

# Ag-Cu-Ti 活性ろう材を用いたレーザーブレイジングによるサイアロンと超合金の異材接合性に及ぼす Ti 添加量の影響\*

永塚 公彬\*\*, 吉田昇一郎\*\*\*, 瀬知 啓久\*\*\*\*, 中田 一博\*\*\*\*\*

## Effect of Ti content in Ag-Cu-Ti activated filler metal on the dissimilar joint formation of sialon and WC-Co alloy by laser brazing\*

by NAGATSUKA Kimiaki\*\*, YOSHIDA Shoichiro\*\*\*, SECHI Yoshihisa\*\*\*\* and NAKATA Kazuhiro\*\*\*\*\*

The laser brazing was carried out for dissimilar joining of sialon to the WC-Co alloy using the eutectic type Ag-Cu alloy filler metal with different Ti contents ranging from 0 to 2.8 mass% in order to investigate the effects of Ti as an active element in the filler metal on the interface structure of the joint and the joint strength. The filler metal sheet was sandwiched by the sialon block and the WC-Co alloy plate. The laser heating was carried out by irradiating laser beam selectively on the WC-Co alloy plate. The brazed joint was obtained using the filler metal containing over 0.3 mass%Ti, which was joined through the interfacial compound layer consisted of TiN,  $Ti_3Si_3$  and  $Cu_4Ti$ . The shear strength of the brazed joint increased with increasing Ti content in the filler metal in the range of 0.3 to 1.7 mass%, and reached 106 MPa in maximum value, but it decreased at a higher Ti content.

**Key Words:** laser brazing, sialon, WC-Co alloy, Ag-Cu-Ti filler metal, interface structure

### 1. 緒 言

ろう付は種々の接合法の中でも、セラミックスと金属材料などの熔融溶接による接合が困難な異材接合に適している<sup>1-13)</sup>。その中でも、レーザーブレイジングは、レーザーによる加熱を利用してろう付を行う方法で、セラミックスの異材接合においては、従来より用いられている炉中ろう付に比べて、部材の局所的な加熱が可能であり、部材全体を加熱する必要がなく、低入熱のために加熱および冷却時間も短い。これらの特長により炉中ろう付で問題となる加熱によるセラミックスの材質劣化、接合界面近傍における残留応力、および脆い金属間化合物層の厚膜化による強度低下などの低減が可能となる新しいろう付方法として注目されている<sup>11-14)</sup>。

サイアロンは、主として  $Si_3N_4$  から構成されるエンジニアリングセラミックスであり、高強度、高硬度、低熱膨張係数で、さらに耐食性および耐摩耗性に優れた材料である。こうした性質から、切削工具、ローラー、ダイキャストのスリーブおよび位置決め部材や、化学工業、石油ガス産業などにお

いてその化学的安定性を活かした部品・部材として使用され、さらなる用途の拡大のために金属材料との異材接合方法を確立することが重要な課題となっている<sup>1-4)</sup>。ろう付にあたっては、サイアロンなどのセラミックス材料と熔融ろう材とのぬれ性を改善するために、ろう材として活性ろう材を用いるか、あるいは何らかの表面処理をセラミックス材料の前処理として行う必要がある<sup>2-5,15-17)</sup>。従来の活性ろう材を用いた炉中ろう付におけるサイアロンのろう付に関する研究はいくつか報告されており<sup>1-6,8,9,15-20)</sup>、ろう材中に活性成分として添加した元素の役割については良く知られている。すなわち、ろう材中に活性成分として添加された Ti, Zr および Cr などの活性元素は、サイアロンと熔融ろう材とのぬれ性を改善し、さらにサイアロンの構成元素である Si や N と反応して界面で化合物層を形成して接合される<sup>1-8,16,17)</sup>。ぬれ性はろう材中の活性成分組成が多いほど改善され、その結果として接合強度が向上する<sup>7-11)</sup>。しかし、ろう付温度や時間によっては、ろう材中の活性成分の添加量が多い場合、ぬれ性が向上するにも関わらず、接合強度は低下する。接合強度の低下は、脆い化合物層が厚膜に形成されることや、サイアロンと化合物層の熱膨張係数の差に起因すると報告されている<sup>1-3,19-22)</sup>。こうした問題は、従来の炉中ろう付においては、部材全体を均一に加熱する必要があり数時間にも及ぶ長時間の加熱および冷却が行われることが原因として考えられる。一方で、レーザーブレイジングにおいては、部材の局所加熱を行うのみで、ろう付は加熱および冷却が数分程度の短時間で終了することから、こうした問題を低減できることが期待される。

しかし、レーザーブレイジングのような短時間の加熱および冷却プロセスにおいてろう材中の活性成分組成がろう付部

\*受付日 平成24年7月20日 受理日 平成25年1月25日 平成24年度春季全国大会で発表

\*\*学生員 大阪大学大学院工学研究科 Student Member, Graduate school of Engineering, Osaka University

\*\*\*学生員 大阪大学大学院工学研究科 Student Member, Graduate school of Engineering, Osaka University

\*\*\*\*正員 鹿児島県工業技術センター Member, Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology

\*\*\*\*\*正員 大阪大学接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

の強度や組織に与える影響についての報告は少ない<sup>11-13)</sup>。そこで本研究では、レーザーブレイジングによるサイアロンと超硬合金の異材接合における界面組織および接合体強度に、ろう材中の活性成分の添加量が与える影響について検討を行った。なお相手基材として本研究では、金属材料の中でも低い熱膨張係数を有し、耐熱性にも優れる超硬合金を用いた。

## 2. 実験方法

供試材料には、サイアロン SAN-2 (>90 mass%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) のブロック (5×5×3.5 mm) および ISO K10 相当の超硬合金 (WC-Co 合金) の板 (10×10×2 mm) を用いた。ろう材の化学組成を Table 1 に示す。ろう材には、共晶組成の Ag-Cu 合金に対し Ti を 0 から 2.8 mass% まで添加し、真空溶解炉にて溶製し圧延した 8 種類のろう材箔 (3×3×0.1 mm) を用いた。その寸法は加熱によって溶けたろう材が接合部からはみ出てフィレットを形成しないように決定した。なおろう材組織は、Ti 添加量が少ない場合は Ag および Cu の 2 相組織であり、Ti 添加量が 1.3 mass% 以上では Ag および Cu の 2 相組織に加えて塊状の粗大な  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  が認められた。

ろう付に先立ち、これらの供試材料はアセトンを用いて 10 分間超音波洗浄した後、乾燥させた。Fig. 1 にレーザーブレイジング装置の模式図を示す。試料はサイアロンと超硬合金を上下に配置し、その間の接合継手面にろう材を挟んだ状態で、真空チャンバー内に設置し、試料の上部を透明石英ガラス (厚さ 2 mm) で押さえた。この透明石英ガラスは、試料を固

定する機能を兼ねており、レーザーはこれを透過して照射される。この状態で、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作業を 5 回繰り返す、最終的に Ar ガス流量  $8.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  においてろう付した。レーザーブレイジングの条件を Table 2 に示す。レーザーにはパルス YAG レーザと半導体レーザーのハイブリッドレーザーを用い、これらは透明石英ガラスを通じて、超硬合金の上部に対し、 $85^\circ$  の入射角度でサイアロンの周囲を照射した。レーザー照射時間は約 36 s であった。また、超硬合金板の裏側から接合界面直近 (0.2 mm) まで開けた穴に R 型熱電対を挿入して、レーザーブレイジング中の温度変化を測定した。

ろう付された接合体は、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 #220 で研磨した後、ダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨を行い、断面組織観察用試料を作製した。ろう付界面の組織観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscope)、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscope) およびエネルギー分散型 X 線分析機を用いて行った。また、TEM 観察用の薄膜は、集束イオンビーム加工機を用いて作製した。接合体の接合強度は Fig. 2 に示すせん断強度試験により行い、超硬合金を固定した状態で、クロスヘッドスピード  $8.3 \mu\text{m/s}$  にて、サイアロンに荷重をかけて接合体が破断に至るまでの荷重を測定した。破面表面における溶融ろう材のぬれ広がり面積を接合面積として、最大荷重を接合面積で除した値をせん断強度とした。せん断試験は Table 1 に示した 8 種類のろう材に対して、それぞれ 5 回試験を行った。せん断試験後の接合体の破面は、光学顕微鏡 (OM: Optical microscope) によるマクロ組織観察、および X 線回折試験機による

Table 1 Chemical composition of filler metals (mass%).

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

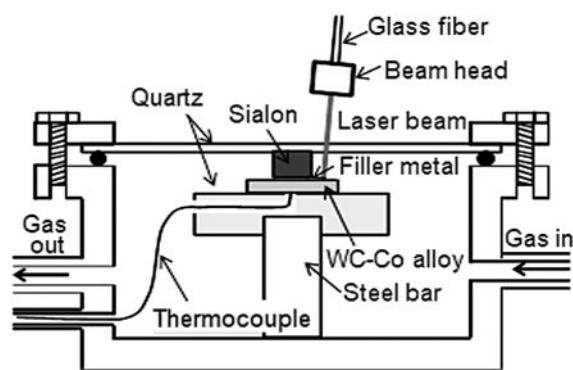


Fig. 1 Schematic illustration of laser brazing apparatus.

Table 2 Laser brazing conditions.

| Pulsed YAG average output (W) | Pulsed YAG wave length (nm) | CW LD output (W) | CW LD wave length (nm) | Pulse frequency (Hz) | Scanning time (s) | Atmosphere  |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------|------------------------|----------------------|-------------------|---|
| 134                           | 1064                        | 20               | 808                    | 100                  | 36                | Ar flow ( $8.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ) |

形成相の同定を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 レーザ加熱による温度変化および接合体の外観

Fig. 3 にレーザーブレイジング中のろう付部近傍の超硬合金の温度変化の代表例を示す。超硬合金の温度はレーザー照射中

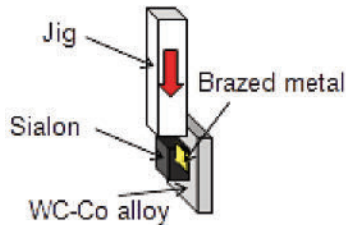


Fig. 2 Schematic illustration of shear strength test.

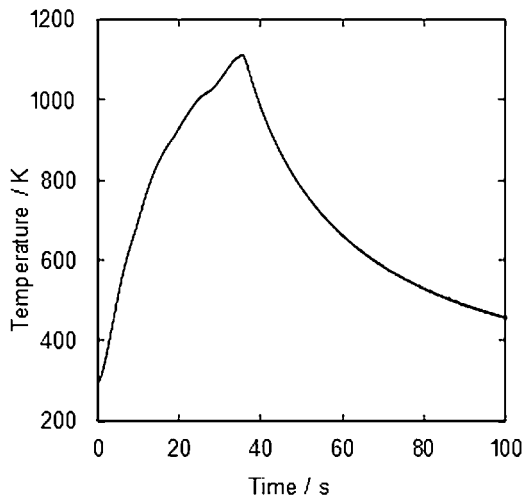


Fig. 3 Typical temperature profile of WC-Co alloy plate during laser brazing.

(36 s 間) に急激に上昇し、ろう材の融点 (約 1073 K) を超える 1115 K に到達した。レーザー照射終了後は、数秒でろう材の融点以下に冷却された。Fig. 4 に接合体の外観写真を示す。接合体は Ti 添加量 0.3 mass% 以上のろう材を使用した場合に形成されたが、Ti 無添加のろう材を使用した場合には、超硬合金とろう材は接合されたものの、サイアロンとろう材は接合されなかった。これは、活性元素として添加された Ti がサイアロンと溶融ろう材のぬれ性を改善するとともに、接合界面において化合物層を形成したためと考えられる。また、ろう付に起因する外観上の割れはいずれの接合体においても観察されなかった。

#### 3.2 ろう付界面の組織

Fig. 5 に Ti 添加量 0.3, 1.7 および 2.8 mass% のろう材を用いた接合体断面におけるサイアロンとろう材界面の SEM 二次電子線像 (SEI: Secondary electron image), および Si, N, Ti, Cu および Ag の元素マッピングを示す。サイアロンとろう材の界面には、いずれの Ti 添加量においても化合物層の形成

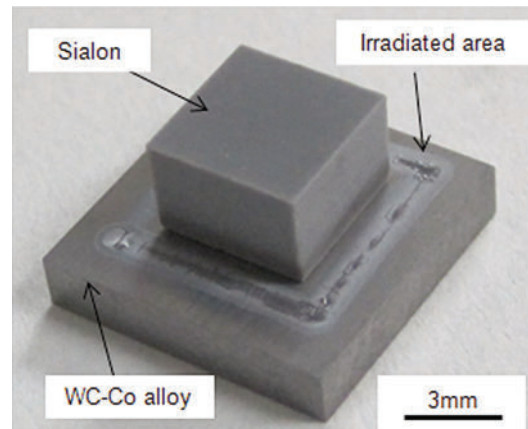


Fig. 4 Appearance of laser brazed joint.

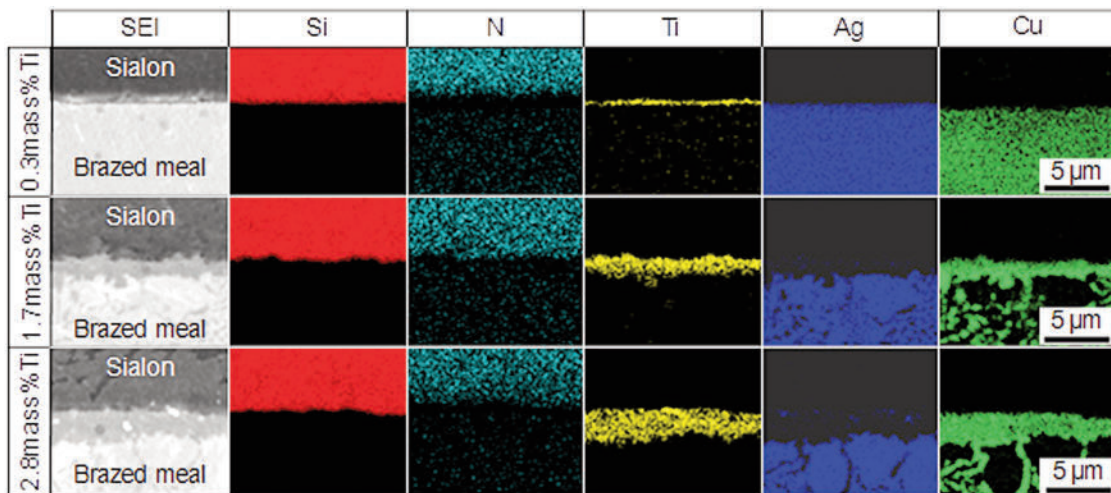


Fig. 5 Secondary electron image (SEI) and element distributions of Si, N, Ti, Cu and Ag at the brazed joints of sialon and brazed metals containing 0.3, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

が認められた。サイアロン母材からは Si および N, ろう材部からは Ag および Cu がそれぞれの主要構成元素として強く検出された。活性成分として添加した Ti はろう材内部からは検出されず, 界面に形成された化合物層からのみ強く検出され, Ti はろう付による加熱および冷却過程で界面に濃化して化合物層を形成していることが分かった。なお, Ag-Cu-Ti 三元系状態図<sup>23)</sup>によれば, ろう付温度付近である 1173 K においては, 本研究で用いたろう材はいずれの組成においても,  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  は溶解してろう材が液相となる。Ti 添加量 1.7 および 2.8 mass% のろう材を用いた場合は, 化合物層中に Cu も共存しており, この層と隣接するろう材側に脱 Cu 層として Ag の濃化部が認められた。また, これらの化合物層の厚さは, ろう材中の Ti 添加量の増加とともに厚くなった。Fig. 6 (a) および (b) に, Ti 添加量 0.3 および 1.7 mass% のろう材を用いた場合のサイアロンとろう材の界面組織の TEM 明視野像 (BFI: Bright field image) を示す。いずれのろう材を用いた場合でも界面では化合物層が認められた。Ti 添加量 0.3 mass% の場合は, 化合物層の厚さが薄く, 不連続に形成されており, また, 未接合部も認められた。一方で, Ti 添加量 1.7 mass% では, 化合物層は厚く, 連続的に形成されていた。Fig. 6 (b) 中の破線で示された領域における高倍率 BFI, および Si, N, Ti, Cu および Ag の元素マッピングを Fig. 7 に示す。サイアロンとろう材の界面近傍には構成元素の異なる 4 つの異なる層が認められた。すなわち, position-1 では Si および N, position-2 では Ti および N, position-3 では Ti および Si, position-4 では Ti および Cu がそれぞれ濃化していた。制限視野電子線回折結果より Fig. 8 に示すように, それぞれ  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  および  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  と同定された。すなわち, サイアロンとろう材の接合界面反応層である Ti 濃化層は幾つかの薄い層に分類され, サイアロン側から順に TiN,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  および  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  であることが判明した。ろう材中の Ti は, サイアロンの主成分である Si および N と高い親和力を有することから, Ti はろう材とサイアロンの界面に拡散し, これらの元素と反応して薄い化合物層を形成したと考えられる。TiN および  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  が化合物層として形成された理由としては, 1173 K におけるそれぞれの生成自由エネルギーが  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Ti} \rightarrow 4\text{TiN} + 3\text{Si}$  の反応によって  $-550 \text{ kJ}$  および  $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$  の反応によって  $-205 \text{ kJ}$  とそれぞれ負の値を示すことより説明される<sup>9)</sup>。TiN および  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  層の厚さは, Ti 添加量が 1.7 mass% のろう材を用いてレーザーブレイジングによりろう付した場合は 100 から 200 nm 程度であった。一方, J. Zhang らによる Ag-26.88mass%Cu-3.99mass%Ti ろう材を用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  同士の炉中ろう付による場合では, TiN および  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  からの化合物層の厚さは約  $4.7 \mu\text{m}$  と報告<sup>9)</sup>されている。彼らが行った炉中ろう付では, 0.33 K/s の加熱速度で 573 K まで加熱して 10 分保持後, 0.17 K/s の加熱速度でろう付温度である 1173 K まで加熱して, その温度で 10 分保持した後, 0.083 K/s の冷却速度で冷却するという熱履歴を接合試料に与えている。また, 彼らの報告では化合物層として  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  層

や, 脱 Cu 層は認められていない。すなわち, ろう付温度が高く, かつろう付時間が十分に長い場合, 溶融ろう材中の Ti はすべて TiN および  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  として反応したものと考えられる。一方, レーザブレイジングを用いた場合では, TiN および  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  層の厚さが炉中ろう付と比較して極めて薄い。この理由として Ti の添加量や最大到達温度が異なることも挙げ

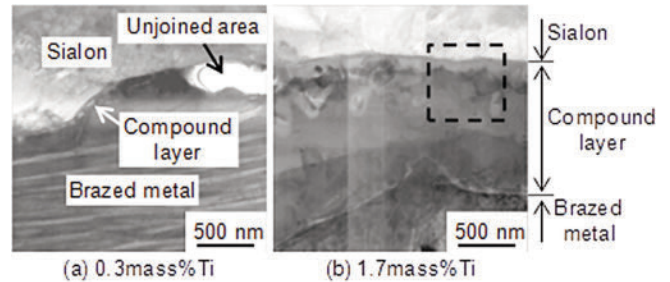


Fig. 6 TEM bright field images (BFI) at joint interface between sialon block and brazed metals containing (a) 0.3 and (b) 1.7 mass% Ti.

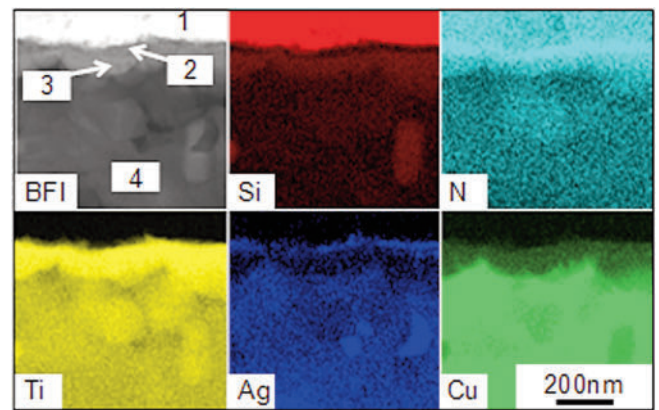


Fig. 7 TEM bright field image (BFI) and element distributions of Si, N, Ti, Cu and Ag measured in the area shown by the broken line in Fig. 6 (b).

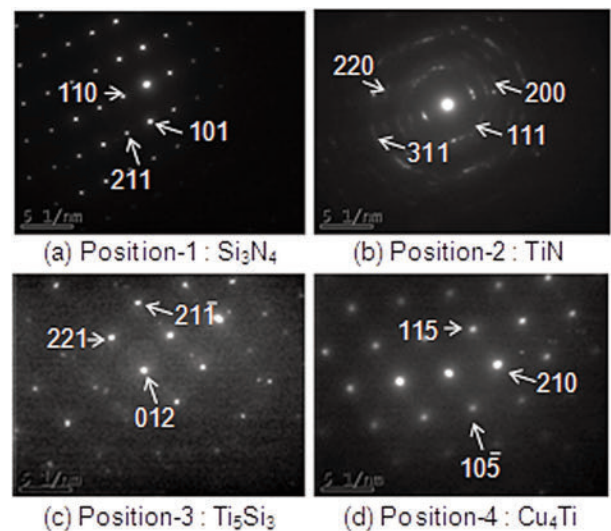


Fig. 8 Selected area diffraction patterns at (a) position 1, (b) position 2, (c) position 3, and (d) position 4 in TEM bright field image in Fig. 7.

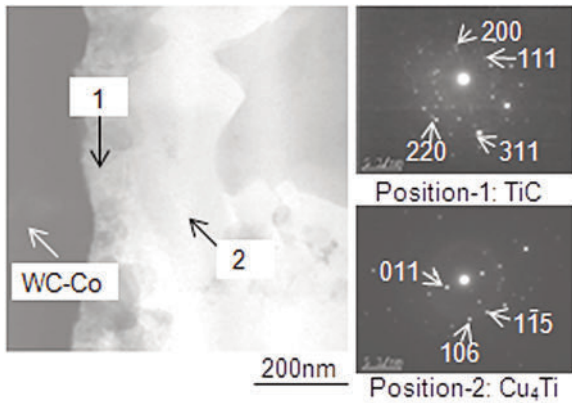


Fig. 9 TEM bright field image and selected area diffraction patterns at joint interface between WC-Co alloy and brazed metals containing 1.7 mass%Ti.

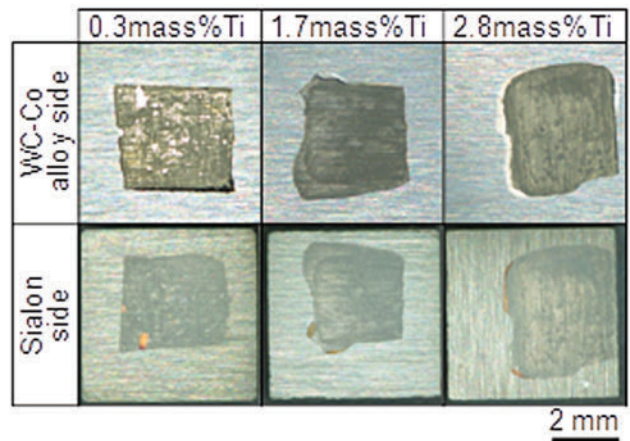


Fig. 11 Optical microscope (OM) image on fractured surface of brazed joint on sialon side in the upper and WC-Co alloy side in the lower using filler metals containing 0.3, 1.7 and 2.8 mass%Ti.

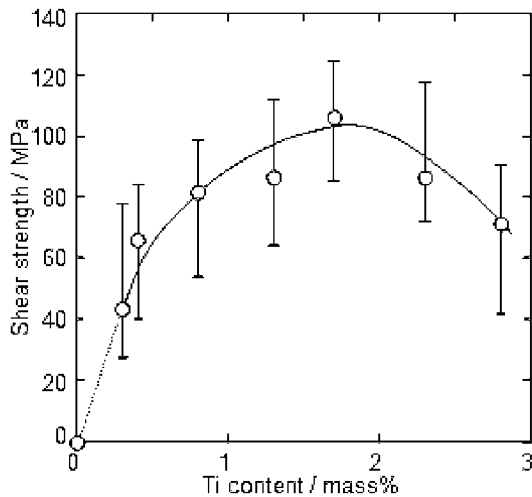


Fig. 10 Effect of Ti content on the shear strength of brazed joint.

られるが、主たる原因は加熱および冷却の時間がすでに述べた通りレーザーブレイジングでは炉中ろう付と比べて著しく短いためろう付時の接合界面での元素の拡散距離が短くなり、これらの層の成長が抑制されたと考えられる。すなわち、ろう付中にサイアロンと反応してTiN および  $Ti_3Si_3$  とならなかった未反応のTiは、ろう材中のCuと反応して  $Cu_4Ti$  化合物層を形成し、さらにCuがTiと反応した結果、界面近傍のろう材中でCuの濃度が低下して、脱Cu層が形成されたと考えられる。また、Ti添加量が1.3mass%以上のろう材では、ろう材中に粗大な  $Cu_4Ti$  が認められたが、いずれのTi添加量のろう材でも、ろう付後には接合界面の化合物層以外では  $Cu_4Ti$  は認められなかった。これはすでに述べたように加熱中に  $Cu_4Ti$  は分解して、熔融ろう材中に溶融し、接合界面における化合物層の形成に費やされたことを示唆していると考えられる。

次にFig. 9にTi添加量1.7mass%のろう材を用いた場合の超硬合金とろう材の界面組織のTEM明視野像および明視野像中の position-1 および position-2 における制限視野電子

線回折の結果を示す。超硬合金とろう材の界面においても、サイアロン側界面と同様にTiはろう付による加熱および冷却過程で界面に濃化して化合物層を形成していた。この化合物層は、ろう材中のTiと超硬合金を構成するWCのCとの反応によるTiC、およびサイアロン側界面と同様の  $Cu_4Ti$  層から形成されており、超硬合金とろう材は主にこれらの化合物層を介して接合されていた。

### 3.3 接合体の強度

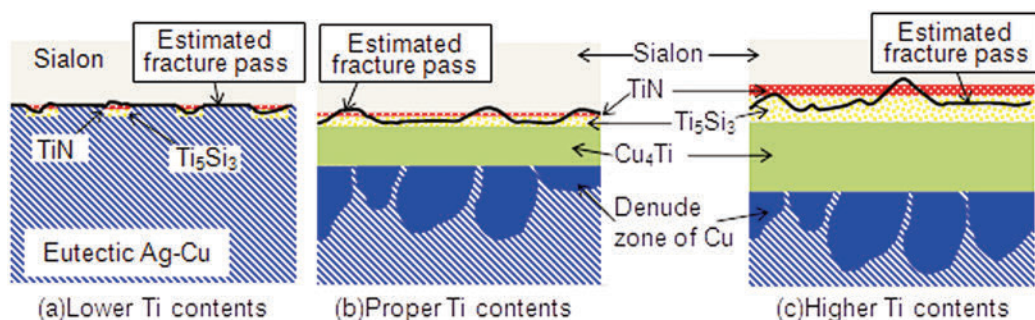
Fig. 10に接合体のせん断強度に及ぼすTi添加量の影響を示す。Ti無添加ろう材を用いた場合は、接合体が形成されず、せん断強度は0とした。せん断強度は、Ti添加量1.7mass%までは、Ti添加量の増加とともに増加し、1.7から2.8mass%の範囲においては低下した。

Fig. 11にTi添加量0.3, 1.7および2.8mass%のろう材を用いた接合体のせん断試験後の破面の光学顕微鏡像を示す。ろう材はいずれのTi添加量においても超硬合金側破面上に存在していたことから、せん断試験による破断は、主にサイアロンとろう材界面の化合物層中で生じたかと推察される。破断がいずれの層において生じたかを明らかにするために、Ti添加量1.7mass%のろう材を用いた接合体のサイアロン側および超硬合金側のそれぞれの破断表面のX線回折試験を行い、相同定を行った結果をTable 3に示す。TiNの回折パターンはいずれも検出されなかったが、X線回折試験ではX線が試料内部にも侵入するため、試料内部からも回折X線が検出され、TiN層が回折X線を検出するには薄くて十分な回折強度が得られなかったためであると考えられる。また、 $Ti_3Si_3$ からの回折X線の強度が弱い理由も同様であると考えられる。 $Si_3N_4$ および  $SiO_2$ はサイアロン母材、AgおよびCuはろう材のそれぞれ主要構成相として同定された。また、 $Si_3N_4$ および  $SiO_2$ は強度は低かったものの超硬側破面からも同定されており、このことから一部でサイアロンが母材破断していることが示唆された。化合物層として  $Ti_3Si_3$  はサイアロン

**Table 3** Identified phases and their intensities detected on fractured surfaces of sialon and WC-Co alloy sides of brazed joint using filler metal containing 1.7 mass%Ti.

| Phase                           | Intensity   |                  |
|---------------------------------|-------------|------------------|
|                                 | Sialon side | WC-Co alloy side |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>  | Very strong | Very weak        |
| SiO <sub>2</sub>                | Strong      | Very weak        |
| TiN                             | -           | -                |
| Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | Weak        | Weak             |
| Cu <sub>4</sub> Ti              | -           | Middle           |
| Ag                              | -           | Very strong      |
| Cu                              | -           | Weak             |

-: Not detected



**Fig. 12** Schematic illustration of interface structure of brazed joint and estimated fracture pass for different levels of Ti content, namely (a) lower, (b) proper, (c) higher contents.

側および超硬合金側破面の両方から同定され、また、Cu<sub>4</sub>Tiは超硬合金側破面のみから同定された。これらの結果より、サイアロンと超硬合金の接合体の破断は主に化合物層 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>で生じていることが強く示唆された。Fig. 12 に Ti 添加量が (a) 低い場合、(b) 適正な場合および (c) 高い場合に関して、接合体の界面構造の模式図とせん断試験を行った場合の予測される破断位置経路を示す。(a) に示すように、Ti 添加量が 1.7mass% 以下の場合には、化合物層の厚さは薄く、また不連続に形成され未接合部も存在することから、破断は未接合界面および化合物層 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>で生じることになる。このようにろう材中の Ti 添加量が低い場合には、Ti 添加量の増加にともない未接合界面の領域が減少し、せん断強度は増加すると考えられる。Ti 添加量が 1.7mass% 程度の適正なろう材を用いた場合には、(b) に示すように、薄い化合物層が連続的に形成され、未接合部は存在しないので、主として Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>層中で破断し、また一部はサイアロン母材破断ともなっていると考えられる。さらに (c) に示すように、Ti 添加量が 1.7mass% 以上では、化合物層は連続的に形成されるものの、その厚さは Ti 添加量の増加とともに厚くなり、破断強度の低下を招くと考えられる。このように脆い化合物層が厚く形成されて破断強度が低下する理由としては、化合物層中の割れやボイドな

どの欠陥が生じる割合が高くなること<sup>19,20)</sup>や、残留応力の増加<sup>2,3,22)</sup>が原因として考えられている。

#### 4. 結 論

Ag-Cu-Ti 合金ろう材を用いた局所加熱レーザーブレイジングによってサイアロンと超硬合金の異材接合を行った。ろう材中の活性成分である Ti 添加量を 0 から 2.8mass% まで変化させて、Ti 添加量が界面構造や接合体の強度におよぼす影響について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1. 共晶組成の Ag-Cu 合金ろう材に対し、活性成分として Ti を 0.3mass% 以上添加することで、レーザーブレイジングによる部材の短時間局所加熱によりサイアロンと超硬合金の接合が可能であった。しかし、Ti 無添加ろう材では接合はできなかった。
2. サイアロンとろう材の接合界面には、サイアロン側から TiN、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> および Cu<sub>4</sub>Ti の 3 層からなる化合物層が形成され、化合物層の厚さはろう材中の Ti 添加量の増加にともなって厚くなった。また、超硬合金とろう材の接合界面には、超硬合金側から TiC および Cu<sub>4</sub>Ti の 2 層からなる

化合物層が形成されていた。

3. 接合体のせん断強度は、ろう材中の Ti 添加量が 0.3 から 1.7 mass% において Ti 添加量の増加にともなって増加し、それ以上の Ti 添加量では低下した。
4. せん断試験後の破面の X 線回折により、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  および  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  はサイアロン側および超硬合金側のいずれの破面からも同定され、また、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$  は超硬合金側の破面からのみ同定された。これらの結果から、破断は主に  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  層中で発生し、一部でサイアロン母材破断をともなっていると推定される。

#### 参 考 文 献

- 1) C. F. Liu, J. Zhang, Y. Zhou, Q. C. Meng and M. Naka: Effect of Ti content on microstructure and strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  joints brazed with Cu-Pd-Ti filler metals, *Materials Science and Engineering A*, 491 (2008), 483-487.
- 2) G. M. Liu, G. S. Zou, A. P. Wu and D. K. Zhang: Improvements of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  brazed joints with intermetallics, *Materials Science and Engineering A*, 415 (2006), 213-218.
- 3) Y. M. He, J. Zhang, C. F. Liu and Y. Sun: Microstructure and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  joint brazed with Ag-Cu-Ti-SiCp composite filler, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010), 2819-2825.
- 4) J. Zhang, Y. M. He, Y. Sun and C. F. Liu: Microstructure evolution of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  joint brazed with Ag-Cu-Ti-+SiCp composite filler, *Ceramics International*, 36 (2010), 1397-1404.
- 5) A. Abed, I. S. Jalham and A. Hendry: Wetting and reaction between  $\beta'$ -sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti, *Journal of European Ceramic Society*, 21 (2001), 283-290.
- 6) Y. Shichi, M. Arita and M. Matsunaga: Study of Joining Interface between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and Ag-Cu-Ti Active Metal, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 96-9 (1988), 930-934. (in Japanese)
- 7) T. Shibayanagi: Joining of Ceramics, *Journal of the Japan Welding Society*, 79-7 (2010), 27-33. (in Japanese)
- 8) M. Kimura, K. Asari, S. Goto and S. Aso: Residual Stress and Bonding Strength in the Electrical Sialon Ceramics Joint Made by Using the Brazing Metal Layer, *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*, 10-1 (2002), 81-87.
- 9) A. Xian and Z. Si: Behavior of buffer layer in joining of sialon ceramics to steel 40Cr, *Acta Metallurgica Sinica B*, 5-3 (1992), 201-205.
- 10) H. K. Lee and J. Y. Lee: A study of the wetting, microstructure and bond strength in brazing SiC by Cu-X(X=Ti, V, Nb, Cr) alloy, *Journal of Materials Science*, 31 (1996), 4133-4140.
- 11) Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura and K. Nakata: Composition Dependence of Titanium in Silver -Copper -Titanium Alloy Braze on Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride Ceramics and Cemented Carbide, *Materials Transactions*, 50-6 (2009), 1294-1299.
- 12) Y. Sechi, T. Tsumura and K. Nakata: Dissimilar laser brazing of boron nitride and tungsten carbide, *Materials Design*, 31 (2010), 2071-2077.
- 13) K. Nagatsuka, Y. Sechi, Y. Miyamoto and K. Nakata: Characteristics of dissimilar laser-brazed joints of isotropic graphite to WC-Co alloy, *Material Science and Engineering B*, 177 (2012), 520-523.
- 14) I. Sudmeyer, T. Hetteshheimer and M. Rohde: On the shear strength of laser brazed SiC-Steel joints: Effects of braze metal fillers and surface patterning, *Ceramics International*, 36 (2010), 1083-1090.
- 15) A. P. Xian: Joining of sialon ceramics by Sn-5at%Ti based ternary active solders, *Journal of Materials Science*, 32 (1997), 6387-6393.
- 16) M. Nomura, T. Ichimori, C. Iwamoto and S. Tanaka: Structure of wetting front in the Ag-Cu-Ti/SiC reactive system, *Journal of Materials Science*, 35 (2000), 3953-3958.
- 17) S. D. Peteves, G. Ceccone, M. Paulasto, V. Stamos and P. Yvon: Joining Silicon Nitride to Itself and to Metals, *JOM*, 48 (1996), 48-52.
- 18) M. Kimura, K. Asari, S. Goto and S. Aso: Residual Stress Distribution in Electrical Ceramics/Metal Joint, *Quarterly Journal of The Japan Welding Society*, 21-3 (2003), 448-459. (in Japanese)
- 19) Y. Nakao, K. Nishimoto, K. Saida and T. Ohishi: Effect of Reaction Layer on Bonding Strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to Metals -Factors Affecting Bonding Strength of Fine Ceramics to Metals (Report 1)-, *Quarterly Journal of The Japan Welding Society*, 11-1 (1993), 142-148. (in Japanese)
- 20) Y. Nakao, K. Nishimoto, K. Saida and T. Ohishi: Improvement in Bonding Strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to Metals Joints by Controlling Reaction Layer Thickness -Factors Affecting Bonding Strength of Fine Ceramics to Metals (Report 2)-, *Quarterly Journal of The Japan Welding Society*, 11-2 (1993), 294-300. (in Japanese)
- 21) Y. Wang, X. M. Qiu, D. Q. Sun and S. Q. Yin: Influence of Ti on microstructure and strength of c-BN/ Cu-Ni-Sn-Ti composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29 (2011), 293-297.
- 22) Y. Liu, Z. R. Huang and X. J. Liu: Joining of sintered silicon carbide using ternary Ag-Cu-Ti active brazing alloy, *Ceramics International*, 35 (2009), 3479-3484.
- 23) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (1995) 2357.