

# 硬脆材と金属の接合に関する研究

斎藤 修・高尾 清利

## Study on Bonding of Brittle Materials and Metals

Osamu SAITOH and Kiyotoshi TAKAO

### 要 約

活性金属ろうによる金属/宝石ろう付部に対し、ろう付面の変色原因とその低減策について検討した。また、宝石/貴金属の直接ろう付の可能性を検討するため、Ag-In-Ti系の低融点活性金属ろうを試作し、ルビー/銀の直接ろう付を試みた。以下に本研究で得られた結果を要約する。

- (1) ルビー、サファイアの活性金属ろう付面に生ずる変色は、主に侵食に伴うろう付面の形態変化に起因する。
- (2) ろう付面の変色は、ろう付面の侵食を抑制するろう付条件を選定すると改善される。
- (3) 活性金属ろうによるルビー、サファイアの侵食量は、ろう付温度により大きな影響を受ける。
- (4) 試作したAg-In-Ti系の低融点ろうにより、中間材を用いないルビー/銀の直接ろう付が可能となった。

### 1. 緒 言

セラミックスは耐熱性、耐食性、高硬度等の優れた特性を有する一方、脆く加工し難いという欠点を有している。このため、セラミックスを使用する場合、金属と接合または複合化して用いる場合が多い。セラミックスと金属との接合には、活性金属ろう付法、固相接合法等が用いられているが、これらの接合には800℃以上の高温を必要とし、接合部には両者の熱膨張差に起因する熱応力が発生して接合強度の低下を引き起こす。このため接合には、Mo、コバルト等の低熱膨張金属を用いるか、これらの金属を熱応力緩和材（中間材）として用いる必要がある。

著者らは、宝飾製品への適用を図る目的から、活性金属ろうによる宝石/金属のろう付継ぎ手特性について検討しているが<sup>1,2,3)</sup>、製品への適用を図るためには解決すべき問題も多い。その1つに透明、半透明の宝石にろう付する場合、ろう付面が黒く変色し宝石の外観を低下させるという問題がある。さらに、宝飾製品では、金、銀、白金等の貴金属が使用されるが、宝石をこれらの貴金属に直接ろう付すると前述の理由から接合部に割れが発生する。このため接合には、両者の間に熱応力緩和材を必要とする。しかし、中間材の使用は宝飾製品の高級感を低下させるため、実製品への適用では貴金属との直接接合が望ましい。

そこで、本研究では、ろう付面の変色原因とその低減方法について検討するとともに、低い接合温度での宝石/貴金属の直接ろう付の可能性を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 ろう付面の変色に及ぼすろう付条件の影響

活性金属ろう付部のセラミックス/ろう材界面では、ろう材中の活性金属が接合界面に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生成物の色調や、接合界面反応に伴う接合面の形態変化が影響しているものと考えられる。そこで、ろう付面の変色に及ぼすろう付条件の影響を検討するため、透光性を示す厚さ5.0mmのホワイトサファイア板上で各種の条件でろうを溶解させ、サファイア/ろう材接合面を形成させた。ホワイトサファイア板は、表面粗さが(Ra) 0.4 $\mu$ m以下になるまで鏡面研磨したのちアセトン中で脱脂・洗浄し、ろう付面として用いた。ろう材は、表1に示す3種類のろう材を使用し、これらのろうを各種のろう付条件でホワイトサファイア板上で溶解させ、ろう付面観察用試験片を作成した。ろう付面の観察にはビデオマイクロスロープを用い、ろう付面裏側から投光して変色状況を観察した(図1)。

表1 使用ろう材とその化学組成

ろう材の種類	化学組成 (Wt%)
A	72Ag-26Cu-2Ti
B	60Ag-24Cu-14In-2Ti
C (試作した箔積層ろう)	In(100 $\mu$ m)-Ti(2 $\mu$ m)-Ag(70 $\mu$ m)

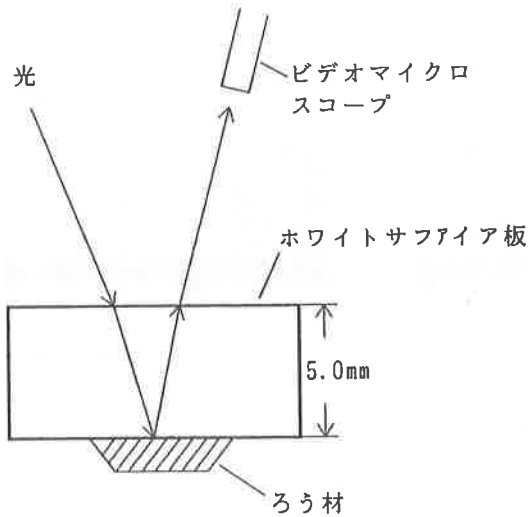


図1 ろう付面の観察方法

### 2-2 接合面形態の影響

ろう付面の変色原因を解明するため、ろう付面の変色に差異を示したろう付試験片に対し、ろう付部の表面形態と変色との関連性を検討した。ろう付面の表面形態は、サファイア板上にろう付されたろう材を硝酸さらに沸酸で溶出させたのち、その表面を走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscope) の反射電子像により観察した。

### 2-3 ブリリアント・カットルビーのろう付変色量

ろう付面の変色を抑制させるためには、宝石側ろう付面の侵食を低減させ、平坦度の高い接合面を形成させることが有効であるものと推察された。そこで、異なる侵食量を示した2種類のろう付条件により、ブリリアント・カットルビーのパビリオン領域<sup>7)</sup>にMoパイプをろう付し、接合条件によるろう付面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、図2に示す方法でテーブル面側から投光し、ろう付面の変色状況を観察した。

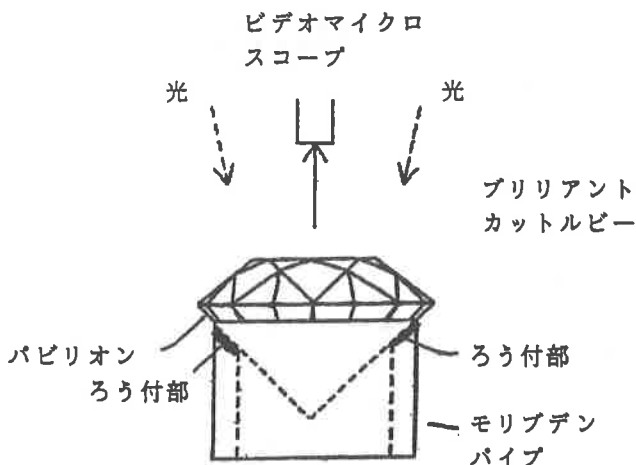


図2 ろう付部変色の観察方法

### 2-4 銀/ルビーの直接ろう付

セラミックス/金属のろう付部には、両者の熱膨張差に起因する熱応力が発生し、接合強度の低下を引き起こす。熱応力の緩和には、低熱膨張金属、軟質金属を中間材として使用する方法が採られているが、接合処理が煩雑となるばかりか、宝飾製品への適用では前述の理由からこれらの使用は望ましくない。熱応力の発生は、セラミックスと金属の熱膨張差に起因するため、接合温度を低下させることにより熱応力の軽減が期待できる。そこで直径3.0mmの銀合金丸棒を各種のろう付条件

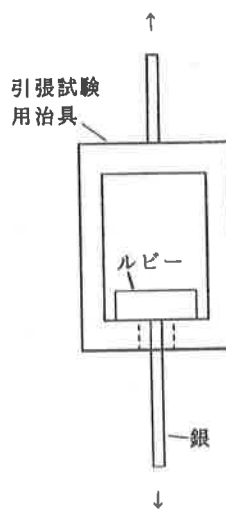


図3 接合強度の測定方法

でルビー板にろう付し、ろう付部の割れの発生の有無と接合強度を調べた。銀合金は宝飾製品に多用されるスターリング・シルバー (92.5wt%Ag-7.5wt%Cu) を用い、ルビー板は接合面を (10 $\bar{1}2$ ) 面とし、表面粗さが (Ra) 0.4 $\mu$ m以下まで鏡面研磨して用いた。接合部の強度測定は、図3に示す方法により1mm/minの引張速度で室温において引張試験を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 ろう付面の変色に及ぼす接合面形態の影響

図4は、ろう付面観察で異なる変色状況を示した3つの試験片のろう付面状況である。試験片(A)では、ろう付面領域が黒く変色しているのに対し、試験片(B)では黒化状況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っぽく観察され、ろう付面とサファイア面との色調の差異はほとんど認められない。

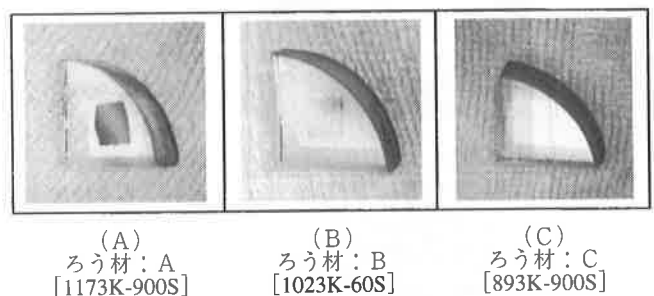


図4 異なる変色状況を示したろう付面

このように、ろう付面はろう材、ろう付温度等の接合条件により明かに異なる変色状況を示している。図5は、ろ

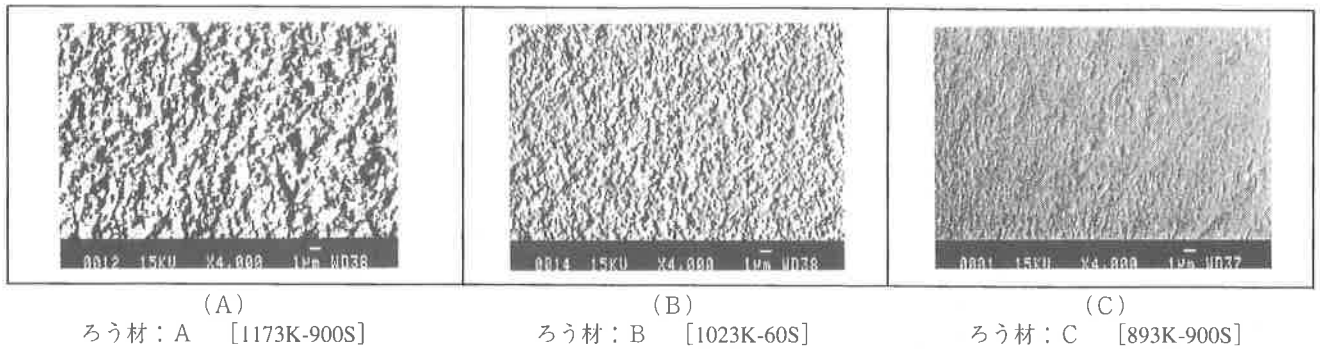


図5 ろう付面の表面形態

う材を酸で溶出した後、その表面に金蒸着を行いろう付面の表面形態をSEM観察した結果である。おおきな変色を示した(A)の試験片では、ろう付面は激しい凹凸を示しているが、変色が少ない(B)、(C)の試験片ではろう付面の凹凸は減少しており、変色量とろう付表面の平坦度の間には相関性が認められる。また、ろう付領域の変色は、表面が金蒸着されているにもかかわらずろう付面裏側からの観察結果と同様の傾向を示した。このことから、ろう付面の変色現象には、接合界面に形成される反応層の色調の影響より、接合面の形態変化が大きく影響しているものと推察される。

著者らは、ろう付過程で起こるAg-Cu-Ti系ろうによるルビーの侵食現象について検討し、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ことを報告した<sup>1)2)</sup>。ルビーは微量のCrを含有しているものの基本的にはアルミナ単結晶であり、ルビー、サファイアは同様の物理的性質を有している<sup>3)</sup>。このことから、ろう付面の変色はろう付過程で起こる侵食現象によりろう付面の平坦度が低下し、この領域の光の反射率が低下することにより生ずるものと推察される。図6は異なるろう付面状況を示した2種のろう付け条件で、ブリリアント・カ

ットルビーのパピリオン領域にろう付した試験片を、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。(a)は、セラミックスの接合に広く用いられている2%Ti入りの共晶銀ろうでろう付した試験片であり、(b)は試作したAg-In-Ti系の低融点ろうでろう付したものである。(b)のろう付試験片では、ろう付部の変色は低減し、外観の改善が認められる。以上の結果からろう付部の変色は、ろう付面で起こるルビーの侵食現象を低減させる接合条件を選定することにより、改善が図れることがわかった。活性金属ろうによるルビーの侵食反応は、活性化エネルギーが224KJ/molの熱活性化反応であり、接合温度を低下させることにより侵食現象は抑制される<sup>2)</sup>。

### 3-2 低温接合による銀/ルビーの直接ろう付

セラミックス/金属の接合部には、前述したように熱応力を緩和する目的から中間材を用いて接合が行われている。接合温度の低下が図れば、接合温度と室温との温度差が減少するため、接合部に発生する熱応力の軽減が期待できる。そこで、試作したAg-In-Ti系の低融点ろう材により、銀/ルビーの直接ろう付を行い、接合部の強度測定及び接合部での割れの発生状況を調べた。

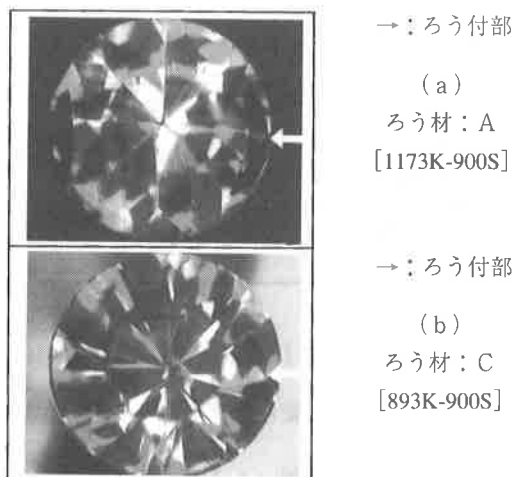


図6 ろう付部変色の差異

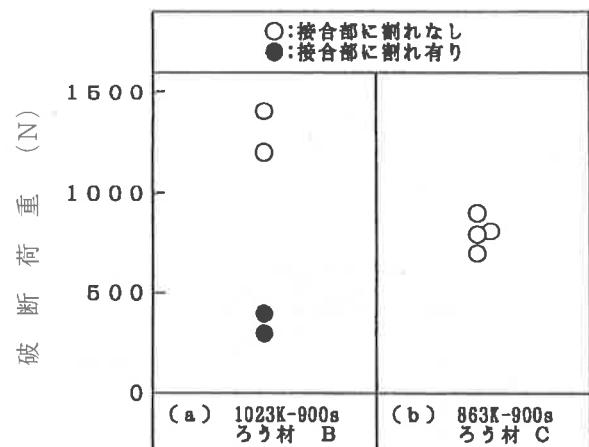


図7 接合部の強度測定結果

図7に銀／ルビー接合試験片の引張試験結果を示す。接合温度が高く大きな変色を示す(a)の接合条件では、ルビー側に割れが発生するものがあり、接合強度は大きなばらつきを示した。一方、試作ろうを用いた(b)の接合条件では、変色が抑制されるとともに割れの発生が抑制でき、700～900N程度の安定した接合強度を示した。これらの引張試験片では、すべてろう材内で破断を示したことから、ろう材強度を高めることによりさらに高い強度の接合が得られるものと期待される。

#### 4. 結論

活性金属ろうによる金属／宝石ろう付け部に対し、ろう付面の変色原因とその低減策について検討すると共に、宝石／貴金属の直接ろう付けの可能性を検討した。以下に本研究で得られた結果を要約する。

- (1) ルビー、サファイアの活性金属ろう付面に生ずる変色は、ろう付過程で起こる宝石表面の侵食により、著しく影響される。
- (2) ろう付け面の変色は、ろう付け面の侵食を抑制するろう付け条件を選定すると改善される。
- (3) 活性金属ろうによるルビー、サファイアの侵食現象は熱活性化現象であり、ろう付温度を低下させると低減する。

- (4) 試作したAg-In-Ti系低融点ろうにより、ルビー／銀の直接ろう付けが可能となった。

#### 参考文献

- 1) 斉藤 修：溶接学会全国大会講演概要, 52 (1993) 170-171
- 2) 斉藤 修, 鈴木暁男, 小川宏隆：ルビー／Ag-Cu-Ti系ろう界面に形成される反応と接合強度, 溶接学会論文集, 14 (1996) 563-569
- 3) 斉藤 修, 鈴木暁男, 小川宏隆：Ag-Cu-Ti系ろうによるルビーの侵食現象, 溶接学会論文集, 14 (1996) 717-722
- 4) J. J. PAK, M. L. SANTELLA and R. J. FRUEHAN: Thermodynamics of Ti in Ag-Cu alloys, Metallurgical transaction, 21B (1990) 349-355
- 5) F. HATAKEYAMA, K. SUGANUMA and T. OKAMOTO: Solidstate bonding of alumina to austenite stainlesssteel, Journal of materials science 21 (1986) 2455-2461
- 6) 近山 晶：新訂宝石学必携, 全国宝石学協会 (1993) 46
- 7) 和田弥太郎：宝石の鑑定, 鶴書房 (1977) 109-122