

アルミニウムろう付けにおける フラックス塗料の材料比較と 塗布方法に関する研究



The study of paint fluxes for Aluminum brazing and their materials and usage.

赤澤知明 / 研究開発カンパニー研究開発センター電子材料開発室
Tomoaki Akazawa / Electronic Materials Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

金属の接合方法には、被接合材よりも融点が低い合金でつなぎ合わせるろう付けと呼ばれる技術がある。広義にははんだ付け接合もろう付け（軟ろう付け）の範疇に入るが、合金の融点が450℃以上でありその温度以上で接合する技術を、今日ではろう付け（硬ろう付け）と呼ぶことが多い。

工業的にろう付けの技術が用いられている代表的な製品としてアルミニウム製熱交換器が挙げられるが、その製造に使用されるフラックス（融剤）塗料を当社では“アルミニウムろう付け材”と呼んでいる。このフラックス塗料の実用に即した研究について報告する。

2 概論

アルミニウムに限らずろう付けでは、金属の表面を覆っている酸化皮膜を除去する必要があるが、その機能を有する物質をフラックスと呼ぶ。とりわけアルミニウムは、表面に緻密で強固な酸化皮膜を形成しているため、それを除去するには高温で活性が強いフラックスが必要になる。このフラックスとしてフッ化アルミン酸カリウム錯塩 ($K_xAl_yF_z$, x, y, z は整数) が今日では一般的に用いられている。

フッ化アルミン酸カリウム錯塩は、常温では不活性な粉末として市販されているが、約565℃で溶融し強烈な活性を発揮することでアルミニウム表面の酸化皮膜を除去する。さらに、溶融後アルミニウム表面に融着したフラックスは不活性となりアルミニウムの腐食にも作用しないため、フラックスを除去する洗浄工程を必要としない材料として主流となった。

当社のフラックス塗料は、このフッ化アルミン酸カリウ

ム錯塩に対して樹脂、水（溶剤）を加えた組成を基本とし、フラックスの活性力を阻害することなく最適に部材に供給するように設計したものである。

3 各論

当社のフラックス塗料は、「塗料」の役割として接合したい部分にフラックスを固着させておくバインダとしての密着性と、さらに加熱時に樹脂が完全に消失して、フラックスの溶融時に活性力を阻害しない熱分解性（ろう付け性）を両立させている。

バインダとしての機能は、含有する樹脂の配合量、構造で性能が決まるだけでなく、塗料の供給の仕方（塗布方法）によっても性能が変化する。

一方、ろう付け性の機能は、樹脂の構造や配合量だけでなく、分解後のガスの滞留環境によっても性能が変化する。

本稿では、これら密着性とろう付け性に関わる要因として、フラックス塗料中のバインダ樹脂の種類を変化させた際の影響、ろう付け時の環境を変化させた際の影響、塗布方法を変化させた際の影響についてそれぞれ事例を挙げて報告する。

4 実験

4-1 バインダ樹脂サンプル

バインダに使用した樹脂には、①アクリル系樹脂（ハリマ化成製）、②エラストマー系樹脂（ハリマ化成製）、③ポリスチレン樹脂（他社品）を使用した。それぞれの構造を表1に示す。

それぞれの樹脂について、示差熱天秤、Thermo plus

TG-8120（リガク製）を用いて、不活性雰囲気下での熱重量変化を測定した。

表1 フラックス塗料中の樹脂の化学構造

| | |
|------------|--|
| ①アクリル系樹脂 | $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_m \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_p$ |
| ②エラストマー系樹脂 | $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{C}=\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$ |
| ③ポリスチレン樹脂 | $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ |

図1に示すとおり①アクリル系樹脂については、250℃で熱分解が開始し、450℃で完全に熱分解した。また、②エラストマー系樹脂についても380℃で熱分解が開始し、450℃で完全に熱分解した。しかしながら、③ポリスチレン樹脂については、450℃付近まで熱分解せずに残っており、450℃から500℃にかけて急速に熱分解していくが、完全な熱分解には至らなかった。

この結果から、ろう付けにおいて①と②は最適な材料、③は不適な材料であることが予想される。

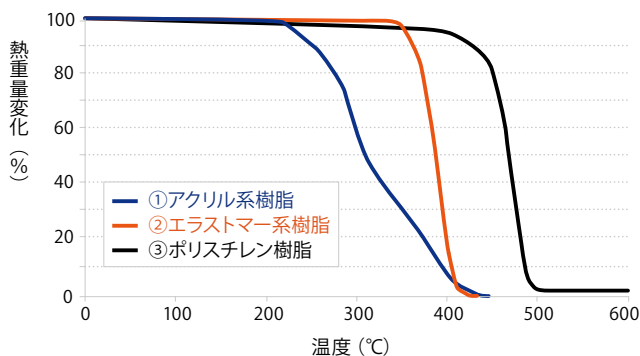


図1 ①アクリル系樹脂、②エラストマー系樹脂、③ポリスチレン樹脂の熱重量変化測定（不活性雰囲気下、昇温速度：20℃/分）

4-2 ろう付け性の評価方法

それぞれの樹脂を含有したフラックス塗料について、ろう付け性の指標となるフラックス溶融後の目視評価と広がり測定を実施した（図2）。

フラックス塗料は、それぞれのバインダ樹脂をフラックスと1対9の割合になるように調製し、それをアルミニウム板に塗布した後、120℃のオープンで溶剤成分を除去することで、0.030gの乾燥塗膜板を作製した。

それを、箱型雰囲気ろう付け炉（ノリタケ製）の不活性雰囲気下で580℃まで昇温することでフラックスを溶融させた後、冷却しろう付け性評価を行った。

また、フラックスが溶融する際の環境で、蓋の有無によ

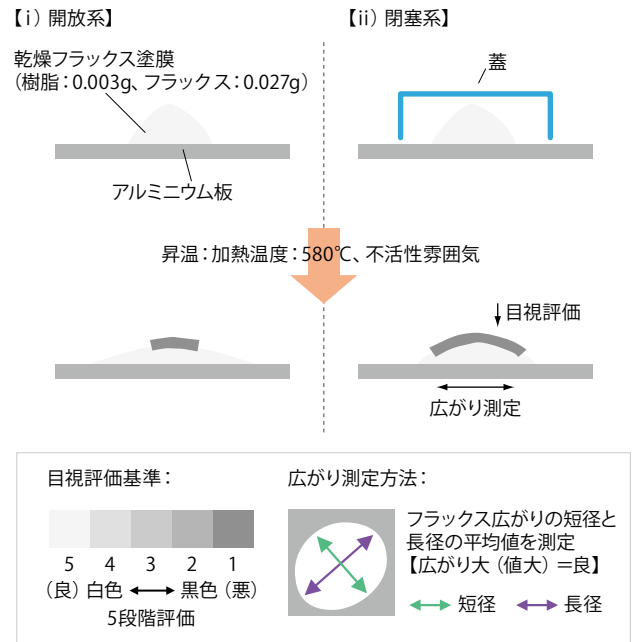


図2 i) 開放系とii) 閉塞系におけるろう付け性試験方法

り、それぞれ i) 開放系、ii) 閉塞系のろう付け環境を変化させた際の評価を行った。

4-3 密着性測定方法

バインダによる塗膜の密着性は、鉛筆硬度試験法（JIS K5600-5-4準拠）によって測定した。塗膜は、バインダ樹脂2g/m²、フラックス18g/m²（バインダ樹脂対フラックス＝1対9）の組成となるように、それぞれの塗布方法にて作製した。

4-4 フラックス塗料の塗布方法

図3にフラックス塗料の塗布方法を示す。ひとつはロール転写式コーターを用いた塗布方式であり、その中でもロール回転に対し基材が抗って進行する塗布方式をa) リバース方式、ロール回転に対し基材が同方向に進行するb) ナチュラル方式がある。

またもうひとつは噴霧器を用いたc) スプレーコート方式である。それぞれ塗布するにあたり、フラックス塗料の粘度を適時溶剤を増減し調整した。

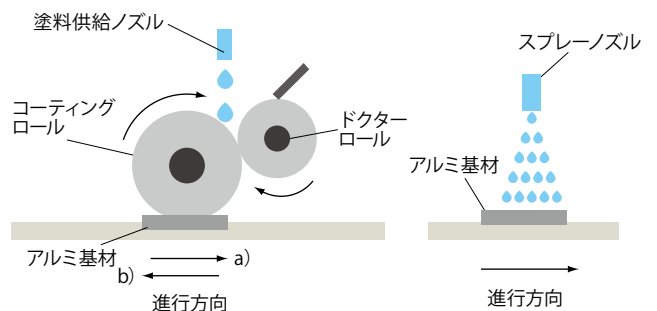


図3 フラックス塗料の塗布方法a) b) c)の模式図

5 結果と考察

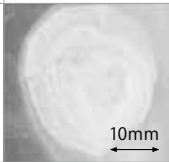
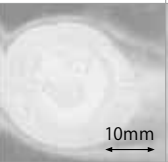
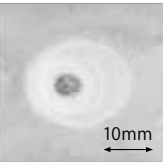
5-1 ろう付け性の実験結果

i) 広がり試験-開放系

表2に、i) 開放系でのろう付け性として、フラックス塗料を溶融させた際の外観写真と評価、広がり性の結果を示す。外観評価について①アクリル系樹脂と②エラストマー系樹脂を含有したフラックス塗料は、良好な結果を示した。しかしながら③ポリスチレン樹脂を含有するフラックス塗料では、塗布部分のフラックスが黒色化することが確認された。

また、広がり性についても外観評価と同様の傾向であり、

表2 i) 開放系におけるフラックス塗料のろう付け性の結果
(樹脂：0.003g、フラックス：0.027g)

| | ①アクリル系樹脂含有 | ②エラストマー系樹脂含有 | ③ポリスチレン樹脂含有 |
|----------------------|--|--|--|
| 外観写真 |  |  |  |
| 外観評価 (5段階評価) | 5 | 5 | 2 |
| 広がり性 (cm) (短径と長径の平均) | 3.1 | 3.1 | 2.2 |

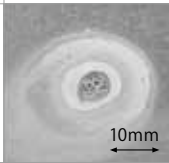
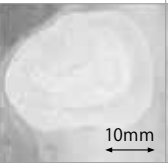
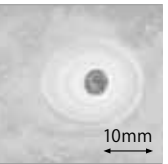
①、②の広がりが大ききなものであったのに対し、③の広がり小さいものとなった。

ii) 広がり試験-閉塞系

次に表3に ii) 閉塞系でのろう付け性として、フラックス塗料を溶融させた際の外観写真と評価、広がり性の結果を示す。用いた樹脂の中で②エラストマー系の樹脂が外観、広がり性ともに良好な評価を示し、それらは開放系での結果に匹敵するほどであった。

しかし、①アクリル系樹脂と③ポリスチレン樹脂を含有するフラックスの外観と広がり性は、開放系における結果よりも悪化し、とりわけ①のアクリル系樹脂の変化が顕著であった。

表3 ii) 閉塞系におけるフラックス塗料のろう付け性の結果
(樹脂：0.003g、フラックス：0.027g)

| | ①アクリル系樹脂含有 | ②エラストマー系樹脂含有 | ③ポリスチレン樹脂含有 |
|----------------------|---|---|---|
| 外観写真 |  |  |  |
| 外観評価 (5段階評価) | 2 | 5 | 1 |
| 広がり性 (cm) (短径と長径の平均) | 2.6 | 3.0 | 2.1 |

i) 開放系と ii) 閉塞系によるろう付け性（溶融後のフラックス外観と濡れ広がり）への影響は、以下のように考える。

①アクリル系樹脂含有塗膜

開放系では、450℃までに熱分解したガス成分が系外に拡散し、フラックスが活性となる450℃以上ではガス成分・熱分解残渣も存在しないため、良好なろう付け性が得られる。しかしながら閉塞系では、450℃までに熱分解したガス成分が閉塞系の中に滞留し、フラックスが活性化された際にガス成分と反応することで、黒色化やフラックスの濡れの阻害といった影響がみられたものと考えられる。とりわけ、アクリル系樹脂については、分解ガスに極性基を持つ成分が含まれるため、フラックスと反応しやすいものと推察している。

②エラストマー系樹脂含有塗膜

開放系では、エラストマー系樹脂は、アクリル系樹脂と同様にフラックスが活性となる温度域でガス成分・熱分解残渣が存在しないため、良好なろう付け性が得られる。そして閉塞系では、450℃までに熱分解したガス成分が滞留するが、滞留したガス成分が活性なフラックスと反応しなかったことから良好なろう付け性が得られたものと考えられる。これは、分解したガス成分が基本的に無極性であり、不活性雰囲気似た挙動を示したためと推察している。

③ポリスチレン樹脂含有塗膜

開放系においても閉塞系においても、ろう付け性が著しく悪い結果であった。これは、ポリスチレン樹脂が熱分解する温度域（450℃から500℃）とフラックスが活性となる温度域（450℃以上）が重なっており、多量に存在する分解ガスがフラックスに取り込まれ、また熱分解残渣物がフラックスの濡れを阻害したために、開放系、閉塞系ともに同程度に悪いろう付け性を示したものと考えられる。

5-2 バインダによる密着性の結果

密着性については、それぞれの樹脂を含有したフラックス塗料をロールコート・リバーズ方式で塗布した塗膜に対し鉛筆硬度試験を実施した（図4）。

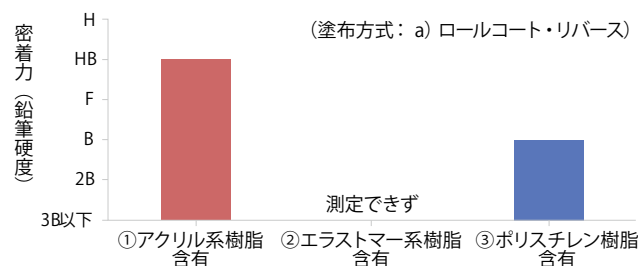
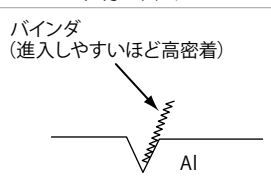
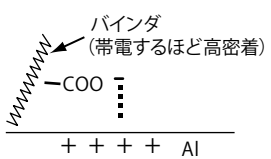



図4 各種バインダ樹脂含有塗膜の鉛筆硬度試験結果
(塗布量：バインダ樹脂：2g/m²、フラックス：18g/m²)

①アクリル系樹脂を含有したフラックス塗膜の鉛筆硬度がHBと最も高い密着性を示したのに対し、②エラストマー系樹脂を含有したフラックス塗膜は低い密着性であり、鉛筆硬度試験では測定できないほどであった。そして、③ポリスチレン樹脂を含有したフラックス塗膜は、鉛筆硬度ではBの密着性であった。

バインダに用いた樹脂によって塗膜の密着性が異なる理由については、バインダ樹脂の密着に及ぼす作用を考慮する必要がある。それは、基材の微細な凹凸にバインダが進入する投錨（アンカー）効果、アルミニウムと樹脂の静電引力、また樹脂そのものの硬度が挙げられる（表4）。

表4 バインダ樹脂が及ぼす密着性の作用

| 作用 | メカニズム | 影響因子 |
|------|---|---|
| 投錨効果 |  <p>バインダ (進入しやすいほど高密着)</p> <p>Al</p> <p>アルミ表面やフラックス表面の微細な凹凸にバインダが進入することで密着性を発現させる。</p> | <ul style="list-style-type: none"> ・アルミ表面粗度 ・バインダの母材表面への進入しやすさ（バインダの濡れ） |
| 静電引力 |  <p>バインダ (帯電するほど高密着)</p> <p>-COO</p> <p>+ + + + Al</p> <p>正電荷に帯電したアルミ表面に対し、負電荷の極性基を持つバインダが電気的に作用し、密着性を発現させる。</p> | <ul style="list-style-type: none"> ・バインダの構造（極性基量） |
| 塗膜硬度 |  <p>バインダ (硬いほど高密着)</p> <p>フラックス</p> <p>Al</p> <p>硬度が高いバインダほど外部応力に対する耐性の高い性質を有することにより、密着性を向上させる。</p> | <ul style="list-style-type: none"> ・バインダの硬度・架橋密度 ・バインダのガラス転移温度 |

①アクリル系樹脂や③ポリスチレン樹脂が比較的良好な密着性を示した理由は、塗膜が比較的硬いからである。さらに①が最も良好な密着性となった理由は、樹脂中のカルボキシル基がアルミニウム表面と静電作用を有しているためと考えられる。

一方、②エラストマー系樹脂の密着性が劣った理由は、軟らかい樹脂であることにより可塑性の塗膜を形成したためと考えられる。

5-3 塗布方法による密着性の結果

そして、バインダとしてアクリル系樹脂を含有したフラックス塗料に対し、塗布方法を変更した際の密着性についても調査した。その結果、a) ロールコート・リバー

方式で塗布した塗膜が最も高い密着性であり、続いてb) ロールコート・ナチュラル方式、最も密着性が低くなったものはc) スプレーコート方式となり、塗布方法によっても密着性に差が生じる結果となった（図5）。

塗布方法によって密着性が異なった原因については、塗膜の均一性が関係すると考えられる。表5に、それぞれの塗布方式によって得られた塗膜の電子顕微鏡写真を示す。

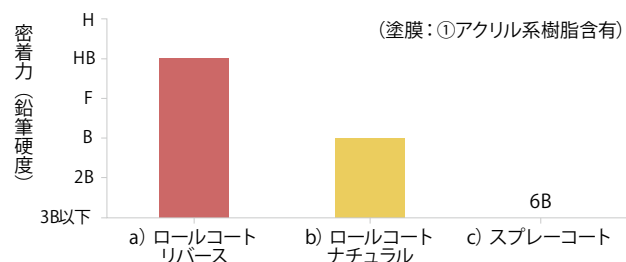
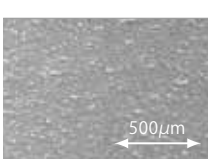
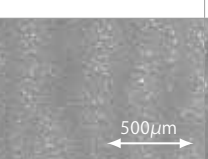
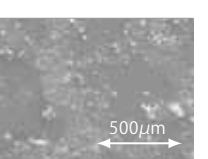


図5 各種塗布方法による鉛筆硬度試験結果
(塗布量: バインダ樹脂: 2g/m²、フラックス: 18g/m²)

表5 それぞれの塗布方式により作製された塗膜の表面状態
(電子顕微鏡による観察)

| a) ロールコート・リバーによる塗膜 | b) ロールコート・ナチュラルによる塗膜 | c) スプレーコートによる塗膜 |
|--|---|---|
|  |  |  |
| フラックス 均一分散 | フラックス すじ状分散 | フラックス 不均一分散 |

a) ロールコート・リバー方式で形成した塗膜は、比較的均一にフラックスが分散しているのに対し、b) ロールコート・ナチュラル方式で形成した塗膜は、すじ状にフラックスの濃淡が生じている。またc) のスプレーコート方式に至っては、フラックスの塗布部と未塗布部が明確に分かれた不均一な塗布になっている。

塗布量が同じであることから、均一な塗膜のバインダは基材とフラックスの密着に対し効率的に作用するが、不均一な塗膜のバインダは効率的に作用し得なくなることが、塗布方法による密着性の差として現れたものと考えられる。

6 まとめ

バインダの種類、ろう付け環境、塗布方法によって、ろう付け性、密着性にさまざまな影響があることが今回の結果から判明した。これらの知見を生かして最適なフラックス塗料を設定するにあたり、ろう付けの条件、使用用途を考慮し、材料選定することが重要である。