

入門講座

状態図 (相変態編) — 自信を持って使うための熱力学的基礎-9

液相拡散接合研究における熱力学・状態図の適用

Application of Thermodynamics and Phase Diagram to Study of Transient Liquid Phase Bonding Process

大笹憲一

Kenichi Ohsasa

北海道大学 大学院工学研究科
材料科学専攻 助教授

1 はじめに

凝固、鋳造、溶接や接合等のプロセスは相変態を伴いながら非平衡状態から平衡へと向かうプロセスであるため、最適のプロセス設計やプロセス制御のためには最終の平衡状態を示す熱力学や状態図の活用が極めて重要である。

液相拡散接合法 (Transient Liquid Phase Bonding Process) 略してTLP接合法は低熔点インサート材を接合界面に挿入して温度を上げ、インサート材を液相にした後にインサート材内の溶質元素を母材側に拡散させることにより等温で凝固を進行させ、接合する方法である。図1に2元系共晶合金をインサート材に用いたTLP接合過程の模式図を示す。この方法は接合温度が母材の融点より低く、溶接などによる接合法に比べ母材の溶解が少なくかつ熱影響部 (HAZ) のない、母材とほぼ同等の性質を有する接合部を形成させることが可能である。このため溶接した接合部が多結晶体化した場合の機械的特性の悪化が著しいNi基単結晶合金等の接合方法として有効である。インサート材は母材に融点を降下させ

る元素を添加した合金や、母材と反応して共晶反応を生じる元素などが用いられる。そのためインサート材の選定には状態図から得られる情報が極めて有効である。TLP接合法は大別して (I) インサート材と母材の溶解過程、(II) 等温凝固過程、(III) 溶質元素の均一化過程よりなる¹⁾。これらの各過程の中で等温凝固過程は良好な接合を得る上で極めて重要であり、もし等温凝固が完了しないまま温度を降下させると接合界面に強度を低下させる金属間化合物が共晶反応などで形成する可能性がある。そのため、TLP接合過程をシミュレートし、等温凝固完了時間をあらかじめ予測できる解析モデルが望まれる。

ここではThermoCalc²⁾による計算状態図と拡散解析とを組み合わせたTLP接合過程をシミュレートする数値解析モデルとその解析例を紹介することにより、液相拡散接合研究における熱力学・状態図の適用について解説する。

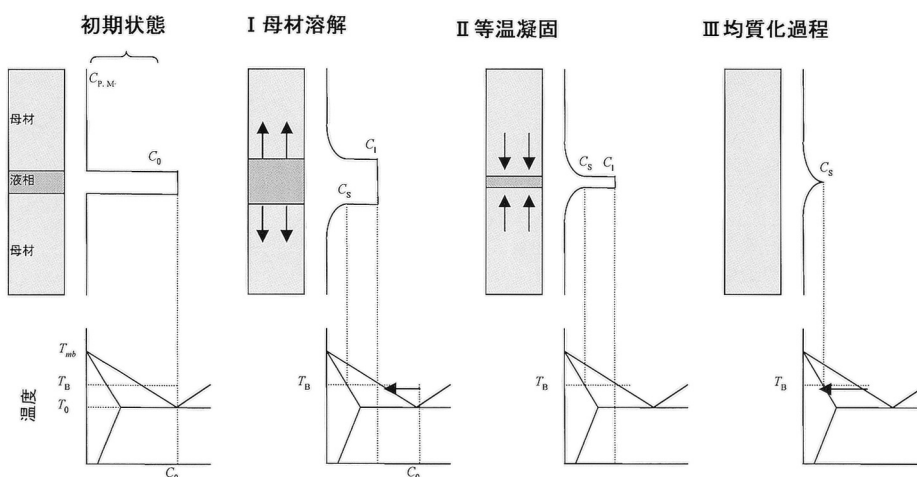


図1 TLP接合過程の模式図

2 拡散律速モデル

2.1 局所平衡

2元系合金におけるTLP接合の母材溶解と等温凝固過程での液相／母材界面近傍の様子を図2に模式的に示す。母材と溶解直後のインサート材液相部の初期組成は平衡関係にはないために固液界面で物質移動が生じ、界面の液相側と固相側の濃度は状態図に示される平衡濃度になる。しかし系全体では濃度分布が存在し、完全な平衡には至っていない。このような状態を「局所平衡」(local equilibrium)と呼ぶ。図に示されるように固液界面近傍では濃度勾配が生じているために、Fickの第一法則に従って固液界面において液相側と固相側で溶質が流入、流出する。液相と母材の界面における物質バランスを考慮すると次式が成立する。

$$(C_L - C_S) \frac{dX_{L/S}}{dt} = -D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial X} \right|_{X_{L/S}} + D_S \left. \frac{\partial C_S}{\partial X} \right|_{X_{L/S}} \dots\dots (1)$$

ここで C_L 、 C_S は固液界面における液相側と固相側の溶質の濃度、 $X_{L/S}$ は固液界面の位置である。(1)式の右辺第一項は液相側からの拡散による固液界面への溶質の流入量を、第2項は固相側での固液界面からの流出量を示している。界面への溶質成分の流入により、界面の組成は平衡組成からずれようとするが、金属、合金の場合通常固液界面を飛び越える原子の移動は比較的速いので、界面では“局所平衡”(local equilibrium)がすみやかに保たれる。界面での組成が平衡濃度に保たれるので、界面での物質バランスを保つために拡散に伴い固液界面が移動することを(1)式は示している。液相側からの溶質の流入量が固相側からの流出量より大であれば固液界面は母材側に移動し(母材溶解)、逆であれば液相側に移動する(等温凝固)。この場合、固液界面の移動速度は界面への溶質の拡散速度にコントロールされるために「拡散律速」と呼ばれる。拡散律速が成立するための条件である「局所平衡」は今回のTLPの接合条件や、通常の鋳片や鋳物の場合には一般に成立するが、急速凝固プロセスでは固液界面は「局所平衡」からずれてきて、この場合「拡散律速」はもはや成立しなくなる。この場合の取り扱いは、後述するPhase-field法が有効である。

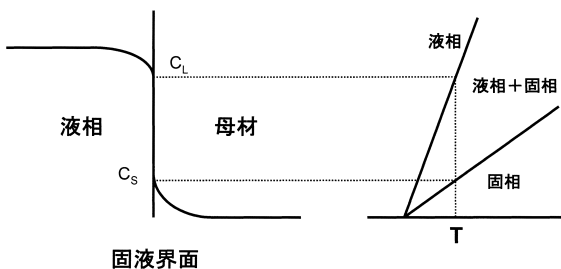


図2 2元系を例とした固液界面の局所平衡の模式図

2.2 2元系モデル

母材としてNi基超合金の主成分である純Niを用い、インサート材としてNi-11.0 massP二元共晶合金をインサート材として用いたTLP接合の解析例を紹介する³⁾。図3に示すように、立方体形状(3 mm×3 mm×6 mm)の二つの純Ni片の間に50 μm厚さのインサート材を挿入し、母材のNiの融点より低い、共晶温度より高い1473Kに昇温し、温度保持を行う。試料を共晶温度から昇温するとインサート材が溶けてTLP接合プロセスが開始する。まず、固液界面では温度に対応した「局所平衡」が成立する。1473Kに達した後一定時間保持してから共晶温度以下まで冷却する。このプロセスをシミュレートするために、試料の対称性を考慮してX方向に幅ΔXのグリッドに一次元で分割し、(1)式を差分方程式に変換する。

$$X_{L/S}^{t+\Delta t} = X_{L/S}^t + \frac{1}{(C_L^t - C_S^t)} \left(-D_L \frac{(C_{i-1}^t - C_L^t)}{\Delta X_L} + D_S \frac{(C_{i+1}^t - C_S^t)}{\Delta X_S} \right) \Delta t \dots\dots\dots (2)$$

ここで t は時間、 Δt は差分計算の時間ステップである。(2)式は最も簡単な形式の差分式であり、さらに高精度の差分式が可能であるが、詳細は差分方程式に関する専門書を参照されたい。(2)式中の液相濃度 C_L と固相濃度 C_S は「局所平衡」が固液界面で成立していることから、状態図の情報より次式で与えられる。

$$C_L = \frac{T - T_m}{m} \dots\dots\dots (3)$$

$$C_S = K_0 C_L \dots\dots\dots (4)$$

ここで T_m は母材Niの融点、 m は液相線の傾き、 k_0 は平衡分配係数である。(2)式を用いた数値計算により、TLP接合プロセスの母材溶解過程と等温凝固過程をシミュレートすることができる。図4は溶融インサート材の液相幅の時間変化を

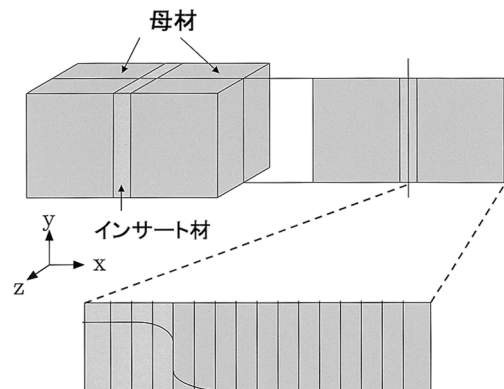


図3 試料形状と差分計算用分割グリッド

示している。加熱段階で母材溶解により液相幅は110 μm まで増加し、その後の等温保持で等温凝固により100 μm に減少する。冷却段階で母材のNiが凝固し、共晶温度に達した時点で37.8 μm 幅の液相が残留している。この液相は共晶として凝固する。この解析結果は実験結果と良く一致した。

2.3 3元系モデル

母材として純Niを用い、インサート材としてNi-15.2 wt.%Cr-4 wt.%B三元系合金を用いたTLP接合の解析例⁴⁾をもとに、多元系の液相拡散接合プロセスの解析法を紹介する。二元系と同様に立方体形状(3 mm×3 mm×6 mm)の二つの純Ni片の間にインサート材を挿入した試料を母材のNiの融点より低い1473Kに昇温し、1時間保持した後室温に冷却する。

図5にThermoCalcで計算した1473KでのNi-Cr-B三元系等温断面図を示す。接合プロセスの初期状態では固相の純Niと初期溶融Ni-15.2 wt.%Cr-4 wt.%Bインサート合金間には平衡関係が成立していないが、インサート材の溶融後固液界面の液相と固相の組成が変化して「局所平衡」が成立し、

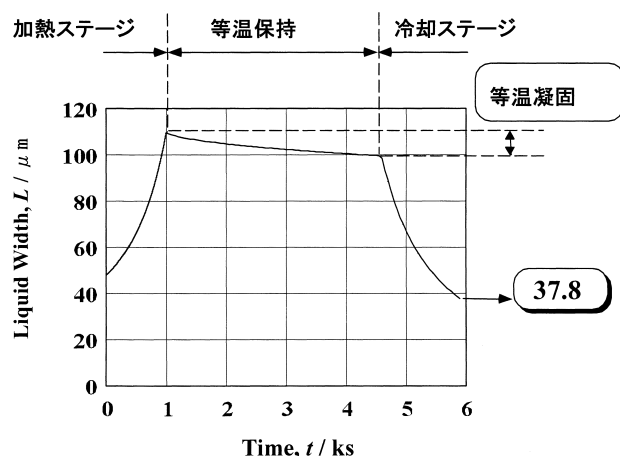


図4 Ni-11.0mass%P合金をインサート材としたTLP接合過程での液相幅の変化

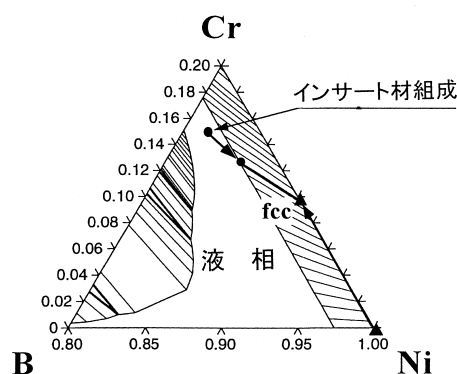


図5 1473KにおけるNi-Cr-B三元系等温断面図
黒丸を結ぶ実線は初期タイラインを示す。

矢印で示すタイラインが成立する。解析ではまず、界面の存在する計算グリッドの溶質成分保存を満足する初期タイラインを、ThermoCalcを用いた収束計算で初期条件として決定する。界面での平衡が確立した後の界面の位置と組成は、液相側と固相側からの溶質の拡散によって変化する。

3元系では、二つの溶質成分に対しての物質バランスから二つの式を解かなければならない。

$$(C_{LCr} - C_{SCr}) \frac{dX_{L/S}}{dt} = -D_{Cr}^L \frac{\partial C_{LCr}}{\partial X} \Big|_{X_{L/S}} + D_{Cr}^S \frac{\partial C_{SCr}}{\partial X} \Big|_{X_{L/S}} \dots \dots \dots (5)$$

$$(C_{LB} - C_{SB}) \frac{dX_{L/S}}{dt} = -D_B^L \frac{\partial C_{LB}}{\partial X} \Big|_{X_{L/S}} + D_B^S \frac{\partial C_{SB}}{\partial X} \Big|_{X_{L/S}} \dots \dots \dots (6)$$

多成分系合金の場合、この時成立するタイラインは(5)、(6)式で示される固液界面の移動速度が二つの成分元素に関して同時に満足されるものでなくてはならない。そこで、各時間ステップの拡散の計算の後に、二つの成分元素に関して(5)、(6)式が同時に成立するタイラインを計算状態図上で探索することにより決定する。タイラインが決まると(5)あるいは(6)式より固液界面の移動速度が決定する。

図6にTLP接合過程での接合部の液相幅変化の解析結果を示す。温度保持開始時には母材の溶解が起こり、液相幅は36 μm に増加し、3秒後に等温凝固が開始する。この溶解段階は極めて短いので図6に示すことはできない。1473Kの試料では、等温凝固の開始後液相幅は4 μm まで急速に減少し、その後の界面の移動速度は小さくなるが、温度保持終了時には約0.5 μm となり、等温凝固はほぼ完了している。図6には接合温度を1373Kとした場合の計算結果も同時に示してある。1373Kで温度保持した試料では液相幅は13 μm まで

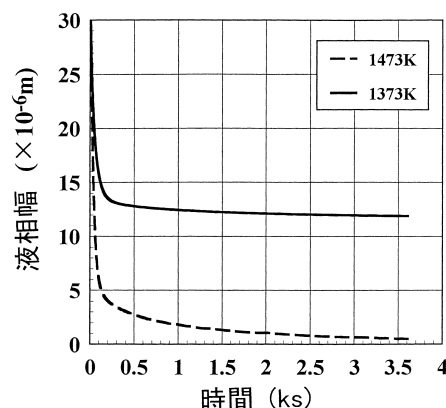


図6 Ni-15.2wt.%Cr-4.0wt.%B三元系インサート合金を用いたNiのTLP接合過程での液相幅変化

急速に減少するが、その後、等温凝固はほとんど進行せず、温度保持終了時には等温凝固が完了せずに、約12 μm の液相が残留する結果となっている。

立方体形状 (3 mm×3 mm×6 mm) の二つの純Ni片の間にインサート材を挿入した試料を母材のNiの融点より低い1473Kに昇温し、1時間保持した後室温に冷却した実験による試料の断面組織を図7に示す。この試料は数値モデルによる予測と比較するために、母材間のスペースが一定となるよう外側をNi板で固定したために自由に収縮できず、凝固収縮によるミクロポアが接合部に観察されている。しかしそれ以外は完全に接合されており、接合部は母材と同じ組織になっている。図8は図7より低い保持温度1373Kで1時間保持して室温に下げた試料の接合部の実験による組織を示す。接合部には共晶組織が観察され、温度保持終了段階で等温凝固が完了せず、残留液相が存在していたことが分かる。この共晶組織の平均幅は約10 μm で共晶内のもろい金属間化合物相の存在は接合部の強度を著しく減少させることになる。

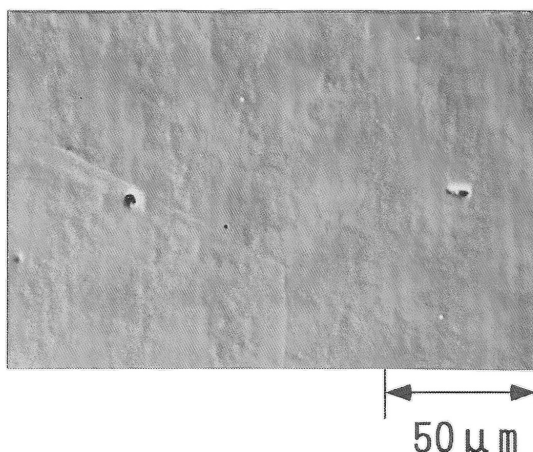


図7 1473Kで1時間保持した試料の断面組織

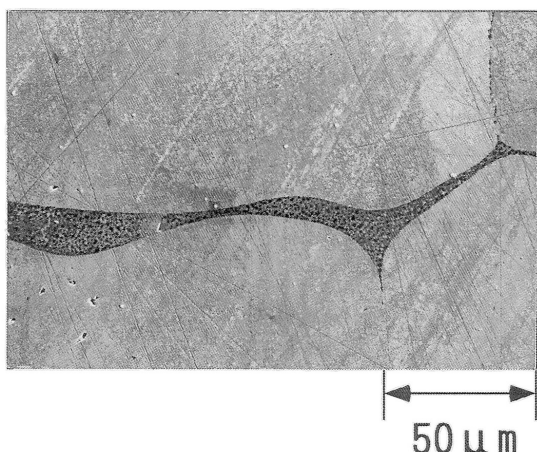


図8 1373Kで1時間保持した試料の断面組織

1373KでTLP接合した試料では、実験及び解析の双方において等温保持終了後に液相が残留した。この残留液相がその後の温度降下時にどのように凝固するかをThermocalcによる計算状態図で予想することができる。図9はNi-Cr-B三元系のNiコーナー側の等温断面図である。図9 (a) において、黒丸を結んでいる太い実線は1373Kでインサート材が溶融し、固体のNiと接触したときの最初のタイラインを示している。図9 (a) 中の黒三角を結んだ太い実線は、1373Kでの等温保持終了時のタイラインを示している。拡散により矢印に沿って界面での局所平衡組成が変化しており、液相線上の黒三角が温度保持終了時の残留液相の組成を示している。図9 (b)、(c)、(d) は保持温度の1373K以下に温度が降下したときの等温断面図を示している。この状態図から、温度降下とともにfcc-Ni固溶体に加えて残留液相中には Ni_3B およびCrBが生成することが予想される。

ここで注意しなければならないのは、平衡状態図はあくまで液相内と固相内が均一で化学ポテンシャル勾配のない状態を示しているということである。今回対象としたTLPプロセスの条件では通常固液界面でのみの「局所平衡」が成立している。従って、等温保持過程と同様に界面での「局所平衡」を境界条件とし、液相内と固相内の拡散を計算しながら連続冷却過程で固液界面の進行を計算する必要がある。この解析はかなり複雑な計算となるため、ここでは界面で「局所平衡」を仮定し、固相内では全く拡散がないと仮定する簡便なシヤ

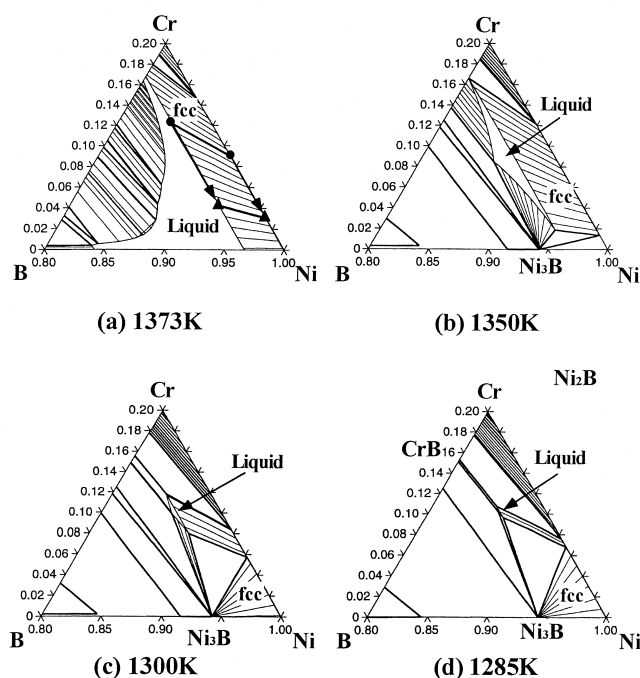


図9 Ni-Cr-B三元系等温断面図

(a) 1373K、(b) 1350K、(c) 1300K、(d) 1285K

図 (a) 中の矢印は1373KでのTLP接合プロセス中の界面でのタイラインの変化を示す。

イルシミュレーションを紹介する。

図10は残留液相の冷却過程での凝固に伴う固相率の変化をThermoCalcを用いたシャイルシミュレーションで求めたものである。Niリッチfcc固溶体がまず初晶として晶出し、続いて共晶反応、 $L \rightarrow fcc + Ni_3B$ が1315Kで生じ、最後に1270Kで三元不変系共晶反応、 $L \rightarrow fcc + Ni_3B + CrB$ が生じている。共晶反応開始時の液相率から共晶領域の幅が約10.6 μm と見積もられ、この値は実験で観察された10 μm と良く一致している。このように本数値解析モデルとThermoCalcによるシャイルシミュレーションとを組み合わせると、図8に示されているようなTLP接合部の組織を予測することができる。

自分でシミュレーションプログラムを開発するのが困難な場合には、近年、局所平衡の仮定を用いて合金の拡散律変態挙動を解析できるソフトウェア、DICTRA (Diffusion Controlled Transformation)^{5,6)}が開発されており、このようなソフトウェアの使用もTLP接合プロセスの解析に有効であると考えられる。

③ Phase-field法による解析

前節の解析は固液界面での「局所平衡」の仮定を用いている。しかし、試料の昇温速度や冷却速度が大きくなると、界面の組成が平衡のタイラインからずれてくることが知られている。この場合には、新たな解析手法が必要になる。Phase-field法は近年デンドライトなどのマイクロ凝固組織形成シミュレーションに有効であると注目されている手法である。このPhase-field法を用いてNi-P二元系のTLP接合プロセスを解析した例⁷⁾を紹介する。Phase-field法の詳細については優れた解説⁸⁻¹²⁾が書かれているのでそちらを参照されたい。

図11はNi-P二元系平衡状態図のNi側を模式的に示したもので、Niを母材、Ni-11wt.%P共晶合金をインサート材とした試料を共晶温度から種々の加熱速度で昇温させたときの界面での液相濃度変化を示している。昇温速度が最も小さい0.33K/sでは液相濃度は液相線に沿って変化し、「局所平衡」が保たれているのが分かる。一方、昇温速度が最も大きい33K/sでは液相濃度は液相線から大きくずれて等温保持に入ってから少し時間が経過してから平衡値である液相線濃度になっている。このように、Phase-field法を使えば「局所平衡」が成立しない条件下の解析も可能になる。ただし、等温凝固時間の予測という観点からは、「局所平衡」を仮定した移動境界値モデルとほとんど差がないので、目的によって手法を使い分けるのが良い。

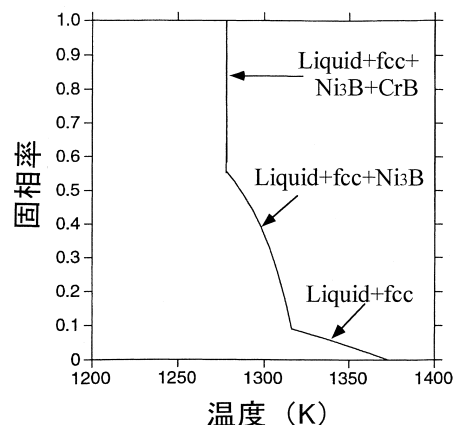


図10 接合部に残留した液相の凝固過程での固相率変化

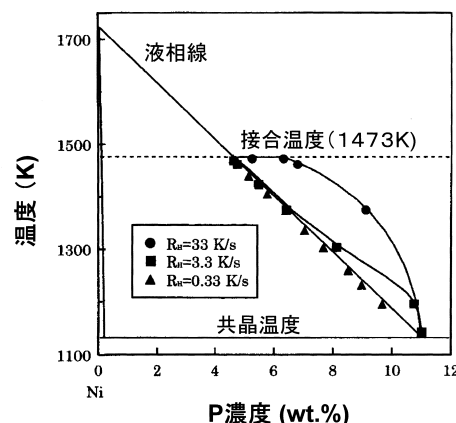


図11 異なる昇温速度での母材の溶解過程における固液界面の液相濃度変化

④ おわりに

拡散解析とThermoCalcによる計算状態図を組み合わせたTLP接合プロセスの解析例を紹介した。適切な状態図の情報が得られるならば、良好な接合部を得るための等温凝固時間を予測することができる。また、Phase-field法による非平衡条件下でのTLP接合例を紹介したが、この解析でも平衡分配係数や液相線の傾き等の平衡状態図から得られる情報が使われている。このように平衡状態図は材料プロセスの解析に欠くことのできない重要なものである。ここで、今回のようにThermoCalcによる計算状態図を使うに当たっては、計算に使われる熱力学パラメータの信頼性が決定的に重要になる。種々の多元系合金に関するより信頼できる熱力学データベースが今後益々充実していくことが望まれる。

参考文献

- 1) I. Tuah-Poku, M. Dollar and T.B. Massalski : Mtall.Trans., 19A (1988), 675.
- 2) B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson :

- CALPHAD, 9 (1985), 261.
- 3) T. Shinmura, K. Ohsasa and T. Narita : Mater. Trans. 44 (2001), 292.
- 4) K. Ohsasa, T. Shinmura and T. Narita : J. Phase Equilibria, 20 (1999), 199.
- 5) J. Agren : ISIJ Int., 32 (1992), 291.
- 6) A. Borgenstam, A. Engstrom, L. Hoglund and J. Agren : J. Phase Equilibria, 21 (2000), 269.
- 7) Y. Natsume, K. Ohsasa and T. Narita : Mater. Trans. 44 (2003), 819.
- 8) 小林 亮 : 日本結晶成長学会誌, 18 (1991), 209.
- 9) 鈴木俊夫, 金聖均, 金元泰 : ふえらむ, 5 (2000), 35.
- 10) M. Ode, S.G. Kim and T. Suzuki : ISIJ Int., 41 (2001), 1076.
- 11) 大出真知子, 鈴木俊夫 : 鑄造工学会誌, 73 (2001), 335-342.
- 12) 小林 亮 : フェーズフィールド法入門, 日本金属学会セミナーテキスト, パソコンで遊ぶ材料工学, (2001), 67.

(2006年11月9日受付)