タンタルと Cu-Cr 合金との拡散接合性に及ぼす Cr の影響*

西尾 一政**, 益本 広久***, 松田日出彦****, 池田 英幸*****

The Influence of Cr in Cu-Cr Alloys on the Bondability of Diffusion Bonding of Tantalum to Cu-Cr alloys*

by NISHIO Kazumasa**, MASUMOTO Hirohisa***, MATSUDA Hidehiko**** and IKEDA Hideyuki*****

We have investigated an effect of bonding parameters on the joint strength of diffusion bonds between tantalum and copper (Case A), and between tantalum and Cu-Cr binary alloys (Case B). Main results obtained are as follows.

In the case of A, it was made clear that intermetallic compounds were not formed within the bonded zone. The joint strength was increased with increasing of bonding temperature, on the bonding time of 1.8 ks and the bonding pressure of 5.6 MPa. The maximum joint strength was 275 MPa, which is equal to the tensile strength of the tantalum base metal, at bonding temperature of 1323 K on the same bonding time and pressure. The reasons why the joint strength was increased with increasing of bonding temperature or bonding pressure are decreasing of the non-bonded areas at the bonded zone.

In the case of B, the joint strength was decreased when the Cr content was 0.56 at% or more in the Cu-Cr binary alloys under the bonding conditions of the bonding temperature of 1173 K, bonding time of 1.8 ks and bonding pressure of 5.6 MPa. Cr_2Ta of intermetallic compound was formed within the bonded zone of the tantalum and the Cu-Cr alloy. Cr_2Ta has increased controlling by diffusion rate. When the area of Cr_2Ta formed within the bonded zone was 60% or less, the joint strength was equal to the tensile strength of the tantalum base metal. However, the joint strength was decreased remarkably the area of Cr_2Ta was 80% or more within the bonded zone.

Key Words: Diffusion Bonding, Tantalum, Copper, Cu-Cr alloy, Joint Strength, Intermetallic Compound, Bond Interface

1. 緒 言

著者らは耐食性に優れた高強度の複合材料を開発するために、既存の耐食材料よりも優れたタンタルとオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 との複合化を検討した¹⁾。接合法としては両金属の融点の違いによる接合不良を防ぐために拡散接合法を用い、接合部強さに及ぼす接合条件の影響について検討した。その結果、SUS304 との直接接合では接合部に Ta-Ni 系、Ta-Fe 系および Cr_2Ta の金属間化合物を生じ、高い接合部強さが得られなかった。これらの化合物が接合部強さに及ぼす影響を検討するために、予備実験として純ニッケルおよび機械構造用鋼 S45C との接合を行った。その結果、いずれの接合体もタンタルの母材強度に匹敵する値は得られなかったが、その値は SUS304 との直接接合よりも高い値であった。このため、タンタルと SUS304 との直接接合では、接合部に生じる Cr_2Ta が、接合部強さに大きく影響を及ぼしているものと推察された。

そこで、本研究は拡散接合体の接合部強さに及ぼす Cr_2Ta の影響を検討するために、あらかじめタンタルと化合物を生じない Cu との接合²⁾について検討を行った。その後、Cr 量を変化させた Cu-Cr 二元合金とタンタルとの接合を行い、接合部強さに及ぼす Cr の影響を評価した。

2. 供試材料および実験方法

本実験で使用したタンタル（以下、Ta と記す）は既報¹⁾と同じ材料を用いた。銅は直径 10 mm の無酸素銅（以下、Cu と記す）の丸棒を用いた。接合部強さに及ぼす Cr の影響は、Cr 量を 0.01~2.53 at% の範囲で 8 段階変化させた Cu-Cr 二元合金（以下、Cu-Cr 二元合金は、Cr 量により 0.01~3 Cr と記す）を溶製し、熱間圧延後切削により直径 10 mm の丸棒とした。Cu-Cr 合金の化学組成を Table 1 に示す。

接合は高周波誘導加熱を利用し、所定の温度まで昇温後恒温保持を行った。Fig. 1 は接合装置の概略図を示す。接合に際しては、長さ 5 mm の Ta の両側に長さ 40 mm の Cu あるいは Cu-Cr 合金を配して、接合体を作製した。被接合面は予めエメリー紙 #1500 で研磨した後、アセトン中で超音波洗浄を行った。Ta および Cu-Cr 合金の被接合面の表面粗さ Rz は、約 0.5 μm であった。

接合条件は、接合雰囲気あらかじめ 8 m Pa とした後、接合温度まで 5 K/s 一定で加熱した。Ta と Cu との接合体は、接合温度 T_B 、接合時間 t_B および接合圧力 P_B をそれぞれ数水準変化させ、接合部強さに及ぼす接合条件の影響を検討し

*原稿受付 平成 15 年 9 月 16 日 平成 14 年度春季全国大会で発表

**正 員 九州工業大学 Member, Kyushu Institute of Technology

***正 員 久留米工業大学 Member, Kurume Institute of Technology

**** 九州工業大学名誉教授 Kyushu Institute of Technology

***** 鹿児島工業高等専門学校 Kagoshima National College of Technology

Table 1 Chemical composition of Cu-Cr alloys used.

(at %)	
Cu-Cr alloys	Cr
Cu	-
0.01 Cr	0.01
0.04 Cr	0.04
0.08 Cr	0.08
0.1 Cr	0.16
0.2 Cr	0.24
0.6 Cr	0.56
1 Cr	1.18
3 Cr	2.53

Fig. 1 Schematic illustration for diffusion bonding apparatus.

た。 T_B および t_B はそれぞれ 873~1323 K および 0.1~10 ks の範囲内で変化させた。高い接合圧力を加えると接合面は密着し、高い接合部強さが得られる³⁾が、25 MPa 以上の接合圧力を加えると Cu が著しく座屈したために、引張試験片の加工ができなかった。このため、本実験の接合圧力 P_B は 1~20 MPa の範囲内で変化させた。固相接合では、接合温度あるいは圧力が低い接合体および t_B が短い接合体の多くには、密着化が不十分のために接合欠陥が観察される³⁾。接合部強さと実接合面積との間には直線関係が認められるが⁴⁾、接合部の密着化過程を直接観察することはできない。接合部近傍の被接合体の変形量は、接合面の密着化を間接的に表していると考えられる。そこで、接合部の断面積の増加率（以下、膨張率と記す）を密着化の程度を示す指標として用いることとしたが、Cu あるいは Cu-Cr 合金の膨張率は最も大きな値で約 7 % であるのに対して、Ta の膨張率は 1 % 以下と小さかった。このため本研究では、Cu あるいは Cu-Cr 合

金の膨張率により、接合部の密着化を評価した。また、拡散実験により Cr_2Ta の形成に及ぼす Cr 量の影響を検討した。拡散実験は接合温度を 1173 K 一定として、接合時間を 1.8~60 ks の範囲で変化させた。

接合部は接合面の垂直断面について研磨したままの状態で行った。走査型電子顕微鏡による接合欠陥の有無を観察した。また、エネルギー分散型 X 線分析装置（日本電子製 JED-2110、以下 EDX と記す）による接合界面近傍の元素の分析を行った。引張試験片の形状は平行部の直径を 7.5 mm、長さを 20 mm とし、Ta が平行部の中央に位置するように加工した。Cr 量が多い Cu-Cr 合金との接合体および Cr 量が少なくても接合時間を長くした接合体は、引張試験片への加工中に破断した。このため、加工中に破断した接合条件の接合体は、接合したままの形状で引張試験を行った。接合部強さは、0.025 mm/s の変位速度で引張試験を行い、接合体の引張破断強さを求め、これを接合部強さとした。

接合実験終了後あるいは引張試験片への加工中に接合部から破断した接合体の破面、および引張試験において接合部近傍で破断した接合体の引張破断面については、走査型電子顕微鏡による観察を行うと共に EDX による面分析を行った。また、X 線回折装置により接合部に生じた化合物の同定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Ta と Cu との接合

Fig. 2 は Ta と Cu との接合部近傍の SEM 観察および EDX 分析結果を示す。接合は T_B 、 t_B および P_B の条件をそれぞれ 1073 K、1.8 ks および 5.6 MPa の条件で行った。接合部には旧接合界面位置に沿って密着化が不十分のために生じたと考えられる微小な接合欠陥が観察されたが、接合欠陥の割合は接合温度の上昇と共に減少した。EDX による線分析では接合界面近傍で Cu 側への Ta の拡散が認められるが、Ta 側への Cu の拡散はほとんど生じていない。Ta/Cu 接合部における拡散状況を詳細に調査するために、Ta および Cu の値を EDX により点分析を行った。

Fig. 3 は接合温度が 1073 K および 1273 K の接合部近傍の Ta の分析結果を示す。図に見られるように、Cu 側へ Ta が拡散する幅は接合温度が高いほど広がるが、その拡散幅は接合温度を 1273 K と高くしても約 2 μm と非常に狭い範囲である。この原因としては、Ta と Cu の融点がそれぞれ 3263 および 1356 K と著しく異なること、さらに、接合温度が最高で 1273 K と Cu の融点に対して非常に高温であることから、Cu 側に多くの空孔が生じる。このことが原子半径が大きな Ta が小さな Cu 側に拡散した要因と考えられる。

Fig. 4 は t_B および P_B をそれぞれ 1.8 ks 及び 5.6 MPa 一定として、接合部強さおよび接合部近傍の Cu の膨張率に及ぼす接合温度の影響を示す。接合温度を 973 K とした接合体は、

Fig. 2 Reflection SEM image and EDX analysis at bonded zone of tantalum and copper.

Fig. 3 Results of EDX analysis near bonded zone of the joints of tantalum and copper.

引張試験片への加工中に接合部近傍から破断した。このため接合のままの形状で引張試験を行ったところ、引張試験の直後に接合部から破断し、接合部強さの測定はできなかった。接合温度を 1023 K 以上とした接合体の接合部強さは接合温度の上昇と共に増加し、接合温度を 1323 K と高くした接合体は、Ta の母材強度と同等の値が得られた。このように、接合温度により接合部強さが大きく変化する原因を検討するために、接合温度を 1073 および 1173 K とした継手の接合部、破断位置近傍のマイクロ組織および破面の SEM 観察を行った。接合温度が 1073 K と低い場合、接合部には微小な接合欠陥が多数見られ、破断面は平滑であった。これに対して、接合温度が 1173 K の接合体の接合部に接合欠陥は観察され

Fig. 4 Effect of bonding temperature on the joint strength and bulge ratio of the joints of tantalum and copper.

Fig. 5 Effects of bonding time and bonding pressure on the microstructure of bonded zone of tantalum and copper.

なかった。引張破断は一部 Cu の内部中からも認められたが、接合温度 1073 K の破面に観察されたのと同様な研磨傷に対応する平行に並んだ凹凸が観察された。このため、破面に観察される平滑部は、密着化が不十分な未密着部と考えられる。また、接合部強さと接合部の膨張率は、図に示すようによく対応することから、接合面の密着性が接合部強さに大きく影響を及ぼしているものと考えられる。

そこで、接合部強さに及ぼす接合部の密着化の影響を検討した。接合部の密着化の割合は接合温度、接合時間および接合圧力により変化させることができるが、Fig. 2 に示したように接合温度の上昇と共に Cu 側への Ta の拡散幅が大きく変化するから、接合部強さに及ぼす拡散量の影響を小さくするために接合温度を一定とし、接合部強さに及ぼす接合圧力および接合時間の影響を調査した。

Fig. 5(a)および(b)は接合温度を 1073 K 一定とした接合部のマイクロ組織を示す。Fig. 5(a)は接合圧力 5.6 MPa として、接合時間を 10 ks とした接合部の組織を示す。図に見られるよ

Fig. 7 Reflection SEM image and illustration on fractured area of the joint of tantalum and copper.

Fig. 6 Effects of bonding time and bonding pressure on the joint strength of the joints of tantalum and copper.

Fig. 8 Relation between joint strength and bulge ratio of the joints of tantalum and copper.

うに接合時間を長くしても、接合部には接合欠陥が多く観察される。また、接合温度を 1173 K および接合時間が 10 ks の接合部にも接合欠陥が散見された。これに対して、接合時間を 1.8 ks とし、接合圧力を 20 MPa と高くした接合では、Fig. 5(b)に見られるように、接合欠陥は著しく少なくなった。

Fig. 6 は接合部強さおよび Cu 側の膨張率に及ぼす接合圧力および接合時間の影響を示す。接合温度は 1073 K である。接合部強さおよび Cu の膨張率は接合圧力の上昇と共に増加した。接合時間と接合部強さ是对應するが、接合時間が 3.6 ks 以上では接合部強さはほぼ一定となった。

Fig. 7 は、接合圧力を 20 MPa とした接合体の Ta 側の引張破面の SEM 像および Cu と Ta の特性 X 線像と破断形態の概略図を示す。SEM 観察の結果、一方向に並んだ凹凸が全面で観察された。特性 X 線像では Fig. 7(b)に示すように破面のほぼ全域で Cu が存在するが、Fig. 7(c)に見られるように凹部では Ta が認められず、破面上にはこのような領域が多く存在した。Fig. 7(d)は接合圧力が 20 MPa の接合体の破断部の概略図を示す。破断は Cu と Ta の母材中から一部生じていたが、

破断の多くは旧接合界面で生じていた。

以上のことから、金属間化合物を生じない Ta と Cu との接合では、接合面の密着性が接合部強さに大きく影響を及ぼしているものと推察される。そこで、Cu 側の膨張率と接合部強さの関係を整理した。その結果を Fig. 8 に示す。引張試験片の加工中に破断した接合体を除いた場合、本実験の接合条件の範囲内では、接合部強さは膨張率の増加と共にほぼ直線的に増加する。膨張率が約 7% のとき Ta の母材強さに匹敵する接合部強さが得られることが明らかとなった。

Ta と Cu との接合では、適切な接合条件を選定することで高い接合部強さが得られることが明らかとなった。そこで次に、接合部強さに及ぼす Cr の影響を検討するために、Cr 量の異なる Cu-Cr 二元合金と Ta との接合を行った。

3.2 Ta と Cu-Cr 合金との接合

Fig. 9(a)および(b)は、0.1 Cr と Ta および 0.2 Cr と Ta との接合界面近傍のマイクロ組織を示す。接合は接合温度、接合時間および接合圧力をそれぞれ 1173 K、1.8 ks および 5.6 MPa で

Fig. 9 Microstructures of bonded zone of the joints of tantalum and Cu-Cr alloy.

Fig. 10 Effect of Cr content in Cu-Cr alloy on joint strength of the joints of tantalum and Cu-Cr alloy.

行った。Fig. 9(a)はTa/0.1 Crの接合部を示すが、0.1 Crとの接合部には微小な接合欠陥は観察されない。これに対して、Fig. 9(b)に示すTa/0.2 Crとの接合部に接合欠陥は観察されないが、接合界面に沿って約0.5 μmの幅でブロック状の組織が観察される。このブロック状の組織はCr量の増加と共に大きくなる傾向が認められた。

Fig. 10はTaとCu-Cr二元合金との接合部強さに及ぼすCu-Cr合金中のCr量の影響を示す。接合は接合温度、接合時間および接合圧力をそれぞれ1173 K、1.8 ksおよび5.6 MPaで行った。ここで、Cr量が0.24 at%以下のCu-Cr合金との接合体は、引張試験片への加工ができたが、Cr量が0.56 at%以上のCu-Cr合金との接合体は引張試験片への加工中に破断した。このため、0.6～3 Cr材との接合体は接合のままの形状で引張試験を行った。Cr量が0.24 at%以下のCu-Cr合

Fig. 11 Reflection SEM images and illustration on fractured area of the joints of tantalum and Cu-Cr alloy.

金との接合体は、ほぼTaの母材強度に匹敵する接合部強さが得られた。これに対して、Cr量が0.56 at%以上のCu-Cr合金との接合体は、その接合部強さが約40 MPaと著しく低い値であった。

Fig. 11はTa/0.6 Cr接合体の破面のSEM像および破断形態の概略図を示す。破断は破断部の概略図に示すように接合面に対してほぼ平行であった。0.6 Cr側の破面上には概略図に示すように馬蹄形をした高さ約2 μmの階段状の凸部が観察された。0.6 Cr側の破面①および②の多くが脆性的な破面であった。EDXによる分析の結果、平滑部①の領域は状態図では(Cu, Ta, Cr)固溶体の組成であり、馬蹄形の凸部②の部分はCr₂Taに相当する(65 at% Cr-35 at% Ta)の割合であった。破面のX線回折により、Ta/0.6 Cr接合体の破面のX線回折を行ったところ、破面上にはCr₂Taの回折ピークが認められた。また、①と②の境界部を45°方向から観察したところ、境界部近傍の平滑部・の領域では馬蹄形の凸部②の外周部の形状に対応するき裂が観察された。Knoop硬度により接合部の硬さを求めたところ、TaおよびCu-0.6Crの母材硬さがそれぞれ110 HKおよび120 HKであるのに対して、約320 HKと高い値であった。このために、①の領域でぜい性的な引張破断が生じたものと考えられる。

以上のことから、0.56 at%以上のCrを含む接合体で接合部強さが著しく低いのは、接合部にCr₂Taを含む硬い拡散層が生じたためと考えられる。しかしながら、接合部のマイクロ組織では、0.2 Crとの接合でもCr₂Taの形成が認められたことから、Cr₂Taの形成形態と接合部強さとの関係を調査した。

Fig. 12はTa/0.1 CrおよびTa/3 Crとの接合界面近傍のSEM像を示す。接合は接合温度および接合圧力をそれぞれ1173 Kおよび5.6 MPa一定で行った。0.1 Crとの接合では接合時間

Fig. 12 Effect of bonding time on the reflection SEM images of bonded zone of tantalum and Cu-Cr alloy.

Fig. 13 Relation between the area fraction of Cr_2Ta and bonding time of bonded zone of tantalum and Cu-Cr alloy.

を 1.8 ks とした場合、接合界面に沿って約 $0.5 \mu\text{m}$ の幅のブロック状の組織が認められる。このブロック状の部分は、Fig. 11 の破面に見られた馬蹄形の凸部と同じ組成割合（以下、 Cr_2Ta と記す）であった。接合時間の経過と共に Cr_2Ta の成長が認められるが、接合時間を 60 ks と長くしても接合部の全面に Cr_2Ta は観察されず、接合界面にブロック状に生じていた。また、 Cr_2Ta の成長は 0.1 Cr 側に生じる傾向が認められた。Cr 量の多い 3 Cr との接合では接合時間が 1.8 ks で接合界面の全面に Cr_2Ta が観察された。接合時間が長くなると、その形状は大きくなった。

Fig. 13 は接合面の長さに対する Cr_2Ta の幅の平均割合 L_{MC} と拡散時間の平方根の関係を示す。Ta と Cu-Cr 合金との接合および拡散実験は接合温度 1173 K および接合時間 1.8 ks の間、5.6 MPa の接合圧力を加えて接合を行った後に接合圧力を除荷し、連続して所定の時間恒温保持を行った。図に見

Fig. 14 Relation between joint strength and the area fraction of Cr_2Ta of the joints of tantalum and Cu-Cr alloy.

られるように、Cr 量が多くなると L_{MC} の値も増大する傾向が見られ、本実験の範囲内においては、いずれの Cu-Cr 合金との接合部においても L_{MC} は拡散律速に従って増加している。特に、3 Cr との接合では、接合時間を 22.5 ks とした場合、接合界面全体に Cr_2Ta が観察された。

Ta と Cu-Cr 合金との接合では Cr 量が少なくても Cr_2Ta が形成されたが、Fig. 10 に示した接合部強さと Cr 量の関係より、接合部に Cr_2Ta が形成されても Ta の母材強さに匹敵する接合部強さが得られた。このため、Ta と Cu-Cr 合金との接合体の接合部強さは、 Cr_2Ta の割合により大きく変化するものと推察される。

そこで、 Cr_2Ta の割合と接合部強さの関係について整理を行った。Fig. 14 は L_{MC} の値と接合部強さの関係を示す。接合時間が 1.8 ks の場合、その接合部強さは接合面に対して L_{MC} の値が約 80 % 以上となると著しく低下した。このように接合部強さの急変する L_{MC} の値が存在することから、接合時間を 22.5 ks とし L_{MC} を増加させた接合体の接合部強さを調査した。その結果、Ta/0.1 Cr 材の L_{MC} は 55 % へ増加したが、接合部強さに違いは認められなかった。しかしながら、Ta/0.2 Cr の接合では、接合時間を 22.5 ks とすると引張試験片への加工が困難となり、その L_{MC} は 82 % であった。

以上のことから、Ta/Cu-Cr の接合では接合界面に Cr_2Ta が生じて、 Cr_2Ta の割合が接合界面に対して約 80 % 以上にならないと接合体の引張強さに大きな影響を及ぼさないと明らかとなった。

4. 結 言

Ta と Cu の接合部強さに及ぼす接合条件の影響を検討する

と共に Ta と Cu-Cr 合金との接合を行い、接合部強さに及ぼす Cu-Cr 合金中の Cr 量の影響について検討した。得られた結果は次の通りである。

- 1) Ta と Cu との接合では、接合時間および接合圧力をそれぞれ 1.8 ks および 5.6 MPa とした場合、接合温度の上昇と共に接合部強さは増加し、1323 K の接合で Ta の母材強度に匹敵する値が得られた。
- 2) Ta と Cu との接合では、Cu 側の膨張率が約 7 % となると Ta の母材強度に匹敵する接合部強さが得られた。
- 3) Ta と Cu-Cr 合金との接合では、接合温度、接合時間および接合圧力をそれぞれ 1173 K, 1.8 ks および 5.6 MPa と一定とした場合、Cr 量が 0.56 at% 以上になると接合部強さは著しく低下した。
- 4) Ta と Cu-Cr 合金との接合では、接合部に Cr_2Ta を生じ、本実験の範囲内において Cr_2Ta の割合は、拡散律速に従い増加した。

- 5) Ta と Cu-Cr 合金との接合では、接合部に生じる Cr_2Ta が 60 % 以下ならば、Ta の母材強さに匹敵する値が得られるが、80 % 以上になると接合部強さは著しく低下した。

参 考 文 献

- 1) H. Masumoto, K. Nishio, A. Asada, M. Katoh, S. Mukae and H. Hasuyama : Diffusion Bonding between Tantalum and Stainless Steel, Quar. J. JWS, 14-2 (1996), 359-367. (in Japanese)
- 2) Thaddeus B. Massalski et. al. : BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, Vol. 1, ASM, (1986) p.
- 3) H. Masumoto, K. Nishio, A. Asada, S. Mukae, M. Katoh and N. Hatanaka : Diffusion Bonds between Molybdenum and Titanium, Quar. J. JWS, 10-3 (1992), 359-366. (in Japanese)
- 4) K. Nishio, H. Masumoto and H. Matsuda : Diffusion Bonding of Tungsten to Titanium, Quar. J. JWS, 19-1(2001), 85-91. (in Japanese)