研究論文

Al-Si-Zn 系の共晶相平衡と低温ろう付の可能性*

鈴木 鼎**・加賀山 実**・竹内 庸**

Eutectic phase equilibrium of Al-Si-Zn system and its applicability
for lower temperature brazing*

Kanae SUZUKI**, Minoru KAGAYAMA** and Yo TAKEUCHI**

In order to develop a lower melting temperature filler alloy for brazing of aluminum alloy with high strength and low melting temperature, the eutectic compositions and temperatures of Al-Si-Zn system were determined by the thermal analysis. A typical eutectic composition was Al-4.2 mass%Si-40 mass%Zn, and the eutectic temperature was 808 K. Spreadability of this eutectic alloy on 3003 alloy sheet coated with chloride flux was sufficient at 838 K. Brazeability test was carried out with T-joint specimen in which brazing sheet was prepared by hot dipping. In the brazing of 3003/3003 and 3003/Al-5.5 mass%Mg alloy pairs, flow of the filler metal was good and the fillet was satisfactory. On the other hand, in the case of Al-5.5 mass%Mg/Al-5.5 mass%Mg, no fillet formation occurred.

Keywords: Al-Si-Zn alloy, eutectic phase equilibrium, low temperature brazing, eutectic filler alloy

(Received March 18, 1993)

1. 緒 言

現在、自動車等に広く用いられているアルミニウム製熱交換器類は、アルミニウム部材のろう付工法によって製造されている。この工法は、フラックスを用いない真空ろう付法^{1),2)}や非腐食性のふっ化物系フラックスを用いたろう付法^{3)~5)}、塩化物系フラックスを用いたろう付法等に大別され、ろう材には主としてAl-Si系合金が使用されている。しかし、これらの合金を用いた場合、ろう接の作業温度が853~873 Kと高く、母材としては純アルミニウムあるいはAl-Mn系に限られており、それ以外の高強度で高濃度低融点のアルミニウム合金には適用できない。低融点ろう材としてはAl-Ge-Si系⁶⁾やAl-Si-Cu-Zn系⁷⁾、Al-Si-Cu系⁷⁾の合金等があるが、ろう付の際に前処理等の取扱いに注意を要する点や耐食性の点について問題があり、簡便に使用されるに至っておらず、低融点アルミニウム合金を母材とするろう付にも適用可能なろう材の開発が待たれている。そこで本研究では、現在用いられているAl-Si系ろうに対して化合物を

作らず融点降下が期待でき、母材に対して犠牲陽極として働き、耐食性においても好結果が予想される亜鉛に着目し、Al-Si-Zn系合金がろう材として低温ろう付に適用的であるか否かを検討した。具体的には、それぞれの亜鉛濃度におけるAl-Si-Zn系の共晶組成および共晶温度を熱分析法によって求めアルミニウム隅側の状態図の一部を作成した。さらに、このAl-Si-Zn系共晶組成合金をろう材として用い、母材に3003アルミニウム合金またはAl-5.5 mass%Mg合金を用い、塩化物系フラックスを用いて、窒素および空気雰囲気の中で、ろう材の広がり性試験および逆T形試験片によるろう付性試験を行い、低温ろう付の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 熱分析実験方法

試料は純アルミニウム、純亜鉛、Al-20 mass%Siのインゴットより切出し、それぞれ所定の組成比と一定の体積(19 cm³)になるようにはかり取り、アセトンで洗浄後、タンマン管(内径2 cm, 高さ12 cm)に入れて、電

* 軽金属学会第81回秋期大会(平成3年11月)で一部発表。

** 茨城大学工学部物質工学科(日立市)。Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki)。

Table 1 Flux specification

Flux name	TB-500 (Trade name) by TOKYO BRAZE Co., Ltd.
Component	LiCl, KCl, NaCl, ZnCl ₂ LiF, NaF, AlF ₃
Application temp.	753 K~933 K

気炉で溶解後、冷却曲線を得た。この曲線の傾きの変化より各合金組成の初晶および共晶温度を求めた。温度測定のための熱電対先端位置は合金試料の全体の高さの中心位置とした。また、凝固後の試料の熱電対先端位置を切断して光学顕微鏡による組織観察を行い、初晶あるいは共晶組織を判定した。

2.2 ろう材の広がり性試験方法

熱分析実験より求めた各共晶組成の合金溶湯を内径 8 mm の石英管に吸上げ、水中急冷し丸棒試料とし、これを直径 7 mm、厚さ 2 mm に切出してろう材の広がり性試験試料とした。これをアセトンで洗浄後、3 cm 角で厚さ 1.5 mm の 3003 アルミニウム合金板の中心位置にのせ、Table 1 に示す塩化物系フラックスをメタノールで溶いて塗布し乾燥させた。その後、炉内を目視観察できる窓を備えた内径 5 cm の横型管状炉に入れ、超高純度窒素または空気雰囲気（1 dm³/min）中で、各共晶組成の融点より 30 K 高い温度で所定時間保持後、試料を取出した。ろう材の広がり面積測定は試験後の試料の写真撮影により行った。このろう材の広がり面積 (cm²) を最初のろう材体積 (cm³) で除した値を広がり性 (cm⁻¹) として表し、評価した。

2.3 ろう付性試験方法

母材に 3003 合金（板厚 1.5 mm）および Al-5.5 mass% Mg 合金（板厚 1 mm）の板材（2 cm×5 cm）を用い、これにフラックスを塗布乾燥後、熱分析実験より求めた各共晶組成の融点より 30 K 高い温度の溶湯中に、2~3 秒間浸漬しブレージングシートを作成した。このシートを約 2 cm×2 cm に切断し、逆 T 形試験片の垂直材とした。水平材（3 cm×2 cm）にも垂直材の母材と同じ 2 種類の合金板を用い、これらを互いに組合わせて用いた。これらを組立て、SUS 細線で固定し逆 T 形試験片とし、アセトンで洗浄後、フラックスをブレージングシートのみに塗布乾燥後、これを 2.2 と同じ炉、雰囲気、温度で所定時間保持後、試験片を取出し、ろう材が流れた後のシート表面およびフィレット形状の外観を目視観察した。その後、T 形を呈している面を切断して光学顕微鏡による断面観察を行い、フィレット形状と流動係数⁸⁾からろう付性の良否を評価した。流動係数 (K_F) は、流れ落ちたろう材のフィレット体積 (V_F) を最初のブ

Fig. 1 Diagram of phase equilibrium of aluminum side in Al-Si-Zn.

レージングシートのろう材体積 (V_M) で除した値で表した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱分析実験結果

熱分析法によって得られた Al-Si-Zn 系のアルミニウム側の状態図の一部を Fig. 1 に示す。Fig. 1 において○印は今回熱分析を行った組成であり、実線は共晶線、破線はアルミニウム初晶の等温線を示す。熱分析実験後の共晶組成の組織は、Fig. 2 に示すように垂鉛濃度が増加するにつれて 12% Si の二元共晶より共晶 Si が粗になることがわかった。この断面組織観察の結果と Fig. 1 の熱分析実験結果より求めた共晶組成と共晶温度を Table 2 に示す。これによると共晶組成は垂鉛濃度が増加するにつれて低 Si 側に移り、また融点も下がり、40% Zn においては融点が 12% Si の二元共晶より 42 K 低い 808 K であり、低温ろう付に充分適用できる可能性のあることがわかった。

3.2 ろう材の広がり性試験結果

低融点ろう材のためのフラックスとしては、AlF₃-CsF 系低融点非腐食性フラックス⁹⁾や低融点の塩化物系フラックスもあるが、ろう材の広がり性とろう付性の良否をみるには、フラックスの種類が違っていても得られる結果は同じ傾向を示すと予想されたので、ここでは Table 1 に示す塩化物系フラックス 1 種類のみを用いた。広がり性試験とろう付性試験に用いた炉内での試料の加熱冷却パターンを Fig. 3 に示す。予熱時間は炉内を充分な窒素雰囲気置換するために 10 分間とした。ろう材の広がり性試験時間は、予熱後試料を均熱帯位置に挿入開始してから引出し開始までの時間と定義した。この時間は、試料が挿入開始から設定温度に達するまでに

Fig. 2 Photomicrographs of eutectic compositions of aluminum alloys.

(A): Al-12 mass% Si

(B): Al-4.2 mass% Si-40 mass% Zn

Table 2 Eutectic compositions and eutectic temperatures in Al-Si-Zn

Zn(%)	Si(%)	Al(%)	T(K)
0	12	bal.	850
10	9.8~10.0	bal.	838
20	7.7~8.0	bal.	828
30	5.6~6.0	bal.	818
40	4.1~4.5	bal.	808
50	2.7~3.1	bal.	798

(%): mass%

T: eutectic temperature

約3分、ろう材の溶け落ち開始までに3~4分、亜鉛濃度の高い40% Znでは溶け落ち完了までに4~5分かかると観測されたのでこれより1分ほど多めの6分間とした。このような条件でTable 2に示す共晶合金をろう材として用い、広がり性試験を行った結果をFig. 4に示す。これを見ると12%Siの二元共晶に比べ亜鉛が増加すると値が少しずつ小さくなり、また空気雰囲気では窒素雰囲気の値より少し小さくなるが、40%Znでも充分広がることがわかった。しかしフラックスを用いな

Fig. 3 Heating patterns of samples for spreadability tests and brazability tests.

Fig. 4 Relationships between spreadability and zinc concentration in eutectic Al-Si-Zn alloys.

SA: Spread area of filler metal (cm²)

VM: Initial volume of filler metal (cm³)

M_w : filler metals (kg/m²), $M_w=2.3\sim2.8$

F_w : fluxes (kg/m²), $F_w=0.45\sim0.71$

い場合は、今回用いたすべてのろう材が溶け落ちず広がらなかった。

3.3 ろう付性試験結果

以上の結果よりろう付性試験には、Table 2に示す亜鉛無添加のAl-12 mass% Siと亜鉛添加により大きく融点が低下したAl-5.8 mass% Si-30 mass% Zn, Al-4.2 mass% Si-40 mass% Znの3種類の共晶組成合金をろう材に用いた。まず、母材に3003合金を用い、ろう付時間を3.2と同じ6分間として逆T形試験片によるろう付性試験を行った。その代表例をFig. 5に示す。これを見ると、(A)の12%Si、(B)の40%Znどちらもろうが流れた後のブレージングシートの表面は滑らかで、できたフィレットの形状も良好であり、合金組成の違いによる差異はなかった。(A)の12%Siにおいて母材の侵食が(B)に比べ大きく見えるが、これはろう付温度が高いことやろう付時間が6分間とこの試料にとっては長かったため

Fig. 5 Typical fillet formations of T-joint specimens after brazing with chloride flux in N_2 atmosphere for 6 min.

(A): Al-12 mass%Si, 880 K.

(B): Al-4.2 mass%Si-40 mass%Zn, 838 K.

であると思われる。これらのろう付性試験結果のまとめを Table 3 に示す。Table 3 の中で、フラックス量を F_w (kg/m²)、ろう材量を M_w (kg/m²) とし、その比を F_w/M_w として表した。この中の窒素雰囲気中で母材に 3003 合金を、ろう材に 12%Si, 30%Zn, 40%Zn を用いた場合において、①, ②, ③はフラックス量が多い場合、④, ⑤, ⑥はろう材量に対してフラックス量が少ない場合、⑦, ⑧, ⑨はろう材量とフラックス量どちらも少量の場合である。①から⑨までの結果をまとめると、フラックス量が少量でもろう材量が多くても少なくとも、流動係数は 0.92 を超えており、Fig. 6 に示すようにフィレットの形状も良好であった。⑩, ⑪, ⑫はフラックスを用いない試料の結果で、この場合はろうが流れ落ちずフィレットができなかった。

次に空気雰囲気中において、⑬, ⑭, ⑮はろう材量が多くフラックス量が少量の場合であり、⑯, ⑰, ⑱は、フラックス量とろう材量どちらも少量の場合の結果である。これら⑬から⑱までの流動係数は 0.87~0.97 であり、Fig. 7 に示すようにフィレットの形状も良好であった。

以上 3003 合金を母材として用いた場合、40%Zn のろ

Table 3 Results of brazability tests with T-joint specimen

Sample No.	Brazing sheet*		Atmosphere (1 dm ³ /min)	F_w : flux** (kg/m ²)	M_w : filler metal weight (kg/m ²)	F_w/M_w	Filler thickness (μ m)	V_M : filler metal volume (cm ³)	V_F : fillet volume (cm ³)	$K_F = V_F/V_M$ flow factor
	core alloy	cladding filler alloy								
①	3003	12%Si	N_2	0.438	0.199	2.20	75	0.0307	0.0294	0.958
②		30%Zn		0.860	0.152	5.66	46	0.0201	0.0193	0.960
③		40%Zn		0.769	0.170	4.52	48	0.0205	0.0196	0.956
④		12%Si		0.063	0.331	0.19	125	0.0529	0.0514	0.972
⑤		30%Zn		0.093	0.186	0.50	57	0.0186	0.0183	0.984
⑥		40%Zn		0.059	0.279	0.21	78	0.0324	0.0308	0.951
⑦		12%Si		0.081	0.093	0.87	35	0.0104	0.0100	0.962
⑧		30%Zn		0.124	0.080	1.55	21	0.0087	0.0081	0.931
⑨		40%Zn		0.075	0.081	0.93	22	0.0087	0.0080	0.920
⑩		12%Si		0.0	0.116	0.0	44	0.0130	0.0	0.0
⑪		30%Zn		0.0	0.156	0.0	48	0.0188	0.0	0.0
⑫		40%Zn		0.0	0.134	0.0	38	0.0127	0.0	0.0
⑬	3003	12%Si	air	0.045	0.497	0.09	188	0.0803	0.0784	0.976
⑭		30%Zn		0.036	0.267	0.13	81	0.0340	0.0324	0.953
⑮		40%Zn		0.040	0.338	0.12	95	0.0386	0.0358	0.927
⑯		12%Si		0.045	0.078	0.58	29	0.0093	0.0081	0.871
⑰		30%Zn		0.074	0.070	1.06	21	0.0087	0.0081	0.931
⑱		40%Zn		0.059	0.093	0.63	26	0.0102	0.0089	0.873
⑲	55Mg	40%Zn	N_2	1.615	1.247	1.30	350	0.0778	0.0550	0.707

* 12%Si: Al-12 mass%Si, 880 K, 6 min. 30%Zn: Al-5.8 mass%Si-30 mass%Zn, 848 K, 6 min.

40%Zn: Al-4.2 mass%Si-40 mass%Zn, 838 K, 6 min. 55Mg: base metal with Al-5.5 mass%Mg, 838 K, 4 min.

** Chloride flux same as Table 1.

Fig. 6 Cross sections of fillets in T-joint specimens with 3003 alloy as the base metal after brazing with chloride flux for 6 min in N_2 atmosphere.

①, ④, ⑦ : Al-12 mass%Si, 880 K. ③, ⑥, ⑨ : Al-4.2 mass%Si-40 mass%Zn, 838 K.

Fig. 7 Cross sections of fillets in T-joint specimens with 3003 alloy as the base metal after brazing with chloride flux for 6 min in air atmosphere.

⑬, ⑯ : Al-12 mass%Si, 880 K.
⑮, ⑯ : Al-4.2 mass%Si-40 mass%Zn, 838 K.

Fig. 8 Cross section of fillet in T-joint specimen after brazing with chloride flux at 838 K for 4 min in N_2 atmosphere.

filler metal: Al-4.2 mass%Si-40 mass%Zn
base metal: Al-5.5 mass%Mg

う材ではろう材量の多少に拘わらず838 Kの温度で、窒素および空気いずれの雰囲気でも良好なろう付性結果が得られた。

次に40%Zn合金ろう材をAl-Mg系に適用した逆T形試験片によるろう付性試験を、窒素雰囲気中で、予熱5分間、ろう付時間4分間で行った。垂直材のブレイジングシート母材にAl-5.5 mass%Mg合金、水平材に3003合金を用いた場合および垂直材のブレイジングシート母材に3003合金、水平材にAl-5.5 mass%Mg合金を用いた場合においてはフィレットが形成した。しかし垂直材、水平材とも母材にAl-5.5 mass%Mg合金を用いた場合では、十数回試みたがそのほとんどはろうが流れず、フィレットはできなかった。ただし、その中でろう材量とフラックス量ともに極端に多くした場合にはフィレットが形成された。その結果をTable 3の⑲とFig. 8に示す。Fig. 8を見ると垂直材にはまだろうが流れず残っており、流動係数も0.707と低い値であった。この難ろう付性の原因としては、ブレイジングシートを作成する際のホットディップの時点あるいはろう付試験中に、母材中のマグネシウムが溶融ろうへ拡散して¹⁰⁾ろう材の組成が変化することや、水平材として用いたAl-5.5 mass%Mg合金の酸化皮膜を今回用いたフラックスでは取りきれず、ろう材との濡れ性が悪いためにフィレットが形成されないこと等が考えられるが、いずれもこれらを裏付ける確証が得られておらず、今後の検討課題となった。しかし、今回用いた母材中のマグネシウム濃度は、5.5 mass%と非常に高いので、これより数%低い濃度であれば、40%Zn合金のろう材を用いた低温フラックスろう付が可能と思われる。

4. 結 言

Al-Si-Zn 系の熱分析実験を行い、この系の共晶組成合金をろう材として用い、ろう材の広がり性およびろう付性試験を行い、低温ろう付の可能性を検討した結果、次のようなことがわかった。

(1) Al-Si-Zn 系の共晶組成および共晶温度を熱分析法によって求め、アルミニウム隅側の状態図の一部を作成した。これらの中の一つの共晶組成は Al-4.2 mass% Si-40 mass% Zn で、その共晶温度は低温ろう付に充分適用できる 808 K であった。

(2) この Al-4.2 mass% Si-40 mass% Zn 共晶合金をろう材に用い、3003 合金を母材とするろう材の広がり性試験においては、フラックスが少量でも十分に広がることがわかった。しかしフラックスを用いない場合は、今回用いたすべてのろう材が広がらなかった。

(3) 逆 T 形試験片によるろう付性試験においては、3003 合金を母材として、Al-4.2 mass% Si-40 mass% Zn をろう材として用いた場合、窒素および空気雰囲気いずれにおいても、用いたフラックス量、ろう材量の多少に拘わらず、838 K の温度で良好なろう付性を示した。

(4) Al-4.2 mass% Si-40 mass% Zn ろう材を Al-Mg 系

に適用した窒素雰囲気フラックスろう付性試験においては、逆 T 形試験片の母材として、垂直材、水平材いずれか一方に Al-5.5 mass% Mg 合金を、他方に 3003 合金を用いた場合はフィレットが形成し、垂直材、水平材とも Al-5.5 mass% Mg 合金を用いた場合はフィレットの形成がよくなかった。

参 考 文 献

- 1) 今泉重威：軽金属溶接，**14** (1976)，569.
- 2) 竹本 正，岡本郁男：軽金属，**35** (1985)，405.
- 3) W. W. Cooke, T. E. Wright and I. A. Hirschfield: Weld. J., **57** (1978), No. 12, 23.
- 4) 川瀬 寛，山口元由，小山 斎：軽金属溶接，**28** (1990)，193.
- 5) 藤田浩一，岡田光司，山口元由：軽金属学会 第 83 回秋期大会講演概要，(1992)，213.
- 6) 竹本 正，岡本郁男，吉岡浩一：軽金属学会 第 67 回秋期大会講演概要，(1988)，165.
- 7) Amer. Soc. for Metals: Metals Handbook, Vol. 6 (1973), 8th ed., 675.
- 8) 軽金属溶接構造協会規格：軽金属溶接，**29** (1991)，382.
- 9) 竹本 正：軽金属，**41** (1991)，639.
- 10) 工藤 元，竹内章二，当摩 建：軽金属，**41** (1991)，699.