異種材料接着境界の組織の研究 (第2報)*

石井勇五郎** 恩沢忠男** 行正竜昭*** 古金和郎***

A Study of Micro-Structure in Bonded Layer (Part II)*

by Yugoro Ishii**, Tadao Onzawa**, Tatsuaki Yukimasa***
and Kazuo Kogane***

Abstract

As a basic study of brazing, the relation between the micrographic structure of bonded layer and the heating temperature was established for metal combination of Ag-Sn, Cu-Zn, etc., near soft soldering; and action of phases was studied. The microstructure of bonded layer was determined by X-ray microanalyser, etc.

The following results were obtained:

- 1) In combinations having equilibrium diagrams of peritectic reaction, according to the rising temperature, the first phase appeared at bonded layer which was the intermetallic compound of the highest concentration of low melting metal (e.g. γ phase of Ag-Sn, η phase of Cu-Sn). The other phases may be formed extremely near the bonded layer, but they were not observed by the microscope. The phases of extremely large solid diffusion were formed at comparatively low temperature adjoining the above-mentioned phases.
- 2) Ni-rich solid solution of Ni-Sn appeared after intermetallic compounds of low melting temperature. Other combinations were similar.
- 3) β phase of Ni-Sn and ϵ phase of Cu-Sn were formed by solid diffusion at 920°C, 302°C which were lower than melting temperature of these phases. β , γ phases of Ag-Zn and β , γ phases of Cu-Sn were formed similarly. Activation energies of these phases were obtained from calculated diffusion coefficient. Activation energies were respectively 43 kcal/mol (β phase of Ni-Sn), 41 kcal/mol (β phase of Cu-Zn), 19 kcal/mol (γ phase of Cu-Zn).

1. 緒 言

ろうのぬれ性はろう材と母材の接着境界の金属組織的反応に影響され、ぬれのよいものは金属間化合物相や固溶体相が接着境界層にできやすく、ぬれの悪いものは不溶性のものに多いことがみだされている¹⁻³⁾。このようにろう材と母材の接着境界の組織はろう材とフラックスの粘性や、表面張力などと共にぬれ性を決める因子と考えられているが⁴⁾、その系統的な研究は Cu-Sn など一部のものにしか行なわれていない^{3,5)}。

著者は接着境界の金属組織を系統的に調べ、その現象を明らかにすることを旨として、いろいろの異種金属の組合せについて研究を行なった。第1報では共晶組織を示す Cu-Ti などの組合せについて溶融層の生成する温度、各相の挙動などについて報告した⁶⁾。

この報告は軟ろうに近い組合せについて軟ろう付温度領域から銀ろうに含まれる元素の挙動を知る基礎とし

て、1000°C に近い温度までその接着組織を検討して、接着温度と組織の関係を拡散現象を含め考察した。

2. 試料および実験方法

各試料は比較的純度の高い試料を用いた。Ag は純銀 (99.99%) Cu, Ni は共に電解金属, Fe は炭素量によって、その接着組織がかわるかどうかをみるために、純鉄 (0.005% C) 軟鋼 (0.4% C) 高炭素鋼 (0.95% C) を用いた。Sn, Zn は市販品を用いたが、一部純度の違いによる組織の変化をみるために、高純度金属 (いずれも 99.999%) と比較したが、この実験ではその組織の変化はみられなかった。Cd, Pb はいずれも市販品である。

試料は接触させてアルゴンふん囲気炉で一定の時間 (大部分は10分間で高温に加熱したものは5分間) ある温度に加熱しあと空冷を行なった。Fe-Sn などぬれないためハンダ用フラックスを用いた。

接着層の組織の相の決定は光学顕微鏡による観察と、X線マイクロアナライザーにより濃度分布曲線を求めて二元状態図と比較して検討した。X線マイクロアナライザーは線分析法で定量分析を行なった。

* 原稿受付 昭和34年4月9日 (41年秋季講演会にて発表)

** 正 員 東京工業大学 Member, Tokyo Institute of Technology.

*** 東京工業大学 Tokyo Institute of Technology

3. 実験結果および考察

(1) 包晶反応による組織変化

Sn, Zn を含む組合せは状態図によると、大部分包晶反応を有している。包晶反応の組織を示す典型的な組合せとして Ag-Sn があり、その組織変化を包晶反応系の代表的な例としてみる事ができる。Fig. 1 に Ag-Sn

Fig. 1 The Ag-Sn equilibrium diagram⁹⁾

の二元状態図を示す。これによると 221°C, 96.5%Sn に共晶点があり、そのため Sn 相の中に細かく針状に γ 相 (Ag_3Sn) が析出しているのが観察される。この共晶温度のすぐ上から、Ag と Sn の境界には γ 相がごく薄く境界層として現われる。Cu-Sn の η 相 (Cu_6Sn_5) などこの相と類似の形で現われる。Photo. 1 に 274°C に加熱して接着させた Ag-Sn の γ 相の状態を示すが、この温度より低い温度で加熱した試料では平坦にみえたこの相も、結晶粒状の形に Sn 側に遊離しはじめる傾向を示す。さらに加熱温度をあげた試料では Sn の中に Ag が急激に溶解し、それが γ 相となって析出して Sn 相の中に広く分布する。Photo. 2 は加熱温度 429°C のものの境界組織を示すが、このように境界から γ 相は Sn の中に長いつらなりを示すものもある。包晶点 480°C 以上に加熱したもので β 相はほとんどみられず、Sn 相は全面 γ 相におおわれる。これは β 相と γ 相の成分比が近いためであろう。

Photo. 1 The structure of Ag-Sn at 274°C ($\times 210$)

Photo. 2 The structure of Ag-Sn at 429°C ($\times 110$)

Photo. 3 The structure of Ni-Sn at 620°C ($\times 100$)

Ag-Sn は加熱温度と接着層の組織の関係が包晶反応を有する組合せの組織の典型的な例としてみる事ができる。ほかの組合せでは一番温度の低い包晶温度までは Ag-Sn とほぼ類似であるとみなせるが、包晶温度以上になると異なった相変化を示す。Ni-Sn では包晶点の 800°C までは Ag-Sn と同じ状態を示すがそれ以上の加熱温度になると多くの相が現われる。Fig. 2 は Ni-Sn

Fig. 2 The Ni-Sn equilibrium diagram⁹⁾

の状態図で包晶点が 794.5°C にある。Sn の融点から加熱温度 400°C までは Ag-Sn と異なり境界には Ni と Sn 以外の相がみられないが、この温度あたりから境界に δ 相 (72.5% Sn) が現われる。包晶温度まで δ 相の割合は急激に増していく、この組織を Photo. 3 に示す。上の Sn と下の Ni の境界の白い相が δ 相である。794.5°C の包晶点をこえると Ni 母材と δ 相の間に γ 相 (Ni_3Sn) が現われ、Sn 中に散らばっている δ 相も γ 相をつつんだ包晶組織の状態を示す。Photo. 4 は 818°C に加熱したものの境界層であるが、下方の Ni と析出した δ 相の間にうす暗くなった γ 相がみられる。この境界にみられる γ 相は溶融 Sn 相からの析出によると考えられず、後述する Ag-Zn の β , γ などの相と類似の固相拡散相とみられる。長時間の加熱を行なえば、さらに低い温度で現われると考えられる。しかし Sn 中に散らばる δ 相の中にみられる γ 相は包晶反応の結果として溶融 Sn 相からの析出とみることが出来る。Ni-Sn には加熱温度をさらに高くすると Ni と γ 相の間に β 相が現われる。この相

については後で述べる。

Cu-Sn の相の現われ方は Ni-Sn に類似している。

Fig. 3 に Cu-Sn の二元状態図を示す。ここでは 227°C

Fig. 3 The Cu-Sn equilibrium diagram⁹⁾

の共晶温度から接着を示し、境界には数 μ の η 相 (Cu_6Sn_5) が認められる。 η 相は加熱温度が高くなると徐々に増していく。しかし Ni-Sn では包晶温度以上で加熱した試料でなければ認められなかった r 相に相当する Cu-Sn の ϵ 相 (Cu_3Sn) は、包晶温度に達しない加熱温度 302°C の試料面で顕微鏡の高倍率のもとで Cu と η 相の間にわずかな青味がかった相として認められた。この ϵ 相は 330°C でその形は明りようになった。Photo. 5

は 302°C の組織を示すが下方母材 Cu に η 相のつらなりが認められる。 ϵ 相はその幅がせまいため写真上で認めることはできない。包晶温度 410°C より高くなると Sn 相の中に η 相が ϵ 相をつつんだ包晶組織を示す。このようすは、532°C に加熱した試料の写真, Photo. 15 の上方の白い相に認められる。この白い相の内側は ϵ 相でそのまわりに ϵ 相をつつんだ形で η 相が存在する。

Cu-Cd は Cu-Sn に類似した変化を示す。Photo. 6 は加熱温度 330°C の試料の境界層で下方母材 Cu との境界に白い ϵ 相 (Cu_2Cd_3) がみられる。上方は Cd と ϵ 相の細かい共晶組織である。397°C の包晶点をこえた加熱温度 437°C では ϵ 相が δ 相 (Cu_5Cd_8) をつつんだ包晶組織がみられる。600°C で境界に r 相 (Cu_4Cd_3) がはり出し、Cd 側は δ 相との小さい共晶組織となる。Photo. 7 は加熱温度 620°C の試料の境界層で下方 Cu 母材から白い結晶粒状に r 相がみられる。Photo. 8 は 800°C に加熱したものの組織で、上方に点々とした丸い白い相が β 相 (Cu_2Cd) でそれをとりかこんだ灰色のせまい相、 r 相が β 相を包んだ包晶組織を示し、Cu と r 相の間にも β 相がみられる。

Ni-Zn の境界層の組織変化は Ni-Sn のそれに似ているが、 r 相 (Ni_2Zn_3) が 490°C の包晶温度以下で Ni と δ 相 ($\text{Ni}_4\text{Zn}_{31}$) の間にみられる。Photo. 9 はこれを示しており r 相は Ni 母材につらなった白い相である。加熱温度 550°C で Ni と r 相の間に β 相 (NiZn) が現われてくる。Photo. 10 は加熱温度 660°C の試料の組織で

Photo. 4 The structure of Ni-Sn at 818°C ($\times 75$)

Photo. 5 The structure of Cu-Sn at 302°C ($\times 450$)

Photo. 6 The structure of Cu-Cd at 330°C ($\times 150$)

Photo. 7 The structure of Cu-Cd at 620°C ($\times 75$)

Photo. 8 The structure of Cu-Cd at 800°C ($\times 150$)

Photo. 9 The structure of Ni-Zn at 480°C ($\times 300$)

Ni と白い結晶粒状の τ 相の間に薄い β 相がみられる。900°C に加熱すると Ni 側から α 相が現われてくる。

以上包晶点を有する Ag-Sn, Ni-Sn, Cu-Cd, Ni-Zn の組合せについて包晶温度までの境界層の組織変化の結果を述べた。このような組合せでは Sn, Zn など一方の金属の融点より少し高い加熱温度の試料で両母材と異なるごくせまい相がみられる。これらの相はいずれも Ag-Sn の τ 相, Cu-Sn の η 相など、低融点金属の濃度の最も多い金属間化合物相であるといえる。加熱温度をさらに高くすると Cu-Sn の η 相よりも Cu の濃度の高い金属間化合物の ε 相などの相が引き続いて現われてくる。

(2) 固相拡散相を伴う組織変化

前述の Ni-Sn の τ 相が固相拡散によって生成されたと考えたが、Ag-Zn や Cu-Zn などの組合せでは明らかに固相拡散によると考えられる相がみられる。Fig. 4 に

Fig. 4 The Ag-Sn equilibrium diagram⁹⁾

Ag-Zn の二元状態図を示す。これによると多くの包晶点を持った複雑な状態図であるが、加熱温度と組織の関係は比較的わかりやすい。420°C の Zn の融点上に加熱したものの境界に β , τ , ε 相がみられる。Photo. 11 は 440°C に加熱した試料の組織であるが、下方 Ag から順に β 相, τ 相, ε 相と濃度にしたがって各相が一線と

Fig. 5 The Ag concentration curve in bonded layer of Ag-Zn at 440°C

って現われている。Fig. 5 にこの組織の Ag の濃度分布を示す。 β 相, τ 相では濃度はほぼ一様と考えられる。加熱温度が高くなると各相は徐々にとけ出し、各包晶点温度に加熱するにしたがって組織は変化する。Photo. 12 は 524°C の組織であるが Ag に隣接した β 相, τ 相はさらに幅が広がる。また ε 相と η 相の包晶組織もみられる。加熱温度 670°C で τ 相が 704°C で β 相がそれぞれとけ出していく。 β 相の濃度分布をみると 650°C から α 相の濃度を持つ結晶粒が存在することを示している。Fig. 6 は 648°C に加熱した試料の接着層の Ag の濃度分布を示している。Ag につづいて β 相と α 相が交互に存在する。

Cu-Zn も大きな固相拡散相を持つ。Fig. 7 にこの系

Fig. 6 The Ag concentration curve in bonded layer of Ag-Zn at 648°C

Photo. 10 The structure of Ni-Zn at 660°C ($\times 150$)

Photo. 11 The structure of Ag-Zn at 440°C ($\times 70$)

Photo. 12 The structure of Ag-Zn at 524°C ($\times 50$)

Fig. 7 The Cu-Zn equilibrium diagram⁹⁾

の二元状態図を示す。加熱温度 420°C の組織で γ 相, ϵ 相が生成されたのがみられる。Photo. 13 は 505°C の組織である。下方 Cu に隣接して、黒く幅のせまい相は、500°C の組織からみられる固相拡散により生じた β 相である。その上の幅の広い相は γ 相で Zn 側には ϵ 相と η 相 (Zn 固溶体) の包晶組織がみられる。この β 相は 700°C あたりまで急激に幅が増す。

Ni-Sn にも固相拡散相として γ 相がみられたが、920°C に加熱したものでは母材 Ni と γ 相の間に β 相 (Ni_3Sn) がみられる。この相もその平坦性と生成された温度から固相拡散により生じたと考えられる。この β 相は加熱温度をあげると共に広がっていく。Photo. 14 は 1143°C の組織で Ni 母材につづいて β 相、そして γ 相と Sn 側に γ 相を δ 相がかこんだ組織である。 β 相の幅がかなり一定しており、その境界がはっきりと一線をなしているのがわかる。加熱温度をさらにあげると β 相と Ni 母材側に α 相ができてその 2 相が共晶組織をなして Sn 側に広がっていくのがみられる。

以上いくつかの相について固相拡散により生成したと述べたが、その理由としていずれの相もその相の融点よりかなり低い温度で生成されていること、またそれらの相の現われ方は非常に平坦であるため、一度溶けてから

凝固の際に析出した相とは考えられない。また隣接した相がその加熱温度で溶けないこともあることがあげられる。

これらの相について拡散係数を求め、それから活性化エネルギーを計算した。ここで考える相の拡散を固溶体の拡散と同一視できないかもしれないが、しかしあとで述べるようにこれらの相は拡散の Fick の法則にかなりよく一致しているため、拡散係数も活性化エネルギーも同じように計算できるとして行なった。また接着境界層では両方の金属が相互に拡散していることは明らかだが、拡散係数の計算は高融点の Ni, Cu, Ag が Sn, Zn に拡散したとして行なった。このようにして計算しても逆の金属が拡散したとして計算した値と拡散係数は定数倍の差ができるだけで、活性化エネルギーは関係なく一定の値となる。拡散係数は濃度依存の量であるが、個々の相についてはその濃度はほぼ一定と考えられるから、次式により拡散係数 D は求められる⁷⁾。

$$D = 0.786 F^2 \frac{x^2}{t} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$F = (C_m - C_0) / (C_s - C_0)$$

x は相の幅, t は時間, C_m は相の平均濃度, C_0 は拡散する前の濃度, C_s は拡散源の濃度である。(1) 式から同一の相で同じ温度では

$$t \propto x^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

の関係があるから、この関係を Ni-Sn 系の β 相と γ 相に対して 1076°C と 986°C の温度で、時間と相の幅の関係を求めて Fig. 8 に示す。これより (2) 式はかなり満足されている。この拡散係数 D と絶対温度 T との間には次の関係がある。

$$\ln D = \ln D_0 - Q/kT \quad \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 9 に $\ln D$ と $10^4/T$ の関係を示した。これより各相の活性化エネルギー Q が求められる。次にその計算した値を示すと Ni-Sn の β 相は 43 Kcal/mol, γ 相は 51 Kcal/mol, Cu-Zn の β 相は 41 Kcal/mol, γ 相は 19 Kcal/mol, Ag-Zn の β 相は 23 Kcal/mol, γ 相は 35 Kcal/mol であった。

Photo. 13 The structure of Cu-Zn at 505°C ($\times 130$) Photo. 14 The structure of Ni-Sn at 1143°C ($\times 65$) Photo. 15 The structure of Cu-Sn at 532°C ($\times 270$)

Fig. 8 Relation between the heating time and the square of β , γ phases width of Ni-Sn bonded layer

Fig. 9 Relation between the diffusion coefficients of each phase and absolute temperature

(3) 高温に共析反応を示す組織変化

Cu-Sn は前述した η 相と ϵ 相の包晶組織を形成したあと、530°C に加熱した組織では δ 相 ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) が母材 Cu と ϵ 相の間にみられる。Photo. 15 に 532°C の組織を示す、母材 Cu に接してうすくわずかに白い δ 相がみられる。580°C に加熱すると δ 相は共析組織を示し、600°C で ($\alpha + \delta$) 相の共析組織がはっきりみられる。Photo. 16 に 655°C に加熱したものの組織を示す。母材 Cu から ($\alpha + \delta$) 共析組織 (黒い点々はカーケンドール効果により Cu が α 相から δ 相に移ったための孔と考

Photo. 16 The structure of Cu-Sn at 655°C ($\times 130$)

Photo. 17 The structure of Cu-Zn at 693°C ($\times 50$)

Photo. 18 The structure of Fe-Sn at 466°C ($\times 170$)

Fig. 10 The Cu concentration curve in bonded layer of Cu-Sn at 655°C

えられる), δ 相, ϵ 相, ϵ 相と η 相の包晶組織の順にみられる。Fig. 10 にこの組織の Cu 濃度分布曲線を示す。700°C に加熱すると δ 相と ϵ 相の幅が広くなり、加熱温度が高くなるにしたがい非常に複雑な組織となる。

Cu-Zn についても低温で固相拡散した相にひきつづき 590°C で ϵ 相と γ 相の共析組織が現われる。Photo. 17 にこれを示している。加熱温度が 780°C をこえると、母材 Cu と β 相の間に α 相が現われ、1000°C で Zn 側は全面 α 相に変わる。

(4) 鉄を含む組合せの組織変化

Fe-Sn は状態図が完全に確定されていないが、Fe に炭素が入ると状態図にかなりの変化があるとされているため⁸⁾、炭素量の違いにより接着層の組織がどのように変わるかをみるために純鉄、軟鋼、高炭素鋼を用いてそれぞれの組織を比較した。

加熱温度をあげて接着層に初めにみられる相は η 相 (FeSn_2) で、その温度は軟鋼は 350°C、純鉄は 430°C、高炭素鋼では 460°C と差がみられた。Photo. 18 は純鉄との組織で加熱温度 466°C である、その境界に η 相がみられる。540°C に加熱すると γ 相 (FeSn) がいずれの試料にも現われてくる。700°C に加熱した試料でも、 γ 相の幅は 10~20 μ でほとんど変化しないが、755°C で軟鋼、高炭素鋼に接着層から鉄母材の方へ γ 相と思われる相が 10~20 μ の幅で一様に現われる。これは X線マイクロアナライザーの濃度分布から考えられ

Photo. 19 The structure of Fe-Zn at 720°C ($\times 200$)

Photo. 20 The structure of Ag-Pb at 419°C ($\times 130$)

Photo. 21 The structure of Cu-Pb at 714°C ($\times 120$)

た。高炭素鋼は 850°C, 軟鋼は 900°C, 純鉄は 1000°C にそれぞれ加熱すると α 相が Fe と δ 相の間に現われる。1100°C ではほぼ全面 α 相になる。

Fe-Zn は Zn の融点から η 相 (90% Zn) が境界に生成され, 加熱温度を高くするにつれて Zn 中の η 相の析出も多くなる。700°C に加熱したものでは Fe 母材と η 相の間に ϵ 相がみられる。Photo. 19 は 720°C に加熱したものの組織で Fe に接してわずかにうす黒い ϵ 相がみられる。

Fe-Cd は状態図がはっきりしないが, 加熱温度 800°C までは境界に両金属以外の相はみあたらない。

これまで述べた組合せは低い加熱温度では接着層に低融点金属の最も多い金属間化合物相から生成されている。またいくつかの相が同時に現われる場合にはその濃度の順に生成されている。二元状態図で Ni, Cu など高融点金属に隣り合った相, すなわちこれらの固溶相はこの実験のような短い時間 (5~10分間) では, 加熱温度が低い試料面に全くみられず, 高融点金属の融点に近い温度になって, 状態図的に生成可能な金属間化合物相がすべて現われた最後にみられている。このことはどのようなものにも共通していると断言することはできないであろうが, 少なくとも状態図的に金属間化合物などの相を有するもので両金属が多い場合, また加熱時間が短ければ, そのような固溶相は低い加熱温度では生成されないだろう。しかしごくわずかは過渡的な相としてあるであろう。

(5) 鉛を含む組合せの組織変化

Ag-Pb は単純な共晶型であるが, 共晶組織は明らかでなく, 低い加熱温度の試料から Ag 中に Pb が拡散しているのがみられるだけである。Photo. 20 は 418°C に加熱したものの組織で境界の相は Ag rich な固溶相で

ある。加熱温度が高くなるとこの固溶相の割合が多くなり Pb 相内に分散してくる。

Cu-Pb は偏晶反応系であるが Pb の中に Cu が溶け込み凝固の際に単相となって析出している。Photo. 21 は 714°C に加熱したものの組織であるが, 境界は Pb と Cu のみである。1000°C 以上に加熱すると Pb 側は共晶組織となる。

Ni-Pb は状態図上で, 固溶割合の少ない固溶相があるが 1000°C まで加熱しても境界には顕微鏡的に他の相の存在が認められない。

Fe-Pb は全く不固溶な系であり境界での相の生成はみられない。

4. 結 言

ろう接研究の基礎として第1報にひきつづき軟ろう付に近い各金属の組合せについて接着温度と接着層の組織の関係を述べた。接着層の組織は非定常的なもので組織決定に主観的な面が一部あると考えられるが, ろう付の際の接着層の組織を知るために, このような組合せの接着境界層の組織を決めることは今後もしじゅうぶんに有益と考えられる。

文 献

- 1) G.L.J. Baily and H.C. Watkins; J. Inst. Metals 80 (2) (1951/2) 57
- 2) A. Bondi; Chem. Rev. 52(2) (1953) 417
- 3) G. Tamman und A.D. Rühenbeck; Z. Anorg. Allgem. Chem. 223 (1935) 192
- 4) G.M.A. Blanc, J. Colbus and C.G. Keel; Weld. J. 40 (1961) 210
- 5) 川崎; 溶接学会誌, 29 (1960) 122
- 6) 石井, 恩沢, 広瀬; 溶接学会誌, 36 (1967) 637
- 7) A.B. Newman; Trans. Am. Inst. Chem. Engrs; 27 (1931) 310
- 8) W. Ehret; J. Am. Chem. Soc.; 65 (1943) 1226
- 9) 日本金属学会編; 金属便覧 (丸善)