

論 文

Ag-35mass%Cu-2mass%Ti の活性金属ろうによる アルミナとコバールの接合

大塚 健治,* 田上 道弘,** 武藤 侃**

Joining of Al_2O_3 to Kovar using active filler metal
of Ag-35mass%Cu-2mass%Ti

by

Kenji OTSUKA† Michihiro TAGAMI†† and Akira MUTOU††

Abstracts

Effects of active filler metal composition on the shear strength and reaction products of Al_2O_3 - Kovar joints were studied. The variation of microstructures of reaction products formed at the interface between Al_2O_3 and active filler metal was investigated by scanning electron microscopy, auger electron microscopy.

Increasing of Cu component in the active filler metal (Ag-35mass%Cu-2mass%Ti) improves shear strength about 210~240MPa of Al_2O_3 - Kovar joints brazed at 1123K for 900s and thickness change of active filler metal do not influenced on the shear strength of Al_2O_3 - Kovar joint. Reaction layer $Ti_{2.5}(Cu, Al)_{1.5}O_{1.3}$ were formed in the interface between active filler metal and Al_2O_3 . High shear strength of Al_2O_3 - Kovar joints are attributed to the formation of these reaction layers.

Key Worde : joining, alumina, Kovar, active filler metal, auger electron microscopy

1. 緒言

アルミナとコバールの接合体は両者の熱膨張係数が

近似していることから、これらの接合体は工業的にも使用されている¹⁾。これらの接合体の製造には簡便で、接合性が優れている活性金属法が使用されているが^{2)~3)}、活性金属ろう材を使用した場合、アルミナ界面に反応層として種々のTi酸化物が生成することが報告されている^{3)~6)}。前報で活性金属ろうによるアルミナとコバールの接合体で、アルミナ界面の反応層上にNi-Ti化合物が生成するが、これらの化合物の組成はろう材中のTi量を増加することにより変化することを明らかにした⁷⁾。

しかし、活性金属法では種々のろう材組成が知られ

平成11年5月12日受付

*NDK加工センター

〒229-1133 神奈川県相模原市南橋本4-3-15

**秋田大学工学資源学部材料工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

†NDK Processing Center, Minami hashimoto 4-3-15, Sagami-hara, kanagawa Pref. 229-1133, Japan

††Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan

ているが、Cu 量を変えたらろう材を使用した場合、アルミナ界面に生成する反応層や化合物は異なることが考えられるが、これらの関係は明らかにされていない。本研究はアルミナとコバル接合体のせん断強度と反応層に及ぼす Cu 量を変えた活性金属ろう組成の影響を検討した。

2. 実験方法

試料は Table 1 に示した市販のコバル合金 (ϕ 12

Table 1 Chemical composition of Kovar(mass%)

Ni	Co	Mn	Si	Mg	Zr	C	Al	Ti	Fe
29	17	0.5	0.2	0.1	0.1	0.06	0.1	0.1	bal

X500mm) および 99.9mass% アルミナ (ϕ 10mm, SSA-S) を約 ϕ 10X10mm に切断し、エメリー紙 1000 # で研磨後試料とした。ろう材は市販の活性金属ろう (Ag-35mass%Cu-2mass%Ti) であり、厚さ 0.050mm のものを使用した。一部は比較のため前報と同じ組成のろう材 (Ag-27.5mass%Cu-2mass%Ti) を使用した。接合は前報で接合強度が大きく変化しない 1123KX900s の条件で真空高周波溶解解炉を用いて接合した⁷⁾。接合界面の組織と組成は EPMA, EDS を使用し、反応層は接合体界面の活性金属ろう材付近を切断、研磨後オージェ電子分光法 (AES) で調べた。接合させた試料の接合強さは前報と同じようにせん断強度で評価した⁷⁾。

3. 実験結果及び考察

3.1 接合界面の組織

アルミナとコバル合金接合体断面の二次電子線像と Ti 分布を Fig. 1 に示す。Ti がアルミナとろう材界面、ろう材中及びろう材とコバル合金界面に濃縮しており、Ti 分布は前報の結果とほぼ同じであった。ろう材とコバル合金界面近傍位置での組成を EDS で分析した結果と組織を Table 2 と Fig. 2 に示す。コバル合金がろう材に最も接した位置では、コバル合金組成の一部がろう材と反応して Ni 量が減少して、Cu, Ti 量が増加するが、ろう材からわずかに離れた位置では、コバル合金組成に近似する。コバル合金がろう材と接した位置ではろう材と反応し Ti 量が増加するため、コバル合金とろう材界面に Ti 分布が

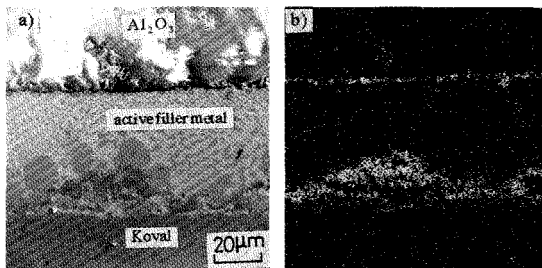


Fig. 1 Cross-sectional SEM micrograph and Ti distribution of Al_2O_3 -Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s. a) SEM micrograph, b) Tik α

Table 2 EDS analysis of reaction products formed in the Kovar-activefiller metal interface of Al_2O_3 -Kovar joints brazed with active filler metal 1123K for 900s (mass%)

	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Ti
a	46.96	14.99	27.11	8.54	0.58	1.82
b	51.36	16.05	31.14	1.44	0.00	0.01

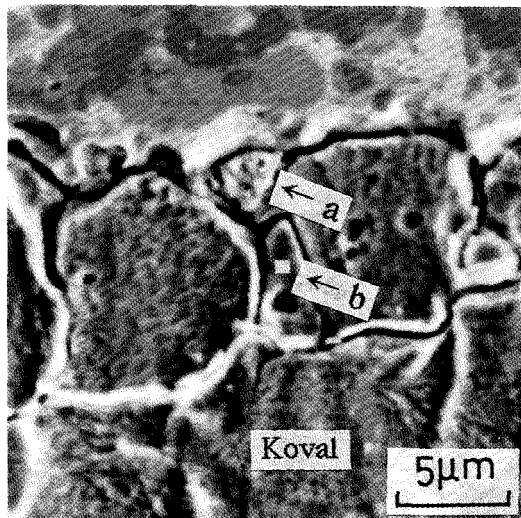


Fig. 2 Cross-sectional SEM micrograph of compounds formed in the active filler metal of Al_2O_3 -Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s.

観察される。一方, Fig. 1において, コバル合金側のろう材中に観察されたTi濃縮相をEDSによる分析結果と組織をTable 3とFig. 3に示す。ろう材中に黒色に観察される化合物は多数生成しており, Ti, Fe, Ni, Co量が多い化合物になっている。このため, Fig. 1でろう材中にTi分布も観察される。これらの化合物はコバル合金組成のFe, Co, Ni量を含んでいることから, コバル合金の溶解で生成されるためと考えられる。

3.2 アルミナ界面の反応層

アルミナとコバル接合体でアルミナ界面に生成した反応層のアルミナ方向への組成分布をAES Depth Profileで調べた結果をFig. 4に示す。反応層はろう材のCuとAg量を多く混入した組成分布となり, アルミナ界面付近ではOとAl量が増加して反応層の組成は一定になっていない。また反応層中にFe, Co成

Table 3 EDS analysis of compounds formed in the active filler metal of Al₂O₃-Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s(mass%)

Fe	Ti	Co	Ni	Cu	Ag
47.39	25.09	14.14	11.74	1.50	0.12

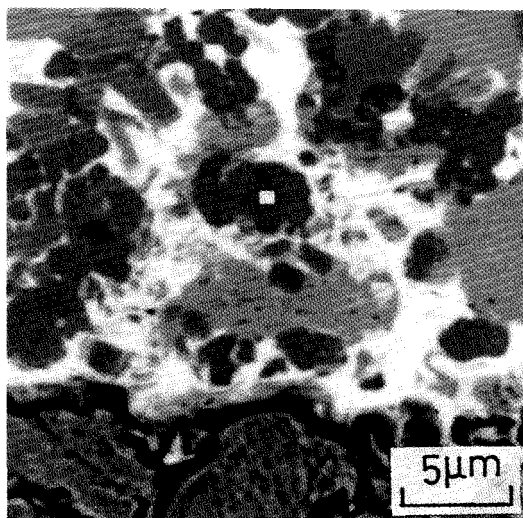


Fig. 3 Cross-sectional SEM micrograph of active filler metal-Kovar interface layer in the Al₂O₃-Kovar joints brazed at 1123K for 900s.

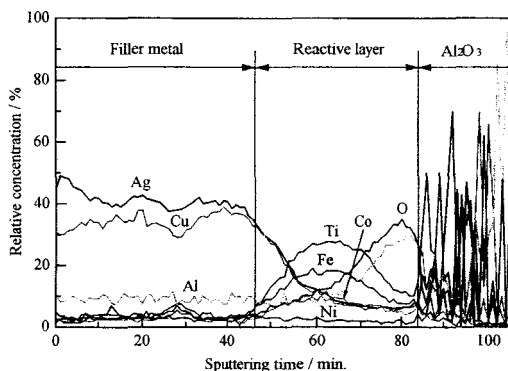


Fig. 4 AES depth profiles of reaction layer in the Al₂O₃-Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s.

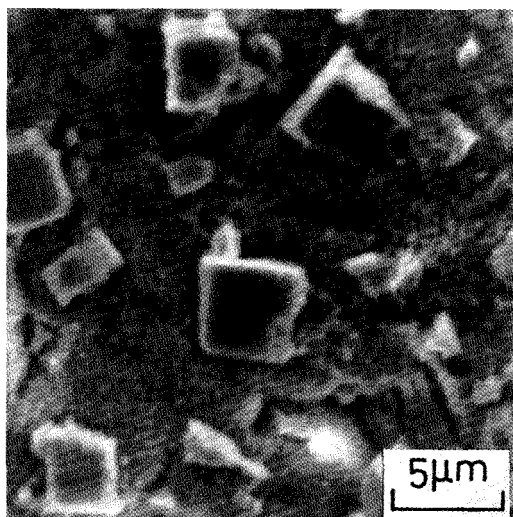


Fig. 5 Surface morphology of the reaction layer in Al₂O₃-Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s.

分を多く含んでいるのは後述のFig. 5で示すように化合物が反応層中に混在しているためと考えられる。反応層の中でTi量が最大な位置での組成比を求めるとTi₂₅(Cu, Al)₁₉O₁₃になる。

これまで活性金属ろうを使用したアルミナとの接合での結果, Ti₃(Cu, Al)₃O 酸化物⁽⁴⁻⁷⁾が生成しているが, その組成比と近似しているが異なる。また同じろう材を使用したアルミナと球状黒鉛鉄接合体

のアルミナ界面で生成した反応層の組成比 $Ti_{4.7}(Cu, Al)_{3.1}O_{1.9}$ より Ti 量が相当減少している⁸⁾。前報のろう材を使用して同じ方法で求めた反応層の組成比 $Ti_{2.2}(Cu, Al)_{2.7}O_{2.2}$ より Ti, Cu, Al, O 量が変化している。反応層の組成比の変化とせん断強度の関係は明らかにされていないが、反応層中の組成比で Ti 量が多くなった場合、本実験の結果やアルミナと球状黒鉛鑄鉄接合体の場合⁹⁾ のようにせん断強度が増大していることから、反応層中の Ti 量の組成比変化がせん断強度に影響していることが推察される。一方、ろう材を 5 mass% 硝酸で溶解後、反応層の表面形状の二次電子線像を Fig. 5 に示す。角状の化合物が反応層表面に多数生成しているのが観察される。これらの化合物を EDS で分析した結果を Table 4 に示す。これら

Table 4 EDS analysis of compounds formed on the reaction layer in the Al_2O_3 -Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s(mass%).

Fe	Co	Ni	Cu	Ti	Al
45.70	10.91	13.35	1.63	28.14	0.28

の化合物はコバル合金成分の Ni, Fe, Co を多く含有しており、Table 3 の化合物の組成と近似している。コバル合金の溶解で生成された化合物はろう材中ばかりでなく、アルミナ界面の反応層中에서도生成している。これらの化合物の組成は前報の化合物の結果に比べると Fe, Ni 量が相当異なることから、ろう材組成の変化で生成する化合物組成も影響されることが分かる⁷⁾。一方、アルミナ界面に生成した反応層を X 線回折で調べた結果、アルミナ以外に不明なピークが多く観察されたが、反応層と不明なピークの間関係を明確にすることが出来なかった。

3.3 接合体のせん断強度

アルミナとコバル接合体のせん断強度に及ぼす活性金属ろう組成と厚さの影響を Fig. 6 に示す。銅量を多くしたろう材組成では、厚さを $50\mu m$ にしたせん断強度は約 240MPa であり、同じろう材を 2 枚重ねて $100\mu m$ にした場合、せん断強度は 210MPa になり、ろう材を厚くすることにより幾分減少している。前報と同じろう材組成では、厚さを $50\mu m$ にした接合体のせん断強度は 250MPa 程度になり、ろう材厚さを

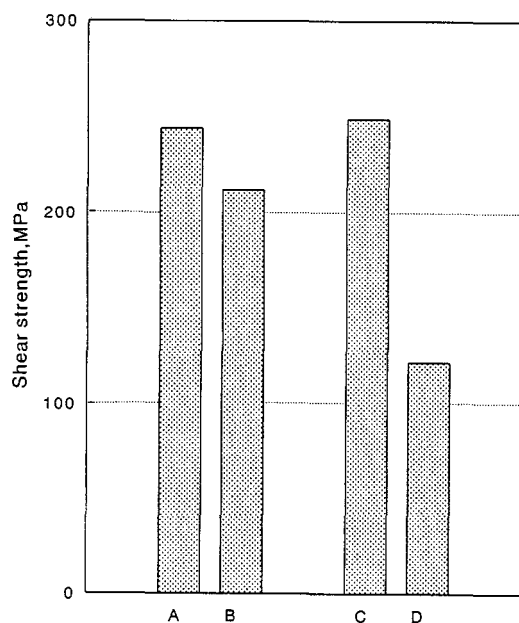


Fig. 6 Shear strength of Al_2O_3 -Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s.

- A) Ag-35mass%Cu-2mass%Ti, $50\mu m$
- B) Ag-35mass%Cu-2mass%Ti, $100\mu m$
- C) Ag-27.5mass%Cu-2mass%Ti, $50\mu m$
- D) Ag-27.5mass%Cu-2mass%Ti, $100\mu m$

$100\mu m$ にした前報の値より 2 倍程度増大している。これはろう材厚さの減少で残留応力が増加し、接合強度が増大することが知られていることから⁹⁾、残留応力の影響が大きいと推察される。接合体のせん断強度はろう材組成とろう材厚さに大きく依存しているが、銅量が多いろう材組成を使用したせん断強度は前報の同じ厚さ ($100\mu m$) にした値と比較すると大きく増大している。また、ろう材厚さを $50\sim 100\mu m$ に変えてもせん断強度は $210\sim 240MPa$ であり、ろう材厚さで大きく変化しない。これはこのろう材組成では厚さによる残留応力の影響が小さいと考えられる。このように銅量の多いろう材組成を使用することによる接合体のせん断強度の増大は組成比の異なった反応層がアルミナ界面に生成しているためと推察される。

4. 結 言

Ag-35mass%Cu-2mass%Ti の活性金属ろうを使

用して、アルミナとコバル接合体のせん断強度に及ぼすろう材厚さと反応層の関係を調べ、次の結果が得られた。(1)アルミナとコバル接合体のせん断強度はAg-35mass%Cu-2mass%Tiの活性金属ろう組成を使用することにより1123Kで900sのろう付条件で210~240MPaに増大した。これらの接合体のアルミナ界面に $Ti_{2.9}(Cu, Al)_{1.9}O_{1.3}$ の反応層が生成された。(2)接合体の接合強度はろう材の厚さを100 μ mから50 μ mに薄くすることにより210から240MPaに増大したが、ろう材厚さを変えることにより大きく変化しなかった。最後にオージェ電子分光法(AES)や本実験遂行にご協力下さいました秋田大学工学資源学部材料工学科助教田口正美博士、同学科伊藤芳輝氏、菅原一彦工学士及び活性金属ろう材を提供して下さいました田中貴金属工業(株)に深く感謝します。

文 献

1) 鈴村暁男：日本溶接学会全国大会講演概要集

(1995) No.56, 6.

- 2) 成田敏夫：まてりあ36 (1997) 933
- 3) 中橋昌子, 白兼誠, 竹田博光：日本金属学会誌53 (1989) 1153
- 4) S. Suenaga, M. Koyama, S. Arai and M. Nakahashi : J. Material Research8 (1993) 1805.
- 5) M. Koyama, S. Arai, S. Suenaga and M. Nakahashi : J. Material Sci.28 (1993) 830.
- 6) W. Byun and H. Kim : Scripta Metallurgica et Materialia 31 (1994) 1543.
- 7) 大塚健治, 田上道弘, 伊藤伸, 武藤侃：素材物性学雑誌11 (1998) 61
- 8) 大塚健治, 田上道弘, 武藤侃：鑄造工学投稿中
- 9) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 中村寿志, 堅田寛治：溶接学会論文集7 (1987) 275