

熱交換器で生じるろう付不全部の実例と対策*

山本 大**, 久富 裕二***

Brazing Failure Modes on Heat Exchanger and their Countermeasures*

Dai Yamamoto** and Yuji Hisatomi***

1. はじめに

ろう付 (Brazing) は、融点の異なる金属材料を接触させた状態で加熱し、一方の金属を溶融させることなく他方の金属を溶融させることで、生成した融液を介して金属接合が得られる接合方法である。そのメリットとしては、(1) 多点同時接合が可能である、(2) 接合継手は金属結合であるため強度・熱伝導率が非常に高い、(3) 強度、気密性に優れた接合継手を低コストで得られる、などが挙げられる。アルミニウム製品が多用される自動車用熱交換器においては、上記のメリットを大いに享受できるため、現在までに工業的な製造方法として積極的に採用されている。そのため、アルミニウムのろう付技術の発展は、自動車用熱交換器におけるろう付不具合の発生とその対策検討によるところが極めて大きい。本稿では、主に自動車用熱交換器におけるろう付不全部の実例について代表的なものを取り上げてメカニズムを解説するとともに、その対策についても紹介する。

2. ろう付材料の基本設計

熱交換器の各部材には、融点の高い心材 (主に 3000 系アルミニウム合金) に対してこれよりも融点の低いろう材 (主に 4000 系アルミニウム合金) を貼り合せたブレイジングシートが多く使用されている。熱交換器の製造時においては、ろう材が溶融する温度以上まで加熱され、所定時間保持された後に室温まで冷却される。ろう材の溶融開始温度は主に Si 添加量によって異なる

が、一般的な Al-Si 系合金である 4343, 4045, 4047 においてはいずれも共晶温度は 577 °C であるため、577 °C 以上の温度まで加熱すれば母相と共晶 Si の界面で融液が生成される。一方で、心材には強度や耐食性の改善のために Si や Cu などの元素が添加されることが多いが、過剰に添加されると純 Al の融点である 660 °C よりも固相線温度が大きく低下するため、ろう付加熱温度が高すぎるとろう材だけでなく心材も部分溶融することとなる。したがって、ろう材を溶融させつつも心材を溶融させないようにろう付加熱温度としては 600 °C 程度が選択されることが多い。また、ろう付加熱温度近傍では Si の拡散速度が極めて大きいので、長時間加熱した場合、ろう材中の Si が心材に過剰に拡散して固相線温度を低下させるため、心材の部分溶融現象 (溶融ろうによる侵食)、いわゆるエロージョンと呼ばれる現象が起きる。ろう付後の金属組織の一例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の (a) は健全な金属組織であるのに対して、(b), (c) はエロージョンした場合の金属組織である。Si の拡散は母材中に比べて亜結晶粒内や結晶粒界などにおいて急速に進行するため、ろう材が溶融する温度以上に加熱した際に、心材中に亜結晶粒が残存する場合や、心材の再結晶粒が微細で粒界密度が高い場合には結晶粒内に Si が急速に拡散して部分溶融が生

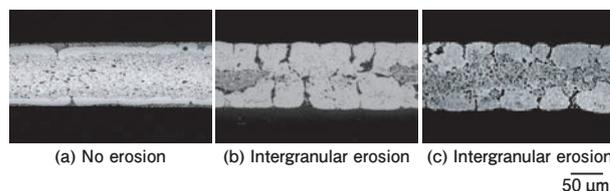


Fig. 1 Post-brazed cross section of 3-layer brazing sheet (filler/core/filler).

* 本稿の主要部分は、軽金属溶接, 60 (2022), 311-317 に掲載

The main part of this paper has been published in the Journal of light metal welding, 60 (2022), 311-317.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二開発部, 博士 (工学)

Development Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

*** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

じる¹⁾。このようなエロージョンが発生すると、流動ろう量の減少や、強度・耐食性低下など、狙い通りの性能が得られない。そのため、素材製造時のブレイジングシートの金属組織、及び熱交換器製造時のろう付加熱条件を適切に制御する必要がある。

アルミニウムブレイジングシートの製造方法の一例をFig. 2に示す。半連続鋳造 (Direct chill casting) によって得られた心材および皮材のスラブ (直方体状の鋳塊) に対して、必要に応じて均質化処理 (Homogenizing) が行われる。皮材スラブのみ熱間圧延 (Hot rolling) により所定厚さまで引き延ばされた後、所定長さに切断される。この時、最終製品のクラッド率 (板厚に対する皮材厚さの割合) に合わせて皮材厚さが調整される。その後、熱間圧延された皮材と心材スラブを重ね合わせ、再び熱間圧延されることで心材と皮材が接合され、さらに冷間圧延、焼鈍を適宜組み合わせることで狙いの板厚、質別が得られる。

自動車熱交換器用の板成形チューブ材では板厚0.3 mm程度、フィン材では板厚0.1 mm程度であり、質別はいずれもH1nやH2nが採用されることが多い。例えば、質別H1nの例として、圧延途中板厚で中間焼鈍を行い、完全な再結晶組織を得た後に最終板厚まで冷間圧延を行うが、この時の加工度を調整することでブレイジングシートの成形・加工に最適な機械的性質を得ている。Fig. 3に質別H1nにおける加工度とエロ

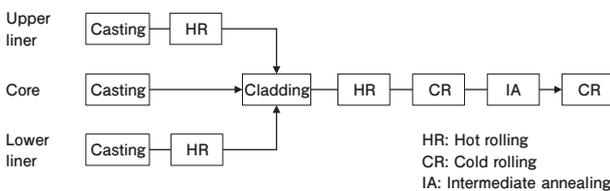


Fig. 2 Representative production process of brazing sheet (Temper: H1n).

ージョン度合いの関係を示す。ろう付加熱時には、加熱温度の上昇とともにこれらの加工組織が回復して亜結晶粒を形成し、その後再結晶粒が形成されるが、加工度が小さい場合 (例えば質別H12) には再結晶に必要な駆動力が不足するため、ろう材が溶融する温度に達しても亜結晶粒が残存し上述のエロージョンが発生する (粒内浸透)。そのため、ある程度加工度を大きくする必要がある。ただし、加工度が大き過ぎる場合 (例えば質別H18), ろう材溶融前に再結晶が完了するものの、再結晶粒が微細化するため粒界密度が高くなり、粒界でエロージョンが発生しやすくなる (粒界浸透)。このように、機械的性質だけでなく、エロージョンも考慮して加工度を選択する必要がある。

質別H2nの場合は、最終板厚まで冷間圧延を行った後、適切な加熱温度で最終焼鈍を施すことにより加工組織を回復させて機械的性質を調整しているが、エロージョン回避の考え方は質別H1nと同様で、ろう溶融前に再結晶完了させつつろう付加熱後の結晶粒が微細になり過ぎないように焼鈍温度を選択すればよい。

一方で、プレート材では板厚1 mm程度、質別はOが採用されることが多い。プレートは打ち抜きや絞り加工などの塑性変形量の大きい加工が加えられるため、高い伸びを有することが求められるためである。また、ドロムカップタイプの熱交換器では、成形後のプレート材を上下逆に貼り合わせることでチューブ材同様の冷媒流路を形成している²⁾が、タンク部の張り出し成形のためにプレート材には高い伸びが要求され、質別はOが採用される。このような成形を受けた領域はFig. 3における弱加工部が含まれるため、成形部のみ局所的にエロージョンが発生する³⁾。これに対しては、エロージョンが発生しない領域まで最低限の加工度を加えた上でろう付することで、プレート全体でエロージョ

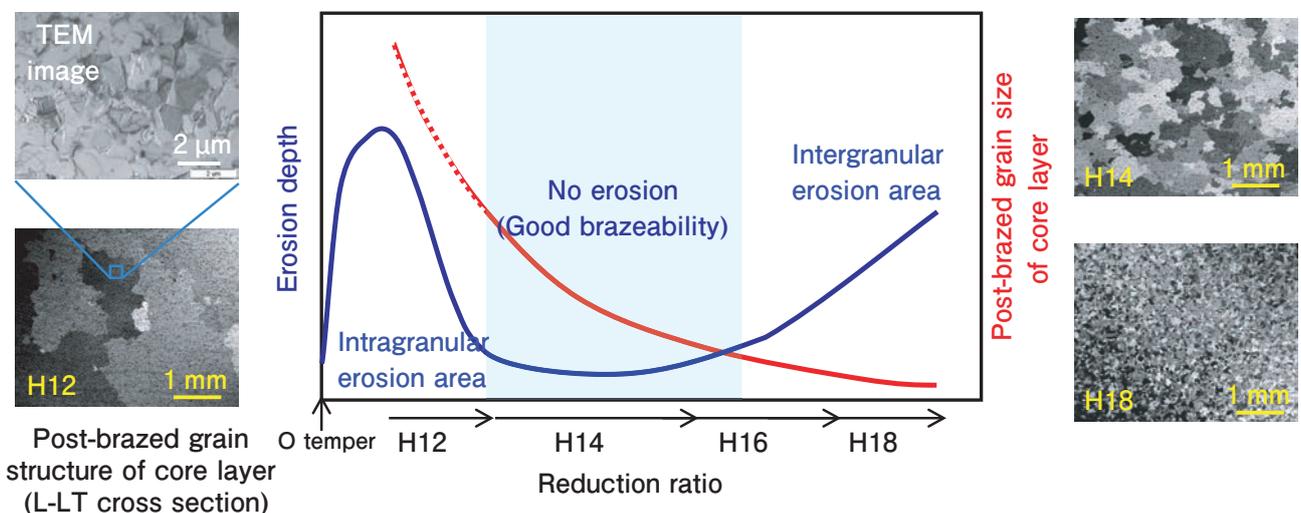


Fig. 3 Schematic diagram for relationship between reduction ratio and brazeability.

ンを回避することが可能である。ただし、伸びは低下するため、成形性とろう付性を両立できる加工度を選択する必要がある。

3. ろう付不全部の事例と対策

3.1 Mgによる未接合

熱交換器のろう付加熱時には、チューブなどの部材で生成した融液が相手材（例えばフィンなど）との隙間を埋めることで部材同士を接合させる。しかし、アルミニウムは活性な金属であるためその表面は緻密で薄い酸化皮膜に覆われており、この酸化皮膜を破壊しない限り部材同士の接合は達成されない。ろう付中に酸化皮膜を破壊する手法はろう付方法によって異なるが⁴⁾、現在では非腐食性フラックスを用いたろう付方法（ノコロックろう付法）が主流であり、後工程でフラックスを除去するための洗浄工程が不要な点で経済性が良い。非腐食性フラックスは $KAlF_4$ 、 $KAl_2F_5 \cdot (H_2O)$ 主体の混合物であり562℃程度で溶融してろう材表面に拡がるため、ろう溶融温度（577℃）に到達するまでに酸化皮膜を破壊するだけでなく新生面の保護膜として再酸化を防止する役割も兼ねている。しかし、材料中にMgが含有されている場合、ろう付の昇温過程でMgがフラックスと反応して MgF_2 や錯体などの化合物を形成してフラックスの活性度を低下させるため⁵⁾、酸化皮膜の破壊が不十分となり未接合となる。

著者らはこれまでに、ろう材中のMg含有量および心材のMg含有量がろう付性に与える影響を調査している⁶⁾。ろう材および心材のMg含有量が異なるクラッド材を下板とし、3003を上板とした隙間充填試験片（Fig. 4）を用いて、フラックス塗布量を変化させたときの隙間充填長さをFig. 5に示す。この結果、フラックス塗布量が十分多い場合（32g/m²）には充填長さは大きく、ろう材および心材のMg含有量の影響は小さいが、フラックス塗布量が少ない場合（8g/m²）にはろう材および心材のMg含有量が増加するほど充填長さは著しく低下することが分かる。また、Fig. 6に示すようにろう材中のMg濃度によってフラックス残渣の形態が異なり、ろうの溶融前570℃時点でろう材のMg含有量が少ない場合には板状を呈するが、Mg含有量が多い場合には針状を呈する。このように、ろう材中のMgは不純物レベル（ $\leq 0.05\text{mass}\%$ ）以下の濃度であっても、ろう付加熱中に表層にMgが拡散して濃縮し著しくろう付性が低下する。

一方でMgは強化元素であるため、強度の必要な部

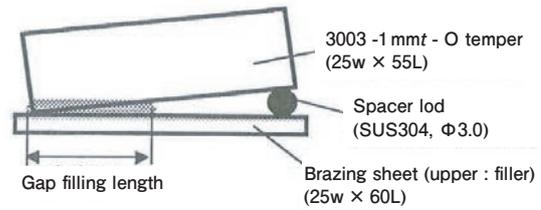


Fig. 4 Shape of specimen for gap filling test.

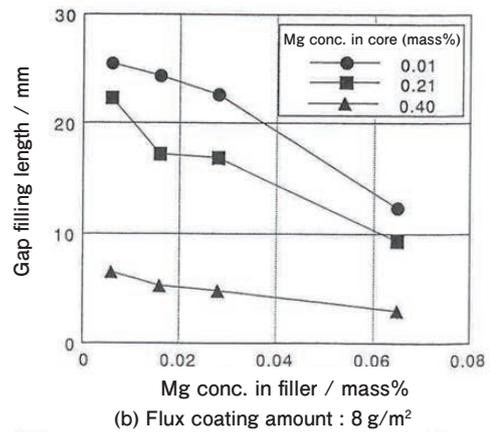
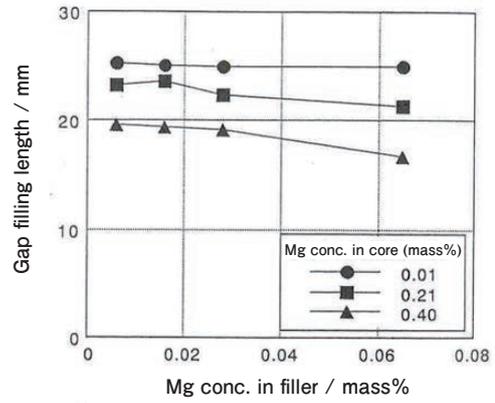


Fig. 5 Relationship between Mg content in the filler alloy and gap filling length.

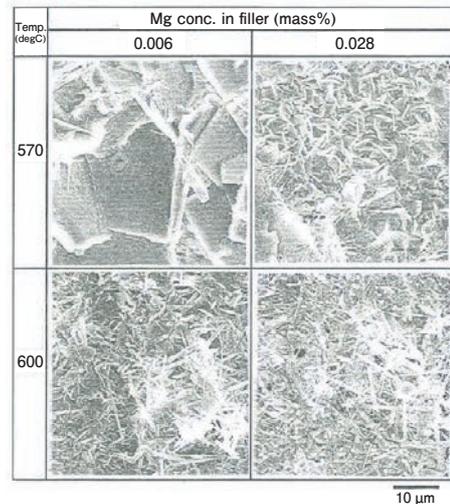


Fig. 6 SEM images of flux residue on post-brazed filler surface (Mg content in core alloy: 0.21mass%, flux coating amount: 8 g/m²).

材へのMg添加は極めて有効である。そのため、ノコロックろう付用の高強度ブレイジングシートでは、ろう材中のMg含有量を可能な限り低く抑えつつ、心材のみ少量のMgを添加することで良好なろう付性と高強度化の両立が図られている。ただし、ろう付昇温中に心材中のMgがろう材中に拡散するため、心材へのMg添加量が多い場合や、Mg添加量が少なくともろう付中の入熱量が大きい場合には、上記同様にフラックスが不活性化する。

これらのろう付不具合への対策として、1つにはCsAlF系フラックスが提案されており、Csを含有する化合物がMgと反応して低融点化合物を形成し、ろう付性を阻害しないことが報告されている^{7,8)}。また、材料面としてはMg含有層とろう材の間にMgを含有しない中間層を設けることで、ろう付加熱中にろう材表面に達するMg量が減少するため、良好なろう付性を得ることができる⁹⁾。この時、心材Mg含有量やろう付加熱条件によってろう材表層へのMg拡散量は異なるため、適切な中間層厚さを選択することが肝要である。

3.2 粗大Si粒子による母材の溶融・穴あき

アルミニウム製押出多穴管では、多穴管の表面にSi粒子を混合させたフラックスを塗布させる、いわゆるSi₁フラックス塗装が実用化されている。この方法では、ろう付昇温中にまずフラックスが溶解して酸化皮膜を除去し、その後Si粒子とアルミニウムが共晶溶融することで溶融ろうが生成される。フラックス中に含有されるSi粒子が十分に微細な場合、母相とSi粒子の界面で融液が生成し、溶解が3次元的に広がるにつれてSi粒子の大きさは減少してやがて消失する。例えば600℃に保持する場合、溶融ろう中のSi濃度がFig. 7に示すAl-Si系2元状態図¹⁰⁾の液相線組成(A点)まで周囲を溶融すると溶融は終了する。Si粒子がやや粗大な場合には、アルミニウム母材に軽度のエロージョンが生じる¹¹⁾。また、やや粗大なSi粒子の溶融形態は近傍に継手がある場合と無い場合とで大きく異なる(Fig. 8)。近傍に継手が無い場合はSi粒子の接触部周辺のAl母材を溶融しながら約600℃のAl-Si液相線組成に溶融したところで溶融は終了する(Fig. 8(a))。一方、近傍にフィン材のような継手が存在する場合、表面張力により溶融したろうが継手へ流動するため、その結果100%組成のSi粒子とAl母材との接触と溶融反応が継続し深さ方向への溶融が著しく進行する(Fig. 8(b))。Fig. 9にその実例を示す。また、東森らの実験によれば、アルミニウム圧延板の上に粒子径1mmのSi粒子を載せてろう付相当の加熱を行った場合にも上記同様

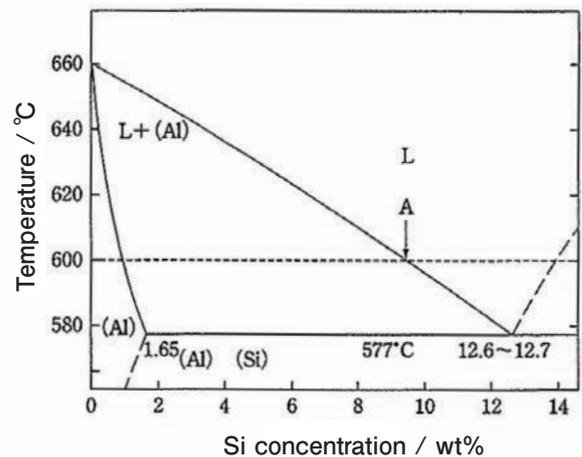


Fig. 7 Binary phase diagram of Al-Si alloy (Al side).

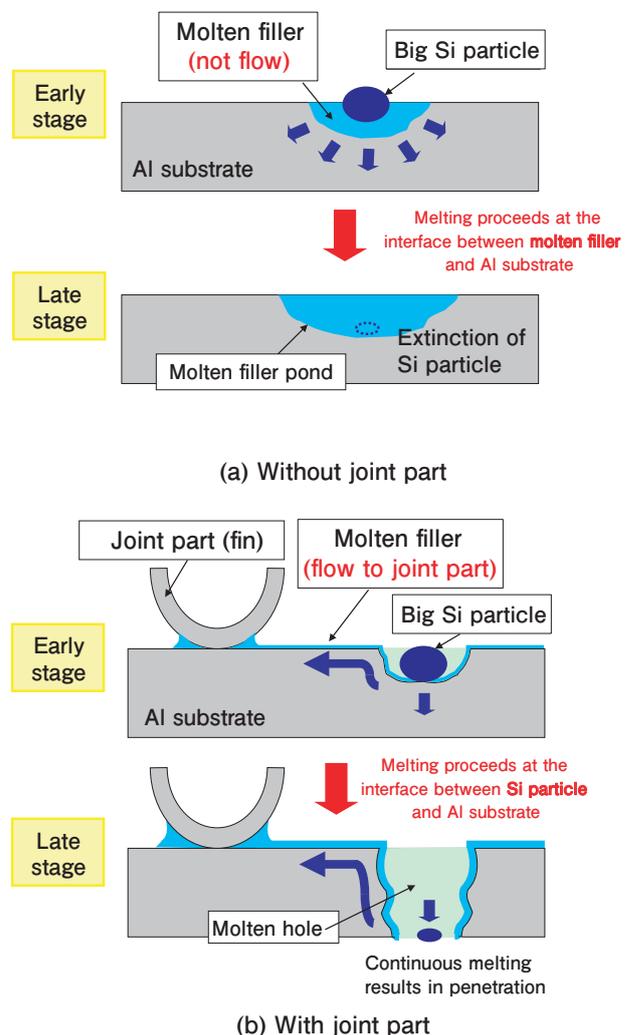


Fig. 8 Schematic diagram for melting process of Al sheet brazed with big Si particle on its surface.

の溶融池が形成されることが確認されている¹²⁾。このような溶融により深い溶融池が生じると、チューブの強度、耐食性を著しく低下させる要因となる。したがって、使用するSi粒子の粒径については適切に制御される必要がある。

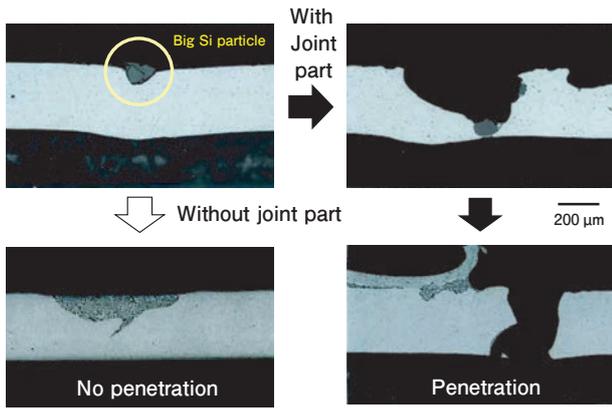
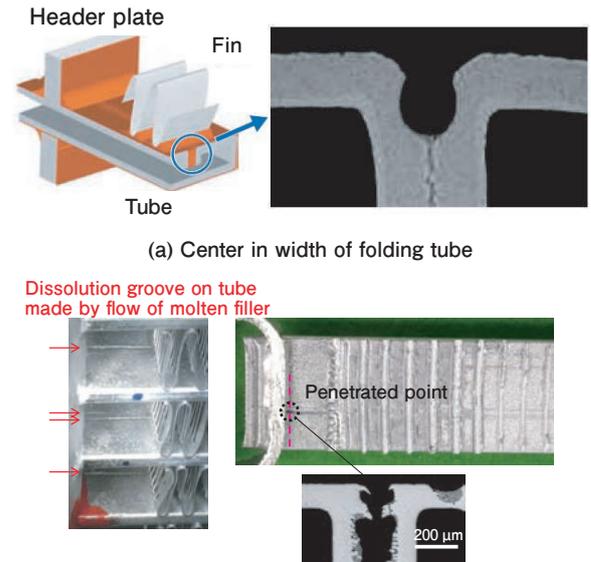


Fig. 9 Pictures of melting process of Al sheet brazed with big Si particle on its surface.

チューブ材を構成するブレイジングシートのろう付中に粗大なSi粒子が存在する場合にも、上記同様のメカニズムでチューブ心材を溶解する可能性がある^{13, 14)}。Al-Si系合金中のSi粒子は製造時に溶湯中から晶出するが、溶湯中のP含有量が高い場合にはAIP粒子がSiの核生成サイトとなり小さな過冷却で晶出するため、Si粒子が粗大化することが知られている¹⁵⁾。そのため、粗大Si粒子の発生を抑制するには、溶湯中のP含有量を可能な限り低くすることが有効である。また、Na添加によりAIPはNa₃Pに変化し核生成能がなくなるためSi粒子が微細化されることが知られており、Sr添加でも同様の効果が得られることが分かっている¹⁵⁾。

3.3 ろうの流動による心材(母材)の侵食

溶解したろうと接触する相手材の金属組織が健全(再結晶が完了しておりかつ粒界密度が低い状態)であった場合、溶解ろうによる心材の侵食(溶解)は比較的軽微である。しかし、実際の熱交換器のろう付では、溶解ろうと接する部材が健全な金属組織であったとしても、溶解ろうの流動により局所的に心材が激しくろうに侵食される現象がみられることがある。その実例をFig. 10に示す。Fig. 10(a)はチューブの折り曲げ部において発生した心材の侵食を示している¹⁶⁾。ブレイジングシートを折り曲げ成形し、ろう付によって造管するチューブを用いた熱交換器では、このようにプレートとの接合部近傍においてチューブの折り曲げ部の合わせ部が局所的にえぐられたように侵食されることがある。また、Fig. 10(b)に示すように押出多穴管をチューブに用いた場合にも同様の侵食現象が確認されており、ダイスマーク(ダイスに固着したアルミ滓が押出時に多穴管表面を削り取ることで生じる長手方向に連続した引っかき傷)に沿ってろうが流動したためと考えら



(a) Center in width of folding tube

(b) Extruded multi-port tube with Si coating near header plate

Fig. 10 Representative pictures of dissolution groove on tube stock by molten filler flow.

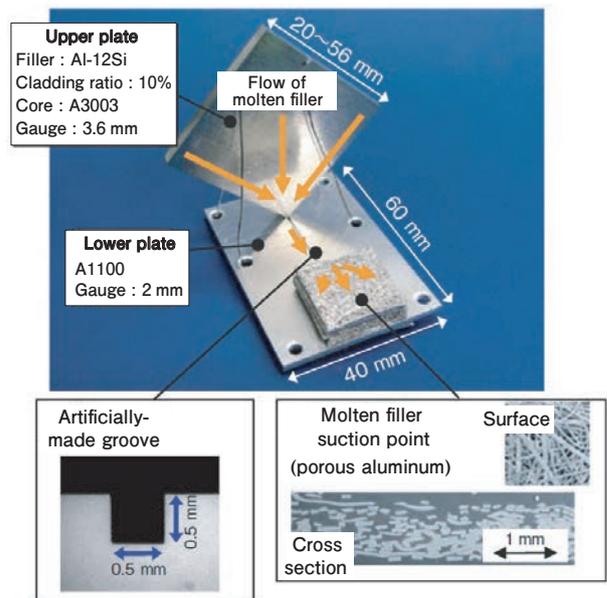
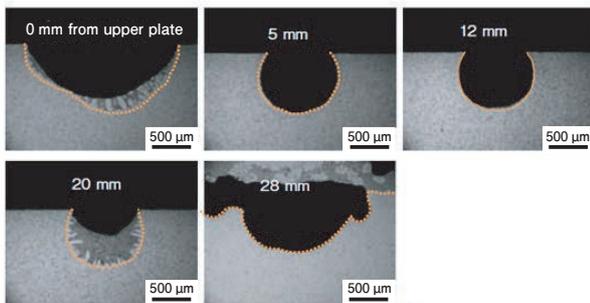


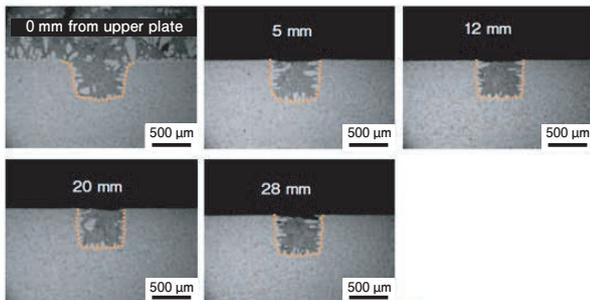
Fig. 11 Specimen simulating dissolution groove.

れる。

このようなろうの流動による侵食現象を模擬するために、村瀬らはFig. 11に示すような細溝を設けた下板に対して、溝の一端には片面のみろう材 (Al-12Si) を有するブレイジングシート (上板) の角部を接地させ、他方の端には溶解ろう吸引部としてポラスアルミを設置する場合と設置しない場合に分けて再現実験を行っている¹⁶⁾。その結果、ポラスアルミを設置した場合には上板の溶解ろうが溝を伝ってポラスアルミに吸引され続け、下板の溝内部はFig. 12のような侵食が見られたのに対し、ポラスアルミを設置しない場合には溶解ろうは溝内部を埋めたあとは上板と下板の接点



(a) Specimen with molten filler suction point



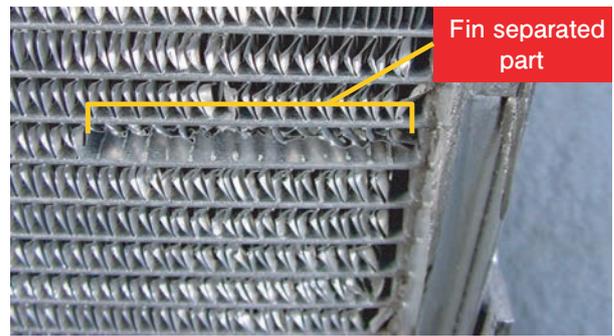
(b) Specimen without molten filler suction point

Fig. 12 Post-brazed cross section of groove.

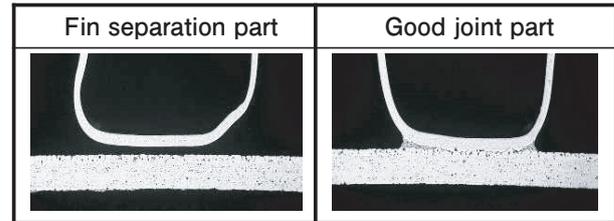
にたまり続け、下板の溝の侵食も見られなかった。これらを踏まえると、①ろうが一方に流動する隙間や溝が存在し、かつ②溶融ろうを吸い上げる駆動力(毛細管力)がある場合にろうの流動による侵食が生じるものと考えられる。したがって、簡便な対策としては、ろうの流動経路を作らないことが有効である。また、上述の村瀬らの実験では、上板のろう量を変化させた場合にはろう量の増加とともに侵食量も増加することも明らかになっている。したがって、Fig. 10 (a) のような折り曲げチューブとプレートの接合のようにろうの流動経路を遮断できない形状の場合には、プレートのろう量を減少させるなどの対策が有効である。

3.4 プレート近傍のチューブ／フィン接合部でのフィン剥がれ

熱交換器(コンデンサなど)のチューブ／フィン接合部において、コア中央部では問題なく接合しているものの、プレート近傍では連続してフィンが未接合となる場合がある。Fig. 13にその一例を示す。このようなろう付不完全部が生じるメカニズムをFig. 14に模式的に示す。ろう付の昇温過程において、熱容量の大きなプレートは温度が上昇しにくく、一方でフィンのような薄い材料では熱容量が小さいため温度が上昇しやすい。同じ炉内温度であってもプレートとフィンの熱膨張量が異なり、相対的にフィンの膨張量が大きくなる。このとき、プレート近傍のチューブはプレート



(a) Appearance of fin separation



(b) Cross section of fin / tube joint part

Fig. 13 Representative fin separation near plate.

に差し込まれており、フィンを挟み込む上下のチューブ間隔はプレートの熱膨張量に律速されるため、フィントップは上下のチューブから圧縮応力を受け、フィンの強度が低い場合にはフィンが塑性変形する(Fig. 14 (b))。炉内の温度上昇とともにプレートとフィンの温度差が小さくなると、プレートの熱膨張によりフィン上下のチューブ間隔が広がるため、フィン高さが不足してチューブ／フィントップ間に隙間が生じ、ろう溶融後も隙間が充てんされずに未接合となる(Fig. 14 (c), (d))。ろうが溶融する前にチューブとフィンの隙間が生じるため、加熱後にこの未接合部を観察すると、本来ろう付される側の部材に溶融ろうが付着していないのがこの不具合の特徴である。

この対策方法として、ろう付条件の対策と材料面の対策に分けられる。ろう付条件の対策としては、プレートとフィンの温度差が小さくなるよう、コア全体を均一に加熱し昇温させることである。これにより、フィントップが受ける圧縮応力を軽減することができる。材料面の対策としては、フィンとプレートの温度差が最も大きくなる領域、すなわちフィンへの圧縮応力が最も大きくなる温度域でのフィンの変形が抑えられるような金属組織とすれば良い。Fig. 15にフィン材のサグ試験における垂下量の変化を模式的に示す。再結晶完了温度の高い材料Aにおいては、再結晶が完了する高温域まで垂下量が増加し続けるのに対し、再結晶完了温度の低い材料Bにおいては再結晶完了する

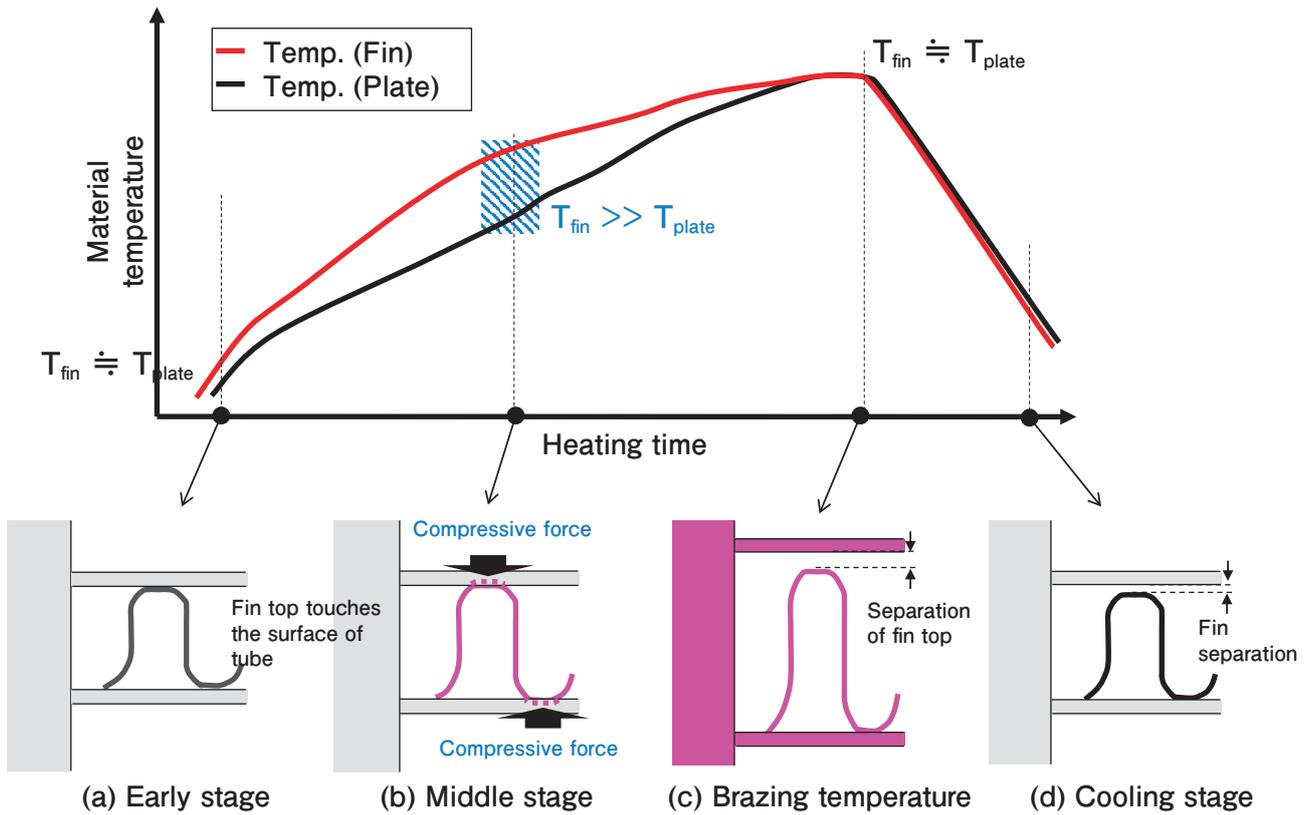


Fig. 14 Mechanism of fin separation.

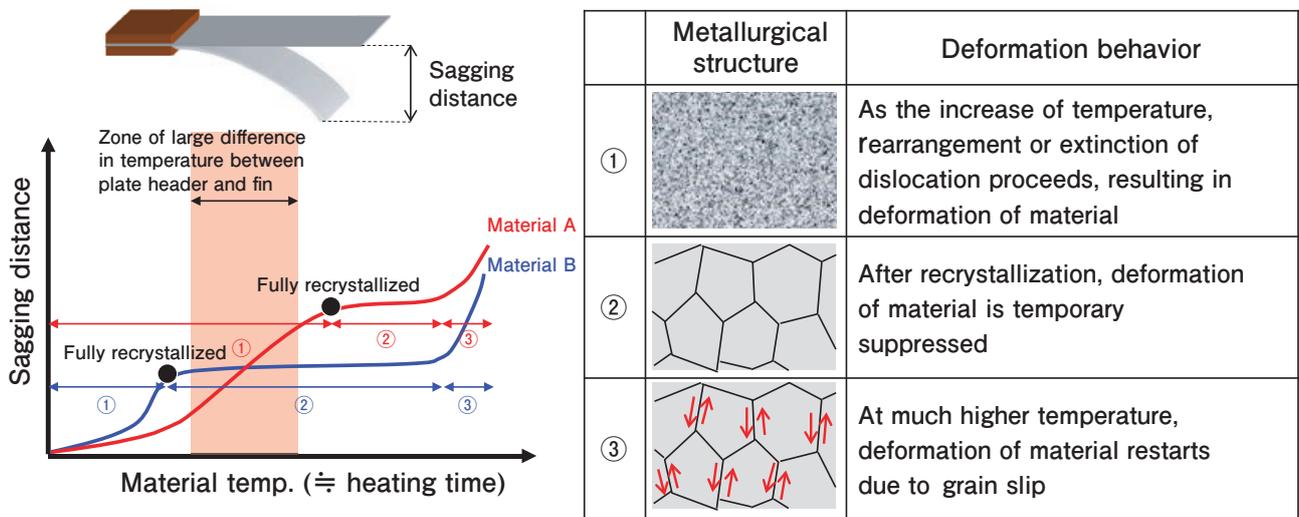


Fig. 15 Relationship between sagging behavior and metallurgical structure.

温度まで垂下量は増加するものの、それ以上温度を上昇させてもほとんど垂下量は変化していない。これは、回復・再結晶中に比べて再結晶完了後の変形抵抗が大きいことによる。このような再結晶挙動の違いは、合金の組成が同じであっても均質化処理条件やHIn材の最終圧延率によって異なる¹⁷⁾。したがって、フィンとプレートの温度差が大きい温度領域よりも低い温度でフィン材の再結晶が完了するような製造条件を選択すれば、上記のフィン剥がれは低減することができる。

4. まとめ

今回取り上げたろう付で生じる不完全部は、メカニズムと対策方法が比較的明確な例である。実際にはこれら以外にも多くのろう付不具合が発生しており、たとえばろう付後の熱交換器のリーク検査でチューブ穴あきなどの不完全部が発見されるケースでも複数の原因がある。これらのろう付不完全部の中には発生メカ

ニズムが未だ不明確なものも多いが、技術の進歩により徐々に解明されつつある。たとえば従来は高温の炉内で起きている現象を捉えることは困難であったが、近年では可視化技術が進化してより詳細なその場観察が可能となっている。新規ろう付技術の発展に伴い、従来とは異なるろう付不完全部の出現も当然ながら考えられるが、それらの困難を乗り越えてアルミニウムのろう付技術がさらに発展することを期待する。

参考文献

- 1) アルミニウムブレージングハンドブック (改訂版), 社団法人 軽金属溶接構造協会, (2003), 91-92.
- 2) 石丸典生, 三浦達夫: 軽金属, **33** (1983), 157-164.
- 3) 池田 洋, 正路美房: 住友軽金属技報, **35** (1994), 43-55.
- 4) 伊藤泰永: UACJ Technical Reports, **4** (2017), 64-76.
- 5) 川瀬 寛, 山口元由, 小山 斉: 軽金属溶接, **28** (1990), 534-539.
- 6) 久富裕二, 正路美房: 軽金属学会第95回秋期大会講演概要 (1998), 239-240.
- 7) 江部陽一: 軽金属溶接, **42** (2004), 435-439.
- 8) Leszek Orman, Hans-Walter Swidersky, Daniel Lauzon: 軽金属溶接, **52-3**, (2014), 24-28.
- 9) 特開2004-25297号公報 (特許請求の範囲, 請求項6).
- 10) アルミニウムブレージングハンドブック (改訂版), 社団法人 軽金属溶接構造協会, (2003), 34.
- 11) 沖 義人, 小笠原明德: 軽金属, **48** (1998), 432-438.
- 12) 東森 稜, 鈴木太一, 安藤 誠: 軽金属学会第138回春期大会講演概要 (2020), 277-278.
- 13) 外山猛敏: 軽金属, **68** (2018), 166-171.
- 14) 内多陽介, 外山猛敏, 鶴野招弘, 泉 孝裕: 軽金属学会第131回秋期大会講演概要, (2016), 41-42.
- 15) アルミニウム材料の基礎と工業技術, 社団法人 軽金属協会, (1985), 31-32.
- 16) 村瀬 崇, 柳川 裕: Furukawa-Sky Review, No. 4 (2008), 43-49.
- 17) 土公武宜, 竹内宏明, 石川和徳, 浅見重則: 古河電工時報, 第86号, (1990), 9-15



山本 大 (Dai Yamamoto)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二開発部,
博士 (工学)



久富 裕二 (Yuji Hisatomi)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二開発部