

## 論文

アルミナとコバル合金体の反応層に及ぼす  
ろう材中の Ti 量の影響大塚 健治\*, 田上 道弘\*\*  
佐藤 伸\*\*\*, 武藤 侃\*\*Effect of Ti Content in Active Filler Metal on The Reaction Products of  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kovar Joint

by

Kenji OTSUKA†, Michihiro TAGAMI††, Shin SATO††† and Akira MUTOU††

Effects of Ti content on the reaction products of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kovar joints were studied using active filler metal. The variation of microstructures of reaction products formed at the interface between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and active filler metal was investigated by scanning electron microscopy, auger electron microscopy and X-ray diffraction.

Increase of Ti content in the active filler metal improves shear strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kovar joints brazed at 1123K for 900s and addition of 8.1mass% Ti improves shear strength about 40% at the same brazing condition. Reaction layer (TiO) containing higher Ti content were formed in the interface between active filler metal and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and these reaction layers are attributed to higher shear strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kovar joints.

**Key Words** : Joining, Alumina, Kovar, Active Filler Metal, Auger Electron Microscopy

平成10年6月8日受付

\*NDK加工センター

〒229 神奈川県相模原市南橋本4-3-15

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

\*\*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

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

\*\*\*秋田大学大学院, 現在日本新菱冷熱工業(株)

†††Present Address, Shinryo Corporation Co. LTD. Tokyo,  
160, Japan

## 1. 緒言

金属とセラミックスの接合はセラミックスと金属のそれぞれの優れた性質を複合化することにより新しい機能性材料として利用することを目的として多くの研究が行われているが<sup>1)</sup>, これらの中でアルミナとコバルの接合は両者の熱膨張係数が近似していることから調べられており, これらの接合体は工業的にも利用されている<sup>2)</sup>. これらの接合法として, 活性金属法を使用した研究が多く報告されており, 活性金属法を利用した接合体の接合強さと真空気密性はメタライズろう

付法によるのと変わらないことが明らかにされている<sup>3-7)</sup>。しかし、活性金属ろう材を使用した場合、ろう材中の Ti 量を増加した場合、接合強さが向上することが報告されているが<sup>3) 4) 6)</sup>、アルミナ界面に生成す反応層と Ti 量との関係は、未だ十分明らかではない。

本研究はアルミナとコバルト接合のろう材中の Ti 量とアルミナ界面反応層の関係を調べると共に、せん断強度との関係についても検討した。

## 2. 実験方法

試料は Table 1 に示した市販のコバルト合金 (φ12

Table 1 Chemical composition of Koval (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

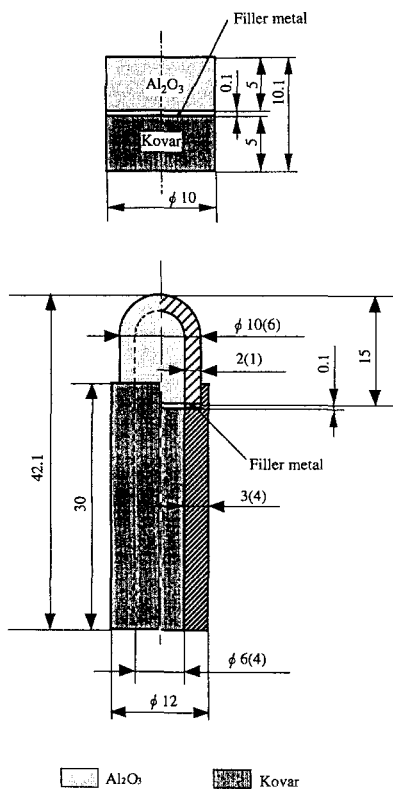


Fig. 1 Shape and size of specimens for shear test and airtightness test.  
a) shear test specimen,  
b) airtightness test specimen

×500mm) および 99.9mass% アルミナ (φ10mm, SSA-S) を約 φ10×10mm に切削または切断し、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-27.5mass% Cu-2mass% Ti) であり、厚さ0.1mm のものを使用した。接合試料は Fig. 1 (a) に示したようにコバルトとセラミックスの間にろう材をそう入し、 $10^{-3}$  torr にした真空高周波溶解炉を用い1123~1173K で作製した。1.8Ks の範囲で加熱温度と時間を変化させても、接合強度は大きく変化しなかったので、1123K で900s 一定にして接合した。ろう材中の Ti 濃度はろう材のみの場合と市販の TiH<sub>2</sub> 粉末を一定量添加することで調整した。この TiH<sub>2</sub> 粉末は1023K で熱分解で Ti になるので、すべてがろう材中に入るとして、ろう材中の Ti 量との合計が最大 8.1mass% となるよう添加した。

接合させた試料 (Fig. 1 (a)) の接合強さは試作したせん断試験治具に取り付け、島津製作所製インストロン型引張試験機を使用して大気中負荷速度0.5mm/min でせん断試験を行い、得られたせん断強度で評価した。一方、Fig. 1 (b) の形状にした真空気密測定用接合体は Fig. 2 に示したような加熱・冷却サイクルを100回まで繰り返し、真空気密性と加熱・冷却サ

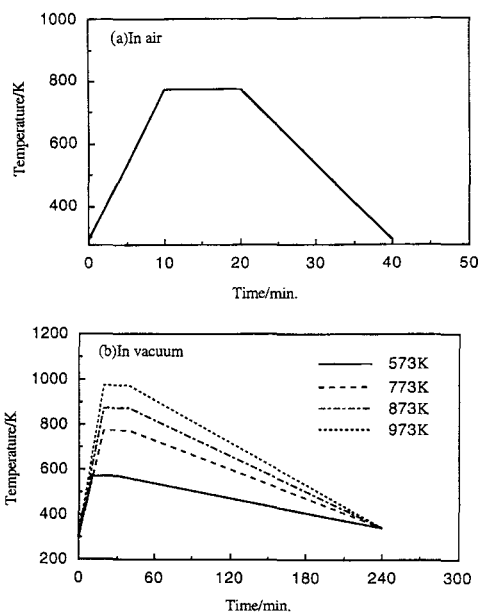


Fig. 2 Thermal cycling of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kovar joints.  
a) in air, b) in vacuum

イクルの関係を調べた。接合界面の組織と反応層は EPMA, オージェ電子分光法 (AES) 及び X 線回折で調べた。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 接合体のせん断強度とろう材中の Ti 濃度の関係

アルミナとコバルト接合体のせん断強度に及ぼさるう材中の Ti 量の影響を Fig. 3 に示す。せん断強度は Ti 量の増加と共に増加する傾向を示し, Ti 量を 8.1 mass% にした場合, ろう材のみのせん断強度に比較して約 40% 向上している。活性金属ろう材中の Ti 量の増加は接合体のせん断強度を向上させるとの Mizuhara らの結果にほぼ対応している<sup>3), 8)</sup>。

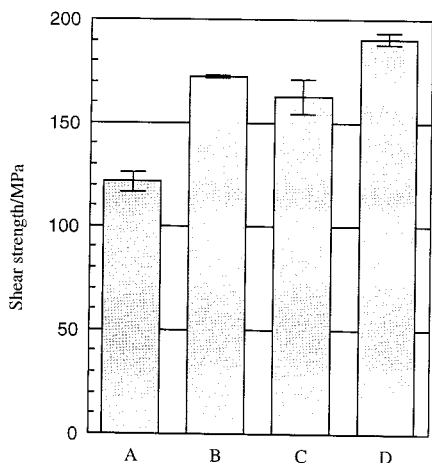


Fig. 3 Effect of Ti content on the shear strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s.

A): 2mass%Ti, B): 2.5mass%Ti, C): 5.2mass%Ti, D): 8.1mass%Ti

#### 3.2 接合界面の組織と反応層

ろう材中の Ti 量を変えたアルミナとコバルト接合体界面のアルミナとろう材界面を拡大した二次電子線像を Fig. 4 に示す。アルミナとろう材界面で反応層を生成し, Ti 量を増加することにより反応層が幾分厚くなるのが観察される。これらの反応相を EPMA で分析した結果, Ti 量を変えたことによる反応層の組成変化は明らかでなかった。そこで, 接合界面の活性金属ろう材付近を切断, 研磨し, 5mass%硝酸溶液

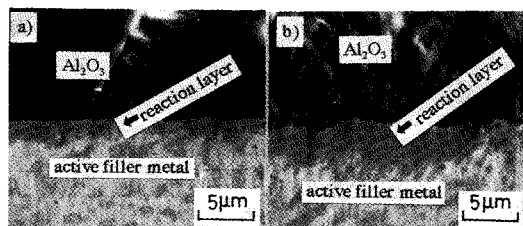


Fig. 4 Cross-sectional SEM micrographs showing reaction layer between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and active filler metal of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s. (a) 2mass%Ti, b) 8.1mass%Ti

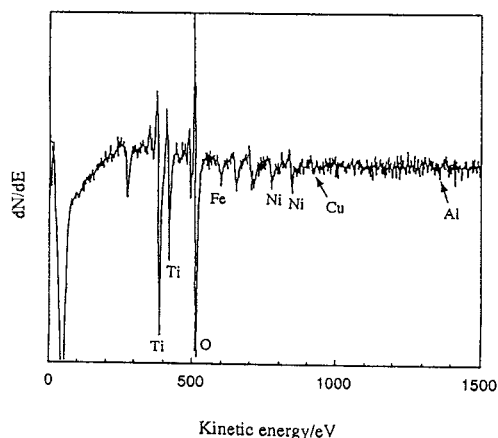


Fig. 5 AES spectrum of reaction layer in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints brazed with active filler metal (2mass%Ti) at 1123K for 900s.

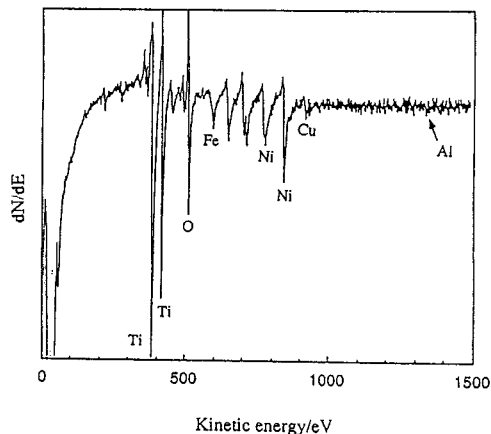


Fig. 6 AES spectrum of reaction layer in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints brazed with active filler metal (8.1mass%Ti) at 1123K for 900s.

で活性金属ろうを溶解後、反応層表面のオージェスペクトル分析と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 Figs. 5~8 に示す。Ti 量を変えたオージェスペクトル分析を比較した場合、Ti, O と共に Fe, Ni, Cu を幾分含有しており、これらの成分は Ti 量を変えるても大きく変化していない。反応層表面で Fe, Ni, Cu 成分を含有しているのは後述の Fig. 10 に示すように反応層の組成と異なる化合物を生成しているためと考えられる。一方、AES Depth Profile を比較すると、Ti 量を変えることにより、反応層中の Ti 量が増加し、O と Al 量が減少しており、アルミナ側近傍での組成も変化していることが分かる。これらの反応層を X 線回折 ( $\text{CuK}\alpha$ , 30kV) で調べた結果を Fig. 9 に示す。反応層の下地である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークや不明のピークと共に TiO ピー

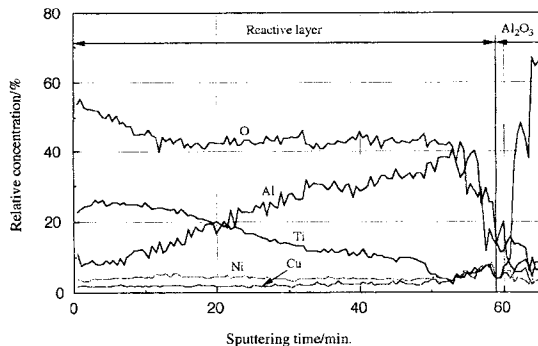


Fig. 7 AES depth profile of reaction layer in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints brazed with active filler metal (2mass%Ti) at 1123K for 900s.

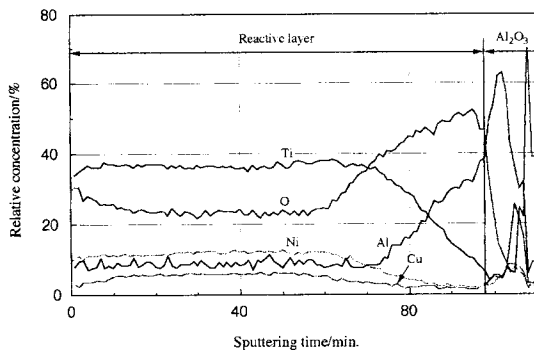


Fig. 8 AES depth profile of reaction layer in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints brazed with active filler metal (8.1mass%Ti) at 1123K for 900s..

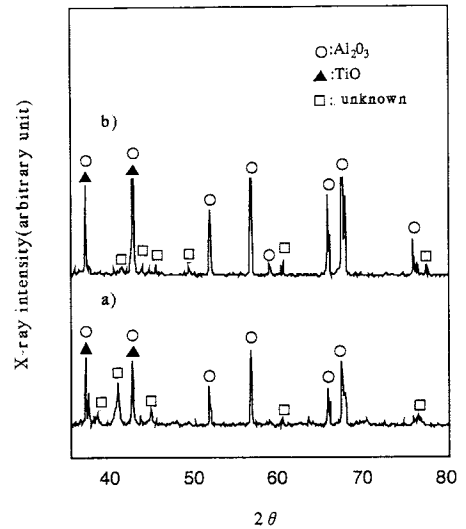


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of reaction layer in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints brazed with active filler metal at 1123K for 900s. (a) 2mass%Ti, b) 8.1mass%Ti

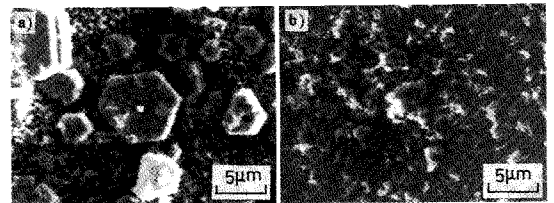


Fig. 10 SEM micrographs showing surface morphology of the reaction layer in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar joints. (a) 2mass%Ti, b) 8.1mass%Ti

クが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークと重複して観察されるが、Ti 量の増加で反応層の構造は大きく変化していない。活性金属ろう材または Ti とアルミナ界面では、Suenaga らは  $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  が、Byun らは  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_3$  ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ) $_3\text{O}$  酸化物<sup>9-10</sup> が生成するとしている。両方で生成した反応層の結果はかならずしも一致していないが、反応層での  $\text{TiO}$  の生成は本研究の結果と一致している。しかし、不明なピークとほかの反応層との関係を明らかにすることは出来なかった。反応層の表面形状の二次電子線像を Fig. 10 に示す。ろう材のみの反応層表面では、角状の化合物が多数生成しており、Ti 量を増加した場合、角状から微細な化合物の

Table 2 Result of EDS analysis of compounds on the reaction layer in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kovar joints (mass%)

	Ti	Ni	Fe	Co	Cu	Al
compound A	22.58	50.30	10.12	9.71	6.95	0.36
compound B	49.44	5.08	5.08	0.55	35.17	0.94

compound A:2.0mass%Ti, compound B:8.1mass%Ti

形状に変化し、反応層表面の形状が Ti 量の増加で変化している。これら反応層表面の化合物を明らかにするために EDS で分析した結果を Table 2 に示す。これらの化合物が Ni, Fe, Co 成分を多く含有することは、使用したろう材中にこれらの成分が入っていないことから、コバル合金中の成分が拡散して化合物を生成しているためと考えられる。一方、Ti 量を増加した反応層表面の組成は化合物の形状が小さいため、酸化物基地の成分も影響していると考えられるが、コバル合金中の成分をわずかに含有することはコバル合金中の成分も影響していることが分かる。このようにろう材中の Ti 量の増加は反応層表面に生成する化合物の形状や組成を変化させるが、反応層の構造はほとんど変化させていない。したがって、ろう材中の Ti 量の増加でせん断強度が向上するのは、X 線回折で Ti<sub>2</sub>O 相のピークが観察されないことや TiO 相は広い非化学量論組成 TiO<sub>0.64</sub>~TiO<sub>1.25</sub> をとることから<sup>12)</sup>、Ti 濃度が高い酸化物 (TiO) が生成することに関係していると考えられる。しかし、反応層内の組成は Fig. 8 に示したように均一でなく、せん断強度に反応層内の変化がどのように影響しているか明らかでないので、せん断強度とこれらの関係については、さらに検討することが必要と思われる。

### 3.3 接合体の真空気密性に及ぼす熱サイクルおよびろう材中の Ti 濃度の影響

アルミナとコバル合金部分の幅を変えた接合体の気密性に及ぼす熱サイクルの影響を Table 3 に示す。接合部分の幅を 2mm にした場合、10<sup>-3</sup> Torr 程度の気密性が保持され、343~973K の範囲で 5 回または室温と 773K で 100 回の熱サイクルではほとんど影響されなかった。一部の接合体試料では、He リーク試験 (10<sup>-9</sup> Torr) 程度の気密性も保持することが可能であった。しかし、接合部の幅を 1mm に変えた場合、接合体の気密性を 10<sup>-3</sup> Torr 程度にすることができなかった。しかし、Ti 量を 2.5mass% に増加することにより、接合体の気密性が優れ、He リーク試験程度の気密性が保持された。接合部の幅が小さい場合、Ti 添加で気密性が改善する理由は明らかでないが、せん断強度が向上することから考えて、圧力差や接触面の微視的欠陥による影響が軽減されるものと推察される。このように活性金属ろう材を使用したアルミナとコバル合金体の気密性が優れていることは Mizuhara らの結果とよく対応している<sup>9)</sup>。

## 4. 結言

活性金属ろう材を使用して、アルミナとコバル合金体のせん断強度と反応層に及ぼすろう材中の Ti 量の影響を調べ、次の結果が得られた。

1. アルミナとコバル合金体のせん断強度は、1123 K で 900s のろう付条件で、ろう材中の Ti 量の増加により増大し、8.1mass% Ti 添加はせん断強度を約 40% 向上させた。
2. ろう材中の Ti 量を増加させた場合、接合体のせん断強度が向上するのは Ti 濃度が高い TiO 反応層を生成することによると推察された。

最後に本実験遂行においてご協力下さいました秋田大学工学資源学部材料工学科伊藤芳輝氏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㈱に感

Table 3 Effect of thermal cycling on the airtightness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kovar joints

conditions of thermal cycling	width of joint		
	2mm 2mass%Ti	1mm 2mass%Ti	1mm 2.5mass%Ti
without thermal cycling	○	★	●
in air 773K-298KX100times	○	—	—
in vacuum 773K-343KX5times	○	—	—
873K-343KX5times	○	—	—
973K-343KX5times	●	—	—

(○:10<sup>-3</sup>Torr, ●:10<sup>-9</sup>torr, ★:leak)

謝致します。

## 文 献

- 1) 例えば岩本信也, 須賀唯知: セラミックス接合工学 (1990, 日刊工業新聞社)
- 2) 鈴木暁男: 日本溶接学会全国大会講演概要集 (1995) No. 56, 6.
- 3) H. Mizuhara and K. Mally : *Welding J.* **64** (1985) 27.
- 4) H. Mizuhara and E. Huebel : *Welding J.* **63** (1986) 43.
- 5) E. Lugscheider and W. Tillmann : *Welding Research Supplement* (1990) 416.
- 6) 竹本正: ジョイテック (1992) No. 2, 58.
- 7) 岡村久宜: 溶接技術 (1992) No. 7, 87.
- 8) J. K. Boadi, Y. Yano and T. Iseki : *J. Material Sci.* **22** (1987) 2431.
- 9) S. Suenaga, M. Koyama, S. Arai and M. Nakahashi : *J. Material Research* **8** (1993) 1805.
- 10) M. Koyama, S. Arai, S. Suenaga and M. Nakahashi : *J. Material Sci.* **28** (1993) 830.
- 11) W. Byun and H. Kim : *Scripta Metallurgica et Materialia* **31** (1994) 1543.
- 12) 田部浩三, 清山哲朗, 笛木和雄: 金属酸化物と複合酸化物 (1986, 株式会社講談社) 107.