

アルミニウムろう付用フラックスの研究

Studies of Aluminium Brazing Flax

石 田 昭 徳* 西 山 進 一*
Akinori Ishida Shin'ichi Nishiyama

要 旨

アルミニウム (Al) のろう付に用いるフラックスの一般的成分である塩化リチウム (LiCl), 塩化カリウム (KCl), 塩化ナトリウム (NaCl), 塩化亜鉛 (ZnCl₂), フッ化ナトリウム (NaF), の個々の成分の働きを調べるため種々の割合に組み合わせて熱分析とろうの広がり試験を行なった結果 NaCl, NaF はフラックスの融点を著しく上昇させるが ZnCl₂ が融点に与える影響は小さいことがわかった。またろうが広がるためにはフラックスの成分として KCl-LiCl-ZnCl₂-NaF 系か, KCl-LiCl-NaCl-ZnCl₂-NaF 系が良く, 特に ZnCl₂ の影響が顕著であることがわかった。

1. 緒 言

Al のろう付においてフラックスは Al の表面にある酸化膜や異物を積極的に除去し, 清浄になった金属表面の酸化を防止するとともに, ろう材の融点で酸化物を含むフラックスが容易にろう材と置換し, ろう材の広がりまたは流れを積極的に促進するものでなければならない。そのために市販のフラックスは融点, 広がり性, 活性度を適度にするため KCl, LiCl, NaCl, ZnCl₂, NaF などを適当な割合に混合したものであるが, その組成がどのようにして得られたかを詳細に調べた実験報告はほとんどない。すなわち従来のフラックスに関する報告はろう付時のフラックスによる酸化物の除去^{(1)~(6)}, フラックスの粘性に関する研究⁽⁷⁾ および粘性とろうの広がりとの関係など⁽⁸⁾⁽⁹⁾についてである。またフラックスの成分である各塩化物やフッ化物などの一般的役割についての概説⁽¹⁰⁾はあるがその詳細について記されたものはない。本報告は Al ろう付用のすぐれたフラックスを見いだすための研究の第一段階として, フラックスの一般的成分である KCl, LiCl, NaCl, ZnCl₂, NaF を種々の割合に組み合わせて熱分析とろうの広がり性を検討し, 個々の成分の役割を明らかにしたものである。

2. 実 験 方 法

実験は熱分析と広がり試験を併用して行なわれた。
表 1 は熱分析と広がり試験を行なったフラックスの配合組成を示したものである。熱分析のときは黒鉛ルツボに各成分を配合値に従って混合したものを入れ加熱溶解後保護ルツボ内で自然冷却を行ない 15 秒ごとに温度を測定した。

広がり試験は 2 mm 厚の Al 板 (2 S) 上にフラックス (冷却後粉碎して 50 メッシュにしたもの) と 2.4φ×20 l のろう材 (Al-1.5% Cu-7% Si-6% Zn-6%) を置き, 鉛バス上で行なわれた。

3. 実 験 結 果

3.1 熱 分 析
フラックスの個々の成分を組み合わせた場合の融点の変化を知るために 2 元系から順次熱分析を行なった。表 2 はこれらの結果を示したものである。KCl-LiCl 系の共晶温度は 352°C であるので No. 17 は共晶組成に近いと思われる。NaCl-LiCl 系では KCl-LiCl 系ほどの低融点は望めないことがわかる。図 1 は NaCl-KCl 2 元系の状態図を示したものである。NaCl-KCl 系には 55.4 wt% (以下はすべて wt% で示す) に最低融点があり, その温度は 660°C である。ZnCl₂, NaF については ZnCl₂ はこれが主成分になると融点は低いが腐食

表 1 供 試 材 の 組 成 (wt %)

No.	LiCl	KCl	NaCl	ZnCl ₂	NaF
16	80.0	20.0			
17	43.0	57.0			
18	50.0	50.0			
19	80.0		20.0		
20	50.0		50.0		
21	20.0		80.0		
22	37.5	50.0		12.5	
23	33.4	44.5		22.1	
24	37.5	50.0	12.5		
25	33.4	44.5	22.1		
26	31.6	42.2	21.0	5.2	
27	30.0	40.0	20.0	10.0	
28	39.0	52.0			9.0
29	35.4	47.0			17.6
30	28.0	37.4	18.7	9.3	6.6
31	31.6	42.2	10.5	10.5	5.2
32	33.4	44.5	11.1	5.5	5.5
33	36.5	50.0		6.3	6.3
34	35.4	47.0	11.7		5.9
35	34.5	45.7	11.7	5.8	2.3
36	30.0	40.0	10.0	5.0	15.0
37	30.0	40.0	20.0	5.0	5.0
38	27.2	36.4	27.2	4.1	4.1

が激しいため, また NaF は融点が高いために主成分にはなり得ないと考え, これらの 2 元系の熱分析は行なわなかった。以上の 2 元系の熱分析結果で最低融点を示す系は KCl-LiCl 系であることがわかった。実際にろう付を行なう場合には, フラックスは低温から高温まで活性な温度範囲の広いほうが望ましいので, 以後の実験はこの 2 元系の最低融点組成を基本とし, 第 3, 4, 5 の成分を添加して融点の変化を調べた。No. 23, 24 は ZnCl₂ の影響を調べたものであるが 12.5% ではほとんど影響はなく, 22.1% で約 30°C 上昇している。No. 24, 25 は NaCl を添加したものであるが ZnCl₂ に比べてその影響は著しい。No. 28, 29 は NaF を添加したものであるが 9% NaF で融点は 480°C と著しく上昇し, 三成分の中でいちばんその影響は大きかった。

No. 26, 27 および No. 30~38 は 4, 5 元系の結果である。以上の熱分析結果から融点の低いものという観点からは基本成分に KCl-LiCl を選ぶことが良く, これに第 3, 4, 5 元素を添加した場合

* 日立電線株式会社研究所

表2 熱分析および広がり試験結果

No.	LiCl	KCl	NaCl	ZnCl ₂	NaF	広がり性	融点 (°C)
16	80.0	20.0				広がらない	542
17	43.0	57.0				広がらない	361
18	50.0	50.0				広がらない	373
19	80.0		20.0			広がらない	560
20	50.0		50.0			広がらない	575
21	20.0		80.0			広がらない	705
22	37.5	50.0		12.5		フラックス 泡 吹き	363
23	33.4	44.5		22.1		フラックス 泡 吹き	392
24	37.5	50.0	12.5			広がり小	414
25	33.4	44.5	22.1			広がり小	444
26	31.6	42.2	21.0	5.2		フラックス 泡 吹き	442
27	30.0	40.0	20.0	10.0		フラックス 泡 吹き	444
28	39.0	52.0			9.0	広がり小	480
29	35.4	47.0			17.6	広がり小	527
30	28.0	37.4	18.7	9.3	6.6	広がり大	480
31	31.6	42.2	10.5	10.5	5.2	広がり大	475
32	33.4	44.5	11.1	5.5	5.5	広がり大	470
33	36.5	50.0		6.3	6.3	広がり大	450
34	35.4	47.0	11.7		5.9	広がり小	468
35	34.5	45.7	11.7	5.8	2.3	広がり大	410
36	30.0	40.0	10.0	5.0	15.0	広がり大	575
37	30.0	40.0	20.0	5.0	5.0	広がり大	505
38	27.2	36.4	27.2	4.1	4.1	広がり大	545

NaCl, NaF は著しく融点を高くするが, ZnCl₂ は融点への影響の少ないことがわかった。

3.2 広がり性

図2はNo. 16~33までの広がり試験後の外観を示したものである。No. 16~18の2元系では母材がとけるまで加熱してもろうは広がらず, No. 22, 23のKCl-LiCl-ZnCl₂系とNo. 26, 27のKCl-LiCl-NaCl-ZnCl₂系のZnCl₂のはいったものは加熱中フラックスは泡(あわ)を吹き出しろう材にこびりつきろうは広がらなかった。No. 24, 25, 29, 34のZnCl₂のはいらないものはろうがとけても大きく広がることはなかった。ろうが大きく広がったのは, KCl-LiCl-ZnCl₂-NaF系とこれにNaClがはいった系だけであった。

図3はフラックスが泡を吹いたもの, 広がり小さいもの, 大きく広がったものの代表例を示したものである。

図4はZnCl₂の含まれていないNo. 34のフラックスを用いたろうの広がり試験後の断面組織であり, ろうは母材に食い込んでいる。

図5はNo. 32のフラックスで広がり試験後の断面組織であり, ろうは母材表面に薄く広がっている。図4と比較するとその差がはっきりする。表2は熱分析と広がり試験結果の一覧表である。これらのフラックスを用いてT継手ろう付(トーチろう付)を行なった結果, 広がり試験で広がったフラックスだけでろうは継手のすきまに流れほかのフラックスではろうが流れなかった。

4. 結果の検討

NaClは800°Cと融点が高く2, 3, 4, 5元系の熱分析結果からもわかるようにNaClを加えた場合には融点を低下させることは期待できない。また広がり試験の結果でもろうの広がり性に影響がないので, 特に必要成分とも考えられないが, 価格が全成分中いちばん安い点を考え性能を劣化させない限り多量でよいといえる。熱分析結果からもわかるとおりKCl-LiCl 2元系はフラックスの

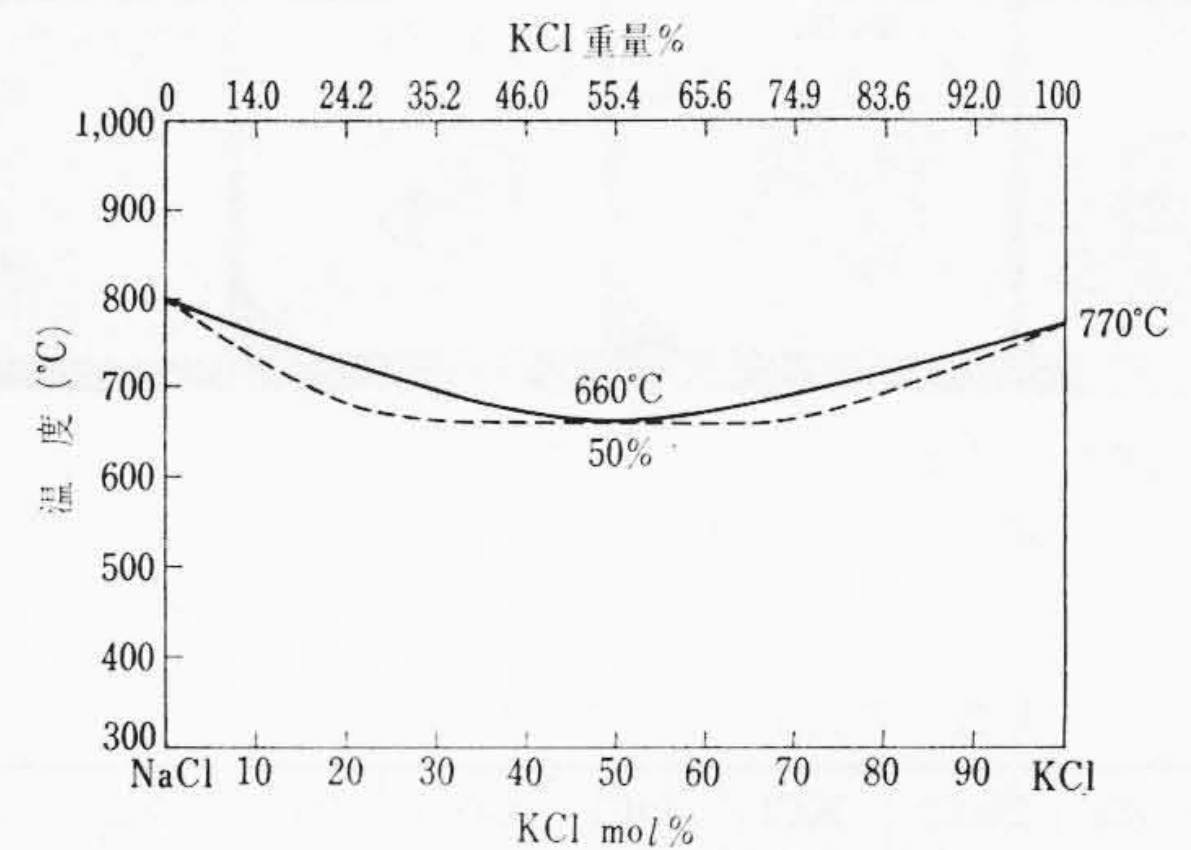


図1 NaCl-KCl 2元系状態図

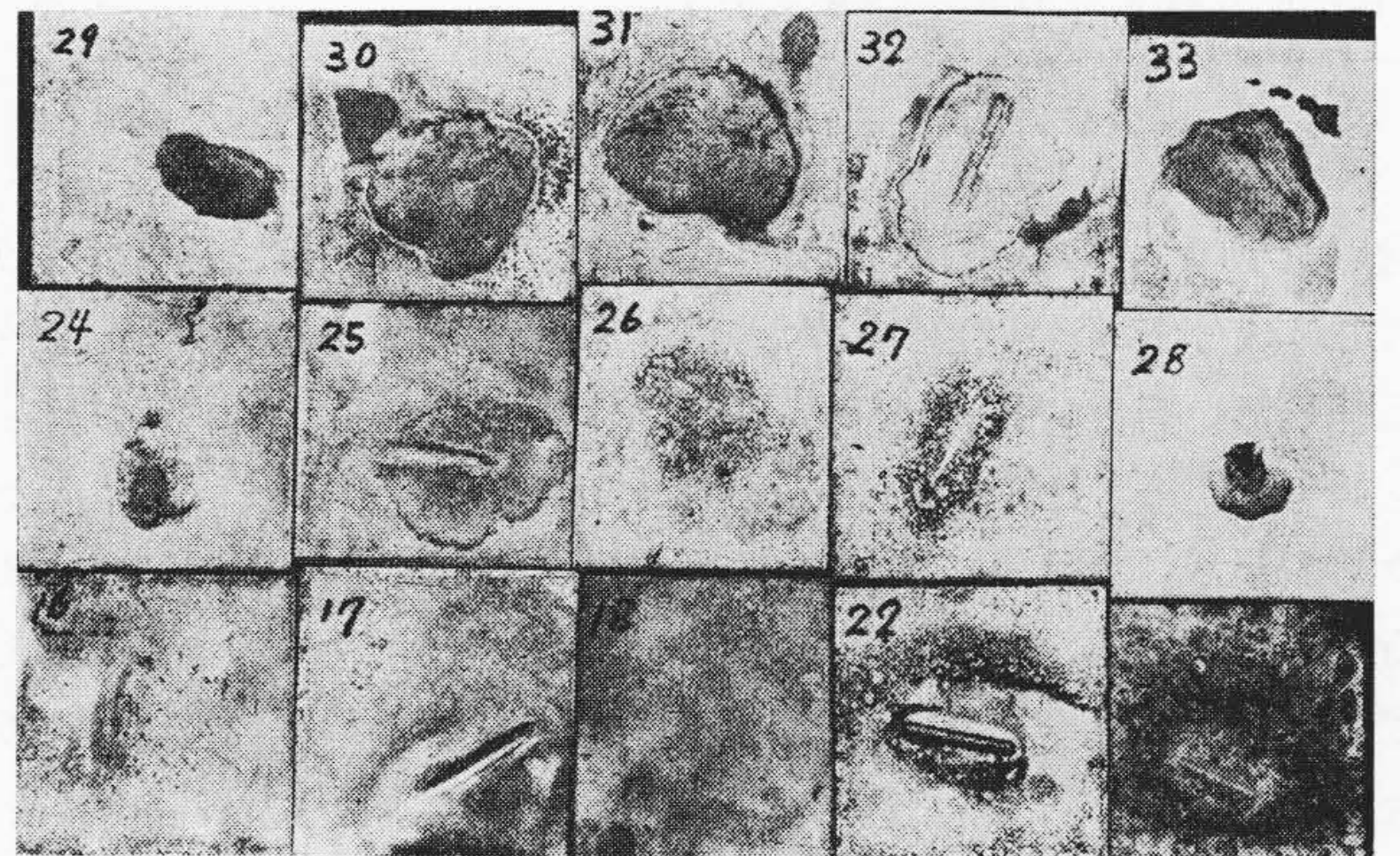


図2 広がり試験後の外観

図3 フラックスが泡を吹いたもの
(広がり小さいもの, 広がり大きいものの代表例)

図4 No. 34 フラックスによるろうの広がり後の断面組織 (×50)



図5 No. 32 フラックスによるろうの広がり後の断面組織 (×50)

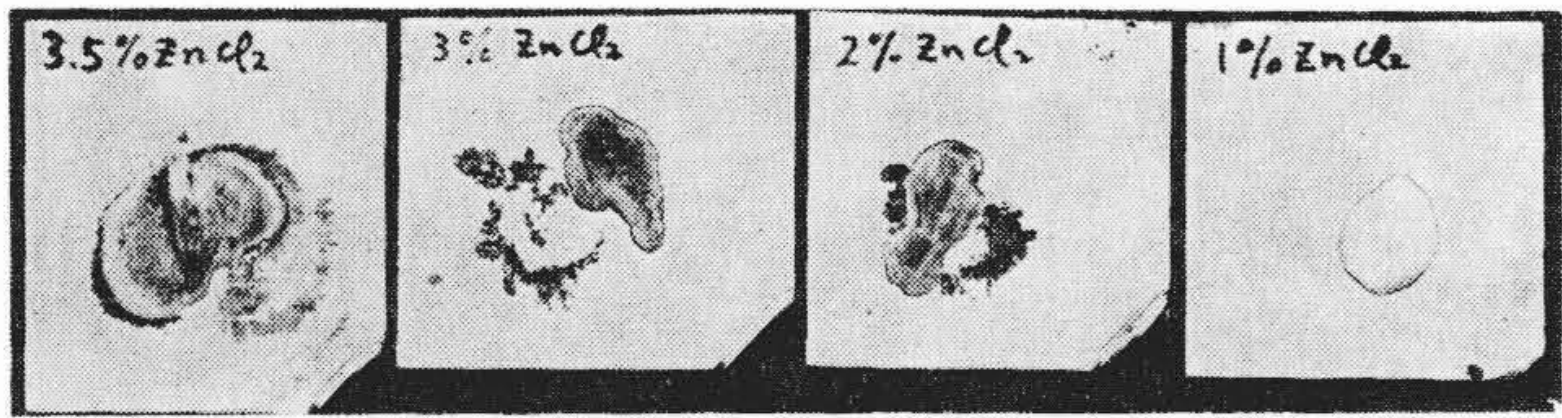
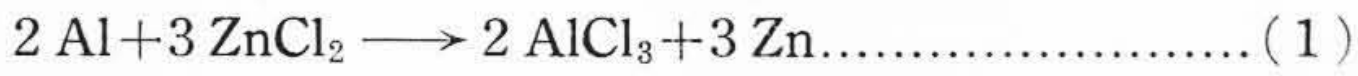


図6 ZnCl₂量の異なるフラックスで広がり試験を行ない、14時間水中浸漬後の外観

表3 ZnCl₂の引張り強さへの影響

特許番号	CaCl	NaCl	KCl	LiCl	CdCl	ZnCl ₂	NaF	引張り強さ (kg/mm ²)
157028	43.8	15.6	3.1	12.5	15.6	—	9.4	9.38
149778	41.2	14.9	2.9	11.7	—	17.6	11.7	7.18

融点を下げる重要な働きをしているので、所望の融点に見合うようこの2成分で調整しなければならない。たとえばできるだけ融点を低くしたい場合はLiClを30~40%含む必要がある。ZnCl₂は融点も低く、価格も比較的安く、広がり試験結果からもわかるようにロウの広がりにはなくてはならない成分である。これはZnCl₂中のZnがAlの表面をぬらし相互作用により酸化物の薄膜の下に浸透してAlまたはAl合金の表面からそれを分離するのを促進するような融解しやすい共晶物を形成するためであるといわれている⁽²⁾。このときのZnCl₂とAlの反応は(1)式で表わされる。



ここでAlCl₃(塩化アルミニウム)の昇華温度は178℃であるので昇華し純Znが析出の母材との間に合金化が進むのである。

図6はNo.32のZnCl₂量を変えたフラックスで広がり試験を行なった後水中に14時間浸漬(しんせき)後の外観である。図からわかるとおりZnCl₂量の減少とともに析出物は無くなっている。この析出物をマイクロアナライザで解析した結果Znであることを確認した。ZnCl₂量が3%以下ではT継手でロウは流れなかった。またZnCl₂は腐食が激しくロウ付後の接続部強度を低下させる。表3はフラックス中のZnCl₂が引張り強さに与える影響を示している⁽¹²⁾。この結果でも明らかなように引張り強さはZnCl₂を加えることにより低下している。このような腐食性とかロウの流れ性を考慮してZnCl₂量を決定せねばならない。

NaFは高価な成分であり、また熱分析結果からも融点を著しく高める成分であるので少量のほうが良い。広がり試験でKCl-LiCl-ZnCl₂系とKCl-LiCl-NaCl-ZnCl₂系のZnCl₂の混入したものでは“泡吹き”が見られたがNaFを添加することによりロウの広がりはずいぶんスムーズになった。これは前記の(1)式の反応によりAlCl₃ガスが発生し逃げだせずに泡になったものと思われる。これにNaFを添加した結果泡が出なくなったのは前記の反応中Znは析出するがAlCl₃は形成されずほかのAlのフッ化物(AlF₃またはNa₃AlF₆など)になったのではないかと推定される。

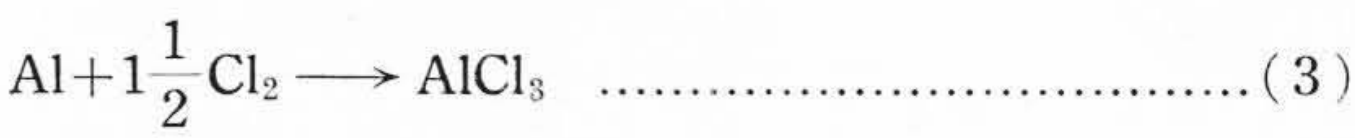
一般に与えられた温度で基準状態の単体から単体または化合物を生成する反応で生成熱をΔH_f(T°K)、生成ギブスエネルギーを

ΔG_f(T°K)、生成エントロピーをΔS_f(T°K)とするとこれら3量間には(2)式の関係がある。

$$\Delta G_f(T^\circ K) = \Delta H_f(T^\circ K) - T \Delta S_f(T^\circ K) \dots\dots\dots (2)$$

ここに、T: 絶対温度(°K)

この式においてはΔG_fの負の値が大きいほどその反応が起こりやすいことを示している。そこで(3)(4)式に示す反応の127℃(400°K)におけるΔG_f(400°K)の比較を行なった。



その結果(3)式のΔG_f(400°K)≒-147.8 kcal/molであり、(4)式のΔG_f(400°K)≒-288.4 kcal/molでAlのフッ化反応のほうが起こりやすいことを示している。このようにNaFはなくてはならない重要成分であり、しかも母材表面清浄化作用に大きく影響する。酸化膜除去速度はフッ化物量に比例する⁽⁴⁾ともいわれているのでNaF量は融点を考慮して決めねばならない。

5. 結 言

Alのロウ付に用いるフラックスの成分であるKCl、LiCl、NaCl、ZnCl₂、NaFを種々、組み合わせて熱分析とロウの広がり試験を行ない、個々の成分の役割を調べた。その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) KCl-LiCl 2元系は共晶を形成し、その温度は352℃であるのでフラックスの融点を下げることができる。
- (2) NaClはKCl-LiClの融点上昇への影響が大きく、またロウの広がりにも寄与していない。
- (3) ZnCl₂は融点への影響は少ないがロウの広がりへの影響は大きい。NaFがはいっていない場合には加熱をすると泡吹きの原因となる。
- (4) NaFは融点上昇へ大きく影響する。またロウの広がりにも大きく寄与している。

終わりに臨み、本研究を行なうにあたり終始懇切なご教示を賜った日立電線株式会社研究所山路主管研究員、柿崎主任研究員に感謝の意を表するとともにご協力をいただいた金属開発係のかたがたにお礼申し上げる。

参 考 文 献

(1) M. A. Miller: Aluminum 111, 491
(2) E. G. West: Sheet Metal Ind, 23, 961 (1964)
(3) A. E. Sully: J. Inst. Metals, 82, 49 (1953~1954)
(4) M. F. Jordan: J. Inst. Metals, 85, 33 (1956~1957)
(5) 川勝: 金属学誌, 第64回大会講演概要 187
(6) D. Caplan, E. F. Nippes: Welding. J, 36, 457s (1957)
(7) 松村, 水野, 西原: 溶学誌, 35, 421 (1966)
(8) 大西, 岡本, 石井: 溶学誌, 32, 671 (1963)
(9) 大西, 岡本, 石井: 溶学誌, 34, 229 (1965)
(10) ろう接便覧編集委員会編: ろう接便覧, 産報 (昭42-11)
(11) 佐藤, 砂見: 金属の研究, 10, 290 (昭8)
(12) 特許第157028号