

## 拡散接合 その2

### —金属を接合するには、接合装置、 接合面積の増加過程、接合面の皮膜の挙動—

大橋 修\*

#### 2・1 金属を接合するには

##### 2・1・1 理想的な接合実験

母材(接合される材料)を溶融する融接法の教科書では、溶融凝固すると当然接合するものとして、「母材を溶融するとなぜ接合するか」の記述がない。溶融に伴って発生する付随的な現象、例えば「溶着金属の特性」や「熱影響部に発生する現象」については、述べられている。

固相接合法は、母材の融点以下の温度で行う接合であることから、固相接合部の接合状態に疑問を抱く人が多い。同種金属や異種金属を固相状態で接合した場合、どの程度の接合強さが得られるかについて、理論的にはまだ明らかではない。

透過型電子顕微鏡内で格子像を観察しながら、接合現象が観察されている<sup>(1)</sup>。図2.1は、金のチップ同士をピエゾ素子で駆動して得られた格子像を示している。図(a)は接触前の格子像、図(b)は接触直後の格子像で、境界での表面原子拡散でネック成長が生じ、二つの金属が接合する。さらに接近すると、図(c)に見られるようにネックが塑性変形して原子の接合箇所が増加している。図(d)は逆に金属同士を引き剥がす際の写真である。このような微視的な接合部の観察から、清浄面をもつ金の接合と破断は界面近傍の数原子層だけが関与していることなどが分かる。

清浄な金属同士が接近すると、溶融しなくとも常温で容易に原子的な接合部が形成できる。拡散接合では、「原子的な接合部の形成過程と増加過程」が重要となる。

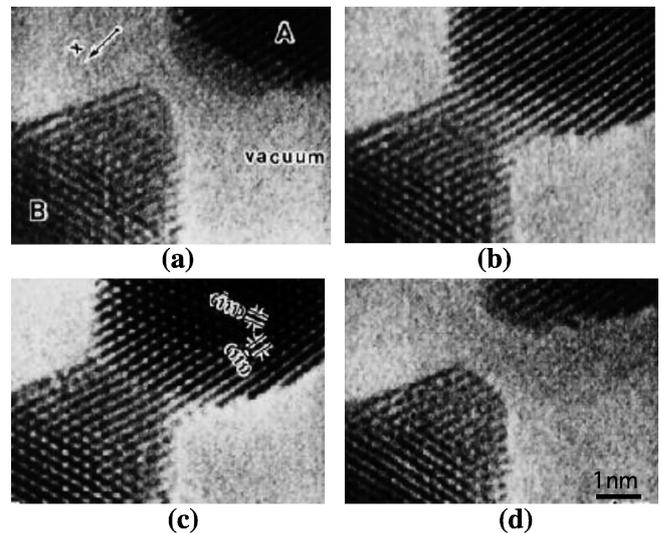


図2.1 透過型電子顕微鏡内での接合実験。(a)近接、(b)接触、(c)さらに近接、(d)引き離し。

##### 2・1・2 金属の接合開始温度

各種金属の丸棒を突き合わせて大気中で加圧・加熱して接合させる。この際、大きな変形が生じることなく接合が開始する接合可能温度とその材料の融点の関係を、図2.2に示す<sup>(2)</sup>。縦軸は接合可能温度( $K$ )/融点( $K$ )の比である。接合可能温度は材料の融点( $T_M$ )に関係なく、 $(0.4\sim 0.6)T_M$ である。

金属中の自己拡散係数(拡散のしやすさ)は、金属の結晶構

\* WELLBOND ; 代表(東京理科大学・客員教授)

Diffusion Welding —Making of Metallic Bond, Equipment, Forming of Bonded Area and Behavior of Surface Film—; Osamu Ohashi (WELLBOND (Visiting Professor, Tokyo University of Science), Tsukubamirai)

Keywords: *diffusion welding, diffusion bonding, metallic bond, equipment, surface film, bonded area*

2018年7月2日受理[doi:10.2320/materia.57.487]

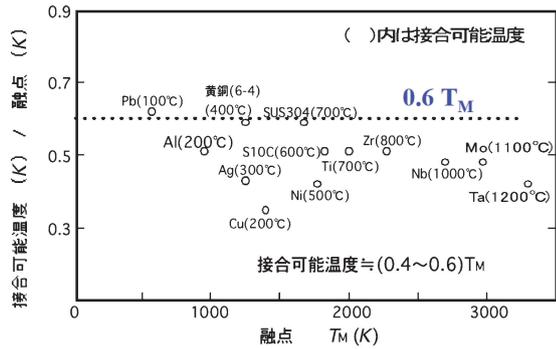


図2.2 各種金属を大気中で接合した際の、接合可能温度と融点の関係。(オンラインカラー)

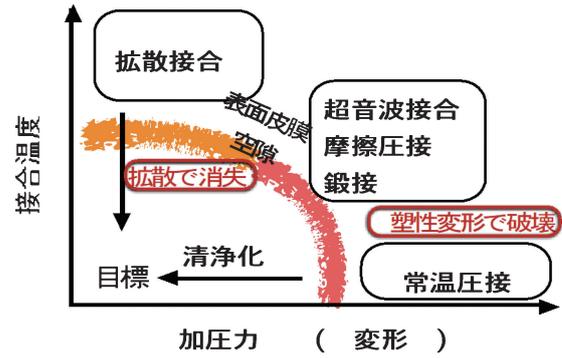


図2.4 各種固相接合法での加圧力と接合温度との関係。(オンラインカラー)

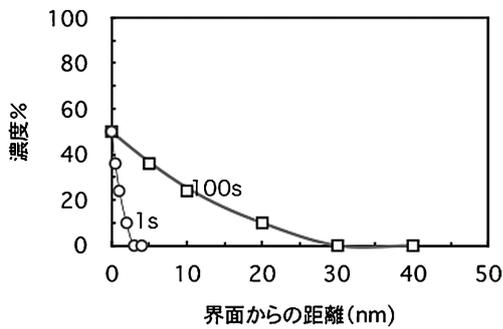


図2.3 接合温度 $0.6T_M$ での拡散距離。

造が同じであれば、加熱温度(K)/融点(K)と密接に関係する<sup>(3)</sup>。例えば、接合可能温度 $=0.6T_M$ では、結晶構造が同じであれば、自己拡散係数が同程度である。この値を用いて、金属が接合した際接合界面からのおおよその濃度分布を計算できる。

図2.3は、 $0.6T_M$ でのFCC金属の拡散係数( $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ )を用いて、加熱時間が1sと100sでの、原子の拡散結果である。接合が可能となる $0.6T_M$ 温度領域では、原子の拡散が活発で、図2.2に示した同種金属の接合では、相互拡散が発生している。さらに接合温度の上昇と時間の経過で、拡散量が増大して、接合現象が進行することになる。

### 2.1.3 各種固相接合法を比較

「常温圧接法」は、常温で加圧して、接合部に大きな変形を与えて接合する方法で、アルミニウムや銅などは、常温で簡単に圧接・接合できる。

「摩擦圧接法」は、接合物面間の摩擦を利用して、接合面の皮膜を取り除き、同時に摩擦熱と加圧力で接合する。超音波圧接法や爆発圧接では、超音波や爆圧を利用して接合面の皮膜を取り除き、接合部を形成する。

接合するには、清浄面を原子オーダーで密着させる必要がある。各接合法とも、接合工程中に接合面の清浄化過程と密着化過程とが含まれ、同時にその過程が進行することになる。拡散接合では、拡散を利用して、接合面の清浄化と密着化を行う。アルミニウムのように、酸化皮膜の残留で接合面の清

浄化が困難な材料では、拡散接合は難しくなる。

固相状態で接合するには、接合面を近接する必要がある。接合面の近接には、結晶内での「すべり変形」と「拡散」によるしかない。図2.4は、接合するために必要な温度と加圧力の関係を示している。

常温圧接では大きな加圧力によって、接合面で大きな塑性変形を発生させ、すべり変形で表面皮膜の破壊と空隙を消失させる。一方、拡散接合では、小さな圧力を加えながら高温で加熱する。加圧力が小さいことから、接合体の形状変化が少なく、加熱温度が高いことから拡散が活発であり、拡散で接合面の表面皮膜と空隙を消失させる。

## 2.2 拡散接合装置

### 2.2.1 接合装置の概要

接合面が酸化しないような接合雰囲気内で、加熱・加圧する必要がある。以前接合雰囲気として、アルゴンガスが使用されたこともあるが<sup>(4)</sup>、接合部の空隙内でアルゴンガス残留の恐れから、現在では、真空が使用されることが多い。接合材を真空に保持するため、接合材を大きな接合室内に設置して行う「全真空式」がほとんどである。以前、接合材をステンレス鋼製容器内に入れた後、容器内を真空に排気しながら、このステンレス容器を大気中で外部から加圧・加熱する「レトルト方式」が使用されていた<sup>(5)</sup>。しかし、現在ではほとんど使用されていない。

加熱方法として、ヒーター(モリブデン、カーボン等)を用いて接合体を輻射熱で加熱する「傍熱加熱法」と、高周波誘導加熱や直接通電で接合体を直接ジュール熱で加熱する「直接加熱法」とがある。工業的加熱法としては前者、実験室的加熱法としては後者が使用される。

加圧法としては、油圧やモーター等を利用して機械的に加圧される。また、熱膨張を利用した接合ジグを用いた加圧法もある。本方法は、接合面積の増大とともに、接合ジグ材に大きな強度が要求される。接合ジグ材の材料特性から、加圧面がB4サイズより小さい接合体の接合に限定される傾向にある。

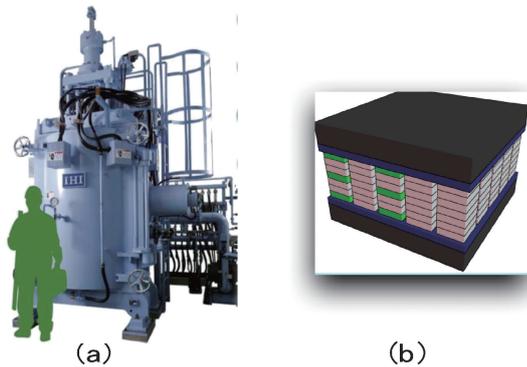


図2.5 工業用拡散接合装置の(a)外観図と、(b)装置内の接合体の配置方法。(オンラインカラー)

### 2・2・2 工業用拡散接合装置

図2.5は、工業用拡散接合装置<sup>(6)</sup>の一例である。接合温度：550～1300℃、接合体の最大質量：510 kg、最大サイズ：(L)500×(W)500×(H)600である。加熱・冷却に際しては、高速化や均熱化の目的で、ガス導入、ファンの駆動などが取られる。

接合に際しては、図2.5(b)に示すように、接合装置内に多くの接合体を配置する際、次の事柄が重要となる。

- 均一加熱するための、電気炉内への配置方法。
- 均一加圧するための、電気炉内への配置方法。
- 接合体の変形を制御するための配置方法。
- 冷却速度を速くする方法。
- 接合体と加圧治具との剥離材。接合材同士の剥離材。

接合体の生産に関わるこれらの問題は、拡散接合企業が独自に解決している現状がある。

図2.6は、大型のホットプレス装置の生産台数の年代別推移を示す。加熱・加圧できるホットプレス装置には、カーボン容器内で粉末を焼結する「焼結装置」とカーボン容器を使用しない「拡散接合装置」とがあり、両者の生産台数の推移を示している。近年、拡散接合装置の生産台数の増加が著しく、拡散接合法が注目されていることがわかる。

### 2・2・3 拡散接合時での加圧方法

加圧法として、油圧や熱膨張加圧ジグが利用される。拡散接合研究では、接合部の解析の必要性から、一定加圧力下での実験がほとんどである。工業製品の接合では、双方が利用されている。

接合体の加圧ジグに黒鉛、セラミック等が使用されることから、最大荷重はこれら部材を破損しない荷重以下となる。熱膨張を利用した接合ジグでは、ジグ材料として金属材料を使用すれば、接合面に非常に大きな接合圧力を加えることができる。

図2.7に熱膨張を利用した接合ジグを用いた拡散接合<sup>(7)</sup>について述べる。図中に示すような熱膨張加圧ジグで、接合体(銅棒とステンレス鋼棒の突き合せ)を固定した後、電気炉内

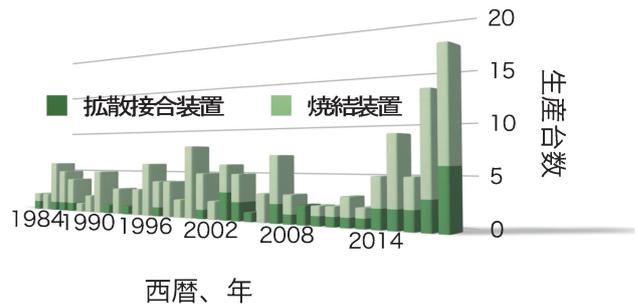


図2.6 大型ホットプレスの納入実績(A社)。(オンラインカラー)

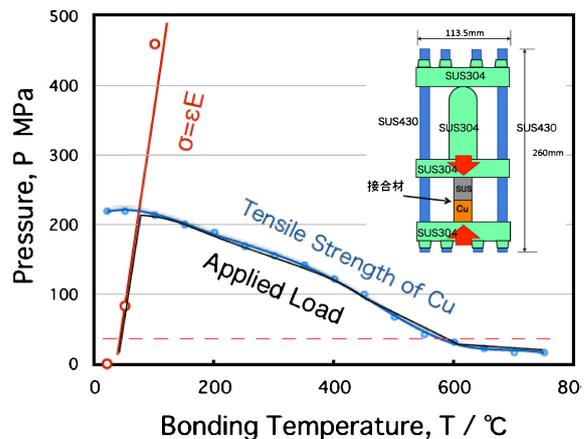


図2.7 熱膨張を利用した接合ジグで、SUS304ステンレス鋼と無酸素銅を接合した際の、接合面での圧力と接合温度の関係。(オンラインカラー)

で全体を昇温する。熱膨張係数の小さなステンレス鋼SUS430で拘束すると熱膨張係数が大きいSUS304の膨張で、接合体に自動的に加圧力が加わる。加熱開始時の歪みと銅のヤング率から計算される応力は、100℃程度の温度上昇で、銅の引張強さに到達し、接合面が密着する。さらに接合温度が上昇すると、銅の降伏応力が低下するので、常に降伏応力相当の接合力が接合面に加わり、接合ジグと接合材料の形状と熱膨張係数で、接合体の変形量が決まる。

一定加圧接合法では、接合体の高温での機械的特性と、接合装置の温度分布等で接合体の変形量が決まり、この変形量の制御が困難である。熱膨張加圧ジグを用いた接合法では、専用の拡散接合装置がなくとも、加熱装置のみで接合できることから、接合試料サイズ・材質によってはコストを抑えた拡散接合品の製作が可能となる。

## 2・3 接合面積の増加過程

### 2・3・1 接合面積の増加機構

接合面積の増加過程は、図2.8のように考えられている<sup>(8)</sup>。図(a)は常温で接合面を突き合わせた様子を示す。接合の第1段階(図b)では加熱・加圧で、接触した突起部がク

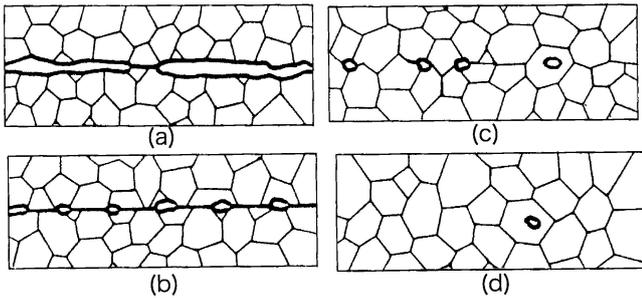


図2.8 接合面積の増加過程. (a) : 加熱前, (b) : 接合面の凹凸がクリープ変形する過程, (c) : 空隙が消失する過程, (d) : 粒界移動する過程.

クリープ変形して密着面積が増加する. これと併行して接合の第2段階(図c)では, 空隙が収縮・消失して, 一部の接合境界の移動が生じる. また, 多くの材料では密着部での酸化皮膜が拡散で消失して, 接合部となる. 第3段階(図d)では, 拡散の進行で結晶粒内に取り残された空隙と接合境界が消失する過程である. これらの各段階が重なり合って進行する.

先に述べた図2.2の接合可能温度の結果は, 本図での第2段階に相当する.

### 2・3・2 接合面積の数値計算

微視的な凹凸のある接合面を接触させて, 接合体を加熱・加圧すると, 接合材料では密着部が接合部となる. 接合面での接合面積( $S$ )は, 微視的な塑性変形, クリープ変形と拡散で成長する.

全接合面積( $S$ )は, 塑性変形( $S_p$ ), クリープ変形( $S_c$ ), 原子の拡散( $S_D$ )に基づく接合面積の和で, 数値計算<sup>(9)</sup>できる方法が提案されている.

無酸素銅を接合面の加工法を変えて, 接合面の粗さ  $R_z$  を変化させて接合した. 接合面の粗さは 90 nm (ダイヤモンド切削), 0.5  $\mu\text{m}$  (旋盤加工後バフ研磨), 1.5  $\mu\text{m}$ , 4.4  $\mu\text{m}$ , 14  $\mu\text{m}$  (旋盤加工) と幅広い粗さ範囲で変化させた. この接合部の引張試験破面から測定した接合面積割合と数値計算で得られる接合面積割合とを比較すると, 両者はほぼ一致する<sup>(10)</sup>. 高温での材料の物性値が明らかな銅, 銀, ニッケルでは, 接合条件から接合面積を計算できる.

図2.9には全接合面積( $S$ )に占める各機構の面積を示している. (a)は接合面の粗さ( $R_z$ )が 5  $\mu\text{m}$  の計算結果で, 塑性変形( $S_p$ ), クリープ変形( $S_c$ )の機構が寄与している. (b)は接合面の粗さ( $R_z$ )が 0.5  $\mu\text{m}$  での結果で, 大半が原子の拡散( $S_D$ )に基づく接合面積である.

接合面粗さが 5  $\mu\text{m}$  (旋盤機械加工) では, 接合面積はクリープ変形( $S_c$ )が支配的である. この時には, 接合圧力が必ず, 接合圧力によるクリープ変形で接合面積が増加する. その結果, 接合体も変形して形状が変化する. 一方, 接合面粗さが 0.5  $\mu\text{m}$  では, 原子の拡散( $S_D$ )が支配的である. 無荷重での加熱で接合面積が増加し, 少ない接合体の形状変化で接合できる. 接合面積の増加には, 接合面の粗さを 0.5  $\mu\text{m}$  以

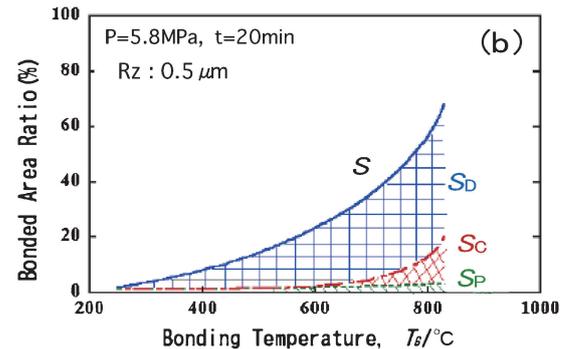
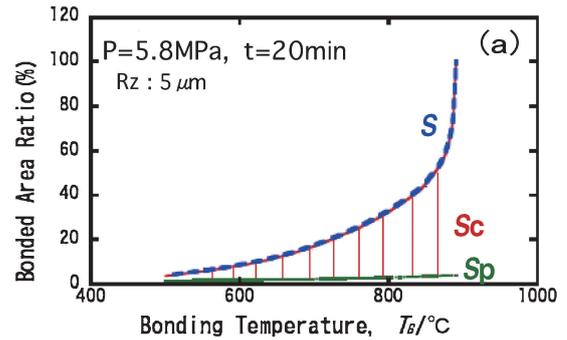


図2.9 接合面積( $S$ )に占める塑性変形( $S_p$ ), クリープ変形( $S_c$ ), 拡散( $S_D$ )機構. (a) : 接合面粗さ 5  $\mu\text{m}$ , (b) : 接合面粗さ 0.5  $\mu\text{m}$ . (オンラインカラー)

下の鏡面状態が良い.

## 2・4 接合面の酸化皮膜の挙動

### 2・4・1 真空中加熱での表面組成の変化

材料を真空中で加熱すると, 接合面の表面組成は温度によって変化する. 図2.10は, オージェ電子分光分析装置内で SUS304 ステンレス鋼を加熱しながらの分析結果である. 本分析法は, 表面数原子層の組成を示す. 加熱温度が低いと, 材料表面は酸素や炭素で覆われている. 700°C 以上になると, 表面の炭素, 酸素が減少して, 材料自体の組成となる<sup>(11)</sup>.

各種金属(ステンレス鋼, 銅, チタン)のオージェ電子分光分析測定と同時に, 装置内の残留ガスの分析から, 次のことが明らかとなった. 鉄鋼材料の加熱時には, 酸化皮膜の減少と同時に, CO ガスの増加が認められた. この結果から, 鉄鋼材料の酸化皮膜は, 材料中の炭素による還元で消失する. チタンでは CO ガスの発生がないことから, 酸化皮膜中の酸素の材料内への固溶で, 酸化皮膜が消失する<sup>(12)</sup>.

### 2・4・2 空隙部での介在物の形成

図2.11は, SUS304 ステンレス鋼の表面を SEM 観察した結果を示す. 酸化皮膜の挙動を観察しやすくするため, 400°C の大気中で加熱して, 薄い酸化皮膜が形成され金色の光沢をしたステンレス鋼の結果である. また, 拡散接合部の

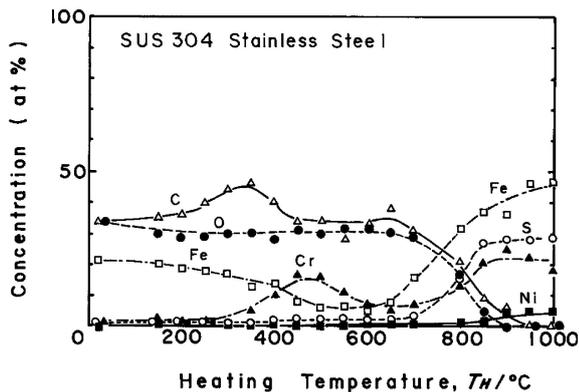


図2.10 SUS304ステンレス鋼をオージェ電子分光分析装置内で加熱しながら分析し際の、表面組成と加熱温度の関係。

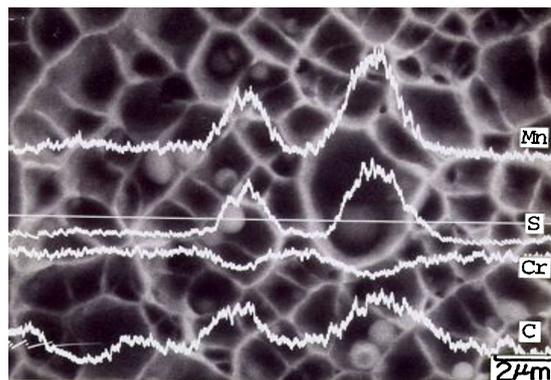


図2.12 SUS304ステンレス鋼の拡散接合破面の線分析。矢印線の Mn, S, Cr, C の分析。(オンラインカラー)

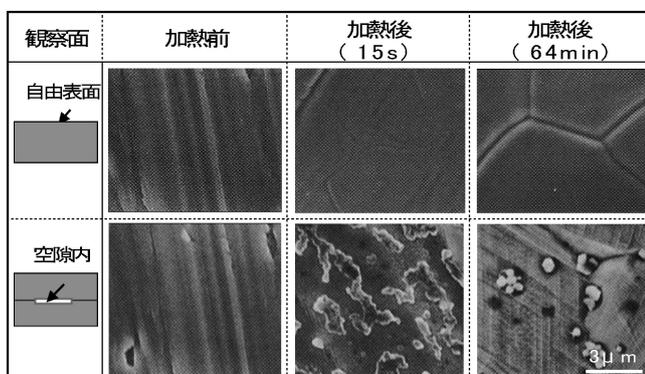


図2.11 SUS304ステンレス鋼の自由表面と空隙内面の加熱による変化。

空隙を模擬するため、丸棒(直径 12 mm)と窪み(直径 6 mm, 深さ 0.4 mm)を持つ丸棒(直径 12 mm)を接合した。この接合部の引張後の模擬空隙部を観察した。

本材料を1100°Cの真空中で 15 s 加熱すると、自由表面では結晶粒界が見え始め、64 min 加熱で熱腐食が進み結晶粒界が明瞭になる。一方、模擬空隙面では、15 s 加熱で酸化皮膜が凝集した介在物の形成が見られ、加熱時間の増加でその量が減少する。

自由表面では、酸化皮膜が炭素で還元されて CO ガスを発生する。この発生ガスが真空ポンプで排気されることで、還元反応が促進される。拡散接合の空隙部では、外部から孤立した空隙となり、空隙内部の発生ガスが排気されないことから、酸化皮膜の消失が、金属材料への固溶のみで、介在物の消失が遅れる<sup>(13)</sup>。

実際の SUS304ステンレス鋼接合部の引張破面の観察結果を、図2.12に示す。引張破面ではディンプルが形成され、ディンプルの底部には、介在物が観察される。接合面の介在物には硫化物もあるが、多くは酸化物である。

ステンレス鋼を真空中で加熱すると表面の酸化皮膜は消失する。接合面を接触させずに離して加熱しながら接触させると、酸化皮膜が消失していることから接合開始温度が低くな

る。

接合面を接触させて加熱加圧する拡散接合では、接合面の酸化皮膜が凝集して介在物を形成する。その結果、介在物の量は、酸化皮膜厚さの減少と接合時間の増加で減少する。介在物の組成は、安定酸化物へと変化する。介在物は、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow MnO \rightarrow SiO_2 \rightarrow Al_2O_3$  と変化して、接合時間の長い接合部には、少量の酸化物 MnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となる<sup>(14)</sup>。

### 2・4・3 接合面の酸化皮膜の挙動

拡散接合部の表面皮膜の挙動については、オージェ電子分光分析装置、透過型電子顕微鏡などを用いて明らかにされている。

接合面は酸化皮膜や汚染皮膜で覆われている。拡散接合部の表面皮膜の挙動は、オージェ電子分光分析装置を用いた、接合前後の表面組成の変化の観察から検討された。その結果、図2.13のように次の3つの型に分類される<sup>(12)-(14)</sup>。

- **チタン型**：接合面の酸化皮膜が拡散接合の初期に消失し、酸化皮膜が接合部にはほとんど影響しない。チタンおよびチタン合金がこの型に属する。
- **銅、鉄型**：拡散接合の初期段階に接合面の酸化皮膜が消失して、空隙内面および接合部に介在物を形成する。接合の進行とともに凝集が進み、また母材への酸素の拡散で介在物が減少する。銅、鉄鋼材料がこの型に属する。介在物は、鉄鋼材料の場合には、材料内に含まれる Al, Si, Mn などの不純物元素の酸化物、硫化物である。
- **アルミニウム型**：酸化皮膜が非常に安定で、拡散接合中に消失しない。接合部の変形によって清浄面が露出し、わずかな接合箇所が得られる。アルミニウムがこの型に属する。

接合界面の酸化皮膜の挙動は、金属の酸素の固溶度に関係し、酸素固溶度の減少とともに、チタン型、銅鉄型、アルミニウム型へと変化する。表2.1に、各種金属の融点、酸素固溶度<sup>(15)</sup>を示す。純 Al は酸素固溶度が極端に少ない。他の金属では酸素固溶度に差があり、酸化皮膜の消失のし易さの差が発生するが、多くの金属は拡散接合できる。

