

多機能ろう付け塗料

Paint for brazing and anti-corroding

木賀大悟 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 電子材料開発室
DAIGO KIGA ELECTRONICS MATERIALS DEVELOPMENT R&D CENTER R&D COMPANY



1 はじめに

自動車に搭載される熱交換器、たとえば家庭用エアコンでいうところの室外機に相当するコンデンサや、同じく室内機に相当するエバポレータなどは、昨今の低燃費トレンドの流れを受け現在ではそのほとんどが軽量のアルミニウム (Al) で製造されている (図1)。

これらアルミニウム製熱交換器は、実にさまざまな形状の部材が組み付けられ製造されているが、ただ単に隣り合う2つの部材同士が接触、あるいは有機高分子に代表される接着剤でくっついているというわけではなく、ろう付けという技術によりお互いが金属的に見ても一体化され、まさにひとつの“金属塊”のようにになっている。これにより効率的な熱交換が可能になっている。

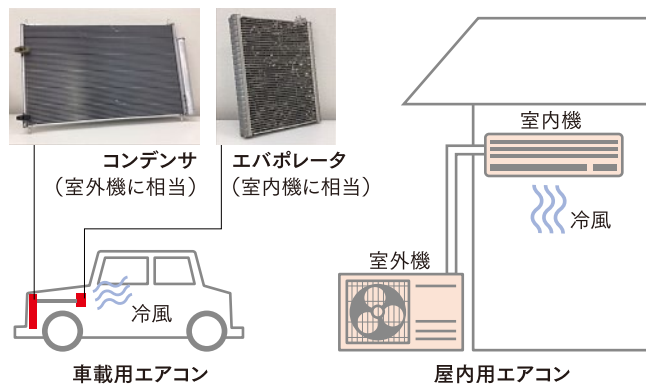


図1 車載用エアコンと屋内用エアコンとの比較

今回は、この自動車用熱交換器用途でのろう付けの概要と、産業的に見た場合のひとつのトレンドを紹介したうえで、そのトレンドに見合うよう開発した材料である多機能ろう付け塗料について紹介していきたい。

なお、本稿はなるべく異業種の人にも幅広く理解してもらうために、専門的な用語を極力避け分かりやすい表現で説明するよう心がけた。そのため、やや「物足りない」と感じる箇所もあるかもしれないがご了承ください。

2 自動車用熱交換器用途でのろう付けの概要

コンデンサを例に見ると、それは冷媒が通るチューブと

放熱性を手助けするフィンとが交互に挟まれた構造となっているのが分かる (図2)。

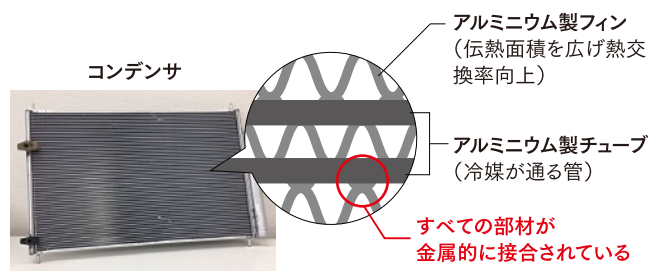


図2 コンデンサの構造例

そして、さらによく見ていくと、このチューブとフィンとの接触部位が金属的に接合されているのが分かる。ここでは、どのようにして2つの金属が接合されているか詳しく説明していきたいと思う。

通常、フィン材は単なるアルミニウムで形づくられているのではなく、その表面にはアルミニウムとシリコンとの合金 (Al-Si合金) でできた薄い板が貼り合わされている (図3)。この合金をろう材、または単にろうと呼ぶ。この表面のろう材は、フィン母材のアルミニウムよりもわずかに融点が低く、加熱していくと母材のアルミニウムは溶けないが、表面のろう材のみが溶ける領域に達する。そして、溶けたろう材はフィン材とチューブ表面とのすき間に毛細管現象により流れ込み、チューブのアルミニウムとも溶け合う。これにより、冷却後に2つの部材が金属的に見ても一体化する。これがろう付けの基本原理である。

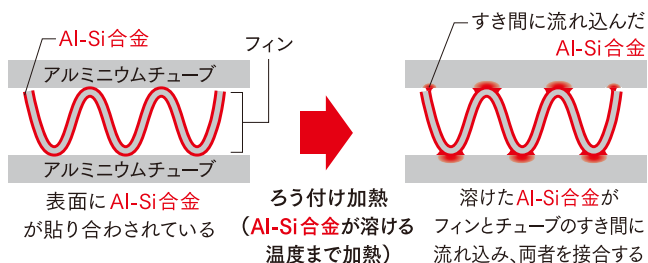


図3 Al-Si合金を用いたろう付けの基本原理

しかし、言葉で説明するのは簡単だが、ここにはアルミニウムのろう付けにおける最大のハードルが存在する。そのハードルとはアルミニウム表面に形成された酸化皮膜である。この酸化皮膜がバリアとなり、せっかく溶けたろう材がすき間に流れ込んできたとしても、そのままではチュー

ブ側のアルミニウムと溶け合うことができず接合できない。

そこで必要となるのが酸化皮膜を除去するフラックスと呼ばれる物質である。フラックスはK-AI-F系のフッ化物であり常温では白色の無機粉体であるため、そのままでは接合部位に供給しづらい。そこで、当社が開発した熱分解性バインダ溶液と混合することで塗料化し(図4)、組み付け前のチューブ表面に塗布してフラックスを供給する(図5)。



図4 ハリマ化成のフラックス塗料

フラックスはろう材が溶ける直前の温度で溶け、チューブ表面にぬれ広がり表面の酸化皮膜を除去する。この状態で溶けたろう材が流れ込めば、ろう材とチューブ表面のアルミニウムとが溶け合い接合が可能になる。

いわばフラックスとは、ろう付けを助けるための薬剤であり、ろう材とフラックス、この2つがあることで初めてろう付けが可能となる。

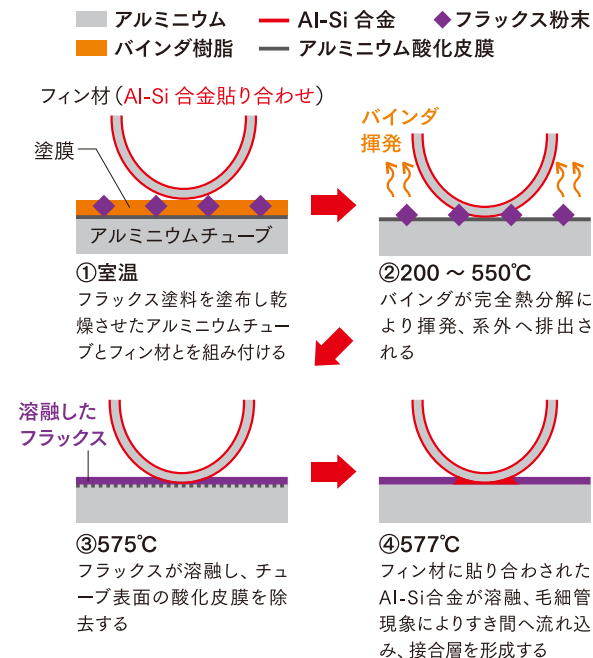


図5 Al-Si合金とフラックス塗料とを用いたろう付け機構

3 自動車用熱交換器製造におけるひとつのトレンド

さて、前項ではろう付けに必要なものとして、ろう材とフラックスとを紹介した。確かにこの2つがあればアルミニウム同士を接合できるが、産業的に見た場合、他にもほ

ぼ必須となる成分が存在する。その代表例が亜鉛 (Zn) であり、その目的は耐食性の向上である。通常アルミニウム表面には緻密な酸化皮膜が存在するため、そのままでは非常に腐食を受けにくいですが、ひとたび表面に傷が付き内部の純アルミニウムが暴露され、その部分に海水などが付着すると、腐食、すなわち暴露された部分が水に溶け出してしまふことがある。熱交換器表面が腐食されてそこに穴があれば、内部の冷媒が漏れ出し、もはや熱交換器としての機能を果たさなくなる。このような事態を防ぐために、通常は亜鉛を熱で溶かした状態でチューブ表面に噴霧する溶射という技法が採用されている。

チューブ表面に亜鉛が存在することにより、万が一表面に傷が付き内部のアルミニウムが腐食されようとしても、先に表面の亜鉛がアルミニウムに代わって溶け出し、腐食されようとしたアルミニウムを母材へ戻そうとする現象が起きる。あたかも、表面の亜鉛がアルミニウムの身代わりとなって先に腐食され、母材のアルミニウムを守るかたちになるので、このような防食メカニズムを犠牲防食と呼ぶ。

では、長期間の耐食性を維持するため溶射する亜鉛は多ければ多いほどいいのか？ と言うとそうでもない。チューブ表面に亜鉛が多い場合は、ろう付け時にチューブとフィンとの接合部位に亜鉛が引き寄せられ、実際の使用では接合部が優先的に腐食してしまい、チューブからフィンが剥がれてしまう現象が起きる。これにより、冷媒は漏れていないが熱交換率が低下するという事態に陥ってしまうため、適切な亜鉛量となるよう溶射量 (g/m²) が制御されている。

さて、ここまでの説明で、ろう材が貼り合わされたフィン、フラックス、そして亜鉛が溶射されたチューブ、この3つが産業的に見た場合の熱交換器製造の必須要素と見なすことができると分かったと思う。

ここからは自動車用熱交換器製造におけるひとつのトレンドを紹介したい。それは、「性能は同じで、より安価な熱交換器を製造する」ことである。先ほど述べたろう材が貼り合わされたフィン、そして亜鉛が溶射されたチューブは、当然だが何も貼り合わされていないフィンや、何も溶射されていないチューブと比較して高価となる。より安価な熱交換器を製造するためには、これら未処理のフィンとチューブとを出発材料とすることが求められる。そこで登場したのが、当社が開発した多機能ろう付け塗料である。

4 多機能ろう付け塗料について

多機能ろう付け塗料のコンセプトは、「未処理のフィンとチューブとを出発材料とし、チューブに塗料を塗るだけで、ろう付け性と耐食性の2つの機能を実現させる」ことであった。その概要を従来法と比較する形で図6と図7とに示す。

■ アルミニウム ■ バインダ樹脂 — Al-Si 合金 — アルミニウム酸化皮膜 ◆ フラックス粉末 ◆ Si 粉末 ◆ Zn 粉末

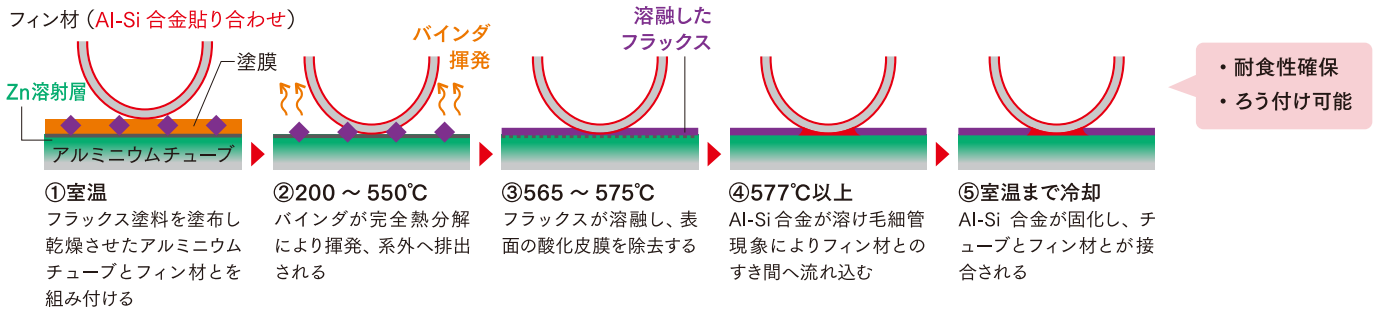


図6 フラックス塗料とZn溶射チューブとを用いたろう付け機構

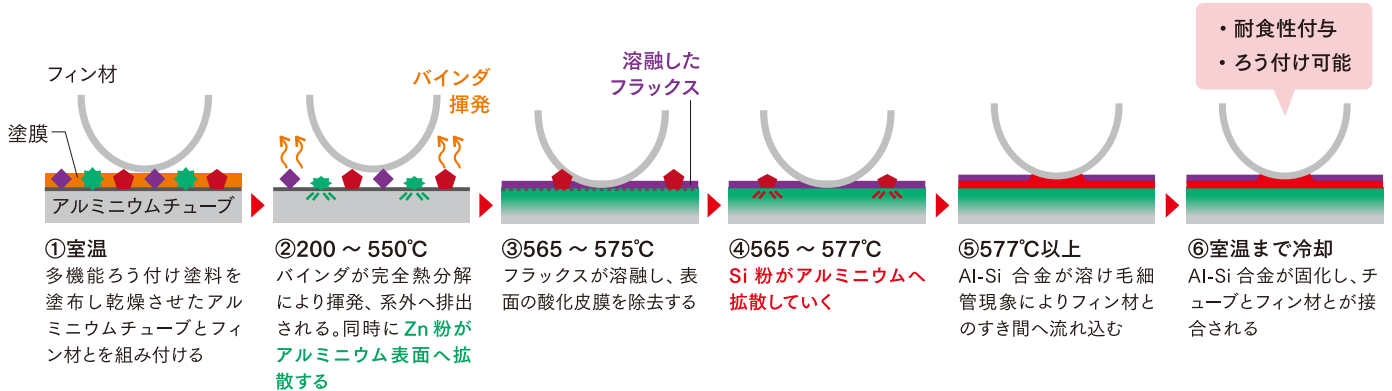


図7 多機能ろう付け塗料を用いた熱交換器のろう付け機構

多機能ろう付け塗料は、先に述べたフラックス塗料、すなわち熱分解性のバインダとフラックスに加え、さらにシリコン粉 (Si粉) と亜鉛粉 (Zn粉) とを成分として含有する塗料である。この塗料をチューブ表面に事前に塗布し、フィンと組み付ける。複数の粉体があるが、バインダの密着力により表面から脱落することはない。そして、ろう付け温度に達するまで段階的に加熱されていく途中で、バインダがまず熱分解し揮発、次いで亜鉛粉が溶融しチューブ表面へ拡散していく。これにより亜鉛溶射と同じ効果が得られる。さらに温度を上げていくと、フラックスが溶けチューブ表面の酸化皮膜を除去、その直後、シリコン粉がチューブ表面のアルミニウムへ拡散しAl-Si合金、すなわち、ろう材を形成、ろう材はチューブとフィンとのすき間へ流れ込み、ろう付けが可能となると考えた。

4-1 耐食性を付与するための最適なシリコン粉と亜鉛粉の量

ろう付けを可能とするシリコン粉の量については、従来から検討が行われており、おおむね1～5g/m²程度の塗布量が最適であることが広く知られていた。シリコン粉の塗布量が少ないとフィン材とチューブとのすき間に流れ込むろうが少なくなり、未接合箇所が生じる。反対にシリコン粉が多いとろう材の絶対量は多くなるが、同時にチューブ表面のアルミニウムもろう材を形成するために過剰に消費され、チューブの肉厚が薄くなり、熱交換器の強度低下などさまざまな問題を引き起こす。

一方で亜鉛粉の量は耐食性に直結するため、実際の熱交換器の耐食性試験結果と照らし合わせながらその量を微調

整していく必要があるが、今回は基礎実験として以下の目標値を設定し、それに見合う亜鉛塗布量の見極めを実施した。

耐食性を付与する目標

- ・塗料塗布面の亜鉛濃度と拡散距離→濃度1%以上、拡散距離100 μm以上
- ・接合箇所の亜鉛濃度→濃度3%以下

4-2 実験

実験手順を図8に示した。まず、25mm×70mm×0.8mmのアルミニウム板 (A1050) を用意し、表1の成分塗布量で多機能ろう付け塗料を塗布した。次に、この板に同じ大きさのアルミニウム板を垂直に立て、これをろう付け用サ

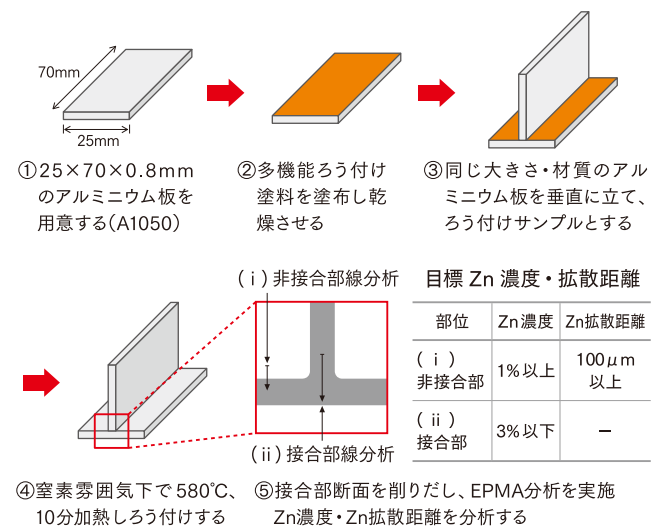


図8 多機能ろう付け塗料評価サンプルの作製方法と分析内容

表1 多機能ろう付け塗料評価サンプルの内容

No.	塗膜中の成分塗布量 (g/m ²)				合計塗布量 (g/m ²)
	Si 粉	Zn 粉	K-Al-F 系 フラックス	バインダ樹脂	
1		2.4		1.4	10.3
2	1.5	4.2	5.0	1.7	12.4
3		6.0		2.0	14.5

塗膜中の Zn 粉塗布量を変化させ、ろう付け後の Zn 濃度・拡散距離がどう変化するか調査した。

サンプルとした。

準備したサンプルを、箱型雰囲気ろう付け炉にて、ろう付けを実施した。ろう付け条件は次の通りである。雰囲気；窒素気流下、昇温速度；60°C / 分、ろう付け温度；580°C、保持時間；10分。

十分に炉が冷えた後でサンプルを取り出してエポキシ樹脂に埋め、断面を研磨し、亜鉛濃度と拡散距離とをEPMA（電子プローブマイクロアナライザ）にて分析した。

4-3 結果 (1) 非接合部の亜鉛濃度と拡散距離

図9に非接合部の分析結果を示した。亜鉛の元素マップ像と顕微鏡像から2枚のアルミニウム板が接合できていることが分かった。

非接合部の分析を、接合箇所から500 μm離れた距離で亜鉛濃度と拡散距離の線分析によって実施した。表面亜鉛濃度は線分析での最大濃度の値を、亜鉛拡散距離は亜鉛濃度が最大となるアルミニウム板表面から亜鉛濃度が0.3%となるまでの距離 (μm) を、それぞれ読みとった。その結果、亜鉛粉の塗布量が4.2 (g/m²) 以上であれば、目標としていた1%以上の亜鉛濃度を確保できることが分かった。

拡散距離については、今回の実験では2.4 (g/m²) 以上の亜鉛粉塗布量であれば、目標値である100 μmを上回る結果となった。

これらの分析結果から、多機能ろう付け塗料をアルミニウム板へ塗布し、ろう付けすることで、十分な耐食性を付与できると考えられる。

4-4 結果 (2) 接合部の亜鉛濃度と拡散距離

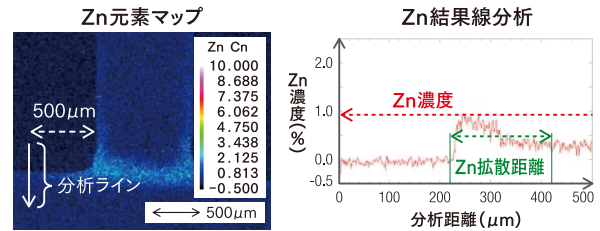
図10に接合部の分析結果を示した。ろう付け前の亜鉛粉塗布量との増加とともに亜鉛濃度も上昇したが、塗布量6.0 (g/m²) 以下であれば、目標としていた亜鉛濃度3%以下に収めることができることが分かった。

なお、前項の非接合部よりも亜鉛濃度が高い結果となったが、これはろう付け時に形成したろう材が接合部へ毛細管現象によって流れ込む際に、亜鉛もともに引き寄せられるためであると推察しているが、亜鉛濃度が3%以下であれば接合部が優先的に腐食される可能性は低いと考えている。

拡散距離については亜鉛粉の塗布量によらず、いずれの条件でも約300 μmを示した。これは、前項の非接合部の亜鉛拡散距離よりも長い結果だが、接合部の場合は塗料を

塗布したアルミニウム板だけではなく、垂直に立てたアルミニウム板へも亜鉛が拡散するため拡散距離が長くなったためと推察している。

サンプルNo.1 (Zn 粉塗布量；2.4g/m²) の非接合部のEPMA分析結果



Zn 粉塗布量の変化で、Zn 濃度と拡散距離はどう変化するか？

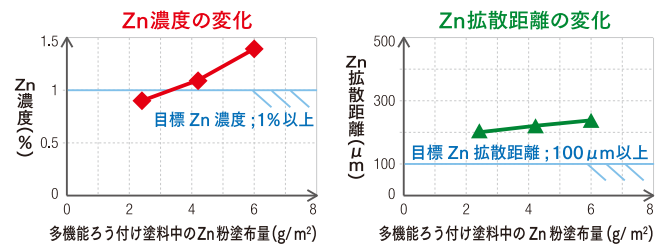
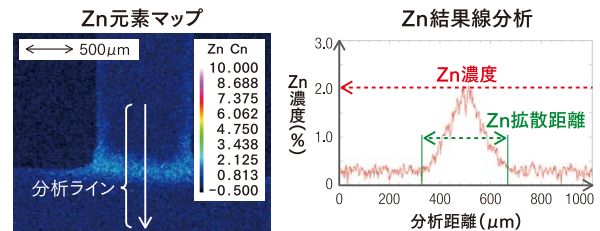


図9 非接合部のZn濃度と拡散距離

サンプル No.1 (Zn 粉塗布量；2.4g/m²) の接合部のEPMA 分析結果



Zn 粉塗布量の変化で、Zn 濃度と拡散距離はどう変化するか？

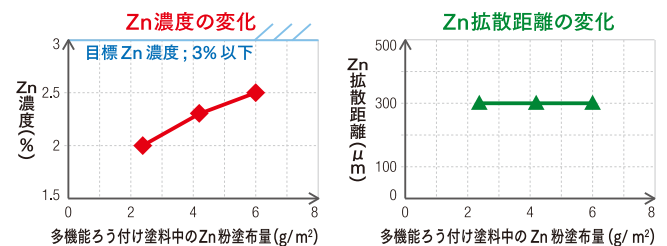


図10 接合部のZn濃度と拡散距離

5

まとめ

多機能ろう付け塗料は、塗料中の亜鉛粉の塗布量を増減させることで、ろう付け後の亜鉛濃度と拡散距離とを自由に制御できることが分かった。これにより、従来使用されている亜鉛溶射チューブだけではなく、未処理のチューブからも耐食性に優れた熱交換器を製造できる可能性があると考えている。

今後も、この多機能ろう付け塗料の特徴を活かし顧客の要望に応えるものづくりを行っていきたい。