

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | ルビーの活性金属ろう付に関する研究                                                                                                                                                                         |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                           |
| 著者(和文)            | 斎藤修                                                                                                                                                                                       |
| Author(English)   |                                                                                                                                                                                           |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第4319号,<br>授与年月日:2000年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:鈴木 暁男                                                                                            |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第4319号,<br>Conferred date:2000/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                      |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                           |

# ルビーの活性金属ろう付に関する研究

2000年 3 月

斎 藤 修

# 目 次

## 第1章 緒 論

|          |                      |       |           |
|----------|----------------------|-------|-----------|
| 1. 1     | 本研究の背景               | ----- | 1         |
| 1. 2     | ルビーの活性金属ろう付に関する従来の研究 | ----- | 2         |
| 1. 3     | 本研究の目的               | ----- | 6         |
| 1. 4     | 本論文の概要と構成            | ----- | 6         |
| 第1章の参考文献 |                      |       | ----- 1 1 |

## 第2章 Ag-Cu-Ti系ろうとルビーの接合界面に形成される反応層と接合強度

|          |                      |       |           |
|----------|----------------------|-------|-----------|
| 2. 1     | 緒 論                  | ----- | 1 2       |
| 2. 2     | 実験方法                 | ----- | 1 3       |
| 2. 2. 1  | 供試材                  | ----- | 1 3       |
| 2. 2. 2  | 接合強度試験片のろう付方法        | ----- | 1 3       |
| 2. 2. 3  | 接合試験片の強度測定           | ----- | 1 6       |
| 2. 2. 4  | ルビー／ろう材界面の反応層の解析     | ----- | 1 6       |
| 2. 2. 5  | ルビーろう付面の形態測定         | ----- | 1 6       |
| 2. 3     | 実験結果                 | ----- | 1 8       |
| 2. 4     | 考 察                  | ----- | 3 1       |
| 2. 4. 1  | 接合強度に及ぼす反応層の影響       | ----- | 3 1       |
| 2. 4. 2  | セラミックス接合界面へのチタンの偏析挙動 | ----- | 3 2       |
| 2. 5     | 結 言                  | ----- | 3 4       |
| 第2章の参考文献 |                      |       | ----- 3 5 |

## 第3章 活性金属ろう付面の変色現象とその抑制

|         |                               |       |     |
|---------|-------------------------------|-------|-----|
| 3. 1    | 緒 言                           | ----- | 3 6 |
| 3. 2    | 実験方法                          | ----- | 3 7 |
| 3. 2. 1 | 供試材                           | ----- | 3 7 |
| 3. 2. 2 | ろう付面変色およびろう付面の形態観察方法          | ----- | 3 7 |
| 3. 2. 3 | ろう付面の分光反射率の測定方法               | ----- | 3 8 |
| 3. 2. 4 | ブリリアント・カットルビーのろう付面変色の<br>観察方法 | ----- | 3 8 |

|          |                        |           |
|----------|------------------------|-----------|
| 3. 3     | 実験結果                   | ----- 4 2 |
| 3. 3. 1  | ろう付面の変色に及ぼすろう付表面形態の影響  | ----- 4 2 |
| 3. 3. 2  | ろう付面の光の反射率             | ----- 4 3 |
| 3. 3. 3  | ブリリアント・カットルビーのろう付面変色挙動 | ----- 4 3 |
| 3. 4     | 考 察                    | ----- 4 9 |
| 3. 5     | 結 言                    | ----- 5 2 |
| 第3章の参考文献 |                        | ----- 5 3 |

#### 第4章 Ag-Cu-Ti系ろうによるルビーの侵食現象

|          |                        |           |
|----------|------------------------|-----------|
| 4. 1     | 緒 言                    | ----- 5 4 |
| 4. 2     | 実験方法                   | ----- 5 5 |
| 4. 2. 1  | 供試材およびろう付方法            | ----- 5 5 |
| 4. 2. 2  | ルビーろう付面の侵食量の測定         | ----- 5 5 |
| 4. 2. 3  | ルビー／ろう材界面での元素分析と反応層の解析 | ----- 5 6 |
| 4. 3     | 実験結果                   | ----- 5 9 |
| 4. 3. 1  | ルビーろう付面の侵食量測定          | ----- 5 9 |
| 4. 3. 2  | 反応層の解析                 | ----- 5 9 |
| 4. 4     | 考 察                    | ----- 7 1 |
| 4. 5     | 結 言                    | ----- 7 4 |
| 第4章の参考文献 |                        | ----- 7 5 |

#### 第5章 Ag-Cu-Ti系ろうによる窒化ケイ素の侵食現象

|         |                                                    |           |
|---------|----------------------------------------------------|-----------|
| 5. 1    | 緒 言                                                | ----- 7 6 |
| 5. 2    | 実験方法                                               | ----- 7 7 |
| 5. 2. 1 | 供試材およびろう材                                          | ----- 7 7 |
| 5. 2. 2 | 侵食深さの測定                                            | ----- 7 7 |
| 5. 2. 3 | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> とろう材界面での元素挙動と反応層の解析 | ----- 7 7 |
| 5. 3    | 実験結果                                               | ----- 7 8 |
| 5. 3. 1 | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> の侵食深さと加熱時間の関係       | ----- 7 8 |
| 5. 3. 2 | ろう付界面の元素挙動及び反応層の構成                                 | ----- 8 2 |
| 5. 4    | 考 察                                                | ----- 8 9 |
| 5. 4. 1 | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 界面へのチタンの偏析挙動        | ----- 8 9 |

|         |                                               |       |     |
|---------|-----------------------------------------------|-------|-----|
| 5. 4. 2 | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 界面の反応層の成長メカニズム | ----- | 8 9 |
| 5. 5    | 結 言                                           | ----- | 9 1 |
|         | 第5章の参考文献                                      | ----- | 9 2 |

## 第6章 低融点活性金属ろう材の開発

|         |                      |       |       |
|---------|----------------------|-------|-------|
| 6. 1    | 緒 言                  | ----- | 9 3   |
| 6. 2    | 実験方法                 | ----- | 9 4   |
| 6. 2. 1 | 供試材およびろう材            | ----- | 9 4   |
| 6. 2. 2 | 低融点ろうのルビーとの接合性       | ----- | 9 4   |
| 6. 2. 3 | 接合強度に及ぼす合金化の影響       | ----- | 9 4   |
| 6. 2. 4 | In-Pb-Ag-Ti系ろう内の元素挙動 | ----- | 9 5   |
| 6. 2. 5 | ろう付面の侵食形態と接合強度       | ----- | 9 5   |
| 6. 3    | 実験結果                 | ----- | 9 8   |
| 6. 3. 1 | 低融点金属箔積層ろうのルビーとの接合性  | ----- | 9 8   |
| 6. 3. 2 | 接合強度に及ぼす合金化の影響       | ----- | 9 9   |
| 6. 3. 3 | 接合強度に及ぼす合金元素の影響      | ----- | 9 9   |
| 6. 3. 4 | ろう付面の侵食形態と接合強度       | ----- | 1 0 0 |
| 6. 4    | 考 察                  | ----- | 1 0 6 |
| 6. 4. 1 | 低融点ろう材の接合特性          | ----- | 1 0 6 |
| 6. 4. 2 | 接合強度に及ぼすろう付面の侵食形態    | ----- | 1 0 9 |
| 6. 5    | 結 言                  | ----- | 1 1 0 |
|         | 第6章の参考文献             | ----- | 1 1 1 |

## 第7章 結 論

|      |               |       |       |
|------|---------------|-------|-------|
| 7. 1 | ルビーの活性金属ろう付   | ----- | 1 1 2 |
| 7. 2 | 低融点活性金属ろう材の開発 | ----- | 1 1 4 |
|      | 謝 辞           | ----- | 1 1 6 |

# 第1章 緒 論

## 1.1 本研究の背景

指輪、ネックレスなどの宝飾製品は、金、プラチナなどの貴金属だけで製作されることもあるが、多くは、ルビー、ダイヤモンドなどの宝石と組み合わせて製作されている。

宝飾品製造業界では、宝石を貴金属に取り付ける工程を「石留め」と呼んでおり、古くから爪留め、レール留め、マス留め、伏せ留めなどの石留め方法が採られている。これらの方法は、宝石を金属の爪または枠で機械的に包込んで固定する方法であるため、石留め箇所では形状制約が生じ、斬新なデザインの宝飾製品が製作しにくい傾向がある。

また、石留め部には、宝石の脱落やガタつきが生じない取付が求められるが、石留め工程では、宝石を傷つけない作業が要求される。このため、熟練作業者が拡大鏡の下で慎重に手作業で石留めを行なっているのが実状である。特に、小さな宝石を多数石留めする製品では、作業時間も長くなり、作業者の精神的及び肉体的負担も大きい工程である。このように、石留め作業には高い熟練技術が要求されるが、熟練作業者は年々減少しており、従来法に換わる新しい石留め技術の確立が関連業界から求められている。

このため、貴金属部を鋳造する際、宝石を鋳ぐるんで石留めする方法や、レーザーで貴金属部を局部溶融させて宝石を固定する方法などが試みられてきたが<sup>(1)</sup>、従来法に替わる石留め技術は世界的にも依然確立されていないのが現状である。

一方、近年において、セラミックスの接合技術が急速に進展し、各種の接合方法が開発されている。宝石の多くは金属酸化物で構成されており、広義のセラミックスとみなすこともできる。ルビー、サファイアなどはその典型的例であり、微量の金属酸化物を含有するものの基本的にはアルミナ単結晶である。このため、セラミックスの接合技術が、これらの宝石の接合にも応用できるものと考えられる。

各種のセラミックス接合法のなかで、活性金属ろう付法は真空または不活性

ガス中でのろう付法であることから、他の接合法に比較して実用性に優れ、また、ほとんどのセラミックスが接合できる点に特徴がある。この接合法では、ろう材に含有されている活性金属がセラミックスへのろうの濡れ性を向上させ、接合界面でセラミックスと化学結合を形成して接合に寄与すると考えられている。しかし、活性金属がセラミックス界面に偏析し反応層が成長するメカニズムや、反応層成長に伴う接合強度の低下原因など十分解明されていない部分もある<sup>(2)</sup>。また、サファイアやダイヤモンドなどの透明なセラミックスへろう付すると、ろう付面が黒く変色して観察される現象が知られているが、変色原因やその抑制方法についてもほとんど研究が行われていない。

以上の背景から、宝石の接合に活性金属ろう付を適用することによって、宝飾品デザインの自由度を拡大し、かつ接合部の耐久性を向上させるとともに、ろう付面の変色を抑制しつつ接合強度の安定化を図ることが強く要望されている。

## 1.2 ルビーの活性金属ろう付に関する従来の研究

アルミナ単結晶は無色透明な結晶であり、サファイアと呼ばれる。サファイアは微量の金属酸化物を含有すると各種の色調を示すようになり、NiO を含有するイエローサファイア、TiO<sub>2</sub>及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するブルーサファイア、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するルビー等の結晶となる。これらの結晶は、色調は異なるものの同一の結晶構造を有し、物理的および化学的特性はほぼ一致している<sup>(3)</sup>。

ルビーの活性金属ろう付に関する研究はほとんど行われていないが、ダイヤモンドやサファイア、およびアルミナ焼結体などを用いた研究はいくつか実施されている。

鈴村らは、単結晶ダイヤモンドのろう付界面の凝固現象に注目し、界面不整合度を導入することにより、凝固現象と接合強度の関係を検討している。この中で、ダイヤモンド-Ti界面、及びTiC-Ti界面は剥離を起こし易く、反応核TiCおよびダイヤモンド表面ではAgおよびCuの凝固が優先し、Tiが界面から排出されることが接合強度の達成に望ましいことを報告している<sup>(4~5)</sup>。また、恩澤、鈴村らは、超高純度アルミナとチタンをCu-Ti-Zrろうで接合し、最大で150M

Paの接合強度が得られるが、反応層の成長とともに接合強度は低下すると報告している<sup>(6)</sup>。また、高塩らは、電子管の封着を目的として94%アルミナとニッケルを Ti-Ni-Ag系ろうで接合し、最大で150kg/cm<sup>2</sup>の接合強度が得られたと報告している<sup>(7)</sup>。

一方、接合界面反応に関する研究においては、W. M. ARMSTRONGらは、1500℃の真空中で、サファイア上にのせたNi-Ti合金を溶融させ、溶融金属の接触角を測定するとともに接合界面の構成を調べている。そのなかで、合金中のTiがサファイア表面に集積してくると濡れが向上し、その接合界面には Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形成が認められたと報告している<sup>(8)</sup>。

また、小山らは、サファイア基板上にチタン薄膜をスパッタリングで形成した後、高純度アルゴン中で 773K、973K、1173Kの各温度で300s間加熱し、接合界面においてAl、O、及びTiの挙動をXPSを用いて解析している。その中で、サファイア基板は973K以上の加熱でチタンにより還元され、その結果接合界面にAlを生成するとしている。また、このAlが接合界面に集積すると、チタンから酸素への電荷移動が阻害され、サファイアの還元反応が抑制されると報告している<sup>(9)</sup>。

RICHARD. E. TRESSLERらは、チタン基アルミナ繊維強化複合材料の研究の中で、サファイア繊維とマトリックスチタンとの固相界面に形成される反応層の形態や成長速度を検討し、サファイアに接して(Ti, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する TiO層が、さらにその外側に Ti<sub>3</sub>Alが形成されると報告している。また、反応層の成長は加熱時間の平方根に比例する放物線則に従い、成長速度は Ti<sub>3</sub>Al層中のAlの拡散に律速されるとしている<sup>(10)</sup>。

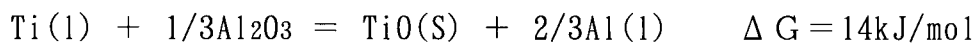
一方、FRANCOISE BARBIERらは、純度99.5%のアルミナ焼結体をCu-45%Ag-5%Ti組成のろう材を用いてTi-6%Al-4%V合金と接合し、接合部の構成を透過電子顕微鏡およびEPMAを用いて解析している。その結果、アルミナに接してCu(Ti, Al)<sub>4</sub>Oが形成され、チタン合金側に向かってTi<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>層、Ti(Cu, Al)<sub>4</sub>層、TiCu層が順次形成されているが、多くの研究者が報告しているチタン酸化物の形成は認められなかったと述べている<sup>(11)</sup>。

また、高塩らは、サファイアチューブの封着を目的として、Ni箔をインサー

ト材としてサファイアとチタンを接合し、接合部の気密性や反応層の解析を行っている。このなかで、サファイアに隣接してチタン濃度の高い層が形成され、これらの層はチタン酸化物が $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応して形成されたか、もしくは Ti イオンが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中に拡散して形成したTi-Al-O系の固溶体であると報告している<sup>(12)</sup>。

このように、アルミナ単結晶やアルミナ焼結体の活性金属ろう付界面及びチタンとの固相接合界面では、アルミナがチタンにより還元されチタン酸化物を形成するとの報告は多いが、接合界面反応の一致した見解は得られていない。

アルミナがチタンで還元される反応は、単純な還元反応では熱力学的にも説明できていない。すなわち、次式の自由エネルギー変化を計算すると、1800℃の高温下においても $\Delta G$ は正の値となり、この反応は進行しないことになる。



この点に関し、A. J. Moorhead らはアルミナを構成するAl及びOがチタンに固溶する時の自由エネルギー変化を考慮すると、上記の反応の自由エネルギー変化は負となり、この反応の進行は熱力学的にも説明できるとしている<sup>(13)</sup>。

また、田中らは透過電子顕微鏡内部で活性金属ろう付を行い、Ag-Cu-Ti系ろうの $\text{Si}_3\text{N}_4$ 及びSiCへの濡れ現象やろう付界面の挙動を原子レベルで観察することに成功している<sup>(14)</sup>。

一方、活性金属チタンのセラミックス界面への偏析挙動に対し、山崎らは安定化ジルコニアを用いて電氣的に計測することを試みている。この中で、ろう材熔融開始時の接合界面で電気二重層容量が形成されることから、活性金属がイオン化している可能性が高いと報告している<sup>(15)</sup>。また、峯岸らも、 $\text{AlN/Cu} \cdot \text{Ti} \cdot \text{Cu/AlN}$  接合対に電界を加えてろう付を行い、陰極側でTiの偏析量が増加することから熔融ろう中のTiはプラスイオンとなっている可能性を報告している<sup>(2)</sup>。

一方、井関らは、Ag-Cu-Ti 系ろうによる SiCセラミックスの接合において、ろう材中の Ti量が接合性に及ぼす影響について研究を行っている。この中で、

接合に必要なTi含有量はろう付雰囲気に着しく影響され、 $2 \times 10^{-3}$  Paの高真空下では、Ti量1 mass% 以下でも十分接合が可能であるが、真空度の低下とともに接合に必要なTi量は増加すると報告している<sup>(16~17)</sup>。

以上概観したように、活性金属ろう付に関する多くの研究が行われてきたが、ルビーのろう付に関する研究はほとんど行われていない。また、サファイア及びアルミナ焼結体の接合においても、ろう付界面反応の一致した見解は得られておらず、また、接合強度に関しても反応層成長にともなう接合強度の低下原因や適正ろう付条件については明確にされていない。

### 1.3 本研究の目的

以上の背景をもとに、本研究では、活性金属ろう付を宝石の石留め技術として適用する場合の最適ろう付指針を得ることを目的とする。石留め部には、安定した接合強度が求められるため、まず、ルビーろう付部の接合強度に及ぼすろう付条件の影響を明らかにする。接合強度は、接合界面に形成される反応層の影響を受けることが報告されていることから、接合条件の違いが反応層形態や反応生成物の形成に及ぼす影響を調べ、接合強度との関連を明らかにする。また、宝石の美観を低下させるろう付面変色を抑制するため、ろう付面の変色メカニズムを解明するとともに、変色を抑制できるろう材の開発を行うことも本研究の目的としている。

本研究の特徴は、従来注目されていなかったセラミックス側ろう付面の侵食現象に注目し、反応層の成長メカニズムやろう付面の変色現象の解明を試みた点にある。侵食現象への注目は、ろう付面の変色現象を解明する過程で、ルビーろう付面が明らかに侵食されることを認めたことに端を発している。この現象は、アルミナ単結晶のルビーやサファイアだけでなく、窒化ケイ素でも同様に起こり、活性金属チタンのセラミックス界面への偏析や反応層の成長と密接に関連して進行する。本研究では、活性金属ろう付において未だ解明されていない、活性金属の偏析原因や反応層の成長メカニズムなどの界面挙動を明らかにすることも目的の1つとしている。

### 1.4 本論文の概要と構成

本研究は、宝飾製品への適用を目的として、ルビーの活性金属ろう付を中心に研究を進め、得られた結果を各章ごとにまとめた。以下に本論文の概要と構成を示す。

第1章「緒論」では、本研究に取り組んだ背景、本研究に関連する従来の研究及び本研究の目的を述べた。

第2章「Ag-Cu-Ti 系ろうとルビーの接合界面に形成される反応層と接合強度」では、宝飾品の石留め部には安定した接合強度が求められることから、まず、ルビーのろう付強度がろう付温度、ろう付時間、ろう材のチタン含有量な

どの接合条件でどのように影響されるかを調べ、同時に各接合条件下で形成される反応層形態を解析することにより、接合強度に及ぼす反応層形態の影響を明らかにした。

接合界面観察から、接合温度の上昇とともにろう材中のチタンの接合界面への偏析傾向が強まり、チタン含有量の高いろう材ではろう付時間の経過とともに反応層が厚く成長した。これらの接合条件では、接合部に割れを発生し易く、低い接合強度を示した。反応層を元素分析すると、反応層は主にチタンと銅で構成されているが、ルビー構成元素のアルミニウム及び酸素も検出され、これらの元素はろう付初期から反応層領域に拡散してくるのが認められた。ろう材溶出後のろう付面形態を表面粗さ計で調べると、ろう付領域は数  $\mu\text{m}$  程度の侵食を受けており、侵食量はろう付温度およびろう材のチタン含有量が高くなると増加する傾向を示した。ルビー構成元素のアルミニウム及び酸素は、チタンに固溶し易く、しかも固溶すると著しく脆化させる性質があることから、侵食の進行とともに反応層が脆化し、接合強度が低下するものと推察された。

また、反応層領域のアルミニウム及び酸素の分布に注目すると、両元素ともろう材境界部まで達しており、反応層のろう材側境界部は、熔融ろう材に対しアルミニウム及び酸素の供給源として作用するものと考えられ、このことがろう材中のチタンの反応層境界部への偏析に関連しているものと推察された。

第3章「活性金属ろう付面の変色現象とその抑制」では、宝飾品への適用上問題となるろう付面の変色現象に注目し、変色メカニズムとその抑制方法を検討した。各種のろう付条件でサファイア板にろう付を行い、ろう付面の変色状況を調べた結果、ろう付条件により異なる変色を示すことが判った。反応層の色調が変色に影響する可能性が考えられることから、ろう材及び反応層部分を酸で溶出除去させたのち、その表面に金を蒸着し、蒸着面側からろう付部の変色状況を調べた。その結果、ろう付面裏側と同様の変色状況を示し、ろう付面の変色現象は、ろう付表面の形態変化が影響している可能性が示唆された。ろう材溶出後のろう付表面形態を、走査電子顕微鏡及び表面粗さ計で調べるとともに、この領域の光の反射率を分光光度計で測定した。その結果、変色の増加とともにろう付面の表面粗さは増加を示し、反射率は逆に低下することが判っ

た。これらの結果から、ろう付面変色は侵食現象に伴うサファイアろう付面の平坦度の低下に依存し、ろう付領域の光の反射率の低下により起こることが判った。また、ろう付温度の低下とともに侵食現象は抑制され、これとともにろう付面の変色も抑制されることが判った。

第4章「Ag-Cu-Ti系ろうによるルビーの侵食現象」では、第2章及び第3章で認められたルビーの侵食現象に注目し、ろう付温度、ろう付時間、ろう材のチタン含有量などの接合条件が侵食量に及ぼす影響を詳細に調べた。また、反応層領域の定量分析及びX線回折をとおして、接合界面における元素挙動を解析し、侵食反応とこれに伴う反応層の成長メカニズムについて検討した。その結果、ルビーの侵食深さはろう付時間の平方根に比例して増加する放物線則に従い、1123K～1223Kにおける見かけの活性化エネルギーは 224.2KJ/molであった。また、ろう付初期における侵食速度は、主にろう付温度に依存し、ろう材のチタン含有量の影響は少ないが、ろう付時間の経過とともに、チタン量の少ないろう材では短時間で侵食速度が低下した。また、ろう付時間の経過とともに形成されるチタン濃度の高い反応層は、EPMA分析及びX線回折からTiO層と確認され、TiO層が形成されると侵食速度も低下してくることが判った。

すなわち、ルビーのろう付界面では、チタン及び銅を主成分とする反応層が形成され、この反応層へのAl及びOの溶出による侵食現象と、Tiの反応層境界部への偏析が同時に進行することで反応層の成長が進む。ろう材中のチタンが枯渇して反応層の成長が停止すると、反応層のAl、O濃度が増加し、ルビー界面にTiO層が形成され侵食速度が低下することが判った。

第5章「Ag-Cu-Ti系ろうによる窒化ケイ素の侵食現象」では、ルビーの接合界面で起こる侵食現象が、他のセラミックスでも同様に起こる可能性があることから、窒化珪素を用いて接合界面挙動を調べた。

その結果、Ag-Cu-Ti系ろうの窒化珪素ろう付面でもルビーと同様の侵食現象が起こり、ろう付初期の侵食深さはろう付時間の平方根に比例して増加する放物線則を示した。ろう付時間の経過とともに侵食速度は低下するが、ろう材のチタン含有量が少ないと、短時間で侵食速度は低下した。同一ろう付条件における侵食量はルビーに比較して深く、侵食反応の活性化エネルギーは127.5kJ/

molとルビーより低い値を示した。また、反応層領域のSi及びNの分布に注目すると、両元素ともろう材との境界部まで達しており、この領域が Si及びNの供給源として作用することが、溶融ろう中のTiを反応層境界部に偏析させるものと推察された。また、ろう付の進行と共にセラミックス界面に TiN層が成長してくるが、反応層内の窒素濃度の上昇が TiN層の形成に影響しているものと推察された。また、TiN層中のNの拡散の活性化エネルギーは 217.6kJ/molと報告されているが、侵食反応の活性化エネルギーは 127.5kJ/molとこの値よりかなり低いことから、侵食現象が進行するろう付初期においては、TiN層 は安定した層として形成されておらず、ろう付時間の経過とともに TiN層が形成され、侵食速度も低下してくるものと推察された。

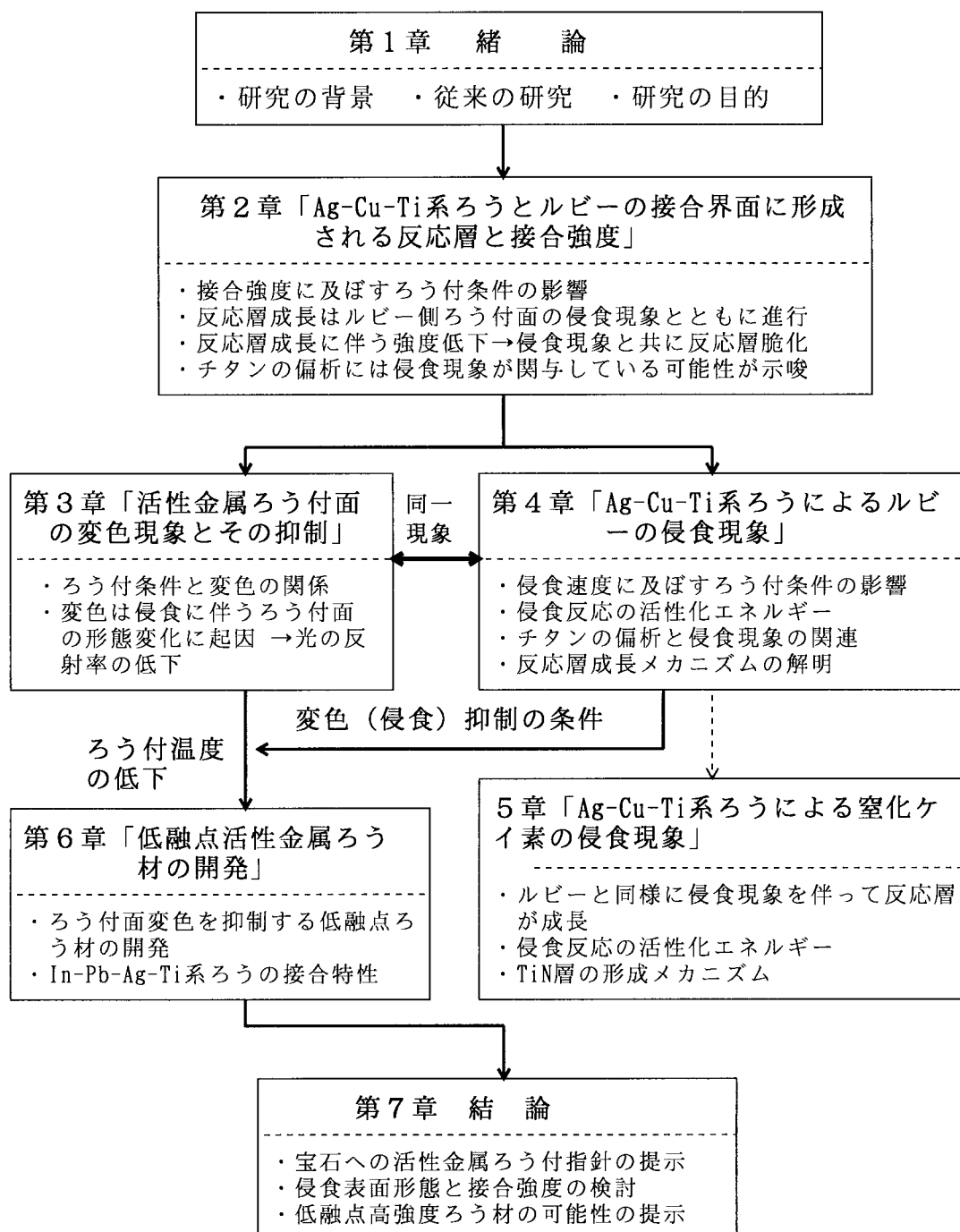
第6章「低融点活性金属ろう材の開発」では、従来の活性金属ろうより低温で接合できる低融点活性金属ろう材の開発を目的とした。これは、ろう付温度の低下が、ろう付面の変色抑制に有効であるとともに、セラミックスと金属の熱膨張差に起因する熱応力の軽減の点でも効果が期待できるからである。

Sn、Pb、Zn、Cd及びIn等の低融点金属に厚さ2  $\mu$ mのチタン箔を積層し、853 K-600sの接合条件でルビーとコバールの接合性を調べた。その結果、In-Ti、In-Pb-Ti等の積層ろうで良好な濡れ性を示したが、接合強度は10MPa以下と低く、破断は主にろう材内部で起こった。接合強度の改善を目的として、In-Ti系ろうに Pb、Cu、Ag、Cd 等の金属箔を積層して接合強度への影響を検討した結果、In-Ti系ろうへのPb及びAgの添加は接合強度の改善に有効であった。

ろう付部の元素挙動を調べると、In-Ti-Pb-Ag系ろうは893Kの接合温度でもルビー界面へのTiの偏析を示し、活性金属ろうとして機能することが判った。接合金属に銀を用いて In-Ti及び、In-Pb-Ti ろうでルビーと接合すると、In-Pb-Tiろうでは70MPaの接合強度を示したが、In-Ti系ろうでは接合部に割れを発生して低い接合強度を示した。接合金属に銀を用いると、銀が溶融ろう中に溶出し、Ag-In-Ti及びAg-In-Pb-Tiろうとして働くが、Pbの添加が Ag-In-Tiろうの脆化を抑制し割れの発生を抑制するものと推察された。ろう材内の元素分析から、Ag-In-Pb-Tiろう材は硬さの異なる In-Pb領域とIn-Ag領域で構成されており、軟質領域のIn-Pb領域が割れの抑制に有効に働くものと推察された。

第七章「結論」では、本研究で得られた結論を整理して述べた。

以下に本論文の構成及び各章の関連を体系図として示す。



## 本論文の構成

## 第1章の参考文献

- (1) 中山ら, 山梨県工業技術センター研究報告, 第10号(1996)p21-25
- (2) 峯岸知弘, 諸住正太郎, 桜井健夫, 日本金属学会会報, 第29巻第11号(1990)p948-953
- (3) 近山晶, 新訂宝石, 全国宝石学協会, (1982)p337-338.
- (4) 鈴木暁男, 山崎敬久ら, 溶接学会論文集, 第12巻第4号(1994), p509-514
- (5) 鈴木暁男, 山崎敬久ら, 溶接学会論文集, 第13巻第1号(1995), p39-45
- (6) 恩沢忠男, 鈴木暁男, 溶接学会論文集, 第7巻第1号(1989), p124-129
- (7) 高塩治男, 窯業協会誌, 第84巻第12号(1976), p594-599
- (8) W.M.Armstrong, A.C.D.Chaklader, J.F.Clarke, J. Am. Ceram.Soc., vol.45.3(1962)  
p.115-118.
- (9) M.Koyama, S.Arai, S.Suenaga, M.Nakahasi, J.Mater.Sci., 28(1993)p830-834.
- (10) R.E.Tressler, T.L.Moore, R.L.Crane, J.Mater.Sci., 8(1973)p151-161.
- (11) Francoise Barbier, Claude Peytour, Alexandre Revcolevschi, J. Am. Ceram.Soc.,  
vol.73.6(1990)p.1582-1586.
- (12) 高塩治男, 窯業協会誌, 第78巻第10号(1970), p350-358
- (13) A.J.Moorhead, H.M.Henson, T.J.Henson, The role of interfacial reaction on the  
mechanical properties of ceramic brazement, Ceramic Microstructure'86', Plenum press,  
(1988)p949-958.
- (14) 田中ら, 田中固体融合プロジェクト研究論文集, Japan Science and Technology Corpora-  
tion, p29-38(1998).
- (15) Takahisa Yamazaki and Akio Suzumura, MATERIAS TRANSACTIONS, JIM, vol.38.10(1998)p1007  
-1011.
- (16) 井関孝善, 矢野豊彦, 鄭永守, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, p710-714(1989)
- (17) 鄭永守, 井関孝義, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, p573-579(1990)

## 第2章 Ag-Cu-Ti系ろうとルビーの接合界面に形成される反応層と接合強度

### 2.1 緒言

活性金属ろう付を宝石の石留め箇所に適用する場合、安定したろう付強度が要求される。そこで本章では、ルビーのろう付強度が、ろう付条件でどのように影響されるかを明らかにする目的で実験を行った。活性金属ろう付部の接合強度は、反応層の影響を受けることが報告されていることから<sup>(1~2)</sup>、ろう付温度、ろう付時間、ろう材のチタン含有量などの接合条件が、ルビーのろう付強度にどのように影響するかを調べ、同時に各接合条件下で形成される反応層を解析し、接合強度と反応層形態との関係を調べた。接合強度の測定には、直径 3.0mmのモリブデン丸棒端面とルビー板をT型に配置してろう付した試験片を作成し、室温における引張強さを測定し強度評価を行った。また、反応層の解析には、ルビー同士をろう付した試験片の接合断面を用い、SEM及びEPMAを用いて反応層の形態観察及び元素分析を行った。各種の接合条件下における接合強度、及び反応層の解析結果から、反応層成長に伴う接合強度の低下原因を考察した。また、接合時間に伴う反応層の形態変化及び元素分析から、チタンの接合界面への偏析原因についても考察した<sup>(3)</sup>。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 供試材

実験に使用したルビーは、火炎溶融法<sup>(4)</sup>で作製した単結晶ルビーで、クロムを 0.22mass%含有している。ルビーは基本的に単結晶アルミナであり、クロムはアルミの格子位置の一部を置換した形で含有されている。単結晶ルビーから、切断面がミラー指数で $(10\bar{1}2)$ になるよう厚さ5.0mmのルビー板を切り出し、切断面を(Ra)0.4 $\mu\text{m}$ まで研磨して接合面として用いた。接合金属には直径 3.0 mm のモリブデン丸棒を使用し、端面を800#のエメリー紙で研磨して接合面とした。ルビー及びモリブデンの材料特性をTable2-2-1及びTable2-2-2に示す。

ろう材は、厚さ100 $\mu\text{m}$ の市販の銀銅共晶ろう (72mass%Ag-28mass%Cu) を4mm角に切断し、これに厚さ 5 $\mu\text{m}$ 、4mm角のチタン箔を積層してAg-Cu-Ti系ろうとして用いた。ろう材のチタン含有量は、チタン箔の積層数で調整した。

### 2.2.2 接合強度試験片のろう付方法

接合強度試験片は Fig.2-2-1に示すように、ルビー研磨面上にろう材、モリブデン丸棒を設置し、抵抗加熱型の真空炉( $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ )内で所定の温度・時間に加熱保持し接合を行った。ろう付後のろうの厚さを一定とするため、直径50 $\mu\text{m}$ のタングステンワイヤーをスペーサーとして用いた。接合温度の測定は、試料近くに挿入した熱電対により炉内温度を測定し、測定温度が接合温度に到達した後の加熱保持時間を接合時間とした。接合温度が、設定した温度以上に上昇することを防ぐため、(接合温度-10K)までは 0.5K/secで昇温を行い、この温度で60s間保持した後は、 $3.3 \times 10^{-2}\text{K/sec}$ で昇温を行った(Fig.2-2-2)。

接合強度に及ぼす共晶銀ろうへのチタン添加量及び接合温度の影響を検討するため、チタン添加量を 1、2、4、8 mass%に調整した4種類のろう材を用いて、1073K~1273Kの接合温度で、接合時間を900s一定として接合試験片を作製した。また、接合強度に及ぼすろう付時間の影響を調べるため、Ag-Cu-8mass%Tiろうによる1223K及びAg-Cu-4mass%Tiろうによる1123Kの接合条件では、ろう付時間を60、300及び600sと変化させ接合試験片を作成した。

**Table 2-2-1 Characteristics of synthetic ruby.**

| <b>Bending Strength (MPa)</b> | <b>Knoop Hardness</b> | <b>Specific Gravity</b> | <b>Chromium Content (mass%)</b> | <b>Coefficient of thermal expansion (<math>\times 10^6</math>) at 323K</b> |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>290 ~ 370</b>              | <b>1530</b>           | <b>4.0</b>              | <b>0.22</b>                     | <b>5.0</b>                                                                 |

**Table 2-2-2 Characteristics of molybdenum rod.**

| <b>Tensile Strength (MPa)</b> | <b>Elongation (%)</b> | <b>Reduction of Area (%)</b> | <b>Specific Gravity</b> | <b>Purity (mass%)</b> | <b>Coefficient of thermal expansion (<math>\times 10^6</math>) at 323K</b> |
|-------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>706.6</b>                  | <b>46.5</b>           | <b>69.7</b>                  | <b>10.2</b>             | <b>99.9</b>           | <b>5.4</b>                                                                 |

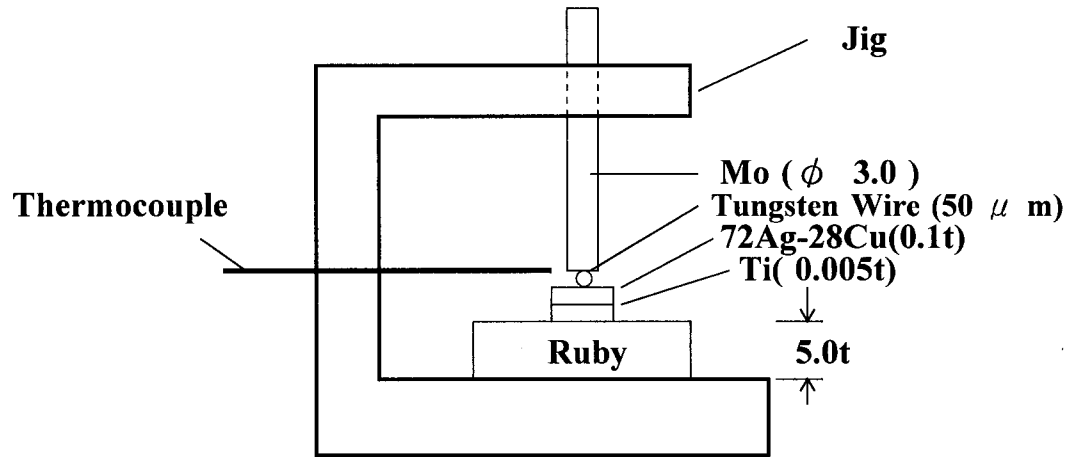


Fig. 2-2-1 Assembling of specimen for brazing.

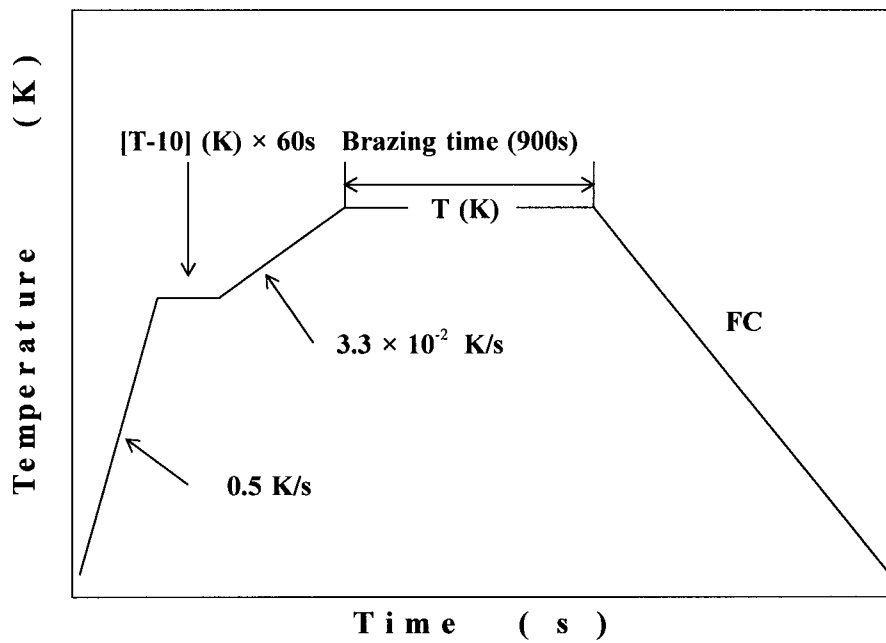


Fig. 2-2-2 Heating process for brazing.

### 2.2.3 接合試験片の強度測定

ルビー／Mo 接合試験片の破断強度の測定には、Fig. 2-2-3に示す試験治具を用い、テンシロン型の引張試験機により $1.67 \times 10^{-2} \text{ mm/s}$ の引張速度で室温において試験を行った。ろう付部の接合強度は、破断荷重を破断面積で除した値とした。

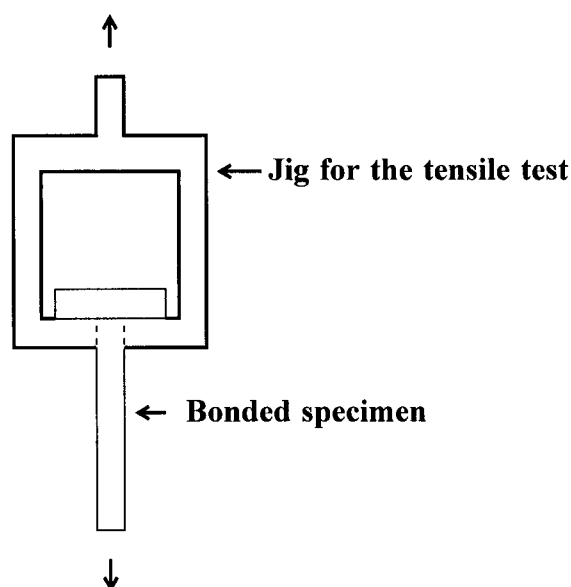


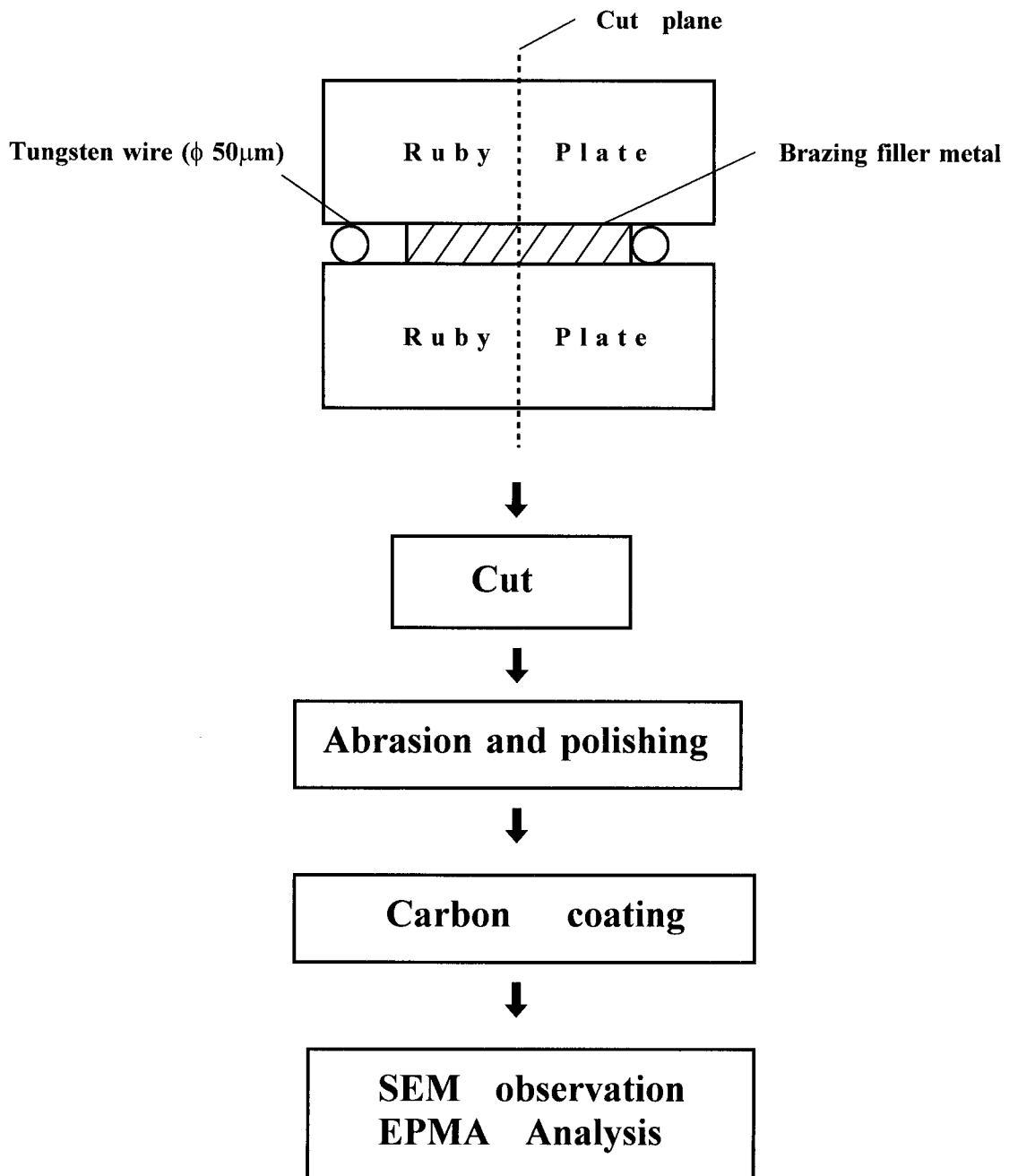
Fig.2-2-3 Schematic view of the tensile test.

### 2.2.4 ルビー／ろう材界面の反応層の解析

反応層形態に及ぼす接合条件の影響を検討するため、Fig. 2-2-4 に示す方法でルビー同士を接合し、その接合断面を用いて SEM、EPMAにより反応層の形態観察及び成分分析を行った。ろう材の厚さを一定に保つため、ルビーの間に直径 $50 \mu\text{m}$ のタングステンワイヤーを挟み、スペイサーとして用いた。

### 2.2.5 ルビーろう付面の形態測定

反応層の解析から、ルビー構成元素である Al、Oが反応層領域に拡散しているのが認められ、ろう付け過程でろう付面が侵食されるものと推察された。そこで、ルビー上でろう材を溶融させた後、加熱濃硝酸に続いて沸酸中でろう及び反応層を溶解除去し、ルビーろう付面の形態を表面粗さ計で測定した。



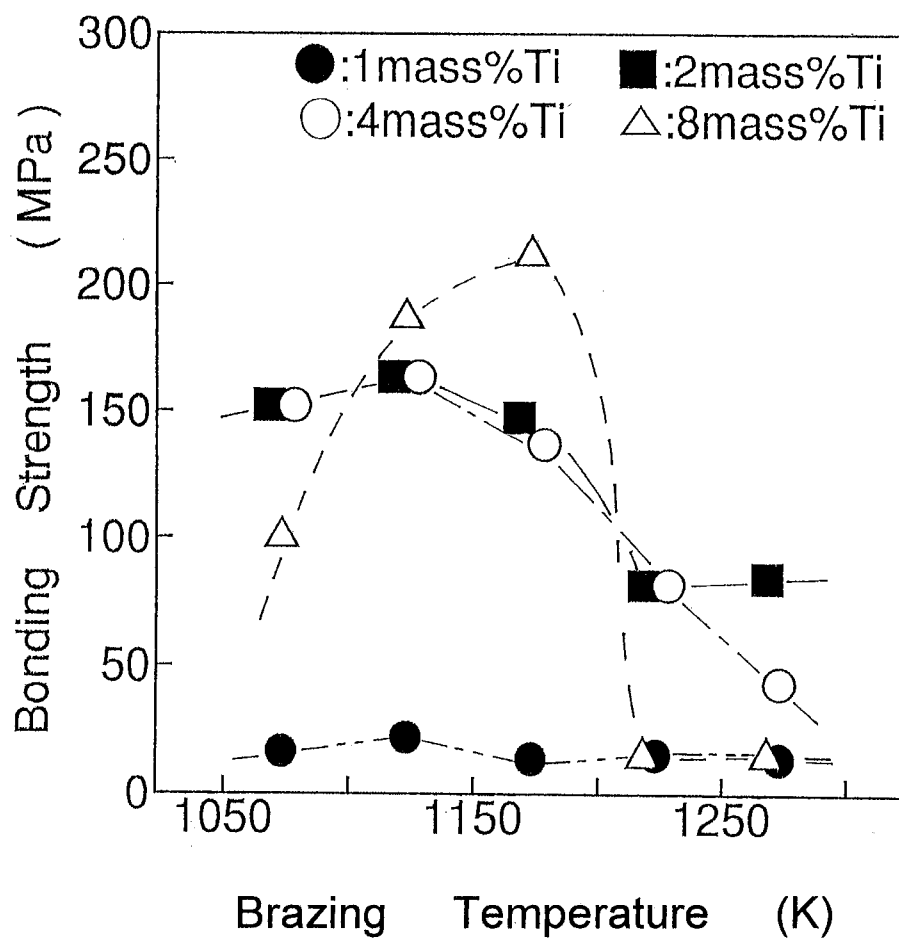
**Fig.2-2-4 Procedure of producing the specimen for SEM observation and EPMA analysis.**

## 2.3 実験結果

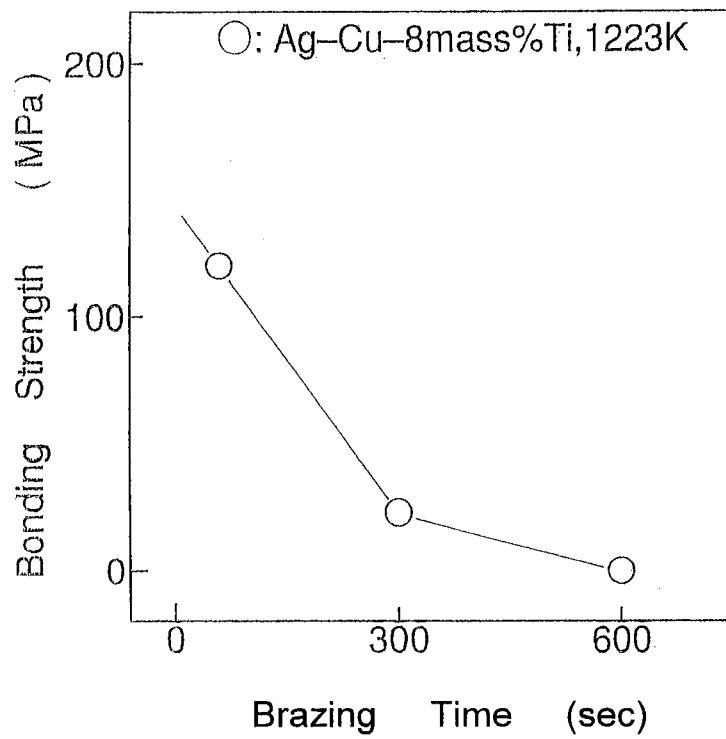
Fig. 2-3-1は、チタン添加量の異なる4種類のろう材を用いて、1073K～1273Kの接合温度で、接合時間を900s一定として作製した試験片の引張試験結果である。示した結果は、同一接合条件で作製した3～4個の試験片の平均値である。チタン量1mass%のろう材は、ルビーとの濡れ性が悪く、接合強度も20MPa程度と他のろう材に比較して低い値を示した。チタン量が2、4mass%のろう材では、1073K～1173Kで100MPa以上の接合強度を示したが、さらに接合温度を上昇させると、接合強度は徐々に低下を示した。この強度低下は、ろう付温度の上昇により、接合部からのろう材の蒸発が促進され、フィレットが縮小化することが影響しているものと考えられる。しかし、チタン量4mass%のろう材の1273Kの接合条件では、ろう付部を裏側から観察すると、一部の試験片で割れの発生が認められた。

チタン量8mass%のろう材では、1173Kで高い接合強度を示したが、1223K以上に接合温度を上昇させると急激な接合強度の低下を示した。これらの接合試験片でも、接合後にルビー側に割れが認められることから、割れの発生が接合強度の低下を引き起こすものと考えられる。また、これらの試験片の引張試験では、ルビーが薄くはぎ取られたような破断形態を示すのに対し、150MPa程度の接合強度を示す試験片では、ルビーが深くえぐり取られる破断形態か、ルビーとろう材界面での破断形態を示した。Fig. 2-3-2(A)は、接合強度の低下を示したチタン量8mass%ろう材による1223Kの接合条件で、接合時間を短縮させて接合した試験片の引張試験結果である。接合時間を短縮させると接合部に発生する割れは減少し、接合強度は上昇を示した。Fig. 2-3-2(B)は、高い接合強度を示したチタン量4mass%のろう材による1123Kの接合条件で、同様に接合時間を短縮させた場合の引張試験結果である。接合時間を短縮しても接合強度の低下は認められず、短時間でも高い接合強度が得られた。

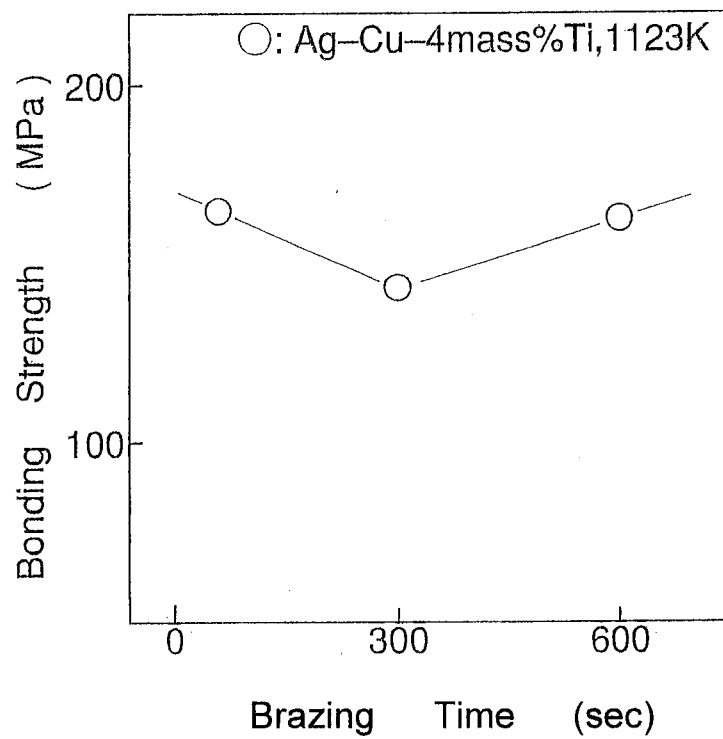
Fig. 2-3-3は、接合温度の異なるルビー/Mo接合試験片の接合部断面を、EPMAにより観察した結果である。接合温度を上昇させると、ろう材中のチタンがルビー側の反応層内に著しく偏析してくるのが認められ、(B)試験片では接合部



**Fig. 2-3-1** Relation between the bonding strength and the brazing temperature.  
( Brazing Time: 900s )

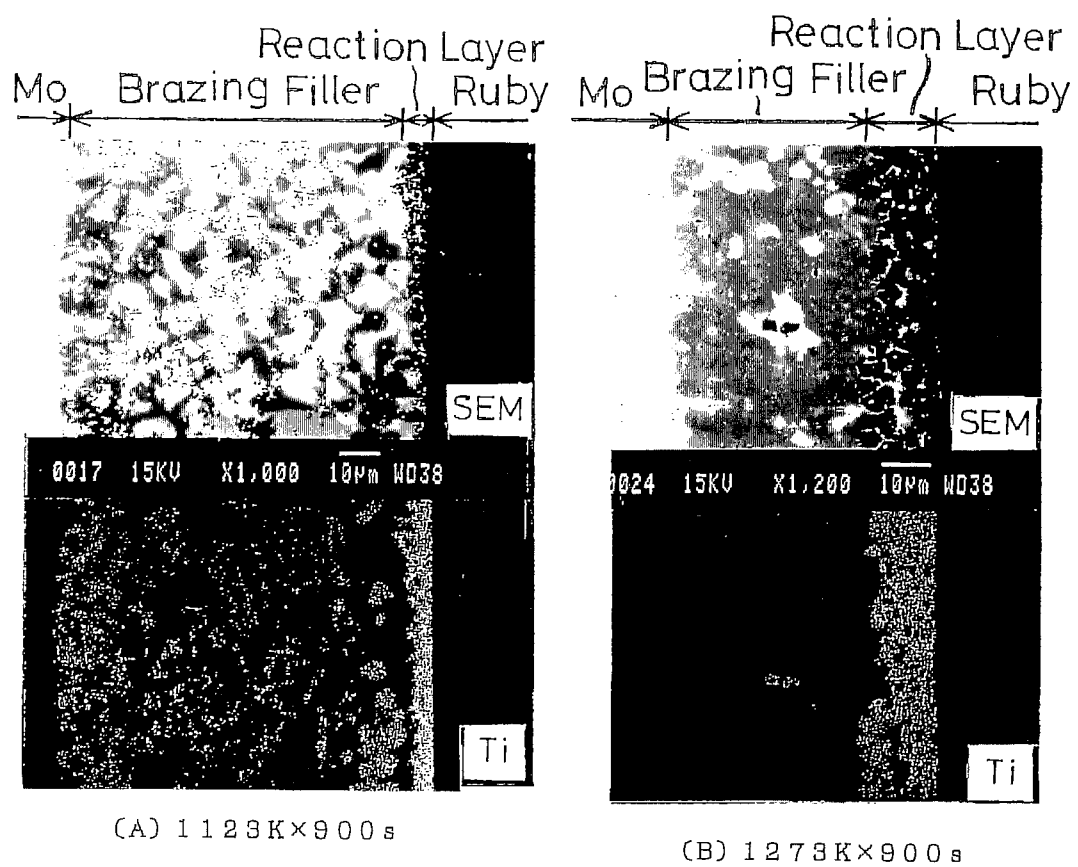


(A)



(B)

Fig. 2-3-2 Relation between the bonding strength and the brazing time.



**Fig. 2-3-3 Microstructure and distribution of Ti at the bonding interface brazed with Ag-Cu-4mass%Ti.**

を裏面から観察するとルビー側に割れの発生が確認された。これらの接合強度は、(A)試験片が169MPaを示すのに対し、(B)試験片では7.8MPaである。Fig. 2-3-4は、Fig. 2-3-3(B) に示した試験片の接合部をEPMAにより各元素の線分析を行った結果である。チタン偏析層領域（以下反応層と記述）は、主にTi、Cuで構成されているが、AlおよびOも微量ではあるが検出され、反応層領域に対応して分布しているのが認められる。Alはろう材構成元素ではないことから、ルビーはろう付過程でろう材により侵食または分解され、生成したAl、Oが反応層領域に拡散してくるものと推察される。一方、Moはろう材領域ではほとんど検出されず、ろう材への溶出量は少ないものと考えられる。

Fig. 2-3-5およびFig. 2-3-6は、ルビー／ろう材界面で破断した引張試験片の破断面の状況である。Fig. 2-3-5のルビー側破断面では、中央部の一部にチタン濃度の高い金属の付着が認められるが、その周辺部には凸凹に富んだルビー表面が認められる。一方、Fig. 2-3-6のろう材側の破断面は、ルビー側破断面の凸凹に対応した表面形態を呈し、ろう材から晶出した金属粒子の集合体であると考えられる。この破断面を、EPMAにより定量分析を行った結果をTable 2-3-1に示す。ほぼ等量のTi、Cu、を含有している他、Al、Agもわずかに含有しており、金属成分の総和は94.1wt%を示した。Fig. 2-3-4にも示したように、この領域では酸素も含有しており、本分析では金属元素だけを分析したため生じた結果である。この分析結果から、分析領域にはおよそ5.9wt%の酸素が含有されているものと考えられる。Cu-Ti系状態図から判断すると、これらの組成の合金は接合温度の1173Kでは、固相状態になると考えられ、ろう付過程でろう材中のTi、Cuがルビー界面に優先的に偏析し、ルビーとの侵食反応を伴いながら凝固したものと考えられる。

Fig. 2-3-7およびFig. 2-3-8は、チタン量8mass%および4mass%のろう材でルビー同士を接合し、接合部断面をEPMAにより観察した結果を示す。接合温度が1123Kと低い場合、ろう材中央部にもチタンが認められるが、接合温度を1223K、1273Kと上昇させるのに伴い、ろう材中のチタンはほとんどルビー／ろう材界面に偏析するのが認められる。その結果、チタン含有量の多い8mass%Tiろう材では、1273Kで接合した試験片の接合界面に厚い反応層を形成させるが、その

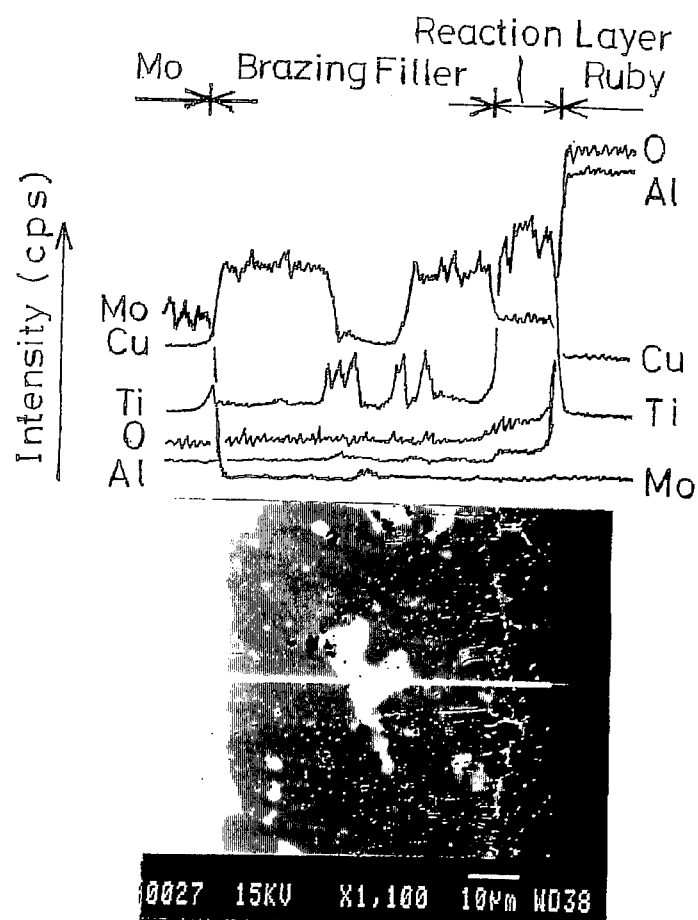
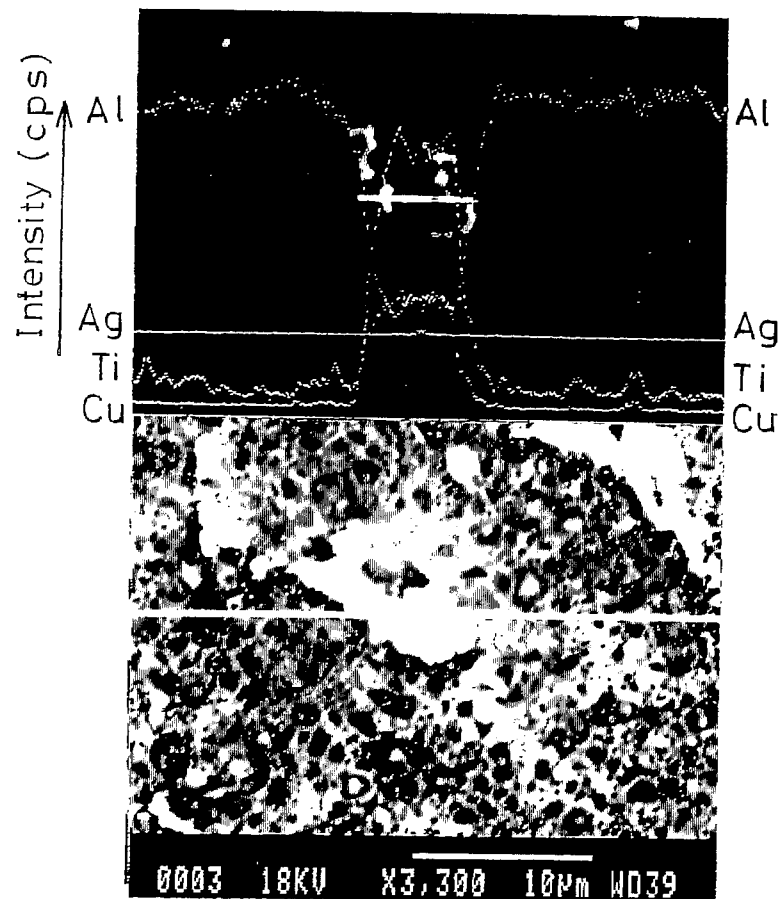
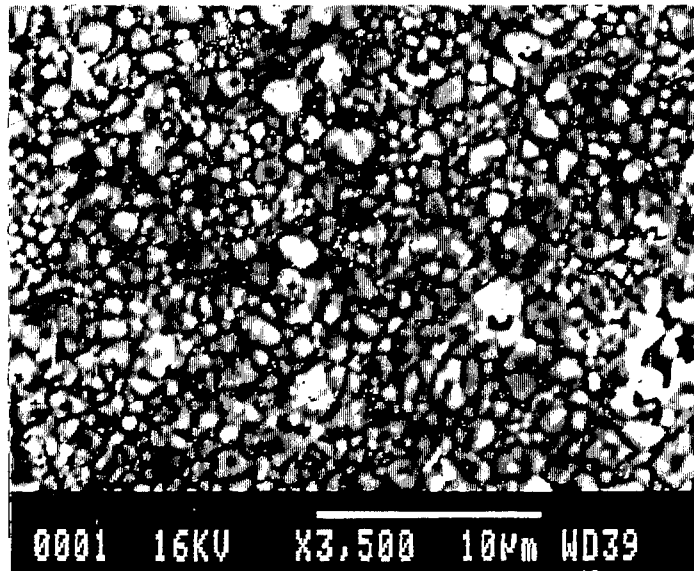


Fig.2-3-4 EPMA analysis at the bonding interface brazed with Ag-Cu-4mass% Ti.



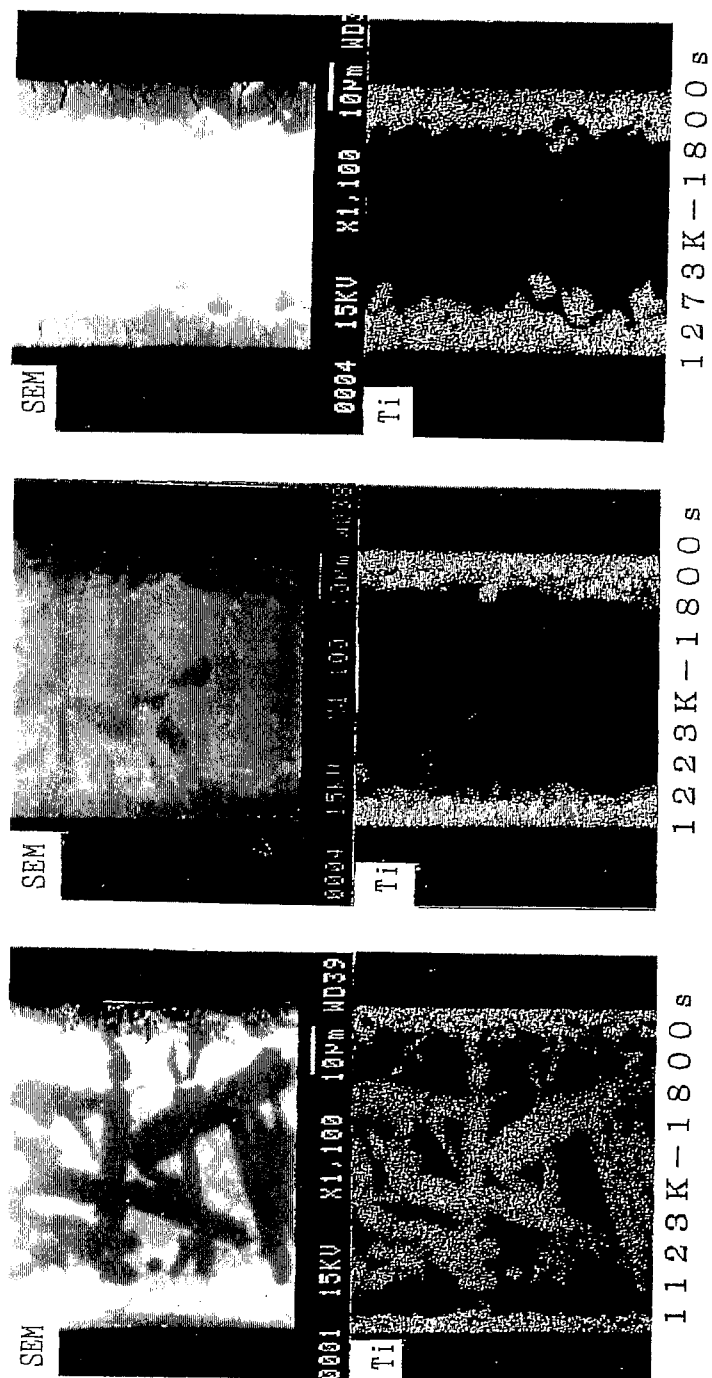
**Fig.2-3-5 SEM observation and EPMA analysis of the ruby-side fractured surface of ruby to molybdenum joint brazed with Ag-Cu-4mass% Ti(1173K-900s).**



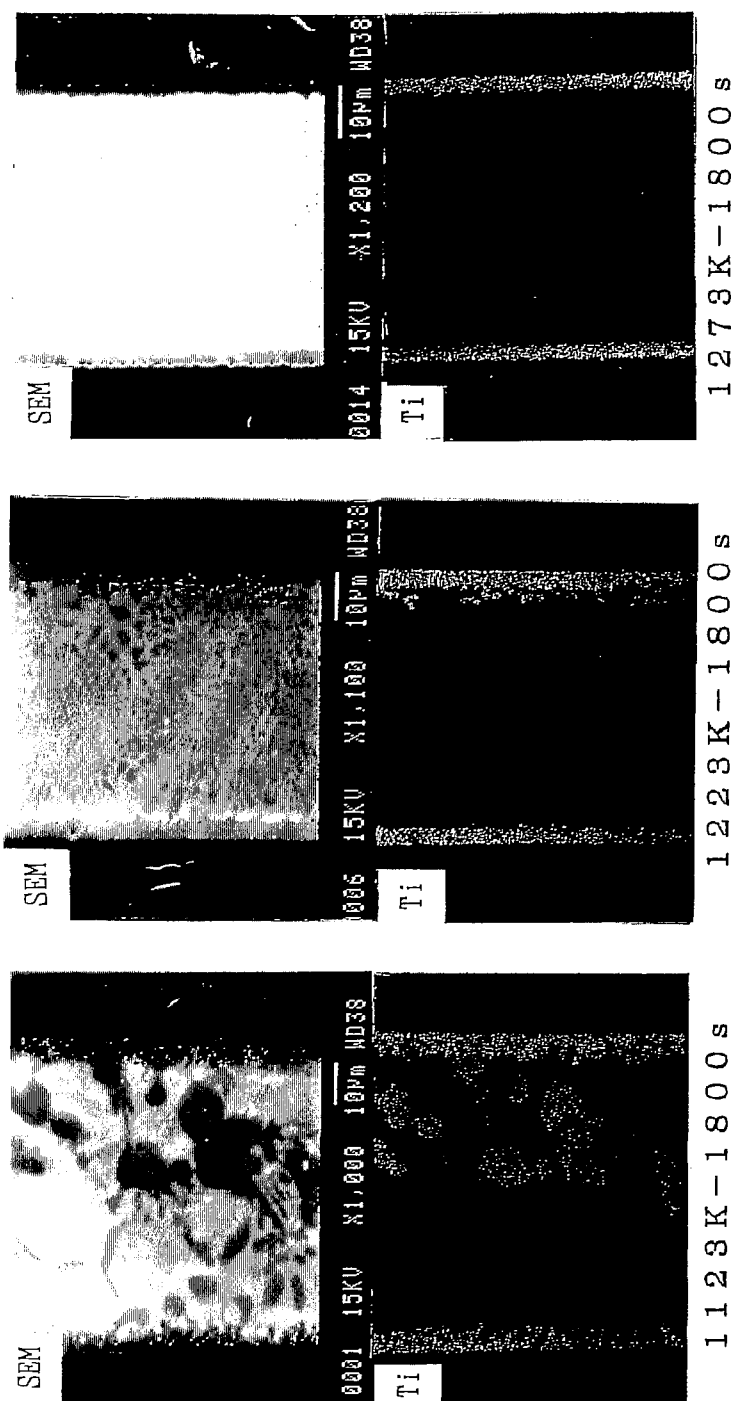
**Fig.2-3-6 SEM image of metal-side fractured surface of ruby to molybdenum joint brazed with Ag-Cu-4mass% Ti(1173K-900s).**

**Table 2-3-1 Results of EPMA analysis on the metal-side fractured surface(1173K-900s, Ag-Cu-4mass% Ti).**

| Element | Ti   | Cu   | Al  | Ag  | Total |
|---------|------|------|-----|-----|-------|
| ( wt% ) | 42.8 | 44.9 | 4.9 | 1.5 | 94.1  |



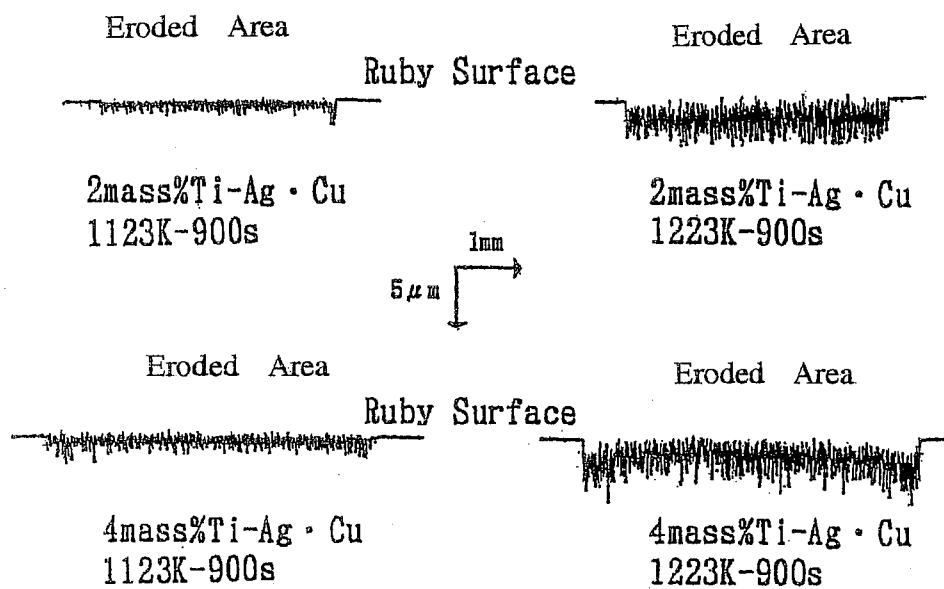
**Fig. 2-3-7 SEM observation and EPMA analysis at a section of ruby to ruby joint brazed with Ag-Cu-8mass%Ti.**



**Fig. 2-3-8 SEM observation and EPMA analysis at a section of ruby to ruby joint brazed with Ag-Cu-4mass%Ti.**

内部には、多くの割れが認められる。Fig. 2-3-9は、ルビー上にろう材を乗せ、所定の温度・時間でろうを溶解させた後、ろう材部分を酸で溶出除去させ、ルビーの侵食形態を表面粗さ計で測定した結果である。ルビーの侵食量は、加熱温度を上昇させると増加するが、ろう材のチタン含有量の多い4mass%Tiろう材の試験片の方が2mass%Tiろう材の試験片に比較して深く侵食されている。以上の結果から、接合温度の上昇は、チタンの接合界面への偏析傾向を強めると共に、ルビーの侵食量を増加させる効果があるといえる。

Fig. 2-3-10は、チタン量 8mass%ろう材により接合温度1223Kで接合時間を変えてルビー同士をろう付し、反応層の形態変化を調べた結果である。接合時間が60sの場合、接合界面に形成される反応層の厚さは薄いですが、接合時間1800sではろう材中のチタンはほとんどルビー／ろう材界面に偏析し、反応層は厚く成長している。接合時間を 6000sとさらに増加させると、反応層の厚さに変化は認められないが、ルビー近接部にチタン濃度の高い新たな反応層が出現し、2層構造の反応層へと変化している。また、ルビー構成元素であるAl およびOの分布に注目すると、反応層に対応した領域に拡散しているのが認められ、接合時間の増加とともにAl及びO濃度が増加しているのが認められる。



**Fig.2-3-9 The shape of eroded ruby surface measured by surface measuring machine.**



## 2.4 考 察

### 2.4.1 接合強度に及ぼす反応層の影響

Fig. 2-3-1及びFig. 2-3-2の実験結果が示すように、ルビーとモリブデンの接合部ではろう付温度が上昇すると接合部に割れを発生し接合強度が低下する傾向を示す。ルビーろう材界面に形成される反応層を観察すると、Fig. 2-3-4、Fig. 2-3-7及びFig. 2-3-8の実験結果が示すように、接合温度の上昇はろう材中のチタンのルビー界面への偏析傾向を強め、チタン量の多いろう材では反応層は厚く成長する。従来から反応層が厚く成長すると接合強度が低下することが報告されてきたが<sup>(1~2)</sup>、本研究においても同様の反応層形態において低い接合強度を示した。しかし、ろう材のチタン含有量が少なく反応層が厚く成長しない接合条件においても、接合温度の上昇とともに接合強度は低下を示しており、単に反応層の厚さだけではこの現象は説明できない。また、反応層が厚く成長する高温の接合温度においても、接合時間を短縮すると割れの発生は抑制され、接合強度も上昇する。反応層は主にTiとCu構成されているが、ろう付面ではルビーの侵食が進行し、Al、Oが反応層内に拡散してくる。そして、Fig. 2-3-10の実験結果に示すように、ろう付時間とともに反応層内のO及びAl濃度は上昇してくる。

Ti-O系および Ti-Al系の二元状態図によると、両元素ともチタンに30at%以上の固溶度を有しており、固溶とともに著しく脆化させることが知られている<sup>(5)</sup>。このため、ルビーの侵食とともに反応層の脆化が進行するものと考えられ、脆化した反応層は冷却過程で発生する応力により割れを生じ、接合強度の低下を引き起こすものと推察される。

一方、ルビーの接合にはろう材へのTi添加量は2mass%以上必要であるとの実験結果を得たが、接合に必要なろう材のTi含有量は、ろう付雰囲気に着しく影響されることが報告されている<sup>(6)</sup>。このため、本研究で用いた $2 \times 10^{-2}$ Pa程度の真空度においては、2mass%以上のTi添加が必要であったが、ルビーの接合達成に必要なTi含有量はろう付雰囲気で変化するものと推察される。

以上の結果から、ルビー／ろう材間の接合強度は、接合界面に形成される反

応層の性質に影響され、ルビーの侵食現象の進行とともに反応層の成長、脆化が進み、接合強度の低下を引き起こすものと推察される。

#### 2.4.2 セラミックス接合界面へのチタンの偏析挙動

活性金属ろう付部のセラミックス界面では、ろう材中の活性金属が優先的に偏析して反応層を形成することが知られている<sup>(7~8)</sup>。しかし、偏析が起こるメカニズムについては明確にされておらず、活性金属の酸化物、窒化物と母材セラミックスとの標準生成自由エネルギーの差などから説明されている<sup>(9)</sup>。しかし、これらの説明は生成の難易を論じる事は出来ても生成量を論ずることはできない。また、活性金属がイオンの挙動を示し、ろう付過程でセラミックスが分極し、電界を発生することにより偏析するとの報告もある<sup>(9)</sup>。

ルビーろう材界面に形成される反応層を観察すると、Fig.2-3-4、Fig.2-3-7及び Fig.2-3-8の実験結果が示すように、接合温度の上昇はろう材中のチタンのルビー界面への偏析傾向を強めている。これらの反応層は主にTiとCuで構成されているが、ルビー構成元素の AlおよびOも微量検出され、ルビー側からこれらの元素が反応層中に拡散していることを示唆している。ろう材溶出後のルビーろう付面の表面形態を調べると、明らかに侵食の痕跡が認められ、Fig.2-3-9の実験結果が示すように、ろう付温度の上昇は侵食量を増加させている。一方、Fig.2-3-10に示すようにろう付時間に伴う反応層の変化を調べると、どのろう付段階においても AlおよびOは反応層に対応した領域に分布しており、反応層と Ag-Cu領域の境界部まで拡散してきている。このため、反応層のろう材側境界部は、溶融ろう材に対し OおよびAlの供給源として作用しているものと推察される。この状況を、Fig.2-4-1に示す。Tiは、OおよびAlと親和性が強い元素であり、溶融ろう中のTiがこれらの雰囲気と接すると、引き寄せられて晶出し、反応層の成長が進行するものと推察される。ろう付温度の上昇に伴うチタンの接合界面への偏析傾向の増加は、接合温度の上昇によりルビーの侵食速度が早まり、反応層のろう材側境界部へのO及びAlの供給量が増加することが影響しているものと考えられる。

長時間ろう付の後に、チタン濃度の高い反応層がルビー隣接部に出現してく

るが、この層がどのような原因で形成され、どのような構成を採っているかは明かではない。しかし、ろう付時間とともに出現してくることから、高チタン層の形成には界面反応の進行が関連しているものと推察される。この点については、第4章「Ag-Cu-Ti系ろうによるルビーの侵食現象」において詳述する。

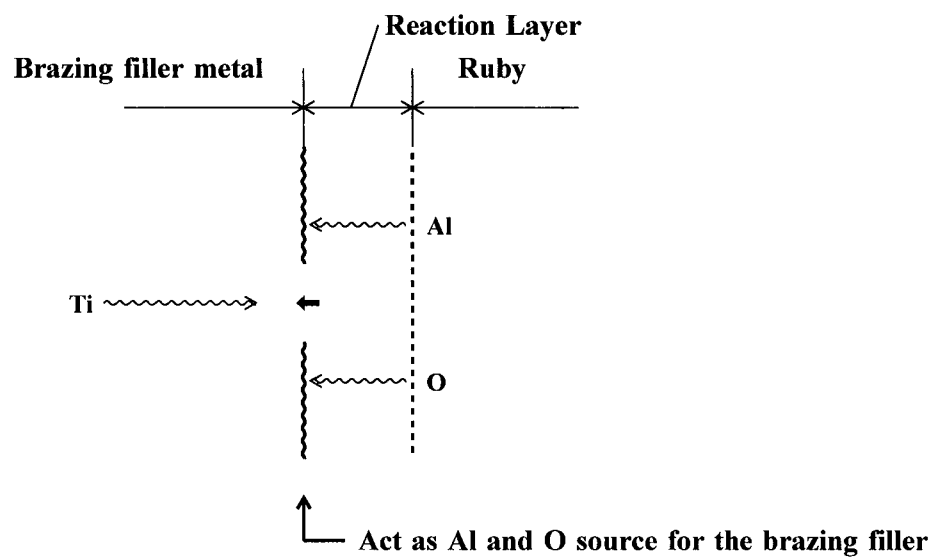


Fig. 2-4-1 Segregation mechanism of titanium to the reaction layer boundary.

## 2.5 結 言

共晶銀ろうにチタンを添加した活性金属ろうにより、人工ルビーとMoの接合を行い、接合強度に及ぼす接合条件の影響を調べた。また、ルビー／ろう材界面に形成される反応層の形態を調べ、接合条件による反応層の形態変化と接合強度との関係について検討を行った。主な結果および結論は以下のように要約される。

(1) 適正な接合条件でのAg-Cu-Ti系ろうによるルビーと金属の接合強度は、150MPa程度の値を示す。

(2) ルビーはろう付過程でろう材により侵食され、侵食量は接合温度・接合時間及びろう材のチタン含有量に影響される。

(3) 接合界面に形成される反応層は、主にCu及びTiにより構成されるが、ルビーの侵食とともにAl、Oの含有量が増加し、反応層の成長及び脆化が進み接合強度の低下を起こす。

(4) 反応層に溶出したAlおよびOは、反応層とAg-Cu領域の境界部まで拡散し、溶融ろう材に対し AlおよびOの供給源として作用する。このため、AlおよびOと親和性の強いTiが、溶融ろう中から偏析してくるものと推察される。

## 第2章の参考文献

- (1)恩沢忠男, 鈴村暁男, 溶接学会論文集, 第7巻第1号(1989), p124-129
- (2)岡村久, 篠原英毅, 舟木孝雄, 志田朝彦, 溶接学会論文集, 第9巻第4号(1991), p49
- (3)斉藤, 鈴村, 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(1996)563-569.
- (4)宝石, 近山晶著, 全国宝石学協会(1982)p337-338
- (5)金属チタンとその応用, 草道英武 他, 日刊工業新聞社(1987)p43-47
- (6)鄭永守, 井関孝善, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, p573-579(1990)
- (7)中橋, 白兼, 武田: 活性金属法による窒化物セラミックスと金属の接合機構, 日本金属学会誌, 53-11(1989)1153-1160
- (8)中尾, 西本, 才田, 村部, 深部, : 窒化アルミニウムと金属の接合に関する研究(第1報), 溶接学会論文集, 12-1(1994)115-121
- (9)峯岸知弘, 諸住正太郎, 桜井健夫, 日本金属学会会報, 第29巻第11号(1990)p948-95

## 第3章 活性金属ろう付面の変色現象とその抑制

### 3.1 緒 言

サファイアなどの透明なセラミックスに活性金属ろう付を行うと、ろう付面が黒く観察される現象がある。これらの現象は、活性金属ろう付を宝飾製品に適用する場合、宝石の美観を低下させることから大きな障害となる。

活性金属ろう付面に形成される反応層の成長や反応生成物の解析などに関する研究は行われてきたが<sup>(1~2)</sup>、ろう付面の変色現象についてはほとんど研究されておらず、変色原因やその抑制方法については明らかにされていない。

そこで本章では、ルビー及びサファイアの活性金属ろう付面に生ずる変色現象を取り上げ、変色メカニズムの解明とその抑制方法について検討した。

まず、ろう付面変色に及ぼすろう付条件の影響を調べ、異なる変色を示したろう付面について、反応層の色調、ろう付面の表面形態変化、ろう付面の光の反射率が、ろう付面変色とどのように関連しているかを調べた。これらの実験結果をもとに、ろう付面の変色メカニズムを明らかにし、その抑制方法について考察した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 供試材

実験には、火炎溶融法で合成した人工のルビーおよびサファイアを用いた。これらの材料特性、および化学組成をTable3-2-1-1及びTable3-2-1-2に示す。サファイアとルビーはともにアルミナ単結晶であり、両者は同様の物理的性質を有している<sup>(3)</sup>。

ろう材は Table3-2-1-2に示す市販のAg-Cu-Ti系ろうA、Ag-Cu-In-Ti系ろうBと、金属箔を積層したAg-In-Ti系の箔積層ろうCを用いた。各ろう材の固相線及び液相線温度は、ろう材Aが約1053K及び1073K、ろう材Bが約893K及び993K、ろう材Cが約554K及び853Kである。予備実験から、ろう材Cは823K以上のろう付温度でルビーとの接合性を有することを確認している。

### 3.2.2 ろう付面変色およびろう付面の形態観察方法

活性金属ろう付部のセラミックス／ろう材界面には、ろう材中の活性金属が優先的に偏析して反応層を形成することが知られている<sup>(4~5)</sup>。このため、ろう付面の変色には、接合界面に形成される反応層の色調や、界面反応に伴う接合面の形態変化が影響している可能性がある。

そこで、ろう付面変色に及ぼすろう付条件の影響を検討するため、各種の条件でホワイトサファイア板にろう付を行い、ろう付面の変色状況を観察した。ろう付面の微妙な変化の観察には、無色透明なサファイアのほうが有利であり、ルビーの代わりにサファイアを用いて実験を行った。

厚さ5.0mmのホワイトサファイア板上に、Table3-2-1-2に示すA～Cの3種類のろう材を乗せ、 $2 \times 10^{-2}$  Pa の真空炉内にて、ろう付温度893K～1173K、ろう付時間 60s～900sの各種の条件でろう付を行い、サファイア／ろう材接合面を形成させた。実験に用いたサファイアろう付面は、ミラー指数で $(10\bar{1}2)$ 面に相当し、表面粗さがRa(0.4  $\mu$ m)以下になるまで鏡面研磨した後、アセトン中で脱脂・洗浄して用いた。ろう付面変色の観察にはビデオマイクロスコープを用い、Fig. 3-2-1に示すようにろう付面裏側から投光して変色状況を観察した。

また、異なる変色状況を示す試験片を、加熱濃硝酸さらに沸酸に浸してろう材および反応層部分を完全に溶出除去し、その表面に金蒸着を行って蒸着面側からFig. 3-2-1と同様の方法でろう付面の変色状況を観察した。さらに、金蒸着面に対し、走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに表面粗さ計を用いて、ろう付面の表面形態を調べた。

### 3.2.3 ろう付面の分光反射率の測定方法

ろう付面の変色には、光の反射率の変化が影響している可能性がある。そこで、異なる変色を示すサファイアろう付面の分光反射率を測定した。反射率の測定には、ろう材及び反応層部分を完全に溶出除去させた後、その表面に金蒸着を行った面を用いた。

Fig. 3-2-2 に示すように、ろう付面に垂直方向に投光し、可視光領域に対応する波長400～700nmの分光反射率を測定した。

### 3.2.4 ブリリアント・カットルビーのろう付面変色の観察方法

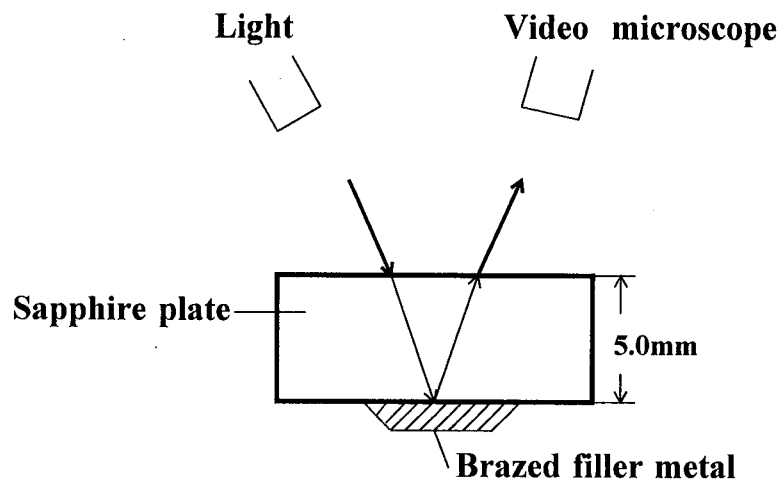
ブリリアント・カットルビーのろう付面変色挙動を調べるため、異なるろう付面変色を示すろう付条件により、ブリリアント・カット<sup>(6)</sup>されたルビーのパビリオン領域<sup>(6)</sup>に直径3.0mmのモリブデンパイプをろう付し、ろう付部の変色の差異を観察した。ろう付部の観察にはビデオマイクロスコープを用い、Fig. 3-2-3に示す方法でテーブル面側から投光して観察を行った。

**Table 3-2-1-1 Characteristics of ruby and sapphire used.**

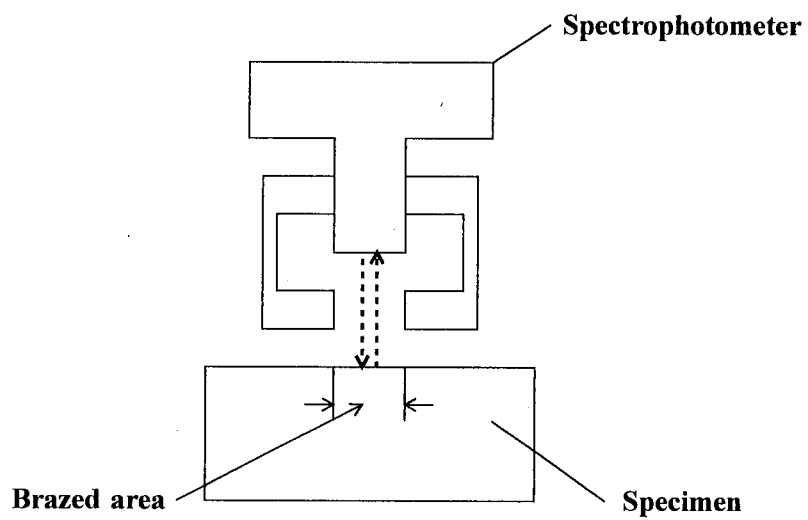
| <b>Bending Strength,<br/><math>\sigma_{b4}</math><br/>( MPa )</b> | <b>Knoop Hardness</b> | <b>Density<br/>( g/cm<sup>3</sup> )</b> | <b>Coefficient of linear thermal expansion at 323K<br/>( K<sup>-1</sup> )</b> |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>290 ~ 370</b>                                                  | <b>1520 ~ 1610</b>    | <b>4.0</b>                              | <b><math>5.0 \times 10^{-6}</math></b>                                        |

**Table 3-2-1-2 Chemical compositions of materials used for experiments.**

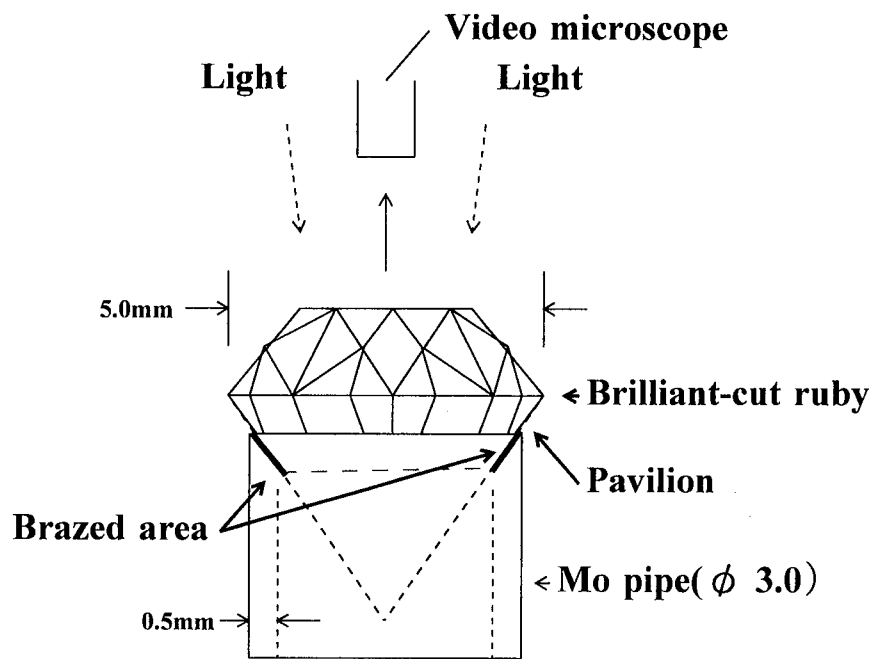
| <b>Materials</b>              | <b>Chemical composition (mass%)</b>                                     |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ruby</b>                   | <b>0.32Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-99.68Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> |
| <b>Sapphire</b>               | <b>99.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                                  |
| <b>Brazing filler metal A</b> | <b>72Ag-26Cu-2Ti</b>                                                    |
| <b>Brazing filler metal B</b> | <b>60Ag-24Cu-14In-2Ti</b>                                               |
| <b>Brazing filler metal C</b> | <b>58.7Ag-40.8In-0.5Ti</b>                                              |



**Fig.3-2-1 Observation method of brazed surface.**



**Fig.3-2-2 Measurement method of the spectral reflectivity at brazed surface.**



**Fig.3-2-3 Observation method of the brilliant-cut ruby brazed at pavillion.**

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 ろう付面の変色に及ぼすろう付表面形態の影響

Fig. 3-3-1 は、異なる変色状況を示した3種類のサファイアろう付試験片のろう付面状況である。各々のろう材および接合条件は、図中に示してある。試験片(A)では、ろう付面が黒く変色して観察されるのに対し、試験片(B)では黒化がかなり減少している。また、試験片(C)のろう付面は、ろう付されていないサファイア面領域と同様に白く観察され、ろう付条件により明らかに異なるろう付面変色を示している。前述したように、これらの変色の差異は、接合界面に形成される反応生成物の色調が影響している可能性もある。そこで、これらの試験片のろう材および反応層部分を溶出除去した後、その表面に金蒸着を行い、金蒸着面側からその表面状況を観察した。Fig. 3-3-2はその結果である。表面が金蒸着されているにもかかわらず、ろう付面の変色傾向はろう付面裏側からの観察結果とほぼ同様の傾向を示した。このことから、ろう付面の変色はサファイア接合面に形成される反応生成物の色調の影響より、ろう付面の表面形態の変化が影響しているものと推察される。

Fig. 3-3-3 は、ろう材を溶出除去した後のサファイアろう付面の表面形態をSEM観察した結果である。黒化変色を示す試験片(A)では、ろう付面は最も大きな凹凸を示しており、変色が減少する(B)、(C)の試験片では、ろう付面の凹凸も減少し変色と表面の平坦度の間には相関性が認められる。

Fig. 3-3-4は、ろう付領域中央部を横断する直線上で、表面粗さ計によりサファイアろう付面の表面形態を測定した結果である。ろう付面の表面形態は、SEMの観察結果と同様に変色の大きな(A)の試験片で最も大きな表面粗さを示し、変色の減少につれ表面粗さも低下を示している。また、試験片(A)のろう付面は、激しい凹凸を示すとともに周辺のろう付されていないサファイア表面より内部に食い込まれており、ろう付過程でろう材により侵食を受けたことを示している。第2章で、Ag-Cu-Ti系ろうによりルビーろう付面が侵食されることを述べたが、サファイアはルビーと同様の物理的性質を有することから、サファイアろう付面に生ずる表面の凹凸は、同様の侵食現象により生じたものと考え

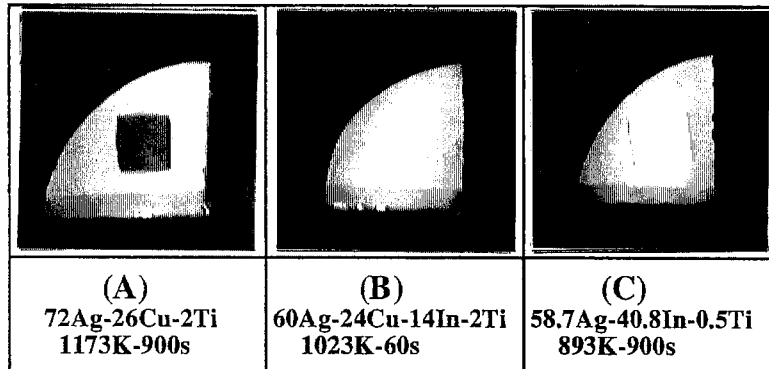
えられる (7~8)。

### 3.3.2 ろう付面の光の反射率

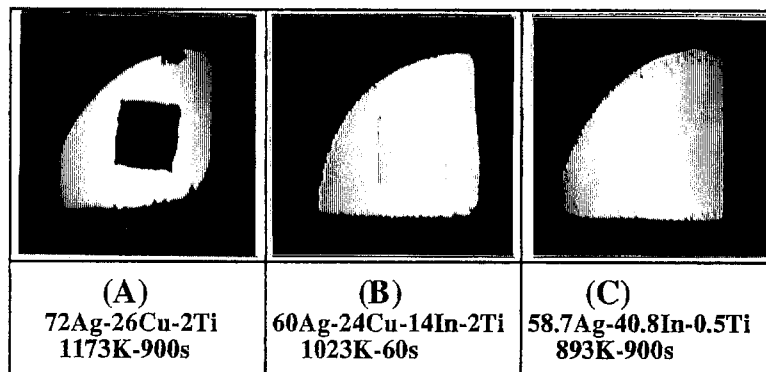
Fig. 3-3-5は、Fig. 3-3-2で異なる変色を示したサファイアろう付面の分光反射率を測定した結果である。変色が増加し、表面の平坦度が低下するとともに、光の反射率は低下している。この結果は、ろう材溶出後にろう付面側から測定したものであるが、サファイア内部からろう付面に入射する光も同様の結果を示すものと考えられ、両側からの変色傾向が一致したものと推察される。

### 3.3.3 ブリリアント・カットしたルビーのろう付面変色挙動

Fig. 3-3-6は、ブリリアント・カットしたルビーの パビリオン領域にろう付を行い、テーブル面方向から投光してろう付部の変色状況の差異を観察した結果である。大きな侵食量を示すろう付条件で接合した(a)の試験片では、ろう付面が試験片の左右の周辺部に半月状の黒化領域として認められる。一方、同一領域を侵食量の少ないろう付条件で接合した(b)の試験片では、ろう付面は明瞭には認められず、ろう付領域の変色が低減している。



**Fig.3-3-1 The difference of discoloration at brazed sapphire surfaces under three brazing conditions.**



**Fig.3-3-2 The appearance of brazed sapphire surfaces after removing the brazing filler metals.**

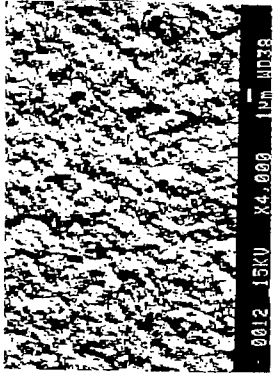
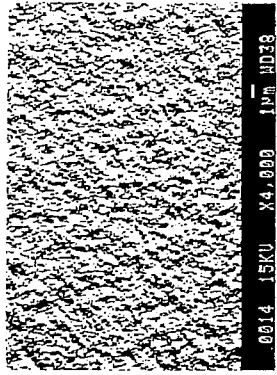
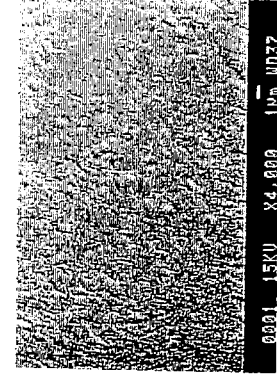
|                                                                                     |                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|  | (A) 72Ag-26Cu-2Ti<br>1173K-900s      |
|   | (B) 60Ag-24Cu-14In-2Ti<br>1023K-60s  |
|    | (C) 58.7Ag-40.8In-0.5Ti<br>893K-900s |

Fig.3-3-3 SEM observation at brazed sapphire surface after the brazing filler metal removed.

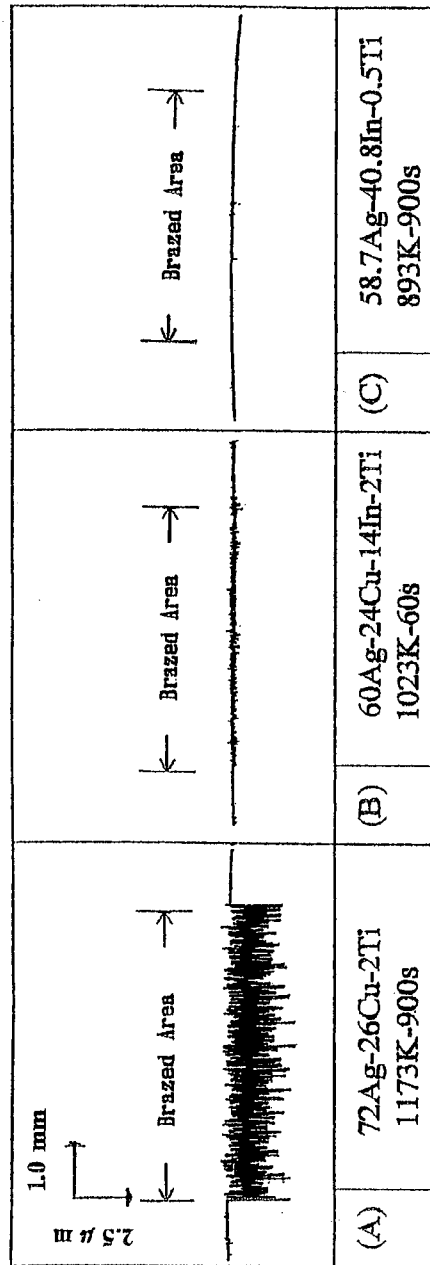
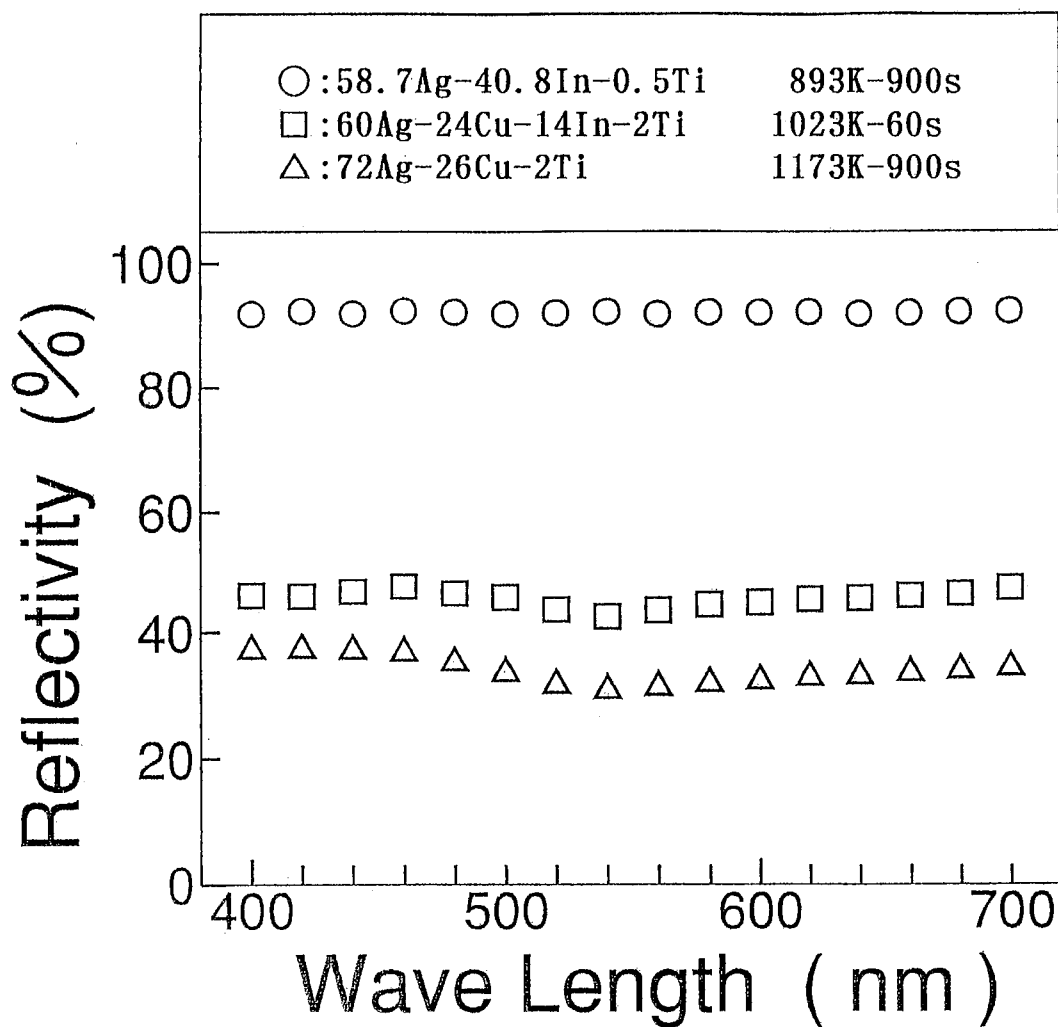


Fig.3-3-4 The surface roughness at brazed sapphire surfaces showed different discoloration.  
(The surface roughness of sapphire used is  $R_a (0.4 \mu m)$  )



**Fig.3-3-5 Results of the reflectivity measurement on the brazed sapphire surface with Au coating.**

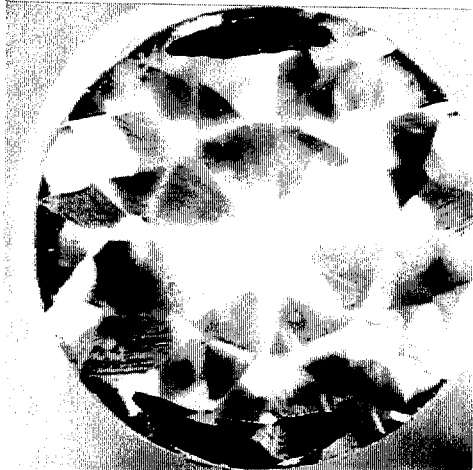
|                                                                                                            |                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>* : Brazed area</p> |  <p>* : Brazed area</p> |
| (a) 72Ag-26Cu-2Ti                                                                                          | (b) 58.7Ag-40.8In-0.5Ti                                                                                   |

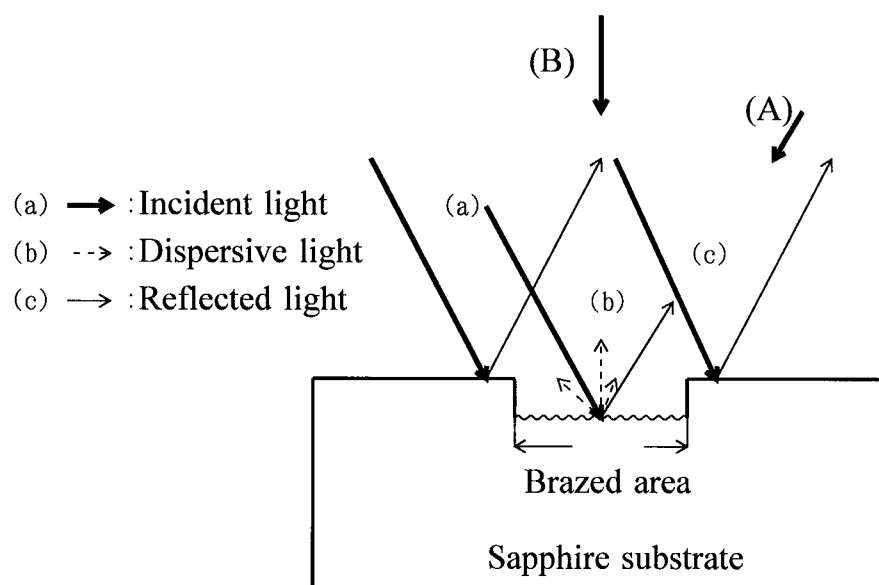
Fig.3-3-6 Discoloration of the brilliant-cut ruby brazed at pavillion.

### 3.4 考 察

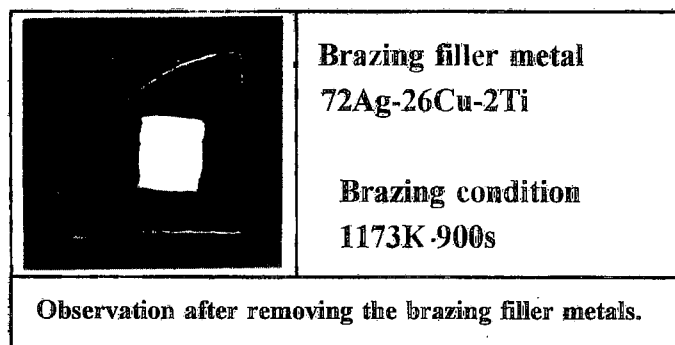
Fig. 3-3-1およびFig. 3-3-2の実験結果は、ろう付面変色が単に反応層の色調だけの影響で生ずるのではないことを示している。ろう付過程で、サファイアろう付面は侵食を受け、表面形態を変化させるが、これと共にろう付領域の反射率が低下し変色が増加する。

Fig. 3-4-1は、ろう材溶出後のろう付表面に入射する光の反射経路を模式的に示したものである。侵食によりろう付面の平坦度が低下すると、ろう付領域では散乱光(b)が増加し、反射光(c)はろう付されていない周辺領域の反射光より低下する。このため反射経路上の(A)方向から観察した場合、Fig. 3-3-2に示したようにろう付領域は黒化変色として観察される。Fig. 3-4-2は、Fig. 3-3-2 (A) のろう付面を、Fig. 3-4-1の(B)方向から観察した結果である。この方向から観察した場合、散乱光の増加するろう付領域は、逆に周辺のろう付されていない領域より明るく観察される。 Fig. 3-4-1は、ろう付表面に入射する光の反射について示したが、サファイア側からこれらのろう付面に入射する光についても同様の現象が起こるため、両側からの変色傾向は類似した結果を示すものと推察される。ろう付面変色の低減には、ろう付面形態の変化をもたらす侵食の抑制が有効であると考えられる。侵食現象はろう付温度が大きく影響することから<sup>(8)</sup>、ろう付温度の低いろう材の適用がろう付面の侵食および変色の抑制に有効と推察される。

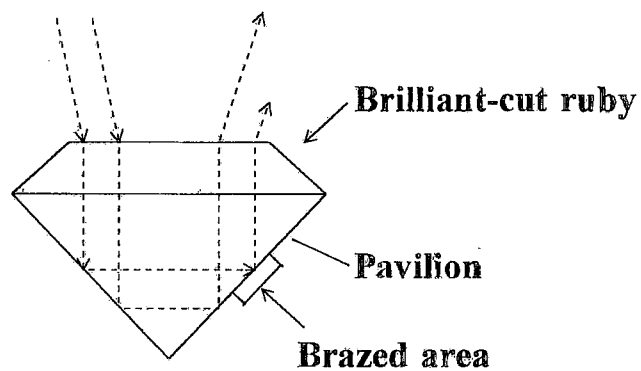
Fig. 3-4-3は、ブリリアント・カットルビーの内部における光の反射経路を模式的に示したものである。ルビー内部に入射した光は、カット面で複雑な反射を繰り返したのち放出されることが知られているが、反射経路上に平坦度が低下したろう付面が存在すると、散乱光が増加し反射経路上への反射光が減少する。このため、テーブル面側から観察した場合、ろう付面は黒化変色として外観に影響を及ぼすことになる。しかし、ブリリアント・カットのパビリオン面のように、入射光の大半を全反射するカット面では、反射率の高いろう付面を形成すると変色の抑制に有効となる。



**Fig.3-4-1 The discoloration mechanism of brazed sapphire surface.**



**Fig.3-4-2** Appearance of the brazed surface observed from (B) in Fig.3-4-1(A).



**Fig.3-4-3** Reflection route in the brilliant-cut ruby.

### 3.5 結 言

ルビー、サファイアの活性金属ろう付面に生ずる変色現象に注目し、変色に及ぼすろう付条件の影響から、変色の発生原因とその抑制方法について検討した。主な結果および結論は以下のように要約される。

- (1) サファイアろう付面の変色現象は、ろう付条件により影響を受ける。
- (2) サファイアろう付面はろう材により侵食を受け、平坦度および光の反射率が低下する。
- (3) ろう付面変色は、ろう付面の平坦度の低下に伴い、光の反射率が低下して発生する。
- (4) In-Ti-Ag系ろう材は、823K以上の接合温度でルビー、サファイアと接合性を有し、ろう付面変色の抑制が可能である。
- (5) ろう付面の変色の抑制には、ろう付面の侵食を抑制するろう付条件の選定が有効と考えられる。

### 第3章の参考文献

- (1)岡村, 篠原, 船本, 志田: Ti-AgCuろうによるAlNセラミックス接合部の組織及び接合機構, 溶接学会論文集, 9-4(1991)p494-501.
- (2)中尾, 西本, 才田, 村部, 深部: 窒化アルミニウムと金属の接合に関する研究(第1報), 溶接学会論文集, 12-1(1994)p115-121.
- (3)近山晶, 新訂宝石, 全国宝石学協会 (1982)p210-219.
- (4)K.-S.BANG and S.LIU: Interfacial reaction between alumina and Cu-Ti filler metal during reactive metal brazing, Welding Journal 73(1994)p54s-69s.
- (5)J. J.PAK, M. L.SANTELLA and R. J.FRUEHAN: Thermodynamics of Ti in Ag-Cu alloy, Metallurgical Transaction, 21B(1990)p349-355.
- (6)近山晶, 新訂宝石学必携(1993)p46.
- (7)斉藤, 鈴村, 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(1996)p563-569.
- (8)斉藤, 鈴村, 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(1996)p717-722.

## 第4章 Ag-Cu-Ti系ろうによるルビーの侵食現象

### 4.1 緒言

第2章及び第3章で述べたように、Ag-Cu-Ti系ろうによるルビーのろう付界面では、TiとCuを主成分とする反応層が形成され、ろう付初期からルビー構成元素のAl及びOが拡散してくる。その結果、ルビーろう付面は侵食を受け、ろう付面の変色を引き起こすが、同時に、この侵食現象は、反応層の成長や脆化、更に未だ明らかとなっていない、活性金属チタンのセラミックス界面への偏析挙動とも密接に関連していることが示唆された。

そこで本章では、ろう付過程で起こるルビーの侵食現象に注目し、ろう付温度、ろう付時間、ろう材のチタン含有量などの接合条件が、ルビーの侵食量に及ぼす影響を詳細に調べ、侵食現象と未解明な前記ろう付界面挙動との関連を検討した<sup>(1)</sup>。また、EPMA、X線回折法により反応層の構成を調べ、明確となっていないアルミナ単結晶の活性金属ろう付界面反応についても考察を行った。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 供試材およびろう付方法

実験には、第2章と同様にクロムを0.22mass%含有する厚さ5.0mmの人工ルビー板を用いた。ろう付面は、ミラー指数で(10 $\bar{1}$ 2)に相当する面を表面粗さが(Ra)0.4 $\mu$ m以下になるまで研磨した後、アセトン中で脱脂・洗浄して各実験に用いた。ろう材は、第2章と同様に厚さ100 $\mu$ m、4mm角の共晶銀ろう板(72mass%Ag-28mass%Cu)に、厚さ5 $\mu$ mのチタン箔を積層する方法で2~8mass%の間でチタン含有量を調整し、Ag-Cu-Ti系ろうとして用いた。ろう付は、第2章と同様に抵抗加熱式の真空炉( $2 \times 10^{-2}$ Pa)内で行い、所定の温度・時間に加熱保持してろう付試験片を作成した(Fig. 2-2-2)。

### 4.2.2 ルビーろう付面の侵食量の測定

第2章の結果から、ろう材によるルビーの侵食量は、ろう付温度、ろう付時間、ろう材のチタン含有量に影響されるものと推察される。そこで、チタン量を2および4mass%に調整したAg-Cu-Tiろうをルビー上にのせ、 $2 \times 10^{-2}$ Paの真空炉内で、1123K、1173K、1223Kの各温度で所定時間加熱保持し、侵食試験片を作成した。加熱保持時間は各温度とも60s~6000sの間で変え、侵食量と加熱時間の関係を求めた。ルビー侵食量を測定するため、ルビー上で熔融させたろう材を加熱濃硝酸および沸酸中で溶出除去させたのち、表面粗さ計によりその表面形態を測定した。侵食領域は激しい凹凸を示したため、凹凸領域のほぼ中央部に直線を引いて平均化し、両端の侵食を受けていないルビー表面からの深さを測定し、その平均値を侵食深さとした(Fig. 4-2-1)。

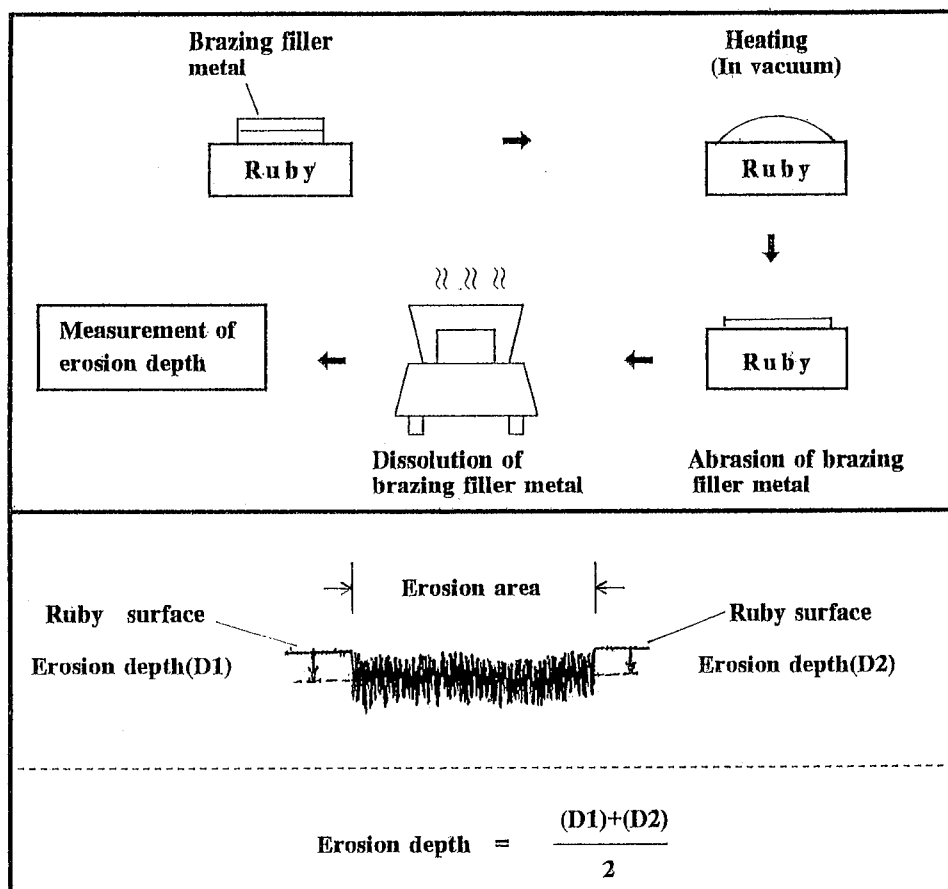


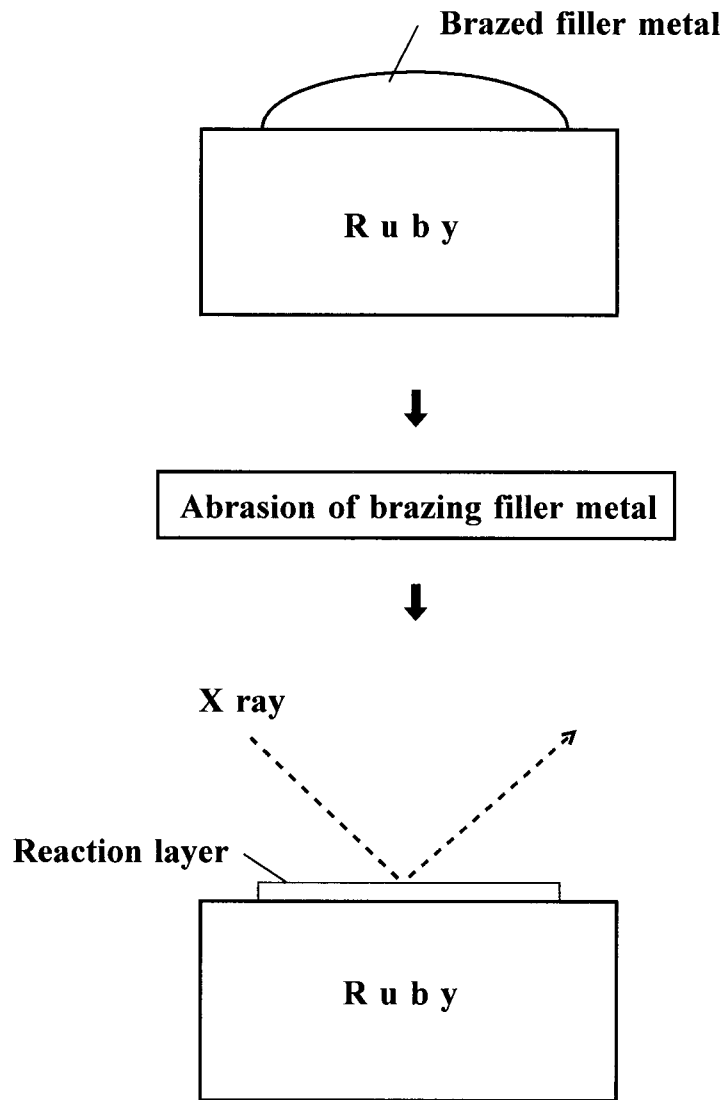
Fig.4-2-1 Experimental procedure for the measurement of erosion depth.

#### 4.2.3 ルビー／ろう材界面での元素分析と反応層の解析

反応層の構成を明らかにするため、反応層領域のEPMA分析およびX線回折をおこなった。EPMA分析には、第2章に示した方法と同様に直径 $50\mu\text{m}$ のタングステン線をスペーサーとしてルビー同士をろう付した試験片を用い、接合面に直角方向に切断したのち、切断面を1000#のダイヤモンド研磨板で研磨し、更にアルミナによるバフ研磨を行って分析面として用いた(Fig. 2-2-4)。

長時間ろう付後に、ルビー隣接部に現われるチタン濃度の高い反応層を成長させるため、EPMA定量分析用試験片は6mass%Tiを含有するろう材を用い、1373 K、18000sと高温・長時間の接合条件を選定した。また、高チタン反応層の出現時期に及ぼす接合条件の影響を調べるため、チタン量2、4、および8mass%のろう材を用いて、1223Kの接合温度で接合時間を60～6000sの間で変えてルビー同士を接合し、接合断面を SEMにより観察して高チタン反応層の形成状況を調べた。

X線回折は、ルビー上でAg-Cu-4mass%Tiろうを1123K-1800s及び1373K-18000sで熔融させて反応層を形成させた後、ろう材部分を反応層が現れるまで研磨し、その表面から回折ピークを測定した(Fig.4-2-2)。



**Fig.4-2-2 Procedure of producing the specimen for X-ray diffraction test.**

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 ルビーろう付面の侵食量測定

Fig. 4-3-1は、チタン量 4mass%のろう材によるルビーの侵食深さと加熱保持時間の関係を各温度について示したものである。侵食深さ（X）は、次式に示すように加熱時間の平方根に比例して増加する放物線則を示し、侵食反応が元素の拡散律速である可能性を示唆した。

$$X^2 = k \cdot t \quad k : \text{反応定数} \quad t : \text{加熱保持時間 (s)}$$

各温度の侵食直線の傾きより反応定数  $k$  を求め、 $\ln k$  を加熱温度の逆数  $T^{-1}$  に対してプロットした結果をFig. 4-3-2に示す。 $\ln k$  と  $T^{-1}$  との間には直線関係が認められることからアレニウスの関係式を適用でき、この温度域における侵食反応のみかけの活性化エネルギーを求めると、224.2kJ/molであった。

Fig. 4-3-3は、2 mass%Tiろう材によるルビー侵食深さと加熱保持時間の関係を示したものである。約1800sまでは放物線則に従い、その間のみかけの活性化エネルギーは4mass%Tiの場合とほぼ同じであり、初期の反応メカニズムはTi量に依存しないことがわかる。しかし加熱時間が1800s以上になると、侵食量の増加率は低下し、放物線則からのずれを示した。このことから、ある程度反応が進行した後の侵食反応メカニズムは、Ti濃度に依存するものと考えられる。

### 4.3.2 反応層の解析

Fig. 4-3-4は、Ag-Cu-6mass%Tiろうを用いて、1373K、18000sと高温・長時間の条件でルビー同士を接合し、その接合界面近傍で各元素の分布をEPMAで分析した結果である。ルビー近接部にTi濃度の高い反応層（A層）が2～3μmの厚さで形成されている。A層の外層にはCu及びTiを主成分とし、微量のAl、Oを含有する反応層（B層）が形成されている。Alはろう材成分ではなく、ルビーの主構成元素であるためB層領域で検出されるAlはルビーの侵食により生成したものである。

この接合部の各領域に対し、EPMA点分析により酸素を除くルビー及びろう材

構成元素の定量分析を行った結果をFig.4-3-5に示す。

A層領域では、およそ73mass%のTiが検出されるが、Cu、Ag、Alの検出量は1mass%以下と微量である。一方B層領域では、44mass%Ti、37.7mass%Cuが検出されるほか、Alも7.9mass%検出される。Fig.4-3-5には、分析した金属4元素の総和を同時に示したが、Ag-Cu領域でほぼ100%を示すのに対し、A層領域では75mass%、B層領域で90.3mass%である。これは、酸素の分析を行っていないために生じた結果であり、A層領域でおよそ25mass%、B層領域で9.7mass%の酸素を含有することを示すものである。これらの酸素も、Alと同様にルビーの分解により生成したものと考えられる。A層領域の化学成分は、ほぼTiO組成に対応している。

Fig.4-3-6は、反応層の構成を検討するため、1223K-1800s及び1373K-18000sの接合条件でAg-Cu-4mass%Tiろうをルビー上で溶融させ、ろう材部分を反応層が現れるまで研磨し、その表面からX線回折を行った結果である。両試験片とも、CuTi、Cu<sub>3</sub>Ti、Cu<sub>4</sub>Ti等の銅-チタン化合物のほか、Ti<sub>3</sub>Al、Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O、AlCu等の金属間化合物に対応する回折ピークが認められる。また、TiOのピークも認められるが、両試験片の結果を比較すると、A層が厚く形成される(b)の高温長時間の接合条件においてTiOに対応した回折ピークが多く認められる。この結果とEPMAの定量分析結果から、A層は主にTiOにより構成され、B層はCu<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>化合物、Ti<sub>3</sub>Al、Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O、CuAl等で構成されているものと考えられる。また、化合物以外に、Cu、 $\alpha$ -Tiの回折ピークも認められることから、銅及びチタンは反応層領域で金属としても存在するものと考えられる。Fig.4-3-7は、種々の条件でルビー同士をろう付した試験片に対し、接合界面に形成されるA層の形成状況をSEM観察で調べた結果である。ろう材のチタン含有量が減少すると、A層が出現するまでの時間が短縮される結果を示した。

Fig.4-3-8は、ルビー上で4mass%Tiろう材を1223k-3600sで溶融して反応層を形成させた後、ろう材部分を斜めに研磨して反応層の厚さ方向の形態変化を観察したものである。

ルビー界面に近づくに伴い、白色相領域（B領域）が減少し、黒化領域（A領域）が増加する。また、A領域内部には、析出物と思われる細かい粒状物が多

数認められる。 Fig.4-3-9は、A、B領域が混在する部分でEPMAによりCu、Tiの濃度分布を測定した結果である。A領域では、マトリックス領域でTi濃度が高く、Cuは主に粒状析出物に対応して分布している。一方、B領域ではほぼ同程度のTi、Cuを含有しており、一部にCu濃度の高い領域も認められる。この結果から、A領域は反応層のA層に、B領域はB層に対応するものと考えられる。前述したように、1223K以下の接合温度では、Ti-Cu層とルビー間の界面反応は固相間で進行し、反応の進行とともに両者の間にA層が出現する。A層はTiとOで構成される反応層であるため、A層の成長と共にTi-Cu層中のCuが排出され、粒状析出物として銅濃度の高い相が形成されるものと考えられる。

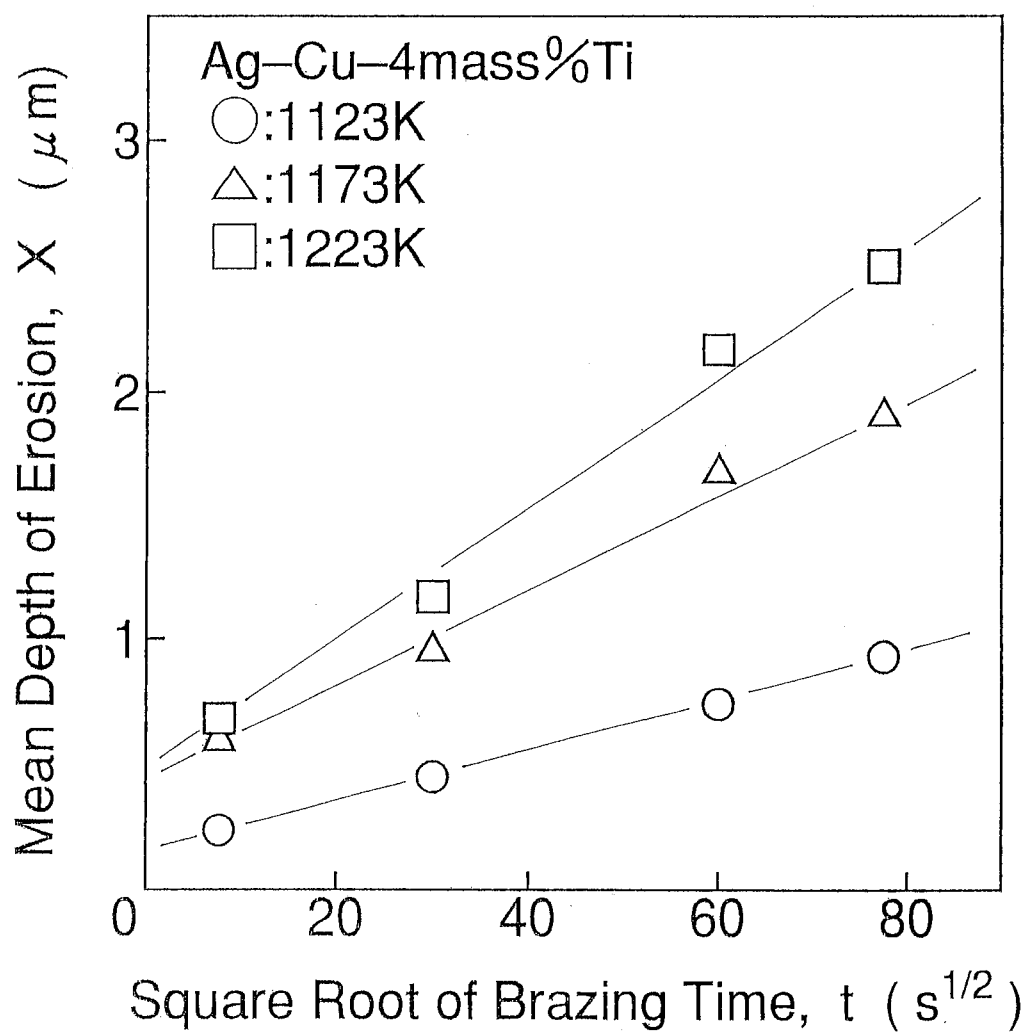


Fig.4-3-1 Relation between the mean depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-4mass%Ti).

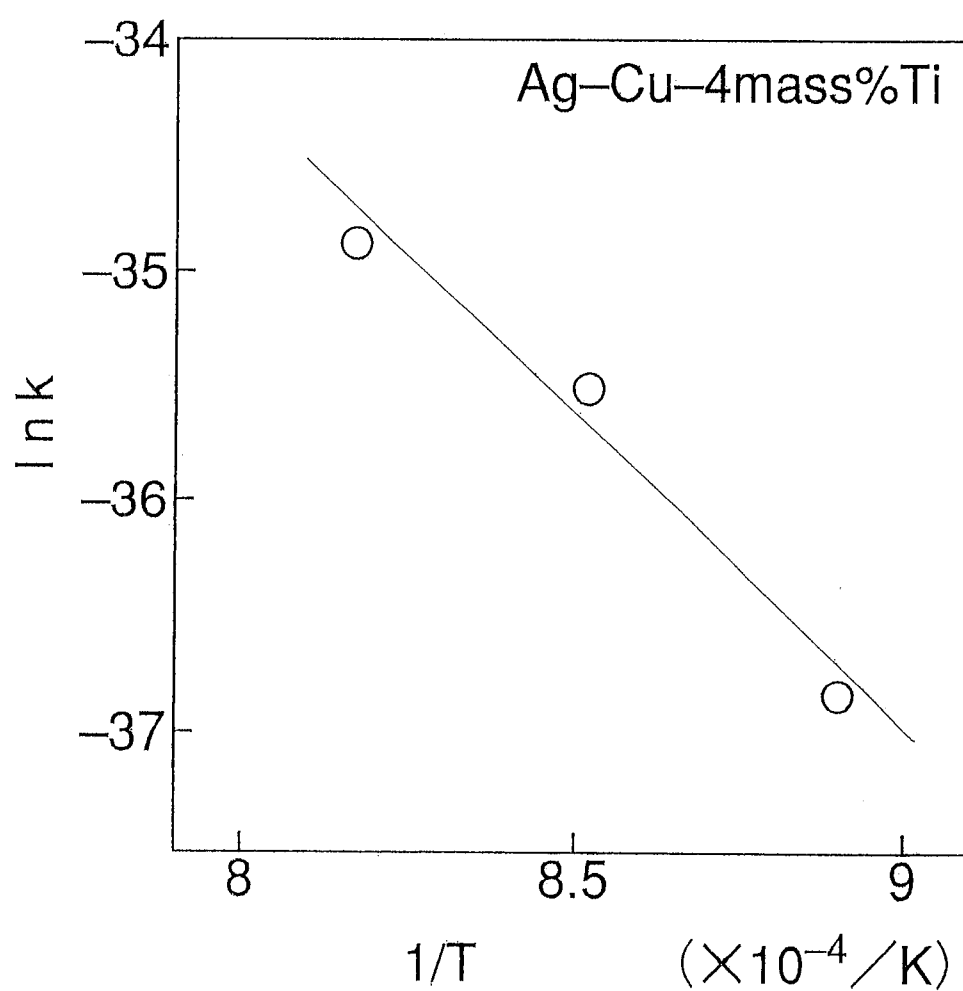


Fig.4-3-2 Arrhenius plot of  $\ln k$  against the reciprocal of brazing temperature.

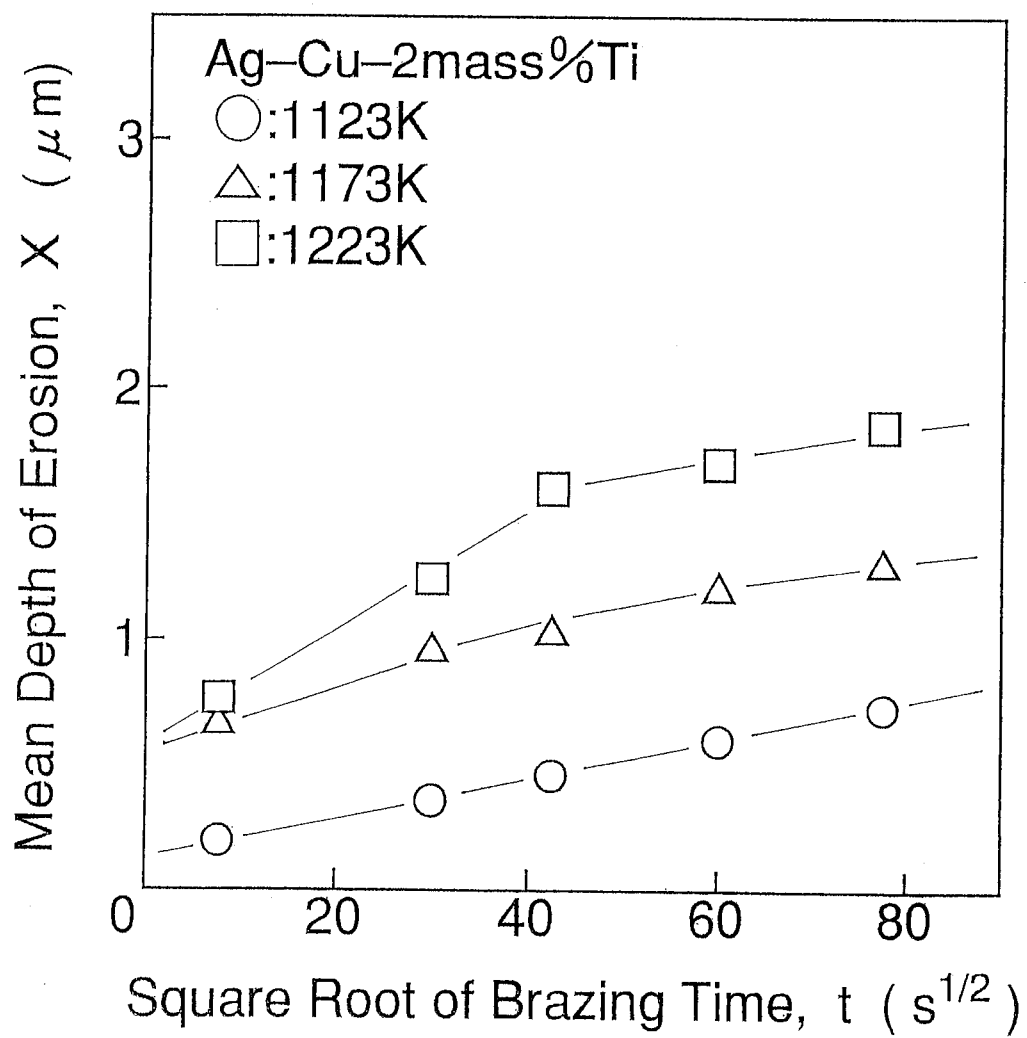
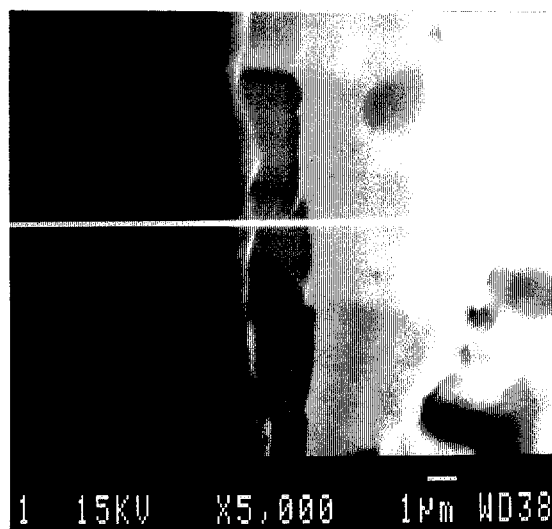
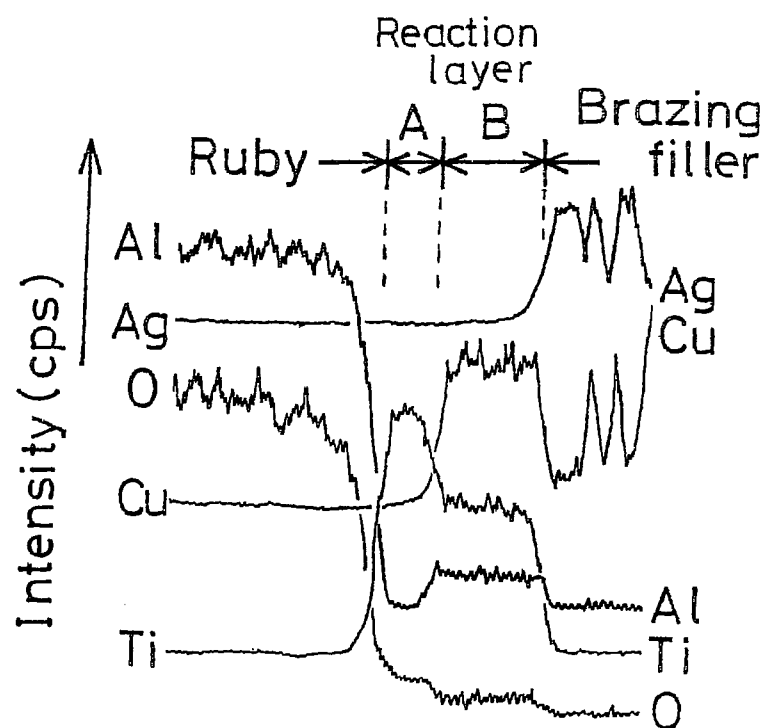


Fig.4-3-3 Relation between the mean depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-2mass%Ti).



**Fig.4-3-4 EPMA profiles at the cross section of ruby to ruby brazed joint(1373K-18000s,Ag-Cu-6mass% Ti).**

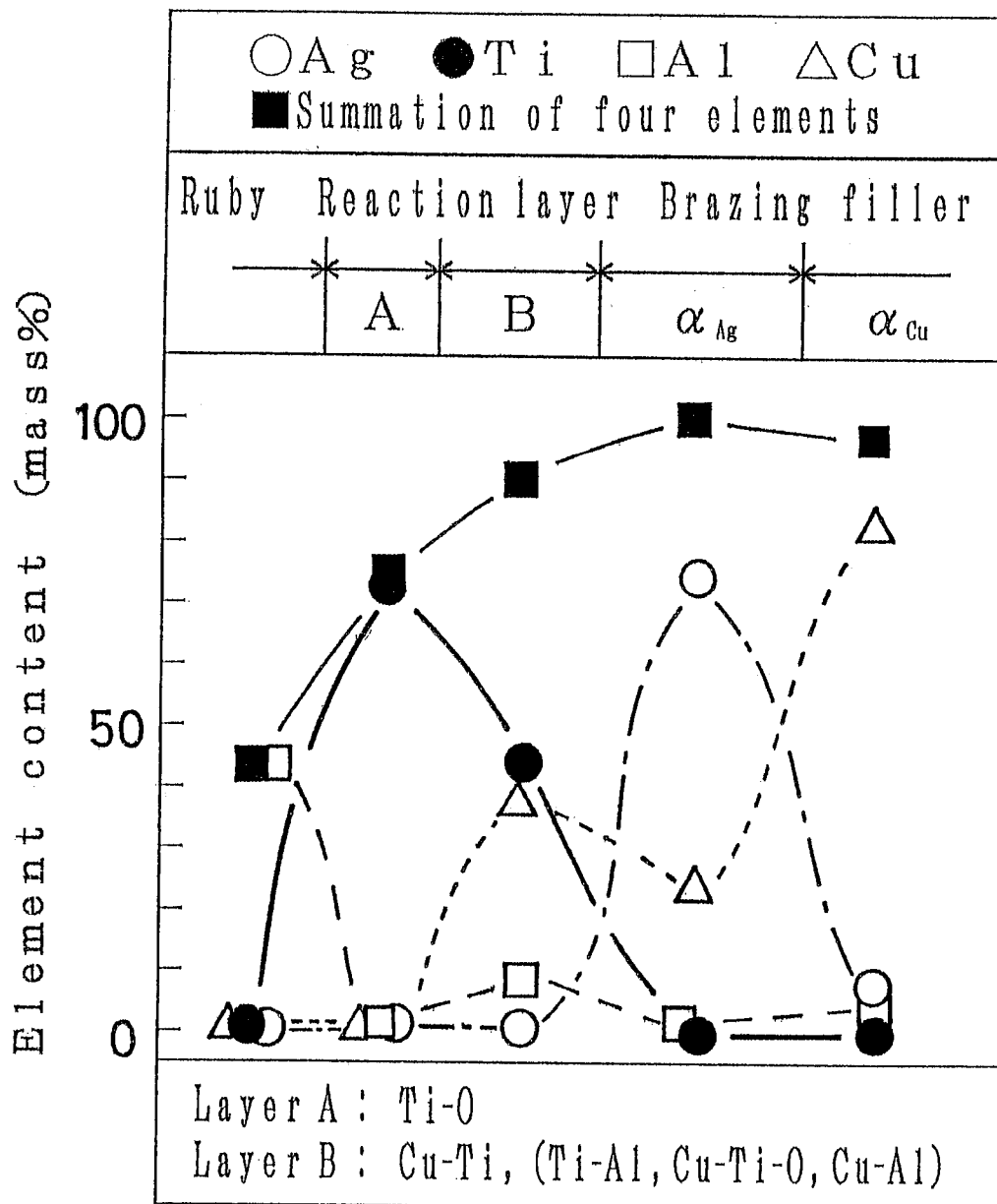
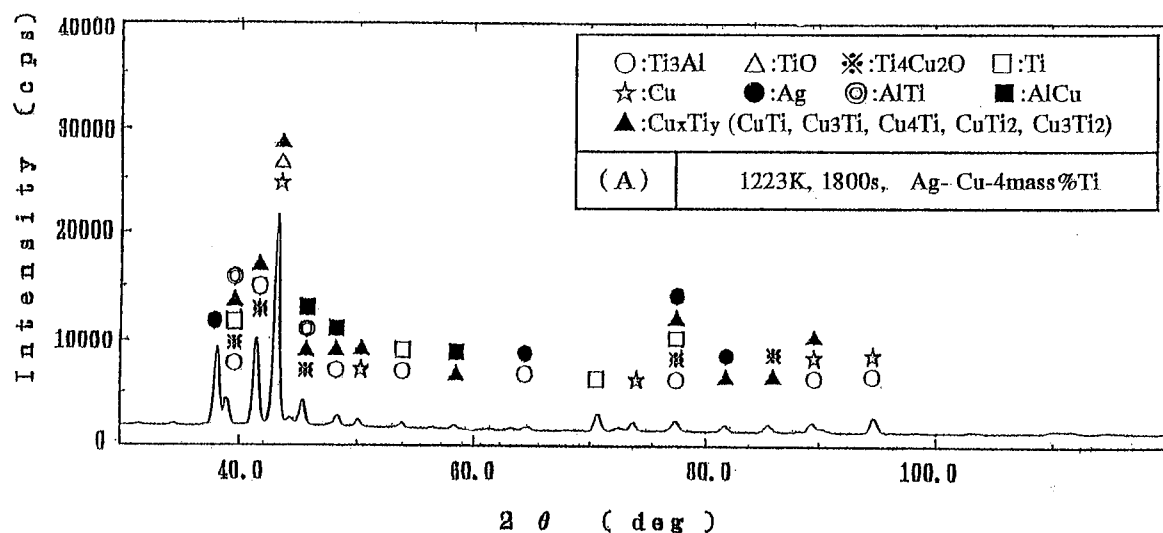
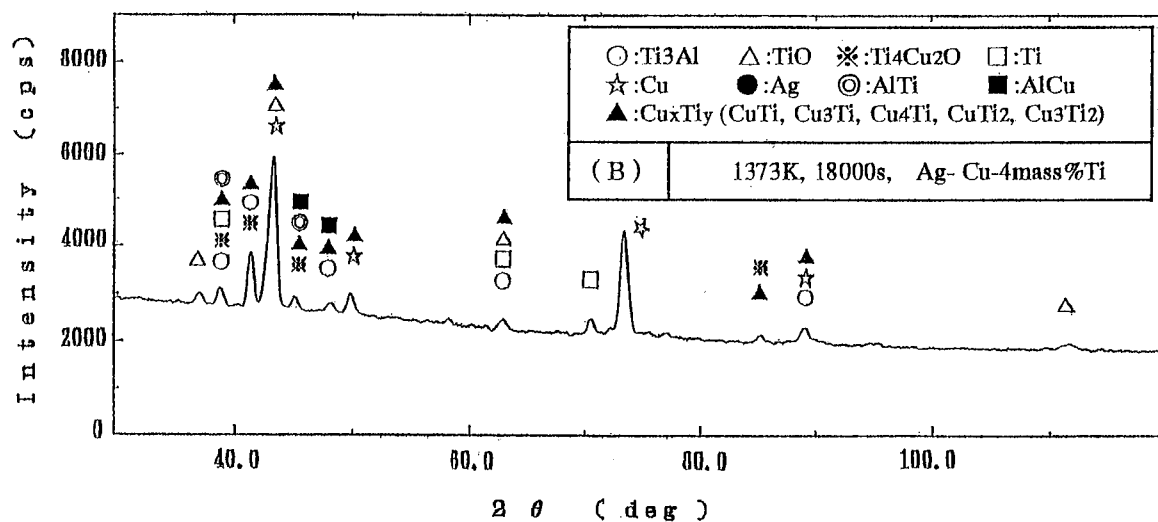


Fig.4-3-5 Distribution of each elements at cross section of ruby to ruby brazed joint(1373K-18000s, Ag-Cu-6mass%Ti).

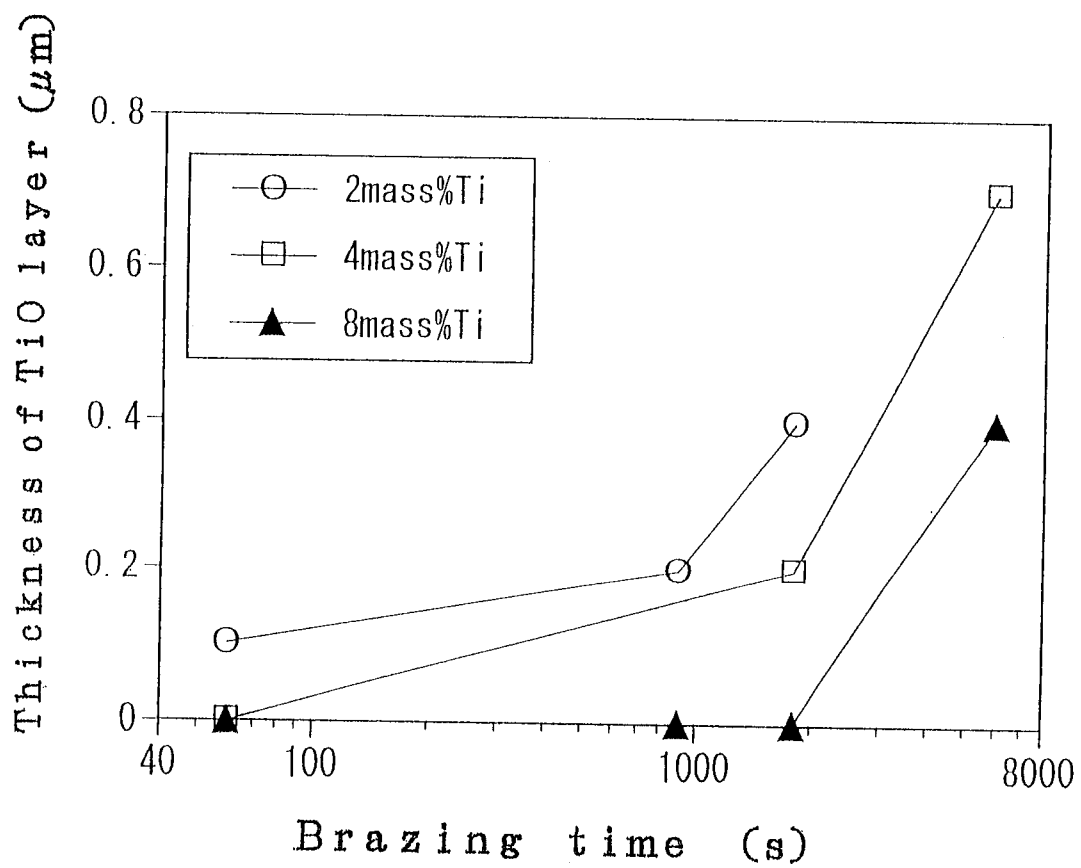


( a ) 1223K-1800s, Ag-Cu-4mass% Ti

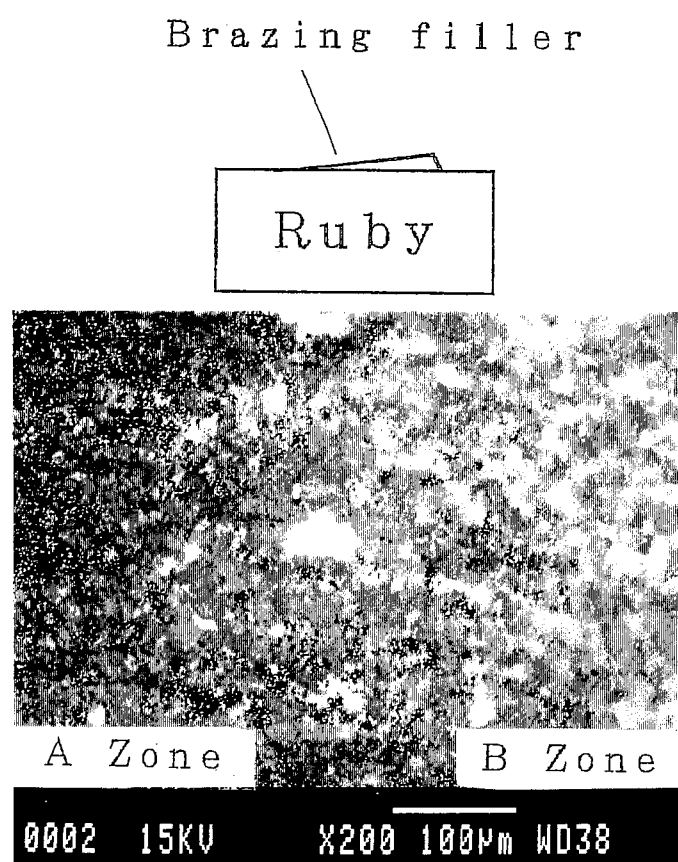


( b ) 1373K-18000s, Ag-Cu-4mass% Ti

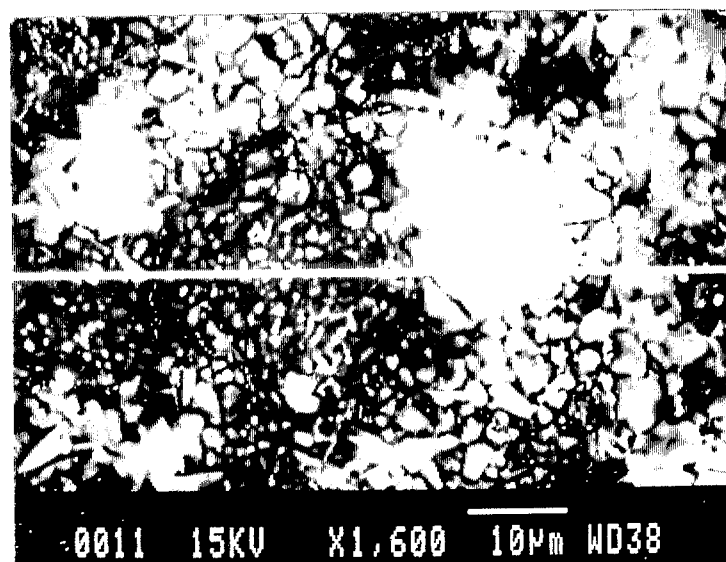
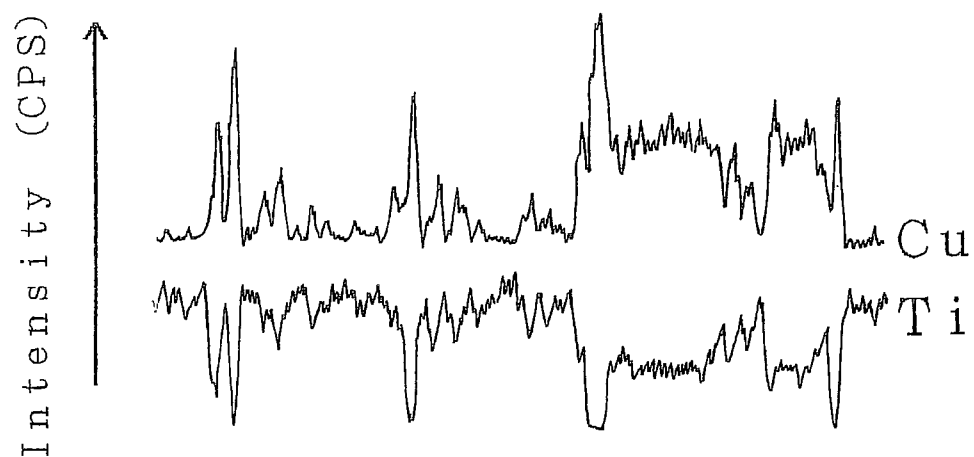
Fig.4-3-6 X-ray diffraction pattern of the reaction layer formed at brazing interface.



**Fig.4-3-7** Relation between the thickness of TiO-layer and brazing condition.  
( Brazing temperature: 1223K )



**Fig.4-3-8 Appearance of the reaction layer formed at the brazing interface.  
(1223K-3600s, Ag-Cu-4mass%Ti)**



**Fig.4-3-9 Distribution of copper and titanium in the reaction layer.  
(1223K-3600s, Ag-Cu-4mass%Ti)**

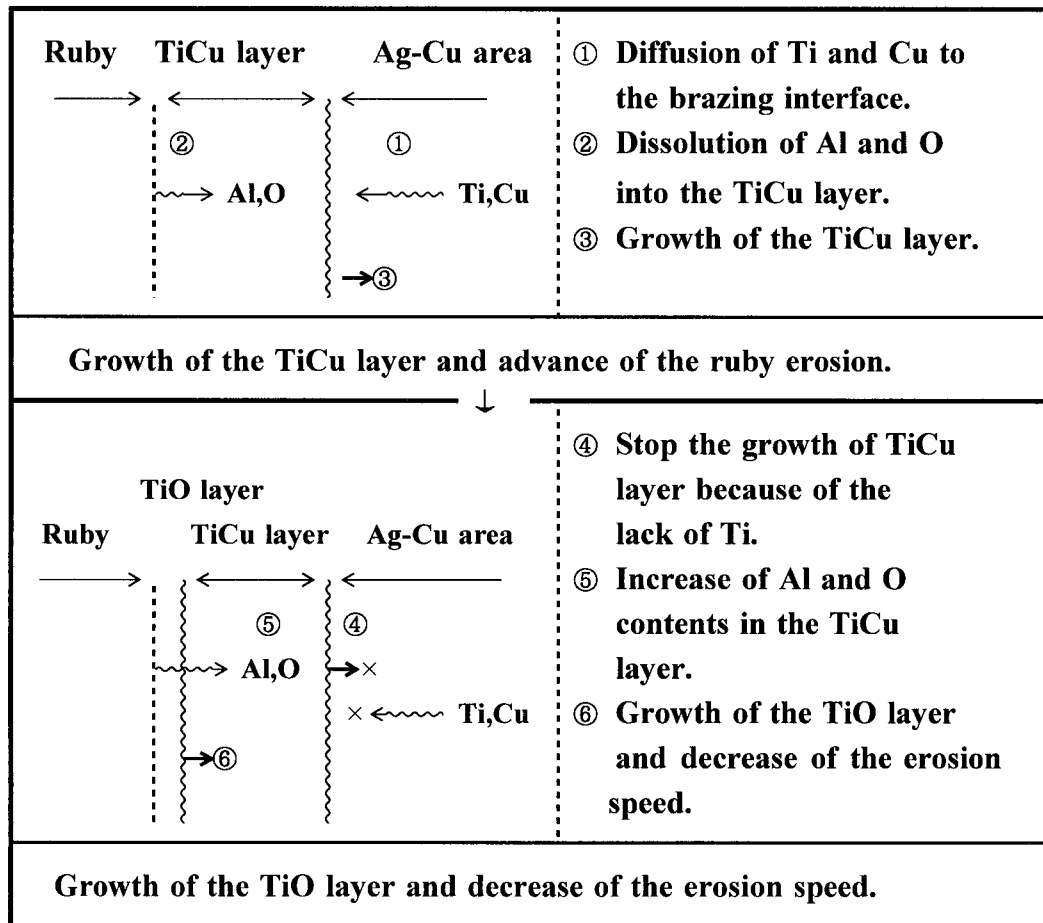
#### 4.4 考 察

接合界面における反応生成物の解析結果から、ルビーの侵食現象はろう材中のチタンによるルビーの還元反応であると言える。ルビーは微量のCrを含有するものの、基本的にはアルミナ単結晶であり、Alの格子位置の一部をCrが置換した形で含有されている。このため、ルビーはアルミナ単結晶と同様な物理的性質を有している。

アルミナがチタンにより還元される現象は、すでに多くの研究者により報告されているが<sup>(2~4)</sup>、この現象は単純な酸化還元反応では熱力学的に説明できない。この現象に対し、A. J. MOORHEADらは、酸素及びアルミニウムのチタンへの固溶に伴う自由エネルギー変化を考慮すると、アルミナは必ずしも熱力学的に安定ではないと報告している<sup>(5)</sup>。また、K. -S. BangらはアルミナとCu-Tiろうとの接合界面挙動を検討し、Alのろう材への溶出はろう材中のAlの活量が特定の値に増加するまで進行する可能性があることを報告している<sup>(6)</sup>。本研究においても、ろう付初期から AlおよびOがB層領域へ広く拡散しているのが認められ、これらの報告に従う結果を示している。

一方、侵食実験では、反応層のAlおよびO濃度が低いろう付初期においては、Al、Oの反応層への溶出速度はろう材のチタン含有量には依存せず、主に接合温度に影響される結果を示している。このため、チタン含有量が多く接合界面に厚い反応層を形成するろう付条件では、Al及びO元素が拡散できる領域が広く、反応層内のAl、O濃度の上昇は遅れるものと考えられる。M. KOYAMAらは、アルミナ単結晶とチタン薄膜との界面反応について検討し、Tiとアルミナの界面反応が進行するためには、反応により生成するAlは拡散により接合界面から遠ざかる必要があると報告している<sup>(7)</sup>。侵食実験においてチタン量2mass%のろう材が加熱時間の経過とともに示す侵食速度の低下は、反応層内のAl、O濃度の上昇によりルビー近傍からのAlの拡散が困難となり、Tiとルビーの界面反応が抑制されるために生じたものと考えられる。Fig.4-3-7に示した様に、ルビー近接部に形成されるA層の出現時期は、ろう材のチタン含有量が減少すると短縮される結果を示した。ろう付初期から、接合界面近傍でTiOを主体とし

たA層が形成されているか否かはSEM観察だけでは判断できないが、チタン含有量が少ないろう材のほうがA層が短時間で出現する実験結果は、A層の成長がB層内のAl、O濃度の上昇により促進されることを示唆するものである。また、Fig. 4-3-7の接合部では、ルビー／ろう材界面が2面存在し、チタン消費量は侵食実験の場合のおよそ2倍になるものと想定される。このことを考慮して、Fig. 4-3-3に示した2mass%Tiろう材の侵食速度低下時期と、Fig. 4-3-7の4mass%Tiろう材のA層出現時期を比較するとほぼ一致しており、A層の成長が侵食速度の低下原因に関係している可能性も考えられる。R.E.Tresslerらは、アルミナ単結晶とチタンの固相接合界面反応について検討し、接合界面に  $[\text{Ti}_3\text{Al}, \text{TiO}, (\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3]$  で構成される反応層の形成を報告している<sup>(8)</sup>。また、反応層成長の活性化エネルギーは  $216\text{kJ/mol}$ であり、これらの反応は反応層である $\text{Ti}_3\text{Al}$ 層内のAlの拡散速度に律速されると推定している。本研究では、Ag-Cu-Ti系ろうを用いてルビーとの侵食現象を検討したが、侵食実験に用いた1123K～1223Kの温度範囲ではろう付初期からルビー表面にTi-Cu層（B層）が等温凝固してくるため、侵食反応はTiCu層とルビーとの固相反応で進行するものと推察される。侵食実験で得られた活性化エネルギー $224.2\text{kJ/mol}$ は、R.E.Tresslerらが反応層成長の活性化エネルギーとして報告している値に近く、反応生成物には $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{TiO}$ 等共通な化合物も検出されている。このことから、ルビー／ろう材界面では、R.E.Tresslerらの報告と同様な界面反応が進行し、この反応により侵食現象が起こるものと推察される。これらの界面反応を、要約して図式化したものをFig. 4-4-1に示す。ルビーのろう付界面では、まず銅-チタンで構成される反応層（B層）が形成され、B層へのAl、Oの溶出によりルビーの侵食現象とB層の成長が並行して進行する。ろう材中のチタンが枯渇すると、B層の成長が止まるためB層領域のAl、O濃度が上昇し、 $\text{TiO}$ 層の成長と侵食速度の低下が起こるものと考えられる。



**Fig.4-4-1 Illustration of the interfacial reaction between ruby and Ag-Cu-Ti brazing filler metals.**

## 4.5 結 言

共晶銀ろうにチタンを添加した活性金属ろうを用いて、人工ルビーとろう材の界面で起こる侵食現象を検討した。また、EPMA、X線回折法によりルビー／ろう材界面の元素挙動と反応生成物について調べ、接合界面反応について検討した。以下に得られた結果を要約する。

(1) ルビーのろう付界面では、まず銅－チタンで構成される反応層（B層）が形成され、B層内のAl、O濃度の上昇に伴いTiO層（A層）が形成される。

(2) ルビーの侵食現象は、Ti-Cuで構成されるB層へのAl、Oの溶出により進行し、A層の形成により侵食速度は低下する。

(3) ろう付初期におけるルビーの侵食速度は、主にろう付温度に依存し、ろう材のチタン含有量の影響は少ない。

(4) ろう材のチタン含有量は侵食現象の継続に影響し、チタン量の少ないろう材では短時間で侵食現象が停止する。

(5) Ti含有量の多いろう材の場合は、厚いTi-Cu反応層（B層）が形成され、B層内でのAl、O濃度の上昇が遅くなりA層出現までに時間がかかる。A層の成長速度は、反応層（B層）中のAl、O濃度に著しく影響を受ける。

(6) Ti含有量が多いろう材によるルビーの侵食量は、ろう付時間の平方根に比例する放物線則に従い、侵食反応のみかけの活性化エネルギーは  $224.2\text{kJ/mol}$  である。

#### 第4章の参考文献

- (1) 齊藤, 鈴村, 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(1996)p717-722.
- (2) J. J. PAK, M. L. SANTELLA and R. J. FRUEHAN: Thermodynamics of Ti in Ag-Cu alloys, Metal-lurgical transaction, 21B(1990)p349-355
- (3) F. HATAKEYAMA, K. SUGANUMA and T. OKAMOTO: Solidstate bonding of alumina to austenite stainless steel, Journal of materials science 21(1986)p2455-2461
- (4) W. M. Armstrong, A. C. D. Chaklader, J. F. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., vol. 45. 3(1962)p. 115-118.
- (5) A. J. MOORHEAD et al: The role of interfacial reaction on the mechanical properties of ceramic brazement, Ceramic microstructures, '86, J. A. PASK and A. EVANS, Eds, Plenum press, New York. (1988)p949-958
- (6) K. -S. BANG and S. LIU: Interfacial reaction between alumina and Cu-Ti filler metal during reactive metal brazing, Welding journal 73(1994)p54S-60S
- (7) M. KOYAMA, S. ARAI, S. SUENAGA and M. NAKAHASI: Interfacial reactions between titanium film and single crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of materials science, 28(1993)p830-834
- (8) R. E. TRESSLER, T. L. MOORE and L. CRANE: Reactivity and interface characteristics of titanium-alumina composites, Journal of materials science, 8 (1978)p151-161

## 第5章 Ag-Cu-Ti系ろうによる窒化ケイ素の侵食現象

### 5.1 緒言

第2章及び第4章の研究から、ルビーのろう付面で起こる侵食現象は、反応層の成長はもとより、チタンの接合界面への偏析挙動、反応層の成長に伴う接合強度の低下現象を引き起こすことが判った<sup>(1~2)</sup>。更に第3章の研究から、侵食現象に伴うろう付面の光の反射率の低下が、ろう付面の変色現象にも深く関連していることも明らかとなった<sup>(3)</sup>。このように、セラミックス側ろう付面の侵食現象に注目すると、従来未解明であったろう付界面挙動のほとんどが、この現象と密接に関連していることが明らかとなった。

窒化ケイ素、炭化ケイ素等の活性金属ろう付においても、接合特性は反応層の性質に大きく影響されることが報告されているが<sup>(4~5)</sup>、その形成メカニズムは必ずしも明らかではない。侵食現象を伴うろう付界面挙動は、これらのセラミックスにおいても同様に起こっているものと考えられる。

そこで本章では、工業的にも広く用いられている窒化ケイ素を取り上げ、第4章と同様の方法により、侵食現象に注目してAg-Cu-Ti系ろうとの接合界面挙動を検討した。得られた実験結果から、反応層の成長メカニズム、TiN層の形成時期等について考察した。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 供試材及びろう材

実験には、HIP法（Ar中 1650℃, 150MPa-1hour）で焼結したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> -5 mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5mass%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2mass%WC ）を用いた。 実験に用いたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の材料特性をTable5-2-1に示す。接合面は#4000のダイヤモンド砥石で研磨した後、アセトン中で脱脂・洗浄して実験に用いた。 ろう材は、第4章と同様に厚さ100  $\mu$ m、4mm角の共晶銀ろう板に、 厚さ 5  $\mu$ mのチタン箔を積層する方法でチタン添加量を2～6mass%の範囲で調整し、 Ag-Cu-Ti系ろうとして用いた。試験片の加熱には、抵抗加熱式の真空炉（ $2 \times 10^{-2}$ Pa）を用い、第2章と同様の方法により、所定の温度・時間に加熱保持し試験片を作成した。

**Table 5-2-1 Properties of the silicon nitride specimen used.**

| <b>Bending Strength<br/><math>\sigma_{b4}</math>, (MPa)</b> | <b>Knoop Hardness<br/>(GPa)</b> | <b>Density<br/>(g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Young's Modulus<br/>(GPa)</b> |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| <b>950</b>                                                  | <b>14</b>                       | <b>3.3</b>                            | <b>3.0</b>                       |

### 5.2.2 侵食深さの測定

チタン量を、2 及び4mass%に調整したAg-Cu-TiろうをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>板上にのせ、 $2 \times 10^{-2}$ Paの真空炉中で1123K、1173K、及び1223Kの各温度で所定時間加熱保持し、ろう付試験片を作成した。 加熱保持時間は各温度とも60s～4900sの間で変え、侵食量と加熱時間の関係を求めた。ろう付面の侵食量は、第4章Fig.4-2-1と同様に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>にろう付したろう材を、 加熱濃硝酸さらに沸酸に浸して溶出除去させたのち、表面粗さ計によりその表面形態を測定した。

### 5.2.3 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とろう材界面での元素挙動と反応層の解析

侵食現象に伴うセラミックス構成元素の挙動を明らかにするため、直径50  $\mu$ mのタングステン線をスペーサーとし、ろう付温度1173Kにおいてろう付時間を120s～3600sの間で変えてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>同士をろう付し、 Fig.2-2-4と同様の方法で接

合面に直角方向に切断してEPMA分析を行った。また、第4章Fig.4-2-2と同様の方法でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>板にAg-Cu-Ti系ろうをろう付したのち、反応層が現れるまでろう材部分を研磨し、その表面からX線回折を行って反応生成物の解析を行った。

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の侵食深さと加熱時間の関係

Fig.5-3-1は、チタン量 4mass%のろう材によるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ろう付面の侵食深さとろう付時間の関係を示したものである。各ろう付温度とも、ろう付時間  $t$  が約1800sまでは、侵食深さ ( $X$ ) は次式に示すようにろう付時間の平方根に比例して増加する放物線則を示すが、さらにろう付時間が長時間になると侵食速度は低下を示した。

$$X^2 = k \cdot t \quad k : \text{反応定数} \quad t : \text{加熱保持時間 (s)}$$

各温度の侵食直線の傾きより反応定数  $k$  を求め、 $\ln k$  を加熱温度の逆数  $T^{-1}$  に対してプロットした結果をFig.5-3-2に示す。

$\ln k$  と  $T^{-1}$  との間には直線関係が認められることからアレニウスの関係式が適用でき、この温度域における侵食反応のみかけの活性化エネルギーは、127.5kJ/molと求められる。この値は、ルビーの侵食実験で得られた活性化エネルギー224.2kJ/molより低く、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の侵食反応はルビーより進行し易いことを示している。

Fig.5-3-3は、2mass%Tiろう材による侵食深さと加熱保持時間の関係を示したものである。ろう付時間60sでは、4mass%Tiろう材の場合とほぼ同じ侵食深さを示すが、それより長時間側では4mass%Tiろう材の場合より侵食量は少なく、ろう付時間に伴う侵食量の増加率も低い。しかし、ろう付時間60sですでに1  $\mu$ m近い侵食が起こっており、ろう付初期の侵食速度はかなり早いものと推察される。これらの実験結果から、ろう材のチタン含有量は侵食反応の継続に影響し、チタン含有量の少ないろう材では短時間で侵食速度が低下するものと考えられる。

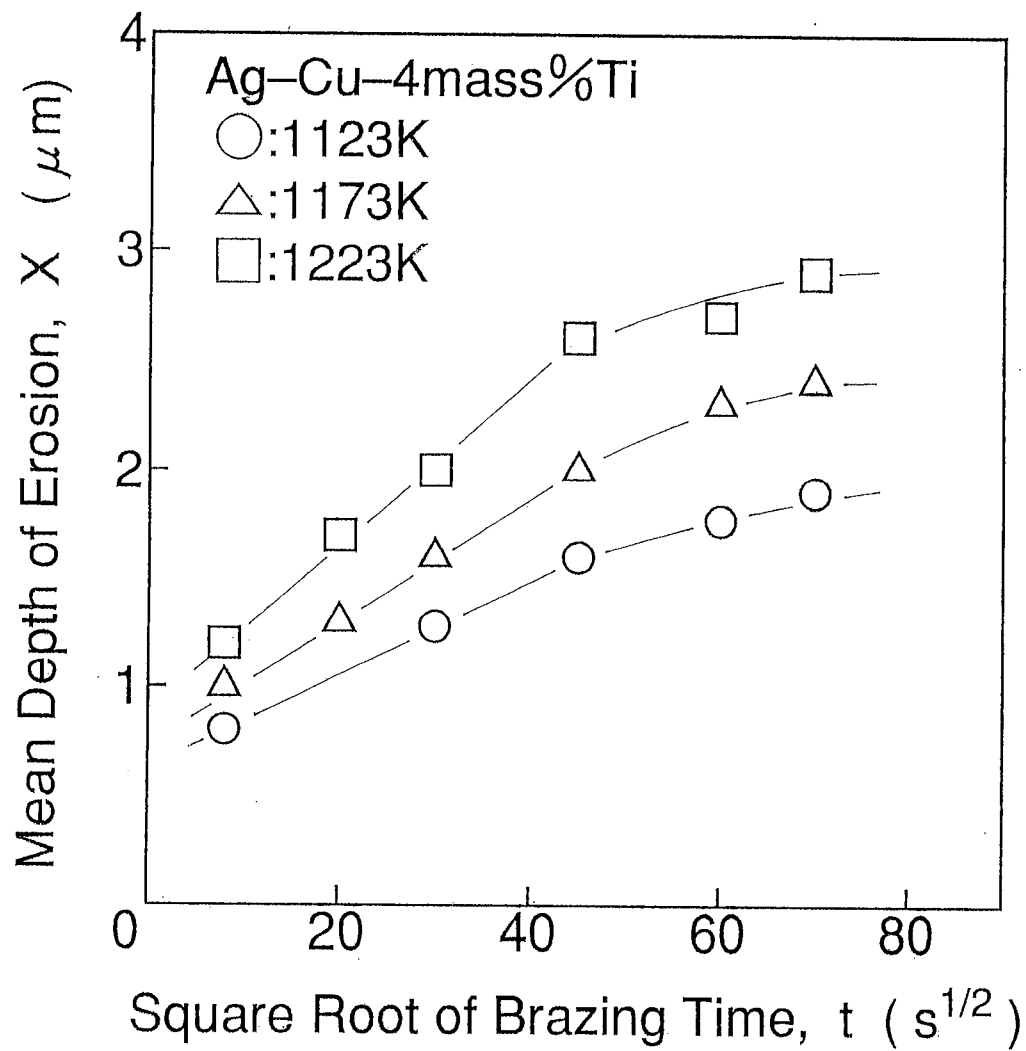


Fig.5-3-1 Relation between the mean depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-4mass%Ti).

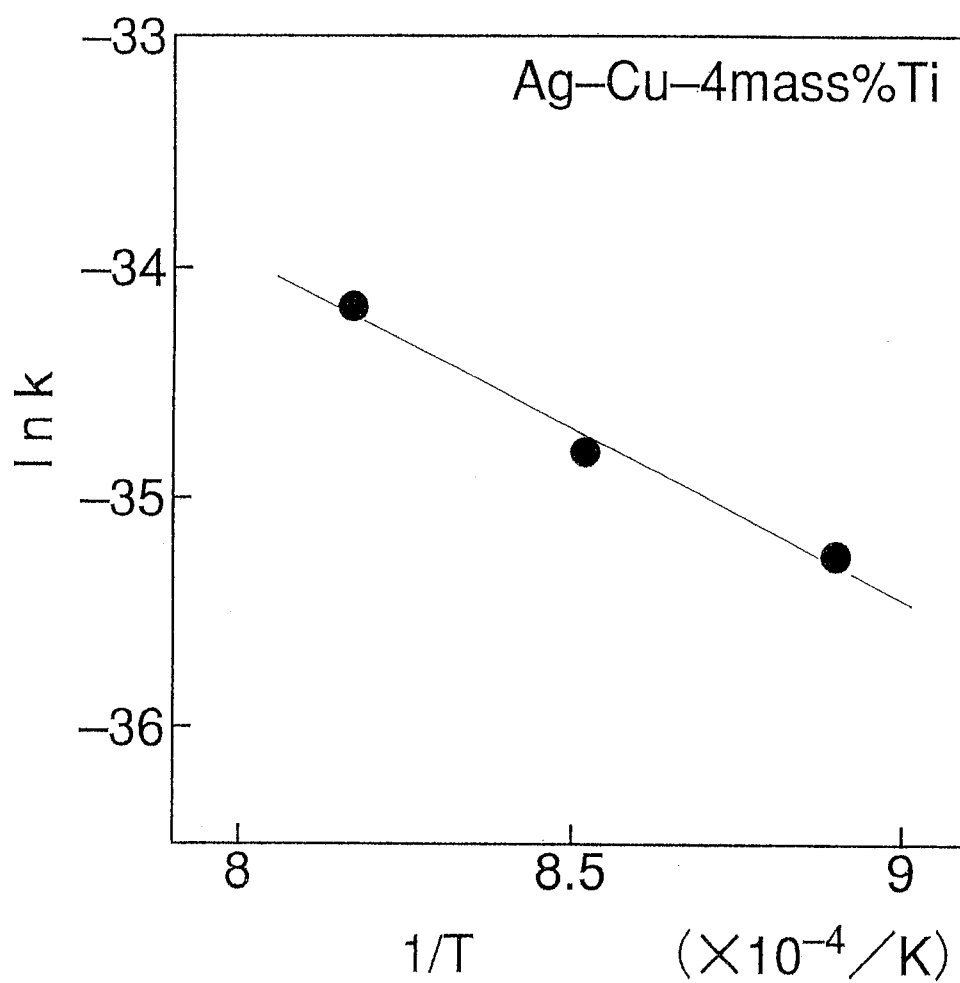


Fig.5-3-2 Arrhenius plot of  $\ln k$  against the reciprocal of brazing temperature.

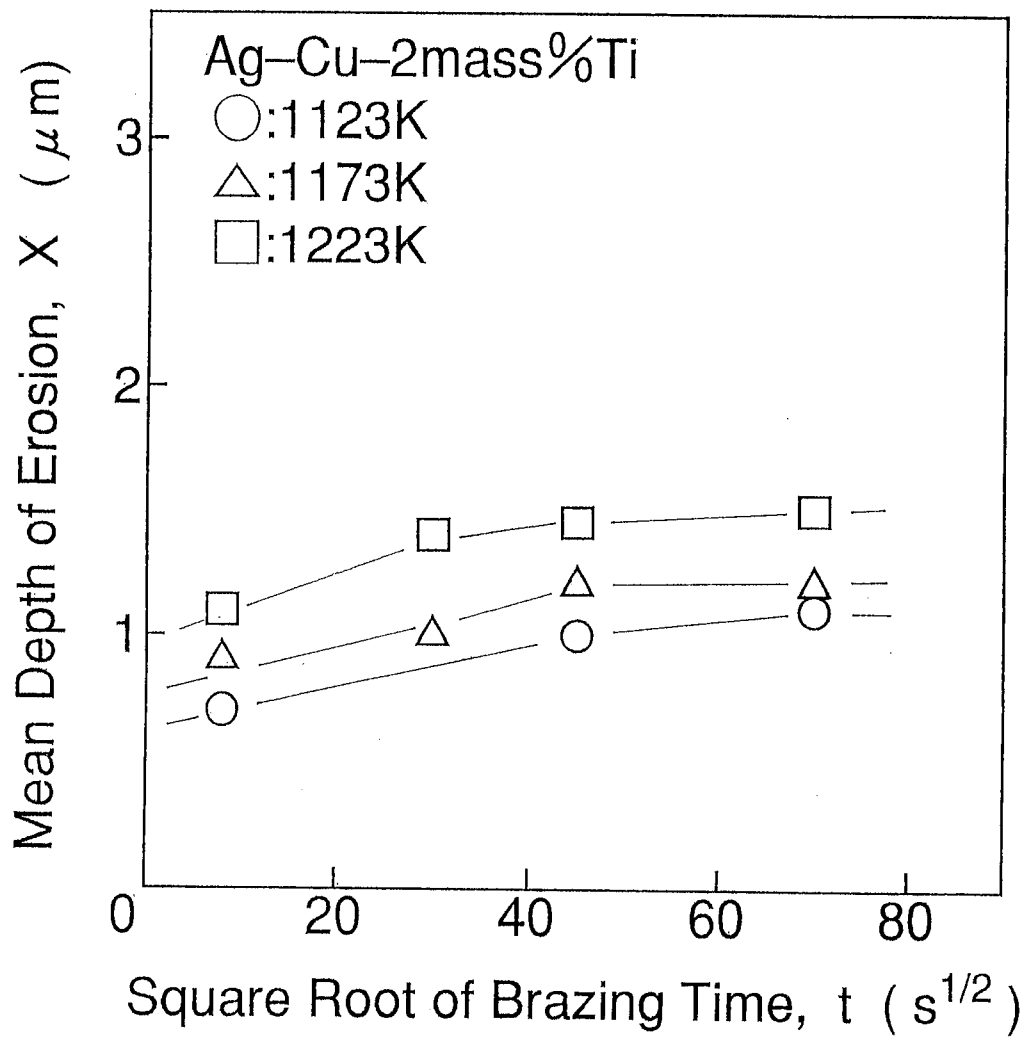


Fig.5-3-3 Relation between the mean depth of erosion and square root of brazing time (Ag-Cu-2mass%Ti).

### 5.3.2 ろう付界面の元素挙動及び反応層の構成

Fig.5-3-4は、チタン量6mass%のろう材を用いて、1173K-120sでSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>同士をろう付し、その接合断面において Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及びろう材構成元素の分布を調べた結果である。チタンの分布に注目すると、ろう材中央部にかなりのチタンが存在するが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面にも厚さ 5 $\mu$ m程度のチタン偏析層（反応層）の形成が認められる。反応層に対応して、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>側から拡散したと思われる珪素とろう材構成元素である銅がわずかに認められる。また、ろう材中央部のチタンは銅と共存して分布しており、この領域の銅濃度は反応層領域より高濃度を示している。また、窒素はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>領域よりややろう材側まで分布しており、反応層領域の一部に拡散しているものと考えられる。

Fig.5-3-5は、同様のろう材及びろう付温度で、ろう付時間を3600sとしてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>同士をろう付した試験片の元素分布である。ろう材中のチタンは、ほとんどSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>面に移動しており、その分反応層は厚く成長している。また、この反応層に対応して珪素及び窒素の分布が認められ、珪素及び窒素がSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>側から反応層に拡散してくることで侵食が進行することを示している。

Fig.5-3-6は、ろう付時間に伴う反応層の変化を調べた結果である。ろう付時間とともに反応層は成長してくるが、どのろう付時間においても、窒素及び珪素は反応層領域に対応してAg-Cu領域との境界部まで拡散している。また、反応層領域の窒素及び珪素濃度は、ろう付時間の経過とともにわずかに上昇しているのが認められる。このため、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面に形成される反応層とAg-Cu領域の境界部は、Ag-Cu領域側に対しSi及びNの供給源として作用するものと推察される。

Fig.5-3-4の結果から、ろう材中のチタンは主に銅と共存しているものと推察されるが、チタンは珪素及び窒素と強い親和性を有するため、反応層とろう材の境界部に優先的に偏析し、銅の一部を排出して析出してくるものと推察される。ろう付時間が3600sと更に長時間になると、セラミックスと反応層の間に窒素濃度の高い新たな層の形成が認められる。高窒素濃度層は、ろう付温度及びろう付時間が同一の場合、ろう材のチタン含有量が少ないほど、また、チタン含有量が同一の場合ろう付温度が高いほど短時間で出現する傾向を示した

。この結果から、この層の出現には界面反応の経過、すなわち反応層中のSiおよびN濃度の上昇が影響しているものと推察される。

Fig. 5-3-7は、ろう付の経過と共に形成される反応層の構成を調べるため、1373K-1800 s と高温長時間でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>同士をろう付し、接合界面の元素分布を調べた結果である。高窒素濃度の反応層領域には、Si、Ag及びCu等はほとんど含有されておらず、主にTiとNで構成されている。

Fig. 5-3-8は、反応層のX線回折結果である。両試験片とも、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Cu<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>等の回折ピークが認められるが、高窒素濃度層の出現するチタン含有量2mass%ろう材の試験片では、TiNに対応した回折ピークがわずかに認められる。この結果とEPMAの分析結果から、高窒素濃度層はTiN層と考えられる。

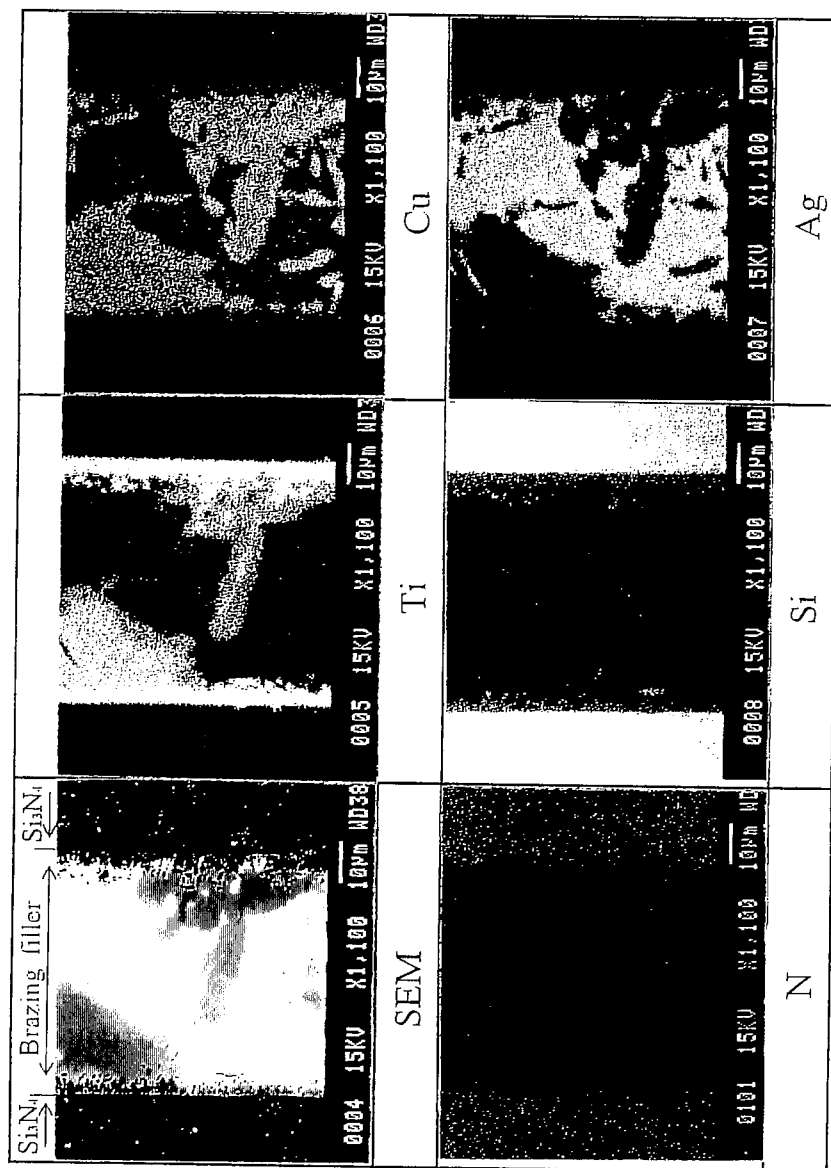


Fig.5-3-4 Elements distribution in the Ag-Cu-6mass%Ti brazing filler brazed at 1173K for 120s.

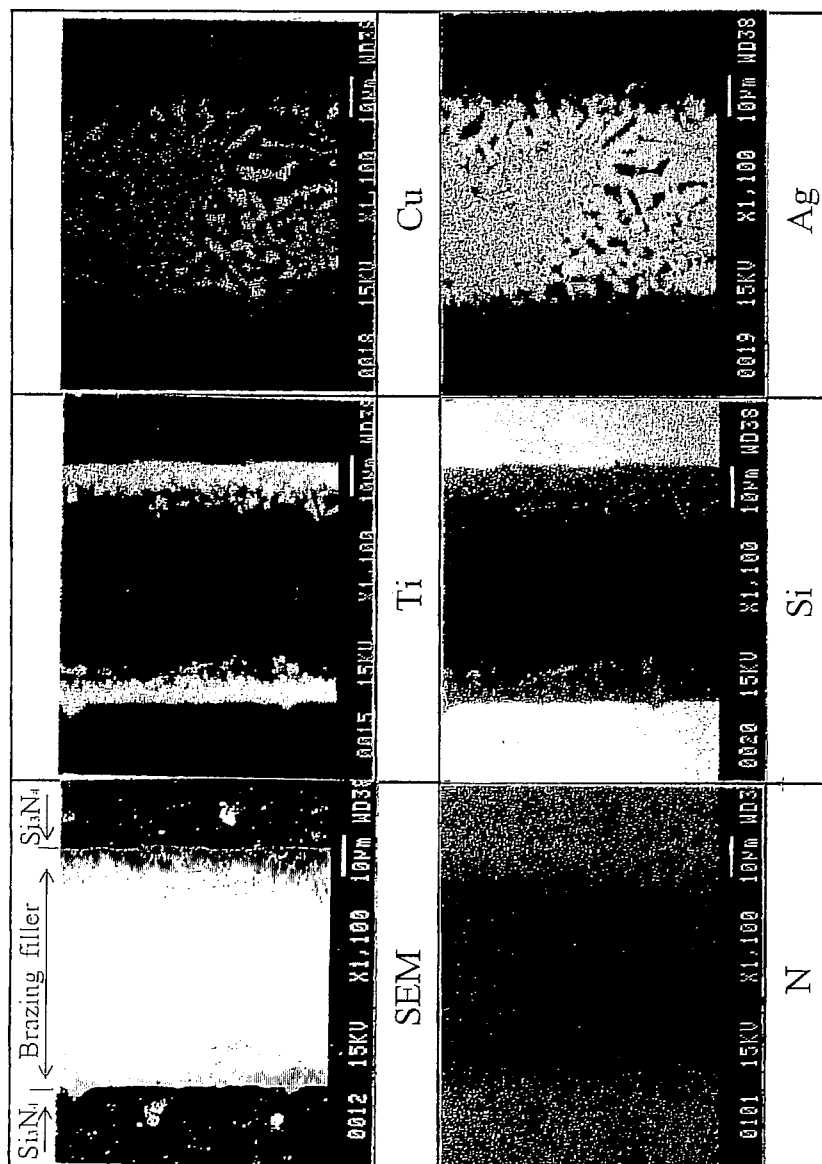


Fig.5-3-5 Elements distribution in the Ag-Cu-6mass%Ti brazing filler brazed at 1173K for 3600s.

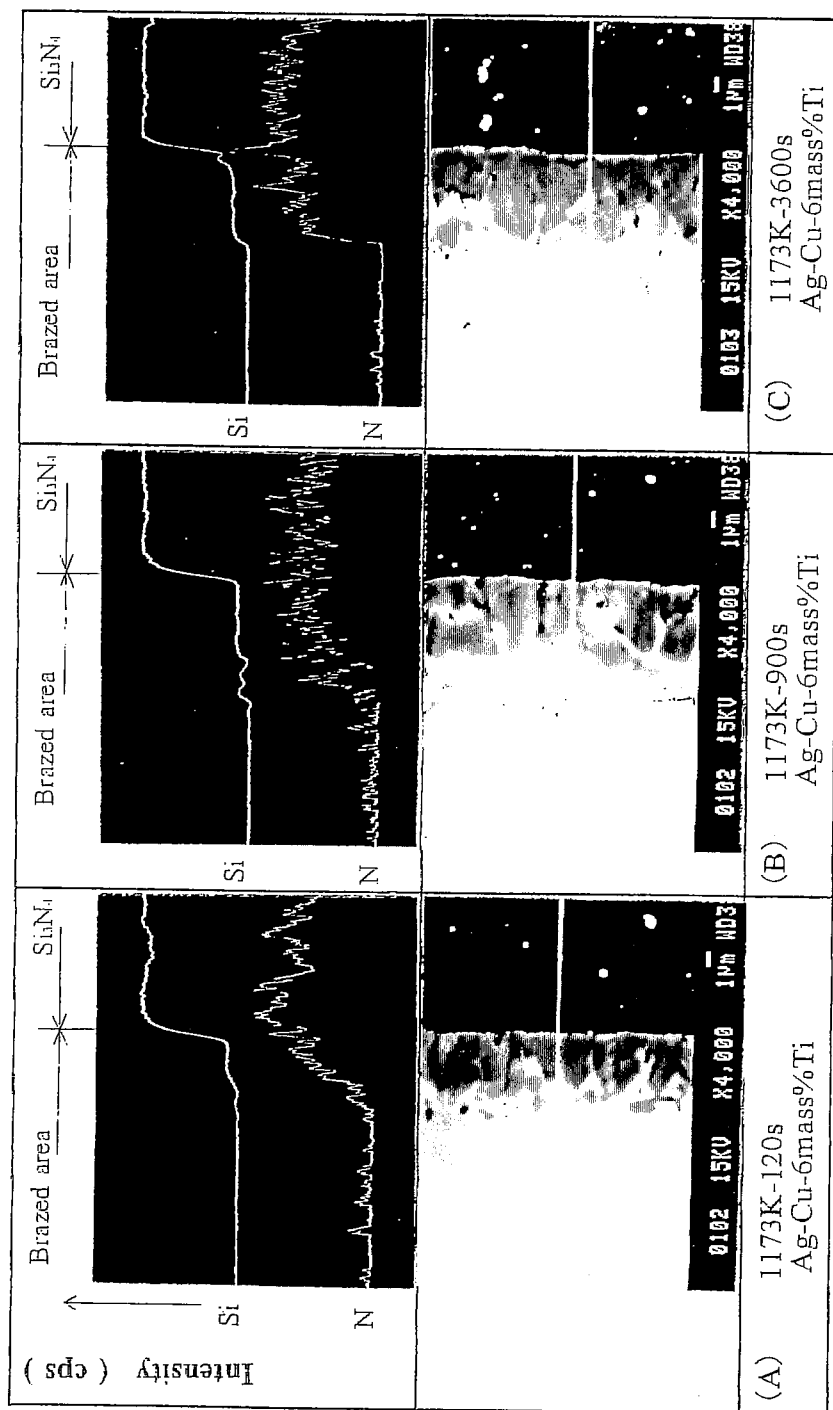


Fig.5-3-6 The change in the brazed interface with increasing brazing time.

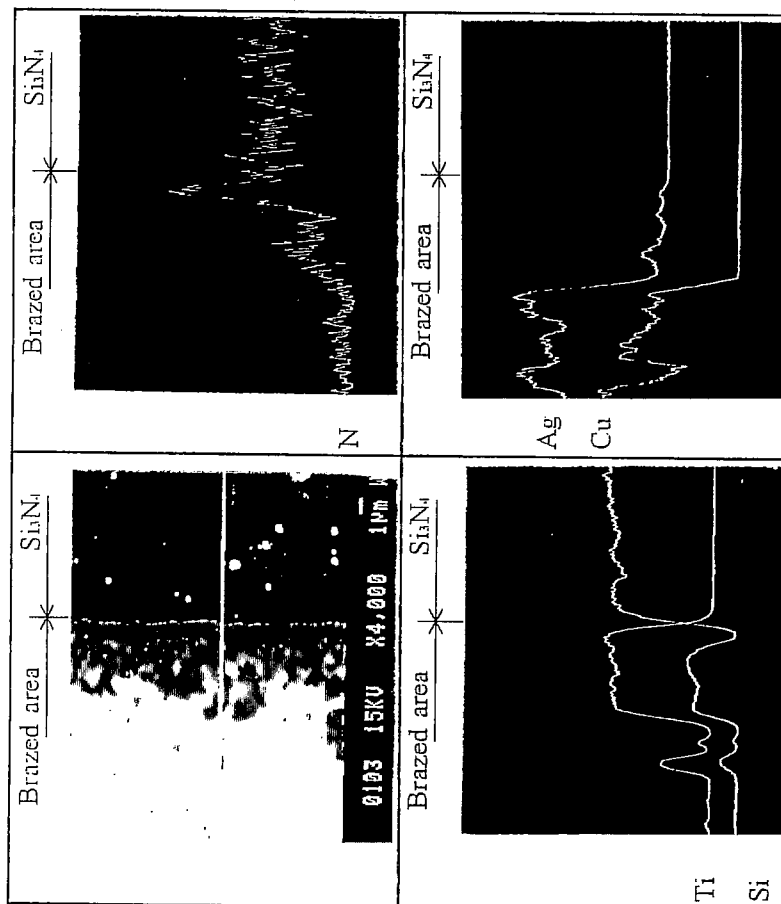
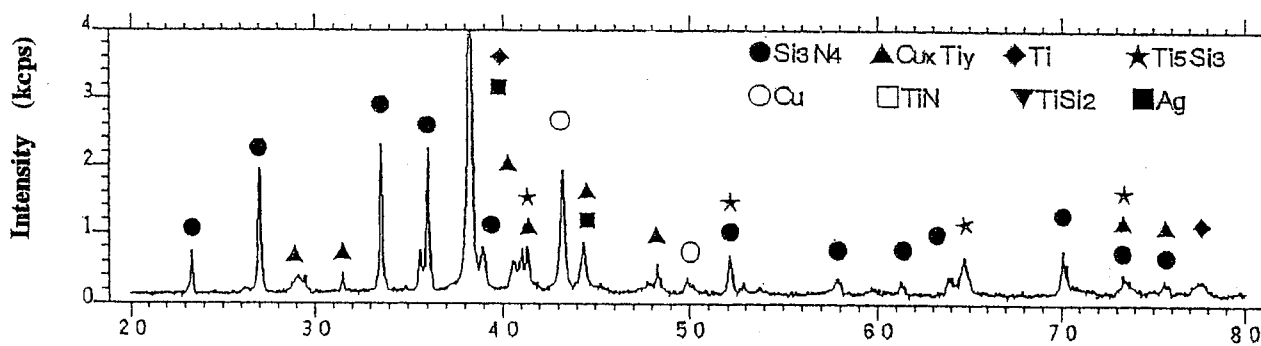
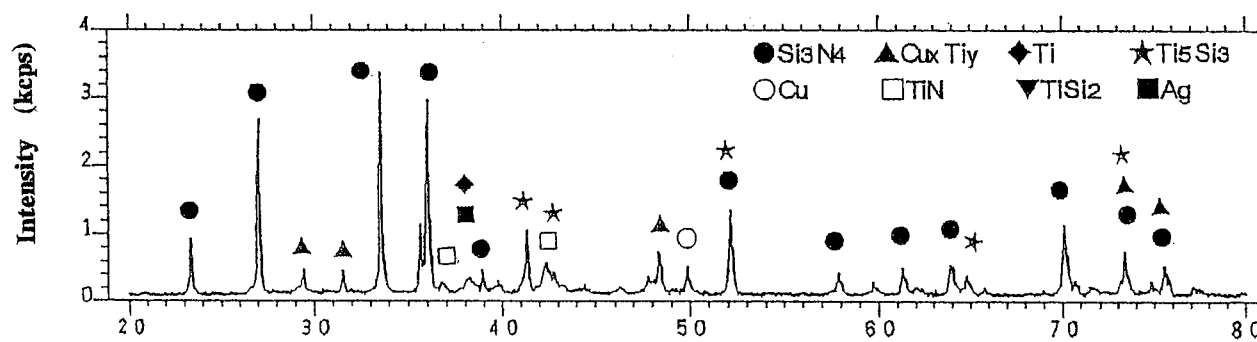


Fig.5-3-7 EPMA line analysis of the cross section for the brazed region.  
(1373k-1800s,Ag-Cu-6mass%Ti)



Diffraction angle  $2\theta$  ( deg )

(a) 1173K-900s , Ag-Cu-6mass%Ti



Diffraction angle  $2\theta$  ( deg )

(b) 1173K-3600s , Ag-Cu-2mass%Ti

Fig.5-3-8 X-ray diffraction profiles of the reaction layer formed at brazing interface.

## 5.4 考 察

### 5.4.1 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面へのチタンの偏析挙動

第4章では、ルビーとAg-Cu-Ti系ろうの接合界面挙動を調べ、Tiの偏析にはルビーを構成するAl及びOが反応層へ拡散し、反応層のろう材側の境界部が溶融ろうに対し、Al およびOの供給源として作用することが影響すると述べた。

Fig. 5-3-6に示すように、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  とAg-Cu-Ti系ろうの接合界面に形成される反応層でも、ろう付初期から NおよびSiが検出され、これらの元素はAg-Cu領域との境界部まで拡散している。このため、反応層と銀銅領域の境界部は、溶融ろうに対しSi及びNの供給源として作用するものと推察される。溶融ろう中のTiは、N及びSiと強い親和性を有するため、反応層とろう材の境界部に優先的に偏析して晶出してくるものと推察される。すなわち、ルビーおよび窒化ケイ素とも、セラミックス構成元素が反応層領域に拡散し、反応層のろう材側境界部がセラミックス構成元素の供給源として作用することが、チタンの偏析を起こすものと推察される。

### 5.4.2 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面の反応層の成長メカニズム

本研究ではSEMを用いて反応層の解析を行っており、ろう付初期にはTiN層の形成は認められなかった。しかし、田中らは透過電子顕微鏡を用いて接合界面を解析し、1123K-60sのろう付条件で TiN層の形成を確認したと報告している<sup>(6)</sup>。しかし、ろう付初期から TiN層が形成された場合、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の侵食が進行するためにはSiおよびN原子がTiN層中を拡散する必要がある。奈賀らは、TiN層中のNの拡散の活性化エネルギーを217.6 kJ/molと報告しており<sup>(7)</sup>、中尾らはSiの拡散の活性化エネルギーはさらに大きな値を採ると報告している<sup>(8)</sup>。

一方、本研究で得られた侵食反応の活性化エネルギーは127.5kJ/molで、これらの値よりかなり低い値である。Ti-N系状態図によると、1173Kでは窒素はチタン中に約20at%まで固溶する。このため、ろう付初期に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面に形成される TiN層は安定して存在し難く、チタン偏析層に拡散した窒素の多くは、まずチタンに固溶するものと考えられる。一方、珪素のチタンへの固溶度は

約3at%と低いことから、 $Ti_5Si_3$ の形成はろう付初期から始まるものと推察される。このため、ろう付初期に形成される反応層は、主に $Ti_5Si_3$ と窒素を固溶したチタンで構成され、ろう付時間の経過とともに窒素濃度が上昇すると、 $Si_3N_4$ に接してTiN層が成長してくるものと考えられる。ろう付条件により、TiN層の出現が異なるのは、反応層中のN濃度の上昇速度が異なるためと考えられる。すなわち、チタン量の少ないろう材では、形成される反応層は薄くなり、侵食速度が同一の場合は短時間で窒素濃度が上昇する。また、チタン量が同一のろう材では、ろう付温度が高いほど侵食速度が早まり、短時間でN濃度が上昇する。また、ろう付時間の経過に伴う侵食速度の低下は、TiN層の成長により珪素及び窒素の反応層への拡散速度が低下するためと推察される。

以上のろう付界面挙動を要約してFig.5-4-1に示す。チタンを含む溶融ろうに、 $Si_3N_4$ 側からSi及びNが溶出すると、溶融ろう中のCu及びTiとともにTi-Cu-Si-N層として晶出する(①)。この凝固層に拡散したSi及びNは、溶融しているAg-Cu-Ti領域との境界部まで拡散し、Si及びNの供給源として作用する。このため、Si及びNと親和性の強いTiがこの領域に偏析し(②)、反応層の成長と $Si_3N_4$ の侵食が並行して進行する(③④)。反応層に拡散した窒素は、ろう付初期には主にチタンに固溶し、珪素は $Ti_5Si_3$ 相を形成する。ろう材中央部のチタンが枯渇すると、反応層へのチタンの偏析はとまるが、珪素及び窒素の反応層への拡散は継続する。反応層中の窒素濃度が上昇すると、 $Si_3N_4$ と反応層の間にTiN層の成長が始まり、侵食速度が低下するものと推察される(⑤)。

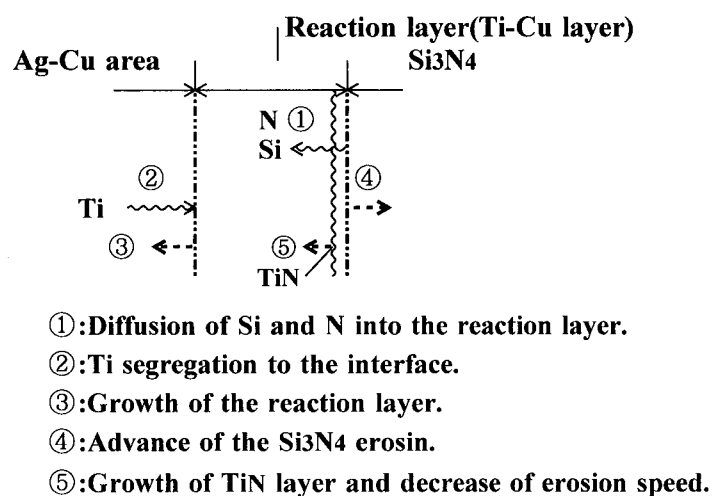


Fig.5-4-1 Schematic view of the interfacial reaction.

## 5.5 結 言

ろう付面の侵食現象に注目して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ とAg-Cu-Ti系ろうとの接合界面挙動を検討した。主な結果及び結論は以下のように要約される。

(1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ の活性金属ろう付面は、Si及びNが反応層へ拡散することにより侵食を受ける。

(2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ろう付面の侵食量はろう付時間の平方根に比例する放物線則に従い、侵食反応の活性化エネルギーは127.5kJ/molである。

(3) ろう材のチタン含有量は侵食現象の継続に影響し、チタン量の少ないろう材では短時間に侵食速度が低下する。

(4)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ のろう付界面には、ろう付時間の経過とともにTiN層が成長する。

(5) TiN層の成長には、反応層中の窒素濃度の上昇が影響するものと推察される。

## 第5章の参考文献

- (1) 齊藤, 鈴村, 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(1996)p563-569
- (2) 齊藤, 鈴村, 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(1996)p717-722
- (3) 齊藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究 (第3報), 溶接学会論文集, 17-1(1999)p41-49
- (4) 王, 沖: ろう接による窒化ケイ素セラミックス/活性金属Tiの接合界面の変化挙動, 表面技術, 46-3(1995)p260-264
- (5) 岡村ら: 活性金属ろうによる炭化ケイ素セラミックスの接合 (第1報), 溶接学会論文集, 9-4(1991)p272-279
- (6) 田中ら: 田中固体融合プロジェクト研究論文集, 科学技術振興事業団(1998)p39-44
- (7) 奈賀, 田中, 岡本: 溶接学会論文集, 4-3(1986)p113-119
- (8) 中尾, 西本, 才田: 金属・セラミックス接合研究会, 日本金属学会 (1989. 2. 2)p1-6

## 第6章 低融点活性金属ろう材の開発

### 6.1 緒言

活性金属ろう材には、銀銅共晶ろうにチタンを添加したろう材が主に用いられてきた。これらのろうの融点は約1073Kであり、接合には1123K以上の加熱が必要となる。このろうを用いてルビーをろう付すると、ろう付面は侵食を受け変色する。ろう付面変色は、ろう付面の光の反射率の低下により生ずるが、ろう付温度を低下して侵食を抑制すると、変色の抑制に有効であることが第3章の研究から明らかとなった<sup>(1)</sup>。

一方、セラミックスと金属のろう付部には、冷却過程で両者の熱膨張差に起因する応力が発生し、接合特性を低下させることも知られている<sup>(2)</sup>。ろう付温度の低下は、この発生応力を低減する点でも有効と考えられる。

そこで本章では、ろう付面の変色抑制と発生応力低減を目的として、低融点活性金属ろう材の開発を試みた。各種の低融点金属にチタンを添加したろう材を用いて、ルビーとのろう付特性を調べ、ろう付面の変色抑制と同時に接合強度の改善について検討した。

また、接合温度の低下は変色の抑制には有効であるが、セラミックスとろう材間の反応を抑制させることから、接合強度の低下を起こす可能性もある。そこで、ろう付温度が異なり、異なるろう付面侵食形態を示すろう付条件でルビーとコバールをろう付し、ルビーろう付面の侵食形態の違いが接合強度に及ぼす影響を調べた。得られた実験結果をもとに、ろう付面の変色を抑制できる低融点高強度ろう材の可能性について考察した。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 供試材及びろう材

接合に用いたセラミックスは、厚さ 5.0mmの人工ルビー板である。接合面はミラー指数で  $(10\bar{1}2)$ 面に相当し、表面粗さが  $Ra(0.4\mu m)$ 以下になるまで研磨して用いた。接合金属には直径3.0mmのコバルル丸棒と直径3.0mmの銀合金丸棒(92.5mass%Ag-7.5mass%Cu)を用いた。ろう材には、厚さ $100\mu m$ 、純度 99.99 mass%の低融点金属箔と、厚さ $2\mu m$ 、純度99.99mass%のチタン箔を各種の条件で積層して用いた。使用した低融点金属箔はインジウム、錫、鉛、カドミウム及び亜鉛であり、合金化による強度改善を目的として、厚さ $35\mu m$ 、純度99.99 mass%の銀および銅箔も用いた。Pb、Cdの使用は環境上好ましくないが、融点が低く接合特性の改善が期待されることから実験に用いることとした。

### 6.2.2 低融点ろうのルビーとの接合性

低融点金属箔およびチタン箔を、Fig. 6-2-1に示す25種類の条件で積層したろう材を用い、ルビーへの接合性を調べた。ルビー及びコバルルを、Fig. 6-2-1に示す形状に配置し、 $2\times 10^{-2}$  Paの真空炉内で853K-600sの接合条件においてろう付を行った。接合部のろうの厚さを一定とするため、直径  $50\mu m$ のタングステンワイヤを接合部にはさみスペーサーとして用いた。接合可能となった試験片は、第2章の Fig. 2-2-3に示す方法を用いて材料試験機により室温における接合強度を測定した。

### 6.2.3 接合強度に及ぼす合金化の影響

低融点金属ろうによる接合部は、10MPa 以下の低い接合強度を示したが、ろう材内で破断を起こすものもある。これは、ルビーとろう材間の接合強度が、ろう材強度より大きいことを示すものであり、ろう材強度が改善できればある程度接合強度も改善できるものと推察される。そこで、合金化によるろう材強度の改善を目的として、良好な接合性を示したIn-Ti系ろうをベースに、Pb、Ag、Cd及びCuを合金化した場合の接合強度への影響を調べた。

実験に用いた金属箔積層条件をTable 6-2-1に示す。接合金属にはコバルル

を用い、接合条件は853K-120sとした。接合方法及び接合強度の測定方法はFig. 6-2-1及びFig. 2-2-3と同様の方法を用いた。また、接合金属の溶融ろうへの溶出の影響を調べるため、Table 6-2-1の(A)及び(B)の箔積層条件では、接合金属に銀合金丸棒 (92.5mass%Ag-7.5mass%Cu)を用い、853K-1200sの接合条件で接合試験片を作製し、同様の方法で接合強度を調べた。

#### 6.2.4 In-Pb-Ag-Ti系ろう内の元素挙動

In-Ti系ろうへのAg及びPbの合金化は、接合強度の改善に有効性を示した。強度改善に及ぼす合金元素の影響を調べるため、893K-900sの接合条件でIn-Pb-Ag-Ti系ろうによりルビー同士を接合し、第2章の Fig. 2-2-4と同様の方法で接合断面におけるろう材構成元素の分布をEPMAにより調べた。また、合金化に伴う硬さの変化を調べるため、In-Ti-In、In-Ti-Pb およびIn-Ti-Agの3種類の箔積層ろうを863K-300sでルビー上にろう付したのち、ろうの硬さをマイクロビッカース硬度計で測定した。また、In-Pb-Ag-Ti系ろうを873K-600sの接合条件でルビー上にろう付し、その表面からX線回折を行ってろう材の構成を調べた。

#### 6.2.5 ろう付面の侵食形態と接合強度

接合温度の低下はろう付面変色の抑制には有効であるが、セラミックスとろう材間の反応を抑制させることから、セラミックスとろう材間の接合強度が低下する可能性もある。そこで異なるろう付面侵食形態を示すろう付条件でルビーとコバールをろう付し、ろう付面の侵食形態の違いが接合強度に及ぼす影響を調べた。選定したろう付条件は、第3章で異なるろう付面変色を示した、市販の72mass%Ag-26mass%Cu-2mass%Tiろう A による1173K-900sと、60mass%Ag-24mass%Cu-14mass%In-2mass%Tiろう B による1023k-60s、及び 58.7mass%Ag-40.8mass%In-0.5mass%Tiの箔積層ろう C による893K-900sである。接合方法及び接合強度の測定方法は、Fig. 6-2-1及び第2章に示したFig. 2-2-3と同様の方法である。

| Metal B<br>Metal A | In | Sn | Pb | Cd | Zn |
|--------------------|----|----|----|----|----|
|                    | In | 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 |

Jig  
 Bonding Metal  
 Thermocouple  
 Tungsten Wire (50  $\mu$  m)  
 Metal B (100  $\mu$  m)  
 Ti Foil (2  $\mu$  m)  
 Metal A (100  $\mu$  m)  
 Ruby  
 No.1 ~ 25:  
 Piling Combinations  
 of Metal Sheets

**Fig.6-2-1** Assembling of brazing specimens and piling method of metal sheets for the brazing filler metals (853K-600s).

Table 6-2-1 Piling methods of metal sheets used for brazing filler metals.

| Condition                                                       | Piling methods of metal sheets used for brazing fillers |   |                 |   |               |                                            |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---|-----------------|---|---------------|--------------------------------------------|
| ( A )                                                           | Ruby                                                    | / | In(100 $\mu$ m) | / | Ti(2 $\mu$ m) | / In(100 $\mu$ m) / Kovar or Silver        |
| ( B )                                                           | Ruby                                                    | / | In(100 $\mu$ m) | / | Ti(2 $\mu$ m) | / Pb(100 $\mu$ m) / Kovar or Silver        |
| ( C )                                                           | Ruby                                                    | / | In(100 $\mu$ m) | / | Ti(2 $\mu$ m) | / Ag(35 $\mu$ m) / In(100 $\mu$ m) / Kovar |
| ( D )                                                           | Ruby                                                    | / | In(100 $\mu$ m) | / | Ti(2 $\mu$ m) | / Ag(35 $\mu$ m) / Pb(100 $\mu$ m) / Kovar |
| ( E )                                                           | Ruby                                                    | / | In(100 $\mu$ m) | / | Ti(2 $\mu$ m) | / Cd(100 $\mu$ m) / Kovar                  |
| ( F )                                                           | Ruby                                                    | / | In(100 $\mu$ m) | / | Ti(2 $\mu$ m) | / Cu(35 $\mu$ m) / In(100 $\mu$ m) / Kovar |
| Brazing Condition: 853K-120s for Kovar , 853K-1200s for Silver: |                                                         |   |                 |   |               |                                            |

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 低融点金属箔積層ろうのルビーとの接合性

Fig.6-3-1に、低融点金属ろうのルビーへの接合性試験結果を示す。図中でBと示した箔積層条件は接合可能となったものを、Nは全く接合しなかったものを示す。また、B\*は接合可能なもののろう付部にチタン箔の一部が融け残っており、ろうのルビーへの濡れもBより劣っているものを示す。接合可能となった箔積層条件でも、チタン箔を添加しないと全く接合できないことから、ろう材中のチタンはルビーとの接合に不可欠な元素といえる。接合可能となった試験片の接合強度は10MPa 以下の値を示し、B\*で示した接合条件では、ルビーとろう材間で破断するものが多い。一方、Bで示したろう材の接合部では、ろう材内部で破断を起こした。この結果は、ルビーとろう材間の接合強度がろう材強度より大きいことを示すものであり、ろう材強度の改善により接合強度が上昇する可能性を示唆している。

| Metal A \ Metal B                         |    |    |    |    |    |
|-------------------------------------------|----|----|----|----|----|
|                                           | In | Sn | Pb | Cd | Zn |
| In                                        | B  | B  | B  | B* | B* |
| Sn                                        | B* | B* | B* | B* | B* |
| Pb                                        | B  | B* | B* | B* | B* |
| Cd                                        | B* | B* | B* | N  | N  |
| Zn                                        | B  | B* | B* | N  | N  |
| B: Bonded    B*: Bonded    N : Not bonded |    |    |    |    |    |

**Fig.6-3-1 Result of brazing test using low-melting metals.  
(Brazing Condition: 853K-600s)**

### 6.3.2 接合強度に及ぼす合金化の影響

合金化によるろう材強度の改善を目的として、良好な接合性を示すIn-Ti系ろうに、Pb、Ag、Cd 及び Cuを合金化した場合の接合強度への影響を調べた。試験結果を、Fig. 6-3-2に示す。In-Ti系ろうの接合強度は10MPa以下と低いが、Ag又はPb箔を添加すると接合強度は15MPaまで上昇し、特に Ag及びPbを同時添加したIn-Ti-Ag-Pbろう材では接合強度は30MPaまで上昇を示した。Fig. 6-3-3は、金属母材の溶融ろうへの溶出の影響を調べるため、接合金属に92.5Ag-7.5Cu合金丸棒を用いて、ろう材 (A) 及び (B) により853K-1200sでルビーと接合した試験片の引張試験結果である。両ろう材とも、銀合金を用いるとコパールの場合より接合強度は上昇し、ろう材(A)ではばらつきが大きいものの40MPaまでの値を示した。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るものがあり、引張試験の破断は主にルビー内部で起こっている。一方、ろう材(B)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、ろう付過程で銀合金母材の溶融ろうへの溶け込みが起こることから、In-Ti系ろう及び In-Pb-Ti系ろうはIn-Ag-Tiろう及びIn-Pb-Ag-Tiろうとして作用しているものと考えられ、銀の溶融ろうへの溶出によりろう材強度が上昇し、接合強度が上昇したものと推察される。

### 6.3.3 接合強度に及ぼす合金元素の影響

Table 6-3-1は、In-Ti-In、In-Ti-Pb、In-Ti-Ag の3種類の箔積層ろうをルビー上で溶融させた後、ろうの硬さをマイクロビッカース硬度計により測定した結果である。In-Ti系ろうは極めて軟質だが、Pb、Agの添加により硬度は増加し、特に銀の添加により著しい上昇を示すことが判る。

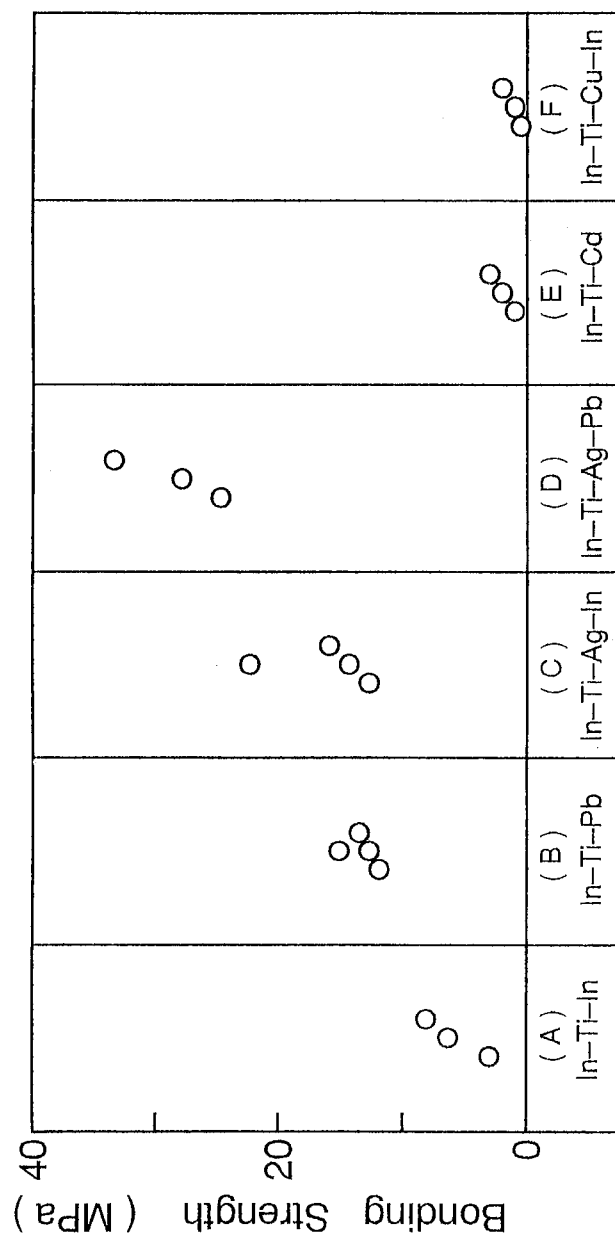
Fig. 6-3-4は、In-Ti-Ag-Pbろう材を用いて893Kでルビー同士をろう付し、その接合断面においてろう材内の各元素の分布状況を調べた結果である。AgとPbは明確に異なる領域に分布しており、両者は合金化し難いものと推察される。一方、Inはろう材領域全面に分布しており、Ag及びPbと合金化することによりろう材強度の上昇に寄与しているものと推察される。Tiの分布に注目すると、大部分はろう材中央部に存在するが、ルビー界面への偏析も認められる。この

ことから、In-Ti-Ag-Pbろう材は 893Kの接合温度でも活性金属ろうとして機能しているものと考えられる。

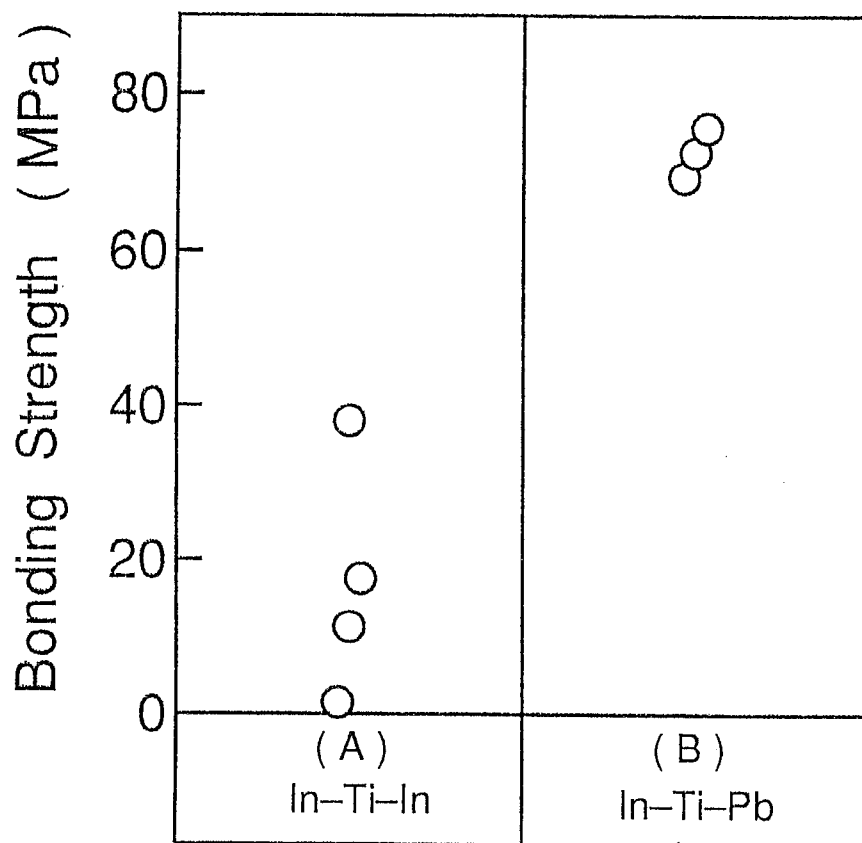
Fig. 6-3-5は、In-Ti-Ag-Pb系ろう材のX線回折結果である。  $\text{AgIn}_2$ 、 $\text{In}_4\text{Ag}_9$ 等に対応する回折ピークが多く認められ、銀とインジウムはこれらの金属間化合物を形成し、ろうの強化に寄与しているものと推察される。

#### 6.3.4 ろう付面の侵食形態と接合強度

Fig. 6-3-6は、Ag-Cu-Ti系ろう A による1173K-900sと、Ag-Cu-In-Ti系ろう B による1023k-60s、及びAg-In-Ti系ろう C による893K-900sでルビーとコパールを接合した試験片の接合強度を示す。 Fig. 3-3-3に示したように、最も大きな侵食形態を示す Ag-Cu-Ti系ろう A の接合強度より、Ag-Cu-In-Ti系ろうの接合強度の方が高い結果を示した。また、これらの試験片の破断はおもにルビー内部で起こっている。



**Fig.6-3-2 Results of the tensile test for ruby to kovar joints brazed with In-Ti base brazing fillers under the condition of the 853K-120s.**



**Fig.6-3-3 Results of the tensile test for ruby to silver-copper alloy joints brazed with In-Ti-In and In-Ti-Pb brazing fillers under the condition of the 853K-1200s.**

**Table 6-3-1 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           |

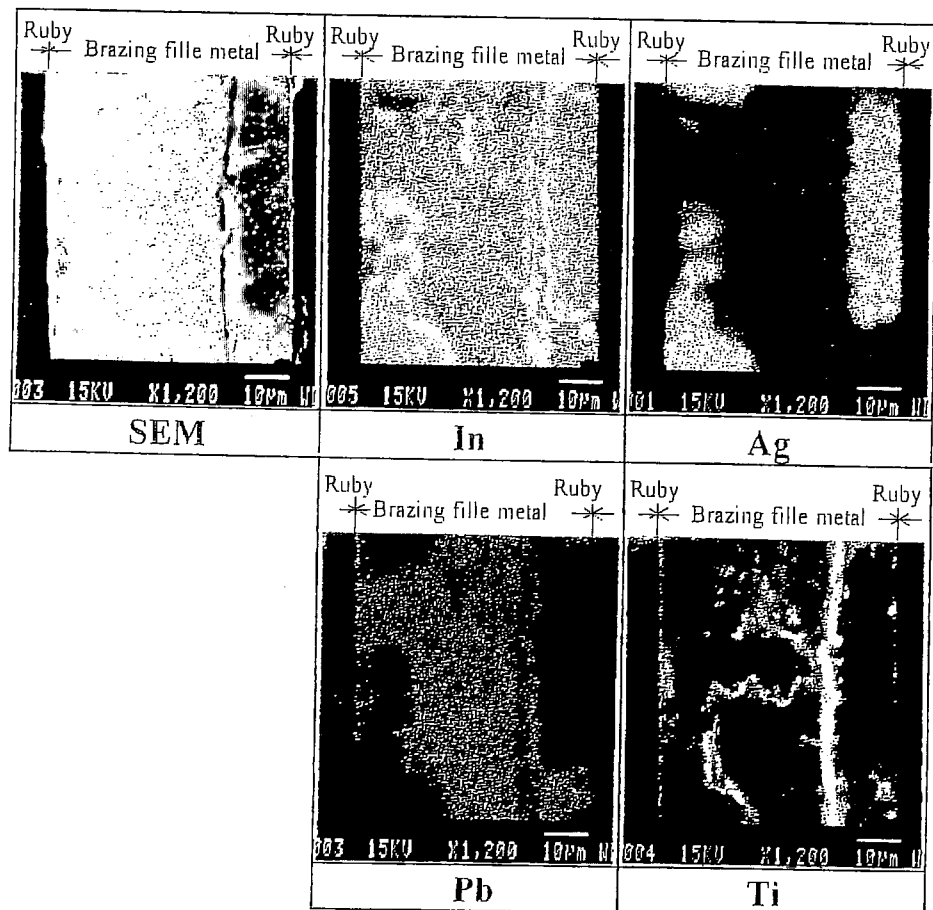


Fig.6-3-4 Element distribution in the In-Ti-Ag-Pb brazing filler brazed at 893K-900s.

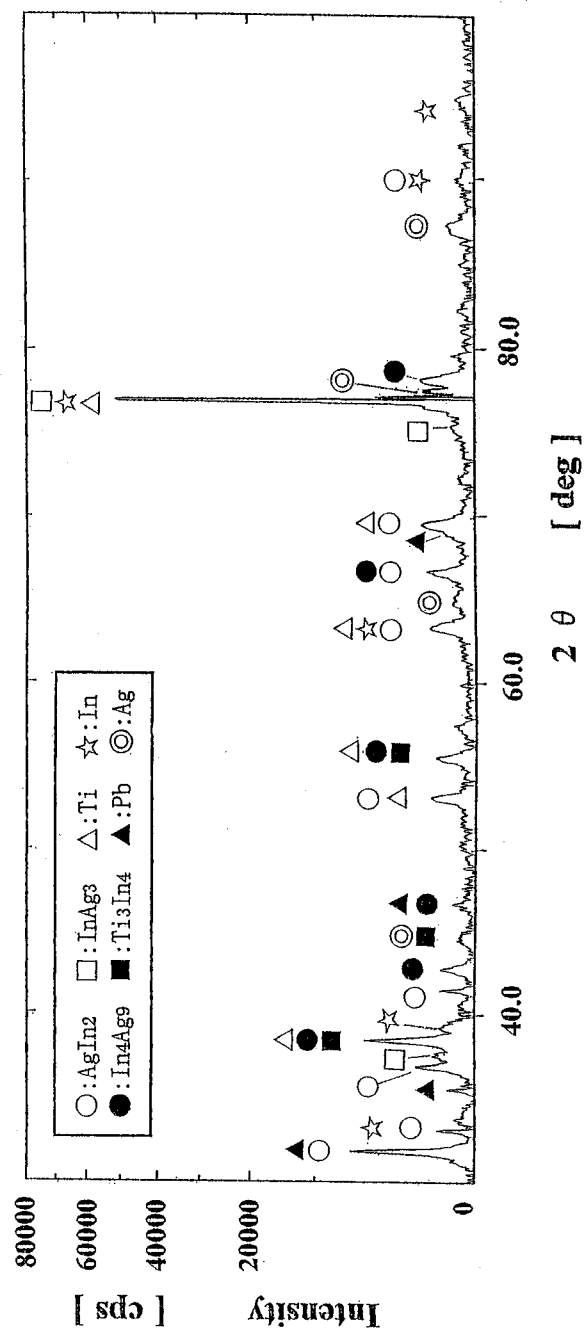
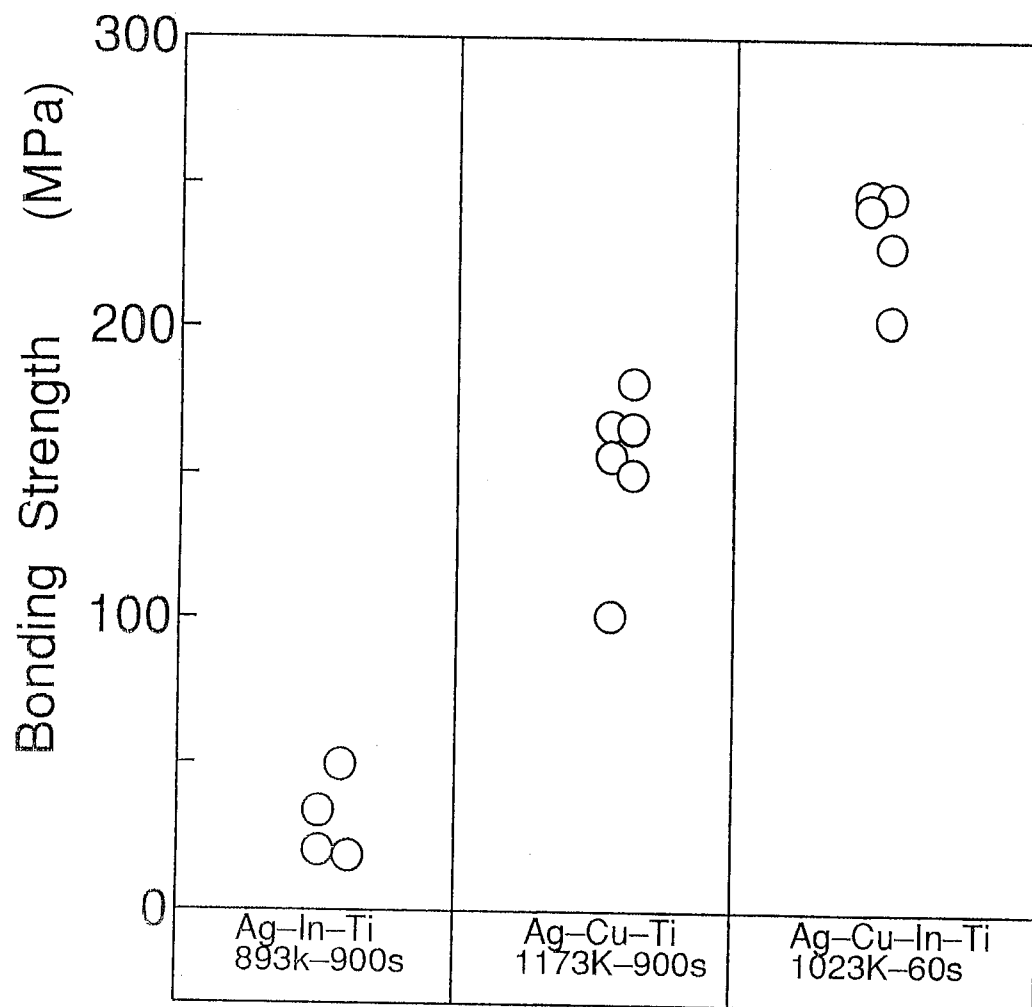


Fig.6-3-5 X-ray diffraction pattern of the In-Ti-Ag-Pb brazing filler brazed to ruby plate at 873K-600s.



**Fig.6-3-6 Tensile strength of ruby to kovar joints showed different discoloration at brazed surface.**

## 6.4 考 察

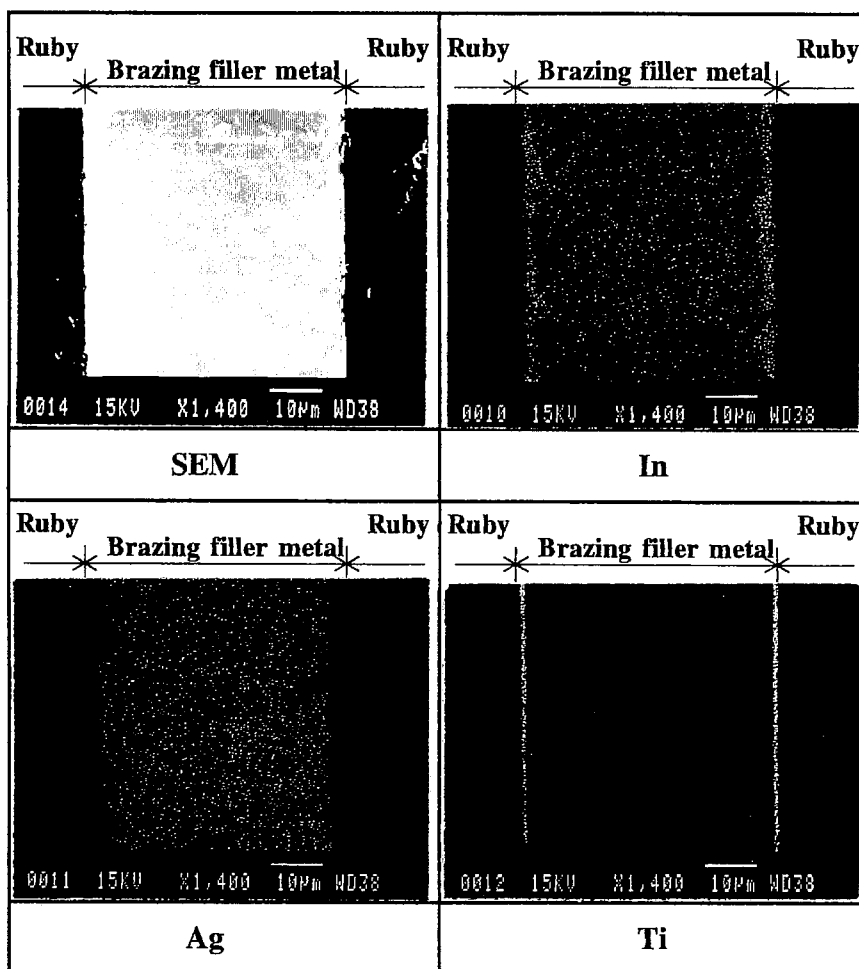
### 6.4.1 低融点ろう材の接合特性

Fig. 6-3-2に示したように、In-Ti系ろうにAgおよびPbを添加すると接合強度の改善が認められた。Table 6-3-1の結果が示すように、InにPbおよびAgを合金化すると硬さが増加するが、特にAgの合金化が硬さの上昇に大きく影響する。In-Ti-Ag-Pbろう材は、Fig. 6-3-4に示したように、主にIn-Pb領域とIn-Ag領域で構成されており、これらの合金相の形成によりろう材強度が上昇し、接合強度も改善されたものと推察される。In-Ag領域の硬さはIn-Pb領域より高いものと考えられ、In-Ti-Ag-Pbろうは硬さの異なる2つの領域で構成されているものと推察される。接合金属に92.5Ag-7.5Cu合金丸棒を用いて、In-Tiろう及びIn-Ti-Pbろうでルビーと接合すると、両ろう材ともコバールの場合より接合強度は上昇する。しかし、In-Tiろうでは、ろう付直後にルビー内部に割れの発生が認められるものがあり、接合強度も大きなばらつきを示す。一方、In-Ti-Pbろう材の接合強度は、70MPaとIn-Tiろうより高い接合強度を示すにも係わらず割れの発生はなく、安定した接合強度を示す。接合金属に銀合金を用いると、ろう付過程で銀が溶融ろう中に溶出し、ろう材の銀濃度の上昇によりろうの硬さが増加し接合強度が上昇するものと推察される。しかし、Table 6-3-1に示したように、In-Ti系ろうへのAgの添加はろうの硬さを著しく増加させる可能性がある。また、Fig. 6-3-5のX線回折結果が示すように、インジウムと銀は $\text{AgIn}_2$ 、 $\text{In}_4\text{Ag}_9$ 等の金属間化合物を形成する。このためIn-Tiろうでは、銀濃度の増加に伴いろうの硬さが増加するとともに、金属間化合物の形成量も増加して脆化してくるものと推察される。このため、ろうが凝固した後の冷却過程で、接合部に大きな応力が発生し割れを発生するものと推察される。

一方、In-Ti-Pbろうは、硬さの異なるIn-Pb領域とIn-Ag領域で構成されており、このろうの構成がろうの脆化を抑制し、靱性を維持しているものと推察される。本ろう材の接合部はろう材内部で破断することから、ルビーとろう材間は70MPa以上の接合強度を有しているものと推察され、ろう材強度の改善により更に高強度接合が図れる可能性を示唆している。

In-Ti-Pb-Agろう内のTiの分布に注目すると、Fig. 6-3-4に示したように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、893K程度の温度域でも活性金属ろうとしての挙動を示している。高融点を有するチタンが溶融ろう中でルビー界面に移行するためには、ろう材に溶融するとともにセラミックスと反応性を有する必要がある。

Ag-Cu-Ti系ろう内のチタンは、銅とともにセラミックス界面に移行し反応層を形成することが知られている<sup>(3)</sup>。これは、溶融ろう中でチタンが銅と共存することで融点を下げ、セラミック界面への移行を容易にしているものと推察される。この視点からIn-Ti-Pb-Agろう内のTiの分布に注目すると、チタンはインジウムと共存して分布しており、インジウムとともにセラミック界面に移行する可能性を示唆している。Fig. 6-4-1は、In-Ag-Tiろうにより1023K-900sでルビー同士をろう付し、接合界面の元素分布を調べた結果である。セラミック界面のチタンの偏析部に隣接して、インジウム濃度が上昇している領域が認められる。この結果は、ろう材中のチタンがインジウムと共に界面に移行し、その後チタンが優先的にセラミックスと反応を起こした可能性を示唆している。活性金属ろう付温度を低下させるためには、従来のろう材より低い融点を有し、しかもこれらの温度域でセラミックスと反応性を有するろう材が必要となるが、In-Ti-Pb-Agろうは低融点活性金属ろう材として有効な合金系と思われる。



**Fig.6-4-1 Element distribution in the In-Ag-Ti brazing filler brazed at 1023K-900s.**

#### 6.4.2 接合強度に及ぼすろう付面の侵食形態

Fig. 6-3-6の実験結果に示したように、ルビーとコパールの接合では、従来から用いられてきた72Ag-26Cu-2Tiろうより、60Ag-24Cu-14In-2Tiろう材の接合強度が高い結果を示した。また、ほとんどう付面侵食を起こさないIn-Ti-Pb系ろうによるルビーと銀の接合部でも 70MPaの接合強度を示し、破断はろう材内部で起こっている。ろう材組成、ろう付温度など異なる接合条件であることから、単純に接合強度を比較することはできない。しかし、これらの結果はセラミックスとろう材間の接合の達成には、72Ag-26Cu-2Tiろうのろう付面が示すような侵食界面は、必ずしも必要ないことを示している。このことから、ろう付面の侵食及び変色を抑制するとともに、更に高強度な接合が可能になるものと考えられる。しかしその実現には、低融点・高強度でかつ溶融 Tiのセラミックスとの反応性が維持できるろう材の開発が必要になるものと考えられる。

## 6.5 結 言

低融点金属箔にチタン箔を積層したろう材を用いて、ルビーと金属の低融点活性金属ろう付について検討した。本章で得られた結果を以下に要約する。

(1) ルビーと全く接合性を示さない低融点金属箔は、チタン箔を積層すると853Kのろう付温度でルビーと接合性を示すようになる。

(2) In-Ti系ろうへAg及びPbを添加すると、接合強度が改善される。

(3) In-Ag-Pb-Ti系ろうは、硬さの異なるIn-Pb相と In-Ag相 より構成され、このろう材構成がろうの靱性を高めるものと推察される。

(4) In-Ag-Pb-Ti系ろうは、893K程度のろう付温度でチタンのセラミックス界面への偏析挙動を示し、活性金属ろうとして機能する。

## 第6章参考文献

- (1) 齊藤，鈴村，小川：人工ルビーと金属の接合に関する研究（第3報），溶接学会論文集, 17-1(1999)p41-49
- (2) 浜田邦彦，暮石正義ら：アルミナセラミックスと鋼の接合（第2報），溶接学会論文集, 4-1(1986)p73-78.
- (3) 齊藤，鈴村，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(1996)p717-722

## 第7章 結 論

セラミックスと金属の活性金属ろう付において、セラミックス側ろう付面が侵食される現象に注目して活性金属の偏析現象、反応層の成長メカニズム、ろう付面の変色現象等の接合界面挙動を研究した。また、ろう付面の変色を抑制する目的で、低融点の活性金属ろう材の開発を行った。

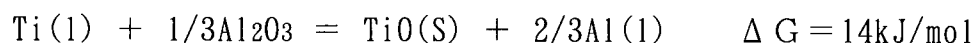
### 7.1 ルビーの活性金属ろう付

ルビーとAg-Cu-Ti系の活性金属ろう界面には、Ti及びCuを主成分とし、微量のAl及びOを含有する反応層がろう付初期から形成される。この反応層は、チタンを含む熔融ろうにルビーが接し、Al及びOがろう材側に溶出することによりTi-Cu-Al-O層として晶出したものと推察される。この反応層には、ろう付時間とともにルビー構成元素のAlおよびOが更に拡散することにより、ルビー側ろう付面は侵食をうける。一方、反応層内に拡散したAlおよびOは、ろう材境界部まで拡散し、溶融しているAg-Cu-Ti系ろうに対し、AlおよびOの供給源として作用する。このため、ろう材構成元素のなかでAlおよびOと親和性の高いTiがCuとともにこの領域に優先的に偏析して晶出する。すなわち、反応層の成長は、ルビーの侵食に伴うAlおよびOの反応層への拡散と、反応層境界部へのTi及びCuの晶出が並行して進むことにより進行する。同様の反応層成長が、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とAg-Cu-Ti系の活性金属ろう界面においても認められた。このことから、未解明であった反応層の成長メカニズムおよび活性金属のセラミックス界面への偏析挙動には、セラミックス側から反応層へ拡散するセラミックス構成元素の挙動が重要な役割を演じていると言える。

反応生成物を解析すると、ルビーとAg-Cu-Ti系ろうのろう付初期における反応層は、Cu、Ag及びTiの他、CuTi、Cu<sub>3</sub>Ti、AlTi 及びCu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O等の金属間化合物で構成されており、TiO等のチタン酸化物の形成は認められなかったが、ろう付時間の経過とともに反応層中のAlおよびO濃度が上昇すると、ルビーに接してTiO層の形成が認められた。

すでに報告されている研究では、アルミナ単結晶やアルミナ焼結体の活性金

属ろう付界面及びチタンとの固相接合界面では、アルミナがチタンに還元されチタン酸化物を形成するとの報告は多いが、接合界面反応の一致した見解は得られていなかった。また、アルミナがチタンで還元される反応も、単純な還元反応では熱力学的に説明できていない。すなわち、次式の自由エネルギー変化を計算すると、1800℃の高温下においても $\Delta G$ は正の値となり、この反応は進行しないことになる。



この点に関し、A. J. Moorhead らはアルミナを構成するAl及びOがチタンに固溶する時の自由エネルギー変化を考慮すると、上記の反応の自由エネルギー変化は負となり、この反応の進行は熱力学的にも説明できるとしている。すなわち、彼らはアルミナを構成するAl及びOがチタンにまず固溶し、その後TiOを形成すると仮定して自由エネルギー変化を計算した。本研究のルビーとAg-Cu-Ti系ろうとの接合界面では、まずルビー側から反応層へAl及びOの拡散が起こり、その後TiO層が形成されることが認められ、A. J. Moorhead らの予測に従う結果を示した。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とAg-Cu-Ti系の活性金属ろう界面においても、従来報告されているTiNの形成はろう付初期には認められず、反応層中のN濃度の上昇とともにTiN層が成長してくるのが認められた。以上のように、セラミックスの活性金属ろう付界面の挙動には、セラミックス側ろう付面でおこる侵食現象が極めて重要な影響を及ぼしているといえる。

また、接合強度に関しても、従来から反応層が厚く成長すると接合強度が低下すると言われてきたが、単に反応層の厚さだけでは接合強度の低下現象を明確に説明できていなかった。本研究で認められたセラミックスろう付面の侵食現象は、反応層の成長とともに進行するが、同時に反応層内のセラミック構成元素の濃度を上昇させる。ルビー及び窒化ケイ素を構成するAl、O、Si及びN等の元素は、チタンに固溶し易く、固溶量の増加とともにチタンを著しく脆化させることが知られている。このため、反応層の成長に伴う接合強度の低下は、反応層内のセラミック構成元素濃度の上昇により、反応層が脆化することに

よって起こるものと考えられる。

セラミックスろう付面が侵食される現象は、ルビー、サファイア等の宝石にろう付した場合、ろう付面が変色する現象も引き起こす。ルビー及びサファイアろう付面は、侵食とともに表面の平坦度が低下し、光の反射率が低下することにより変色する。これらの変色は、侵食現象が抑制されるろう付条件で接合すると抑制される。侵食現象の抑制には、ろう付温度の低下が有効であり、活性金属ろう付を宝飾製品へ適用するためには、従来のろう材より融点の低い活性金属ろう材の使用が有効と思われる。

## 7.2 低融点活性金属ろう材の開発

活性金属ろう材としては、Ag-Cu-Ti系、Ni-Ti系、Cu-Ti系等の合金が用いられてきた。これらのろう材を用いてルビー、サファイア等にろう付すると、ろう付面は侵食を受けて変色する。これらの変色は、侵食現象が抑制される条件、すなわち低いろう付温度で接合すると抑制される。

セラミックスと金属の接合温度を低下させる方法としては、金属との接合前にセラミックス接合面をメタライズしておき、その後融点の低いハンダやろう材で金属と接合する方法が研究されているが、メタライズは高温で行うことから、変色抑制には有効ではない。

そこで本研究では、各種の低融点金属箔にチタン箔を積層したろう材を用いて、600℃程度の温度で直接セラミックスと接合可能なろう材の開発に取り組んだ。その結果、In-Ti-Ag-Pbろう材は600℃以下の接合温度でセラミックスと良好な接合性を示し、約30MPaの接合強度を示した。このろう材は、硬さの異なるIn-Pb領域とIn-Ag領域で構成されており、ろう材中のチタンはルビー界面に偏析し活性金属ろう材としての挙動を示した。接合金属母材に銀合金を用いてIn-Pb-Ti系ろうでルビーと接合すると、接合金属側からろう材へ銀が溶出し、接合強度は70MPaまで上昇した。このことから、In-Ti-Ag-Pbろう材はろう材組成の調整によりこの程度の接合強度が得られるものと推察される。

融点の高いチタンが溶融ろう中でルビー界面に移行するためには、ろう材に溶融するとともにセラミックスと反応性を有する必要がある。Ag-Cu-Ti系ろう

内のチタンは、銅とともにセラミックス界面に移行し、反応層を形成する。これは、溶融ろう中でチタンが銅と共存することで融点を下げ、セラミック界面への移行を容易にしているものと推察される。この視点からIn-Ti-Pb-Agろう内のTiの分布に注目すると、チタンはインジウム分布領域に共存しており、またセラミック界面のチタンの偏析部に隣接してインジウム濃度の上昇した領域も認められる。このことから、ろう材中のチタンはインジウムと共に界面に移行し、その後チタンが優先的にセラミックスと反応を起こすものと考えられる。低融点活性金属ろう材としては、低い融点を有し、しかもこれらの温度域でチタンを溶融させるとともにチタンのセラミックスとの反応性を維持する必要がある。In-Ti-Ag系ろう及びIn-Ti-Pb-Ag系ろうは、これらの特性を有する合金系であり、低融点活性金属ろう材として機能することが判った。今後は、これらの合金系をベースに、組成調整及び合金化等の方法を通して接合強度の改善を図る必要がある。

## 謝 辞

本研究の遂行およびまとめにあたり、日々ご指導いただきました東京工業大学 工学部 鈴木暁男教授に心より感謝申し上げます。鈴木暁男教授には、昼夜および日曜祝日を問わずご指導いただき、研究に対する姿勢から研究の遂行方法、研究発表の仕方、研究論文の書き方に至るまであらゆることを懇切丁寧に、ときに厳しくご教授いただき、今日、博士論文をまとめ上げるまで教育していただきました。また、鈴木暁男教授の物事に対する姿勢にふれ、その大切さを肌で感じることができました。研究だけでなく、人生の先輩として多くのことをご教授いただきました鈴木暁男教授に心より御礼申し上げます。

また、本論文執筆するにあたり、ご教示およびご助言を頂きました東京工業大学工学部の恩澤忠男教授、井関孝善教授、戸倉和教授、高橋邦夫助教授に厚く御礼申し上げます。

また、名城大学 理工学部 小川宏隆教授には、本研究の初期から折にふれた確なご教示およびご助言を頂きました。また、時に励ましの言葉を頂き、研究遂行の支えとなりました。ここに、心から御礼申し上げます。

また、鈴木研究室では、池庄司敏孝 助手をはじめ平成9年度工学部卒業生松崎将健君、平成10年度大学院卒業生橋本正孝君には、実験遂行上多くのご協力をいただきました。また、鈴木研究室を卒業された載さん、斎藤さん、鳥居さん、山本さんをはじめ、多くの良き仲間にも恵まれ、大変楽しい生活を送ることができました。深く感謝するとともに、今後の大いなる発展をお祈り致します。

最後に、大学院における研究活動に御理解、御支援を頂いた山梨県工業技術センターの向山芳世 所長、桑原万喜雄 副所長をはじめ、諸先輩および職員の方々に心より感謝申し上げます。特に、所属部である鮎沢信家技術第2部長、大柴勝彦主任研究員、宮川和幸研究員には多大なご支援、ご協力を頂きました。ここに、心より感謝申し上げます。