研究論文

Al-Mn 系合金ブレージングシートの耐サグ性*

当摩 建**・麻野 雅三**・竹内 庸**

Sagging resistance of Al-Mn alloy core brazing sheet*

Ken TOHMA**, Masami ASANO** and Yō TAKEUCHI**

Effects of chemical composition and cold reduction on sagging resistance of Al-Mn alloys core brazing sheets were examined. Sagging resistance was controlled by recrystallization structure of the core during brazing. The best resistance was obtained in the sheets of about 30% cold reduction in which unisotropic coarser grains with no subgrain were formed. Zr addition in the core was effective to improve the resistance. Effect of the factors was discussed in terms of annealing characteristics. To obtain excellent sagging resistance full annealing temperature of the core has to be as high as possible, but to be lower than melting point of the cladding alloy.

Keywords: brazing sheet, sagging resistance, Al-Mn alloys

(Received June 3, 1986)

1. 緒 言

Al-Mn 系合金を芯材とするブレージングシートはろう付法によつて製造される自動車用熱交換器などのフィン材、管材として広く用いられている。これらのうちフィン材は通常、極めて薄肉であるためにろう付時の加熱による高温下では材料の変形応力の著しい低下に加え、拘束治具との熱膨張の差などによる塑性変形が問題となることが多い。さらにろうの熔融温度以上では熔融ろうの芯材への侵入が上述の塑性変形を著しく促進することがある^{1)~3)}。これらの問題に対して材料側からは適正な化学組成、薄板の製造条件などを選定することによつて塑性変形（サグ）を最小にしていることが多い。本研究では特にブレージングシートの耐サグ性に及ぼす最終冷間圧延率の効果と芯材合金中の Zr 添加の効果を金属組織学的観点から明らかにし、すぐれた耐サグ性が得られる条件を示した。

2. 実験方法

99.7%純度のアルミニウム地金に各種元素を加えて芯材用合金とろう材（4045）を溶製した。芯材用合金 1, 2 は 3003 合金相当で後者は Fe 含有量が比較的多いもの、合金 3 はさらに Zr を含有したもの、その他 Mn 含有量

を少なくし Si を含有させた Zr 添加合金も用意した。各合金の化学組成を **Table 1** に示した。これらの鑄塊は均質化熱処理後、熱間圧延を行い、さらに熱間圧延で芯材用合金の両面にろう材を各々 10% のクラッド率となるように貼り合わせ、続いて冷間圧延を行つた。なお、冷間圧延の途中で毎分 2°C の昇温速度で 370°C、2 時間保持の中間焼鈍を適宜行い、10~80% の最終冷間圧延率の厚さ 0.16 mm のブレージングシートを作製した。また、透過電顕観察や軟化特性調査のために、一部、ろう材を貼り合わせない 0.16 mm と 1 mm 厚の試料も作製した。

耐サグ性試験は幅 30 mm、長さ 110 mm の短冊状試験片を切出し、**Fig. 1** に示すようなステンレス鋼製の治具を用いて片持ち梁方式で 1.0×10^{-4} Torr の真空ろう

Table 1 Chemical composition of specimens
(wt%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Zr
3003 (1)	0.15	0.25	0.13	1.10	
(2)	0.16	0.51	0.15	1.09	
(3)	0.16	0.51	0.01	1.11	0.11
Al-Mn-Si-Zr	0.32	0.25	0.01	0.31	0.10
4045	8.50	0.45	0.02	0.01	

* 第69回大会（於東京）および第70回大会（於広島）にて発表。

** 三菱アルミニウム(株)技術開発センター（裾野市）。Technical Development Center, Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (Susomo).

Fig. 1 Schematic drawing of sagging test.

Fig. 2 Effect of cold reduction on sagging resistance of Al-Mn alloys core brazing sheets.

付炉中で 610°C 5 分間保持の熱処理を行い、その後の試片自由端の垂下高さ ΔH で評価した。なお、この熱処理の 610°C までの昇温に要する時間は約30分である。こ

の試験後の試料の光学顕微鏡による断面組織観察を行った。また、透過電顕による加熱後の組織観察用薄膜は過塩素酸—エチルアルコール液で電解研磨によつて作製した。一方、軟化特性は 200°C より 50°C 間隔で温度を上げ、油浴、あるいは塩浴中でそれぞれ1時間保持後の硬さ測定によつて調べた。

3. 結 果

3.1 各種ブレイジングシートの耐サグ性

各種芯材を用いたブレイジングシートの耐サグ性及ばす最終冷間圧延率の影響を Fig. 2 に示す。圧延率の影響は芯材の化学組成によつて異なる。Fe 含有量の比較的少ない3003では圧延率30%で最小のサグ高さを示し、それより圧延率が高くても低い場合でもサグ高さは著しく大きく、試片はほぼ垂直に垂れ下がっている。一方、Fe 含有量が多くなると圧延率によらずサグ高さは大きく、耐サグ性に劣る。

これに対して Zr を含有した合金芯材のブレイジングシートでは圧延率10%の低加工材でもサグ高さは30%圧延材と同様か、高くなつても3003合金の場合のように著しく大きくなることはない。また、圧延率50%以上の比較的高加工材でも Al-Mn-Si-Zr 合金を芯材としたブレイジングシートのサグ高さはわずかに大きくなるだけである。したがつて低加工材と高加工材での耐サグ性は芯材中の Zr 含有によつて著しく向上する。

3.2 耐サグ性試験後の組織

3.1の耐サグ性試験後の試験片の自由端部中ほどの断面組織観察結果を特に耐サグ性に差の大きい3003(1)と Al-Mn-Si-Zr 合金芯材のブレイジングシートについて Fig. 3 に示した。3003を用いたブレイジングシートでは

Fig. 3 Effect of cold reduction on structure of the brazing sheets after heating at 610°C . (a) 3003 (1) core (b) Al-Mn-Si-Zr alloy core.

SEI

Si

Fig. 4 EPMA analysis of Si on 10% cold rolled 3003 core brazing sheet after heating at 610°C.

Fig. 5 Cross-sectional observation of 10% cold rolled 3003 sheet after heating at 610°C.

特に10%圧延の低加工材で芯材へのろうの侵入が顕著であるのに対し、30%圧延材ではろうの侵入はほとんど観察されない。したがってブレージングシートの耐サグ性は従来から指摘されているようにろうの芯材への侵入程度によつて支配される。芯材の結晶粒は30%圧延材で圧延方向に長く伸びた粗大粒となつているが、高加工材では非等方ではあるが微細である。

これに対して Al-Mn-Si-Zr 合金芯材のブレージングシートではいずれの圧延率でも非等方粗大粒が得られ、加工度の影響は比較的受けにくい。このような組織の場合には芯材への侵入はほとんど見られず、Fig. 2の耐サグ性が圧延率によらず良好である事実が理解できる。つまり、ろうの侵入は芯材の結晶粒の大きさ、形状によつて決まり、非等方粗大粒で抑制効果が大きい。

一般にこのような加熱を受けたときには低加工材でより粗大粒が得られ易いと考えられる。しかし圧延率が10%のときの3003芯材のブレージングシートでは **Fig. 4** に EPMA 分析結果を示したように Si はろうの侵入が生じていると考えられる部分に局在しているが、ろうの侵

(a)

(b)

(c)

Fig. 6 Transmission electron micrographs of 3003 sheets after heating at 600°C for 5 min. (a) and (b) 10% cold rolled (c) 30% cold rolled.

入が結晶粒界のみで生じているとすると30%圧延材の場合より小さな、より等形状の結晶粒を呈しているように見える。そこで、ろうを貼り合わせていない同合金の10%圧延材の同じ熱処理後の断面組織をFig. 5に示した。この場合には結晶粒は非等方であつ粗大である。これは低加工度のブレージングシートでは結晶粒だけでなく粒内にもろうの侵入経路が存在し得ることを示している*。

3.3 熱処理後の透過電顕組織

低加工材の結晶粒界以外のろうの侵入経路を推定するためにろうの貼り合わせのない芯材の真空炉中で600°C、5分間加熱処理後の透過電顕組織をFig. 6に示した。最終冷間圧延率を10%とした3003では加工によって導入された転位は多くの部分で加熱によって消滅しているが、加熱温度が高いにもかかわらずFig. 6(a)の左のように帯状に残存している部分も観察される。拡大写真をFig. 6(b)に示したがこの部分は転位網を亜結晶粒界とする亜結晶粒群をなしている。亜結晶粒界も結晶粒界と同様に面欠陥であると考えられるのでろうの侵入の有効な経路となるものと推定され、Fig. 3に示した結晶粒内の一部分でろうの侵入が生じて耐サグ性を著しく低下している現象が組織上から理解できる。

これに対して圧延率がこれより大きい場合にはこのような高温熱処理後には加工組織はまったく残存しない{Fig. 6c}。またFig. 7に示したようにAl-Mn-Si-Zr合金では圧延率10%の場合でも加工組織の残存はほとんど認められない。

以上のような組織観察の結果から、低加工材の一部に見られる耐サグ性の著しい低下はろうの溶融温度でも加工組織が亜結晶粒として残存する²⁾ことに起因する。

3.4 芯材の軟化特性

ブレージングシートの耐サグ性は最終冷間圧延率の影響を大きく受けるが、これは例えば低加工材では3.3で明らかにしたようにその後のろう付時の組織と直接関係している。また、後述するように比較的加工度の大きい場合にはろう付時に得られる再結晶粒の大きさ、形状と密接に関係している。これらは昇温に伴う強度変化、つまり軟化特性に反映されると考えられる。そこで硬さ測定による軟化特性に及ぼす合金の化学組成と冷間圧延率の影響をFig. 8, Fig. 9およびFig. 10に示した。

3003の軟化特性は冷間圧延率の影響を大きく受ける。

Fig. 7 Transmission electron micrographs of 10% cold rolled Al-Mn-Si-Zr alloy sheet after heating at 600°C for 5 min.

Fig. 8 Effect of cold reduction on the annealing characteristics of 3003 (1).

Fig. 9 Effect of cold reduction on the annealing characteristics of 3003 (3).

すなわち、80%圧延材では200°Cを超えると急速に軟化し、350°Cでは軟化が終了してさらに高温での加熱を受けても硬さはほとんど変わらない。これに対して30%圧延材では350°Cまでは軟化が緩慢で軟化終了温度は450°Cに上昇する。一方、10%圧延材では軟化は極めて緩慢でろう溶融温度直下の550°Cでも終了していない(Fig. 8)。

* 従来の研究ではこのような低加工材では芯材の粒界、粒内を問わず全面がろうの侵食を受けている報告^{2),3)}があるが本研究の場合、共晶と考えられる組織の分布から判断して侵食は粒界、および粒内のごく一部に限られると考えられる。

Fig. 10 Effect of cold reduction on the annealing characteristics of Al-Mn-Si-Zr alloy.

これに対して Zr を含有した合金では軟化終了温度が、30%では550°Cと上昇し、10%圧延材でも550°Cで軟化が終了している (Fig. 9)。一方、Al-Mn-Si-Zr 合金ではいずれの圧延率でも450°Cを超えても軟化を続け、550°Cで終了する (さらに600°Cで熱処理しても硬さは変わらない) (Fig. 10)。

以上のように Fig. 6 の亜結晶粒の残存の有無が硬さ値に表れている。いずれにしても Al-Mn 系合金の軟化終了温度は合金の化学組成と冷間加工度によつて大きく変わる。これはこの熱処理後の結晶粒の大きさ、形状にも影響すると考えられる。

3.5 軟化後の組織

軟化特性と軟化後の結晶粒組織との関係を明らかにするために3.4で用いた550°Cまで加熱した材料の断面組織を Fig. 11 に示した。3003では粒の大きさ、形状は冷間加工度によつて大きく変わり、10%と30%では非等方粗大粒であるのに対して軟化終了温度の比較的低い80%ではこれらよりはかなり微細となる。また Zr を含有する 3003では強加工材でも軟化終了温度が比較的高いことに対応して粒の非等方粗大化が顕著である。これに対していずれの圧延率でも550°Cで軟化し終える Al-Mn-Si-Zr 合金では圧延率によらず圧延方向に長く伸びた極めて粗大な結晶粒が得られる。

以上のように軟化終了温度が高い程粒は粗大化する。軟化が終了しない状態では加工組織が残存することになるので軟化終了温度が高い程、より高温まで加工組織が残存し、これが再結晶粒成長の駆動力として有効に働き、粒の成長がより高温まで継続して圧延方向に伸びた粗大粒が得られることになると考えられる。実際、例えば30%圧延した3003では400°Cでも軟化が終っていないがこの試料の透過電顕観察を行うと Fig. 12 のように加工組織の全く見られない部分と亜結晶粒より成る組織が見られ、再結晶粒の粗大化が進行中であることが示唆される。このことは特に高加工材で比較的低温で一次再結晶が終了してしまうとこれが大きく成長することは困難であり、また、多少成長がおこつて硬さ低下にはあまり

Fig. 11 Effect of cold reduction on grain structure after annealing at 550°C for 1 h. (a) 3003 (1) (b) 3003 (3) (c) Al-Mn-Si-Zr alloy.

Fig. 12 Transmission electron micrograph of 30% cold rolled 3003 sheet after annealing at 400°C for 1 h.

Fig. 13 Transmission electron micrograph of 10% cold rolled 3003 sheet after annealing at 400°C for 1 h.

寄与しないのに対して亜結晶粒のような形での加工組織の残存は再結晶粒の著しい成長には必須であり、この残存は硬さ変化に敏感であることを示している。したがって軟化特性はこのような再結晶粒の粗大化傾向を知る上で有効な手段である。

一方、Fig. 13 に示すように10%圧延材でも試料内の多くの部分で亜結晶粒が観察されるが、この場合には亜結晶粒界はFig. 6で見られたものと同様の転位網によつて構成されている部分が多い。このような転位網は比較的安定でその後の昇温でも容易に消滅しにくいものと考えられる。

3.6 耐サグ性に及ぼす昇温速度の影響

比較的高加工した3003芯材のブレイジングシートは耐サグ性に著しく劣るが、3.5で明らかにしたようにろう付時の熱処理でろう熔融時に芯材で非等方粗大結晶粒が得られれば大きく改善される余地はある。そこで試みに80%冷間圧延したブレイジングシートについて耐サグ試験を予め370°Cまで1分間約1°Cの速度で昇温し、その後3.1で用いたと同様の速度で610°Cに昇温して行つた。

Fig. 14 Structure of 80% cold rolled 3003 core brazing sheet after slow rate heating at 610°C.

この場合にはFig. 14に示すように低加工材と同様の非等方粗大粒が得られ、サグ高さも0.8 mmと極めてすぐれた耐サグ性を示す。この結果は予め焼鈍した、つまり冷間加工度0%の材料の耐サグ性は良好であるという報告²⁾と一致する。

このことはろう付時の芯材の結晶粒の大きさ、形状は単に冷間加工度だけでなく、強度低下の大きい温度域の昇温速度にもよることを示すものである。したがって本研究で主として採用した昇温速度よりも小さい速度で耐サグ性を評価すれば高加工材でもよりすぐれた特性が得られる可能性がある。ブレイジングシートの耐サグ性の定量的評価は試験法による違いも大きい。

4. 考 察

4.1 Zr 含有材の耐サグ性

本研究で明らかにしたようにAl-Mn系合金芯材のブレイジングシートはこの合金にZrを含有させることにより特に低加工材の、また、組成によつては高加工材のサグ性が向上する。Al-Mn合金中でもZrは加熱によつて Al_3Zr 微細析出物を形成し、これが軟化を抑制し⁴⁾、またSiもAl-Mn合金の軟化抑制効果がある⁵⁾。Fig. 9, Fig. 10の軟化曲線にもこれがよく表れている。したがって高加工材の耐サグ性向上効果は軟化終了温度を上げる作用に起因すると考えてよい。これに対して低加工の10%圧延材では逆に軟化終了温度をろうの熔融温度より低くすることによつて耐サグ性が著しく低下するのを阻止している。ここでは低加工材でのZrの効果を考察する。

10%冷間圧延を施したままの3003(1)とZr含有合金(3)の透過電顕観察の結果をFig. 15に示した。いずれも加工によつて導入されたいわゆるセル組織を呈しているがZrを含有した材料でこのセルの壁が幅広く、転位密度が高く、加工量が多いことに相当するものとなっている。Fig. 2からわかるようにこのような低加工域では一般に加工量が増大すると耐サグ性が向上する。したがって耐サグ性の差は主として冷間圧延ままの加工組織の違いに起因すると考えられる。そこで最終冷間加工度を5%と低下させたZr含有3003(3)芯材のブレイジングシートを作製し、同様の耐サグ試験を行つた。その結果をFig. 2に示す。5%圧延材では10%の場合に比べてサグ高さが大きく増加しており、低加工域では加工度を

Fig. 15 Effect of Zr on as 10% cold rolled structure of 3003. (a) alloy 1 (b) alloy 3.

低下させると耐サグ性が低下するという3003(1)芯材の材料の傾向と一致する。したがって Zr 含有の効果は耐サグ性の著しく低下するようになる臨界の圧延率を下げることにあると考えられる。

以上のような冷間圧延ままの加工組織に与える Zr 含有の効果はその軟化特性と直接関係していると考えられる。すなわち、本研究での試料の中間焼鈍は370°Cで行っているが、例えば80%冷間圧延した高加工材の完全軟化温度は Fig. 8, Fig. 9 の曲線からわかるように3003では約350°Cであるのに対して Zr 含有合金では500°C以上となつている。したがって3003では中間焼鈍ではほぼ完全に軟化するのに対して Zr 含有材では加工組織がかなり残存したものとなる。これらに10%の冷間圧延が加わると後者では見掛け上より大きな加工を受けたような組織を呈することになる。これはまた、Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 の10%圧延材の熱処理前と軟化終了の硬さ値の差が Zr 含有材で大きいことによつても理解できる。同様に Al-Mn-Si-Zr 合金芯材のブレージングシートの10%圧延材の耐サグ性はこの合金に Mg を0.2%程度含有させることによつて圧延による加工硬化が大きくなつて耐サグ性がさらに向上する⁶⁾。

Zr 含有材の軟化終了温度が中間焼鈍温度よりかなり高いことから、中間焼鈍温度をこれより多少高温にしてもこのような傾向はさほど変わらず、また、Zr に限らず軟化温度を上昇させる元素を含有する合金ではこのような効果が同様に期待できると考えられる。

4.2 耐サグ性と軟化特性との関係

3.で明らかにしたように耐サグ性にすぐれたブレージングシートは、(1)ろうの熔融温度で芯材の結晶組織が圧延方向に伸びた粗大粒で、かつ、(2)粒内に亜結晶粒のような欠陥を含まない、ことが条件となる。これらを3.4で述べた芯材の軟化特性との関係で表現すると(1)はより高温まで軟化が継続し軟化終了温度がより高いということになり、一方、(2)はこの軟化終了温度がろうの熔融温

度を超えないということになる。(1)は通常、冷間圧延率が比較的高い材料で問題となり、例えば Al-Mn 合金中の Fe 含有量が多くなると軟化温度が低下して劣化傾向が顕著となる⁷⁾。(2)は主に低圧延率で冷間圧延した材料で上述の条件を満たさないことになり得るもので、本研究で明らかにしたように Zr の含有が有効である。

以上のように従来、必ずしも十分明らかにされていなかったブレージングシートの耐サグ性に及ぼす芯材の化学組成、冷間圧延率の影響が軟化特性との関連で統一的に理解することができ、耐サグ性材料開発の指針が得られたものと考えられる。

5. 結 言

Al-Mn 系合金芯材のブレージングシートの耐サグ性に及ぼす冷間圧延と芯材の化学組成の効果を調べ、以下の結果を得た。

- 1) ブレージングシートの耐サグ性は冷間圧延率約30%でもつともすぐれ、これより圧延率が低くても高くても低下する。
- 2) 圧延率の低い耐サグ性に劣る加工域では芯材へ Zr を含有させることが特性向上に有効である。
- 3) 耐サグ性はろう熔融時の結晶粒の大きさ、形状および粒内の組織によつて決まり、圧延方向に伸びた粗大粒で結晶粒内に亜結晶粒を含まないときに最良となる。
- 4) 結晶粒の形状や粒内組織は芯材のろう熔融直下温度までの軟化特性と密接に関係し、軟化終了温度がより高く、かつ、ろう熔融開始温度を超えない場合に最良の条件が得られる。

以上のような結果よりブレージングシートの耐サグ性に及ぼす芯材の化学組成、材料の製造条件などの影響が芯材の軟化特性との関連で統一的に理解することができ

る。
最後に本研究の遂行に際し実験に協力して頂いた竹内章二氏に深謝致します。

参 考 文 献

- 1) 当摩, 飯田, 竹内: 軽金属学会第62回春期大会講演概要 (1982), 101.
- 2) 鈴木, 伊藤, 小山: 軽金属, **34** (1984), 708.
- 3) 豊瀬, 瀧川, 竹本: 軽金属学会第69回秋期大会講演概要 (1985), 149.
- 4) E. Nes and S. Slevolden: *Aluminium*, **55** (1979), 398.
- 5) J. Althoff and K. H. Matucha: *Metall*, **33** (1979), 589.
- 6) 当摩, 麻野, 竹内: 未発表.
- 7) 麻野, 当摩, 竹内: 軽金属学会第69回秋期大会講演概要 (1985), 147.