

ろう付加熱時のろう侵食に及ぼすブレイジングシートの焼鈍条件の影響

Effect of Annealing Conditions of Brazing Sheet on Erosion during Brazing

福元 敦志
Atsushi Fukumoto

土公 武宜
Takeyoshi Doko

自動車用熱交換器は主にろう付によって製造され、その際に熔融したろうが心材を侵食するエロージョンが発生することがある。エロージョンが発生するとブレイジングシートの性能が低下するため、エロージョンを抑制した材料開発が望まれている。エロージョンを抑制するには、ろうが熔融する時に心材の再結晶が完了していることが必要である。そのため、H調質材が一般に用いられるが、成形性が低下する問題がある。ブレイジングシートの最終焼鈍に連続焼鈍炉(CAL)を用いることで、ろう付時の再結晶を阻害する微細析出物の密度を小さくした。その結果、ろう付時のエロージョン抑制に必要な加工度を小さくし、成形性を向上することができた。

Automotive heat exchangers are mainly manufactured by brazing process. Erosion that is a phenomenon whereby core alloy is penetrated by molten filler alloy can occur during brazing. Because the performance of a brazing sheet is degraded when erosion occurs, there is a strong demand for materials research to inhibit erosion. Inhibition of erosion requires that the core alloy be completely recrystallized at the melting temperature of the filler alloy. Although H-temper materials are generally used to inhibit erosion, the formability of the brazing sheet is degraded. In this study, the density of fine precipitates that retard recrystallization of the core alloy is decreased by means of annealing using Continuous Annealing Line (CAL). As a result, the deformation level required to inhibit erosion is decreased, thus improving the formability of brazing sheets.

1. はじめに

自動車用熱交換器(ラジエータ、コンデンサ、エバポレータ等)の組立てはろう付によって行われ、その際にエロージョン(ろう侵食)が発生することがある。熱交換器用材料には主にAl-Mn系合金(3000系合金)心材とAl-Si系合金(4000系合金)ろう材をクラッドしたブレイジングシートが用いられる。約600℃で行われるろう付時に、熔融したろうが亜結晶粒や結晶粒界を介して高速拡散し、心材の一部もしくは大半がろうに侵食される現象がエロージョンである。エロージョンが発生すると、ブレイジングシートの強度、耐食性、ろう付性が低下し、熱交換器の性能低下につながる恐れがある。そのため、エロージョンを低減する材料開発が望まれている。

エロージョン発生は、ろう付加熱時の心材の再結晶挙動と密接に関係がある。ろう熔融時に心材の再結晶が完了せずに加工組織が残存する場合や心材の再結晶粒が

微細である場合にエロージョンが発生すると言われている^{1),2)}。加工度の低い材料では加工組織が残存しやすく、加工度の高い材料では結晶粒が微細になる傾向がある。このエロージョンを抑制するために、結晶粒粗大化や金属組織の制御等の研究が行われている^{1)~4)}。

エロージョンを抑制するには、適当な加工度に調整したH調質材(加工硬化した材料)を使用することが1つの方策として考えられるが、ひずみ量の増加に比例してブレイジングシートの強度上昇や伸びの低下により成形性が低下する。エアコン用熱交換器の一種であるドロンカップ型エバポレータのタンク部などでは厳しい加工がなされ、使用するブレイジングシートにはO調質材(焼きなましにより最も軟らかい状態になった材料)に近い成形性が求められる。しかしながら、O調質材を使用すると、成形加工後に図1に示すように低加工部でエロージョンが発生してしまうため、本部材にO調質材を適用することは難しい。

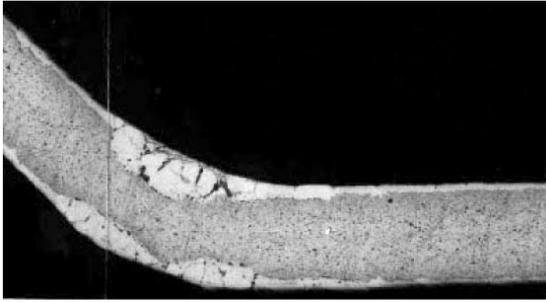


図1 低加工部におけるエロージョン
Fig.1 Erosion in lightly deformed area.

本研究では、エロージョン抑制と成形性向上の両立を達成するため、ブレイジングシートの焼鈍条件に着目した。ろう付加熱時に再結晶しやすい心材を得ることで、エロージョン抑制に必要な加工度を小さくでき、成形性が向上できると考えた。そこで、一般にアルミニウム合金の焼鈍に用いられるバッチ式焼鈍よりも焼鈍後の冷却速度が速く、かつ保持時間の短い焼鈍条件にすることで、再結晶しやすい金属組織の心材を得ることを検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

図2に示すように心材(3003)の両面にろう材(4343)を10%クラッドした板厚0.43 mmのブレイジングシートを作製した。心材、ろう材の化学成分を表1に示す。まず、DC 鋳造により心材、ろう材の鋳塊を作製し、心材のみ均質化処理を行った。心材の両面にクラッド率10%でろう材を組み合わせて、熱間圧延で圧着し、さらに冷間圧延で板厚0.43 mmまで圧延した。このブレイジングシートに焼鈍を行い、O 調質材とした。

加工度とエロージョン発生との関係を調べるため、O 調質材のブレイジングシートに1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30,

表1 供試材の化学組成

Table 1 Chemical composition of core and filler alloy. (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Al
心材 : 3003	0.25	0.65	0.15	1.15	bal.
ろう材 : 4343	7.5	0.2	0.05	—	bal.

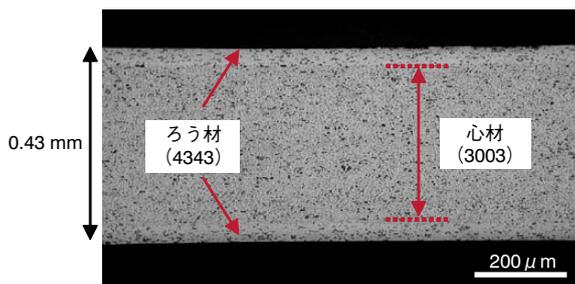


図2 供試材の構成
Fig.2 Construction of specimen.

表2 焼鈍条件

Table 2 Annealing conditions of brazing sheet.

	昇温速度	保持温度×時間	降温速度
硝石炉焼鈍	25°C/s	520°C×10s	空冷
バッチ式焼鈍	40°C/h	370°C×2h	40°C/h

40%の加工をしたサンプルを作製した。1~5%の加工は、引張試験機によるストレッチ加工を用い、10~40%の加工は、冷間圧延により行った。

2.2 焼鈍方法

最終焼鈍には、従来からアルミニウム合金の焼鈍に用いられるバッチ式焼鈍と、昇温速度がバッチ式焼鈍に比べて非常に速く、かつ高温での保持時間が短い硝石炉による焼鈍を用いた。使用した焼鈍条件を表2に示す。

2.3 特性評価

O 調質材にしたブレイジングシートに所定の加工(0~40%)を行った後、ろう付加熱を想定して窒素ガス雰囲気中において605°Cで3 min 保持し、その後炉外で空冷した。供試材のろう付加熱はすべて縦置きで行った。

ろう付加熱後の組織変化を調べるため、エッチングを行った後、光学顕微鏡観察を行った。O 材化焼鈍前後の金属組織変化の観察にはTEMを用いた。機械的特性評価は、JIS 5号TPに所定の加工度の加工を加えた後、引張試験を実施した。

3. 実験結果

3.1 心材の金属組織

図3に最終焼鈍後の心材の光学顕微鏡組織を示す。確認される第2相粒子は数 μm オーダのサイズのものであり、鋳造時に形成された晶出物であると思われる。これらの晶出物は、加工度の大きさによっても変化はするが、

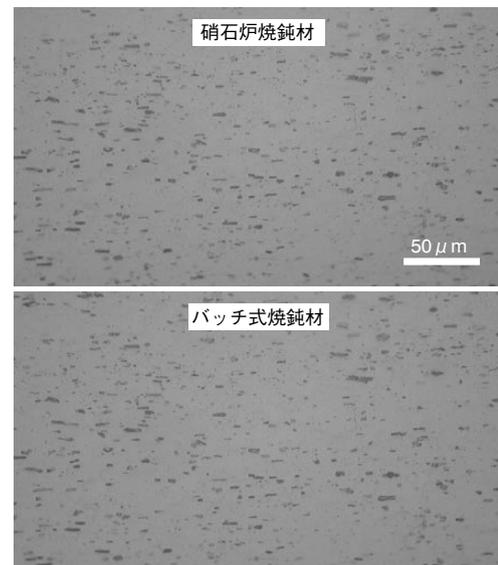


図3 心材のマイクロ組織(L-LT面)
Fig.3 Microstructures of core alloy (L-LT section).

約1 μm以上のサイズで再結晶核の生成位置になると言われている^{5),6)}。この晶出物の分布は、ろう付加熱時の心材の再結晶挙動に影響を与えるものである。図4に各焼鈍材の心材の晶出物分布を示す。また、それぞれの平均粒子径と分布密度についても表3に示す。晶出物分布は、光学顕微鏡写真を画像解析することで算出した。画像解析から各粒子の断面積を求め、そこから円相当粒径に換算した。これらの結果から、2つの焼鈍材の晶出物分布は、晶出物密度、平均粒子径ともに同等であった。

図5に各焼鈍材の心材の結晶粒組織を示す。硝石炉焼鈍は、バッチ式焼鈍に比べて、焼鈍時の昇温速度が非常に速いため、結晶粒径が小さくなった。

図6に心材のTEM観察結果を示す。バッチ式焼鈍を行った材料のみ、数nmオーダの微細析出物が多数確認できた。これらの微細析出物は、焼鈍前の材料では見られず、バッチ式焼鈍を行った際に析出したものと推定される。一方、硝石炉焼鈍を用いた場合は、バッチ式焼鈍材に見られたような微細析出物は見られなかった。図7に焼鈍前後のブレイジングシートの電気比抵抗値を示す。比抵抗値は、心材中の元素の固溶量に比例しており、固溶量が多いほど比抵抗値が高くなる。硝石炉焼鈍材の比抵抗値は、焼鈍前の材料の比抵抗値とほぼ同等であったのに対し、バッチ式焼鈍材の比抵抗値は焼鈍前から大きく低下した。これは、バッチ式焼鈍を用いた場合の方が心材の固溶元素が減少し、析出量が増加したことを示している。

表3 心材中の晶出物の粒子径と密度
Table 3 Particle diameter and density of eutectic products in core alloy.

	平均粒子径 (μm)	晶出物密度 (個/mm ²)
硝石炉焼鈍材	2.5	1.88 × 10 ⁴
バッチ式焼鈍材	2.4	1.93 × 10 ⁴

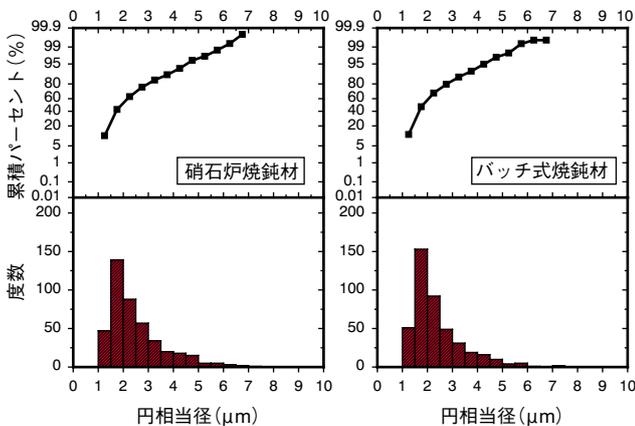


図4 心材の晶出物分布
Fig.4 Size distribution of eutectic products in core alloy.

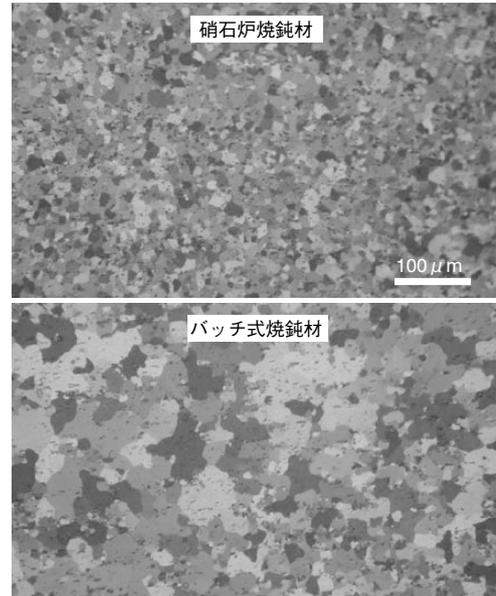


図5 ろう付加熱前の心材の結晶粒組織 (L-LT面)
Fig.5 Grain structures of core alloy before brazing (L-LT section).

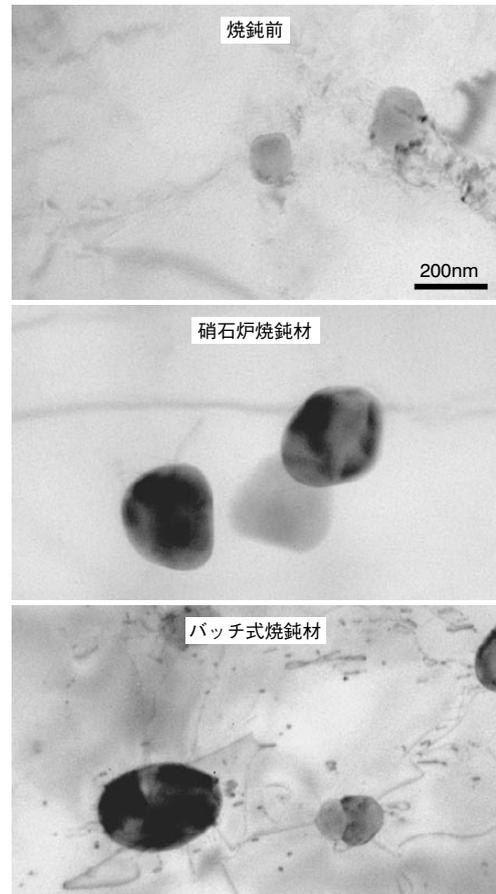


図6 焼鈍前後の心材のTEM像
Fig.6 TEM images of core alloy before and after annealing.

3.2 加工したサンプルのろう付加熱後のマイクロ組織

図8に0~5%の加工を行ったサンプルのろう付加熱後の断面マイクロ観察結果を示す。いずれの焼鈍を用いた場合でも、0~2%の低加工領域ではエロージョンが確認された。バッチ式焼鈍を用いた場合、加工度が0~3%の範

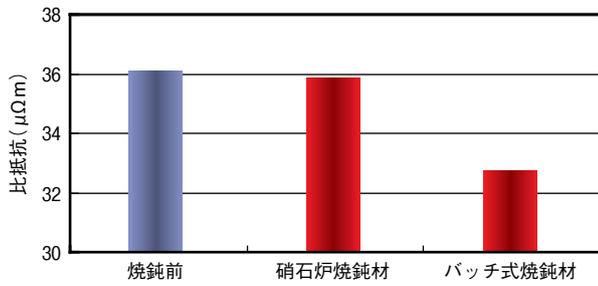


図7 焼鈍前後のブレージングシートの電気比抵抗値
Fig.7 Electric specific resistance of brazing sheet before and after annealing.

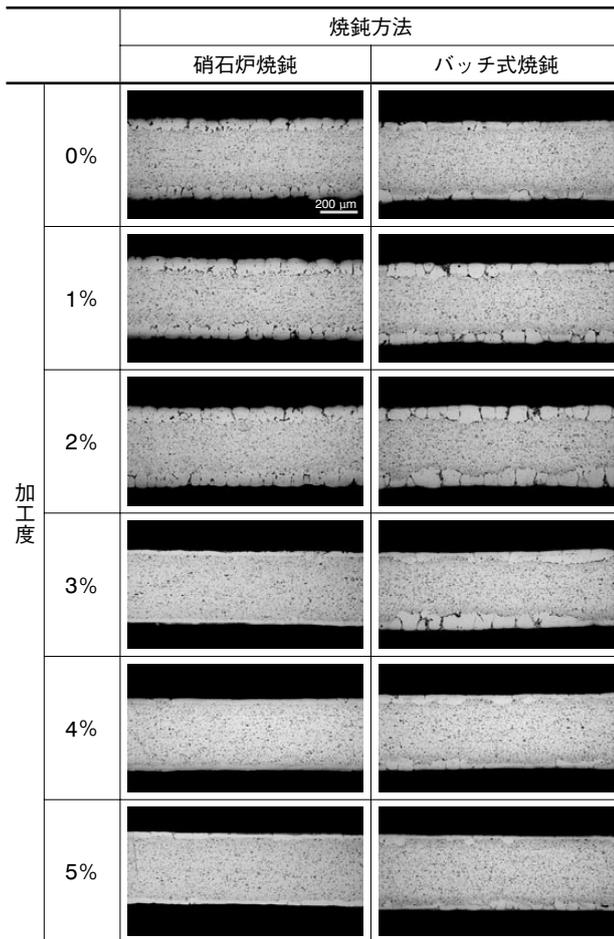


図8 各加工サンプルのろう付加熱後の光学顕微鏡組織 (L-ST面)
Fig.8 Optical microstructures of L-ST section after brazing.

囲でのエロージョンが顕著であった。加工度4%でも若干エロージョンが起こっており、5%ではほぼ健全な組織が得られた。硝石炉焼鈍を用いた場合、加工度0~2%ではバッチ式焼鈍材と同様、エロージョンが発生したが、加工度3%以上でエロージョンは抑制された。

図9に0~5%の加工を行ったサンプルのろう付加熱後の断面結晶粒観察結果を示す。加工度が0~2%の範囲では、焼鈍方法によらず、心材の結晶粒径はO調質材の結晶粒径と同様微細であった。硝石炉焼鈍を用いた場合、加工度3%以上で粗大な再結晶粒が確認できた。一方、バッチ式焼鈍を用いた場合は、加工度4%以下では結晶

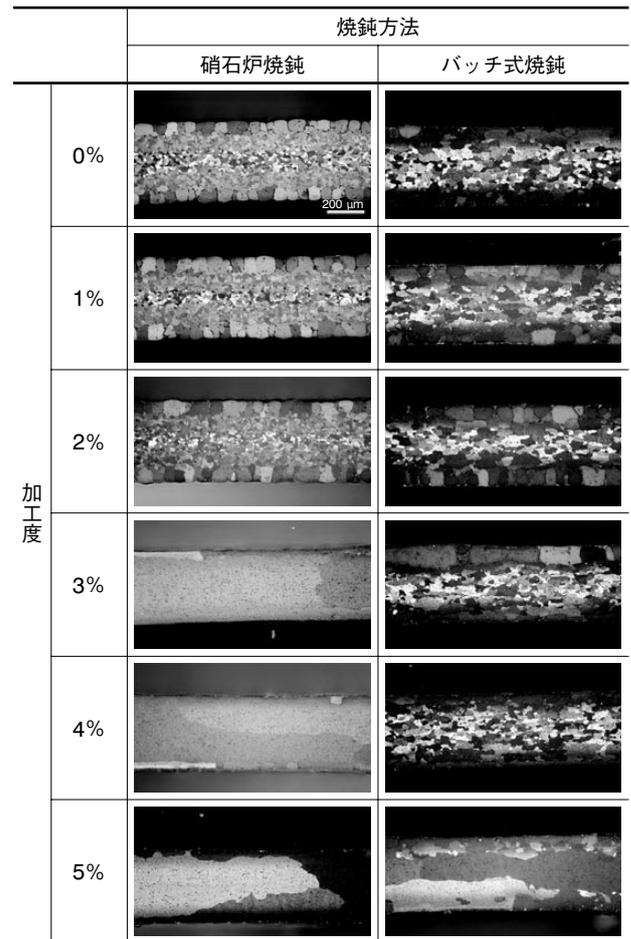


図9 各加工サンプルのろう付加熱後の結晶粒組織 (L-ST面)
Fig.9 Grain structures of L-ST section after brazing.

粒は微細なままであり、再結晶が完了していない。加工度5%でも部分的に微細結晶粒が残存していた。

3.3 ろう付加熱後のエロージョン深さに及ぼす加工度の影響

図10に各焼鈍材のろう付加熱後のエロージョン深さと加工度の関係を示す。図11に示すように、エロージョン深さは残存ろうの最表面から心材への最大ろう拡散部までの距離を表している。エロージョン深さの算出には、光学顕微鏡観察の結果を用いた。どちらの焼鈍を用いた場合でも、低加工領域ではエロージョン深さは大きくなり、10%以上の高加工領域ではエロージョン深さが小さくなる傾向が見られた。

低加工領域でのエロージョン深さの変化に着目すると、硝石炉焼鈍を用いることで、バッチ式焼鈍材よりもより低加工度でエロージョンが抑制できた。硝石炉焼鈍材は、加工度2%以下ではエロージョン深さが大きいのが、加工度3%以上ではエロージョン深さが減少した。バッチ式焼鈍材は、加工度2~3%でエロージョン深さがピークになり、その後減少傾向が見られた。しかし加工度5%でも、エロージョン深さは硝石炉焼鈍材の加工度3%におけるエロージョン深さより大きくなった。

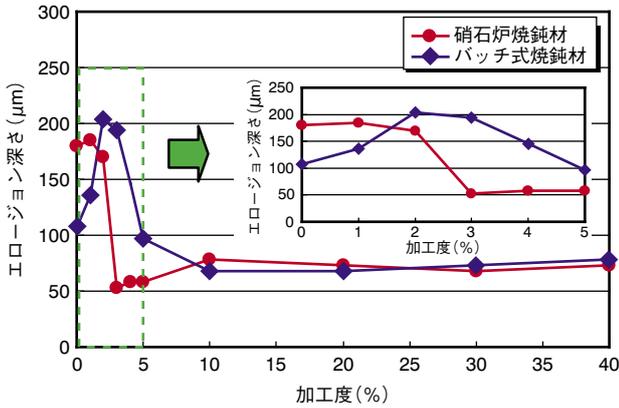


図10 各焼鈍材のエロージョン深さと加工度の関係
Fig.10 Relationship between deformation level varied from 0 to 40% before brazing and erosion depth after brazing.

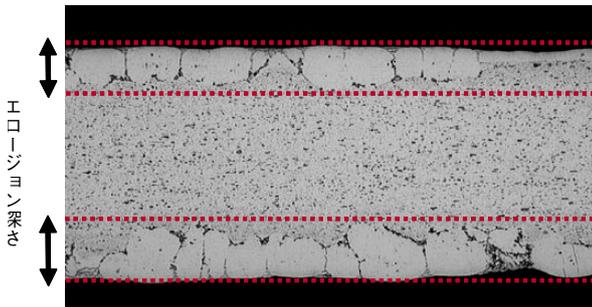


図11 エロージョン深さの定義
Fig.11 Definition of erosion depth.

加工度0% (O調質材)では、硝石炉焼鈍材のエロージョン深さがバッチ式焼鈍材のエロージョン深さよりも大きくなった。これは、O調質材の心材の結晶粒径によるものである。冒頭でも述べたように、溶融したろうの拡散経路の一つに心材の結晶粒界がある。図5に示したように、硝石炉焼鈍を用いた場合、焼鈍時の昇温速度がバッチ式焼鈍に比べて非常に速いため、結晶粒径が小さくなった。その結果、硝石炉焼鈍材はバッチ式焼鈍材よりもろうの拡散経路が多くなり、エロージョン深さが大きくなった。

本結果より、各焼鈍材ともに低加工領域ではエロージョンが発生し、このエロージョンを抑制するのに必要な加工度は、硝石炉焼鈍を用いた場合は3%、バッチ式焼鈍を用いた場合は5%以上であることが分かった。

3.4 加工度と機械的特性の関係

O調質材では板成形時に低加工領域が発生するため、エロージョンが発生する問題がある。そこで、あらかじめひずみを導入したH調質材にすることで、ろう付加熱時の加工組織残存を防ぎ、エロージョンを抑制できる。3.3の結果から、エロージョン抑制に必要な加工度は、硝石炉焼鈍材で3%、バッチ式焼鈍材で5%であった。図12、13に各焼鈍材の加工度と耐力、伸びの関係を示す。バッチ式焼鈍材の加工度5%における耐力は約

110 MPa、伸びは27%であるが、硝石炉焼鈍材の加工度3%における耐力は約97 MPa、伸び31%であった。

最終焼鈍に硝石炉焼鈍を用いることで、耐力で13 MPa下げることができ、伸びは4%高くなった。また、図5で示したように硝石炉焼鈍材の心材結晶粒は等軸の微細結晶粒であるため、成形時の肌荒れや割れ等を抑制することができる。

4. 考察

エロージョン発生には、ろう付時の心材の再結晶挙動が大きく影響している。エロージョンを抑制するためには、ろうが溶融する時に、心材の再結晶が完了し、かつその結晶粒径が粗大であることが必要である。心材の再結晶と加工度(材料中のひずみ量)とは密接に関係しており、加工度がろう付時の心材の再結晶挙動に及ぼす影響についての模式図を図14に示す。材料中にひずみのないO調質材では、心材の結晶粒が微細でなければエロージョンは起こらないので、エロージョン深さは小さくなる。O調質材に少し加工した低加工領域の材料は、ひずみ量が小さいために再結晶の駆動力が十分に得られない。その結果、ろうが溶融するタイミングで十分に再結晶が完了せず、加工組織が残存することになる。この加工組織は、ろうの拡散経路になるので、エロージョン深さが大きくなる。さらに加工度が高くなると、再結

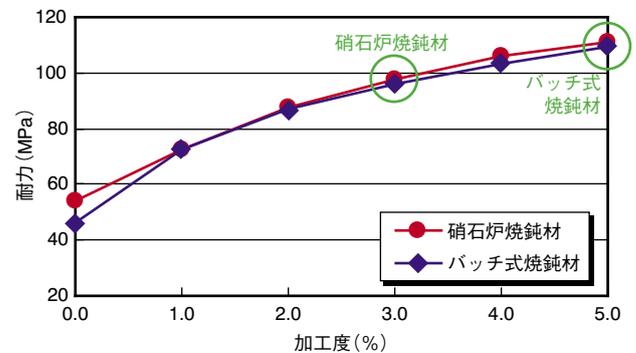


図12 加工度と耐力の関係
Fig.12 Relationship between deformation level and YTS.

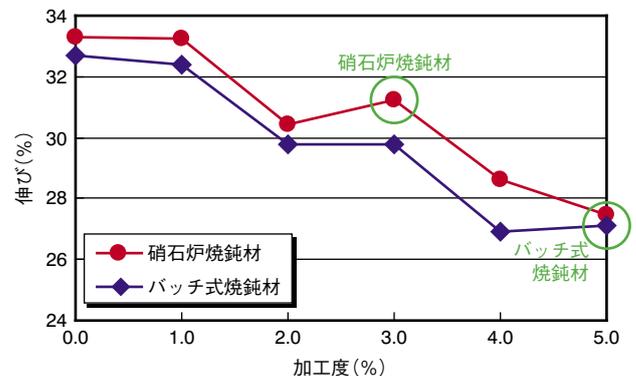


図13 加工度と伸びの関係
Fig.13 Relationship between deformation level and elongation.

晶の駆動力が得られ、加工組織は残存しなくなるのでエロージョンは起こらなくなり、エロージョン深さは小さくなる。ここから加工度が高くなるにつれてエロージョン深さが大きくなるのは、ひずみ量が大きくなるにつれて再結晶の核生成サイトが多くなり、結晶粒が微細になるからである。

本研究で検討した結果、ろう付時のエロージョン抑制に必要な加工度は硝石炉焼鈍を適用することで小さくすることができた。3.3で述べたように、バッチ式焼鈍を使用した場合、エロージョン抑制に必要な加工度は少なくとも5%であったのに対し、硝石炉焼鈍を使用した場合は、これよりも低い3%でも十分に抑制できた。これは、硝石炉焼鈍を使用した材料の方が、バッチ式焼鈍を使用した材料よりも再結晶しやすいことを示唆している。

再結晶に影響する因子として、分散粒子、固溶元素量、ろう付加熱前の初期結晶粒径が考えられる。分散粒子については、約1 μm以上の第2相粒子は核生成サイトになり、このサイズの粒子が多いほど再結晶時間は短くなる。再結晶の核になり得るサイズの粒子は、主に鑄造時に形成された晶出物であるが、図4、表3に示したように、各焼鈍材の心材の晶出物分布(サイズ、密度)は同等であった。一方、約0.1 μm以下の第2相粒子は、転位や亜粒界、再結晶界面の移動を妨げるため、再結晶を遅延する。図6に示すように、バッチ式焼鈍を行った場合は、数nmオーダの微細析出物が多く確認されたが、硝石炉焼鈍を行った場合は、これらは見られなかった。硝石炉焼鈍の場合、高温での保持時間がバッチ式焼鈍に比べてはるかに短く、かつ焼鈍後の冷却速度が速いため、これらの微細粒子の析出がほとんど起こらないと思われる。焼鈍中の析出量が少ないことは、図7に示した比抵抗値の結果を見ても明らかである。再結晶を遅延するこれらの微細析出物は、硝石炉焼鈍を行うことによってほとんど出ないことから、この材料は再結晶しやすくなったと言える。固溶したMnもドラッグ効果により再結晶を遅延するが、今回は固溶したMnよりも、微細に析出したMn系析出物の方が、再結晶を遅延する効果が大きかったと考えられる。初期の結晶粒径については、初期粒径

が小さいほど粒界エネルギーが高くなり、再結晶温度が低くなる。硝石炉焼鈍を使用すると、昇温速度がバッチ式焼鈍に比べて非常に速いため、結晶粒が微細になる。そのため、硝石炉焼鈍材は初期粒径が小さく、バッチ式焼鈍に比べて再結晶温度は低くなる。

以上から、硝石炉焼鈍を使用すると、焼鈍中の微細粒子の析出を抑えることができ、かつ初期の結晶粒径を微細にすることができるので、バッチ式焼鈍を使用するよりも再結晶しやすい材料にすることができたと考えられる。

5. おわりに

ブレージングシートの最終焼鈍に昇温、降温速度が速く、高温での保持時間が短い焼鈍を用いることで、エロージョンを抑制するために必要な加工度を低くすることができた。その結果、ブレージングシートの機械的特性をよりO調質材に近づけることができるので、成形性の向上が期待できる。

本研究では、硝石炉焼鈍を用いて金属組織制御を行い、エロージョン抑制に必要な加工度の低減を試みた。工業的には、連続焼鈍炉(CAL: Continuous Annealing Line)を用いることで硝石炉焼鈍材と同等の金属組織が得られるので、同様の効果が得ることができる。最終焼鈍にCALを用い、かつエロージョン抑制に必要な低ひずみを加えた材料の量産化に成功しており、ろう付時のエロージョン抑制と成形性向上の両立を達成した。

参考文献

- 1) 鈴木寿, 伊藤吾朗, 小山克己: 軽金属, **34**(1984), 708.
- 2) 当摩建, 麻野雅三, 竹内庸: 軽金属, **37**(1987), 119.
- 3) A. Wittebrood, R. Benedictus, and K. Vieregge: Proceedings of ICAA-6, (1998), 1459.
- 4) 山内重徳, 加藤健志: 軽金属, **41**(1991), 238.
- 5) F. J. Humphreys: Acta Metallurgica, **25**(1977), 1323.
- 6) P. R. Mould and P. Cotterill: J. Mater. Science, **2**(1967), 241.

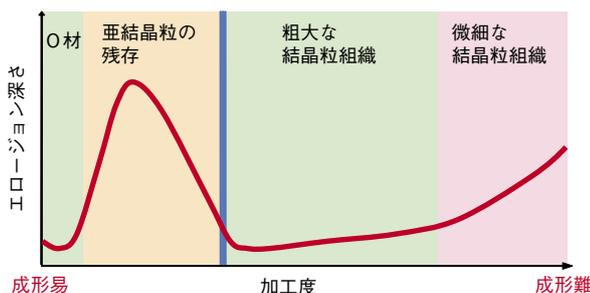


図14 加工度がろう付時の心材の再結晶挙動に及ぼす影響
Fig.14 Effect of deformation level on recrystallization behavior during brazing in core alloy.



福元 敦志 (Atsushi Fukumoto)
技術研究所



土公 武宜 (Takeyoshi Doko, Ph.D)
工学博士
技術研究所 マネージャー