

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77019

(P2010-77019A)

(43) 公開日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 37/00 (2006. 01)	C O 4 B 37/00 B	4 G O 2 6
B 2 3 K 35/22 (2006. 01)	B 2 3 K 35/22 3 1 O A	
B 2 3 K 1/19 (2006. 01)	B 2 3 K 1/19 B	
B 2 3 K 3/06 (2006. 01)	B 2 3 K 3/06 E	
B 2 3 K 101/14 (2006. 01)	B 2 3 K 101:14	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L 外国語出願 (全 22 頁)		

(21) 出願番号 特願2009-215143 (P2009-215143)
 (22) 出願日 平成21年9月17日 (2009. 9. 17)
 (31) 優先権主張番号 0856352
 (32) 優先日 平成20年9月22日 (2008. 9. 22)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 50212444
 コミッサリア タ レネルジー アトミー
 ク
 フランス国 7 5 0 1 5 パリ, イムー
 ブル 「 ル ポナン デー », リュ
 ルブラン 2 5
 (74) 代理人 100122471
 弁理士 粉井 孝文
 (72) 発明者 バレリー ショマ
 フランス国 3 8 7 6 0 サン＝ポール＝
 ドゥ＝バルス, アンパス ドゥ ルルム
 , 7 8

最終頁に続く

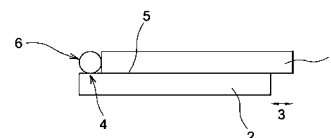
(54) 【発明の名称】 非反応性ろう付による S i C 系材料製物品の適度に耐火性の組立プロセス、ろう付組成物、並びにこのプロセスによって得られる接合部及び組立品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 炭化ケイ素系材料製の物品又は構成部材をろう付することによる組立プロセスを提供する。

【解決手段】 適度に耐火性の非反応性ろう付によって炭化ケイ素系材料製の少なくとも2つの物品 1, 2 を組立てるプロセスであって、このプロセスでは、前記物品を非反応性のろう付組成物 6 と接触させ、前記物品及び前記ろう付組成物によって形成された組立品を、耐火性の接合部 5 を形成するために前記ろう付組成物 6 を溶融するのに十分なろう付温度まで加熱し、前記非反応性のろう付組成物 6 が、5 6 質量% ~ 7 0 重量%のケイ素及び 4 4 質量% ~ 3 0 質量%のイットリウムから形成される二元合金である、プロセス。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

適度に耐火性の非反応性ろう付によって炭化ケイ素系材料製の少なくとも 2 つの物品を組立てるプロセスであって、このプロセスでは、前記物品を非反応性のろう付組成物と接触させ、前記物品及び前記ろう付組成物によって形成された組立品を、適度に耐火性の接合部を形成するために前記ろう付組成物を溶融するのに十分なろう付温度まで加熱し、前記非反応性のろう付組成物が、56質量%～70重量%のケイ素及び44質量%～30質量%のイットリウムを含む二元合金である、プロセス。

【請求項 2】

前記ろう付組成物が59質量%のケイ素及び41質量%のイットリウムを含む二元合金である、請求項1に記載のプロセス。

10

【請求項 3】

ろう付前に強化剤を前記ろう付組成物に添加する、先行する請求項のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記強化剤がSiC及びCから選択される材料製である、請求項3に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記強化剤が、粒子、例えば粉末；繊維：繊維性不織布；又は繊維性布の形態である、請求項3及び4のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記強化剤の添加が、前記ろう付組成物の5質量%～49質量%の量で行なわれる、請求項3～5のいずれか1項に記載のプロセス。

20

【請求項 7】

ろう付組成物粉末を形成し、この粉末を有機バインダに懸濁させて懸濁液、スラリー又はペーストを得て、組立てられるべき前記物品の少なくとも1つの表面に得られた前記懸濁液、スラリー又はペーストをコーティングする、先行する請求項のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 8】

組立てられるべき前記物品の少なくとも1つの組立てられるべき表面が前記懸濁液、スラリー又はペーストでコーティングされ、次いで前記物品の組立てられるべき表面を、前記懸濁液、スラリー又はペーストがその間にインターカレートされるように接触させる、請求項7に記載のプロセス。

30

【請求項 9】

組立てられるべき前記物品の組立てられるべき表面によって形成される接合部付近に前記懸濁液、スラリー又はペーストを受容できる表面を生じるように、前記物品の間にオフセットを維持しながらそれらを接触させ、次いで前記懸濁液、スラリー又はペーストをこの表面に適用する、請求項7に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記ろう付組成物と接触させる前に、炭素、例えば炭素粉末を、前記物品の組立てられるべき表面の少なくとも1つに付着させる、先行する請求項のいずれか1項に記載のプロセス。

40

【請求項 11】

前記ろう付が、前記ろう付組成物の融点より少なくとも30 高いろう付温度にて行なわれる、先行する請求項のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記ろう付が、1245 ～ 1280 のろう付温度にて20～90分間維持されてろう付段階を行なうことによって実施される、請求項11に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記ろう付段階が1250 のろう付温度にて30分間維持されて行なわれる、請求項12に記載のプロセス。

50

【請求項 14】

前記ろう付段階の前に、第 1 段階を 1120 ~ 1150 の温度にて 30 ~ 120 分間、好ましくは 60 ~ 90 分間維持して行なう、請求項 12 及び 13 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記炭化ケイ素系材料が、純粋な α 炭化ケイ素 (α -SiC) 又は β 炭化ケイ素 (β -SiC) のような純粋な炭化ケイ素、並びに炭化ケイ素繊維及び / 又は炭化ケイ素マトリックスを有する複合体のような SiC - 系複合材料から選択される、先行する請求項のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記炭化ケイ素系材料が、常圧焼結炭化ケイ素 (PLS-SiC) ; Si - 浸潤炭化ケイ素 (SiSiC 又は RBSiC) ; 多孔質再結晶化炭化ケイ素 (RSiC) ; グラファイトを含み、SiC 層で覆われたシリコングラファイト (C-SiC) ; 例えば繊維又は「ウスカ」を含有する SiC / SiC 複合体 ; 自己回復マトリックスを有する SiC / SiC 複合体 ; C / SiC 複合体、例えば炭素繊維又は「ウスカ」及び SiC マトリックスを含有する複合体 ; SiC 単結晶 ; 別のセラミックとの SiC 複合体、例えば SiC / Si₃N₄ 及び SiC / TiN 複合体から選択される、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記炭化ケイ素系材料が、少なくとも 50 質量 %、好ましくは少なくとも 80 質量 %、より好ましくは 100 質量 % の炭化ケイ素含有量を有する、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 18】

59 質量 % のケイ素及び 41 質量 % のイットリウムを含むろう付組成物。

【請求項 19】

炭化ケイ素系材料製の物品の非反応性で適度に耐火性のろう付用組成物であって、請求項 1 及び 2 のいずれか 1 項に記載の非反応性ろう付組成物及びさらに添加強化剤を含む、組成物。

【請求項 20】

請求項 1 及び 2 のいずれか 1 項に記載のろう付組成物粉末、有機バインダ、及び任意に添加強化剤を含む、ろう付懸濁液、スラリー又はペースト。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のプロセスによって得ることのできる適度に耐火性の接合部。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のプロセスによって得ることのできる、SiC 系材料製の少なくとも 2 つの物品を含む組立品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に炭化ケイ素で主に構成された構成部材を製造するため、非反応性ろう付組成物を用いる非反応性ろう付によって、炭化ケイ素系材料製の物品、部品を適度に耐火性に組立てるプロセスに関する。

本発明はまた、ろう付組成物、並びにこのプロセスによって得られる適度に耐火性の組立品及び接合部に関する。

【0002】

「炭化ケイ素系材料」という用語は、一般に、SiC 含有量が 50 質量 % 以上、好ましくは 80 質量 % 以上、より好ましくは 100 質量 % である材料を意味し ; 後者の場合、材料が炭化ケイ素で構成される又は炭化ケイ素を含むとすることができる。

炭化ケイ素は、焼結された又はセラミックバインダと結合した炭化ケイ素繊維又は炭化

10

20

30

40

50

ケイ素粉末の形態であってもよい。

こうした炭化ケイ素系材料は、特に、純粋な α 炭化ケイ素(α -SiC)又は β 炭化ケイ素(β -SiC)のような純粋な炭化ケイ素、ケイ素浸潤炭化ケイ素基材(SiSiC)、あるいは炭化ケイ素繊維及び/又は炭化ケイ素マトリックスとの複合体のようなSiC-系複合材料であってもよい。

【0003】

本発明の技術分野は、「適度な温度」でろう付分野として規定することもでき、すなわち1300以下、好ましくは1250以下の温度が使用される。

故に本発明に関する組立品は、一般に、「適度に耐火性」であると考えられ、すなわちこうした組立品の最大作業温度は、一般に、1000まで又はさらに1100までであり、例えば約1000であることができる。

こうした組立品は、炭化ケイ素系基材間の非常に良好な機械的強度と、その接合部の両側での望ましい封止性との両方を必要とする複雑な形状の構成部材の製造に用いることができる。

【背景技術】

【0004】

大型のセラミック物品、特にSiC製物品を製造するのは困難であることが知られている。これは、大型の炭化ケイ素主要構成部材を焼結した後の公差を十分に制御できず、こうした構成部材の機械加工がコストの点から許容できないためである。

さらに、同じ理由から、炭化ケイ素のようなケイ素系化合物を用いて複雑な形状の物品、部品を製造するのは一般に困難である。

故に、多くの場合、大型及び/又は複雑な形状の物品又は構造体を単純な形状及び/又は小型のセラミック要素から製造し、次いでこうした要素を組立てて最終構造体を製造することが望ましい。

【0005】

こうした技法は特に、作業温度が、例えば1000まで又はさらに1100までの炭化ケイ素製の構造構成部材を用いて熱交換器のような構造体を製造するのに必要である。

炭化ケイ素のようなセラミックの用途には、例えば1000付近の高温が使用されるため、こうしたセラミックを有機接着剤で結合させる組立は、この種の組立品の作業温度が最大でも200を超えることができないので、除外される。

純粋に機械的な組立、例えばステーブル留め又はネジ留めでは物品間の接触が部分的でランダムなものにしかない。故に、こうして得られた組立品は漏れを止めることができない。

【0006】

さらに、金属の供給の有無に拘わらず、エネルギービームを必要とし(TIG、電子ビーム又はレーザービーム溶接)、組立てられるべき部品の部分的な溶融を必要とする溶接による標準的な組立技法は、セラミック基材又は物品が溶融できず、特に炭化ケイ素は溶融する前に分解するという事実のために、セラミックの組立には使用できない。

セラミックの耐火性の組立を行う一般的な技法は、固相拡散溶接及び焼結又は共溶接(cosintering)組立である。

拡散溶接による組立においては、2つの基材間の原子レベルでの相互拡散を可能にするために、その界面に高温にて圧力を適用する。この温度は常に、最も耐火性の低い材料の融点未満を維持しなければならないので、こうした系には液相が存在しない。この種の組立は、単一方向プレス機又は静水圧チャンバのいずれかにて行われる。拡散溶接は、2つの金属合金間での組立に特に好適であり、セラミックを構成する原子が接合部付近では非常に拡散し難いため、セラミック材料の組立には不向きである。さらに、このプロセスは、多孔質及び脆性基材及び材料、例えば炭化ケイ素系基材の圧縮を必要とし、こうした機械的圧縮負荷中に大きな損傷が生じる危険性があるため、機械的な意味で避けなければならない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

S i C 物品の焼結又は共焼結組立も、このプロセスが S i C 要素間の相互拡散の原理に基づいているため、高圧だけでなく、高温及び長期間を要する。

言い換えれば、固相拡散溶接及び焼結組立は、次の理由のため、その実施の観点から制約があるという欠点をもつ：

- 固相拡散溶接のために、物品、部品の形状は、一軸プレスが使用される場合に単純であり続けなければならない、あるいは H I P (熱間静水圧プレス) が使用される場合、例えばエンベロープの製造、漏れ止め真空密閉、熱間静水圧プレス、及びエンベロープの最終的な機械加工を含む、複雑な工具及び複雑な調製が必要である；
- 共焼結又は焼結組立の場合、同じ問題 (物品の形状、実施の複雑性) が残るとともに、さらに組立てられるべき 2 つの材料間に挿入される添加粉末の焼結を制御する必要もある；

【 0 0 0 8 】

- これら 2 つの技術はまた、使用されるプロセスが固相拡散を必要とするため、高温での長期間 (1 ~ 数時間) 使用が必要である。

上記からわかるように、要約すれば、特に組立品の良好な機械的強度及び望ましい漏れ止めを確実にするためには、液層を用いるろう付のようなプロセスだけが想定可能である。

ろう付は、実行容易で、最も一般的に使用される比較的安価な技法である。複雑な形状の物品はろう付によって製造でき、ろう付操作は、組立てられるべき物品間に、又は 2 つの物品間の接合部付近に、ろう付としても知られるろう付合金又は添加合金を配置することに限られており、この合金は、組立てられるべき界面を濡らし、その界面にわたって延びることができ、物品間の接合部を埋め、この合金を溶融させる。冷却後、ろう付を固化し、組立品を結合させる。

【 0 0 0 9 】

炭化ケイ素系材料製の物品用のろう付組成物の大半は、耐火性が十分でない、言い換えれば、それらは適度に耐火性であると記載できる。それらは、一般に、1 0 0 0 より低い、さらには 1 0 0 0 より非常に低い融点を有する金属合金からなるろう付組成物である。こうした融点は、1 0 0 0 又は 1 1 0 0 付近の温度での用途に全く不十分である。

さらに、こうした金属性ろう付組成物の一部を形成する化学元素の大部分は、5 0 0 以上では炭化ケイ素との反応性が非常に高く、脆性化合物を生じる。

結果として、1 0 0 0 超過で行われるろう付の場合、こうしたろう付組成物又はろう付合金は、ろう付操作中だけでなく、固相拡散によって作用している間も炭化ケイ素系材料を化学的に攻撃する。

【 0 0 1 0 】

さらに、反応性が最も低い合金、例えば A g - C u マトリックス及び低濃度の T i 活性元素を有する合金 A g C u T i はまた、耐火性が最も低い。故に、本発明が目的とするより詳細な用途、すなわち組立作業温度が一般に 1 0 0 0 までであり得る適度に耐火性の組立品の用途のためには、主に銀又は銀 - 銅、銅、ニッケル、鉄又はコバルト、白金、パラジウム又は金からなる全ての反応性ろう付組成物は、炭化ケイ素との反応性が高いため、排除しなければならない。

より耐火性であり、ケイ素が豊富なろう付合金配合物が、文献 [1 , 2 , 3] に記載されている。これらのろう付組成物は、S i C に対して非常に反応性が低い、さらには非反応性の特性を示し、脆性化合物の形成が回避される。しかし、こうした非反応性又は非常に低い反応性という基準は、ろう付された接合部の良好な機械的強度を確実にするのに十分な条件でない。特に、それらの文献において、破断応力値は、ケイ素系ろう付組成物に含まれる第 2 の要素によって非常に変動しやすい。例えば、F e - S i 非反応性の系 (4 5 質量 % F e - 5 5 質量 % S i) に関して、文献 [3] では、2 M P a オーダーの極めて低い引張破断応力が記載されており、一方で C r - S i 系 (2 5 質量 % C r - 7 5 質量 %

S i) に関しては、この同じ文献に、12 MPa オーダーの高い値が記載されている。

【0011】

ケイ素系ろう付組成物の特性、特に機械的特性は、完全に予測不可能であり、たとえ非常に似ていても、既に知られている Si 系ろう付組成物の機械的特性から、いかなる方法によっても導き出すことはできない。

言い換えれば、特に SiC - 系物品のろう付用にケイ素系ろう付組成物を調製しようとする場合、Si - 系ろう付組成物におけるケイ素とろう付される金属の性質及びそれらの割合の両方について、たとえ非常に小さな変更であっても何らかの変更により、非常に大きく、意外で予測もできない変化が組成物の特性、特にその機械的特性にもたらされ得るので、既知の他の Si - 系ろう付組成物によって示される許容可能な機械的特性に関連する推論に基づくことは全く不可能である。

10

結論として、所与の Si - X 系 (X は金属である) の機構を予測できる可能性はなく、X の割合に応じた系の機構についてその可能性はさらに低い。

【0012】

文献 [1, 2] 及び [3] のろう付組成物のろう付温度は、一般に 1300 を超える。これらのろう付温度は、例えば Ti - Si 組成物 (22 ~ 78 質量%) に関しては 1355、Cr - Si 組成物 (25 ~ 75 質量%) では 1355、Co - Si 組成物に関しては 1350 ~ 1450、及び Ru₂Si₃ 組成物に関しては 1750 である。

特に、この組立プロセスの有効性は、たとえろう付が真空中で行なわれても、酸化ケイ素層がろう付組成物との濡れ性を損なうので、炭化ケイ素の表面に自発的に生じる不動態酸化ケイ素層を熱力学的に不安定にするためには、1300 を超えるろう付温度が必要である。

20

【0013】

結果として、1300 を超える温度にて使用される上述のケイ素が豊富なろう付合金は、1300 以上に曝された後にその特性が低下してしまう炭化ケイ素系材料製基材のろう付には不向きである。

文献 [3] には、一般に認めるところ、1220 にてろう付できる Ge - Si (10% ~ 90%) のろう付組成物が示されている。しかし、この接合部の機械的強度 (300 ~ 400 p.s.i.、すなわち 2 ~ 2.75 MPa の引張破断応力) は、非常に弱く、このろう付と SiC との反応性が低いにも拘わらず、多くの用途に不十分である。

30

【0014】

文献 [2] には、1200 でろう付される Pt - Si 合金が提案されている。このろう付組成物の Pt 含有量は非常に高く (77 重量% の Pt)、非常に高価なプロセスになる。この欠点のため、大型のろう付物品、部品の製造は極めて高額になる。

最後に、文献 [4] には、Si 含有量が 50 質量% 未満、好ましくは 10 質量% ~ 45 質量% であり、次の群: Li、Be、B、Na、Mg、P、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Y、Sb、Te、Cs、Pr、Nd、Ta、W 及び Tl から選択される少なくとも 2 つの元素の添加を伴うろう付合金が示されている。

文献 [4] の実施例には、Si - Cr - Co (11 質量% - 38.5 質量% - 50.5 質量%); Si - Cr - Co (40 質量% - 26 質量% - 34 質量%); Si - Fe - Cr (17.2 質量% - 17.5 質量% - 65.3 質量%); 及び Si - Fe - Co (20 質量% - 20 質量% - 60 質量%) の 3 元ろう付組成物が記載されており、そのろう付温度は、それぞれ 1230、1235、1460、及び 1500 である。

40

【0015】

1300 未満のろう付温度を有するろう付組成物に関して、単に「強い」結合が得られると記載されるが、接合部の良好な機械的強度が実際に得られたことを証明するための機械的試験は示されていない。同様に、低い SiC / ろう付の反応性については、記載も示唆もされていない。

故に、前述した通り、炭化ケイ素系材料製の物品をろう付により組立てて、接合部の漏

50

れ止めと、さらに500 を超える組立品の十分な機械的強度とを同時に与えるとともに、1300 未満のろう付温度を使用するプロセスがなお必要とされている。

特に、物品、部品、又は基材について、ろう付組立操作後にそれら全ての一体性及び初期性能品質を維持することが必須である。故に、所望の作業温度、すなわち1000 まで、又はさらには1100 まで到達可能であると同時に、炭化ケイ素系材料製の物品又は基材を、こうした材料が劣化し得る温度範囲に供されることを回避する、ろう付組成物を用いたろう付プロセスが必要とされている。

【0016】

言い換えると、1300 以下、好ましくは1250 以下のろう付サイクルを用いて、適度に耐火性のろう付接合部（1000 まで又はさらに1100 °まででの使用）を得ることが可能なるろう付プロセスが必要とされている。

この理由は、こうした温度を超えた場合に、多くのケイ素系材料、特に複合体は、不可逆的に劣化するためである。これは、例えば約800 にて空气中で作用している間はガラスがSiC繊維を保護するような、自己回復マトリックスを有するSiC/SiC複合体の場合に特にあてはまる。

換言すれば、まず第1に、耐火能を有するあらゆる炭化ケイ素系基材を約1000 、又はさらに1100 までの作業温度で使用することを可能にし、第2に、ろう付合金の融点が1300 未満又はさらに好ましくは1250 未満であり、基材が劣化する温度未満のろう付温度にてろう付可能なるろう付プロセス及びろう付組成物又はろう付合金が必要とされている。

【0017】

炭化ケイ素系材料製の物品を、その形状及び/又は大きさに拘わらず、適度に耐火性のろう付により組立を行うためのプロセスも必要とされている。

大型及び/又は複雑な幾何学形状の炭化ケイ素系物品、特にろう付されるべき面積が大きい物品の適度に耐火性のろう付を行うためのろう付プロセス、及び関連するろう付組成物が特に必要とされている。

さらに、先行技術のプロセス又は組成物には、適度に耐火性の接合部を含むSiC製の構造構成部材を製造する基礎となり、本発明者らが示す次の基準を同時に満たすものはない：

【0018】

1) ろう付組成物は、炭化ケイ素系材料製の2つの物品、部品間の強い結合を生成可能にすべきであり、これは非反応性のろう付組成物、すなわち炭化ケイ素と化学的に適合性であり、それらと脆性化合物を形成しない組成物であることを意味する。しかし、非反応性は、依然として予測不可能なものであるため、強い結合の生成を確実にするものではない。強い結合をもたらすために、非反応性は必須ではなく、不十分な条件である。故に、文献[3]に引用されるFe-Si系は、非反応性であるが、その機械的強度は非常に劣る。

2) ろう付組成物は、炭化ケイ素を十分に濡らし、それらと十分付着すべきである。

3) ろう付組成物は全ての加熱装置、特に迅速な及び/又は局所的加熱装置と適合性であるべきである。

【0019】

4) ろう付組成物は、良好な機械的強度を示す接合部の形成を可能にすべきである。

5) ろう付組成物は、その調製及び用途を促進するために、限られた数の構成要素から形成されるべきである。

6) ろう付組成物は、貴重な貴金属のような高価な元素を含有すべきでない。

最後に、プロセス及び関連するろう付は、あらゆる種類の炭化ケイ素系材料のろう付及び組立を可能にすべきであり、いずれか特定の炭化ケイ素系セラミックに対して容易に適応可能であるべきである。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0020】

【特許文献1】Gasse A.、Coing-Boyat G.、Bourgeois G.、「耐火性ろう付によるSiC-系材料の部品を接合させるための厚い接合部を用いる方法及びこうして得られた耐火性の厚い接合部」、特許US-A-5 975 407(1999年)。

【特許文献2】Gasse A.、「非反応性の耐火性ろう付によりSiC系材料製の部品を組立てる方法、ろう付組成物、並びにこの方法によって得られる接合部及び組立品」、特許出願US-A1-2003/0 038 166。

【特許文献3】Heap H.、「非反応性の耐火性ろう付によりSiC系材料製の部品を組立てる方法、ろう付組成物、並びにこの方法によって得られる接合部及び組立品」、特許US-A-2003/0 038 166(1974年)。

【特許文献4】Montgomery F.C.、Streckert H.H.、「炭化ケイ素主要部のろう付」、特許US-A-5 447 683(1995年)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

故に、本発明の目的は、炭化ケイ素系材料製の物品又は構成部材をろう付することによる組立プロセスを提供することであり、このプロセスでは、とりわけ上述の必要性を満たし、さらに上述の必須要件及び基準の全てを満たし、先行技術のプロセスに関連する欠点、欠陥及び制限を排除し、接合部の良好な漏れ止め性を達成することができると共に、500を超える組立品の望ましい機械的強度も得ることができ、1300未満のろう付温度を使用する。

【課題を解決するための手段】

【0022】

この目的及びその他の目的は、本発明に従い、炭化ケイ素系材料製の少なくとも2つの物品、部品を適度に耐火性の非反応性ろう付により組立てるプロセスによって達成されるが、ここでこの物品、部品は、非反応性ろう付組成物と接触し、物品、部品及びろう付組成物で形成された組立品は、適度に耐火性の接合部を形成するためにろう付組成物を溶融させるのに十分なろう付温度に加熱され、この非反応性ろう付組成物は、56質量%~70質量%のケイ素及び44質量%~30質量%のイットリウムからなり、これらを含む2元合金である。

「適度に耐火性のろう付」という用語は、一般に、1150~1300、好ましくは1200~1300の温度にてろう付が行われることを意味する。

【0023】

「適度に耐火性の接合部」という用語は、一般に、この接合部が、1000又はさらに1100までの範囲、一般には1000又はさらに1100付近の操作温度に耐えることができることを意味する。

特定のろう付組成物を用い、1300以下の温度での適度に耐火性のろう付プロセスである本発明のプロセスは、先行技術には全く記載されていない。

特に、本発明に従って使用される特定のろう付組成物は、驚くべきことに、1300以下の温度における炭化ケイ素系材料製物品の適度に耐火性のろう付が可能であり、この組成物は上記で引用した先行文献には全く記載されていない。

【0024】

例えば、文献[4]は、ケイ素を含むろう付組成物を形成できる27個の金属のリストにイットリウムを付属的に挙げている。ケイ素は常に、50質量%未満で存在する。この文献に例示されるろう付組成物にはイットリウムは含まれていない。この文献には、SiCと適合性のろう付を調製し、1300以下にてSiC-系物品のろう付を確実にし、こうした物品を有効に組立てるために、イットリウムを選択すること、さらにはその特定の含有量を導き得るような示唆はない。

本発明のプロセスは、上述の必要性を満たし、上述の必須要件及び基準の全てを満たす

とともに、先行技術のプロセスのような欠点がない。

【 0 0 2 5 】

特に、本発明に従うプロセスでは初めて、幾何学的形状、さらには非常に複雑な幾何学的形状及び／又はその大きさに拘わらず、適度に耐火性の組立品、すなわち炭化ケイ素系材料製の物品の組立品を 1 0 0 0 又はさらに 1 1 0 0 までであり得る操作温度を有するように調製可能になる。

本発明のプロセスは特に、いかなる場合でも、接合部の良好な漏れ止め性、接合部のろう付による良好な充填、さらに室温及び高温、特に 5 0 0 超過における組立品の優れた機械的強度を確実にする。

本発明のプロセスはまた、簡便で、信頼性が高く、実行が容易で全体として安価である。

10

【 0 0 2 6 】

言い換えれば、本発明の多くの驚くべき利点及び効果は次のように列挙できるが、これらに限定されるものではない：

- 本発明に従って得られる組立品は、ろう付合金の組成に応じて、5 0 0 超過、例えば 1 0 0 0 又はさらに 1 1 0 0 までであることもできる最大作業温度においても、炭化ケイ素系基材間の非常に良好な機械的取り付けを確実にできる。破断は「凝集」モードで生じる、すなわちクラックは、炭化ケイ素系基材内で生じ、ろう付された接合部では生じない；

- ろう付温度は 1 3 0 0 以下であるので、本発明に従うプロセスによって、1 3 0 0 を超える温度に耐えることができない炭化ケイ素系物品又は基材、例えばセラミックマトリックスを有する複合体製及び自己回復マトリックスを有するセラミック繊維製の物品又は基材の組立が可能になる；

20

【 0 0 2 7 】

- 驚くべきことに、本発明のプロセスに使用される 1 3 0 0 以下のろう付温度にも拘わらず、本発明に従うろう付組成物又はろう付合金は、組立てられるべき炭化ケイ素系基材又は物品の表面に対して良好な濡れ性を示した。故に、こうした表面の良好な濡れ性により、本発明のろう付組成物がろう付操作中に単独で物品間の接合部を埋めることができるので、本発明に従えば毛管ろう付を行うこともできる；

- 本発明に従うプロセスによって得られるろう付された接合部は漏れ止めされる。故に、本発明のプロセスは、ろう付合金の組成に応じて 8 5 0 ~ 1 1 0 0 の最大温度に耐える必要がある封止操作に適している；

30

【 0 0 2 8 】

- 炭化ケイ素系基材に対するろう付合金の反応性は極めて適度であることがわかった。その界面には複雑で多孔性の脆化区域はない；

- 本発明に従うプロセスによって行われるろう付は、可逆性である。故に、例えば物品又は基材を補修するために、このろう付合金の第 2 の溶融操作中にオープンにてろう付合金を溶融することによって、物品又は基材を劣化することなく、組立てられた物品又は基材を分割又は分離できる。物品又は基材はまた化学的作用によっても分離できる；

- 本発明に従うプロセスによって得られる別の顕著な特性は、ろう付後に得られる接合部の均一性である；

40

- 1 3 0 0 未満の温度におけるろう付操作の前に S i C - 系材料製の物品、部品又は基材をろう付で金属化することは、本発明のプロセスには必要でない；接合部は、毛管構成においても、本発明のろう付組成物で十分に埋められている；

【 0 0 2 9 】

- 本発明に従うろう付組成物は、先行技術の多くの組成物と比較した場合、それらのコスト及びそれらを使用するプロセスのコストを制限する貴重で希少価値のある化学元素、特に白金族の金属を全く含まない。

既に上記で述べたように、ろう付組成物、より詳細には S i C のろう付用組成物の挙動は、極めて予測不可能であり、たとえ似ていても既知のろう付組成物の挙動からいかなる

50

方法によっても導き出すことはできない。

S i C系物品をろう付するためのプロセスに本発明の特定の組成物を使用することにより、上記で列挙した有益な効果及び利点の全てを伴って、特に接合部の漏れ止め性及び500を超る組立品の機械的強度に関する効果及び利点を伴って、物品、部品を劣化することなく、1300以下のろう付を行うことができることは、示唆されていない。

【0030】

本発明のプロセスに使用されるろう付組成物は、ケイ素59質量%及びリットリウム41質量%を含む(からなる)のが有利である。

上記で特定した有利な割合によって規定される種々のろう付組成物を用いるプロセスは、先行技術において特に記載も示唆もされていない。

有利なことに、ろう付の前に、強化剤である補強剤をろう付組成物に添加してもよい。

この強化剤は、S i C及びCから選択される材料で製造されていてもよい。

この強化剤は、粒子、例えば粉末；繊維；繊維性不織布；又は繊維布の形態であってもよい。

【0031】

強化剤は、ろう付組成物の質量に対して5質量%～49質量%の量で添加されてもよい。

有利なことに、本発明のプロセスにおいては、粉末のろう付組成物を形成し、この粉末を有機バインダに懸濁させ、懸濁液又はペーストを得て、組立てられるべき物品、部品の少なくとも1つの表面を、得られた懸濁液又はペーストでコーティングできる。

故に、組立てられるべき物品の少なくとも1つの組立てられるべき表面は、懸濁液、スラリー又はペーストでコーティングされてもよく、次いでその物品の組立てられるべき表面を、懸濁液又はペーストがその表面間にインターカレートされるように接触させてもよく、あるいは組立てられるべき物品は、それらの組立てられるべき表面に形成される接合部付近に懸濁液又はペーストを受け入れることができる表面を生じるように、その表面間にオフセットを維持しながら接触させてもよく、次いで懸濁液又はペーストをこの表面に適用してもよい。

【0032】

有利なことに、ろう付組成物と接触させる前に、炭素、例えば炭素粉末を、物品の組立てられるべき表面の少なくとも1つに適用してもよい。

有利なことに、ろう付は、ろう付組成物の融点を少なくとも300を超えるろう付温度にて行うことができる。

有利なことに、ろう付は、1245～1280のろう付温度を、20～90分間維持してろう付段階を行うことによって実施できる。

好ましくは、ろう付段階は、1250のろう付温度にて30分間維持して行うことができる。

【0033】

有利なことに、ろう付段階の前に、1120～1150の温度を30～120分間、好ましくは60～90分間維持して第1工程を行なってもよい。

有利なことに、炭化ケイ素系材料は、純粋な炭化ケイ素、例えば純粋なα炭化ケイ素(α-S i C)又はβ炭化ケイ素(β-S i C)及びS i C-系複合材料、例えば炭化ケイ素繊維を有する及び/又は炭化ケイ素マトリックスを有する複合体から選択されてもよい。

より詳細には、炭化ケイ素系材料は、常圧焼結炭化ケイ素(P L S-S i C)；S i-浸潤炭化ケイ素(S i S i C又はR B S C)；多孔質再結晶化炭化ケイ素(R S i C)；グラファイトで形成され、S i C層で覆われたシリコングラファイト(C-S i C)；例えば繊維又は「ウスカ」を含有するS i C/S i C複合体；自己回復マトリックスを有するS i C/S i C複合体；C/S i C複合体、例えば炭素繊維又は「ウスカ」及びS i Cマトリックスを含有する複合体；S i C単結晶；別のセラミックとのS i C複合体、例えばS i C/S i₃N₄及びS i C/T i N複合体から選択されてもよい。

【 0 0 3 4 】

一般に、こうした炭化ケイ素系材料は、炭化ケイ素含有量が少なくとも 5 0 質量 %、好ましくは少なくとも 8 0 質量 %、より好ましくは 1 0 0 質量 % である。

本発明はさらに、新規なろう付組成物として、5 9 質量 % のケイ素及び 4 1 質量 % のイットリウムを含む（からなる）ろう付組成物に関する。

本発明はまた、本発明に従うプロセスの説明の文脈において上述された 1 つの粉末ろう付組成物、有機バインダ、及び任意に上記で規定された強化剤の添加を含むろう付スラリー、懸濁液又はペーストに関する。

本発明はまた、本発明に従うプロセスの説明の文脈において上記で規定された非反応性ろう付組成物を含み、上記で規定された強化剤の添加を含む、炭化ケイ素系材料製の物品の非反応性で適度に耐火性のろう付用組成物に関する。

10

【 0 0 3 5 】

本発明はまた、適度に耐火性の接合部及び上述した本発明に従うプロセスによって得られる SiC - 系材料製の少なくとも 2 つの物品を含む組立品に関する。

本発明の他の特徴及び利点は、次の添付図面に関連して非限定的な例として、次に示す説明を読むことにより、さらに明確になる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 SiC 系材料のプレート及び毛管構成でのろう付のためのろう付組成物ペーストの配置を示す概略図である。

20

【 図 2 】 実施例にて調製される接合部及び組立品の機械的試験、特に剪断試験に使用する試料の概略図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 7 】

本発明のプロセスの第 1 の工程は、一般にまず、ろう付組成物、換言すればケイ素及びイットリウムを含むろう付合金の調製又は製造で構成される。

本発明のろう付合金は、イットリウム (Y) - ケイ素 (Si) 二元合金である。

本発明のろう付合金の融点は、1 3 0 0 以下である。合金の主要元素はケイ素である。

【 0 0 3 8 】

30

Si - Y 二元合金の質量割合は、5 6 % ~ 7 0 % のケイ素及び 4 4 % ~ 3 0 % のイットリウムである。この二元合金の好ましいろう付組成物は、5 9 質量 % の Si 及び 4 1 質量 % の Y である。

ろう付組成物は、一般に粉末状組成物であり、例えば純粋な元素からケイ素及びイットリウムを含有する金属間化合物をまず合成することによって調製されてもよい。

こうした金属間組成物の合成は、例えばケイ素 - 例えば部片の形態 - 、イットリウム - 例えばワイヤ、部片などの形態 - を耐火性アルミナるつぼに導入し、例えば 1 2 5 0 ~ 1 4 0 0 の温度に加熱して組成物の種々の構成成分を溶融させ、最終的に所望の均質な金属間化合物を得ることによって行なわれる。得られた金属間化合物は、次いでいずれかの好適な装置、例えば乳鉢にて粉碎され、好適な粒径の粉末を得る、すなわち粒子は、例えば 1 ~ 2 5 0 μ m の直径を有する。

40

【 0 0 3 9 】

合成される代わりに、この金属間化合物はまた、既知の粒径と純度を有する粉末形態の金属間化合物である市販の化合物であってもよい。これらの市販の粉末のうち、例えばブランド名 C e r a c (登録商標) の粉末化合物 Y S i ₂ を挙げることができ、その純度は 9 9 . 5 % であり、粒径は 5 0 ~ 1 0 0 μ m である。

しかし、ろう付組成物の Si 含有量を調節するためには、上述の 1 つの粉末金属間化合物、特に Y S i ₂ を純粋なケイ素粉末と混合することが必要な場合がある。この純粋なケイ素粉末は、いずれかの好適な装置、例えば乳鉢にて粉碎して、純粋なケイ素片から調製してもよく、その粒子が、例えば 1 ~ 2 5 0 μ m の直径を有する好適な粒子径の粉末を得

50

る。

【0040】

このように調製する代わりに、この純粋なケイ素粉末はまた、既知の粒径及び純度を有する市販の粉末であってもよい。こうした市販の粉末のうち、例えばC e r a c (登録商標)ブランドの純粋なS i粉末を挙げることができ、その純度は99.5%又は99.9%であり、粒径は約50 μ mである。

この場合、金属間化合物粉末及びS i粉末の混合物を含む粉末がろう付組成物を構成する。

故に、好ましくは本発明に従う二元ろう付組成物は、本発明に従って選択された割合でS i及びY S i₂化合物の粉末を計量し、次いでこれらの粉末を「T u r b u l a」にて

10

少なくとも30分間混合することによって調製される。

本発明によれば、特に組立品の機械的強度を改善するために、ろう付の前に、強化剤である補強剤をろう付組成物に添加してもよい。

【0041】

この強化剤は、C又はS i C強化剤であってもよい。

この強化剤は、粒子の形態、例えばS i C粉末のような粉末形態；繊維の形態、例えばS i C又はセラミック繊維；繊維が分離した不織布の形態；繊維状布の形態であってもよい。

S i C粉末のような添加強化剤は、一般にろう付組成物の5重量%～49重量%である。S i C粉末は、例えばブランド名S t a r c k (登録商標)の粉末のような市販の粉末であってよく、その純度は98.5%であり、粒径は10 μ m未満である。

20

【0042】

S i C粉末のような強化剤で任意に補強されたろう付組成物(S i及びY)粉末は、従来通り、粘稠で、かつ粘着性であるのが好ましいバインダの液体有機セメント中に懸濁され、強化剤で任意に補強されたろう付組成物のペースト、スラリー又は懸濁液を得て、それにより、ろう付されるべき炭化ケイ素系物品又は基材の表面への均一な展延が可能となる。

バインダ又はセメントは、一般に、例えば100～300 で微量成分を残さずに分解する。それは、例えばN i c r o b r a z (登録商標)タイプのセメントであってもよい。

30

本発明のプロセスの第2の工程は、一般に実際にろう付組立を行なう工程で構成される。

【0043】

組立の前に、組立てられるべきS i C - 系材料製の物品の2つ(又は2つ以上)の表面は、一般に有機溶媒、例えばケトン、エステル、エーテル、アルコール又はこれらの混合物などにて脱脂又は洗浄されるが、好ましい溶媒はアセトン又はアセトン - エチルアルコール - エーテル混合物、例えば1/3、1/3、1/3の割合のものであってもよく；物品はまた、数種の異なる溶媒、例えばアセトン、次いでエタノールで連続的に洗浄されてもよい。物品、部品は次いで乾燥される。

一般には、組立てられるべきS i C - 系材料製の2つの物品があるが、より多数の(100までであってもよい)物品も同時に組立てられてもよい。

40

「S i C - 系材料製の物品、部品」という表現は、一般に、例えば大型の構造体において、1以上の他の物品と共に組立てられた後に含まれている、任意の大きさ又は形状の任意の要素又は種を意味する。

【0044】

本発明によれば、常に優れた結果を伴って、複雑な幾何学形状又は形状及び/又は大型、例えば0.5 m²以上のろう付表面積を有する物品を組立てることができる。

本明細書にて、「炭化ケイ素系材料」という用語は、一般に、少なくとも50質量%の炭化ケイ素、好ましくは少なくとも80質量%の炭化ケイ素、より好ましくは100質量%の炭化ケイ素を含むいずれかの材料を意味し；後者の場合、材料は炭化ケイ素のみを含

50

む（からなる）。

炭化ケイ素系材料は、純粋な α 炭化ケイ素（ α -SiC）又は β 炭化ケイ素（ β -SiC）のような純粋な炭化ケイ素、及び炭化ケイ素繊維及び／又は炭化ケイ素マトリックスを含む複合体のようなSiC-系複合材料から選択されてもよい。

【0045】

SiC-系材料の例としては、純粋な緻密炭化ケイ素又は常圧焼結炭化ケイ素（PLS-SiC）；Si-浸潤炭化ケイ素（5%～20%のSiを含有するSiSiC又はRBSiCとして既知）；多孔質再結晶炭化ケイ素（RSiCとして既知）；グラファイトを含み、例えば0.1～1mmの厚さを有するSiC層で覆われたシリコングラファイト（C-SiC）；及びさらにSiC/SiC複合体、例えば繊維又は「ウスカ」を含有する複合体；自己回復マトリックスを有するSiC/SiC複合体；C/SiC複合体、例えば炭素繊維又は「ウスカ」及びSiCマトリックスを含有する複合体；及びさらにSiC単結晶；及び別のセラミックとのSiC複合体、例えばSiC/Si₃N₄及びSiC/TiNから製造されてもよい。驚くべきことに、本発明のプロセスは、優れた結果を伴って、複合体をろう付できることを見出した。

10

【0046】

組立てられるべき2以上の物品が炭化ケイ素系の同じ材料製、例えば、PLS（常圧焼結） α -SiC製、又はSiC-SiC複合体製であってもよく、あるいはそれぞれの物品が異なる材料製であってもよい。

上述されたろう付組成物の懸濁液、スラリー又はペーストは、例えば荒毛ブラシ又は極細ブラシにて、組立てられるべき炭化ケイ素系材料製の物品、部品の少なくとも1つの表面に、好ましくは均一に展延、コーティング又は適用され、次いで、組立てられるべき2つの物品のペーストコーティングされた面を接触させる。このろう付構成は、ろう付組成物のペーストが組立てられるべき物品、部品の表面間に直接配置されるので、「サンドイッチ構成」として知られている。

20

この構成にて使用されるろう付組成物のペースト、スラリー、又は懸濁液の量は、一般に10mg/cm²～30mg/cm²、例えば20mg/cm²である。

【0047】

サンドイッチ構成は、「薄い」接合部、すなわち200マイクロメートル未満の厚さの接合部、及び厚い接合部、すなわち200マイクロメートル以上の厚さの接合部の両方に適用される。

30

あるいは、図1に示されるように、例えばプレート（1, 2）形態の組立てられるべき物品を、その間にろう付組成物を適用することなく、その間に、一般に数mm、例えば1mm、2mm～10mmのギャップ又はオフセット（3）を維持しながら接触させ、組立てられるべき物品の組立てられるべき表面によって形成される接合部（5）付近に、懸濁液、スラリー又はペーストを受け入れ可能な表面（4）を生成し、次いでろう付組成物の懸濁液、スラリー又はペーストを、例えば接合部の縁部にて接合部付近のこの面にビーズ、ストリップ形態のろう付（6）として適用する。

【0048】

このろう付構成は、「毛管構成」として既知である。本発明のろう付組成物では、サンドイッチ構成の場合のように組立てられるべき物品間にろう付組成物を直接配置することなく、ろう付サイクルの間にろう付接合部に液体ろう付を浸潤させる、こうした毛管ろう付を行なうことが可能である。毛管ろう付は、200マイクロメートル未満の厚さの「薄い」接合部が可能である。

40

この毛管構成に使用されるべきろう付組成物のペースト、スラリー、又は懸濁液の量は、一般に、10mg/cm²～30mg/cm²、例えば20mg/cm²である。

本発明に従うろう付組成物又はろう付合金でSiC-系材料を濡らす動力学を顕著に促進し、さらに濡れ角を小さくするために、ろう付組成物のペーストを適用する前に、SiC-系材料製の基材又は物品の組立てられるべき表面の少なくとも1つに、炭素、例えば炭素粉末を付着させることができる。

50

【0049】

炭素の付着は、例えば炭化ケイ素系材料製の基材又は物品の組立てられるべき表面の少なくとも1つに、炭素粉末を混合した有機セメントを含有するペーストをコーティングすることによって行なわれてもよい。

炭素の付着は、組立てられるべき物品の少なくとも1つの表面を、グラファイトリードで描く又はこすることによって、又は別の方法として化学蒸着(CVD)又は物理蒸着(PVD)によって行なわれてもよい。

ろう付準備の整った物品は、次いで、オープンのような加熱装置に入れるか、又は他のいずれかの好適な手段により加熱に供される。

オープンは、一般に真空下又は中性ガスの雰囲気下にある。

10

【0050】

一般に、真空は、二次真空である、すなわち圧力は $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa、例えば 10^{-4} Paである。

好ましくは、中性ガスはアルゴンである。

本発明はさらに、市販等級(一般に5 ppmの O_2 を含有する)のアルゴンを使用することもできる。

組立てられるべき物品は、例えばオープン中にて加熱サイクルに供される。

故に、物品及びろう付組成物によって形成された組立品は、室温からの1以上の温度傾斜にて、好ましくは「徐々に」温度上昇させることにより、ろう付温度にしてもよい。

【0051】

20

この温度上昇は、例えば $1 \sim 5$ /分の速度の温度傾斜にて行なってもよい。

ろう付段階は、一般に、ろう付組成物の融点又は液相温度よりも少なくとも30 高いのが好ましいろう付温度で行なう。また、ろう付温度は、1300 以下である。

組成物によって、この液相温度は、1215 $\sim$ 1260 の範囲である。故にろう付温度は、例えば1245 $\sim$ 1280 で変動し、好ましくは1250 である。

【0052】

組成物のこうした融点により、本発明のプロセスの別の利点に従って、1000 及びさらには1100 までの組立品の使用が可能になる。

このろう付温度は、20 $\sim$ 60分間、例えば30分間維持され、これはろう付段階として既知である。

30

好ましいろう付段階は、1250 のろう付温度で30分間行なわれる。

驚くべきことに、ろう付温度は1300 未満であるが、炭化ケイ素系材料製の基材の表面にて、ろう付組成物の良好な取り付け及び良好な濡れ性の両方が得られる。具体的には、適用液滴試験(フランス語では「essais de goutte posee」)では、60°未満、及び50°オーダーの接触角を達成できることが示される。より具体的には、SiC上の、本発明に従うろう付組成物を用いて得られた静的濡れ角度は、1250 にて約50°である。1250 で5分経過後では、角度はまだ大きく、70 $\sim$ 80°である。約50°の静的角度は、1250 で30分経過後に達成される。

【0053】

40

本発明のろう付組成物を用いて得られる望ましい濡れ性は、形成された接合部の充填の質にとっては必須であるが、良好な機械的挙動を確実にするためには必ずしも十分でない。

濡れ性の動力学はさらに、既に上述した条件下、例えば1245 $\sim$ 1280 の温度にて実際のろう付段階を行なう前に、一般に1120 $\sim$ 1150 の温度にて60 $\sim$ 90分間第1段階を適用することにより、促進できる。実際のろう付段階の前にこうした第1段階を適用することによって、約50°の静的濡れ角度が10分のろう付段階後に得られる。

【0054】

これらの段階の期間を延ばしてもよく、例えばろう付されるべき表面積 0.5 m^2 以上の非常に大きな寸法の物品については、例えば第1段階を120分、第2段階を60分ま

50

で延長してもよい。

濡れ性の動力学はまた、この第1段階を排除し、1245 ~ 1280 の温度にて徐々に加熱することによって促進でき、そのためにはこの温度範囲に組立品を曝す期間は約60 ~ 90分間になる。

上記で既に示されたように、組立てられるべき表面に炭素を適用すると、濡れ性動力学が改善する。炭素を付着させ、2段階で行なう場合、1250 で10分経過後に約40°の接触角が得られる。15分後の静的角度は、わずかに40°を下回る。

【0055】

物品、部品及びろう付組成物によって形成される組立品を、ろう付組成物を溶融するのに十分なろう付温度に加熱後、物品、部品及びろう付組成物を冷却し、それによってこのろう付組成物の固化後に適度に耐火性の接合部が得られる。

より正確には、ろう付段階後のろう付サイクルの終わりに、組立品を室温まで、例えば毎分5又は6の速度で冷却する。

冷却中に、ろう付が固化し、炭化ケイ素系材料製の物品の組立が、サンドイッチ構成を使用した場合と毛管構成を使用した場合との両方において行なわれる。

【0056】

本発明に従うプロセスによって製造される組立品を、室温にて純剪断にて試験した。得られた平均破断応力は約30MPaである。

本発明に従うプロセスによって調製される接合部を含む炭化ケイ素製の物品の組立により、1000又はさらに1100までであることができる高い作業温度を有する複雑な形状の構造体、装置又は構成部材を非常に正確に製造できる。

特に、炭化ケイ素の機械的特性：

- 大きな硬度；
- 低い膨張係数；
- 高い破断強度；
- 良好な熱衝撃強度；

及びさらに非常に良好な導電性のために、炭化ケイ素は、現在、そして将来における高温での産業用途にとって欠くことのできない材料であることが知られている。

【0057】

さらに、SiCは、フッ化水素酸を含む種々の酸に対して非常に良好な化学耐性を示すとともに、1300までの高温における空気中での酸化に対して非常に良好な耐性を示す。

言い換えれば、本発明のプロセスは特に、組立品の良好な機械的強度及び望ましい漏れ止め性の両方を確実にしつつ、少なくとも2つの炭化ケイ素系基材又は物品間に適度に耐火性の組立を行なう必要がある、あらゆるデバイス、装置、構造体、又は構成部材を製造するために適用できる。

この種類のデバイス、装置、構造体又は構成部材は、以下の種々の分野における必要性を満たすことができる：

- 炭化ケイ素は良好な熱伝導性及び過酷な環境での良好な高温耐性を有するので、特に極めて効率的な熱交換器を設計するための熱工学分野；
- 積載デバイスにて、磨耗耐性及び機械的応力に対する耐性をもつ軽質で硬質な耐火性構成部材を製造するための機械工学分野；

【0058】

- 炭化ケイ素は、多数の腐食性化学製品、例えば、強酸及び強塩基に対して耐性であるので、化学工学分野；

- 燃料棒用のシャースを製造するための原子核工学分野；

- 空間光学（SiC製の望遠鏡鏡面）及び航空学（SiC/SiC複合体製の物品）分野；

- SiCを用いたパワーエレクトロニクス。

ここで、本発明は、次の実施例によって説明されるが、言うまでもなく、この実施例は

非限定的な例示として与えられる。

【実施例 1】

【0059】

本実施例は、焼結した純粋な α -SiC 上に次の組成：59 質量%の Si 及び 41 質量%の Y を有する本発明に従うろう付合金又はろう付組成物を用い、1255 及び 1270 にて単一のろう付段階を適用することによって行なわれる適用液滴試験について記載する。

a) ろう付組成物及びろう付ペーストの調製

目標とする組成：59 質量%の Si 及び 41 質量%の Y を有するろう付を、Si 粉末及び YSi_2 粉末から調製した。

【0060】

これらの粉末をろう付組成物の割合に従って計量した。次いで、それらを Turbul a 中で少なくとも 30 分間共に混合し、均質な粉末混合物を得た。

粘稠なペーストを形成するために、有機バインダ (Nicrobraz (登録商標) セメント) をこの粉末混合物に添加した。

b) 1255 での「適用液滴」試験

こうして調製されたろう付ペーストを使用して、質量約 50 mg のろう付小塊を形成する。このろう付塊を予備洗浄された SiC プレートに置く。

ろう付塊及びプレートを共にろう付オープンに入れ、1255 のろう付段階である単一段階にて二次真空下でろう付加熱サイクルに供する。

この加熱処理の間にろう付塊が溶融し、「適用液滴」として知られる液滴を形成する。

【0061】

この液滴の濡れ角を、種々のろう付段階期間の間に、その場で測定する。

10 分経過後、接触角は約 70° である。静的角度は、30 分経過後に得られ、それは約 50° である。

固化後、SiC 及びその固化ろう付液滴を切り取り、コーティングし、研磨して、走査電子顕微鏡にて観察した。

SiC / ろう付の界面は、走査電子顕微鏡のスケールで全く反応性を示さず、すなわち新しい化合物は形成されていない。特に、界面にて脆性化合物は形成されていない。

c) 1270 での「適用液滴」試験

ろう付段階が 1270 である以外、上記のパラグラフ b) にて記載した条件と同じ条件下にて試験を行なった。

この試験では、パラグラフ b) で述べた結果と同じ結果が得られた。

【実施例 2】

【0062】

本実施例は、焼結した純粋な α -SiC 上に次の組成：59 質量%の Si 及び 41 質量%の Y を有する本発明のろう付組成物又はろう付合金を用いて、1135 の段階から始めて、1270 でのろう付段階を適用する適用液滴試験について記載する。

a) ろう付組成物及びろう付ペーストの調製

実施例 1 に記載される通りに、ろう付組成物及びろう付ペーストを調製した。

b) 適用液滴試験

こうして調製されたろう付ペーストを使用して、質量約 50 mg のろう付小塊を形成する。このろう付塊を予備洗浄された SiC プレートに置く。

【0063】

ろう付塊及びプレートを共にろう付オープンに入れ、二次真空下でろう付加熱サイクルに供するが、このサイクルは次の 2 段階を含む：

- 1135 で 90 分間の第 1 段階；
- ろう付段階である 1270 での第 2 段階。

この加熱処理の間にろう付塊が溶融し、「適用液滴」を形成する。

この液滴の濡れ角を、種々のろう付段階期間の間に、その場で測定する。

10

20

30

40

50

10分経過後、接触角は約 50° である。静的角度は、30分経過後に得られ、それは約 50° よりわずかに小さい。

【実施例3】

【0064】

本実施例は、炭素を保持する焼結した純粋な α -SiC上に次の組成：59質量%のSi及び41質量%のYを有する本発明のろう付組成物又はろう付合金を用いて、1135の段階から始めて、1270でのろう付段階を適用することで行なう適用液滴試験について記載する。

炭素の付着は、化学又は物理蒸着-CVD又はPVD-により、又はグラファイトリードでこすることによって行なってもよい。炭素含有量は、 $0.1\text{ mg/cm}^2 \sim 1\text{ mg/cm}^2$ である。このサンプルについて、グラファイトリードを使用した。

a) ろう付組成物及びろう付ペーストの調製

実施例1に記載される通りに、ろう付組成物及びろう付ペーストを調製した。

【0065】

b) 適用液滴試験

こうして調製されたろう付ペーストを使用して、質量約50mgのろう付小塊を形成する。このろう付塊を予備洗浄されたSiCプレートに置く。

ろう付塊及びプレートを共にろう付オープンに入れ、二次真空下でろう付加熱サイクルに供するが、このサイクルは実施例2に記載されるサイクルと同じ2段階を含む：

- 1135で90分間の第1段階；
- ろう付段階である1270での第2段階。

この加熱処理の間にろう付塊が溶融し、「適用液滴」を形成する。

【0066】

この液滴の濡れ角を、種々のろう付段階期間の間に、その場で測定する。

10分経過後、接触角は約 40° である。静的角度は、15分経過後に得られ、それは 40° よりわずかに小さい。

固化後、SiC及びその固化ろう付液滴を切り取り、コーティングし、研磨して、走査電子顕微鏡にて観察した。

SiC/ろう付の界面は、走査電子顕微鏡のスケールで全く反応性を示さない。

【実施例4】

【0067】

本実施例は、本発明に従うろう付プロセスを用いて、焼結した純粋な α -SiC炭化ケイ素製の2つの物品間の結合又は組立品の調製について記載するが、ろう付は、59質量%のSi及び41質量%のYを含む本発明に従うろう付組成物を用いて毛管構成にて行われる。

本実施例はまた、これらの組立品に関して行なわれた機械的試験についても記載する。

a) ろう付組成物、ろう付ペースト及び組立てられるべき物品、部品の調製

目標とする組成、すなわち59質量%のSi及び41質量%のYを有するろう付を、Si粉末及びYSi₂粉末から調製した。

【0068】

これらの粉末をろう付組成物の割合に従って計量した。次いで、それらをTurbula中で少なくとも30分間共に混合し、均質な粉末混合物を得た。

粘稠なペーストを形成するために、有機バインダ(Nicrobraz(登録商標)セメント)をこの粉末混合物に添加した。

組立てられるべき焼結したSiC物品は、大きさ $20 \times 20\text{ mm}^2$ 、厚さ1mmのプレートである。

物品は、アセトンで洗浄され、次いでエタノールで洗浄され、最終的に乾燥される。

【0069】

基材又は物品を、1~2mmのオフセットを残して接触させ、接合部付近にろう付ペーストを適用するために空間を残す(この構成は毛管構成として既知である)。接合部の縁

10

20

30

40

50

部における利用可能な面に、ろう付のビーズ、ストリップの形態で、このペーストをスパチュラで適用する（図 1 参照）。適用された量は、この組立品について 50 ~ 100 mg である。

b) ろう付

接触させ、ろう付準備の整った物品を、二次真空下にてろう付オープンに入れ、真空下でろう付加熱サイクルに供するが、そのサイクルは、実施例 2 に記載されるサイクルと同じ 2 段階を含む：

- 1 1 3 5 で 90 分間の第 1 段階；
- ろう付段階である 1 2 7 0 での第 2 段階。

【0070】

10

c) 接合部の観察

冷却後、組立品は所望の通りに組立てられる。接合部を走査電子顕微鏡により特徴付けた。走査電子顕微鏡のスケールでは、「欠点」も、反応性も見られない。

d) 機械的試験片の調製及び機械的試験の結果

機械的試験片（4 片）を、上記 a) で調製されたろう付ペーストを用いて、 $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさの 2 つの物品（21, 22）を、上記 b) に記載されたろう付条件下でろう付することによって調製した。特に、セラミックの力学は統計的であるので、同じ製造プロセスによって複数の試験片を試験のために調製する。

これらの試験片を図 2 に図示する。それらは、取り付けて固定して、室温で剪断（23）に供される。

20

機械的試験の結果：

4 つの試験片それぞれについて測定された破断応力は 27 MPa ; 21 MPa ; 21 MPa ; 34 MPa ; であり、すなわち平均 25 MPa である。

【実施例 5】

【0071】

本実施例は、本発明に従うろう付プロセスを用いて、炭素を保持する（炭化）焼結した純粋な α -SiC 炭化ケイ素製の 2 つの物品間の結合又は組立品の調製について記載するが、ろう付は、59 質量%の Si 及び 41 質量%の Y を含む本発明に従うろう付組成物を用いて毛管構成にて行われる。

本実施例はまた、これらの組立品に関して行なわれた機械的試験についても記載する。

30

a) ろう付組成物、ろう付ペースト及び組立てられるべき物品、部品の調製

実施例 4 に記載される通りに、ろう付組成物及びろう付ペーストを調製する。

組立てられるべき焼結した SiC 物品は、大きさ $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 、厚さ 1 mm のプレートである。

物品は、アセトンで洗浄され、次いでエタノールで洗浄され、最終的に乾燥される。

【0072】

物品は、グラファイトリードを用いて描くことによって炭化する。

基材又は物品を、1 ~ 2 mm のオフセットを残して接触させ、接合部付近にろう付ペーストを適用するための空間を残す（この構成は毛管構成として既知である）。実施例 4 のように、接合部の縁部にて利用可能な面に、ろう付のビーズの形態でペーストをスパチュラで適用する（図 1 参照）。適用された量は、この組立品について 50 ~ 100 mg である。

40

b) ろう付

実施例 4 と同様に、接触させ、ろう付準備の整った物品を、二次真空下にてろう付オープンに入れ、真空下でろう付加熱サイクルに供するが、そのサイクルは、実施例 2 に記載されるサイクルと同一の 2 段階を含む：

- 1 1 3 5 で 90 分間の第 1 段階；
- ろう付段階である 1 2 7 0 での第 2 段階。

【0073】

c) 接合部の観察

50

冷却後、組立品は所望の通りに組立てられる。接合部は走査電子顕微鏡により特徴付けた。走査電子顕微鏡のスケールでは、「欠点」も、反応性もない。

d) 機械的試験片の調製及び機械的試験の結果

機械的試験片(4片)を、上記a)で調製されたろう付ペーストを用いて、 $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさの2つの物品(21, 22)を、上記b)に記載されたろう付条件下でろう付することによって調製した。

これらの試験片を図2に図示する。それらは、取り付けて固定して、室温で剪断(23)に供される。

機械的試験の結果：

4つの試験片それぞれについて測定された破断応力は、 16 MPa ; 49 MPa ; 37 MPa ; 35 MPa ; であり、すなわち平均 34 MPa である。 10

【実施例6】

【0074】

本実施例は、本発明に従わずに、焼結した純粋 α -SiC 上に6質量%のSi及び94質量%のYの組成を有する比較ろう付組成物又はろう付合金を用いて行われる適用液滴試験について記載する比較例である。

a) ろう付組成物及びろう付ペーストの調製

目標とする組成6質量%のSi及び94質量%のYを有するろう付を、 YSi_2 粉末及びY小片から調製した。これは、Y-Si相状態図の別の低温領域にある組成である。

これらの粉末は、ろう付組成物の割合に従って計量した。次いでそれらを Turbul 20
a にて共に少なくとも30分間混合し、均質粉末混合物を得た。

【0075】

粘稠なペーストを形成するために有機バインダ(Nicrobraz (登録商標)セメント)をこの粉末混合物に添加した。

b) 「適用液滴」試験

こうして調製したろう付ペーストを使用し、質量約50mgのろう付の小塊を形成する。このろう付塊を予備洗浄したSiCプレートに置く。

ろう付塊及びプレートを共にろう付オープンに入れ、二次真空下でろう付加熱サイクルに供する。

この加熱は、ろう付塊の熔融(原理上、この加熱処理中に熔融し、「適用液滴」を形成するはずである)及びSiC上でのその展延を観測するために1520 まで計画した。 30

【0076】

完全な熔融は1520 まで見られなかった。

この合金の理論上の融点を超えてもろう付塊はほとんど熔融せず(Y-Si相状態図に従えば、この合金の理論上の熔融開始点は1260 であり、完全な融解は、理論上約1400 のはずである)、変形しただけであった。

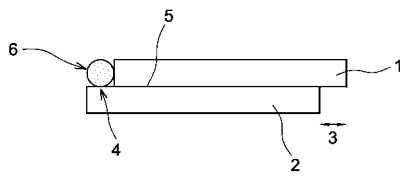
こうした状況では、1520 という高温であっても非常に限られた範囲にだけ熔融が生じるので、1300 未満及びさらに1520 までの温度で、このろう付組成物を用いてSiC-系材料のろう付を行なうことを想定できない。

この比較例は、炭化ケイ素に関してろう付の挙動を予測するにはY-Si二元相状態図 40
の使用では不十分であることを示している。

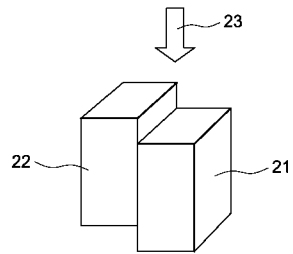
【0077】

驚くべきことに、本発明のろう付組成物において非常に特別なSi及びY含有量によってのみ、2つのSi-C系基材の有効な組立が確実に成り、これは全く予測できない。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 ジャンーフランソワ アンヌ

フランス国 3 8 0 0 0 グルノーブル, リュ デュ ドクトゥール マゼ, 2 4

Fターム(参考) 4G026 BA14 BB14 BF07 BF31 BF44 BG02 BH13

【外国語明細書】
2010077019000001.pdf