中空構造体の真空ろう付性に及ぼす内外部でのろうの
溶融・流動開始時間差の影響*

伊藤 泰永**・難波 圭三**

Effect of time-lag in melt and flow of filler metals between
the inside and outside on vacuum brazability of hollow structures*

Yasunaga ITOH** and Keizo NAMBA**

The object of this study is to improve poor fillet formation at the inside of vacuum brazed-joints in aluminum hollow structures such as drawn-cup type of heat-exchangers. No desirable fillets were formed at the inside of brazed-joints of test specimens which were brazed with an alloy A4004 (Al-10Si-1.2Mg). This fact has so far been ascribed to the surface oxide film. However, we noticed the existence of a certain time-lag in melt and flow of the filler metals between the inside and outside in heating sequence. At the inside the filler metals began to melt and flow above 560°C in the braze heat-cycle as Al-Si-Mg ternary eutectic, and then this molten metal effused to the outside and formed the outside fillets. On the other hand, the outside filler metals did not flow until about 577°C (Al-Si eutectic temperature). Such metal flow mechanism caused the poor fillet formation at the inside. In the test specimen using Al-10Si filler metals for one of the components in order to reduce this time-lag, large fillets were obtained both at inside and outside. In addition, amounts of magnesium vaporizing from this test specimen decreased remarkably. Thus the combination of Al-Si-Mg and Al-Si alloys for component filler metals of hollow structures is expected to bring great rationalization in this vacuum brazing process.

Keywords: aluminum, vacuum brazing, hollow structure, fillet formation, magnesium vapor, time lag

(Received April 24, 1990)

1. 緒 言

アルミニウムのフラックスレスろう付方法として代表的な真空ろう付法が米国にて開発¹⁾されて以来、20年以上が経過した。その間、真空ろう付法は熱交換器をはじめとする各種の製品の接合方法として普及すると共に、材料および加熱方法に関する様々な改良研究を経て今日に至っている。アルミニウムの真空ろう付においては、ろう材中に添加した Mg による材料表面の酸化皮膜の破壊²⁾や改質³⁾、さらには真空加熱時に蒸発した Mg による炉内の微量酸性化性ガスのゲッター作用⁴⁾などがろう付性の良否をきめる重要な機構として説明されている。

このようにアルミニウムの真空ろう付では Mg の使用

が不可欠であるが、その一方で炉壁などに付着した Mg 酸化物による炉内の汚染が常に問題となっていた⁵⁾。さらに最近では、ドロンカップタイプの熱交換器のような中空構造体におけるろう付部の信頼性の点から、内外部の連通した継手の内部側でろう付性が劣る（フィレットが小さく、フィレット切れを生じやすい）ことが重視されるようになり、いくつかの研究がなされた^{6)~8)}。それらによれば、内部側ろう材からの Mg の蒸発挙動が外部側と異なるために、内部側ではろう材表面の酸化皮膜の状態が良好なぬれをもたらすまでに至っていないと解釈された⁶⁾。しかしながら、内外側のろう付性を安定させる有効な手段は見出だされておらず、継手の形状とクリアランス、昇温条件等に細心の注意を払ってろう付され

* 軽金属学会第77回秋期大会（平成元年11月）で一部発表。

** 住友輕金屬工業(株)技術研究所 (名古屋市)。Technical Research Laboratories, Sumitomo Light Metal Industries (Nagoya-shi, Aichi).

No.	Nominal Mg contents of filler metals (wt %)	
	Upper cup	Lower cup
A	1.2	1.2
B	0	1.2
C	0.8	0.8
D	0.4	0.4
E	0	0

Fig. 1 Schematic representation of cup type of test specimen and the dimensions, and nominal magnesium contents of brazing filler metals.

ているのが現状である。

中空構造体の内部側でのろう付性が劣る原因として、筆者らは内外部でのろうの溶融と流動開始に時間差（タイムラグ：time-lag）が生じる点に着眼した。本研究では内外部の連通した継手のフィレットの形成に及ぼすタイムラグの影響について調査すると共に、フィレットの形成機構と真空ろう付法の合理化について考察した。

2. 供試材および実験方法

試験片を Fig. 1 に示す。試験片はドロンカップ型熱交換器のタンク部を想定したもので、3003合金材の両面に Al-10%Si-Mg 合金のろう材を15%ずつクラッドしたブレイジングシート（板厚0.6 mm）をカップ型に成形し、それらを突き合わせて組付けたものである。試験片の上下には、中央に1 mm 径の通気孔を設けた3003合金板を配した。ブレイジングシートのろう材中の Mg 量は1.2%から0%（公称重量%。以下同じ）の範囲で4水準とし、試験片 A では上側、下側カップ材ともに4004合金として標準的な1.2%Mg ろう材による組合わせと

した。試験片 B では上側を0%Mg ろう材、下側を1.2%Mg ろう材と Mg 量の異なる組合わせとした。C, D および E では上下ともにそれぞれ0.8, 0.4および0%Mg ろう材による組合わせとした。これらのろう材成分の分析結果を Table 1 に示す。

ろう付条件は次のようである。トリクロロールエタンで脱脂した試験片を炉内に置き、15°C/min で加熱した。加熱終了温度は560°Cから595°Cまでの5°Cおきとし、試験片がこれらの温度に達したところで直ちに冷却した。加熱終了時の炉内の圧力は5~7×10⁻³ Pa であり、冷却は6.7×10⁴ Pa の N₂ ガス中にて300°C以下まで炉冷した。

ろう付後の試験片断面を観察してフィレットの形成過程を調べると共に、試験片のつば部における内部側と外部側のフィレット断面積をプランイメータにより測定した。さらに EPMA と AES により Mg の蒸発挙動と酸化皮膜の状態を調べた。

3. 実験結果

3.1 フィレットの形成状態

上下ともに1.2%Mg ろう材とした試験片 A の継手断面を Fig. 2 に示す。575°C より継手に形成されたフィレットが温度上昇と共に成長している。ところが十分に温度が上昇した590°Cにおいても、内部側のフィレットは外部側に比べて小さいことがわかる。

上側を0%Mg ろう材、下側を1.2%Mg ろう材とした試験片 B の継手断面を Fig. 3 に示す。温度上昇に伴ったフィレットの成長は外部側のみならず内部側でも顕著であり、590°Cでは内外部ともに大きなフィレットを形成した。

なお、Fig. 2 および Fig. 3 の575°Cでは、ろう付部の組織から判断して、内部側あるいは継手間隙のろうが外部に流出してフィレットを形成しているようである。

加熱終了温度とフィレットの断面積の関係を Fig. 4 に示す。内部側についてみると、0%と1.2%ろう材を組合わせた試験片 B の場合、上下ともに1.2%Mg ろう材とした試験片 A に比べてフィレットが飛躍的に成長していく過程が明らかである。外部側については試験片 A, B に顕著な差はなく、いずれも温度の上昇に伴った

Table 1 Chemical composition of filler metals (wt%)

Alloy*	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
1.2Mg	9.91	0.12	0.00	0.00	1.17	0.00	0.01	Bal.
0.8Mg	9.93	0.11	0.00	0.00	0.77	0.00	0.01	Bal.
0.4Mg	9.96	0.12	0.00	0.00	0.38	0.00	0.01	Bal.
0Mg	9.92	0.11	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	Bal.

*Alloys designated by the nominal magnesium contents.

Fig. 2 Cross-sectional views of brazed joints in test specimen A composed of 1.2Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures; 575°C, 585°C and 590°C.

Fig. 3 Cross-sectional views of brazed joints in test specimen B composed of 0Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures; 575°C, 585°C and 590°C.

良好な成長を示している。試験片 B では、590°C 以上で内外部のフィレットが均等に形成されていることから、理想的なろう付状態を得たといえる。

Mg 量を減じたらう材同士を組合わせた試験片 C~E

Fig. 4 Relationship between heating temperatures and cross-sectional areas of fillets at inside (A_{in}) and outside (A_{out}).

の場合、595°C において内外部のいずれかあるいはその両方でフィレットが小さく、いずれもう付性が劣るようである。

3.2 継手近傍のろう材の挙動

試験片 A における加熱後の継手近傍の断面を Fig. 5 に示す。560°C ではろう材の組織に大きな変化は認められない。ところが、575°C では外部側のろうがほとんど流動していないのに対して、内部側ではすでにかんりのろうが溶融し、流動しているのが確認された。すなわち、内部側のろうの多くは560~575°C の間で溶融・流動しているのに対して、外部側のろうは575~585°C の間で溶融・流動するといった時間差（タイムラグ）を生じていることがわかる。Fig. 2 の継手断面と照合すると、内部側にフィレットがほとんど形成されていない575°C の段階で内部側のろうがほぼ枯渇している（融液の存在を示す共晶組織が認められない）ことは、内部側

Fig. 5 Cross-sectional views of the neighborhood of brazed joints in test specimen A composed of 1.2Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures; 560°C, 575°C and 585°C.

Fig. 6 Cross-sectional views of the neighborhood of brazed joints in test specimen B composed of 0Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures; 560°C, 575°C and 585°C.

のフィレットの形成にとって著しく不利な状態にあると言える。

次に試験片 B における継手近傍の断面を Fig. 6 に示す。1.2%Mg ろう材の挙動は試験片 A と同様であり、内部側のろうは575°Cに達するまでにかなり流動し、ほぼ枯渇していた。これに対して0%Mg ろうの場合、575°Cでの内部側のろうの溶融は不完全であり、まったく流動していなかった。さらに585°Cにおいても、内部側にはまだ有効なろうが残っているのが認められる。Fig. 3 の継手断面と照合すると、試験片 B においては内

部側の0%Mg ろう材の挙動が内部側のフィレットの形成に重要な役割を果たしていると言える。

3.3 酸化皮膜の厚さと残留 Mg の量

575°C加熱後の試験片の継手近傍におけるろう材表面の酸化皮膜厚さ (AES により、酸素ピークの半減時間から求めた計算値) とろう材中の残留 Mg 量 (EPMA によるろう材表面から芯材界面までの Mg 濃度を平均した値) を Table 2 に示す。表中には595°Cでのろう付結果の評価も合わせて示した。

試験片 A と B の1.2%Mg ろう材表面における酸化皮

Table 2 Thickness of oxide films calculated by AES profiles of oxygen and remaining magnesium contents calculated by EPMA profiles in filler metals of test specimens heated to 575°C, and fillet formation at heating temperature 595°C

No.	Initial Mg content (wt%)	Location	Thickness of oxide film (nm)	Remaining Mg content (wt%)	Fillet formation
A	1.17	Outside	6.4	0.12	Good
		Inside	14.0	0.32	Poor
B	1.17	Outside	6.5	0.11	Good
		Inside	13.1	0.29	Good
E	0.01	Outside	6.7	0.09*	Very poor
		Inside	4.8	0.04*	Very poor

*These magnesium contents resulted from the absorption of magnesium vapor from other test specimens.

膜厚はいずれも外部側で薄く、内部側では厚かった。試験片 E (0% Mg ろう材) では内外部ともに薄く、試験片 A および B の外部側と同程度であった。残留 Mg 量については、試験片 A, B ともに内部側の方が多く、試験片 E では (当然ではあるが) 微量の Mg が検出されただけであった。

以上のように、酸化皮膜厚さと残留 Mg 量の間にはよい相関が認められたが、それらとろう付結果との間には Table 2 のとおり相関がなかった。

4. 考 察

4.1 フィレット形成の機構について

4.1.1 タイムラグの発生原因

真空ろう付における熱伝達は、熱源からのふく射と材料中の熱伝導によってなされる。したがって、Fig. 5 のタイムラグが内外部のろう材の熔融温度の違いによって生じたものであることは容易に推察できる。ろう材の融点はろうの組成に依存するものであり、ろう材の初期の組成が内外部で等しいことから、加熱時にろうの組成が変化して内外部に熔融温度差を生じたと考えられる。

加熱中のろうの組成変化については、芯材中への拡散による Si と Mg の減少あるいは蒸発による Mg の減少が考えられるが、試験片の昇温が速いことと芯材中へのろうの粒界浸透⁹⁾を生じた形跡もないことから、ろう材組成の変化は Mg の蒸発によるものに限られるであろう。

試験片 A の継手近傍のろう材断面における Mg と Si の分布を EPMA により調べた結果を Fig. 7 に示す。565°C での Mg の分布をみると、内部側ではろう材の表面から芯材の界面にかけて Mg が均等に分散して存在しているが、外部側では表面に近い所で Mg が少なくなっていることがわかる。これは Fig. 5 の外部側ろう材表面に認められる凹凸 (swelling)¹⁰⁾から明らかなように、外部側ですでに Mg の活発な蒸発が始まっているためで

ある¹¹⁾。したがって、575°C になると外部側では集中した Mg の存在は認められなくなり、ろう材の組成として Al-Si-Mg の三元系から Al-Si の二元系へと変質していく様相を呈している。一方、試験片の内部では Mg 蒸気が滞留することによって、ろう材からの Mg 蒸発が緩慢になるとされている⁶⁾。Fig. 7 から、内部側ろう材の組成変化は緩慢であることが確認できる。

以上のように、外部側のろう材については実質的な熔融開始温度が上昇してろうの流動開始が遅れるのに対し、内部側ろう材については Al-Si-Mg 共晶の熔融によってろうの流動開始が早くから進行する。これがタイムラグ発生の理由と考える。

4.1.2 フィレットの平衡について

本実験でも確認したように、内外部の連通した中空構造体継手に形成されるフィレットは、ろう材中の Mg 量が 0.8% より多いと内部側で小さく、0.4% より少ないと外部側で小さくなる傾向にあった。それらの中間である 0.6% Mg ろう材の場合は、加熱環境 (たとえば試験片の量や炉の汚染の程度) によって内外部のいずれかのフィレットが小さくなり、一定の傾向を示さなかった¹²⁾。そこで、なぜ両側に均等にフィレットを形成させることが難しいのかについて考えてみる。

まず、フィレット形成の初期段階について考える。本実験中で特に目につくのは、Fig. 2 および Fig. 3 の 575°C の継手断面にみられるような「内部のろうが継手間隙を通して外部へ流出する現象」である。このような外部側へのろうの流出は、筆者らの従来からの観察によればろう材中の Mg 量が 0.8% より多い試験片において必ず発生しているのであるが¹²⁾、その理由について筆者

*1 液体表面の温度あるいは濃度の不均一による表面張力差を駆動力とした流動現象で、初期の研究者の名 (C. Marangoni)¹³⁾に由来している。その理論解析と検証については現在はまだ不十分とされており、宇宙実験を含んだ今後の研究に期待されている¹⁴⁾。

Fig. 7 Difference of magnesium and silicon distributions by EPMA in filler metals of test specimen A between heating temperature 565°C and 575°C.

らは、表面張力差を駆動力としたマランゴニー効果 (Marangoni effect)*¹⁾によるものと推察している。その推察の詳細については別報に示すこととするが、機構を要約すると次のようである。すなわち、フィレット形成の初期段階において、内外部が連通した継手間隙にろう融液が存在すると、その内部側表面では Mg の表面過剰¹⁵⁾による表面張力の低下が顕著となり、外部側との表面張力差が生ずるため、ろうが外部へ流出するものと解釈している。ろうの内部側表面における Mg の表面過剰は、主として前述の「滞留した Mg 蒸気」との接触によってもたらされるのであろう。また、内部側表面からの Mg の蒸発が緩慢なことも、表面張力を低下させる一因となっているのであろう¹⁶⁾。

ろう材中の Mg 量が 0.4% 程度に少ないものではどうだろうか。この場合、Mg による表面張力差は少なくなる。条件によっては熱源からのふく射を直接受ける外部側の表面張力の方が小さくなることも考えられる。したがってマランゴニー効果の影響は乏しくなろう。むしろ外部側のぬれ性の劣る⁶⁾ことが支配的要因となてろうの外部流出が阻止されるとも考えられる。いずれにせよフィレットの形成は内部側から始まることになる¹²⁾。

次に、フィレットの成長段階について考える。Fig. 8 のように両側隅肉部にフィレットが形成され、その間をろうが自由に動くことのできる継手を想定する。このモデルの前提として、重力は無視し、フィレットは完全な 1/4 円弧を描いて形成されていると仮定する。

Fig. 8 Definition of fillet radius and surface tension at inside and outside of brazed joints.

まず、フィレットの曲率半径 R が ΔR だけ減少するときのフィレットの表面自由エネルギーの減少 ΔG_s を求める。表面張力を γ とすれば次式のようになる。

$$\Delta G_s = (1/2) \pi \Delta R L \gamma \quad (1)$$

厳密にはフィレットと母材の界面のエネルギー変化を含めるべきであるが、(1)式では省略している。次に、この ΔG_s とフィレットの体積の減少分から、a, b 両方のフィレット内部の圧力差 ΔP_a , ΔP_b を求める。

$$\Delta P_a = \pi \gamma_a / \{(4 - \pi) R_a\} \quad (2)$$

$$\Delta P_b = \pi \gamma_b / \{(4 - \pi) R_b\} \quad (3)$$

ここでもし $\Delta P_a > \Delta P_b$ なら、a 側のフィレットは b 側に吸収されて消失し、 $\Delta P_a < \Delta P_b$ なら b 側が消失する。すなわち、 ΔP_a と ΔP_b の大きさによってフィレットはいずれかの側に片寄ることになり、不安定である。

ΔP_a と ΔP_b の大きさ、すなわち、フィレットがいずれの側に片寄るかについては、もしもフィレット形成の初期段階において R_a と R_b の大きさに違いを生じておれ

Fig. 9 Schematic illustration of fillet formation mechanism at brazed joints of hollow structures in heating sequence; test specimen A.

Fig. 10 Schematic illustration of fillet formation mechanism at brazed joints of hollow structures in heating sequence; test specimen B.

ば、それがフィレットの成長に決定的に影響するであろう。たとえば、ろう材中のMg量が1.2%のものでは、前述のとおり外部側でフィレットの形成が始まるため、Fig. 8のモデルの前提が満たされている限りは、外部側のフィレットの成長が進む一方で内部側のフィレットはまったく成長しない（消失する）ことになる。ろう材中のMg量が0.4%の場合はその逆であり、外部側でのフィレットの成長は望めないことになる。

フィレットの成長過程に関する以上の考察は単純なモデルを対象としたものであるが、連通した継手の両側に均等なフィレットを形成させる困難さの主要因であろう

と考えている。

4.1.3 フィレット形成のプロセスと本研究の着眼点

前項において、表面張力の関係などから内外部のフィレットは平衡しにくい状態にあることを述べてきた。ところが試験片Bでは、内部側のフィレットが温度の上昇に伴って成長し、590°C以上では内外部ともに大きなフィレットを形成した。そのプロセスが重要である。内部側のフィレットが成長しなかった試験片Aとの違いは内部側ろう材の溶融・流動のタイミングにあると考えられ、それぞれにおけるフィレット形成のメカニズムを示すとFig. 9およびFig. 10のようになる。

本実験結果と前項までの考察を踏まえて、中空構造体の内外部が連通した継手におけるフィレット形成のプロセスをまとめると次のようである。

- ① 内部側ろう材からのMg蒸発の遅れにより、内外部のろう材に溶融温度差が生ずる。
- ② 先に溶融し、継手に移動した内部のろうは、まず毛管現象により継手間隙に侵入する。
- ③ ここで内部側に面したろうの表面張力が外部側よりも小さくなることから、継手間隙のろうは直ちにマランゴニー効果によって外部側への駆動力を得て流動し、外部側にフィレットを形成し始める。
- ④ このとき内部側に微小なフィレットが形成されることもあろうが、4.1.2の非平衡関係からほとんど成長しない。すなわち、継手に流動した内部側ろうの多くは外部側フィレットの形成に消費されることになる。
- ⑤ 外部側のろうが流動を開始すると、その一部は外部側フィレットに供給され、外部側フィレットは臨界寸法に達する（継手形状、重力および接触角などから決まる最大寸法¹⁷⁾に達する）。
- ⑥ 外部側フィレットが臨界寸法に達すると4.1.2の(2)、(3)式は両立しなくなり、内部側でのフィレットの健全な成長が可能となる。ところが、内部のろうは②～④の過程でほとんどが流動して、すでに枯渇に近い状態になっている。したがって、温度を上昇させても内部側のフィレットはわずかに成長するだけである。

中空構造体の内部側のろう付性が劣る直接の原因は、⑥の過程での内部のろうの枯渇にあると考えた。それが本研究の着眼点である。そして、0%Mgろう材の活用によってろうの流動のタイミングを修正し、内部のろうの枯渇を防止したものが試験片Bである。なお試験片Bにおける1.2%Mgろう材の機能については、別報にて詳細に報告する。

4.2 真空ろう付法の合理化に向けて

Mg酸化物による炉壁の汚染は真空ろう付の初期の頃からの問題であり⁵⁾、現在でも生産性向上のために汚染の防止あるいは清掃作業の軽減が課題とされている。

本試験片について比べてみると、試験片 A に対して、試験片 B の場合は Mg 使用量が50%に低減されている。さらにろう付後の試験片 B のろう材断面を EPMA で調べたところ、試験片の内部側では1.2%Mg ろう材から蒸発した Mg の一部が0%Mg ろう材に吸収されているのを確認した。この Mg の吸収により試験片から炉内に放出される Mg はより一層減少すると考えられ、ろう付前後の Mg の分析結果から計算したところ、試験片 A に対して試験片 B では Mg 放出量が40%まで低減されていた。試験片 B と同等な Mg 放出量は試験片 D でも確認されたが、D の場合はろう付性が劣るため実用に即さないことが Fig. 4 より明らかである。

内部側ろう付性改善の効果と合わせると、試験片 B に示した構成を応用することによって真空ろう付法の合理化が期待できる。ただし、工業生産規模において十分な効果を遂げるには、ろう付環境因子（ろう付製品積載量、排気速度、加熱方法など）を含めた統合的な検討が必要となろう。

5. 結 言

アルミニウム合金中空構造体の真空ろう付性について検討した結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 上下ともに1.2%Mg ろう材とした試験片では内部側のろう付性が劣った。その理由は、試験片の内外部でろうの熔融・流動開始の時間差（タイムラグ）が発生し、先に熔融・流動した内部側のろうが継手間隙を通過して外部側に流出してしまい、内部側の継手に十分なフィレットを形成するより以前に枯渇するためと考えられた。

(2) 外部側へのろうの流出は、その初期段階ではマランゴニー効果によって、外部側にフィレットが形成され始めてからは両側フィレットの非平衡関係によって進行

し、外部側フィレットが臨界寸法に達するまで続くものと推察した。

(3) 0%Mg ろう材を用いて内部側のろうの枯渇を防止した試験片では、内外部ともに十分なフィレットを形成すると共に、炉内への Mg 放出量が従来の40%まで低減された。この方法を応用することによって、真空ろう付法の合理化が期待できる。

参 考 文 献

- 1) M. M. Schwartz, F. B. Gurtner and P. K. Shutt: Weld. J., **46** (1967), 424S.
- 2) たとえば, K. Wefers: Aluminium, **57** (1981), 722.
- 3) たとえば, E. Lugscheider and W. J. Quadakkers: SuS, **34** (1982), 365.
- 4) たとえば, J. R. Terrill, C. N. Cochran, J. J. Stokes and W. E. Haupin: Weld. J., **50** (1971), 833.
- 5) 江口 勇: 軽金属溶接, **14** (1976), 276.
- 6) 竹本 正, 水谷正海, 岡本郁男: 軽金属, **36** (1986), 345.
- 7) 板谷英治, 石川和徳, 川瀬 寛: 軽金属学会第68回講演概要, (1985), 73.
- 8) 瀧川 淳, 竹本政男, 平野正和: 軽金属学会第77回講演概要, (1989), 105.
- 9) 伊藤泰永, 難波圭三: 住友軽金属技報, **30** (1989), 103.
- 10) B. McGurran and M. G. Nicholas: Weld. J., **63** (1984), 295S.
- 11) W. L. Winterbottom and G. A. Gilmour: J. Vac. Sci. Technol., **13** (1976), 634.
- 12) 伊藤泰永, 難波圭三: 未発表.
- 13) C. Marangoni: Nuovo Cimento, [2] **5-6** (1871), 239.
- 14) 日本航空宇宙学会: 宇宙航空工学便覧増補版, 丸善, (1983), A127.
- 15) たとえば, 荻野義定: 表面, **25** (1987), 457.
- 16) A. S. M.: Aluminum, Vol. I (1968), 179.
- 17) M. A. Miller: Weld. J., **25** (1979), 115.