溶融 Al-Si-Mg 合金中における固体 Al の溶解現象*

有賀 正** 正路 美房***

Dissolution of Solid Aluminium in Molten Al-Si-Mg Alloys*

by Tadashi Ariga** and Yoshihisa Shoji***

A basic study of aluminum brazing has been made of the reaction between aluminum base metal and Al-Si-Mg brazing filler metals from the viewpoint of dissolution kinetics. The dissolution of solid aluminum in molten Al-Si-Mg alloys was studied under static and isothermal conditions. The solid aluminum cylinders were immersed in molten Al-12.6%Si-Mg alloys with magnesium increasing up to 5% under the argon atmosphere in the temperature range from 571 to 603°C. The rates of dissolution of solid aluminum in molten Al-Si-Mg alloys were dependent on the temperature and the magnesium concentration. The obtained values of dissolution rate constant increased with increasing magnesium concentration in solutions and temperature. The natural convections were produced by the large density differences between the boundary layer adjacent to the solid aluminum and the molten alloy. Consequently, the natural convections exerted an influence on the dissolution phenomenon. It was concluded that the rates of dissolution were controlled by the diffusion process of dissolved atoms through the boundary layer adjacent to the dissolving surface of the solid aluminum.

The dissolution of solid aluminum in molten Al-Si-Mg alloys was studied under static and isothermal conditions. The rates of dissolution of solid aluminum in molten Al-Si-Mg alloys were dependent on the temperature and the magnesium concentration. The obtained values of dissolution rate constant increased with increasing Mg concentration in solutions and temperature. It was concluded that the rates of dissolution were controlled by the diffusion process in the solutions.

I. 緒 言

ろう接における接合部断面を顕微鏡で観察すると、母材金属がろう材中へ溶解した後が見られる。この溶融ろう材中への母材金属の溶解は、接合部の機械的諸性質を考察する上に重要な問題となる。特に溶解の大きな母材とろう材との組合せにおいては、時には有効であるが、又ある場合には脆い金属間化合物層を形成して、ろう接における基礎現象として、接合部に大きな影響を与える。ろう接に関係した溶解現象の研究は、これまでにいくつかの報告がなされているが¹⁻⁹⁾、アルミニウム用ろう材として実用的に重要な、Al-Si-Mg 合金系と被接合材料である固体 Al についての研究はこれまでほとんど行われていないようである。そこで本研究は真空ろう接に広く使用されているところの Mg を添加した Al-Si 合金に着目して、この合金の溶融中における固体 Al の溶解状態を一定温度の静止溶融中で測定し、各温度について溶解の速度曲線、溶解速度定数を求め、溶解現象の機

構について速度論的立場より検討した。

II. 実験方法

合金の溶製は母合金 (Al-30% Si, Al-10% Mg) と純 Al (99.99%) を用いて行った。各組成合金の融点 (液相線温度) は熱分析法により測定した。実験に使用した合金の成分、融点、実験温度を Table 1 に示す。なお 1 回の実験に用いた溶解合金は 50g であり、これは実験毎

Table 1 Experimental conditions in this work.

Molten metal composition (wt %)	Melting point (°C)	Exp. temp. (°C)
Al-12.6% Si	578	593 598 603
Al-12.6% Si-1% Mg	572	587 592 597
Al-12.6% Si-3% Mg	577	577 582 592
Al-12.6% Si-5% Mg	553	571 578 588

*原稿受付 昭和52年12月16日 (昭和52年度春季全国大会にて発表)

**正 員 東海大学工学部 Member, Faculty of Eng., Tokai University

***学生員 東海大学大学院 Student Member, Graduate School, Tokai University

① Al sample ② Molten Al-Si-Mg ③ Graphite crucible
④ Metal block ⑤ Furnace ⑥ Ar gas inlet
⑦ Stainless steel wire ⑧ Thermocouple ⑨ Refractory
⑩ Graphite guide

Fig. 1 Experimental apparatus.

Fig. 1 Experimental apparatus.

に取替えた。固体の Al 試料は、純度99.9%の 16 mmφ の丸棒を用い、これを 40 mm の長さに切断し、上下面に 4 mmφ、深さ 10 mm のネジを切り Al 試料の上下面に黒鉛板を取り付けた。この黒鉛板は実験時において、Al 試料を黒鉛ルツボの中央部に垂直に位置させると同時に溶解を円柱の側面にのみ限定させる作用をする。固体 Al 試料は、組織の均一化をはかるため、アセトンで脱脂した後、500℃ で 7 時間 Ar ガス雰囲気中で焼鈍を行った。焼鈍後 Al 試料は、化学研磨により表面を清浄にし実験に供した。使用した実験装置を Fig. 1 に示す。均一な熱的条件下で反応を行わせるために鉄製のブロック（外径 100 mmφ、内径 45 mmφ、高さ 100 mm）を用い、その中に黒鉛ルツボ（外径 45 mmφ、内径 26 mmφ、高さ 90 mm）を入れた。実験条件は、恒温、静止熔融、Ar ガス雰囲気（2 l/min）で行った。実験操作は、Al 試料を塩浴中に浸漬し、あらかじめ Al 試料を実験温度に予備加熱する。Al 試料が十分に実験温度に保持された後、すばやく黒鉛ルツボ内の熔融 Al-Si-Mg 合金中に浸漬した。この際 Al 試料に付着した塩化物は、浸漬時において溶融合金上を覆いフラックスの役割をする。所定の時間浸漬した後、溶融合金中より Al 試料を引き出し表面の付着合金を取り除いた後、浸漬前後における Al 試料の重量変化を精密天秤を用いて計量した。なお Al 試料の重量変化より溶融合金中の Al 濃度を計算で求め

た。

III. 実験結果および考察

III-1 溶解反応に関する理論

熔融金属中での固体金属の溶解反応速度は、固体表面から固体近接の液体層へ固体原子が溶出する界面の反応速度と、その液体層から溶液内部へ溶質が移動する拡散速度との相対的な大きさによって支配される。これら二つの過程から次のような溶解の反応速度式（Berthoud の式）が導かれる^{10,11)}。

$$\frac{dn}{dt} = K \frac{A}{V} (n_s - n) \\ = \frac{K_S (D/\delta)}{K_S + (D/\delta)} \cdot \frac{A}{V} (n_s - n) \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 K : 溶解の速度定数 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

A : 反応界面積 (cm^2)

V : 液体の体積 (cm^3)

n_s : 液体中の溶質飽和濃度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

n : 反応時間 t 秒後の溶質濃度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

t : 反応時間 (sec.)

K_S : 界面反応の速度定数 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

D : 液体中の溶質の拡散係数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

δ : 拡散層の厚さ (cm)

ここで、反応速度を前述の二つの過程から推測すると溶解速度定数 K は、溶解速度が界面反応によって律速されるならば、

$$K = K_S = k \frac{n_a}{n_s} \quad \dots\dots (2)$$

k : 固体が液体中へ溶解する振動因子

(Frequency factor)

n_a : 固体表面における単位面積当りの原子数

n_s : 液体中の溶質飽和濃度

であり、一方溶解速度が固体近接の境界層における拡散によって律速されるならば、

$$K = \frac{D}{\delta} \quad \dots\dots (3)$$

となる。さらに (1) 式は溶質のモル濃度が重量百分率に比例する濃度範囲において次のように書き直される。

$$\frac{dc}{dt} = K \frac{A}{V} (C_s - C) \quad \dots\dots (4)$$

C_s : 液体中の溶質飽和濃度 (wt%)

C : 反応時間 t 秒後の溶質濃度 (wt%)

$t=0$ のとき、 $C=C_0$ として (4) 式を積分すると次式が得られる。

$$l_n \left(\frac{C_s - C_0}{C_s - C} \right) = K \frac{A}{V} t \quad \dots\dots (5)$$

C_0 : $t=0$ における液体中の溶質濃度 (wt%)

ところで上式においては溶解反応中で反応界面積 A およ

び液体の体積 V が不変であるとして導かれている。しかしながら本実験では後の結果考察で述べるように他の系に比較して固体の溶解量が多いため、反応界面積および液体の体積についての補正が必要である。それらの補正は次式によって行った。

$$A = A_0 - \frac{A_0 - A_t}{\sqrt{2}} \quad \dots\dots(6)^*$$

A_t : 反応時間 t 秒間における平均反応界面積 (cm^2)

A_0 : $t=0$ における反応界面積 (cm^2)

又体積は、

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \Delta V \\ &= \frac{W_0}{\rho_L} + \frac{\Delta W}{\rho_S} \quad \dots\dots(7) \end{aligned}$$

V : 反応時間 t 秒後における液体の体積 (cm^3)

W_0 : $t=0$ における液体の重量 (g)

ρ_L : 液体の密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ΔW : 反応時間 t 秒間における固体の重量減少量 (g)

ρ_S : 固体の密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

III-2 熔融 Al-Si-Mg 合金中への固体 Al の溶解

各溶融合金中における Al 濃度と浸漬時間の関係を Fig. 2~5 に示す。各図とも同様の傾向を示している。つまり、溶融合金中における Al 濃度の変化は、浸漬時間、実験温度、溶融合金成分のそれぞれに依存している。すなわち、浸漬時間の経過にともない溶融合金中の Al 濃度は指数関数的に増加しており、各溶融合金、各温度において一定の飽和値に近づくことがわかる。この飽和値は状態図での各実験温度における液相線の Al 濃度に相当する。また各溶融合金において、温度が高くなるにしたがって浸漬時間に対する Al 濃度の変化が大きくな

Fig. 2 Concentration-time relationships for Al-12.6 wt%Si alloy.

*反応時間と反応界面積との関係は、実験によると、反応時間の平方根と界面積との間には直線関係が成り立つ、よって(6)式が導かれる。

Fig. 3 Concentration-time relationships for Al-12.6 wt%Si-1wt%Mg alloy.

Fig. 4 Concentration-time relationships for Al-12.6 wt%Si-3wt%Mg alloy.

Fig. 5 Concentration-time relationships for Al-12.6 wt%Si-5wt%Mg alloy.

り、各溶融合金、各温度でそれぞれ特有の溶解曲線を示す。(5)式における左辺の $\ln(C_S - C_0/C_S - C)$ を縦軸に、右辺の $A/V \cdot t$ を横軸にとり各測定値をプロットしたものを Fig. 6~9 に示す。(5)式より、図におけ

Fig. 6 Relation between $\ln (C-C/C-C)$ and $A/V.t$ for Al-12.6 wt% Si alloy.

Fig. 7 Relation between $\ln (C-C/C-C)$ and $A/V.t$ for Al-12.6 wt% Si-1 wt% Mg alloy.

Fig. 8 Relation between $\ln (C-C/C-C)$ and $A/V.t$ for 1 Al-12.6 wt% Si-3 wt% Mg alloy.

る直線の傾きが各溶融合金, 各温度における溶解速度定数 K を示すことになる。しかし, Fig. 6~9 は見るように本実験の結果は, 全体に直線関係を示さず, 浸漬時間が長くなるにつれて, すなわち溶融合金中の Al 濃度が飽和値に近づくにしたがって, 直線関係からずれる傾向にある。長時間の反応における直線関係からのこのずれ

Fig. 9 Relation between $\ln (C-C/C-C)$ and $A/V.t$ for Al-12.6 wt% Si-5 wt% Mg alloy.

Fig. 10 Relation between solution rate constants and temperature.

は, 一定温度での溶解反応過程において溶解速度定数 K が変化したことを示す。溶解速度定数 K の値を温度に対してプロットしたものを Fig. 10 に示す。この速度定数 K は Fig. 6~9 において反応時間が短く (5) 式の直線関係を示す範囲内におけるもので, 長時間で直線関係からずれる場合は結果に入れていない。各成分とも, 温度が高くなるにしたがって溶解速度定数 K の値は大きくなっている。また同一温度においては溶融合金中の Mg 含有量が多くなるにしたがって溶解速度定数 K も大きくなっている。よって, ろう材中への Mg の添加は母材 Al の溶解速度を大きくさせる傾向があると思われる。従来溶解速度定数 K は, アーレニウス型の活性化過程をとることが知られている。そこで絶対温度 T の逆数に対して $\ln K$ をプロットしたのが Fig. 11 である。図より溶解のための活性化エネルギー Q を求めると, 溶融合金成分が Al-12.6% Si の場合は $Q=50$ KCal/mol, Al-12.6% Si-1% Mg は, $Q=62$ KCal/mol, Al-

Fig. 11 Temperature dependence of solution rate constants.

12.6% Si-3% Mg は、 $Q=72$ KCal/mol, Al-12.6%Si-5% Mg の場合は、 $Q=20$ KCal/mol となる。各溶融合金成分における Q の値の比較より、一般的に Mg 含有量の増加により溶解反応は起こりやすくなる。溶解速度定数 K は溶解速度が界面反応によって律速される場合 (2) 式によって示され、また固体近接の境界層における溶質の拡散によって律速される場合 (3) 式で示される。ところで各溶融合金において温度一定ならば、(2) 式における $\bar{K}$ および n_a, n_s はいずれも一定のはずであり、したがって界面反応律速の場合、溶解速度定数 K は溶解過程では一定である。しかし溶解反応が拡散律速の場合、(3) 式における溶質の拡散係数 D は溶融合金中での Al 濃度の変化および自然対流によって変りうる。本実験における浸漬後の固体試料の形状は、浸漬時間が長くなるにしたがい試料の溶解が大きくなるのと同時に試料の上部と下部では溶解量が異なる。この現象は固体金属が溶解して生ずる溶質飽和の溶融合金と溶融合金内部との密度差を起因とする自然対流の影響によることが義輪ら¹²⁾によって報告されている。この自然対流の大きさは上述の密度差に比例すると考えられている。したがって溶解反応が飽和状態に近づくにつれて、上述の密度差が小さくなり、溶解反応に影響する自然対流の大きさが減少する。これは前述の試料の形状変化が飽和溶液になるにしたがいなくなる傾向にあることから推測できる。つまりこのような溶解反応に対する自然対流の影響が本実験での溶解速度定数 K の変化に作用するものと考えられる。そのことより溶融 Al-Si-Mg 合金中への固体 Al の溶解反応は固体近接の境界層における溶質の拡散によって律速されるものと考えられる。ま

た一方溶解反応後の固体試料の表面状態より溶解の律速過程を推測することが可能であるとされている。Lommel ら^{13,14)} によれば、界面反応律速の場合は結晶粒により溶解の度合が異なり、溶解後の固体金属表面は平滑でないとされ、拡散律速の場合は平滑であるとされている。本実験における固体試料の表面状態は、各合金成分いずれも平滑であった。したがってこのことから、本実験における溶解反応は拡散律速であると考えられる。

IV. 結 言

溶融 Al-Si-Mg 合金中への固体 Al の溶解現象を、恒温静的条件のもとで測定して次の結果を得た。(1) 溶融合金中の Al 濃度の変化は、浸漬時間、測定温度、溶融合金成分のそれぞれに依存している(2) 一定温度での溶解反応過程において溶解速度定数 K の変化が見られたが、これは自然対流の影響によるものだと考えられる。(3) 密度差による自然対流のため、浸漬後の円柱試料の形状変化は、上部は下部で大きく異なった。これは実際のろう接において、母材の融け落ちの原因になるものと思われるので考慮する必要がある。(4) Al-Si-Mg 合金における Mg の添加は溶解反応を起こしやすくするものと考えられる。(5) 溶解反応に対する自然対流の影響および浸漬後の固体試料の表面状態より、本実験における溶解反応は拡散律速と考えられる。

本研究の試料成分の分析は古河電工中央研究所の御好意によりました。ここに厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) C.M. Craighead, E.W. Cauthone and R.I. Jaffee: Trans AIME, 215 (1955), 81.
- 2) 川勝, 山口: 金属学会誌, 31(1967), 1387
- 3) Z.P. Saperstein and M.A.H. Hows: Weld. J., 47 (1968), 162s.
- 4) 小坂, 町田, 平井: 金属学会誌, 33(1969), 465
- 5) W.G. Bader: Weld. J., 48 (1969), 551S.
- 6) 石田: 溶接学会誌, 39(1970), 259
- 7) " " 39(1970), 452
- 8) " " 40(1971), 1032
- 9) " : 金属学会誌, 35(1971), 958
- 10) E.A. Moelwyn-Hughes: The Kinetics of Reactions in Solution, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, (1947), 374.
- 11) J.R. Weeks and H. Gurinsky: Liquid Metals and Solidification, ASM, Ohio, (1958), 106.
- 12) 小坂, 義輪: 鉄と鋼, 52(1966), 539
- 13) J.M. Lommel and B. Chalmers: Trans. AIME, 215 (1959), 499.
- 14) 義輪, 小坂, 水田, 鉄と鋼, 50(1964), 120.