論 文

ろう付用 Al-Si 系合金材を用いたポーラスアルミニウムの 接合におけるポーラスアルミニウムの気孔構造変化と液相の挙動*

黑崎 友仁**, 小橋 真***, 高田 尚記*** 鈴木 飛鳥***, 田中 宏樹****, 箕田 正*****

Change in the Porous Structure and the Liquid Phase Migration in the Bonding Porous Aluminum Using an Al-Si Based Alloy Sheet for Brazing*

Tomohito Kurosaki^{**}, Makoto Kobashi^{***}, Naoki Takata^{***} Asuka Suzuki^{***}, Hiroki Tanaka^{****} and Tadashi Minoda^{*****}

In this study, an attempt was made to braze porous Al samples fabricated by powder metallurgy with an Al-2.5mass%Si alloy sheet at 863-883 K. These porous Al samples were fabricated by using a 99.9% purity Al powder. During the brazing process, the porous Al was deformed. The deformation was greater at higher brazing temperatures, and which resulted in reduction of the porosity localized at near the interface between the porous Al and the sheet. As determined by the cross-sectional observation after brazing, the cell walls of the porous Al showed a different microstructure compared to that prior to brazing. The electron probe microanalysis revealed the presence of Si in the cell walls after brazing, and migrated to the cell walls. To clarify the migration behavior of the liquid phase on the surface and in the cell wall, a sintered bulk Al sample was brazed with an Al-2.5mass%Si sheet at 873 K. The results suggest that the liquid phase preferentially migrated both on the surface and through the powder boundaries.

Keywords: porous aluminum, sintered aluminum, space holder method, Al-Si based alloy, brazing

1. 緒 言

ポーラスアルミニウムは、アルミニウムの内部に多数の気孔を有する材料である。その独特の構造により、 緻密材では得られない衝撃吸収性、吸音性、軽量性な どを有している^{1).2)}。また、単位体積当たりの表面積が 大きく、アルミニウムの熱伝導性も良いことから、気 孔部に蓄熱物質または熱輸送流体を配置した熱交換用 部材としての活用が期待されている^{3)~5)}。 ポーラスアルミニウムを熱交換用途に適用する場合, 他の熱交換用部材(例えばアルミニウム板,アルミニウ ム円筒など)と接合する必要がある。その際,部材間の 良好な伝熱性を得るためには,機械締結や接着剤によ る接合ではなく,拡散接合やはんだ付,ろう付などの 金属結合⁶⁾が得られる接合方法を適用することが望ま しい。しかしながら,ポーラスアルミニウムとアルミニ ウム部材を金属結合させることは大変困難である。例 えば,固相プロセスである拡散接合⁷⁾では,接合時に

^{*} 本稿の主要部分は、軽金属、69 (2019)、93-100 に掲載。

The main part of this paper has been published in journal of the Japan Institute of Light Metals, **69** (2019), 93-100. ** 株式会社UACJ R&Dセンター 第五開発部,博士(工学)

Development Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.***名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻,博士(工学)

Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Dr. Eng. **** 株式会社UACJ R&Dセンター 第一研究部,博士(工学)

Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng. ***** 株式会社UACJ R&Dセンター 第一研究部,博士(工学) Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D (Eng).

UACJ Technical Reports, Vol.6 (1) (2019) 33

接合圧力を加える必要がある。しかし、ポーラスアル ミニウムは気孔率が高くなる程、実効的な剛性および 圧縮耐力⁸⁾が低くなる。特に圧縮耐力は相対密度(ポー ラスアルミニウムのかさ密度/アルミニウムの真密度) の1.5乗に比例するため⁹⁾,例えば気孔率90%のポーラ スアルミニウムを用いた場合,1 MPa以下の応力で変形 し、気孔構造が変化してしまうことが知られている¹⁰⁾。 アルミニウムの拡散接合に必要とされる接触部面圧は 1~2 MPa¹¹⁾であるため、ポーラスアルミニウムの形状 維持は困難である。拡散接合時のポーラスアルミニウム の気孔構造変化を抑制する手法として、接合助剤に超 塑性材を用い、低い接合圧力で拡散接合を実現する方 法が提案されている¹²⁾。しかし、その場合でも0.2 MPa 程度の接合圧力を加える必要があるため、接合圧力を 付加する方向にしか接合できず、中空部材のような複雑 な形状の部材との接合や、多方向の接合が困難である。 また、拡散接合は高温で圧力を付加した状態で1800 s 程度保持する必要があり、接合時間が長く生産性が低 いという課題がある。

一方,液相プロセスであるはんだ付やろう付では, 液相を接合に用いることから、大きな接合圧力を加え ることなく、被接合体が近接していれば、全ての方向 で接合することが可能である。そのため、各被接合部 材を組み付けて、ろう材を介して一体ろう付することで、 複雑な形状の接合体を製造することが可能である¹³⁾。 また,一体ろう付の場合は接合温度に保持する時間が 400 s程度以下で接合に必要とする時間が短いため、拡 散接合に比べて生産性が高い。しかし、過剰な液相の 生成を制御することが困難であり、毛細管力によって 液相が気孔を充填してしまうという難点がある¹⁴⁾。す なわちポーラスアルミニウムと緻密なアルミニウム部 材を接合することで金属結合を得るには、固相プロセ スにおける接合圧力によるポーラスアルミニウムの気 孔構造変化や、液相プロセスにおける過剰液相による 気孔の充填といった課題を解決する必要があった。

これらの課題を解決しうる方法として,近年提案さ れているろう付用 Al-Si系合金材を使用した新しいろう 付方法¹⁵⁾を検討した。従来のろう付方法では,被接合 部材の少なくとも一方に,ろう材を貼り合わせた複層 のクラッド材を用いていた。新しいろう付方法では, 従来のろう材よりもケイ素量が少ない単層のろう付用 Al-Si系合金材を,部分溶融状態にすることで,材料中 に局所的に発生した液相を接合部に供給する。そのた め,合金組成やろう付条件を調整することで,従来の ろう付用材料よりも,ろう付用 Al-Si系合金とポーラス アルミニウムの接合部に供給される液相を少量に抑制 できる。また,液相を用いて接合するため,拡散接合 に比べ小さい接合圧力で金属結合状態を得ることがで き,ポーラスアルミニウムの気孔構造変化を抑制でき る。

これらの特徴から、ろう付用 Al-Si系合金材を用いれ ば気孔を充填することなく、Al-Si系合金材とポーラス アルミニウムとの金属結合が期待できる。しかし、ろ う付用 Al-Si系合金材を用いて、ポーラスアルミニウム をろう付した例は見られず、気孔構造変化および気孔 の充填に対する抑制効果は明らかになっていない。ま た、複雑な気孔構造を有し、表面積が大きいポーラス アルミニウムに対して、ろう付用 Al-Si系合金材から供 給された液相がどのように接合に寄与するかは明らか になっていない。

そこで本研究では、ポーラスアルミニウムと緻密ア ルミニウム基板との新しい接合技術の開発を目的に、 ろう付用 Al-Si 系合金材とポーラスアルミニウムとの接 合におけるポーラスアルミニウムの気孔構造変化と、 それに影響を及ぼす液相の挙動を明らかにした。

2. 実験方法

本実験では、ポーラスアルミニウムおよび緻密なアルミ ニウム粉末焼結体を作製し、ろう付用 Al-Si 系合金材を用 いた接合実験を行った。そのフローチャートを Fig. 1に 示す。供試材作製および接合実験の詳細を以下に示す。

2.1 ポーラスアルミニウムの接合実験

本研究では、まずポーラスアルミニウムを用いて接 合実験を実施した。それにより、ろう付用 Al-Si系合金 材を用いたろう付法によってポーラスアルミニウムの 気孔構造変化や気孔充填の抑制が可能か検証すること を目的とした。

本実験で使用したポーラスアルミニウムの作製方法 を説明する。気孔部に熱交換物質を充填し、熱交換用 部材に用いることを想定しているため、オープンセル 型のポーラスアルミニウムを作製した。作製方法とし て、アルミニウム粉末とスペーサーとなるNaCl粉末を 混合して焼結する粉末冶金法(スペースホルダー法⁸⁾) を用いた。また、高い熱伝導性が求められることが想 定されるため、高純度のアルミニウム粉末を用いた。 ポーラスアルミニウムの作製手順を以下に示す。

原料粉末である純度99.9%のアルミニウム粉末(平均 粒径20 μm) 0.95 gと,純度95%のNaCl粉末(粒径330 ~430 μm) 1.80 gを電子天秤で量り取り,乳鉢で600 s 間混合した。混合粉末を直径10 mmの円筒状黒鉛型に 封入し、封入部の両端にパンチを設置し、約30 MPaの 圧力を加えて冷間圧粉した。その黒鉛型を、通電焼結 装置(エス・エス・アロイ製、プラズマン)に設置して、 加圧通電焼結を行った。焼結条件を、炉内圧力(真空度) 30 Pa、加圧力30 MPa、最大電流値230 A、昇温速度 0.5 K/s、保持温度843 K、保持時間600 sとして焼結体 を作製した。完成した焼結体は周囲に黒鉛が付着して いるため、切断および切削加工により表層を除去し、 直径8 mm、高さ4.5 mmの円柱状に調製した。その後 8.6×10⁴ s間の流水処理によりNaClを除去し、ポーラ スアルミニウムを得た。

作製したポーラスアルミニウムの気孔構造やセル壁¹⁶⁾ の金属組織を確認するため、断面光学顕微鏡観察を行 った。断面光学顕微鏡観察では、まず円柱状のポーラ スアルミニウムを軸方向に2分割し、軸方向に平行な断 面を観察できるようエポキシ系樹脂に埋め込んだ。樹 脂硬化後、エメリー紙およびバフを使用して鏡面研磨し た。その後、α-アルミニウム相とそれ以外の第二相や気 孔を区別して観察するため、ケラー氏液(HNO₃:2.5%, HCl:1.5%,HF:1.0%,H₂O:95.0%)に常温で20 s浸 漬してエッチングを施し、光学顕微鏡で観察した。さら に、観察像から画像解析ソフト(Image J)を用いてポー ラスアルミニウムの幅W(円柱状試料の直径)や気孔率P を測定した。また、同じ試料にて、バーカー氏液(HBF₄: H₂O=1:30)を用いた陽極酸化法により試料の表面に結 晶方位に依存した偏光性を持つ酸化皮膜を形成させ、 偏光顕微鏡を使用して結晶粒組織を観察した¹⁷⁾。

本実験に使用したろう付用 Al-Si系合金材の合金組成 を Table 1 に示す。このろう付用 Al-Si系合金材を, DC法による鋳造,熱間圧延,冷間圧延,中間焼鈍,最 終冷間圧延を行い,最終板厚1 mmのH12調質にて作 製した。

接合実験においては、ポーラスアルミニウムとろう 付用 Al-Si系合金材(以後 Al-2.5mass%Si材とする)を、 板厚1 mmの A3003 アルミニウム合金で作製した固定 用板材(以後、Jig plateとする)と共にFig. 2に示す試 験片形状に組み合わせた。その際、Al-2.5mass%Si材お よびJig plateを、幅30 mm、長さ30 mmに切断した。 事前にフッ化物系フラックス(Solvey製)を3mass%含 む溶液を作製し、Al-2.5mass%Si材にスプレーで吹き付 けた後、473 Kの恒温槽で3600 s乾燥した。これらの 部材を組み合わせた状態で、直径0.5 mmのステンレス スチール製ワイヤーを十字に巻き付けて固定した。試 料の固定においては、接合界面への荷重付加を抑制す るため、ワイヤーと試料が接した段階で巻き付けを終 了した。

このように組み立てた試験片に対して,雰囲気制御 ろう付炉にて,窒素雰囲気中でろう付加熱を行った。ろ う付温度を,液相量の影響を明らかにする目的で863 K, 873 K, 883 Kの3水準に変化させた。各ろう付温度に



Fig. 1 Flow chart for the sample preparation.

 Table 1
 Chemical composition of the Al-Si based alloy brazing sheet.

Alloy	Compositon (mass%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al-2.5mass%Si	2.52	0.09	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	Bal.



Fig. 2 Schematic diagram showing the brazed samples (either the porous Al or the sintered Al) prepared in this study.

おける Al-2.5mass%Si材の平衡液相率を, Al-Si 二元系 状態図¹⁸⁾からテコの原理で推定した。863 Kでは9.8%, 873 Kでは14.3%, 883 Kでは21.2%であった。炉中の 温度をろう付温度に設定し,試験片に設置した熱電対 の温度がろう付温度以上,かつ,ろう付温度+3 K未 満の範囲で180 s保持した。この時,窒素雰囲気中の酸 素濃度を10 ppm以下,露点を213 K以下に管理した。 この試験片を,ろう付温度ごとに一つずつ作製した。 また,Al-2.5mass%Si材の代わりにJig plateを下板に設 置した試験片を,883 K,180 sの条件で加熱し,液相 が存在しない状態でのポーラスアルミニウムの気孔構 造変化を調査した。

作製した試験片を外観撮影した後, Fig. 2中に破線で 示す断面を観察するために切断し, ろう付前のポーラ スアルミニウムと同様に断面光学顕微鏡観察を行った。

また,ろう付による気孔構造変化を詳しく調査するた めに,接合界面からの距離Xに対するポーラスアルミニ ウムの幅Wと気孔率Pの変化を画像解析により測定し た。その際,Xを0.5 mm,1.5 mm,2.5 mm,3.5 mm の4水準とした。気孔率Pの測定においては,上記4水 準のXにおいて,幅4.0 mm,高さ0.8 mmの範囲を画 像解析した。

さらに,液相の挙動を明らかにするため,EPMA (electron probe micro analyzer)を用いて断面のケイ 素分布を調査した。EPMAによる元素分析において は,光学顕微鏡観察後のサンプルを再研磨し,エッチ ングが施されていない状態で分析を行った。

2.2 アルミニウム粉末焼結体の接合実験

次に,セル壁内へのケイ素を含む液相の移動現象を 調査することを目的に, 緻密なアルミニウム粉末焼結 体を用いて接合実験を実施した。

アルミニウム粉末焼結体の作製手順を以下に示す。

原料粉末である純度99.9%のアルミニウム粉末(平均粒 径20 μm)を,電子天秤で3.18 g量り取り,直径10 mm の円筒状黒鉛型に封入し,2.1と同様に冷間圧粉および 通電焼結を行った。その際焼結時の保持温度を873 Kと した。完成した焼結体には,周囲に黒鉛が付着している ため,切断および切削加工により表層を除去し,直径 8 mm,高さ4.5 mmに調整した。この焼結体の体積お よび重量を測定した結果,純アルミニウムのバルク体 に対する相対密度は99.5%であった。

この焼結体と、Al-2.5mass%Si材を、2.1と同様の方法 でろう付した。ろう付後の観察および分析も、2.1と同 様に実施した。また、アルミニウム粉末焼結体内への液 相の移動経路を明らかにするため、TEM (transmission electron microscope) 観察を行った。TEM 観察用試験 片を、樹脂埋めされた状態の断面光学顕微鏡観察用試 料から、FIB (focused ion beam)を用いて作製した。 その際、ろう付後の観察用試料を、液相の移動が起こ ったことが示唆された接合界面近傍から採取した。ま た、ろう付前の観察用試料を同様に断面光学顕微鏡 観察用試料の任意の場所から採取した。観察は、 STEM (scanning transmission electron microscope) モ ードで行った。また、EDS (energy dispersive X-ray spectrometry)による元素マッピングを実施した。

3. 実験結果

3.1 ポーラスアルミニウムの接合実験

作製したポーラスアルミニウムの断面光学顕微鏡観 察像を**Fig. 3**に示す。Fig. 3 (a) は, *a*-アルミニウム相 観察像である。粗大な不純物は認められず, *a*-アルミ ニウム相から成るセル壁と気孔が観察された。セル壁 の厚さは, 10 µm程度から200 µm程度であった。気孔 の大きさは10 µm程度から400 µm程度であった。低 倍率観察像を用いて幅4.0 mm, 高さ2.4 mmの領域の 画像解析を行ったところ,気孔率は69%であった。



Fig. 3 Optical micrographs showing the cross-section of the porous Al sample before the brazing process: (a) observation for the Al phase and (b) observation for the grain structure. Fig. 3 (b) は結晶粒観察像である。セル壁内には20 μm 程度の微細な結晶粒が形成されていた。

ろう付前後(ろう付温度:873 K)の試験片の外観撮影 像をそれぞれ**Fig.4**(a)および(b)に示す。Fig.4(b)中 に矢印で示すように,ポーラスアルミニウムがろう付 後の接合界面近傍で収縮していた。

873 Kでろう付した試験片の接合界面近傍の断面光 学顕微鏡像を**Fig.5**に示す。Fig.5(a)は*a*-アルミニウ ム相観察像である。気孔の充填は認められず,ろう付



Fig. 4 Appearance of the porous Al samples: (a) before and (b) after the brazing process at 873 K. Arrows indicate deformed positions.



Fig. 5 Optical micrographs showing the interface between the porous the Al and Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873 K: (a) observation for Al phase and (b) observation for the grain structure.



Fig. 6 High-magnification optical micrographs showing the interface between the porous Al and the Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873 K. A solid line shows the metallic bonding part.

用 Al-Si系合金材による気孔充填の抑制効果が確認でき た。ただし、ポーラスアルミニウムのセル壁表面がろ う付前の Fig. 3 (a) に比べて滑らかな性状に変化してお り、セル壁を構成する結晶粒間に空隙が発生していた。 Fig. 5 (b) は結晶粒観察像である。結晶粒がろう付前の Fig. 3 (b) に比べて粗大であった。セル壁の金属組織が 顕著に変化しており、気孔構造の変化が示唆された。

Fig. 6はFig. 5 (a) の接合界面を拡大した高倍率観察 像である。Al-2.5mass%Si材とポーラスアルミニウムの 境界をまたぐ結晶粒 (Fig. 6の実線部を含む結晶粒) が 形成されており, 金属結合していることが確認された。

Fig. 4で観察されたポーラスアルミニウムの収縮に よる気孔構造への影響を詳しく調査するために,低倍 率の断面光学顕微鏡観察像を用いて,接合界面からの 距離Xとポーラスアルミニウムの幅Wの関係を測定し た。その結果をFig. 7に示す。Al-2.5mass%Si材の代わ りに液相が発生しないJig plateを用いて883 Kに加熱 した試験片では,WはXによらず一定であった(図中 の□プロット)。これは,本試験では883 Kの加熱にお いても,ポーラスアルミニウムが自重で気孔構造変化 を起こさないことを示す。一方Al-2.5mass%Si材と接 合した試験片では,WはXが小さい(接合界面に近い) 程,また,ろう付温度が高い程小さかった(図中の◇,△, ○プロット)。

さらに詳細に気孔構造変化を調査するため, 接合界 面からの距離*X*と気孔率*P*の関係を測定した。その結 果を**Fig. 8**に示す。Fig. 7と同様に, Jig plateを用いて 883 Kに加熱した試験片では, *P*は*X*によらず一定であ った。一方 Al-2.5mass%Si材と接合した試験片では, *P* は*X*が小さい(接合界面に近い)程, また, ろう付温度が





高い程低かった。Fig. 7とは異なり,873 K および883 K の高温条件では、PはXが3.5 mmの位置においても大 きく減少していた。これは、Xが大きい(接合界面から の距離が遠い) 位置では、気孔の水平方向の収縮は小さ く, 主に垂直方向の収縮が起こったことを示している。 一方, Xが小さい(接合界面からの距離が近い)位置で は、気孔の水平方向の収縮も起こったことを示してい る。

Fig. 7およびFig. 8の結果は、Al-2.5mass%Si材から 供給される液相の作用により、気孔構造変化(具体的に は気孔の収縮)が接合界面近傍程顕著に起こったことを 示している。平衡状態図より、Al-2.5mass%Si材にて発 生する液相はケイ素を9.1mass%含むと推定されたた め、EPMAマッピングによりケイ素の分布を調査した。

Fig. 9に低倍率のEPMAマッピング結果と、光学顕 微鏡による結晶粒観察像を示す。光学顕微鏡観察後. EPMA分析用に再研磨を施したため、断面形状が一致



Distance from interface, X / mm

Fig. 8 Change in the porosity of the porous Al as a function of the distance from the interface.



Al-2.5mass%Si

Fig. 9 (a) Al and (b) Si elemental maps analyzed by EPMA and (c) the corresponding optical micrograph showing the interface between the porous Al and the Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873K.

していないが、同じ試験片の近接する領域であり、組 織変化や元素分布はEPMA分析を実施した断面と同等 であると判断した。Fig. 9(a) はアルミニウムの元素分 布である。アルミニウムは気孔部以外の試料全域で検 出され、特に欠乏または濃縮している箇所は見られな かった。Fig. 9(b) はケイ素の元素分布である。まず, ケイ素はポーラスアルミニウム中のセル壁内に分布し ているので、ケイ素がAl-2.5mass%Si材からポーラス アルミニウムへ移動したことが確認できる。また、ケ イ素は接合界面から1.5 mm程度までの領域では, Al-2.5mass%Si材と同程度の濃度 (Middle Si領域) であ り, 接合界面から約1.5 mm~3.5 mmの領域ではそれ よりも濃度が高く(High Si領域), さらに接合界面から 約3.5 mm以上の領域ではほとんど検出されなかった (Low Si 領域)。Fig. 9 (c) は光学顕微鏡による結晶粒観 察像である。結晶粒は接合界面に近い Middle Si 領域で は粗大に成長していたが、接合界面から1.5 mm以上離 れると微細であった。

以上の結果から,結晶粒粗大化および気孔構造変化 は、ケイ素濃度が中程度のMiddle Si領域では顕著であ ったが、ケイ素濃度が高いHigh Si領域では顕著ではな かった。そのため、ケイ素を含む液相によるポーラス アルミニウム内のセル壁への作用や、結晶粒粗大化や 気孔構造変化との関係は不明であった。そこで、緻密 なアルミニウム粉末焼結体を用いて、基礎的な液相の 挙動を調査した。

3.2 アルミニウム粉末焼結体の接合実験

作製したアルミニウム粉末焼結体の断面光学顕微鏡 観察像をFig. 10に示す。Fig. 10 (a) は, a-アルミニウ ム相観察像である。α-アルミニウム相から成るバルク 体であり, 黒い点状物質は焼結時に焼結体内部に残留 した気孔や酸化物である。Fig.10(b)は結晶粒観察像で ある。Fig. 3 (b) と同様に20 μm 程度の微細な結晶粒が 形成されていた。

ろう付前後(ろう付温度:873 K)の試験片の外観撮影 像をそれぞれFig. 11 (a) および (b) に示す。Fig. 11の (a) と (b) を比較すると, Fig. 11 (b) 中に矢印で示すよ うに、アルミニウム粉末焼結体の不均質な膨張が接合 界面近傍で見られた。

873 Kでろう付した試験片の断面光学顕微鏡像を Fig. 12に示す。Fig. 12(a) は a-アルミニウム相観察像 である。ろう付前のFig. 10 (a) とは異なり黒い膜状の 第二相が多数形成されていた。Fig.12(b)は結晶粒観察 像である。ろう付前のFig. 10 (b) に比べて結晶粒が粗 大であった。



Fig. 10 Optical micrographs showing the cross-section of the sintered Al sample before the brazing process: (a) observation for the Al phase and (b) observation for the grain structure.



Fig. 11 Appearance of the sintered Al samples: (a) before and (b) after the brazing process at 873 K. Arrows indicate the deformed positions.





Fig. 13に低倍率のEPMAマッピング結果と、光学顕 微鏡による結晶粒観察像を示す。Fig. 13 (a) はアルミ ニウムの元素分布である。アルミニウムは試料全域で 検出され、軽微な濃度差はみられるが、著しく欠乏ま たは濃縮している箇所は見られなかった。Fig. 13 (b) はケイ素の元素分布である。アルミニウム粉末焼結体 の下部にケイ素が著しく濃縮していた。側壁近傍では, ケイ素は側壁表面にて最も上部まで分布しており、高 さは2.5 mm程度であった。側壁から離れる程,ケイ素 の分布高さは明らかに低下した。側壁から離れた円柱 の中心近傍領域では、ケイ素は接合面から高さ1.5 mm 程度まで均等に分布していた。Fig. 13 (c) は光学顕微 鏡による結晶粒観察像である。Fig. 13(b) にてケイ素 が分布していた位置に対応して、結晶粒組織が変化し ていた (Fig. 13 (c) の Region B)。



Al-2.5mass%Si

Fig. 13 (a) Al and (b) Si elemental maps analyzed by EPMA and (c) the corresponding optical micrograph showing the interface between the sintered Al and the Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873 K.

4. 考 察

4.1 アルミニウム粉末焼結体における液相の移動経路

Fig. 13 (b) に示したケイ素分布は、液相の移動経路 には「表面を移動する経路(表面移動)」と「バルク内を 移動する経路(バルク内移動)」があったことを示して いる。移動距離の比較から、表面移動はバルク内移動 よりも速かった。また、 側壁近傍のケイ素分布形態は、 表面移動が起こった後で、その表面から順次バルク内 移動が起こったことを示している。

この表面移動は、フラックスを用いたろう付におけ るろうの濡れ広がりとして理解される¹⁹⁾。しかし,バ ルク内移動の機構は不明である。バルク内移動の機構 として拡散現象が考えられるため、拡散による移動距 離を(1)式から求められるランダムウォーク距離を用 いて推定した。

$$x = \sqrt{2Dt} \tag{1}$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{2}$$

ここで、ろう付条件は873 K, 180 sとした。xは移 動距離 (mm), Dは拡散係数 (mm²/s), tは時間 (s) で ある。また, Dは(2)式から求めた。この時,(2)式の *R*は気体定数 (*J*/(mol·K)⁻¹), *T*は温度 (*K*) である。振 動数因子D₀=202 (mm²/s) および活性化エネルギー Q=135850 (J/mol) は文献値²⁰⁾を使用した。なお、計算 を簡単にするため、ろう付時の昇温および降温過程は 計算から除外した。この計算から、ケイ素の拡散距離 は約23 µmと推定された。従って、拡散では本実験条 件にてケイ素が1.5 mm程度移動したことを説明できな *د*،

そこで、バルク内移動の経路を調査するために、ろ う付前後のアルミニウム粉末焼結体内をTEM観察お よびEDS分析を行った。ろう付前のTEM観察および EDS分析結果をFig. 14, ろう付後のTEM観察および EDS分析結果をFig. 15に示す。Fig. 14に示すように, ろう付前のアルミニウム粉末焼結体内には酸素を含む 膜状の界面が存在した。これは原料粉末に形成されて いた酸化皮膜が焼結後もバルク体内に残存したもので あり,以後旧粉末界面と呼ぶ。Fig. 15に示すように, ろう付後は酸素を含む界面にケイ素も濃化していた。 これは,液相が旧粉末界面を通って移動したことを示 している。以上から,バルク内移動は,旧粉末界面を 経路とした液相の浸透によって起こったといえる。



Fig. 14 (a) TEM bright field image showing the powder boundaries in the sintered Al sample before the brazing process and (b-d) the corresponding EDS elemental maps: (b) Al, (c) Si and (d) O.

4.2 ポーラスアルミニウムにおける液相の挙動と 気孔構造変化

上述したアルミニウム粉末焼結体における基礎的な 液相の挙動から、ポーラスアルミニウムにおける液相の 挙動を考察する。Fig. 16に液相がポーラスアルミニウ ム内部を移動する挙動を模式的に示す。なお、Fig. 16 では、ポーラスアルミニウムに対してAl-2.5mass%Si 材が十分に大きく、Al-2.5mass%材には常に所定の液 相量が維持されるものとして模式図を作成した。

まず,アルミニウム粉末焼結体を用いたろう付後の ケイ素分布 (Fig. 13) から明らかなように,液相が



Fig. 15 (a) TEM bright field image showing the powder boundaries in the sintered Al sample after the brazing process at 873 K and (b-d) the corresponding EDS elemental maps: (b) Al, (c) Si and (d) O.



Fig. 16 Schematic diagrams showing the flow process of the liquid phase provided by the Al-2.5mass% sheet during the present brazing process: (a) liquid flow on the surface of the cell walls, (b) liquid eroding along the powder boundaries inside of the cell walls, (c) grain growth inside of the cell wall enhanced by the liquid phase.

Al-2.5mass%Si材から表面移動によりセル壁表面を移動 する (Fig. 16 (a) 中の実線矢印)。この時,アルミニウ ム粉末焼結体では表面移動の経路は側壁のみであった が,ポーラスアルミニウムではセル壁表面が表面移動 の経路となるため,ケイ素がポーラスアルミニウムの側 面および内部において同等の距離まで分布する。この 段階では,液相がセル壁表面のみに分布しているため, セル壁内部の平均的なケイ素濃度は低い(Low Si領域)。

次に、アルミニウム粉末焼結体のろう付前後の元素 分布(Fig. 14, 15)から明らかなように、旧粉末界面へ の液相の浸透によるバルク内移動が起こる(Fig. 16 (b) 下部破線矢印)。この時、セル壁表面の表面移動に加え てバルク内移動により、旧粉末界面が多い程多量の液 相がセル壁内に浸透し、セル壁内部の平均的なケイ素 濃度が高い状態(High Si 領域)となる。また、同時に ケイ素の表面移動が進行し、Fig. 16 (b)上部の実線矢 印にて示すようにケイ素が接合界面からより遠い領域 へ移動する。バルク内移動が発生せずに、この表面移 動だけが起こった領域では、セル壁内に液相が存在し ないため、セル壁内部の平均的なケイ素濃度は低い (Low Si領域)。

さらに時間が経過すると, Fig. 3(b) および Fig. 5(b) のろう付前後の結晶粒変化に示すように、結晶粒成長 (Fig. 16 (c) の白線矢印)を伴う固相と液相の反応が起 こる。結晶粒径は、ろう付前は原料粉末の平均粒径 (20 µm) と同程度のものが多く観察されたが (Fig. 3 (b)), ろう付後は50 µm以上のものが多く観察された (Fig. 5 (b))。これは、旧粉末界面を超えた結晶粒成長 が起こったことを示す。この結晶粒成長は、Liquid film migration²¹⁾と呼ばれる現象である。その駆動力に ついては、液膜の周囲の固相へ溶質原子が拡散した際 の整合歪エネルギーによるとする説など22)があるが, 本研究においては明らかでない。この時、結晶粒成長 により旧粉末界面に浸透した過剰な液相は掃き出され る。また、液相が移動した跡に新たに凝固して形成さ れた a - アルミニウム相は、平衡濃度に近い組成を有す るため、セル壁内部の平均的なケイ素濃度は Al-2.5mass%Si材と同程度 (Middle Si領域) になる。な お, Fig. 9 (b) には, 掃き出された液相の痕跡がセル壁 表面に見られない。これは、掃き出された液相がセル 壁表面を伝ってさらに表面移動したためと考えられ る。または、セル壁表面の液相が薄膜状であるため断 面分析では検出が困難であった可能性がある。同時に, ポーラスアルミニウムのろう付後のケイ素分布 (Fig. 9 (b))から明らかなように、接合界面から離れた領域で は、新たに旧粉末界面浸透によるバルク内移動が発生

し、セル壁の平均的な濃度が高い状態が形成される(Fig. 16 (c) 上部の破線矢印)。

このように、「表面移動(Low Si領域)」、「旧粉末界 面浸透(High Si領域)」、「結晶粒成長(Middle Si領域)」 という順序でセル壁と液相の反応が進んだため、ケイ 素が接合界面から離れた領域で高濃度であったと考え られる。それに対して、気孔構造変化は接合界面に近 い程大きかった。これはFig.9(c)に示されるろう付後 の結晶粒の粗大化傾向と対応していた。従って、気孔 構造変化は反応の最終過程である結晶粒成長段階で顕 著に進んだものと考えられる。

上記で考察した液相の挙動から、ろう付時の気孔構 造変化の抑制には以下の3つの方策が有効であること が示唆された。第1は、初期段階における表面移動の 抑制である。具体的には、濡れ性の低いセル壁表面を 形成する、気孔形状を制御して表面移動を阻害するこ とが考えられる。第2は、途中段階における旧粉末界 面浸透の抑制である。具体的には、原料粉末径や焼結 条件の変更により液相の浸透を抑制する旧粉末界面構 造を形成することが考えられる。第3は、最終段階の 結晶粒成長の抑制である。具体的にはろう付温度およ びろう付時間の低減が考えられる。これらの検討は今 後の課題である。

5. 結 言

ポーラスアルミニウムとろう付用 Al-Si系合金材の接 合実験,およびアルミニウム粉末焼結体とろう付用 Al-Si系合金材の接合実験から,以下が明らかになった。

- (1)ろう付時に発生する液相を少量に制御したろう 付用Al-Si系合金材を用いて、ポーラスアルミニ ウムをろう付した場合、ろう材が気孔を充填せ ず金属結合したが、気孔構造変化が生じた。
- (2) ポーラスアルミニウムのろう付による気孔構造 変化は、接合界面近傍に近づく程大きく、ろう 付温度が高い程大きかった。液相が発生しない 材料を使用した場合は気孔構造変化が認められ なかったことから、気孔構造変化はろう付用 Al-Si系合金材から供給された液相によって生じ たことが示された。
- (3) アルミニウム粉末焼結体を用いてろう付時の液 相の挙動を調査したところ、表面移動とバルク 内移動の2種類の経路が確認された。バルク内 移動は旧粉末界面への液相の浸透により起こっ ていた。
- (4) ポーラスアルミニウムのろう付時の液相の挙動

は以下の3段階であり,時間の経過とともに接 合界面から離れた領域に向かって進む可能性が 示された。

- ① セル壁表面を伝う表面移動
- ② 旧粉末界面に沿った浸透
- ③ 結晶粒成長を伴う固相と液相の反応
- (5) ポーラスアルミニウムのろう付による気孔構造 変化は、最終段階の結晶粒成長に伴って顕著に 進展した可能性が示された。

参考文献

- 谷克人:アルミニウム技術便覧,編集 アルミニウム技術便 覧編集委員会,軽金属出版,(1985), 1871-1876.
- 2) 小橋 眞: 軽金属, 55 (2005), 327-332.
- T. J. Lu, H. A. Stone, M. F. Ashby: Acta Mater., 46 (1998), 3619-3635.
- K. Boomsma, D. Poulikakos, F. Zwick: Mech. Mater., 35 (2003), 1161-1176.
- T. Ogushi, H. Chiba, H. Nakajima and T. Ikeda: J. Appl. Phys., 95 (2004), 5843-5847.
- C. T'Joen, P. De Jaeger, H. Huisseune, S. Van Herzeele, N. Vorst, M. De Paepe: Int. J. Heat Mass Transfer, 53 (2010), 3262-3274.
- H. Lin, H. Luo, W. Huang, X. Zhang, G. Yao: J. Mater. Process. Technol., 230 (2016), 35-41.
- 8) 袴田昌高, 馬渕守: 軽金属, 62 (2012), 313-321.
- A. G. Evans, J. W. Hutchinson, M. F. Ashby: Prog. Mater. Sci., 43 (1999), 171-221.
- M. Hakamada, T. Nomura, Y. Yamada, Y. Chino, H. Hosokawa, T. Nakajima, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: J. Mater. Res., 20 (2005), 3385-3390.
- 11) 圓城敏男:軽金属, 39 (1989), 58-66.
- K. Kitazono, A. Kitajima, E. Sato, J. Matsushita, K. Kuribayashi: Mater. Sci. Eng., A327 (2002), 128-132.
- 13) 難波圭三: 軽金属, 43 (1993), 111-124.
- 14) G. Ubertalli, M. Ferraris, M. K. bangash: Composites, A96 (2017), 122-128.
- 15) 黑崎友仁, 村瀬崇, 寺山和子, 石雅和, 戸次洋一郎, 二宮 淳司, 新倉昭男:軽金属, 68 (2018), 125-132.
- 16) 日本規格協会: "ポーラス金属用語", JIS H7009 (2008).
- 17) 堀川宏: 軽金属, 59 (2009), 125-132.
- T. B. Massalski: Binary alloy phase diagrams, Vol.1 (1986), 165.
- 19) 竹本正,水谷正海,岡本郁男,安孫子哲男,岩崎省介:軽金属,40 (1990),344-350.
- 20) 小菅張弓:アルミニウム材料の基礎と工業技術,編集「アル ミニウム材料の基礎と工業技術」編集委員会,軽金属協会, (1998),57.
- W.A.G. McPhee, G.B. Schaffer, J. Drennan: Acta Mater., 51 (2003), 3701-3702.
- 22) E.A. Brener, D.E. Temkin: Acta Mater., 56 (2008), 2290-2295.



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki) (株) UACJ R&D センター 第五開発部 博士 (工学)



小橋 眞 (Makoto Kobashi) 名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 博士(工学)



高田 尚紀 (Naoki Takata) 名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 博士(工学)



鈴木 飛鳥 (Asuka Suzuki) 名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 博士 (工学)



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka) (株) UACJ R&D センター 第一研究部 博士 (工学)



箕田 正 (Tadashi Minoda) (株) UACJ R&D センター 第一研究部 博士 (工学)