研究

Al₂O₃ 焼結体に対する銅合金のぬれ性と接合性*

横 田 勝**, 藤 井 孝 浩***
永 井 宏**, 庄 司 啓一郎†

Masaru Yokota, Takahiro Fujii, Hiroshi Nagai and Keiichiro Shoji: Wettability and Bonding Strength between Copper Base Alloys and Sintered Al₂O₃ Compacts.

Studies on the wettability and the bonding of Cu-Sn-Ti system (pure metals except for Ti, binary alloys and a ternary alloy) against sintered Al₂O₃ compacts were carried out. Results obtained were as follows:

(1) Wettability of Cu, Sn pure metals, Cu-10%Sn and Cu-5%Ti binary alloys in vacuum ($1.3 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ Pa) were unsatisfactory. On the other hand, Cu-10%Sn-5%Ti ternary alloy was comparatively wettable, where reaction layer corresponding to Ti₃Al containing slight Cu and Sn was formed in the interface between brazing alloy and sintered Al₂O₃ compact. Sn-5%Ti binary alloy against sintered Al₂O₃ showed fairly excellent wettability, but did not form any reaction layer between them.

(2) Bonding strength of sintered Al₂O₃ compacts brazed with Cu, Sn pure metals and Cu-10%Sn or Cu-5%Ti binary alloys had a tendency to decrease with increasing the degree of vacuum (or with decreasing oxygen partial pressure) of bonding atmosphere. Bonding strength of sintered Al₂O₃ compacts brazed with Sn-5%Ti and Cu-10%Sn-5%Ti alloys which were good wettable to sintered Al₂O₃ were comparatively high, and those had a tendency to increase with raising bonding temperature. (Received May 20, 1987)

I 諸 言

セラミックスは高温強度、耐磨耗性などに優れており新しい工業材料としてその用途は拡大しつつあるが、概して耐衝撃性などに致命的ともいえる弱点がある。このような視点からセラミックスと金属それぞれが有する利点を分担させてこれらの複合化がはかられている。すなわちセラミックスと金属の接合によってこの問題を解決しようとの立場から、多方面で研究が進められていることは周知の通りである。

金属による接合にも液相によるろう付けや、固相による拡散接合などがあるが、筆者らはろう付けの立場からセラミックスに対する液体金属のぬれ性について検討を進めている。今回は Al₂O₃ 焼結体を被接合体とし、Cu 合金をろう材に選び、そのぬれ性と接合性について検討を進めることにした。なお Cu 合金としては Cu 基-Sn-Ti 3 元系¹⁻³⁾を取り上げ、Al₂O₃ 焼結体に対するぬれ性ならびに接合性について検討することにしたが、これら 3 元系合金を構成する金属のうち 3 種類の 2 元系合金ならびに純 Cu および純 Sn についても同様の実験と検討を行った。

II 試料および実験方法

実験に供した Al₂O₃ 焼結体は純度 99.5 mass% (以後、すべて mass% で表示する。)の市販品 (日本化学陶業製 SSA-S) であり、ろう材の原料金属としては純度 99.99% の Cu, 99.97% 以上の Sn, 99.7% 以上の Ti を用いた。

ぬれ性ならびに接合強度評価のためのろう材としては純金属の Cu と Sn を、2 元系合金としては Cu-5%Ti, Sn-5%Ti および Cu-10%Sn を、3 元系合金としては Cu-10%Sn-5%Ti を選んだ。これらのうち合金はアルゴンふん囲気中でアーク溶解によって作製した。ぬれ実験は Fig. 1 に示すような横型の電気炉で行った。すなわち、炉の中心部に Al₂O₃ 焼結体の上面を水平に保ち、その上に液滴用金属片を静置し、反応管の一端から平行光線を送ってその他端でカメラにより液滴の形状を撮影した。フィルム上の液滴の形状は拡大鏡 (ニコン製, V-16A) により 10 倍に拡大して接触角を測定した。ふん囲気はすべて真空中であり、油回転ポンプと油拡散ポン

* 昭和 62 年 5 月 20 日受理。

** 大阪大学工学部金属材料工学科, 〒565 吹田市山田丘 2-1.

*** 大阪大学工学部金属材料工学科, [(現)日新製鋼(株)].

† 大阪大学工学部金属材料工学科, [(現)近畿大学理工学部金属工学科].

Fig. 1 Sectional diagram of furnace for sessile drop experiment.

プの組み合わせにより, $1.3 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ Pa の間で変化させた。加熱条件は昇温速度 0.17 K/s で 1373 K まで加熱し, この温度で 1.8 ks 保持したのち, 平均冷却速度 0.07 K/s で炉冷した。

接合強度測定用の試料も上と同じ電気炉で作製した。すなわち, ろう材となる厚さ約 0.5 mm の金属箔を, 一辺 5 mm 平方, 厚さ 3 mm の 2 枚の Al_2O_3 焼結体にはさみ, 上部から 0.85 MPa の圧力が常にかかった状態に保持した。ふん囲気はぬれ実験と同様, 種々の真空中で接合させた。昇温速度と冷却速度はぬれ実験の場合と同じにしたが, 接合温度と時間は 1173 K, 1273 K および 1373 K で 1.8 ks とした。接合強度はせん断法によって求め, 同一条件下での接合強度としては $5 \sim 10$ 個の試料から得た値を平均して表示した。

III 実験結果ならびに考察

ぬれ実験用基板ならびに接合用試験片に用いた Al_2O_3 焼結体の表面は研磨せず, 焼結のままの状態を実験に供した。その表面状態は Fig. 2 に示す通りであり, (a) の表面粗さ曲線から得られる表面粗さ (R_{max}) は $6.1 \mu\text{m}$ であった。また (b) は SEM で観察した表面状態を示す。

ろう材として用いた金属の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。(a) は Cu に Ti を 5% 添加した場合の組織であり, 写真上で白色の $\alpha\text{Cu}(+1 \sim 2\% \text{Ti})$ の中に黒色の金

Fig. 2 Surface profile (a) and SEM image (b) of sintered Al_2O_3 compacts.

属間化合物がデンドライト状に晶出している。Cu-Ti 系平衡状態図⁴⁾では TiCu_3 の晶出が考えられるが, X線回折図形と JCPDS ファイル⁵⁾との対応から TiCu_3 と判断するには至らなかった。また X 線回折実験からは断定することが出来なかったが, EPMA 分析結果によると Ti_2Cu_3 が晶出しているようである。このように不明の晶出相が現れたのは, 本実験では溶解後比較的急速な冷却 ($\sim 10^3$ K/s) を行ったこと, また一般にこの合金系の平衡状態図には不明な点が多々あること⁶⁾に起因するものと考えられ, 今後改めて検討する必要がある。(b) は Sn- 5% Ti 合金の SEM 像写真であり, EPMA 分析によると Ti を約 0.03% 固溶した写真上白色の Sn 相と断面が円味を帯びた棒状晶が認められる。この金属間化合物は Ti: 46.6% の Sn_5Ti_6 に相当し, 平衡状態図⁷⁾中で予想される金属間化合物とよく対応する。(c) は Cu- 10% Sn- 5% Ti 3 元系合金の組織であり, 写真中で見られるように初晶の $\alpha\text{Cu}(2.5\% \text{Sn}, 1.5\% \text{Ti})$ の間に黒色の金属間化合物がパーライト状に晶出する。この 3 元系合金状態図は明らかにされていないが, EPMA の分析結果ではその組成は Cu- 46.7% Sn- $32.3\% \text{Ti}$ (原子比; $1:1:2$) となり, CuSnTi_2 と考えられる⁷⁾。

以上の合金系ではいずれも室温で観察するかぎり, それぞれの金属間化合物が晶出しているが, ぬれ実験の温度は 1373 K としたので, Cu- 5% Ti, Sn- 5% Ti 2 元系ではそれぞれの平衡状態図^{4,7)}から判断すると, 1373 K では液相単相であり, また Cu-Sn-Ti 3 元系でもそれぞれ 2 元系平衡状態図より 1373 K では液相単相とみなすことができる。一方, 接合実験では, 1373 , 1273 , 1173 K の 3 種類を選んでいるので, 一部の合金系の低温側の接

Photo. 1 Optical microstructures of Cu- 5 mass%Ti (a), Sn- 5 mass%Ti (b) and Cu- 10 mass%Sn- 5 mass%Ti (c) alloys.

合ではろう材が固一液共存状態になっているものと考えられる。

このような 3 種類の合金, Cu-10%Sn 2 元系合金, 純 Cu, ならびに純 Sn の Al₂O₃ 焼結体に対するぬれ実験を行った。Fig. 3 に温度を 1373 K の一定とした場合における接触角の真空度依存性を示した。各液滴金属の Al₂O₃ 焼結体に対するぬれ性の真空度依存性(酸素分圧依存性)については別報⁸⁾で詳しく考察する予定をしているので, 今回は真空度を 4×10^{-3} Pa の一定とした場合におけるぬれ性を中心に検討した。

Photo. 2 は上記のような条件下で静滴法によって得られた Al₂O₃ 焼結体上の液滴形状を示す。純金属の Cu および Sn, ならび Cu-10%Sn 2 元系合金は昇温の段階で溶解し, 球形をその後も保つ。これら 3 種類の液滴の Al₂O₃ 焼結体に対する接触角はいずれも 90° を越え, ぬれの機構は付着ぬれが支配する⁹⁾。Cu-5%Ti については 1373 K の段階では金属底部にわずかな液滴の拡がり認められたが, その後の 1373 K における恒温保持においても形状の変化は認められなかった。

一方, Sn-5%Ti 合金のぬれ性は非常によく, 1373 K に達した段階で接触角は約 50° となった。また Cu-10%Sn-5%Ti 3 元系合金のぬれ性も比較的に良好で, 1373 K に達した段階で接触角は約 60° となり, これら両合金系では浸せきぬれが支配的となる。ただし Photo. 2 でみられるように, Cu-10%Sn-5%Ti の場合は液滴の裾はぬれによって拡がり認められるが, 液滴用金属の形状は加熱前の固体状態をほとんどそのままに残している。これ

は, 金属の表面に難融性の被膜が生成し, 液滴の拡がりを阻止したためと考えられる。事実, 冷却後の試料を観察すると, 金属表面は黒色に変色しており, 表面に融点の高い金属間化合物または酸化物を形成しているのが認められた。まず金属間化合物について考えると, Cu-Sn および Cu-Ti 2 元系平衡状態図^{4,10)}中には本実験温度である 1373 K で固相の金属間化合物は見当たらない。一方, Sn-Ti 2 元系平衡状態図⁷⁾には Ti-rich 側で融点が 1373 K を越える金属間化合物が多数存在する。ところが, すでに述べたようにこれら両合金系の場合と同一の条件下で Sn-Ti 2 元系合金は Al₂O₃ 焼結体によくぬれるので, 液滴表面での高融点金属間化合物の形成はないものといえる。一方, 酸化被膜の形成が考えられるが, Cu-Ti-O 系の状態図や熱力学的性質についてはまったく明らかにされていないので, 結論を下すには至らなかったが, 上記の考察から酸化物生成の可能性が高い。

ところで, 一般に活性金属をろう材に添加するとセラミックスに対してぬれ性が良くなるといわれている¹¹⁾。本実験では Cu (または Cu-Sn 2 元系) および Sn に対して活性な Ti を添加したのであるが, Photo. 2 で示したように, 活性金属添加によるぬれ性の改善効果は明らかに認められた。

接合性を評価する場合, その界面での反応の様子を把握する必要がある。一般に接合界面での反応層が認められる場合と認められない場合があるようである¹²⁾。本実験では Al₂O₃ 焼結体に対して Sn-Ti 2 元系合金と Cu-Sn-Ti 3 元系合金がよくぬれることが明らかになったので, これらの界面反応の状態を観察した。Photo. 3 は Cu-10%Sn-5%Ti (a) および Sn-5%Ti (b) 合金に関する光顕組織を示す。まず (a) においては Al₂O₃ 焼結体と合金の界面に厚さ約 5 μm の反応層が生成しているのに対して (b) の界面には反応層の形成は認められなかった。これらの組織に対応して SEM によりさらに拡大し, また EPMA で点分析をした結果が Photo. 4 であり, また SEM 写真中矢印とアルファベットを付した部分の分析値を表に示してある。ただし, 酸素については装置の都合で分析を行っていない。

まず (a) の Cu-10%Sn-5%Ti に関しては, Al₂O₃ 焼結体と合金の界面には約 5 μm 厚さの B 層とさらに Al₂O₃ 焼結体との間に約 1 μm 厚さの C 層が認められる。B 層の分析値をみると, CuTi₂ を基本とする Sn および Al を

Fig. 3 Influence of degree of vacuum on the contact angle between melted metals and sintered Al₂O₃ at 1373 K.

Photo. 2 Shape changes of liquid metals on sintered Al₂O₃ compacts at room temperature (lower) and 1373 K (upper) in vacuum (4.0×10^{-3} Pa).

Photo. 3 Optical microstructures in the vicinity of interfaces between sintered Al_2O_3 compacts and alloys after heating to 1373 K for 1.8 ks, (a): $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-10 mass}\%\text{Sn-5 mass}\%\text{Ti}$, (b): $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn-5 mass}\%\text{Ti}$.

Specimen	Position	Cu (at%)	Sn (at%)	Ti (at%)	Al (at%)
(a)	A	96.0	0.3	2.0	1.7
	B	32.4	6.9	59.7	1.0
	C	1.3	0.2	74.5	24.0
	D	0.0	0.0	4.1	95.9
	E	0.0	0.0	0.0	100.0
(b)	A	—	54.4	44.4	1.2
	B	—	37.9	62.1	0.0
	C	—	100.0	0.0	0.0
	D	—	0.0	0.0	100.0

Photo. 4 SEM images in the vicinity of interfaces between sintered Al_2O_3 compacts and alloys after heating to 1373 K for 1.8 ks, (a): $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-10 mass}\%\text{Sn-5 mass}\%\text{Ti}$, (b): $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn-5 mass}\%\text{Ti}$.

わずかに含有した金属間化合物と考えられる。C層の分析値から判断すると Ti_3Al を基本とし、Cu および Sn をわずかに含有する金属間化合物またはこれらの複合酸化物と思われる。組織写真上方の合金側はA層の Cu を基とする部分とB層の組織とほとんど同じ金属間化合物が点在するが、これは冷却時に共晶分離したものである。 Al_2O_3 焼結体側 (DおよびE) では Ti だけがわずかに浸透している。一方、(b) の Sn-5%Ti に関しては拡大してもやはり界面に反応層が認められなかった。なお Al_2O_3 焼結体側へは Ti は浸透しないようであるが、この両者の相違については不明である。

以上に述べたように、同じ活性金属の Ti を添加しても基材となる Cu と Sn で Al_2O_3 焼結体との反応性が大きく異なることが観察された。これらの原因については Ti と Cu または Sn との親和力ならびにこれら構成金属またはその酸化物と Al_2O_3 との反応性などによって解明されるものと思うが熱力学的データや、一部を除く各系の酸化物の状態図がほとんど明らかにされていないの

で詳細は検討できなかった。

最後に、前記ぬれ実験に対応してせん断法による接合強度を測定した。Table 1 は接合用金属として純 Cu, 純 Sn, Cu-10%Sn および Cu-5%Ti 2 元系合金を用い、接合温度 1373 K の一定とし、ふん囲気の真空度を 2 種類ではあるが変化させた場合の接合強度を示す。また Table 2 はぬれ性が比較的に良好な Sn-5%Ti と Cu-10%Sn-5%Ti 合金を用い、ふん囲気の真空度を $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の一定として温度を 3 種類に変えた場合の接合強度をまとめて示す。なお表中の*印は Al_2O_3 焼結体中で破断した場合の結果であり、それ以外は金属と Al_2O_3 焼結体界面で破断した結果を示してある。接合用金属として純 Cu を用いた場合についてであるが、ふん囲気の真空度が低い約 $1.7 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ では接合強度が高く、界面で破断しないで Al_2O_3 焼結体中で破断した。一方、真空度が高い約 $8 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ では接合強度は低くなっている。これは真空度が低い場合、ふん囲気中の酸素によって Cu が酸化し、高温で複合酸化物である $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{13)}$ が界面に形成され、強度が高くなったものと思われ、このような傾向は Cu による Al_2O_3 の大気中接合法として実用化されている¹⁴⁾。接合材として純 Sn を用いた場合にも真空度に対する接合強度は Cu の場合と同じ傾向はあるが、強度は相対的に低い。これは SnO_2 と Al_2O_3 は複合酸化物を形成しないことに対応する¹⁵⁾ものと思われる。Cu-10%Sn に関しても上と同様の傾向が認められた。Table 2 に示した接合材として Sn-5%Ti を用いた場合

Table 1 Bonding strength between sintered Al_2O_3 compacts and brazing alloys, bonded in vacuum ($4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$).

Atmosphere (Pa)	Bonding strength (MPa)	
	1.3~ 2.0×10^{-2}	$4.0 \sim 12.0 \times 10^{-3}$
Bonding metals		
Cu	29.5*	8.4
Sn	5.9	very small
Cu-10 mass%Sn	25.9*	very small
Cu-5 mass%Ti	very small	very small

* Fractured in sintered Al_2O_3 compact.

Table 2 Bonding strength between sintered Al_2O_3 compacts and Sn-5 mass%Ti or Cu-10 mass%Sn-5 mass%Ti alloys, bonded in vacuum ($4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$).

Bonding temperature (K)	Bonding strength (MPa)		
	1173	1273	1373
Bonding metals			
Sn-5 mass%Ti	15.8	20.8	32.6
Cu-10 mass%Sn-5 mass%Ti	11.0*	28.4*	36.5*

* Fractured in sintered Al_2O_3 compact.

には接合温度が高くなるにしたがって接合強度が高くなる傾向を示す。ここで Sn-Ti 2 元系平衡状態図⁷⁾によると Sn-5%Ti 合金の液相出現温度は約 1240 K である。したがって接合温度が 1173 K の場合には固-液共存状態にあり、1273 K と 1373 K では液相単相とみなされる。したがって接合温度が高くなるにしたがって接合強度が増大するのは、この場合にはろう材と Al₂O₃ 焼結体の界面に反応層が形成されないので、温度が高くなるにしたがって液体金属のぬれ性が改善され、Al₂O₃ 焼結体表面の細部にまで液相が行きわたった結果として接合強度が上昇したものと考えるのが妥当である。

最後に、ろう材として Cu-10%Sn-5%Ti を用いた場合にも、温度の上昇にしたがって接合強度が増大している。ただし、この場合には Al₂O₃ 焼結体内で破断する部分と界面で破断する部分との混在状態が観察され、接合温度が高いものほど Al₂O₃ 焼結体内での破断部分が多く観察された。この 3 元合金系ろう材の融点は不明であるが、これを構成する 3 組の 2 元系平衡状態図^{4,7,10)}から判断すると融点はかなり低いところにあると思われる。したがって温度の上昇にともなって接合強度が上昇するのは主としてろう材の Al₂O₃ 焼結体に対するぬれ性によって説明されるものと思う。

IV 結 言

Al₂O₃ 焼結体に対する Cu-Sn-Ti 3 元系合金ならびにこれを構成する Ti を除いた純金属ならびに 2 元系合金のぬれ性とろう付けによる接合性を検討した。得られた結果はつぎの通りである。

- (1) 真空度を一定(したがって酸素分圧一定)の 4×10^{-3} Pa、温度も一定の 1373 K とした場合において、Al₂O₃ 焼結体に対する純 Cu、純 Sn、Cu-10%Sn および Cu-5%Ti 合金のぬれ性は悪いが、Cu-10%Sn-5%Ti 合金は比較的にぬれやすく、Sn-5%Ti は接触角が 50° 以下であり、もっともぬれ性が良好である。

- (2) 上と同一条件のもとで、Al₂O₃ 焼結体に対して比較的にぬれ性が良い Cu-10%Sn-5%Ti 合金は界面に Ti₃Al を基本とする Cu および Sn をわずかに含有した反応層が形成されるが、ぬれ性のもっとも良好な Sn-5%Ti 合金では界面での反応層は認められなかった。
- (3) ろう材として純 Cu、純 Sn、Cu-10%Sn および Cu-5%Ti 合金を用いた場合の接合強度は真空度が高くなる と低下する傾向がある。Al₂O₃ 焼結体に対してぬれ性が良い Sn-5%Ti および Cu-10%Sn-5%Ti では真空度が高い場合にも接合強度は比較的に高く、また接合温度が高くなると接合強度は増加する傾向があった。

文 献

- 1) D. Evens, M. Nicholas and P. M. Scott: *Industrial Diamond Review*, Sept. (1977), 306.
- 2) V. L. Yupko: *Poroshkovaya Metallurgiya*, **177** (1977), 81.
- 3) M. G. Nicholas and D. A. Mortimer: *Mat. Science and Technology*, **1** (1985), 657.
- 4) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, (1958), 642.
- 5) Joint Committee on Powder Diffractions Standards, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pa. 19081.
- 6) 例えば、日本金属学会編、金属データブック、丸善 (1974), 514.
- 7) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, (1958), 1210.
- 8) 横田、藤井、福田、庄司：粉体および粉末冶金、投稿予定。
- 9) 例えば、日本化学会編、新実験化学講座(界面とコロイド)、丸善 (1972), 100.
- 10) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, (1958), 633.
- 11) 例えば、杉本：日本金属学会報、**22** (1983), 3.
- 12) G. Eormos and W. O. Kingery: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **36** (1953), 229.
- 13) M. K. Reser, ed: *Phase Diagrams for Ceramists* 1969 supplement, (1969), p. 11., The ACS.
- 14) 高塩：窯業協会誌、**91** (1982), 206.
- 15) M. K. Reser, ed: *Phase Diagrams for Ceramists*, (1964), p. 123. The ACS.

会 告

第33回人工鉱物討論会

共 催：粉体粉末冶金協会他

日 時：昭和63年10月12日(水)・13日(木)

場 所：天神ビル(神岡市中央区天神)

固相法，気相法，水熱法，融体法，固相法，溶液法，

固相法のセッションに分かれて行っています。

予約締切：昭和63年9月24日(土)

参 加 費：予約：一般 4000円，学生 3000円

当日：一般 5000円，学生 3000円

(いずれも要旨集代含む)

親 睦 会：会費 一般 5000円，学生 3000円

申込方法：葉書あるいは葉書大の用紙に「第33回人工鉱物討論会参加申込書」と明記の上、①参加者氏名および勤務先、②連絡先(氏名，所属，郵便番号，所在地，電話番号)，③親睦会の出欠，④送金金額および送金方法を記入してお送り下さい。

送金方法：(1)現金書留，(2)銀行振込(西日本銀行箱崎支店，普通預金口座，口座番号 1072987，口座名「第33回人工鉱物討論会 加藤昭夫」)

申 込 先：〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

九州大学工学部 応用化学科

加藤 昭夫 Ⅷ 092(641)1101 内線 5597