



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セラミックと金属の接合に関する研究. 第1報 : Al ₂ O ₃ -Cu-Ni接合体の作製
Author(s)	成田, 敏夫; Narita, Toshio; 菅原, 健治 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 110, 177-186
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41742
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_177-186.pdf



セラミックと金属の接合に関する研究

—第1報—

Al₂O₃-Cu-Ni 接合体の作製

成田敏夫 菅原健治 西田恵三

(昭和57年6月15日受理)

Study on Ceramic to Metal Bondings

—Part 1—

Application of the Cu-O filler to the Al₂O₃-Ni Bondings

Toshio NARITA, Kenzi SUGAWARA and Keizo NISHIDA

(Received June 15, 1982)

Abstract

Alumina to nickel bondings were developed using the copper oxygen alloys as a filler in an inert gas atmosphere at temperatures between 1338 to 1356K. Copper and three alloys containing (A) hypo-, (B) hyper-, and (C) hyper rich in Cu₂O-eutectic compositions were used and the optimum bonding time was determined with a cathetometer, which allows for the determination of the onset of melting down the alloy fillers.

Numerous voids were found in the vicinity of the Al₂O₃/Cu-O alloy interface and their sizes tended to be smaller than those of the bonding heated in air. These voids seem to be attributable to the stress relief during cooling.

The three-point bending test was adopted at room temperature to reveal that wettabilities of copper and alloys increased in the sequence of copper, alloys of C, A, and B. The bonding made with the alloy B was fractured along the grain boundaries within the Al₂O₃ phase. It was found that the large specimen had a fracture strength higher than that of the small one, because the so-called notch effect became significant for the small specimen.

The good adhesiveness of the Cu-O alloy B could be interrelated to the lower contact angles of the molten alloys to the alumina surface, i. e., to the highly established wettability.

1. 緒 言

セラミックエンジン⁽¹⁾に象徴されるように、最近、セラミックは半導体工業などの機能材料から

装置材料としても重要視されている。⁽²⁾⁽³⁾特に、金属工学の分野では高温で稼動する耐熱金属材料が高温強度と高温腐食の点からほぼ上限の温度に達していると考えられており、これら超合金のセラミック化は将来急速に進展するものと予想される。

セラミックを大型装置材料として使用する場合、セラミック本体の耐高温強度や耐食性さらには熱衝撃の軽減法の確立とともに、セラミックと金属の接合法の確立が望まれる。従来、セラミックと金属の接合は真空管ガラス容器などに導電線を封着する技術⁽⁴⁾として発展し、多くの接合法が考案されている。セラミックと金属の接合において問題になる技術的困難さは両者の熱膨張係数の差に起因する熱応力による破壊であり、密着性を向上させると熱衝撃に弱くなるという相反する性質にある。それゆえ、ガラスへの金属線の封入技術ではそれらの熱膨張係数が等しくなるように工夫されている。最近報告された鉛-錫合金によるガラス-金属の接着⁽⁵⁾では、合金自体が大きい塑性変形能を有することを利用して残留応力が自然に解放されている。

装置材料として使用されているセラミックには酸化物、窒化物、炭化物、硼化物などがあるが、現在、酸化物系セラミックと金属の接合が主な研究課題として取り上げられている。従来の各接合法は二段または三段プロセスで構成されているのに対して、最近、江畑ら⁽⁶⁾によって考案されたMgOとNiの接合は中間にCu板をはさみ、軽荷重のもとで空気酸化することによって強固な接着が可能である。この方法は操作および装置が簡単であるのみならず、接合体を約1000°Cの高温から水中に急冷しても破壊しないという特徴を有する。

本研究では江畑らによる空気酸化法をAl₂O₃-Cu-Ni接合体の作製に応用し、接合体の機械的強度、接合組織について調査した。これらの結果をもとに、種々の酸素濃度を有するCu-O合金を溶製し、この合金フィラーを用いてAl₂O₃とNiを接合した。本報ではAl₂O₃-Cu-Ni接合体の接合条件の確立と、接合体の接着強さならびに接合組織について報告する。

2. 実験方法

2.1 空気酸化法による接合（予備実験）

市販のアルミナ系耐火物（日本化学陶業製 SSA-M（95% Al₂O₃））と電解ニッケル板の間に銅板をはさみ、1000°Cから1100°Cの温度範囲で空気酸化により接合した。その結果、1065~1080°C；10~20分の条件で接合が可能であったが、後述するように、この接着条件下では銅板全体が溶融し、凝固時にCu₂O粒子を析出しており、さらにNi/CuとCu/Al₂O₃の両界面には大小の空隙が形成されていた。空気酸化法による接合では、加熱接合時に銅板内に形成される比較的大きなクレータ状の空隙（数mmの大きさになるものが認められた）によって、小型の接合体では銅板が溶融落下し、接着が非常に困難になることが明らかとなった。この空気酸化法では、温度や雰囲気中の酸素濃度（空気~Ar-O₂混合ガス）の正確な制御にもかかわらず、小さい接合体では特に再現性に劣ると判断される。一方、大型の接合体では内部と表面における銅の酸化状態が異なるという欠点を有する。

2.2 酸化銅法による接合

各種組成を有する銅-酸素合金を抵抗炉または高周波炉で溶解し、板状とした後、フィラーとして使用した。図1は銅-酸素合金の部分状態図⁽⁷⁾と接合に使用した三種類の合金の組織を示す。図中の合金A、B、Cはそれぞれ亜共晶、過共晶の共晶側とCu₂O側の組成を有する。接合実験に用いたAl₂O₃セラミック棒（日本化学陶業製；SSA-S（99% Al₂O₃））の直径は6、10ならびに15mmであり、銅とニッケルはそれぞれ99.9%と99.45%純度を有するアルミナと同径の丸棒であ

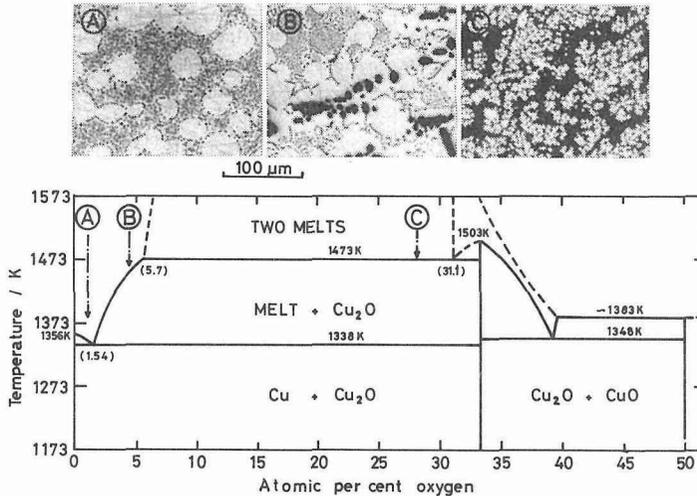


図 1 Cu-O系の部分状態図とファイラーとして使用したCu-O合金の組織

A：亜共晶，B：過共晶（共晶側），C：過共晶（Cu₂O側）

る。これら Al₂O₃、Cu、Ni の線膨張係数(20°C) はそれぞれ 8.1×10^{-6} 、 16.6×10^{-6} 、 $12.8 \times 10^{-6}/k$ である。

図 2 は接合実験に用いた装置の概略を示す。接合実験の手順は次のようである。ダイヤモンドカッターで切断したままのアルミナ棒と前もって拡散接合した Ni-Cu クラッド材の中間に前述の銅-酸素合金をはさみ、図の右側に示すように配置し、上下をセラミックサポーターで固定して、石英製反応管に挿入、アルゴン雰囲気で接合した。接合は Cu-O 合金の共晶温度(1065°C)と Cu の融点(1083°C) の温度範囲で行ない、SCR 温度制御器で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に保持した。接合時間は試験片の大きさや合金ファイラーの組成に依存し、短時間では接着不良となり、一方、長時間では合金ファイラーが融出して接合層が空洞になるなど適切な時間を定めることは困難であった。本研究では、図 2 に示すように、石英リード管に記した標点の移動をカセトメータで読むことにより合金ファイラーの熔融ならびに銅との反応状態を判断した。この方法により、比較的再現性に秀れた接合体を作製することができた。接合体は石英反応管のまま炉より取り出し空冷した。

接合体の接着強さは 3 点曲げと引張試験により評価した。図 3 は 3 点曲げ（スパン：25 mm，クロスヘッド速さ：20 mm/min）と引張り（クロスヘッド速さ 1 mm/min）試験の際にえられた荷重-伸び曲線の例を示す。これらの結果は直径 10 mm；合金ファイラー B の試料に対して測定されたものであるが、3 点曲げ試験では伸びは小さく、一方、引張り試験では途中から波打ち状の曲

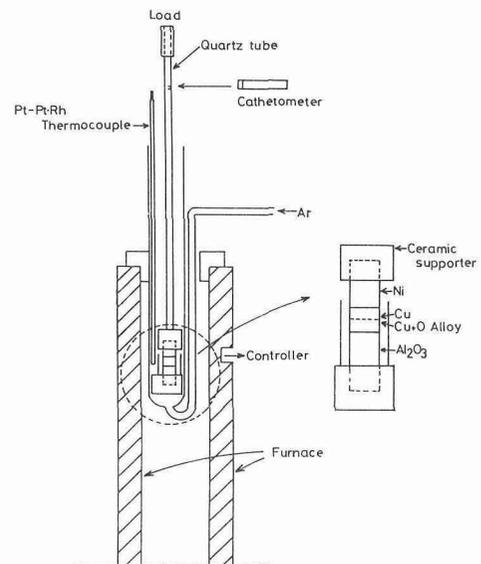


図 2 接合実験に用いた装置の概略

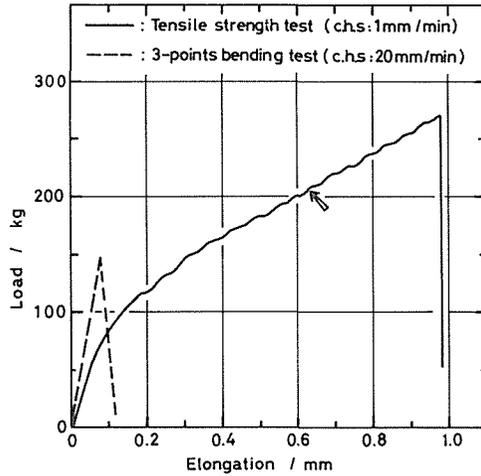


図3 接合体(10mm)の引張りと三点曲げ強さ試験における荷重-伸び曲線。三点曲げ試験：スパン=25mm, クロスヘッド速さ (c.h.s)=20mm/min

線となり、図中の矢印のところからマイクロ亀裂によると思われる金属音が発生している。なお、引張り試験では中心軸が一致した接合体の作製が困難であったために、測定値にばらつきが認められた。さらに、セラミックの部分の機械的締付が十分にできないために、正確な伸びを測定することはできなかった。それゆえ、本研究では主に三点曲げ試験により接合強さを評価した。

3. 結 果

3.1 接着強さ

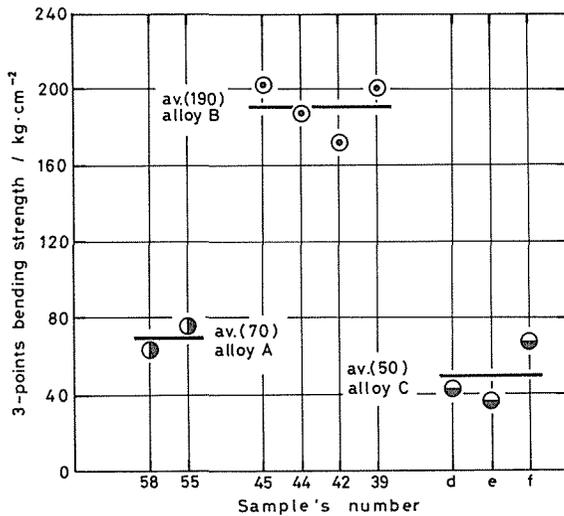


図4 三点曲げ強さにおよぼす銅-酸素合金フィラの影響
試験片：直径10mm

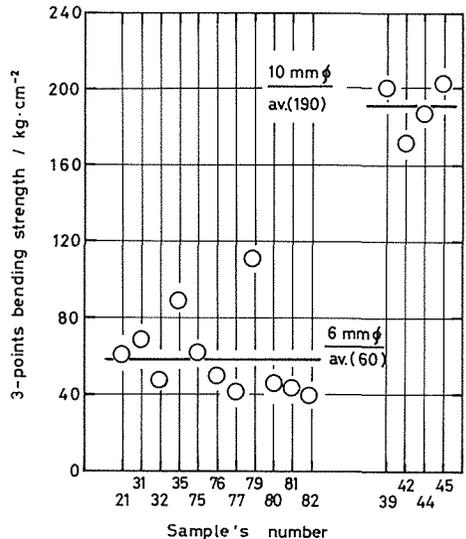


図5 三点曲げ強さに対する試験片サイズの効果

図4は3種類の合金フィラーを用いて作製した接合体の3点曲げ破断強さを示す。合金フィラーA, B, Cによる接合体はそれぞれ平均70, 190, 50 kg/cm²の破断強さを有し、破断はAではフィラーとAl₂O₃の界面、BではAl₂O₃内部、Cではフィラー内部でそれぞれ発生した。なお、純銅板をフィラーとして使用した場合には接着は認められなかった。これらの結果から、最も強い接着は過共晶合金Bをフィラーとした接合体でえられることが明らかとなった。図5は合金フィラーBを用いて作製した接合体の3点曲げ破断強さに対する試験片サイズ依存性を示す。これより、試験片の直径が6 mmから10 mmになると単位面積当たりの破断強さが約3倍になることがわかる。

3. 2 破面形態とSEM-EDAX 観察

破断試料の表面を写真1と2に示す。写真1はアルミナセラミックの破面組織を示し、亀裂はAl₂O₃粒子界面に沿って伝播していると考えられる。写真2はAl₂O₃が残存した金属側(実際はCu-O合金)の破面組織を示したが、大小のクレータが合金フィラー表面に存在し、このクレータの

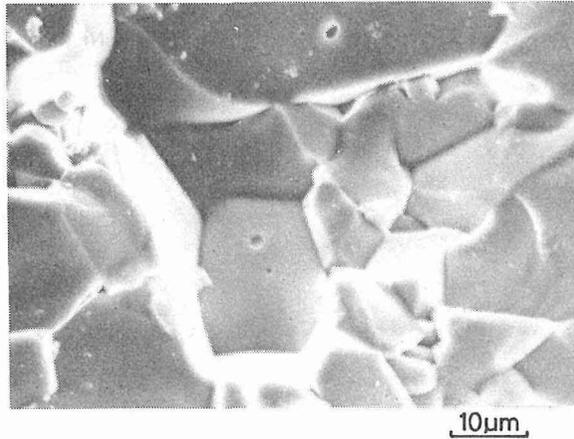


写真1 アルミナセラミック内部を貫通した割れの破面形態

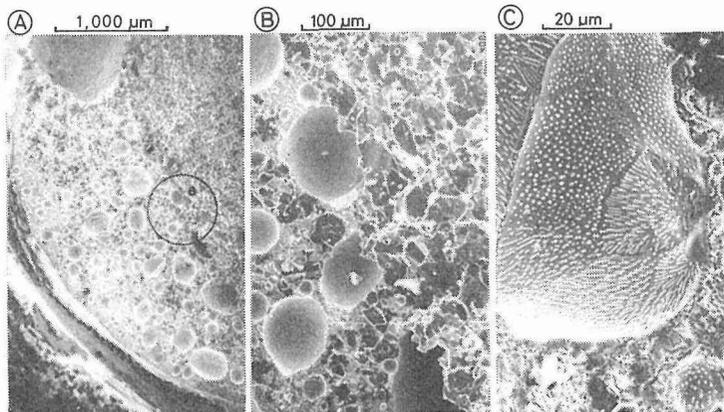


写真2 三点曲げ試験による接合体破面のSEM観察

- A: 破面のマクロ組織 (一部アルミナ残存)
- B: AのB部分の拡大
- C: Cu・O合金側にみられるクレータ内部組織

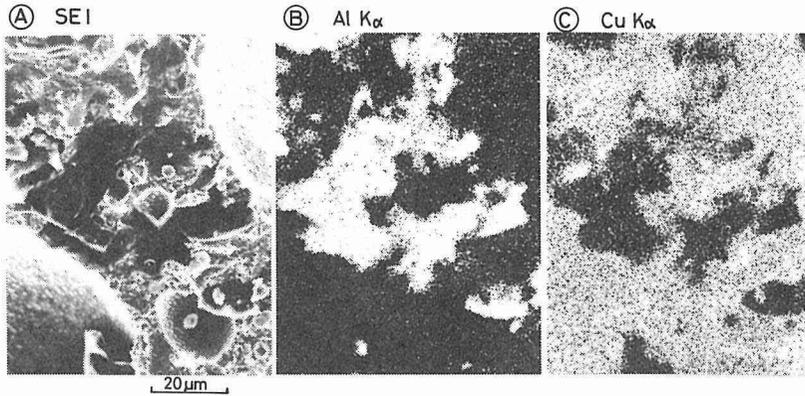


写真 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}\cdot\text{O-Ni}$ 接合体破面の SEM-EDAX 観察
A: SEI 像, B: Al の面分析, C: Cu の面分析

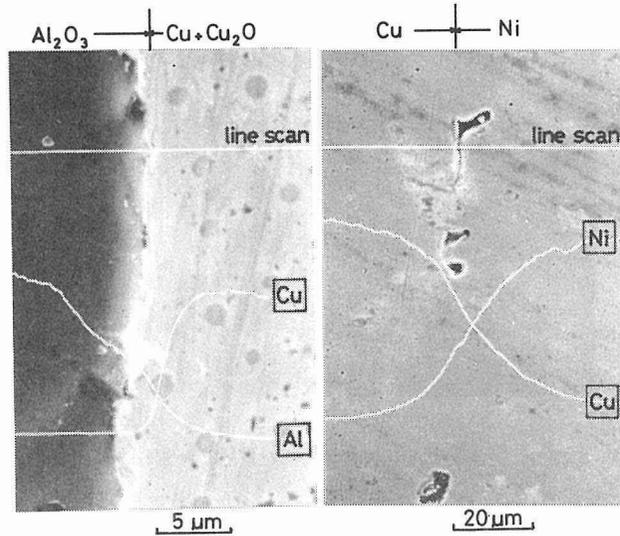


写真 4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}\cdot\text{O}$ と Cu-Ni 接合界面の断面組織
Al, Cu, Ni の線分析

内面には凝固時に生成した Cu_2O 粒子と思われる無数の析出物が認められる。この破面の SEM-EDAX 装置による Al と Cu の面分析を写真 3 に示す。これより、合金表面に一部アルミニウムが検出された。なお、この部分は肉眼的には銅に近い色調を示していることから、非常にうすい Al_2O_3 層が密着しているものと思われる。

写真 4 は接合体の断面組織と Al, Cu, Ni の各特性 X 線による線分析(写真上部の白線が分析場所を示す)の結果を示す。Cu-Ni 接合界面では Ni と Cu の相互拡散侵入が認められ、良好な接合状態を形成している。さらに、 Al_2O_3 と Cu-O 合金フィラーの界面では、写真 4 の左側に示すように、アルミナ試験片の形状に沿って、フィラーが密着しており、Cu 元素の線分析から $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-O}$ 合金界面には中間化合物相は認められない。なお、Al 元素のゆるやかな分布は測定面の非平滑性に起因するものと思われる。

表1 各種セラミック・金属接合体の接着強さの比較

セラミック-金属の組み合わせ	接着方法	接着強度 (kg/cm ²)
ホルステライト-チタニウム	活性金属法	50
透光性アルミナーチタニウム	同上	100~150
透光性アルミナーニオブウム	酸化物溶剤法	300
サファイアーニオブウム	同上	300
90%アルミナーコパール	高融点金属(Mo)法	300~500
94%アルミナーコパール	同上(Mo-Mn)法	300~500
透光性アルミナーコパール	Mo蒸着法	700
MgO-Cu-Ni	空気酸化法 (大工試)	294 (セン断強さ) 400 (3点曲げ)
Al ₂ O ₃ -Cu-O-Ni	酸化銅法 (本研究)	386 (引張り強さ) 200 (3点曲げ)
Al ₂ O ₃ ムク棒	(本研究)	276 (3点曲げ)
MgOムク棒	(本研究)	297 (3点曲げ)
ガラス-金属	Pb-Sn合金 超音波振動[旭硝子]	340 (引張強さ)

4. 考 察

セラミックと金属の接合には、表1に示すように、多くの方法が考案されている。いずれの方法においても、酸化物系セラミックが使用されていることから、金属とセラミックの界面では金属の酸化によって、または活性金属の還元により生成した酸化物とセラミックの反応によって接合が行なわれていることがわかる。すなわち、接合界面にはセラミック相から金属相にわたって酸素濃度分布が形成されている。この“酸素の橋渡し”がセラミックと金属の接合機構⁽⁸⁾として考えられるが、接合強さはセラミックと金属の接触面積にも依存すると予想される。図6は温度1503KにおけるサファイアとCu-O合金の液滴の接触角の酸素濃度依存性⁽⁹⁾を示す。これより、接触角は合金融体の酸素濃度に依存し、亜共晶組成合金よりも過共晶組成合金の接触角が小さいことがわかる。従って、過共晶合金Bをフィラーとして作製した接合体がより大きい破断強さを示したことは、より小さな接触角、すなわち、より大きな“ぬれ性”によるものと推定される。なお、合金フィラーCの場合には、フィラーとAl₂O₃の接着は良いが、フィラー本体の強度が小さいために、フィラー内部で破断した。

写真5は室気酸化法と酸化銅法により作製したAl₂O₃-Cu-Ni接合体ならびに空気酸化法で作製したMgO-Cu-Ni接合体の断面の光学顕微鏡組織を示す。なお、写真ではセラミックが黒くみえるが、いずれの接合体においても銅(Cu

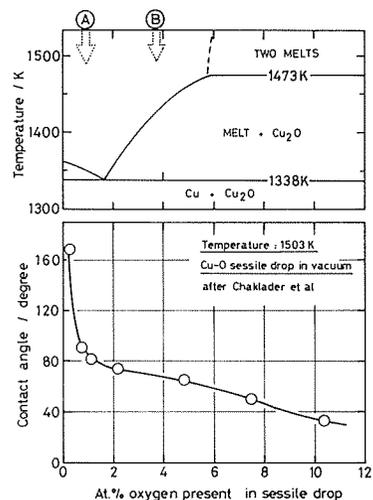


図6 温度1503K, 真空中で測定したCu-O合金融体のサファイアに対する接触角の酸素濃度依存性

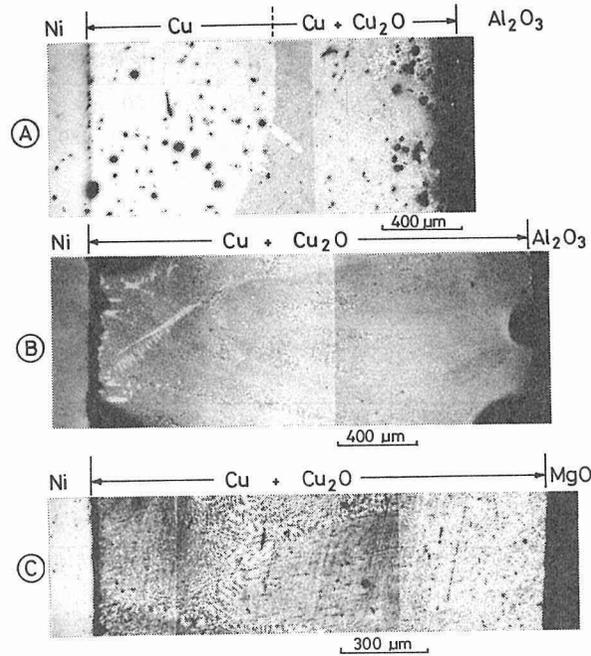


写真 5 各種接合体の断面組織の比較

A : Cu・O 合金フライによる Al_2O_3 -Cu・O-Ni 接合体

B : 空気酸化法による Al_2O_3 -Cu-Ni 接合体

C : 空気酸化法による MgO-Cu-Ni 接合体

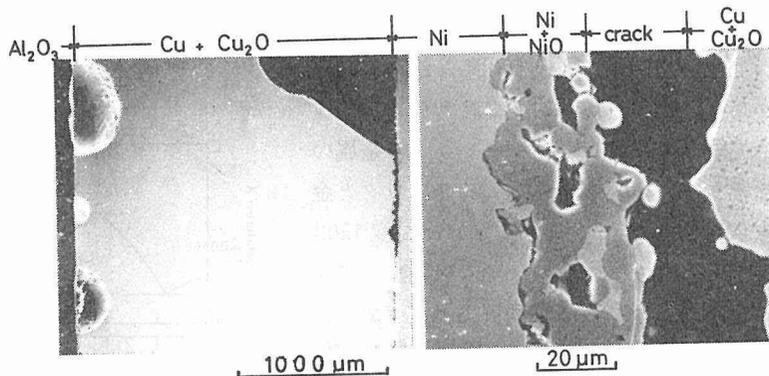


写真 6 空気酸化法により作製した Al_2O_3 -Cu-Ni 接合体の断面組織
と Ni-Cu 界面のマイクロ構造

- Cu_2O) と良く接合している。酸化銅法により作製した接合体では、写真 5-A に示すように、Ni-Cu, Cu-Cu+ Cu_2O および Cu+ Cu_2O - Al_2O_3 の各相間には非常に良い接合が認められる。一方、空気酸化法により作製した接合体では、写真 5-B と C に示すように、いずれも、銅板が酸化されて全体が Cu+ Cu_2O 混合相に変化している。さらに、写真 6 に示すように、大きな空隙が Al_2O_3 と Ni 両界面側に存在し、Ni と Cu (Cu+ Cu_2O) の界面には、NiO が形成され、密着性を著しく阻害していることがわかる。事実、高強度破断試料では Ni/Cu 界面で破断する割合が高く、同様の結果が江畑ら⁽¹⁰⁾ によっても報告されている。NiO が Cu_2O よりも大きい酸素親和力を有するこ

とから、空気酸化法では、この NiO の生成を完全に阻止することは困難であると思われる。

各種接合法により作製した接合体とその接着強さをまとめて表 1 の右側に示す。これより、チタニウム活性金属法 (50 kg/cm^2) と Mo 蒸着法 (700 kg/cm^2) を除けば、接着強さは $300 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にあり、酸化物溶剤法に属すると考えられる本研究の結果、および旭硝子によって開発された Sn-Pb 合金法もほぼその範囲内にある。なお、3 点曲げ強さは大工試法と本実験の値に 2 倍の差があるが、これは試験片の形状(大工試法では $10 \times 15 \text{ mm}$ の角棒、本研究では 10 mm の丸棒)の違いによるもので、直接比較することは適当ではない。しかし、本実験で測定した Al_2O_3 と MgO のムク棒ならびに接合体の破断強さの間には約 100 kg/cm^2 の開きが認められる。なお、接合体ではフィラーと Al_2O_3 の接合界面の円周に存在する微小のクレータや亀裂がノッチ効果を有するので、曲げ破断強さは低く測定されているものと考えられる。

一方、江畑ら⁽¹⁰⁾によると接合界面に空隙が多く形成されるほど接着強度は大きくなるという現象を報告している。しかし、空隙やクレータの形成は接触面積を減少させ、接合力を低下させる効果、逆に、これらの非接触部分が冷却の際に発生する応力を軽減する効果を有することも予想され、今後、クレータや空隙の形成機構とともに、その接合強さに対する効果について検討する必要がある。

5. 結 言

銅-酸素合金をフィラーとして Al_2O_3 と Ni の接合体を作製し、主に 3 点曲げ試験により接着強さを測定した。結果は次のように要約される。

- (1) 空気酸化法による接合では大小の空隙の形成と Ni/Cu 界面での NiO の形成のために、再現性ある接合強さはえられなかった。
- (2) 銅-酸素合金をフィラーとし、不活性ガス雰囲気中；温度 $1065 \sim 1083^\circ\text{C}$ の範囲で接合することにより良好な接合体がえられた。
- (3) 接合体の強さは合金フィラー中の酸素濃度に依在し、過共晶合金 B で最も大きい値がえられた。一方、試験片のサイズ効果が認められ、大きい試料ほどより大きい接着強さを示した。これは接合界面周辺に存在するクレータや亀裂が小さい試料ほどノッチ効果として作用するためと思われる。
- (4) アルミナ相内の割れは粒界破断であった。
- (5) 合金フィラーのアルミナ界面側には無数のクレータが存在しているが、そのサイズは空気酸化法によるそれらと比較すると非常に小さく、かつ均一に分布している。

謝 辞

本研究の一部は葛間文一工学士（現在、デュボンフェーイースト社）の卒業研究として行なわれたものである。

空気酸化法によって作製した MgO-Cu-Ni 接合体は工業技術院電子技術総合研究所、奥尾隆保主任研究官より提供された。また、北海道工業開発試験所、鈴木良和ならびに鶴江考両主任研究官にはインストロン型引張試験機の使用ならびに操作にご協力いただいた。ここに、謝意を表します。

文 献

- (1) 武岡義彦：Nikkei Mechanical, 1982. 3. 29, p. 48.
- (2) 竹田博光, 馬場英一, 鈴木隆夫, 霜島一三：学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **22**, no. 3 (1981) p. 419.
- (3) A. F. Erickson, J. C. Nablo and C. Panzera : American Society of Mechanical Engineers, Winter Annual Meeting, San Francisco, Calif., Dec. 10-15 (1978) p. 1-8
- (4) 高塩治男：セラミック材料技術集成, 産業技術センタ, p. 738.
- (5) 沓掛行徳, 野牧耕二, 佐尾山芳仁, 長野謙太郎：日本金属学会会報, **21**, 265 (1982)
- (6) 江畑儀弘, 片岡長正, 植月倫夫, 小瀬三郎：大阪工業技術試験所季報, **31**, 228 (1980)
- (7) M. Hansen and K. Anderko : Consitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, p. 604.
- (8) L. H. Van Vlack : Metals Engineering Quarterly ASM (1965) p. 7-2
- (9) A. C. D. Chaklader, A. M. Armstong and S. K. Misra : J. Am. Cer. Soc., **51**, 630 (1968)
- (10) 片岡長正, 江畑儀弘, 植月倫夫, 小瀬三郎：大阪工業技術試験所季報, **31**, 16 (1980)