アルミニウムろう付用 CsF-AlF₃ 系非腐食性フラックスの特性*

竹本 正**, 松縄 朗**, 澁谷 季弘***, 吉浦 陽三****

Characteristics of CsF-AlF₃ System Non-corrosive Flux for Brazing of Aluminum*

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

To investigate the brazing characteristics of three CsF-AlF₃ non-corrosive fluxes for aluminum, fillet formation test has been performed using magnesium containing base metal and zinc containing filler metals. The brazeability was evaluated by the length of formed fillet on tee-type joint and penetration depth of flux into magnesium containing base metals. The increase in magnesium content of base metal deteriorated the brazeability in all fluxes. The CsF-AlF₃ fluxes showed inferior brazeability to KAlF₄-K₂AlF₆ flux, however, one of the CsF-AlF₃ flux with mole fraction of CsF/AlF₃=1.2 (CA flux) gave similar brazeability and narrower flux penetration depth for magnesium containing base metal. Brazeability and flux penetration depth were closely related to fluorine content per unit mole of flux, the increase of fluorine content enhanced fillet formation, however, it enhanced penetration simultaneously. The CA flux offered excellent brazeability for zinc containing filler metal, whereas KAlF₄-K₂AlF₆ flux showed poor brazeability in filler metal more than 5%Zn. The use of CA flux is recommended for brazing of magnesium containing base metals and zinc containing filler metals.

Key Words: Aluminum brazing, Non-corrosive flux, Mg containing base metal, Zn containing filler metal, CsF-AlF₃ flux

1. は じ め に

非腐食性フラックスを用いたアルミニウムろう付¹⁻⁷⁾は、その優れた接合性と残渣の安定性から自動車用熱交換器類に多用されている⁴⁻⁷⁾。特に、真空ろう付法では蒸気圧の高い Zn 含有材料の使用が不適格であるが、大気圧の雰囲気ガス中で行う本プロセスには、Zn 含有材料の使用が可能であり、Zn の犠牲陽極効果を生かした耐孔食性熱交換器^{8,9)}が製造できよう。非腐食性フラックスは、KAlF₄-K₂AlF₆ 系を基本にいくつかの組成がある^{1,3,10)}が、他のろう付法と同様に、Mg 含有合金のろう付性が劣る³⁾ために熱交換器類の高耐圧化や軽量化の観点から改善が必要である。ろう付性に劣る原因は本系フラックスが Mg と反応し高融点化合物を形成すること¹¹⁾であり、さらにフラックス成分が Mg と反応生成物を形成しながら主として結晶粒界に沿って母材中へ侵入して行く^{12,13)}。

一般に、低温ろう付はフラックスと素材との反応性が低下するのでフラックスの侵入防止には有効と思われる¹⁴⁾。

低融点で使用可能な非腐食性フラックスとして CsF-AlF₃ 系フラックスがいくつか開発されているが、その詳細な検討報告例はない。また、前述のように本ろう付プロセスの特徴の一つに Zn 含有材料の使用が可能であることがあげられるが、本系フラックスの Zn 含有材料とのろう付性は不明である。そこで本研究では CsF-AlF₃ 系フラックスの Mg 含有アルミニウム合金の基本的なろう付性ならびに、チューブ材の耐孔食性改善用 Zn 含有ろう¹⁵⁾とのろう付性を明らかにすることを目的とした。

2. 試料及び実験方法

ろう付用母材には Table 1 に示す3000系市販合金ならびに実験室的に作成した高純度 Al-Mg 合金 (0.51 Mg~2.24 Mg) を用いた。サイズはいずれも 60 l×25 w×2 t (mm) である。ろう付には Table 2 に示す Al-10Si ならびにこれに 0~20% Zn を添加したろう^{16,17)}を片側に10%クラッドしたブレージングシート (心材3003, 50 l×15 h×1.0 t, mm, 以下 BS と記す) を用いた。

母材のろう付性比較には 0% Zn の BA4045 (Al-10Si) ろうをクラッドした BS を、Zn 含有ろうのろう付性は3004 合金母材を用いて検討した。ふっ化物系非腐食性フラックスとして Table 3 に示す, KAlF₄-30 mass% K₂AlF₆·H₂O (以下, KA フラックスと略す) および 3 種類の CsF-AlF₃ 系フラックスを用いた。これらはいずれも CsF/AlF₃ のモル比が異なるもので、その記号をモル比ごとに、CA : 1.2/

*原稿受付 平成10年8月26日 平成8年度秋季全国大会で発表

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

***正 員 大阪大学大学院(現: 神戸製鋼所) Member, Graduate Student, Osaka University, Presently at Kobe Steel Ltd.

**** ㈱ニホンゲンマ Nihongenma Mfg. Co., Ltd.

Table 1 Chemical composition of base metals, mass%.

Base metals		Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Al
Commercial 3000 alloys	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 alloys	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.

—: <0.01

Table 2 Chemical composition and melting temperatures of claddings (filler metals) for making brazing sheets, mass%.

Filler metal	Elements						Liquidus † (K)	Solidus † (K)
	Si	Zn	Fe	Cu	Mg	Al		
4045	10.5	-	<0.60	<0.15	<0.02	Bal.	867	850
Al-10Si-2Zn	10.0	2.02	0.13	-	-	Bal.	866	844
Al-10Si-5Zn	10.2	4.92	0.13	-	-	Bal.	863	841
Al-10Si-10Zn	10.4	9.66	0.13	-	-	Bal.	852	834
Al-10Si-20Zn*	10	20	-	-	-	Bal.	842	828

*: Nominal compositions

†: quoted from references 15) and 16)

Table 3 Comparison of chemical compositions and characteristic values of fluxes used.

Flux	Composition	g/mol	F mol/mol	F mol/g
KA	KAl ₄ -30mass%K ₂ AlF ₅ · H ₂ O	146.4	4.23	0.0289
CA	CsF/AlF ₃ =1.2 *	121.0	1.91	0.0158
CB2	CsF/AlF ₃ =2.0 *	129.3	1.67	0.0129
CC2	CsF/AlF ₃ =2.3 *	131.3	1.61	0.0122

*: mole fraction of CsF against AlF₃

1, CB2: 2/1, CC2: 2.3/1 と記す. Table 3 中の F mol などの値は後の考察に用いる.

ろう付性は逆T継手によるフィレット形成試験により判定した^{10,12-14)}. 逆T継手試験片には, BS を垂直材に, Mg 含有量を変化させた母材 (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, ステンレス鋼細線を用いて組立てた. ろう付性は以下により判定した.

a) フィレット形成率: 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で, 3 試験片の平均値を採用した.

フィレット形成率 = $100 \cdot F_L^A / 50$ および $100 \cdot F_L^B / 50$ (%)

b) 断面観察: ろう付後の試料中央断面においてフラックスの母材への侵入深さ (D_p) を測定すると共に, EPMA 観察および反応生成物の X 線回折 (CuK α , 40 kV, 20 mA) を行った.

ろう付は高純度アルゴン (99.999%) 中で行い, 室温から保持温度まで約 900 s で昇温し, 高純度 Al-Mg 合金では 873 K, 市販合金では 863 K で 300 s 保持を標準とした.

3. 実験結果および考察

3.1 フィレット形成試験

各フラックスの Mg 含有材料のろう付性を検討するために、高純度 Al-Mg 合金を用いてろう付試験を行った (0 % Mg は 3003 合金). Fig. 1 にフィレット形成率に及ぼす母材 Mg 含有量の影響を示す. 各フラックス供給量は 1 mg である. サイド A, B 共に 100% のフィレットを形成したのは KA フラックスの 0 % Mg 母材 (3003) のみであり, CsF-AlF₃ 系フラックスはいずれも 0 % Mg 母材でも 100% のフィレットを形成しなかった. どのフラックスにおいても母材の Mg 含有量が増えるにつれてフィレット形成率が低下する. いずれもフラックス設置側 (クラッド側) のサイド A の方が裏側のサイド B よりもフィレット形成率が高い. ろう付性を各フラックスについて比較すると, KA > CA > CB2 > CC2 の順にフィレット形成率が低下する. ただし, Mg 含有母材については KA と CA における大きな有意差はないようである.

いずれのフラックスにおいてもおよそ 2 % Mg ではほ

とんどフィレットを形成しないが, 1 % Mg 程度であれば使用フラックス量を増やせばフィレット形成率が上昇すると思われる^{7,10)} ので, 3004 (1 % Mg) 合金について, フラ

Fig. 2 Effect of amount of flux supplied on fillet formability of 3004 base metals for several fluxes.

Fig. 1 Effect of magnesium content of base metals on fillet formability after brazing at 873 K for 300 s, flux used are (a) KA, (b) CA, (c) CB2 and (d) CC2.

ックス量の影響を調べた。863 K での結果を Fig. 2 に示す。フラックス量を 10 mg に増やすと KA および CA ではほぼ 100% のフィレット形成率を示すが CB2 と CC2 ではろう付性が低く、特にサイド B での形成率が急減する。フラックス量を 10 mg としたときの 3004 合金のろう付性は KA ≒ CA > CB2 > CC2 の順となり Fig. 1 の Mg 含有母材の結果とはほぼ同様である。1% Mg 含有 3004 合金は使用フラックス量を増やすことにより CA または KA フラックスによりろう付可能となることがわかった。

3.2 Mg 含有母材とフラックスとの反応性

Fig. 3 は 3004 合金ろう付試験片母材への各フラックスの侵入深さを示す。KA フラックスが最も大きな侵入深さを示す。CsF-AlF₃ 系の 3 種類のフラックスはいずれも侵入深さが小さく、CsF/AlF₃ 比が大きくなるほど侵入深さが小さくなる。侵入深さをろう付性と比較すると、およそフィレット形成率の大きなフラックスほど侵入深さが大きくなる。これは活性の強いフラックスほど侵入深さが大きくなることを意味していると思われる。

そこで、フラックスの活性度について検討してみる。本研究で用いたふっ化物系フラックス 1 モル中の F 含有量などを Table 3 に示した。モル数は KA が最も大きく CsF-AlF₃ 系では CsF/AlF₃ 比が大きくなるにつれて減少する。ここで、1 モル中および単位重量当たりの F 含有量 (モル数) は KA > CA > CB2 > CC2 の順に小さくなる。本系フラックスにおいて F 含有量はフラックスの活性度を示すと思われる。本研究では一定重量のフラックスを供給しているから、Table 3 の一定重量中の F 含有量 (F mol/g, 以下 F 量と記す) が活性度の順番と対応しよう。そこで、F 量とフィレット形成率の関係をいくつかの例についてプロットすると Fig. 4 となる。どの条件においても F 量が多くなるに

つれてフィレット形成率は上昇することが明らかである。このように、一定重量中の F 量とろう付性はよく対応しており、フラックス供給量の増大に伴うろう付性の改善および CsF-AlF₃ 系フラックスが KA フラックスよりもうろう付性が劣ることなどが F 量で説明できる。

次に、フラックス侵入深さと F 量の関係を 3004 母材についてプロットすると Fig. 5 となる。両者はほぼ直線関係を示しており、活性度の高いフラックスは母材への侵入深さが大きいことがわかる。このことは Mg 含有合金のろう付性を確保し、かつ侵入深さを抑制することの困難さを示唆していることになる。しかしながら、CA フラックスは 1% Mg を含む 3004 合金のろう付では KA と同程度のろう付性を示しており (Fig. 2)、かつ侵入深さは 1/3 程度である (Fig. 3) ことから Mg 含有材料のろう付に適したフラックスといえる。

Fig. 4 Relationship between fillet formability and F mol per unit mass under several brazing conditions.

Fig. 3 Penetration depth of flux into 3004 base metal after brazing at 863 K for 300 s.

Fig. 5 Plots between penetration depth of flux into 3004 base metal and F mol in unit mass.

3.3 フラックス侵入部の観察

KA フラックスは Mg 含有母材内部に侵入し、 KMgF_3 および MgF_2 を形成することを報告した¹²⁾。

Fig. 6 は CA フラックスにおける侵入部断面の EPMA 観察結果である。KA フラックスと同様¹²⁾にフラックス成分が母材中へ侵入しており、CA フラックスでは構成成分である Cs と F が母材中の Mg と反応し化合物を形成している。ろう付部フィレット先端部分の母材表面の X 線回折結果を Fig. 7 に示す。いくつかの解析できない回折線もみられるが、母材からは Al 固溶体と Si、フラックスからは CsF と CsAlF_4 の回折線が得られ、 AlF_3 は CsF と結びついていた。EPMA 分析結果から母材侵入部では Cs, F, Mg および Al が存在しており、これは CsMgAlF_6 として存在することが回折線から確認できる。化合物形成はそれらがろうとのぬれの障害となる可能性の他に、Mg との反応によるフラックスの消費がぬれ性を低下させることになる。

Fig. 7 Results of X-ray diffraction analysis on 3004 braze specimen brazed with CA flux and Al-10Si clad filler metal.

KA 系フラックスの熱力学的検討例¹⁷⁾はあるけれども CsF-AlF_3 系での検討はなく詳細はわからないが、生成反応式は下記のように推定される。

3.2 Zn 含有ろうのフィレット形成試験

Fig. 8 は 3004 母材における Zn 含有ろうクラッドブレーシングシートのフィレット形成試験結果である。Al-10Si ろうで優れたろう付性を示す KA フラックスは 5% Zn でサイド A でのフィレット形成率が 75% 程度に低下し、サイド B ではフィレットを全く形成しなくなる。それ以上の Zn 増加により、サイド A でのフィレット形成率が緩やかに低下する。

一方、CA フラックスは 10% Zn まで 100% のフィレット

Fig. 8 Effect of zinc content in Al-10Si filler metal on fillet formability of 3004 base metal, fluxes used are KA and CA.

Fig. 6 EPMA observation of cross section of 3004 base metal after brazing with CA flux at 863 K.

Fig. 9 Changes of penetration depth of flux into 3004 base metal with zinc content in brazing filler metal after brazing at 863 K for 300 s using KA and CA fluxes.

Fig. 10 X-ray diffraction analysis on 3004 braze specimen after brazing with KA flux and Al-10Si-2Zn clad filler metal at 863 K.

形成率を示す。20% Zn ではろう付性がやや低下するが、KA と比較して明らかに Zn 含有ろうに対するろう付性が優れている。

Fig. 9 はフラックス侵入深さをろう中の Zn 含有量との関係で示す。KA では Zn が増えるとわずかに侵入深さが減少する傾向を示すが、CA では Zn 含有量に無関係にほぼ一定の10 μm 程度の侵入深さを示す。いずれのろう組成においても CA フラックスは KA フラックスよりも侵入深さが小さく、1/3 程度あるいは 2/5 程度である。KA フラックスにおいて Zn 量が増えると侵入深さが低下するのは、フラックスと Zn との反応によりフラックスが消費され、このことによりフラックスの活性が低下しろう付性の低下と侵入深さの減少を導いたと考えられる。Zn 添加によりろうの電位は卑方向にシフトするので¹⁸⁻²⁰⁾、ろう付時にはフラックスとろう中の Zn が優先的に反応することが考えられ、活性の最も高い KA フラックスではこの反応によりフィレット形成率が低下したものと推察される。

事実、Fig. 10 にみるように、KA と 2% Zn 含有ろうクラッドブレイジングシートろう付後の試料表面にはフラックスと Zn との反応により、KZnF₃ が形成されることが X 線回折により確認された。KMgF₃ および KMgAlF₆ のピークは他の生成物と重なっており明瞭ではなかったがこれらの生成の可能性もある。

一方、CA フラックスと 10% Zn 含有ブレイジングシートのろう付後のブレイジングシート表面の X 線回折結果は、Fig. 5 と同様であり、本系フラックスでは Zn とフラックス成分との化合物を形成しないものと思われる。

以上のことから、KA フラックスが Zn 含有ろう（ブレイジングシート）とのろう付性が劣る理由として、両者間の化学反応によりフラックスが消費されることと、形成された Zn 含有化合物がぬれの障害になることがあげられる。Zn の電極電位は Mg よりも高いが Al に添加することにより、Al の電位を低下させる²¹⁾。このことにより、Zn 含有ろうは非含有ろうよりも電位が低くなり、フラックスと優先的に反応することが反応生成物の形成及びろう付性の低下の一因となったものと考えられる。

KA フラックスのみが Zn と化合物を形成し、CA フラックスが Zn と化合物を形成しない理由はよくわからないが、F 量が少ないために、Mg よりも電位の高い Zn とは優先的に反応しにくいことが生成物形成に至らない一つの理由と推定される。

4. 結 言

CsF-AlF₃ 系アルミニウムろう付用非腐食性フラックスを用いて Mg 含有合金のろう付性改善を検討した結果は下記のように要約される。

- (1) CsF-AlF₃ 系フラックスはいずれも KAIF₄-30 mass% K₂AlF₅·H₂O (KA) フラックスに比べてろう付性が劣った。しかし、CsF:AlF₃=1.2:1 の CA フラックスの 1% Mg 含有 3004 母材に対するろう付性は KA とほぼ同等であり、かつフラックスの母材侵入深さが小さく、Mg 含有母材用として優れている。
- (2) CsF-AlF₃ 系フラックスでは CA が、最も良好なろう付性を示し、以下 CB2, CC2 の順に低下した。ろう付性は単位重量またはモル数当たりの F 量（モル）と対応しており、ろう付時の供給 F モル数が多いほどフィレット形成率が高い。
- (3) フラックスの母材への侵入深さもフラックスの F 量と関係しており、F 量の多いフラックスほど侵入が大きい。F 量はフラックスの活性度と対応していると思われる。
- (4) CA フラックスと母材中の Mg は反応して CsMgAlF₆ を形成した。
- (5) Zn 含有ろうをクラッドした BS の 3004 母材とのろう付性は、CA フラックスは 10% Zn まで低下しなかつ

たが, KA フラックスでは 5 % Zn で著しくろう付性が低下した。CA フラックスは 3004 母材への侵入深さも KA の約 2/5 であり Zn 含有ろう材用のフラックスとして適している。

本研究の遂行にあたり(財)軽金属奨学会の援助を受けた。研究用試料の一部は古河電気工業(株)メタル総合研究所、稲林芳人氏から提供いただいた。記して関係各位に厚くお礼申し上げる。

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) G.H. Willett: Non-Corrosive Flux Brazing Utilized to Process Automotive Aluminum Heat Exchangers, Industrial heating, 63-8 (1996), 33.
- 5) 竹本 正: アルミニウム合金のろう付, 溶接技術, 46-5(1998), 68.
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) T. Hattori and A. Sakamoto: Pitting Corrosion Property of Vacuum Brazed 7072 Clad Aluminum Alloy, Weld. J., 61-10 (1982), 339-s.
- 9) 池田 洋: 亜鉛拡散処理による防食, 住友軽金属技報, 21-2 (1980), 12.
- 10) 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 $\text{K}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の混合物フラックスの影響, 軽金属溶接, 28-5 (1990), 193.
- 11) 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.
- 12) 竹本 正, 松縄 朗, 澁谷季弘: 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, 溶接学会論文集, 15-2 (1997), 241.
- 13) T. Takemoto et al.: Chemical Reaction and Decomposition of Non-corrosive Brazing Flux with Magnesium-bearing Aluminum Base Metals, Proc. 6th International Symposium of Japan Welding Society, Nagoya, (1996), Vol. 1, p. 143.
- 14) 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.
- 15) T. Takemoto, I. Okamoto and K. Kuroshima: Sacrificial Anode Type Al-10Si-1Mg Brazing Filler Metals for Suppression of Corrosion of Brazed 3003 Aluminum Alloy, Trans. JWRI, 15-2 (1987), 111.
- 16) G. Petzow and G. Effenberg: Ternary Alloys, Ed. by G. Petzow and G. Effenberg, ASM International, USA, Vol. 8, (1993), p. 338.
- 17) T.B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Ed. by H. Okamoto et al., ASM International, USA, (1990), p. 211.
- 18) W.T. Thompson and D.G. Goad: Some thermodynamic properties of K_3AlF_6 - KAlF_4 melts, 54-12 (1976), 3342.
- 19) 当摩 建, 竹内 庸: アルミニウム合金の耐孔食性評価法としての CASS 試験の検討, 軽金属, 33-8 (1983), 457.
- 20) 当摩 建, 工藤 元: 耐食性に及ぼす各種添加元素の影響, 防食技術, 34-1 (1985), 3.
- 21) J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy: Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1970), p. 1408.