

アルミニウムろう付けにおける材料設計 —ろう材、フラックス、バインダの最適な選択—

Material design in Aluminum brazing –Best choice of filler metal, flux, and binder–



津村登紀 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 電子材料開発室
Toki Tsumura Electronics Materials Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

アルミニウムを接合する方法として、溶接、圧接、ろう付けおよび機械的接合法などがある。その中でもろう付けは、自動車産業あるいは電子工業等の驚異的成長にとともに、その技術も飛躍的に進歩し、現在においてもますます開発が進行中の技術分野である。特に車載用熱交換器は総アルミニウム製であるために、ろう付けは熱交換器を製造するうえで欠かせない技術であるといえる (図1)。このろう付けがアルミニウムを接合する手段として広く用いられる理由としては、以下の利点が考えられる。

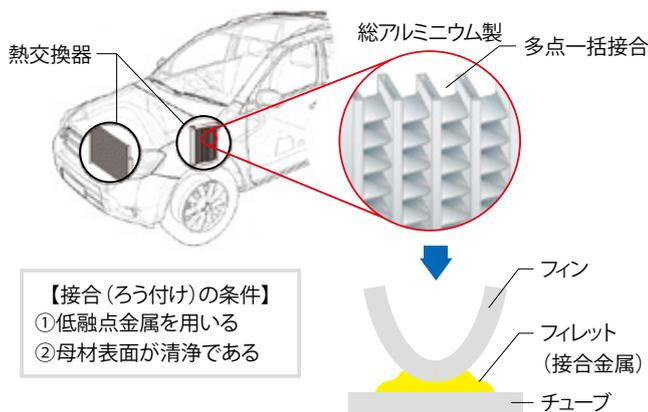


図1 アルミニウムろう付け技術が活用される自動車用熱交換器

- I. 溶接とは異なり、母材を溶融しない。
- II. 複雑な形状であっても、ろう付け炉にて一度加熱させるだけで全ての接合が完了する。(多点一括接合が可能)
- III. ろう付けの継ぎ手は金属接合であるため、強度が非常に高い。
- IV. 接合部位は熱や電気を伝達し気密性が高いので、自動車や産業用の熱交換器の製造に適している。

また、接合するためには下記の2点の条件を満たす必要がある。

- ① 母材 (被接合材) よりも低融点な金属をろう材に用いること。
- ② 母材 (被接合材) の表面が清浄であること。

この2つの条件について、もう少し詳細に説明する。

- ① 母材よりも低融点な金属をろう材に用いる

アルミニウムのろう付けには図2の状態図に示すように約12%Siの共晶組成かそれよりも少ない亜共晶組成をろう

材として使用することが一般的である。このAl-Si合金を挟むようにアルミニウム合金母材を組み付け・加熱すると、580°C付近で合金が接触部分にて溶融し接合される。ろう材に使用されるAl-Si合金にはさまざまな種類があり、Al-12Si (A4047) 共晶組成以外にもSi量が少ないAl-7.5Si (A4343) やAl-10Si (A4045) の亜共晶組成などがある。これらは、凝固温度範囲の幅が大きいいため、複雑な構造で温度分布が一様でない製品中の比較的溫度上昇が進みがちな部材に有効である。

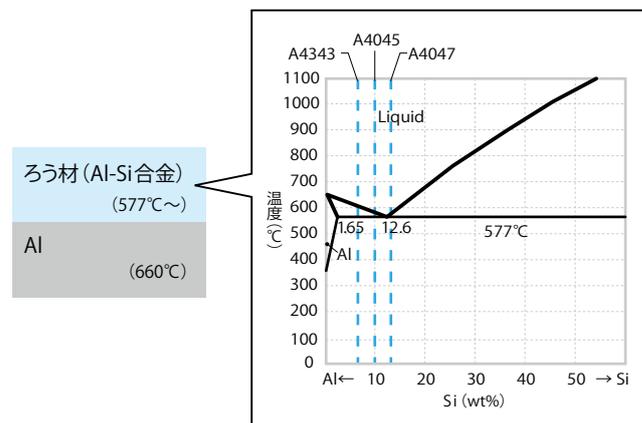


図2 Al-Si合金状態図

このように、部材の形状やろう付け条件などによりろう材を選定して使用する必要がある。

- ② 母材の表面が清浄

アルミニウムには表面に自然と生成する強固で緻密な酸化皮膜が存在し、ろう材の濡れ性を阻害する、つまりろう材が流れず接合が困難になるため、酸化皮膜を除去し表面を清浄化する必要がある。今日、一般的に用いられているのが非腐食性のK系フッ化物 (KAIF₄) のフラックスである。このフラックスは、常温では不活性な粉末として市販されているが、約565°Cで溶融し活性化することでアルミニウム表面の酸化皮膜を除去する (図3)。さらに、溶融後のフラックスは不活性となり、水にも不溶なため、フラックスを除去する洗浄工程を必要としないので、一般的に広く利用されている。

現在、このフッ化物系フラックスはさまざまな種類が存在しており、用途に応じて使い分けられている。各フッ化物系フラックスの詳細な特徴については、次項以降に述べていく。

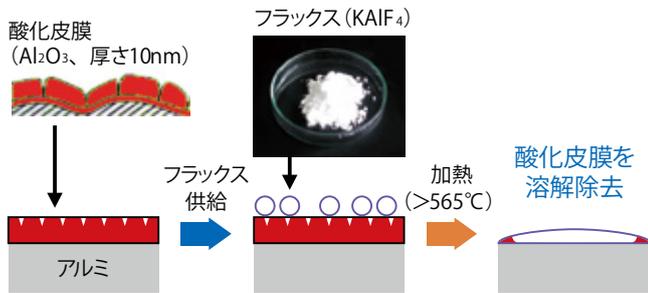


図3 酸化皮膜に対するフラックスの作用 (イメージ図)

2 各種構成材料

さて、アルミニウムのろう付けにはろう材およびフッ化物系フラックスが必要であることを述べたが、信頼性の高いろう付け性を実現するためには、部材に最適に供給する必要がある。当社のろう付け材料には、さまざまなフラックス塗料のラインナップを有しており、各用途・設備に応じた塗料設計が可能である。本稿では、ろう付けに必要な各材料の種類と組み合わせについて報告する。

2-1 各フッ化物系フラックスの種類

アルミニウムのろう付けでは、使用用途や目的によりフ

表1 各フッ化物系フラックスの融点と特徴

	フラックス種	融点(°C)	特徴
①	四フッ化アルミン酸カリウム KAIF ₄	565	非腐食性であり、一般的に使用されている
②	三フッ化亜鉛酸カリウム KZnF ₃	565	一定のZn拡散層を形成することが可能
③	四フッ化アルミン酸セシウム CsAlF ₄	420	低融点でのろう付けやMgを含有する高強度材のろう付けが可能

ラックスを使い分けることが必要である。表1は、各フッ化物系フラックスの融点および特徴をまとめたものである。一般的には①四フッ化アルミン酸カリウム (KAIF₄) が使用されており、565°Cで融点を迎え活性化す。非腐食性であるためにアルミニウムとは反応せず、ろう付け後の残渣の洗浄や除去の必要がない。

続いて、②三フッ化亜鉛酸カリウム (KZnF₃) は反応型フラックスと呼ばれており、①と同様に565°Cで融点を迎え、接合と防食効果を付与できるタイプのフラックスである。

次に③四フッ化アルミン酸セシウム (CsAlF₄) については、融点が低いといった特徴があり、低融点のろう付け時に非常に有用である。また、アルミニウムの強度を向上させるために母材にMgを含んだ合金を使用することがある。このような材料でろう付けする場合、①のようなフラックスではMgが反応し三フッ化マグネシウムカリウム (KMgF₃) などを生成し、フラックスの活性を低下させてしまう。

しかし③を使用すると、CsとMgが優先的に反応し、三フッ化マグネシウムセシウム (CsMgF₃) などが生成することで、ろう付けを阻害する物質がなくなる。よって、フラックスの活性阻害を抑制することが可能となる。

図4に各フラックスがどのように反応するのかを示す。まず、①四フッ化アルミン酸カリウム (KAIF₄) では、チューブ表面に塗膜を形成しフィン (ろう材(AI-12Si)クラッド) と組み付ける。565°CでKAIF₄が溶融し、酸化皮膜を除去し母材表面が清浄化される。そして577°Cでろう材が溶融し、フィンとチューブが接合される。

続いて、②三フッ化亜鉛酸カリウム (KZnF₃) においても、①と同様にチューブ表面に塗膜を形成しフィン (ろう材(AI-12Si)クラッド) と組み付ける。そして565~575°Cで

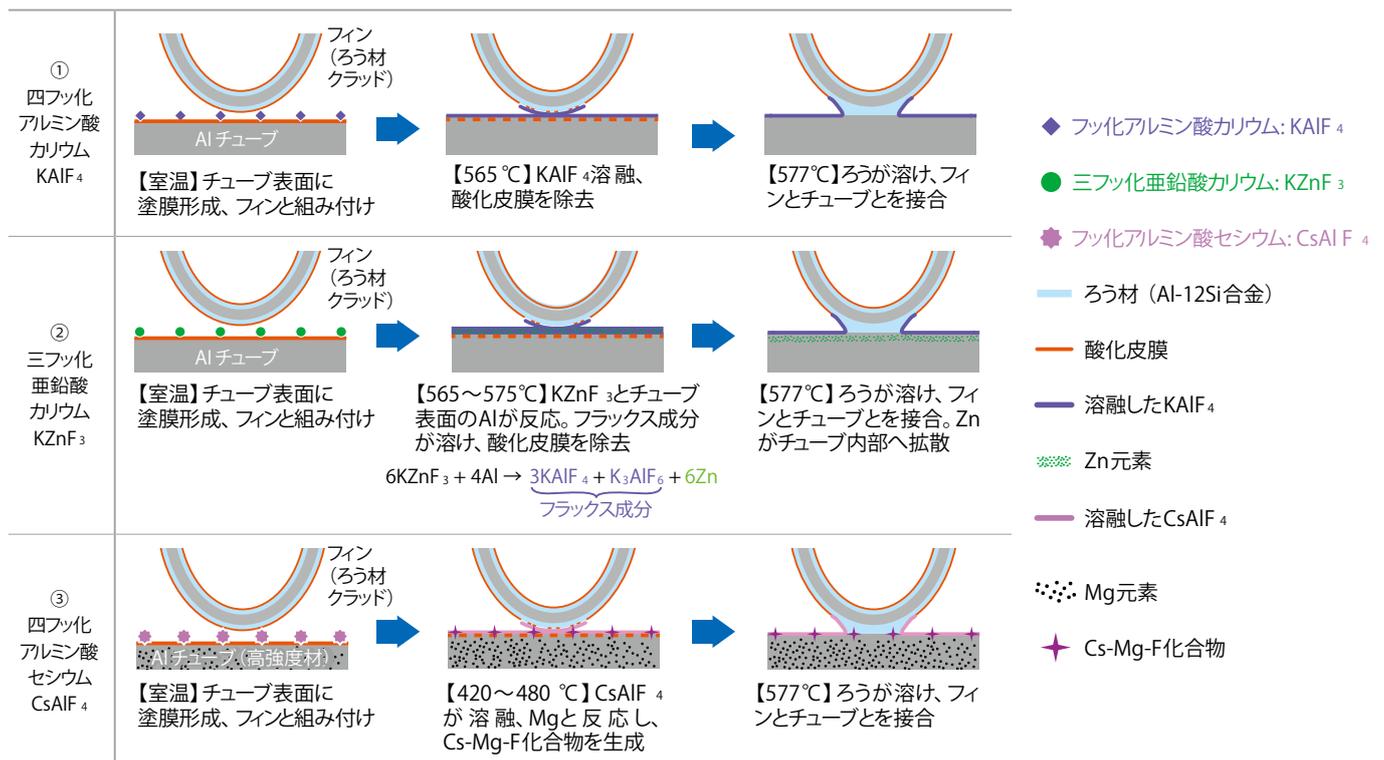


図4 各フラックスの反応

チューブ表面のAlとKZnF₃が反応し、フラックス成分が溶融するとともにZn金属をもたらすため、母材に一定のZn拡散層を形成することが可能となる。このZn拡散層が形成されることで、母材のアルミニウムの腐食を防ぐことができる。

②を使用する以外では、Znを母材に溶射する方法が用いられているが、製造コストを考慮すると②を用いる工法の方が、フラックスとZnを一括供給することが可能なため、コストメリットが高いといえる。

最後に四フッ化アルミン酸セシウム(CsAlF₄)についても、①と同様にチューブ表面に塗膜を形成しフィン（ろう材(Al-12Si)クラッド）と組み付ける。そして420~480℃でCsAlF₄が溶融し母材中のMgと反応することでCsMgF₃などを形成する。577℃でろう材が溶融しフィンとチューブが接合可能となる。

2-2 フラックス塗料の構成

当社のフラックス塗料は、先に述べたフラックスに対してバインダ、溶剤もしくは水を加えた組成を基本としている。このように塗料化することで、接合したい部分に適切な量のフラックスを供給することが可能となる。そのためには、フラックスを固着させる機能（密着性）と、加熱することで樹脂が完全に消失し、フラックスの活性時に影響をおよぼさない機能（ろう付け性）が必須である。

当社は図5に示すように、この密着性およびろう付け性に優れるa~dのようなバインダを有しており、塗布方法やろう付け条件等にマッチするように設計している。

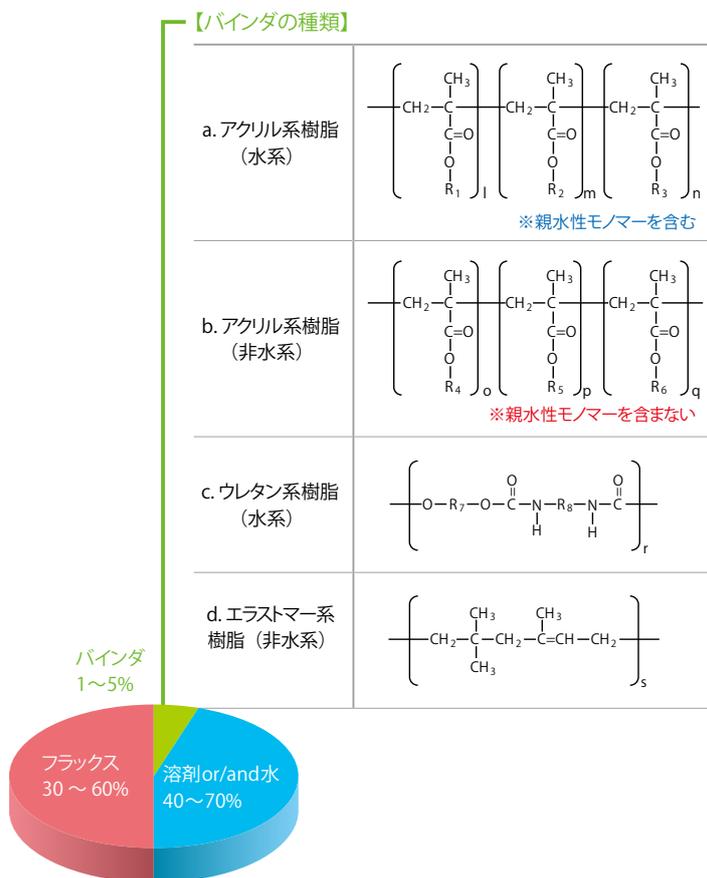


図5 フラックス塗料の構成とバインダの構造式

2-3 各ろう付け材料の適切な組み合わせ

当社のこれまでの研究において表2に示す各バインダにおいて適切な組み合わせがあることが分かってきた。例えば、bやdのような非水系のバインダはろう材粉やフラックスと反応することはないため、基本的にどの材料も使用可能である。

表2 各バインダ種に対する材料の制限

バインダ種	ろう材(粉) Al-Si合金	KAIF ₄	KZnF ₃	CsAlF ₄
a. 水系アクリル	条件付き可*	可	可	条件付き可*
b. 油系アクリル	可	可	可	可
c. 水系ウレタン	条件付き可*	可	可	条件付き可*
d. 油系ブチル	可	可	可	可

※ただし水を含まない系が望ましい

しかしaやcのような水系のバインダは、金属粉と反応し酸化させる懸念や、母材への濡れ性を考慮する必要があるため使用には材料を適切に選択する必要がある。例えばCsAlF₄の系において水系バインダを用いる場合、使用環境においては沈降固化する懸念があるため保管温度等に注意が必要である。

3

各フラックスを用いた実験結果

これまでは各材料とその適合性について述べてきた。最後に、各フッ化物系フラックスを用いた際の実験結果について述べていく。

3-1 四フッ化アルミン酸カリウム (KAIF₄)

四フッ化アルミン酸カリウム (KAIF₄) を用いて塗料サンプルを作製し、評価を行った。塗料サンプルには、水溶性フラックス (水+KAIF₄) とフラックス塗料 (溶剤+KAIF₄+バインダ) の2種類を用いた。表3にそれぞれの評価結果を示す。水溶性フラックスの場合、塗布方法は噴霧装置によるスプレー塗布にて行われるため、部材の形状を問わずに塗布することが可能である。しかしながら、密着性はなく指で触るだけで簡単に剥がれてしまうため、組付け後への散布しか対応できない。さらに、十分なフラック

表3 水溶性フラックスとフラックス塗料の対比

バインダ種	水溶性フラックス (水+KAIF ₄)	フラックス塗料 (水(溶剤)+KAIF ₄ +バインダ)	
塗布方法	スプレー	スプレー	ロール転写
平面部材への塗布	可	可	可
非平面部材への塗布	可	可	不可
供給量 (代表値)	20 g/m ²	20 g/m ²	10 g/m ²
密着性 (鉛筆硬度: JIS K 5600-5-4)	なし (指で触ると簡単に剥がれる)	< 6B (指で強くこすると剥がれる)	HB (指で強くこすっても剥がれない)
ろう付け性	良好	良好	良好
残渣量	非常に多い	多い	少ない (好適)

量を確保しようとする塗布量を過剰にしなければならず、残渣量も非常に多くなるという欠点がある。一方、バインダを含むフラックス塗料では、スプレー塗布に加えロール転写方式にて塗布が可能である。スプレー塗布で塗布した場合、水溶性フラックスに比べると密着性が向上し、指で触るだけでは剥がれることはないため、部品に塗布し、その後組み付けることができる。しかし、部材全体に塗布されるため残渣量は多くなる。一方、ロール転写方式ではスプレー塗布に比べると均一な塗膜が形成されるため、密着性は格段に向上する。そのため必要な箇所のみ適切な量のフラックスを部材に供給することが可能となる。また、当社のバインダ樹脂は熱分解性が良好であるため、ろう付け性への影響はなく、良好なろう付け性が確保される。

3-2 三フッ化亜鉛酸カリウム (KZnF₃)

続いて、三フッ化亜鉛酸カリウム (KZnF₃) を用いた系については、Zn溶射工法と比較する形で評価を行うこととした。図6に示したのがKZnF₃を用いた塗料で塗布したチューブと、比較としてZn溶射されたチューブをろう付けした後のEPMA^{*}によるZn元素マッピングと線分析の結果である。KZnF₃を用いた塗料で塗布した場合は、少ないZn元素量でチューブ表面に十分な濃度・距離のZn拡散層が形成されていることを確認した。一方で、Zn溶射チューブで同等のZn濃度・拡散距離を実現しようとする、塗布量としてはZn元素が多く必要になる。また、元素マッピングを見て分かるようにZn溶射チューブの方はフィレット部にZn濃度が高いことが分かる。このように、局所的にZn濃度が高い箇所があるとそこから優先的に腐食が進行しやすくなり、最終的にフィン剥がれが生じてしまう恐れがある。今回の結果より、KZnF₃を用いた塗料を塗布することで、Zn溶射工法と比較すると均一かつ十分な量のZn拡散層が形成可能であることが分かった。

3-3 四フッ化アルミン酸セシウム(CsAlF₄)

2-1で四フッ化アルミン酸セシウム(CsAlF₄)の特徴を述べる際に、一般的に使用されているKAIF₄ではMgと反応するために、フラックスとしての効果が低下する一方で、CsAlF₄では良好な接合性が確保されることを述べた。

図7は、Mg含有アルミニウム合金の板にKAIF₄およびCsAlF₄を塗布して600℃加熱した後のSEMによる観察結果である。KAIF₄を用いた場合は、針状の結晶が多く存在することが分かる。これはKMgF₃であり、フラックスの活性を阻害している。一方、CsAlF₄の系では表面に針状のものは少なく、板状の結晶であり良好な形状であった。このように、CsAlF₄はMg含有の母材に効果的である一方で、高価であるため数%添加するだけでも、Mgを含有する高強度母材の接合が可能である。

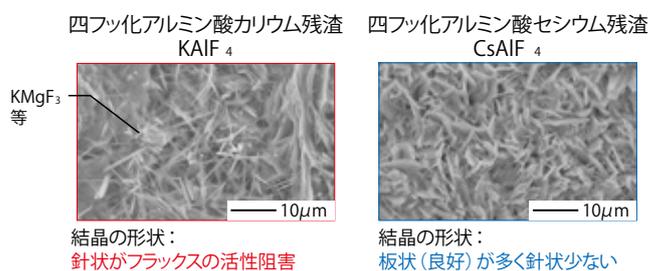


図7 加熱後フラックス残渣のSEM観察結果

4 おわりに

本稿ではアルミニウムのろう付け工法において、重要な材料について述べてきた。

当社は、アルミニウムのろう付けに必要な材料を種々取り揃えており、お客様の設計や工程に最適なろう付け材料を提供することで、熱交換器をはじめとするアルミニウムろう付け技術の発展に貢献していく所存である。

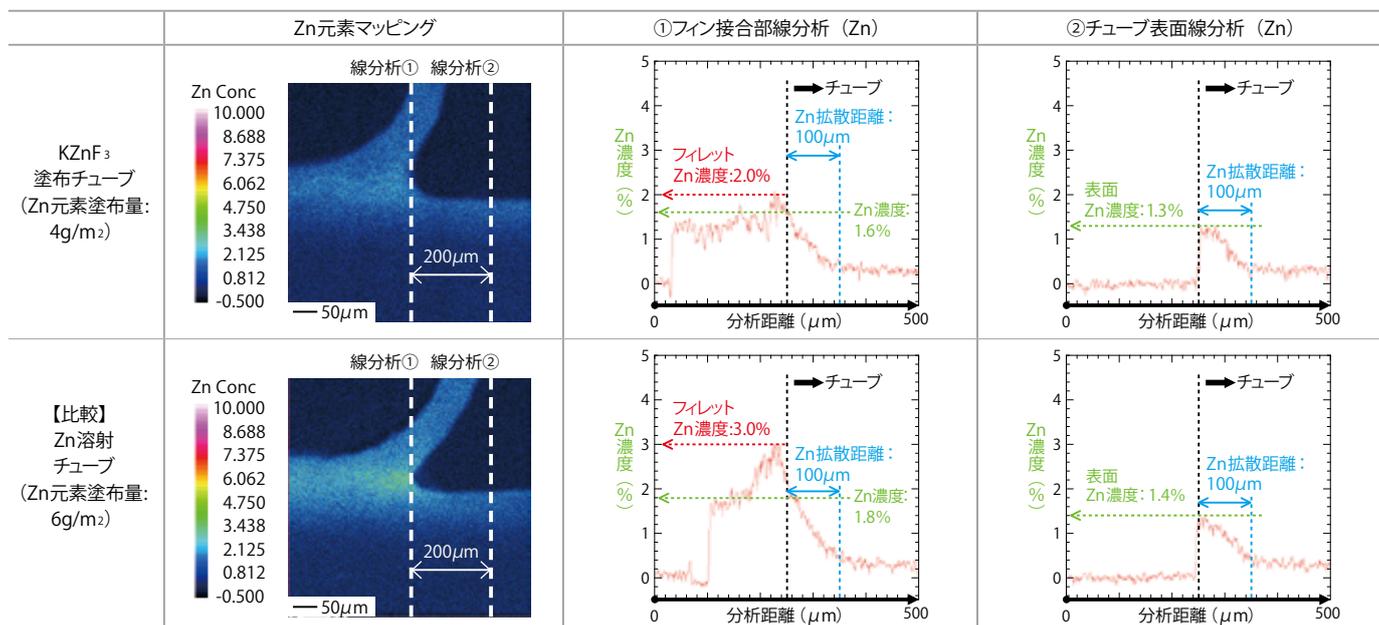


図6 EPMAによる元素マッピングと線分析結果