

〔論文〕

# Cu-Ni 拡散対におけるボイド形成に及ぼす 溶質原子の影響

益本 広久\*・松田 鶴夫\*

Effect of Alloying Elements on the Void Formation of the Joints of Nickel  
and Copper Alloys

Hirohisa Masumoto\* and Tsuruo Matsuda\*

## Abstract

In this study, we examined the effect of alloying elements into copper alloys on the formation of Kirkendall voids in copper regions in diffusion bonds between nickel and copper alloys. The diffusion tests were performed under temperatures ranging from 1173 to 1273 K and times ranging from 10 to 100 ks in a vacuum of 8 mPa.

We found that silver or aluminum containing more than about 4 at% in copper suppresses the void formation. The concentration of silver and aluminum in the vicinity of the void is higher than the average concentration in copper containing silver or aluminum. No void was found in specimens and it was observed that a marker shifted to the copper side. We, therefore, assume that silver and aluminum atoms do not make the balance of the fluxes during interdiffusion but form silver vacancy complexes and aluminium vacancy complexes to prevent the void formation.

**Keywords** : Kirkendall void, diffusion bond, void formation, suppression of void formation, interdiffusion, marker shift

## 1. 緒 言

近年、様々な分野で環境問題が取り上げられるようになり、環境対策を考慮したものづくりが必要となっている。その基本素材である材料の分野においても様々な取り組みが検討されている<sup>1)</sup>。中でも省エネ対策として、発電効率の改善や高強度軽量部材等には、既存の高価な耐熱材料と安価な機械材料とを複合化した機能性材料が候補として挙げられる。このような異種金属の接合を検討するのは、諸特性が解明されている双方の材料の特性を兼ね備えた素材を生み出すことができるためである。しかし、双方の特性を損なわずに複合化するには、被接合材の固相域での接合が好ましく、接合方法としては、現

在のところ拡散接合法が最も適していると考えられ、様々な組み合わせについて検討がなされている<sup>2)</sup>。

異種材料の複合化に拡散接合法を利用した場合、金属間化合物の形成や双方の素材中の拡散係数が異なるために生じるカーケンドール・ボイドの形成が接合部強さの低下を招く<sup>3)</sup>。金属間化合物の形成を阻止するには中間材を用いる方法があるが、中間材の特性が接合部強さを左右する場合が多いことが明らかにされている<sup>4)</sup>。

ボイドの形成を抑制する方法としては、ボイド形成側に溶質原子を添加し、拡散量の均一化を計ることでボイドの形成が抑制されるという報告<sup>5)</sup>と、溶質原子と空孔との相互作用効果を報告<sup>6)</sup>したものがあがるが、ボイド形成が顕著な Cu-Ni 複合材について

\*久留米工業大学、工学部、環境共生工学科  
平成22年9月22日受理

それらの影響を検討した報告は少ない。

そこで、本研究は固溶体の範囲内で、ポイドが形成される側に溶質元素を添加した Cu-X 二元合金と Ni との拡散対により、ポイドの形成に及ぼす溶質元素の影響について検討した。

## 2. 供試材料及び実験方法

ポイド形成に及ぼす溶質元素の影響を調査するため、真空溶解により溶質元素量を変化させた Cu-Al、Cu-Ag 及び Cu-Ni 二元合金を溶製した。溶製は濃度の均一化を図るために市販の Cu-Al、Cu-Ag 及び Cu-Ni 母合金を短冊状に細断した試料に 1×10×10mm の無酸素銅 (99.99%Cu) 板を加え希釈した。各溶製材料は 1223K×30ks の拡散焼鈍後、冷間圧延により板厚 300 $\mu$ m の板に加工した。ここで、Cu に添加する合金元素としては、Cu との間で金属間化合物を生じない元素として Ni を 0.1~約 30at% の範囲内で変化させた。固溶体の範囲が比較的広く、しかも溶製した合金の加工が容易なこと、加えて溶製後の加工や熱処理において酸化しにくい元素として Al 及び Ag をそれぞれ 0.1~10.5at% 及び 0.3~6.5at% の範囲で変化させた。

Fig. 1 は拡散実験のための予備接合方法及び拡散実験方法を示す。拡散試験片は、高周波誘導加熱装置を用い、あらかじめ 8 mPa まで排気した雰囲気において、温度 1123K、保持時間 1 ks 及び圧力 20MPa の条件で銅合金/銅合金/銅合金での組合せの予備接合材を作成した。予備接合材の界面には、旧接合界面を特定するために厚さ 25 $\mu$ m 幅 3 mm の W 箔を挿入した。拡散試験片は、予備接合材を二分割した後、鏡面加工を施した。同様に鏡面加工を行った純ニッ

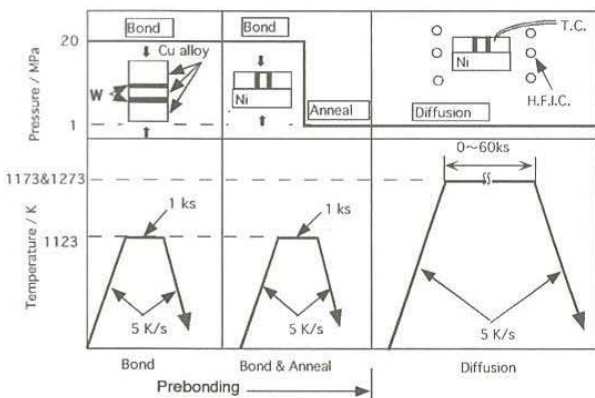


Fig. 1 Method of manufacture of diffusion test piece

ケル (99.99at%) との接合面に直径約 1  $\mu$ m の W 粉末をマーカー材として挿入した。

次に、同じ装置により、温度 1123K 及び保持時間 1 ks の条件で拡散試験片を作成したが、接合圧力は接合初期過程で 20MPa を加え、予備実験において密着化が完了することが分かった接合時間 0.5ks 以上では除荷し、焼鈍しを行った。拡散実験は荷重を加えない状態で、拡散温度 1173~1273K、拡散時間は 10~100ks の範囲内で変化させた。予備接合及び拡散試験は、所定の温度まで 5 K/s 一定の条件で加熱後、恒温保持 (誤差  $\pm$  1 K) を行い、573K までの冷却には約 300s を要した。予備接合後に接合部の観察を行ったところ、すべての組合せにおいてバリア材等を挿入した部分に生じた間隙は密着していた。また、本研究で用いた材料の組合せでは、すべて銅合金側のみで変形が生じていた。

Fig. 2 は、拡散試験片の概略図を示す。拡散試験片は 15×15×10mm の矩形材とした。拡散試験片の温度制御は旧接合界面を特定するために挿入した W 箔の近傍に深さ 2 mm の穴を設け、その先端部に温度制御用熱電対 (Type R) をパークッション溶接した。

拡散接合材における W マーカーの挿入状況は、拡散対における W マーカー近傍の SEM 像及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (日本電子製 JED-2110、以下 EDX と記す) による線分析を行った。

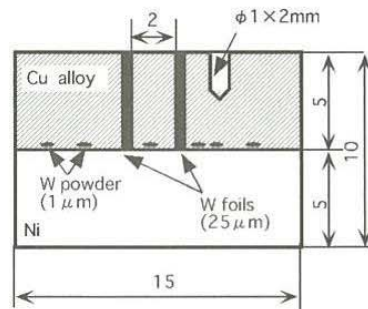


Fig. 2 Schematic diagram of diffusion test pieces

## 3. 実験結果

### 3. 1 銅合金と Ni との接合部におけるポイド傾城

Fig. 3 は Cu-0.5at%Al/Ni 及び Cu-1 at%Ni/Ni 接合体におけるポイドの形成部の SEM 像を示す。拡散条件は温度 1273K 及び時間 10ks である。いずれの接合部においても母材とは異なる組織層が観察されるが、これは接合面に平行で、しかもほぼ均一な

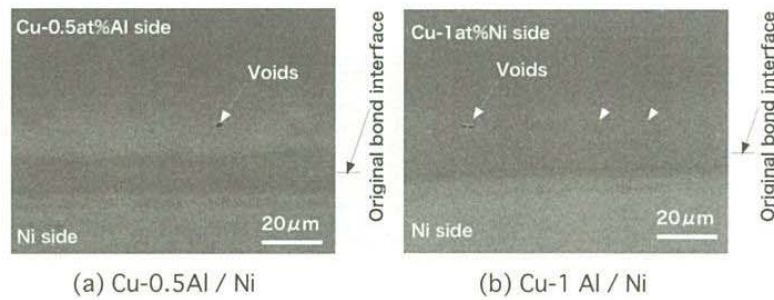


Fig. 3 Reflection SEM images of bonded area of joints of Cu-0.5Al/Ni and Cu-1Al/Ni

とから、相互拡散により生じたものと考えられる。Fig. 3(a)は Cu-0.5at%Al/Ni 接合部において撮影倍率の異なる SEM 像を示すが、図に見られるように、Cu-0.5at%Al 合金側にのみ微小なボイドが偏在している。ボイドの形成は、接合面全面で観察されると共にその形成域は接合面に対してほぼ平行である。Fig. 3(b)は Cu-1 at%Ni/Ni 接合部の SEM 像を示すが、ボイドは Cu-1 at%Ni 側でのみ観察され、その形成形態は Cu-0.5at%Al/Ni 接合体と同じであったが、ボイドの形状は Cu/Ni 接合部に観察されるものと比較して小さい。次に、ボイド形成域の組成を基準にして、両者のボイド形成位置を確認したところ、いずれの接合部におけるボイドも Cu 合金側で生じることが分かった。

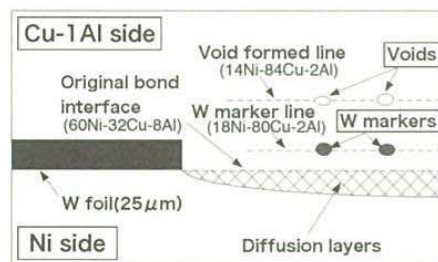
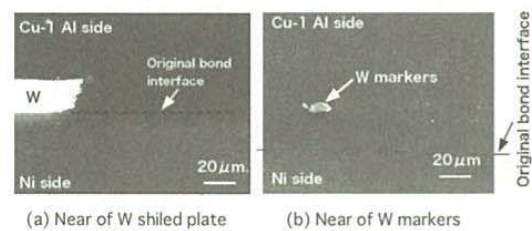
以上のように、溶質原子が低濃度の場合、すべての銅合金と Ni の組み合わせで、ボイドの形成が認められた。次に、結晶粒界には空孔が存在するが、粒界と粒内の拡散係数では、粒界の拡散係数が著しく大きい<sup>7)</sup>ために、本実験結果に見られるボイドの形成位置が結晶粒界であると、粒界に多く存在する空孔が集合体を形成した可能性がある。

ボイドの形成が認められた Cu/Ni、Cu-0.5at%Al、Cu-0.5at%Ag 及び Cu-1 at%Ni/Ni 接合材の腐食試験を行い、ボイドの形成部分を詳細に観察した結果、いずれの接合部においてもボイドの形成は結晶粒内で生じており、粒界の空孔が集積したものではないことが明らかとなった。ボイドの形成形態及び形成域から、接合部に観察されるボイドはカーケンドール・ボイドであるものと考えられる。これであれば、ボイドの形成位置は拡散の進行と共にいずれかの母材側へ移動する<sup>8)</sup>ことから、マーカー移動の形態を詳細に観察した。

### 3. 2 Cu-Al合金/Ni接合部におけるマーカー移動

Fig. 4 は Cu-1 Al と Ni との拡散実験を 1273K 及び 10ks の条件で行った接合部近傍の概略図及び SEM 像を示す。Fig. 4(a)は拡散を阻止するために挿入した W 箔近傍及び W マーカー部近傍の SEM 像を示す。予備接合の段階で、W 箔厚のすき間は Cu-1 Al の変形により充てんされるために、接合部に未接合域は観察されない。接合部を EDX により分析したところ、W マーカーの周囲への W の拡散は認められなかった。

バリア材の W 箔の厚さは、拡散実験後も 25 $\mu$ m であった。このため、バリア材と Ni との境界線を Cu-1 Al/Ni の接合側へと延長した線上を、旧接合界面とした。Fig. 4(b)は接合部の概略図を示す。W バリア材及び W マーカー部近傍の SEM 像を示す。EDX 分析による旧接合界面に相当する部分は 60Ni-32Cu-8 Al の組成であり、W マーカー部は、



(c) Schematic diagram of bonded area of joint of Cu-1Al/Ni

Fig. 4 Reflection SEM images and schematic diagram of bonded area of joint of Cu-1Al/Ni

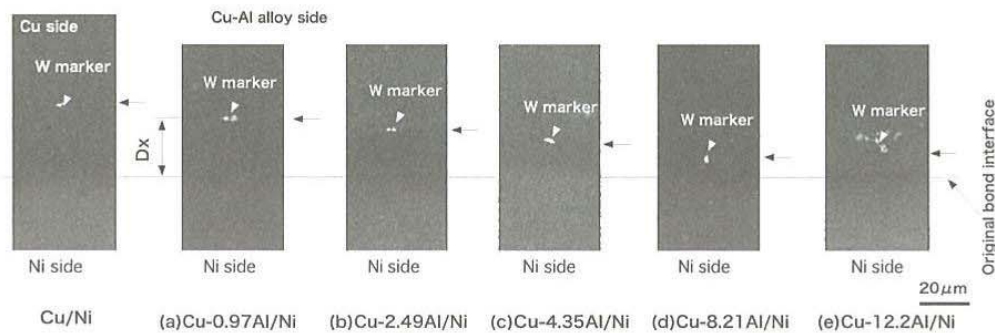


Fig. 5 Reflection SEM images of bonded area of joint of Cu-Al alloy/Ni with W markers

18Ni-80Cu-2Alであった。このためWマーカーはCu-1Al材側へと移動していることが分かった。

また、Al量が異なるCu-Al材との接合でもWマーカーはCu-Al合金側へと移動していた。Cu-1Alとの接合ではWマーカーよりもCu-1Al材側でボイドが観察されたが、いずれのボイド形成域においても、ボイド域ではほぼ14Ni-84Cu-2Alの組成であった。

以上のことから接合部に観察されるボイドは、カーケンドール・ボイド（以下、ボイドと記す）である。

Fig. 5はFig. 4と同様の方法で求めた旧接合界面の位置を基準として、Wマーカーの位置を整理した結果を示す。拡散条件は、温度及び時間をそれぞれ1173K及び100ksとした。図に見られるように、旧接合界面からWマーカーまでの距離は、Cu-Al合金中のAl量の増加と共に狭くなる傾向が認められる。Wマーカーの移動は、Cu-Al合金側よりNi側へ向かって拡散するCu及びAlの量が、Ni側からCu-Al合金側へ拡散するNi量の割合が少ないために、Cu-Al合金側に空孔が生じ、空孔を媒体とする拡散機構により生じる<sup>9)</sup>ものである。このため、Al含有量が多くなるとWマーカーの移動距離が狭くなることは、空孔形成割合が減少することを間接的に示しているものと考えられる。

### 3.3 Cu-Ag合金/Ni接合部におけるマーカー移動

Cu-1.92at%AgとNiとの拡散実験を1273K及び69.8ksの条件で行ったところ、ボイドの形状はCu/Niに比較して非常に小さかった。Wマーカーの有無によるボイド形成を観察したところ、いずれの接合部にもボイドが形成されていたことから、Wマ-

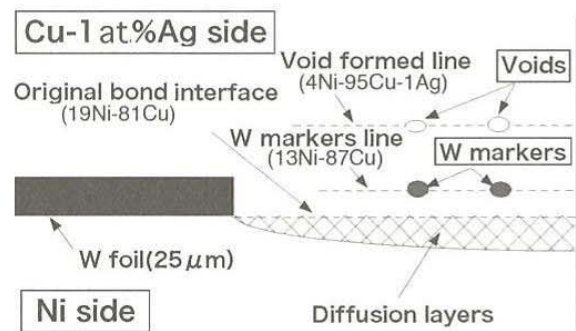


Fig. 6 Schematic diagram of bonded area of joint of Cu-1Ag/Ni

ーカーの挿入に伴いボイド形成が助長された可能性はないとした。

Fig. 6はCu-1at%Ag/Ni接合部におけるWバリアー材近傍の概略図とEDXによる点分析の結果を示す。Cu-Al合金の接合同様に、接合部に未接合域は観察されない。バリアー材のW箔の厚さは、拡散実験後も25μmであった。Cu-Alと同様にバリアー材とNiとの境界線をCu-1Ag/Niの接合側へと延長した線を旧接合界面とし、この領域の成分割合を旧接合界面とした。EDX分析による旧接合界面に相当する部分は19Ni-81Cuの組成であり、Wマーカー部分は、13Ni-87Cuの組成割合であった。このため、WマーカーはCu-1Ag材側へと移動していることが分かった。

Ag量が異なるCu-Ag材との接合でもWマーカーはCu-Ag合金側へと移動していた。Cu-1Agとの接合ではWマーカーよりもCu-1Ag材側でボイドが観察されたが、いずれのボイド形成域においても、ボイド域ではほぼ4Ni-95Cu-1Agの組成であった。

以上のことからCu-Ag合金/Niの接合部に観察さ

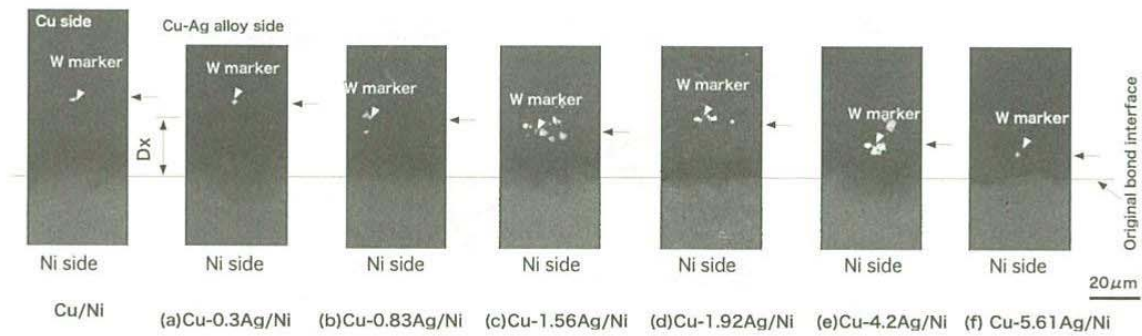


Fig. 7 Reflection SEM images of bonded area of joint of Cu-Ag alloy/Ni with W markers

れるボイドも、カーケンドール・ボイドである。Cu-1at%Ag/Ni 接合部の SEM 像及び EDX による線分析を行ったところ、Cu-Ag 側に粒状の異物が観察されたが、これは、予備接合材及び Cu-Al 合金との接合と同様に W マーカーであることが分かった。

旧接合界面の位置を基準として、W マーカーの位置を整理した結果を Fig. 7 に示す。旧接合界面から W マーカーまでの距離は、Cu-Ag 合金中の Ag 量の増加と共に狭くなる傾向が認められる。図に見られるように W マーカーの移動は、Cu-Ag 合金側より Ni 側へ向かって拡散する Cu 及び Ag の量が、Ni 側から Cu-Ag 合金側へ拡散する Ni 量の割合よりも少ないために生じるものであり、まず、Cu-Ag 合金側に空孔が生じ、空孔を媒体とする拡散機構により生じたものである。また、Cu-Ag 合金中の Ag 含有量が多くなると W マーカーの移動距離が狭くなるのは、Cu-Al 材と同様に空孔形成割合が減少することを間接的に示している。

### 3. 4 Cu-Ni合金/Ni接合部におけるマーカー移動

Fig. 8 は Cu-Ni 合金/Ni 接合部における旧接合界面の位置を基準として、W マーカーの位置を整理した結果を示す。拡散条件は、温度及び時間をそれぞれ 1173K 及び 100ks とした。図に見られるように、旧接合界面から W マーカーまでの距離は、Cu-Ni 合金中の Ni 量の増加と共に狭くなる傾向が認められる。接合部の観察では、Cu-Al 及び Cu-Ag 合金の接合同様の傾向が観察されると共にボイドの形状が Cu/Ni の接合部に観察される形状に比較して非常に小さくなった。

銅合金と Ni との拡散対において、Al 及び Ag を添加した銅合金との組み合わせでは、銅合金中の溶質

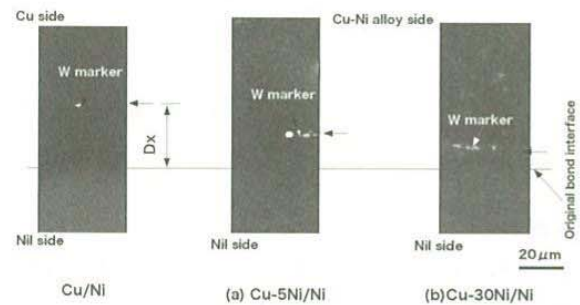


Fig. 8 Reflection SEM images of bonded area of joint of Cu-Ni alloy/Ni with W markers

元素量が多くなるとボイドの形成量は減少した。また、いずれの溶質元素においても、添加量の増加と共に W マーカーの移動距離が減少した。このことから、溶質元素量が多い銅合金との接合では、旧接合界面を介した拡散量が均衡して SEM で観察できるような大きなボイドを生じるだけの空孔が生じなかったものと考えられる。そこで、溶質元素量の違いによる W マーカーの移動距離を比較した。

Fig. 9 は、旧接合界面から W マーカーまでの距離 Dx と溶質元素量の関係を示す。本研究で溶製した銅合金は溶質元素量が多くなると、合金の融点は低下するが、素材中に生じる空孔形成量は溶融温度が大きく影響を及ぼすことから、拡散温度を一定としてマーカーの移動形態を比較を行うことはできない。このため、本研究では銅合金の液相温度に対して拡散温度を 0.92 一定とした拡散実験を行い、マーカーの移動距離に及ぼす溶質元素量の影響を調査した。その結果、Cu-Ni、Cu-Ag 及び Cu-Al 合金いずれも、溶質元素量の増加と共にマーカーの移動距離は狭まる傾向が観察された。銅合金中の溶質原子が異っても Dx と溶質元素量の関係はほぼ等しい傾向が認

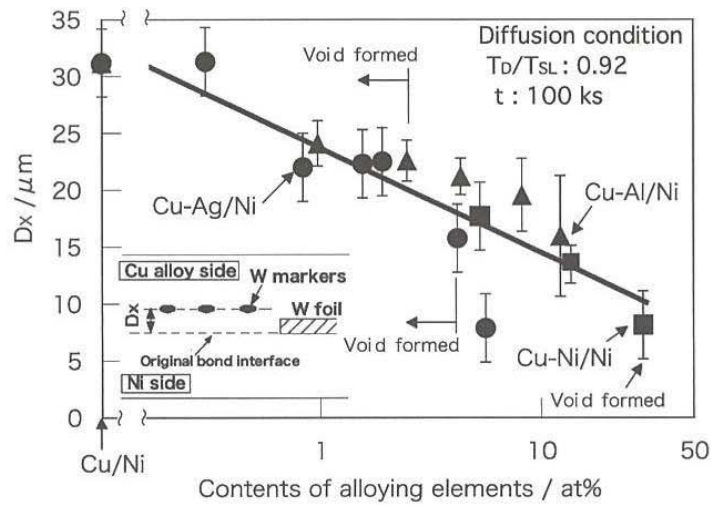


Fig. 9 Relation between Dx and contents of alloying elements

められた。

ボイドの形成状況の比較では、拡散時間を100ksと長くした場合、Niを添加したCu-Ni合金ではすべての接合部にボイドが観察された。しかし、Cu-Ag合金との接合では、3.54at%Ag以下で、ボイドが観察され、Ag量の減少と共に接合部に占めるボイドの割合は増加した。また、Al含有材もAl量の減少と共にボイド形成が生じ、2.49at%以下のAl含有材でボイドが散見されるようになった。ここで、前述したように接合時間が10ksの場合も溶質原子Al、Agを添加した銅合金との接合では、溶質元素量が多くなるとボイドが観察されなくなることから、相互拡散量が均衡化されたことのみでボイド形成が抑制されたと断定することは困難であることが分

かった。

このため、本研究で用いた溶質原子のAl及びAgには、Mo-Ti系におけるTi中のVの効果<sup>10)</sup>と同様に空孔の集積を抑制する効果があるものと推察される。

Fig. 10はボイドが形成されるCu-0.97at%Al/Ni接合材のボイド近傍及びボイドが観察されない領域のスペクトル分析結果を示す。拡散条件は温度1273K及び時間10ksである。ボイドが観察されない領域 [Fig. 10(a)] とボイド近傍 [Fig. 10(b)] では、Alのピーク値が大きく異なり、ボイド近傍ではAl濃度が高い傾向が見られる。Fig. 11は拡散時間を69.8ksと長くしたCu-2.49at%Al/Ni接合材のボイド近傍及びボイドが観察されない領域のスペクトル分析結果

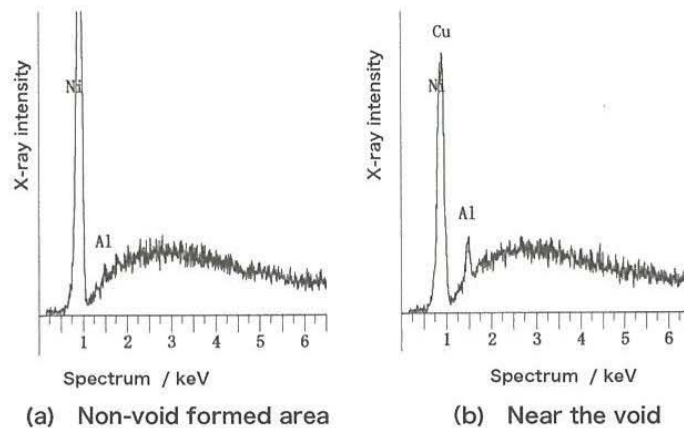


Fig. 10 Results of EDX analysis near bonded area of joints of Cu-0.97Al/Ni

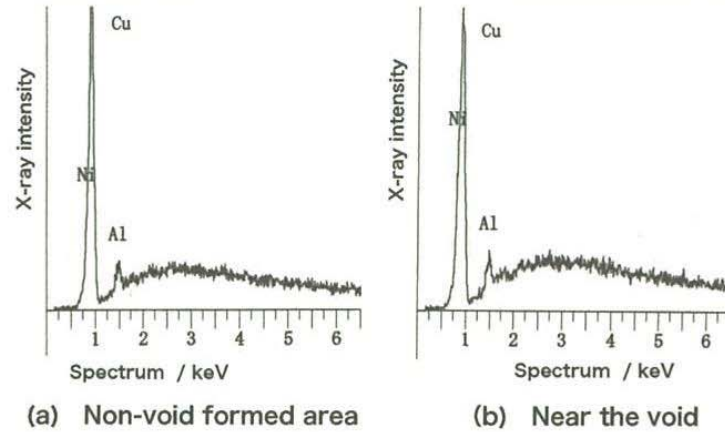


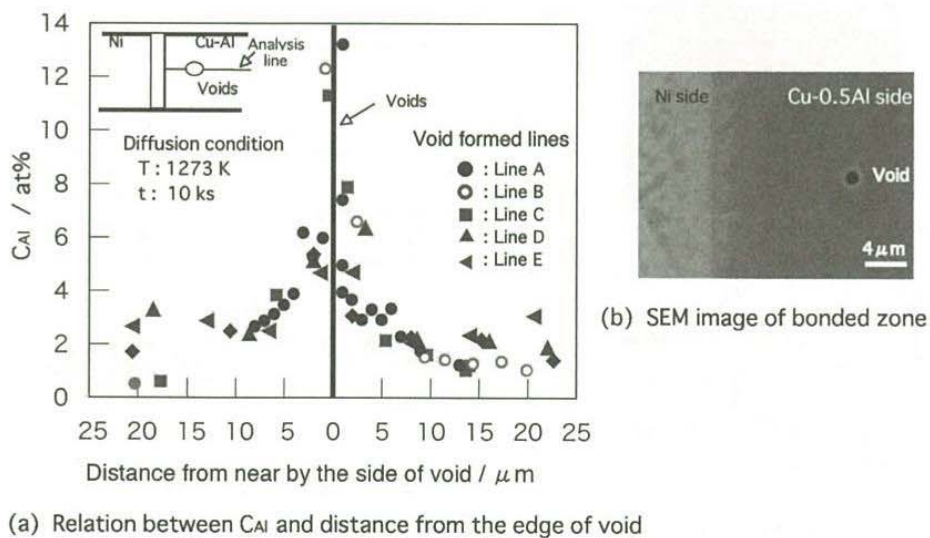
Fig. 11 Results of EDX analysis near bonded area of joints of Cu-2.49Al/Ni

を示す。Fig. 10と同様にボイドが観察されない領域 [Fig. 11(a)] とボイド近傍 [Fig. 11(b)] では、Al のピーク値が異なることから、ボイドの周囲では Al 濃度が高くなっているものと推察される。

ボイドが観察される Cu-Al 合金/Ni の接合材について、ボイド周囲の溶質原子の分布状態を EDX による点分析により調査した。分析は Cu-0.5Al と Ni との接合部に観察されたボイド 5 個 (A~E) について旧接合界面から Cu-0.5Al 合金側へと、1  $\mu\text{m}$  の間隔でそれぞれ EDX により点分析を行った。Fig. 12 はボイドからの距離と Al 量 ( $C_{\text{Al}}$ ) の関係 (Fig. 12(a)) 及びボイドの一例 (Fig. 12(b)) を示す。拡散実験は 1273 K にて 10 ks の条件で行った。 $C_{\text{Al}}$  の値は図に示すように、ボイドの周囲から 10  $\mu\text{m}$  以上

の領域ではほぼ母材の Al 濃度となっているが、ボイドから約 5  $\mu\text{m}$  の部分で母材より低下し、ボイド周囲で Al 濃度は母材中の溶質原子量に比較して著しく濃化しており、最も高い濃度で 13 at% を上回る値であった。

Ni と Cu-Al 合金との接合では、接合界面に Al が逆拡散を生じ金属間化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  及び  $\text{NiAl}$  を生じ、接合部特性の劣化を招くが、旧接合界面近傍の Al の分布形態を分析したところ、Al の偏析は生じていなかった。しかし、Fig. 10 に示したようにボイド周囲で Al の濃化が認められ、その濃度が高いことから、Ni 側からボイド周囲の Al との化合物を生じるために Ni の拡散が生じる可能性がある。Ni の濃度変化を分析したところ、Ni の拡散状況は、Ni 側

(a) Relation between  $C_{\text{Al}}$  and distance from the edge of voidFig. 12 Relation between the  $C_{\text{Al}}$  and distance from void edge of joints of Cu-0.5Al/Ni and reflection SEM image of bonded areas of the joint

より Cu-Al 側へと緩やかに拡散しており、Ni の濃度に偏析等は認められなかった。

ポイド周囲における濃化も生じていないことがわかった。このため、懸念された金属間化合物の形成も生じていないものと考えられる。確認実験として溶質原子 Al の濃度が 0.5at% の Cu-Al 合金と Ni との接合を 1273K で 69.8ks 行った接合部近傍の SEM 像及び旧接合界面に対して直角方向の Al の分布を EDX により点分析を行った。その結果、Fig. 12(a) に示した接合部におけるポイドと同様に、いずれのポイドにおいてもその周囲で Al 濃度 ( $C_{Al}$ ) の著しい濃化が認められた。ポイド周囲の Al の値は、Fig. 12 で得られた値とほぼ等しく母材中の溶質元素量に比較すると著しく高濃度であった。接合部における Ni の分布を求めたが、Ni 側から Cu-Al 合金側へ Ni の拡散は緩やかに生じているだけで、ポイド周囲における Ni の濃化は認められなかった。

ポイド周囲の Al の濃化が生じている可能性の要因として、 $Al_2O_3$  の形成が考えられるため、ポイドが観察されない部分の元素の拡散状態を分析した。その結果、Al 濃度が若干高くなる領域が認められたが、その値は 1 at% 以下であり、Al が Cu-Al 合金側で高くなる傾向は観察されなかった。このため本実験では、接合の前の加熱過程で  $Al_2O_3$  を生じ、その  $Al_2O_3$  がポイド周囲に偏析し、Al の濃度を高めたものとは考えられない。

Fig. 13 は Cu-1 Ag と Ni との接合部のポイド形成域とポイドが観察されない領域の分析結果を示す。拡散実験は 1273K にて 69.8ks の条件で行った。Fig. 13(a) は接合部近傍の SEM 像を示す。図に見られるように、接合界面から隔たった Cu-Ag 合金側でポイドの形成が観察され、旧接合界面からポイドまでの平均距離は約  $13\mu m$  であった。Fig. 13(b) はポイド近傍及びポイドが観察されない部分のスペクトル分析結果を示すが、ポイドが観察されない領域と比較して、ポイド周囲の分析では Cu-Al 合金と同様に、溶質原子 Ag のピーク強度が高くなる傾向がみられる。また、母材のスペクトル分析はポイドの観察されない領域の分布と同じであった。そこで、旧接合界面から、Cu-Ag 合金側へ Ag の分析を  $1\mu m$  間隔で行い、ポイドからの距離と Ag 量 ( $C_{Ag}$ ) の関係を Fig. 13(c) に整理した。ポイドに関しては 5箇所 (オープンマーク) の測定 (オープンマーク) を行い、ポイドが観察されない領域 2箇所 (ソリッドマーク) の点分析を行った。その結果、ポイドから離れた部分ではポイドのない部分とポイド領域部分の Ag の分布形態に違いは認められない。しかしながら、ポイドの周囲では Ag の濃化が生じており Ag のピーク値は母材の Ag 濃度の約 2 倍であった。ポイド周囲における Ag の濃化傾向が認められるものの、Cu-Al 合金と Ni との接合材と比較して Ag の濃化割合は低い。これは実験誤差とも考えられることから、同一条件の

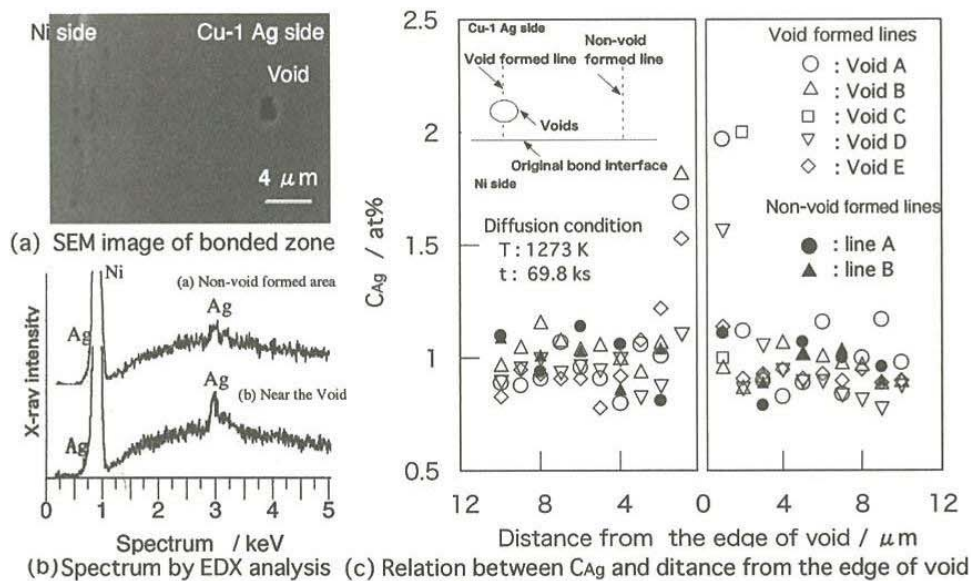


Fig. 13 Results of analysis of joints of Cu-1Ag/Ni



接合材を作成し、ボイドの有無及び Ag の分布状態について複数回の再実験を行った。その結果、異なる試料においてもボイド周囲で Ag の濃化が生じていたことから、Cu-Al 合金と Ni との接合同様に Cu-Ag 合金と Ni との接合においてもボイドの周囲では、溶質原子の濃化が生じることが判明した。

次に、Cu-1Ni と Ni との接合部のボイド形成域の点分析を行い、ボイドからの距離と Ni 量 C<sub>Ni</sub> の関係を整理したが、金属間化合物及び濃度の特異な変化は観察されなかった。

以上のように、溶質原子として Al、Ag 及び Ni を添加した銅合金と Ni との拡散対では、銅合金側における W マーカーの移動に溶質原子量の影響は認められなかった。このため、拡散対における拡散量の不均一化は同じと見なされ、銅合金側に生じる空孔形成量は等しいものと考えられる。材料中の空孔は負の電荷を有するために単独よりもその集合体をつくる傾向があることから、すべての拡散対において銅合金側にボイドを生じる可能性がある。本研究では、前述したように Cu-Ni 合金との接合では、Ni 添加量を増加させるボイドの形成量は減少するが、30at%Ni 添加材でも観察された。しかしながら、Al 及び Ag を添加した銅合金との拡散対では、溶質元素量を増加させるとボイドの形成は減少し、その傾向は Ag よりも Al の方が顕著に認められた。また、Al 及び Ag の添加材と Ni との拡散対において、Cu 合金側にボイドが形成される拡散対では、Mo と Ti の接合部におけるボイド形成の抑制効果と同様にボイドの周囲にこれら溶質元素の濃化が認められた。

これらのことから、空孔と Al 及び空孔と Ag とがペアを作り、空孔を媒体とした拡散が抑制され、空孔の集積を抑制したものと推察された。また、Ag の濃化は Cu-Ag 母材中の Ag 量の約 2 倍前後であるのに対して、Al は Cu-Al 母材中の Al 量に比較して一桁以上濃化していることから、Cu 中の Ag と Al では、Al の方が空孔との相互作用エネルギーの方が大きく、空孔との結合力が大きいものと推察される。このため、Cu-Al 合金との拡散対におけるボイドの抑制効果が、Cu-Ag 合金よりも大きいものと考えられる。

## 5. まとめ

ボイド領域の抑制策についてカーケンドール効果

が最も良く知られた Cu/Ni 系におけるボイド形成の抑制策について検討を行った。得られた結果は下記の通りである。

- 1) Ni を 30.15at% までの範囲内で変化させた Cu-Ni 合金と Ni との接合部には、カーケンドール・ボイドを生じ、Ni にボイド形成を抑制する効果は認められなかった。
- 2) 拡散温度を Cu-X 合金の融点で除した値を 0.92 一定とし、拡散時間を 100ks としてボイド形成を評価した結果、下記の結果が得られた。
  - 2-1) 溶質原子量の増加とともに接合部に占めるボイドの割合は減少した。
  - 2-2) Ag および Al を溶質原子とした場合、それぞれの溶質原子が 3.54at% 以下および 2.49at% Al 以下の Cu 合金との接合では、Cu 合金側にボイドが観察された。
- 3) W マーカー材の移動形態を観察したところ、いずれの元素を添加した銅合金とも、溶質元素量の増加と共にマーカーの移動距離は狭くなった。
- 4) 溶接原子として Al 或いは Ag を添加した合金と Ni との接合部において、ボイドが形成された試料においては、ボイドの周囲に Al 及び Ag の濃化が認められた。

## 参考文献

- 1) 例えば、三島良績；新材料開発と材料設計学、ソフトサイエンス社（1985）。
- 2) 例えば、圓城敏男、大内光男、那須三郎、池内健二、荒田吉明；純モリブデンと耐熱合金 Hastelloy X との拡散接合、溶接学会誌、Vol. 46-9（1977）、p. 660-665。
- 3) 益本広久、西尾一政、浅田明弘、迎静雄、加藤光昭、畠中望；モリブデンとチタンの拡散接合、溶接学会論文集、Vol. 10-3（1992）、p. 359-366。
- 4) 益本広久、芹野正幸、西尾一政、浅田明弘、迎静夫；拡散層の形成と接合強度、溶接学論文集、Vol. 6-1（1988）、p. 104-110。
- 5) Yoon-Ho Son and J.E. Morral; The Effect of Composition on Marker Movement and Kirkendall Porosity in Ternary Alloy, Metall. Tran. A, Vol. 20A（1989）、p. 2299-2303。
- 6) 西尾一政、益本広久、松田日出彦、池田英幸；モリブデンとチタンとの拡散接合性に及ぼすチタ

- ン中の Al および V の影響、溶接学会論文集、Vol. 20- 1 (2002)、p. 120-127.
- 7) 例えば、P. ギラルダンク著、平野健一訳：技術者の拡散入門、共立出版株式会社、(1984)、p. 13-19.
- 8) P. ギラルダンク著、平野健一訳：技術者の拡散入門、共立出版株式会社、(1984)、p. 28-31.
- 9) 幸田成康 著：改定 金属物理学序論 第31版、コロナ社 (1995)、p. 68-99.
- 10) 池田英幸、益本広久、松田日出彦；拡散接合におけるボイド形成およびその抑制に関するモンテカルロシミュレーション、日本金属学会誌、Vol. 65- 5 (2001)、p. 437-442.