

# 表面処理法を用いたアルミニウム合金の新接合技術に関する研究

## (第2報)

宮川 和幸

### Study on New Joining Technique for Aluminum Alloy

### Using Metal Surface Treatment (2nd report)

Wako MIYAGAWA

#### 要 約

A1050 にジンケート処理を適用した試料を用いて、市販のアルミニウム用硬ろうによる真空ろう付を行った。その結果、接合が可能であることを確認したが、接合強度は 2~10MPa と低くフィレットの形成も見られなかった。ろう材の残渣による影響を改善するため、ろう材に銅箔を添加しても同様の結果であったが、銅めっきを施した試料はろう材を用いなくても接合が可能であり、接合強度は約 25MPa であった。

#### 1. 緒 言

半導体製造装置用部品をはじめとして、アルミニウム合金の使用範囲は幅広く、近年は CO<sub>2</sub> 排出量を減少させるために軽くて丈夫な素材として注目を集めている。しかし、アルミニウム合金の表面には、緻密で化学的に安定な酸化被膜が形成されることから、他の金属材料に比較して接合が困難な材料である。接合法として TIG 溶接法や電子ビーム溶接法が実用化されているが、これらの手法は面接合への適用は困難であり、安定した面接合技術が求められている。面接合にはろう付法が適用されることが多いが、アルミニウム合金のろう付には 2 種類あり、一つは塩化物系およびフッ化物系等の腐食性の強いフラックスを用いて表面酸化被膜の除去を行う方法である。しかし、近年の有害物質規制等により、塩化物等の使用は規制の方向にある。もう一つは Mg を数%含有したろう材を用いて真空ろう付を行う方法である。本手法は Mg の蒸発により炉内を汚染することが知られており、この点の改善が求められている<sup>1)</sup>。

そこで、新たな表面酸化被膜の除去法として、アルミニウム合金の表面処理手法を適用することを検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 実験材料

実験に用いたアルミニウム材は、板厚 10mm の A1050 (JIS H4040) およびφ20 の A1050 棒である。板材はジンケート処理を施した後 50×50mm に切断、棒材は切断

砥石を用いて長さ 50mm に切断し、それぞれにジンケート処理を施し供試体とした。ジンケート処理とは、アルカリ性のジンケート置換液中にアルミニウム合金を浸漬し、表面に亜鉛置換層を形成させる手法であり、アルミニウム合金にめっきする際に用いられる<sup>2)</sup>。ジンケート処理の手順は、まず素材に付着した油分の洗浄を行い、次に酸性液中にて酸化皮膜を除去する。その後、亜鉛を主成分とする強アルカリ性のジンケート置換液に浸漬させることによってアルミニウム表面へ亜鉛を置換させるという順序になる。一般的には上記工程を 2 回繰り返すダブルジンケート処理が用いられる。本実験においても同様の処理を行った。また、これらに厚さ 5 μm の銅めっきを施したものもあわせて供試体とした。

ろう材には市販のアルミニウム用硬ろうを用いた。ろう材の融点は 580℃であり、組成は Al-12Si (JIS Z3232 A4047 相当) である。市販の状態ではφ3×300 であるが、圧延ローラを用いて厚さが 0.3mm 程度になるまで圧延して使用した。これ以外に、厚さ 10 μm の純銅箔を用いた。銅箔の大きさは 20×20mm である。

##### 2-2 試料作製方法

前述の試料をアセトン中で脱脂洗浄した後、グラファイト板上で図 1 に示す形状に配置してろう付を行った。

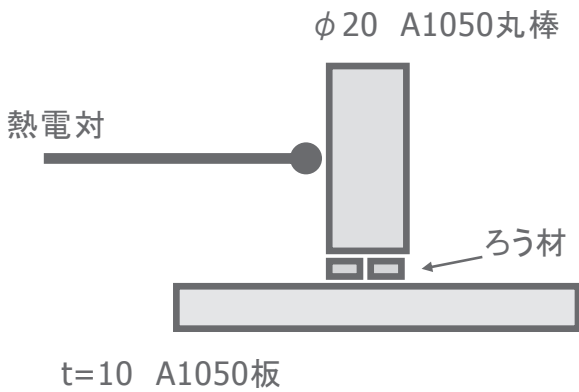


図1 接合試験片のろう付方法

ろう付は  $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$  以上の真空中において、ろう付温度  $600^\circ\text{C}$ 、ろう付時間  $5 \sim 60 \text{min}$  で行った。ろう付特性を改善する目的で、銅箔の間に圧延したアルミニウム用硬ろうを配置し、同条件で真空ろう付を行った。また、銅めっきした A1050 板、棒については圧延したろう材を用いず、板材の上に棒材を直立させた状態で真空中にて加熱・保持した。

各条件で作製したろう付試験片の接合強度はテンシロン型万能材料試験機（株オリエンテック、UTC-30T）を用い剪断試験によって測定した。また、接合断面は倒立型金属顕微鏡（株ニコン、EPI PHOTO）を用い観察した。試料は樹脂に埋没させ切断面を研磨・パフ仕上げ後、10%フッ酸にてエッチングを行った。

また、接合断面における各元素の分布を調べる目的で X 線マイクロアナライザ（日本電子株、JXA-8900RL）を用いた。

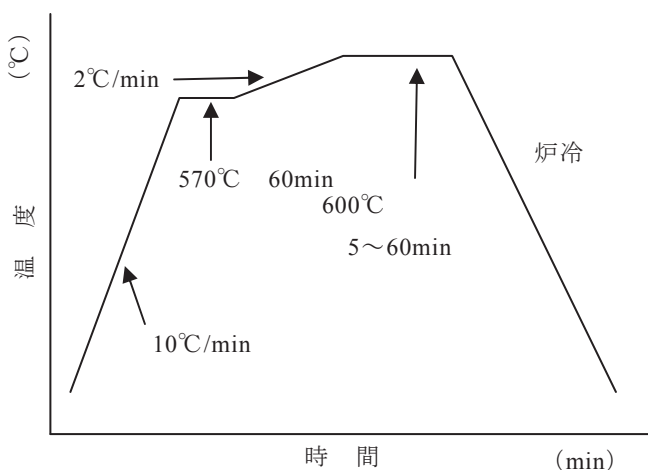


図2 ろう付プロセス

### 3. 結果

#### 3-1 ジンケート処理試験片

図3に作製した試料の一例を示す。条件は接合温度  $600^\circ\text{C}$ 、保持時間  $60 \text{min}$  である。熔融したろうは板材表

面および棒材下部に広がっている様子が確認できたが、フィレットは形成されていなかった。また、アルミニウム硬ろうは一部が完全に熔融せず、残渣が存在した。

図4は接合部断面である。接合面に欠陥が多いが一部ろう材と母材が熔融している部分も見受けられる。

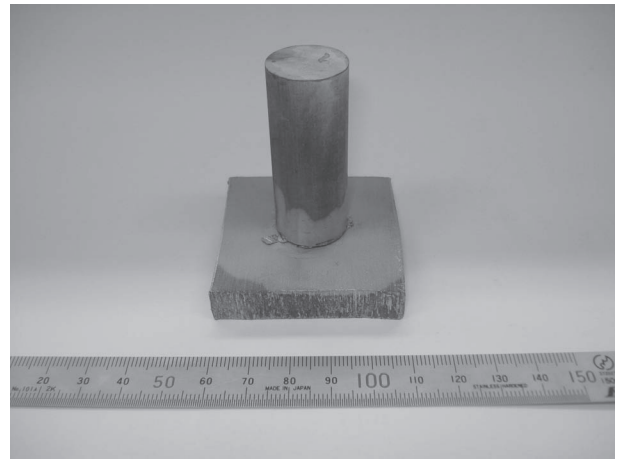


図3 接合試料外観（硬ろう、 $600^\circ\text{C}$  60min）



図4 接合部断面

今回ジンケート処理を施すことにより、アルミニウム試験片上に存在する酸化皮膜を除去し接合性の改善を試みたが、断面観察の結果からは期待した成果は得られていない。通常、アルミニウムに存在する酸化皮膜の除去にはフッ化物やマグネシウムのGetter作用を用いることが多いが、銅はアルミニウムとの反応性が良好であることが確認されている<sup>3)</sup>。そこで、アルミニウム用硬ろうと銅箔をあわせて用いることにより、接合性の改善が得られるか接合実験を行った。接合条件はアルミニウム用硬ろうのみを用いた場合と同様であり、今回は厚さ  $10 \mu\text{m}$  の純銅を  $20 \times 20 \text{mm}$  に切断し、アセトン洗浄した銅箔を追加した。その結果得られた試料を図5に示す。

外観を観察する限り、試料表面へのろうのぬれや硬ろうの残渣が残っているなど、銅箔の挿入が外観的にはほ

とんど影響を与えていないと考えられる。

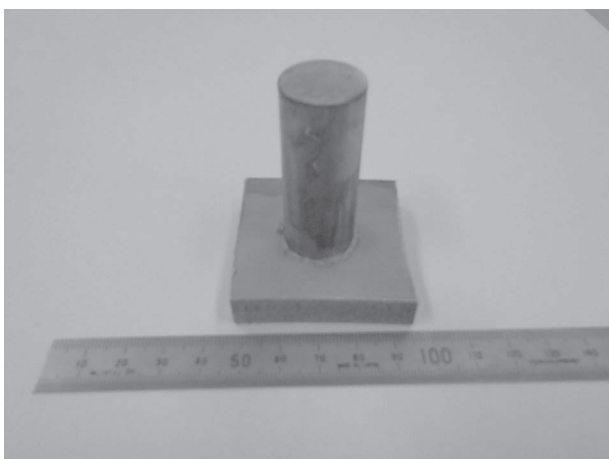


図5 接合試料外観 (硬ろう+銅箔, 600°C 60min)

図6に接合強度測定結果を示す。今回強度測定した試料の作製条件は、接合温度 600°C, 保持時間 5~60min である。その結果、接合強度は 2~10MPa 程度とばらつきはあるものの、低い接合強度しか得られなかった。また、接合強度と保持時間の間に相関はなく、保持時間により接合強度が変化することはなかった。

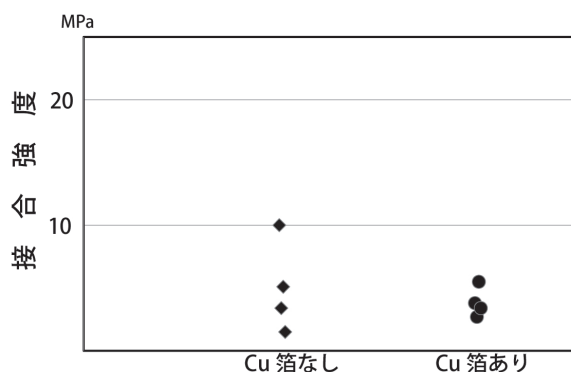
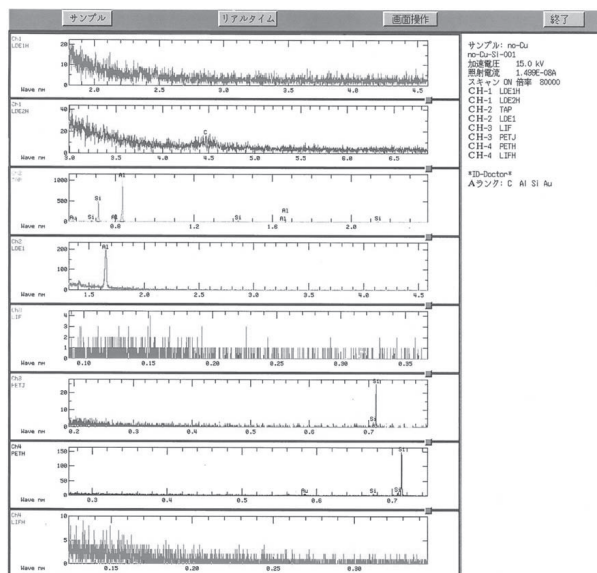
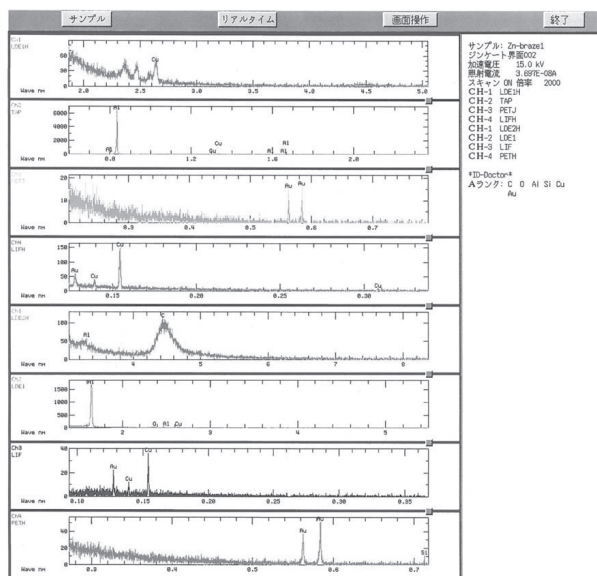


図6 接合強度測定結果

図7に接合部の X 線マイクロアナライザによる定性分析結果を示す。硬ろうのみ、硬ろうに銅箔を添加した試料のいずれにおいても、定性分析で亜鉛が検出されなかった。図8は接合部の各元素の分布状況を示す。硬ろうを用いて接合した場合、アルミニウムの結晶粒界にケイ素が侵入しているような分布を示している。また、ケイ素の分布と酸素の分布は類似しており、硬ろうの表面にも酸化皮膜が存在していると考えられる。硬ろうに銅箔を添加して接合した試料の場合、ケイ素、アルミニウムと酸素の分布状態は硬ろうのみで接合した場合と似た傾向を示している。銅もケイ素と元素の分布状況は似た傾向を示しアルミニウムの結晶粒界に侵入していく傾向を示しているが、結晶粒界だけでなく結晶内部にも拡散している様子が確認できる。

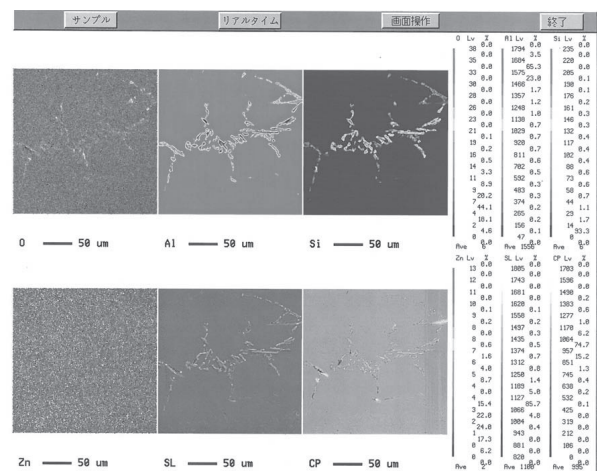


(a) 硬ろうのみ

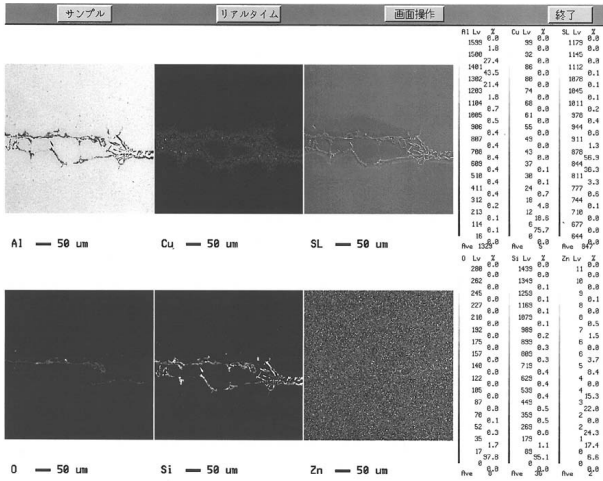


(b) 硬ろう+銅箔

図7 界面付近の定性分析結果



(a) 硬ろうのみ



(b) 硬ろう+銅箔

図8 界面付近の元素分布分析結果

3-2 銅めっき試験片

3-1 において、ジンケート処理による接合特性の改善効果はさほど大きくないことが明らかとなった。また EPMA 分析により銅はアルミニウム中へ容易に拡散可能であることが確認されている。アルミニウム用硬ろう自体の酸化物は溶融が困難であることが、3-1 においてもろう材の残渣が存在することの理由であると推察される。そこで、フラックスを使用しないと完全に溶融することが困難な硬ろうを使用せず、かつ、銅による酸化皮膜の破壊効果を期待できる接合方法として、試料に銅めっきを施して接合実験を行った。

直接アルミニウムへ銅めっきを施すのは困難であるため、ジンケート処理を施した後、銅めっきを施した。めっき膜厚は 5 μm を目標に設定した。

接合は 3-1 の場合と同様に真空炉を用いた。加熱プロファイルは図 2 に示したとおりである。

これにより得られた試料を図 9 に示す。

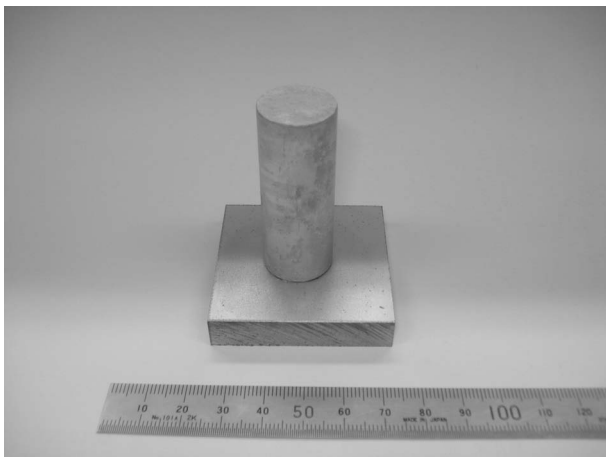


図9 接合試料外観 (銅めっき, 600℃ 5min)

外観において最も特徴的な点は、接合前に存在していた銅特有の色彩が完全に消滅し、アルミニウム光沢を有する外観に変化した点である。アルミニウム光沢は試料全面に存在し、銅特有の色彩は全く存在していなかった。本接合法で作成した試料の接合強度を図 10 に示す。

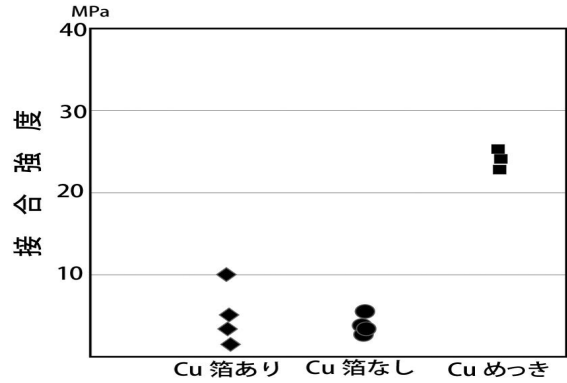


図10 接合強度測定結果

3-1 で示したジンケート処理のみの試料と硬ろうを用いた接合方法では最大 10MPa 程度の接合強度しか得られなかったが、本手法により 25MPa 程度の接合強度を得ることが可能となった。図 11 に接合界面の定性分析結果、図 12 に界面付近の元素分布状況を示す。検出された元素は、炭素、酸素、アルミニウム、ケイ素、銅および蒸着に用いた金であった。この場合も亜鉛は検出されていない。

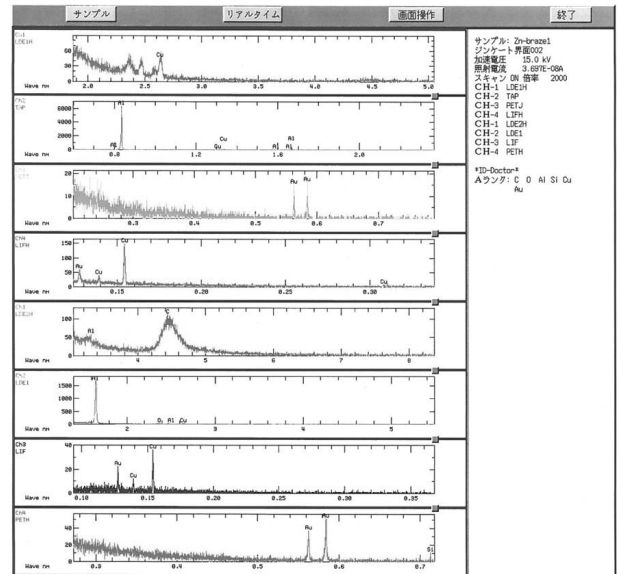


図11 界面付近の定性分析結果

元素の分布状況に関する分析結果によると、銅のアルミニウムへの拡散層は 50 μm 以上存在することが確認された。また、拡散の状況がジンケート処理した試料の

場合と異なり，端面から一様に拡散しており，結晶粒界に進入していく様子が見られない．また，接合界面に酸素が偏析していることが確認できる．ケイ素は本来本試料には存在しない筈であるが，わずかではあるものの界面に集中していることがわかった．

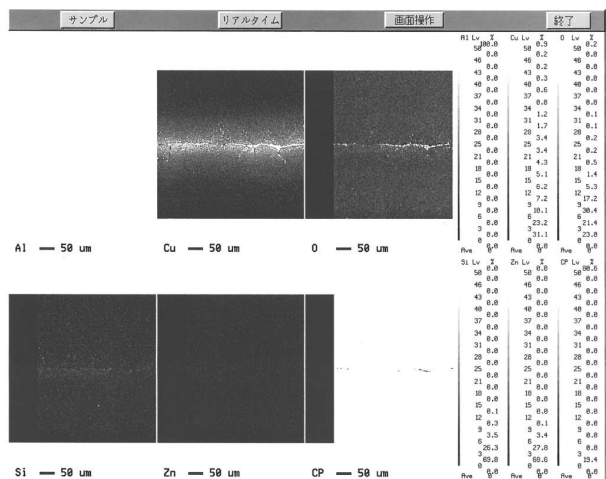


図 12 界面付近の元素分布分析結果

#### 4. 考 察

今回，ジンケート処理したアルミニウムに Al-12Si 組成を有する硬ろうで真空ろう付を行ったが，接合部の EPMA による解析の結果，ケイ素と酸素の分布において同様の傾向が見られた．被接合材であるアルミニウムの板材，棒材のいずれもジンケート処理を施してあることからある程度の酸化皮膜は除去されていると考えられる．従って，接合界面に存在する酸素はろう材由来と考えられる．銅による酸化皮膜の破壊効果を期待してろう材に銅箔を添加した場合，酸素の分布はケイ素の分布と一致している領域が大きく減少している．酸素とケイ素はそれぞれアルミニウムと酸化物や共晶組織を生成するが，今回，ケイ素と比較して酸素はアルミニウムと酸化物を生成した量が減少したと考えられる．従って，銅箔を添付したことにより，銅がアルミニウム中に拡散し，その過程で酸素とアルミニウムが酸化物を生成する反応を阻害した可能性がある．しかしながら，今回は接合強度を改善するまでには至らなかったことから，添加する銅箔の量によりその効果に変化するものと推察される．

アルミニウムと銅の状態図によると，Al-17Cu 付近に共晶点を有し，その融点は 548.2℃である．従って，アルミニウムの融点以下で液相が生じ，接合可能となることはあり得る．銅とアルミニウムを接合する場合，接合部では接合部近傍において両元素が豊富に存在するため，液相を生成するための反応拡散が継続して起きるといわれており，等温凝固および均質化を完了させるためには，極薄のインサートメタルを用いた液相

拡散接合法が有効であるとも考えられる<sup>4)</sup>．これをふまえて，銅めっきした試料を組み合わせて真空中で加熱する手法は液相拡散接合であると考えられ，めっき膜厚を調整することにより，本手法はアルミニウムと銅の接合だけでなく，アルミニウム同士の接合においても有効な手法であると考えられる．

#### 5. 結 言

ジンケート処理したA1050板・棒と市販のアルミニウム用硬ろうを用い，真空ろう付を行った．あわせて，銅めっきしたA1050板・棒を用いて真空中液相拡散接合を行った．その結果以下のことが明らかとなった．

- (1) ジンケート処理したA1050材に対する，市販のアルミニウム用硬ろうのぬれ性は良好であったが，良好なフィレットは形成されなかった．また，硬ろう由来の残渣らしきものが存在した．
- (2) ジンケート処理したA1050材と硬ろうを用いてろう付した結果，接合温度600℃，保持時間5～60minで接合した試料の場合，接合強度は5～20MPa程度と低い値しか得られなかった．また，接合性の改善を図り銅箔を添加した場合も，5MPa程度の低い接合強度しか得られなかった．
- (3) A1050 にジンケート処理した後銅めっきした試料を用いて液相拡散接合を行った結果，接合強度は約25MPaとなった．
- (4) 接合部を EPMA を用いて解析した結果，硬ろうの酸化皮膜が接合強度に影響を与える可能性があると推察される．また，銅はアルミニウムへよく拡散し，酸化皮膜を破壊する効果が期待できる．

#### 参考文献

- 1) 川瀬，他：アルミニウムブレージングハンドブック，社団法人軽金属溶接構造協会，p.17 (1992)
- 2) 表面技術協会編：表面技術便覧 新版，日刊工業新聞社，p.170 (1998)
- 3) 宮川 和幸，他：山梨県工業技術センター研究報告 No.25，p.68-71 (2011)
- 4) 川上，他：溶接学会論文集 Vol.25，No.1，p.26 (2007)