

ラジエータチューブ用アルミニウム合金中の Mg 拡散挙動

岡本 整・竹添 修

神鋼アルコア輸送機株式会社

Mg Diffusion Behavior in Radiator Tube Aluminum Alloys

Tadashi Okamoto • Osamu Takezoe

A new alloy, with high post-braze strength and good brazeability, has been developed through the addition of Mg to the sacrificial anodic alloy for Nocolok brazing. In this report, the effect of cladding thickness on post-braze strength and brazeability was investigated. Post-braze strength increases with cladding thickness. The maximum post-braze strength was 178N/mm² with a cladding thickness of 116 ~ 153 μm, and with good brazeability. The increase in post-braze strength was caused by increasing the average Mg concentration in the core alloy. Brazeability deterioration does not occur if Mg atoms do not reach the filler alloy surface at the flux melting temperature.

まえがき = 近年、自動車用ラジエータは、環境保全、軽量化などの観点より銅製からアルミ製へ急速に転換され、アルミ化率は欧米に近づきつつある。各ラジエータメーカーではさらなる軽量化、コストダウンを目的として構成部材の薄肉化を図りつつある。とくに主要構成部材であるチューブ材の薄肉化が要求され、それにとまって高強度材が必要とされる。

チューブ用ブレイジングシートは、ろう材、芯材、犠牲陽極材の3層からなり、一般的にノコロックろう付法にて第1図に示す構成でフィンおよびヘッダとともに接合される。チューブ用ブレイジングシートの高強度化には芯材へのMg添加がもっとも有効であるが、ノコロックろう付法においては芯材へMgを添加するとろうの濡れ性が低下するため、これまで芯材へのMg添加による高強度化は困難とされてきた。

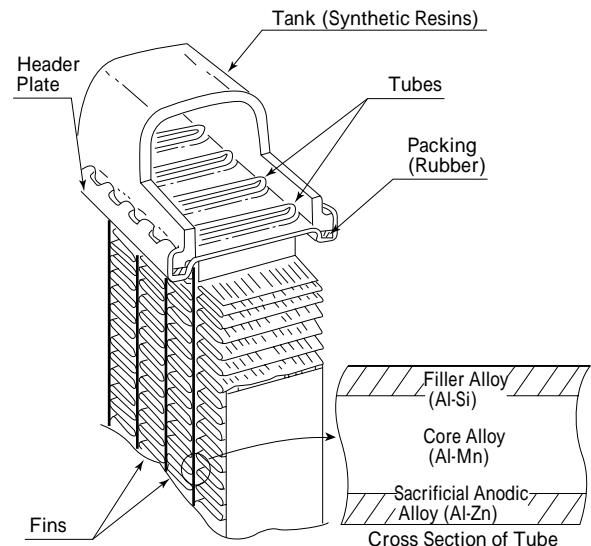
筆者らは芯材ではなく、犠牲陽極材にMgを添加し、高強度がえられるブレイジングシートを考案した。このブレイジングシートは犠牲陽極材中のMgをろう付加熱によって芯材側へ拡散させ、芯材に添加したSiとMg₂Siを生成させることにより高強度を実現したものである。前報¹⁾では、ろう付性、ろう付後強度、Mgの拡散挙動に及ぼす犠牲陽極材へのMg添加量およびブレイジングシートの板厚の影響について報告した。本報では犠牲陽極材のクラッド厚さの影響について述べる。

1. 実験方法

1.1 供試材

本試験に供した材料の化学成分および構成を第1表に示す。ろう材にAl-10%Si合金(4045)、芯材にAl-0.8Si-

1.2%Mn合金、犠牲陽極材にAl-2.0%Mg-1.0%Zn合金をもちい、犠牲陽極材のクラッド厚さを38~200μmまで変化させ、ろう付性、ろう付後強度および犠牲陽極材中のMgの芯材への拡散挙動について調査した。また、ろう付性の比較として芯材に0.04~0.33%のMgを添加した材料(犠牲陽極材はMg無添加)も作製した。各供試材は第1表に示す成分でBookモールドにて50×145×220mmの鋳塊を溶製し、片面5mmずつ面削後、均質化処理を施し、所定のクラッド率となるような板厚まで熱間圧延した。これらのろう材、芯材、犠牲陽極材を組み合わせ、不活性雰囲気中にて加熱後、ただちに3.5mmの厚さまで熱間合わせ圧延し、ついで、冷延率が50%となるように冷



第1図 ろう付ラジエータの構造例
Fig. 1 Example of automobile radiator structure

第1表 供試材の化学成分
Table 1 Chemical compositions of test materials

	Alloys	Chemical Composition wt%				Cladding Thickness μm
		Si	Mn	Mg	Zn	
Mg Addition to Sacrificial Anodic Alloy	Core Alloys	0.8	1.2	0.00	—	—
	Sacrificial Anodic Alloys	—	—	2.0	1.0	38 200
Mg Addition to Core Alloy	Core Alloys	0.7	1.2	0.05 0.33	—	—
	Sacrificial Anodic Alloys	—	—	2.0	1.0	45

Filler Alloy : JIS BA4045 (Al-10Si) Temper : H14

間圧延し、その後、 $375 \times 2h$ の中間焼鈍を施し、さらに冷間圧延により最終板厚とした。

1.2 評価法

1.2.1 ろう付後強度

ろう付加熱は O_2 濃度 200ppm 以下、露点 -40 以下の窒素ガス雰囲気中にて $595 \times 5min$ おこない、 $50 / min$ で冷却した。その後、室温にて7日間時効処理した。同ろう付材より JIS5 号引張り試験片を作製し、歪み速度 $3.3 \times 10^{-3} / s$ で引張り試験をおこなった。

1.2.2 ろう付性

ろう付性は間隙充填試験で評価した。試験片の外観を第2図に示す。同図に示す試験片にてノコロックフラックスを $3g/m^2$ スプレー塗布した後、乾燥し、上記と同様の条件でろう付加熱をおこない、ブレイジングシートと JIS A1100P の間に充填されたろうの長さを測定し、ろう付性を評価した。すなわち、この充填長さが長いほど、ろうの濡れ性は良く、ろう付性は良好である。

1.2.3 Mg 拡散挙動

犠牲陽極材中の Mg の芯材への拡散挙動はろう付後の供試材断面を EPMA でライン分析することにより調査した。

2. 試験結果および考察

2.1 ろう付後強度への犠牲陽極材クラッド厚さの影響

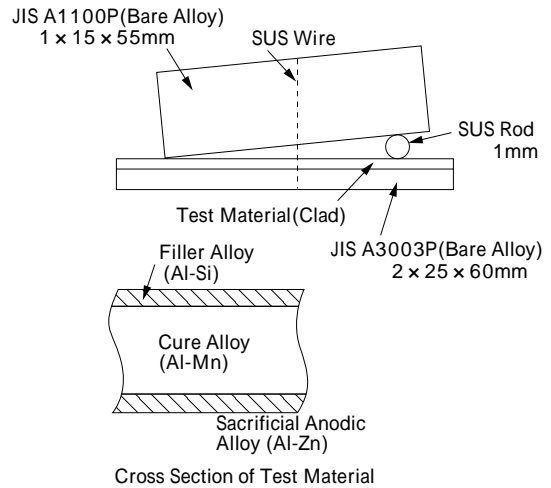
第3図にろう付後強度と犠牲陽極材のクラッド厚さの関係を示す。ろう付後強度はクラッド厚さの増加とともに増加する。クラッド厚さ $38 \mu m$ でろう付後引張強度 $152 N/mm^2$ 、 $153 \mu m$ で $178 N/mm^2$ がえられる。しかしながら、クラッド厚さ $116 \mu m$ 以上では強度の増加はほとんど見られなくなる。この強度の変化について第4図に定義する芯材平均 Mg 濃度で整理した。結果を第3図中に示す。芯材平均 Mg 濃度の増加とともにろう付後強度は増加し、クラッド厚さが $134 \mu m$ 以上で芯材平均 Mg 濃度の変化はなくなる。この芯材平均 Mg 濃度とクラッド厚さの関係は前述のろう付後強度とクラッド厚さの関係と同様の傾向を示す。このことからクラッド厚さの増加にともなう、ろう付後強度の増加は芯材平均 Mg 濃度の増加によるものと考えられる。

しかしながら、ろう付後強度の増加はクラッド厚さ $116 \mu m$ で飽和しているのに対し、芯材平均 Mg 濃度はクラッド厚さ $134 \mu m$ まで増加しており、ろう付後強度と芯材平均 Mg 濃度の増加が飽和する点には若干のずれがある。このろう付後強度が飽和するクラッド厚さが、芯材平均 Mg 濃度が飽和するクラッド厚さより小さい原因としては、クラッド厚さの増加にともない、強度への寄与の大きい芯材厚さが減少するためと考えられる。

2.2 ろう付性への犠牲陽極材クラッド厚さの影響

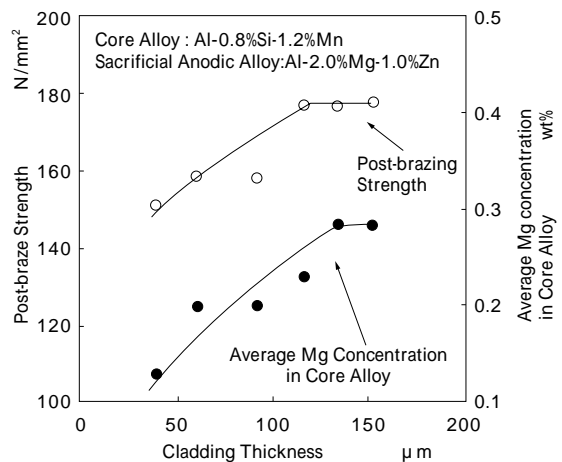
第5図にろう付性と犠牲陽極材のクラッド厚さの関係を示す。クラッド厚さが $153 \mu m$ 以下の領域ではクラッド厚さによらず、良好なろう付性を維持できる。クラッド厚さ $193 \mu m$ 以上となるとろう付性は若干低下する。その低下量は充填長さで $4.2mm$ 程度である。

ここで、良好なろう付性がえられているクラッド厚さ $38 \mu m$ 、ろう付性の低下が生じない限界のクラッド厚さ



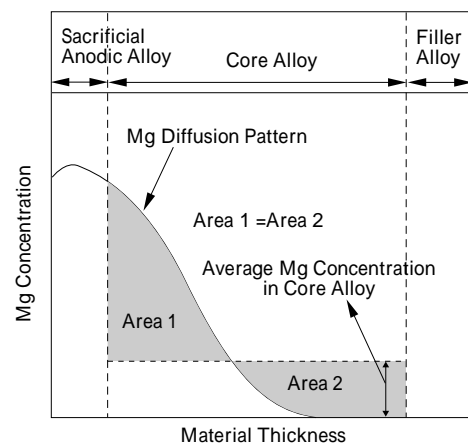
第2図 間隙充填試験片形状

Fig. 2 Schematic diagram of clearance fillability test specimen



第3図 ろう付後強度、芯材平均 Mg 濃度への犠牲陽極材クラッド厚さの影響

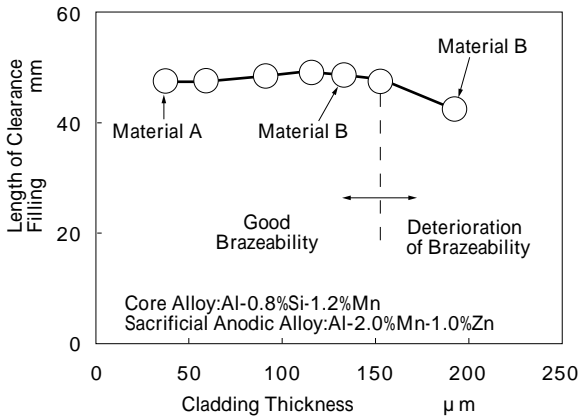
Fig. 3 Effect of cladding thickness of sacrificial anodic alloy on post-braze strength and average Mg concentration in core alloy



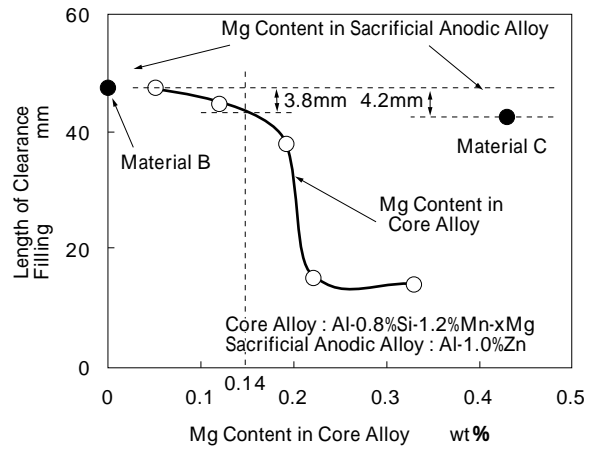
第4図 芯材平均 Mg 濃度の定義

Fig. 4 Definition of average Mg concentration in core alloy

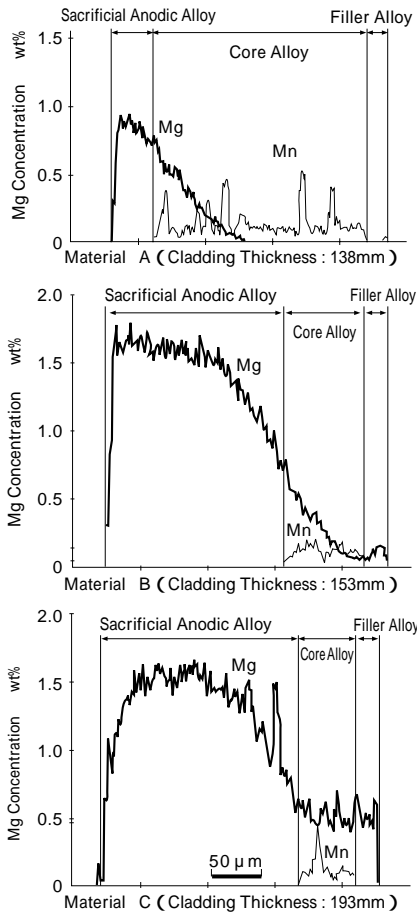
$153 \mu m$ 、ろう付性の低下が生じるクラッド厚さ $193 \mu m$ のものをそれぞれ A 材 B 材 C 材として各材料についてろう付後の Mg 拡散挙動を EPMA により分析した。結果を第6図に示す。A 材における Mg 拡散距離は $85 \mu m$ で芯材のほぼ中央部までである。B 材では Mg 拡散はろう材表面まで達しており、ろう材表面での Mg 濃度は



第5図 ろう付性へのクラッド厚さの影響
Fig. 5 Effect of cladding thickness of sacrificial anodic alloy on brazeability



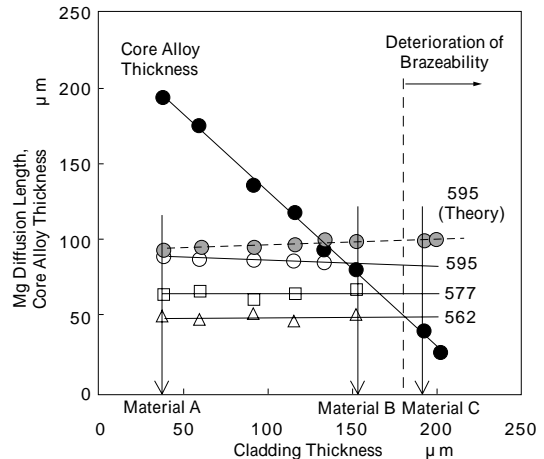
第7図 ろう付性への芯材 Mg 添加量の影響
Fig. 7 Effect of Mg content in core alloy on brazeability



第6図 ろう付後断面 Mg 分布 (EPMA)
Fig. 6 Mg concentration profile after brazing in test materials (EPMA)

0.14% である。C 材においても Mg 拡散はろう材表面まで達し、ろう材表面 Mg 濃度は 0.45% と B 材とくらべ、高濃度となっている。ろう付性の低下は Mg 拡散距離が芯材厚さ以上となるクラッド厚さにほぼ一致していることから、拡散 Mg のろう材層への到達が関与しているものと考えられる。ただし、B 材については、ろう材表面まで Mg が拡散しているが、ろう付性の低下は見られない。

いっぽう、芯材に Mg を添加した場合のろう付性を第7図に示す。ろう付性は Mg 添加量が 0.2% 以上でいちじるしく低下し、その充填長さは約 15mm と小さい。犠牲陽極材に Mg を添加し、ろう付性の低下が生じた場合



第8図 Mg 拡散距離と加熱温度の関係
Fig. 8 Relationship between Mg diffusion length and heating temperature

(第5図中C材)のろう付後のろう材表面の Mg 濃度は 0.45% であり、犠牲陽極材への Mg 添加は芯材への Mg 添加の場合とくらべ、ろう付性の低下が小さい。このろう付性の低下が小さい原因として、犠牲陽極材からの Mg 拡散が加熱温度により変化していることが考えられるので、ろう付過程におけるフラックス融点温度(約 562)、ろう材融点(約 577)、ろう付温度(約 595)の各温度での犠牲陽極材中の Mg の芯材への拡散挙動を EPMA により調査した。

Mg 拡散距離とろう付温度の関係を第8図に示す。ろう付性の低下が生じないクラッド厚さ A 材(38 μm)での Mg 拡散距離は上記のいずれの温度においても芯材厚さ以下である。ろう付性の低下が生じない限界のクラッド厚さ B 材(153 μm)では 595 においては、ろう材表面まで Mg の拡散が生じているが、577、562 においては芯材厚さ以下である。ろう付性の低下が生じるクラッド厚さ C 材(193 μm)における Mg 拡散は 562 でろう材表面にまで達している。

なお、595 × 5min 加熱した場合の犠牲陽極材中の Mg の拡散距離を Fick の第2法則³⁾から導かれる薄膜拡散源の解(薄膜解)³⁾⁴⁾により算出し、第8図にプロットした。実験値はほぼ理論値と等しく、Mg 拡散挙動を正確に

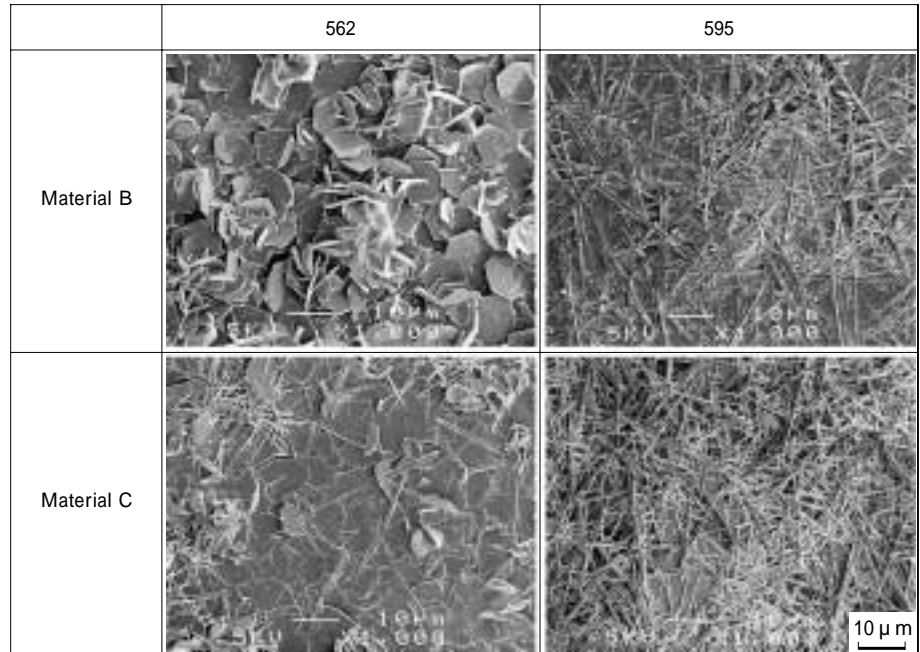


写真1 加熱後のろう材表面 SEM 観察
Photo. 1 SEM of filler surface after heating

とらえているといえる。

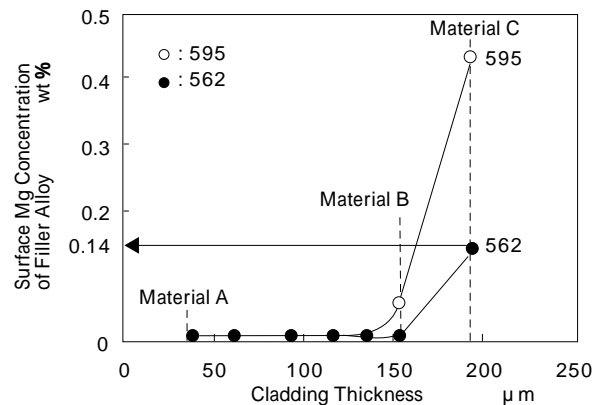
写真1に562, 590 で加熱した後のB材およびC材のろう材表面のSEM像を示す。562におけるB材のろう材表面にはノコロックフラックスの結晶である板状の結晶が見られ、拡散Mgがろう材表面まで達していないことがわかる。595ではフラックスとMgとの化合物である針状の結晶が見られ、ろう材表面まで犠牲陽極材のMgが拡散していることを示している。

いっぽう、C材では、562において針状の結晶が見られ、Mgがろう材表面まで拡散していることを示している⁵⁾。以上の結果から、犠牲陽極材へMgを添加した場合のろう付性の低下は、フラックス溶融温度(562)においてろう材表面までMgが拡散した場合に生じるものと考えられる。すなわち、通常のろう付加熱後においてろう材表面までMgが拡散している場合でもフラックス溶融温度でMgがろう材表面まで拡散していなければ、フラックスの効果は失われないため、ろう付性の低下は生じない。

第9図にろう材表面Mg濃度に与える加熱温度の影響を示す。C材における562でのろう材表面のMg濃度は0.14%である。芯材へ0.14%Mgを添加した場合のろう付性の低下量は3.8mmとB-C材間でのろう付性の低下量4.2mmにほぼ一致する(第7図参照)。このことからフラックス溶融温度でのMg拡散状態がろう付性に影響を及ぼすことが示唆される。

むすび=ろう材, 芯材, 犠牲陽極材からなり, 犠牲陽極材にMgを含有するブレージングシートにおいてろう付後強度, ろう付性へのクラッド厚さの影響およびろう付加熱による犠牲陽極材のMgの芯材への拡散挙動を調査し, 以下の結論をえた。

- (1) ろう付後強度への犠牲陽極材クラッド厚さの影響
クラッド厚さの増加とともにろう付後強度は増加するが, ある一定以上のクラッド厚さで強度変化はなくなる。本試験では, クラッド厚さ116 μ mで強度変化は



第9図 ろう材表面Mg濃度に与える加熱温度の影響
Fig. 9 Effect of heating temperature on surface Mg concentration of filler alloy

なくなる。その引張強度は178N/mm²である。

ろう付後強度の増加は芯材平均Mg濃度の増加により整理できる。また, あるクラッド厚さ以上となると強度変化がなくなるのは, 強度への寄与の大きい芯材の厚さが減少するためと考えられる。

(2) ろう付性へのクラッド厚さの影響

犠牲陽極材クラッド厚さを増していった場合に生じるろう付性の低下の主要因は, ろう付温度(約595)におけるろう材表面へのMg拡散ではなく, フラックス溶融温度(約562)におけるろう材表面へのMg拡散である。すなわち, フラックス溶融温度でろう材表面にMgが拡散すると, フラックスの活性は失われ, ろう付性が低下する。

参考文献

- 1) 竹添 修ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.45, No.1, (1995) p.41.
- 2) 幸田成康: 金属物理学序説, (1964) p.83, コロナ社.
- 3) 下崎敏唯ほか: 日本金属学会誌, Vol.57, No.7, (1993) p.735.
- 4) 神尾彰彦ほか: アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991) p.4.
- 5) Jun TAKIGAWA ほか: KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW, No.16. APR.(1993) p.36.