

フラックスによるAl-Si系ろう材およびろう付相手材の ろう付時における酸化皮膜の破壊挙動その場観察*

鈴木 太一**, 山吉 知樹**, 柳川 裕***

In-Situ Observation of Removal Behavior of Surface Oxide Film from Al-Si Filler and Brazed Material by Brazing Flux*

Taichi Suzuki**, Tomoki Yamayoshi** and Yutaka Yanagawa***

1. 緒言

アルミニウム合金製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、炉中ろう付法が多用されている。アルミニウム表面には、耐食性の向上に寄与する緻密な酸化皮膜が存在しているが、その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、一般的に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して新生面を露出させるとともに、ろう材表面を覆うことでろう材の再酸化を抑制し、溶融ろうの活性を高め、濡れ性を向上させるとされている。フラックスによる酸化皮膜の破壊・除去の機構としては、以下が提唱されている^{1)~3)}。

- ① 酸化皮膜溶解説…溶融したフラックスが酸化皮膜に直接かつ化学的に作用し、酸化皮膜が溶融フラックス中に溶解する。
- ② 電気化学反応説…フラックスが電解質として作用し、酸化皮膜直下の母材と酸化皮膜の間で局部電

池を形成して皮膜直下の母材を溶解することで、溶融フラックス中に酸化皮膜が剥離除去される。

- ③ 機械的破壊説…フラックス中の塩化物と母材アルミニウムが反応して AlCl_3 を生成し、これが昇華して酸化皮膜を剥離除去する。ただしこれは塩化物系フラックスの場合に限る。

フラックスは上記のうちいずれかのメカニズムで酸化皮膜を破壊・除去しているとされるものの、その機構や詳細については未だ統一的な見解がない。また、ろう付の周辺動向として、ろう付用材料の特性や新たなろう付手法についての研究^{4)~6)}は散見されるが、ろう付中の酸化皮膜そのものの挙動やろう材面以外の酸化皮膜の破壊・除去挙動については、そもそもその挙動に関する研究がほとんど見られず、不明な点が多いままである。本研究では、フラックスによるろう材面およびろう付相手材の酸化皮膜の破壊・除去の過程および機構を明らかにすることを目的として、その場観察によりろう付中のろう材酸化皮膜の破壊・除去挙動を調査した。

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

* 軽金属, 70 (2020), 435-439より転載。

This paper is reprinted from Journal of The Japan Institute of Light Metals, 70 (2020), 435-439.

** (株)UACJ R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 知的財産部

Intellectual Property Department, UACJ Corporation

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Layer	Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Core	3003	0.30	0.64	0.16	1.26	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal.
Filler	4047	12.4	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

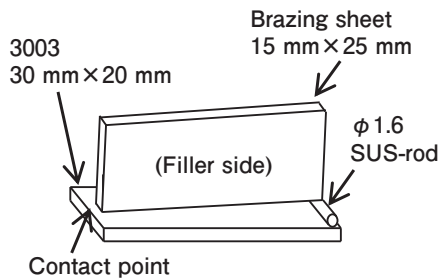


Fig. 1 Schematic image of gap filling test specimen.

ッド率10% (ろう材厚さ100 μm), 厚さ1.0 mmの二層ブレイ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。ブレイジングシートを垂直板, 3003ベア材を水平板に配置し, 直径1.6 mmのステンレス線を用いてすき間を形成した。なお供試材のろう材面には, 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 (KAlF_4 と K_3AlF_6 の混合組成) を5 g/m^2 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 -70°C 以下, また酸素濃度1 ppm以下である。ろう付加熱は, 実体温度で 577°C 以上の保持時間が4.5 minかつ 600°C での保持時間が3 minとなるように実施した。ろう付中のすき間充填試験片をその場観察し, フラックスによるろう材表面およびろう付相手材の酸化皮膜破壊挙動を調査した。

3. 実験結果

3.1 ろう材表面の酸化皮膜破壊挙動

すき間充填試験片の垂直板のろう材面について, ろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動を水平方向からその場観察した結果をFig. 2に示す。

まず4047ろう材面においては, 加熱前および昇温途中では白色の固体であったフラックスが, その融点である 562°C 以上に達すること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た (Fig. 2(a), (b))。さらに昇温しろう材の固相線温度である 577°C 以上に到達すると, 水平板と垂直板の接点付近からろう材が溶融し始め, その後直ちにフィレットが形成され (Fig. 2(b)), 垂直板のろう溶融面積の増加とともにフィレットが伸

展し, フラックスの溶融開始時点から40 s程度でろう材全面が溶融して液相になり, 相手材3003との間に約18 mmのフィレットが形成された (Fig. 2(c)~(g))。その際, フラックスの作用によりろう材表面の酸化皮膜が数十 μm ~数mm程度の小片に分断され, 一部は重力の方向と無関係にろう材表面を漂いながら激しく流動していた。また形成されたフィレット上においても, 酸化皮膜は溶融フラックスまたは溶融ろう上を流動し, さらに細かく分断される様子が観察された。一方で, 分断された皮膜が溶解等により消失する様子は認められず, 皮膜形状を保ちながら前述の通り液相ろう上を流動していた。なお, ここで観察された酸化皮膜の詳細については考察にて後述する。

3.2 ろう付相手材表面の酸化皮膜破壊挙動

すき間充填試験において, 4047/3003ブレイジングシートを垂直板とした場合の水平板の表面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。ろう付相手材である水平板3003においては, 溶融した垂直板のフラックスおよびろうが, 垂直板と水平板の接点を經由し, 水平板表面に濡れ広がっていた (Fig. 3(a), (b))。また, 形成された初期のフィレットからも水平板表面にフラックスが濡れ広がる様子が観察された。垂直板のろうがさらに溶融して水平板に到達し, ろう材の量が増加すると, 主に垂直板のろう材面側からフィレットが成長し (Fig. 3(c)~(e)), その後, 溶融ろうが垂直板の下部から回り込む, あるいは接点から回り込む形で, 垂直板の心材面側にもフィレットが形成された (Fig. 3(f), (g))。溶融ろうおよびフィレットの周縁部では, フラックスが溶融ろうに先行して相手材表面に濡れ広がっており, フィレットはフラックスの後を追うように追従して伸展していた。

形成されたフィレットが伸展する際, フィレット上には相手材表面の圧延筋がそのまま残存している様子が確認された (Fig. 3(e), (f))。さらに, フィレット伸展に伴い発生した張力により, 残存した皮膜に亀裂が生じる様子が観察された (Fig. 3(g))。すなわち, 相手材酸化皮膜においても皮膜の消失は認められず, 皮膜形状を保ちながら溶融フラックスまたは溶融ろう上に存在することが確認された。

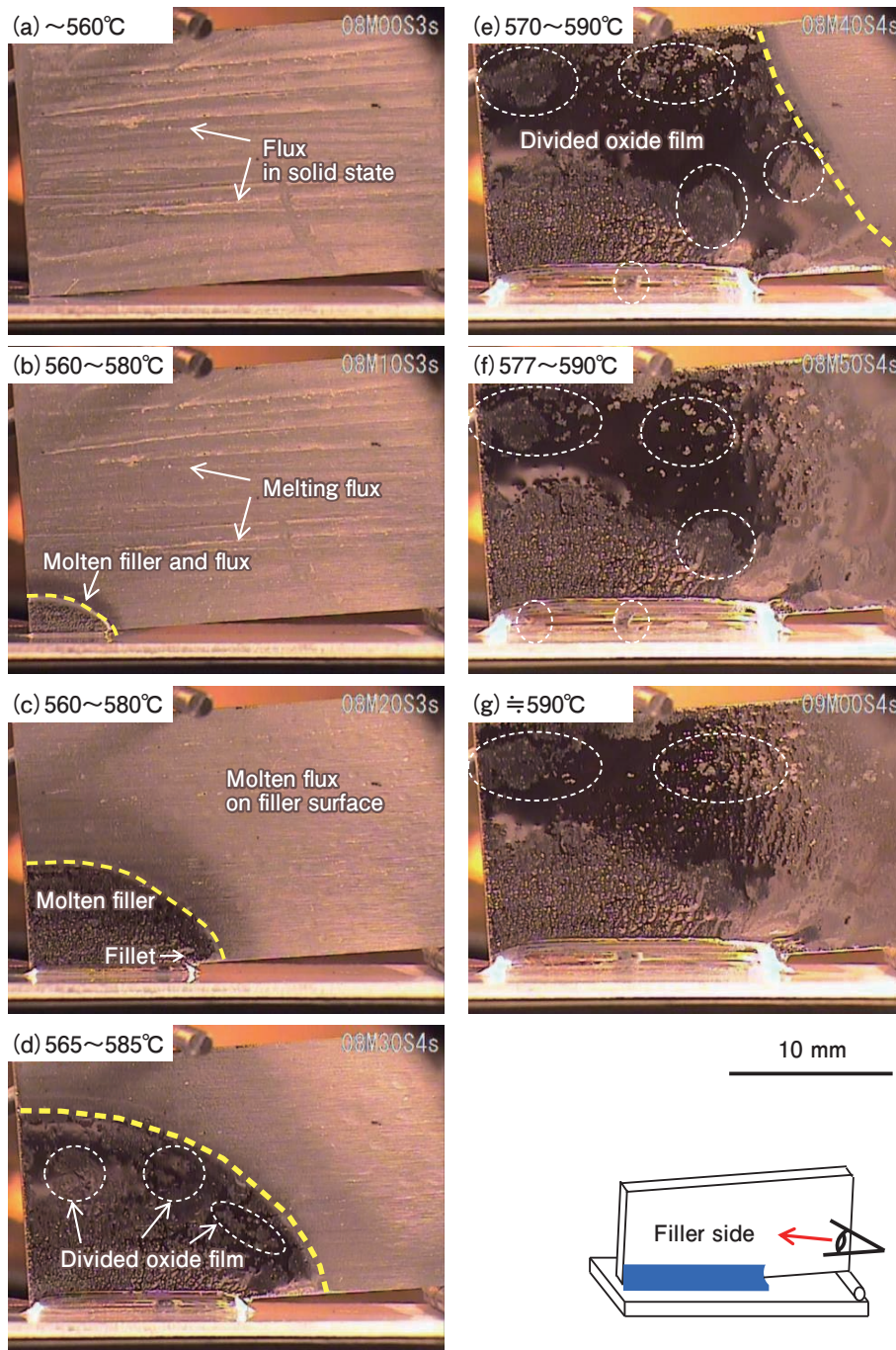


Fig. 2 In-situ observation result of 4047 filler surface during brazing, from horizontal perspective. (a) Just below melting point of flux. Other pictures show (b) 10s, (c) 20s, (d) 30s, (e) 40s, (f) 50s, (g) 60s after. Estimated temperature was also shown in each picture.

4. 考察

4.1 ろう材表面酸化皮膜の破壊・除去挙動

その場観察において、ろう材表面の酸化皮膜がフラックスの作用により破壊・除去された一方で、素地から剥離した皮膜は消失、または熔融フラックス中に溶解することなく、分断されながらも皮膜形状を保ったまま熔融ろうやフラックス上を流動していた。このことから、皮膜の破壊・除去のメカニズムとしては、前

述の機構①～③のうち、②電気化学反応説¹⁾が最も支配的であると考えられる。これは、定説とは言えないまでも従来多く支持されていた通りの、フラックスによる皮膜の破壊・除去のメカニズムである。

以下では、上記のフラックスによる皮膜破壊のメカニズムを踏まえ、Fig. 4に示す模式図のうち上段部分を用いながら、ろう材表面の酸化皮膜の破壊・除去挙動および酸化皮膜周辺でのろう付挙動について考察する。

通常、アルミニウム合金の表面には、製造時に生成

した厚さ数nmの酸化皮膜が存在する⁷⁾。ろう材表面にフラックスを塗布しろう付加熱すると、加熱途中では、素地との熱膨張差や新たな酸化物の形成等により、前述の表面酸化皮膜に微小な亀裂が発生する⁸⁾。なお亀裂の底部では一時的にろう材の新生面が露出するが、フラックス溶融前のため、ただちに再酸化が進行し、亀裂発生と再酸化が競合していると考えられる。その後、一般的なフッ化物系フラックスの溶融温度である562℃以上に到達すると、フラックスの溶融が進行し、

溶融したフラックスは前述の亀裂から皮膜-母相間に侵入して、露出した新生面と接触する。ここでフラックスが電解質として作用し、アルミニウム母相を陽極とした電気化学反応が進行する。その反応は以下の通りである。なお、反応式の表記は初出文献¹⁾ではなくブレージングハンドブック³⁾に準拠した。

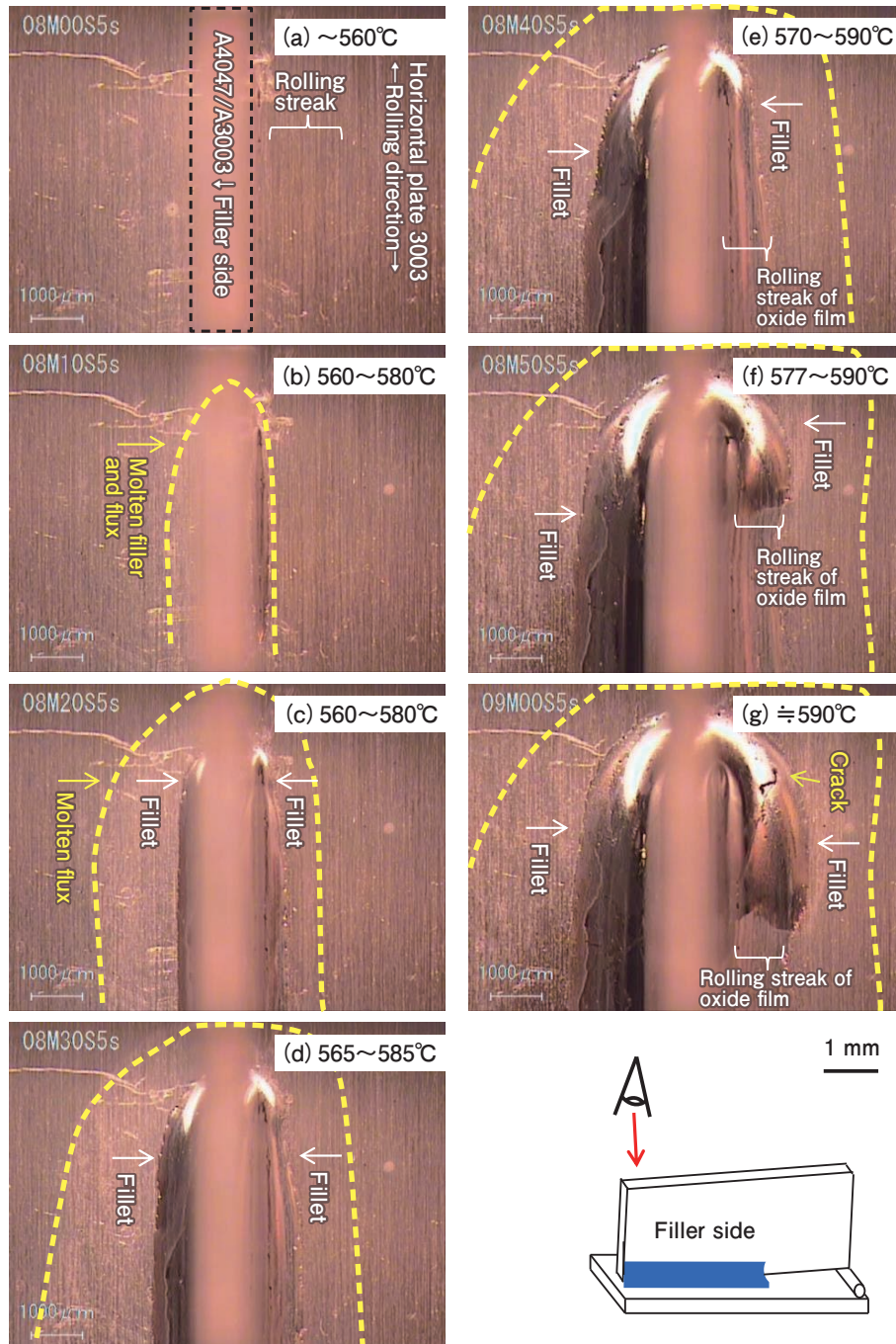
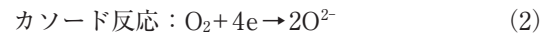
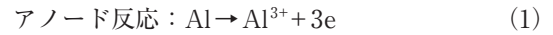


Fig. 3 In-situ observation result of 3003 brazed material surface during brazing from vertical perspective. (a) Just below melting point of flux. Other pictures show (b) 10s, (c) 20s, (d) 30s, (e) 40s, (f) 50s, (g) 60s after (a). Estimated temperature was also shown in each picture.

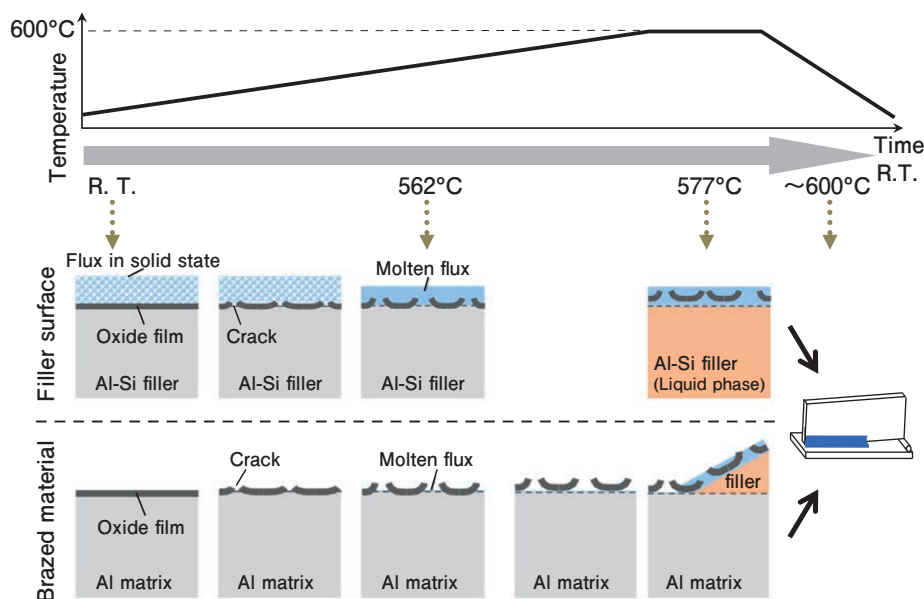


Fig. 4 Schematic image of removal behavior of surface oxide film.

これらの反応により、皮膜直下の母相が溶解して皮膜-母相界面の剥離が進行すると考えられる¹⁾。なおフラックス溶融以降は、露出した新生面はフラックスの作用により炉内雰囲気から保護されるため、ろう材新生面の再酸化が進行しにくいと考えられる。

さらに温度が上昇してろう材の固相線温度である 577°C 以上に到達すると、ろうの溶融とともに皮膜-母相界面にフラックスが侵入しやすくなり、皮膜の剥離がより進行すると考えられる。なお剥離した皮膜は、分断されながらフラックス中または溶融ろう上を激しく流動するが、母相から剥離した後も皮膜の形態を保持していることから、フラックスが酸化皮膜自体を化学的に溶解するような反応は支配的ではないと推定される。

このように、ろう材表面では塗布されたフラックスの電気化学的な作用を主として酸化皮膜が母相から剥離除去され、溶融したろうは垂直板と水平板の間に形成されたすき間に流動し、ろう付が進行する。

4.2 ろう付相手材表面酸化皮膜の破壊・除去挙動

一方、ろう付相手材の酸化皮膜の破壊挙動としては、Fig. 4に示す模式図の下段部分の通り進行すると考えられる。ろう付相手材表面の酸化皮膜においても、ろう付加熱途中では、素地との熱膨張差や新たな酸化物の形成等により、表面酸化皮膜に微小な亀裂が発生する⁸⁾。その後フラックスの溶融温度である 562°C 以上に到達すると、垂直板と水平板の接点を經由して、ブレーシングシートのろう材表面からろう付相手材表面へ溶融フラックスが濡れ広がる。ろう材表面の場合と同

様にフラックスは皮膜の亀裂から皮膜-母相間に侵入し、アルミニウム母相を陽極とした電気化学反応が進行する。これにより、皮膜直下の母相が溶解して皮膜-母相界面の剥離が進行すると考えられる³⁾。ただし、今回の結果のようにあらかじめフラックスが塗布されていないろう付相手材の場合は、表面に存在するフラックスがごく少量であるため、母相からの皮膜剥離の程度は、フラックスを塗布したろう材表面の場合に比べて限定的であると考えられる。

さらに温度が上昇してろう材の固相線温度である 577°C 以上に到達すると、溶融したろうが相手材に濡れ広がり、フィレットを形成し始める。フィレット部分には溶融フラックスが多量に存在すると考えられ、フィレット先端や周縁部が相手材との新たな接点となることで、相手材表面にフラックスがさらに濡れ広がり、皮膜-母相界面に侵入するフラックスが増加し、相手材の皮膜剥離が一気に進行すると考えられる。その後、フィレット形成がさらに進行するが、この時、その場観察の結果から、形成されたフィレット上には相手材表面の圧延筋がそのまま残存している様子が確認された。このことから、溶融ろうが相手材に濡れ広がる際には相手材の表面酸化皮膜の上ではなく、剥離した皮膜と母相の間に溶融ろうが潜り込む形でフィレットが伸展していると考えられる。相手材の皮膜剥離については、フィレットの伸展により皮膜に生じた張力も、剥離の促進に寄与していると考えられる。なお剥離した皮膜は、一部が分断されながらも皮膜の形態を保持し、フィレット上やその先端に残存している。このことから、ろう材表面と同様にフラックスが酸化皮膜自

体を化学的に溶解するような反応は支配的ではないと推定される。

このように、ろう付相手材表面では、濡れ広がってきたフラックスの電気化学的な作用を主として酸化皮膜が母相から剥離され、相手材に濡れ広がってきた溶融ろうが相手材酸化皮膜の上ではなく、皮膜と母相の間に潜り込む形でフィレットが伸展し、ろう付が進行する。

5. 結 言

フラックスの作用により進行する、ろう付中における酸化皮膜の破壊・除去の過程および機構を明らかにすることを目的として、その場観察によりろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動を調査し、以下の結論を得た。

- (1) すき間充填試験片の垂直板ろう材面について、ろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動をその場観察した結果、昇温とともに562℃近傍でフラックスが溶融し、ろう材表面に濡れ広がる様子が観察された。さらに昇温しろう材の固相線温度近傍の577℃に到達すると、20 s程度でろう材全面が液相になり、フィレットが形成された。その際、フラックスの作用によりろう材表面の酸化皮膜が小片に分断され、一部は重力の方向と無関係にろう材表面を漂いながら激しく流動していた。また形成されたフィレット上においても、酸化皮膜は溶融フラックスまたは溶融ろう上を流動し、さらに分断される様子が観察された。
- (2) すき間充填試験片の水平板について、表面酸化皮膜の破壊挙動をその場観察した結果、溶融した垂直板のフラックスがろう材に先行して水平板表面に濡れ広がっていた。その後、垂直板のろうが溶融し水平板に到達するとフィレットが形成され、溶融ろうが水平板表面の酸化皮膜の下に潜り込みながらフィレットが伸展する様子が観察された。伸展するフィレット先端では溶融フラックスが先行して水平板に濡れ広がり、その後、溶融フラックスの後を追うように水平板酸化皮膜の下を溶融ろうが進む様子が観察された。
- (3) その場観察の結果より、ろう材の酸化皮膜はフラックスの作用で遊離・分断し、溶融ろうの上を流動するが、皮膜自体は残存しているものと考えられる。このことから、フラックスによる

酸化皮膜破壊の機構としては、電気化学反応説が最も支配的であると考えられる。

- (4) ろう付相手材については、溶融ろうに先行してフラックスが濡れ広がることで表面の酸化皮膜が素地から遊離し、その後到達した溶融ろうは、遊離した酸化皮膜と素地の間に濡れ広がりながら伸展していた。フラックスの作用としては、上記と同様に電気化学反応説が最も支配的であると考えられる。

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) アルミニウムブレージングハンドブック (第3版), 編集 高山善臣, 軽金属溶接協会, (2020), 41-53.
- 4) 大橋裕介, 後藤章仁, 鈴木義和, 柳川裕: 軽金属, **64** (2014), 137-141.
- 5) 三宅秀幸, 江戸正和: 軽金属, **65** (2015), 396-402.
- 6) 内多陽介, 外山猛敏, 鶴野招弘, 泉孝裕: 軽金属, **68** (2018), 299-303.
- 7) 今泉重威: 軽金属, **29** (1979), 115-127.
- 8) 本間禎一: 日本金属学会会報, **24** (1985), 126-131.



鈴木 太一 (Taichi Suzuki)
(株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



山吉 知樹 (Tomoki Yamayoshi)
(株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



柳川 裕 (Yutaka Yanagawa)
(株)UACJ 知的財産部