論

文

# フラックスろう付性に及ぼすろう付中の 炉内雰囲気と昇温速度の影響 \*

鈴木 太一\*\*, 山吉 知樹\*\*\*

# Effect of Brazing Atmosphere and Heating Rate on Brazeability for Flux Brazing\*

Taichi Suzuki \*\* and Tomoki Yamayoshi \*\*\*

During brazing of aluminum heat exchangers, flux is used to remove oxide film from filler surface, and to promote molten filler to wet and flow. Composition of brazing flux is eutectic mixture of KAlF<sub>4</sub> and K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Flux starts to melt at 562 °C during brazing, and the oxide film is removed mainly based on electro-chemical reaction between molten flux and substrate of filler beneath the oxide film. Flux also reacts with oxygen and water vapor in brazing atmosphere, and effectiveness in brazing is reduced. However, reaction between flux and water vapor during brazing is not clear, and there are almost no data on quantitative limit of dew point in brazing atmosphere under various heating rates. Here, we show detailed mechanism how the effectiveness of flux is reduced by reaction with water vapor. We found that KAlF<sub>4</sub> reacts with H<sub>2</sub>O and becomes K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> under high dew point atmosphere, and eutectic temperature increased above brazing temperature resulting low or no effectiveness in brazing. Furthermore, we found that H<sub>2</sub>O concentration which brazing becomes impossible is approximately one-tenth compared to that of O<sub>2</sub>. Our results can be used to estimate condition of dew point and heating rate which the effectiveness of brazing could be reduced.

Keywords: Al-Si alloy, brazing atmosphere, flux, in-situ observation

#### 1. 緒 言

アルミニウム合金製の自動車熱交換器を製造する際, 多数の継手を一度に接合する必要があるため,ろう付 法が多用されている。アルミニウム表面には緻密な酸 化皮膜が存在しており,耐食性の向上に寄与する一方 で,良好なろう付性を得るためには,ろう材表面やろ う付相手材との間の接合界面に存在する酸化皮膜を適 切に破壊・除去し,新生面を露出させる必要がある。 酸化皮膜の破壊・除去には,フラックスを使用する, あるいはフラックスを使用せずに真空中でろう付するこ とが有効であるが,現在では生産性およびろう付性の観 点から,窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で非腐食性フ ラックスを使用してろう付を行うCAB (Controlled Atmosphere Brazing) 法が主流となっている。

CAB法では溶融したフラックスがろう材表面の酸化 皮膜を破壊するとともに,溶融ろうの表面を覆うこと でろう材の再酸化を抑制して活性を高め,ろうの濡れ 性を向上させる<sup>1)~4)</sup>。フラックスはろう付加熱時に炉 内雰囲気中の酸素と接触するとフラックスの自己酸化 を生じ,活性が低下するためにろう付性が低下するこ とが知られている<sup>5)</sup>。ただし,雰囲気中の水分濃度につ いてはろう付性に及ぼす影響が定量的に明らかになって いない。また,ろう付加熱時に短時間で昇温した場合 には,雰囲気中の酸素濃度や水分濃度が高くても良好 なろう付性が得られるとされているが<sup>5)</sup>,特に雰囲気 中の水分濃度について許容範囲が定量的に明らかでは ない。加えて,ろう付加熱中のフラックスの劣化挙動

\*\* 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 熱製品開発部 Thermal Products Development Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

<sup>\*</sup> 本稿の主要部分は, 軽金属, **73** (2023), 230-237 に掲載。 The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **73** (2023), 230-237.

<sup>\*\*\*</sup> ElvalHalcor Hellenic Copper and Aluminium Industry S.A.

について調査した例は見られず,その詳細や挙動は不 明なままである。

本研究では、雰囲気中の水分濃度に対するフラック スろう付のロバスト性、および水分がフラックスの劣 化挙動に及ぼす影響、またろう付加熱時の昇温速度の 影響を明らかにすることを目的として、ろう付中のろ う材酸化皮膜の破壊挙動およびフラックスの劣化挙動 を調査した。

#### 2. 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示す。本研究では, ろう材にAl-12%Si合金を有する一般的なブレージング シートを供試材とした。心材を3003,また,ろう材を 4047とし,心材の片面にろう材を組み合わせて熱間圧 延し,引き続き,冷間圧延と焼鈍を経て,ろう材クラッド 率10%(ろう材厚さ100 µm),厚さ1.0 mmの二層ブレー ジングシートとした。調質はO材とした。同様の工程で, 3003 単層の1.0 mmの板材も作製した。

上記の供試材を用いて, すき間充填試験を実施した。 Fig. 1に試験片の模式図を示す。ブレージングシート を水平板, 3003ベア材を垂直板に配置し, 直径1.6 mm のステンレス線を用いてすき間を形成した。なお水平 板のろう材面には, 一般的に市販されている非腐食性 のフッ化物系フラックス (KAIF<sub>4</sub>とK<sub>2</sub>AIF<sub>5</sub>の混合組成) を, 塗布量が5g/m<sup>2</sup>となるように刷毛で均一に塗布した。

ろう付は窒素ガス雰囲気中で実施した。ろう付時の 炉内雰囲気は露点が-70℃未満 (ppm表記でH<sub>2</sub>O濃度 約1ppm未満),-50℃ (同39 ppm),-35℃ (同221 ppm) および-29℃ (同416 ppm) となるようにした。なお, 以降,図中も含め必要に応じて露点をDPと表記する。 酸素濃度はいずれも1 ppm未満とした。ろう付加熱は,

Table 1         Chemical composition of specimens (mass?)	%).
---	-----



Fig. 1 Schematic image of gap filling test specimen. Flux is applied only on filler side of brazing sheet. 450 ℃以上の温度域における昇温速度が20 ℃/min, 50 °C/min. 100 °C/minとなるように設定し. 600 °Cに到 達後3min保持した。なお熱電対にて試験片の温度を 測定し,実体温度が上記の加熱条件を満たすようにろ う付加熱を行った。ろう付加熱時のヒートパターンの 一例をFig. 2に示す。保持完了後はただちに露点-70 ℃未満,酸素濃度1 ppm未満の窒素ガス雰囲気中で室 温まで冷却した。ろう付時にはその場観察を行い、ろ う付中のろう材表面におけるフラックスの溶融挙動に ついて調査した。また、ろう付後の供試材の充填長さ からろう付性を評価した。さらに、フラックスの溶融 および酸化挙動をより詳細に調査するため、3003ベア 材上にフラックスを5g/m<sup>2</sup>塗布して上記と同様の条件 でろう付加熱を実施し、加熱後のフラックス残渣の形 状をSEM観察より、化合物の結晶構造をXRDより調 査した。

# 3. 実験結果

#### 3.1 ろう材表面のその場観察結果

すき間充填試験片の水平板のろう材面について,フ ラックスによるろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動 を垂直方向からその場観察した結果をFig.3に示す。 なおFig.3はその場観察の動画からフィレット形成開 始直後の様子をキャプチャしたものである。まず露点 が-70℃未満と最も低い条件で加熱した場合,フラッ クスが昇温中に562℃付近で溶融して無色透明の液体 となり,ろう材表面に濡れ広がっていた。この後,ろ う溶融までの間にフラックスの作用によりろう材表面 の酸化皮膜が破壊されていたため,水平板のろう溶融 と同時に水平板と垂直板の間にフィレットが形成され た。ろう溶融以降の水平板の表面は金属光沢を呈して



Fig. 2 Actual heat pattern during brazing.

おり,未破壊の酸化皮膜や未溶融のフラックスは認め られなかった。なお露点 - 70 ℃未満では昇温速度によ らずフラックスにより酸化皮膜が破壊され,フィレッ トが形成された。

露点 - 50 ℃では,昇温が100 ℃/minと速い場合には 露点-70℃未満の条件と同様にフラックスによる酸化 皮膜の破壊およびフィレット形成が進行していたが, 昇温速度20 ℃/min および50 ℃/min でろう付した場合 はフィレット形成開始時点で未破壊の酸化皮膜が残存 しており、その部分では金属光沢が弱い、あるいは認 められなかった。また、未破壊の酸化皮膜が残存して いる領域では未溶融のフラックスも残存しており、わ ずかに白色を呈していた。なお、この領域をFig. 3中 に矢印で示した。露点-35℃でろう付加熱を実施する と, 昇温速度50 ℃/minおよび100 ℃/minでは最終的 にフィレットが形成されたものの. ろう溶融の時点で 金属光沢が認められない未破壊の酸化皮膜が残存して いた。また、ろう材表面には部分的に白色の未溶融フ ラックスが認められた。昇温速度20℃/minでは全面 で酸化皮膜が破壊されておらず、溶融ろうが酸化皮膜 の下を流動するのみでフィレットは形成されなかっ た。なお、ろう材表面の全面で金属光沢が認められず、 また白色を呈していた。さらに露点が高い-29℃でろ う付すると、昇温速度100℃/minの場合のみフィレッ トが形成されたが、20℃/minおよび50℃/minでは酸 化皮膜が破壊されずフィレットも未形成であった。ま た、ろう材表面の全面で金属光沢が認められず、白色 を呈していた。

このように、ろう付時の露点および昇温速度を変更 してろう付加熱を行った結果、露点が高いほど、また 昇温が遅いほど、白色の未溶融フラックスが残存し、 ろう材表面の酸化皮膜が破壊されずフィレットが形成 されなかった。

#### 3.2 ろう付加熱後の充填長さ

ろう付加熱後の各すき間充填試験片の外観および充 填長さを**Fig.** 4に示す。露点 – 70 ℃未満でろう付した 場合,昇温速度によらず15 mmを超す充填長さであっ た。露点を上げてろう付した場合,昇温速度100 ℃/ minでは露点 – 35 ℃でも15 mm程度の充填長さであっ たが,露点 – 29 ℃では13 mm程度まで短くなった。昇 温が遅い場合にはより低い露点でも充填長さが短く, 50 ℃/minでは – 29 ℃で、20 ℃/minでは – 35 ℃で充填 長さが0 mmとなり、フィレットが形成されない結果 となった。

測定した充填長さからろう付性を評価した結果を Fig. 5に示す。各昇温速度の露点 - 70℃未満における 充填長さを基準とし、充填長さが基準の90%未満に低 下したものを△,0%,つまりフィレット未形成となっ たものを×とした。Fig. 5中では縦軸を昇温速度に、横 軸を露点から換算した雰囲気中の水分濃度で表記し、 充填長さの評価結果をプロットした。この結果から、 雰囲気中の水分濃度の上昇とともにフラックスろう付 におけるろう付性は低下するが、ろう付加熱時の昇温



Fig. 3 *In-situ* observation during brazing, just after fillet formation. Arrows show areas in which oxide film remains without being broken.



Fig. 4 Appearance of gap filling test specimen after brazing, and measured filling length.

が速い場合にはより高い水分濃度でも良好なろう付性 を示すことが確認された。

# 3.3 フラックスの溶融および酸化挙動

3003単板にフラックスを塗布し、ろう付加熱を行った後の外観をFig.6に示す。露点-70℃未満の雰囲気下で昇温速度100℃/minにてろう付加熱した場合、3003上のフラックス残渣は無色透明で、3003の表面と同様の金属光沢を呈していた。しかし露点が高くなるほど、また昇温が遅くなるほど白色のフラックス残渣



Fig. 5 Brazeability of specimen, based on fillet length.



**Fig. 6** Appearance of 3003 after brazing with  $5 \text{ g/m}^2$  of flux applied before brazing.



Fig. 7 SEM observation result, flux residue on 3003.



Fig. 8 XRD profiles of flux residue on 3003, brazed under high H₂O atmosphere. (a) 100 °C · min<sup>-1</sup>, (b) 50 °C · min<sup>-1</sup>, (c) 20 °C · min<sup>-1</sup>.

の割合が増加し,露点-29℃では試験片の全面が白色のフラックス残渣で覆われていた。

3003単板上のフラックス残渣をSEM観察した結果を Fig. 7に示す。また、XRDにより得られた回折プロ ファイルをFig. 8に、同定された主な化合物をTable 2 に示す。露点 – 70 C未満でろう付加熱を施した場合、 フラックス残渣は多くが非晶質のKAIF化合物であり、 部分的に数十  $\mu$ m以上の粗大な板状のKAIF4が存在し ていた。一方で外観上白色の残渣が認められた条件、 すなわち露点が高いまたは昇温が遅い条件で加熱した 場合,非晶質のフラックス残渣が大きく減少し,代わ りに10 $\mu$ m程度の微細な花弁状やうろこ状の $K_2AIF_5$ (・ $H_2O$ )や $K_3AIF_6$ といった結晶性化合物が増加し,露点 - 29 ℃で加熱した場合には全面がこれらの微細な結晶 性化合物で覆われていた。

	DP<-70 ℃/ H <sub>2</sub> O 1 ppm	DP −50 °C / H <sub>2</sub> O 39 ppm	DP −35 ℃/ H <sub>2</sub> O 221 ppm	DP −29 °C / H <sub>2</sub> O 416 ppm
$100 \circ C \cdot min^{-1}$	KAlF <sub>4</sub> (and amorphous)	KAlF <sub>4</sub> (and amorphous)	KAlF₄ K₂AlF₅ • H₂O	$\begin{array}{c} \mathrm{KAlF}_4\\\mathrm{K}_2\mathrm{AlF}_5\\\mathrm{K}_2\mathrm{AlF}_5\boldsymbol{\cdot}\mathrm{H}_2\mathrm{O}\end{array}$
$50 \ C \cdot min^{-1}$	KAlF <sub>4</sub> (and amorphous)	KAlF <sub>4</sub> (and amorphous)	KAlF₄ K₂AlF₅ • H₂O	$\begin{array}{c} \mathrm{KAlF_4}\\ \mathrm{K_2AlF_5}\\ \mathrm{K_2AlF_5} \cdot \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{K_3AlF_6}\\ \mathrm{KF}(\mathrm{unknown})\end{array}$
$20 \ C \cdot min^{-1}$	KAIF <sub>4</sub> (and amorphous)	KAlF₄ K₂AlF₅ • H₂O	$\begin{array}{c} \mathrm{KAlF}_{4}\\ \mathrm{K}_{2}\mathrm{AlF}_{5}\cdot\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\\ \mathrm{K}_{3}\mathrm{AlF}_{6}\\ \mathrm{KF}(\mathrm{unknown})\end{array}$	$\begin{array}{c} \mathrm{KAlF}_4\\\mathrm{K}_2\mathrm{AlF}_5\\\mathrm{K}_2\mathrm{AlF}_5\cdot\mathrm{H}_2\mathrm{O}\\\mathrm{K}_3\mathrm{AlF}_6\\\mathrm{KF}(\mathrm{unknown})\end{array}$

Table 2XRD result of flux residue on 3003, brazed<br/>under high  $H_2O$  atmosphere.

#### 4. 考察

#### 4.1 ろう付雰囲気中の水分とフラックスの反応

ろう付用フラックスの熱力学的な挙動やろう付加熱 中の反応について詳細に検討した報告は少ないが、例 えばKFとAlF<sub>3</sub>の二元系状態図としてはFig.9が報告 されている $^{6)\sim8)}$ 。これによれば、KF:AlF<sub>3</sub>が1:1 ~ 1.2:1 (いずれもmol比) となる組成でKAIF<sub>4</sub>とK<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub> が存在することで共晶反応を生じ、液相線温度が約560 ℃まで低下する。このため、ろう付加熱時にはろう溶 融前に液相フラックスが生じてろう材表面を覆い、酸 化皮膜を破壊することで溶融ろうの流動を可能にす る。また**Fig. 10**に示すように、 $K_3AlF_6$ は $K_2AlF_5$ が500 ℃近傍で分解することにより生成するため、市販のろ う付用フッ化物系フラックスはろう付温度付近で KAIF<sub>4</sub>とK<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub>が共晶組成となる比率でKAIF<sub>4</sub>と K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>が混合されている<sup>8)</sup>。ここで,式(1)および(2) に示すように、KAIF4はろう付加熱中に雰囲気中の水 分と反応してK<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>やKFを生じるとされている<sup>8)</sup>。

$$3KAlF_4 + 3H_2O \rightarrow K_3AlF_6 + Al_2O_3 + 6HF$$
(1)

$$2KAlF_4 + 3H_2O \rightarrow 2KF + Al_2O_3 + 6HF$$
(2)

フラックスの反応については全てが明らかになって いる訳ではないが、ろう付雰囲気中に水分が多量に存 在する、つまり露点が高い雰囲気下では、これらの反 応によりフラックスの主成分であるKAIF4がK3AIF6や KF(ただし組成不明)に変化して減少し、K3AIF6が過 多になることが考えられる。この場合、KAIF4と K3AIF6の比率が先述した共晶組成から外れ、フラック



**Fig. 9** Melting phase diagram for the potassium fluoride (KF) – aluminium fluoride (AlF<sub>3</sub>) system<sup>8</sup>.

Flux Components-Phase Transformation During Brazing



Fig. 10 Flux components – phase transformation during  $brazing^{8)}$ .

スの液相線温度がろう付温度以上に上昇すると考えら れる。ろう材表面の酸化皮膜は液相フラックスの電気 化学的な作用により除去されるため<sup>9)</sup>,フラックスの 液相線温度が上昇して液相フラックスの生成量が不足 した場合には、ろう材表面の酸化皮膜が十分に破壊さ れず、液相ろうが生じても継手部分へのろうの流動、 つまりろう付が不可能になると考えられる。

ろう付加熱後の3003単板上のフラックス残渣を分析 した結果,露点が高く昇温が遅い場合には花弁状やう ろこ状の $K_2AIF_5(\cdot H_2O)$ や $K_3AIF_6$ が観察された。こ のうち $K_3AIF_6$ については,式(1)の反応から $KAIF_4$ が 加熱中に $H_2O$ と反応して生じたものが主であると考え られた。また $K_2AIF_5(\cdot H_2O)$ については500 ℃以上の 温度域での安定性が低いと考えられることから,ろう 付加熱後の冷却以降に生じたものであると考えられた。



Fig. 11 Appearance of 3003 after brazing and SEM observation result of flux residue on 3003.



Fig. 12 XRD profiles of flux residue on 3003, brazed under high O₂ atmosphere. (a) 100 °C · min<sup>-1</sup>, (b) 50 °C · min<sup>-1</sup>, (c) 20 °C · min<sup>-1</sup>.

# 4.2 水分と酸素によるフラックスの酸化促進

3.2で得られたすき間充填試験の結果では、昇温速度 20℃/minの条件においては露点-35℃(H<sub>2</sub>O濃度: 221 ppm)でフィレットが形成されず、ろう付不可で あった。一方、酸素濃度および昇温速度を変更した過 去の報告<sup>5)</sup>によれば、昇温速度20℃/minで加熱すると 酸素濃度2000-3000 ppmの雰囲気下でろう付が不可能 になるとされている。今回の結果と比較すると、酸素 よりも水分の方が10分の1以上低い濃度でろう付不可能 になると考えられる。この理由について考察するため、 3003単板にフラックスを5g/m<sup>2</sup>塗布し,酸素濃度40, 100 ppmの雰囲気下でろう付加熱を実施した。なお露 点はいずれも - 70℃未満とした。Fig. 11にろう付加熱 後の外観観察およびSEM観察結果を示す。また,XRD により得られた回折プロファイルをFig. 12に,同定さ れた主な化合物をTable 3に示す。露点を変更した際 の結果と同様に酸素濃度が高いほど,昇温が遅いほど 白色のフラックス残渣が増加したが,酸素濃度 100 ppmで20℃/minにてろう付加熱した場合でも試験 片の全面が白色のフラックス残渣で覆われてはおらず,

部分的に無色透明の残渣が認められた。またSEM観察 およびXRDの結果、フラックス残渣の多くは非晶質の KAIF 化合物や粗大な板状のKAIF<sub>4</sub>であると考えられ た。酸素濃度100 ppmで20 ℃/minにてろう付加熱し た場合には10µm以下の微細な板状の結晶性化合物が 認められたが、これはXRDの結果から $K_2AlF_5$ ・ $H_2O$ で あり、K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>は認められなかった。このことから、低 露点かつ高酸素雰囲気下でろう付加熱した場合には, KAIF<sub>4</sub>がK<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub>等の他の化合物に変化しにくく、共晶 組成から変化しないためにフラックスの液相線温度も 変化しにくく、より高濃度の雰囲気までろう付が可能, つまりロバスト性が高いと考えられた。言い換えると, 高露点雰囲気下では高濃度に存在するH2Oと反応する ことでKAIF<sub>4</sub>がK<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub>に変化しやすく, 共晶組成から 外れてフラックスの液相線温度が上昇するため、より 低濃度の雰囲気下でもろう付が不可能になると考えら れた。

なお、ここまではKAIF<sub>4</sub>とK<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub>の共晶反応を主眼 に置いて考察してきた。ただし高温環境下においては 水分および酸素によるKAIF化合物自身の酸化、つま り高温酸化も進行すると考えられる。ろう付用フラッ クスの高温酸化挙動について個別に調査した例は見ら れないが、一般に高温環境下では下記の理由からO<sub>2</sub>よ りもH<sub>2</sub>Oの方が化合物の高温酸化を促進するとされて いる<sup>10)~14)</sup>。

- O<sub>2</sub>分子よりもH<sub>2</sub>O分子の方が酸化物表面に吸着し やすい。
- 2) O<sub>2</sub>分子よりもH<sub>2</sub>O分子の方が酸化物表面における 解離の活性化エネルギーが小さく,解離してイオ ン種を生じやすい。
- 3) H<sub>2</sub>Oの解離により生じたH<sup>+</sup>やOH<sup>-</sup>の方が、O<sub>2</sub>の 解離により生じたO<sup>2-</sup>よりも酸化物中での拡散が 速い。

定量的な比較のためには熱力学的な検討が必要であ るが、これらの理由から、高露点雰囲気下では高酸素 雰囲気下と比べてKAIF化合物が酸化しやすいと考え られる。この場合、酸化によりKAIF化合物の組成が 変化して共晶反応に寄与するKAIF4およびK3AIF6の比 や総量が変化するため、液相フラックスの生成量が減 少しろう材酸化皮膜の破壊能が低下すると考えられる。

このように、高露点雰囲気下ではH<sub>2</sub>Oの存在により ろう付用フラックスの共晶組成が変化し、またKAIF 化合物がH<sub>2</sub>Oにより酸化されるため、高酸素濃度雰囲 気下よりもろう付性に対するロバスト性が低いと考え られた。

Table 3	XRD result of flux residue on 3003, brazed	
	under high $O_2$ atmosphere.	

	$O_2$ 40 ppm	$O_2 100 \text{ ppm}$
$100 \ C \cdot min^{-1}$	KAlF <sub>4</sub> (and amorphous)	KAlF <sub>4</sub> (and amorphous)
$50 \ C \cdot min^{-1}$	$KAlF_4$ (and amorphous)	KAlF₄ K₂AlF₅ • H₂O
$20 \ C \cdot min^{-1}$	KAlF <sub>4</sub> (and amorphous)	$\begin{array}{c} \mathrm{KAlF_4}\\ \mathrm{K_2AlF_5} \cdot \mathrm{H_2O} \end{array}$

#### 4.3 ろう付時の昇温速度とろう付性

高露点および高酸素濃度雰囲気のいずれにおいても, 同じ雰囲気濃度ではろう付時の昇温が遅いほどろう付 性が低下する結果であった。これは,600℃までの昇 温が遅く,すなわち昇温にかかる時間が長くなること で酸化性雰囲気とろう付用フラックスとの接触総数が 増加し,より多くのKAIF化合物の組成が変化したた めと考えられた。便宜上の表現であるが,雰囲気と KAIF化合物の接触総数は,式(3)のようにろう付時の 昇温速度を時間tで積分した値と雰囲気濃度との積で近 似できると考えられる。

$$N_{c} = C_{at} \iint f(t) dt^{2}$$
(3)

 $N_c$ : 接触総数,  $C_{at}$ : 雰囲気濃度, f(t): 昇温速度

なお式(3)では昇温速度を時間で2回積分する式とし て表現したが、ろう付加熱時のヒートパターンを時間 で積分しても同じ計算結果が得られる。また、式(3) において雰囲気種の活性や移動速度は考慮していない。

上記の仮説が正しいとすれば、同一の雰囲気種では ろう付が不可能となる接触総数の閾値は昇温速度や雰 囲気濃度によらず一定であり、雰囲気種が異なれば接 触総数の閾値も異なると考えられる。ここで、3.2の結 果および過去の報告<sup>5)</sup>の結果を式(3)に当てはめて計算 すると、H<sub>2</sub>OおよびO<sub>2</sub>雰囲気下でろう付不可能となる 接触総数の閾値は下記になる。

H<sub>2</sub>O雰囲気:1.5-2.0×10<sup>6</sup> (℃・min・ppm)

O<sub>2</sub>雰囲気 :1.8-2.3×10<sup>7</sup> (℃・min・ppm)

各雰囲気下でろう付が不可能となる閾値はほぼ一定 であり、またH<sub>2</sub>O雰囲気の閾値はO<sub>2</sub>雰囲気の閾値の約 10分の1であった。このことから、炉内の酸化性雰囲 気とろう付用フラックスとの接触総数によりフラック スの劣化が進行し、ろう付性が低下するという考え方 は一定の妥当性を有すると考えられる。つまり、それ ぞれの雰囲気下において、上記の値を超えないように 雰囲気濃度およびろう付昇温速度を定めることで、ろ う付可能な条件範囲を決定できると考えられる。ただ し、式(3)および接触総数の閾値は本実験の条件およ び結果に基づいて計算されたものである。実用的には, 熱交換器製品のろう付は連続炉にて行われることが多 く、製品による炉内への雰囲気持ち込み、製品からの ガス放出、炉内雰囲気の対流等の因子を考慮せねばな らない。式(3)および接触総数の閾値の妥当性や精度 については、今後さらなる検討が必要である。

# 5. 結 言

雰囲気中の水分濃度および昇温速度に対するフラッ クスろう付のロバスト性,および水分がフラックスの 劣化挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし て,露点および昇温速度を変更したろう付加熱を実施 し,以下の知見を得た。

- (1) 露点が高いほど、また昇温が遅いほどろう付後の フラックス残渣は白色を呈し、ろう付性が低下した。
- (2) 高露点雰囲気下でのろう付後に生じた白色の結晶 性フラックス残渣は、10 µm程度の微細な花弁状 やうろこ状のK<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) やK<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>であった。高 露点雰囲気下ではフラックスの主成分であるKAlF<sub>4</sub> がろう付加熱中にK<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>に変化し、フラックスの 液相線温度が上昇して液相フラックスの生成量が 減少したと考えられ、ろう材表面の酸化皮膜の破 壊が不十分となりろう付性が低下した。
- (3) 高酸素雰囲気下でのろう付後に生じた白色の結晶
   性フラックス残渣は10 µm以下の微細な板状の
   K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>・H<sub>2</sub>Oであり, K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>は認められなかった。
- (4) 高露点雰囲気下では、酸素雰囲気下よりも10分の1以上低い雰囲気濃度でろう付不可能になると考えられた。これは、H2Oの方がO2よりもろう付用フラックスの共晶組成を変化させ、またKAIF化合物の酸化を促進し、液相フラックスの生成量が減少したためと考えられた。

# 参考文献

- 1) M.F. Jordan and D.R. Milner: J. Inst. Met., 85 (1956), 33-40.
- 2) D.J. Field: SAE Technical Paper Series, 870186 (1987).
- 3) 川瀬 寛: 軽金属, 48 (1998), 426-431.
- 4) 竹本 正:溶接学会誌, 77 (2008), 670-677.
- 5) アルミニウムブレージングハンドブック(第3版),編集 高 山善匡,軽金属溶接協会,(2020), 104-107.
- P. Fedotiev and K. Timofeff: Z. Anorg. Allg. Chem., 206 (1932), 263-266.
- B. Phillips, C.M. Warshaw and I. Mockrin: J. Amer. Ceramic Soc., 49 (1966), 631-634.
- P.G. Juan, H. W. Swidersky, T. Schwarze, and J. Eicher: Inorganic fluoride materials from Solvay Fluor and their industrial applications, John Wiley & Sons, (2010), 205-228. https://doi.org/10.1002/9780470660768.ch7
- 9) 鈴木太一,山吉知樹,柳川 裕:軽金属, 70 (2020), 435-439.

https://doi.org/10.2464/jilm.70.435

- T. Norby: J. Phys. IV France, 03 (1993), 99-106. https://doi.org/10.1051/jp4:1993907.
- M. Henderson: Surface Science Reports, 46 (2002), 1–308. https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6.
- R. Dieckmann: Materials at High Temperatures, 22 (2005), 93–103.

https://doi.org/10.1179/mht.2005.011.

- 13) S.R.J. Saunders, M. Monteiro and F. Rizzo: Progress in Materials Science, 53 (2008), 775–837. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.11.001.
- 14) J. Cheng, F. Libisch and E.A. Carter: J. Phys. Chem. Lett., 6 (2015), 1661–1665.
  https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00597.
  6-131.



鈴木 太一(Taichi Suzuki) 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 熱製品開発部



山吉 知樹(Tomoki Yamayoshi) ElvalHalcor Hellenic Copper and Aluminium Industry S.A.