チタン箔によるフォルステライトセラミックと ニッケルおよび鉄-ニッケル合金との封着

白根義則* 河原正泰* 松本孝史**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 8 (1982), pp. 815-820

Forsterite Ceramic-to-Nickel and -to-Fe-Ni Alloy Seals with Titanium Foil

Yoshinori Shirane*, Masayasu Kawahara* and Takashi Matsumoto**

Forsterite ceramic-to-nickel and -to-Fe-Ni alloy seals were formed by a reactive alloying method utilizing titanium foil, and the seal strength was measured by tensile tests. Moreover, the interfaces between the materials were examined by optical microscopy, scanning electron microscopy, electron probe microanalysis and X-ray diffraction.

The best thermal treating condition is 1273 K as the heating temperature and 300-600 seconds as the holding time for this method. The highest seal strength was 5 MPa for the forsterite ceramic-to-nickel seal and 7 MPa for the forsterite ceramic-to-Fe-Ni alloy seal. The major part of the fractured surface in the samples sealed with the best condition was the ceramic itself. The lower the heating temperature and/or the shorter the holding time than these of the best condition, the more the separation was apt to take place at the interfaces between the titanium foil and the ceramic, while the higher the heating temperature and/or the longer the holding time, the larger the fractured surface at the interfaces between the titanium foil and the metal became.

Titanium diffused into the ceramic and metal, and the Ti-Ni binary alloy or the Ti-Ni-Fe ternary alloy was formed in the interfaces between the titanium foil and the metal. Titanium is considered to react with SiO_2 to form intermediate layers at the interfaces between the titanium foil and the ceramic.

(Received March 1, 1982)

I. 緒 言

異種材料の工業的封着技術は電球製造におけるガラスと金属との封着に始まり、電子産業の発展とともに応用範囲を拡大し、現在に至っている。また、セラミックスは工業材料としての特殊な優位性に注目され、さまざまな用途での利用開発が急がれている。そこで、セラミックと金属との接着に関する研究は電子材料や歯科材料を始め、複合材料を取り扱う上で重要なものになって来ている。また、酸化物と金属の界面反応に関する研究は学問的にも興味ある問題である。

本研究では、セラミックと金属との接着に関する基礎研究の一つとして、チタン箔を用いた活性金属法により、フォルステライトセラミックとニッケルおよび鉄-ニッケル合金とを封着させることを試みた。さらに、引張試験による封着強度と熱処理条件、破壊面について検討すると共に、EPMA ならびに X 線回折により、封着機構についても若干の考察を加えた。

II. 試 料

フォルステライト (Forsterite, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) セラミックは絶縁性や高周波特性に優れているため、電子管や IC 基板などの誘電材料として広く使用されている⁽¹⁾。本実験には、京都セラミック^(株)製の高純度の焼結フォルステライトセラミックを用いた。これから $1\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の試片を切り出し、封着面はエメリー紙でできるだけ平面にした。なお、試料の X 線回折を行った結果、 Mg_2SiO_4 のピークのみが観測され、本試料は純粋な Mg_2SiO_4 の多結晶体であることが確認された。

ニッケル板は純度 99.6% の、厚さ 7 mm のものを用いた。鉄-ニッケル合金は真空溶解後圧延した、Fe (50 mass%) -Ni 合金で、厚さ 7 mm の板である。なお、ニッケル板および鉄-ニッケル合金ともに $7\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の試片を切り出し、封着用試料とした。

また、チタン箔は東邦チタニウム^(株)製の高純度チタン箔で、厚さは約 25 μm である。

* 熊本大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kumamoto)

** 熊本大学工学部、現在：オーディオテクニカ株式会社 (Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kumamoto. Present address: Audio Technica Co., Tokyo)

III. 実験装置および実験方法

Fig.1 に封着用治具，試料設置方法ならびに炉内装入物を示した。封着用治具は Fe(50 mass%) - Ni 合金製である。この治具に金属ブロック - Ti 箔 - セラミック - Ti 箔 - 金属ブロックとなるようにサンドイッチ状に試料を重ね，封着面が約 0.3 MPa の圧力を受けるようにカウンターウェイトで押さえ，炉内に装入した。なお，上下の金属ブロック (ニッケル板もしくは鉄 - ニッケル合金板) には，後で引張試験を行うための治具が取り付けられるようにネジを切っておいた。熱処理用の炉は開閉式管状ニクロム線電気抵抗炉を用い，炉心管には軟鋼管を用いた。また，炉内には，高純度アルゴンガスを脱水後，773 K に加熱したマグネシウム脱酸炉を通して脱酸した清浄なアルゴンガスを $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ($500 \text{ cm}^3/\text{min}$) で流した。マグネシウム脱酸炉の脱酸効果および炉内での Ti, Fe, C, Al, Mg の酸化状態から推定して，炉内の酸素分圧は $P_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ Pa}$ 程度になっていたものと思われる。

Ti-Ni 系を用いた活性金属法によるセラミックと金属との封着では，1273 K で 300 s (5 min) 保持するのが標準的な熱処理⁽²⁾⁽³⁾とされているが，本研究では最適な熱処理条件を見出すため，種々の温度，時間について実験を行った。すなわち，前記のように重ね合わせた試料を炉内に装入し，清浄なアルゴンガスを流しながら，0.2 K/s ($12^\circ\text{C}/\text{min}$) の昇温速度で，1133~1373 K の所定温度まで加熱した。所定温度に到達後，120~1200 s (2~20 min) の所定時間定温保持し，その後，0.2 K/s で降温し，封着操作を完了した。試料は約 373 K で炉から取り出し，引張試験を行った。引張試験はオートグラフ引張試験機により，クロスヘッド $8.33 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ (0.5 mm/min) で引張り，破壊強度を測定し，これを封着強度とした。

封着強度測定後の試料破壊面はすべて写真撮影し，単位

Fig.1 Sealing apparatus and mount for sealing.

面積当りの封着強度を算出するため，面積計 (planimeter) で封着面積を正確に測定した。同時に，後述する破壊面の占有割合 (破壊面の分類面積比) を測定し，封着強度との関係を考察した。一方，代表的な封着試料を低熔点合金 (ウッドメタル) に埋め込み，垂直方向に切斷，研摩し，封着界面の顕微鏡観察および EPMA による元素分析を行った。

IV. 実験結果

Photo.1 に，引張試験後の試料破壊面を示した。観察の結果，破壊面はすべて次の3つの部分に分類できることが判明した。

- (i) セラミック自体の破壊
- (ii) Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱
- (iii) Ti 箔と金属との境界面での離脱

一つ試料が上記の内の1種類の破壊面のみを持つ場合は希で，一般には，2種類もしくは3種類の破壊面が複雑に入り混じっていた。Photo.1 中，左のものはすべて Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱により破壊したもの，真中はセラミック自体の破壊が約 20%，Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱が約 80% を占めたものである。また，一番右のものはセラミック自体の破壊面が約 8%，Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱面が約 31%，Ti 箔と金属との境界面での離脱面が約 61% という分類面積比を有している。これら分類面積比は熱処理条件，封着強度と密接に関係していると思われる。

Fig.2 には，フォスフェライトセラミックとニッケルの封着における，封着強度と熱処理温度の関係を示した。このときの定温保持時間は 300 s である。また図中には，破壊面の分類面積比を円グラフで示した。なお，封着強度は同一条件における2回の実験値のばらつきを縦線で，平均値を○で示した。図から明らかのように，約 1273 K における熱処理で封着強度は極大値を示し，約 3 MPa の値となった。またこのとき，セラミック自体の破壊面が大きな割合を占めた。さらに，熱処理温度が低いと，Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱が起こり，温度が高いと，Ti 箔と金属との境界面での離脱が起こりやすくなる傾向がみられた。

Fig.3 は，同様にフォスフェライトセラミックと鉄 - ニッケル合金との封着における，封着強度と熱処理温度および分類面積比との関係を示したものである。フォスフェライトセラミックと鉄 - ニッケル合金との封着では，一般に，Fig.2 に示したニッケルとの封着のときよりも封着強度は大きくなった。また，ニッケルとの封着の場合と同様，約 1273 K における熱処理で封着強度は極大値を示し，鉄 - ニッケル合金との封着では，封着強度は約 7 MPa になった。破壊面の分類面積比は Fig.2 と同様，温度が低いと Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱面が大きく，これより高温に

Ceramic destroyed surface	0 %	19.7 %	8.1 %
Ti - Ceramic interface	100 %	80.3 %	31.1 %
Ti - Metal interface	0 %	0 %	60.8 %

Photo.1 Structure of the fractured surface.

Fig.2 Effects of the sealing temperature on the seal strength and the fractured surface. (forsterite ceramic-to-nickel seal)

なると Ti 箔と金属との境界面での離脱面が大きくなった。

Fig.4 には、フォスフェイトセラミックとニッケルとの封着において、1273 K に保持したときの保持時間と封着強度および分類面積比との関係を示した。図から明らかに、保持時間 600 s において封着強度は極大値を示し、約 5 MPa の値となり、このとき、セラミック自体の破壊面も最大面積を占めた。また、保持時間が短かいと Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱面の面積が増加し、保持時間が長いと Ti 箔と金属との境界面での離脱面の面積が増加する傾向がみられた。

Fig.2~Fig.4 の結果から、最適熱処理条件のもとでは、

Fig.3 Effects of the sealing temperature on the seal strength and the fractured surface. (forsterite ceramic-to-Fe-Ni alloy seal)

約 3~7 MPa の封着強度が得られることが判明した。一般の用途では、封着強度は 2 MPa 以上あれば問題とならない⁽⁴⁾ので、本法は実用に供するものと思われる。

V. 考 察

チタン箔を用いた活性金属法により、フォスフェイトセラミックとニッケルおよび鉄-ニッケル合金との封着が可能となった。最適熱処理条件は、加熱温度 1273 K、保持時間 300~600 s (5~10 min) であった。また、フォスフェイトセラミックと鉄-ニッケル合金との封着強度の方

Fig.4 Effects of the holding time on the the seal strength and the fractured surface. (forsterite ceramic-to-nickel seal)

がニッケルとの封着強度よりも高くなった。最適熱処理条件付近で封着した試料の破壊面はセラミック自体の破壊面が大きな割合を占めていた。さらに、熱処理条件と封着強度および破壊面の分類面積比との間には、密接な相関関係があるように思われた。そこで、試料の熱膨張率測定、封着界面の顕微鏡観察、EPMA による元素分析、破壊面のX線回折を行い、これらの結果を考察するとともに、封着機構についても若干の検討を加えた。

1. 試料の熱膨張率

熱処理過程の収縮差によって生じる内部応力の点から、今回のような封着で良好な結果を得るには、各試料の熱膨張特性が近似していることが望まれる。そこで熱膨張測定機(サーモフレックス)によって、用いたニッケルおよび鉄-ニッケル合金の熱膨張率を測定した。その結果を、フォステライトセラミックおよびチタンの熱膨張率の文献値⁽³⁾とともに Fig. 5 に示した。フォステライトセラミックとチタンの熱膨張特性は非常に近似し、鉄-ニッケル合金の熱膨張特性も室温から 773 K 付近までは、それらと近似したものとなった。一方、これらと比較して、ニッケルの熱膨張率は多少大きくなった。なお、室温から 773 K 付近までの熱膨張係数(α)は、フォステライトセラミック、

Fig.5 Thermal expansion curves of forsterite ceramic, Ti, Ni, and Fe-50Ni alloy.

チタンおよび鉄-ニッケル合金が $(8 \sim 9.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、ニッケルが $(13 \sim 15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となり、この値は他の文献値⁽⁵⁾ともほぼ一致した。これらのことから、今回のような組み合わせでは、ニッケルとの封着よりも鉄-ニッケル合金との封着の方が好都合であることがわかり、これは実験結果とも良い対応を示した。

2. 顕微鏡観察

フォステライトセラミックとニッケルとの封着について、代表的な封着部断面の光学顕微鏡写真を Photo. 2 に示した。一番左のものは 1183 K で、真中のものは 1273 K で、右のものは 1373 K で、それぞれ 300 s 保持したものである。封着強度が極大値を示す 1273 K で熱処理した真中のものでは、Ti 箔とセラミックとの境界面に灰色の中間層が、Ti 箔と金属との境界面には白色の Ti-Ni 合金層

Photo.2 Cross sections of the sealing layer in the forsterite ceramic-to-nickel seal.

が観察された。熱処理温度が低い一番左側のものでは、Ti-Ni 合金層は整っているが、Ti 箔とセラミックとの境界面には中間層がほとんど観察されない。一方、熱処理温度が高い一番右側のものでは、Ti 箔とセラミックとの境界面の中間層はかなり成長しているが、Ti 箔と金属との境界面が荒れ、ここに数多くの空隙が観察された。また、同じ 1273 K で熱処理したものでも、保持時間が短かすぎると Ti 箔とセラミック界面の中間層が薄くなり、保持時間が長すぎると Ti 箔と金属との境界面に多くの空隙が観察された。これらの傾向は鉄-ニッケル合金との封着でもみられ、これは最適熱処理条件よりも低温もしくは短時間であると Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱が起こりやすくなり、これよりも高温もしくは長時間であると Ti 箔と金属との境界面での離脱が起こりやすくなるという Fig. 2~4 の分類面積比とよい対応を示している。

Photo. 3 には、セラミックと鉄-ニッケル合金との封着部界面の走査型電子顕微鏡写真(a)と、TiK α 特性 X 線像(b)を示した。試料は 1273 K で 300 s 保持し、熱処理したものである。なお、写真(a)中の波線は TiK α による線分析結果、横線はその線走査位置である。ここで、Ti はセラミックと金属(鉄-ニッケル合金)の両者に拡散していることがわかる。なお、走査型電子顕微鏡観察から、Ti 箔

Ceramic : Ti foil : Fe-Ni alloy

Photo.3 Scanning electron micrograph of the forsterite ceramic-to-Fe-Ni alloy reaction zone (a) and characteristic X-ray image of the same area formed by Ti K α (b).

とセラミックとの境界面にみられる中間相の厚さは 3~5 μm 、Ti 箔と金属との境界面にみられる合金相の厚さは 15~20 μm であることが判明した。

3. EPMA による元素分析

Fig. 6 にセラミックとニッケルとの封着部の EPMA (X 線ビーム径: 1 μm) によるライン分析結果を示す。熱処理温度は 1273 K、保持時間は 300 s の試料である。なお、セラミックと鉄-ニッケル合金との封着部の元素分析も同様の結果となった。ここで Ti 箔とセラミックとの境界面では、Ti とセラミックとが相互に拡散して、中間相を形成している。一方、Ti 箔と金属との境界面は Ti-Ni の 2 元合金、もしくは Ti-Ni-Fe の 3 元合金相になっていると推察された。ここで、Ti-Ni 2 元系の共晶温度が 1228 K である⁽⁶⁾ことから、これら合金相は一度溶融して形成されたものと思われる。また、Ti はセラミックと金属の両者に拡散しているが、Ti 箔の中央部には Ti のみの部分が存在し、Ni ならびに Fe-Ni がセラミックと反応していないことがわかった。

Fig.6 EPMA line analysis of Ni, Ti, Si, Mg, and O in the sealing layer between forsterite ceramic and nickel.

4. X 線回折

良好な封着試料では、Ti 箔とセラミックとの境界面に、厚さ 3~5 μm の灰色の中間相が観察され、これが封着に大いに寄与していると推察された。この中間相の形態を考察することは、酸化物と金属の界面反応に関する研究という点からも興味ある問題である。ここで、この中間相は単なる Ti の固溶拡散によって生成したものとも思われるが、何らかの化学反応も関与していると思われるため、破壊面の X 線回折を行った。**Fig. 7** には Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱した、中間相と思われる物質で覆われたセラミック側の破壊面の X 線回折結果を示した。なお、試料はフォーステライトセラミックとニッケルの封着試料である。図示した X 線回折では、最初から存在していた Mg_2SiO_4 (フォーステライト) や Ti や Ni の他に、Si, TiO , Ti_2O_3 ならびに TiO_2 のピークが観察された。また、セラミック

Fig.7 X-ray diffraction pattern of the intermediate layer in the forsterite ceramic-to-nickel seal. (Cu Target)

と Ti 箔のみを同様に封着させ、順次研磨しながら中間相の X 線回折を行うと、 MgTiO_3 や Mg_2TiO_4 のピークも観測された。そこで、これらの物質は何らかの化学反応によって生成したものと思われる。

ここで、チタンとフォルステライトセラミックとの反応について検討するため、考えられる反応の 1273 K における自由エネルギー変化 (ΔG) を計算すると、次のようになる。

フォルステライトセラミック中の Mg や Si の活動度は不明であるが、Ti と SiO_2 の反応は ΔG が負で、フォルステライトセラミック中の SiO_2 によって Ti は酸化されるものと思われる。破壊面の X 線回折でも、Si, TiO, Ti_2O_3 , TiO_2 などのピークが観察されることから、中間相の生成には、単なる高温における Ti の固溶ばかりではなく、Ti と SiO_2 の反応が寄与していると思われる。なお、 $2\text{Ni} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{NiO} + \text{Si}$ などの反応はいずれも ΔG が正で、Ni や Fe などとはたとえセラミックと接触しても反応しないと思われる。また、X 線回折に供した試料は、Ti 箔とセラミックとの境界面で離脱した、中間相が比較的弱い試料であったが、中間相がさらに成長したものでは、生成した TiO_2 などがセラミックの成分とさらに反応し、チタン酸マグネシウムなどを形成し、強化するものと思われる。なお、セラミックと Ti 箔のみを封着させた時の中間相の X 線回折により、チタン酸マグネシウムの生成が確認されたが、これは別報に報告する予定である。

VI. 結 言

チタン箔を用いた活性金属法により、フォルステライトセラミックとニッケルおよび鉄-ニッケル合金とを封着さ

せることを試みた。また、引張試験により封着強度を測定し、熱処理条件ならびに破壊面の分類面積比との関係を考察した。さらに、顕微鏡観察、EPMA による元素分析ならびに X 線回折により、封着機構についても検討を加え、以下の結果を得た。

(1) チタン箔を用いた活性金属法により、フォルステライトセラミックとニッケルおよび鉄-ニッケル合金との封着が可能となった。最適熱処理条件は、加熱温度 1273 K、保持時間 300~600 s であった。

(2) フォルステライトセラミックと鉄-ニッケル合金との封着強度の方がニッケルとの封着強度よりも、一般に高い値となった。それぞれの封着強度の最高値は、ニッケルとの封着では約 5 MPa、鉄-ニッケル合金との封着では約 7 MPa となった。

(3) 最適熱処理条件付近で封着した試料の破壊面は、セラミック自体の破壊面が大きな割合を占めていた。熱処理がこれよりも低温もしくは短時間であると、Ti 箔とセラミックとの境界面での離脱が起こりやすくなった。一方、熱処理がこれよりも高温もしくは長時間であると、Ti 箔と金属との境界面が荒れ、ここでの離脱が起こりやすくなり、ともに封着強度は低下した。

(4) Ti はセラミックと金属の両者と相互に拡散し、Ti 箔と金属との界面は Ti-Ni 2 元合金、もしくは Ti-Ni-Fe 3 元合金になっていると推察された。また、Ti 箔とセラミックとの界面には厚さ 3~5 μm の中間相が観察され、ここでは Ti と SiO_2 との反応が起こっていると推察された。

終わりに、有益な助言をいただいた本学助教授 千葉 昂博士に深く感謝する。また、フォルステライトセラミックは京都セラミック株式会社より、鉄-ニッケル合金は新日本製鉄株式会社より、チタン箔は東邦チタニウム株式会社より、それぞれ提供していただいた。なお、走査型電子顕微鏡写真撮影は日本電子株式会社に依頼した。ここに記して、感謝の意を表わす。

文 献

- (1) 曾我直弘：初級セラミックス学，アグネ，(1981)，43。
- (2) 高塩治男：窯業協会誌，78(1970)，350。
- (3) 高塩治男：窯業協会誌，83(1975)，411。
- (4) 高塩治男：エレクトロニクセラミックス，5(1974)，57。
- (5) 日本金属学会編：金属データブック，丸善，(1974)，13。
- (6) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, (1958), 1050。