

ろう付用 Al-Si 系合金板材の接合性および耐変形性に及ぼすマンガン量およびろう付条件の影響*

黒崎 友仁**, 村瀬 崇***, 寺山 和子****
戸次 洋一郎*****, 二宮 淳司*****, 新倉 昭男*****

Influences of the Manganese Contents and the Brazing Conditions on the Brazeability and the Shape Retainability of the Al-Si Based Alloy Sheets for Brazing*

Tomohito Kurosaki**, Takashi Murase***, Kazuko Terayama****
Yoichiro Bekki*****, Junji Ninomiya***** and Akio Niikura*****

In Al-Si based alloy sheets for brazing, the balance between brazeability and shape retainability is important. This study shows the influence of Mn contents and brazing conditions on the brazeability and the shape retainability during brazing. The brazeability was evaluated using a test piece called “reverse T shape” and the shape retainability was evaluated by a sagging test. The results showed that the brazeability was influenced by the equilibrium liquid phase fraction during the brazing. Then, Mn contents and brazing conditions had little influence on the brazeability because these factors did not change the liquid phase fraction significantly. The results also showed that the shape retainability during the brazing was much influenced by the addition of Mn. Due to the addition of Mn, many particles consisting of Al, Si, Mn and Fe were formed during a sheet-manufacturing process and made grains coarser when recrystallization occurs during the brazing. Therefore, the addition of Mn was effective for improving the balance between the brazeability and the shape retainability.

Keywords: Al-Si alloy, Al-Si-Mn alloy, brazing, sag

1. 緒言

自動車用熱交換器，デバイス用ヒートシンク等のように，多数の接合点を金属接合する必要がある製品では，アルミニウム部材同士のろう付が利用されている^{1)~5)}。ろう付では，ろう材を層状に貼り合わせたクラッド材^{6),7)}や置きろう等を使用する必要があり，製造性やコストに課題がある。

これらの課題を解決する方法として，ろう材を使用せず単層のろう付用 Al-Si 系合金板材を用いたろう付方法を前報にて提案した⁸⁾。前報では，ろう付用 Al-Si 系合金板材を用いたろう付の接合性および耐変形性に及ぼすケイ素量の影響を明らかにした。また，ろう付用 Al-Si 系合金板材として Al-2.5mass%Si 板材をフィン材に使用した際に，同じ板厚の一般的なろう付用材料（クラッドフィン）と同等の接合が可能であることを示し

* 本稿の主要部分は，軽金属，**69** (2019)，249-254に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **69** (2019), 249-254.

** (株)UACJ R&Dセンター 第五開発部，博士(工学)

Develop Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

*** 乳源東陽光 UACJ 精箔有限公司

Ruyuan Dongyangguang UACJ Fine Aluminum Foil co., Ltd.

**** (株)UACJ ビジネスサポート本部 品質管理部

Quality Management Department, Business Support Division, UACJ Corporation

***** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部

Develop Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation

***** (株)UACJ 自動車部品事業本部

Mobility technology Center, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation

***** (株)UACJ 自動車部品事業本部，博士(工学)

Mobility technology Center, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation, Ph. D.

た。さらに、接合性および耐変形性の変化は、ケイ素量によって、ろう付中に材料中に発生する液相量が変わったために起こったと考察した。

しかし、ケイ素以外の添加元素やろう付条件の影響についてはこれまで十分に明らかにされていない。これらを変更することで、ろう付用 Al-Si 系合金板材のろう付性や耐変形性が向上する可能性がある。例えば、主要添加元素の一つであるマンガンは、従来のろう付用材料において心材に添加され、ろう付性に悪影響を及ぼすことなく材料強度の向上をもたらすことが知られている⁹⁾。また、一般的にろう付条件として、ろう付温度およびろう付時間がろう付時の特性に影響を及ぼすことが知られている¹⁰⁾。ろう付用 Al-Si 系合金板材の接合性および耐変形性に及ぼすこれらの因子の影響を調査することで、支配因子を明らかにし、両特性を向上させることが可能になると考えられる。

そこで本研究では、ろう付用 Al-Si 系合金板材の接合性および耐変形性に及ぼすマンガン量およびろう付条件の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

本実験に使用したろう付用 Al-Si 系合金板材の合金組成を Table 1 に示す。前報を参考に Al-2.5mass%Si を基準に組成を変化させた。マンガン量の影響を調査するため、Al-2.5mass%Si にマンガン量を 0.5mass%, 1.0mass%, 1.5mass% 添加した合金を作製した。また、マンガンの効果を相対的に評価するために、ケイ素量を 1.5mass%, 3.5mass% に変化させた Al-Si 二元系合金を

作製した。これらの合金を、DC 法による鋳造、熱間圧延、冷間圧延、中間焼鈍、最終冷間圧延を行い、最終板厚 0.1 mm となるよう作製した。

作製したろう付用 Al-Si 系合金板材の接合性の評価は以下の手順で実施した。Fig. 1 に示す逆 T 字試験片を組み立て、フッ化物系フラックス (Solvey 製) を 3mass% 含む溶液をスプレーで吹き付けた後、200℃ の恒温槽で 300 s 間乾燥した。なお、逆 T 字試験片の水平板にはろう付用 Al-Si 系合金板材を用い、垂直板には相手材として板厚 1 mm の 3003 アルミニウム合金板材 (H14 調質) を用いた。その後、逆 T 字試験片を雰囲気制御用ろう付炉にて、窒素雰囲気中でろう付加熱に供した。その際、ろう付温度 T を 600℃、ろう付時間 t を 180 s、窒素雰囲気中の酸素濃度を 50 ppm 以下、露点を -50℃ 以下とした。

試験片作製後、接合性を断面光学顕微鏡観察により評価した。作製した逆 T 字試験片の長手方向中央部を切断し、接合部断面を観察できるようエポキシ系樹脂を使用して樹脂埋めした。樹脂硬化後、エメリ紙およびバフを使用して鏡面研磨した。その後、ケラー氏液に常温で 20 s 間浸漬してエッチングを施し、接合部断面観察を行った。水平板と垂直板が接合している部位の断面を光学顕微鏡で観察し、接合部長さ L を測定することで接合性を評価した。 L の測定は、光学顕微鏡で撮影した画像を用い、画像解析ソフト (ImageJ) により行った。 L の測定例を Fig. 2 に示す。フィレットの R 形状が無くなり、水平板と区別がつかなくなる部分をフィレット端部とし、フィレットの両端を結んだ直線から、未接合部を除いた長さを測定した。各条件にお

Table 1 Chemical composition of the Al-Si based alloys.

Alloy	Composition (mass%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al-2.5mass%Si	2.52	0.09	<0.01	<0.03	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.
Al-2.5mass%Si-0.5mass%Mn	2.50	0.10	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.
Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn	2.50	0.11	<0.01	0.99	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.
Al-2.5mass%Si-1.5mass%Mn	2.54	0.14	<0.01	1.49	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.
Al-1.5mass%Si	1.48	0.08	<0.01	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal.
Al-3.5mass%Si	3.49	0.10	<0.01	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal.

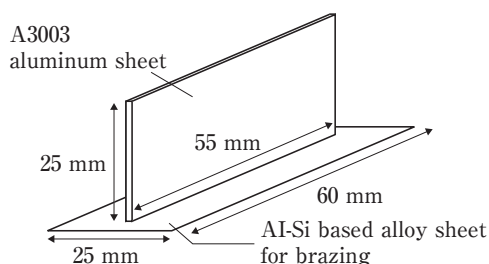


Fig. 1 Schematic of "reverse T shape" test piece.

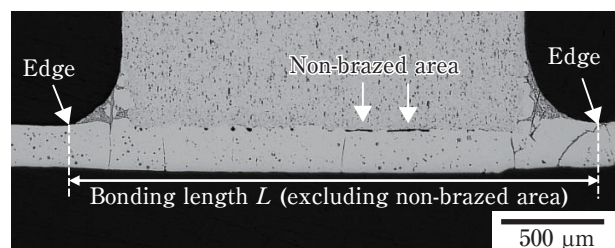


Fig. 2 Measurement example of the bonding length.

いて試験片を3個ずつ作製し、試験片1個につき1つの断面観察像を撮影し、画像解析で測定した接合部長さ L の平均値を求めた。

また、耐変形性をサグ試験により評価した。サグ試験では、ろう付用 Al-Si 系合金板材を幅 16 mm、突き出し長さ 30 mm に調製し、600℃、180 s のろう付模擬加熱を行った。加熱時の雰囲気を窒素雰囲気とし、酸素濃度を 50 ppm 以下、露点を -50℃ 以下とした。加熱後の垂下量 S を測定し、耐変形性を評価した。各条件において3枚ずつサグ試験を実施し、垂下量 S の平均値を求めた。

また、ろう付条件の影響を調査するために、Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn 板材においてのみ、 t を 180 s に固定し、 T を 590℃、600℃、610℃ の3水準に変化させて上記と同様に接合性および耐変形性を評価した。また、同じく Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn 板材において、 T を 600℃ に固定し、 t を 0 s、180 s、1800 s に変化させて上記と同様に接合性および耐変形性を評価した。なお、 t が 0 s では、試験片が所定のろう付温度に到達した後直ちに加熱を終了した。

3. 結果

Fig. 3およびFig. 4に、Al-2.5mass%Si 板材のマンガン量を変化させた際の接合性 (Fig. 3) および耐変形性 (Fig. 4) の評価結果を示す。接合性の評価では、マンガン添加により、 L が 1.2 mm から 0.8 mm 程度まで減少し、接合性が低下していた。マンガン添加による L の減少量は約 0.4 mm であり、Al-Si 二元系においてケイ素量を 1.5mass% に低下させた際の L の減少量 (約 1.0 mm) に比べて影響は小さかった。また、マンガン量の増加による接合性への影響は小さかった。耐変形性の評価では、 S がマンガン添加により大きく減少しており、8 ~ 15 mm 程度であった。マンガン量が 0.5 ~ 1.0mass% では S が 10 mm 以下と少なく、マンガン量が 1.5mass% では S がやや増加し約 15 mm であった。マンガン添加により、図中に□や△でプロットした Al-Si 二元系合金 (S が 24 mm 以上) に比べて大幅に耐変形性が向上した。

Fig. 5およびFig. 6に Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn 板材の接合性 (Fig. 5) および耐変形性 (Fig. 6) に及ぼすろう付条件の影響を評価した結果を示す。接合性の評価

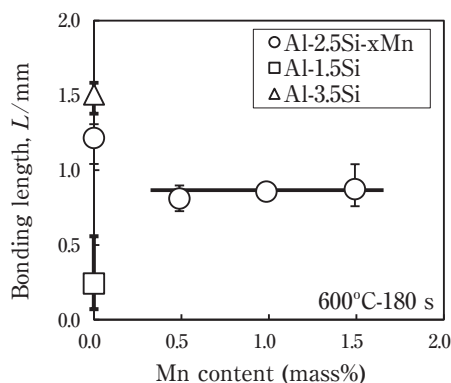


Fig. 3 Influence of Mn contents on the bonding length of Al-Si based alloy at 600°C-180 s brazing.

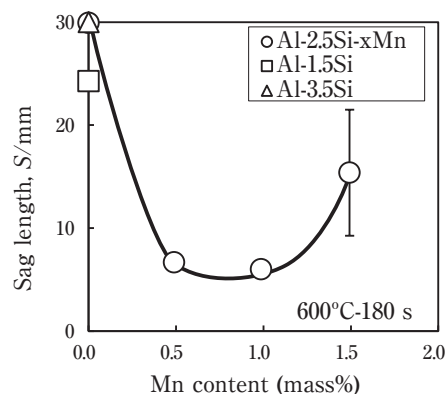


Fig. 4 Influence of Mn contents on Sag length of Al-Si based alloy at 600°C-180 s brazing.

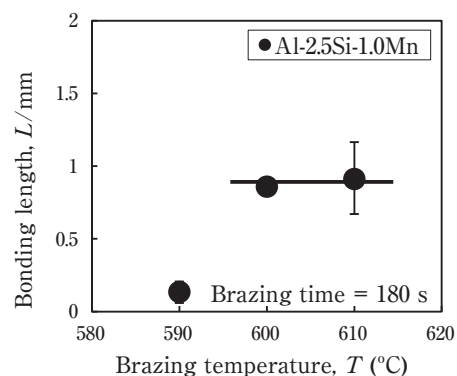


Fig. 5 Influence of the brazing temperature on the bonding length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 180 s brazing.

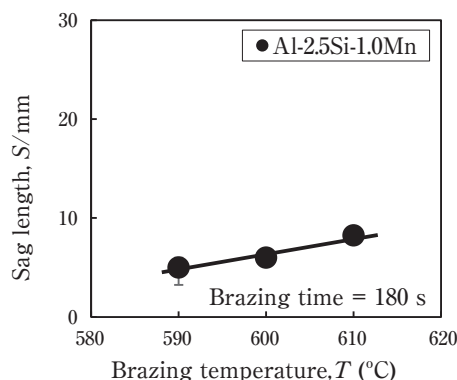


Fig. 6 Influence of the brazing temperature on Sag length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 180 s brazing.

では、590℃における L が600℃や610℃に比べて短かった。600℃および610℃では、 T の増加に伴う L の変化は小さかった。耐変形性の評価では、 T の増加に伴い S が増加したが、その増加量は5 mm以下と小さかった。

Fig. 7およびFig. 8にAl-2.5mass%Si-1.0mass%Mn板材の接合性 (Fig. 7) および耐変形性 (Fig. 8) に及ぼす t の影響を評価した結果を示す。接合性の評価では、 t が0 sにおける L が180 sおよび1800 sに比べて短かった。180 sおよび1800 sでは、 t による L の変化は小さかった。耐変形性の評価では、 t による S の変化は見られなかった。

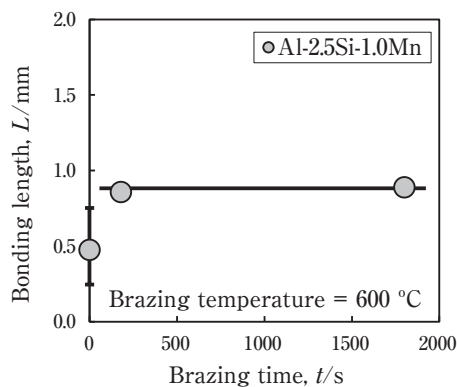


Fig. 7 Influence of the brazing time on bonding length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 600°C the brazing.

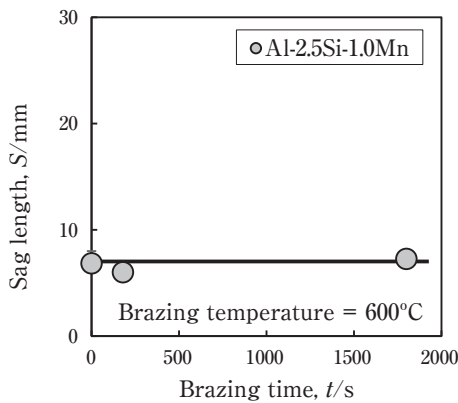


Fig. 8 Influence of the brazing time on Sag length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 600°C brazing.

4. 考察

4.1 接合性に影響を及ぼす因子

接合性に支配的に影響を及ぼす因子を考察する。前報では、ケイ素量による接合性の変化は、ろう付時に材料中に発生する液相量の変化によるものと推定した。そこで、本実験で使用了各材料のろう付中の平衡液相率 V_L と L の関係をFig. 9にまとめた。 V_L の計算には、熱力学計算ソフト (Thermo-Calc, データベースはALUMINUM ALLOY DATABASE ver6)を用いた。Table 1に示す各材料の合金組成と、 T から平衡計算を行った。Fig. 9に示されるデータの中で、Fig. 5において L が顕著に短かった590℃, 180 sと、Fig. 7において L が顕著に短かった600℃, 0 sについては、ろう付条件が低温または短時間であったため、平衡に近い状態まで接合が進んでいなかったものと考えられる。そのため、これらの2条件については、 V_L との関係を議論すべきではなく、本考察からは除外すべきと判断した。次に、前記2条件以外のデータに注目すると、 V_L に対して直線的に L が増加する傾向を示している。この結果は、マンガン量やろう付条件を変化した場合においても、接合性に対しては V_L が支配的に影響することを示す。なお、前記2条件以外のプロットに対して、回帰直線を用いて相関係数を求めたところ、+0.91であった。

4.2 耐変形性に影響を及ぼす因子

耐変形性に支配的に影響を及ぼす因子を考察する。本実験では、耐変形性に及ぼすろう付条件の影響は小さかったが、マンガン添加によって著しく耐変形性が向上した。Fig. 9に示される通り、マンガン量による

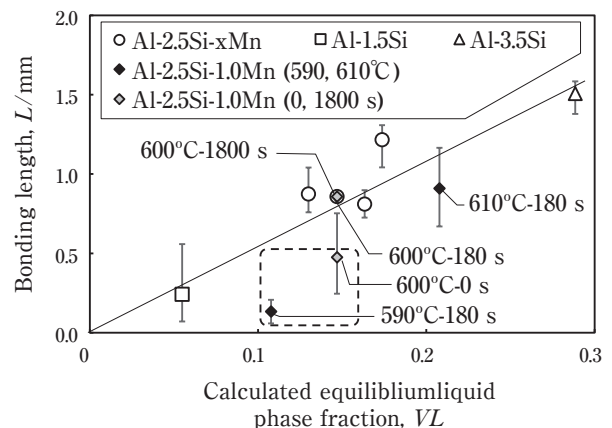


Fig. 9 Relation between the calculated equilibrium liquid phase fraction and the bonding length of Al-Si based alloy at various conditions.

VLの変化は、ケイ素量による変化よりも小さい。これは、耐変形性がVL以外の因子によって変化したことを示している。前報では、ケイ素量を増加させた場合、ろう付時に材料中の結晶粒界に発生する液相量が増加し、粒界すべりが容易になり耐変形性が低下したと推定した。Fig. 6に示される通り、本実験においても、 T の増加に伴い S が緩やかに増加しているため、液相量の影響が認められる。しかし、液相量の影響だけでは上述の通りFig. 4に示されるマンガン添加による顕著な影響を説明できない。そこで、もう一つの因子である結晶粒界に注目した。

Fig. 10にAl-2.5mass%Si板材にマンガンを添加した際の、ろう付後結晶粒組織観察結果を示す。結晶粒組織観察では、サグ試験後の材料のL-LT断面を鏡面研磨し、バーカー氏液を用いた陽極酸化法により試料の表面に結晶方位に依存した偏光性を持つ酸化皮膜を形成させ、偏光顕微鏡を使用して観察した。結晶粒組織観察では、1視野当りに含まれる結晶粒の数が少なすぎるため、結晶粒径の測定はできなかった。しかしながら、視覚的に明らかに結晶粒サイズに変化が認められた。マンガンが添加されていないAl-2.5mass%Si板材 (Fig. 10. a) の結晶粒は、0.5 ~ 1.0 mm程度の長径を有するものが多く観察されたのに対して、マンガンを0.5mass% (Fig. 10. b) 及び1.0mass% (Fig. 10. c) 添加した材料の結晶粒は、1.0 mmを大きく超える径を有するものが観察された。結晶粒が粗大であると、ろう付中に結晶粒界に液相が発生した状態において、結晶粒界に沿った結晶粒同士のずれが発生しにくい。そのため、耐変形性に対しては、VLよりもマンガン添加による結晶粒粗大化が支配的に影響したものと考えられる。なお、マンガンを1.5mass%添加した材料では、粗大な結晶粒と微細な結晶粒が共存する混粒組織であった。そのため、微細な結晶粒が形成されている部位が優先的に変形し、マンガン添加量が低い材料よりも耐変形性が低かったと考えられる。

マンガン添加による結晶粒組織の変化についてさらに考察する。先行研究によると、Al-Mn系合金においては、マンガンがAl-Mn系の第二相粒子を形成することで、ろう付中の再結晶核発生を抑制し、再結晶粒が粗大化すると考えられている¹¹⁾。そこで、マンガンを追加しないAl-2.5mass% Si板材 (Fig. 11) と、Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn板材 (Fig. 12) のろう付前の第二相粒子分布を比較した。第二相粒子分布観察では、ろう付前の材料を電解研磨に供し、TEM観察用サンプルを作製した。観察にはTEM (日本電子製JEM-2100F) を用い、STEMモードで観察した。また、EDS

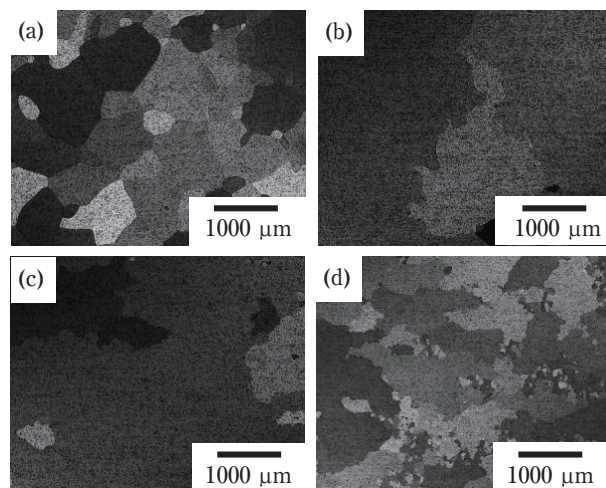


Fig. 10 Optical micrographs of the grain after 600°C-180 s brazing: (a) Al-2.5mass%Si, (b) Al-2.5mass%Si-0.5mass%Mn, (c) Al-2.5mass%Si-1.0Mn and (d) Al-2.5mass%Si-1.5mass%Mn.

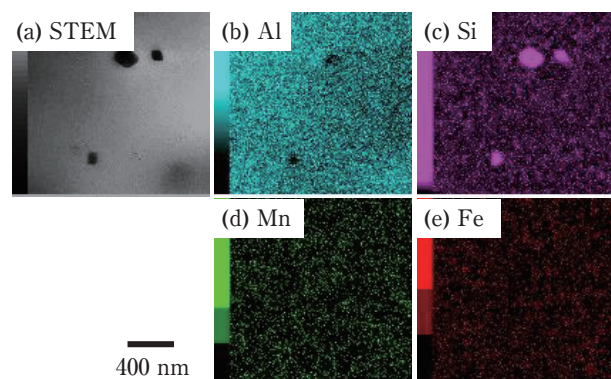


Fig. 11 STEM image and the element maps obtained by STEM-EDS results of Al-2.5mass%Si before brazing: (a) STEM image, (b) Al, (c) Si, (d) Mn and (e) Fe.

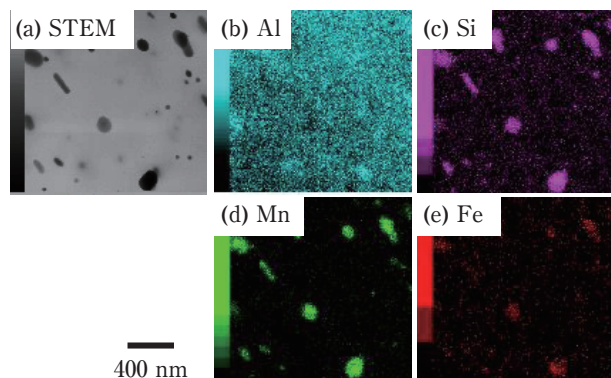


Fig. 12 STEM image and element maps obtained by STEM-EDS results of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn before brazing: (a) STEM image, (b) Al, (c) Si, (d) Mn and (e) Fe.

による元素マッピングを実施した。Fig. 11に示される通り、マンガンを添加しない場合は、ケイ素を主成分とする第二相粒子が粗に分布している。一方マンガン添加すると、Fig. 12に示すように、微細な第二相粒子が密に形成されている。EDS分析結果から、微細な第二相粒子はAlMnFeSi系粒子と推定された。この微細な第二相粒子により、ろう付中の再結晶挙動が変化し、再結晶粒が粗大化したものと考えられる。

このように、接合性と耐変形性では支配的に影響する因子が異なっているため、一方の特性を損なうことなく他方の特性を向上させることが可能であった。Fig. 13に本実験で実施した各条件における接合性と耐変形性の関係を示す。横軸のSが少ない程耐変形性が良く、縦軸のLは長い程接合性が良いことを示すため、図中の左上に近づくほど、接合性と耐変形性の双方が良好であることを示す。図中に□プロットで示すAl-Si二元系合金と、○プロットで示すAl-Si-Mn三元系合金の比較から、マンガン添加により、接合性を大きく損なうことなく、耐変形性が著しく向上したことがわかる。

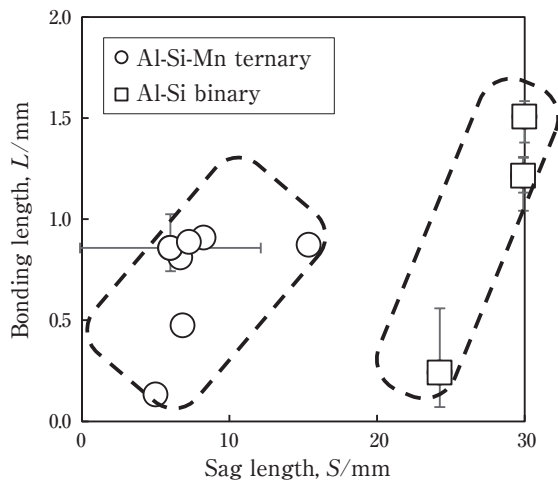


Fig. 13 Relation between the sag length and the bonding length of Al-Si based alloy at various conditions.

5. 結 言

ろう付用 Al-Si 系合金板材の接合性および耐変形性に及ぼすマンガン量およびろう付条件の影響を調査し、以下の点が明らかとなった。

- (1) マンガン添加により接合性は若干低下するが、マンガン量による接合性への影響は小さかった。一方、マンガン添加により耐変形性は著しく向上した。
- (2) ろう付温度の増加に伴う接合性への影響は小さかった。また、耐変形性は緩やかに低下した。
- (3) ろう付時間の増加に伴う接合性や耐変形性の変化は顕著ではなかった。
- (4) ろう付温度が低い場合や、ろう付時間が短い場合に、顕著に接合性が低下することが確認された。それは、平衡に近い状態まで到達しなかったためと考えられた。
- (5) ろう付温度が600℃以上、ろう付時間が180 s以上の条件では、接合性に対して平衡液相率が支配的に影響したものと考えられた。
- (6) 耐変形性に対しては、結晶粒径が支配的に影響したものと考えられた。
- (7) マンガン添加により、接合性を大きく損なうことなく耐変形性が著しく向上した。

参考文献

- 1) 竹内桂三：軽金属，**41** (1991)，208-220.
- 2) 軽金属協会：アルミニウム技術便覧，(1996)，826-836.
- 3) 川瀬寛：軽金属，**48** (1998)，426-431.
- 4) 納康弘：軽金属溶接，**30** (2000)，130-142.
- 5) 川瀬寛：アルミニウムブレージングハンドブック，編集 アルミニウムブレージングハンドブック編集委員会，軽金属溶接構造協会，(2004)，3-13.
- 6) 軽金属協会：アルミニウム技術便覧，(1996)，1233-1238.
- 7) JIS Z 3263 (2002) .
- 8) 黒崎友仁，村瀬崇，寺山和子，石雅和，戸次洋一郎，二宮淳司，新倉昭男：軽金属，**68** (2018)，125-132.
- 9) 麻野雅三，石川和徳，安孫子哲男，杉原諄：アルミニウムブレージングハンドブック，編集 アルミニウムブレージングハンドブック編集委員会，軽金属溶接構造協会，(2004)，69-110.
- 10) 杉原諄，瀧川淳：アルミニウムブレージングハンドブック，編集 アルミニウムブレージングハンドブック編集委員会，軽金属溶接構造協会，(2004)，111-139.
- 11) 梶山毅，深田和博：アルミニウムの組織と性質，軽金属学会，(1991)，217-255.



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki)
(株)UACJ R&D センター 第五開発部,
現 研究企画部
博士(工学)



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部



村瀬 崇 (Takashi Murase)
乳源東陽光 UACJ 精箔有限公司



二宮 淳司 (Junji Ninomiya)
(株)UACJ 自動車部品事業本部



寺山 和子 (Kazuko Terayama)
(株)UACJ ビジネスサポート本部
品質管理部



新倉 昭男 (Akio Niikura)
(株)UACJ 自動車部品事業本部
博士(工学)