

異種貴金属の固相接合法に関する研究

小林 克次・森本恵一郎・佐野 照雄

Study on the Solid State Diffusion Bonding of Precious metals

Katsuji KOBAYASHI, Keiichiro MORIMOTO and Teruo SANÔ

要 約

銀板上への金箔の固相接合を行い、接合状態を走査電子顕微鏡で観察した。温度を変化させ接合強度を測定した結果、500~600℃で接合させる場合が最も強度が高くなることが明らかとなった。

1. 緒 言

現在、貴金属宝飾品加工業界では、異種貴金属同士を接合や嵌合する場合、一般的に、ロウ付けや象嵌などによるが、いずれも簡便な方法ではなく、使用する貴金属の形状に制限がある。そのため新規性のある製品形状や素材が制限され、デザインが望めない状況である。

伝統的な技法である¹⁾は、板状の貴金属の上に、箔状の薄い別種の貴金属を接合する手法である。この手法を用いれば、容易に異種貴金属の接合を行うことが可能であるが、現在では、理由は不明であるが、ほとんど用いられておらず、また、あまり知られていない技法である。この技法により、異なる貴金属を容易に接合することが可能であり、また、ロウ付けを行ったあとのように、ロウのはみ出しやロウ目などもなく、美しい仕上がりが得られるという利点がある。このことから、新たなデザインの貴金属製品を開発することが可能となり、業界の活性化につながる事が考えられる。

本研究では、銀上に金を接合する方法について、最適な製作条件などについて検討を行い、その確立を目的とする。

2. 実験方法

2-1 接合方法

実験には銀板としてスターリングシルバー（銀92.5%・銅7.5%）の板材（60mm×15mm×0.5mm）を、また接合する金箔は純金箔（純度99.8%以上）のもの（25mm×5mm×0.05mm）を用いた。接合方法は、あらかじめ銀板を、エタノールで洗浄して脱脂し、バーナーで熱して、最適な温度になった状態で金箔をのせ、金属用のヘラで5秒程度こすり固定した。

2-2 接合面の評価

接合面の温度は、非接触温度測定装置日本アピオニクス

社製TVS-2200を用いて、測定した。

接合部の観察は、最適な温度で接合を行った試料を樹脂に埋没し、断面の研磨を行い、光学顕微鏡を用いた。また、この接合部は、EPMA（日本電子社製JXA-8900RL）により、金、銀の拡散状況について、定性分析を行った。具体的には、接合界面付近における線的な各元素の分布量に着目し、各元素から得られるX線強度の測定を行った。接合界面の密着性試験は、バルク金属上に金属箔を接合した試料であるため、通常固相接合の評価に用いる引っ張り試験などは適用できない。そこで、日本工業規格の「めっきの密着性試験方法（JIS H8504）」の中の曲げ試験を用いて評価を行った。接合面が剥離するまでの曲げ回数と、試料が破断するまでの回数を測定した。

3. 結果および考察

3-1 接合温度の測定

スターリングシルバー上に金箔が最も接合しやすい温度状態は経験的には知られているが、正確な温度については、把握されていない。そこで、最適な温度検討するために銀板を400~900℃に熱して金箔を接合し、接合状態を観察した。図1に測定機器を示した。接合面の表面状態から、経験的に最も接合しやすい銀板の加熱温度は、約550~600℃であることが明らかとなった。この温度では板材は外見的にはほとんど変化なく、赤熱しているような状態ではなかった。



図1 非接触温度測定装置

3-2 光学顕微鏡による接合部の観察

銀板上に金を接合した接合部を100倍に拡大して観察したその画像を図2・3に示した。試料は、最適温度である550℃で接合を行ったものである。図2のように、界面はほとんど隙間なく良好な接合が得られた、しかしヘラのこすりが不適切であれば、図3のように、やや金箔が浮いているような箇所が見られた。1000倍に拡大して観察すると、正常部では、隙間は確認されないが(図4)、図3のような部分は、界面に空孔が発生していることが分かった(図5)。また、1000倍に拡大しても、接合界面に反応層のようなものは確認されなかった。

経験的に最適な温度での接合においても、接合後剥離が生じる場合があるが、再加熱して再び押圧すると、接合可能である。今回観察された空孔部も、このような処理により、消滅させることが可能であった。

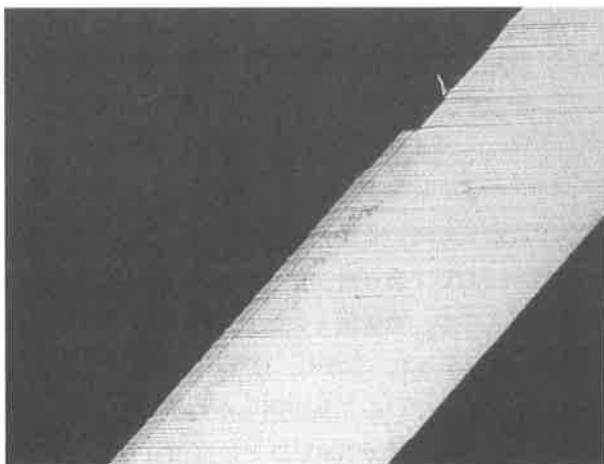


図2 正常部 (100倍)

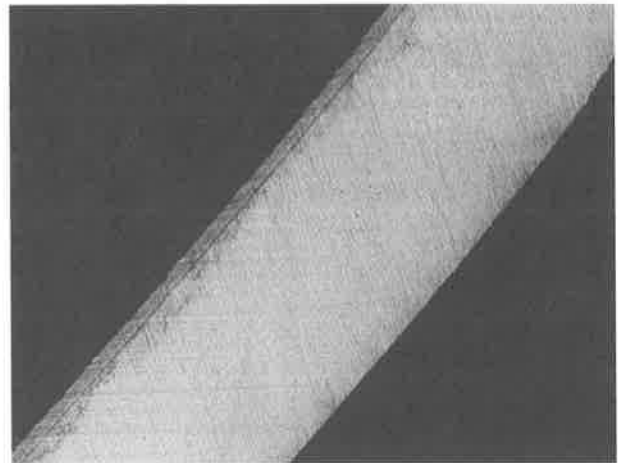


図3 空孔発生部 (100倍)



図4 正常部 (1000倍)



図5 空孔発生部 (1000倍)

3-3 電子線マイクロアナライザ (EPMA) による接合部の定性分析結果

銀 (Ag) の線分析結果を図6に、金 (Au) の結果を図7に示した。図中の黒線が接合界面であり、界面より左側が金箔、右側がスターリングシルバーである。波線のグラフが元素の存在量を示している。図から明らかなように、

金はほとんど銀側には拡散しておらず、銀が金箔中に拡散していることが確認できた。

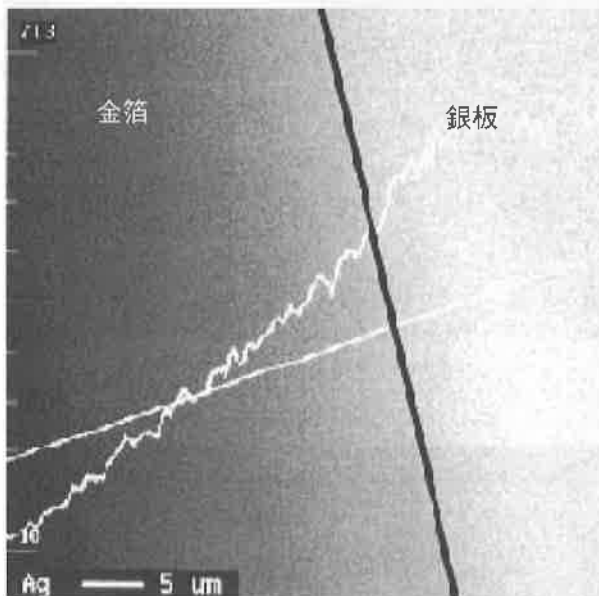


図6 EPMAによるAgの線分析

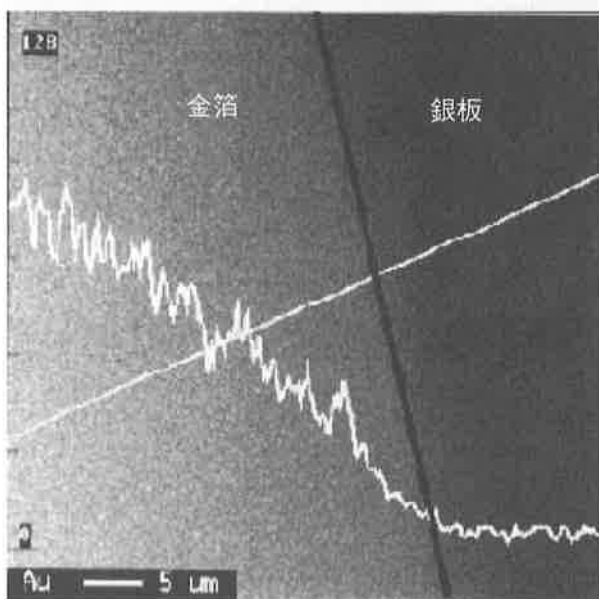


図7 EPMAによるAuの線分析

3-4 接合界面の密着性試験結果

曲げ試験の結果を表1に示した。500~600℃のより低温部では、界面での剥離が生じず、高温部になるとわずかな曲げ回数で剥離が発生した。経験的にも、800~900℃の銀が赤熱するような状態では、接合にくいことが分かっているが、今回の結果は、それと一致する内容となった。

実験の結果から、スターリングシルバー上に金箔を圧着する温度は、約550℃~600℃程度であることが分かった。密着性試験からも、よりその付近の温度で接合した試料が最も密着性が良好であった。一般的に、固相接合の接合因

表1 曲げ試験結果

	剥離の有無	剥離発生時 曲げ回数	破断時 曲げ回数
500℃	なし	なし	24回
600℃	なし	なし	10回
700℃	あり	6回	12回
800℃	あり	8回	14回
900℃	あり	6回	14回

子としては、温度、圧力、時間が挙げられる。このうち、温度は再結晶温度もしくはそれ以上とされている²⁾。再結晶温度は、融点を T_m とすると $0.4\sim 0.6 T_m K$ (絶対温度)であることが知られている。銀・銅二元系合金の状態図¹⁾から、スターリングシルバーの組成、すなわち銀92.5%、銅7.5%の合金の融点は、固相線が約800℃、液相線が約880℃である。固液共存状態になる温度を融点とすると、先の式に従えば再結晶温度は約150℃~370℃の範囲内であると考えられる。今回の接合温度も、この条件は満たしている。実際、EPMAの定性分析(線分析)においても、銀の金箔側への拡散が確認されたことから、固相拡散接合が起きていると考えられる。

より高温になると密着性が悪くなる現象については、原因が不明である。高温に赤熱することにより、表面に酸化皮膜が発達し、密着性が悪くなることがまず考えられる。しかし、赤熱した状態から空冷し、圧着に最適な温度状態まで冷却した状態でも、密着性には何も問題なく接合を行うことができるため、酸化皮膜の影響は考えられない。より高温になるとスターリングシルバーが溶解し始め、固相対液相の接合となるため、問題が発生する可能性が考えられるが、今回の実験ではその原因を把握することができなかった。今後の課題である。

4. 結 言

経験的に知られている最適な接合状態における表面温度は、約550~600℃であった。この温度で接合した試料を拡大して観察したが、顕微鏡下の観察では界面に明確な反応層は認められなかった。しかし、EPMAの線分析により、銀が金箔側へ拡散していることが明らかとなった。曲げ試験の結果から、接合温度が700℃以上の高温になると、密着性が低下し剥離することが分かった。高温になると剥離する原因は明らかではなく、今後の課題であると考えられる。

今回の実験結果から、銀板上への金の接合は、大がかりな設備を必要とせずに容易に加工できることから、中小貴金属装身具製造業でこの技術の活用が期待される。

参考文献

- (1) 濱住松二郎 “非鉄金属および合金 第三版” 内田老鶴圃新社
P207 (1979)
- (2) 溶接学会編 “溶接接合便覧” P465-475 (1990)
- (3) Hansen M. and Anderko K., “Constitution of Binary Alloys 2nd
edition” P18 (1985)