Al-Mg 2 元系合金の接合界面における形成相*

—透過電子顕微鏡観察による Al 合金の拡散接合機構の検討 (第4報)—

小谷 啓子**, 池内 建二***, 松田 福久***

Interfacial Phases in Diffusion-Bonded Joints of Al-Mg Alloys*

—Diffusion-Bonding Mechanism of Al Alloys by Transmission Electron Microscopy (Report 4)—

by Keiko Kotani**, Kenji Ikeuchi*** and Fukuhisa Matsuda***

The effects of the Mg content and bonding temperature on the morphology and crystalline structure of interfacial oxides in the diffusion-bonded joint have been investigated mainly by TEM observations for Al-Mg binary alloys with Mg contents from 0.06 to 2.0 at%. For all the alloys employed, the oxide at the joint interface altered gradually from amorphous films to crystalline particles 10–100 nm in size, as the bonding temperature was increased, and the amorphous oxide film was annihilated at lower bonding temperatures, as the Mg content was increased. The crystalline oxide particles at the joint interface were identified as Al_2MgO_4 at Mg contents from 0.06 to 0.6 at% and as MgO at Mg contents from 1.3 to 2.0 at%, independently of the bonding temperature. At Mg contents from 0.9 to 1.1 at%, the crystalline oxide particles changed from MgO to Al_2MgO_4 , passing through a range where MgO and Al_2MgO_4 coexisted, as the bonding temperature was increased. The ranges of Mg contents and bonding temperatures where the crystalline oxides of Al_2MgO_4 and MgO formed can be roughly explained thermodynamically by assuming that these crystalline oxides were formed through reductive reactions of the superficial oxide film of aluminum by Mg. It was suggested that the slight difference between the thermodynamically calculated ranges and the experimental could be attributed to the contribution of the interfacial energies between the crystalline oxides and the Al matrix. Auger electron spectroscopic analyses of a fractured surface of a joint bonded at a low bonding temperature revealed that Mg atoms highly concentrated in the amorphous oxide film prior to the formation of the crystalline oxide particles, suggesting that the concentration of Mg caused a driving force for the formation of the crystalline oxide particle from the amorphous film.

Key Words: Diffusion Bonding, Al-Mg Alloy, Transmission Electron Microscopy, Interfacial Phase, Oxide Film

1. 緒 言

アルミニウム (以下 Al と略す) および Al 合金の拡散接合において、接合表面に存在する安定な酸化皮膜は、金属表面同士の接触を妨げ、接合性に影響を及ぼす最も重要な因子と言われている^{1,2)}。

著者らはこれまで、実用 Al 合金の接合界面の詳細な TEM 観察を行い²⁻⁷⁾、そのなかで、接合界面の酸化物の形態は合金元素により顕著な影響を受けることを明らかにし^{4,5)}、調べた合金の範囲内では、接合界面の酸化物の形態、種類は Mg 濃度および接合温度によって支配されること、Si, Zn, Cu の合金元素は接合界面に優先的に形成される析出物の構成元素となること、さらに、接合界面の形成相、すなわち、酸化物および析出物のうち、接合界面の非晶質酸化膜が接合強さの上昇を妨げる最も大きな要因と考えられることなどを明らかにした^{6,7)}。

しかし、これらは2種類以上の合金元素あるいは不純物元素を含む実用合金についての結果であり、必ずしも個々の合金元素の影響を明確にしたものとは言えない。また、Al 合金の接合界面を TEM 観察し、各合金元素が接合界面の酸化物に及ぼす影響を系統的に調べた報告例も見あたらない。そこで、本研究では接合界面の酸化物および接合強さに大きな影響を持つと考えられる Mg に注目し、その濃度を系統的に変えた Al-Mg 2 元系合金を用いて拡散接合

を行い、接合界面の酸化物の詳細な TEM 観察を行うとともに、オージェ分析により Al-Mg 2 元系合金の接合界面の酸化膜の組成を調べた。さらに、得られた結果について、熱力学および速度論的な観点からの説明を試みた。

2. 供試材料および実験方法

使用した Al-Mg 2 元系合金 (Mg 濃度=0.06~2.0 at%) および99.99%の純 Al (以降、4N の純 Al と略する) の化学組成を Table 1 に示す。接合用試片は丸棒で、その直径は17 mm、長さは37 mm とした。接合表面は旋盤加工後、旋盤加工の条痕を消すために、エメリー紙で1500番まで研磨した後に、10 vol%の過塩素酸-エタノール溶液を用い、253 K、18 V の条件で0.6 ks 電解研磨を行って仕上げた。拡散接合は著者らの一人が報告している⁸⁾ のと同様の装置を用いて行った。すなわち、接合雰囲気は 10^{-2} Pa 程度の真空、接合部の加熱はモリブデン箔の抵抗発熱体による輻射加熱、接合面への加圧は油圧プレスを用いた。接合時間 (t_w) は1.8 ks、接合温度 (T_w) と接合圧力 (P_w) は

Table 1 Chemical compositions of base metals used (at%).

Alloy	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
4N pure Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Bal.
Al-0.06%Mg	0.06	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.
Al-0.1%Mg	0.11	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.
Al-0.6%Mg	0.56	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.
Al-0.9%Mg	0.89	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.
Al-1.1%Mg	1.09	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.
Al-1.3%Mg	1.30	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.
Al-1.6%Mg	1.62	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.
Al-2.0%Mg	2.03	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	0.00	0.00	Bal.

*原稿受付 平成7年11月29日 平成6年秋季全国大会で発表

**正 員 愛知県工業技術センター Member, Industrial Research Institute of Aichi Prefecture

***正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

Table 2 Diffusion-bonding parameters.

Alloy	T_W (K)	t_W (ks)	P_W (MPa)
4N pure Al	793-903	1.8	1.0(at $T_W=793$ K)- 0.5(at $T_W=903$ K)
Al-0.06%Mg	793-873	1.8	1.2(at $T_W=793$ K)- 0.7(at $T_W=873$ K)
Al-0.1%Mg	793-873	1.8	1.2(at $T_W=793$ K)- 0.8(at $T_W=873$ K)
Al-0.6%Mg	793-873	1.8	1.2(at $T_W=793$ K)- 1.0(at $T_W=873$ K)
Al-0.9%Mg	763-873	1.8	2.7(at $T_W=763$ K)-1.0(at $T_W=873$ K)
Al-1.1%Mg	723-873	1.8	3.7(at $T_W=723$ K)- 1.0(at $T_W=873$ K)
Al-1.3%Mg	713-873	1.8	4.0(at $T_W=713$ K)- 1.0(at $T_W=873$ K)
Al-1.6%Mg	713-873	1.8	3.5(at $T_W=713$ K)- 1.0(at $T_W=873$ K)
Al-2.0%Mg	703-873	1.8	4.0(at $T_W=703$ K)- 1.0(at $T_W=873$ K)

Table 2 に示す範囲とした。

TEM 観察用試片は、接合継手から接合界面に垂直に切り出した厚さ約 1 mm の板材を、機械研磨で厚さ約 100 μ m とした後、5 vol% の過塩素酸-メタノール溶液を用い、253 K, 18 V の条件でジェット式電解研磨を行った。最終的には、さらにイオンミリングを用いて薄膜化した。TEM 観察は加速電圧 200 kV で行い、形成相の同定は制限視野電子線回折法またはマイクロ電子線回折法による。

接合面の表面分析に用いたオージェ分析装置の測定は加速電圧 20 kV で、電子ビーム径約 30 nm で行った。スパッタリングはアルゴンを用いて、加速電圧 1 kV, ビーム電流 1.0 μ A で行った。SiO₂ の場合、スパッタ率は 60 s で約 2 nm である。

3. 実験結果

3.1 Al-Mg 2 元系合金の接合界面の TEM 観察

Fig. 1 に Al-Mg 2 元系合金の接合界面が Mg 濃度によってどのように変化するかを明視野像によって観察した結果を示す。Fig. 1 においては接合界面は電子線入射方向から 35° 傾斜されている。Fig. 1 において、接合温度は 4N の純 Al では 903 K, その他は 873 K である。Fig. 1 (a) に示す 4N の純 Al の接合界面には連続膜が観察された。そのコントラストなどから⁶⁾、この連続膜は非晶質酸化膜であると考えられる。Fig. 1 (b) に示す Al-0.06%Mg 合金の接合界面には Fig. 1 (a) に見られたような非晶質酸化膜は観察されず、コントラストから結晶と考えられる 20~100 nm 程度の粒子が数多く形成されていた。すなわち、Mg は 0.06% という低濃度においても接合界面の連続酸化膜を消失させる効果があることがわかった。同様に、Fig. 1 (c) に示す Al-0.6%Mg 合金、Fig. 1 (d) に示す Al-1.3%Mg 合金、および Fig. 1 (e) に示す Al-2.0%Mg 合金のいずれにおいても、非晶質の酸化膜は観察されず、結晶と考えられる 20~100 nm 程度の粒子が数多く形成されていた。これらの結晶粒子の外形は、Mg 濃度が高くなるにしたがって、角ばった直線的なものから丸みを帯びた曲線的な外形のものへと変化する傾向が見られた。

Fig. 2 に Al-0.06%Mg 合金の接合界面が接合温度によってどのように変化するかを明視野像によって観察した結果を示す。Fig. 2 においても接合界面は電子線入射方向から 35° 傾斜されている。接合温度 813 K では接合界面に非晶質連続膜が観察された (Fig. 2 (a))。接合温度 853 K になると、非晶質酸化膜の断片と 10~50 nm 程度の結晶粒子が観察された。これらの粒子はいずれも酸化膜の消失した部分に形成されていた。Fig. 2 (c) に示すように接合温度 873 K の接合界面では酸化膜は認められず、結晶粒子のみが形成

されていた。

また、Al-0.1%Mg 合金および Al-0.6%Mg 合金の接合界面を TEM 観察した結果、これらの合金においても Al-0.06%Mg 合金の場合と同様な接合界面の酸化膜の形態変化が観察された。ただし、Mg 濃度の増加に伴って、非晶質連続膜から結晶粒子への変化が低温で生じる傾向が認められた。

これらの合金の接合界面に形成された結晶粒子を電子線回折法により同定した結果を Fig. 3 に示す。接合温度 873 K における Al-0.06%Mg 合金の接合界面の結晶粒子 (Fig. 3 (a)) からの電子線回折像は Fig. 3 (b) に示すように [101] 方位から観察した Al₂MgO₄ (立方晶, 空間群 Fd3m, 格子定数 $a=0.8075$ nm) の逆格子面として指数付けでき

Fig. 1 Electron micrographs of joint interfaces of Al-Mg alloys tilted by 35° to the incident beam (T_W =bonding temperature, P_W =bonding pressure, and t_W =bonding time (=1.8 ks)): (a) 4N pure aluminum ($T_W=903$ K, $P_W=0.5$ MPa), (b) Al-0.06 at% Mg ($T_W=873$ K, $P_W=0.7$ MPa), (c) Al-0.6 at% Mg ($T_W=873$ K, $P_W=1$ MPa), (d) Al-1.3 at% Mg ($T_W=873$ K, $P_W=1$ MPa), and (e) Al-2.0 at% Mg ($T_W=873$ K, $P_W=1$ MPa).

Fig. 3 (a) Enlarged micrograph of a crystalline oxide particle at a joint interface of Al-0.06 at% Mg alloy ($T_w=873$ K, $P_w=0.7$ MPa). (b) Electron diffraction pattern from the particle in (a) identified as that of Al_2MgO_4 (beam $\parallel [101]_{\text{Al}_2\text{MgO}_4}$). (c) Enlarged micrograph of a crystalline oxide particle at a joint interface of Al-0.6 at% Mg alloy ($T_w=813$ K, $P_w=1$ MPa). (d) Electron diffraction pattern from the particle in (c) identified as that of Al_2MgO_4 (beam $\parallel [001]_{\text{Al}_2\text{MgO}_4}$).

Fig. 2 Electron micrographs of joint interfaces of Al-0.06 at% Mg alloy tilted by 35° to the incident beam: (a) $T_w=813$ K, $P_w=1$ MPa, (b) $T_w=853$ K, $P_w=1$ MPa, and (c) $T_w=873$ K, $P_w=0.7$ MPa.

Fig. 4 Electron micrographs of joint interfaces of Al-0.9 at% Mg alloy tilted by 35° to the incident beam: (a) $T_w=763$ K, $P_w=2.7$ MPa, (b) $T_w=823$ K, $P_w=1$ MPa, (c) $T_w=843$ K, $P_w=1$ MPa, and (d) $T_w=873$ K, $P_w=1$ MPa.

Fig. 5 (a) Enlarged micrograph of a crystalline oxide particle at a joint interface of Al-0.9 at%Mg alloy ($T_w=763$ K, $P_w=2.7$ MPa). (b) Electron diffraction pattern from the particle in (a) identified as that of MgO (beam// $[001]_{\text{MgO}}$). (c) Enlarged micrograph of a crystalline oxide particle at a joint interface of Al-0.9 at%Mg alloy ($T_w=873$ K, $P_w=1$ MPa). (d) Electron diffraction pattern from the particle in (c) identified as that of Al₂MgO₄ (beam// $[101]_{\text{Al}_2\text{MgO}_4}$).

Fig. 6 (a), (c) Enlarged micrographs of crystalline oxide particles at a joint interface of Al-0.9 at%Mg alloy ($T_w=823$ K, $P_w=1$ MPa). (b) Electron diffraction pattern from the particle in (a) identified as that of MgO (beam// $[001]_{\text{MgO}}$). (d) Electron diffraction pattern from the particle in (c) identified as that of Al₂MgO₄ (beam// $[111]_{\text{Al}_2\text{MgO}_4}$).

た. また, Fig. 3(c)に示す接合温度813 Kにおける Al-0.6% Mg 合金の接合界面の結晶粒子も, Fig. 3(d)に示すように Al_2MgO_4 の逆格子面として指数付けできた. 同様にして, Mg 濃度が0.06%~0.6%の合金の接合界面に形成された結晶粒子は, いずれもすべての接合温度において Al_2MgO_4 であることがわかった.

次に, Al-0.9%Mg 合金の接合界面が接合温度によってどのように変化するかを明視野像によって観察した結果を Fig. 4 に示す. 接合界面は同じく電子線入射方向から35°傾斜して観察している. Fig. 4(a)に示す接合温度763 Kの接合界面には, 非晶質の酸化膜と一部に10~50 nm 程度の結晶の粒子が観察された. 酸化膜には微細なコントラストの変化が見られ, 厚さに相違があることを示唆している. Fig. 4(b)~(d)に示すように, 接合温度の上昇とともに非晶質の酸化膜は消失し, 接合温度843 K 以上では結晶粒子のみが観察された. Al-1.1%Mg 合金の接合界面においても同様の酸化膜の形態変化が観察されるが, Al-1.1%Mg 合金の方が, このような形態変化が低温で生じ, 例えば823 K では膜状酸化物はすでに消失していた.

このように, Mg 濃度が0.9~1.1%の場合も, 0.6%以下の場合と同様の接合界面の酸化膜の形態変化が生じていた. しかし, Mg 濃度が0.9~1.1%の場合は接合温度によって形成される酸化物の結晶の種類が変化した. Al-0.9% Mg 合金の接合界面に形成された結晶粒子を電子線回折法により同定した結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す. Al-0.9%Mg 合金において接合温度763 K で形成された結晶粒子 (Fig. 5(a)) からのマイクロ電子線回折像は, Fig. 5(b) に示すように [001] 方位から観察した MgO (立方晶, 空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 格子定数 $a=0.4215$ nm) の逆格子面として指数付けできた. 一方, 接合温度873 K で形成された結晶粒子 (Fig. 5(c)) からの電子線回折像は Fig. 5(d) に示すように [101] 方位から観察した Al_2MgO_4 の逆格子面として指数付けできた. このように接合温度763 K の場合と873 K の場合では接合界面に形成される結晶粒子の種類が異なることがわかったので, 次に接合温度823 K の場合について調べた.

Fig. 6(a)に示す結晶粒子から得られたマイクロ電子線回折像は Fig. 6(b)に示したように [001] 方位から観察した MgO の逆格子面として指数付けできた. また, 同じ接合温度でも Fig. 6(d)に示すように [111] 方位から観察した Al_2MgO_4 の逆格子面として解釈できる電子線回折像を示す結晶粒子 (Fig. 6(c)) も観察された. すなわち, 接合温度823 K においては結晶酸化物粒子として MgO と Al_2MgO_4 が共存していることがわかった. これらの間には外形による顕著な相違は認められなかった. これらの2種類の酸化物粒子の共存は接合温度843 K においても認められ, 接合温度の上昇とともに Al_2MgO_4 の割合が増加する傾向が見られた.

同様にして, Al-1.1%Mg 合金の場合には, 接合温度723~823 K では結晶粒子はいずれも MgO と同定されたが, 接合温度873 K では MgO と Al_2MgO_4 の共存が認められた.

Al-1.6%Mg 合金の接合界面が接合温度によってどのように変化するかを明視野像によって観察した結果を Fig. 7 に示す. 接合界面は同じく電子線入射方向から35°傾斜し

Fig. 7 Electron micrographs of joint interfaces of Al-1.6 at%Mg alloy tilted by 35° to the incident beam: (a) $T_w=713$ K, $P_w=3.5$ MPa, (b) $T_w=773$ K, $P_w=2$ MPa, (c) $T_w=823$ K, $P_w=1$ MPa, and (d) $T_w=873$ K, $P_w=1$ MPa.

て観察している. この場合もこれまでに述べた Mg 濃度が1.1%以下の場合と同様に, 接合温度による接合界面の酸化物の形態変化が観察され, また, 同様の形態変化は Al-1.3%Mg および Al-2.0%Mg 合金の場合についても認められた. ただし, Mg 濃度が高いほど, 非晶質連続膜から結晶粒子への変化がやや低温で生じた.

次に, 電子線回折法によりこれらの合金の接合界面の結晶粒子を同定した結果を Fig. 8 に示す. 接合温度873 K において Al-1.3%Mg 合金の接合界面に形成された結晶粒子 (Fig. 8(a)) からのマイクロ電子線回折像は Fig. 8(b) に示したように [111] 方位から観察した MgO の逆格子面として指数付けできた. 同様に Fig. 8(c)に示す接合温度703 K における Al-2.0%Mg 合金の結晶粒子も Fig. 8(d) に示したように MgO の逆格子面として指数付けできた. 同様にして, Mg 濃度が1.3~2.0%の合金の接合界面に形成された結晶粒子は, いずれもすべての接合温度において MgO であることがわかった.

また, いずれの Al-Mg 2 元系合金の接合界面においても, 酸化物以外の形成相はほとんど認められなかった.

Fig. 9 に各合金の接合界面に見られた酸化物の形態および種類と, Mg 濃度および接合温度との関係をまとめて示した. Fig. 9 から, Mg 濃度が0.06~2.0%のいずれの合金

Fig. 8 (a) Enlarged micrograph of a crystalline oxide particle at a joint interface of Al-1.3 at%Mg alloy ($T_w=873$ K, $P_w=1$ MPa). (b) Electron diffraction pattern from the particle in (a) identified as that of MgO (beam $\parallel [111]_{\text{MgO}}$). (c) Enlarged micrograph of a crystalline oxide particle at a joint interface of Al-2.0 at%Mg alloy ($T_w=703$ K, $P_w=3.5$ MPa). (d) Electron diffraction pattern from the particle in (c) identified as that of MgO (beam $\parallel [001]_{\text{MgO}}$).

Fig. 9 Influences of Mg content C_{Mg} and bonding temperature T_w on the morphology and crystalline structure of oxides at joint interfaces of the Al-Mg alloys. The curves present the relations between Mg content C_{Mg} and bonding temperature T_w satisfying $\Delta G_f(1)=0$, $\Delta G_f(2)=0$, and $\Delta G_f(1)=\Delta G_f(2)$.

においても、接合温度の上昇に伴い酸化膜から結晶酸化物粒子への変化が生じるが、この変化は Mg 濃度が高いほどより低い接合温度で生じている。形成される結晶酸化物粒子は、Fig. 9 に示す A-A' 線より低 Mg 濃度側では Al_2MgO_4 、B-B' 線より高 Mg 濃度側では MgO であり、A-A' 線と B-B' 線で囲まれた領域では Al_2MgO_4 と MgO の共存が認められた。すなわち、Mg 濃度が 0.6% 以下では Al_2MgO_4 、1.3% から 2.0% では MgO であったが、0.9% から 1.1% では両者の共存が認められ、この領域では接合温度の上昇とともに Al_2MgO_4 の比率が増加した。これらのことから、MgO と Al_2MgO_4 の形成領域は Mg 濃度および接合温度に依存する幅をもった境界によって区分されることが明らかになった。

また、前報^{6,7)}までに報告した実用合金の接合界面の酸化物の形態および種類と、Mg 濃度および接合温度との関係も、Fig. 9 に示されたものとほぼ一致した。このことは、前報までに報告した合金に限らず、Mg が 0.06% 以上含まれた合金においては、接合界面の酸化物の形態や種類は Mg 濃度および接合温度によって支配され、Si, Zn, Cu などの合金元素の影響はほとんどを受けないことを示唆するものである。

3.2 Al-Mg 2 元系合金の接合界面の非晶質酸化膜のオージェ分析

Fig. 9 に示すように低接合温度領域においてはいずれの Mg 濃度の合金の接合界面にも、非晶質酸化膜が認められた。これらの非晶質酸化膜は、接合前に接合表面に存在した酸化皮膜に由来するものと考えられるが、これが拡散接合中にどのような変化を受けたかはまだ明らかではない。

Fig. 10 Fractured surface of a joint of Al-0.6 at%Mg alloy diffusion-bonded at 793 K broken by impact load in an ultra-high vacuum chamber of the Auger electron spectroscopy.

Fig. 11 Composition-depth profiles of Al, Mg, O, and C in regions A (a) and B (b) of the fractured surface shown in Fig. 10.

そこで、非晶質酸化膜が接合界面の大部分を占めると考えられる継手をオージェ分析装置内で破壊して、破面のオージェ分析を行った。この分析に用いた継手は、Al-0.6%Mg合金を793 Kで接合したもので、その破面形態および分析領域を Fig. 10 に示す。Fig. 10 に示すように、この継手はほぼ平坦な破面形態を呈するが、そのなかに島状に見える領

域が認められ、この部分のオージェ分析では主に O, Mg, Al が、この他の領域からは主に O, Mg, Al および C が検出された。これらの領域と接合箇所との対応は明らかではないが、島状の部分は密着部、それ以外は未密着部あるいは密着されていても接合強さが格段に低い部分ではないかと思われる。

次に、アルゴンイオンスパッタを行いながらオージェ分析を行い、深さ方向の組成変化を調べた。Fig. 11 (a), (b) に Fig. 10 の A, B それぞれの領域の各元素の濃度とスパッタリング時間との関係を示す。Fig. 11 (a), (b) のいずれにおいても、Al はスパッタ時間の増加とともに高濃度を示すようになる。これに対し、O および Mg は、最表面ではそれぞれ 30~40% 前後で、スパッタ時間の増加とともに減少し、およそ 0.1~0.2 ks 後には半減している。このときのスパッタ深さは SiO_2 として約 3~6 nm に相当し、TEM で観察された、接合温度 813 K の接合界面の酸化膜の厚さ数 nm に近いことから、これらの O および Mg は非晶質酸化膜を構成しているものと推定される。すなわち、接合界面の非晶質酸化膜は、単に Al のみの酸化物からなるのではなく、母材中と比べて非常に大量の Mg を含んだものであることがわかる。なお、Fig. 11 (b) で示された C の由来については不明であるが、最表面にのみ存在していることから、酸化膜の構成成分ではないものと思われる。

4. 考 察

4.1 接合界面における Mg 系結晶酸化物粒子の形成反応の熱力学的な検討

著者らは第 1 報⁵⁾で 6063 合金の接合界面における Al_2MgO_4 の形成は Mg による酸化膜の還元反応に基づくものであると考察している。さらに 3.1 節に述べたように、接合界面に非晶質酸化膜と結晶酸化物粒子が共存している場合に、結晶酸化物粒子のほとんどが酸化膜の消失部分に形成されていたことは、この考察を支持するものと考えられる。そこで、 Al_2MgO_4 の場合と同様に、MgO も Mg による接合界面の酸化膜の還元反応により形成されたとすると、これらの形成反応は、それぞれ次式で表される。

ただし、接合界面の酸化膜を α -アルミナ (以下 Al_2O_3 とする) と仮定する。これらの式(1), (2)の反応による自由エネルギー変化、 $\Delta G_f(1)$ および $\Delta G_f(2)$ はそれぞれ式(3), (4)で表される。

$$\Delta G_f(1) = \Delta G_{f,\text{MgO}}^\circ - \frac{1}{3}\Delta G_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Al}}^2}{a_{\text{Mg}}} \quad (3)$$

$$\Delta G_f(2) = \frac{1}{4}\Delta G_{f,\text{Al}_2\text{MgO}_4}^\circ - \frac{1}{3}\Delta G_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ + \frac{1}{4}RT \ln \frac{a_{\text{Al}}^2}{a_{\text{Mg}}} \quad (4)$$

Fig. 12 に Mg 濃度を 0~2.0 at%, 温度を 600~900 K と変化させた場合のこれらの自由エネルギー変化を示す。なお、 $\Delta G_f(1)$ および $\Delta G_f(2)$ を求めるにあたっては、 Al_2O_3 , Al_2MgO_4 , MgO の標準生成自由エネルギー $\Delta G_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$, $\Delta G_{f,\text{Al}_2\text{O}_4}^\circ$, $\Delta G_{f,\text{MgO}}^\circ$ は文献値^{9,10)}を、Mg の活量 a_{Mg} は

Fig. 12 Gibbs free energy changes caused by reactions (1) and (2) as a function of Mg content C_{Mg} and bonding temperature T_w .

Brownらの660 Kおよび710 KでのAl-5 at%Mgに対する報告値¹¹⁾の外挿値を、また、Alの活量 a_{Al} には濃度を用いた (Al-Mg 合金については希薄溶体近似を適用)。なお、酸化物の標準生成自由エネルギーの文献値^{9,10)} には、温度600~900 Kにおいて、 $\Delta G_f^0, Al_2O_3$ および $\Delta G_f^0, MgO$ については酸化物1 molあたり0.07 kJ以下の違いしかないが、 $\Delta G_f^0, Al_2MgO_4$ については両者の間で約4~6 kJの違いが認められる。Fig. 12においては、これらの文献に基づいて求めた自由エネルギー変化の平均値を示した。Fig. 12から、Mg濃度がおよそ1%以上ではFig. 12に示したすべての温度において $\Delta G_f(1) < \Delta G_f(2)$ 、すなわち、MgOの形成が Al_2MgO_4 形成よりも熱力学的に有利となるが、1%以下ではいずれの酸化物の形成反応が熱力学的に有利となるかはMg濃度および温度に依存することがわかる。

Fig. 9には、 $\Delta G_f(1)=0$ 、 $\Delta G_f(2)=0$ および $\Delta G_f(1)=\Delta G_f(2)$ を示す曲線をも併せて示す。これらの曲線はそれぞれ式(1)、(2)の反応が右方へ進む限界条件、およびMgOが Al_2MgO_4 に比べて安定となる限界条件を与えるものである。なお、 $\Delta G_f(1)=0$ および $\Delta G_f(2)=0$ を示す曲線は、標準生成自由エネルギーの文献値^{9,10)} ばらつきによる変化はほとんど認められないのに対し、 $\Delta G_f(1)=\Delta G_f(2)$ を示す曲線についてはかなりの変化が認められる。このため、Fig. 9には、 $\Delta G_f(1)=\Delta G_f(2)$ を示す曲線はそれぞれの文献値に基づいて求めたものを併示した。Fig. 9から、 $\Delta G_f(2)=0$ 、 $\Delta G_f(1)=0$ 、 $\Delta G_f(1)=\Delta G_f(2)$ を示す曲線はこの順に高Mg側に移る。Fig. 9に示された温度範囲において、0.06%という低いMg濃度においても $\Delta G_f(2) < 0$ となることは、接合温度833 K以上でAl-0.06%Mg合金の接合界面に Al_2MgO_4 の形成が認められたという観察結果と熱力学的な予測とが一致することを示している。さらに、TEM観察で示されたMgOと Al_2MgO_4 の形成領域の境界は熱力学的に予想されるものと近いことが明らかになった。

ただし、TEM観察の結果によるMgOと Al_2MgO_4 の形成領域の境界は、熱力学的に予想されるものに比べて若干高Mg側にずれている。この原因について検討するために、Mgの活動度および反応の自由エネルギーの変化が、MgOと Al_2MgO_4 の形成領域の境界にどのような影響を及ぼすかを調べ、観察結果と熱力学的予想とのずれが、こ

Fig. 13 Influence of activity coefficients of Mg in the Al alloy on the relations between Mg content C_{Mg} and bonding temperature T_w satisfying $\Delta G_f(1)=0$, $\Delta G_f(2)=0$, and $\Delta G_f(1)=\Delta G_f(2)$.

れらの値の誤差によるものとして説明され得るものかどうか検討した。すなわち、これまでの自由エネルギー変化の計算においては、先に述べたように、Mgの活量はBrownらの660 Kおよび710 KでのAl-5 at%Mg合金に対する報告値¹¹⁾ から外挿法によって求めた活量係数を用いて評価したものであり、本研究とはかなり隔たった条件で求められた実験値に基づいたものといえる。そこで、Mgの活量係数は温度に依存しないものとして、その値を1~2と変化させたときの $\Delta G_f(1)=\Delta G_f(2)$ を表す曲線をFig. 13に示した。Fig. 13から、いずれの標準生成自由エネルギーの文献値^{9,10)} を用いた場合でも、Mgの活量係数を約1.25~1.5と仮定したときに、熱力学的に予想される境界とTEM観察結果から示された境界とがほぼ一致することがわかった。

これまで述べてきたMgOおよび Al_2MgO_4 の形成反応に伴う自由エネルギー変化はいずれもバルク相を対象としており、酸化物を取り巻くマトリクスと酸化物との界面エネルギーの効果については考慮してこなかった。しかし、反応にあずかる酸化物は、厚さが約6 nm⁹⁾ の皮膜および数10 nm程度の大きさの微粒子であることから、次に、MgOおよび Al_2MgO_4 粒子の形成に伴う界面自由エネルギー変化が、バルク相の反応による自由エネルギー変化にどの程度の影響を与えるかを評価しようと試みた。しかし、873 K付近でのMgOおよび Al_2MgO_4 とAlとの界面エネルギーの報告値は見あたらない。そこで、報告されている接触角などの値から873 Kにおけるこれらの酸化物とAlとの界面エネルギーを推定しようとした。

吉見ら¹²⁾ によれば、1333 Kにおける溶融AlとMgOとの接触角は初期には約110°であるが、約10⁴ s経過後には約87°に低下する。この接触角の低下は界面反応により Al_2MgO_4 が形成されることによると述べられていることから、1333 Kでの溶融AlとMgOとの接触角は110°、溶融Alと Al_2MgO_4 との接触角は87°とする。

接触角から界面エネルギーを評価するためには液相および固相のそれぞれの表面エネルギーが必要となる。清浄な

溶融 Al の表面エネルギーについては、973 K において 1050 mJ/m^2 ¹³⁾ で、その温度係数は $-0.12 \text{ mJ/m}^2 \cdot \text{K}^{14)}$ と報告されている。これらの値を用いることにより、1333 K における溶融 Al の表面エネルギーは約 1007 mJ/m^2 と推定される。

MgO および Al_2MgO_4 の表面エネルギーについては、 Al_2MgO_4 についての報告例がないため、 Al_2O_3 と MgO の表面エネルギーの中間値として評価する。 Al_2O_3 の表面エネルギーは 2123 K において 905 mJ/m^2 ¹⁵⁾、MgO の場合は 1870 K において 1100 mJ/m^2 ¹⁶⁾ と報告されている。また、イオン性化合物の表面エネルギーの温度係数は $-0.1 \text{ mJ/m}^2 \cdot \text{K}$ が妥当と報告されている¹⁵⁾。これらの酸化物の表面エネルギーおよび温度係数の報告値を用いることにより、1333 K における Al_2O_3 および MgO の表面エネルギーは、それぞれ約 980 mJ/m^2 および約 1150 mJ/m^2 と推定される。 Al_2MgO_4 の表面エネルギーが Al_2O_3 および MgO の値の中間値に等しいものと仮定すると、1333 K の Al_2MgO_4 の表面エネルギーの推定値は約 1070 mJ/m^2 となる。

これらの接触角、溶融 Al および各酸化物の表面エネルギーの推定値を用いることにより、1333 K における溶融 Al と MgO および Al_2MgO_4 との界面エネルギーは、それぞれおよそ 1500 mJ/m^2 および 1020 mJ/m^2 と推定される。

次に、これらの 1333 K における界面エネルギー値から、873 K における値を推定する。Klomp¹⁷⁾ によれば、付着仕事 ($=\gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL}$, γ_L , γ_s はそれぞれ溶融金属および酸化物セラミックスの表面エネルギー, γ_{SL} は溶融金属/セラミックスの界面エネルギー) の温度係数は $\{1/2(d\gamma_L/dT) + (d\gamma_s/dT)\}$ で近似的に与えられることから、界面エネルギーの温度係数を $1/2 d\gamma_L/dT$ に等しいものと仮定する。Klomp¹⁷⁾ は、金属の固化に伴う付着仕事の増加はおよそ 13% と推定しており、さらに、融点近傍において、溶融金属と Al_2O_3 との界面エネルギーと固体金属と Al_2O_3 との界面エネルギーとの違いはおよそ 20% 以内との報告¹⁸⁾ があることから、金属の固化に伴う界面エネルギーの増加率を付着仕事と同様におよそ 13% と仮定する。これらの界面エネルギーの温度係数 (固体金属についても液体金属と同等と仮定) および金属の固化に伴う増加率の報告値を用いることにより、873 K における固体 Al と MgO および Al_2MgO_4 との界面エネルギーは、それぞれおよそ 1720 mJ/m^2 および 1180 mJ/m^2 と推定される。

次に、これらの界面エネルギーが接合界面での反応(1)、(2)に伴う自由エネルギー変化に及ぼす影響を評価する。TEM 観察結果から、接合界面の結晶粒子 MgO および Al_2MgO_4 の大きさの分布はほぼ同様であることから、これらの平均的な形状を直方体で、その底面が $42 \times 42 \text{ nm}$ 、高さが 23 nm であると仮定する。この酸化物粒子の大きさと 873 K における固体 Al と MgO および Al_2MgO_4 との界面エネルギーの推定値を用いることにより、 Al_2MgO_4 の形成に伴う界面自由エネルギーの変化は、MgO が形成される場合より約 1.4 kJ 低いことになる。

Fig. 14 は、 Al_2MgO_4 の形成反応による自由エネルギー変化が式(4)で求められる $\Delta G_f(2)$ よりも、 $1 \sim 2 \text{ kJ}$ 低いと仮定したときに予想される Al_2MgO_4 と MgO の形成領域の境界を示すものである。Fig. 14 から、いずれの標準生成自由エネルギーの文献値^{9,10)} を用いた場合でも、 Al_2MgO_4

Fig. 14 Influence of the deviation of the Gibbs free energy changes of reactions (1) and (2) on the relation between Mg content C_{Mg} and bonding temperature T_w satisfying $\Delta G_f(1) = \Delta G_f(2)$.

の形成反応に基づく自由エネルギー変化が、文献値に基づく計算結果より約 $1 \sim 2 \text{ kJ}$ 低いと仮定したときに、熱力学的に予想される酸化物の形成領域と TEM 観察結果とがほぼ一致することがわかる。

したがって、反応式(1)、(2)に伴う自由エネルギー変化に、ここで求めた界面自由エネルギーの変化の寄与を加えることにより、熱力学的な予想領域と TEM 観察結果とはほぼ一致することが示された。ここで求めた界面自由エネルギー変化は、測定条件が異なる多くの報告値やいくつかの仮定に基づいて推定した値であり、必ずしも正確なものとは限らない。しかし、これまで述べた結果は、接合界面での粒状の Al_2MgO_4 と MgO 結晶の形成領域に対して、以上に述べてきたような界面エネルギーの効果も無視し得ないことを示唆するものと考えられる。

4.2 接合界面の酸化膜中への Mg の拡散

オージェ分析の結果、接合温度 793 K で接合した Al-0.6% Mg 合金の継手の破面 (界面破断) から、O および Al の他 Mg が最表面で約 30% と母材に対してかなり高濃度で認められた。また、6063 合金に関しても、773 K で接合した継手の破面の最表面から、オージェ分析によって O および Al の他 Mg がかなり高濃度で認められることを報告した⁷⁾ が、これに対し 6063 合金の接合前の電解研磨仕上げをしたままの試片表面からは、O および Al は認められるものの Mg はほとんど認められなかった。6063 合金および Al-0.6% Mg 合金の接合界面の酸化物は、オージェ分析を行った継手の接合温度においては非晶質皮膜と考えられることから、これらの合金においては、接合界面に Mg 系の結晶酸化物粒子が形成されるより以前に、非晶質酸化膜への Mg の拡散による富化が起こっていると考えられる。

一方、Fig. 12 に示したように式(1)および(2)で示される Al_2MgO_4 、MgO の形成反応の自由エネルギー変化はいずれの Mg 濃度においても、温度が低いほど低い値となり、 Al_2MgO_4 や MgO が形成されやすくなることを示唆している。しかし、本研究で観察した Al-Mg 合金の接合界面ではむしろ接合温度が低い場合には非晶質酸化膜が残存しや

すい傾向を示している。このような TEM 観察の結果と熱力学的平衡論との相違が、Mg の酸化膜中への富化に要する拡散現象を考えることにより、説明される可能性について以下に検討する。

Mg の拡散を考えるにあたっては、酸化膜を第 1 相、母材を第 2 相とする。母材からの Mg の拡散が Fick の第 2 法則に従うものとし、また、接合界面の酸化膜は面積に比べ厚さが小さいため、近似的に一次元拡散と見なすと、酸化膜および母材において、それぞれ次式が成り立つ。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (|x| \leq l) \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (|x| > l) \quad (6)$$

ここで、 C_1 , D_1 は酸化膜中の Mg 濃度および Mg の拡散係数、 C_2 , D_2 は母材中の Mg 濃度および Mg の拡散係数、 l は酸化膜の厚さの 1/2、すなわち接合界面から酸化膜と母材の境界までの距離とする (拡散係数 D_1 , D_2 の濃度依存性は無視した)。

オージェ分析の結果から、初期には酸化皮膜には Mg は含まれていないものとし、母材中の Mg 初期濃度は C_2^0 とする。また、酸化膜と母材との境界条件として、化学ポテンシャルが連続であることを仮定すると、酸化膜と母材との境界において、

$$\gamma_1 C_1 = \gamma_2 C_2$$

が成立しなければならない。ここで、 γ_1 , γ_2 はそれぞれ酸化膜中および母材中の Mg の活量係数を表す。 γ_1 は界面からの距離および Mg 濃度に依存しないと仮定する。 γ_2/γ_1 を α とおくと、 α は酸化膜と母材との境界における Mg の濃度比を与える。さらに、酸化膜と母材との境界において Mg の移動は拡散にのみ支配されると仮定する。また、界面から十分離れた母材中の Mg 濃度は母材の初期濃度に等しいとする。これらのことから、初期条件および境界条件は次のように表される。

$$\text{初期条件 } t=0; C_1=0 \quad (|x| \leq l)$$

$$t=0; C_2=C_2^0 \quad (|x| > l)$$

$$\text{境界条件 } x=\pm l; D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x}$$

$$x=\pm l; \frac{C_1}{C_2} = \alpha$$

$$x=\pm\infty; C_2=C_2^0$$

これらの条件下で式(5), (6)を解くことにより、酸化膜および母材中の Mg 濃度 C_1 , D_1 はそれぞれ次式(7), (8)で表される。

$$C_1 = \frac{\sqrt{D_2} C_2^0}{\sqrt{D_2} + \sqrt{D_1}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[(-h)^{n-1} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)l-x}{2\sqrt{D_1 t}} + \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)l+x}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \right] \quad (7)$$

$$C_2 = \frac{C_2^0 \sqrt{D_1}}{\left(\frac{\sqrt{D_2}}{\alpha} + \sqrt{D_1} \right) h} \left[\operatorname{erfc} \frac{x+l}{2\sqrt{D_2 t}} - (h+1) \sum_{n=1}^{\infty} (-h)^{n-1} \operatorname{erfc} \frac{x+l+2l(n-1)\sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}{2\sqrt{D_2 t}} \right] + C_2^0 \quad (8)$$

$$\text{ここで, } h = \frac{1 - \alpha \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}}{1 + \alpha \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}} \text{ である。}$$

ここで、Al 中の Mg の拡散係数 D_2 は文献値¹⁹⁾,

$$D_2 = 1.24 \times 10^{-4} \exp \frac{-131000}{RT} \quad \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (9)$$

を用いる。しかし、接合界面の非晶質 Al 酸化膜中での Mg の拡散係数 D_1 の文献値は見あたらないため、式(10)に示す Ando ら²⁰⁾ による Al_2O_3 結晶中の Mg の拡散係数の報告値を用いることにする。

$$D_1 = 2.7 \times 10^{-4} [\text{Mg}] \exp \frac{-235000}{RT} \quad \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (10)$$

ただし、上式において、 $[\text{Mg}]$ は Mg 濃度を表し、 D_1 は Mg 濃度に依存すると考えるべきであるが、本研究では計算の簡略化のために、これを定数とおいた。このため、本研究では、 Al_2MgO_4 を形成するのに必要な Mg 量 15% (Al_2MgO_4 中の Mg の組成比) の半分の Mg 濃度 7.5% を(10)式に代入したものをもち、拡散係数 D_1 とおいた。

また、 α の値については、Mg 濃度が 0.06% の場合には接

Fig. 15 Calculated distribution profiles of Mg in the amorphous oxide film and adjacent matrix for the joints of an Al-Mg alloy with Mg content of 0.06 at%.

Fig. 16 Average contents of Mg in the amorphous oxide film vs. Mg content in the base metal, estimated by using eq. (7).

合温度833 K付近で接合界面の酸化膜中に Al_2MgO_4 が形成され始めることから (Fig. 9 参照), $C_2^0=0.06\%$, 接合時間1.8 ks, 接合温度833 K のときに, 酸化膜中の平均 Mg 濃度が約15%になるように α を決めた。

Fig. 15 に, 母材の Mg 初期濃度が0.06%の場合について, 酸化膜および隣接する母材中の Mg 濃度が接合温度とともにどのように変化するかを, 式(7)および(8)により求めた結果を示す。Fig. 15 に示すように, 接合温度の上昇と共に酸化膜中に含まれる Mg 量が増加する。母材中の Mg 濃度変化はわずかであるが, いずれの温度でもその変化は酸化膜/母材界面から $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上に及んでいる。

Fig. 16 に, 接合時間1.8 ks, 接合温度653~833 K において, 母材中の Mg 濃度によって酸化膜中の平均 Mg 濃度がどのように変化するかを式(7)を用いて計算した結果を示す。Fig. 16 より, 酸化膜中の平均濃度は, 母材中の Mg 濃度とともに増加し, かつ, 母材中の Mg 濃度が高いほど低い温度で増加することを示している。したがって, 非晶質の結晶化現象に関して一般に言われているように, もし非晶質酸化膜から Al_2MgO_4 結晶あるいは MgO 結晶粒子への変化が, エネルギー障壁を越えることを必要とし, また, そのための駆動力として, 非晶質酸化膜中への Mg の固溶が寄与するとすれば, 母材中の Mg 濃度の増加とともにより低濃度あるいは短時間で, この変化が起こり得ると考えられる。

以上の議論は多くの仮定および不確かな物理量などをもとにしたものであり, 得られた結果は推定でしかない。しかし, Fig. 9 において示された母材の Mg 濃度が高いほど低い接合温度で非晶質酸化膜から結晶酸化物粒子への変化が開始される傾向を定性的に説明し得るものではある。したがって, 非晶質酸化膜から結晶酸化物粒子への変化の開始温度の Mg 濃度依存性を説明する因子の一つとして, 母材中から非晶質酸化膜中への Mg の拡散・濃化過程を挙げることができるものと考えられる。

なお, Fig. 15 ではいずれの温度でも酸化膜の中心部の Mg 濃度は, 母材との境界付近に比べて低くなっているのに対し, Fig. 11 (a)および(b)に示したオージェ分析の結果では Mg は破断面表面近傍の濃度が最も高く, スパッタリング時間とともに減少している。しかし, オージェ分析では破面の表面粗さのため分析面が完全に平坦でないことや, スパッタリングにより表面が必ずしも均一に削られないこと, さらには, 接合界面の酸化膜の厚さがオージェ電子の検出深さといわれている0.3~5 nm 程度²¹⁾に近いことなどにより, Fig. 11 (a)および(b)に示されたオージェ分析結果は必ずしも酸化膜中の Mg 濃度を忠実に反映しているとは限らないものと考えられる。

一方, 計算の方では, 酸化膜中の Mg の活量係数 γ_1 の濃度および位置依存性を無視しており, これらを考慮に入れば, より合理的な結果を得ることができると考えられる。本節での計算では, 非晶質酸化膜中の Mg の拡散係数を結晶 Al_2O_3 のそれと等しいと仮定しているが, 一般に非晶質中での拡散係数は結晶中よりもかなり早いと言われている。したがって, Fig. 16 に示す計算結果は, 本研究の実験条件において, 相当量の Mg が拡散によって酸化膜中に富化し得ることを示すものでもある。

5. 結 言

Al-Mg 合金 (Mg 濃度=0.06~2.0 at%) の拡散接合界面における酸化物の種類と形態に対する Mg 濃度および接合温度の影響を TEM 観察によって系統的に調べ, 熱力学的および速度論的検討を加えた結果, 以下のことが明らかになった。

(1) 接合界面の酸化物の形態と種類は, Mg 濃度および接合温度に依存する。すなわち, 本研究で用いたいずれの合金においても, 接合温度の上昇に伴い非晶質酸化膜から結晶酸化物粒子への変化が起こり, Mg 濃度の増加とともに低い接合温度でこの変化が生じる。接合界面に形成された結晶酸化物粒子は, Mg 濃度が0.9%以下では Al_2MgO_4 , 1.1~2.0%では MgO であった。しかし, 0.9~1.1%では両者の共存が認められ, 接合温度の上昇とともに Al_2MgO_4 の比率が増加した。

(2) 接合界面の TEM 観察の結果から得られた MgO および Al_2MgO_4 の形成領域は, これらが Mg による酸化膜の還元によって形成されると考えた場合の自由エネルギー変化から熱力学的に予想されるものと近いものであった。さらに, アルミニウム中の Mg の活量係数を文献値より小さく (60~70%) 仮定すること, あるいはこれらの酸化物と Al との界面エネルギーの効果を考慮に入れることによって, 熱力学的な予想と TEM 観察結果との不一致を補正し得ることが示唆された。

(3) 界面破断した継手の破面のオージェ分析の結果, 接合界面の非晶質酸化膜は, 母材と比べて高度に Mg が富化されていることがわかった。この非晶質酸化膜中への Mg の富化が, 母材からの Mg の拡散に基づくものとして, 拡散方程式を導き, それに基づいて解析を行った。その結果, 母材の Mg 濃度が高いほど低い接合温度で非晶質酸化膜中の Mg の富化が生じ得ることが示唆された。したがって, 非晶質酸化膜から結晶酸化物粒子への変化の駆動力として酸化膜中の Mg の濃化が必要と仮定すれば, 非晶質酸化膜から結晶酸化物粒子への変化の開始温度が, 母材中の Mg 濃度の増加とともに低下する現象を定性的に説明し得ると思われる。

終りに, オージェ分析で御協力をいただきました株式会社アルバック・ファイの関係各位に深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 圓城敏男, 池内建二, 秋川尚史: 拡散接合の接合初期過程に対する酸化皮膜の影響, 溶接学会誌, 51 (1982), 272-279.
- 2) 圓城敏男, 池内建二, 古川潔: アルミニウムの拡散接合面における酸化皮膜の挙動, 軽金属, 35 (1985), 388-395.
- 3) 圓城敏男, 池内建二, 藤田博之: アルミニウムの拡散溶接における超音波振動の影響, 軽金属, 36 (1986), 498-506.
- 4) T. Enjo, K. Ikeuchi, and H. Yoshikawa: Behavior of Superficial Oxide Film in Diffusion Bonding of Al-Mg-Si Series 6063 Alloy, IIW Doc. No. IX-1561-89.
- 5) 池内建二, 小谷啓子, 松田福久: Al-Mg-Si 系6063合金の拡散接合界面における酸化物の挙動—透過電子顕微鏡観察による Al 合金の拡散接合機構の検討 (第1報)—, 溶接学会論文集, 14 (1996), 122-128.
- 6) 小谷啓子, 池内建二, 松田福久: 実用 Al 合金の接合界面における形成相—透過電子顕微鏡観察による Al 合金の拡散接合機構の検討 (第2報)—, 溶接学会論文集, 14 (1996), 382-388.
- 7) 小谷啓子, 池内建二, 松田福久: 6063, 5005および7N01合金の

接合界面の形成相に及ぼす接合温度の影響—透過電子顕微鏡観察による Al 合金の拡散接合機構の検討(第3報)—, 溶接学会論文集, 14 (1996), 389-397.

- 8) 圓城敏男, 池内建二, 堀之内力: アルミニウムとチタンとの拡散接合におけるアルミニウム中の微量不純物の影響, 軽金属, 36 (1986), 143-151.
- 9) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH (1989), p. 48, p. 868, p. 869.
- 10) M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R. A. McDonald, and A.N. Syverud: JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Part I, NBS (1985), p. 156, p. 149, p. 1469.
- 11) J.A. Brown and J.N. Pratt: The Thermodynamic Properties of Solid Al-Mg Alloys, Metall. Trans., 1 (1970), 2743-2750.
- 12) 吉見直人, 中江秀雄, 藤井英俊: 溶融 Al の MgO 表面でのぬれ, 日本金属学会誌, 52 (1988), 1179-1186.
- 13) L. Goumiri and J.C. Joud: Auger Electron Spectroscopy Study of Aluminium-Tin Liquid System, Acta Metall., 30 (1982), 1397-1405.
- 14) A. Pamies, C. Garcia Cordovilla, and E. Louis: The Measurement of Surface Tension of Liquid Aluminium by Means of the Maximum Bubble Pressure Method: The Effect of Surface Oxidation, Scr. Metall., 18 (1984), 869-872.
- 15) W.D. Kingery: Metal-Ceramic Interactions IV, J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954), 42-45.
- 16) S.H. Overbury, P.A. Bertrand, and G.A. Somorjai: The Surface Composition of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions, Chem. Rev., 75 (1975), 547-560.
- 17) J.T. Klomp: Interface Chemistry and Structure of Metal-Ceramic Interfaces, Fundam. Diffus. Bond. (Seiken International Symposium on Interface Structure, Properties and Diffusion Bonding (1st) Tokyo) (1987), 3-24.
- 18) R.M. Pilliar and J. Nutting: Solid-Solid Interfacial Energy Determinations in Metal-Ceramic Systems, Phil. Mag., 16 (1967), 181-188.
- 19) E.A. Brandes and G.B. Brook: Smishells Metals Reference Book, Seventh Edition, Butterworth-Heinemann (Oxford), p. 13-16.
- 20) K. Ando: Magnesium-Impurity Diffusion in Al_2O_3 Single Crystals, Adv. Ceram., 23 (1987), 149-158.
- 21) 志水隆一, 吉原一紘編: 実用オージェ電子分光法, 共立出版, p. 24.