Mg 含有アルミニウム合金の非腐食性フラックスとの反応およびろう付性*

竹本 正**, 松縄 朗**, 澁谷 季弘***

Reaction and Brazeability of Magnesium containing Aluminum Alloys with Non-corrosive Flux

by Tadashi TAKEMOTO**, Akira MATSUNAWA** and Toshihiro SHIBUTANI***

Brazeability and the reaction between base metal containing magnesium and non-corrosive flux have been investigated in relations to the magnesium content in base metal, brazing temperature and holding time. The flux used was $\text{KAlF}_4\text{-K}_2\text{AlF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ system non-corrosive flux. Brazeability was evaluated by the fillet formation test on tee type specimen consisted of vertical member of brazing sheet and horizontal member of base metal. Brazing was conducted in high purity argon gas atmosphere and maintained at 873 K for 300 s. The increase in magnesium content in base metal drastically lowered the fillet formability, moreover, the flux penetrated into magnesium containing base metal preferentially along grain boundaries. The flux reacted with magnesium in base metal and formed compounds of KMgF_3 and MgF_2 . The poor brazeability of the alloys with magnesium is attributable to the reaction between flux and magnesium that consumes the amount of supplied flux resulted in the lower efficacy of flux. The penetration depth of flux into base metal depended on the holding time and temperature, especially the depth was remarkably affected by the spread area of flux, i.e., the amount of supplied flux per unit area. The wide spreading at higher temperature reduced the penetration, whereas the small spread area at lower temperature enhanced the penetration depth. Accordingly, the plots between the penetration depth and the square root of holding time showed parabolic relations that indicates the consumption of flux. The consumption of flux resulted in the combination of oxygen with compounds.

Key Words: Atmospheric brazing, Non-corrosive flux, Al-Mg alloys, Penetration of flux, Aluminum brazing

1. 緒 言

ふっ化物系非腐食性フラックスを用いたアルミニウムのろう付¹⁾²⁾は、真空ろう付法と比べて継手の耐食性に優れ、ろう付結果も安定している。さらに、フラックス残渣はアルミニウム表面に強固に付着し、水に不溶性であるため、腐食が起こらないことから後洗浄工程を省略できるという利点も有する³⁾。このため、自動車用熱交換器類の製造用ろう付法⁴⁻⁶⁾として幅広く採用されている。

ところで、高強度アルミニウム合金はMgまたはZnを含有しているが、一般にこれらの合金は、ろう付性が劣ることが知られている^{6,7)}。このため、熱交換器材料の軽量薄肉化における高強度材料適用のネックとなっている。すなわち、ふっ化物系非腐食性フラックスを使用したMg含有アルミニウム合金では、0.5% Mg以上でろう付性が極端に劣り実用的でないとされている⁸⁾。しかし、ろう付性が劣るメカニズムやフラックスと母材中のMgとの反応およびろう付性との関係については十分に明らかにされていない。

そこで本研究では、非熱処理系市販3000系合金および高純度Al-Mg二元合金を用い、ふっ化物系非腐食性フラックスとMg含有母材との反応を検討することにより、ろう付性が劣るメカニズムを明らかにし、得られた結果をもとに、ろう付性改善のための指針を得ることとした。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

本研究では母材としてMg含有量の異なる3000系合金および高純度Al-Mg二元合金を用いた(板厚, 2 mm)。化学組成をTable 1に示す。ろう付にはBA4045 (Al-10% Si) ろうを3003心材にクラッドしたブレージングシート(片面クラッド, クラッド率: 10%, 厚さ: 1.0 mm, 以下BSと記す)を用いた。

本研究では、フラックスにふっ化物系非腐食性フラックスとして、 $\text{KAlF}_4\text{-30 mass\% K}_2\text{AlF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾(以下KAフラックスと略す)を用いた。

2.2 ろう付性評価方法

ろう付性を評価する方法はいくつかある⁹⁾。本実験においてはフラックスの効果を厳密に評価できるとされる⁹⁾逆T継手試験法を採用した。本実験方法の概略図をFig. 1に示す。逆T継手試験片には、BS(板厚1 mm)を垂直材に、市販のアルミニウム合金3003, 3004, 3005および3000系市販材のMnおよび不純物元素(主に、Fe, Si, Cu)の影響を除いたMgのみの影響をみるために、Mg含有量を変化させた高純度Al-Mg二元合金(板厚2 mm)を水平材に用いた。フラックスは、BSのクラッド側中央に一定量を設置し

Table 1 Chemical composition of base metals, mass%.

Base metal		Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Al
3 × × ×	A3003	0.001	0.23	0.52	0.15	1.16	Bal.
	A3005	0.41	0.23	0.50	0.15	1.15	Bal.
	A3004	0.99	0.24	0.50	0.15	1.15	Bal.
High purity Al-Mg alloy (HP Al-Mg)	0.5 %Mg	0.51	0.01	—	—	—	Bal.
	1.2 %Mg	1.18	0.01	—	—	—	Bal.
	1.4 %Mg	1.35	—	—	—	—	Bal.
	1.9 %Mg	1.85	—	—	—	—	Bal.
	2.2 %Mg	2.24	—	—	—	—	Bal.
	3.2 %Mg	3.18	—	—	—	—	Bal.

*原稿受付 平成8年5月7日 平成7年第40回界面接合研究委員会にて発表

**正 員 大阪大学接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

*** 大阪大学大学院(現在: 神戸製鋼所) Graduate School, Osaka University (Present Address: Kobe Steel Ltd.)

Fig. 1 Shape and size of brazing test specimen.

た。試験片はBS, 母材とも1% HF-2% HNO₃ 水溶液にて表面を洗浄し, ステンレス鋼線で組立てた。ろう付性は以下により判定した。

a) フィレット形成能: ろう付後, BSのクラッド側(サイドA)および反対側(サイドB)におけるフィレット形成長さ(それぞれ F_L^A , F_L^B)を測定し, BSの長さ(50 mm)に対するフィレット長さの割合を百分率で表したものの。

$$\text{フィレット形成能} = 100 \cdot F_L^A / 50 \text{ および } 100 \cdot F_L^B / 50 \quad (\%)$$

b) 断面観察: 試験片長手方向中央部断面において, クラッドしたろうの流動係数(k), フラックスの母材への侵入深さ(d)などを求めた。

流動係数(k)はフィレット形成に寄与するろうの割合で, 次式により求めた。

$$k = (t_0 - t) / l$$

t_0 : ろう付前のBSの厚さ, t : ろう付後のBSの厚さ, l : ろう付前のBSのクラッド厚さ

なお, d の測定はBSを用いず, 母材上に一定量のフラックスのみを設置し, ろう付熱履歴を与え, その広がり面積(S)と侵入深さ(d)を中央断面にて測定した。

ろう付は高純度アルゴン(99.999%, 酸素濃度3 ppm以下, 露点208 K以下)中で行い, 室温から保持温度まで約900 sで昇温し, 873 Kで300 s保持を標準とした。

3. 実験結果および考察

3.1 フラックス量とろう付性

ろう付性に及ぼす母材Mg含有量の効果を最も良く現わすことのできるフラックス使用量を決定するために, 母材に市販合金を用いてフィレット形成能に及ぼすフラックス量の影響を検討した。実験結果をFig. 2に示す。いずれの条件においても, ろう材のクラッド側でフラックスを設置したサイドAの方が, 反対側のサイドBよりもフィレット形成能は高い。また母材中のMg含有量が増加すると, フィレット形成能が低下する傾向が見られる。フラックス量が10 mgではいずれの合金においてもフィレット形成能が100%となっており差が認められない。一方フラックス量が0.1 mgではMgを含有しない3003においてもフィレットが100%形成されていない。フラックス量が1 mgでは, 3003はサイドA, サイドBともフィレットが100%形成されており, 各合金間の差も明瞭に見られる。したがって, 以下の逆T継手試験においては, フラックス量1 mgを標準とした。

3003におけるフラックス量と流動係数の関係を調べたと

Fig. 2 Effect of flux amount used on fillet formability of commercial base metals after brazing at 873 K for 300 s.

Fig. 3 Effect of magnesium content in base metal on fillet formability.

ころ, フラックス量0.1 mgでは約0.3であったが, 1 mgおよび10 mgでは0.6を越えて一定となった。このことから, フラックス量が0.1 mgでMgを含有しない3003において, フィレット形成能が100%に達しなかったのは, フラックス量が少なく, フラックス作用が十分発揮できなかったことと, この事に関連してブレイジングシートから溶融ろうが十分に流動しなかったために, フィレット形成用のろうの量が不足したことがあげられる。

3.2 Mg含有母材のろう付性

母材Mg含有量のフィレット形成能に及ぼす影響をサイドAおよびサイドBについてFig. 3に示す(フラックス量1 mg)。市販合金(3003, 3004および3005)と, 高純度Al-Mg二元合金とはほぼ同じ曲線上にあり, ろう付性はMg含有量で決定されており, 不純物の影響は明瞭ではない。ろう材のクラッド側でフラックスを設置したサイドAの方が反対側のサイドBよりもフィレット形成能は高い。サイドA, サイドBともMg含有量が増加するにしたがってフィレット形成能は低下していき, 2%以上ではほとんどフィレットは形成されない。

Fig. 4は3004母材を用い, ろう付後のフラックス残渣をX線回折により同定した結果を示す。フラックス成分の他

に、Mg との反応生成物である KMgF_3 および MgF_2 が同定された。これらの融点は KMgF_3 が 1343 K、 MgF_2 が 1543 K¹⁰⁾ で、一般に高融点化合物は安定で、ろう材とのぬれ性が劣る。さらに、Mg とフラックスの反応によって、一定量供給したフラックスが消費されるために Mg 含有母材のろう付性が低下したといえる。

Fig. 5 はろう付後の試料中央部断面のフィレット水平部先端の EPMA 分析結果である。写真の右側は溶融ろうによるエロージョン部で Si がみられるが、左側は母材でありフラックス成分である K や F が母材内部に侵入しており、K や F と同じ場所で Mg が濃化している。したがってこのような部分は、X 線回折で同定された KMgF_3 や MgF_2 を形成していると考えられる。また母材内にはろう付雰囲気中の不純物である酸素も検出されている。フラックス成分の母材内への侵入は結晶粒界で優先的に起こっている。一

方、Mg を含有しない 3003 ではフラックス成分の母材内への侵入は見られなかった。すなわちフラックス成分の母材内への侵入は、Mg 含有母材特有の現象であり、フラックスと母材内の Mg との反応が原因であるといえる。

母材の Mg 含有量と逆 T 継手試験片中央の流動係数の関係を調べたところ、Mg 含有量にかかわらず流動係数はほぼ一定の値 (0.62~0.66) をとった。流動係数に母材の Mg 含有量が影響しないのは流動係数を垂直材 BS から流れ出したろうの割合で求めているためで、この測定法による流動係数は BS 皮材(ろう)とフラックスとの反応には影響されるが、母材組成には影響を受けないことになる。すなわち、Fig. 3 において、フィレット形成率が母材 Mg 含有量の影響を大きく受けているのは、垂直材 BS のろうの流動量の差異ではなく、ろうと母材のぬれやフラックスと母材の反応に起因している。

3.3 Mg 含有母材とフラックスとの反応

Mg 含有母材は KA フラックスと反応し、 KMgF_3 や MgF_2 等の高融点化合物を形成することが明らかとなった。このような安定な高融点化合物は溶融フラックスの流動性やろう材とのぬれ性に影響を与えられられる。また、化合物の生成によるフラックスの消耗によるろう付性の低下が考えられる。

そこでフラックスの母材への侵入深さに及ぼす温度と保持時間の影響を検討した。3004 母材を用い、保持時間を 300 s とした場合の保持温度の影響を Fig. 6 に示す。図にはフラックスの母材上での広がり面積も併示した。保持温度は、DTA 分析による本フラックスの溶融開始温度 811 K から

Fig. 4 X-ray diffraction line of flux residue after brazing with 3004 base metal.

3004 (1 mg), 873 K, 300 s

Fig. 5 EPMA analysis on cross section of 3004 base metal after brazing at 873 K for 300 s.

Fig. 6 Effect of holding temperature on spreading area of brazing flux (a) and penetration depth of brazing flux into 3004 base metal (b).

ろう付温度873 K までとした。保持温度838 K までは広がりおよび侵入深さともに小さな値を示しているが、それ以上の温度で広がり面積および侵入深さとも急増している。838 K は川瀬ら⁸⁾が同系統のフラックスの溶融温度としている温度に一致し、この温度から本フラックスも全体が液化し、広がり面積、侵入深さとも増大したと考えられる。このことから838 K は本系フラックスの液相線温度と考えられる。侵入深さもこの温度で急増するが、848 K より高温では次第に減少している。一方、広がり面積は温度上昇と共に大きくなる。そこで、広がり面積および侵入深さに及ぼす保持時間の影響を848 K、858 K および873 K の3水準で検討した。

各温度における保持時間の平方根とフラックスの3004母材上での広がり面積および侵入深さの関係をFig. 7に示す。フラックスの広がり面積は、873 K では昇温時に広がった面積が保持時間によって変化しておらず、ほぼ一定の値を示している。848 K および858 K では保持温度到達直後(保持時間0 s)ではほとんど広がっておらず、その後、保持時間の経過と共に広がり面積は急激に増加していく。858 K の方が848 K よりも大きな広がりを見せ、858 K は1.8 ks 保持で873 K とほぼ同じ値に到達している。

一方、フラックスの侵入深さは保持温度到達直後は温度の高い方が侵入深さは大きくなっているが、時間の経過と共に低温側の方が大きくなっている。すなわち、一定温度保持中の侵入速度は低温側の方が大きい。また、侵入速度を示す傾きが時間の平方根に対して直線ではなく、いずれの保持温度においても保持時間と共に減少しており放物線を描いている。これは時間経過と共に母材中のMg との反応が進みフラックスが消費されることと広がり面積が増加

Fig. 7 Relation between holding time and spread area (a) and penetration depth (b) at several temperatures.

Fig. 8 Optical micrograph of crps section of 3004 spread test specimen after heating at 873 K for 300 s.

していく事により、母材単位面積上に供給されているフラックス量が減少することに対応してフラックスの活性度が低下したものと考えられる。すなわち、高温保持ではフラックスが広い面積に広がるので、母材単位面積当たりのフラックス量が少なくなり、母材内部へのフラックスの侵入が小さくなったものである。したがって、本来、フラックスが十分に供給される条件下なら、温度上昇に連れて増大するものと思われる。

Fig. 8 に試料断面の光学顕微鏡写真を示す。広がり面積の小さな低温での長時間保持においてフラックスが深く侵入している(黒色部分)ことが明らかである。侵入は粒界を優先的に進行しているものとみられる。

Fig. 9 に873 K、6 ks 加熱後の広がり試験片断面のEPMA 分析写真を示す。フラックス侵入部分の化合物層に

Fig. 9 EPMA analysis on cross section of 3004 spread test specimen after heating at 873 K for 6 ks.

Oが多く検出される。848 Kの低温加熱においては、EPMAによる検出酸素濃度は低かった。したがって、Fig. 9に示される酸素はMg含有生成物と雰囲気中の酸素との反応によるものである。本系フラックスを使用したろう付は酸素と露点を制御した雰囲気ガス中で行なわれ、雰囲気中の酸素濃度の増大によってろう付性は低下する^{7,11)}。このことは本系フラックスが酸素存在下での活性力が低い、あるいは酸化抑制作用が劣ることなどにより、酸化性雰囲気では母材やろうの酸化皮膜を除去できないことと対応している。本実験の高温長時間加熱でフラックス成分との反応生成物中にOがみられたのは、長時間加熱に伴うMgとの反応によるフラックス活性力の低下（成分の変動、融点上昇に伴う液相量の減少など）や広がりによる母材表面上のフラックス量（厚さ）の低下により、表面に残存したフラックス成分のフラックスとしての有効な働きが低下したことによる。このため、高純度アルゴンガス雰囲気中の微量酸素がMgを含む生成物と反応し結合したものと思われる。

本実験で用いたKAフラックスでは、 $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ の脱結晶水現象が403 Kで起こり、ろう付温度では以下に示すように分解する⁷⁾。

KAフラックスとMg含有母材の化合物形成反応は、次のように推定される。

この反応によりフラックス中の $KAlF_4$ が消費され、 $KAlF_4$ と K_2AlF_5 の組成比が変化し、 K_3AlF_6 が増加する。使用フラックス組成（ $KAlF_4$ -30mass% $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ ）中の K_2AlF_5 の相対的割合が増加し、ろう付時に K_3AlF_6 が未溶解で存在するようになると、流動性が低下するなどフラックス作用が低下するとされている⁷⁾。したがって、Mgとの反応に伴う $KAlF_4$ の消費はろうの融点とも関係してろう付性を低下させていることになる。

本実験結果から、Mg含有母材のろう付性改善のために

は健全なフィレット形成能の確保に加えて、フラックス成分の母材への侵入防止を図らなければならない。この手段としては、Mg含有母材との反応性が低くかつフィレット形成能の優れたフラックスの開発、低温短時間ろう付、フラックスの粒界侵入低減のための母材の適切な熱処理法および表面処理法の検討などが考えられ、これらについては別途報告している¹²⁾。

4. 結 言

本研究では、Mg含有アルミニウム合金のふっ化物系非腐食性フラックスとの反応およびろう付性を検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

1) 母材のMg含有量がろう付性に及ぼす影響を検討した結果、母材のMg含有量が増加するとろう付性は低下した。これはフラックスが母材中のMgと反応することによる。フラックスと母材中のMgとの反応によるろう付性低下は下記の原因による。

a) Mgとフラックスとの反応にともなうフラックス組成の変化：特にフラックス成分の消費に伴う活性度の低下、融点の上昇による液相量の減少等がフラックスの効力を低下させる。

b) 高融点化合物 $KMgF_3$ 、 MgF_2 の母材表面での形成に伴うろうのぬれ性の低下。

2) 逆T継手試験片の断面をEPMAにより分析した結果、Mg含有母材結晶粒界を優先的にフラックスが侵入しており、母材中のMgと反応していた。フラックスの母材内への侵入は、疲労特性および機械的特性に悪影響を及ぼすと考えられるため、侵入深さの抑制が重要である。

3) フラックスの母材への侵入深さに、保持温度および保持時間が及ぼす影響を検討した結果、フラックスの侵入深さは、フラックスの母材上への広がり面積によって影響を受けた。このため、侵入速度は保持時間の経過とともに減少しており、侵入深さは時間の平方根に対して放物線を描いていた。これは高温ほどフラックスが広い面積に広が

るため、一定量のフラックス供給条件下では、フラックス量の減少、枯渇が起こり、反応速度が低下し、直線関係にならなかったと思われる。

4) 保持温度873 Kでは、フラックスの母材内への侵入部分で酸素が高濃度で検出された。これは、フラックスが母材中の Mg と反応したことによりフラックス成分が変化あるいは液相量の減少により、フラックスが本来持っている母材の保護作用が失われ、雰囲気中に極微量存在する酸素と Mg 含有化合物が反応したと説明できる。

本実験用試料は古河電気工業(株)メタル総合研究所、稲林芳人氏に作成いただいた。また、本研究は財団法人軽金属学会の援助を受けた。記して関係各位に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) W.E. Cooke, T.E. Wright and I.A. Hirshfield: Furnace Brazing of Aluminum with a Non-Corrosive Flux, Weld. J., 57-12 (1978), 23.
- 2) D.G.W. Claydon and A. Sugihara: Brazing Aluminum Automotive Heat Exchanger Assemblies Using a Non-Corrosive Flux Process, SAE International Congress Technical Paper Series, 830021, (1983).
- 3) 軽金属溶接構造協会: アルミニウムブレージングハンドブック, (1992), p. 167.
- 4) N.I. Steward: Mechanistic Aspects of the NOCOLOCK Flux Brazing Process, Furnace Brazing of Aluminum with a Non-Corrosive Flux, SAE International Congress Technical Paper Series, 870186, (1987).
- 5) J.G. McCubbin and R. Lemay: A Modification of the NOCOLOCK Flux Brazing Process to Produce Superior Corrosion Resistance of Black Surfaces, SAE International Congress Technical Paper Series, 900408, (1990).
- 6) 川瀬 寛: アルミニウムのろう付, 軽金属, 36-8 (1986), 514.
- 7) 川瀬 寛, 山口元由, 小山 斎: 非腐食性フラックスろう付における Al-Mg 合金のろう付性について, 軽金属溶接, 28-12 (1990), 534.
- 8) 川瀬 寛, 山口元由, 小山 斎: アルミニウムのろう付性に及ぼす $KAlF_4$ と $K_2AlF_6 \cdot H_2O$ の混合物フラックスの影響, 軽金属溶接, 28-5 (1990), 193.
- 9) 竹本 正: アルミニウムのろう付, はんだ付性の試験方法, 軽金属溶接, 23-8 (1985), 345.
- 10) 岩井克夫, 長谷川義治, 井口 健: アルミニウムの低温接合の現状と実用例, 軽金属学会第34回シンポジウム, (1989), p. 75.
- 11) 川瀬 寛: アルミニウムろう付技術の現状と工業生産への応用, 軽金属溶接, 28-4 (1990) 153.
- 12) 竹本 正, 澁谷季弘, 松縄 朗: 非腐食性フラックスと Mg 含有アルミニウム合金との化学反応およびろう付性の改善, 軽金属溶接, 35-1 (1997), 2.