

アルミニウムろう付用バインダ

Binder For Aluminum Brazing

谷中一郎 / 中央研究所 開発室 室長

Ichiro Taninaka Central Research Laboratory, Research & Development Department, Harima Chemicals, Inc.

太田康夫 / 中央研究所 開発室 第五チーム

Yasuo Ohta Central Research Laboratory, Research & Development Department, Harima Chemicals, Inc.

(本レポートのオリジナルとなる論文は、2009年度軽金属溶接構造協会技術賞を受賞しました。)



谷中一郎



太田康夫

1 はじめに

自動車用の熱交換器は、現在では一部の重機や農機を除きほぼ100%がアルミニウム製となり、ろう付と呼ばれる技術によって製造されている。特にフラックスろう付法にて熱交換機を製造する場合は、各部材とのろう付を確実なものとするためにフラックスをアルミニウム表面に均一に付着させる必要がある。しかし、フラックス自身にはアルミニウム部材との密着力が殆んど無いため、フラックスの脱落により、ろう付不良を引き起こす可能性がある。そこでろう付が完了するまでフラックスを部材に保持させるために、フラックスを樹脂(バインダ)と混合した組成物を塗布することで脱落を防止することが可能となる。この際、バインダの機能がろう付性向上の鍵を握るといっても過言ではない。

本報ではアルミニウムろう付に使用されるバインダを中心に、ろう付方法の種類と必要とされる要求特性、熱分解性および密着性能等について報告する。

2 ろう付方法の種類

ろう付は「被接合材すなわち、母材(主として金属)より融点の低いろう材を用いて母材の隙間に流入(毛管流入)を行い接合すること」とされている¹⁾。つまり、母材の融点より低く、ろう材の融点よりも高い温度にて加熱される。アルミニウム合金のろう付とは、図1で示されるように450℃以上で接合が行われる、「硬ろう付」と呼ばれる技術である(はんだ付の様に450℃以下での接合技術は軟ろう

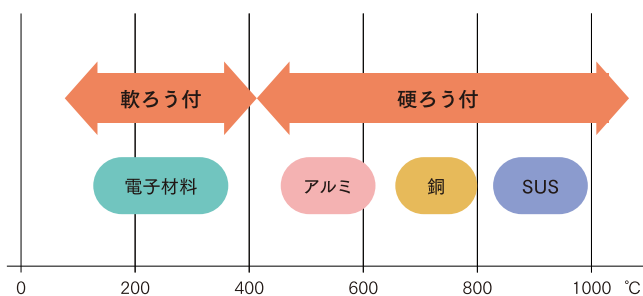


図1: 各材料のろう付温度の比較

付と呼ばれる)。

ろう付方法は非腐食性フッ化物系フラックスを用いて窒素ガス雰囲気の下でろう付を行うNB (Nocolok Brazing) 法とAl-Si-Mg系のろう材を用いて真空条件下におけるMgの蒸発により、部材表面の酸化皮膜を破壊してろう付を行うVB (Vacuum Brazing) 法の2つに大別される(表1)。

NB法はカナダのAlcan社が開発した非腐食性フッ化物系フラックスを用いる手法であり、窒素ガス雰囲気の下でろう付を行う。フラックスが非腐食性なので、フラックス除去の洗浄工程は必要なく、製造工程の簡略化が可能となった。

VB法は多くの熱交換器製造に利用されているが、真空条件とする設備が高価であること、NB法と比べてろう付後のフィレットが小さいことから、以前はVB法が主流であったエバポレータの製造においても現在ではNB法の適応が成されている²⁾。

表1: ろう付方法の比較とその特徴

	NB法	VB法
使用時期	1980年代~	1970年代~
ろう材	Al-Si系	Al-Si系
酸化皮膜除去剤	フッ化物系フラックス	Getter材 (Mg)
加熱温度 (°C)	600	600
炉内雰囲気	N2	真空
ろう付性	フィレット流れ: 大 ○	フィレット流れ: 小 △
設備費	安価 ○	高価 ×
その他	ろう付の主流	Mg堆積による炉内の清掃が必要

3 バインダに求められる特性

バインダへの要求特性を表2に示す。密着性が優れるだけではなく、ろう付用途に使用するには他の要求特性も必要となる。塗布工程においては均一なフラックス塗布が可能で、長期保存が可能な安定性、塗布後の曲げ加工時等に用いる加工油が接触してもフラックスが剥がれ落ちない耐加工油性、ろう材やフラックスが溶融する前にバインダ自身が消失し、ろう付に悪影響を及ぼさない熱分解性等が挙げられる。さらに、作業環境が悪化しないこと(水溶性)もポイントとなる。

表2：バインダへの要求特性

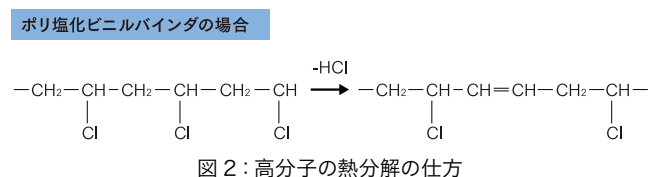
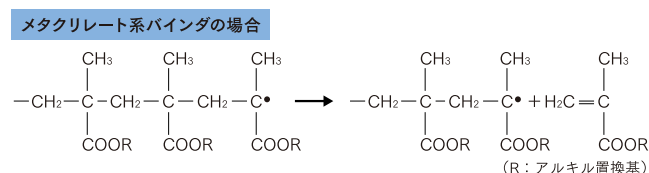
作業工程	要求特性
塗布時	安定性、塗装性、乾燥性、水溶性
組み付け時	密着性、耐加工油性
ろう付時	熱分解性

4 バインダの熱分解性

一般にバインダそのものは高分子有機化合物であるために、酸素非共存下での加熱により、一部分解されて揮発可能な低分子有機化合物となるが、揮発しない成分は炭化するろう付を阻害する。

しかし、メタクリレート系バインダは酸素非共存下で加熱することで、末端(もしくは弱い結合部分)から重合反応の逆の解重合反応が起こり、原料であるモノマー成分にまで分解されて完全揮発する特徴を有する。その理由はメタクリレート系バインダが分子内に α -メチル基を持つためにラジカル共鳴構造が安定化され原料のモノマー単位までの主鎖分裂が起こり易いためである。

一方、ポリビニルアルコールやポリ塩化ビニルの場合にはメタクリレート系バインダと異なり、最初に側鎖の脱離反応が起こる(図2)³⁾。この脱離反応により二重結合が生じ、続いて隣接する置換基の脱離によって共役二重結合が生成される等、結果として複雑な熱分解の機構となる。このようなバインダをろう付に用いるとバインダは分解されずに残渣として残り、ろう付性の悪化を引き起こすことになる。



4.1 バインダの熱重量測定

図3に窒素ガス気流下におけるろう付用バインダの原料である各ホモポリマー(メタクリル酸2-エチルヘキシル: 2-EHMA、メタクリル酸メチル: MMA、メタクリル酸ブチル: n-BMA、メタクリル酸イソブチル: IBMA、アクリル酸ブチル: n-BA)のTG (Thermo-Gravimetry: 熱重量測定) 曲線を示す。メタクリレート系バインダは約250°Cより熱分解が始まり、ろう付が行われる温度よりも低い約450°Cで完全に熱分解し、残渣は存在しない。一方、アクリル系バインダであるn-BAの場合は熱分解が始まる温度がメタクリレート系と比較して高く、熱分解残渣量は多いことが分かる。

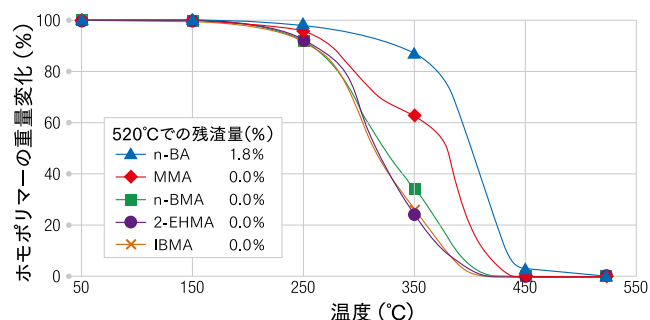


図3：熱重量測定における温度と各ホモポリマーの重量変化の関係 (Tg-DTA: N2 Flow, Max Temp. 520°C, 20°C/min.)

4.2 バインダの熱分解ガスクロマトグラフ測定

各ホモポリマーの熱分解ガスクロマトグラフ(熱分解GC)によるGCチャートを図4に示す。全てのメタクリレート系バインダは解重合にともない、原料のモノマーにまで分解していることが分かる。これに対して、n-BAのホモポリマーは解重合からの原料が少ししか得られず、原料以外の成分となる傾向が大きい。

バインダの熱重量測定および熱分解ガスクロマトグラフ測定の結果から、ろう付用バインダはメタクリレート系バインダが有利である。また、メタクリレート系バインダは原料となるモノマーが多様存在し市販されているので、他のモノマーとの共重合、官能基の導入および分子量の制御等が容易で、ポリマー設計の自由度が大変高いことで知られている。以前より弊社においてはメタクリレート系モノマーを利用してアルミニウムろう付用バインダを開発している⁴⁾。

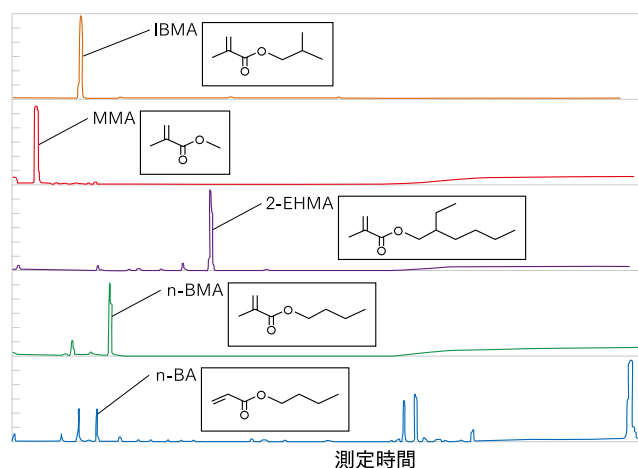


図4：熱分解ガスクロマトグラフにおける各ホモポリマーのGCチャート

5 バインダの密着性


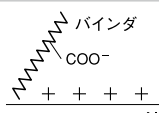
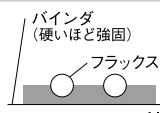
5.1 フラックス塗料系における密着性因子

表3に示すようにフラックス塗料系における密着性因子はアンカー効果、静電的相互作用そしてバインダ自体の強度に由来する塗膜硬度作用が考えられ、特に静電的相互作用および塗膜硬度の作用はバインダの性能に大きく影響さ

れる。静電的相互作用はバインダに極性基を導入することで正電したアルミニウム母材表面と負電荷の極性基をもつバインダが作用することで発現し、密着性が向上する。また、塗膜硬度作用はバインダのガラス転移温度(Tg)の上昇および架橋剤の添加で効果が現れ、乾燥塗膜の硬度が上昇することで密着性は改善される。

弊社では熱分解性と密着性を両立させるバインダの開発を行っており、2000年より自動車熱交換器の製造プロセスにおけるろう付用バインダとして一部使用されている⁵⁾。

表3：バインダの密着作用とメカニズム

作用	アンカー効果	静電的相互作用	塗膜硬度作用
メカニズム	 バインダ Al	 バインダ COO- ++++ Al	 バインダ (硬いほど強固) 架橋剤 Al
影響因子	アルミニウムの表面粗度	バインダの構造 (極性基の量)	バインダの硬度 架橋剤の使用
発現条件	アルミニウムの表面粗度を高める	極性基 (-COOH基、-OH基等) を有する構造にする	高いガラス転移点 (Tg) をもつバインダ構造にする。 バインダに架橋構造を持たせる。
注意点	表面粗度を高めると、表面処理で問題が発生する可能性あり。	バインダの極性基量増加は熱分解性を悪化させる傾向がある。	フラックス塗料中のバインダ比率が低くなるにつれて、効果はダウンする。

5.2 バインダのその他の特性による密着性への影響

ここでは弊社で開発したバインダを用いてバインダの添加量、バインダの分子量、および異なる塗布方法等による密着性への影響について述べる。

5.2-1 バインダ量による影響

図5にバインダ量が異なるフラックス塗料の乾燥温度と鉛筆硬度の関係を示す。どの乾燥温度においても、バインダ量が多いほど鉛筆硬度は高い結果となった。バインダ量が5%の場合を除いて、不十分な乾燥を想定した100℃での乾燥と十分な乾燥(200℃)の場合を比較すると鉛筆硬度

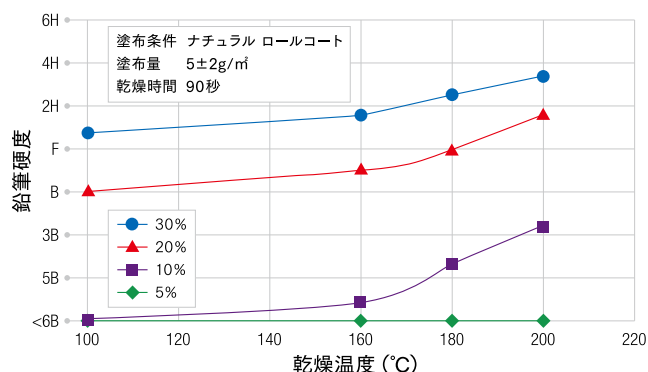


図5：バインダ量が異なるフラックス塗料の乾燥温度と鉛筆硬度の関係

で3~4ポイントの差が確認でき、フラックス塗料の十分な乾燥によって密着性は向上した。しかし、バインダ比率が低い場合(5%)では十分な乾燥を行っても、密着性は向上しない結果となった。

5.2-2 バインダの分子量による影響

分子量が異なるバインダを用いたフラックス塗料の乾燥温度と鉛筆硬度との関係を図6に示す。ここでは分子量 (Mw：重量平均分子量) が8万と25万であるバインダを用い、他の物性であるガラス転移温度やバインダ中の極性基量は同じとした。分子量が8万のバインダを用いた場合は、乾燥温度が高くなるにつれて密着性も高くなった一方、分子量が25万のバインダを用いた場合は200℃の十分な乾燥温度によって初めて密着性が確認され、その鉛筆硬度も分子量が8万のバインダを用いた場合よりも1ポイント高い結果となった。

これは、高い分子量のバインダを使用することでフラックス塗料中の原料同士の絡み合いが大きく、低い温度では十分に乾燥されず、高い温度で乾燥することで塗料塗膜が硬くなり、高い鉛筆硬度を示したためと考える。

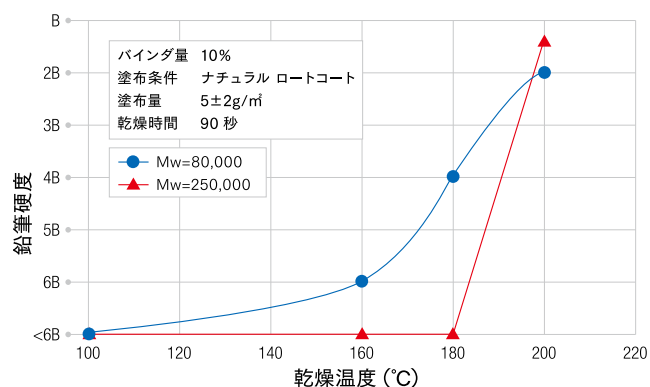


図6：バインダの分子量が異なるフラックス塗料の乾燥温度と鉛筆硬度の関係

6 おわりに

ろう付方法の種類とアルミニウムろう付用バインダに必要とされる要求特性、特に熱分解性と密着性について述べた。バインダに求められる究極的な品質は熱分解性に優れ、フラックス塗料の配合比率がごく僅かでも十分な密着性を有することであり、これを実現することで作業環境やコストダウンは勿論のこと、より高性能でコンパクトな熱交換機の製造への貢献度はさらに大きくなると思われる。今後も、熱交換器製造に関する高度な要求に応えるべく、さらに研究・開発を進めていく。

<参考文献>

- 1) アルミニウムブレーシングハンドブック(改定版):(社)軽金属溶接構造協会, 2003, 17
- 2) 手島聖英, 自動車用熱交換器の最新技術, 軽金属学会第81回シンポジウムテキスト, 2007, 14
- 3) 萩野一善, 高分子化学-基礎と応用-第2版, 株式会社 東京化学同人, 1998, 199
- 4) 特開平11-10389, 特許第3825211号
- 5) 特許第3734635号