層は、互いに同じ結晶方位を有する。これらの TiC/Cu 2重層は、さらに SiC 母相に対しても以下に示す優先方位を持つ。

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

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

この方位関係が成立する場合、SiC/Cu 層、Cu 層/TiC 層の界面の格子ミスフィットパラメータはいずれも約 18% となり、必ずしも整合性の優れたものとはいえない。しかし優先方位関係が成立することは、これらの界面がエネルギー的に安定であることを示唆し、結果的に接合強さの向上に寄与している可能性がある。

文 献

- 1) A. Nishimoto, M. Ando, M. Takahashi, M. Aritoshi and K. Ikeuchi: Mater. Trans., JIM **41**(2000) 1636-1645.
- 2) A. Nishimoto, M. Ando, M. Takahashi, M. Aritoshi and K. Ikeuchi: Mater. Trans., JIM **40**(1999) 953-956.
- 3) T. Yano, H. Suematsu and T. Iseki: J. Mater. Sci. **23**(1988) 3362-3366.
- 4) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima: J. Mater. Sci. **20**(1985) 3976-3982.
- 5) W. Liu, G. Elssner and M. Rühle: Mater. Sci. Eng. A **317**(2001) 153-162.
- 6) Y. Ikuhara, P. Pirouz, A. H. Heuer, S. Yadavalli and C. P. Flynn: Philos. Mag. A **70**(1994) 75-97.
- 7) H. B. Groen, B. J. Kooi, W. P. Vellinga and J. Th. M. De Hosson: Philos. Mag. A **79**(1999) 2083-2101.
- 8) G. Dehm, C. Scheu, G. Mobus, R. Brydson and M. Rühle: Ultramicroscopy **67**(1997) 207-217.
- 9) H. Sprenger: J. Less-Common Met. **34**(1974) 39-71.
- 10) Y. Sugawara, Y. Ikuhara, T. Kitamura and I. Hirabayashi: J. Japan Inst. Metals **61**(1997) 942-950.
- 11) K. Saganuma and K. Nogi: J. Japan Inst. Metals **59**(1995) 1292-1298.
- 12) C. Iwamoto, H. Ichinose and S. I. Tanaka: Philos. Mag. A **79**(1999) 85-95.
- 13) C. Iwamoto and S. I. Tanaka: Philos. Mag. A **78**(1998) 835-844.
- 14) Q. H. Zhao, J. D. Parsons, H. S. Chen, A. K. Chaddha, J. Wu, G. B. Kruavall and D. Downham: Mater. Res. Bull. **30**(1995) 761-769.