

硬脆材と金属の接合に関する研究 (第5報)

—低温接合技術の開発—

斎藤 修・宮川 和幸・大柴 勝彦

Study on Bonding of Hard and Brittle Materials to Metals (5th report)

—Development of Low Temperature Bonding Technique for Joining Ceramics to Metals—

Osamu SAITOH, Wako MIYAGAWA and Katsuhiko OSHIBA

要 約

セラミックスと金属を接合する低融点活性金属ろう材の開発を目的として、平成9年度の研究では、In,Sn,Pb,Cd,Zn等の低融点金属箔に厚さ $2\mu\text{m}$ のTi箔を積層したろう材をベースに、アルミナ単結晶との接合性を検討した。その結果、In-Pb-Ag-Tiろう材は良好な接合特性を示し、低融点活性金属ろうとして有効に機能することが判った。

本研究では、これらのろう材の適用性を向上させるため、箔の積層を要しないIn-Pb-Ag-Ti合金ろうの作成を試み、箔積層ろうとの接合特性を比較検討した。

その結果、In-Pb-Ag-Ti合金ろうによるアルミナ単結晶とコバルの接合強度は、約30MPaを示し、接合金属に92.5Ag-7.5Cu合金を用いると、接合強度は70MPaまで上昇を示した。EPMAによる接合部の元素挙動の解析から、In-Pb-Ag-Ti合金ろう材は、Tiのセラミック界面への偏析挙動を示しており、650°Cの温度域でも活性金属ろうとして機能することが判った。

Abstract

In order to develop a low melting-point brazing filler for joining ceramics to metals, the foil fillers of In-Pb-Ag-Ti alloy were produced experimentally using arc melting furnace and single role melt quenching method.

The characteristic of the brazed joints was examined by tensile test and EPMA analysis using sapphire to kovar and sapphire to silver-copper alloy joints. The tensile strength of sapphire to kovar and sapphire to silver-copper alloy joints showed about 30 MPa and about 70MPa respectively, these were almost same value obtained by the joints brazed with metal foil piling fillers.

EPMA analysis of the joint area showed titanium segregation to the sapphire surface, which suggested that In-Pb-Ag-Ti alloy filler acts effectively as active metal brazing filler at a temperature of 650°C.

1. 緒 言

セラミックスは各種の優れた特性を有する反面、コストが高く加工性に乏しい性質を有している。このため、セラミックスを用いる場合、金属材料と組み合わせて使用することが多く、信頼性の高い接合技術の確立が望まれている。

セラミックスの接合には各種の方法があるが、活性金属ろう付法は優れた実用性を有することから適用²⁾が拡大している。しかし、従来のろう材では接合に800°C以上の加熱を必要とするため、電子部品などの加熱に伴う特性低下が問題となる領域においては、セラミックス表面をメタライズした後、低融点ろうで接合するなどの煩雑な接合工程³⁾が採られている。

そこで、低温で直接セラミックスと接合できる低融点活

性金属ろう材の開発を目的として、各種の低融点金属箔とTi箔を積層した箔積層ろう材を用いて接合特性を検討してきた。その結果、In-Pb-Ag-Tiの箔積層ろう材は、600°C程度の温度域で良好な接合特性を示すと共に、これらの温度域でも活性金属ろうとしての挙動を示す^{4,5)}ことが判った。

本研究では、In-Pb-Ag-Ti合金ろうを試作するため、In-Pb-Ag-Ti合金を真空アーク溶解した後、急冷薄帯製造装置を用いて合金箔体を作成し、箔積層ろう材とのろう付特性を比較検討した。

2. 実験方法

実験に用いたセラミックスは、火災熔融法⁶⁾で製作された単結晶サファイア板(厚さ5.0mm:信光社製)である。

接合面はミラー指数で (10 $\bar{1}2$) 面に相当し、表面粗さは Raが0.4 μ m以下になるまで鏡面研磨した後、アセトンで脱脂・洗浄して実験に用いた。接合金属には直径3.0mmのコバルトおよび銀合金 (92.5wt%Ag-7.5wt%Cu) の丸棒を用い、端面をRa:2 μ mまで研磨して接合部として用いた。

2-1 ろう材の作成方法

In-Pb-Ag-Ti合金の作成には、複数の水冷銅ハースを有する真空アーク溶解炉を用いた。ハースに溶解試料を設置し、炉内を3 $\times 10^{-3}$ Paまで真空引きした後、高純度アルゴンガス (純度99.999%) を約0.08MPaになるまで導入した。炉内の清浄度を高めるため、まず、別のハースに入れたTiを溶解し、続いてIn-Pb-Ag-Ti合金の溶解を行った。製作した合金は、Table1に示す2種類である。

Table. 1 Chemical composition of the brazing filler metals. (wt%)

	In	Pb	Ag	Ti
(A)	56.4	29.9	9.2	4.5
(B)	48.6	25.7	21.9	3.8

合金箔の作成には急冷箔帯製造装置⁷⁾ (単ロール方式) を用い、ロール回転数2000rpm, ロール/ノズル間距離0.8mm, 噴出圧力0.5Kgf/cm²の条件で薄帯を作成した。

2-2 接合強度試験片のろう付方法

Fig. 1 に接合強度試験片のろう付方法を示す。接合金属とサファイア板をT形に配置し、2 $\times 10^{-2}$ Paの真空炉中で650 $^{\circ}$ C-10minのろう付条件で試験片を作成した。接合した試験片は、Fig. 2 に示す引張試験方法で室温における接合強度を測定した。また、同様の接合条件でサファイア同士をろう付し、ろう付面に直角方向に切断してEPMA分析を行った。

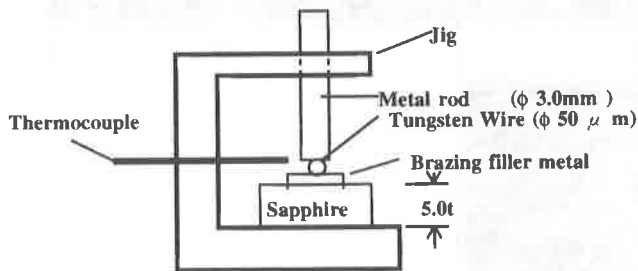


Fig. 1 Assembling of the specimen for brazing.

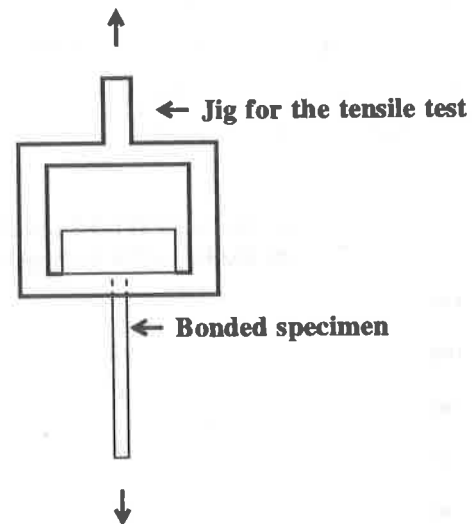


Fig. 2 Schematic view of the tensile test.

3. 実験結果及び考察

Fig. 3 は、2種類のろう材を用いてサファイアとコバルトをろう付した試験片の接合強度である。ろう材 (A) は約30MPaの接合強度を示し、主にろう材内部で破断を起こしている。一方、銀濃度が高いろう材 (B) では、10MPaとろう材 (A) よりかなり低い接合強度を示し、主にサファイアとろう材の境界面で剥離している。ろう材 (A) が示した接合強度は、In-Pb-Ag-Ti系の箔積層ろう材が示した接合強度にほぼ一致しており、ろう材内破断を起こす点でも一致した傾向^{4, 5)}を示している。

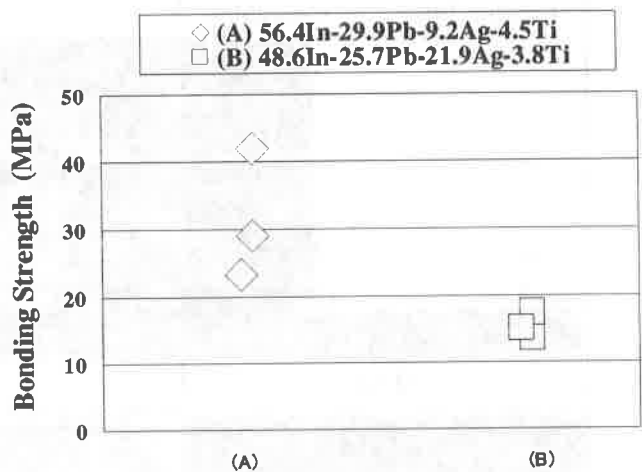


Fig. 3 The bonding strength of kovar to sapphire joints brazed under 650 $^{\circ}$ C-10min.

Fig. 4 は、接合金属に銀合金を用いて同様に接合した試験片の接合強度である。ろう材 (A) では100MPa以上の接合強度を示すものもあり、平均的にコバルトの場合より接合強度は上昇している。これらの試験片では、主にろう材内部で破断を起こしているが、高い接合強度を示す試験

片では一部サファイア内で破断を起こすものも認められる。一方、ろう材 (B) の試験片では20MPaと低い接合強度を示し、コパールを用いた場合と同様にサファイアとろう材の境界面で破壊するものが多い。

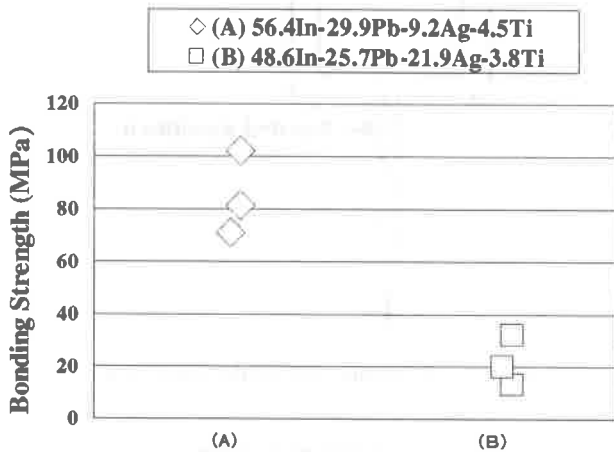


Fig. 4 The bonding strength of Ag-Cu alloy to sapphire joints brazed under 650°C-10min.

これらの実験結果から、銀含有量の増加はサファイアとろう材間の付着力を低下させ、接合強度の低下を起こすものと推察される。Ag-In系およびAg-Pb系の二元状態図^{*)}によると、Ag濃度の増加はこれらの合金の融点を急激に上昇させる傾向を有している。Agを約22%含有するろう材

(B) においては、650°Cのろう付温度ではサファイアとろう材間の界面反応が十分達成されず界面剥離を示したものと推察される。

Fig. 5 は、ろう材 (A) を用いて、サファイアをコパールおよび銀合金丸棒とろう付し、フィレットの形成状況を観察した結果である。接合金属にコパールを用いた場合、形成されるフィレットは極めて小さいが、銀合金では良好なフィレットが形成されている。Fig. 3 およびFig. 4 の実験結果に示したように、接合金属による接合強度の違いは、接合部のフィレット形態の違いが影響しているものと推察される。

Fig. 6 はサファイア同士をろう付し、EPMAで接合断面の元素分布を調べた結果である。Inはほぼろう材全面に分布しており、特にIn濃度の高い領域にTiが、In濃度の低い

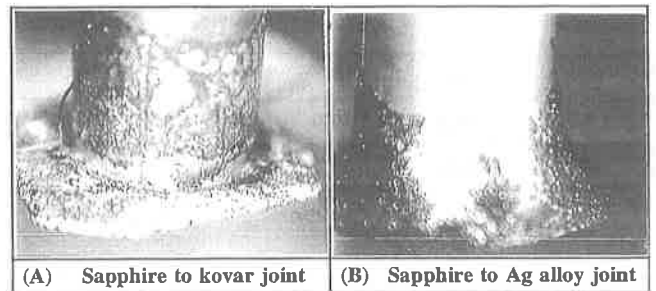


Fig. 5 Appearance of the fillet figure formed at brazed joint.

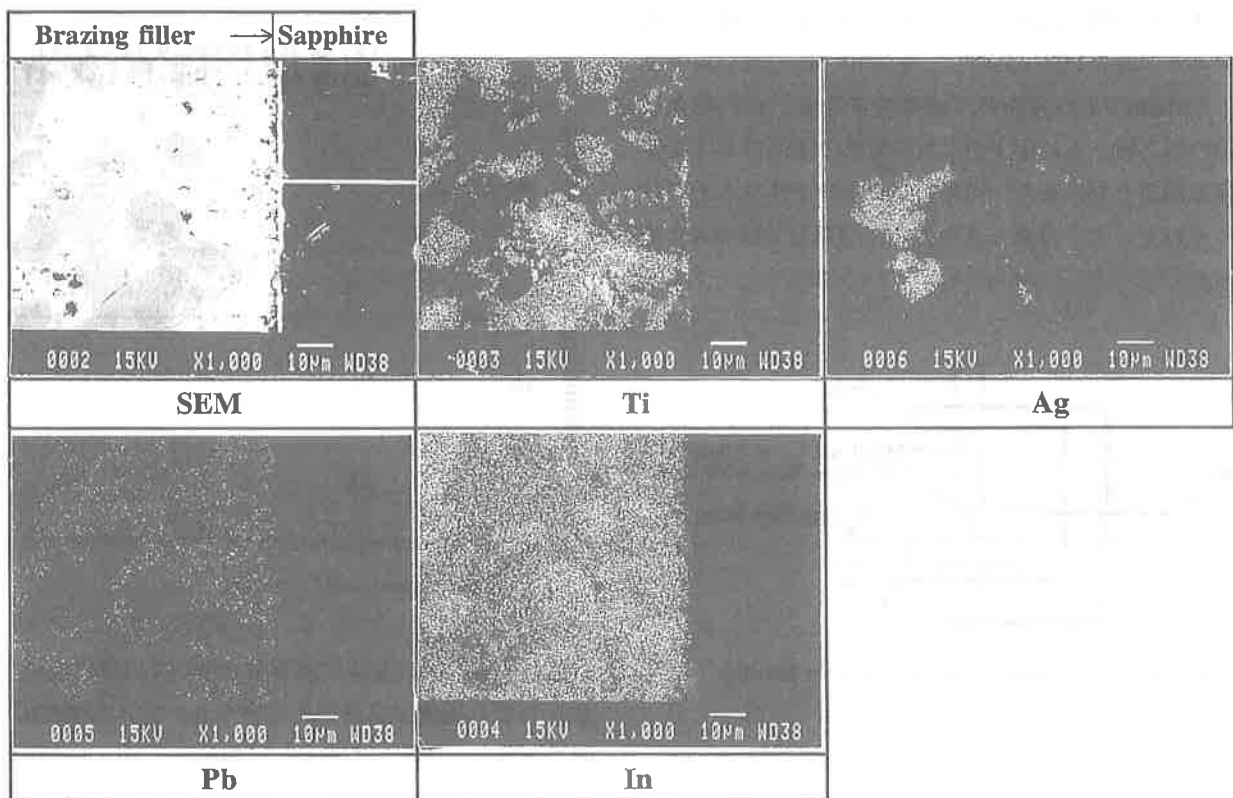


Fig. 6 Distribution of each elements at the cross section of sapphire to sapphire joint brazed under 650°C-10min.

領域にPbが分布している。また、AgはIn濃度の低い領域の一部に高濃度に分布しているのが認められるが、この領域にはPbはほとんど分布していない。

これらの元素分布は、箔積層ろうとほぼ同様の傾向を示しているが、箔積層ろうより各領域が細分化されている点で異なっている。一方、Tiの分布に注目すると、サファイア面に接してわずかに帯状の分布が認められ、活性金属ろうとしての特徴を示している。Tiは主にIn領域に分布していることから、Inと共存することで融点を下げて、サファイア表面へ移行し接合に寄与しているものと推察される。

4. 結 言

以下に本研究で得られた結果を要約する。

- (1) 真空アーク溶解炉，急冷薄帯製造装置で製作したIn-Pb-Ag-Ti合金ろうは，650℃の温度域で活性金属ろうとして機能する。
- (2) In-Pb-Ag-Ti合金ろうによるサファイアとコパール，およびサファイアと銀合金の接合部は，それぞれ約30MPa及び約70MPaの接合強度を示し，主にろう材内破断を示す。
- (3) In-Pb-Ag-Ti合金ろうのフィレット形状は，接合金属種で異なり，接合強度に影響を及ぼす。

参考文献

- 1) 斎藤修，宮川和幸：山梨県工業技術センター研究報告No.12，43-47 (1998)
- 2) 岩本信也，宮宗重行：金属とセラミックスの接合，内田老鶴圃，95-105 (1998)
- 3) 高塩治男：セラミックス接合・接着技術集成，(株)アイシーピー (1985)
- 4) 斎藤，鈴木，小川：活性金属ろう付面の変色現象とその抑制，溶接学会論文集，17-1，41-49 (1999)
- 5) O.SAITOH：Development of Low-Melting Active-Metal Brazing Filler for Joining Ceramics to Metals，Proceeding of The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing，2259-2264 (1998)
- 6) 近山：宝石，全国宝石学協会，337-338 (1982)
- 7) 水谷他：アモルファス合金作成の手引き，(株)アグネ技術センター，3-9 (1987)
- 8) M.Hansen：Constitution of Binary Alloys，26-40 (1958)