

Al-Siろう材合金中のSiサイズによるろう付性の変化

Change in the Brazeability of Brazing Sheets with Different Si Particle Size in Al-Si Filler Alloy Layer

土 公 武 宜
Takeyoshi Doko柳 川 裕
Yutaka Yanagawa田 中 哲
Satoshi Tanaka

ブレージングシートは、アルミニウム合金の表層にAl-Si系のろう材合金を被覆したクラッド材であり、600°C付近に加熱されるろう付に使用される。これらは、自動車用の熱交換器に広く使用されている。ブレージングシートのろう付性に及ぼすろう材合金中のSi粒子径の影響を調査する目的で、異なるSi粒子径を有するブレージングシートを異なる鋳造方法によって作製した。ろう付加熱を行ったところ、熔融したろう材が流動する温度範囲は、微細、密なSi粒子を有するブレージングシートで低くなった。Si粒子の分布をコントロールすることはろう付性を制御する有効な手法になり得ると考えられる。

Brazing sheet is an aluminum alloy sheet for brazing at around 600°C that has an Al-Si alloy filler layer on the surface, and it is widely used for manufacturing heat exchangers of automobiles. In order to investigate the effect of silicon particle size in the filler alloy of brazing sheets on the brazeability during controlled atmosphere brazing, brazing sheets with different silicon particle size were prepared by different casting methods, and these brazing sheets were brazed. It was found that the temperature range in which molten filler flowed became lower in the brazing sheet that had fine and dense silicon particles. To control the distribution of Si particle is thought to be an effective way to control the brazeability.

1. はじめに

ブレージングシートはアルミニウム合金の表層にAl-Si系の合金を被覆したクラッド材であり、自動車用の熱交換器に使用されている。これらの材料は、加工、コア組み後に600°C付近の温度に加熱して、ろう材を熔融することによって一体化している。ろう付の方法は、非腐食性のフラックスを使用し、非酸化性の雰囲気中で加熱を行うCAB法(Controlled Atmosphere Brazing)が主流となっている。

近年、熱交換器の軽量化のために、ブレージングシートの薄肉化が重要になっている。ブレージングシートを薄肉化するためには、心材だけでなく、ろう材層も薄くすることも有効な手法である。しかし、ろう材層を薄くすると、ブレージングにより供給されるろう材量が減少し、フィレットが小さくなるという問題がある。

ろう付性に及ぼす合金添加元素の影響やろう付中の

ブレージングシートの再結晶挙動の影響については、報告されており^{1)~3)}、これらの結果はすでにブレージングシートのろう付性改善に取り入れられている。

一方、Al-Siろう材合金中のSi粒子径もろう付性に影響を及ぼしている。Woodsはディップろう付でのろう付性に及ぼすSi粒子径の影響を報告している⁴⁾。しかしながら、ディップろう付では、加熱したフラックス中に材料を直接投入して加熱するために、ろう付中の昇温速度は大きく、その結果を現在主流のCAB法に直接当てはめることはできない。

本研究では、CAB法でのブレージングシートのろう付性に及ぼすSi粒子径の影響を調べることを目的として実験を行った。ろう材中のSi粒子径を変化させる手法には、NaやSrを微細化剤として添加する方法と鋳造時の冷却速度を変化させる方法がある。添加したNaやSrがろう付性に及ぼす影響を除外するために、本研究では、冷却速度の異なる2つの鋳造方法でSi粒子分布を変

化させたAl-Siろう材合金を作製した。

2. 実験方法

ブレイジングシートにクラッドするろう材として、Al-11.5 mass%Si合金およびAl-7.5 mass%Si合金を双ロール鋳造および金型鋳造で実験室的に作製した。双ロール鋳造の板厚は8.5 mm、金型鋳造の板厚は25 mmである。表1に合金の分析値を示す。

得られたろう材を用い、図1の工程にて実験に使用するブレイジングシートを作製した。まず、双ロール鋳造板は5 mmまで冷間圧延し、また、金型鋳造鋳塊は面削、熱間圧延により5 mm厚とし、合わせ前の皮材として準備した。心材には、3003合金に2.5 mass%のZnを添加した合金を金型鋳造により厚さ50 mmに鋳造し、両面

表1 ろう材合金の化学組成
Table 1 Chemical compositions of filler alloy. (mass%)

		Si	Fe	Al
双ロール鋳造	Al 11.5 mass%Si	11.5	0.3	bal.
	Al 7.5 mass%Si	7.5	0.3	bal.
金型鋳造	Al 11.5 mass%Si	11.7	0.2	bal.
	Al 7.5 mass%Si	7.8	0.2	bal.

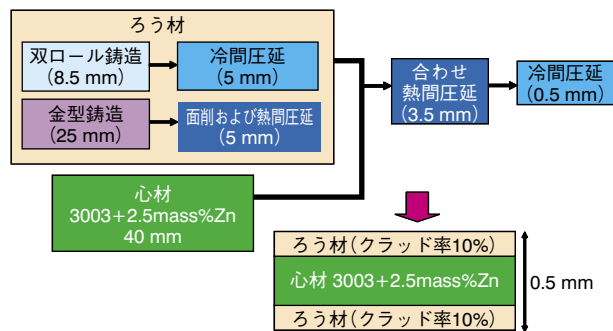


図1 実験に使用したブレイジングシートの製造方法
Fig.1 Schematic diagram of experimental production of brazing sheet.



図2 実験に使用したろう付炉
Fig.2 Brazing furnace for the experiment.

を5 mmづつ面削したものを準備した。これらの心材と皮材を組み合わせ、熱間合わせ圧延により3.5 mmの板とし、さらに冷間圧延を行った。このようにして板厚0.5 mm、クラッド率10%(両面)のブレイジングシートを得た。

得られたブレイジングシートのろう付性をドロップ試験および逆T字継ぎ手試験により評価した。これらのろう付性評価は、図2に示す4室構成のCAB炉(ガス置換室、加熱室、ろう付室、冷却室)を用い、窒素ガス中で加熱して、行った。窒素ガスの酸素濃度は50 ppm、露点は-40℃である。ドロップ試験のろう付加熱パターンは、図3に示すように600℃にて3 minの加熱とした。また、図3のろう付加熱パターンの途中で加熱を中断し、加熱中のろう材の流動状態の変化を調べることも行った。すなわち、全部で6条件のろう付加熱を実施した。逆T字継ぎ手試験では、ドロップ試験との対応を調べる目的で、595℃に到達後、加熱を中断する条件の加熱のみを行った。

ドロップ試験方法について図4に示す。ドロップ試験は、ろうの流動量を評価し、ブレイジングシートからフィレットへのろう材の供給量を求めるための試験である。すなわち、ろう付前のブレイジングシートの重量を測定後ブレイジングシートを吊るした状態でろう付加熱し、ろう付後のブレイジングシートを所定の位置で切断して重量を測定する。これらの重量より、図中の式により、

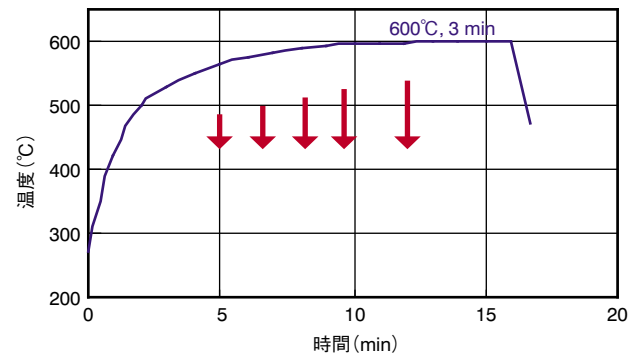


図3 ろう付け加熱条件
Fig.3 Heating pattern of brazing.

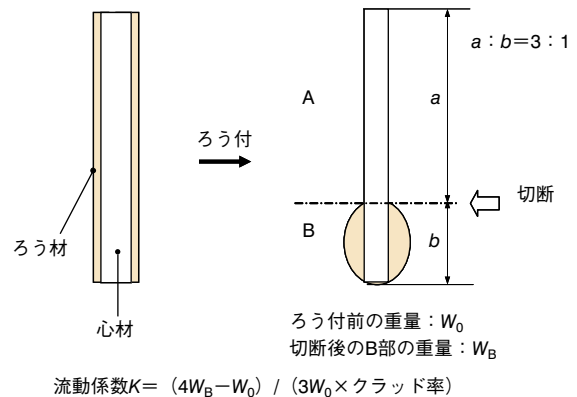


図4 ドロップ試験方法
Fig.4 Testing method for flow factor : Drop test method.

ろう材中の流動するろう材量の割合として流動係数を求める。流動係数の値は、例えばろうが全く流れないと0になり、100%ろう材層が流れると1になる。

なお、流動係数によるろう付性の評価は、本実験のようにろう材の厚さが等しい場合には適しているが、ろう材の厚さが異なる場合には適さないため、注意が必要である。その理由は以下の2つである。

ろう材表面に残存するろう材の量はろう材の厚さの影響を受けにくいいため、ろう材が厚くなると、厚くなった分だけ流れるろう材の量が増す。流動係数は、流れたろう材の割合を求めているものであるため、同じろう材合金を使用している場合、ろう材が厚くなるだけで流動係数は大きくなるためである。

さらに、例えば、ろう材厚さ50 μm での流動係数0.5とろう材厚さ100 μm での0.4では、実際流動しているろう材の量は100 μm の方が多きことは明らかであるが、数値上は100 μm の方が小さく示されることも、注意を要する理由の一つである。

逆T字継ぎ手試験について図5に示す。この試験も、ろう付性の評価に使用されている。本実験では、ブレイジングシートと3003合金を図のように組み合わせ、ろう付加熱を行った。ろう付の際には5 g/m^2 のフッ化物系の非腐食性フラックスを塗布した。ろう付後に断面を研磨し、図中に示すフィレットの面積を測定した。

3. 実験結果

3.1 ろう材層の組織

Al-11.5 mass%Si合金の双ロール铸造板および金型铸造铸塊のマイクロ組織を図6および図7に示す。双ロール铸造板のマイクロ組織は微細であり、デンドライトセルサイズは約10 μm である。対して、金型铸造铸塊においては、デンドライトセルサイズは約100 μm である。

図8に铸造時の冷却速度とデンドライトセルサイズとの関係を示す⁵⁾。冷却速度が大きいとデンドライトセルサイズが小さくなる。双ロール铸造での冷却速度と金型铸造との冷却速度は約3桁違っており、上記の組織差が

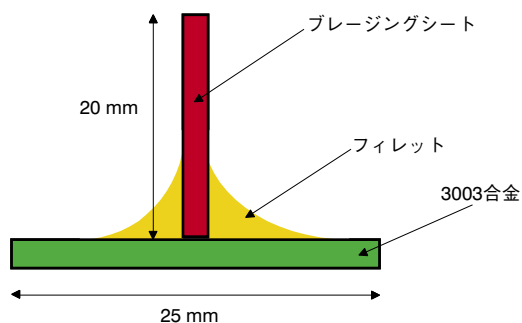


図5 逆T字継ぎ手試験方法
Fig.5 Reverse T-joint test method.

生じている。

図9および図10にこれらのろう材を用いて作製したブレイジングシートのマイクロ組織を示す。図中の上側がろう材部である。双ロール铸造で作製したろう材を使用したブレイジングシートでのSi粒子径は1 μm 以下であり、金型铸造によるものは2~10 μm である。

3.2 ろう付性

ドロップテストの結果を図11に示す。横軸には600 $^{\circ}\text{C}$ 、3 minの保持時間に至るろう付中の加熱状態を示し、縦軸に流動係数を示す。ろう付加熱が進むにつれて以下の

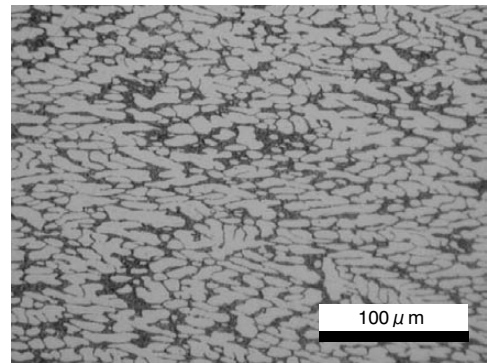


図6 双ロール铸造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金铸造板のマイクロ組織

Fig.6 Micro structure of as cast sheet by twin roll casting of Al-11.5mass%Si filler alloy.

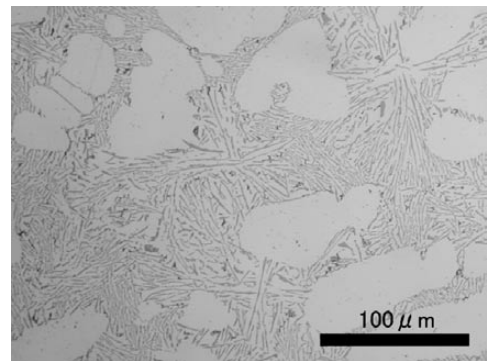


図7 金型铸造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金铸塊のマイクロ組織

Fig.7 Micro structure of as cast ingot by book mold casting of Al-11.5mass%Si filler alloy.

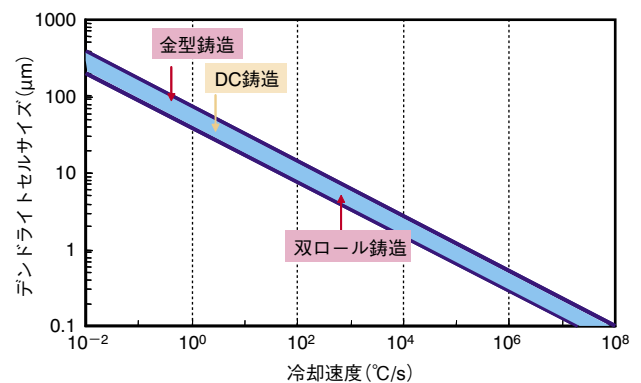


図8 デンドライトセルサイズと铸造時の冷却速度との関係⁵⁾

Fig.8 Relationship between DCS and cooling rate.

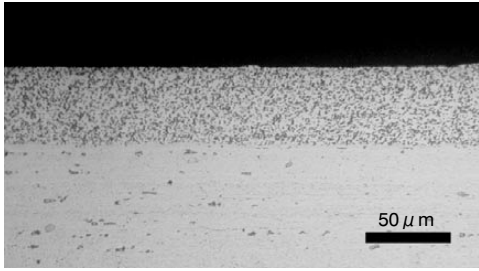


図9 双ロール鋳造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金を用いたブレイジングシートのマイクロ組織

Fig.9 Micro structure of brazing sheet with Al-11.5 mass%Si filler alloy layer by twin roll casting.

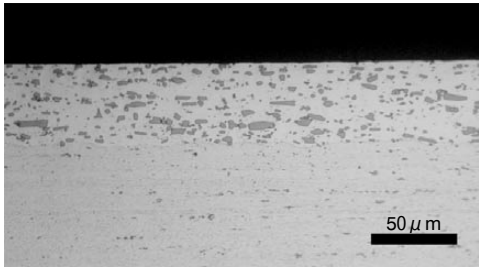


図10 金型鋳造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金を用いたブレイジングシートのマイクロ組織

Fig.10 Micro structure of brazing sheet with Al-11.5 mass%Si filler alloy layer by book mold casting.

状況が認められる。

どのブレイジングシートでも580℃以下でろうの流動は観察されない。ろうの流動は585℃から595℃の間で顕著に認められる。この温度域はAl-Si合金の共晶温度である577℃より高い。ドロップ試験は、図3のようなブレイジング加熱中の挙動を調べたものである。すなわち、非平衡状態を調べているため、ろうの流動は状態図の温度を反映していないと考えられる。

Si量の違いにより、流動係数は大きく異なる。この違いは、鋳造条件による違いより大きい。流動するろう材の量はAl-Si合金ろう材のSi量が多いほど大きい。これは、Al-11.5 mass%Si合金は共晶組成に近い組成で、Al-7.5 mass%Si合金は亜共晶組成であるため、585℃から595℃で、液相量の違いがろう材中のSi量によって生じているためである。

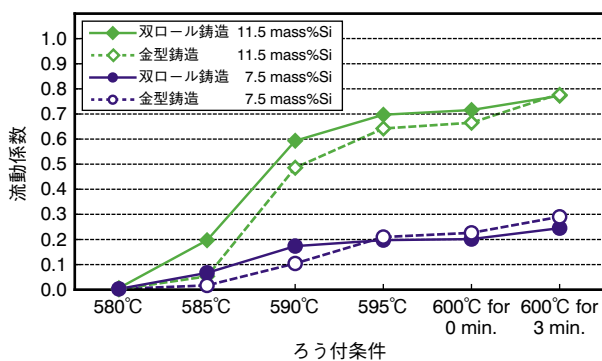


図11 ろう付加熱中のろう流動の変化
Fig.11 Variation in flow of filler during brazing heating.

ろう付完了後の600℃3 min加熱後の流動係数が組成によって大きく異なっている原因は、Al-7.5 mass%Si合金では、585℃から595℃で流動するろう材の組成が共晶組成のAl-12 mass%Siに近く、この熔融したろう材は下に流れ落ち、ろう材部に留まらないためと考えられる。すなわち、600℃に到達時のろう材部のSi量は7.5 mass%よりも低くなっているため、最終的に流動したろう材量は、600℃でのろう材合金の液相率と対応しないと考えられる。

Si粒子径がろうの流動に与える影響は、どちらの合金でも585℃から595℃の温度域で見られる。熔融したろうが流れる温度域は、Si粒子径が微細、密である双ロール鋳造材が粗大、疎な分布の金型鋳造よりも低い。しかしながら、600℃にて3 minのCAB完了後に流動したろう材の量はSi粒子のサイズによらず、ほぼ等しい。

ろう付加熱の595℃に加熱直後に取り出した逆T字継ぎ手試験の結果を図12に示す。フィレットサイズはどちらの鋳造条件のブレイジングシートでもSi添加量により異なり、Si添加量が大きい方が大きい。また、双ロール鋳造法で製造したろう材を使用したブレイジングシートのフィレットは金型鋳造で製造したろう材をしたものよりも大きい。これらのフィレットサイズの結果は、ドロップ試験で示される流動するろう材についての結果と同じである。

4. 考察

ろう材中のSi粒子径は585～595℃でのろうの流動に影響を及ぼしていた。この現象を考察するために、加熱装置を備えた光学顕微鏡を用い、加熱時のろう材層の熔融挙動について直接観察を行った。図13にブレイジングシートの観察部位を示す。試験片のサイズは約4 mm角であり、観察面は圧延方向に平行な断面で、観察試験前に研磨を行った。加熱は窒素ガス中で図14に示すパターンで実施した。組織の変化はビデオ撮影し、特徴的

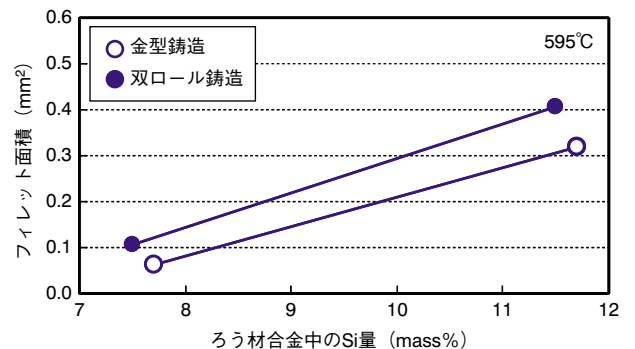


図12 逆T字継ぎ手試験結果(ろう付条件は595℃に到達後直ちに取り出し)
Fig.12 Result of Reverse T joint test. (Specimens were taken out immediately after reaching 595℃.)

な変化があった場面を抜き出した。

図15に双ロール製造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金ろう材を有するブレイジングシートの観察結果を、図16に金型製造法によるものを示す。

図中に記載した温度は装置の熱電対で測定した温度である。試験片と熱電対の熱容量に差があり、熱電対自身の温度が試験片より上がりにくいいため、実際の試験片の温度は図中の温度よりもやや高いと考えられる。そのため、ドロップ試験の結果とろう材の溶融タイミングの温度が異なっている。この装置での観察の今後の課題である。ここでは、図15と図16を比較する際にのみこの温度を用いた。

まず、ろう材の溶融開始であるが、Si粒子を微細、密に有する双ロール製造ろう材では、溶融が全面的に均一に生じていた。対して、粗大、疎なSi粒子分布の金型製造ろう材ではSi粒子の周囲が局部的に溶融していた。

ろう材の流動タイミングは明らかに両者で異なっていた。双ロール製造ろう材においてはろう材が溶融開始後、わずかな時間で全面的に流動した。対して、金型製造のろう材では溶融開始してから流動開始までの時間が双ロール製造材より長く、流動開始してから全部のろう材流動までにも時間がかかった。すなわち、ろうの流動タイミングとSi粒子径との関係はドロップ試験、逆T字テストと一致している。

図17にこれらの現象を模式的にまとめた。図の上段がろう付前の状態であり、下段がろうが溶融開始した際

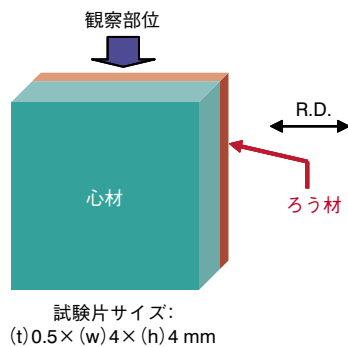


図13 加熱中の直接観察を行った試験片
Fig.13 Specimen for direct observation during heating.

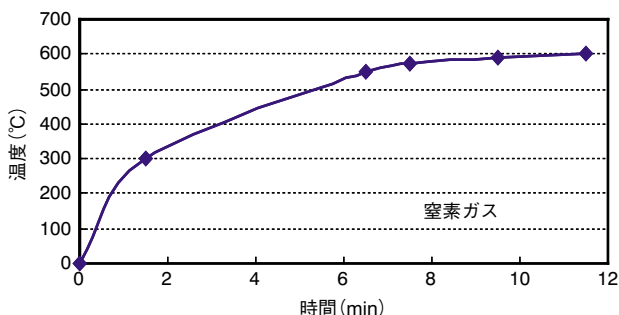


図14 直接観察を行った加熱のパターン
Fig.14 Heating pattern for direct observation.

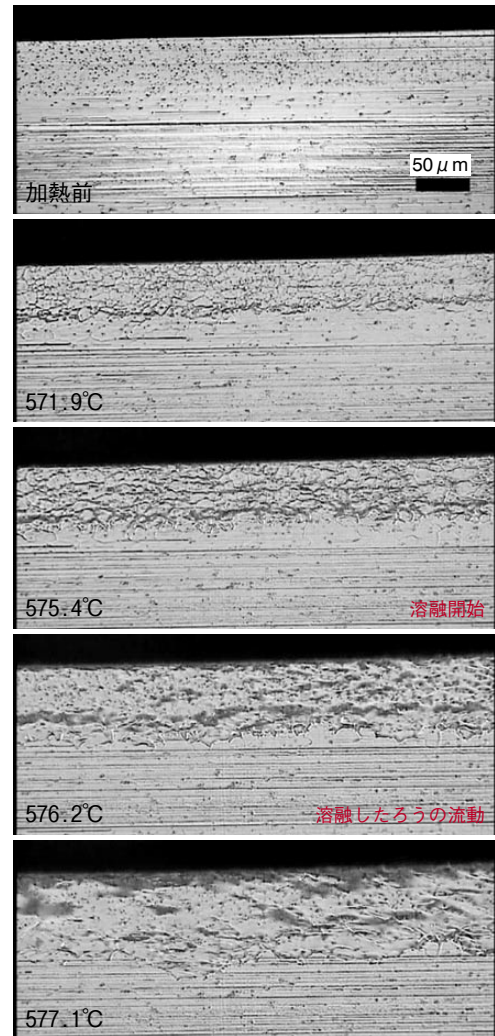


図15 直接観察による加熱中のブレイジングシートの組織変化(ろう材は双ロール製造法によるAl-11.5 mass%Si合金)
Fig.15 Variation in micro structures of brazing sheet by direct observation during heating. (Filler is Al-11.5 mass%Si alloy by twin roll casting.)

を表わしている。ろう付加熱中にろうの溶融はSi粒子の周囲から起こる。それゆえ、微細、密なSi粒子の分布を有するろう材層は短時間で溶融する。一方、粗大、疎なSi粒子分布を有する場合は、Si粒子周囲が溶融してから、ろう材全面に溶融が広がるまである程度時間がかかる。このことにより、Si粒子のサイズによって、ろう材が流動している温度範囲が異なっていると考察される。

以上の結果を熱交換器に用いられるブレイジングシートに当てはめてみる。

ブレイジングシートの薄肉化が進むことにより、心材へのろうの侵食を最小限にするためにろう付温度を厳密にコントロールすることが必要になってきている。すなわち、ろう材合金の融点を少し越えた温度以上には材料温度が上がらないようにコントロールする必要性が出てきている。また、熱交換器中には、ろう付中に温度が上がりにくい厚めの部材と温度が上がりやすい薄めの部材が混在しており、必要な継ぎ手部位に必要なろう材量を

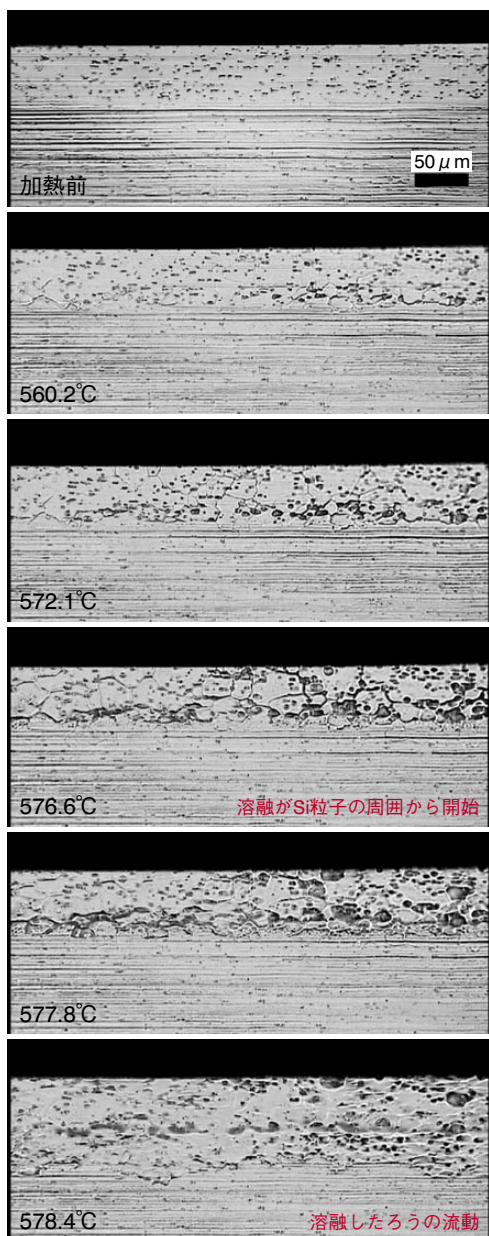


図16 直接観察による加熱中のブレイジングシートの組織変化(ろう材は金型鑄造法によるAl-11.5 mass%Si合金)

Fig.16 Variation in micro structures of brazing sheet by direct observation during heating. (Filler was Al-11.5 mass%Si alloy by book mold casting.)

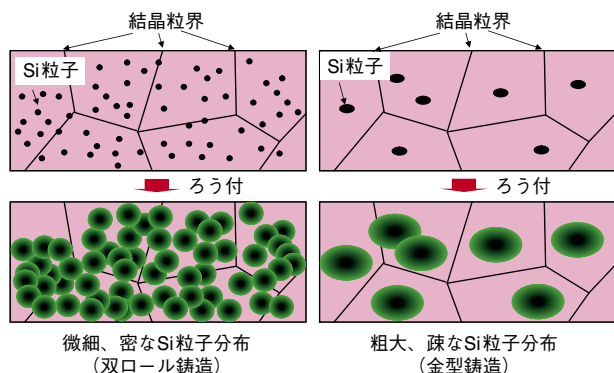


図17 ろう材合金の溶融の模式図

Fig.17 Schematic figure of filler alloy during melting.

確保するために、ろう材の溶融タイミングを考えることも必要になってきている。Si粒子分布のコントロールにより、上記課題の有効な解決策を提供できる可能性がある。

5. おわりに

ろう材合金の鑄造方法を双ロール鑄造法および金型鑄造法に変化させることにより、異なったSi粒子分布のろう材層を有するブレイジングシートを作製し、ろうの流動性について調べた。

600°Cにて3 minのCAB法での加熱完了後のろう材の流動量はAl-Si合金中のSi添加量により異なっており、Si粒子分布の影響を受けていなかった。ろう付加熱途中でのろう材の流動にSi粒子径の影響が観察された。溶融したろう材が流動する温度域は、微細、密なSi粒子を有するろう材のブレイジングシートで、粗大、疎なSi粒子のものより低くなった。

参考文献

- 1) 鈴木壽, 伊藤吾郎, 小山克己: 軽金属, **34** (1984), 708.
- 2) 山内重徳, 加藤健志: 軽金属, **41** (1991), 238.
- 3) 伊藤吾郎, 鈴木壽: 軽金属, **37** (1987), 754.
- 4) R. A. Woods: Aluminium, **54** (1978), 444.
- 5) 三木功, 小菅長弓, 長浜勝介: 軽金属, **25** (1975), 1.



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



柳川 裕 (Yutaka Yanagawa)
技術研究所



田中 哲 (Satoshi Tanaka)
技術研究所