

拡散接合 その3

—清浄化・密着化からの改善策，異種金属の接合，液相拡散接合—

大橋 修*

3・1 清浄化の観点からの拡散接合の改善策

2・4項(前回)で述べたように，真空中で金属を加熱すると，多くの金属では，材料中の炭素による還元(SUS304ステンレス鋼，炭素鋼など)と母材への酸素の拡散で(銅，チタン等)，酸化皮膜は消失する．この回では，加熱以外の拡散接合における接合面の清浄化改善策について述べる．

3・1・1 活性金属による清浄化

ステンレス鋼の接合部の酸化物は，2・4項で述べたように接合の進行とともに，より安定な酸化物へと変化する．これは，接合部の酸化物が，ステンレス鋼中に含まれる鉄やクロムと比較して，より酸素との親和力が高い金属(Mn, Si, Al)によって還元され，その金属との酸化物へと変化していくことが理由の一つと考えられる．同じ現象は，Al-Mg合金の接合部にも見られる⁽¹⁾．

例えば，純アルミニウムの接合は困難であるが，Mgを1%前後含むアルミニウム合金では，接合が容易となる．図3.1は，Mgを含有するアルミニウム合金を接合した際，接合部での酸化皮膜の挙動を示す⁽¹⁾⁽²⁾．純Alの接合面にはアルミナが存在する．Al-1Mg合金の接合面も，常温ではアルミナで被覆されている．この材料を接触させて，加圧・加熱して450°Cを超えると，材料内のMgが接合面のAl₂O₃皮膜を還元して，MgAl₂O₄等の介在物を形成して球状化する．これによって接合部は金属接合領域が増加して接合強さが増加する．

一方，Mg量の多いAl-4Mg合金では，AlよりMgが酸

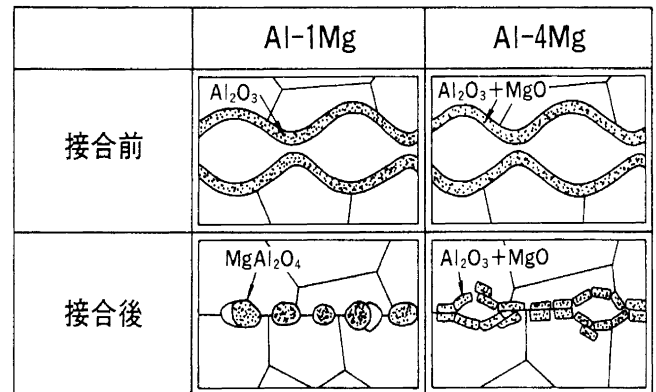


図3.1 接合界面でのAl-Mg合金中のMgの挙動．

化しやすことから，接合前の接合面酸化皮膜はAl₂O₃からMgOに置き換わる．この材料を接触させて加圧・加熱しても，接合面の大半がMgOであるためAl-4Mg合金内のMgはMgOを還元することにはならないので接合することができない．

高真空接合雰囲気での最適なMg含有量は，0.5~2%の範囲である．またMg含有量と接合温度に依存して生成する化合物の種類や量が変化する⁽¹⁾．Al合金の主な構成元素はCu, Si, Mn, Zn, Mgであり，Mgは酸素との親和力が最も大きい．接合面の酸化物Al₂O₃をMgが還元して接合し，他の合金元素は接合性に影響しないことが報告されている⁽²⁾⁻⁽⁷⁾．

* WELLBOND ; 代表(東京理科大学・客員教授)

Diffusion Welding—Improvement in Cleaning and Adhering, Welding of Dissimilar Metals and Liquid Phase Diffusion Welding—; Osamu Ohashi (WELLBOND (Visiting Professor, Tokyo University of Science), Tsukubamirai)

Keywords: diffusion welding, diffusion bonding, improvement on diffusion welding, welding of dissimilar metals, liquid phase diffusion welding
2018年7月2日受理[doi:10.2320/materia.57.552]

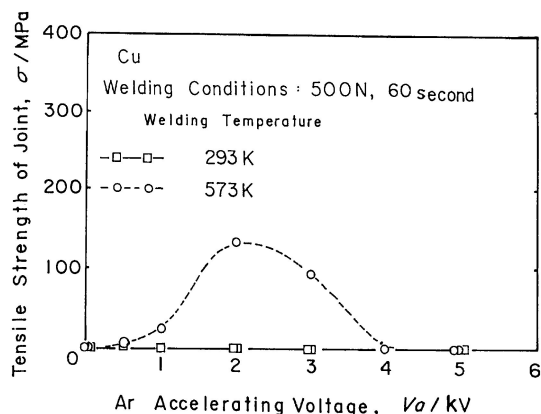


図3.2 イオン衝撃して銅を接合した際の、イオン衝撃時の加速電圧の接合強さへの影響。

3・1・2 イオン衝撃による清浄化

イオン衝撃による接合は、活性化接合とも呼称され、古くはアポロ計画時に活発に用いられた⁽⁸⁾。イオン衝撃を用いる理由は、スパッタリング現象による表面の清浄化⁽⁹⁾である。しかしながら、イオン衝撃による表面構造の乱れや、高い加速電圧時にはイオン注入の影響も現れるため、接合面形状の乱れが生じたり欠陥などの導入も生じてしまう。図3.2は、イオン衝撃によって銅を接合した際の、接合部強さに及ぼすイオン衝撃の加速電圧の影響を示す。イオン衝撃処理には、加速電圧の選定が重要であることが分かる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

従来のSiウエハの接合では、親水処理でSiウエハ上にOH基を形成して、Siウエハ同士を接触させる。OH基を介して接触させたSiウエハを加熱すると、接合界面のOH基が母材へ拡散して接合し、接合強さが温度の上昇と共に増加する⁽¹¹⁾。

Siウエハ面をイオン衝撃すると、常温での接合工程で、Siウエハが母材破断する接合部が得られ、加熱することなく、簡便、短時間で接合できる⁽¹²⁾。本プロセスを利用したSiウエハの専用接合機が販売されている⁽¹³⁾。

また、イオン衝撃によって接合を行った各種異種金属のクラッド材が製造されている。イオン衝撃による清浄化作用で接合ができるため、クラッド材を少ない変形・低い温度で接合できる。従来の圧延クラッド法より接合界面が平坦で濃度分布が急峻なことから、イオン衝撃クラッド材は、電子デバイス用に利用されている⁽¹⁴⁾。

3・1・3 塑性変形による破壊

接合材料の塑性変形で接合面の酸化皮膜が破壊される。接合面の酸化皮膜の破壊は、酸化皮膜の硬さと母材の硬さの比が大きい時に促進される⁽¹⁵⁾。アルミニウムでは、この比が大きいため、酸化皮膜が塑性変形で破壊しやすい。

接合界面で相対変位(滑り)が発生すると、酸化皮膜の破壊が容易である。しかし、相対変位発生時の面圧力が、皮膜の破壊を大きく左右する⁽¹⁶⁾。

面圧力の効果を明らかにするため、図3.3中に示すように、

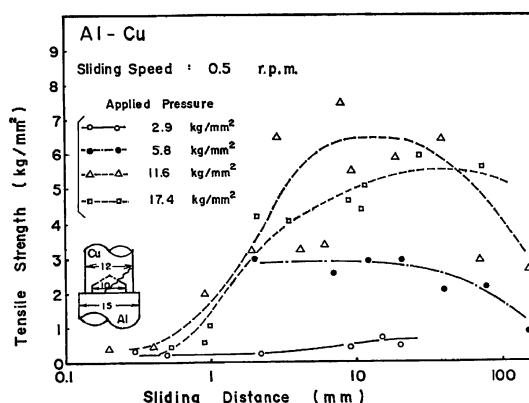


図3.3 Al棒と銅パイプを各種の面圧力下ですべりを与えて接合した際の、すべり距離の接合強さへの影響。

Al丸棒(外径15 mm)とCuパイプ(外径12 mm, 内径10 mm)を突き合わせ接触させ、Cuパイプを固定し、加圧しながらAl丸棒を回転させた。常温・加圧下での回転でAl-Cu継手を作製できる。図は各種の面圧力下での継手の引張強さと滑り距離(回転角度から算出されるパイプの肉厚中央部での滑り距離)との関係を示す。面圧力が2.9 kg/mm²と低いと滑り距離が増加しても、継手強さは増加しない。面圧力が11.6 kg/mm²へ増加すると、滑り距離が10 mmで、強固な継手を得ることができる。さらに面圧力が大きくなると、滑り面がAlとCuの接合界面からAl母材内部へ移動して、滑りが接合に寄与しなくなる。最適な面圧力下ではわずかな滑り距離で、接合界面での皮膜を破壊でき、継手を得ることができる。

3・1・4 酸化皮膜より分解温度の低い皮膜形成

大気中では、金属表面上に酸化皮膜が形成される。アルミニウムの融点が660℃に対して、酸化アルミニウムの融点は2072℃と高い。これが、アルミニウムの接合が困難な原因の一つである。多くの金属では、酸化物の融点が母材の融点よりも低いことから、接合中に酸化皮膜が凝集・球状化して、接合面積が増加して接合する。

酸化皮膜よりも分解温度が低い物質で被覆すれば、接合温度を下げるのが可能となる。接合材料のハロゲン処理、蟻酸処理等でその効果が報告されている⁽¹⁷⁾。

図3.4は、錫の接合部での結果を示す。エメリ紙研磨処理した接合面と、さらに塩酸蒸気やフッ酸蒸気に接触させた接合面での結果である。塩酸蒸気やフッ酸蒸気の処理材では、接合温度を40 K程度低くすることができる。その原因は、図中に示すように、塩酸蒸気に接触するとその表面には錫の塩化物が形成される。この面を用いた接合部の断面観察や、接合部の引張破面に生じたディンプル内部では、塩化物の凝集生成物が検出される。酸化皮膜が凝集する温度よりも低温で塩化物が凝集するため、低い接合温度で接合できることになる。

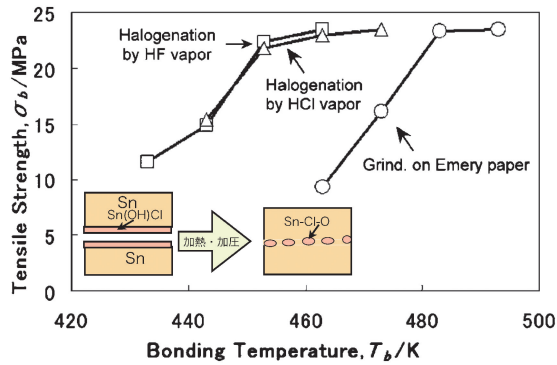


図3.4 Sn表面をHClやHF酸でハロゲン化処理の有無の影響。(オンラインカラー)

3・2 密着化の観点からの拡散接合の改善策

拡散接合では、原子の拡散で接合面積が増加することは、既に述べた。原子の拡散以外の接合面積の増加策について述べる。

3・2・1 接合雰囲気はアルゴンを避ける

拡散接合部の空隙中には、接合雰囲気ガスや材料から放出されたガスが残留する。真空装置内で拡散接合部を破壊すると、接合部の空隙からガスが放出される。このガスを質量ガス分析することで、空隙から放出されたガスの組成を知ることができる。

各種の接合雰囲気で拡散接合した際の残留ガスを整理した結果を、図3.5に示す⁽¹⁸⁾。不活性ガスAr中での接合部の空隙内には、Arガスが残留する。加熱時間を増加しても空隙内のガス量は変化しないことから、Arは空隙の消失を妨げている可能性がある。最近では、Arガス中での接合はほとんど行われない。

銅は炭素を固溶しないため、表面汚染皮膜が反応して発生したCH₄、COガスが、空隙内に残留しやすい。接合部の空隙が消失し難い傾向にある。

材料に固溶するガス、例えば鉄鋼材料は窒素を固溶する。鉄鋼材料を真空中で加熱すると、材料から真空中へ窒素の放出を検出できる。鉄鋼材料を真空中で接合すると、鉄鋼中に固溶している窒素が空隙内へ拡散して、空隙内は窒素で満たされる。鉄鋼内の窒素含有量と平衡する空隙内窒素圧となる。空隙が収縮すると、材料内に固溶する窒素量と平衡する窒素圧に保持され、空隙の収縮は妨げられない。

3・2・2 変態超塑性

超塑性現象は変態時や再結晶時に現れ、低い応力で大きな塑性変形を発生する。

純鉄は910℃で結晶構造が変化する。変態の影響を調べるため、830℃から930℃に昇温後、再度830℃へ接合温度を低下させた温度サイクル(2 min/1 サイクル)を与えた接合結果と、一定温度830℃、870℃、930℃での接合結果⁽¹⁹⁾を、図3.6

接合雰囲気	太 気	真 空	水 素	アルゴン	
第1段階					
第2段階	銅				
	鉄				
	SUS 304				
	チタン合金				

図3.5 各種雰囲気で接合した時の、拡散接合部の空隙中の残留ガス。

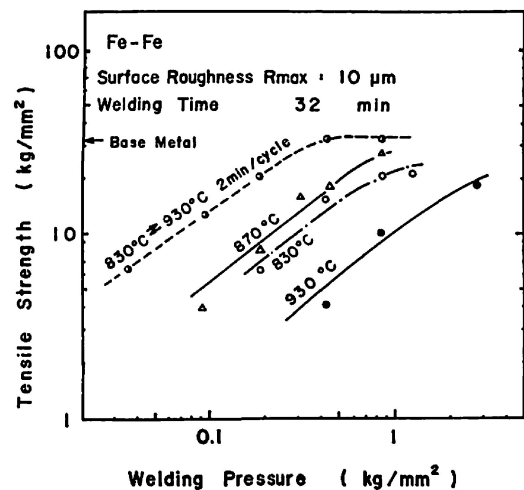


図3.6 変態を繰り返す接合温度サイクルと、一定接合温度での接合性比較。

に示す。接合温度を上下させて加圧・加熱した際、接合強さがもっとも大きくなる。これは変態時に超塑性現象で接合部での変形が促進されることによる。一定温度の接合では、拡散係数が大きいBCC構造での870℃、830℃の方が、FCC構造の930℃よりも接合強さが高い。

本実験での破面観察から、接合面積割合を測定して、継手効率(接合部の引張強さを母材の強さで割った百分率)と接合面積割合との関係を検討した。その結果、継手効率は接合面積割合に依存し、接合温度、温度サイクルに関係しなかった。また、破面形態も、接合温度、接合サイクルの影響は認められなかった。

変態に伴って超塑性現象が発現して接合部が軟化し、接合部の面積増加が促進される。しかし、破面形態や接合箇所あたりの引張強さへの変態の影響は認められない⁽¹⁹⁾。

チタン合金では超塑性現象による成形温度と接合温度が同じ領域である。本特性を利用して成形と接合を同一工程で行った、チタン合金製のパネルが製作されている⁽²⁰⁾。

3・2・3 BCC 領域での接合

純鉄では、温度が上昇して BCC 構造から FCC 構造へと変化すると、拡散係数が 1/300 に低下する⁽²¹⁾。図3.6には、一定温度に保持した時の結果も示したが、BCC 構造領域 (870°C, 830°C) での接合強さが、FCC 構造領域 (930°C) での接合強さより大きい。これは BCC 構造領域での拡散係数が大きいことに起因する。

純チタンに水素チャージすると、表面層が水素添加で β (BCC 構造) 化し、水素量の増加で β 変態点も低下する。その結果、水素添加したチタンでは、 β 化に伴う変形の促進と自己拡散係数の増加で、接合が促進される⁽²²⁾。

3・2・4 微結晶薄膜接合

粒界・粒内拡散係数が大きいことから、微結晶薄膜を介した接合法が提案され、「原子拡散接合」とも呼ばれる。

図3.7に、本接合プロセスを示す。この方法は、接合する2つの接合面上にスパッタ法等で微結晶金属薄膜を形成し、引き続きその薄膜を相互に接触させて、常温で接合する方法である。Si ウエハ上に16種の単金属 (Al, Au, Ag, Cu, Si, Co, Ni, Pd, Pt, Ti, Ru, Fe, Cr, Mo, Ta, W) を蒸着 (膜厚: 20 nm) して、全ての金属の蒸着膜で接合を確認している。金属薄膜の粒界や表面における原子の拡散係数が大きいことから大きな圧力を加えることなく、各種金属、金属とセラミックス等の異種金属の接合が可能となる⁽²³⁾。

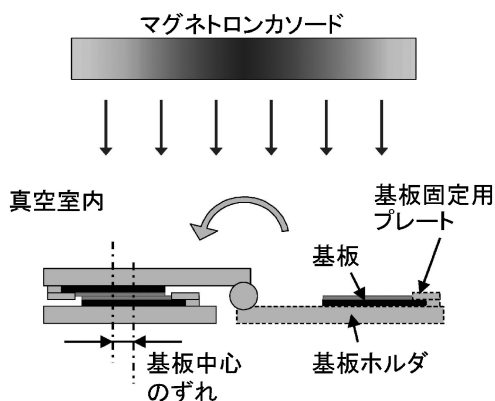


図3.7 薄膜の成膜後に、片側のホルダを回転させての接合。

3・2・5 加工材の接合

図3.8は、圧延度合いが異なる厚さ 0.3 mm の SUS316L ステンレス鋼管を接合した時の継手の接合強さと接合温度の関係を示す。併せて、接合部と同じ熱履歴を受けた母材の硬さ変化も示す。接合材の加工度が高い時、接合開始温度が低く、母材並みの接合強さに達する温度も低い。加工度が高い材料では、材料の軟化温度も低い。加工度の高い材料では、材料内に歪み等が残留しており、歪みの解放と接合の開始が密接に関係している⁽²⁴⁾。

拡散接合で組み立てた接合品へ部材を再接合する際、接合材の歪みが解放される。そのため、再接合時の接合温度を高くする必要がある。接合材の加工度が接合開始温度等に大きく影響する。

3・3 異種金属の接合

異種金属の拡散接合では、相互拡散に伴い接合界面で拡散層が形成される。この拡散層の特性が、接合部の機械的性能を大きく決定する。

図3.9は、異種金属接合部の断面の顕微鏡組織を示す⁽²⁵⁾。(a)は全率固溶系の銅とニッケルの接合部の例であり、融点の低い銅側にカーケンダルポイドの形成が見られる。(b)は金属間化合物を形成するアルミニウムと銅の接合部での例である。

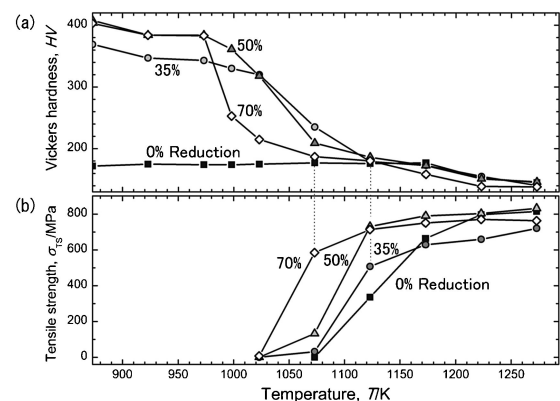


図3.8 各種加工度 SUS316L ステンレス鋼を接合した際の、接合温度の (a) 硬さと (b) 接合強さへの影響。

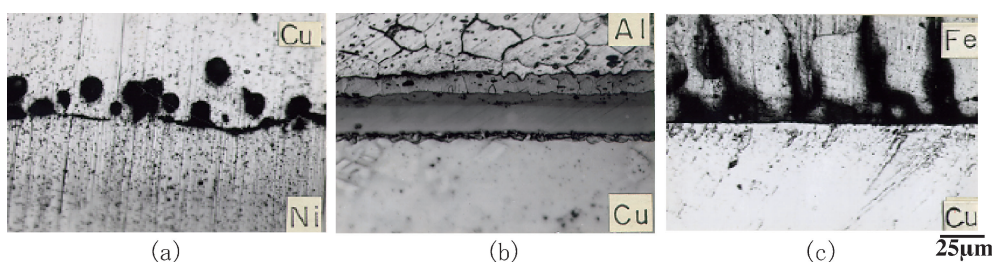


図3.9 異種金属接合部の拡散接合部の顕微鏡写真。(a) 銅とニッケル (1000°C, 8 h), (b) アルミニウムと銅 (450°C, 8 時間), (c) 鉄と銅 (1000°C, 8 h)。(オンラインカラー)

り、3種の化合物相が確認できる。全率固溶、金属間化合物を形成する系では、接合温度・時間の増加で、カーテンダルポイドや化合物層が成長して、接合部の機械的性能が低下する。

(c)は、相互固溶度の少ない鉄と銅の接合部である。鉄の結晶粒界へ銅が拡散したために、その合金化領域が黒く観察される。この領域は、逆に固溶強化されて硬さ・接合強さが向上する。

相互固溶度の少ない系の異種金属の拡散接合では、拡散の進行に伴う接合強さの低下現象は見られない。これらの異種金属系として、銅と鉄鋼、銅とモリブデン、銅とタングステン、銀と鉄鋼の系などがある。

金属間化合物層を形成する系の接合では、接合温度、時間の経過で拡散が進行し金属間化合物層が成長する。図3.10は、接合部の引張せん断強さと金属間化合物厚さとの関係を示す。AlとCuの接合部では、化合物の厚さが10 μm 以上に成長すると破断強さが急激に低下する⁽²⁵⁾。この接合強さが低下する臨界値は、材料の組み合わせに依存し、AlとFeの接合部では1 μm である⁽²⁶⁾。

異種金属の拡散接合では、相互拡散に伴い接合部で金属間化合物等が成長して接合強さが低下する。相互拡散を抑制する目的でステンレス鋼とチタンの接合に際しては、高融点金属のタンタル箔⁽²⁷⁾、ステンレス鋼と炭素鋼の接合では、炭素の拡散を防止する目的で炭素を固溶しないニッケル箔が適用される⁽²⁸⁾。

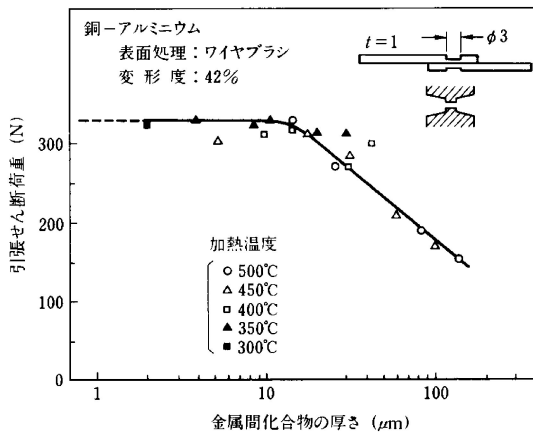


図3.10 銅とアルミニウムの継手強さに及ぼす金属間化合物の厚さの影響。

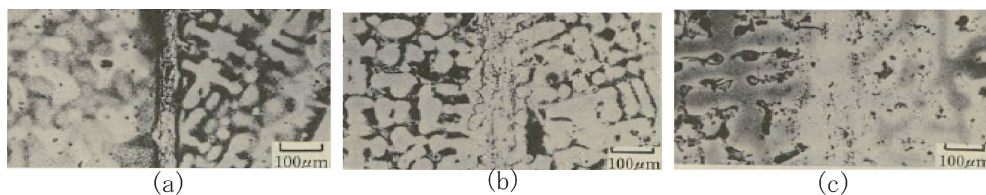


図3.11 Ni基耐熱合金の液相拡散接合部断面の顕微鏡組織。(a)接合時間：0 min, (b)：1 min, (c)：60 min(接合条件：1180 $^{\circ}\text{C}$, 4 MPa, Ni-3B)。(オンラインカラー)

3・4 液相拡散接合

液相拡散接合は、「拡散接合の一種で、接合面間のインサート金属などを一時的に溶融液化した後、拡散を利用して等温凝固する方法」と定義されている。

「拡散ろう付け」は、ろう材(インサート金属)を溶融した後、一旦凝固させ、再加熱して接合部を均一化する。それに対して液相拡散接合ではインサート金属を溶融しても、その溶融温度に保持して接合する。従って、液相拡散接合では、等温凝固させるところに特徴がある。

本方法は、最初にNi基耐熱合金の部品を接合するのに使用され、TLP接合(Transient Liquid Phase Diffusion Bonding)とも呼ばれる⁽²⁹⁾。

図3.11は、Ni基耐熱合金を、Ni-3Bの粉末を間には挟んで、1180 $^{\circ}\text{C}$ 、4 MPaで接合した際の断面の顕微鏡組織で、液相拡散接合過程を示している。

(a)は接合(保持)時間0 minで、溶融したインサート金属が母材と反応する過程(母材の溶融過程)。(b)は1 minで、一定温度で保持中に液相が消失する過程(等温凝固過程)。(c)は60 minで、成分元素が相互拡散で接合部の化学成分の均一化が進行する過程(成分均一化過程)である⁽³⁰⁾。

液相拡散接合部の組成が均一化するには、インサート金属の構成元素の拡散係数が大きい必要がある。Ni基合金の接合での添加元素Bは、接合部の融点を下げ、Ni中の拡散係数が大きいことから液相の消失時間が短く、またBはNi母材へ悪影響しない。

鉄鋼材料の接合では、Ni基合金の接合時の添加元素Bのような役割の元素がない。本接合法の適用は、Ni基合金のみで限定的である。

文 献

- (1) 大橋 修, 雀部 謙: 溶接学会論文集, 7(1989), 449-455.
- (2) 池内建二, 小谷啓子, 松田福久: 溶接学会論文集, 14(1996), 122-128.
- (3) 池内建二, 小谷啓子, 松田福久: 溶接学会論文集, 14(1996), 382-388.
- (4) 池内建二, 小谷啓子, 松田福久: 溶接学会論文集, 14(1996), 389-397.
- (5) 池内建二, 小谷啓子, 松田福久: 溶接学会論文集, 14(1996), 551-562.
- (6) 池内建二, 小谷啓子, 松田福久: 溶接学会論文集, 15(1997), 352-358.

