

ポーラスアルミニウムの接合技術に関する研究  
Research of bonding technology for porous aluminum

2 0 1 9 年

黒崎 友仁



# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 背景 .....	1
1.1.1 ポーラス金属の特徴と用途 .....	2
1.1.2 ポーラスアルミニウムの熱マネジメント用途への適用 .....	9
1.2 ポーラスアルミニウムの接合技術に関する課題.....	10
1.3 本研究の目的 .....	12
1.4 本論文の概要 .....	12
参考文献.....	15
第2章 ろう付用 Al-Si 系合金材を用いたろう付における接合性および耐変形性に及ぼすケイ素量の影響.....	19
2.1 緒言 .....	19
2.2 実験方法 .....	20
2.2.1 ろう付用 Al-Si 系合金材の作製 .....	20
2.2.2 ろう付試験方法 .....	21
2.2.3 観察および評価方法 .....	22
2.3 結果および考察 .....	22
2.3.1 接合性および耐変形性の評価 .....	22
2.3.2 接合時の金属組織変化と接合メカニズム .....	24
2.4 結言 .....	31
参考文献.....	32
第3章 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気孔構造変化と液相の挙動.....	33
3.1 緒言 .....	33
3.2 実験方法 .....	33
3.2.1 ポーラスアルミニウムの作製 .....	34

3.2.2	アルミニウム粉末焼結材の作製 .....	35
3.2.3	ろう付用 Al-Si 系合金材の作製 .....	35
3.2.4	ろう付試験方法 .....	35
3.2.5	観察・評価方法 .....	36
3.3	結果および考察 .....	37
3.3.1	ポーラスアルミニウムのろう付試験 .....	37
3.3.2	アルミニウム粉末焼結材のろう付試験 .....	42
3.3.3	液相移動経路の調査 .....	44
3.3.4	液相移動メカニズム .....	47
3.4	結言 .....	50
	参考文献.....	51
第4章 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気孔構造と液相移動の時間変化..... 53		
4.1	緒言 .....	53
4.2	実験方法 .....	53
4.2.1	供試材の作製 .....	53
4.2.2	ろう付試験方法 .....	53
4.2.3	観察・評価方法 .....	54
4.3	結果および考察 .....	55
4.3.1	金属組織の時間変化 .....	55
4.3.2	液相移動距離，結晶粒径および気孔率の時間変化 .....	58
4.3.3	液相移動と結晶粒粗大化による気孔構造変化への影響 .....	61
4.4	結言 .....	66
	参考文献.....	67
第5章 総論..... 69		
5.1	本研究のまとめ .....	69

5.2 将来展望 .....	71
参考文献.....	73
本研究に関係した学術論文および学会発表.....	75
学術論文.....	75
国際学会発表.....	76
国内学会発表.....	77
謝辞.....	78



## 第1章 序論

### 1.1 背景

様々な工業製品が社会の発展に寄与しているが、その工業製品には直接的または間接的に材料が必要である。建築物、輸送機器、衣類、道具など、モノそのものに価値が見いだされる製品では、当然材料の特性がその製品の機能に直接的に影響する。また、昨今注目されている、コトに価値が見出される場合においても、コトを構成する要素には様々なモノが関係し、適した機能を有する材料が用いられている。例えば VR (Virtual Reality) 体験では、主たる価値は仮想空間における体験にあって、直接的に必要な工業技術は VR 空間を創出するプログラミングや映像というデータであり、実在する材料は直接的には関与していない。しかし、VR 空間を出力するための機器、膨大なデータを保管又は通信するための機器などには、それらの機器に求められる特性を有する高度な材料が必要である。このように、社会の発展には材料の発展が重要な役割を果たしている。

伝統的に使用されている材料として、鉄や銅などの金属材料 (Metals)、木材や樹脂などの有機系材料 (Polymers)、陶磁器やガラスなどの無機系材料 (Ceramics) が挙げられる (Fig. 1-1) [1]。また、近年はこれらの機能を発展させた新合金、先端高分子、半導体用セラミックスといった均質材料 (Monolithic materials) や、異なる物質を共存させて機能を発展させたハイブリッド材料 (Hybrid materials) の開発が進められている。ハイブリッド材料には、炭素繊維強化プラスチックのように異なる材料を組み合わせた複合材料 (Composites) の他に、ポーラス金属のようなポーラス材料 (Porous materials) がある。ポーラス金属 [2-4] は気孔 (pore) と金属 (Metal) の複合材料と捉えることも可能であり、気孔の部分に別の物質を含侵させて利用されるケースもある [5]。

金属材料は一般的に有機系材料よりも優れた強度を持ち、無機系材料よりも加工が容易で破壊靱性が高いことから、比較的大きな構造物から身近な道具に至るまで、我々の生活基盤を支える多くの工業製品に用いられている [6]。伝統的な金属材料は、微視的には内部に様々な形態の金属組織を構成しているものの [7]、巨視的には緻密な均質材料 (以下、バルク金属と呼ぶ) といえる。バルク金属においては、内部に粗大な気孔が存在する場合、それらは材料の機能を損なう欠陥と捉えられる [8]。一方ポーラス金属においては、気孔はバルク金属にはない特性を得るために必要な制御対象と捉えられる [9,10]。

人類が長い歴史の中で発展させてきたのは主にバルク金属などの均質材料であるが、生物がそれ以上に長い年月をかけて発展させてきた構成材料には、木、骨、サンゴなど、

ポーラス構造が多く見られる [11]。この事実は、均質材料にはない利点がポーラス材料にはあるということを示している。生物に見られるポーラス材料は基本的に有機系材料または無機系材料で構成されているが、金属材料で構成されるポーラス金属においても同様にポーラス構造の利点を活かすことが近年期待されている。

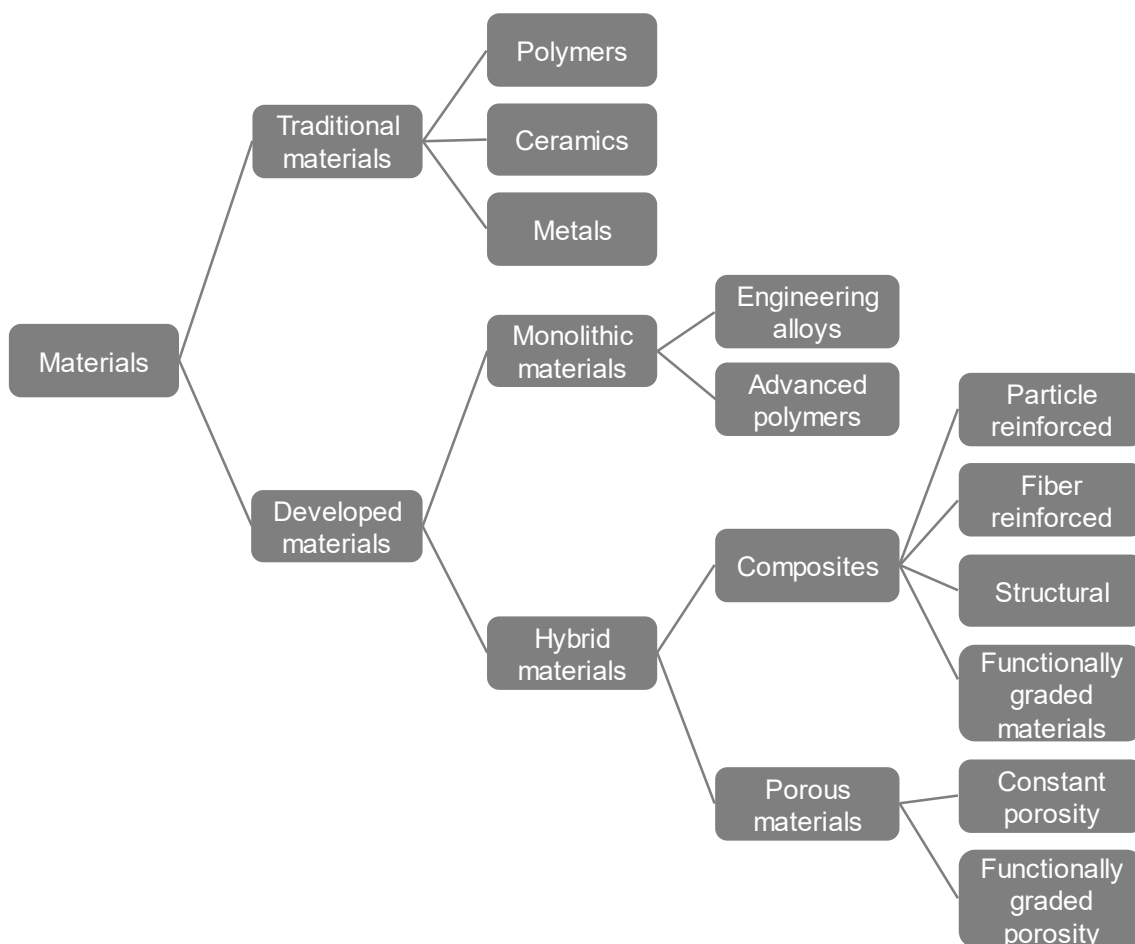


Fig. 1-1 Materials categories [1].

### 1.1.1 ポーラス金属の特徴と用途

ポーラス金属 (Fig. 1-2, [12]) の歴史はバルク金属に比べて浅く、20 世紀以降に主要な製造方法が提案されている [13]。ポーラス金属の種類は、製造時の金属の状態によって以下のように分類される [14]。



- A. 液体金属
- B. 粉末状の固体金属
- C. 金属蒸気またはガス状の金属間化合物
- D. 金属イオン溶液

液体金属から製造されるタイプ（A）には、液体中にガスやガス放出発泡剤を封入して直接的に液体内部に発泡させる手法 [15-17] などが挙げられる。液体金属中に直接ガスを吹き付ける製造方法の模式図を Fig. 1-3 に示す。この方法では、液体金属中に封入された気泡を安定化するために、炭化ケイ素や酸化アルミニウム等の粒子を液体に添加し、液体の粘度を増加させる必要がある。また、液体金属に対する添加した粒子の濡れ性や、粒子の均一分散性が重要である。粉末状の固体金属から製造されるタイプ（B）には、スパーサーと混合して焼結する手法[18]などが挙げられる。この方法は焼結スパーサー法 [19]や Sintering-Dissolution process[20]とも呼ばれる。製造方法の模式図を Fig. 1-4 に示す。スパーサー粒子がそのまま気孔になるため、比較的精緻な気孔構造制御が可能である。スパーサー粒子には、焼結中の低温域で気化することで除去される物質や、焼結後に水洗等で除去可能な物質が選択される。金属を溶融させる必要がないため、大掛かりな溶解施設が不要であり、加熱に必要なエネルギーも小さいというメリットがある。この方法では、スパーサー粒子の完全な除去や、気孔率（すなわちスパーサー粒子含有率）の向上が重要となる。アルミニウムを構成金属とする場合、塩化ナトリウム粉末がスパーサーとして用いられるケースが多い[21,22]。これは、塩化ナトリウムの融点（約 1074 K）がアルミニウムの融点（約 933 K）を大きく上回っており、焼結中に塩化ナトリウムが融解しない事、アルミニウムと塩化ナトリウムが化学的な反応を起こさない事、塩化ナトリウムは水洗により比較的容易に除去可能である事が主な理由である。焼結スパーサー法で作製されたポーラスアルミニウムの外観を Fig. 1-5 に示す。気孔形状が原料である塩化ナトリウムの形状と一致している。先行研究[23]によって、アルミニウム粉末と塩化ナトリウム粉末を用いた焼結スパーサー法の場合、アルミニウム粉末と塩化ナトリウムの粒径比によって、製造可能な気孔率（すなわち塩化ナトリウム体積率）が変化することが報告されている。金属蒸気から製造されるタイプ（C）や金属イオン溶液から製造されるタイプ（D）では、固体の前駆体に金属蒸気を蒸着または金属イオンを電着させることで特殊なポーラス金属を形成できるが、用途および研究事例は限られている。



Fig. 1-2 Example of porous metal structure [12].

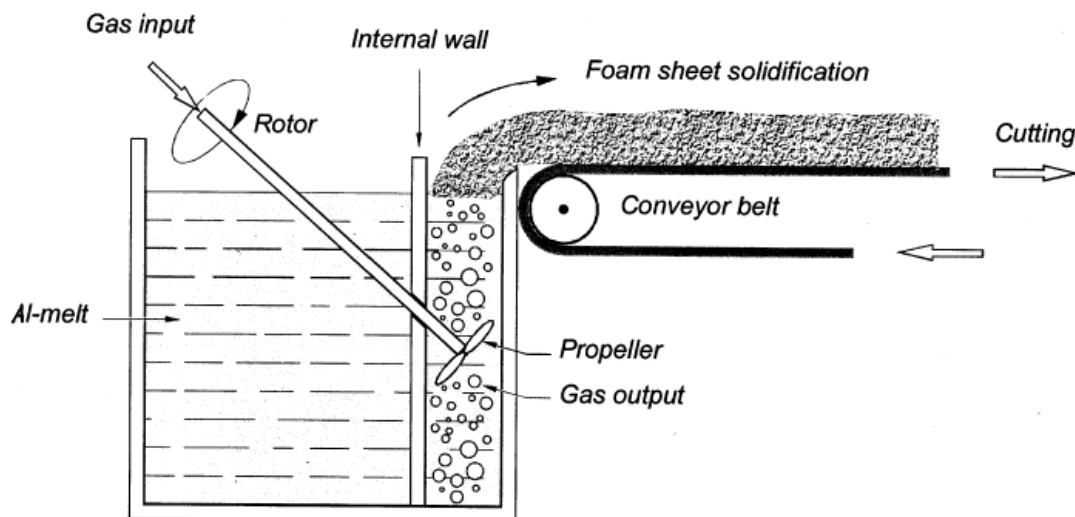


Fig. 1-3 Schematic image of direct foaming of melts by gas injection [14].

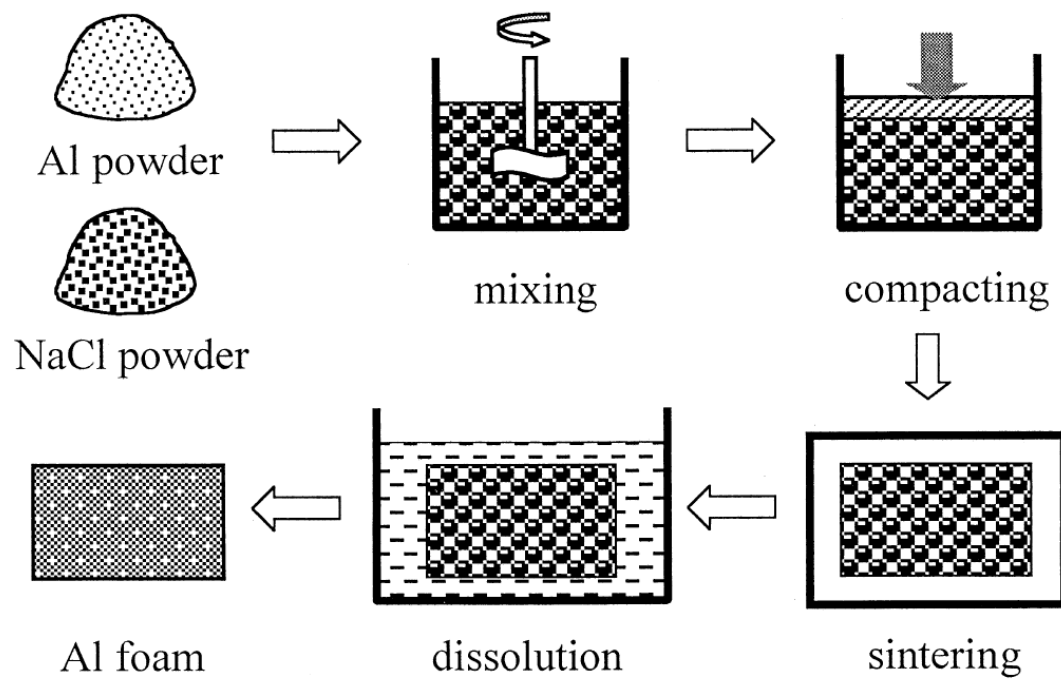


Fig. 1-4 Schematic image of sintering-dissolution process [20].

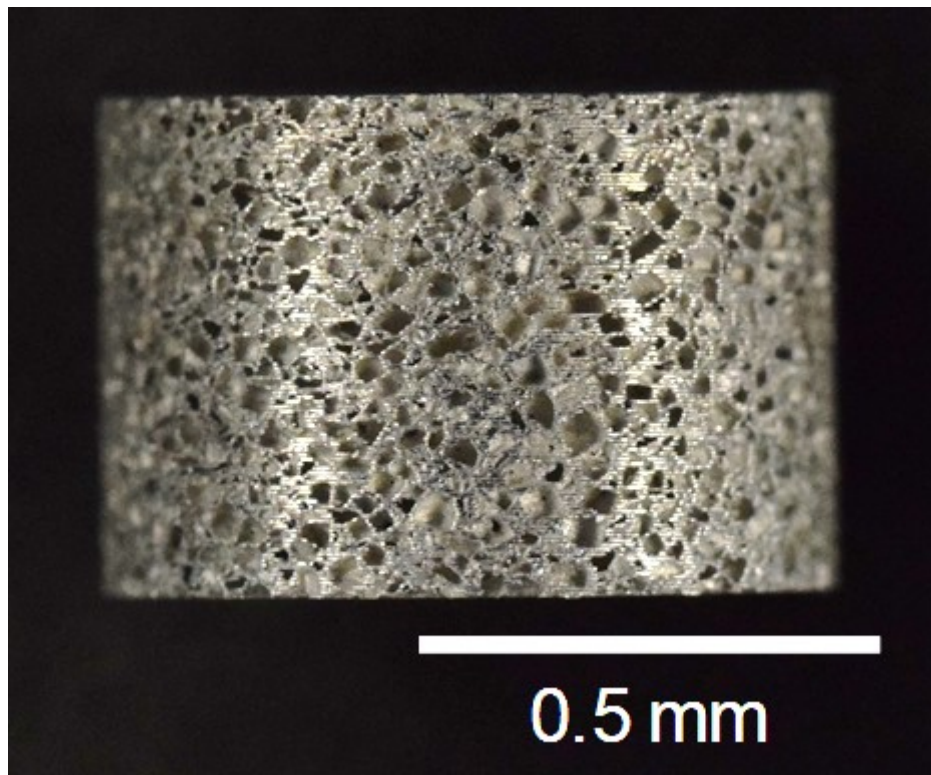


Fig. 1-5 Appearance of porous aluminum fabricated by sintering-space-holder method.

製造されたポーラス金属の形態は大きく閉気孔型 (Closed cell) と開気孔型 (Open cell) の2つに大別される [24]。近年工業的に用いられている製造方法に注目すると、閉気孔型を作製する場合は、主に液体金属にガスを封入する手法や、ガスを発生させる発泡剤を含有させた前駆体を使用する手法が用いられている。開気孔型を作製する場合は、開気孔型のポーラスポリマーを作製し液体金属で複製する手法や、スペーサー粒子と金属粉末を混合して焼結する方法 (焼結スペーサー法) が主に用いられている。

ポーラス金属の特性のうち、弾性、熱伝導性、耐食性などは構成金属自体の特性に強く影響されるが、密度、表面積、衝撃吸収性などは気孔構造に強く影響される [24]。例えば機械的特性は、相対密度に依存しており [25,26]、理想的な気孔構造に基づいた理論モデルとよく一致する傾向を示す [27]。異なる相対密度を有するポーラス金属の応力-歪曲線の例を Fig. 1-6 に示す。密度によって強度が大きく変化している。また、相対密度が及ぼす圧縮変形時のプラトー応力への効果を表した図を Fig. 1-7 に示す。Figure 1-7 は2種のポーラスアルミニウム (Alcan, Alporas) の圧縮試験における応力特性を評価した結果であり、凡例中の (L) は供試材の長手方向、(T) は幅方向、(TT) は厚さ方向に対して試験を行ったことを示す。また、図中の縦軸はプラトー応力 ( $\sigma_{pl}$ ) を母材の降伏応力 ( $\sigma_y$ ) で除した値である。プラトー応力は相対密度の関数で表現できることが実験的に検証されている。しかしながら、気孔構造の不均一性や局所的な欠陥の影響により破断挙動が変化し、理論モデルとの差異を生じさせるケースがある。さらに、合金組成、結晶粒制御、熱処理などにより構成金属の特性を変化させた場合には、ポーラス金属の特性も影響を受ける [28]。その他に、吸音特性、衝撃吸収特性、熱伝導特性、軽量性といった機能において、従来の材料に対する優位性が示唆されている [29]。一方で、製造コストが高い、特性が変動しやすい、信頼できる評価方法の適用が困難といった事情が実用化の障壁となっている [30]。

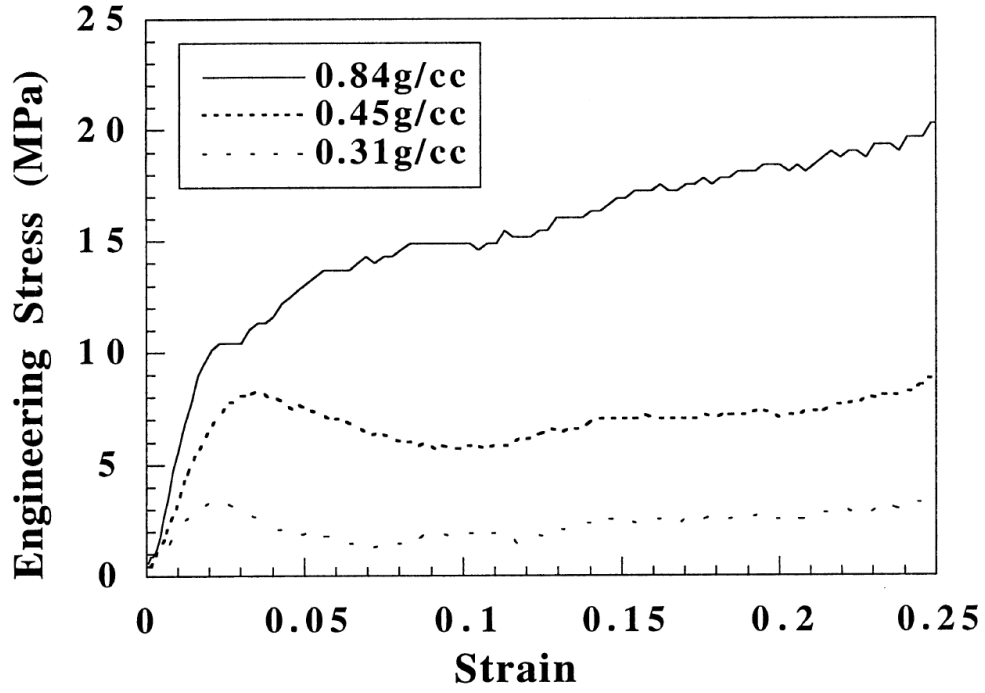


Fig. 1-6 Example of stress-strain curves of porous aluminum with different densities [25].

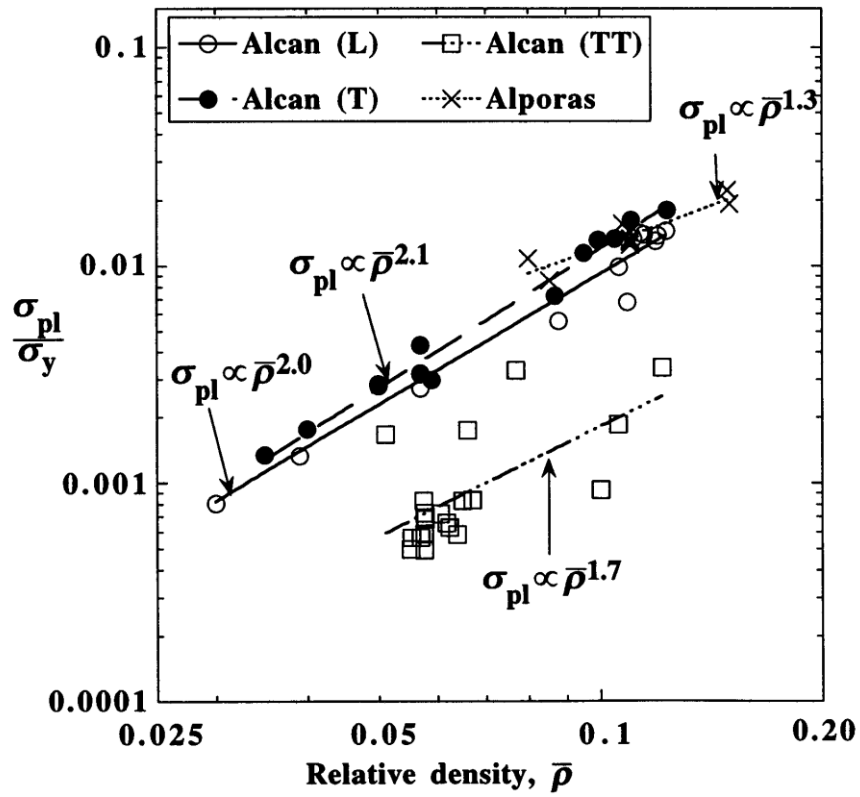


Fig. 1-7 Effect of relative density upon compressive plateau strength for porous aluminum [27].

上述のような独特の特性を有するポーラス金属は、近年では様々な用途で利用または適用を検討されている。

輸送機器用途では、軽量性、曲げ剛性、衝撃吸収性、熱伝導性といった複数の特性が注目されている。Figure 1-8 に示すような鉄鋼製の板材にポーラスアルミニウムを挟んだサンドイッチ構造の材料（以後、サンドイッチパネル）を適用することで、従来の鉄鋼部材よりも軽量で十分な剛性を有する自動車用部材（リフティングアーム）が実用化されている。また、中空のクラッシュボックス内にポーラスアルミニウムを充填することで衝突時のエネルギー吸収を向上させる研究が知られている。路面電車においても、衝撃吸収部材におけるポリマー構造の補強材としてポーラスアルミニウムの適用が検討されている [31]。

工作機械用途においては、軽量でかつ曲げ剛性が高く加工中の振動も抑制できることから、サンドイッチパネルを切削機械に適用された例がある [32]。

建築用途においても、サンドイッチパネルが注目されている。従来の材料に比べて、軽量で高い曲げ剛性、電磁波シールド機能、燃焼に対する抵抗、遮音性、エネルギー吸収と振動抑制機能に優れるため、様々な建材への展開が期待されている。また、大幅な部材重量減少による輸送コストの低下や施工性の向上、構造簡略化なども期待できる。実用化の障害としては、材料コストが高いこと、接合技術が十分に確立されていないこと、新しい材料であるためユーザーからの信頼が十分得られていないこと、が挙げられる [33]。

燃料電池・太陽光パネル用途では、燃料電池のガス拡散層や電極、太陽エネルギー収集システムの熱伝達媒体として使用されることで電気性能を向上させることが期待されている。特にポーラス金属が有する優れた熱伝導率と高い表面積は、太陽エネルギー収集システムにとって理想的な伝熱部材となりうる。燃料電池用途に対してはニッケル製のポーラス金属の有用性が報告されているが、太陽光パネル用途ではまだ検討が十分にされていない。加えて燃料電池用途においては、ポーラス金属をコーティングし、耐食性や疎水性などを付与する事が必要とされている [34]。

熱交換用途では、様々なタイプの熱交換器におけるポーラス金属の効果が検証されている。いくつかの熱交換器において、特に気孔率が高く熱伝導性の高いポーラス金属を用いた場合に伝熱性能を改善することが示されている。また、太陽光熱交換器やマイクロ熱交換器、二相流熱交換器においてはさらなる研究の余地があると言われている [35]。

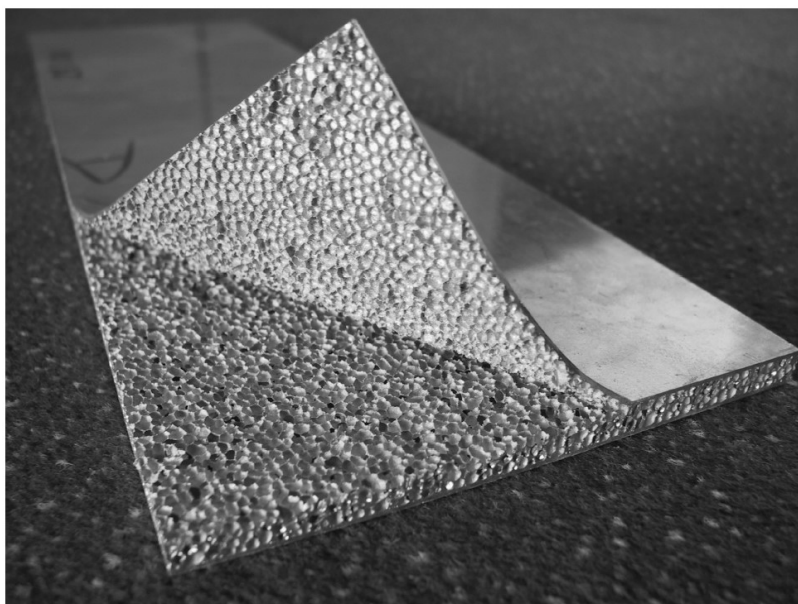


Fig. 1-8 Aluminium foam sandwich (AFS).

Face steel sheet has been peeled off to make the pore structure visible [31].

### 1.1.2 ポーラスアルミニウムの熱マネジメント用途への適用

ポーラスアルミニウムは、アルミニウムを構成材料に用いているため、他のポーラス金属に比べて製造が容易であり、軽量性および熱伝導性に優れるという特徴がある。一方で、高温下で使用される用途や、高強度が求められる用途には適用が難しい [30]。

このポーラスアルミニウムの軽量性と熱伝導性を活かし、輸送機器分野における熱マネジメント部材としての適用が検討されている。例えば、ハイブリット車や電気自動車の普及が進むと、エンジンから供給される熱が不足し、発熱のために電池のエネルギーを消費することが予想される。そのため、可能な限り他の機器で発生する熱エネルギーを有効活用することが求められている。また、モーターやバッテリーなどの電子機器では、駆動時には発熱が大きくなるために冷却し、休止時には運転のために予熱を与え、なるべく一定の温度で使用されることが望まれる [36]。

このような熱マネジメントの要求に対して、蓄熱材料の適用が検討されている。蓄熱材料は大きく顕熱型、潜熱型、化学反応型に分類され、蓄熱容量と制御性がトレードオフの関係にある [37]。潜熱型蓄熱材料は PCM(Phase Change Material)と呼ばれ、多くの場合固体と液体の相変態時の潜熱を利用する。熱交換対象が高温の時には、固体から液体になる際の吸熱反応により熱を蓄え、低温の時には液体から固体になる際の発熱反応により熱を放出する。使用する温度域や求められる容量によって様々な材料が提案されて

おり、パラフィン、塩水和物等が代表例である [38, 39]。PCM は水などの顕熱型蓄熱材よりも蓄熱容量が高く、ゼオライトなどの化学反応型蓄熱材よりも反応の制御が容易であるため幅広い用途への実用化が期待されている。しかし、PCM 自体の熱伝導性が低いため、熱交換反応が進みにくいという問題があった [40]。そこで、解決策の一つとして、Fig. 1-9 のようにポーラスアルミニウムを PCM と複合し、熱交換速度を向上させた複合蓄熱材料を実現することが考えられている [41, 42, 43]。ポーラスアルミニウムを様々な PCM と複合させて実験的に熱交換特性を評価する研究や、理論モデルを構築し計算シミュレーションにより複合蓄熱材料の特性を評価する研究などが行われている [44, 45]。しかし、この複合蓄熱材料を熱交換対象に接合する方法について検討された研究は少ない。

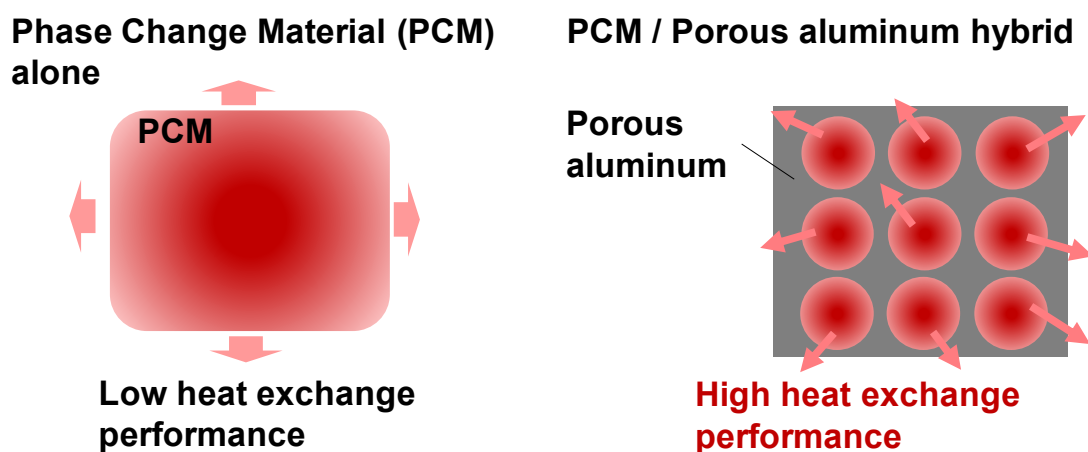


Fig. 1-9 Difference of heat exchange performance between PCM and PCM/Porous aluminum hybrid.

## 1.2 ポーラスアルミニウムの接合技術に関する課題

ポーラスアルミニウムと PCM の複合蓄熱材を金属製の熱交換対象に接合する際には、両金属間を材料的に結合する材質的結合[46]（以後、金属結合と呼ぶ）と気孔構造の維持が必要である。両金属が金属結合により一体化することで、接合界面の接触抵抗による熱交換の阻害を防ぐことができる。過去の研究において、導電性エポキシ接着剤を用いて金属発泡体を金属基盤に接合して伝熱性を評価したところ、接触抵抗による影響で著しく性能が低下し、熱を効果的に伝えられる金属結合技術が必要であると報告されている [47]。一方、気孔構造の維持は、PCM の含有量と分布を適切に確保するために必要である。気孔構造が変化すると所定の PCM 量を均質に保持できず、熱交換特性を阻害する。



しかし、従来の接合方法では、ポーラスアルミニウムの接合において金属結合と気孔構造維持を両立することは困難であった。ボルトやリベットを用いた機械的締結、および接着剤を用いた接合では、金属結合が形成されない。金属結合技術として知られている拡散接合 [48] では、高温に加熱した状態で接合界面に圧力を加える必要がある。その際、ポーラス金属はバルク金属に比べて圧縮耐力が低く、一般的な開気孔型の場合、圧縮耐力が相対密度の 1.5 乗に比例することが知られている [49]。例えば気孔率 90% のポーラスアルミニウムを用いた場合、573 K 程度の加熱であっても 1 MPa 以下の応力で変形し、気孔構造が変化するという報告がある [50]。アルミニウムの拡散接合に必要とされる接合界面への圧力は 1~2 MPa [51] であるため、ポーラスアルミニウムでは形状維持が困難である。接合助剤に超塑性材を用い、より低い接合圧力でポーラスアルミニウムの拡散接合を実現する方法が提案されている [52]。しかし、0.2 MPa 程度の接合圧力を加える必要があり、接合対象の形状や方向が限定される。さらに、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る、生産性が低いという課題がある。その他の金属結合技術としてろう付やはんだ付が挙げられる。接合時に液相を利用するため、小さい接合圧力で、多方向の接合が可能である [53]。また、接合温度での保持時間は数百 s 程度であり、拡散接合より生産性に優れる。しかし、接合のために供給された液相が気孔を充填してしまう (Fig. 1-10 中の赤矢印部) という難点がある [54]。

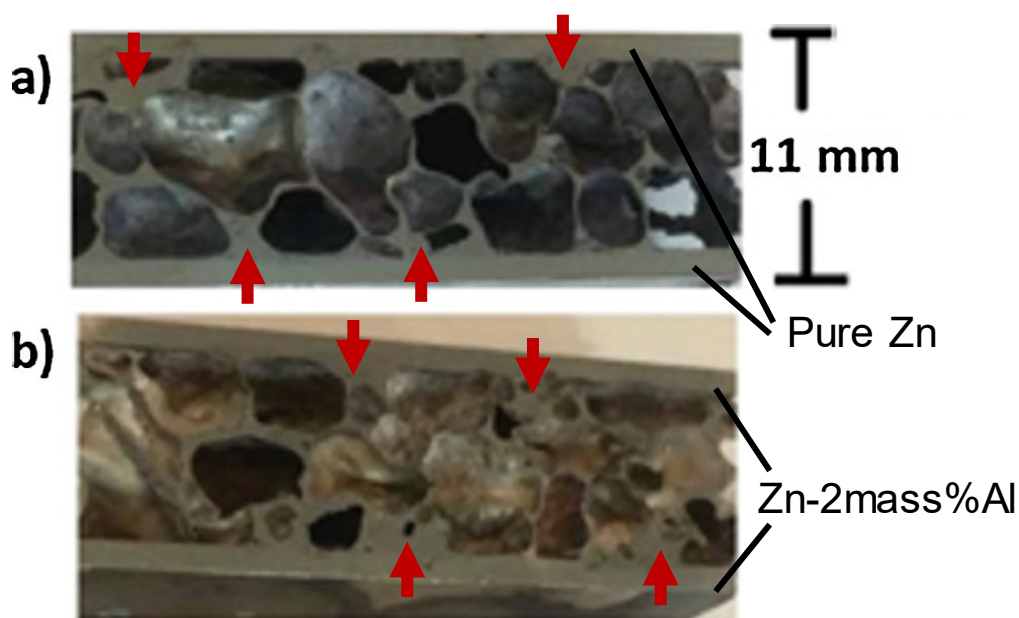


Fig. 1-10 Macrograph of cross-section of aluminum foam sandwich: (a) brazed using pure Zn, (b) brazed using Zn-2mass%Al sheet [54]. Red arrows indicate filled pore.

### 1.3 本研究の目的

上述の通り、ポーラスアルミニウムを熱交換用途に適用する上では、伝熱特性を損なわずに熱交換対象部材と接合することが必要である。そこで本研究では、金属結合形成と気孔構造維持を両立するポーラスアルミニウムの接合技術確立することを目的に、以下の3点を検討した。

◆液相量を微量に制御可能な新たなろう付用材料の考案と実証

◆新たなろう付用材料を用いたポーラスアルミニウムの接合における、金属結合形成と気孔構造維持の検証

◆上記接合における接合品質に影響を及ぼす因子の明確化

なお、本研究では軽量性と熱伝導性の観点から、熱交換対象部材もアルミニウム材料（バルク金属）とした。

### 1.4 本論文の概要

本論文では、ポーラスアルミニウムの接合技術について研究し、上述の課題を解決すべく検討した結果を述べる。具体的には、接合時に発生する液相の量を微量に制御可能なろう付用材料によるポーラスアルミニウムの接合を検討した。従来のろう付用材料では、材料製造プロセスや組立プロセスの制約から、接合時に発生する液相量がごく微量となる材料を使用するのは現実的ではなかった。そして、ろう材は接合時にほぼすべて熔融し流動するため、過剰な液相による気孔の充填を抑制するのは困難であった。そこで、まず接合時に発生する液相の量を微量に制御可能なろう付用材料を検討した。接合加熱時に部分熔融状態となるよう合金組成を設計し、材料中に部分的に発生した液相によりろう付する技術を考案し、実証した。また、このろう付用材料中に発生する液相の分布や接合性を調査し、液相量の制御因子を提案した。

次に、上記ろう付用材料を用いて、ポーラスアルミニウムの接合が可能か検証した。液相量を微量に制御できるため、気孔を充填することなく金属結合が形成されることを期待した。実験の結果、気孔を充填することなく金属結合が形成されていたが、気孔構造が変化し気孔率が低下するという新たな課題が抽出された。気孔構造変化の原因を調査し、ろう付用材料から供給される液相の作用によるものであることを明らかにした。また、ポーラスアルミニウム中の液相の移動挙動を調査し、液相移動メカニズムを提案した。さらに本論文では、接合時のポーラスアルミニウムの気孔構造変化と液相移動現象を詳しく調査した。ろう付時間を変化させた試験片を作製し、気孔構造変化と液相移動現象

の時間変化を明らかにした。また、金属組織変化から液相移動形態を特定し、気孔構造変化に支配的に影響する因子を指摘した。

これらの研究結果は、ポーラスアルミニウムの金属結合形成が可能であることを示すとともに、さらなる接合品質向上のための手法を示唆している。従って、今後のポーラスアルミニウムの熱マネジメント用途への適用に対し、重要な貢献をする成果であると考えられる。

以上の研究内容を報告する本論文の構成は以下のとおりである。

第2章では、従来のろう付用材料を用いたろう付の原理と特徴を述べ、新たに考案した接合時に発生する液相量を微量に制御可能なろう付用材料について解説する。その後、ろう付用 Al-Si 系合金材を用いたろう付における接合性および耐変形性に及ぼすケイ素量の影響を実験的に明らかにし、接合時に発生する液相量を微量に制御可能なろう付用材料によるろう付を実証した。この時、ケイ素量が増加するほど接合性が増加する一方で耐変形性が低下することを明らかにした。また、接合時の液相発生メカニズムをその場観察手法を用いて調査し、接合後の金属組織観察結果と合わせて解析することで、液相量の制御因子を提案した。

第3章では、前章で実証したろう付用材料を用いてポーラスアルミニウムの金属結合形成を試みた結果について述べる。これは本研究独自のアプローチである。液相量の制御により、気孔を充填することなく金属結合が形成されていたが、気孔構造変化によるポーラスアルミニウムの変形という新たな課題が確認された。気孔構造変化の原因を特定するために、種々の条件で接合したポーラスアルミニウム内部の気孔構造変化を定量的に評価し、ろう付用材料から供給された液相の作用によって気孔構造変化が起こったことを明らかにした。また、液相の痕跡を示すケイ素分布の分析や、気孔率0%の緻密なアルミニウム粉末焼結材を用いた比較実験を行い、ポーラスアルミニウム中への液相移動メカニズムを提案した。

第4章では、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ために、液相移動現象を詳しく調査した結果を述べる。気孔構造変化とその原因である液相移動現象の挙動を調査し、支配因子を明らかにすることで、解決手法の提案を目指した。具体的には、ろう付時間を変化させてアルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムをろう付し、液相移動現象、結晶粒径変化、気孔構造変化やケイ素分布を分析した。アルミニウム粉末焼結材は、ポーラスアルミニウムと同様の製法で作製した気孔率0%の焼結材であり、ポーラスアルミニウムのセル壁を模擬したものである。アルミニウム粉末焼結材とポーラスアルミニウムの挙動を比較することで、気孔の影響を調査した。それにより、液相のポーラスアルミニウム中への移動は、時間の平方根に比例して進んでおり、表面張力を駆動力とする一種の毛細管現象と捉えられることを示した。また、液相がアルミニウム中の旧粉末界面を経路に移動した後、液膜移動による結晶粒成長が起こったことを明らかにした。さらに、液相移動現象と気孔構造変化の進行を比較し、液相移動

現象のうち、液膜移動による結晶粒成長過程において気孔構造変化が支配的に起こっている可能性を指摘した。

第5章は総論であり、本研究で実証した接合時に発生する液相量を微量に制御できるろう付用材料、それを用いたポーラスアルミニウムの接合技術の検討結果と新たな課題、さらにその接合における気孔構造変化と液相移動現象の調査結果、について要約する。最後に将来の展望について述べ、本論文の結びとする。

## 参考文献

- [1] A. Jahan, K. L. Edwards, M. Bahraminasab: Multi-criteria Decision Analysis for Supporting the Selection of Engineering Materials in Product Design (2016). Elsevier.
- [2] G. J. Davis, S Zhen: J. Mater. Sci., 18 (1983), 1899-1911.
- [3] J. Baumeister, J. Banhart, M. Weber: Mater. Design, 18 (1997), 217-220.
- [4] J. Banhart: Europhysics News (1999), 17-20.
- [5] J. C. Marx, S. J. Robbins, Z. A. Grady, F. L. Palmieri, C. J. Wohl, A. Rabiei: Appl. Surf. Sci., (2019), in press.
- [6] W. D. Callister, Jr., D. G. Rethwisch: Fundamentals of Materials Science and Engineering, 4 (2013).
- [7] S. Mridha: Metallic Materials (2016), Elsevier.
- [8] U. Zerbst, M. Madia, C. Klinger, D. Bettge, Y. Murakami: Eng. Fail. Anal., 97 (2019), 759-776.
- [9] A. M. Mahalle, B. N. Jajoob: Appl. Therm. Eng., 51 (2013), 899-907.
- [10] B. H. Smith, S. Szyniszewski, J. F. Hajjar, B. W. Schafer, S. R. Arwade: J. Constr. Steel. Res., 71 (2012), 1-10.
- [11] H. P. Degisscher, B. Kriszt: Handbook of cellular metals, 1 (2002).
- [12] A. Jinnapat, A Kennedy: Metals, (2012), 122-135.
- [13] J. Banhart: Adv. Eng. Mater., 15 (2013), 82-111.
- [14] J. Banhart: Prog. Mater. Sci., 46 (2001), 559-632.
- [15] A. E. Simone, L. J. Gibson: Acta Mater., 9 (1998), 3109-3123.
- [16] L. Ma, Z. Song: Scripta Mater., 39 (1998), 1523-1528.
- [17] A. E. Simone, L. J. Gibson: Acta Mater., 44 (1996), 1437-1447.
- [18] M. Bram, C. Stiller, H. P. Buchkremer, D. Stöver, H. Baur: Adv. Eng. Mater., 2 (2000), 196-199.
- [19] 袴田昌高, 馬淵 守: 軽金属, 62 (2012), 313-321.
- [20] Y. Y. Zhao, D. X. Sun: Scripta mater., 44 (2001), 105-110.
- [21] M. Hakamada, Y. Yamada, T. Nomura, Y. Chen, H. Kusada, M. Mabuchi: Mater. T. JIM, 46 (2005), 2624-2628.
- [22] M. C. Oliveira, R. E. Coelho: Mater. Sci. Forum, 899 (2017), 517-522.
- [23] 新井勇太: “相互浸透層構造制御による金属/樹脂接合体の高強度化”, 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 修士論文, 2015.
- [24] F. G. Moreno: Materials, 9 (2016), 1-27.
- [25] I. W. Hall, M. Guden, C. J. Yu: Scripta Mater., 43 (2000), 515-521.

- [26] U. Ramamurty, A. Paul: *Acta Mater.*, 52 (2004), 869-876.
- [27] O. B. Olurin, N. A. Fleck, M. F. Ashby: *Mater. Sci. Eng.*, A291 (2000), 136-146.
- [28] D. Lehmhus, C. Marschner, J. Banhart: *J. Mater. Sci.*, 37 (2002), 3447-3451.
- [29] H. Nakajima: *Proc. Jpn. Acad.*, B 86 (2010), 884-899.
- [30] V. C. Srivastava, K. L. Sahoo: *Materials Science Poland*: 25 (2007), 733-753.
- [31] J. Banhart: *Int. J. Vehicle Design*, 37 (2005), 114-125.
- [32] R. Neugebauer, T. Hipke: *Adv. Eng. Mater.*, 8 (2006), 858-863.
- [33] T. Hipke, J. Hohlfeld, S. Rybandt: *Procedia Materials Science*, 4 (2014), 133-138.
- [34] W. C. Tan, L. H. Saw, H. S. Thiam, J. Xuan, Z. Cai, M. C. Yew: *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 96 (2018), 181-197.
- [35] S. Rashidi, M. H. Kashefi, K. C. Kim, O. S. Abianeh: *Appl. Energ.*, 243 (2019), 206-232.
- [36] S. Inoue, H. Fujii, N. Yokoyama, Y. Takano, N. Arita, Y. Sakajo: *DENSO Technical Review*, 22 (2017), 21-32.
- [37] S. N. Avghad, A. J. Keched, A. Kousal: *Thermal Energy Storage: A Review*, 13 (2016), 72-77.
- [38] C. Wani, P. K. Loharkar: *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017), 10264-10267.
- [39] J. P. D. Cunha, P. Eames: *Appl. Energ.*, 177 (2016), 227-238.
- [40] M. A. Maghalseh, K. Mahkamov: *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 92 (2018), 62-94.
- [41] J. Chen, D. Yang, J. Jiang, A. Ma, D. Song: *Procedia Materials Science*, 4 (2014), 389-394.
- [42] P. Sivasamy, A. Devaraju, S. Harikrishnan: *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018), 14423-14431.
- [43] T. U. Rehman, H. M. Ali, M. M. Janjua, U. Sajjad, W. M. Yan: *Int. J. Heat Mass Tran.*, 135 (2019), 649-673.
- [44] M. Esapour, A. Hamzehnezhad, A. A. R. Darzi, M. Jourabian: *Energ. Convers. Manage.*, 171 (2018), 398-410.
- [45] J. Yu, Y. Yang, X. Yang, Q. Kong, L. Yanhua, J. Yan: *Energy Procedia*: 152 (2018), 984-989.
- [46] 才田一幸：精密理工学会誌, 77 (2011), 273-277.
- [47] C. T'Joel, P. D. Jaeger, H. Huisseune, S. V. herzeele, N. Vorst, M. D. Paepe: *Int. J. Heat Mass Tran.*, 53 (2010), 3262-3274.
- [48] H. Lin, H. Luo, W. Huang, X. Zhang, G. Yao: *J. Mater. Process. Tech.*, 230 (2016), 35-41.

- [49] A. G. Evans, J. W. Hutchinson, M. F. Ashby: Prog. Mater. Sci., 43 (1999), 171-221.
- [50] M. Hakamada, T. Nomura, Y. Yamada, Y. Chino, H. Hosokawa, T. Nakajima, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi: J. Mater. Res., 20 (2005), 3385-3390.
- [51] T. Enjo: J. Japan inst. Light Metals, 39 (1989), 58-66.
- [52] K. Kitazono, A. Kitajima, E. Sato, J. Matsushita, K. Kuribayashi: Mater. Sci. Eng., A 327 (2002), 128-132.
- [53] K. Namba: J. Japan inst. Light Metals, 43 (1993), 111-124.
- [54] G. Ubertalli, M. Ferraris, M. K. Bangash: Composites: Part A 96 (2017), 122-128.





## 第2章 ろう付用 Al-Si 系合金材を用いたろう付における接合性および耐変形性に及ぼすケイ素量の影響

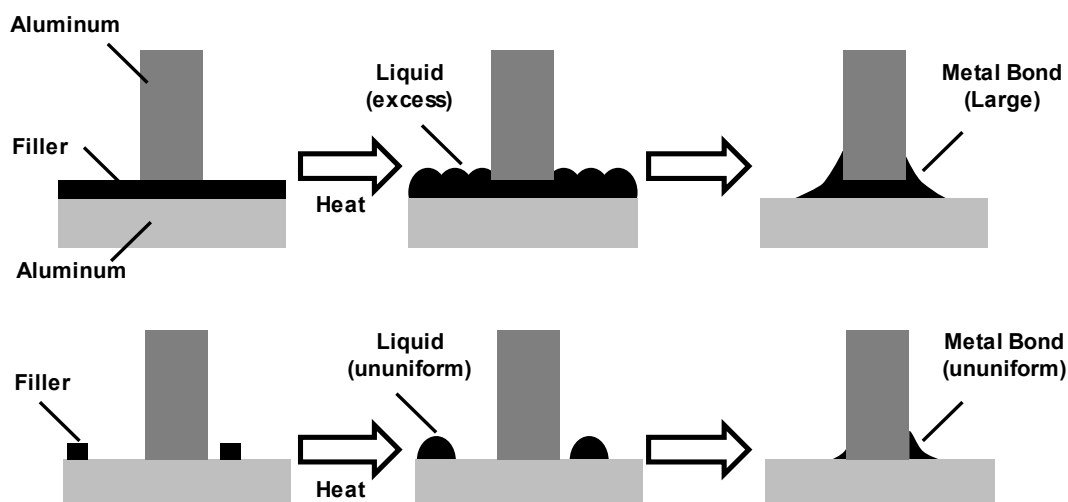
### 2.1 緒言

第1章では、ポーラスアルミニウムを熱交換用途へ適用するために、金属結合形成と気孔構造維持を両立する接合技術が必要であることを述べた。また、従来のろう付・はんだ付では、金属結合形成は可能だが、液相がポーラスアルミニウムの気孔を充填してしまうという課題があった。本研究では、ポーラスアルミニウムを熱交換対象のアルミニウム部材と接合するために、アルミニウム同士の接合技術として一般的に利用されているろう付に注目した [1-5]。従来のろう付では、被接合部材の少なくとも一方にろう材を張り合わせたクラッド材を用いるか、ワイヤーろうやペーストロウといった置きろうが用いられている [6,7]。このろう付用材料では、材料製造プロセスや組立プロセスの制約から、接合時に発生する液相量がごく微量となるよう制御するのは困難であった。液相を微量にする場合は、非常に薄いろう付用材料を用いる手法が考えられるが、通常材料よりもさらに薄いろう材を製造することは困難であり限界がある。また、微細に分割したろう材を設置する手法が考えられるが、生産性が低く均質な接合が困難と考えられ現実的ではなかった。また、使用されるろう材は基本的にほぼすべて溶融し流動するため、過剰な液相による気孔の充填を抑制するのは困難であった。そこで、まず接合時に発生する液相の量を微量に制御可能なろう付用材料を検討した。均質な材料を部分溶融させて液相を供給する手法により、接合時に供給される液相量を、マクロ的な均質性を維持しながら、部分溶融の割合（液相率）によって微量に制御可能と考えた。Figure 2-1 に従来のろう付との違いを模式的に示す。

ろう付に関する過去のクラッド材の知見 [8] から、ろう材として用いられる Al-Si 系合金材のケイ素量を低減すると、加熱時に発生する液相量が減少し、残存する固相量が多くなり、ろう材層が流出せずろう付後も残存する現象が確認されていた。我々はこの現象に着目し、さらにケイ素量や金属組織を制御することで、熱交換対象部材としての形状を維持しつつ、ごく微量な液相を供給できると考えた。しかし、ケイ素量が低すぎると液相量が過度に減少し、接合性を確保するのが困難になる懸念があった。また、半溶融状態では、液相量の増加により急激に材料の強度が低下することが報告されており [9]、ケイ素量が多すぎるとろう付加熱中の耐変形性が低下し、自重や表面張力に対して形状を維持できず気孔を充填してしまう懸念があった。そのため、まずケイ素量による両特性への影響を明確にする必要があった。そこで本章では、ろう付用 Al-Si 系合金材におけるケイ素量に

よる接合性および耐変形性への影響を明らかにし、本接合技術を実証することを目的とした [10]。

### Conventional Brazing



### Our New Brazing

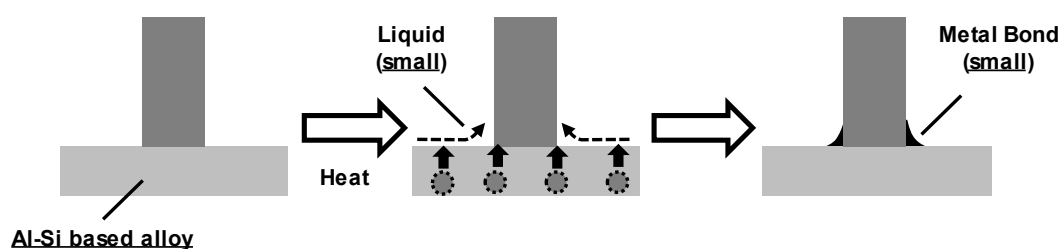


Fig. 2-1 Differences between conventional brazing and our new brazing.

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 ろう付用 Al-Si 系合金材の作製

本実験に検討したろう付用 Al-Si 系合金材（以後 Al-Si 材，と呼ぶ）の合金組成を Table 2-1 に示す。DC 鋳造，熱間圧延，冷間圧延，中間焼鈍，最終冷間圧延の各工程を経て，最終板厚 0.2 mm，H12 調質の圧延板を作製した。ケイ素量の影響を明らかにするために，先行文献 [8] を参考にケイ素量を 3 水準に変化させた。また，板厚は先行文献と同一の 0.2 mm とした。また，相手材として，板厚 0.05 mm の A3003 アルミニウム合金材を用意した。A3003 等の Al-Mn 系合金は，固相線温度が比較的高いためろう付温度において液相を生成せず，かつフラックスの作用を阻害しないため，ろう付用材料の心材や相手材として一般

的に用いられている。本実験では、新たな接合技術の実証に主眼を置いているため、ポラスアルミニウムではなく、バルク金属のアルミニウム合金材を相手材とした。

Table 2-1 Chemical compositions of Al-Si based alloy sheets

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al-2mass%Si	1.9	0.03	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.
Al-3mass%Si	2.9	0.04	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.
Al-4mass%Si	3.9	0.05	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.

## 2.2.2 ろう付試験方法

前述の Al-Si 材および相手材を用いて、Fig. 2-2 に示す形状の試験片を作製した。板厚 0.2 mm の Al-Si 材を幅 16 mm、長さ 70 mm に切断し、ベース材とした。板厚 0.05 mm の相手材を幅 16 mm、長さ 300 mm 程度に切断した後、コルゲート加工機を通して、フィン高さ 5 mm、フィンピッチ 2.5 mm、先端曲率半径 0.3 mm のフィン形状に加工し、長さ 60mm に切断してフィン材とした。フィン材を挟むようにベース材を設置し、さらにその両外側に、幅 16 mm、厚さ 1 mm のベース材よりも約 50 mm 長いステンレス製板材を設置し、ステンレス製板材の両端に取り付けられたねじとボルトを締め、両ステンレス製板材を固定することで、ベース材とフィン材を間接的に固定した。固定の強さはベース材とフィン材が落下しない程度の最小限に留めた。

組み立てた試験片を、フッ化物系フラックス（森田化学製、製品名称 FL7）を 5mass% 含む溶液に浸漬し、343 K の恒温槽で 600 s 乾燥した。その後、雰囲気制御ろう付炉（ノコロックブレージング炉）を用い、窒素雰囲気中で 873 K、180 s のろう付加熱を行った。この時、窒素雰囲気中の酸素濃度を 50 ppm 以下、露点を 323 K 以下に管理した。炉中の温度を 873~883 K に管理し、試験片に設置した熱電対の温度が 873 K $\pm$ 2 K を示す状態で 180 s 保持した。各 Al-Si 材につき一つのろう付試験片を作製した。

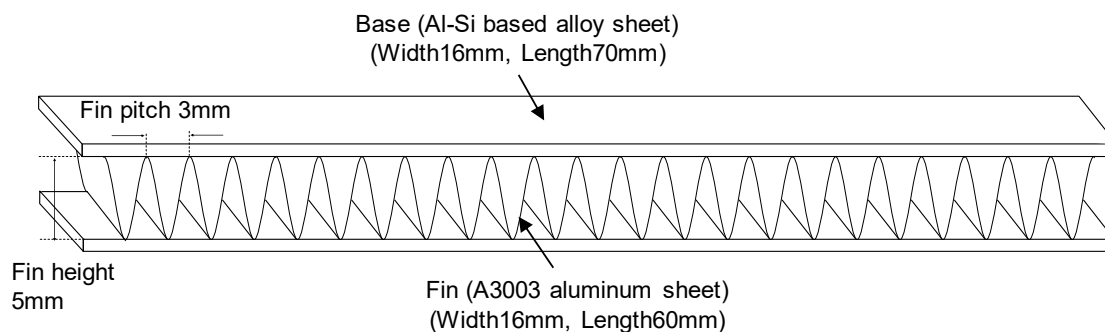


Fig. 2-2 Schematic image of a brazing test piece.

### 2.2.3 観察および評価方法

接合性および耐変形性の評価方法を以下に示す。作製したろう付試験片を長さ 20 mm 程度に切断し、幅方向に垂直な断面を観察できるようエポキシ系樹脂に埋め込んだ。この時、ろう付試験片 1 つにつき 1 つ観察用サンプルを採取した。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、ケラー氏液 ( $\text{HNO}_3$ :2.5%,  $\text{HCl}$ :1.5%,  $\text{HF}$ :1.0%,  $\text{H}_2\text{O}$ :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。フィン材とベース材が接合している部位を 1 サンプルにつき三箇所撮影した。光学顕微鏡観察像から、画像解析ソフト (ImageJ [11]) を用いて接合部長さを測定して接合性を評価した。接合部長さの測定例を Fig. 2-3 (a) に示す。接合部に形成されているフィレットにおける、両方の R 部が最も近づく 2 点を直線で結び、その長さを測定した。また、同じ光学顕微鏡観察像を用い、ベース材の変形量を測定して耐変形性を評価した。変形量の測定例を Fig. 2-3 (b) に示す。ベース材の下側の板表面のうち、未変形部を結ぶ補助線を引き、元の板形状を再現し、補助線から最もベース材が離れている点と補助線との距離を画像解析ソフト (ImageJ) で測定して変形量を求めた。

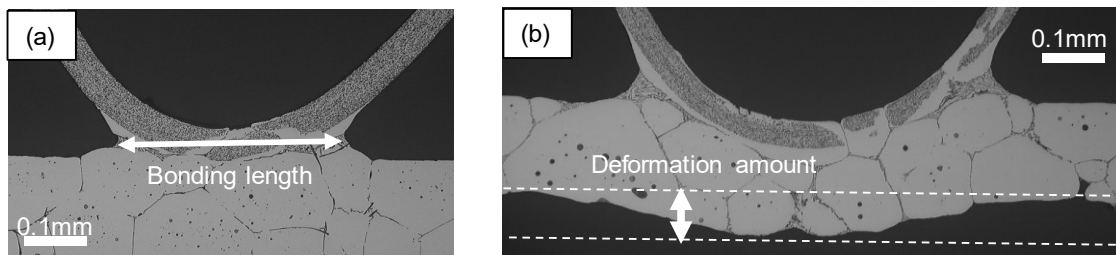


Fig. 2-3 Measurement examples of (a) bonding length and (b) deformation amounts.

また、ろう付加熱中の金属組織変化を観察するため、光学顕微鏡によるその場観察を行った。Al-Si 材の表面を、断面観察と同様の方法で研磨およびエッチングを行い、加熱ステージ(米倉製作所製, MS-TPS) に設置し、加熱しながら光学顕微鏡を用いて観察した。加熱時は、加熱ステージ内をアルゴン雰囲気にした。また、793 K まで 180 s で急速に加熱し、共晶温度近傍の 793 K から 873 K までは 0.17 K/s の速度で昇温した。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 接合性および耐変形性の評価

Figure 2-4 に Al-Si 材を使用しろう付した試験片の断面光学顕微鏡観察像を示す。ケイ素量が増加すると共に、接合部長さとベース材の変形量が増加する傾向が確認された。ろう付試験片の上下面をステンレス製板材で固定していたことから、液相の表面張力によっ

て Al-Si 材がフィン材に引き寄せられて変形したと考えられる。Figure 2-5 に接合部長さに及ぼすケイ素量の影響を示す。ケイ素量 2mass%においてもフィン材とベース材間には金属結合されたフィレットが形成されており、ケイ素量の増加に伴い接合部長さは直線的に増加していた。Figure 2-6 に変形量に及ぼすケイ素量の影響を示す。ケイ素量が 2mass%ではほとんど変形しないが、3mass%以上では大きな変形が確認された。また、3mass%以上では変形量のバラツキが大きかった。この結果から、形状を維持した上で、可能な限り接合部長さを確保する為には、ケイ素量を 2mass%以上 3mass%未満の範囲とするのが適切であると考えられた。

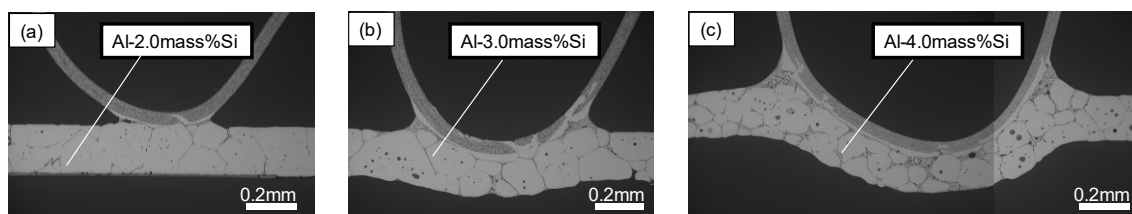


Fig. 2-4 Cross-sectional optical micrographs of the brazed test pieces made of the Al-Si based alloys: (a) Al-2.0mass%Si, (b) Al-3.0mass%Si, (c) Al-4.0mass%Si.

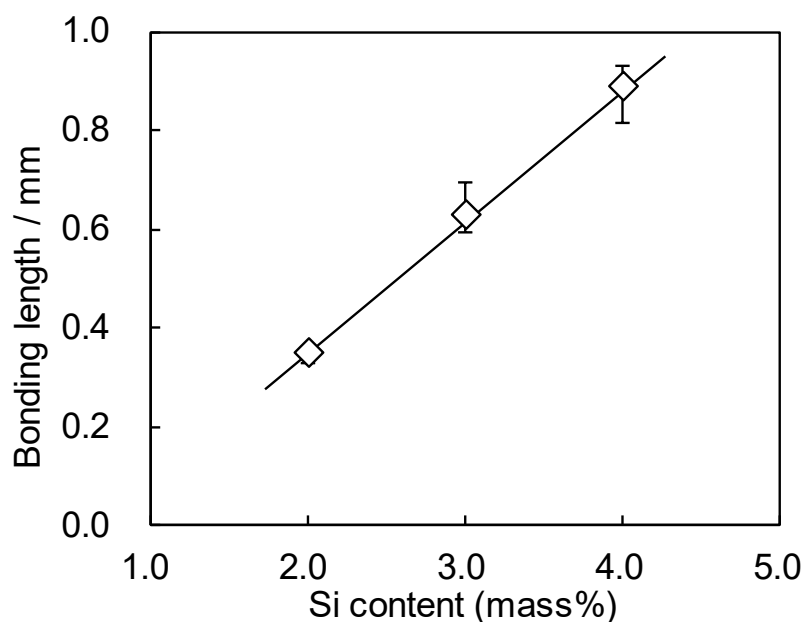


Fig. 2-5 Effect of the Si content on the bonding length.

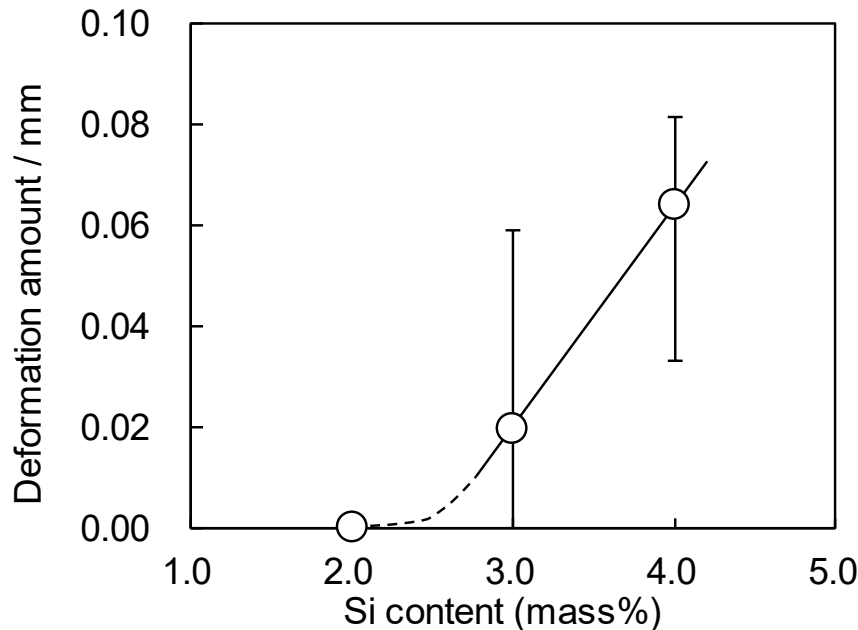


Fig. 2-6 Effect of the Si content on the deformation amount.

### 2.3.2 接合時の金属組織変化と接合メカニズム

Figure 2-5 および 2-6 に示すように、ケイ素量の増加に伴い接合性が向上し、耐変形性は低下した。その理由は、ケイ素量の変化により、ろう付加熱時に材料中に発生する液相量が増加したためと考えられる。ろう付加熱中に材料中に発生する液相量を測定することは困難であるが、平衡状態図から推定できる。Al-Si 2 元系平衡状態図 (Fig. 2-7 [12]) にて示されるとおり、Fig. 2-5 および 2-6 で使用した Al-2~4mass%Si において、873 K は共晶温度以上であり、液相と  $\alpha$ -Al 相の共存領域である。この領域では、この原理からケイ素量が多いほど液相の割合が多くなる。ケイ素量と、この原理によって求めた 873 K における平衡液相率の関係を Fig. 2-8 に示す。ケイ素量が増えるとともに平衡液相率が直線的に増加しており、本実験において材料中に発生する液相量も増加したと考えられる。また、本実験条件においては、約 2.5mass%以上のケイ素量で耐変形性が低下した。このケイ素量で状態図から算出された平衡液相率は約 20%であった。従って、本実験条件では約 20%以下の平衡液相率であれば十分な耐変形性を有すると考えられた。先行研究[9]から、Al-Cu 合金を半熔融状態に保ち高温で引張試験を行った際に、固相線温度より 10 K 程度高い温度において急激に強度が低下すると報告されている。本研究では引張試験のような荷重は与えていないが、半熔融状態における急激な強度低下という現象は共通と考えら

れる。液相率の閾値については、合金種、金属組織、変形形態などによって変化すると考えられ、詳細の解明には体系的な研究が必要がある。

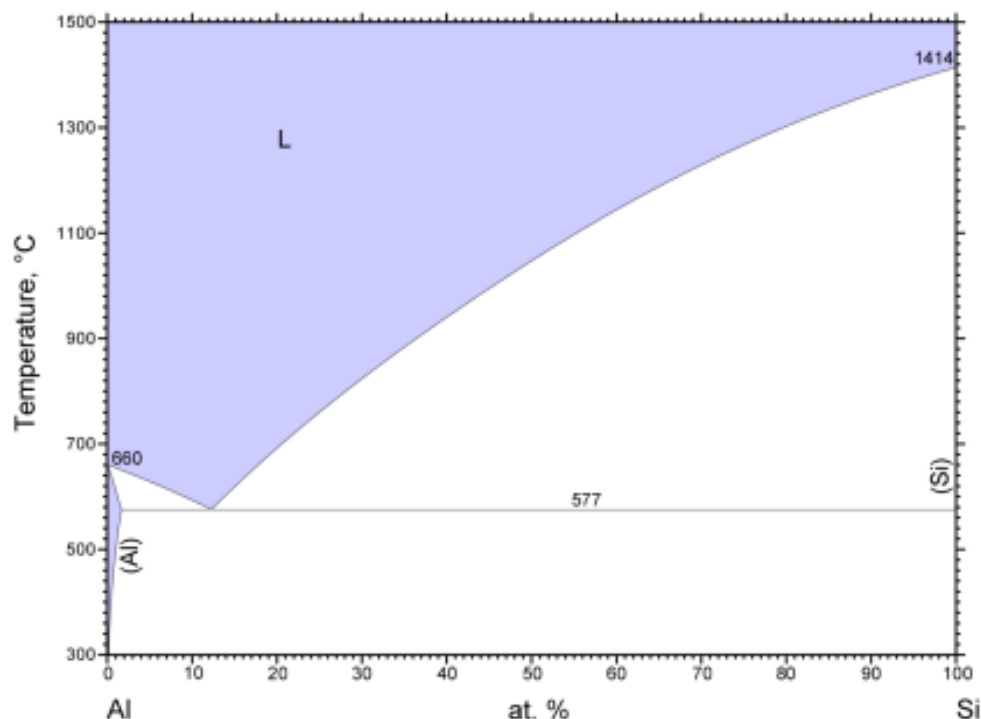


Fig. 2-7 Equilibrium phase diagram of Al-Si binary alloy [12].

ケイ素量変化に伴う液相量と金属組織の変化を調査するために、前述のろう付試験片のベース材の断面観察像を拡大したものを Fig. 2-9 に示す。接合部における変形等の影響を除外するため、接合部から離れた部位を観察した。いずれのケイ素量においても、円状の第二相と、線状の第二相が観察された。Figure 2-9 に示した画像は、二次元の断面観察像であるが、画像中のどこにおいても第二相は円状または太さの異なる線状に観察された。そのため、それぞれ三次元的には球状および膜状であると判断した。第二相の形態をより詳しく観察するために、Al-Si材の代表的な断面観察像を拡大したものを Fig. 2-10 に示す。矢印で示すように、円状、および線状の第二相はラメラ状の共晶組織を形成していた。Figure 2-11 に Al-Si 材の代表的な断面の EPMA 分析によるケイ素マッピング結果を示す。ケイ素が円状および線状に濃化していることが確認された。以上から、ろう付加熱後に観察された円状および線状の第二相は、液相が凝固した際に形成された  $\alpha$ -Al 相とケイ素相（第二相）から成る共晶組織の一部であった。この共晶組織の分布は、ろう付加熱中の液

相の分布と対応していると考えられる。すなわち、ろう付加熱時は材料中に球状の液相と膜状の液相が存在していたと考えられる。

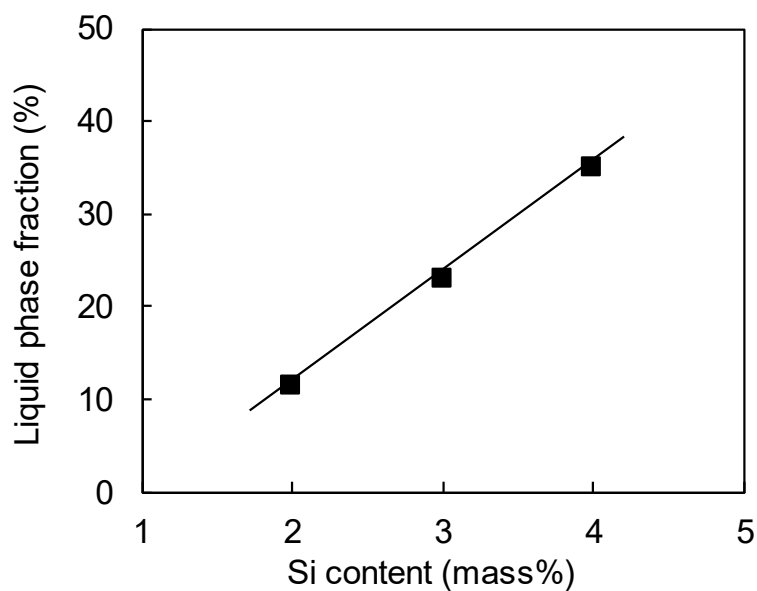


Fig. 2-8 Effect of the Si content on the liquid phase fraction calculated by Al-Si binary phase diagram at 873 K.

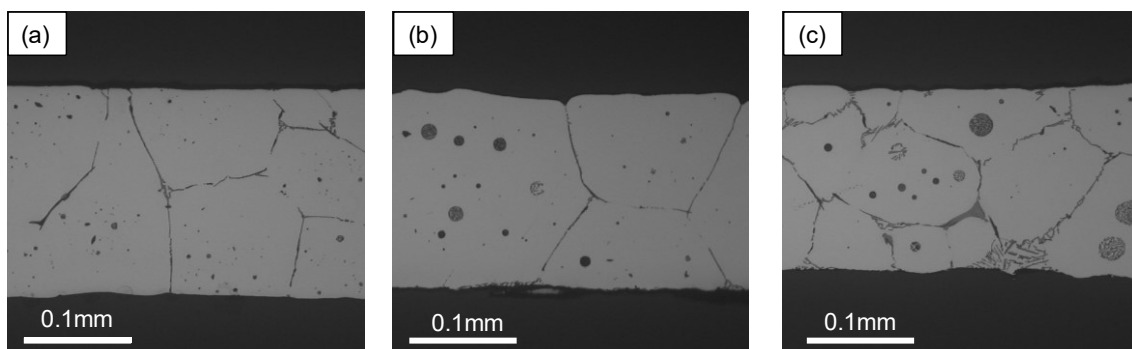


Fig. 2-9 High magnification cross-sectional optical micrographs of the Al-Si based alloys after brazing: (a) Al-2.0mass%Si, (b) Al-3.0mass%Si, (c) Al-4.0mass%Si.



Figure 2-9 に示した各ケイ素量の Al-Si 材の断面観察像から、円状の共晶組織の面積率を画像解析（旭化成製，A 像君）によって測定した。黒色に観察される円状の第二相の内部に形成されている  $\alpha$ -Al 相は共晶  $\alpha$ -Al 相と見なし，両者を包含した円状の共晶組織を画像解析した。その結果を Fig. 2-12 に示す。ケイ素量が多いほど，円状の共晶組織の面積率が直線的に増加した。なお，円状の共晶組織の面積率は，Fig. 2-8 に示した平衡液相率よりも小さい値を示していた。これは，材料中に発生した液相には，球状と膜状の種類があり，球状の液相に対応する円状の共晶組織しか測定していないためと考えられる。線状の共晶組織の面積率については，ラメラ組織の方向によっては，共晶  $\alpha$ -Al 相と隣接する初晶  $\alpha$ -Al 相の区別が困難なため，線の太さを特定できず測定できなかった。ただし，線状の共晶組織が交差する三重点において，ケイ素量が多いほど粗大な共晶組織が形成されていた。これらの円状および線状の共晶組織の増加傾向は，前述の状態図から求めたケイ素量と平衡液相率の関係を裏付けている。

以上の実験結果から，ろう付加熱時に球状および膜状の液相が発生していたことが示されたが，どのように発生したかは不明であった。そこで，ろう付加熱中の金属組織変化をその場観察した。固相線温度近傍における光学顕微鏡観察像を Fig. 2-13 に示す。Figure 2-13 (a) に示されるように，固相線温度以下の 823 K では，ケイ素粒子が分散していた。しかし，共晶温度を超えた 858 K (Fig. 2-13(b)) まで加熱すると，ケイ素粒子を起点に球状に液相が発生する様子が確認された。また，図中に矢印で示すように膜状に液相が発生する様子も観察された。さらに 863 K (Fig. 2-13(c)) まで加熱を継続すると，球状および膜状の液相が成長していた。その後は，液相が表面を覆って平滑になってしまったため観察が困難であった。以上の結果から，ろう付前に分散しているケイ素粒子を起点に，球状に液相が発生することが確認された。また，膜状の液相も合わせて発生することが確認された。

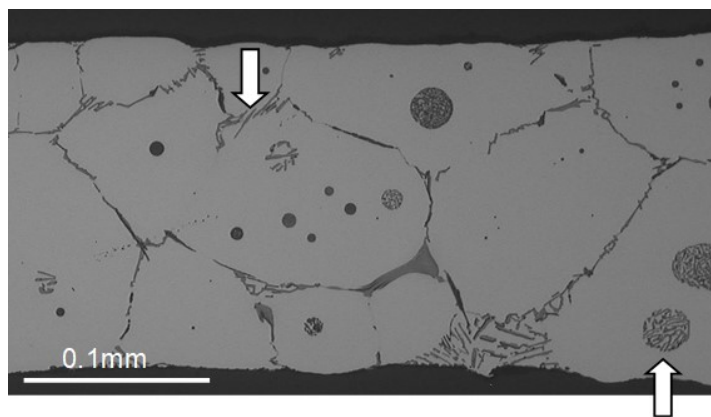


Fig. 2-10 Magnified image of liner and circular eutectic structures of the Al-Si based alloy after brazing.

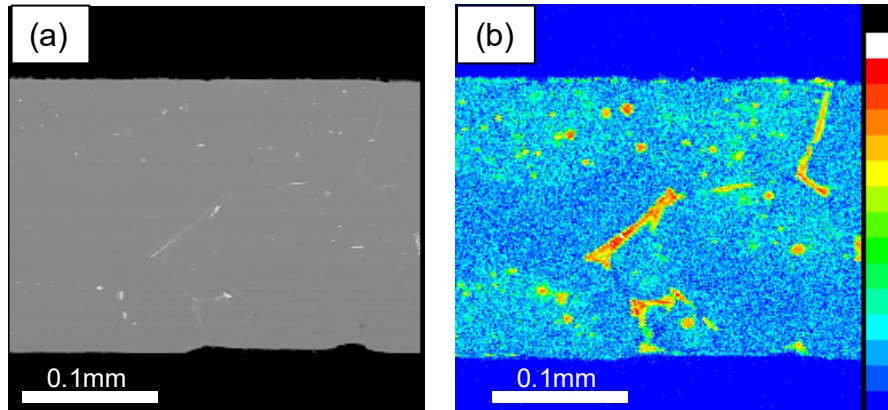


Fig. 2-11 Cross-sectional (a) backscattered electron image and (b) Si mapping image analyzed by EPMA of the Al-Si based alloy after brazing.

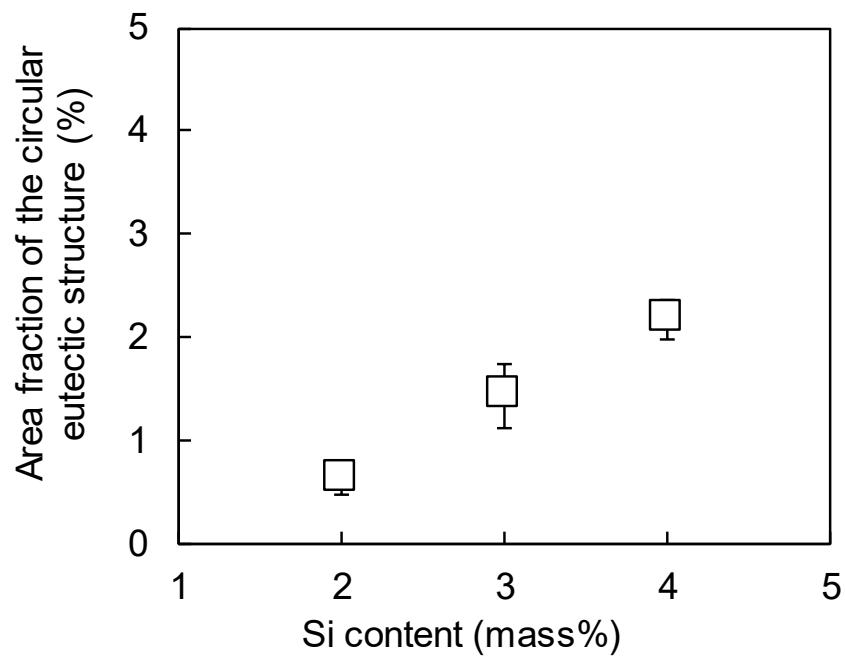


Fig. 2-12 Effect of the Si content on area fraction of the circular eutectic structure.

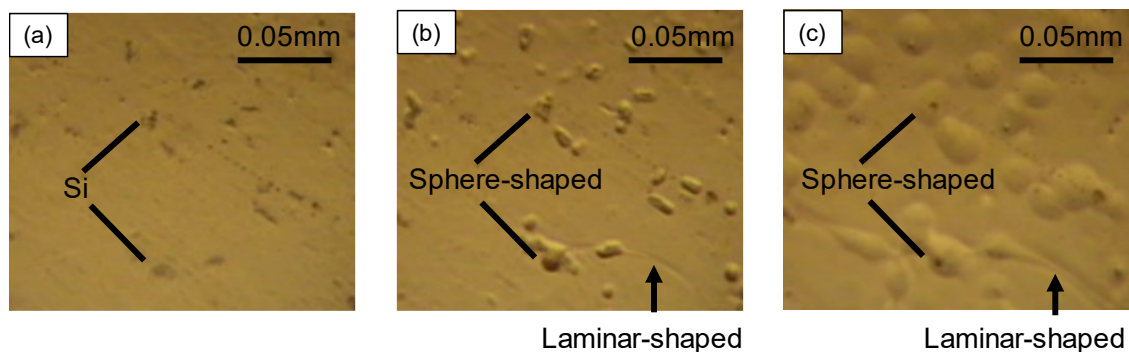


Fig. 2-13 In-situ observed images of the microstructure of the Al-Si based alloy in heating:  
(a) 823 K, (b) 858 K, (c) 863 K

液相が球状に発生する理由としては、固液界面エネルギーを最小化するように溶融反応が進むためという平衡論的な仮説や、溶融過程における局所的な濃度勾配と拡散のバランスによるという速度論的な仮説などが考えられるが、本実験ではそのメカニズムの解明には至っていない。特に液相中の局所的な濃度勾配や固液界面の位置については、凝固時に液相が二相に分離する際にその状態が変わると考えられるため、凝固後の成分分析等から溶融時の状態を推定することが困難である。本材料の溶融時の金属組織挙動をより詳しく解明するためには、計算的な手法と実験的な手法を織り交ぜたアプローチが必要と考える。一方、液相が膜状に発生する理由は、その形状や分布から、結晶粒界に沿って発生したためと考えられる。そこで、Al-Si 材のろう付加熱後の板表面の結晶粒組織を、バーカー氏液 ( $\text{HBF}_4\text{:H}_2\text{O} = 1\text{:}30$ ) を用いた陽極酸化で顕在化させ、偏光フィルターを使用して光学顕微鏡にて観察した結果を Fig. 2-14 に示す。結晶粒ごとに  $\alpha$ -Al 相のコントラストが変化しており、コントラストの異なる  $\alpha$ -Al 相の境界が結晶粒界である。また、円状および線状に黒く観察されるものが第二相である。陽極酸化法の影響により、第二相は実物よりも大きく観察されている点に留意が必要である。Figure.2-14 から、結晶粒界に対応して線状の第二相が形成しており、結晶粒界に沿って液相が発生したことが確認された。その理由は以下と考えられる。本材料は H12 調質のため、ろう付け加熱時に再結晶が生じ、その際の粒界移動時に溶質元素が集められ、粒界上のケイ素濃度が増大する。加えて、粒界は界面エネルギーによりマトリクスよりエネルギーが高い。以上の 2 点から、粒界に沿って液相が発生したと考えられる。これらの金属組織変化を模式的に Fig. 2-15 にまとめた。

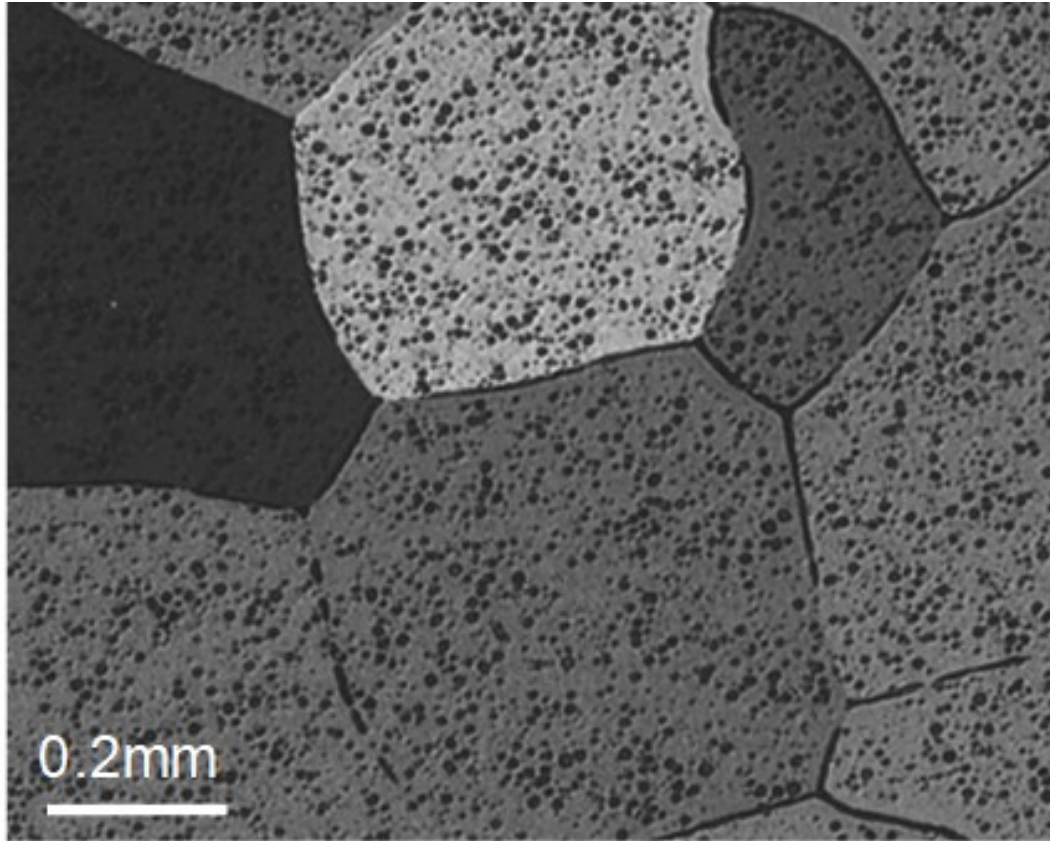


Fig. 2-14 Grain structure of the Al-Si based alloy after brazing

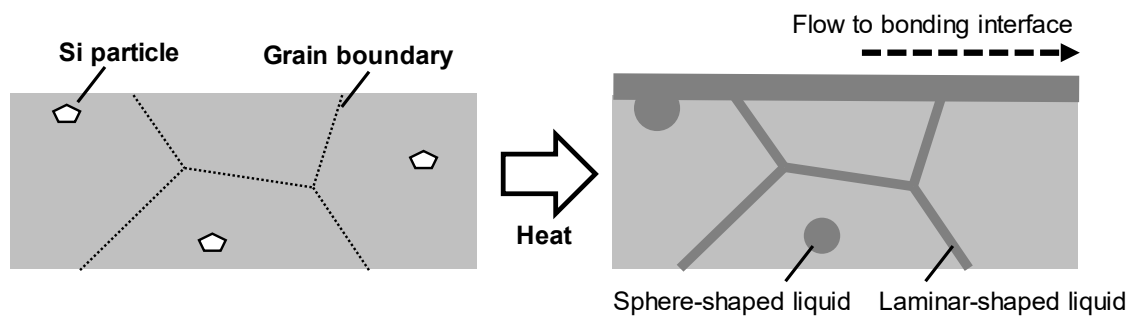


Fig. 2-15 Schematic images of microstructural change of the Al-Si based alloy in brazing.

## 2.4 結言

ろう付用 Al-Si 系合金材における，ケイ素量による接合性および耐変形性への影響を調査し，以下の点が明らかとなった。

- (1) ケイ素量の増加により，接合部長さが増加し，接合性が増加していた。
- (2) ケイ素量の増加により，変形量が増加し，耐変形性が低下していた。
- (3) ろう付用 Al-Si 系合金材中には，断面観察で円状および線状に観察される共晶組織が形成されており，ろう付加熱時には球状および膜状の液相が発生したことが示された。
- (4) ケイ素量の増加により，ろう付加熱時の平衡液相率が増加し，円状および線状の共晶組織が成長していた。
- (5) ろう付加熱時に，球状の液相はケイ素粒子を起点に，膜状の液相は結晶粒界を起点に発生していた。
- (6) ケイ素量の調整によりろう付時の液相率を変化させることで，ろう付時に材料全体に発生する平均的な液相量を微量に制御可能であることが示された。さらに，ミクロ的にはケイ素粒子分布や結晶粒界分布を制御することで，接合部に供給される液相を制御できる可能性が示唆された。

## 参考文献

- [1] 川瀬寛：アルミニウムブレーシングハンドブック，編集 アルミニウムブレーシングハンドブック編集委員会，軽金属溶接構造協会，(2004)，3-13.
- [2] 川瀬寛：軽金属，48 (1998)，426-431.
- [3] 中村雅勇：アルミニウム技術便覧，編集 軽金属協会，カロス出版，(1996)，826-836.
- [4] 納康弘：軽金属溶接，30 (2000)，130-142.
- [5] 竹内桂三：軽金属，41 (1991)，208-220.
- [6] 大家正二郎：アルミニウム技術便覧，編集 軽金属協会，カロス出版，(1996)，1233-1238.
- [7] JIS Z 3263 (2002).
- [8] 手島聖英，杉浦慎也，根倉健二，大河内隆樹，長谷川恵津夫，渥美哲郎，田中宏和，久富裕二：軽金属，64 (2014)，150-156.
- [9] 坂口信人，常川雅功，渡辺良夫：軽金属，63 (2013)，229-233.
- [10] 黒崎友仁，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.
- [11] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri: Nat. Methods 9 (2012), 671-675.
- [12] Murray J.L., and McAlister A.J: Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, Vol. 1, 1990, p 211-213.

## 第3章 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気孔構造変化と液相の挙動

### 3.1 緒言

第2章では、Al-Si 系合金材を部分溶融させることで、従来のろう付用材料よりも液相を微量に制御可能なろう付用材料を考案し、接合性と耐変形性の両立が可能であることを実証した。本章では、このろう付用 Al-Si 系合金材（以後 Al-Si 材、と呼ぶ）を用い、ポーラスアルミニウムの気孔を液相が充填せずに、金属結合（両金属間を材料的に結合する材質的結合）を得られるか検証することを目的とした[1]。これは本研究独自のアプローチである。

### 3.2 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材（以下、アルミニウム粉末焼結材）を作製し、Al-Si 材を用いた接合実験を行った。そのフローチャートを Fig. 3-1 に示す。ポーラスアルミニウムの接合実験では、Al-Si 材によってポーラスアルミニウムの気孔を液相が充填することなく金属結合が可能か検証した。アルミニウム粉末焼結材の接合実験では、気孔が存在しない単純モデルにおける液相の移動現象を調査した。

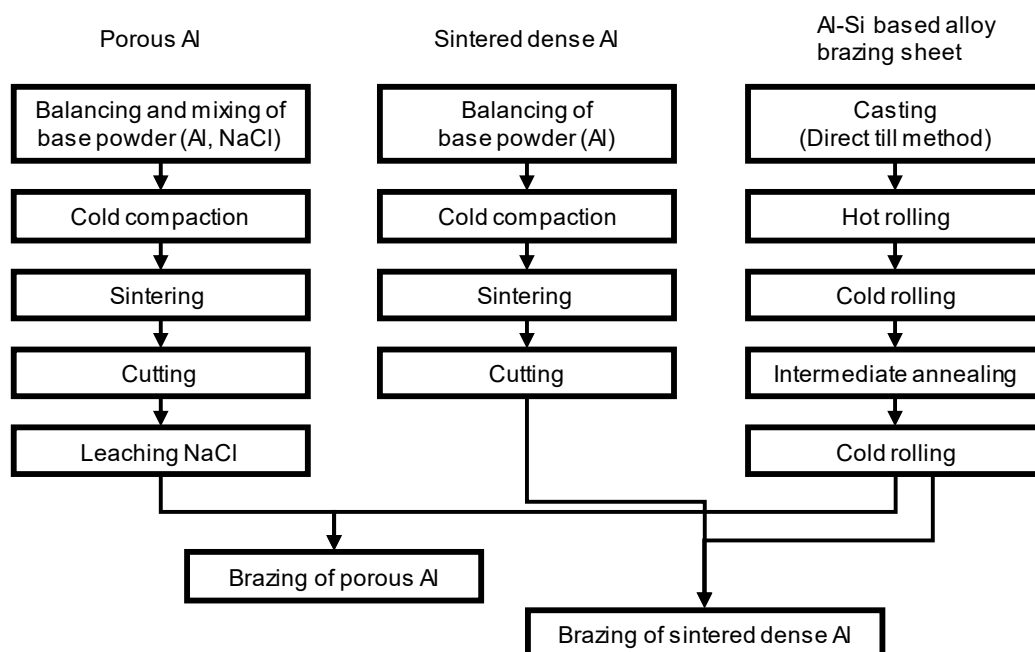


Fig. 3-1 Flow chart of sample preparation.

### 3.2.1 ポーラスアルミニウムの作製

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 PCM を充填した複合蓄熱材として用いることを想定しているため、開気孔型のポーラスアルミニウムを作製した。そのため、作製方法はアルミニウム粉末とスペーサーとなる NaCl 粉末を混合し、焼結する粉末冶金法（焼結スペーサー法[2]）を用いた。その際、気孔率を 70% とした。先行研究[3]にて、本研究と同様の原料を用いた際に焼結スペーサー法で製造が可能と報告されている気孔率は 70~90% である。本研究ではろう付時に高温に供されるため、自重による変形を抑制する目的で気孔率を比較的低い値に設定した。また、高い熱伝導性が求められるため、純アルミニウム粉末を用いた。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  $\mu\text{m}$ ，高純度化学研究所製）0.95 g と、純度 95% の NaCl 粉末（粒径 330~430  $\mu\text{m}$ ，ナイカイ塩業製）1.80 g を電子天秤で量り取り、乳鉢で 600 s 間混合した。その際、NaCl 粉末が粉碎されて気孔の大きさが変わってしまうのを防ぐため、薬さじを用いて混合した。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）1 00 Pa 以下、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 に調製した。その後  $8.6 \times 10^4$  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やセル壁[4]の形状および金属組織を確認するため、試料断面の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、 $\alpha$ -Al 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（ $\text{HNO}_3$ :2.5%， $\text{HCl}$ :1.5%， $\text{HF}$ :1.0%， $\text{H}_2\text{O}$ :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 [7]）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）や局所気孔率  $P$  を測定した。また、同じ試料にて、バーカー氏液（ $\text{HBF}_4$ : $\text{H}_2\text{O}$  = 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[5]。



### 3.2.2 アルミニウム粉末焼結材の作製

アルミニウム粉末焼結材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  $\mu\text{m}$ ）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、3. 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 843 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。

### 3.2.3 ろう付用 Al-Si 系合金材の作製

本実験に使用した Al-Si 材の合金組成を Table 3-1 に示す。第 2 章の実験結果を参照し、接合性と耐変形性を両立すると考えられるケイ素量 (2.5mass%) とした。この Al-Si 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。ろう付試験片の組立や固定時に容易に変形しないよう板厚を第 2 章の実験よりも厚くした。

Table 3-1 Chemical composition of Al-2.5mass%Si alloy.

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.

### 3.2.4 ろう付試験方法

接合実験においては、アルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムと Al-Si 材を、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 とする）と共に Fig. 3-2 に示す試験片形状に組み合わせた。まず、Al-Si 材および Jig を、幅 30 mm、長さ 30 mm に切断した。その後フッ化物系フラックス（Solvey 製）を 3mass%含む溶液を作製し、切断した Al-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。各ろう付温度における Al-Si 材の平衡液相率を、Al-Si 二元系状態図[6] からテコの原理で推定した。863 K では約 10%, 873 K では約 14%, 883 K では約 21%であった。ろう付温度における保持時間を 180 s とした。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、各ろう付温度につき一つずつ作製した。また、比較実験のため Al-Si 材の代わりに Jig を下板として設置した試験片を、883 K, 180 s の条件で加熱し、液相が存在しない状態で加熱した際のポーラスアルミニウムの気孔構造変化を調査した。

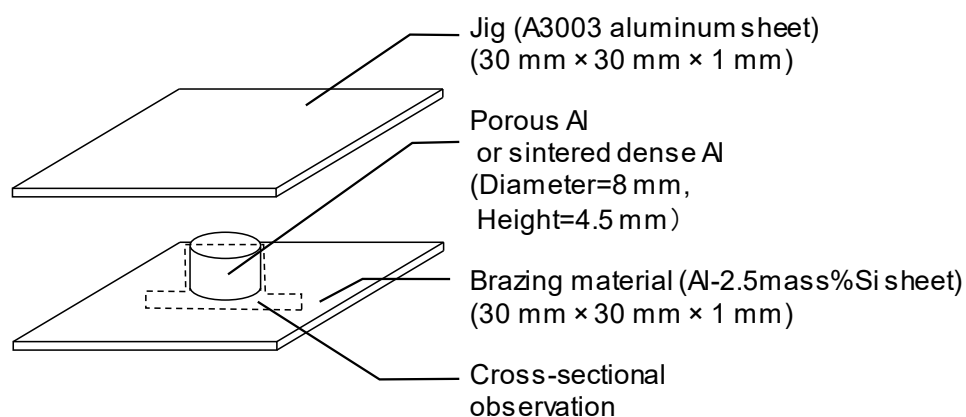


Fig. 3-2 Schematic diagram showing the brazed samples (either porous Al or sintered dense Al) prepared in this study.

### 3.2.5 観察・評価方法

作製した試験片を外観撮影した後、Fig. 3-2 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。その際、接合界面を跨いで連続的に金属組織が形成されている部位では、金属結合が形成されていると判定した。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  $W$  と局所気孔率  $P$  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。局所気孔率  $P$

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。局所気孔率の測定には画像解析ソフト（Image J [7]）を用いた。各測定対象領域における気孔の面積を、測定面積（3.2 mm<sup>2</sup>）で除してPを算出した。

さらに、液相の挙動を明らかにするため、Electron Probe Micro Analyzer（EPMA）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。EPMAでは、島津製作所EPMA-1610を用い、加速電圧15.0 kVにて10 μm間隔で所定の領域を分析した。

アルミニウム粉末焼結材においては、上述の光学顕微鏡観察およびEPMA元素分析に加え、材料内部への液相の移動経路を明らかにするため、Transmission Electron Microscope（TEM）観察を行った。TEM観察用試験片を、樹脂埋めされた状態の光学顕微鏡観察用試料から、Focused Ion Beam（FIB）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、Scanning Transmission Electron Microscope（STEM）モードで行った。また、Energy Dispersive X-ray Spectrometry（EDS）による元素マッピングを実施した。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 ポーラスアルミニウムのろう付試験

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. 3-3 に示す。Fig. 3-3 (a) は、 $\alpha$ -Al 相観察像である。粗大な不純物は認められず、 $\alpha$ -Al 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。Figure 3-3 (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。これは、原料のアルミニウム粉末の平均粒径と同等であり、原料粉末同士の界面が結晶粒界となっていることを示す。

ろう付け前後（ろう付け温度：873 K）の試験片の外観撮影像をそれぞれ Fig. 3-4 (a) および(b)に示す。Figure 3-4 (b) 中に矢印で示すように、ろう付後はポーラスアルミニウムの形状が変化していた。

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. 3-5 に示す。Figure 3-5 (a) は $\alpha$ -Al 相観察像である。Figure 1-10 に示したような液相による気孔の充填は認め

られず、Al-Si 材を用いること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. 3-3 (a) に比べて滑らかな性状に変化していた。Figure 3-5 (b) は結晶粒観察像である。結晶粒がろう付前の Fig. 3-3 (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。

Figure 3-6 は Fig. 3-5 (a) の接合界面を拡大した高倍率観察像である。Al-Si 材とポーラスアルミニウムの境界上をまたぐように結晶粒 (Fig. 3-6 の実線部を含む結晶粒) が形成されており、金属結合していると判断した。

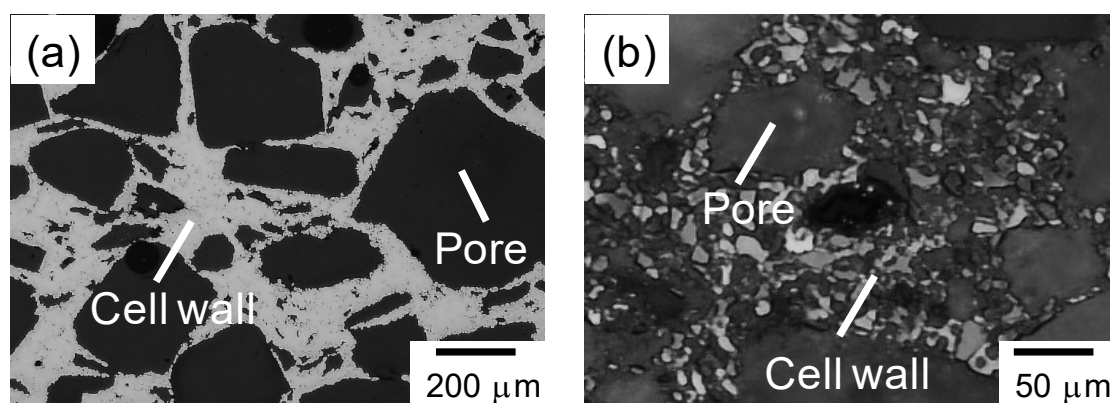


Fig. 3-3 Optical micrographs showing the cross-section of porous Al sample before the brazing process: (a) observation for  $\alpha$ -Al phase and (b) observation for grain structure.

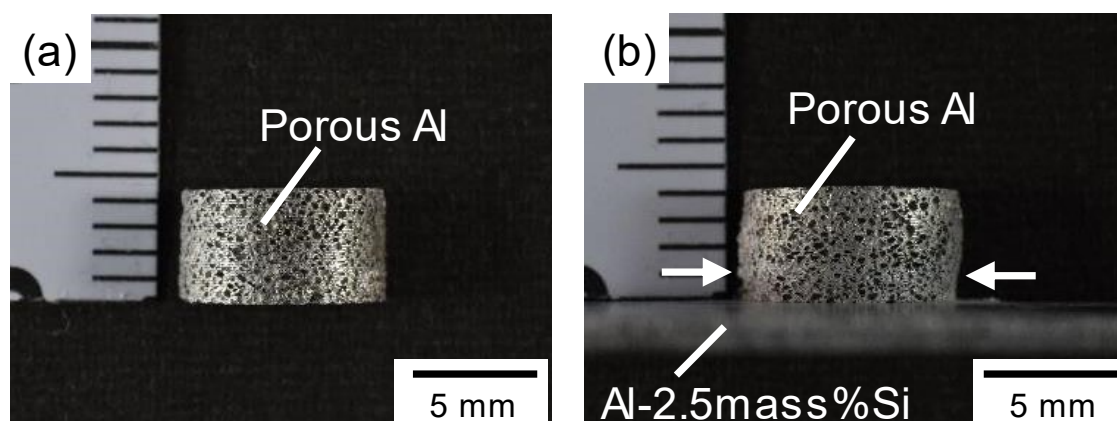


Fig. 3-4 Appearance of porous Al samples: (a) before and (b) after the brazing process at 873 K. Arrows indicate deformed positions.

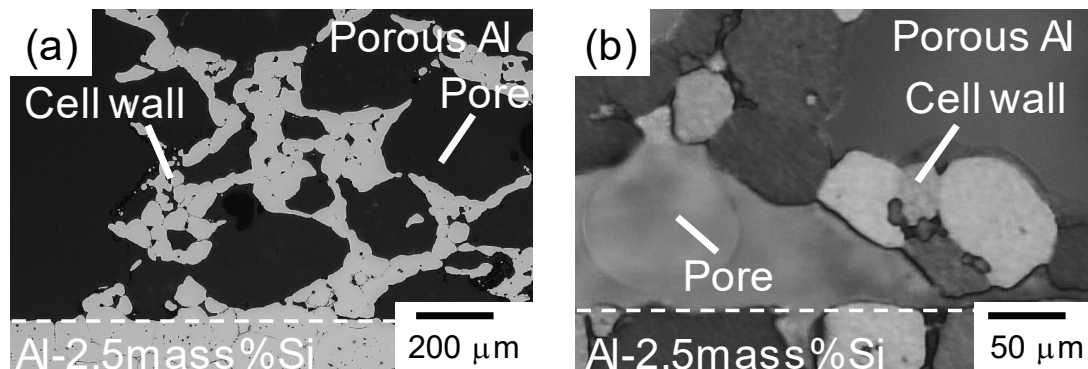


Fig. 3-5 Optical micrographs showing the interface between porous Al and Al-2.5mass%Si brazing sheet after brazed at 873 K: (a) observation for  $\alpha$ -Al phase and (b) observation for grain structure.

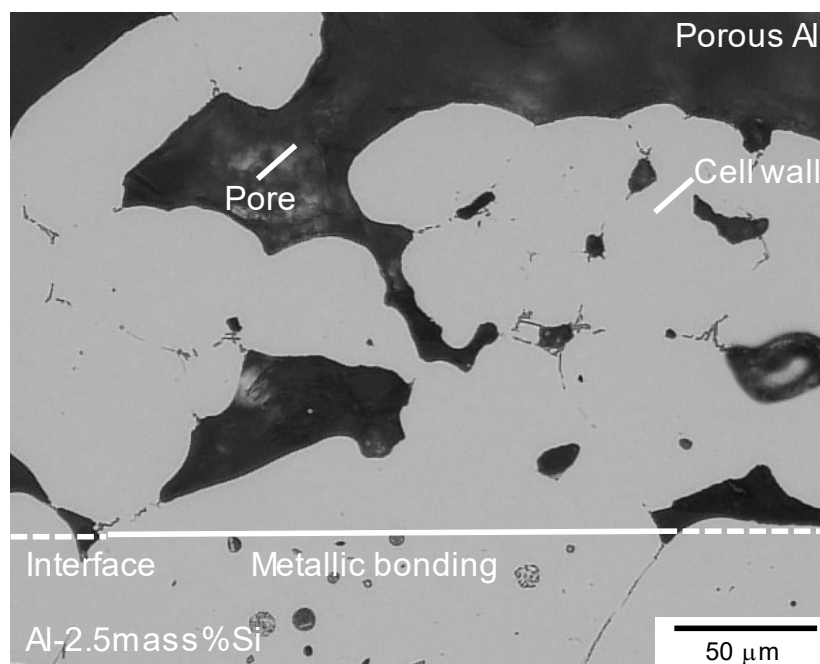


Fig. 3-6 High-magnification optical micrographs showing the interface between porous Al and Al-2.5mass%Si brazing sheet after brazed at 873 K. A solid line shows the metallic bonding part.

Figure 3-4 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. 3-7 に示す。Al-Si 材の代わりに液相が発生しない Jig 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は幅方向の気孔構造変化を起こさなかったことを示す。一方 Al-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  $X$  と局所気孔率  $P$  の関係を測定した。その結果を Fig. 3-8 に示す。Figure 3-7 と同様に、Jig 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-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。Figure 3-7 とは異なり、873 K および 883 K の高温条件では、 $P$  は  $X$  が 2.5 mm および 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。

Figure 3-7, 3-8 の結果は、Al-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、加熱時に Al-Si 材中に発生する液相はケイ素を 8~10mass%程度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。

Figure 3-9 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、組織変化と元素分布を対比可能と判断した。Figure 3-9 (a) はアルミニウムの元素分布である。接合界面からの距離によらず、ポーラスアルミニウムのセル壁内に一様に分布していた。Figure 3-9 (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-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、接合界面から 1.5 mm 程度までの領域では、ケイ素濃度は Al-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)。この特異な濃度分布が生じた原因はこの実験結果からだけでは不明であり、次節のアルミニウム粉末焼結材を用いたろう付試験結果を踏まえて 3.3.4 節にて考察する。Figure 3-9 (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。

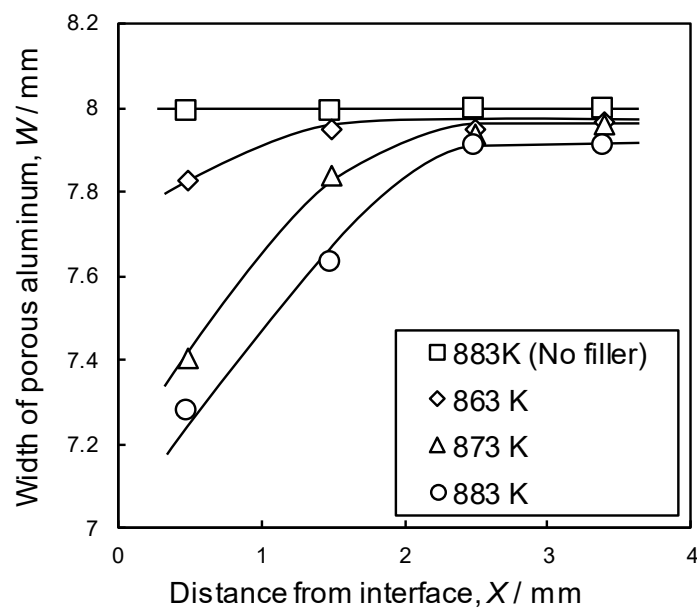


Fig. 3-7 Change in the width of porous Al as a function of the distance from the interface.

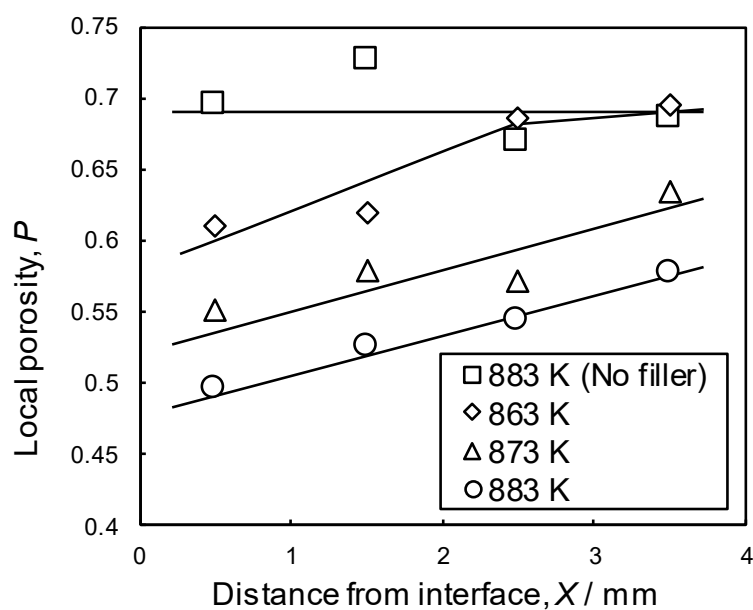


Fig. 3-8 Change in the porosity of porous Al as a function of the distance from the interface.

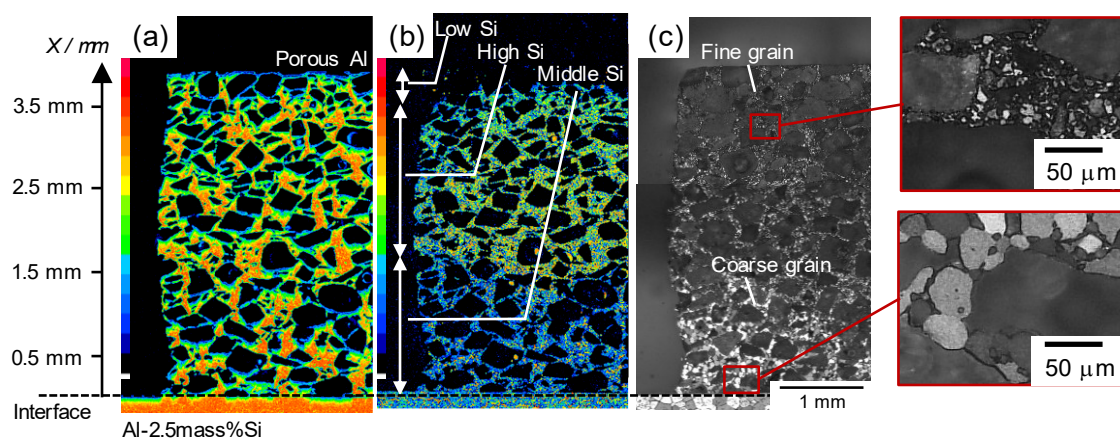


Fig. 3-9 (a) Al and (b) Si elemental maps analyzed by EPMA and (c) the corresponding optical micrograph showing the interface between porous Al and Al-2.5mass%Si brazing sheet after brazed at 873K.

以上の結果において、気孔率減少やセル壁形態変化といった気孔構造変化および結晶粒粗大化は、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確であった。そこで、緻密なアルミニウム粉末焼結材を気孔率 0 % の単純モデルとして用い、基礎的な液相の挙動を調査した。

### 3.3.2 アルミニウム粉末焼結材のろう付試験

作製したアルミニウム粉末焼結材の断面光学顕微鏡観察像を Fig. 3-10 に示す。Figure 3-10 (a) は、 $\alpha$ -Al 相観察像である。 $\alpha$ -Al 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。Figure 3-10 (b) は結晶粒観察像である。Fig. 3-3 (b) のセル壁と同様に 20  $\mu$ m 程度の微細な結晶粒が形成されていた。

ろう付け前後（ろう付け温度：873 K）の試験片の外観撮影像をそれぞれ Fig. 3-11 (a) および (b) に示す。Figure 3-11 の (a) と (b) を比較すると、Fig. 3-11 (b) 中に矢印で示すように、アルミニウム粉末焼結材の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. 3-12 に示す。Figure 3-12 (a) は  $\alpha$ -Al 相観察像である。ろう付前の Fig. 3-10 (a) とは異なり黒い膜状の第二相が多数形成されていた。Figure 3-12 (b) は結晶粒観察像である。ろう付前の Fig. 3-10 (b) に比べて結晶粒が粗大であった。



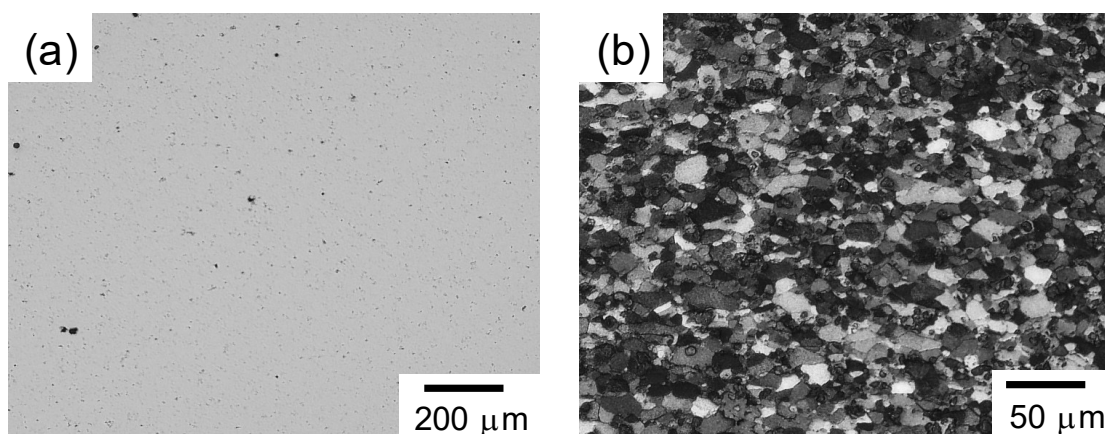


Fig. 3-10 Optical micrographs showing the cross-section of sintered dense Al sample before the brazing process: (a) observation for  $\alpha$ -Al phase and (b) observation for grain structure.

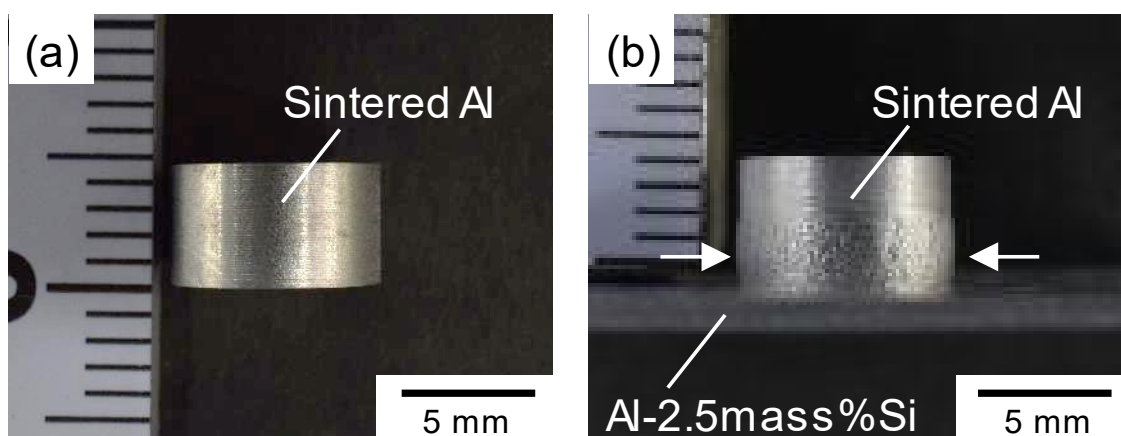


Fig. 3-11 Appearance of sintered dense Al samples: (a) before and (b) after the brazing process at 873 K. Arrows indicate deformed positions.

Figure 3-13 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。Figure 3-13 (a) はアルミニウムの元素分布である。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。Figure 3-13 (b) はケイ素の元素分布である。ケイ素がアルミニウム粉末焼結材の下部に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白に低下した。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。Figure 3-13 (c) は光学顕微鏡による結晶粒観察像である。Figure 3-13 (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. 3-13 (c) の Region B)。

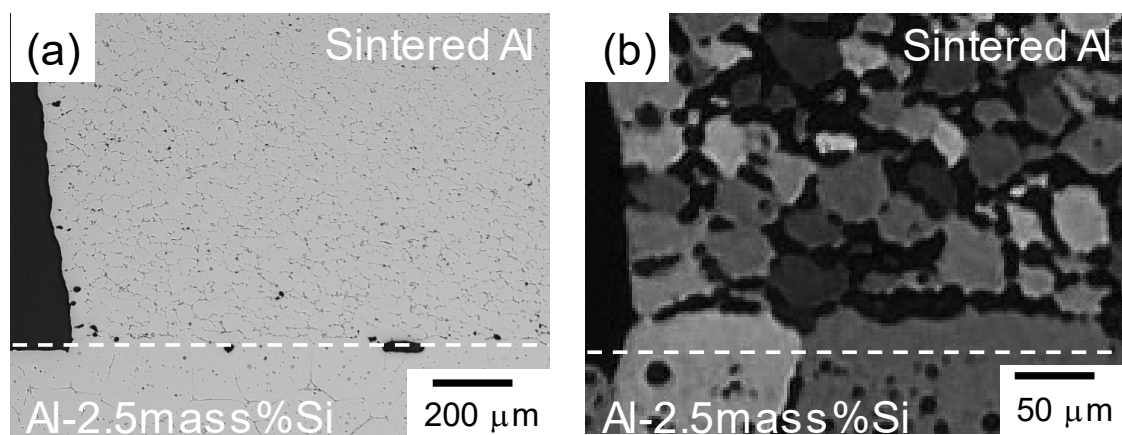


Fig. 3-12 Optical micrographs showing the cross-section of the interface between sintered dense Al and Al-2.5mass%Si brazing sheet after brazed at 873 K: (a) observation for  $\alpha$ -Al phase and (b) observation for grain structure.

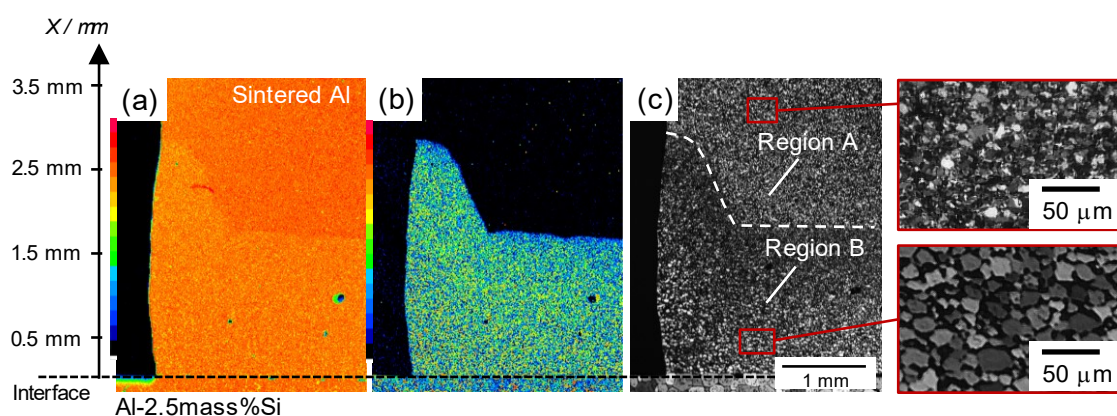


Fig. 3-13 (a) Al and (b) Si elemental maps analyzed by EPMA and (c) the corresponding optical micrograph showing the interface between sintered dense Al and Al-2.5mass%Si brazing sheet after brazed at 873 K.

### 3.3.3 液相移動経路の調査

Figure 3-13 (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[8]。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は粒界拡散や体拡散現象が考えられるが、粒界拡散では粒界中に存在できるケイ素量は非常に微量であるため Fig.3-13 のような高濃度のケイ素分布を生じるとは考えにくい。そのため、体拡散に注目し、移動距離を (1)および(2) 式 [9]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。

$$x = \sqrt{2Dt} \quad \dots (1)$$

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

ここでは、接合界面からアルミニウム粉末焼結体方向のみの拡散現象を考えるため、1次元のランダムウォークにおける平均移動距離を計算した。 $x$  は平均移動距離 (mm),  $D$  は拡散係数 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ),  $t$  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 ( $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ),  $T$  は温度 (K) である。振動因子  $D_0=202$  ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) および活性化エネルギー  $Q=135850$  ( $\text{J}/\text{mol}$ ) には文献値[10]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。ここで、ろう付条件は 873 K, 180 s とした。この計算から、ケイ素の拡散距離は約 23  $\mu\text{m}$  と推定された。従って、拡散現象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い。

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材内を 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. 3-14, ろう付後の TEM 観察および EDS 分析結果を Fig. 3-15 に示す。Figure 3-14 に示すように、ろう付前のアルミニウム粉末焼結材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。Figure 3-15 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、ケイ素を含む液相が旧粉末界面を通し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。

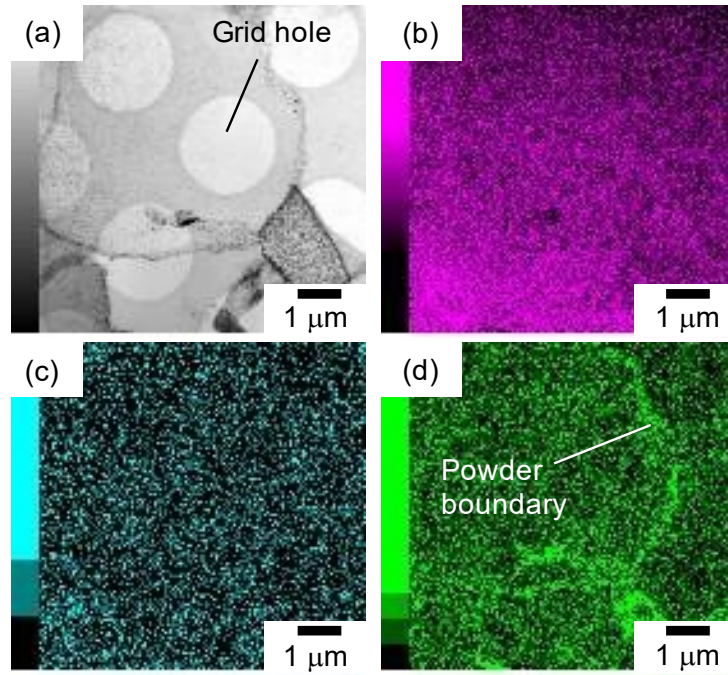


Fig. 3-14 (a) TEM bright field image showing powder boundaries in the sintered dense Al sample before the brazing process and (b-d) corresponding EDS elemental maps: (b) Al, (c) Si and (d) O.

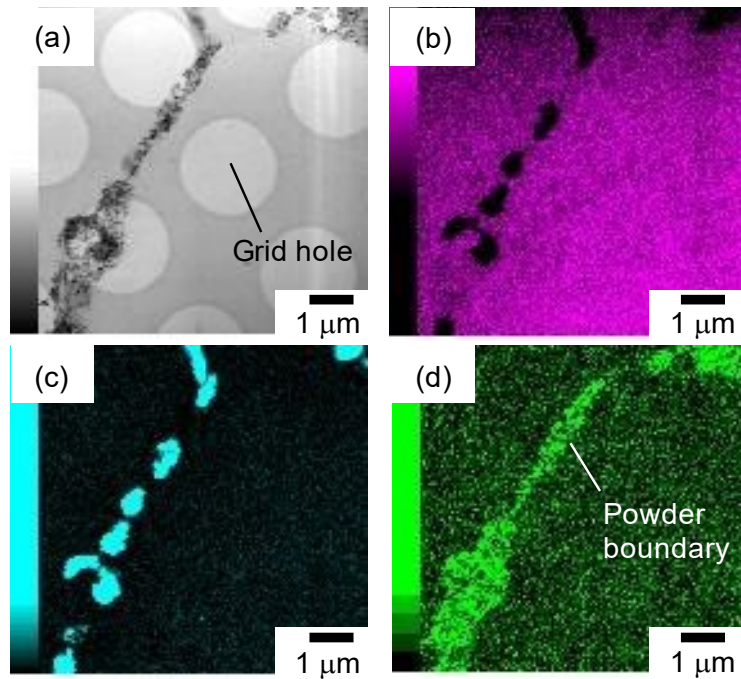


Fig. 3-15 (a) TEM bright field image showing powder boundaries in the sintered dense Al sample after the brazing process at 873 K and (b-d) corresponding EDS elemental maps: (b) Al, (c) Si and (d) O.



### 3.3.4 液相移動メカニズム

上述したアルミニウム粉末焼結材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。Figure 3-16 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. 3-16 では、ポーラスアルミニウムに対して Al-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。

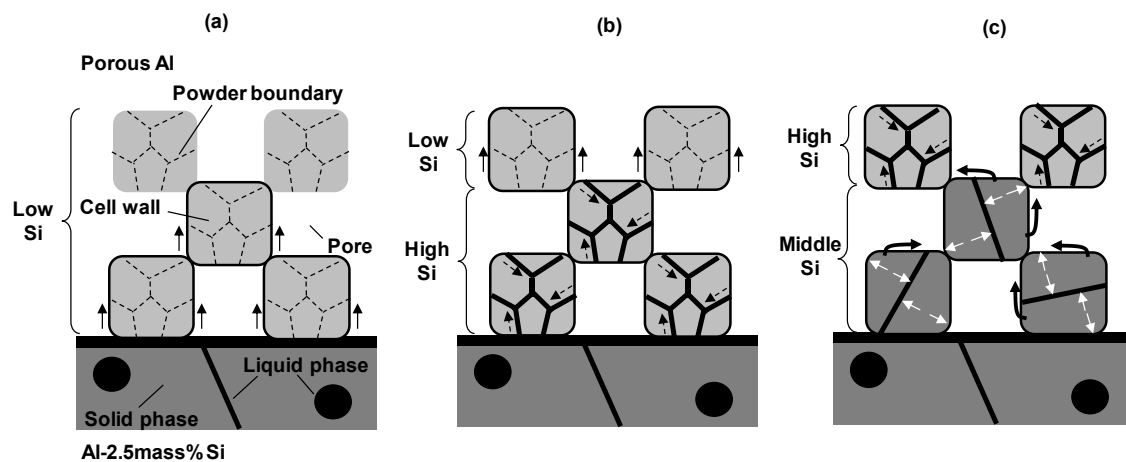


Fig. 3-16 Schematic diagrams showing the flow process of liquid phase provided from the Al-2.5mass% brazing sheet during the present brazing process: (a) liquid flow on the surface of cell walls, (b) liquid eroding along powder boundaries inside the cell walls, (c) grain growth inside the cell wall enhanced by liquid phase.

まず、アルミニウム粉末焼結材のろう付後のケイ素分布 (Fig. 3-13) から明らかなように、液相が Al-Si 材から表面移動によりセル壁表面を移動する (Fig. 3-16 (a) 中実線矢印)。この時、アルミニウム粉末焼結材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材のろう付前後の元素分布 (Fig. 3-14, 3-15) 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. 3-16 (b) 下部破線矢印)。この時、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、同時に表面移動が進行し、Fig. 3-16 (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。

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)。この時、濃度勾配に注目すると、High Si 領域から上部及び下部の双方にケイ素が拡散する可能性がある。しかし、ケイ素は液相の状態で移動するため、濃度勾配による固相中の拡散よりも、表面張力による旧粉末界面への浸透のほうが支配的であり、旧粉末界面が存在する上部方向に移動すると考えられる。

さらに時間が経過すると、Fig. 3-3 (b) および Fig. 3-5 (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. 3-16 (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  $\mu\text{m}$ ) と同程度のものが多く観察されたが (Fig. 3-3 (b))、ろう付後は 50  $\mu\text{m}$  以上のものが多く観察された (Fig. 3-5 (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、液膜移動 (Liquid film migration) [11] と呼ばれる現象と考えられる。液膜移動現象の模式図を Fig. 3-17 に示す。2つの母相結晶粒の間に液膜が形成されている状況で、固相/液相界面の一方が溶融し、他方が凝固することで、液膜が形状を保ったまま移動するという現象が報告されている。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[12]などがあるが、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  $\alpha$ -Al 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-Si 材と同程度 (Middle Si 領域) になる。なお、Fig. 3-9 (b) には、吐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、Fig. 3-16 (c) 中に実線矢印で示すように、吐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。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. 3-9 (b)) から明らかのように、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. 3-16 (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。

上記で考察した液相の挙動から、ろう付け時の気孔構造変化の抑制には以下の三つの方策が有効であることが示唆された。一つ目は、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。二つ目は、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。三つ目は、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。

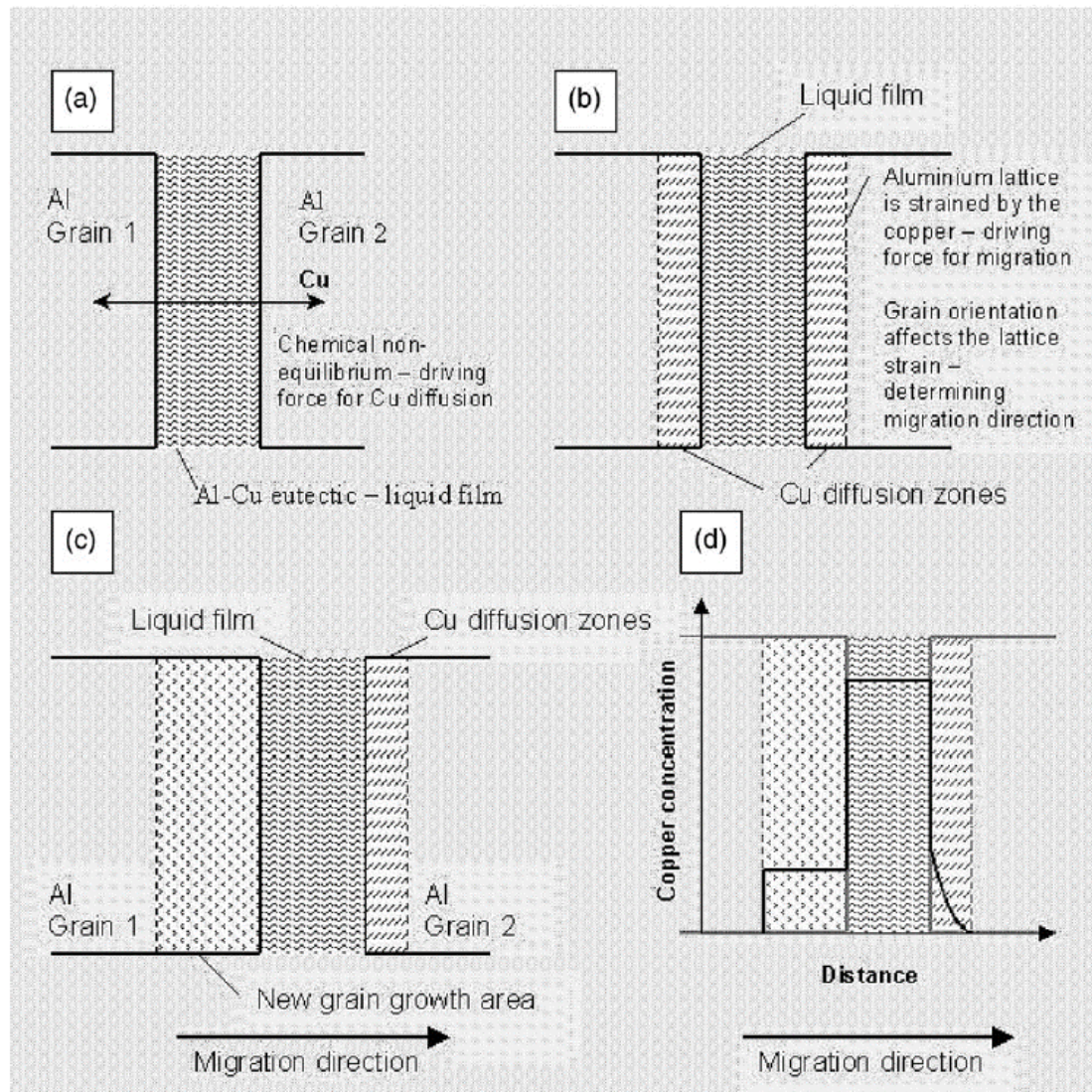


Fig. 3-17 Schematic images of (a–c) liquid film migration in the Al–Cu system and (d) the resulting copper concentration profile. [11]

### 3.4 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材と Al-Si 材の接合実験から，以下の点が明らかになった。

- (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接合した場合，液相が気孔を充填せず金属結合が形成されたが，気孔構造変化が生じた。
- (2) 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材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



## 参考文献

- [1] 黒崎友仁, 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.
- [2] 袴田昌高, 馬淵 守: 軽金属, 62 (2012), 313-321.
- [3] 新井勇太: “相互浸透層構造制御による金属/樹脂接合体の高強度化”, 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 修士論文, 2015.
- [4] 日本規格協会: “ポラス金属用語, JIS H7009 (2008).
- [5] 堀川 宏: 軽金属, 59 (2009), 125-132.
- [6] Murray J.L., and McAlister A.J: Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, Vol. 1, 1990, p 211-213.
- [7] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri: Nat. Methods 9 (2012), 671-675.
- [8] 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.
- [9] 小岩昌宏, 中嶋英雄: 材料における拡散, 内田老鶴圃, (2009), 25-59.
- [10] 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.
- [11] W.A.G. McPhee, G.B. Schaffer, J. Drennan: Acta Mater., 51 (2003), 3701-3702.
- [12] E.A. Brener, D.E. Temkin: Acta Mater., 56 (2008), 2290-2295.



## 第4章 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気孔構造と液相移動の時間変化

### 4.1 緒言

第3章では、液相を微量に制御可能なろう付用材料（ろう付用 Al-Si 系合金材）を用い、ポーラスアルミニウムの気孔を液相が充填せずに、金属結合を得られるか検証した。その結果、液相が気孔を充填せずに金属結合が可能であるが、気孔構造変化が生じるという課題が抽出された。また、気孔構造変化は、ろう付用材料から供給される液相の作用によるものであることを明らかにした。そこで、本章では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ために、液相移動現象を調査し、支配因子を明らかにすることを目的とした。そのために、アルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムにおける液相移動と気孔構造変化を、ろう付時間を変化させて実験的に調査した[1]。アルミニウム粉末焼結材は、ポーラスアルミニウムのセル壁を模擬した単純モデルとして用いた。接合中の液相移動と気孔構造の時間変化は、気孔構造変化の支配要因を示唆した。本章の結論は、今後気孔構造変化を抑制する手法の開発に対して重要な知見を提供する。

### 4.2 実験方法

本実験では、第3章の実験と同様にアルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムを作製し、ろう付用 Al-Si 系合金材を用いた接合実験を行った。ただし、接合実験においてろう付時間を変化させて、液相移動と気孔構造変化を調査した。

#### 4.2.1 供試材の作製

第3章と同様の条件で、アルミニウム粉末焼結材、ポーラスアルミニウム、ろう付用 Al-Si 系合金材（以下、Al-Si 材）、A3003 アルミニウム合金板材（以下、Jig）を用意した。

#### 4.2.2 ろう付試験方法

第3章と同様の条件で、ろう付試験片を組み立てた。ろう付試験片の模式図を Fig. 4-1 に再掲する。ろう付温度およびろう付時間以外の条件は第3章と同様とした。第3章では、873 K、180 s の条件でポーラスアルミニウムのほぼ全域で液相移動が完了してしまってい

た。そのため、ろう付温度を 863 K とし、液相移動現象の途中過程を観察できるようにした。なお、Al-Si 二元系合金の平衡状態図 [2] によれば、Al-2.5mass%Si の 863 K における平衡液相率は約 10%である。また、ろう付時間を 20, 60, 180, 600, 1800 s の 5 水準とした。

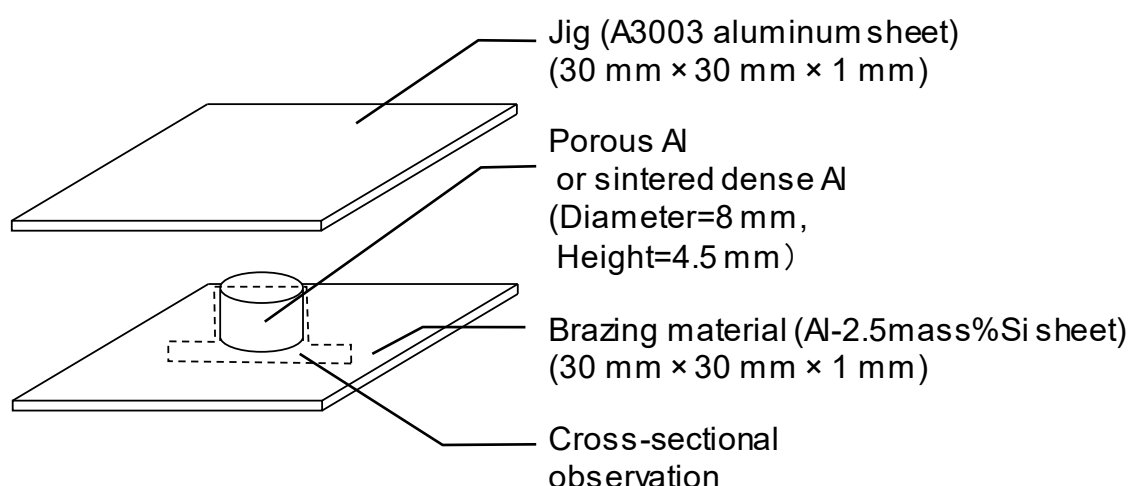


Fig. 4-1 Schematic diagram of the brazing test piece (either porous aluminum or sintered dense aluminum) prepared in this study.

#### 4.2.3 観察・評価方法

作製したろう付試験片を外観撮影した後、Fig. 4-1 中に破線で示す断面を観察するために切断し、3 章と同様の方法で断面光学顕微鏡観察および EPMA 元素分析を行った。液相移動距離  $L$  および接合界面近傍の結晶粒径  $G$  の測定に使用した光学顕微鏡観察像の例を Fig. 4-2 に示す。測定の際、Al-Si 材の接合されていない部分の表面を直線で結び、接合界面を決定した。Figure 4-2 (a) 中の Region 1 は接合時に液相による影響を受けた領域であり、液相による影響を受けていない Region 2 に比べて暗い色調の組織が観察された。破線で示された接合界面から、実線で示された Region 1 と Region 2 の境界面までの距離を液相移動距離  $L$  と定義した。図に示される通り、液相移動は接合界面からのみではなく、側壁からも起こっている。そこで、液相の側壁移動の影響を除外するために、中央部分において  $L$  を測定した。また、接合界面近傍の結晶粒径  $G$  を、Fig. 4-2 (b) に白い矢印で示されるように、ランダムに選ばれた 5 つの隣接する結晶粒を横切る直線の長さ  $A$  の平均値を 5 で割って算出した。各接合条件で作製したろう付試験片において、3 か所  $A$  を測定し平均値を算出した。なお、 $G$  の測定においては、接合界面に最も近い結晶粒の集まりを対象にした。さらに、ポーラスアルミニウムのろう付試験片においては、局所気孔率  $P$  を低倍

の光学顕微鏡観察像を用いて測定した。 $P$ の測定では、接合界面からの距離  $X$  が 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 mm である各位置において、高さ 0.8 mm, 幅 4.0 mm の領域を測定対象とした。局所気孔率の測定には画像解析ソフト (Image J[3]) を用いた。各測定対象領域における気孔の面積を、測定面積 ( $3.2 \text{ mm}^2$ ) で除して  $P$  を算出した。

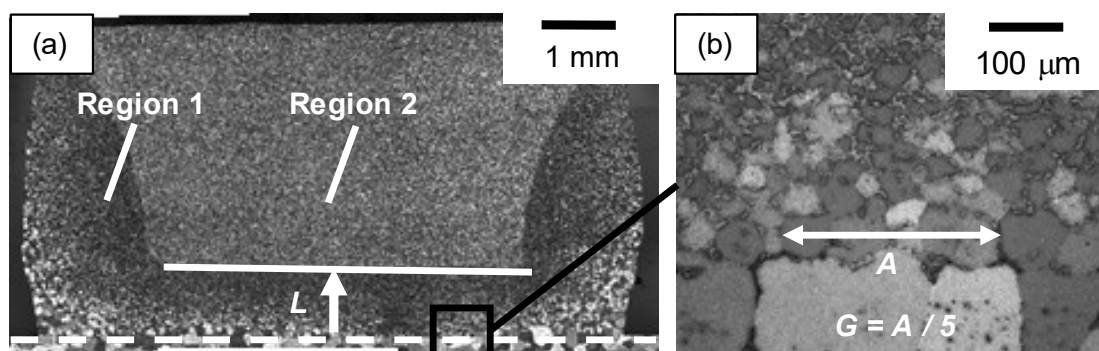


Fig. 4-2 Representative microscopy images showing the measurement method for (a) liquid migration distance ( $L$ ) and (b) grain diameter near the interface ( $G$ ).

## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 金属組織の時間変化

種々のろう付時間におけるアルミニウム粉末焼結材の金属組織を Fig. 4-3 に示す。ろう付前の金属組織 (Fig. 4-3 (a)) は、均一で微細な結晶粒により構成されていた。ろう付後の金属組織 (Fig. 4-3 (b)-(f)) においては、Al-Si 材から供給された液相によって影響を受けた暗い領域 (Region 1) が、接合界面および壁面の近くに形成されていた。暗いコントラストの領域はろう付時間の増加に伴い材料内部へ広がっていた。Figure 4-3 (b)-(d) 内の白い矢印は液相移動距離  $L$  を示す。Figure 4-3 (e) および (f) では、 $L$  が大きすぎて観察範囲に収まらなかったため、白い矢印を表記していない。接合界面および側壁に近い結晶粒は、ろう付時間の増加に伴い粗大化した。

金属組織観察で確認された暗いコントラストの領域の元素分布を調べるために、元素マッピングを行った。Figure 4-4 は、ろう付時間 180 s の条件で作製されたアルミニウム粉末焼結材のろう付試験片の (a) 反射電子像と、(b) アルミニウムおよび (c) ケイ素のマッピング像である。ケイ素は、ろう付前には Al-Si 材にしか含有されておらず、ろう付時に Al-Si 材から液相が移動した領域を示す元素である。Figure 4-4 (c) に示すように、ケイ素はアル

ミニウム粉末焼結材の接合界面および側壁近傍に分布しており、光学顕微鏡像（Fig. 4-3 (d)）において観察された暗い領域とよく対応していた。そのため、光学顕微鏡像の暗いコントラストの領域は Al-Si 材から液相が移動した領域であると言える。

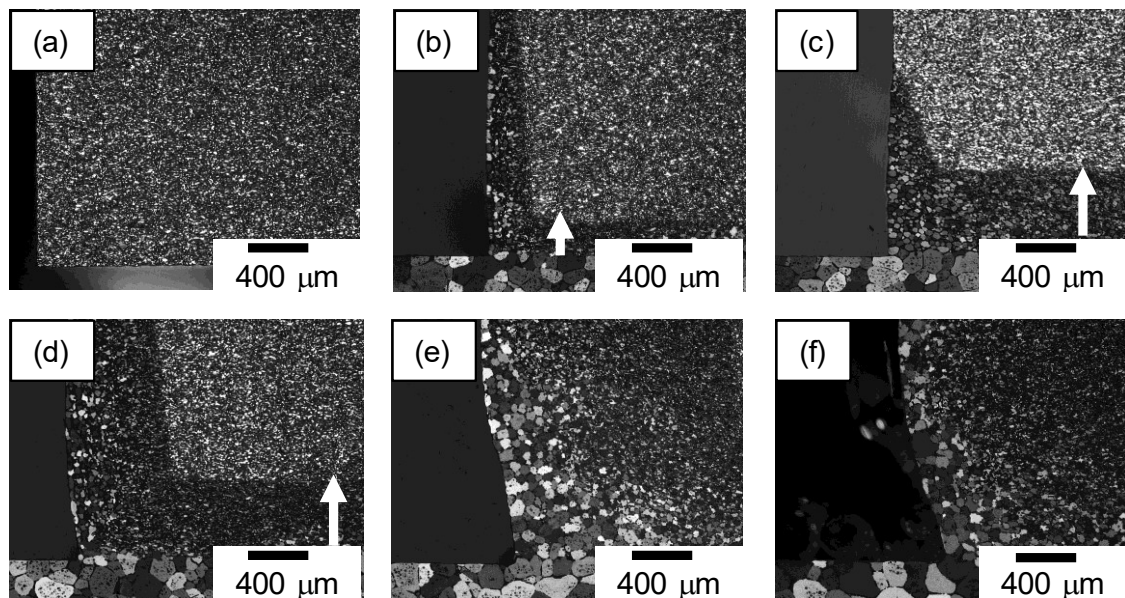


Fig. 4-3 Microstructure change of the sintered dense aluminum (a) before brazing, and after (b) 20 s, (c) 60 s, (d) 180 s, (e) 600 s, and (f) 1800 s of brazing.

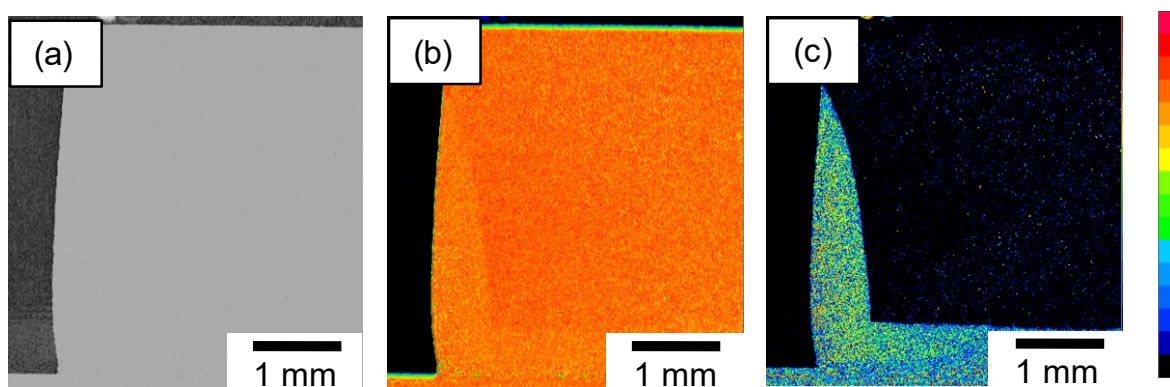


Fig. 4-4 (a) EPMA backscattered electron image and elemental maps of (b) aluminum and (c) silicon in the sintered dense aluminum after 180 s of brazing.



種々のろう付時間におけるポーラスアルミニウムの金属組織を Fig. 4-5 に示す。Figure 4-5 (a)に示すように、ろう付前の金属組織は均一であり、セル壁の結晶粒径は微細であった。また、気孔の直径はおよそ 500  $\mu\text{m}$  以下であった。Figure 4-5 (b)-(f)は、ろう付時間の増加に伴い気孔の面積が減少し、セル壁の結晶粒径が粗大化したことを示している。

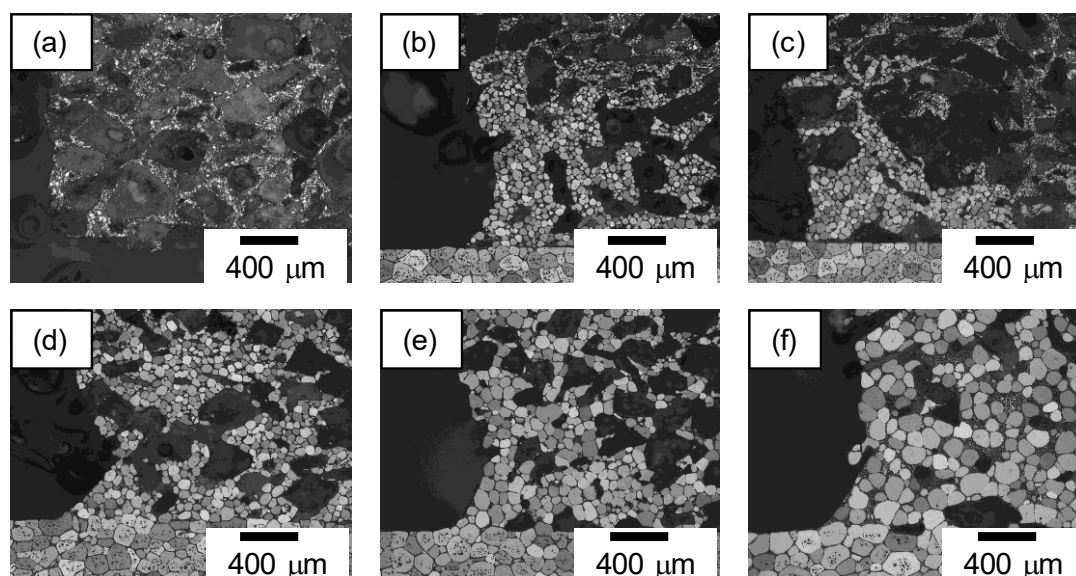


Fig. 4-5 Microstructure of the porous aluminum (a) before brazing, and after (b) 20 s, (c) 60 s, (d) 180 s, (e) 600 s, and (f) 1800 s of brazing.

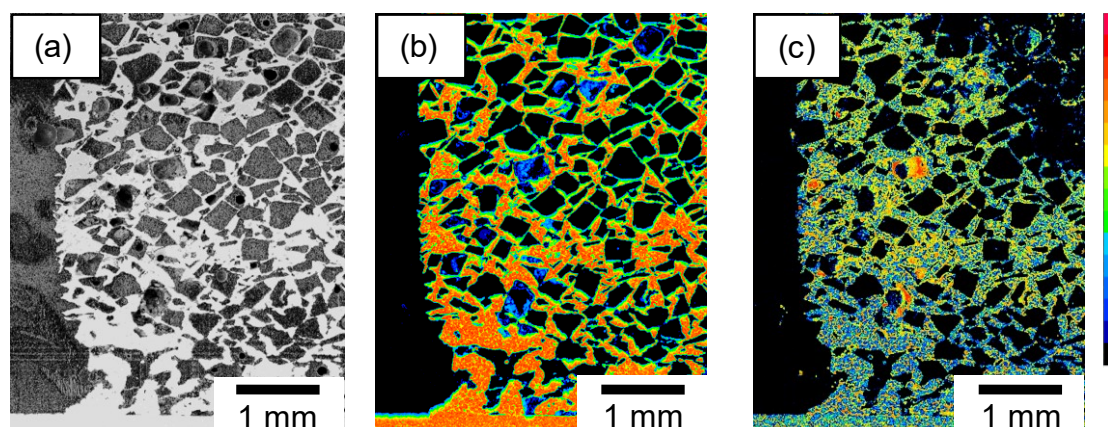


Fig. 4-6 (a) EPMA backscattered electron image and elemental maps of (b) aluminum and (c) silicon in the porous aluminum after 180 s of brazing.

Figure 4-6 はろう付時間 180 s の条件で作製されたポーラスアルミニウムのろう付試験片の(a) 反射電子像と、(b) アルミニウムおよび (c) ケイ素のマッピング像である。Figure 4-6 (c)に示すように、ケイ素は広範囲のセル壁内に分布していた。接合界面近傍のケイ素濃度は、Al-Si 材のケイ素濃度と同等であった。接合界面から離れた領域のケイ素濃度は、Al-Si 材のケイ素濃度よりも高かった。これらの結果から、ろう付温度を 590°Cに低下させた場合においても、Fig. 3-9 と同様に、Al-Si 材から供給された液相がセル壁内を優先的に移動したことがわかる。

### 4.3.2 液相移動距離、結晶粒径および気孔率の時間変化

アルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムにおける液相移動距離  $L$  の時間変化を測定し、液相移動速度を評価した。Figure 4-7 はろう付時間  $t$  に対する  $L$  の変化を対数プロットしたグラフである。図中に破線で示されているのは初期のサンプル高さである。図中に実線で示すように、アルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムのどちらのプロットも直線的な増加傾向を示し、近似直線の傾きは 0.5 程度であった。これは液相移動現象が放物線則に従うことを示している。そこで、Fig. 4-8 に示すようにろう付時間  $t$  の平方根に対する  $L$  の変化をプロットした。図中に実線で示すように、 $L$  は  $t$  の平方根に比例していた。また、近似直線の傾きは、ポーラスアルミニウムのほうがアルミニウム粉末焼結材よりも 5 倍程度大きかった。これはポーラスアルミニウムのほうが液相移動速度が速かったことを意味する。

アルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムにおける接合界面近傍の結晶粒径  $G$  の時間変化を測定し、結晶粒粗大化挙動を比較した。Figure 4-9 は 2 種類のサンプルそれぞれにおけるろう付時間  $t$  に対する  $G$  の変化を対数プロットしたグラフである。 $G$  においては、2 種類のサンプルのプロットに大きな違いはなかった。これは、セル壁の結晶粒成長に関してはアルミニウム粉末焼結材もポーラスアルミニウムも同様の現象が起きていることを示す。また、近似直線の傾きは 0.15 程度であり、放物線則には従わない現象であることが確認された。



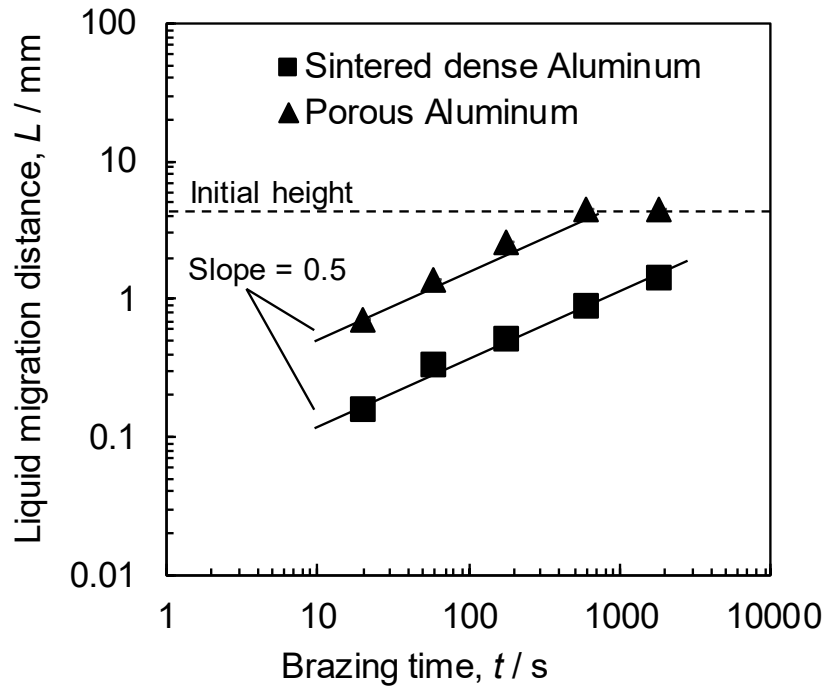


Fig. 4-7 Logarithmic plot of liquid migration distance ( $L$ ) in the porous aluminum and sintered dense aluminum as a function of the brazing time ( $t$ ).

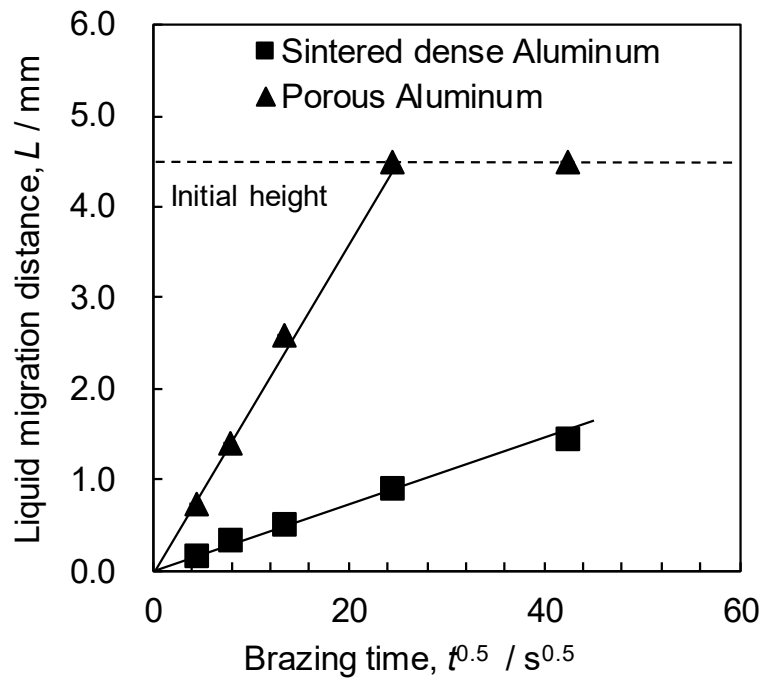


Fig. 4-8 Liquid migration distance ( $L$ ) in the porous aluminum and sintered dense aluminum as a function of the square root of the brazing time ( $t$ ).

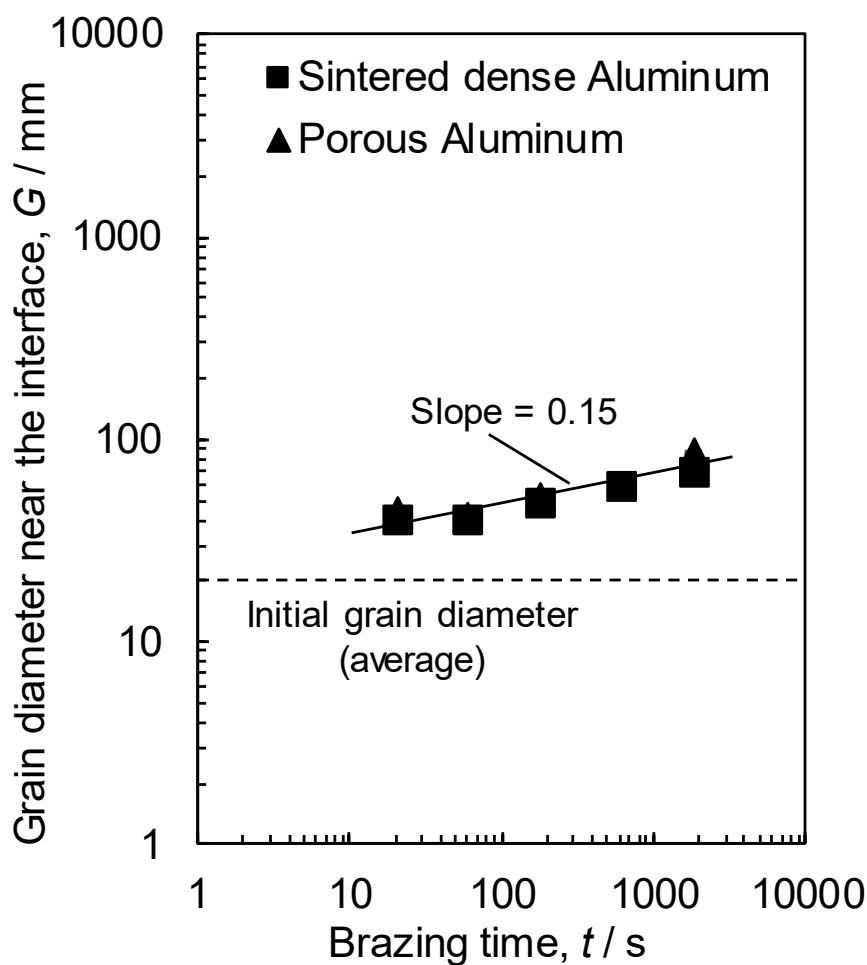


Fig. 4-9 Logarithmic plot of grain diameter near the interface ( $G$ ) of the cell walls in the porous aluminum and sintered dense aluminum as a function of square root of the brazing time ( $t$ ).

局所気孔率  $P$  の時間変化を測定することで、ろう付後の気孔構造の変化を評価した。Figure 4-10 は、種々のろう付時間  $t$  における界面からの距離  $X$  と  $P$  の関係を示したグラフである。ろう付前のポーラスアルミニウムにおいては、 $P$  の値は  $X$  によらず一定であるが、種々のろう付時間における  $P$  の値は  $X$  が小さい程低下した。これらの結果から、本実験条件において最適な条件は、 $P$  の変化が最も小さかったろう付時間 20 s である。また、より  $t$  を短くすることで  $P$  の低下を抑制できると考えられる。しかし、 $t$  が短すぎると金属結合

が形成されない可能性があり，最適条件については用途に応じてさらなる検討が必要である。なお，ろう付時間 1800 s の試験片では，ろう付時間が過度に長く，試験片上部に設置された Jig とポーラスアルミニウム界面にまで液相が到達し金属結合を形成してしまっていた。そのため， $X = 3.5$  mm における  $P$  は Jig 近傍に滞留した液相の影響も受けると考えられ，測定対象外とした。また， $P$  は  $t$  の増加によっても低下していた。

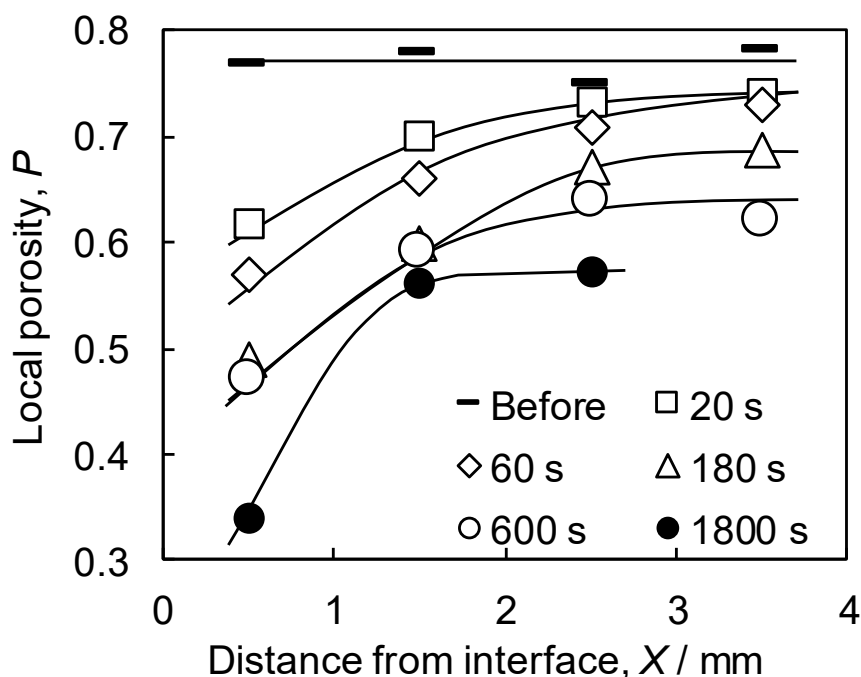


Fig. 4-10 Local porosity ( $P$ ) of the porous aluminum after various brazing times as a function of the distance from interface ( $X$ ).

#### 4.3.3 液相移動と結晶粒粗大化による気孔構造変化への影響

液相移動距離  $L$  の支配因子について考察する。Figure 4-8 に示されるように，アルミニウム粉末焼結材とポーラスアルミニウムにおける液相移動距離  $L$  は共に  $t$  の平方根に対して比例しており，一定の駆動力の元に移動が進んだことを示している。これは，表面張力を駆動力とする液体移動現象の一種と考えられる [4]。Lucas-Washburn の式では，単純な円管モデルにおける表面張力を駆動力とした液体の移動（毛細管現象）を定式化しており，液体の移動距離は反応時間の平方根に比例することを示している [5-7]。Figure 4-8 では，ポーラスアルミニウムのほうが液相移動速度が約 5 倍であった。アルミニウム粉末焼結材とポーラスアルミニウムの明らかな違いは気孔とセル壁表面の有無である。Figure 4-3, 4-

4 を参照すると、セル壁を模擬したアルミニウム粉末焼結材において、バルク内（セル壁内部を模擬）よりも側壁（セル壁表面を模擬）のほうが移動速度が速いことが示されている。従って、ポーラスアルミニウムでは液相移動速度が速いセル壁表面が内部に存在したため、液相移動が促進されたと考えられる。

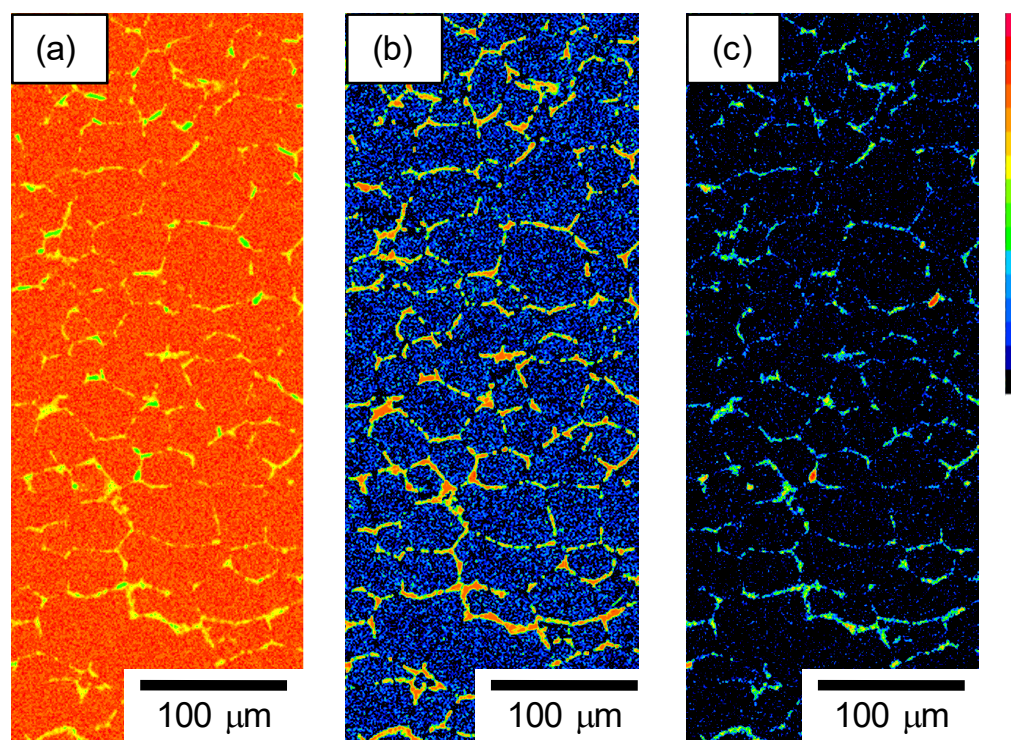


Fig. 4-11 High-magnification elemental maps of (a) aluminum, (b) silicon, and (c) oxygen in the sintered dense aluminum near the interface after 180 s of brazing.

液相移動距離  $L$  に対しては液相の表面移動（ポーラスアルミニウムのセル壁表面を経路とする移動）が支配的であったが、接合界面近傍の結晶粒径  $G$  に対しては液相のバルク内移動が強く影響すると考えられる。Figure 4-9 において 2 種類のサンプル間に結晶粒粗大化傾向の違いがなかったことから、気孔およびセル壁表面の影響を受けておらず、バルク内の現象は両サンプルとも共通であることが確認できる。バルク内移動については 3.3.3 で調査し、旧粉末界面を経路に液相が移動（浸透）することが明らかになっている。本実験において、アルミニウム粉末焼結材の液相移動距離  $L$  は、表面移動の影響を受けていないため、液相のバルク内移動距離を示している。ポーラスアルミニウムにおいてこのバルク内移動を抑制することは困難と言える。なぜなら、ポーラスアルミニウムのセル壁の

厚さは Fig. 4-5 に示されるように基本的に  $100\ \mu\text{m}$  以下であるのに対して、Fig. 4-8 に示されるアルミニウム粉末焼結材の液相移動距離  $L$  はろう付初期の数秒で  $100\ \mu\text{m}$  以上に到達するからである。もしバルク内移動距離をセル壁厚さ以下に抑制できれば、ポーラスアルミニウムの気孔構造変化を抑制できる可能性がある。

次に、液相がバルク内を移動した後、結晶粒が粗大化するメカニズムを考察する。Figure 4-3, 4-5 に示された通り、3 章の結果と同様に結晶粒粗大化は液相が移動した領域で発生しており、接合界面近傍ほど顕著であった。従って、液相がバルク内に移動した後に、さらに液相がなんらかの作用をもたらして粗大化した可能性が高い。そこで、高倍の EPMA マッピングを行い、ミクロスケールのケイ素分布を調査した。ケイ素はろう付時の液相に含まれる元素であり、ケイ素分布は液相分布と対応する。Figure 4-11 はろう付時間  $180\ \text{s}$  でろう付したアルミニウム粉末焼結材の接合界面付近の断面元素マッピングである。ケイ素と酸素が結晶粒界に濃化していた。3.3.3 の調査結果と同様に、この酸素は原料アルミニウム粉末の表面に形成されていた自然酸化皮膜が、焼結後も旧粉末界面上に残存したものに起因する。ケイ素分布と酸素分布の一致は、ろう付時にケイ素を含む液相が、酸化物を含む旧粉末界面を経路にバルク内部へ移動したことを示している。さらに Fig. 4-11 は、ろう付時に液相で満たされた結晶粒界によって囲まれた結晶粒が  $50\ \mu\text{m}$  程度の大きさであったことを示している。Figure 3-10 (b) に示される通り、ろう付前の結晶粒は  $20\ \mu\text{m}$  程度であり、原料粉末の粒径と一致していた。これは、焼結後の旧粉末界面が結晶粒界となっていたことを示す。従って、ろう付中に結晶粒が約  $20\ \mu\text{m}$  から約  $50\ \mu\text{m}$  に成長した際に、酸化物が結晶粒界上に存在したまま結晶粒が成長したことになる。しかし、固相のアルミニウム中の結晶粒成長において、酸化物が粒界に存在したまま移動することは考えにくい。そのため、まず結晶粒が約  $20\ \mu\text{m}$  の初期の時点で結晶粒界（旧粉末界面）を液相が移動し、酸化物と混ざり合った液膜となり、その後 3 章の Fig. 3-17 に示すような液膜移動（Liquid Film Migration, LFM）により酸化物を含んだ液膜が移動することで結晶粒成長が起こったと考えられる。また、酸化物を含んだ状態で液膜移動が起こったということは、酸化物と液相の界面エネルギーが低く、酸化物はこの液相によって濡れやすい性質を持っていることを示す。従って、初期に旧粉末界面を経路に液相が移動する際に、旧粉末界面中に存在する酸化物は、液相移動の駆動力の一つとなっていたと推定される。

最後に、気孔構造変化の支配因子を考察する。接合界面近傍の結晶粒径  $G$  と局所気孔率  $P$  の関係を Fig. 4-12 に示す。 $G$  は接合界面近傍で測定されたため、接合界面に近い  $X=0.5\ \text{mm}$  における  $P$  を使用した。 $G$  と  $P$  には直線的な相関関係があり、結晶粒の粗大化によって気孔率が低下した可能性が示唆された。さらに、Fig. 4-12 中に示した近似直線を外挿し、 $P$  が初期気孔率と一致する点を求めたところ、 $G$  は初期の結晶粒径と同等の約  $20\ \mu\text{m}$  を示

した。これは結晶粒の粗大化が気孔率の低下に直接的に関係していることを示している。なぜなら、結晶粒粗大化が起こる前の液相移動現象（表面移動，バルク内移動）が結晶粒粗大化に強く影響した場合は，この外挿線により求められる初期結晶粒径が  $20\ \mu\text{m}$  よりも大きくなるはずだからである。液膜移動によって結晶粒の粗大化が起こる状況では，結晶粒同士の上に液膜がある状態で結晶粒の形状が変わるため，セル壁を構成する結晶粒同士の拘束が弱まり，重力や表面張力によってセル壁が変形して気孔率が小さくなったと考えられる。

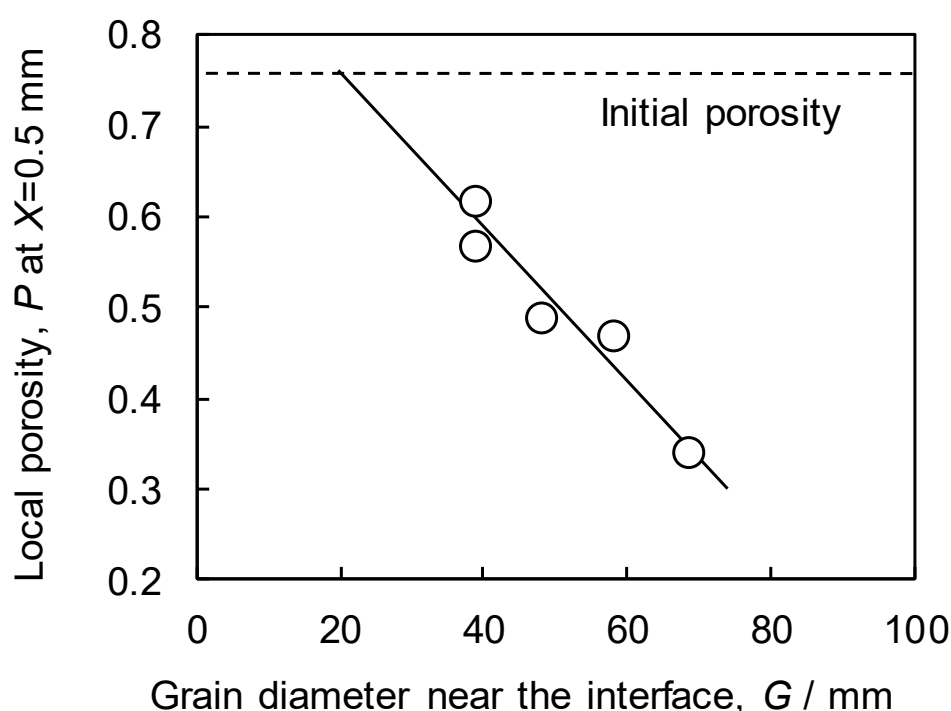


Fig. 4-12 Local porosity ( $P$ ) at  $X = 0.5$  mm after brazing for various times as a function of the grain diameter near the interface ( $G$ ).

以上の結果から，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課題であるろう付時の気孔構造変化は，(1) セル壁表面を経路とした液相の表面移動，(2) セル壁内の旧粉末界面を経路とした液相のバルク内移動，(3) 界面を膜状に液相が満たした状態での液膜移動による結晶粒粗大化，という 3 段階の液相移動現象によって起こり，そのうち(3)の結晶粒粗大化段階が直接的に気孔構造変化と関係していると推定された。そのため，(1)～(3)のいずれかの段階を制御することで気孔構造変化を抑制できる可能性

がある。しかし、(1)は目的とする金属結合の形成にも関わる現象であり、これを抑制すると接合状態に悪影響を及ぼす可能性が高い。また、(2)はアルミニウム粉末を原料に用いる焼結スパーサー法では不可避な現象と考えられ、他の製造方法に切り替えることも考えられるが、その場合は他の要素（気孔率、気孔サイズ、気孔構造の制御しやすさ、製造性等）に制約が生じる。そのため、(3)における結晶粒粗大化の抑制が効果的であると考えられる。例えば、原料のアルミニウム粉末の結晶粒径を大きくすることで、駆動力である結晶粒界の界面エネルギーが低くなり粗大化を抑制できる可能性がある。

## 4.4 結言

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気孔構造と液相移動の時間変化を調査した結果、以下の点が明らかになった。

- (1) アルミニウム粉末焼結材およびポーラスアルミニウムの双方の液相移動距離は、ろう付時間の平方根に比例する放物線則に従っていた。セル壁表面の液相移動の影響により、ポーラスアルミニウムの液相移動速度はアルミニウム粉末焼結材に比べて速かった。
- (2) バルク内の液相移動を調査したところ、ケイ素と酸素が粗大化した結晶粒界上に分布していた。従って、液相は初期に酸化物が残存する結晶粒界（旧粉末界面）を経路に移動し、その後酸化物と混ざり合った状態で液膜移動により結晶粒粗大化を引き起こしたと考えられた。
- (3) 接合界面近傍における局所気孔率と結晶粒径には直線的な相関があった。また、相関関係を外挿すると初期気孔率における推定結晶粒径が、初期結晶粒径に一致していた。そのため、結晶粒粗大化が気孔率変化に直接的に影響していたと考えられた。
- (4) 以上の結果から、結晶粒粗大化が気孔率変化の支配要因であると結論づけた。さらに、結晶粒の粗大化はバルク内への液相移動後の液膜移動によって起こっていたため、ポーラスアルミニウムの接合品質向上のためには、液膜移動の抑制が有効であると言える。しかし、アルミニウム中の液膜移動の駆動力とメカニズムは十分に明らかになっておらず、さらなる研究が必要である。



## 参考文献

- [1] Tomohito Kurosaki, Makoto Kobashi, Naoki Takata, Asuka Suzuki, Tadashi Minoda: Met. Trans., accepted, (2020).
- [2] Murray J.L., and McAlister A.J: Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, Vol. 1, 1990, p 211-213.
- [3] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri: Nat. Methods 9 (2012), 671-675.
- [4] M. Lazghab, K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer: Powder Technol. 157 (2005) 79-91.
- [5] J. Schoelkopf, P.A.C. Gane, C.J. Ridgway, G.P. Matthews: Colloids Surf. A. 206 (2002) 445-454.
- [6] L. Hanžič, L. Kosec and I. Anžel: Cem. Concr. Compos. 32 (2010) 84-91.
- [7] J.E. Jaime, M.R. Mucalo: Powder Technol. 276 (2015) 123-128.



## 第5章 総論

### 5.1 本研究のまとめ

本研究では、ポーラスアルミニウムの熱交換用途への適用に必要となる、ポーラスアルミニウムとアルミニウム部材の接合技術に関する研究を行った。ポーラスアルミニウムの金属結合形成と気孔構造維持を両立する接合技術として、接合時に発生する液相量を微量に制御可能なろう付用材料の考案と実証を試みた。その後、ポーラスアルミニウムの接合に適用し、気孔構造変化という新たな課題が抽出された。ろう付時の液相移動現象と気孔構造変化の時間変化を詳しく調査し、メカニズムと支配要因を明らかにした。それにより、気孔構造変化の少ない好適な条件を示すだけでなく、接合品質をさらに向上するための指針を示した。

第1章では、これまでの材料工学の発展と近年の社会情勢をもとに、ポーラスアルミニウムの位置づけと熱交換用途への適用可能性を述べ、金属結合形成と気孔構造維持の両立が可能な接合技術を確立することの重要性を明らかにした。はじめに、材料工学を取り巻く状況と主要な材料の分類を整理し、ポーラス金属の特徴を述べた。様々なポーラス金属の製造方法が提案されており、気孔構造の制御によりバルク金属にはない特性を得ることが研究されていた。また、輸送機器用途や工作機械用途において実用化に成功した例も報告されていた。次に、本研究にて注目したポーラスアルミニウムの特徴を示した。ポーラス金属の中でも比較的製造が容易であり、軽量性および熱伝導性に優れることから、輸送機器分野における熱マネジメント部材としての適用が期待されていた。特に潜熱型蓄熱材料（PCM）との複合材に関しては、実験による研究と理論計算による研究が多数報告されていた。しかし、ポーラスアルミニウムを熱交換対象部材と接合する技術に関する研究例はほとんど見られず、本研究の重要性を指摘した。ポーラスアルミニウムの熱交換用途における接合では、金属結合形成と気孔構造維持を両立する必要があることを述べ、従来の一般的な接合方法では実現が困難であることを明確にした。そこで本論文の目的をポーラスアルミニウムの金属結合形成と気孔構造維持を両立する接合技術の確立とし、以下の3点を検討項目とした。

- ◆液相量を微量に制御可能な新たなろう付用材料の考案と実証
- ◆新たなろう付用材料を用いたポーラスアルミニウムの接合における、  
金属結合形成と気孔構造維持の検証
- ◆上記接合における接合品質に影響を及ぼす因子の明確化

第 2 章では、液相量を微量に制御可能な新たなろう付用材料を考案し実証した。まず、従来のろう付技術の概要を説明し、ポーラスアルミニウムの接合に適用する際の課題を指摘した。解決方法として、ろう材を使用せずに均質な材料を部分熔融させて液相を供給する手法を考案した。また、従来のろう付用材料に関する研究例から、ろう付用 Al-Si 系合金材においてケイ素量を低下させた場合に、ろう材を使用せずに金属結合を形成し、部材形状も維持できる可能性を見出した。それにより、接合時に供給される液相量を微量に制御可能と考えた。そこで、この研究では、ろう付用 Al-Si 系合金材におけるケイ素量による接合性および耐変形性への影響を明らかにし、本接合技術を実証することを目的とした。ろう付実験の結果から、ケイ素量の増加に伴い接合性が増加し耐変形性が低下するトレードオフの関係を明らかにした。また、少なくとも本実験条件下では、ろう付用 Al-Si 系合金材を用いて接合性と耐変形性の両立が可能であることを示した。さらに、接合時の金属組織変化をその場観察し、ろう付用 Al-Si 系合金材の熔融挙動と接合メカニズムを提案した。このろう付用 Al-Si 系合金材では、ケイ素粒子と結晶粒界を起点に液相が発生し、ケイ素量の増加に対応して液相が増加したことを指摘した。これらの結果から、ケイ素量の調整やミクロ的な金属組織制御によって、接合部に供給される液相量をより微量に制御できる可能性を示した。

第 3 章では、第 2 章で実証したろう付用 Al-Si 系合金材を用い、ポーラスアルミニウムの気孔を液相が充填せずに、金属結合を形成できるか検証した。これは本研究独自のアプローチである。まず、標準的な組成のろう付用 Al-Si 系合金材とポーラスアルミニウムを用意した。ポーラスアルミニウムの作製に用いるアルミニウム粉末には、熱交換用途を想定しているため純アルミニウム粉末を用いた。また、PCM との複合化を想定しているため、開気孔型のポーラスアルミニウムを焼結スパーサー法により作製した。さらに、ろう付時の液相の移動現象を調査するための単純モデルとして、気孔を有さないアルミニウム粉末焼結材をポーラスアルミニウムと同様の方法で作製した。ろう付実験の結果から、気孔を充填することなく金属結合の形成が可能であることを明らかにした。しかし、特に接合界面近傍で気孔構造変化が発生しており、気孔構造維持が不十分であることを示した。気孔構造変化は、ろう付用 Al-Si 系合金材の代わりに液相が発生しないアルミニウム材を用いて同様にろう付加熱した際には発生しなかった。また、気孔構造変化は接合界面近傍程顕著であり、ろう付温度の増加に伴い増加する傾向があった。従って、ろう付用 Al-Si 系合金材から供給された液相の作用によって気孔構造変化が起こったと結論づけた。さらに、ポーラスアルミニウム内の液相の挙動を調査するために、液相に含まれるケイ素の元素マッピングや、単純モデルであるアルミニウム粉末焼結材中の液相移動現象調査を行った。それにより、ポーラスアルミニウム内の液相移動は、3 段階の現象によって進むという仮説を提示した。

第4章では、第3章で確認された液相移動現象と気孔構造変化を詳しく調査し、支配因子を明らかにした。第3章と同様の実験を、ろう付時間を変化させて実施することで、液相移動現象、気孔構造変化およびセル壁内結晶粒径の時間変化を定量的に示した。ポーラスアルミニウムと、気孔を有さないアルミニウム粉末焼結材の比較から、液相移動距離についてはセル壁表面が支配的に影響していることを明らかにした。一方両者の接合界面近傍の結晶粒径の時間変化に大きな違いはないことから、セル壁表面が影響しないセル壁内部の現象は同様であることを確認した。また、セル壁内部の結晶粒粗大化は、旧粉末界面（初期結晶粒界）に液相が移動し、酸化物と混ざり合った液膜の状態では液膜移動によって起こったことを示す分析結果を得た。さらに、定量的な測定データの解析から、この結晶粒粗大化が課題である気孔構造変化に直接的に影響していることを明らかにした。それにより、気孔構造変化の抑制に有効と考えられる手法が示唆された。

## 5.2 将来展望

ポーラスアルミニウムの熱交換用途への適用は近年盛んに研究されており、部材軽量化および熱エネルギーの有効活用に環境貢献が期待される。しかし、実用化に向けた検討課題は多い。

まず、ポーラスアルミニウムの製造面の課題がある。構成金属であるアルミニウムの融点が低いため、ポーラスアルミニウムは他のポーラス金属に比較して製造しやすいが、バルク材料に比べると依然として製造コストが高い[1]。また、PCMと複合化する場合は開気孔型のポーラスアルミニウムを用いる必要があるが、焼結スパーサー法では脱塩が困難になるため大型化が難しい。次に、気孔構造制御面の課題がある。ポーラス金属の気孔構造が及ぼす各種特性への研究がなされているが、製法ごとに実現できる気孔率や気孔構造に制約がある。例えばスパーサー法の場合は、気孔率と、アルミニウム粉末径：NaCl粉末径の比が適切な範囲でなければ安定な気孔構造を得られないことが報告されている[2]。また、PCMと複合する場合の、熱交換に適した気孔構造も十分に明らかになっていない。近年では、FEMを用いて気孔構造が及ぼす熱交換量への影響を研究した例[3]や、トポロジー最適化による気孔構造の設計が研究されており[4]、今後の発展が望まれる。本研究では、ポーラスアルミニウムとアルミニウム部材の接合に注目したが、実用上は接合した後にPCMを封入する工程や、PCMを保持する容器の設置も考慮しなければいけない。これらは用途が具体化されないと検討が困難であり、今後の課題となる。

本研究で取り扱った接合技術の観点においては、本研究の成果を活用し、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接合することで、気孔構造を充填することなく

金属結合を形成できる。また、良好な金属結合を得られる範囲において、ろう付時間の短縮やろう付温度の低温化により、気孔構造変化を最小限に抑制可能である。ポーラスアルミニウムの気孔率および気孔サイズの選択に自由度がある場合は、気孔構造を損なわない範囲で原料のアルミニウム粉末サイズを大きくすることで、ろう付時の気孔構造変化をさらに抑制できる可能性がある。ただし、その効果については検証が必要である。さらに、実用化に向けてはいくつか課題が考えられる。例えば、ろう付工程においては、ろう付品を組み立てた状態で炉内に投入する必要がある[5]。その際、ポーラスアルミニウムを含む組立品を精度よく固定するために、形状が制約される可能性がある。ポーラスアルミニウムのサイズ制約、ろう付炉のサイズ制約も鑑みると、ポーラスアルミニウムのろう付品は小型のものが主流になると予想される。用途としても、モーターや電池の小型化および高出力化が進むにつれて、微細な領域の熱マネジメントが必要になるため、ポーラスアルミニウムに対しても小型化のニーズが高まる可能性がある。その際に、本研究で検討した液相量を微量に制御可能なろう付用材料が活用できることを期待している。また、ろう付ではフラックスを塗布するため、大きな製品になるとフラックスが一部ポーラスアルミニウム内に残留し熱交換を阻害する可能性がある。近年はフラックスフリーのろう付用材料が開発されているため[6]、その知見を取り入れることでフラックスの問題は回避可能と考える。

以上のような課題に対する研究開発が進められ、ポーラスアルミニウムやその接合技術が実社会で価値を提供できるようになることを期待する。

## 参考文献

- [1] T. Hipke, J. Hohlfeld, S. Rybandt: Procedia Materials Science, 4 (2014), 133-138.
- [2] 新井勇太：“相互浸透層構造制御による金属/樹脂接合体の高強度化”，名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻，修士論文，（2015）．
- [3] 成瀬亘：“ポーラス金属との複合化による潜熱蓄熱材の高性能化”，名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻，修士論文，（2015）．
- [4] 竹澤晃弘：日本金属学会誌， 117 (2014)， 697.
- [5] 軽金属溶接構造協会：“アルミニウムブレージングハンドブック”，(2004) ， 146-176.
- [6] 三宅秀幸，江戸正和：軽金属， 65 (2015)， 396-402.





## 本研究に関係した学術論文および学会発表

### 学術論文

1. 黒崎友仁, 村瀬 崇, 寺山和子, 石 雅和, 戸次洋一郎, 二宮淳司, 新倉昭男: 「Al-Si 系合金単層材を用いたろう付の接合性および耐変形性に及ぼすケイ素量の影響」, 軽金属学会誌, 68 (2018), 125-132.
2. 黒崎友仁, 小橋 眞, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 田中宏樹, 箕田正: 「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」, 69 (2019), 93-100.  
Tomohito Kurosaki, Makoto Kobashi, Naoki Takata, Asuka Suzuki and Tadashi Minoda: "Influence of Brazing Time on Liquid Migration and Cell Structure of Porous Aluminum", Materials Transactions, accepted (2020).

## 国際学会発表

1. Tomohito Kurosaki, Makoto Kobashi, Naoki Takata, Asuka Suzuki and Tadashi Minoda:  
“Deformation of porous structure during bonding porous aluminum with Al-Si-based alloy brazing sheet”, 11<sup>th</sup> International conference on porous metals and metallic foams, 22 Aug 2019.
2. Tomohito Kurosaki, Takashi Murase, Kazuko Terayama, Masakazu Seki, Yoichiro Betsuki, Junji Ninomiya and Akio Niikura: “Brazeability and shape-retainability of Al-Si-based alloy sheets”, 14<sup>th</sup> International aluminium conference, 13 Nov 2019.

## 国内学会発表

1. 黒崎友仁, 村瀬崇, 寺山和子, 石雅和, 戸次洋一郎, 二宮淳司, 新倉昭男:「単層材を用いた新ろう付方法」, 軽金属学会第 132 回春期大会, 54, 2017. 5.
2. 黒崎友仁, 小橋眞, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 田中宏樹, 箕田正:「ろう付用 Al-Si 系合金材によるポーラスアルミニウムの接合における気孔構造変化」, 軽金属学会第 135 回秋期大会, 135, 2018. 11.
3. 黒崎友仁, 小橋眞, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 箕田正:「ろう付用 Al-Si 系合金材による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」, 軽金属学会第 136 回春期大会, 97, 2019. 5.

## 謝辞

本学位論文を完遂するにあたり、親切なるご指導とご助言を受け賜りました、名古屋大学大学院工学研究科教授 小橋眞博士、同准教授 高田尚紀博士、同助教 鈴木飛鳥博士に謹んで感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、貴重なご指導とご討論を頂きました、名古屋大学教授 市野良一博士、同教授 伊藤孝至博士、産業技術総合研究所 尾村直紀博士に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行する機会を与えていただきました、株式会社 UACJ R&D センター 所長 渋谷和久氏、同副所長 細見和弘氏に心から感謝の念を表します。

本研究の遂行に当たり、温かいご支援と親切なご助言を受け賜りました、株式会社 UACJ の以下の方々に深謝いたします。

二宮淳司氏、水田貴彦氏、渡辺良行氏、田中宏樹博士、兒島洋一博士、箕田正博士、時實直樹氏、野瀬健二博士、戸次洋一郎氏。

日ごろより本研究を共に遂行した、株式会社 UACJ R&D センターの皆様、名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻学生 宮本大也氏、谷本 尚基氏に深く感謝いたします。また、日々の研究活動遂行にあたりお世話頂いた研究員 石田順彦氏、秘書 野村和子氏に感謝を申し上げます。

本研究は、妻 黒崎望、息子 綜一をはじめとして、以上に書ききれなかった多くの方々のご理解とご支援により達成されたものであり、ここに心から厚く御礼申し上げます。