

# マグネシウム合金 AZ31B ろう付用フラックスおよびろう材の開発\*

渡辺 健彦\*\*, 小松 志行\*\*\*, 柳沢 敦\*\*, 小沼 静代\*\*

## Development of Flux and Filler Metal for Brazing Magnesium Alloy AZ31B\*

by WATANABE Takehiko\*\*, KOMATU Shiko\*\*\*, YANAGISAWA Atsushi\*\* and KONUMA Shizuyo\*\*

This study was carried out to develop the flux and filler metals that enabled brazing a magnesium alloy plate of AZ31B at the temperature lower than 490°C. The following results were obtained in this study.

The newly developed flux that consisted of CaCl<sub>2</sub>, LiCl and NaCl containing Ca ion and Li ion could successfully removed the oxide film from the magnesium alloy surface at around 450°C, and enabled us to braze the magnesium alloy at the temperature lower than 490°C.

In addition, we were successful in developing the brazing filler metal with the melting temperature lower than 480°C that consisted of magnesium and indium as a main component and a small amount of zinc to lower the melting temperature.

A joint with high strength equivalent to the base metal one was achieved using the above flux and the filler metal with little zinc, and the joint strength decreased with the increase in the zinc content.

**Key Words:** Magnesium alloy, Brazing, Flux, Filler metal, Strength of joint

### 1. 緒 言

マグネシウムおよびマグネシウム合金は、多くの優れた性質を有することから次世代の金属として注目されている。近年のマグネシウム製錬技術の向上や表面処理技術の発達によってダイカスト製品やチクソモールド製品を中心に実用化されている。また、最近の圧延技術やプレス技術の進歩によって展伸材を用いた製品の需要が増加傾向にある。展伸材を用いた製品作りには接合技術が不可欠ではあるが、その接合に関する研究は多くない。特に、面と面との接合法として重要なろう付に関する情報は非常に少なく<sup>1-2)</sup>、そのろう付性の詳細については不明な点が多い。

本研究では、マグネシウム合金展伸材を大気中でろう付することを目的に、フラックスとろう材の開発を行った。

### 2. 既存のフラックスとろう材について

本研究では、供試材として、板厚 0.9 mm のマグネシウム合金 AZ31B-H24 展伸材 (以後、Mg 合金とする。) を用いた。その化学組成は、Al : 2.8 %, Zn : 0.9 %, Mn : 0.51 %, Si : 0.01 %, Cu : <0.01 %, Ni : 0.001 %, Fe : 0.003 %, Ca : <0.01 %, Mg : Bal. (mass%) である。その引張強さは約 275 MPa で、熱分析による燃焼開始温度は約 532°C で固相線は約

565°C であった。

これまでに知られているマグネシウムろう付用の 3 種類のフラックス<sup>1-2)</sup> と 3 種類のろう材<sup>2)</sup> を Table 1 と Table 2 に示す。Table 1 に示すフラックスの中で、No. 1 と No. 3 フラックスの熔融温度は供試 Mg 合金の燃焼開始温度よりも高いために使用不可である。また、ろう材については、Table 2 から分かるように、ろう材の液相線は供試 Mg 合金の固相線よりも高くなっており、いずれのろう材も使用不可である。

最初に、使用可能な No. 2 フラックスと後述する開発ろう材 4Zn を用いて、ろう付可能か否かの予備実験を行った。加熱速度 10°C/s で 460°C まで加熱して、そこに 30 s 間保持した。その結果、No. 2 フラックスではろう材は全く濡れず、ろう付は不可能であることが判明した。

このような経緯から、本研究では最初にフラックスの開発から行った。

### 3. フラックスの開発

Mg 合金の表面は厚い MgO 皮膜で覆われている<sup>3)</sup>。MgO は非常に安定であり還元しにくい、MgO を還元できる元素は Ca と Li であることがエリンガム線図<sup>4)</sup> から分かる。従って、Ca と Li を含有するフラックスが有効であることが推測される。ここでは、平衡状態図が利用できる、CaCl<sub>2</sub>-LiCl-NaCl 系および CaCl<sub>2</sub>-LiCl-KCl 系<sup>5)</sup> からなるフラックスを作製することにする。

フラックスの熔融温度が約 450°C になるように平衡状態図を用いて 8 種類のフラックス組成を選択した。選択したフラックス組成を Table 3 に示す。Fig. 1 と Fig. 2 に CaCl<sub>2</sub>-LiCl-KCl 系および CaCl<sub>2</sub>-LiCl-NaCl 系の平衡状態図をそれぞれ示すが、

\*原稿受付 平成 15 年 5 月 19 日

\*\*正 員 新潟大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Niigata University

\*\*\*学 生 員 新潟大学大学院 Student Member, Graduate School, Niigata University

Table 1 Chemical composition and melting point of conventional fluxes for brazing magnesium.

	KCl	NaCl	LiCl	NaF	CaCl <sub>2</sub> (mass%)	Melting Temp. (°C)
No.1	45	25	23	6	0	538
No.2	43	10	37	10	0	388
No.3	54	12	0	4	30	535

Table 2 Chemical composition, solidus and liquidus of conventional filler metals for brazing magnesium.

	Al	Zn	Mn	Be (mass%)	Solidus (°C)	Liquidus (°C)
BMg-1	9.0	2.0	0.1	0.0005	443	599
BMg-2	12.0	5.0	—	—	410	566
BMg-2a	12.0	5.0	—	0.0005	410	566

Table 3 Chemical composition of fluxes examined in this study.

	CaCl <sub>2</sub>	LiCl	KCl	NaCl (Mol %)
①	40.0	51.5	8.5	—
②	20.0	64.8	15.2	—
③	20.0	52.2	27.8	—
④	55.5	29.8	—	14.7
⑤	59.7	18.5	—	21.8
⑥	51.3	42.2	—	6.5
⑦	—	74.7	25.3	—
⑧	—	46.5	53.5	—

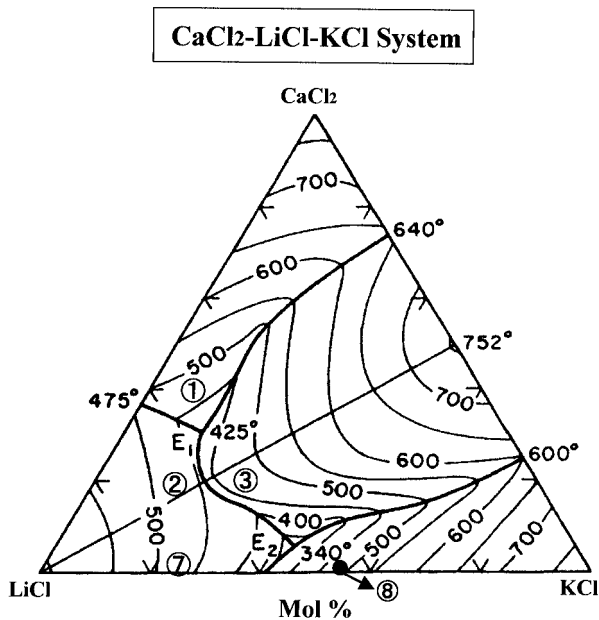
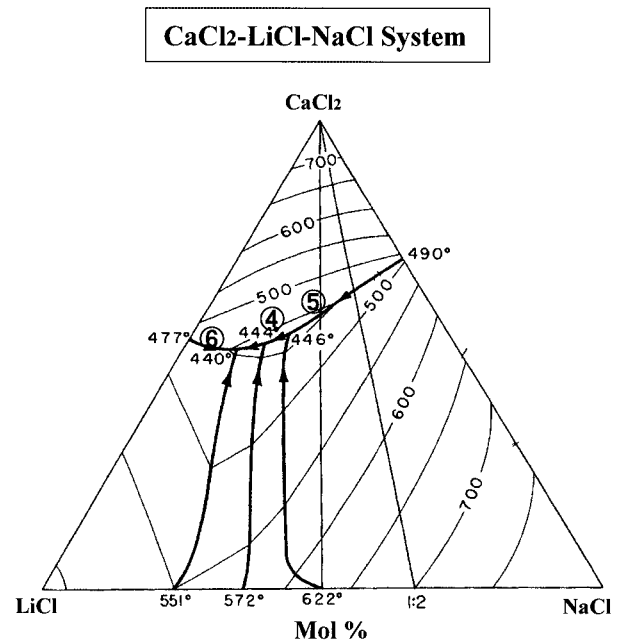
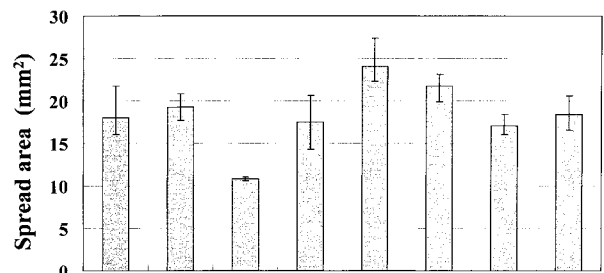
Fig. 1 Equilibrium phase diagram of CaCl<sub>2</sub>-LiCl-KCl system. The number with circle shows the composition examined in this study.Fig. 2 Equilibrium phase diagram of CaCl<sub>2</sub>-LiCl-NaCl system. The number with circle shows the composition examined in this study.

Fig. 3 Spread area of 8 kinds of fluxes examined in this study.

選択したフラックス組成の位置を図中に丸印付き番号で示す。試作フラックスの性能はろう材のぬれ広がり面積によって評価した。広がり試験用の試片は一辺 30 mm の矩形板である。表面を#400 番のエメリー紙で湿式研磨後、5 vol% の

フッ化水素酸中に 5 min 間浸漬して酸洗いした。試片上に、後述する試作ろう材である 4Zn (30.6 % Mg-64.3 % In-4.3 % Zn-0.8 % Al (mass%)) ろうを約 50 mg 載せて、試作フラックス 50 mg を塗布した。なお、フラックスは潮解性があるために調合後 10 min 以内に使用した。熱履歴は、加熱速度 10°C

/s で 460°C まで加熱して 30s 間保持後空冷し、広がり面積を測定した。

8 種類のフラックスによるぬれ広がり面積の結果を Fig. 3 に示す。①～③は CaCl<sub>2</sub>-LiCl-KCl 系であり、④～⑥は CaCl<sub>2</sub>-LiCl-NaCl 系のフラックスである。⑤のフラックスが最大広がり面積を示したことから、今後のろう付実験は、⑤フラックス (59.7% CaCl<sub>2</sub>-18.5% LiCl-21.8% NaCl (Mol%)) を用いて行うことにした。なお、⑦と⑧は LiCl と KCl だけで構成されているが、これは CaCl<sub>2</sub> の効果をみるためであり、CaCl<sub>2</sub> が含有されていなくてもかなりぬれる結果が得られた。

#### 4. ろう材の開発

Table 2 に示したように、既存の Mg ろう材の液相線は供試 Mg 合金 AZ31B の融点よりも高いために、ろう材として不適切である。そこで、液相線が約 480°C 以下のろう材を開発することにした。ろう材成分として、Mg と固溶する元素を含有すること、Mg と金属間化合物を形成しにくい元素を含有することを基本に平衡状態図を調査した結果、Mg, Cd, Pb と In をろう材成分の候補元素とした。しかし、Cd と Pb は有害元素であることから Mg と In を基本ろう材元素とした。Fig. 4 に Mg-In 系平衡状態図を示す。58 mass% In に包晶

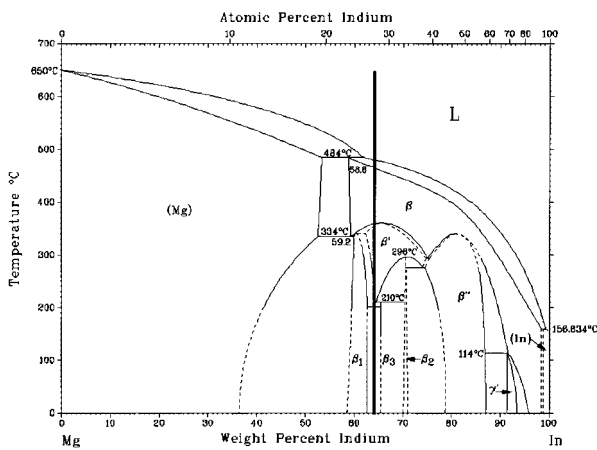


Fig. 4 Equilibrium phase diagram of Mg-In system.

Table 4 Chemical composition, hardness, liquidus and brazing temperature of filler metals newly developed in this study.

	Chemical composition (mass%)				Hardness HV	Liquidus (°C)	Brazing Temp. (°C)
	Mg	In	Zn	Al			
0Zn	34.5	64.5	0.2	0.8	110	476	490
1Zn	33.4	64.6	1.2	0.8	121	471	480
2Zn	32.8	64.2	2.2	0.8	132	467	480
4Zn	30.6	64.3	4.3	0.8	155	451	460
6Zn	27.8	65.1	6.4	0.7	170	449	460

Base metal hardness of AZ31B: HV72

点があり、包晶温度は 484°C である。融点を 480°C 以下にするために、In 量を約 65 mass% とし、さらに融点降下元素として Zn を少量添加した。Zn 量を変化させた 6 種類のろう材を試作した。その組成、液相線とビッカース硬さおよびろう付温度を Table 4 に示す。なお、ろう材中に少量の Al が存在するが、これは供試 Mg 合金 AZ31B をろう材作製用の原材料として用いたためである。

Zn の添加によって融点は低下し、約 6.4 mass% Zn の添加で液相線は約 449°C になった。

#### 5. ろう付方法

ろう付用試片は幅 15 mm、長さ 30 mm の短冊形であり、これを十字に 2 枚重ねてろう付をした。ろう付面に 3 節で試作した⑤のフラックスを約 0.05 g 塗布後、ろう材約 0.05 g を挿入した。十字に 2 枚重ねた試片を水平に置かれたステンレス鋼板上に乗せてステンレス鋼板を高周波誘導加熱し、ステンレス鋼板からの熱伝導によって接合試片を加熱した。ろう付時には外部荷重は付加していない。試片の温度は下側の試片の裏面に K 熱電対を取り付けて測定した。ろう付熱履歴は広がり試験時と同じであり、ろう付温度は Table 4 に示したように、ろう材の液相線より約 10°C 高い温度とした。

ろう付された試片は十字引張試験用治具に取り付けて引張試験をした。引張試験時の最高荷重を継手の十字引張強さとした。また、ろう付部の組織等を SEM、光学顕微鏡および EDS で観察し分析した。

#### 6. ろう付継手の強さと組織観察

##### 6.1 ろう付継手の強さ

Table 4 に示した試作ろう材 0Zn から 6Zn を用いてろう付した継手の十字引張試験結果を Fig. 5 に示す。ほとんど Zn を含有せず 34.5 mass% Mg-64.5 mass% In からなる 0Zn ろう材を用いると母材破断する高強度の継手を得られ、Zn 含有量の増加とともに継手の強さは低下した。Fig. 6 に 0Zn ろうによる母材破断した継手の外観を示す。

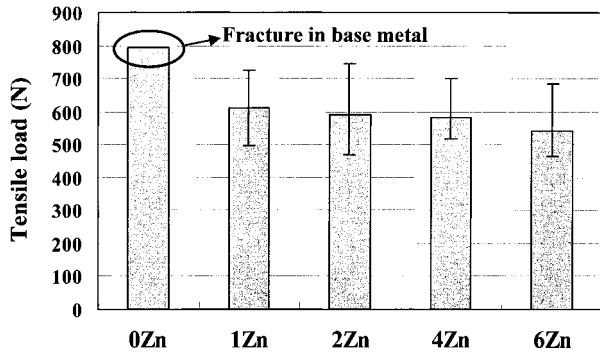


Fig. 5 Cross tensile load of the joint brazed using filler metals developed in this study.

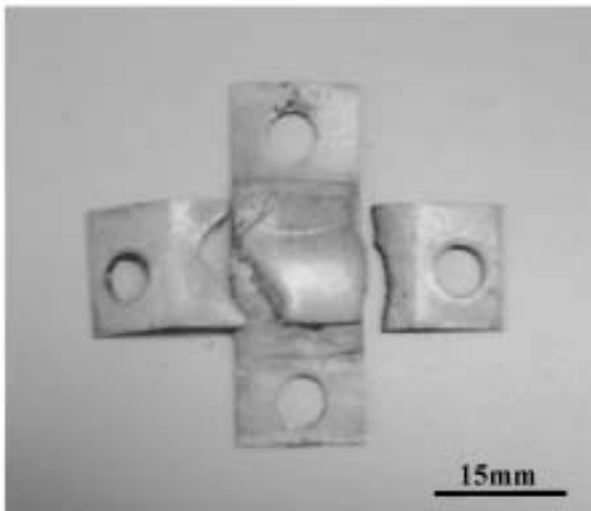


Fig. 6 Appearance of the joint broken at the base metal after tensile test.

## 6.2 ろう層部の組織

0Zn, 2Zn, 4Zn および 6Zn ろうでろう付したろう層部の SEM 写真と EDS による Zn の面分析結果を Fig. 7 に示す. 各写真の上と下の黒い部分が Mg 合金母材部である. 0Zn ろうの場合, 矢印 1 で示すような Mg 初晶と矢印 2, 3 で示すような包晶組成の相が見られる. EDS による定量分析結果は, 1 相: 79.19% Mg-18.56% In-0.60% Zn-1.24% Al-0.41% O, 2 相: 74.08% Mg-21.82% In-0.57% Zn-3.32% Al-0.21% O, 3

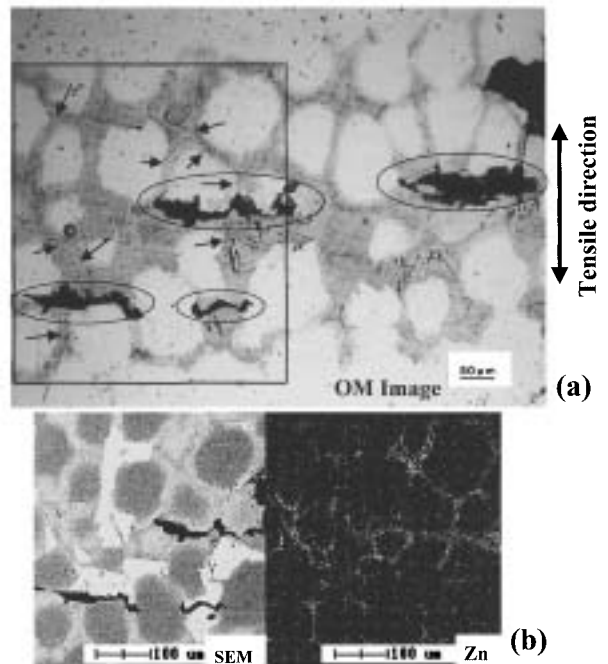


Fig. 8 Optical and SEM micro images of crack path appeared in the brazed layer with 6Zn filler metal and EDS mapping analysis of Zn.

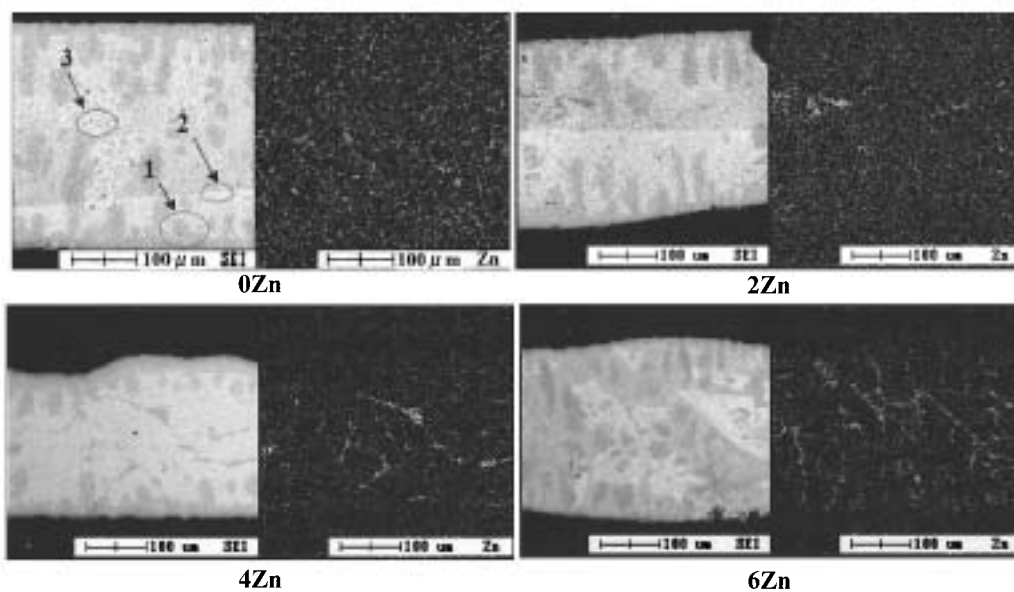


Fig. 7 Microstructure and EDS mapping analysis of Zn in the brazed layer with 0Zn, 2Zn, 4Zn and 6Zn filler metals.

相 : 72.01 % Mg-24.74 % In-0.39 % Zn-2.42 % Al-0.44 % O (いずれも at%) であり, Zn の偏析は見られない. しかし, 2Zn ろうから 6Zn ろうと Zn 含有量が多くなるにつれ, EDS 分析から分かるように, 4Zn や 6Zn ろう層部に Zn が富化した相が顕著に出現した. 6Zn ろうの場合のこの相を定量分析すると, 59.45 % Mg-15.61 % Zn-10.98 % In-6.14 % Al-7.82 % O (at%) で Zn がかなり富化していることが分かる.

ろう材の Zn 含有量の増加とともに継手の十字引張強さが低下したが, ろう層部における Zn 富化相の形成と関連していることが予想される. そこで, 6Zn ろうによる継手を十字引張強さの約 75 % に相当する約 400 N の荷重で引張試験を中断してろう層部を観察した. その結果を Fig. 8 に示す. (a) の光学顕微鏡写真に見られるように, ろう層部に亀裂(丸印)が発生していた. 引張方向は図示のようである. 写真(a)の枠部の SEM 写真と EDS による Zn 元素の面分析結果を(b)に示す. Zn 元素の面分析結果から分かるように, 写真(a)において矢印で示す細い帯状相および亀裂開口部周辺に Zn が富化しており, 亀裂はこの Zn 富化相部に発生していることが分かる. すなわち, ろう材の Zn 添加量の増加と共に継手の十字引張強さが低下する理由は, 細い帯状の Zn 富化相が生成して亀裂が発生しやすくなったためであると考えられる.

## 7. 結 言

本研究では, マグネシウム合金 AZ31B 展伸材を 490°C 以

下の温度でろう付することを目的に, フラックスとろう材の開発を試みた. 得られた結果は次のようである.

- 1) Ca イオンと Li イオンを含有する  $\text{CaCl}_2$ , LiCl と NaCl を調合することによって, 約 450°C の温度でマグネシウム合金の表面酸化皮膜を除去できるフラックスの開発に成功した.
- 2) Mg と In を主成分とし, そこに Zn を添加することによって 480°C 以下の融点を有するマグネシウム合金用のろう材を開発できた. 上記のフラックスと Zn 添加量がほぼ零のろう材を用いると, 母材破断する高強度のろう付継手が得られた. また, Zn 量の増加とともに継手強さは低下した.

## 参 考 文 献

- 1) W.R. Oates editor : Welding Handbook, 8th edition, AWS, 1996, 154.
- 2) Soldering and brazing handbook edition committee : ろう接便覧, Sanpo publishing co., 1967, 328. (in Japanese)
- 3) M. Kiryu, I. Okumura, S. Kamado, Y. Kojima : J. of Light Metal, 46 (1996), 39. (in Japanese)
- 4) N. Sano : Ellingham Diagram and Chemical Potential Diagram, Bulletin of ISIJ, Vol. 1, No. 1 (1996), 847-853. (in Japanese)
- 5) E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. Murdie : Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society, Vol. 2, 1969, 343 and 404.