

钎焊文集

COLLECTED PAPERS OF BRAZING AND SOLDERING

张启运



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

钎焊文集

COLLECTED PAPERS OF BRAZING AND SOLDERING

张启运



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目(CIP) 数据

钎焊文集/张启运.—北京:北京师范大学出版社, 2009.4
ISBN 978-7-303-09809-5

I. 钎… II. 张… III. 钎焊—文集 IV. TG454-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 006472 号

营销中心电话	010-58802181 58808006
北师大出版社高等教育分社网	http://gaojiao.bnup.com.cn
电子邮箱	beishida168@126.com

出版发行:北京师范大学出版社 www.bnup.com.cn
北京新街口外大街 19 号
邮政编码: 100875

印刷:北京新丰印刷厂
经销:全国新华书店
开本:184 mm × 260 mm
印张:22
字数:480 千字
印数:1~2 000 册
版次:2009 年 4 月第 1 版
印次:2009 年 4 月第 1 次印刷
定价:55.00 元

策划编辑:范林	责任编辑:范林
美术编辑:高霞	装帧设计:高霞
责任校对:李函	责任印制:李丽

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话: 010-58800697

北京读者服务部电话: 010-58808104

外埠邮购电话: 010-58808083

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话: 010-58800825

内容简介

本文集选录了作者及其合作者多年来在国内外一些重要杂志上发表的有关钎焊技术研究的论文 60 篇。这些论文是从一个化学家的视角,对钎焊过程、钎焊的反应机制、钎剂、钎料的选择以及钎焊接头力学性质本质进行的一些探索。全部论文归纳成为五章:1. 评述; 2. 钎焊过程和钎焊反应机制; 3. 钎剂; 4. 钎料; 5. 电子组件引线的可焊性问题。研究的内容广泛涉及了钎焊领域的各个方面。在每一章的前面都添加了一段叙述文字,对其中分篇的论文作了概括的串联以及必要的铺垫和补充。

这些论文分散发表于国内外多种杂志和会议文集,现在收录在一起,体现了作者在钎焊领域研究努力的各个方面。

本文集适用于机械、电子、家电、钎焊材料生产等部门从事金属材料精密连接技术工作的人员。对科研机构有关人员以及大专院校有关专业教师、研究生的研究工作也会提供有益的参考。

前 言

本文集选录了作者及其合作者多年来在国内外一些重要杂志和会议上发表的有关钎焊领域研究的论文和评述共 60 篇。这些论文是从一个化学工作者的视角,对钎焊过程,钎焊的反应机制,钎剂、钎料的选择以及钎焊接头力学性质本质进行的一些探索。它研究的不是工艺参数的选择,也不作穷钻理论的推导演算。而这些研究却都和钎焊的实践有紧密的联系,起着一种“前驱体”的作用,引起许多钎焊技术研究者和实际工作者的兴趣。例如:研究金属表面膜的本质,它的有效脱除机制,以提高融态钎料对母材的润湿,以及在某些需要的情况下,又如何获得致密的表面膜来保护融态合金免于氧化;研究融态钎料和母材界面反应的物理化学机制,探索如何提高融态钎料在母材上的铺展;构筑合金以及熔盐的相图,,为新钎料和新钎剂的研制提供选择的基础数据;研究钎剂的作用本质,开发新型的钎剂等等。这本集子将这些论文归纳成为五章:1. 评述; 2. 钎焊过程和钎焊反应机制; 3. 钎剂; 4. 钎料; 5. 电子组件引线的可焊性问题。研究的内容基本涉及了钎焊领域的各个方面。在每一章的前面都添加了一段叙述文字,对其中分篇的论文作了有机的串联和必要的补充铺垫。

应该指出,作者及其合作者在多年研究过程中的着力点,是铝合金的钎焊和电子工业中的软钎焊。因此论文表述的母材对象,更多是与铝或铜合金的钎焊有关。尽管如此,在机理的探讨上还是广泛涉及了多个母材的方方面面。

我们的这些论文发表以后在国内外产生了一定的影响,一些论文有比较高的引用率。像 KF-AlF_3 , CsF-AlF_3 等一系列相图的发表; Ga , Ge 等微量元素造成的表面膜,对熔态 Sn 合金高度保护作用的研究等,更在世界范围内受到比较大的关注。本文集的一些重要内容,还被系统地引入作者和庄鸿寿教授共同主编的《钎焊手册》(机械工业出版社,2008 年第 2 版)绪论之中,尝试建立一套新的钎焊理论体系。

从化学工作者的视角观察和研究钎焊问题,虽然给钎焊技术领域带入了一些不同的思路,但经常也会出现另外一种尴尬的局面。因为化学家看问题,对所有的化学元素或化合物基本“一视同仁”,只从元素的特性以及它的离子结构、化合价、反应特征、化合物的性质等各个方面来考虑问题。研究的过程中,多半不会首先考虑研究对象的价格、毒性和环保处理。这样的研究,尽管有时获得了非常出色的成果,但在技术应用上往往却会遇到很大的困难。像文中报告有毒的含铍的铝钎料和含氯化铈的铝钎剂,以及价格昂贵的钢合金软钎料等等就是这样。可是,如果我们从另外的角度来观察问题,这些研究成果在实用中虽然存在着局限,可是参考这些研究报告,有时倒能帮助研究者打开一些思想上的束缚,从更广阔的视野观察问题,获得一些规律性的认识。

因为这是一本带有历史性的文献收录,重排时为了尊重历史,每篇文章都照原文保留了当时的科学单位和用字、用词的习惯。特别是作者及其合作者所在的工作单位也都保留论文发表时的名称,虽然名称今天已经改变也不做“现代化”的更正,以便能更好地体现历史的传承。

最后作者还想要表达的是,收录的论文虽已在中外一些重要期刊上发表过,但并不能因此说明其中的观点和结论都正确合理。再有,本文集收录的文章从1979年到2007年前后跨度达28年之久。在这么长的过程中作者对钎焊实践的认知和理解也是逐渐由浅入深的,因此前后文章中认识不一致的地方总是会出现。这一切都衷心希望对本文集感兴趣的读者能够不吝批评指教、讨论和补充,以利共同促进我国钎焊学术事业的发展。

张启运

2008年秋于北京大学燕园

目 录

第 1 章 评述	(1)
1.1 中温アルミニウムろう接	(2)
1.2 The modification of the Nocolok flux using in aluminum brazing	(11)
1.3 电子组装业无铅填料的进展	(19)
1.4 无铅钎焊的困惑、出路和前景	(29)
第 2 章 钎焊过程和钎焊反应机制	(35)
2.1 熔盐钎剂对铝氧化膜作用过程的研究	(37)
2.2 熔盐钎剂与铝氧化膜的相互作用	(43)
2.3 铝钎焊过程中钎剂的界面活性行为	(47)
2.4 关于铝钎焊冶金过程的一个问题	(52)
2.5 少量金属元素对 Al-Zn 共晶合金钎焊点抗腐蚀性能的影响	(54)
2.6 Sn-Zn 钎料与 Al 的作用机制	(59)
2.7 The wetting effect and interface mass-transfer	(64)
第 3 章 钎剂	(70)
3.1 高温铝钎剂的选择	(74)
3.2 SnCl_2 -KCl 和 SnCl_2 -LiCl-KCl 熔盐体系相图的研究	(81)
3.3 ZnCl_2 -LiCl 和 SnCl_2 - ZnCl_2 -LiCl 熔盐体系相图的研究	(84)
3.4 LiCl-KCl- AlF_3 熔盐系相图的研究	(88)
3.5 LiCl-(2 ZnCl_2 · KCl)-(ZnCl ₂ · 2KCl)系中的三个赝二元系	(92)
3.6 氟铝酸钾高温铝钎剂的湿法合成及其在钎焊时的作用机理	(99)
3.7 KAlF_4 熔液结构的推断	(104)
3.8 The electrochemical voltammetric behavior of molten KAlF_4	(108)
3.9 Phase relations in the system AlF_3 -RbF	(110)
3.10 A study on the phase diagram of AlF_3 -CsF system	(118)
3.11 Pseudo-binary systems CsAlF_4 - KAlF_4 and Cs_3AlF_6 - K_3AlF_6	(128)
3.12 Investigation of the systems KAlF_4 - M_3AlF_6 (M=Rb, Cs)	(135)
3.13 Investigation of the systems KAlF_4 - KBe_2F_5 and K_3AlF_6 - KBe_2F_5	(141)
3.14 KAlF_4 化合物的合成	(147)
3.15 KAlF_4 及相关氟化物的生成和稳定性	(151)
3.16 Recognition on systems RbF-GaF ₃ and CsF-GaF ₃	(155)
3.17 Phase diagram of the system KF- AlF_3	(164)
3.18 Phase diagram of pseudo-ternary system KAlF_4 - K_3AlF_6 - KBe_2F_5	(171)

3. 19	Investigation of the ternary system $\text{AlF}_3\text{-KF-CsF}$	(176)
3. 20	Phase diagram of KF-InF_3 system	(183)
3. 21	Investigation of pseudo-ternary system $\text{AlF}_3\text{-KF-KCl}$	(189)
3. 22	SnF_2 的性质及其制备	(195)
3. 23	盐酸二乙胺与己二酸、癸二酸的相关系	(198)
3. 24	The surface modification of aluminum alloys by solde-coating	(202)
第 4 章	钎料	(204)
4. 1	高温铝钎料的选择及其与母材的相互作用	(207)
4. 2	稀土元素对 Al-Si 共晶合金的变质作用	(215)
4. 3	冷却速度和变质剂添加浓度对 Al-Si 共晶合金变质作用的影响	(222)
4. 4	Al-Si 共晶合金变质机理的探讨	(231)
4. 5	Al-Si 共晶合金变质机理的探讨(Ⅱ)	(237)
4. 6	Al-Si 共晶合金变质机理的探讨(Ⅲ)	(243)
4. 7	Al-Si 共晶合金变质机理的探讨(Ⅳ)	(246)
4. 8	Al-Si 共晶合金变质机理的探讨(Ⅴ)	(249)
4. 9	Al-Si 共晶合金变质机理的探讨(Ⅵ)	(254)
4. 10	Al-Cu-Ag 三元合金体系相图	(258)
4. 11	Al-Si-Ge 三元合金相图的研究	(263)
4. 12	微量元素在液态 Sn 表面膜和体相中的分布及其对表面性质的影响	(268)
4. 13	微量添加元素对熔态 Sn-Pb 共晶合金抗氧化能力的影响	(273)
4. 14	微量元素对固态锡在持续升温时氧化过程的影响	(280)
4. 15	Effect of trace additive on the process of oxidation of Sn-Pb eutectics	(286)
4. 16	Sn-In-Zn 三元系相图和无铅钎料成分的探讨	(290)
4. 17	Ag-Cu-Bi 三元系的液相限	(296)
4. 18	Ag-Cu-Ge 三元系液相限	(299)
4. 19	Au-Cu-Si 三元系液相限	(301)
4. 20	Ag-Cu-Si 三元合金体系液相限	(303)
第 5 章	关于电子组件引线的可焊性问题	(307)
5. 1	Cu 与液态 Sn 的相互作用	(308)
5. 2	Cu 与液态 Sn 的相互作用(Ⅱ)	(315)
5. 3	固-液金属界面上金属间化合物的非平衡生长	(320)
5. 4	电子元件覆锡铜引线的腐蚀机制	(325)
5. 5	Cu-Sn 界面上金属间化合物生长的抑制	(331)
附录	——论文编年目录	(338)
后记		(342)

第 1 章 评 述

作者及其合作者所从事的研究对象多数局限在铝及其合金的钎焊范围之内。对于其他合金的钎焊而言,由于母材特性的差异以及钎焊的温度不同而牵涉到的工艺规范会有所不同以外,钎焊过程的实质其实都是相同的。铝及铝合金具有极强的反应性和较低的熔化温度,钎焊过程所遇到的复杂性要远超过其他金属合金的钎焊过程。所以尽管着重研究的是铝及铝合金的钎焊合金及其过程,对于其他合金钎焊过程的认识,作者深感也有着举一反三的作用。关于作者对钎焊过程的机制和钎焊理论的全面论述,篇幅较大,未能收入本章,在作者和庄鸿寿教授共同主编的《钎焊手册》的绪论中有最为详尽的报告。

20 世纪后半叶开始,电子工业有了突飞猛进的发展。在整机制造工艺中的关键问题之一首先就是钎焊问题。成百上千电子元件的引线接头都要经过钎焊来连接。钎料的用量与日俱增,国内每年用量超过 10 万吨,世界则年消耗近 40 万吨。长期以来所用的钎料都使用锡-铅的合金。这一合金作为钎料使用的历史已长达 2 000 年之久,其中铅的含量由 40%到 95%不等。人们对铅有毒的了解远远超过百年,只是由于锡-铅钎料的优良特性和低廉的价格,从未曾考虑取代。近年来科技发展用铅的量愈来愈多。铅对人体的毒害愈来愈严重。对它的毒性危害的认识,也愈来愈深入,于是取缔铅的呼声高涨。除了对那些一时难于取代铅的行业,例如硫酸设备制造、汽车蓄电池、海底电缆等工业以外,钎料中的去铅首当其冲,对此酝酿已有 20 余年之久。在世界范围内电子行业中钎料完全去铅,已自 2007 年 7 月 1 日起开始执行。于是“无铅钎焊”成为近十年来钎焊材料研究领域内最热门的术语。世界上每年发表的有关论文和专利在百篇以上,多集中在钎料成分的配制和钎焊接头在各种情况下的力学特征的研究上。

“无铅钎焊”实行的过程中让人们最感困惑的是,无论哪一种无铅钎料,其接头的力学特性几乎都优于 Sn-Pb 钎料。但是工艺性和 Sn-Pb 钎料相比则又差之甚远。多年的研究可以说对此毫无实质性的突破,得不到能和 Sn-Pb 合金相媲美的无铅钎料,只好艰难地改变工艺流程来与这些不理想的无铅钎料进行配合。作者曾对此现象的机制提出了深入的分析。

本章选录的四篇评述文章,对作者重点研究领域的工作具有相当的代表性,发表在不同的国家和地区:第一篇发表在一本日本杂志上,第二篇是在一次国际会议上宣读的英文报告,第三篇发表在我国台湾地区的《焊接与切割》杂志上,第四篇则发表在我国大陆的《焊接》杂志上,对国内外这些年无铅钎焊进展做了最全面的评论、总结和展望。

- 1.1 中温アルミニウムろう接 (2)
- 1.2 The modification of the Nocolok flux using in aluminum brazing (11)
- 1.3 电子组装业无铅填料的进展 (19)
- 1.4 无铅钎焊的困惑、出路和前景 (29)

1.1 中温アルミニウムろう接

張 啓 運

Aluminum brazing process at intermediate temperatures

Qi-Yun Zhang

アルミニウムの利用が拡大されつつあり，工業生産のための周辺技術の開発が進められているが，接合手段の一端にあるろう接加工法も大きく注目されてきた。この時流を背景に行われた研究の一端を紹介する。

表1にアルミニウム合金の高温におけるろう付性を示す。LY（2117）系，LF（5052）系，LD（6061）系等に属するアルミニウム合金は，加工のための許容加熱温度が低いので，一般に行われる595～625℃付近の温度でのろう接を行うことはできない。望まれるのは510～520℃付近を越えない温度領域で作業が行われ，軟ろう接と区別されるあり方として，ろう材とフラックスの融点が380℃ないし400℃以上であり，かつ500℃以下であることが求められる。湿潤性，流動性を含むろう材の技術的性能は，その組成の構造に影響されるが，より大きな問題点はフラックスの構成にある。フラックスには，ろう材と母材の界面張力を下げる機能が期待され，ろう接継手の機械性能と耐食性は，ろう材およびろう材と母材の相互作用によって宿命づけられるが，中温アルミニウムろう接が，汎用ろう接温度より100℃以上低く作業されなければならない事態は，これに起因して生じる機能欠除部分に対する補てんが考慮されなければならない。

表1 アルミニウム合金の高温におけるろう付性

合金名	溶融温度範囲（℃）	NB法	FB法	VB法
1050	646～657	A	A	A
1100	643～657	A	A	A
2014	510～638	D	D	D
3003	643～654	A	A	A
3004	629～654	C	B	C
3005	638～657	B	A	A
3105	638～657	B	A	A
5005	633～652	B	A	A
5050	627～652	C	A	B
5052	593～649	D	B	C
6063	616～652	B	A	A
6951	616～654	B	A	A
6061	593～652	C	B	C

続表

合金名	溶融温度範囲 (°C)	NB法	FB法	VB法
7072	646~657	A	A	A
7N01	607~646	C	B	C

(注) 1. A: ろう付性良好

B: ろう付性はAよりやや劣る。

C: 予備試験で適切な条件を決める必要がある。

D: ろう付けはすすめられない。

2. NB: 窒素雰囲気ろう付け, フッ化物系フラックス使用

FB: 大気炉中ろう付け, 塩化物系フラックス使用

VB: 真空中ろう付け, 10^{-5} Torr

1 ろう材

ろう接にあたって, アルミニウム母材の溶融腐食を少なくするために, アルミニウムはいつもアルミニウムろう接の組成の一つになる。しかも, ろう接温度における液相ろう材中にアルミニウムが飽和していることが望ましい。普通には, Al~Zn系やAl~Ge系に分けられ, さらに他の一, 二の元素を添加したものが造られる。

1.1 Al~Zn系ろう材

この系は次のように分けられる。Al~Zn, Al~Zn~Si, Al~Zn~Cu, Al~Zn~Agおよびある種の四元系である。

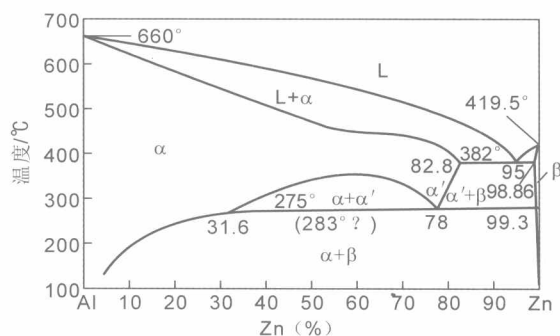


図1 Al-Zn系

1.1.1 Al~Zn系

図1に示すAl~Znは有限固溶体型共晶系ではZnの含有量は95%であり, その溶融点は382°Cであるが, その組成を調整すれば, Zn 90%~M.P.420°C, Zn 80%~M.P.475°C, Zn 75%~M.P.490°C等が得られる。Znの結晶構造は六方ちゅう密格子で($a=2.65\text{\AA}$, $C=4.93\text{\AA}$), C軸がA軸の2倍に近く, Cにそって破断しやすい。このため鋳造品の機能は低劣となるが, Al~Zn材においてはZnの含有量が増すに従ってこの現象が顕著にみられる。われわれの実験で

はZn 80%以下のAl合金を300～350℃の展延性を利用して2mm～3mmφの線に押し出すことができた。何回かの実験によってAl～Zn系の共晶および亜共晶ろう材の流動性はAl～Si系ろう材よりわずかに劣ることが確認された。組織検査の結果では、ZnとAl間の大きい相互溶解性が母材の格子間へのろう材の浸透を招いたために、ろう接継手面での流動性が侵害されたものとみられた。Schoer, H. ⁽¹⁾によればAl～Zn系ろう材の流動性の悪さは粒度の高いためもあり、これは0.01%～0.06%のBeを添加することにより改善できるとしている。Al～Znろう材は溶融腐食現象もAl～Siろう材よりも激しく抑制しにくいものである。共晶ろう材を例としたとき温度が約10℃上がるごとにAl～Zn系ではAlの溶解度が1.7%増すのに対し、Al～Si系では5%にとどまる。これは作業温度の上限に十分な注意を払って、温度の溶融腐食を避けなければならないことを意味する。実験の結果は2mmφの線状ろう材を用いるのがよく、溶けたろう材が母材の隙間に過剰に長く流れないのが望ましい。筆者は日本のある工場で、アルミニウムの湯わかしを造る生産ラインと実物資料に触れたことがあったが、ここで使われていたのはAl～Zn亜共晶ろうであり、そのプロセス設計は、われわれの実験とよく合致した。Al～Znろう材の耐食性は、Al～Siろう材に比較した時はるかに劣り、結晶粒間の腐食が起こりやすいSn, Cd, Pbなどの不純物はこの腐食現象を強めるが、Mgを添加すると耐食性が改善される⁽²⁾。Al～Zn合金の耐食性に及ぼす各種不純物の影響を明らかにするため、われわれは20の元素を選んで実験に供した⁽³⁾。Al～Zn共晶材にそれぞれの元素を添加したろう材を造り、純アルミニウムとLY12の試片をろう接し、これを50℃3%粗塩水中で96時間流路浸漬したのちに取り出して重量損失と組織検査を行ったが、そ

(a) 純アルミニウム

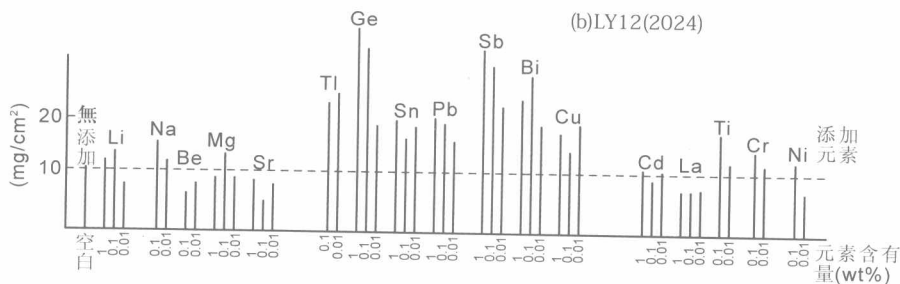
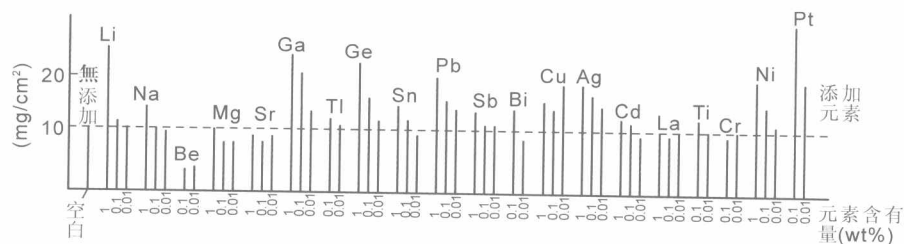


図2 流塩水によるろう材流失重量

の結果を図2に示す。これによれば、0.1% くらいのアルカリ土金属と希土類金属を添加することにより、ろう材の耐食性能はほとんど向上する。最もよい耐食性改善を示したのはBe、次いでSrとMgであった。周期律表中のI b, IIIa, IVa, Vaおよび貴金属は耐食性能を著しく低下させる。これには、Cu, Ag, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, BiおよびPtを含み、0.01%の低い添加量でも著しい影響があった。これらの結果を参考にしてわれわれは99.97%の高純度ZnにAl～Sr中間合金を添加して0.1% Srを含有したろう材を作り、好ましいろう接継手を得ることができた。Al～Znろう接された継手をもつ加工品の表面処理にも難点がある。一般に行われる硫酸陽極酸化処理を行えば、継手ろう材が溶解し黒色化して使用に供しえない。ここで利用できるのはシュウ酸溶液による陽極酸化法で、処理後は淡い灰色を呈し、母材とろう接継手部分の色収差も少ない。Al～Zn共晶ろう接継手の引張強さは10～12 kg/cm²である。

1.1.2 Al～Zn～Si系ろう材

図3はわれわれが改めて測定した三元状態図⁽⁴⁾で文献の報告⁽⁵⁾とは若干違っている。三元共晶点の組成はAl 5.10%, Si 0.04%, Zn 94.86%で温度は381℃である。表2は状態図中二元共晶線上各点の組成を示すが、みられるとおり中温ろう材に適合する組成は6,7,8,9番の合金だけである。Al～Zn～Siろう材は、先にAl～Si合金を調製してからZnを添加することにより容易に溶製することができる。Al～Znろう材の湿潤性と流動性はSiを添加することによりいずれも向上した。ろう接継手の強度も若干は高まるが、耐食性については著しい変化がみられない。

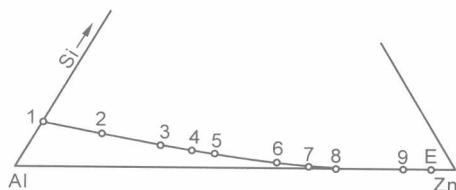


図3 Al～Zn～Si部分状態図

表2 Al～Zn～Siの組成と融点 (wt%)

番目	温度(℃)	Al	Zn	Si
1	577	87.4		12.6
2	575	75.3	15.9	8.8
3	548	62.9	30.5	6.6
4	528	53.9	40.2	5.1
5	525	49.9	46.1	4.0
6	491	36.4	61.4	2.2
7	465	28.0	70.0	2.0
8	425	14.1	85.0	0.9
9	400	9.9	89.5	0.6

1.1.3 Al～Zn～Cu系ろう材

Al～Zn～Cuには図4のような完全な状態が報告されている⁽⁷⁾。最もろう材に適し

ているのは二つの包晶点と一つの共晶点であり、その組成と融点は次のとおりである。E:Al 13.0,Cu 4.0,Zn 83,M.P.377℃。U1:Al 31.4,Cu 7.6,Zn 61,M, P, 396℃。U2:Al 46.2,Cu 12.5,Zn 41.3,M.P.422℃。文献によれば⁽²⁾⁽⁸⁾このろう材に0.05%~0.08%のMg,0.05%のNi,あるいはCuを添加すると、ろう材の耐食性が向上できる。実験によれば、ろう接継手部の色相は母材に近いが、ろう材はもろく特にそのぜい性はU₂点で高い。また、耐食性は純Al~Znろう材よりも劣っている。

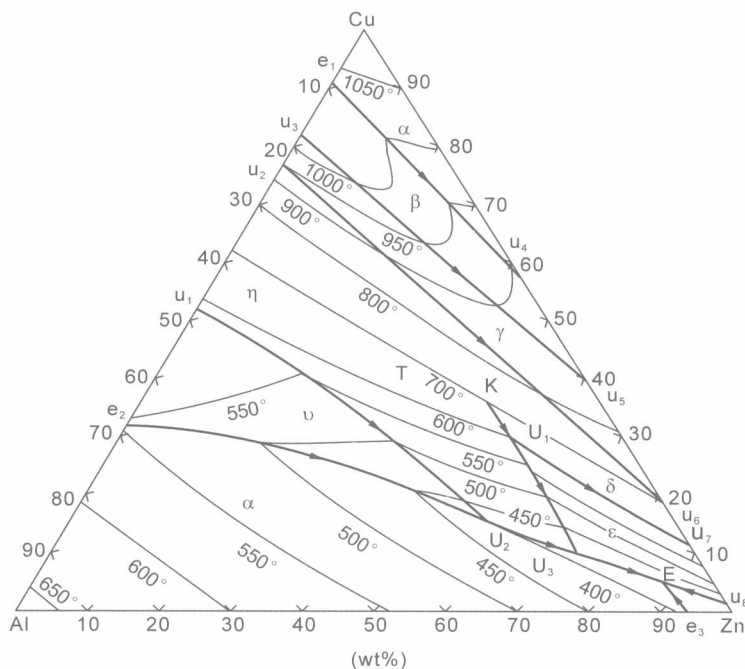


图 4 Al~Zn~Cu 状态图

1.1.4 Al～Cu～Ag系およびAl～Zn～Cu～Ag系のろう材

筆者らは、Znを含まない中温ろう材の可能性を求めてAl~Cu~Agろう材の性能について研究を進めたが、文献中の状態図が不完全であったので、この三元状態図の測定を行った⁽⁹⁾。体系中最低温度は三元共晶点500℃で組成はAl 40.0, Cu 19.3, Ag 40.7である。この共晶ろう材の長所は色相が母材とまったく同じで、流動性とめっき性がよいことである。耐食性をAl~Si~Cu共晶ろう材に比較すると、ほぼ同じで、純Al~Znろう材に比較すれば少し劣る。このろう材の大きな短所は非常にもろいことで、細長く铸造しなければ使用することができない。また融点が高く、中温ろう接としては上限ともいえる温度である。Al~Cu~Ag共晶ろう材はアルミニウムろう接に使うだけでなく、チタニウム合金に対しても優れたろう材である⁽¹⁰⁾。湿润性の改善には、時に0.01%のLiを添加することがある。Al~Cu~Ag共晶ろう材の融点を下げるため適当にZnを添加する方法は採用できる。筆者らは、Al~Cu~Ag共晶点Znを添加したときのZnの量と温度の変化を測定した。表3に示す結果が

ら、Zn含有量が70%以下であればほぼ直線状の変化を現す。LY12(2024)母材とろう材を電極対として、3%のNaCl溶液を電解質とし、電位を測定した。Znの含有量20%~30%のとき電位は零となり、Znの含有量がそれより少ないときはプラス、それより多いときはマイナスであった。比較と観察を通じて零電位の場合にろうの耐食性がAl~Cu~Ag共晶よりやや高く、平均の電位測定が微電池の化学作用を完全には代表しない点がみられた。これらのどのろう材にも、0.1%~0.5%のBeを添加することによって耐食性の著しい改善がみられた。Mgも似ている作用をみせるが、ただしBeには及ばない。

1.2 Al~Ge系ろう材

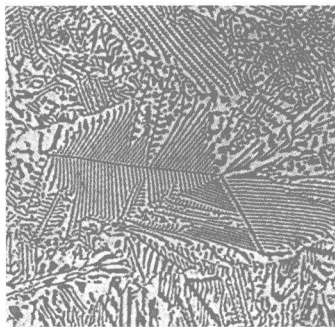
Al~Ge系には、Al~Geろう材とAl~Si~Geろう材がある。

表3 Al~Cu~Ag共晶基に加えたZnの量と融点

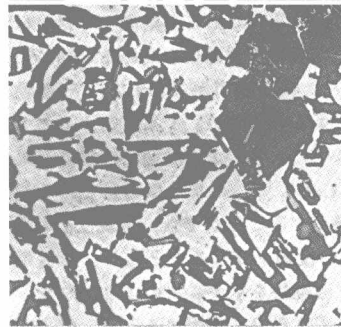
Zn(%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
M.P.(°C)	500	485	475	465	455	446	436	424	396	380

1.2.1 Al~Ge系ろう材

この系は単純な低共融体系で、共晶点はGe 53wt%,温度424℃である。金属間化合物がなく温度が適切である点は中温ろう材として典型的な適材といえる。ろう接継手の色は母材と同じで、めっき性能もよく流動性もきわめてよいが、欠点はろう材が非常にもろく、鑄造した細いものはほとんど強さがなく、ただ継手をできるだけ小さくし、ろう接後保温熱処理を行うことによって強さを10 kg/cm²以上に保つことができる。Al~Geろう材の機械的性能を改善するために、筆者は第三の添加元素がAl~Ge共晶ミクロ構造に与える影響を研究してみた。その結果、IVb,Vb,VIbの難融金属Ti,Zr,V,Nb,Ta,Cr,Mo,WだけがAl~Ge羽状共晶に影響を与え、結晶構造を変化させることを知った。写真1はこの変化を示している。このような現象は添加元素の含有量が1%に近い場合だけみられる。実験の結果では、0.7%~



(a) 無添加



(b)W添加(1%)

写真1 Al~Ge共晶近似組織

1.0%の難融金属を含んだAl～Ge共晶ろう接継手の強度は著しく向上できるが、ほかの添加元素はAl～Ge共晶構造体に影響を及ぼすことはなく、またAl～Si共晶のような構造的性質の変化はまったくみられない。

1.2.2 Al～Si～Geろう材

この系についての研究者は多いが^{(12) (13)}，明らかにされた状態図はみられない。Al～Ge二元共晶点にSiを添加することによる変化を知るために測定した結果を図5と表4に示した。表4によれば，中温アルミニウムろう材として適当な融点をもつものは4～e₂である。Geの含有量が40%以下であるときに0.7%～1.0%のSrを添加することで，ろう材のぜい性を著しく低下させることができる。また，Al～Ge合金はGe含有量が10%～80%のときに250～400℃の熱間ではきわめてよい塑性をもち，細い線状に押し出すことができる⁽¹⁴⁾。そしてBi，Ga，Inなどの元素を2%以下添加することにより，このろう材はアルミニウム合金だけでなく，他の金属や純Si，陶磁器，ガラスなどに対しても優れたろう接性を示す⁽¹⁵⁾。

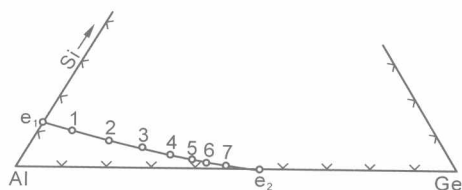


図5 Al-Ge-Si状態図

表4 Al-Ge-Si組成と融点 (wt%)

番目	温度 (℃)	Al	Ge	Si
e ₁	511	87.4		12.6
1	572	82.3	1.2	10.5
2	548	75.3	16.7	8.0
3	536	69.2	25.2	5.6
4	504	63.5	32.6	3.9
5	490	59.0	38.2	2.8
6	472	56.0	41.8	2.2
7	454	52.0	46.6	1.4
e ₂	424	47.0	53.0	

2 フラックス

アルミニウムろう接用フラックスの性状は，3機能に代表される。すなわち，①被覆機能，②酸化膜除去機能，③界面活性機能である。被覆機能は調節された融点に支えられて，空気による酸化進行を阻止するものであり，酸化膜除去機能は母材とろう材表面に介在する酸化膜を破壊して両者の接触面を開く作用である。この2作用だけでは不十分で，さらに第3の界面活性機能が期待されなければならない。そのために，溶融ろう材と母材間の界面張力を低下させて湿潤効果を高めると同時に，ろう材と母材の両方に熱媒作用がみられるような物質と，その組成を選択するのがよい。アルミニウムろう接においてフラック

ス中であってよく界面活性機能を果たすものは ZnCl_2 と CdCl_2 で、これらは母材とろう材のどちらによつても還元することができ、金属Znや金属Cdを析出して熱媒の役割を演じるとともに、母材に対して優れた湿潤性と流動性を示す。このようなフラックスを中温アルミニウムろう接に使用するとき、例えば、 $\text{Al} \sim \text{Ge} \sim \text{Ag}$ あるいは $\text{Al} \sim \text{Cu} \sim \text{Zn}$ のように、Al含有量が高いろう材と組み合わせるには融点を適当に低下させることでよいが、 $\text{Al} \sim \text{Zn}$ 系にみられるように、Znが95%にもものぼるろう材と併用するときは一考を要する。 ZnCl_2 は母材にのみ湿潤状態を示し、溶けたろう材はそれ自体の張力が働いて、球状に介在するだけで毛管現象によるろう接の進行はみられない。液相球状のろう材を機械的に刺激して母材への接触を強制することはできるが、実際に炉中ろう接に使用されることはなく、根本的にフラックス中の活性剤を変更する必要がある。700℃付近における塩化物熔融塩の電気化学的配列は、以下の順序で示される。

$\text{Ba}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Be}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Al}, \text{Tl}^{\text{I}}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Sn}^{\text{II}}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ag}, \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Bi}, \text{Sb}^{\text{III}}$

上の順列で左の金属は右の金属イオンを置換還元して金属を析出させる。 Zn 系のろう材でろう接を行おうとするとき、フラックス中の金属元素に析出効果を求めようとすれば、 Zn より右にある金属塩を選ぶ必要がある。筆者の実験によると SnCl_2 が最良で、さらに右位置にある塩化物中からも金属の析出はありえるが、反応が早すぎてフラックスを黒色にしてしまう。また、 Sn と Al の相互溶解性は低いので、フラックス中には ZnCl_2 の適量を含ませておくことが望ましい。何回かの実験の結果、以下のフラックス組成が $\text{Al} \sim \text{Zn}$ 共晶ろう材に対して良好な成績を示した。

$\text{LiCl} \sim 50, \text{KCl} \sim 40, \text{ZnCl}_2 \sim 3, \text{SnCl}_2 \sim 3, \text{LiF} \sim 4$ (熔融点360℃)

LY12片（2024）のT形試料のろう接実験において、このフラックスと $\text{Al} \sim \text{Zn}$ 系ろう材を併用したとき、ろう材は200 mmまで流れて、そのろう接はおおむね高温ろう接のレベルにまで達し、その色相はほぼ母材と同じで、わずかに暗灰色を呈した。

3 実施例と結び

中温アルミニウムろう接における各種のろう材とフラックスについて、性能と経済性を総合的に検討したが、推賞できる一例と、作業例を付記する。

ろう材 { $\text{Al} \sim \text{Zn}(95)\text{Sr}(0.1)$
線径 $\sim 1.5 \sim 2$ mm, 融点, 385℃

フラックス { $\text{LiCl } 50, \text{KCl } 40, \text{LiF } 4, \text{SnCl}_2 \ 3,$
 $\text{ZnCl}_2 \ 3$
融点, 360℃

作業例：加熱炉は予熱域と加熱域が設けられたもので、予熱域の温度は、フラックスの融点より僅かに低い335℃ $\pm$ 3℃とし、加熱域の温度はろう材の融点よりも僅かに高い415℃に調節し炉中には窒素を充填して使用に供した。ここに入れられたろう接試料は、上記フラックスを、アセトンを使って糊状にし、ろう接線に沿って線状ろう材とともにセットしたものである。試料は炉中の予熱域で9分間、加熱域で6分間保持された後、取り出して水