[溶接学会論文集　第16巻　第3号　p. 319-323 (1998)]

銅とタングステンの拡散接合に及ぼす銅中の酸素の影響

大橋　修**，松下桂一郎***，渡辺　健彦****

Diffusion Bonding of Tungsten to Copper

by Osamu OHASHI**, Keiichiro MATSUSHITA*** and Takehiko WATANABE****

Tungsten has been used as one of the target materials of X-ray tube. So far, the tungsten is brazed copper for the cooling structure. But the defects such as void often occur at the brazed area.

In this study, diffusion bonding process was tried to make the joint of tungsten to copper. Especially the effect of oxygen content in the copper was investigated using Auger spectroscopy, X-ray diffraction and EPMA. Copper materials used were tough pitch copper (O content: 0.0266mass%) and oxygen free high conductivity copper (O content: 0.0001mass%).

The tensile strength of the joints of tungsten to copper depends on the oxygen content in the copper. The joints of oxygen free high conductivity copper to tungsten fractured at the base metal. On the other hands, the oxide layer of $W_{18}O_{49}$ was formed at the interface of joints of tough pitch copper to tungsten. The tensile strength of the joints decreased extremely due to the formation of the oxide.

Key Words: copper, tungsten, oxygen, oxide, diffusion bonding

1. 緒　　言

X線のターゲット材として，タングステンが使用されている．X線回折時のSN比の向上，並びに分析時間の短縮，高分子材料への適用などの目的で，X線管は大出力化の傾向にある．大出力化に伴いX線管の冷却の必要性から，ターゲット材のタングステンと冷却構造をもった銅とを接合しなければならない．

現在，接合法としてろう接法が採用されている．しかし，ろう接部には空隙などの欠陥が発生しやすく，信頼性に欠けるなどの問題がある．このため，銅とタングステンとの信頼性の高い接合法が要望されている．

タングステンと銅との摩擦圧接に関する報告[1,2]はあるが，拡散接合について研究は少ない．

そこで，本研究では銅とタングステンの接合に拡散接合を適用し，その接合性について特に銅中の酸素量がどのように影響するかを検討した．

*原稿受付　平成9年11月19日　平成8年度春季全国大会で発表
**正　員　新潟大学大学院自然科学研究科　Member, Niigata University, Graduate School of Science and Technology
***　㈱フルヤ金属　Furuya Metal Co., LTD.
****正　員　新潟大学工学部　Member, Niigata University, Faculty of Engineering

2. 実 験 方 法

供試材は，直径12 mmのタングステン，無酸素銅とタフピッチ銅の丸棒である．タングステンの純度は99.95 mass%，無酸素銅(OFHC)の酸素量は0.0001 mass%以下，タフピッチ銅（TPC）の酸素量は0.0266 mass%である．

接合用試験片は，銅を長さ30 mm，タングステンを4 mmに切断し，接合面をエメリー紙で最終600番で仕上げた．その後，アセトン中で超音波洗浄を施した．なお，接合面の表面粗さ（Ry）は，タングステン：0.4 μm，無酸素銅：2 μm，タフピッチ銅：2 μmであった．

接合に際しては，タングステンを2本の銅の接合試験片ではさみ，5×10^{-3} Paの真空中でそれらを高周波誘導加熱して，拡散接合した．接合強さの評価は引張試験で行い，引張試験時の引張速度は0.5 mm/minである．なお，引張試験片は平行部径8 mm，長さ8 mmに機械加工した．

オージェ電子分光分析時の濃度計算は，分光分析時の元素のピーク振幅の値をそれぞれの元素の相対感度で補正し，補正した各元素の和を100%とし，補正した各元素の和に対する各元素の補正強度割合から元素濃度を算出した．

エックス線回折は，理学電機製RINT-2500で行い，CuKαを使用した．

3. 実 験 結 果

銅と銅の間にタングステンをはさんで，5 MPaの接合圧

力下で拡散接合した．Fig. 1 は，無酸素銅とタフピッチ銅を用いた場合の，接合部の引張強さと接合温度との関係を示している．タフピッチ銅とタングステンの継手は，引張試験機に取り付ける際に破断する場合が多く，継手の接合強さは非常に低かった．

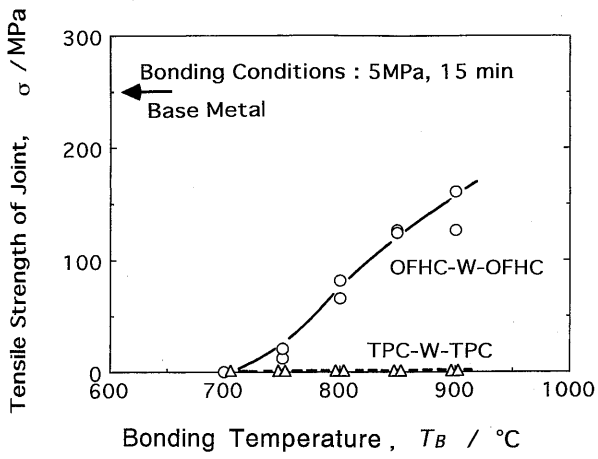


Fig. 1　Effect of bonding temperature on tensile strength of joints of tungsten to tough pitch copper and oxygen free high conductivity copper.

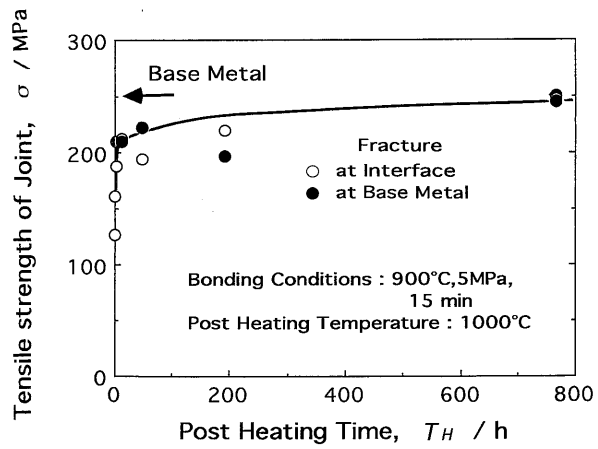


Fig. 2　Effect of post heating time on tensile strength of joints of tungsten to oxygen free high conductivity copper.

一方，無酸素銅とタングステンとの接合部の強さは，接合温度の上昇とともに大きくなった．しかし，すべて接合界面で破断した．接合温度900℃では，銅の母材の強さの約60%にとどまった．

無酸素銅とタングステンとの接合部の強さを改善する目的で，900℃で接合した試験片を1000℃で後熱処理した．後熱処理に際しては，真空にした石英管内に試験片を封じ込んだ．Fig. 2 は後熱した試験片の引張強さと後熱処理時間との関係を示している．熱処理時間とともに接合強さは上昇し，破断位置は接合面と一部タングステンの母材となった．

なお，接合時と同じ条件で処理した母材の引張強さは，タフピッチ銅：243 MPa，無酸素銅：241 MPa，タングステン：827 MPa である．一方，それぞれ母材の絞りは，タフピッチ銅：66%，無酸素銅：81%，タングステン：0%である．熱処理の有無によるタングステンの引張特性に差がなかったことから，タングステンのぜい化の影響は考えにくい．タングステンは延性がないため，接合部の端部が切欠きとなり破断の際にタングステン側に割れが生じて，タングステン内で破断したと考えられる．

このように，銅中の酸素量によって，継手の強さは大きく左右される．また，無酸素銅とタングステンとの接合部では，接合部を加熱処理すれば，一部母材破断にいたることが明らかとなった．

4. 考　　察

銅中の酸素量が接合強さに大きく影響することから，その原因について検討した．

まず，接合部の断面の光学顕微鏡観察を行った．Fig. 3-(A)に，無酸素銅とタングステンを900℃で接合し1000℃で後熱した組織，(B)にタフピッチ銅とタングステンを900℃で接合した組織を示している．無酸素銅を用いた接合部と比較

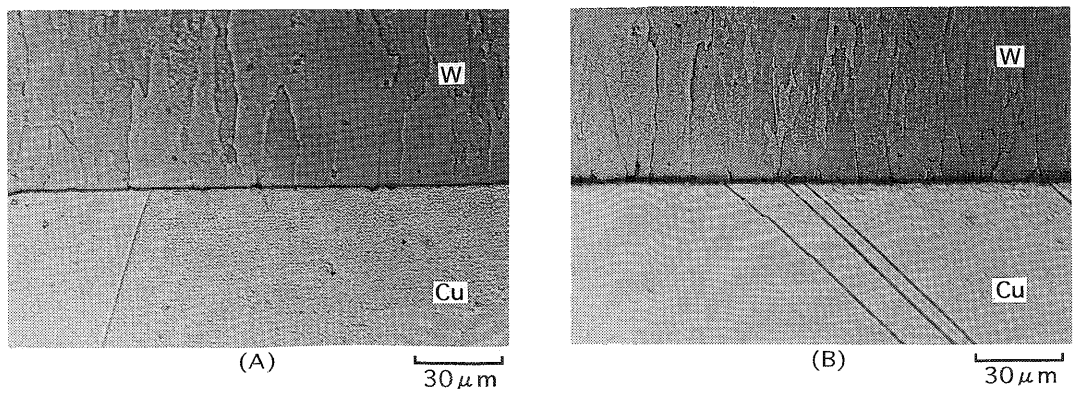


Fig. 3　Microstructures of joints made under 900°C, 15 min and 5 MPa : (A) joint of tungsten to oxygen free high conductivity copper, post heat treated for 32d at 1000°C and (B) joint of tungsten to tough pitch copper.

して，タフピッチ銅とタングステンの接合界面はやや幅広く観察される．

そこで，本試料をX線マイクロアナライザーを用いて，接合部での銅，タングステン，酸素の線分析をおこなった．その結果をFig. 4 に示す．

(A)の無酸素銅とタングステンの界面には，酸素はほとんど認められない．また，1000℃で32 d 熱処理したにも関わらず，相互拡散がほとんど見られない．(B)のタフピッチ銅とタングステンとの界面には酸素の増加が認められる．従って，接合部に酸化物が存在することが予想される．

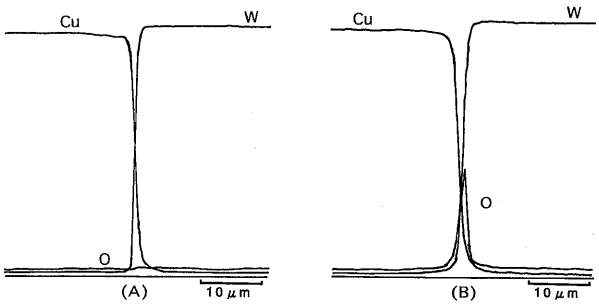


Fig. 4 Line analyses with EPMA across the interfaces of the joints shown in Fig. 2.

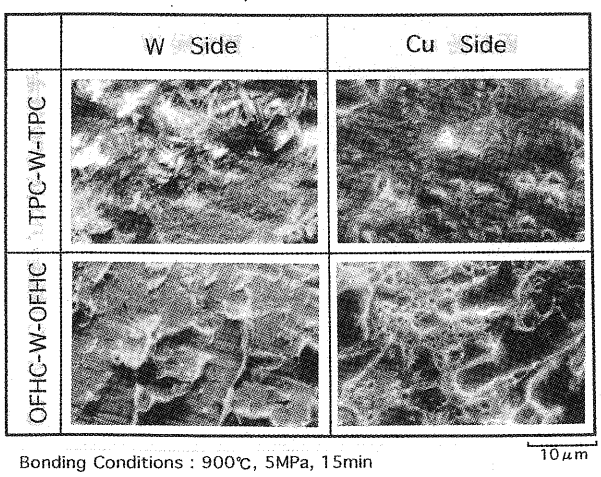


Fig. 5 Fractured surfases of joints of tungsten to tough pitch copper and oxygen free high conductivity copper.

次に，引張破面からタフピッチ銅とタングステンの接合強さが低い原因について検討した．

Fig. 5 に，900℃での接合部の引張破面の走査型電子顕微鏡写真を示す．無酸素銅とタングステンとの破面では，銅側には一部ディンプルが認められる．一方，タフピッチ銅とタングステンとの破面では，接合界面に形成された酸化物層内で破断したような様相が見られる．また，目視検査の結果，破面は紫色を呈しており，タングステン酸化物[3]の形成が予想される．この酸化物の形成はタフピッチ銅とタングステンの接合部にみられたことから，雰囲気による酸化ではなく，タフピッチ銅に含まれる酸素が原因と考えられる．

X線マイクロアナライザーを用いて，破面上の組成分析を行った．Fig. 6 は無酸素銅とタングステンの接合部について，(A)にタングステン側の2次電子像と，(B)に銅の特性X線像を示している．タングステン側では銅が付着しているのがわかる．また，銅側の破面ではタングステンが付着していた．

タフピッチ銅とタングステンの接合部の場合，銅側の破断面では，銅以外にタングステンが観察された．タングステン側ではほとんどタングステンのみで，銅の検出量は非常に少なかった．

次に，破面での酸素を調べるため，これら破面をについて深さ方向のオージェ電子分光分析を行った．

その結果の一部をFig. 7 に示す．図はタングステン側の分析結果を示している．(A)の無酸素銅との接合の場合，表面は大気中の酸素，炭素で汚染され，スパッタリング時間とともに徐々に低下しているが，多量の銅が付着している．一方，(B)のタフピッチ銅との接合の場合，(A)の無酸素銅の接合部と比べて，深さ方向での酸素量の変化が少なく，表面層に酸化物層が形成されていることが考えられる．

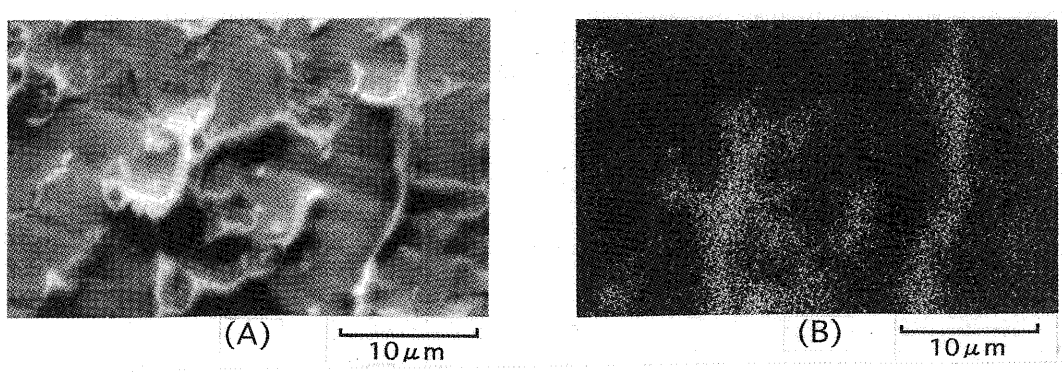


Fig. 6 Fractured surface of joint of tungsten to tough pitch copper made under 900°C, 5 MPa and 15 min : (A) secondary electron image and (B) Cu Kα image.

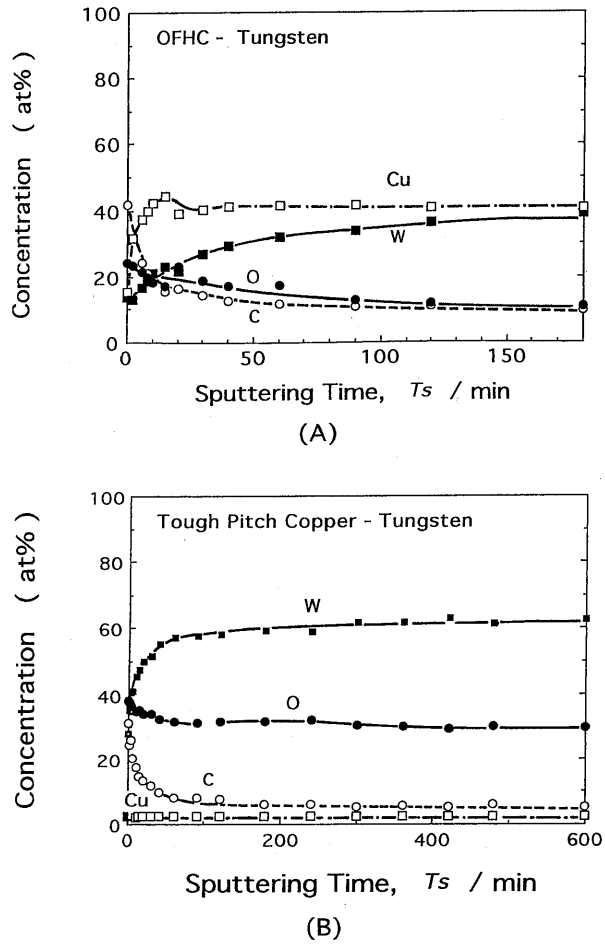


Fig. 7　Auger depth profiles at fractures of tungsten side of joints: (A) joint of tungsten to oxygen free high conductivity copper and (B) joint of tungsten to tough pitch copper.

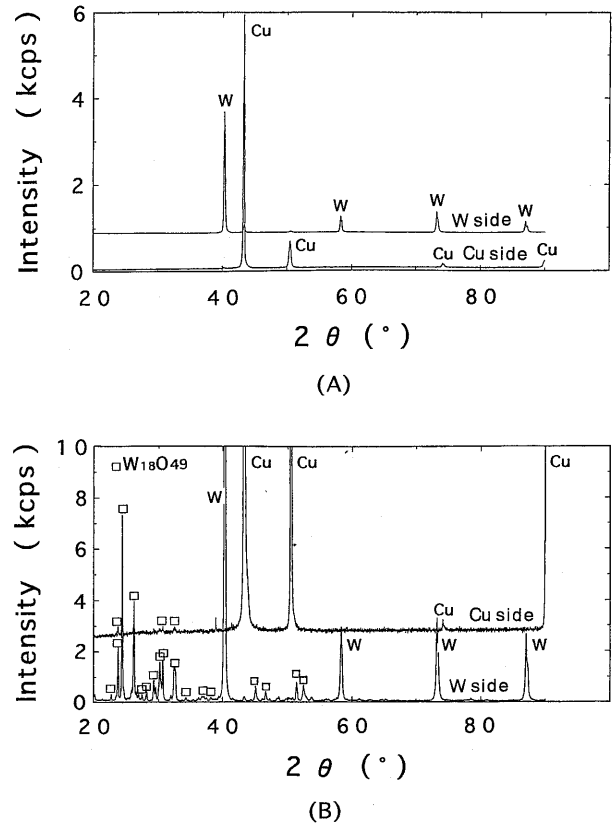


Fig. 8　X-ray diffraction patterns at fractured surface of joints. (A) joint of tungsten to oxygen free high conductivity copper. (B) joint of tungsten to tough pitch copper.

タフピッチ銅とタングステンとの接合部については，断面のX線マイクロアナライザー分析結果及び破面のオージェ電子分光分析の結果とも，接合部で酸素が存在し，酸化物の形成が予想される．

酸化物の種類を同定するため，X線回折を行った．Fig. 8は，接合部の破面のX線回折結果を示している．測定条件は，CuKα 線を用い，36 kV，200 mA である．

(A)は無酸素銅とタングステンとの接合部での結果である．銅側破面では，ほとんど銅のピークである．一方，タングステン側では，タングステンのピークの他に，銅のピークが見られる．いずれの場合も銅，タングステン以外の元素が検出できなかった．

(B)はタフピッチ銅とタングステンの接合部での結果である．タングステン側の分析では，主ピークはタングステンであるが，その他にタングステンの酸化物が検出された．タングステン酸化物として，$WO_{2.90}$，$W_{24}O_{68}$，$W_{18}O_{49}$，W_3O，WO_2，WO_3 について検討した結果，検出されたピークは $W_{18}O_{49}$ のピークに相当すると考えられた．

一方，銅側の分析でも，銅の他に $W_{18}O_{49}$ のピークが観察され，タングステンのピークは観察されなかった．

このように，タングステンと銅の接合部では，酸素量が0.0266 mass %と多いタフピッチ銅の場合，接合部に酸化物層が形成され，接合部の強さが大きく低下する事が明らかとなった．

Al 青銅と銅の拡散接合においても，無酸素銅を用いた場合接合強さの低下はないが，タフピッチ銅を用いると接合部に酸化物が形成され，接合性が低下することが報告されている．しかし，その酸化物の形成原因については明確ではない[4]．

次に，銅とタングステンの接合部の酸化について熱力学的な観点から考察する．酸化物形成の標準生成自由エネルギー値の比較から，タングステンは銅よりも酸化しやすい材料である[5]．銅よりも酸化しにくい材料として銀がある．そこで銅とタングステンとの接合時と同じ条件で，銅と銀を接合して，銅中の酸素量の接合強さへの影響を調べた．Fig. 9に，無酸素銅と銀，タフピッチ銅と銀の接合結果を示す．なお，銀は工業用純銀（板厚 1 mm）で，表面処理はタングステンと銅の接合時と同様に行った．銅と銀は779℃にて共晶反応を有することから，最高接合温度を700℃とし

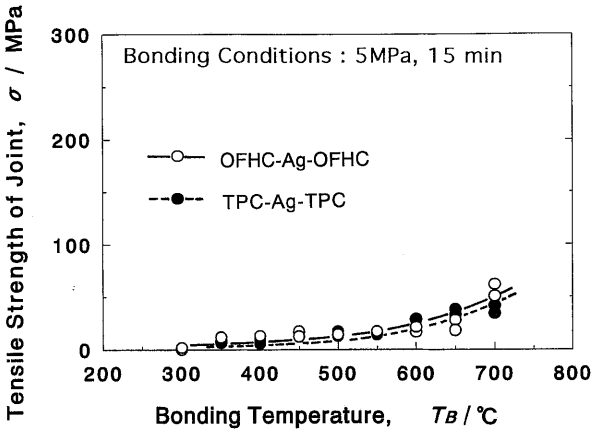


Fig. 9 Effect of bonding temperature on bonding strength of joints of silver to tough pitch copper and oxygen free high conductivity copper.

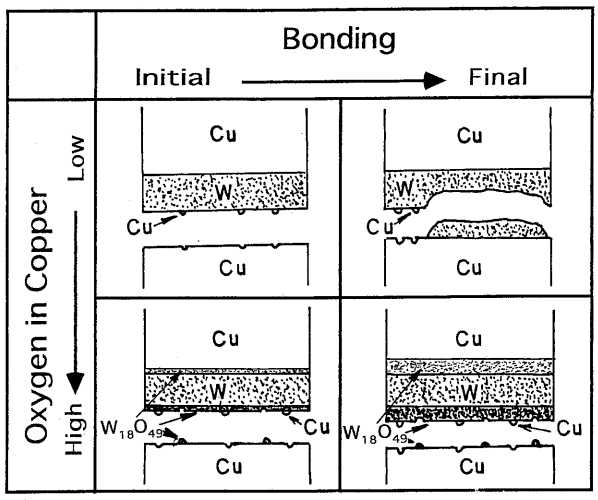


Fig. 10 Interfaces of tungsten to copper during diffusion bonding.

た．

図から，タフピッチ銅と銀の接合強さと，無酸素銅と銀の接合強さに差が認められない．

従って，タフピッチ銅のように多量の酸素を有する材料では，接合中に酸素が接合界面へ拡散し，銅より酸素との親和力の強いタングステンを酸化すると考えられる．

銅とタングステンとの接合部について得られた結果をまとめると，Fig. 10のようになる．

酸素量が0.0001 mass %と少ない無酸素銅の場合は，その接合強さは接合温度の上昇とともに増加し，後熱処理によって母材で破断する接合部を得ることができる．引張破面では，タングステン面に銅が付着し，接合の進行とともにその量が増加し，一部タングステンの母材破断にいたる．

一方，酸素量が0.0266 mass %と多いタフピッチ銅の場合，その接合部の強さはすべての接合温度範囲で低い．接合部に$W_{18}O_{49}$が形成され，この酸化物層内で破断する．

5. 結　　言

銅とタングステンの拡散接合について，銅中の酸素量に着目して，無酸素銅，タフピッチ銅を用いて，その接合性について検討した．その結果，以下のような結論を得た．

1. 銅とタングステンの拡散接合においては，銅中の酸素量が接合強さを支配する．無酸素銅を使用すると，母材破断する接合部を得ることができる．
2. 銅中の酸素量が高いタフピッチ銅を用いた拡散接合部には，$W_{18}O_{49}$の酸化物層が接合界面に形成され，接合部の強さは低下する．
3. 銅より酸化しにくい銀と酸素量の異なる銅との接合強さを調べた結果，銀と銅の接合強さは酸素量に影響されない．
4. 多量の酸素を有する銅では，接合中に酸素が接合界面へ拡散し，銅より酸素との親和力の強いタングステンを酸化し，接合部に酸化物を形成する．

参考文献

1) 有年雅敏，沖田耕三，圓城敏男，池内建二：銅-タングステン焼結合金とタフピッチ銅との摩擦圧接継手の強度に及ぼす銅酸化物の影響，溶接学会論文集，5巻-3号（1987），323-329.
2) 有年雅敏，沖田耕三，圓城敏男，池内建二：銅-タングステン焼結合金と無酸素銅との摩擦圧接継手の強度に及ぼすタングステン含有量の影響，溶接学会論文集，7巻-4号(1989)，444-449.
3) サフソノフ：酸化物便覧，日ソ通信社，228.
4) 芹野正行，益本広久，浅田明弘，西尾一政，迎　静雄：接合性に及ぼす酸素の影響，溶接学会論文集，7巻2号（1989），181-1865).
5) クバシェウスキー，エヴァンス，アルコック：金属熱化学，産業図書，1968，243-353.