

硬脆材と金属の接合に関する研究 (第3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 (3rd report)

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

Osamu SAITOH, Wako MIYAGAWA and Katsuhiko OSHIBA

要 約

低融点活性金属ろう材の開発を目的として、In, Sn, Pb, Cd, Zn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用いて、アルミナ単結晶であるルビーとの接合性を調べた。その結果、In-Ti系ろう材がアルミナ単結晶に対し優れた接合性を示したが、ろう材が軟質であるため接合強度は10MPa以下と低く、ろう材内部で破断が起こった。ろう材強度の改善を図るため、In-Ti系ろう材にPb, Ag, Cd, Cuを添加し、アルミナ単結晶とコバルトとの接合強度を調べた。その結果、In-Ti系ろう材へのPb, Agの添加は接合強度の上昇に有効であり、Pb, Agを同時添加したIn-Ti-Ag-Pbろう材では約30MPaの接合強度を示した。接合金属に92.5Ag-7.5Cu合金を用いた場合は、銀合金母材の溶融ろう材への溶出が起こり、接合強度は70MPaまで上昇を示した。In-Ti-Ag-Pbろう材では、EPMAによる接合部の元素挙動の解析においてTiのセラミック界面への偏析が認められ、893Kの低温域でも活性金属ろう材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, ruby plates were brazed to kovar or silver-copper alloy rods using Ti-added low-melting-point metals such as In, Pb, Sn, Cd, Zn, and their alloys under the condition of 853K-600s in a vacuum furnace. Kovar rods could be brazed to ruby using such brazing fillers as In-Ti, Pb-Ti, In-Pb-Ti, but tensile strengths of these joints were less than 10 MPa, and the fracture occurred in the brazing filler. On the other hand, the joint strength of silver-copper alloy (92.5Ag-7.5Cu) to ruby made by In-Ti-Pb filler showed about 70 MPa. EPMA analysis of the joint area showed that indium from the filler and silver from the rod distributed in the same area. This suggests that alloying of indium and silver contributes to the strengthening of the brazed joint.

Titanium segregation was also recognized at the brazed surface of ruby in the joint, which shows that this filler acts effectively as active-metal brazing filler at a temperature of 853K.

1. 緒 言

セラミックスは優れた特性を有する反面、コストが高く加工性に乏しい材料である。このためセラミックスを活用する場合、金属材料と組み合わせて使用することが多く、信頼性の高い溶接・接合技術の確立が望まれている。

セラミックスの活性金属ろう付界面では、ろう材によるセラミックスろう付面の侵食現象^{1,2)}が起こり、反応層の成長³⁾、ろう付面の変色現象^{4,5)}、ろう付継ぎ手特性の低下⁶⁾等を引き起こす。侵食現象は熱活性化現象であり、接合温度の低下とともに低減することを報告したが⁷⁾、活性金属ろう材としては従来からAg-Cu-Ti系ろう材、Ni-Cu-Ti系ろう材等、接合温度の高いろう材が使用されており、低融点の活性金属ろう材は開発されていない。そこで本研究は、侵食現象やろう付面の変色現象を抑制するほか、接合部の熱応力低減効果も期待できる低融点活性金属ろう材の開発を目的とした。

2. 実験方法

実験には火炎溶融法⁸⁾で作成した人工ルビー板(厚さ5.0mm:信光社製)を用いた。接合面はミラー指数で(10 $\bar{1}$ 2)面に相当し、表面粗さがRa(0.4 μm)以下になるまで鏡面研磨した後、アセトンで脱脂・洗浄して用いた。ろう材としては、厚さ100 μm 、純度99.99mass%のIn, Sn, Pb, Cd, Znの低融点金属箔と純度99.99mass%、厚さ2 μm のTi箔を4mm角に切断し、各種の条件で積層して低融点活性金属ろう材として用いた。

2-1 Ti添加した低融点金属のセラミックスへの接合性

Ti添加した低融点金属のセラミックスに対する接合特性を検討するため、端面をRa(2.0 μm)に研磨した直径3.0mmのコバルト丸棒とルビー板をFig.1に示す形状に配置し、25種類の箔積層ろう材を用いて接合を試みた。接合条件は853K-600sとし、 $4\times 10^{-4}\sim 4\times 10^{-6}\text{Torr}$ の真空炉内でろう付を行っ

た。ろう材の厚さを一定にするため、ルビーとコパールの間に直径50 μ mのタングステンワイヤを挟みスペーサーとして用いた。接合した試験片は、Fig2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。

2-2 In-Ti系ろうの接合特性の改善

2-1の実験において、いくつかの箔積層ろう材でアルミナ単結晶とコパールとの接合性が認められる。しかし、接合強度は10MPa以下と低い値を示し、破断は主にろう材内部で起こった。この結果はろう材強度の改善により、接合強度の上昇が可能になることを示唆するものである。そこで、セラミックスに対する濡れ性、Ti箔溶解性の点で優れた特性を示したIn-Ti系ろうを用いて、Pb,Ag,Cd,Cuの合金化によるろう材強度の改善効果を検討した。実験に用いた箔積層ろうをTable1に示す。接合金属としてはコパールを用い、ろう

材 (A), (B) に対しては銀合金 (92.5Ag-7.5Cu) との接合性も検討した。接合試験片の形状及び配置、接合試験片の引張試験方法は実験方法2-1と同様の方法を用いた。

2-3 In-Ti-Ag-Pb系ろう材内の元素挙動

In-Ti系ろうへのAg, Pbの添加は、接合強度の上昇に有効性を示す。接合強度の上昇メカニズムを調べるため、In-Ti-Ag-Pb系の箔積層ろうを用いてルビー同士をろう付し、その接合断面においてろう材内の各元素の挙動をEPMAにより検討した。また、In-Ti-In, In-Ti-Pb, In-Ti-Agの箔積層ろうをルビー上で溶融させ、ろうの硬さをマイクロビッカース硬度計を用いて調べ、Pb, Ag添加のろう材硬度への影響を調べた。

Metal B \ Metal A	In	Sn	Pb	Cd	Zn
In	1	2	3	4	5
Sn	6	7	8	9	10
Pb	11	12	13	14	15
Cd	16	17	18	19	20
Zn	21	22	23	24	25

Fig.1 Assembling of brazing specimens and piling method of metal sheets for the brazing filler metals

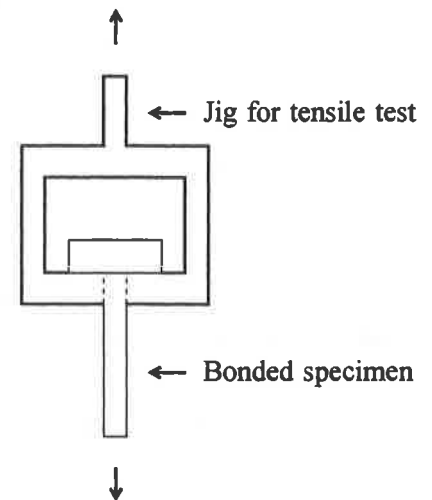


Fig.2 Schematic view of tensile test.

Table 1 Piling methods of metal sheets used for brazing filler metals.

Condition	Piling methods of metal sheets used for brazing fillers
(A)	Ruby / In(100 μ m) / Ti(2 μ m) / In(100 μ m) / Kovar or Silver
(B)	Ruby / In(100 μ m) / Ti(2 μ m) / Pb(100 μ m) / Kovar or Silver
(C)	Ruby / In(100 μ m) / Ti(2 μ m) / Ag(35 μ m) / In(100 μ m) / Kovar
(D)	Ruby / In(100 μ m) / Ti(2 μ m) / Ag(35 μ m) / Pb(100 μ m) / Kovar
(E)	Ruby / In(100 μ m) / Ti(2 μ m) / Cd(100 μ m) / Kovar
(F)	Ruby / In(100 μ m) / Ti(2 μ m) / Cu(35 μ m) / In(100 μ m) / Kovar

3. 実験結果

3-1 Ti添加した低融点金属のセラミックスとの接合性

Fig.3にTiを添加した低融点金属箔積層ろうのルビーとの接合性試験結果を示す。実験したほとんどのTi入り低融点金属箔積層ろうはセラミックスとの接合性を示したが、接合強度は10MPa以下と低い値を示した。一方、これらの箔積層ろうは、Ti箔を添加しない場合にはルビーとの接合性は全く示さず、Tiはろうのセラミックスへの付着性に大きく付与しているものと考えられる。ろう付強度や接合部のフイレット形成状況、Ti箔の熔融状況を総合して考えると、In-Ti, In-Ti-Pb系ろうが最も良好な低温接合性を示すものと判断された。

Metal A \ Metal B	Metal B				
	In	Sn	Pb	Cd	Zn
In	○	○	○	○	○
Sn	○	○	○	○	○
Pb	○	○	○	○	○
Cd	○	○	○	×	×
Zn	○	○	○	×	×

○:Bonded ×:Not bonded

Fig.3 Result of brazing test using low-melting metals. (853K-600s)

3-2 In-Ti系ろうの接合特性の改善

In-Ti系の箔積層ろうへ、Pb,Ag,Cu,Cdの箔を添加した場合の接合強度の変化をFig.4に示す。AgおよびPbを添加すると

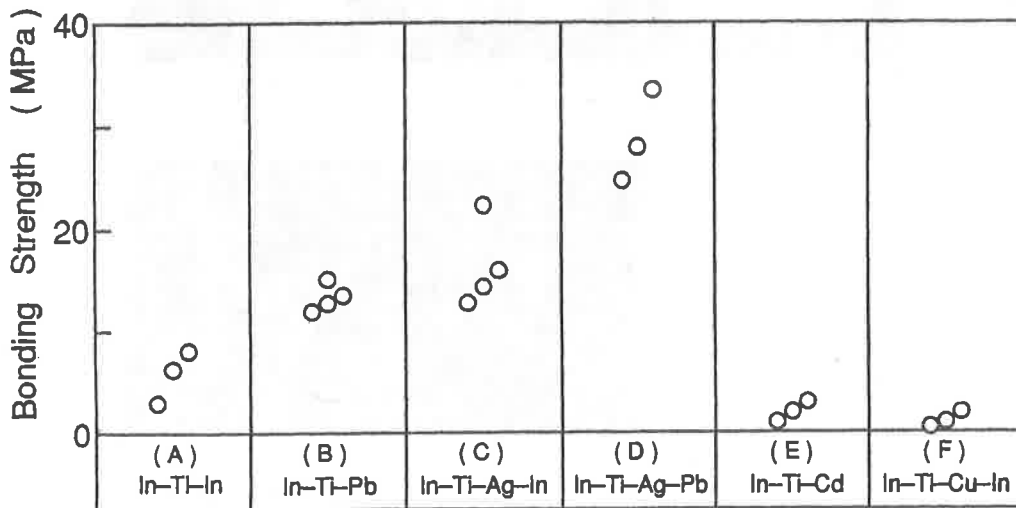


Fig.4 Results of tensile test for ruby/kovar joints brazed with In-Ti base brazing fillers under the 853K-120s.

Table2 Measurement results of micro-vickers hardness of brazed filler metals.

Brazing filler metals	Hv	Average of Hv
In-Ti-In	Under 5.1	Under 5.1
In-Ti-Pb	17.5, 18.2, 10.6	15.4
In-Ti-Ag	136, 181, 136	151

接合強度は約10MPa上昇し、特にPb,Agを同時に添加したIn-Ti-Ag-Pb系ろう材では約30MPaの接合強度を示した。これらの試験片では、引張試験での破断は主にろう材内部で起きている。一方、In-Ti系ろうへのCu,Cdの添加は接合強度を低下させ、これらの接合強度は5MPa以下であった。またこれらの接合部では、良好なフイレットが形成されず、ろうのセラミックスへの濡れも不良で、破断は主にセラミックスとろう材界面で起こった。

Table2はIn-Ti-In, In-Ti-Pb, In-Ti-Agの箔積層ろう材を熔融した後、マイクロビッカース硬度計でろう材の硬さを測定した結果である。Pb,Agの添加によりIn-Ti系ろう材の硬さは増加し、特にAgの添加によりろうの硬さは著しい増加を示した。前述したIn-Ti系の積層ろう材へのPb,Agの添加による接合強度の上昇は、Pb,Agの添加によりろう材の硬さが増加し、その結果接合強度も上昇するものと推察される。Fig.5は接合金属に92.5Ag-7.5Cu合金丸棒を用いて、In-Ti-In, In-Ti-Pbろう材によりルビーと接合した試験片の接合強度の結果である。両ろう材とも銀合金を用いると、コパールの場合に比較して接合強度は上昇し、In-Ti-In系ろう材ではばらつきが大

きいものの40MPaの接合強度を示した。これらの試験片では、ろう付直後にルビー内部に割れの発生が認められ、破断は主にルビー内部で起こっている。

一方、In-Ti-Pbろう材の接合強度は70MPaと著しい上昇を示し、破断は主にろう材内部で起こった。銀合金では、接合過程で接合金属母材の溶融ろうへの溶出が起こり、Ag含有量の増加とともにろう材の硬度が上昇し、接合強度も上昇を示したのと考えられる。しかし、In-Ti-In系ろう材では割れを発生することから、In-Ti系ろう材へのAgの過剰添加は継ぎ手部の脆化を起こすものと推察される。

3-3 In-Ti-Ag-Pb系ろう材内の元素挙動

Fig.6はIn-Ti-Pb-Ag系ろう材を用いて893Kでルビー同士をろう付し、その接合断面においてろう材内の各元素の分布状況を調べた結果である。AgとPbは明確に異なる領域に分布しており、両者は合金化しにくいものと考えられる。一方、Inはろう材領域全面に分布しており、Ag及びPbと合金化することによりろう材強度の上昇に寄与しているものと推察される。Table2に示したように、In-Pb領域はIn-Ag領域に比較して軟質であり、In-Ti-Pb-Ag系ろう材は硬さの異なる2領域で構成されることによりろう材の靱性を維持しているものと考えられる。一方、Tiの分布に注目すると、大部分はろう材中央部に存在するが、ルビー界面への偏析も認められる。

このことから、In-Ti-Pb-Ag系ろう材は893Kの低温域でも活性金属ろう材として機能しているものと言える。本ろう材による接合部は、ろう材内部で破断することから、ろう材の組成調整やIn-Pb領域とIn-Ag領域の微細分散化等により更に高強度化が図れるものと推察される。

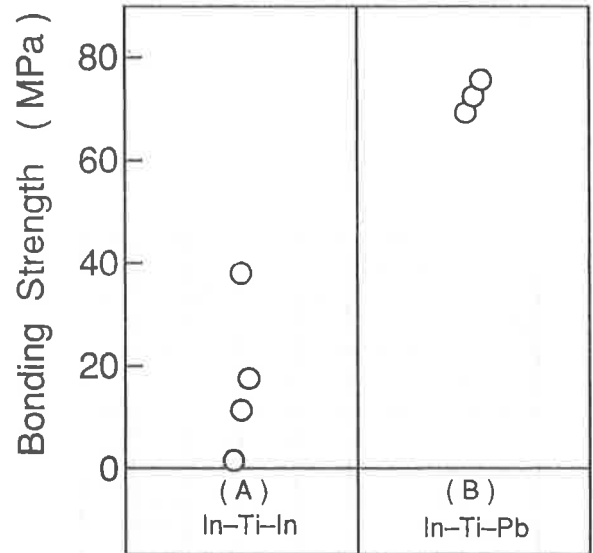


Fig.5 Results of tensile test for ruby/silver-copper alloy joints brazed with In-Ti-In and In-Ti-Pb brazing fillers under the 853K-1200s.

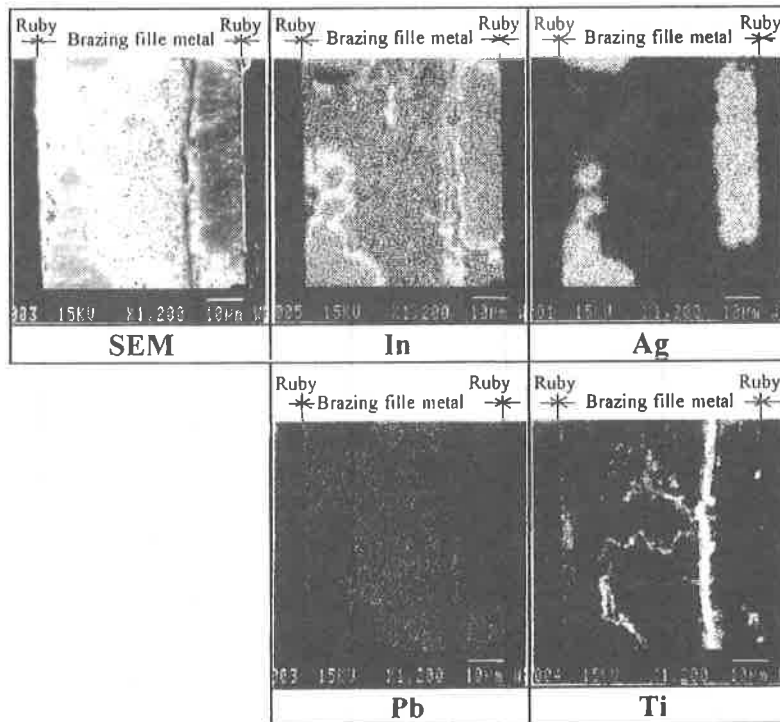


Fig.6 Element distribution in the In-Ti-Ag-Pb brazing filler brazed at 893K-900s.

4. 結 言

本研究で得られた結果を以下に要約する。

- (1) In,Sn,Pb,Cd,Zn等の低融点金属では, Tiを添加すると853Kの低温域でもセラミックスとの接合性を示す。
- (2) In-Ti系ろう材へのPb,Agの添加はろう材の硬さを増加させるが, これと共に継ぎ手部の接合強度も増加する。
- (3) In-Ti系ろう材へのPb,Agの添加による硬さの上昇は, InとPb,InとAgの合金化により起こるが, 特にAgの合金化による効果大きい。
- (4) In-Ti-Pb系ろう材によるルビーと銀合金の接合強度は70MPaの接合強度を示す。
- (5) In-Ti-Pb-Ag系ろう材によるセラミック接合部では, 893Kの接合温度でもTiのセラミック界面への偏析が認められ, 活性金属ろう材として機能する。

参考文献

- 1) 斉藤, 鈴木, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究 (第1報), 溶接学会論文集,14-3, 563-569 (1996)
- 2) 斉藤, 鈴木, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究 (第2報), 溶接学会論文集,14-4, 717-722 (1996)
- 3) Osamu Saitoh, Akio Suzumura and Hirotaka Ogawa: Interfacial Reaction Between Ruby and Ag-Cu-Ti Brazing Filler Metals, Proceeding of 6th International Symposium of Japan Welding Society, Vol.1, P131-137 (1996)
- 4) 斉藤, 鈴木, 小川: 第3回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集, No95-38, 69-70 (1995)
- 5) 斉藤, 高尾: 山梨県工業技術センター研究報告No.10, (1996)
- 6) 近山: 宝石, 全国宝石学協会337-338 (1982)