液化をともなう大気中 Al/Cu 異材接合の接合過程*

川上博士**, 鈴木実平**, 中嶋純也***

Bonding process of Al/Cu dissimilar bonding with Liquefaction in Air*

By Kawakami Hiroshi**, Suzuki Jippei** and Nakajima Junya***

Al/Cu bonding in the air can be accomplished at the temperature range between eutectic temperature of Al-Cu system and melting point of Al. The change of microstructure in Al/Cu bond was investigated by SEM observation and EPMA analysis. The observed specimens were obtained by the difference of displacement of bonded specimen. Mushroom shape of L is observed in Al side at the first step of the initial stage of bonding process. The phase in Cu side begins to be observed significantly at the second step of the initial stage. The time difference is brought by the difference of each diffusion coefficient. The ratio of bonding area of this bonding method depends on the formation ratio of the phase in Cu side. L phase begins to be removed by the bonding load after the initial stage. L, α , θ (Al₂Cu) and η_2 (AlCu) are observed in the bond as the major microstructure of the bond at room temperature. Formation mode of the pre-existed θ layer affects the shape of next θ grain formed from liquid. Al oxide film can glow by the absorption of oxygen from the resolved Cu oxide film. The diffusion route is made by the separation of Al and Cu oxide film at the first step of the initial stage. Reaction diffusion occurs through the area where the separation of oxide film occurs and forms liquid in bond during this bonding process.

Key Words: Aluminum, Copper, Dissimilar bonding, Bonding process, Solidification, Diffusion, Liquefaction, Oxide film

1. 緒 言

アルミニウムと銅の異材接合体を得るための固相接合法として、これまでに拡散接合¹⁻³⁾、電磁圧接⁴⁾、超音波接合⁵⁾、摩擦圧接^{6,7)}、摩擦攪拌接合⁸⁾およびろう付⁹⁾等が検討されてきた。アルミニウム表面に生成した酸化膜は、接合を阻害することが知られていることから、これらの接合法においては直接的もしくは間接的に、アルミニウム酸化膜の成長抑制もしくは除去に対する配慮がなされている。

それに対して、著者らは Al-Cu 系平衡状態図における共晶温度以上アルミニウムの融点以下の温度域において、①アルミニウムと銅の大気中接合が可能であること、②固相拡散接合法に比べて低接合応力-短時間接合が可能であることを報告した¹⁰⁾。本接合法は、湿式研磨および脱脂による前処理後は、静的な荷重下での大気中加熱による反応(多相)拡散を基点とした液化により実施されるものである。そのため、接合法としては特別な治具・容器等を必要ないことが特徴である。

大気中加熱では接合阻害因子である表面酸化膜が逐次生成されるため、従来からの固相接合法における知見によると接合は非常に困難であると予測された。しかしながら、拡散を最初期プロセスで利用する接合法であるにもかかわらず、大気中接合が短時間で実施できることが、前述したように確認されている。本接合プロセスは拡散接合プロセスとは異なり、その詳細は不明である。

そこで本研究では、SEM 観察および EPMA 分析を用いて接合部に生じる顕微鏡組織変化を調べることにより、本接合法の接合プロセスを検討することとした。また、本接合法では、接合雰囲気中の酸素濃度の低下により接合開始温度-時間条件が低温-短時間側へ移行することも示した。この酸素濃度の影響についても、あわせて検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片

供試材は直径 6mm の工業用純アルミニウム(A1070)および純銅(C1020)丸棒を用いた。観察用試験片の採取を簡便にするために、アルミニウム試験片および銅試験片の長さそれぞれ 10mm とした。接合面の前処理として、#2000 の耐水研磨紙による湿式研磨後にアセトンによる脱脂を行った。Fig.1 に示すように、接合実験中は接合界面を電気炉の加熱中心と合わせるために、両試験片外側にそれぞれ同材の補助試験片を用いた。

*受付日 平成 18 年 5 月 16 日 受理日 平成 18 年 12 月 7 日
平成 18 年度春季全国大会 2ndJWS-KWS Joint Symposium
で発表

**正 員 三重大学大学院工学研究科 Member, Graduate School
of Engineering Mie University

***学生員 三重大学大学院工学研究科 Student Member, Graduate
School of Engineering Mie University

Fig. 1 Shape and preparation of specimen for SEM observation and EPMA analysis..

2.2 実験装置および観察用試験片の作製

観察用試験片の作製には、接合実験と同様に加熱および温度制御部、試験片固定部、試験片負荷部から構成される接合装置を用いた。前処理後の試験片を固定治具を用いて、上部をアルミニウム試験片、下部を銅試験片として大気開放型電気炉内に設置した。酸素濃度の調整には、窒素ガスを用いた。接合応力の付加および窒素ガスの流入は、加熱前から実施した。所定の条件により接合実験を実施した後、試験片を導電性樹脂に埋め込んだ。実験結果は特に断りがない場合、接合条件として大気中加熱、接合温度 903K および接合圧力 0.70MPa を用いたものである。接合部切断面にバフ研磨を施した観察用試験片を SEM 観察および EPMA 点分析に供した。接合実験中の試験片温度および変位履歴はデータロガーを用いて記録した。

3. 接合プロセスと生成相

3.1 生成相と Al-Cu 系平衡状態図との関係

本接合法は、Al-Cu 系平衡状態図の共晶温度以上、アルミニウムの融点以下の温度域で実施されるものである。Fig.2 に、Al-Cu 系平衡状態図および接合部の模式図を示す。接合部模式図は、後述する観察結果をもとに描いたものである。共晶温度直下温度域(800K 付近)で真空加熱を長時間実施した場合¹¹⁾は、平衡状態図で予想される全ての相が観察されている。また、拡散接合が実施される温度-時間域では、金属間化合物相として θ (Al_2Cu)、 η_2 (AlCu) および γ_2 相 (Al_4Cu_9) が観察されている³⁾。

本実験で主に用いる接合温度 903K では、反応(多相)^{12,13)} 拡散が開始すると、アルミニウム側で $a_1\%$ 以下の銅濃度を有する α 相が生成する。銅濃度が $a_1\%$ を超えると L 相が生成し

Fig. 2 Al-Cu equilibrium diagram and schematic diagram of each phase in bond right above eutectic temperature, 821K.

始め、接合界面は液化しはじめる¹⁴⁾。図に記す θ 相は、903K での接合条件では、冷却凝固によって生成するが、843K の場合、 d_2-f_2 間の組成を有する領域では室温で観察される θ 相の一部が等温加熱によって生じる。

3.2 生成相の表記について

本論文では、観察された顕微鏡組織を共晶温度直上で存在した相により表記した。そのため、L 相は室温では共晶相として観察されたものを意味している。

4. SEM 顕微鏡観察結果

4.1 接合部で観察される主な顕微鏡組織

接合部に観察される顕微鏡組織を Fig.3 に示す。また、各相の EPMA 点分析測定値の代表例を Table 1 に示す。各相の同定には、この EPMA 点分析結果を用いた。なお、測定値のばらつきは、平衡状態図から特に θ および η_2 相では大きくなることが予想されるが、最大で $\pm 3\text{at}\%$ 程度であった。(a) 図はアルミニウム側に観察される α および L (共晶) 相領域である。 α 相の樹枝状晶は、一次および二次アームが観察されるが、それらは個々に分断されている。これは凝固中における液相/樹枝状晶境界での溶質拡散により、いったん凝固した α 相の一部が再溶解した¹⁵⁾ためと考えられる。(b) 図で示した接合部銅側では、L 相、 θ 相および η_2 相が観察される。 θ 相は接合温度 903K での接合後、全量が冷却凝固により生じたものである。 η_2 相直近では θ 相は単層を形成する。液化中心部に近づくに従って、各箇所における冷却速度の影響により種々の結晶形状を示す¹⁶⁾。なお、 η_2 相は θ 相に比べて非常に薄い層であるため、この観察倍率では明瞭には観察できない。(a) および (b) 図を通覧すると、 α 相および θ 相はそれぞれ液化中心部に近づくに従って減少することから、両相の生成率は液相の溶質濃度分布に依存するものと考えられる。(c) 図は、(b) 図中心部に観察された θ 相を拡大観察したものである。全体的にはセル状晶のように観察されるが、一部では冷却中に α 相と同様に溶質拡散に

Fig. 3 Four major microstructure observed in Al/Cu bond; (a) α phase and L in Al side, (b) θ phase and L in Cu side, (c) detail of shape of θ phase, (d) detail of shape of η_2 phase.

Table 1 Typical chemical compositions of each phase by EPMA point analysis.

phase	Al	Cu (at%)
α	97.2	2.8
L(macro)	82.6	17.4

phase	Al	Cu (at%)
θ	66.3	33.7
η_2	45.1	54.9

より分離したと思われる二次アームが観察される。(d)図は、接合部銅側を拡大観察したものである。同図に示すように、 η_2 相が θ 相と銅との間に生成される。

4.2 接合温度による θ 相形態の変化

Al-Cu 平衡状態図(Fig.2)によると、873K 以下の接合温度では室温で観察される θ 相の一部は反応拡散によって生じると考えられるが、873K 以上の温度領域では θ 相は存在せず、 θ 相全量が液相からの冷却凝固によって生成される。

Fig.4に接合温度843Kおよび903Kにおける銅近接領域での θ 相を示す。903K(Fig.4(a))の場合、 η_2 相近傍における形態は接合温度843Kにおいて、拡散生成相として生じた θ 相(Fig.4(b))と同じく単層の形態を示した。また、接合温度では液相であった領域では、セル状晶およびデンドライトが観察された。843Kの場合、液相から凝固初期に晶出したと考えられる θ 相は等軸チル層に似た等軸晶を呈していた。903Kでは単層 θ 相は凝固によって生じたものであり、凝固潜熱の放出によって単層 θ 相/液相界面の冷却速度を低下さ

Fig. 4 Difference of shape of θ phase by formation mode of pre-existed θ phase layer; (a) cooling solidification, (b) reaction diffusion.

せたことにより、これらの相違が生じたものと考えられる。

5. 接合プロセスの検討

5.1 マクロ観察

5.1.1 接合初期過程

Fig.5 に、接合温度 903K で大気中接合した場合の試験片温度および変位履歴の一例を示す。この接合温度では、接合開始までに少々時間を必要とする。初期接合過程を検討するために、変位量(降下量)が $500\ \mu\text{m}$ 以内(図中、A 点近傍)であった試験片の接合部断面を SEM 観察した。初期接合過程を第一段階および第二段階に分類し、それらの観察結果を Fig.6 および 7 に示す。

Fig. 5 Thermal and geometrical histories of specimen during bonding process at 903K; A: a point of initial stage, B: a point of middle stage, C: a point of final stage.

第一段階において固相接合が開始すると、アルミニウム側に銅が拡散し、マッシュルーム形状の L 相が生成される。冷却凝固過程では α 相(Fig.3(a))が生成されるため、室温で観察される顕微鏡組織は Fig. 6 のようになる。同様に銅試験片部においても生成相が観察されるはずであるが、銅中のアルミニウムの拡散係数から考えて、その領域の体積はアルミニウム側生成相に比べて非常に小さいものと考えられる。そのため、一般的に第一段階における銅側生成相の観察は困難となる。そのため、アルミニウムへの銅の拡散は明瞭に観察されるものの、この時点での接合面積率は非常に小さい。

さらに時間が進行し第二段階になると、銅側生成相の体積が十分に大きくなり、Fig.7 に示すようにアルミニウム側生成相だけでなく、銅側生成相も容易に観察できるようになる。この時に観察される生成相は、Fig.3(b)および(c)に示した L, θ および η_2 相である。アルミニウム側生成相に着目してみると、二カ所以上の経路からの溶質拡散により生成されることが推察される。生成相がマッシュルーム形状を呈し、そのアスペクト比が変化するのは、試験片の温度分布に起因する局所拡散係数の変化および複数経路からの溶質拡散が重畳した結果によるものと考えられる。銅側生成相の形状に関しても、同様の原因によるものと思われる。また、アルミニウム側生成相の液相単相領域が銅側生成相中心部周辺に存在することから、この時点での溶質拡散は接合界面全面ではなく、限定された経路を通して起きるものと考えられる。

5.1.2 接合中期過程

接合初期から時間が進行すると、銅側でも生成相領域が拡大する。本実験のように接合面密着のための接合圧力を常時用いる場合は、すでに液化した一部の領域が試験片から排出されるようになる。そのとき、Fig.5 中 B 点近傍では、接合初期過程に比べて大きな変位速度で圧縮方向の変位を生じる。その際には Fig.8 に示すように、接合面積率が 100%

Fig. 6 SEM macro observation of cross section at first step of initial stage; L + α observed in Al side.

Fig. 7 SEM macro observation of cross section at second step of initial stage; L + θ + η_2 observed in Cu side.

に近づく。この液相の排出を抑制するためには、液化開始時において試験片の変位を制御することが有効であると考えられる。

5.1.3 接合終期過程

接合時間が十分長くなった場合、接合面積率は 100% となる。接合部からの液相の排出が顕著になり、Fig.5 中に点 C で示すように大きな圧縮方向の変位を生じる。そのとき、Fig.9 のように液相が接合面から完全に排出される場合がある。

5.2 ミクロ観察

5.2.1 接合部で観察される酸化膜

本接合法において接合界面は接合圧力により密着性を与えられるものの、その接合圧力そのものは他の固相接合法で用いられる値と比べて小さい。その結果、初期表面形状を継承した隙間から酸素が流入し、加熱中にも接合界面に高温酸化膜が逐次生成されることが予想される。アルミニウム酸化膜は、銅酸化膜とは異なりマトリックスへの拡散および固溶が生じにくい¹⁷⁾。このため、アルミニウム表面に生成するアルミニウム酸化膜の生成状況は本接合法の最初期プロセスである固相拡散の影響因子となる。そこで、大気中加熱および酸素濃度 2.4vol% 雰囲気中加熱での酸化膜

Fig. 8 SEM macro observation of cross section at middle stage; $L + \alpha$ begins to be removed from bond.

Fig. 9 SEM macro observation of cross section of final stage; $L + \alpha$ removed completely.

Fig. 10 SEM observation and EPMA area analysis for Oxide film in liquid at bonding temperature; thickness of oxide film (a) $6.5 \mu\text{m}$, (b) $3.5 \mu\text{m}$.

生成状況を SEM 観察および EPMA 面分析を用いて調査した。その結果を、Fig.10 に示す。なお、観察に用いた試験片は初期過程以降のもので接合面積率は全て 100%を示し、もとの接合界面は完全に消失している。この時点では、接合界面に存在していた酸化膜は接合温度では液相であった箇所に観察される。(a)および(b)図中央の直線状もしくは点線状の黒色物質は、大気中および酸素濃度 2.4vol%加熱における接合部外周部付近において観察された酸化膜であり、Fig.8 および Fig.9 では液化部内で黒い筋として観察されている。Table 2 に両者の酸化膜に関する EPMA 点分析を示す。酸化膜には、アルミニウムのほかに銅も含まれる。この測定結果は、従来の測定結果¹⁸⁾と定性的に一致するものである。また、この酸化膜は EPMA 分析の結果、破断面未接合領域に観察されるものと同じであった。両者の平均酸化膜厚さは、それぞれ $6.5\mu\text{m}$ および $3.5\mu\text{m}$ であった。このことから、接合雰囲気中の酸素濃度を低下させることによって、

Table 2 Average chemical compositions of oxide film by EPMA point analysis.

vol%O ₂	Al	Cu	O	N (at%)
air	41.7	7.1	51.2	0
2.4	43.6	6.3	50.1	0

加熱中に生じる酸化膜の成長を抑制できることが分かった。

この酸化膜は銅を含有することおよび大気中暴露加熱によるアルミニウム高温酸化膜はその厚さが数十 nm であること¹⁹⁾から、銅酸化膜が分解される際に残存する酸素と反応することで、アルミニウム酸化膜が成長したものと考えられる。

5.2.2 接合界面における酸化膜の観察

Fig.6 に示したアルミニウム側生成相として L および α 相が確認される初期過程第一段階において接合界面に存在する酸化膜の SEM 観察および EPMA 面分析結果を Fig.11 に示す。(a)図は、銅側生成相が観察されない領域での観察結果である。ここでは、EPMA 面分析結果より接合界面において銅酸化膜が緻密な層を形成していることが分かる。それに対して、(b)図は Fig.9 に示したアルミニウム酸化膜が存在する接合界面における観察結果である。ここでは、銅側生成相として α_{Cu} 相が観察される。矢印で示した場所では酸化膜が分断されており、この箇所での両金属接触面が拡散経路であることが分かる。(c)図では、明瞭なアルミニウム酸化膜が観察されていないが、EPMA 面分析の結果、銅酸化膜が矢印に示す箇所で分断されていることが確認できた。

Fig. 11 Observation for the diffusion routes by separation of thick Al and Cu oxide film from each metal surface.

Fig. 12 Schematic diagram of the bonding process for Al/Cu dissimilar bonding with liquefaction in the air; (a) the growth of each oxide film, (b) the formation of diffusion route by the separation of each oxide film, (c) the liquefaction around the bonding interface.

分断箇所は拡散経路となっていることから、銅酸化膜に密着していると思われるアルミニウム酸化膜も同じく分断されたものと考えられる。ここでは銅側生成相として α_{Cu} 相と θ 相が観察され、(b)で示した箇所より拡散が進行していることが分かる。

加熱により、アルミニウム、銅およびアルミニウム酸化膜(Al_2O_3)は熱膨張する。文献値^{20,21)}から、903K 付近の熱膨張係数はそれぞれ 26.5, 18.3 および $8.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 程度と予想される。アルミニウム酸化膜の熱膨張係数は両金属に比べて小さいため、両金属との間に熱膨張差が生じる。この熱膨張差と接合応力による接合面突起部での変形¹⁴⁾により、酸化膜が薄い箇所において酸化膜が分断され、間隙ができたものと考えられる。この間隙では両金属の新生面が密着することになり、密着部での拡散により両金属生成相が生じたものと推測される。銅酸化膜の熱膨張係数は不明であるが、上記原因とマトリックスへの拡散および固溶¹³⁾により同様に起きるものと思われる。

6. 接合プロセス図

Al-Cu 系平衡状態図の共晶温度以上、アルミニウムの融点以下の温度領域で実施された大気中接合における初期過程を表した模式図を Fig.12 に示す。

①加熱中に初期接合面の幾何学形状に由来する空隙を通して酸素が供給されることにより、アルミニウムおよび銅高温酸化膜が生成される(Fig.12(a)).

②加熱による熱膨張差および接合面突起部の変形により、酸化膜に間隙が生じ、アルミニウム/銅密着面が経路となり、反応拡散が開始する(Fig.12(b)).

③拡散係数の差異により、アルミニウム側、銅側の順で液化が開始する(Fig.12(c)).

上述の実験結果より、本接合法では(反応)拡散により接合が開始し、液化により接合が促進されることが分かった。

7. 結 論

本接合法による Al/Cu 大気中接合における各段階での顕微鏡組織変化を、SEM 観察および EPMA 分析結果により調べた結果、次のことが分かった。

(1)初期過程では、接合面におけるアルミニウム酸化膜の分断が生じ、両金属の密着面から拡散が開始する。第一段階

では、アルミニウム側に生成相が観察される。第二段階で係数の差異によるものと考えられる。

(2)接合面積率は、銅側生成相の生成状況に依存する。初期過程以降では、アルミニウム側に生成した液相が接合応力により排除されるようになる。

(3)接合部に観察される主要な生成相は、L、 α 、 θ および η_2 相である。これらに加えて、初期過程では、銅側に α_{Cu} 相が観察される。

(4)接合温度では液相であった領域に成長したアルミニウム酸化膜が観察された。この酸化膜は、銅酸化膜の分解による酸素を吸収することによって、成長したものと考えられる。酸化膜厚さは、接合雰囲気中の酸素濃度が低下した場合に減少した。

参 考 文 献

- 1) Toshio Enjo, Kenji Ikeuchi and Naofumi Akikawa: Diffusion Welding of Copper to Aluminum, Journal of the JWS, 48-10(1979), 770-775.(in Japanese)
- 2) Osamu Ohashi and Tatsuya Hashimoto: Study on Diffusion Welding (Report 4), Journal of the JWS, 45-7(1976), 591-597.(in Japanese)
- 3) Isao Itoh, Yasuo Ootoguro and Keiji Hasegawa: Diffusion welding of Al-Sn alloy and Copper, Journal of Japan Institute of Light Metals, 41-9(1991), 590-595.(in Japanese)
- 4) Isao Masumoto, Koreaki Tamaki and Masatoshi Kojima: Electromagnetic Welding of Aluminum Tube with Aluminum and Dissimilar Metal Cores, Journal of the JWS, 49-1(1980), 29-35.(in Japanese)
- 5) Takehiko Watanabe, Akihiko Yoneda, Atsushi Yanagisawa, Shizuyo Konuma and Osamu Ohashi: Ultrasonic Welding of Al-Cu and Al-SUS304, Quarterly Journal of the JWS, 17-2(1999), 223-233.(in Japanese)
- 6) Yoshiyasu Itoh, Takahiko Shindoh, Masahiro Saitoh and Masaru Tezuka: Reaction Diffusion Characteristics at Interface of Copper/Aluminum Friction Weld, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers.A, 64-618(1998), 494-499.(in Japanese)
- 7) Kazuyoshi Katoh and Hiroshi Tokisue: Friction Welding of Aluminum to Copper, Journal of Japan Institute of Light Metal Welding & Construction, 43-8(2005), 392-400.(in Japanese)
- 8) L. E. Murr, Ying Li, Elizabeth A. Trillo and J. C. McClue: Fundamental Issues and Industrial Applications of Friction-Stir Welding, Materials Technology, 15-1(2000), 37-48.
- 9) Ken Koyama, Kenji Shinozaki, Kenji Ikeda, Keiji Miki and Hidenori Kuroki: Evaluation of Brazing Properties using Al-Si-Mg-Bi Brazing Alloy, Journal of Japan Institute of Light

- Metal Welding & Construction, 40-9(2000), 403-410.(in Japanese)
- 10) Hiroshi Kawakami, Jippei Suzuki, Masanori Fujiwara and Junya Nakajima: Effect of Bonding Conditions on Al/Cu Dissimilar Bonding with Liquefaction after Solid State Diffusion in the air, Quarterly Journal of the JWS, 25-1(2007).(in Japanese)
 - 11) Yasuhiro Funamizu, Katsuya Watanabe: Interdiffusion in the Al-Cu System, Transaction JIM, Vol.12(1971), 147-152.
 - 12) G. V. Kidson: Some Aspects of the Growth of Diffusion Layers in Binary Systems, Journal of Nuclear Materials, 3-1(1961), 21-29.
 - 13) Yasuhiro Funamizu, Katsuya Watanabe: On the Factors Controlling the Layer Growth of Intermediate Phases Formed in a Poly-phase Diffusion Couple, Journal of Japan Institute of Light Metals, 25-5(1975), 179-185.(in Japanese)
 - 14) Kimiyuki Nishiguchi, Yasuo Takahashi, Atsushi Seo, Formation Mechanics of Liquid Phase by Reaction Diffusion during Diffusion, Quarterly Journal of the JWS, 8-3(1990), 336-342.(in Japanese)
 - 15) T. Z. Kattamis, J. C. Coughlin and M. C. Flemings: Influence of Coarsening on Dendrite Arm Spacing of Aluminum-Copper Alloys, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 239(1967), 1504-1511.
 - 16) M. Aravind, P.Yu, M. Y. Yau, Dickon H. L. Ng: Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering, Materials Science and Engineering A, 380(2004), 384-393.
 - 17) Osamu Ohashi, Kinji Tanuma, Takashi Kimura: Behavior of Oxide Film on Intimate Contact Zone of Diffusion-Weld, Journal of the JWS, 4-1(1986), 53-59.(in Japanese)
 - 18) Takehiko Watanabe, Hisaya Sorita, Akira Sutoh, Atsushi Yanagisawa, Osamu Ohashi, Shoichi Sato: Eutectic Bonding of Al pipe to Cu pipe, Quarterly Journal of the JWS, 16-1(1998), 35-44.(in Japanese)
 - 19) Hiroshi Kawase, Motoyoshi Yamaguchi: Effect of The Oxide Film Thickness on Aluminum Vacuum Brazability, Journal of Japan Institute of Light Metal Welding & Construction, 18-4(1980), 149-156.(in Japanese)
 - 20) The Japan Institute of Metals: Kinzoku Databook(1993), 14
 - 21) The Japan Institute of Metals: Kinzoku Databook(1993), 204.