

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-121055

(P2012-121055A)

(43) 公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 3 K 35/30 (2006.01)	B 2 3 K 35/30 3 1 0 B	5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/12 (2006.01)	H 0 1 M 8/12	
H 0 1 M 8/02 (2006.01)	H 0 1 M 8/02 Y	
C 2 2 C 5/06 (2006.01)	H 0 1 M 8/02 S	
	C 2 2 C 5/06 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号	特願2010-274643 (P2010-274643)	(71) 出願人	000004640
(22) 出願日	平成22年12月9日 (2010.12.9)		日本発條株式会社
			神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地
		(74) 代理人	100096884
			弁理士 末成 幹生
		(72) 発明者	山内 雄一郎
			神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地
			日本発條株式会社内
		(72) 発明者	斎藤 慎二
			神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地
			日本発條株式会社内
		Fターム(参考)	5H026 AA06 EE02 EE08 EE12 HH05 HH08

(54) 【発明の名称】 大気接合ろう材、接合体、および、集電材料

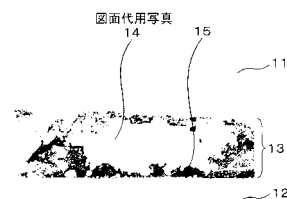
(57) 【要約】

【課題】 Agの融点以下で溶融することができるとともに、接合体の高温耐久性の向上を図ることができる大気接合ろう材、ならびに、高温耐久性を有する接合体および集電材料を提供する。

【解決手段】 大気接合ろう材は、Ag、B、および、Siを必須成分として含有し、Ag以外の構成元素の体積比の合計が50%超90%以下に設定され、Ag以外の構成元素の含有量のなかにSiが占める割合が体積比で22%超に設定され、Ag以外の構成元素の含有量のなかにBが占める割合が体積比で14%超に設定されている。たとえば図4から判るように、本発明試料の高温保持後の接合試験片の接合層13では、比較試料の高温保持後の接合試験片で観察された空孔16（図6）が観察されず、ろう材が十分に溶融しており、長時間の高温保持後も良好な気密性が維持されていることを確認した。

。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A g、B、および、S i を必須成分として含有し、

A g 以外の構成元素の体積比の合計が 5 0 % 超 9 0 % 以下に設定され、

A g 以外の前記構成元素の含有量のなかに S i が占める割合が体積比で 2 2 % 超に設定され、

A g 以外の前記構成元素の含有量のなかに B が占める割合が体積比で 1 4 % 超に設定されていることを特徴とする大気接合用ろう材。

【請求項 2】

G e、C r、A l、T i、Z r、および、H f のうちの少なくとも一種が添加成分として添加され、

A g 以外の構成元素の含有量のなかに前記添加成分が占める割合が体積比で 6 4 % 未満に設定されていることを特徴とする請求項 1 に記載の大気接合用ろう材。

【請求項 3】

部材同士の接合に適用された場合、その接合で構成元素のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物が形成されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の大気接合用ろう材。

【請求項 4】

部材同士の接合に適用された場合、その接合で構成元素のうちの少なくとも 2 種を含む複合酸化物が形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の大気接合用ろう材。

【請求項 5】

大気中において 6 5 0 ℃ 以上 8 5 0 ℃ 以下の融点を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の大気接合用ろう材。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材からなるとともに、ガスシール性を有することを特徴とする接合体。

【請求項 7】

燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用されることを特徴とする請求項 6 に記載の接合体。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材からなるとともに、電気伝導性を有することを特徴とする集電材料。

【請求項 9】

燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用されることを特徴とする請求項 8 に記載の集電材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、大気接合用ろう材、ならびに、そのろう材を用いることにより接合される接合体および集電材料に係り、特に、大気接合用ろう材の低融点化および高温耐久性向上に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

金属部材同士の接合体、セラミックス部材同士の接合体、および、セラミックス部材と金属部材の接合体は、ろう付により得られる。近年、製品の高精度化や、高信頼化、高機能化等の要求が強くなっており、その要求に応える接合体としてセラミックスと金属の接合体が利用されており、その接合体を得るための接合方法が盛んに研究されている。

【0 0 0 3】

セラミックス部材と金属部材の接合方法として、製造コストの低減を図ることができるのはもちろんのこと、大気雰囲気中でも、比較的低温領域で良好な接合体を得ることができる大気ろう付技術の確立が要求されている。

【0004】

大気ろう付技術としては、大気中でろう付を行う一般的な手法であるフラックスろう付法が挙げられる。この手法では、母材の接合面にフラックスを塗布し、フラックスにより接合部での還元雰囲気を得るとともに、酸素進入を遮断することにより、良好な接合体を得る。たとえばろう材としてAg系ろう材であるBAg-8を用いる場合、BAg-8の融点である780℃よりも低い融点を有するフラックスを用い、ろう材よりも先にフラックスを溶融させる。これにより、接合面の活性化およびろう材の酸化防止を図ることにより、良好な接合体を得る。

10

【0005】

ところが、フラックスろう付法では、通常、トーチ等を用いた局所加熱により接合が行われ、その手法は、点接合や線接合には有効であるが、面接合には適さない。また、セラミックス部材同士あるいはセラミックス部材と金属部材の接合に適用する場合、局所加熱で発生する熱応力によってセラミックス部材の破壊が生じる虞があり、セラミックス部材を有する接合体の作製にも適さない。さらに、フラックスの中にはそれ自体およびその残留物が金属を腐食させる作用を有するものが多く、この場合、接合後にフラックス残留物の除去工程が別途必要となる。

【0006】

そこで、フラックスを必要としない大気ろう付技術として、反応性大気ろう付法(Reactive Air Brazing)を用いることが考えられる(たとえば特許文献1, 2)。たとえば特許文献1の技術では、セラミックス部材と、大気中でAl酸化物層を形成する耐熱金属部材とを母材として用い、AgにCuOを添加したAg-Cu系ろう材を用いた反応性大気ろう付法によりそれら母材の大気接合を行う。この場合、ろう材の主成分がAg等の貴金属成分であるから、ろう付ではフラックスが不要となり、その結果、フラックスによる上記問題を解消することができる。

20

【0007】

ところが、特許文献1, 2の技術では、接合温度がAgの融点(約961℃)より高温である必要があるため、母材である金属部材に著しい酸化が生じる虞がある。また、金属部材とセラミックス部材の接合では、接合温度が高くなるに従い、両部材の熱膨張係数差により生じる熱応力も増大してしまう。

30

【0008】

そこで、反応性大気ろう付法での接合温度を低くするために、Ag系ろう材の低融点化を図るために種々の材料が提案されている。たとえば特許文献3の技術は、Ag-Ge-Si系合金からなるろう材を提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第4486820号

【特許文献2】特表2010-531232号公報

【特許文献3】特開2008-202097号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献3のAg-Ge-Si系ろう材は、Agの融点以下の温度で溶融しないため、反応性大気ろう付法で生じる上記問題を解消することができない。また、低融点大気接合用ろう材を用いた接合体は、高温耐久性に劣る。たとえば低融点大気接合用ろう材を用い、大気中において加熱温度850℃で1時間接合を行って得られた接合体は、大気中において800℃の加熱温度で100時間保持した後にリーク試験を行うと、

50

接合部からリークが生じてしまう。この場合、リークの原因としては、低融点酸化物の揮発が考えられる。

【0011】

したがって、本発明は、A gの融点以下で溶融することができるとともに、接合体の高温耐久性の向上を図ることができる大気接合用ろう材を提供することを目的としている。また、本発明は、そのようなろう材を用いた接合により得られ、高温耐久性を有する接合体および集電材料を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の大気接合用ろう材は A g（銀）、G e（ゲルマニウム）、B（ホウ素）、および、S i（ケイ素）を必須成分として含有し、A g以外の構成元素の体積比の合計が50%超90%以下に設定され、A g以外の構成元素の含有量のなかにS iが占める割合が体積比で22%超に設定され、A g以外の構成元素の含有量のなかにBが占める割合が体積比で14%超に設定されていることを特徴とする。

【0013】

本発明の大気接合用ろう材では、A g、B、および、S iを必須成分として含有しているA g-B-S i系ろう材である。そのなかのA gは、大気中で溶融した場合でも酸化されにくい材料であり、Bは約300℃以上で酸化し、その酸化物の融点も比較的低い温度（約577℃）である低融点材料である。部材同士のろう付に上記大気接合用ろう材を適用する場合、ろう付を大気中で行うときでも、低融点酸化物が溶融し母材にぬれ広がることによって母材の酸化を抑制することができるから、フラックスが不要となる。

【0014】

また、低融点材料であるBを必須成分として含有することにより、ろう材はA gの融点（約961℃）以下で溶融することができる。これにより、従来のA g系大気接合用ろう材と比較して接合温度が低いから、母材として金属部材を用いる場合、母材の酸化抑制等を図ることができ、金属部材側の変質を防止することができる。また、母材として金属部材とセラミックス部材を用いる場合、上記のように接合温度が低いから、両部材の熱膨張率差による熱応力を低減することができる。

【0015】

しかも、本発明の大気接合用ろう材では、A g、B、および、S iを必須成分として含有し、A g以外の各構成元素の含有率を上記のように設定しているから、高温耐久性の向上を図ることができる。たとえば接合体を大気中において800℃の加熱温度で100時間保持した後にリーク試験を行っても、接合部からのリークが発生しなく、良好な気密性を維持することができる。よって、長期信頼性を確保することができる。

【0016】

以上のことから、大気中でもフラックスを用いないろう付により、良好な気密性や接合強度を有するのはもちろんのこと、高温耐久性を有する接合体を得ることができる。

【0017】

本発明の大気接合用ろう材は種々の構成を用いることができる。たとえば、G e（ゲルマニウム）、T i（チタン）、Z r（ジルコニウム）、H f（ハフニウム）、C r（クロム）、および、A l（アルミニウム）のうちの少なくとも1種が添加成分として添加され、A g以外の構成元素の含有量のなかに添加成分が占める割合が体積比で64%未満に設定されている態様を用いることができる。母材としてセラミックス部材を用いる場合、G e、T i、Z r、H fを添加した場合、セラミックスとの反応性の向上を図ることができる。たとえば金属部材とセラミックス部材の接合体において、G eを添加することにより、セラミックス上にG e酸化物を析出させることができ、G eは活性金属としての作用を有するから、ぬれ性の向上を図ることができる。また、C r、A lを添加した場合、大気接合時あるいは高温保持時のろう材中の酸素の拡散を抑制する効果が得られるから、耐酸化性の向上を図ることができる。

【0018】

また、本発明の大気接合用ろう材を部材同士の接合に適用した場合、その接合で構成元素のうちの少なくとも１種を含む酸化物が形成される態様を用いることができる。また、本発明の大気接合用ろう材を部材同士の接合に適用した場合、その接合で構成元素のうちの少なくとも２種を含む複合酸化物が形成される態様を用いることができる。

【００１９】

本発明の大気接合用ろう材は、上記のように低融点化を図ることができ、たとえば大気中において６５０℃以上８５０℃以下の融点を有することができる。

【００２０】

本発明の接合体は、上記大気接合用ろう材を用いた接合により得られる。すなわち、本発明の接合体は、上記大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材からなるとともに、ガスシール性を有することを特徴とする。たとえば接合体は、燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用することができる。

【００２１】

本発明の集電材料は、上記大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材からなるとともに、電気伝導性を有することを特徴とする。たとえば集電材料は、燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用することができる。

【発明の効果】

【００２２】

本発明の大気接合用ろう材によれば、Ａｇの融点以下で溶融することができるとともに、接合体の高温耐久性の向上を図ることができる等の効果を得ることができる。本発明の接合体あるいは集電材料によれば、本発明の大気接合用ろう材を用いることにより得られ、良好な気密性や接合強度を有するのはもちろんのこと、高温耐久性を有することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２３】

【図１】本発明の実施例で作製した接合試験片の概略構成を表す斜視図である。

【図２】本発明の実施例で用いた断面観察用接合試験片を表し、図１の矢印方向１Ａでの側断面構成を表す図である。

【図３】本発明の試料４の接合後の接合試験片の断面電子顕微鏡図（×５００倍）である。

【図４】本発明の試料４の高温保持後の接合試験片の断面電子顕微鏡図（×５００倍）である。

【図５】比較試料２の接合後の接合試験片の断面電子顕微鏡図（×５００倍）である。

【図６】比較試料２の高温保持後の接合試験片の断面電子顕微鏡図（×５００倍）である。

【実施例】

【００２４】

以下、本発明について実施例を用いて説明する。実施例では、本発明範囲内の大気接合用ろう材を用いて、本発明に係る試料として接合体試験片を作製した。また、本発明範囲外の大気接合用ろう材を用いて、比較試料として接合体試験片を作製した。試料および比較試料の接合体試験片の評価では、全ての試験片についてリーク試験を行い、そのうちの一部の試験片について接合部観察を行った。

【００２５】

（１）試料および比較試料の作製

本発明の試料作製で用いることができる大気接合用ろう材の形態としては、たとえば金属混合粉末を有機溶剤や有機バインダー等によりペーストとした形態や、合金粉末ペーストや、箔、ゾルゲル等の各種形態が挙げられ、特に限定されるものではない。

【００２６】

本発明の試料作製で用いることができる金属部材の材料としては、たとえばフェライト系ステンレスや、ステンレス、耐熱性ステンレス、FeCrAl合金、FeCrSi合金、Ni基耐熱合金等が挙げられ、特に限定されるものではない。本発明の試料作製で用いたセラミックス部材の材料としては、たとえばイットリア安定化ジルコニアや、ジルコニア、アルミナ、マグネシア、ステアタイト、ムライト、チタニア、シリカ、サイアロン等の酸化物セラミックスが挙げられ、特に限定されるものではない。

【0027】

本発明の各試料に係る大気接合用ろう材としては、表1に示す本発明範囲内の組成を有する混合金属粉末を有機バインダーと混合してペースト状としたものを用いた。大気接合用ろう材について、試料1では、必須成分のみを含有する本発明の範囲内の大気接合用ろう材（Ag-B-Si系ろう材）を用い、試料2，4では、必須成分に加えて添加元素としてGeを含有する本発明の範囲内の大気接合用ろう材（Ag-B-Si-Ge系ろう材）を用い、試料3では、必須成分に加えて添加元素としてGeおよびCrを含有する本発明の範囲内の大気接合用ろう材（Ag-B-Si-Ge-Cr系ろう材）を用いた。

10

【0028】

なお、表1では、Ag以外の構成元素の体積比の合計を含有率Xと表記し、たとえば含有率XにおけるBの含有率は、Ag以外の構成元素の含有量のなかにBが占める割合を示している。表1に示す数値は体積比（単位：%）で表したものである。

【0029】

本発明の各試料に係る金属部材としては、フェライト系合金であるZMG232L（日立金属社製）の外径14mm、内径8mmの円筒部材を用いた。本発明の各試料に係るセラミックス部材としては、イットリア安定化ジルコニア（3YSZ）からなる安定化ジルコニア板を用いた。板のサイズは、20mm×20mmに設定した。

20

【0030】

各比較試料に係る大気接合用ろう材としては、表1に示す本発明範囲外の組成を有する混合金属粉末を有機バインダーと混合してペースト状としたものを用い、金属部材としては、本発明の各試料と同様な円筒部材を用い、セラミックス部材としては、表1に示すように、安定化ジルコニア板を用いた。大気接合用ろう材について、比較試料1では、含有率Xが本発明の範囲外（50%以下）の大気接合用ろう材を用い、比較試料2では、含有率XにおけるSiの含有率が本発明の範囲外（22%以下）の大気接合用ろう材を用い、比較試料3では、含有率XにおけるBの含有率が本発明の範囲外（14%以下）の大気接合用ろう材を用いた。

30

【0031】

実施例では、ペースト状の大気接合用ろう材を金属部材の一方の端面に塗布し、その塗布面にセラミックス部材を載置し、大気中において加熱温度を850℃に設定し、1時間接合を行うことにより、各試料および比較試料に係る接合試験片を作製した。

【0032】

図1は、作製した接合試験片10の構成を表す模式図である。符号11は円筒部材である金属部材、符号11Aは金属部材の開口部、符号12は板材であるセラミックス部材、符号13は接合層である。図2は、接合層13を含む接合部の観察断面の模式図である（図1の矢印方向1Aでの側断面構成を表す斜視図である）。

40

【0033】

【表 1】

	ろう材組成 (体積比)					含有率 X (体積比)	含有率 X における B の含有率	含有率 X における Si の含有率	含有率 X における Ge の含有率	含有率 X における Cr の含有率	リーク 試験結果	
	Ag	B	Si	Ge	Cr						接合後	高温 保持後
試料 1	48	25	27	-	-	52	48	52	0	0	○	○
試料 2	46	25	27	2	-	54	46	50	4	0	○	○
試料 3	43	24	26	2	5	57	42	46	4	9	○	○
試料 4	47	13	28	12	-	53	25	53	23	0	○	○
比較試料 1	50	13	29	3	5	50	26	58	6	10	○	×
比較試料 2	68	16	7	3	6	32	50	22	9	19	○	×
比較試料 3	56	6	31	3	4	44	14	70	7	9	×	未実施

【0034】

(2) 試料および比較試料の評価

まず、接合後の接合試験片 10 について、金属部材 11 の開口面 11A を閉塞し、金属部材 11 内部を真空排気して、ヘリウムリーク試験を行った。次いで、大気中において、加熱温度を 800℃ に設定し、接合試験片 10 を 100 時間保持した後に、そのような高温保持後の接合試験片 10 について、上記と同様にヘリウムリーク試験を行った。その結果を表 1 に示す。試験結果について、表 1 では、ヘリウムが検出されなかったものを“○”、ヘリウムが検出されたものを“×”と表記している。接合後の接合試験片 10 の試験でヘリウムが検出されたものは、高温保持後の接合試験片 10 について試験を行わなかった。また、試料 4 および比較試料 2 については、接合試験片 10 を中央部で切断し、接合層 13 を含む接合部を観察した。

【0035】

ヘリウムリーク試験について、表 1 から判るように、含有率 X が本発明の範囲外の大気接合用ろう材を用いた比較試料 1、および、含有率 X における Si の含有率が本発明の範囲外の大気接合用ろう材を用いた比較試料 2 では、高温保持後の場合にヘリウムが検出され、リークが生じた。含有率 X における B の含有率が本発明の範囲外の大気接合用ろう材を用いた比較試料 3 では、接合後の場合にヘリウムが検出され、リークが生じた。

【0036】

これに対して、本発明範囲内の組成を有する大気接合用ろう材を用いた試料 1～4 の接合試験片では、接合後および保持後のいずれの場合も、ヘリウムが検出されず、リークが生じなかった。

【0037】

断面観察について、比較試料 2 では、リークが生じなかった接合後の接合試験片において、図 5 から判るように、Ag リッチ部 14 および複合酸化物 15 が観察され、空孔が観察されなかったが、リークが生じた高温保持後の接合試験片において、図 6 から判るよう

に、複合酸化物 1 5 が観察されず、空孔 1 6 が観察された。これに対して試料 4 では、リークが生じなかった接合後および高温保持後の接合試験片において、図 3, 4 から判るように、A g リッチ部 1 4 および複合酸化物 1 5 が観察され、空孔が観察されなかった。

【0038】

以上のように試料 1～4 では、高温保持後でも、複合酸化物が存在し、空孔が生じなかった。これにより試料 1～4 では、大気接合用ろう材が大気中 850℃での加熱により十分に溶融することができ、かつ良好な気密性および高温耐久性を有する金属部材とセラミックス部材との接合体が得られることが判った。

【0039】

試料 1～4 と比較試料 1～3 との比較から、大気接合用ろう材では、良好な気密性および高温耐久性を有するためには、A g、B、および、S i を必須成分として含有し、A g 以外の構成元素の体積比の合計が 50% 超 90% 以下の範囲内に設定されていることが必要であることを確認した。この場合、試料 1 と比較試料 2 との比較から、A g 以外の構成元素の含有量のなかに S i が占める割合が体積比で 22% 超に設定され、試料 1 と比較試料 3 との比較から、A g 以外の構成元素の含有量のなかに B が占める割合が体積比で 14% 超に設定されていることが必要であることを確認した。

【0040】

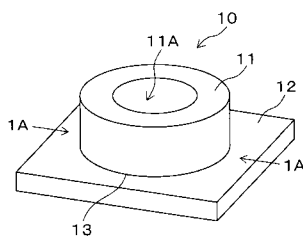
特に、試料 2～4 の結果から、G e、C r、A l、T i、Z r、および、H f のうちの少なくとも 1 種が添加成分として添加されている場合、A g 以外の構成元素の含有量のなかに添加成分が占める割合が体積比で 64% 未満に設定されていることが好適であることを確認した。

【符号の説明】

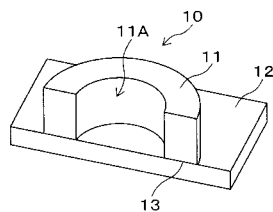
【0041】

10…接合試験片、11…金属部材、12…セラミックス部材、13…接合層、14…A g リッチ部、15…複合酸化物、16…空孔

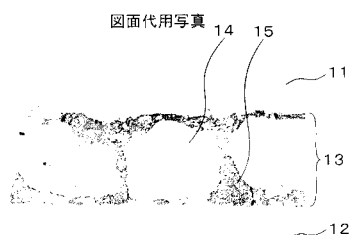
【図 1】



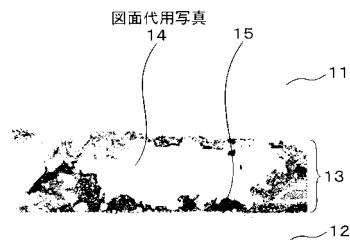
【図 2】



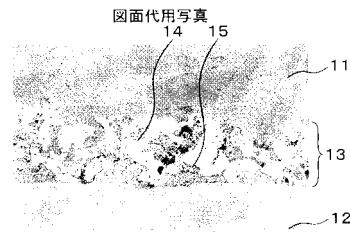
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

