アルミニウム薄皮付きブレイジングシートを用いた フラックスレスろう付法

大橋 裕介*・後藤 章仁*・鈴木 義和*・柳川 裕*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 64, No. 4 (2014), 137-141
© 2014 The Japan Institute of Light Metals

Flux-free brazing using brazing sheets with thin aluminum layer

Yusuke OHASHI*, Akihito GOTOU*, Yoshikazu SUZUKI* and Yutaka YANAGAWA*

This paper describes a method of flux-free brazing aluminum in an inert gas atmosphere using unique brazing sheets (EB sheets) with thin aluminum layers several micrometers thick on Al-Si-Mg filler metal. The effects of thin aluminum layers and the composition of filler metal of the EB sheets were investigated by joint clearance filling test. The EB sheets showed higher brazeability than that of conventional brazing sheets without the thin aluminum layers. The increase of magnesium content in filler metal improved brazeability. The addition of bismuth to filler metal also showed the positive effect. The behavior of the oxide film of brazing sheets during brazing was investigated by auger electron spectroscopy (AES) analysis. The oxide film of the conventional brazing sheets thickened during brazing heating. Contrarily, the oxide film of the EB sheets got thin at a temperature 848 to 863 K. The brazing mechanism of the EB sheets has been discussed based on this result.

(Received September 26, 2013 Accepted December 13, 2013)

Keywords: *brazing, aluminum*

1. 緒 言

アルミニウム合金のろう付方法は、大別してフラックスを使用する方法と使用しない方法とにわけられる。現在自動車用熱交換器等のろう付方法として主流となっているのは、非腐食性フラックスを使用したノコロックろう付 (NB) 法であるが、近年では熱交換器のろう付におけるフラックスレス化が強く望まれている。その理由の一つが、自動車用熱交換器の材料の薄肉高強度化がますます求められている中、アルミニウム合金へのMg添加は高強度化に有効であるが、Mgとフラックスの反応がろう付を阻害するため、NB法ではMgの添加量に制限があることである。加えて、フラックスの残渣がろう付後の塗装に対して悪影響となる等の理由から、ろう付後フラックスを除去する工程が必要となる場合もある。

一方で、現在実用されているフラックスレスろう付法には真空ろう付 (VB) 法¹⁾がある。しかしVB法はNB法と比較して、高真空を必要とするため炉の設備費やメンテナンス費が高額になる欠点がある。さらに、耐食性向上のために添加した亜鉛が蒸発してしまうため、耐食性が必要とされる部品への適応が難しいという欠点もある。そこで、過去にはVAW法²⁾やBorg-Warner³⁾法などの、真空ではなく不活性ガス雰囲気中でろう付する方法が開発されているが、これらの方法は皮膜処理やエッチングなどの前処理を必要とするため、VB法と比較しても生産性が劣り、コストも高くなることから本格的に実用化されていないのが現状である。

そのような中、近年では、高真空やろう付前の前処理等の追加工程を必要としないフラックスレスろう付方法が報告されている。その一つに、VB法で使用されるブレイジングシートと同様のAl-Si-Mg系ろう材からなる材料を用いて、密着した面を不活性ガス雰囲気中でろう付する技術が報告されている⁴⁾。また、心材にMgを添加したブレイジングシートを用い、密閉した構造の内部をフラックスレスでろう付が可能であることが報告されている⁵⁾。これらのろう付方法はろう付部が密閉された限定的な形状において良好なろう付性を得るもので、NB法と同等レベルの不活性ガス雰囲気中において開放系でのフラックスレスろう付が可能な新しい方法についてはほとんど報告されていない。

その中で我々は、Al-Si-Mg系ろう材に純Alの薄皮材を数%の厚さでクラッドしたブレイジングシートを開発し、開放系での良好なろう付を可能にするフラックスレスろう付技術を提案している⁶⁾。上記のブレイジングシートは薄皮材によりろう材が表面に露出していないため、ろう付加熱途中でのろう材の酸化を防ぐことができ、ろう材溶融後には薄皮からほとんど酸化していない状態のろうが染み出して、ろう付ができることが期待される。筆者らは、溶融ろうが薄皮から染み出すことから、上記のろう付方法およびブレイジングシートをそれぞれExudation brazing (EB) 法、EB材と呼んでいる。本報では、上記の薄皮材をクラッドしたブレイジングシート (EB材) について、その薄皮材の効果とろう材組成のろう付性への影響を調査した結果を報告する。

*株式会社UACJ技術開発研究所深谷センター (〒366-8511 埼玉県深谷市上野台1351)。Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation (1351 Uwanodai, Fukaya-shi, Saitama 366-8511). E-mail: ohashi-yusuke@uacj.co.jp

2. 実験方法

2.1 供試材

本実験で使用した薄皮付きブレイジングシート（EB材）はFig. 1に示すように3003アルミニウム合金の心材にAl-Si-Mg-(Bi)系のろう材と1050アルミニウム合金の薄皮材をクラッドした構成のブレイジングシートとなっている。Table 1に本実験で使用したブレイジングシートの薄皮材の厚さおよび、ろう材組成を示す。なお薄皮材の効果を確認するため、No. 1のみ薄皮材のない構成のブレイジングシートとした。薄皮材、ろう材と心材を熱間圧延でクラッドした後、冷間圧延にて板厚0.8mmのブレイジングシートを作製した。調質をO材とし、各試験に合せ必要な大きさに切断加工し、ろう付加熱の前にアセトンによる脱脂洗浄を行っている。

2.2 試験方法

2.2.1 薄皮材の効果とろう材組成の影響

薄皮材の効果を評価するためにTable 1のNo. 1～3のブレイジングシートを使用した。そして、No. 2, 4～7のブレイジングシートを使用して、ろう材中のMgとBiの組成がろう付性に与える影響を調査した。本試験では、隙間充填試験により、ろう付性を評価した。本実験に使用した試験片の形状をFig. 2に示す。ろう付加熱は酸素濃度20ppm以下、露点218K以下の窒素ガス雰囲気の中で行い、実体温度が873K

Table 1 Thickness of the thin aluminum layer of brazing sheets and composition of filler metal.

	Thin aluminum layer (1050 alloy)	Brazing filler metal			
		Composition (mass%)			
	Thickness (μm)	Si	Mg	Bi	Al
No. 1	without thin layer	10.0	1.2		Bal.
No. 2	8	10.0	1.2		Bal.
No. 3	32	10.0	1.2		Bal.
No. 4	8	10.0	0.5		Bal.
No. 5	8	10.0	1.0		Bal.
No. 6	8	10.0	1.0	0.1	Bal.
No. 7	8	10.0	1.0	0.3	Bal.

Fig. 1 Constitution of the EB sheet.

Fig. 2 Shape and size of the joint clearance filling test specimen.

に到達してから60s保持後に冷却した。そして、ろう付後のサンプルからろうが隙間を埋めた長さを測定した。またTable 1のNo. 1～3の材料については、光学顕微鏡を用いて、ろう付後の隙間充填試験片の上板と下板の接点から10mm離れた位置で接合部の断面観察を行った。さらに、ろう付加熱前後のブレイジングシート断面の金属組織の観察を行った。

2.2.2 ろう付過程の酸化皮膜の挙動

薄皮付ブレイジングシートが不活性ガス雰囲気中、フラックスレスで良好なろう付性を示す理由を解明するために、AESを使用してろう付途中のブレイジングシートの表面の酸化皮膜を分析した。評価にはTable 1のNo. 2と、比較として薄皮のないNo. 1のブレイジングシートを使用した。そして、窒素ガス雰囲気の中、各ブレイジングシートを平置きにして加熱し、サンプルの実体温度が所定の温度に到達した時点で冷却し、取出した。冷却を開始した温度は773K, 823K, 848K, 863Kおよび873Kの5条件で行った。その後取出したサンプルについて、薄皮材またはろう材面側の表面をAESにより分析した。得られた深さ方向の酸素スペクトルの結果から、酸素量が皮膜表層のピーク値の1/2となる深さを、酸化皮膜と母材の境界であるとする一般的な方法を用い、それまでに要したスパッタ時間を酸化皮膜厚の指標とした。薄皮の有無によるろう付過程の酸化皮膜の挙動を比較することで、薄皮付ブレイジングシートが良好なろう付性を示す理由を考察した。

3. 結果・考察

3.1 薄皮材の効果

Table 1のNo. 1～3の材料を使用した隙間充填試験片のろう付後の外観をFig. 3, 薄皮材の厚さと隙間充填長さの関係をFig. 4に示す。厚さ8 μm の薄皮付のブレイジングシートは、薄皮なしのものに比べ充填長さが2倍ほど向上しており、薄皮材がろう付性向上に効果があることがわかった。しかし、薄皮厚さを32 μm まで厚くすると、8 μm のものに比べて充填長さは低下した。以上から、ろう材の上に薄皮をクラッドすることでろう付性が向上するが、厚すぎると逆にろう付性を低下させることがわかり、薄皮材の厚さには適正值があると考えられる。

今回評価した薄皮なしのブレイジングシートはVB法で用いられるものと同じ構成であり、不活性ガス雰囲気中でもわ

Fig. 3 Appearance of brazed specimens.

Fig. 4 Effect of the thin aluminum layer on filled clearance length.

Fig. 5 Cross section of brazing sheets and T-joints after brazing and before.

ずかにろう付されていた。VB法に比べろう付性が低い原因は、本試験の不活性ガス雰囲気が高真空中よりも酸素濃度が高く、ろう材表面の酸化が進行しやすかったためと推測される。一方で薄皮付のブレイジングシートは、ろう材の上にクラッドした薄皮材がろう付途中のろう材表面の酸化を防ぎ、その結果不活性ガス雰囲気中でも高いろう付性を示したものと推測される。

次に、薄皮材の厚さに最適値が存在した結果について、ろう付加熱前後のブレイジングシートと隙間充填試験片のフィレットの断面観察結果から考察した。断面観察写真をFig. 5に示す。Fig. 5から、薄皮厚さが $8\mu\text{m}$ のブレイジングシートは実体温度が 873K に到達後60s保持する間に薄皮がろうに完全に溶融していたのに対し、薄皮厚さが $32\mu\text{m}$ のブレイジングシートの場合には、ろう付加熱後も薄皮が残存していることがわかる。また接合部にも薄皮が一面に残存していることが観察された。このように、ろう付温度に達しても残存する薄皮によって溶融ろうの表面への染み出しが抑制されたことが、薄皮材の厚さが $32\mu\text{m}$ で充填長さが低下した原因と考えられる。また、薄皮が残存しているにもかかわらず、わずかにフィレットを形成している理由は、上板と下板の接点部で上板からの圧力により薄皮が一部破れ、そこから溶融ろうが一部染み出したためと推測される。

Fig. 6 Effect of magnesium content in filler metal on filled clearance length.

Fig. 7 Effect of bismuth content in filler metal on filled clearance length.

3.2 ろう材組成の効果

Fig. 6にろう材へのMg添加量と隙間充填長さの関係を示す。ろう材へのMg添加量が増加すると隙間充填長さは増加した。フラックスレスろう付におけるMgの効果については、過去にVB法で多くの研究がなされており、アルミニウム表面の酸化皮膜を破壊する効果や、ろう材中のMg添加量が多いほど流動性がよくなる効果が報告されている⁷⁾。薄皮付きブレイジングシートの不活性ガス雰囲気中のろう付においても同様の効果があり、その結果Mgの添加量の増加によってろう付性が向上したと考えられる。

次に、Fig. 7にろう材へのBi添加量と隙間充填長さの関係を示す。0.1mass%以上のBi添加でろう付性の向上が確認された。VB法ではBi添加により酸化皮膜の破壊が容易になり、ろう付性が向上することが知られている^{8),9)}。本実験におけるろう材へのBi添加によるろう付性向上も同じ効果によるものであると考えられる。

3.3 ろう付過程の酸化皮膜の分析

ろう付加熱途中で取り出したサンプルの加熱パターンをFig. 8に示す。次に、各温度で取り出したサンプルの薄皮材またはろう材面の酸化皮膜をAESで分析した結果から、各条件のサンプルの酸化皮膜をスパッタするのに要した時間をFig. 9に示す。一般的には酸化皮膜をスパッタするのに要した時間が長いほど、表面の酸化皮膜が厚いことを示している。薄皮付と薄皮なしのどちらのブレイジングシートも 848K までは表面の酸化皮膜の成長が確認された。薄皮なしのブレイジングシートは、その後もろう材表面の酸化皮膜が

Fig. 8 Temperature rise curves for brazing sheets heated to 773 K, 823 K, 848 K, 863 K and 873 K.

Fig. 9 Sputter time of the oxide film of brazing sheets heated to 773 K, 823 K, 848 K, 863 K and 873 K. (a) brazing sheets with the thin aluminum layers (the EB sheet). (b) brazing sheets without the thin aluminum layers.

成長し続ける結果を示している。しかし、薄皮付ブレイジングシートにおいては、848 Kから863 Kの間に表面の酸化皮膜が減少する傾向を示した。

次に、Fig. 10に848 Kまたは863 Kに加熱した時点で取り出した薄皮付ブレイジングシートの断面観察結果を示す。断面の組織を観察すると、848 K時点では薄皮材がまだ残っており、863 K時点で薄皮材が完全に溶融していることが確認され、AES分析から得られた表面酸化皮膜の減少と薄皮材溶融のタイミングが一致することがわかった。

薄皮付ブレイジングシートで848 Kと863 Kの間で表面の酸化皮膜が減少する傾向は、溶融ろうが薄皮から染み出す際に酸化皮膜の破壊が起こっていることを示しており、薄皮の

Fig. 10 Cross section of brazing sheets heated at 848 K and 863 K.

保護により酸化が抑制されていたろうが表面に露出することで、平均として表面の酸化皮膜が減少したと考えられる。一方で、薄皮のないブレイジングシートの場合は、ろう溶融後の酸化皮膜の破壊が少なく、酸化皮膜が厚く成長したと考えられる。薄皮の有無によってろう付過程の表面酸化皮膜の挙動の違いが確認され、ろう付性の差に影響があると推測される。

3.4 薄皮付ブレイジングシート (EB材) のろう付メカニズム

上述した薄皮の有無によるろう付過程での表面酸化皮膜の挙動の違いと、薄皮付ブレイジングシートが不活性ガス雰囲気中、フラックスレスでの良好なろう付を可能とするメカニズムについて考察した。

VB法では、酸化皮膜が破壊されてろう付が行われるメカニズムについて過去に多くの研究がなされており、そのメカニズムとして主に以下のことが挙げられる。

① ろう材に含まれるMgにより、下記の反応が起こる。

(1) および (2) のようにMgによってアルミニウム表面の酸化皮膜を還元して清浄な金属表面を露出し、さらに (3) および (4) のようにろう材から蒸発したMgがゲッタとして作用して、アルミニウム表面の再酸化を防ぐことによって良好なろう付が行われる。

② 加熱に伴いアルミニウムと酸化皮膜の熱膨張差によりクラックが発生する。そのクラックからMgが蒸発し、酸化皮膜の破壊が進む。上記と同様に蒸発したMgがゲッタとして作用して、アルミニウム表面の再酸化を防ぐことによって良好なろう付が行われる。

本試験のように、不活性ガス雰囲気中で、Mgを含有するブレイジングシートをろう付した場合も、①や②の効果によってろう付されると考えられる。しかし、高真空中の場合と比較すると、ろう付加熱途中でろう材表面の酸化皮膜の成長が進行しやすいことと、Mgの蒸発がわずかであることから、VB法と比較するとその効果は小さい。その中で、薄皮付きブレイジングシートで高いろう付性が示されたのは、薄皮を付けることで以下のようなろう付性を低下させる要因を

抑制する効果があるためと推測している。

I: Mg 含有合金が表面に露出している場合, Mg を含有しない合金に比べて, ろう付加熱途中での酸化皮膜の成長が著しくなる。

II: Mg 含有合金が表面に露出している場合, 表面の初期酸化皮膜が Al_2O_3 ではなく, MgAl_2O_4 となっている¹⁰⁾。

ろう付加熱途中での酸化膜の成長について, Fig. 9からは薄皮付の方が848 Kまでの皮膜の成長が速いように見えるが, 後述するように酸化皮膜の成分が異なることも考えられ, 薄皮付と薄皮なしで酸化皮膜厚の詳細な比較にはさらなる検証が必要であるが, 薄皮の有無で表面酸化膜の厚さには大きな違いはないと推測される。しかしながら, 薄皮なしのブレイジングシートの場合にはろう付加熱前の初期の時点ですでにろう材表面にMgOや MgAl_2O_4 といったMgからなる酸化皮膜が存在し, ろう付過程ではさらにその酸化皮膜が成長する。一方で, 薄皮付のブレイジングシートは, Mgを含むろう材が表面に露出していないため, 初期酸化皮膜はAl主体のものであり, かつ, ろう付加熱中にMgを含む酸化皮膜の成長が抑えられていると考えられる。Mgを含む酸化皮膜は上述した①の還元反応が起こりにくいために, 酸化皮膜の破壊が少なく, 一方で, 薄皮付のブレイジングシートはMgを含む酸化皮膜の成長を抑制するため, 酸化皮膜の破壊が比較的起こりやすいと推測される。そのため, 薄皮付ブレイジングシートでは848 Kまたは863 Kの間で, 上記の理由から酸化皮膜が破壊された結果, Fig. 9に示すような酸化皮膜が減少する傾向を示したと推測される。

薄皮付のブレイジングシートでは, 薄皮によりろう付途中でのMgを含む酸化皮膜の成長が抑制されることで, 熔融したろうが薄皮から染み出す際にAl主体の表面の酸化皮膜が破壊され, 薄皮に保護されていた熔融ろうが表面に露出することを可能にする。その後, 表面に染み出した熔融ろう中のMgが表面のAl主体の酸化皮膜をさらに破壊しながら広がっていき, 相手材の酸化皮膜をも破壊することで, ろう付が可能になる。以上が, 現在推定する不活性ガス雰囲気中, フ

ラックスレスで良好なろう付性を示した薄皮付きブレイジングシート (EB材) のろう付メカニズムであるが, メカニズムのより詳細な解明にはさらなる検証が必要である。

4. 結 言

薄皮付きブレイジングシート (EB材) の不活性ガス雰囲気中, フラックスレスでのろう付性を検証した結果, 以下の知見を得た。

(1) Al-Si-Mg系のろう材を持つブレイジングシートに厚さ数 μm 程度の薄皮層をクラッドすることで, ろう付性が大きく向上する。

(2) ろう材中のMg量が多いほどろう付性は向上する。また, Biは0.1%程度添加することでろう付性が向上する。

(3) 薄皮のないブレイジングシートではろう付過程ではろう材表面の酸化皮膜は成長しつづける傾向を示した。一方で, 薄皮付きブレイジングシートでは, 熔融ろうが流動するタイミングで表面の酸化皮膜厚が減少する傾向が見られた。これは, 薄皮がろう熔融前のMgからなる酸化皮膜の成長を抑制する効果があり, その結果ろう熔融後にMgによる酸化皮膜の破壊が起こりやすいためと推測される。

参 考 文 献

- 1) 今泉重威: 軽金属溶接, **4** (1976), 569.
- 2) H. Schoer and W. Schultze: Z. Metallk., **63** (1972), 775.
- 3) B. E. Cheadle, K.F. Dockus: SAE Technical Paper, 880446 (1998).
- 4) 三宅秀幸, 江戸正和: 軽金属学会第122回春期大会講演概要, (2012), 169-170.
- 5) T. Doko, Y. Yanagawa, Y. Hasegawa and T. Nakamura: Aluminium, **81** (2005), 1143-1146.
- 6) 竹野新二, 鈴木義和: 古河電工時報, 115 (2005), 47-50.
- 7) 川瀬 寛, 山口元由, 田中孝一: 軽金属溶接, 123 (1973), 19-28.
- 8) 川瀬 寛, 山口元由: 軽金属溶接, **15-8** (1977), 1-14.
- 9) 竹本 正, 岡本郁男: 軽金属, **32** (1982), 646-653.
- 10) 木村 淳, 近藤勝義, 柴田雅裕, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **64** (2000), 227-233.