

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/208940 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 21/00 (2006.01) *B23K 35/22* (2006.01)
B23K 1/00 (2006.01) *B23K 35/28* (2006.01)
B23K 1/19 (2006.01) *B23K 101/14* (2006.01)
B23K 31/02 (2006.01) *B23K 103/10* (2006.01)
B23K 35/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019409

(22) 国際出願日: 2017年5月24日(24.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-107426 2016年5月30日(30.05.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社 U A C J (UACJ CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目7番2号 Tokyo (JP).

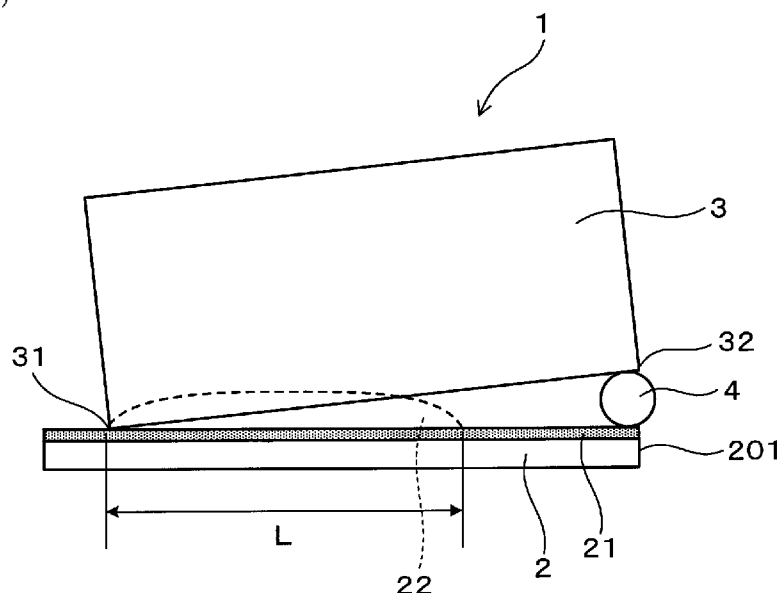
(72) 発明者: 伊藤 泰永(ITO H Yasunaga); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目7番2号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP). 迫田 正一(SAKODA Shoichi); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目7番2号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP). 福元 敦志(FUKUMOTO Atsushi); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目7番2号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 あいち 国際特許事務所(AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市

(54) Title: BRAZING SHEET, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ALUMINUM STRUCTURE BRAZING METHOD

(54) 発明の名称: ブレージングシート及びその製造方法並びにアルミニウム構造体のろう付方法

(図1)



(57) Abstract: Provided are: a brazing sheet that can be used for both brazing performed using flux and brazing performed without using flux; a manufacturing method therefor; and a brazing method. The brazing sheet comprises: a core made of an aluminum material; an intermediate material that contains Mg: 0.40-3.0 mass%, the balance having chemical components made of Al and unavoidable impurities, and that is laminated on the core; and a brazing material that contains Si: 6.0-13.0 mass% and limits Mg to less than 0.050 mass%, the balance having chemical components made of Al and unavoidable impurities, and that is laminated on the intermediate material. The Mg content in the intermediate material M [mass%], the thickness of the intermediate material t_i [μm], and the thickness of the brazing material t_f [μm] satisfy the relationship in expression (1). $t_f \geq 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7$ (1)



中 村 区 名 駅 3 丁 目 2 6 番 1 9 号 名
駅永田ビル Aichi (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: フラックスを使用して行うろう付と、フラックスを使用せずに行うろう付との両方に適用可能なブレージングシート及びその製造方法並びにろう付方法を提供する。ブレージングシートは、アルミニウム材よりなる心材と、Mg: 0.40~3.0質量%を含有し、残部がAl及び不可避免の不純物からなる化学成分を有し、心材上に積層された中間材と、Si: 6.0~13.0質量%を含有し、Mg: 0.050質量%未満に規制され、残部がAl及び不可避免の不純物からなる化学成分を有し、中間材上に積層されたいろ材とを有している。中間材中のMg含有量をM[質量%]と、中間材の厚さを t_i [μm]と、ろ材の厚さを t_f [μm]が下記式(1)の関係を満たしている。 $t_f \geq 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7 \dots (1)$

明 細 書

発明の名称：

ブレージングシート及びその製造方法並びにアルミニウム構造体のろう付方法

技術分野

[0001] 本発明は、ブレージングシート及びその製造方法並びにこのブレージングシートを有するアルミニウム構造体のろう付方法に関する。

背景技術

[0002] 例えば、熱交換器や機械用部品などのアルミニウム製品は、アルミニウム材（アルミニウム及びアルミニウム合金を含む。以下同じ。）からなる多数の部品を有している。これらの部品は、心材と、心材の少なくとも一方の面上に設けられたろう材とを有するブレージングシートによりろう付されることが多い。アルミニウム材のろう付方法としては、被接合部の表面にフラックスを塗布してろう付を行うフラックスろう付法が多用されている。

[0003] フラックスろう付法においては、予め、アルミニウム材表面の酸化皮膜を破壊する作用を有するフラックスが被接合部に塗布される。そして、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で被処理物を加熱することにより、ろう付が行われる。フラックスとしては、 KF （フッ化カリウム）、 AlF_3 （フッ化アルミニウム）、 CsF （フッ化セシウム）、 LiF （フッ化リチウム）等を含むフッ化物系フラックスが用いられている。

[0004] しかし、フラックスろう付法においては、ろう付が完了した後に、フラックスやその残渣がアルミニウム製品の表面に付着する。アルミニウム製品の用途によっては、これらのフラックスやその残渣が問題を起こすことがある。例えば、電子部品が搭載される熱交換器においては、その製造時にフラックス残渣により表面処理性が悪化するなどの問題が発生するおそれがある。また、熱交換器の使用中に、冷媒通路にフラックス等に起因する目詰まりが発生するなどの問題が生じるおそれもある。さらに、フラックスやその残渣

を除去するためには、酸洗処理を行う必要があり、近年では、当該処理のコスト負担が問題視されている。

- [0005] そこで、フラックスの使用に伴う上記の問題を回避するため、被接合部の表面にフラックスを塗布せずに行うろう付を行う、いわゆるフラックスレスろう付法が提案されている。フラックスレスろう付法においては、Mgを含むろう材を有するブレージングシート（例えば、特許文献1）が用いられる。Mgは、ろう付加熱時にブレージングシートの表面においてスピネル型の酸化物（ $MgAl_2O_4$ ）を形成する。この酸化物が被接合部に存在する酸化皮膜を脆弱化することにより、フラックスを用いることなくろう付を行うことができる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2014-73519号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、フラックスレスろう付法は、フラックスろう付法に比べて、被処理物の形状や構造、及びろう付接合を形成する位置によってはろう付接合の品質が悪化しやすいという問題がある。例えば、フラックスレスろう付法により中空構造体のろう付を行う場合、加熱によって生じたろうが中空構造体の内部へ引き込まれ、中空構造体の外表面においてフィレット切れ等の接合不良が発生するおそれがある。
- [0008] フラックスレスろう付法によるフラックス残渣の低減という利点を活かしつつろう付性を改善するためには、例えば、ろう付性が悪化し易い箇所部分的にフラックスを塗布する方法が考えられる。ところが、一般的なフッ化物系フラックスにおいては、フラックス中のKFや AlF_3 とろう材中のMgとが反応することにより、フラックスの機能が著しく低下するという問題がある。また、MgがKF等と反応した場合、フラックスによるろう付性向上

の効果が低下するだけでなく、KF等との反応により生成した固形化合物が粉じんとなって作業環境を悪化させる問題も生ずる。

[0009] このような背景から、フラックスが部分的に塗布されたアルミニウム構造体のろう付性を向上させることができるブレージングシート、つまり、フラックスろう付と、フラックスレスろう付との両方に使用可能なブレージングシートの開発が強く望まれていた。さらに、このようなブレージングシートは、フラックスを部分的に塗布して行う、いわば部分的なフラックスレスろう付だけではなく、フラックスを被接合部全体に塗布する完全なフラックスろう付、及び、フラックスを一切塗布せずに行う完全なフラックスレスろう付のいずれのろう付にも使用することができ、非常に広い用途に適用可能なものとなる。

[0010] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、フラックスを使用し行うろう付と、フラックスを使用せずに行うろう付との両方に適用可能なブレージングシート及びその製造方法、並びにこのブレージングシートを用いて行うろう付方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一態様は、不活性ガス雰囲気中においてフラックスを使用し行うろう付及びフラックスを使用せずに行うろう付の両方に適用可能なブレージングシートであって、

アルミニウム材よりなる心材と、

Mg（マグネシウム）：0.40～3.0質量%を含有し、残部がAl（アルミニウム）及び不可避免の不純物からなる化学成分を有し、上記心材上に積層された中間材と、

Si（シリコン）：6.0～13.0質量%を含有し、Mg：0.050質量%未満に規制され、残部がAl及び不可避免の不純物からなる化学成分を有し、上記中間材上に積層されたろう材とを有し、

上記中間材中のMg含有量をM〔質量%〕、上記中間材の厚さを t_i 〔 μm 〕、上記ろう材の厚さを t_r 〔 μm 〕とした場合に、下記式（1）の関係を満

たしている、ブレイジングシートにある。

$$t_f \geq 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7 \quad \dots (1)$$

[0012] 本発明の他の態様は、上記の態様のブレイジングシートの製造方法であって、

上記積層構造のクラッド板を準備し、

該クラッド板を酸またはアルカリによりエッチングする、ブレイジングシートの製造方法にある。

[0013] 本発明の更に他の態様は、上記の態様のブレイジングシートを有するアルミニウム構造体のろう付方法であって、

上記ブレイジングシートを含む上記アルミニウム構造体と、該アルミニウム構造体における被接合部の一部に塗布されたフッ化物系フラックスとを有する被処理物を組み立て、

不活性ガス雰囲気中において上記被処理物をろう付する、アルミニウム構造体のろう付方法にある。

発明の効果

[0014] 上記ブレイジングシートは、上記心材の片面または両面に、上記特定の化学成分を有する上記中間材及び上記ろう材を有している。そして、上記ブレイジングシートは、上記中間材中のMg含有量M〔質量％〕、上記中間材の厚さ t_i 〔 μm 〕及び上記ろう材の厚さ t_f 〔 μm 〕とした場合に、上記式（1）の関係を満たしている。上記ブレイジングシートは、単に上記心材、上記中間材及び上記ろう材の化学成分を規定しただけでなく、上記式（1）の関係を満たすように上記中間材中のMg含有量M〔質量％〕、上記中間材の厚さ t_i 〔 μm 〕及び上記ろう材の厚さ t_f 〔 μm 〕を設定することにより、フラックスが部分的に塗布された被処理物のろう付性を向上させることができる。

[0015] 即ち、上記ブレイジングシートを含むアルミニウム構造体のろう付を行う場合には、まず、上記ブレイジングシートを含む上記アルミニウム構造体と、該アルミニウム構造体における被接合部の一部に塗布されたフッ化物系フ

ラックスとを有する被処理物が組み立てられる。この被処理物を不活性ガス雰囲気中において加熱すると、上記中間材中のMgが上記ブレージングシートの表面に向かって徐々に拡散する。

[0016] 上記被接合部の温度がフッ化物系フラックスの融点である562℃程度に到達すると、上記フラックスが溶融し、酸化皮膜を破壊し始める。上記ブレージングシートは、上記ろう材の厚さを上記特定の範囲とすることにより、上記フラックスが溶融し始めた時点で表面に到達しているMgの量を、従来のブレージングシートより低減することができる。そのため、上記フラックスが塗布された上記被接合部においては、上記フラックスとMgとの反応を抑制することができる。その結果、良好なフィレットを形成することができる。

[0017] 一方、上記ろう材中においては、上記中間材から進入した高濃度のMgが上記ろう材中のSiとともにAl-Mg-Si三元共晶を形成する。そのため、上記フラックスの融点よりもわずかに高い565℃程度の温度で、上記ろう材が局部的に溶融し始める。更に温度が上昇して570～577℃に到達すると、上記ろう材中のMg拡散の速度が飛躍的に速くなる。

[0018] そして、上記フラックスが塗布されていない上記被接合部においては、上記フラックスによるろう付が開始された後に大量のMgが上記ブレージングシートの表面に到達し、上記被接合部に存在する酸化皮膜が一気に脆弱化される。その結果、上記フラックスを用いることなく良好なフィレットを形成することができる。

[0019] このように、上記ブレージングシートによれば、上記フラックスが部分的に塗布されたアルミニウム構造体のろう付において、上記フラックスが塗布されている上記被接合部及び塗布されていない上記被接合部の両方のろう付性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1における、隙間充填試験用の試験体の側面図である。

[図2]実施例2における、中空部材を備えた試験体の平面図である。

[図3]図2のIII-III線矢視断面図である。

発明を実施するための形態

- [0021] 上記ブレージングシートにおいて、上記中間材及び上記ろう材は、心材の少なくとも片面に設けられていればよい。心材における、上記中間材及びろう材が設けられていない側の面には、公知のろう材や犠牲陽極材などを設けてもよい。
- [0022] また、上記中間材及び上記ろう材を心材の両面に設けることもできる。この場合には、各面において、上記式(1)を満たすように中間材中のMg含有量M[質量%]、上記中間材の厚さ t_i [μm]及び上記ろう材の厚さ t_f [μm]を設定することが好ましい。
- [0023] <心材>
- 上記心材は、例えば、Mg:0.20~0.80質量%を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなる化学成分を有していてもよい。心材中のMgは、ろう付の加熱によりブレージングシートの表面へ向かって拡散し、Mgによる酸化皮膜の脆弱化をより促進することができる。その結果、フラックスが塗布されていない被接合部におけるろう付性をより向上させることができる。
- [0024] また、心材中のMgは、570℃以上の温度領域における材料表面へのMg拡散量の増大に有効であり、特に、昇温速度が遅い場合においてMg拡散量の増大に顕著に影響する。
- [0025] 上記の効果を十分に得る観点からは、心材中のMg量を0.20質量%以上とすることが好ましい。一方、Mg量が過度に多い場合には、含有量に見合った効果を得ることが難しい。更に、この場合には、ブレージングシート表面へのMgの拡散量が過度に多くなることを回避するために、中間材あるいはろう材の化学成分が制限を受けるおそれがある。これらの問題を回避する観点から、心材中のMg量を0.80質量%以下とすることが好ましい。
- [0026] また、心材は、必要に応じて、Mn(マンガン):1.8質量%以下、Si:1.2質量%以下、Fe(鉄):1.0質量%以下、Cu(銅):1.

5質量%以下、Zn（亜鉛）：0.8質量%以下、Ti（チタン）：0.2質量%以下、Zr（ジルコニウム）：0.5質量%以下のうち1種または2種以上を更に含有しても良い。これらの元素は、例えば、ろう付後のアルミニウム構造体において要求される機械特性等に応じて適宜選択することができる。

[0027] <中間材>

中間材は、心材上に積層されており、Mg：0.40～3.0質量%を含み、残部がAl及び不可避免的不純物からなる化学成分を有している。

[0028] ・Mg（マグネシウム）：0.40～3.0質量%

中間材中のMg量を上記特定の範囲とすることにより、フラックスが塗布されている被接合部及び塗布されていない被接合部の両方におけるろう付性を向上させることができる。中間材中のMg量が0.40質量%未満の場合には、ブレイジングシート表面に到達するMg量が不足するため、フラックスが塗布されていない被接合部のろう付性が低下するおそれがある。一方、中間材中のMg量が3.0質量%を超える場合には、ブレイジングシート表面に到達するMg量が過度に多くなるため、フラックスが塗布されている被接合部におけるろう付性の悪化を招く。

[0029] 中間材は、必要に応じて、Si、Zn、Be及びBiのうち1種または2種以上を更に含んでもよい。

[0030] ・Si（シリコン）：3.0～12.0質量%

中間材中にSiを添加することにより、加熱温度が570℃以上の温度領域において中間材内のMg拡散速度を増大させることができる。また、中間材中にSiを添加することにより、中間材をろう材と同時に溶融させ、ろう材の溶融開始と同時に大量のMgをブレイジングシート表面に供給することができる。これらの効果は、フラックスが塗布されていない被接合部のろう付性の向上に有効であり、特に加熱速度が速い場合には卓越した効果を発揮する。

[0031] 上記の効果を十分に得る観点からは、中間材中のSi量を3.0質量%以

上とすることが好ましい。一方、S i 量が過度に多い場合には、含有量に見合った効果を得ることが難しい上、粗大S i 粒が生成しやすくなる。これらの問題を回避する観点から、S i 量は12.0質量%以下とすることが好ましい。

[0032] ・Z n（亜鉛）：0.90～6.0質量%

中間材中にZ nを添加することにより、中間材を犠牲陽極材として機能させ、ひいてはろう付後の耐食性を向上させることができる。中間材中のZ n量を0.90質量%以上とすることにより、耐食性の向上効果を十分に得ることができる。一方、Z nの量が過度に多い場合には、中間材の融点が低下するため、熔融ろうの中間材への浸透が起こり易くなる。その結果、ろう付性の悪化を招くおそれがある。ろう付性の悪化を回避する観点からは、Z n量6.0質量%以下とすることが好ましい。

[0033] なお、中間材中にS iが含まれている場合には、中間材がろう材としても機能することがある。このとき、中間材中に更にZ nが含まれていると、熔融ろうが高濃度のZ nを含有することになる。そのため、このろうによって形成されたフィレットにおいて優先腐食が発生し、耐食性の低下を招くおそれがある。このような問題を回避するため、中間材中にS i及びZ nのいずれか一方が含まれている場合には、他方の添加を避けることが好ましい。

[0034] ・B e（ベリリウム）：0.050～0.20質量%

中間材中のB eは、ろう付時の加熱中にブレージングシート表面へ向かって拡散し、 Al_2O_3 より構成された酸化皮膜中にB eを含む酸化物を形成することができる。この酸化物は、酸化皮膜を脆弱化する効果を有している。B e量を0.050質量%以上とすることにより、上記酸化物による効果を十分に得ることができ、ひいてはろう付性をより向上させることができる。一方、B e量が過度に多い場合には、上記酸化物の量が過度に多くなり、かえってろう付性の悪化を招くおそれがある。このような問題を回避する観点から、B e量は0.20質量%以下とすることが好ましい。

[0035] ・B i（ビスマス）：0.050～0.30質量%

中間材中のB i は、ろう付時の加熱中にブレージングシート表面へ向かって拡散する。そして、熔融ろうが形成された際に、その表面張力を低下させる作用を有している。B i 量を0.050質量%以上とすることにより、熔融ろうの表面張力を十分に低下させることができ、ひいてはろう付性をより向上させることができる。一方、B i 量が過度に多い場合には、ブレージングシートの製造過程において、表面に強固な酸化皮膜が形成される、あるいは、ろう付加熱中の再酸化が生じ易くなるおそれがある。そのため、B i 量が過度に多い場合には、かえってろう付性の悪化を招くおそれがある。ろう付性の悪化を回避する観点から、B i 量は0.30質量%以下とすることが好ましい。

[0036] <ろう材>

ろう材は、中間材上に積層されており、S i : 6.0~13.0質量%を含有し、M g : 0.050質量%未満に規制され、残部がA l 及び不可避免の不純物からなる化学成分を有している。

[0037] ・S i : 6.0~13.0質量%

ろう材中のS i 量を上記特定の範囲とすることにより、ろう付加熱時に十分な量の熔融ろうを生成することができる。ろう材中のS i 量が6.0質量%未満の場合には、生成する熔融ろうの量、及び、流動可能なろうの量が不足するため、健全なフィレットを形成することが難しくなる。一方、ろう材中のS i 量が13.0質量%を超える場合には、ろう材中に粗大な初晶S i 粒が形成され、ブレージングシートに熔融穴を生じやすくなる。また、この場合には、材料の圧延製造時に割れが発生しやすくなる。

[0038] ・M g : 0.050質量%未満

ろう材中に存在するM g は、ろう付加熱中にフラックスと容易に反応し、フラックスが塗布された被接合部のろう付性の悪化を招く。当該被接合部のろう付性を向上させるためには、ろう材中のM g 量を0.050質量%未満に規制する必要がある。

[0039] ・B i : 0.004~0.20質量%

ろう材は、必要に応じて $B_i : 0.004 \sim 0.20$ 質量% を更に含有していてもよい。この場合には、ろう付性をより向上させることができる。なお、ろう材中の B_i の作用効果及びその限定理由は、中間材中の B_i と同様である。

[0040] 上記ブレイジングシートにおいては、心材、中間材及びろう材の化学成分を上記した範囲とした上で、更に、上記中間材中の Mg 含有量 M [質量%]、上記中間材の厚さ t_i [μm] 及び上記ろう材の厚さ t_f [μm] が下記式 (1) の関係を満たしている。

$$t_f \geq 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7 \quad \dots (1)$$

[0041] 上記式 (1) は、以下の考え方に基づいて決定された関係式である。

一般的なフラックスろう付条件、即ち、 KF と AlF_3 とを含むフッ化物系フラックスを $3 \sim 5 g/m^2$ 程度塗布した条件においては、ろう材中の Mg 量が 0.20 質量% 以下であればろう付が可能であることが知られている。また、上記フラックスの溶融温度は $562^\circ C$ であり、溶融開始後、数秒程度で酸化皮膜を破壊する効果を発揮することも知られている。本発明者らは、これらの事項から、被接合部の温度が $570^\circ C$ に達した時点における、ブレイジングシート表面の Mg 濃度が 0.20 質量% 以下であれば、フラックスはその機能を発揮することができると推定した。

[0042] ブレイジングシート表面に到達する Mg 量は、材料因子の中では、主として中間材に含有される Mg 量と、中間材の厚さと、ろう材の厚さによって決定され则认为られる。材料因子としては、心材に含有される Mg 量の影響も考えられるが、心材中の Mg は、ろう材に到達するまでに中間材を経由する必要がある。そのため、心材中の Mg 量が極度に多くない限り、 $570^\circ C$ までの段階での影響は比較的少ない。

[0043] また、加熱因子としては、 $450^\circ C$ 以上の温度領域における昇温速度が Mg 量に影響すると考えられる。昇温速度が速い場合には、温度上昇に要する時間が短くなるため、昇温速度が遅い場合に比べて表面に到達する Mg 量が少なくなる。また、量産設備におけるろう付時の加熱条件は、 $450^\circ C$ に達

してから600℃に達するまでの昇温時間が12分程度、あるいはそれよりも短くなるように設定されていることが多い。

[0044] 従って、450℃から600℃までの昇温時間が12分となる昇温速度において、被接合部の温度が570℃に達した時点でのブレイジングシート表面のMg濃度が0.20質量%以下となるように各層を構成することにより、加熱速度によらずフラックスとMgの過剰な反応を避けることが可能であると考えられる。本発明者らは、以上の考え方にに基づき、450℃から600℃までの昇温時間を12分とし、中間材中のMg含有量M〔質量%〕及び中間材の厚さ t_i 〔 μm 〕を種々変更したときの拡散シミュレーションを実施し、570℃におけるブレイジングシート表面のMg濃度が0.20質量%以下となるろう材の厚さ t_f 〔 μm 〕を算出した。上記式(1)は、これら多数の拡散シミュレーションの結果に基づいて決定された関係式である。

[0045] ろう材の厚さ t_f 〔 μm 〕が上記式(1)を満たさない場合には、フラックスが溶融し始める時点において、ブレイジングシート表面に到達しているMg量が過度に多くなるため、フラックスがMgと反応して消費される。その結果、フラックスが塗布された被接合部におけるろう付性が悪化する。

[0046] 上記ブレイジングシートは、更に、上記中間材と上記ろう材との間及び／または上記ブレイジングシートの最表面に配置されたMg拡散抑制層を有していてもよい。この場合には、中間材からブレイジングシート表面へのMgの拡散量をより低減することができる。その結果、Mgとフラックスとの反応によるろう付性の悪化をより確実に回避することができる。

[0047] Mg拡散抑制層は、Mg：0.050質量%未満、Si：0.050質量%未満に規制されたアルミニウム材から構成されていることが好ましい。Mg拡散抑制層中のMg量が過度に多い場合には、そのMgがろう材へ拡散することにより、Mg拡散抑制層の効果が損なわれるおそれがある。また、Mg拡散抑制層中のSi量が過度に多い場合には、Mg拡散抑制層におけるMgの拡散速度が早くなるため、Mg拡散抑制層の効果が損なわれるおそれがある。Mg拡散抑制層中のMg量を0.050質量%未満、Si量を0.0

50質量%未満とすることにより、Mg拡散抑制層の効果を十分に得ることができる。

[0048] なお、Mg拡散抑制層中には、Mg及びSi以外の元素が存在していてもよいが、Cu等の融点を低下させる作用を有する元素は、Mgの拡散速度の増大を回避する観点から好ましくない。

[0049] Mg拡散抑制層の厚さの合計は、ろう材の厚さの15%以下であることが好ましい。この場合には、ろう材が溶融した後に、Mg拡散抑制層を速やかに溶融ろう中に溶解させることができる。その結果、ろう材が溶融した後のMgの拡散速度を向上させ、フラックスが塗布されていない被接合部において、十分なろう付性を容易に確保することができる。

[0050] Mg拡散抑制層が設けられている場合には、その厚みの分、被接合部の温度が570℃に達した時点でのブレージングシート表面のMg濃度が低くなる。本発明者らは、中間材中のMg含有量M〔質量%〕及び中間材の厚さ t_i 〔 μm 〕に加えてMg拡散抑制層の厚み t_m 〔 μm 〕を種々変更したときの拡散シミュレーションを実施した。その結果、Mg拡散抑制層が存在する場合には、下記式(2)の関係を満たすことにより、570℃におけるブレージングシート表面のMg濃度を0.20質量%以下とすることができることを見出した。なお、下記式(2)における記号 t_f は、ろう材の厚み〔 μm 〕である。

$$t_f \geq 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7 - t_m \quad \dots (2)$$

[0051] 上記ブレージングシートは、例えば、その積層構造を構成する各層の元板を準備し、これらをクラッド接合することにより、作製することができる。また、心材、中間材及びろう材を含む積層構造のクラッド板を準備した後、該クラッド板を酸またはアルカリによりエッチングしてもよい。この場合には、製造過程においてクラッド板の表面に形成された厚くて強固な酸化皮膜を除去し、自然酸化皮膜に置き換えることができる。この自然酸化皮膜は、フラックスやMg等によって容易に破壊される。そのため、ろう付性をより向上することができる。

- [0052] クラッド板のエッチングは、ろう付の前であれば、どの段階で行ってもよい。例えば、クラッド板の製造直後にエッチングを行ってもよいし、クラッド板を所望の形状に成形加工した後にエッチングを行ってもよい。
- [0053] また、エッチングを行った後、ブレイジングシート表面に圧延油などを薄く塗布してもよい。この場合には、エッチングの後に、例えば結露による材料表面の酸化等によりブレイジングシートが劣化することをより長期間に渡って抑制することができる。
- [0054] 上記ブレイジングシートを用いて行うろう付においては、まず、ブレイジングシートを含むアルミニウム構造体と、このアルミニウム構造体における被接合部の一部に塗布されたフッ化物系フラックスとを有する被処理物の組み立てを行う。フラックスを塗布する前に、必要に応じてブレイジングシートのエッチングを行ってもよい。この場合には、エッチングにより置き換えられた自然酸化皮膜がより脆弱な状態でろう付を行うことができる。そのため、より確実にろう付性を向上させることができる。
- [0055] アルミニウム構造体の具体的な構成は特に限定されるものではない。例えば、アルミニウム構造体は、上記ブレイジングシートから構成され、そのろう材同士が当接している当接部を備えた中空部材を有していてもよい。前述のとおり、従来のフラックスレスろう付法においては、中空部材をろう付したときに、その外表面においてフィレット切れなどの接合不良が発生しやすいという問題があった。
- [0056] これに対し、上記ブレイジングシートを用いることにより、例えば中空部材の当接部などの、フィレット切れが発生しやすい部分に予めフラックスを塗布してろう付を行うことができる。その結果、フラックスレスろう付法によるフラックス残渣の低減という利点を活かしつつろう付性を改善することができる。
- [0057] フラックスの塗布は、アルミニウム構造体を組み立てた後に行ってもよい。また、アルミニウム構造体の構成部品に予めフラックスを塗布し、これを用いてアルミニウム構造体を組み立てることもできる。フラックスの塗布量

は、例えば、 $3 \sim 5 \text{ g/m}^2$ とすることができる。

- [0058] 上記被処理物を組み立てた後、不活性ガス雰囲気中において被処理物をろう付する。ろう付時の雰囲気、昇温速度及びろう付温度等の諸条件は、公知の条件から適宜選択することができる。

実施例

- [0059] 上記ブレージングシートの実施例を以下に説明する。なお、本発明のブレージングシート及びその製造方法並びにろう付方法の態様は以下の実施例の態様に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜構成を変更することができる。
- [0060] 本例においては、以下の手順により表1及び表2に示すブレージングシート（供試材1～31）を準備した。まず、表1及び表2に示す化学成分を有する心材、中間材、ろう材及びMg拡散抑制層の元板を準備した。
- [0061] 心材の元板については、連続鋳造により造塊した鋳塊を、縦寸法、横寸法及び厚さが所定の寸法となるように面削した。なお、縦寸法及び横寸法は163mmとした。ろう材の元板については、連続鋳造により造塊した鋳塊を所定の厚さとなるまで熱間圧延した後、縦寸法及び横寸法が心材の元板と同一になるように切断した。中間材及びMg拡散抑制層の元板については、連続鋳造により造塊した鋳塊を厚さ3mmまで熱間圧延した後、所定の厚さとなるまで冷間圧延した。その後、縦寸法及び横寸法が心材の元板と同一になるように切断した。
- [0062] これらの元板を表1及び表2に示す積層構造の通りに重ね合わせ、常法によりクラッド圧延を行って厚さ0.4mmの軟質クラッド板とした。以上により、供試材1～31を作製した。なお、本例において準備した供試材は、いずれも心材の片面にろう材等が積層された、いわゆる片面ブレージングシートである。
- [0063] Mg拡散抑制層を有しない供試材については、中間材中のMg含有量M〔質量%〕及び中間材の厚さ t_i 〔 μm 〕の値を用い、下記式（1）'により得られる t_{fmin} 〔 μm 〕の値を表1及び表2に示した。

$$t_{fmin} = 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7 \quad \dots (1)'$$

[0064] また、Mg拡散抑制層を有する供試材については、中間材中のMg含有量M〔質量％〕、中間材の厚さ t_i 〔 μm 〕及びMg拡散抑制層の厚さの合計 t_m 〔 μm 〕の値を用い、下記式(2)'により得られる t_{fmin} 〔 μm 〕の値を表1及び表2に示した。

$$t_{fmin} = 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7 - t_m \quad \dots (2)'$$

[0065] 上記式(1)'及び式(2)'により得られる t_{fmin} の値は、450℃から600℃までの昇温時間が12分となる昇温速度において、被接合部の温度が570℃に達した時点でのブレージングシート表面のMg濃度を0.20質量％以下とするために必要なろう材の厚さの最小値に相当する値である。各供試材のろう材の厚さ t_f が t_{fmin} の値以上の場合には、上記式(1)または上記式(2)の関係が満たされている。

[0066]

[表1]

(表1)

供試材 記号	積層構造	化学成分(質量%)						厚さ (μ m)	t_{fmin} (μ m)
		Si	Mg	Mn	Zn	Bi	Be		
1	ろう材	10	—	—	—	—	—	30	—
	心材	—	—	1.2	—	—	—	370	
2	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	17.77
	中間材	—	0.4	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	360	
3	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	21.89
	中間材	—	0.6	—	—	—	—	10	
	心材	—	0.6	1.2	—	—	—	360	
4	ろう材	10	—	—	—	—	—	30	21.89
	中間材	—	0.6	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	360	
5	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	28.92
	中間材	—	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	364	
6	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	28.92
	中間材	10	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	364	
7	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	40	36.37
	中間材	—	2.5	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	350	
8	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	40	31.19
	中間材	—	3	—	—	—	—	5	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	355	
9	Mg拡散抑制層	—	—	—	—	—	—	4	24.92
	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	
	中間材	—	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	356	
10	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	24.92
	Mg拡散抑制層	—	—	—	—	—	—	4	
	中間材	—	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	356	
11	Mg拡散抑制層	—	—	—	—	—	—	2	24.92
	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	
	Mg拡散抑制層	—	—	—	—	—	—	2	
	中間材	10	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	356	
12	ろう材	6	—	—	—	0.02	—	30	28.92
	中間材	—	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	364	
13	ろう材	13	—	—	—	0.02	—	30	28.92
	中間材	—	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	364	
14	ろう材	10	—	—	—	0.004	—	30	28.92
	中間材	—	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	364	
15	ろう材	10	—	—	—	0.2	—	30	28.92
	中間材	—	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	364	
16	ろう材	10	—	—	—	0.02	—	30	28.92
	中間材	3	1.2	—	—	—	—	10	
	心材	—	—	1.2	—	—	—	364	

[表2]

(表2)

供試材 記号	積層構造	化学成分(質量%)						厚さ (μm)	t_{min} (μm)
		Si	Mg	Mn	Zn	Bi	Be		
17	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	28.92
	中間材	12	1.2	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
18	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	28.92
	中間材	-	1.2	-	0.9	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
19	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	28.92
	中間材	-	1.2	-	6	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
20	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	17.77
	中間材	-	0.4	-	-	-	-	10	
	心材	-	0.2	1.2	-	-	-	360	
21	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	17.77
	中間材	-	0.4	-	-	-	-	10	
	心材	-	0.8	1.2	-	-	-	360	
22	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	28.92
	中間材	-	1.2	-	-	-	0.05	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
23	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	28.92
	中間材	-	1.2	-	-	0.05	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
24	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	10.74
	中間材	-	0.2	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	360	
25	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	41.14
	中間材	-	4	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	360	
26	ろう材	5	-	-	-	0.02	-	30	28.92
	中間材	-	1.2	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
27	ろう材	15	-	-	-	0.02	-	30	28.92
	中間材	10	1.2	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
28	ろう材	10	-	-	-	0.30	-	30	28.92
	中間材	-	1.2	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	364	
29	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	36.37
	中間材	-	2.5	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	360	
30	Mg拡散抑制層	-	-	-	-	-	-	6	22.92
	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	
	中間材	-	1.2	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	354	
31	ろう材	10	-	-	-	0.02	-	30	15.89
	Mg拡散抑制層	-	-	-	-	-	-	6	
	中間材	-	0.6	-	-	-	-	10	
	心材	-	-	1.2	-	-	-	356	

[0068] (実施例1)

本例は、上記の供試材を用いて隙間充填試験を行った例である。隙間充填試験用の試験体(図1参照)は、以下の方法により作製した。まず、供試材

から、幅 25 mm、長さ 60 mm の水平板 2 を採取した。また、水平板 2 とは別に、JIS A3003 合金よりなる幅 25 mm、長さ約 55 mm、厚さ 1 mm の垂直板 3 を準備した。アセトンを用いて水平板 2 及び垂直板 3 を脱脂した後、これらを図 1 に示すように組みつけて試験体 1 を作製した。

[0069] 図 1 に示すように、垂直板 3 は、水平板 2 に対して直交する向きに配置されており、垂直板 3 の長手方向の一端 31 が水平板 2 のろう材 21 に当接している。また、垂直板 3 の長手方向の他端 32 と水平板 2 との間には、直径 1.6 mm のステンレス鋼製丸線よりなるスペーサー 4 が挟持されている。より具体的には、スペーサー 4 は、垂直板 3 が水平板 2 に当接する位置（一端 31）から水平方向に 55 mm 離れている。また、試験体 1 を上面視したときに、垂直板 3 の他端 32 は、スペーサー 4 及び水平板 2 の長手方向の端部 201 と一致するように配置されている。

[0070] 表 3 に示す一部の試験体については、水平板 2 を脱脂した後、垂直板 3 を組み付ける前に、ろう材 21 の表面にフッ化物系フラックスを塗布し、大気中で乾燥させた。フラックスとしては、KF と AlF_3 とを含む $KF-AlF_3$ 系フラックスまたは CsF を含む CsF 系フラックスのいずれかを使用した。また、フラックス塗布前の質量と塗布・乾燥後の質量とを電子天秤により測定し、両者の差をフラックスの塗布量とした。

[0071] ろう付加熱には内容積 0.4 m³ の予熱室とろう付室を備えた二室型炉からなる窒素ガス炉を使用した。予熱室にて試験体の温度が 450℃ に達したところで試験体をろう付室に移動し、到達温度 600℃ でろう付接合した。ろう付け条件としては、窒素ガス炉の各室に 30 m³/h の窒素ガスを送り込み、450℃ に達してから 600℃ に達するまでの所要時間が約 12 分となる条件で昇温した。なお、加熱終了時のろう付室の酸素濃度は 7～10 ppm であった。ろう付室にて試験体の温度が 600℃ に到達した後、直ちに試験体を予熱室に移動させ、予熱室にて 570℃ まで冷却後に試験体を取り出して大気中で冷却した。

[0072] 以上によりろう付を行った試験体の隙間充填長さ及びフィレット外観を評

価した。表3の「隙間充填長さ」の欄には、ろう付後の各試験体1において、水平板2と垂直板3との間にろう22が充填された長さ（図1、符号L参照）を記載した。また、表3の「フィレット形状」の欄には、フィレットが均一な形状である場合には記号「A+」、フィレット形状はやや不均一だが、連続してフィレットが形成されている場合には記号「A」、フィレット形状が不安定あるいは垂直材の左右でフィレット長さが異なる場合には記号「B」、フィレット未形成あるいは顕著なフィレット切れが発生した場合には記号「C」を記載した。なお、記号「B」及び記号「C」で示される状態は、実用上問題があるため、不合格と判定した。

[0073]

[表3]

(表3)

試験体 記号	供試材 記号	エッチング処理		フラックス		隙間充填長 さ (mm)	フィレット形 状
		処理液	実施工程	種別	塗布量 (g/m ²)		
A1	1	-	-	KF-AIF ₃ 系	3	15	A+
A2	2	1%HF	組み立て時	-	-	12	A
A3	2	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	3	18	A+
A4	2	-	-	KF-AIF ₃ 系	3	16	A+
A5	3	5%NaOH	シート製造時	-	-	14	A+
A6	3	-	-	KF-AIF ₃ 系	3	14	A+
A7	4	-	-	-	-	12	A
A8	5	-	-	-	-	13	A
A9	5	-	-	KF-AIF ₃ 系	7	15	A+
A10	8	-	-	-	-	16	A+
A11	8	-	-	KF-AIF ₃ 系	7	13	A
A12	8	-	-	CsF系	7	17	A+
A13	9	-	-	KF-AIF ₃ 系	3	16	A+
A14	10	-	-	KF-AIF ₃ 系	3	15	A+
A15	11	-	-	KF-AIF ₃ 系	3	15	A+
A16	20	1%HF	シート製造時	-	-	13	A
A17	21	1%HF	シート製造時	-	-	15	A+
A18	21	-	-	KF-AIF ₃ 系	3	13	A
A19	22	-	-	-	-	16	A+
A20	23	-	-	-	-	14	A+
A21	24	1%HF	組み立て時	-	-	9	B
A22	25	-	-	KF-AIF ₃ 系	7	6	C
A23	25	-	-	CsF系	7	8	B
A24	28	1%HF	組み立て時	-	-	13	B
A25	29	-	-	KF-AIF ₃ 系	7	8	B
A26	30	-	-	-	-	6	B
A27	31	-	-	-	-	9	B

[0074] 試験体 A 1 は、標準的な条件によりフラックスろう付を行った例である。

試験体 A 1 においては、KF-AIF₃系フラックスをろう材面に 3 g/m²塗布することによって、長さ 15 mm の均一なフィレットを形成することができた。

[0075] 試験体 A 2 ～ A 2 0 の結果から、上記特定の積層構造を備えた供試材 2 ～ 5、供試材 8 ～ 1 1 及び供試材 2 0 ～ 2 3 は、フラックスが塗布された場合、及び、フラックスが塗布されていない場合のいずれについても、実用上問

題のないフィレットを形成可能であることが理解できる。

[0076] 具体的には、供試材 2、3 及び 9～11 は、試験体 A3、A4、A6 及び A13～A15 に示すように、標準的なフラックス塗付条件において、通常のフラックスろう付（試験体 A1）とほぼ同等の良好なフィレットを形成した。

供試材 5 は、試験体 A9 に示すように、KF-AIF₃系フラックスを 7 g / m²塗布することで良好なフィレットを形成した。

[0077] 供試材 8 は、試験体 A11 及び A12 に示すように、CsF 系のフラックスを 7 g / m²塗布することで、KF-AIF₃系フラックスよりも隙間充填長さが向上し、フィレット形状も安定した。これは、中間材中の Mg 量が比較的多い供試材 8 では、KF-AIF₃系フラックスと Mg との反応が起こりやすかったことが原因と考えられる。CsF 混合系のフラックスはコストがやや高いが、中間材の Mg 含有量が多い供試材 8 に限らず、本発明に係るブレージングシート全般に対して有効に作用すると考えられる。

また、供試材 8 は、中間材中の Mg 量が比較的多いため、試験体 A10 に示すように、フラックスを塗布しない条件において、エッチングを行わなくても良好なフィレットを形成した。

[0078] 一方、供試材 24 は、中間材中の Mg 量が少ないため、試験体 A21 に示すように、フラックスを塗布しない場合のろう付性が不十分となった。

供試材 25 は、中間材中の Mg 量が多いため、フラックスの塗布量を標準条件より多くしてもフラックスの機能が損なわれた。その結果、試験体 A22 に示すように、KF-AIF₃系フラックスを塗布した場合に顕著なフィレット切れを生じた。

[0079] また、供試材 25 は、試験体 A23 に示すように、KF-AIF₃系フラックスに比べて Mg との反応が起こりにくい CsF 系フラックスを塗布しても、実用上問題のないフィレットを形成することができなかった。

供試材 25 は、 t_{fin} の値がろう材の厚さよりも大きい。そのため、ろう材表面に到達した Mg との反応によってフラックスが消費され、その結果とし

てろうの濡れ性が低下したと考えられる。さらに、供試材 25 では、フラックスと Mg との反応によって生じた固形物がフィレットの形成を妨げたと考えられる。これらの結果、試験体 A 23 のろう付性が悪化したと考えられる。

[0080] 供試材 28 は、ろう材中の Bi 量が多いため、試験体 A 24 に示すように、フィレットの形成状態が不均一となった。また、表には記載しないが、ろう付後の試験体 A 24 におけるろう材表面は、黒色に変色した。

供試材 29 は、 t_{fin} の値がろう材の厚さよりも大きいため、試験体 A 25 に示すように、KF-AIF₃系フラックスを 7 g/m² 塗布しても実用上問題のないフィレットを形成することができなかった。

[0081] 供試材 30 は、最表面に厚い Mg 拡散抑制層が配置されているため、Mg 拡散障壁層が溶解しきれずに残留した。その結果、試験体 A 26 に示すように、フィレット形成が阻害された。

供試材 31 は、中間材とろう材の間に厚い Mg 拡散抑制層が配置されているため、中間材からブレイジングシート表面への Mg 拡散のタイミングが遅くなった。その結果、試験体 A 27 に示すように、実用上問題のないフィレットを形成することができなかった。

[0082] (実施例 2)

本例は、上記の供試材を用いて中空部材を作製し、この中空部材を備えたアルミニウム構造体のろう付性を評価した例である。本例の試験体は、以下の方法により作製した。供試材にプレス加工を施し、図 2 及び図 3 に示す円形カップ 61 を作製した。カップ 61 の直径は 30 mm とし、カップ 61 の底部 611 における中央に、直径 5 mm の通気孔 612 を形成した。カップ 61 の外周縁部にはフランジ 613 を形成した。また、カップ 61 は、ろう材が内側となるように形成した。

[0083] このカップ 61 とは別に、JIS A3003 合金からなるコルゲートフィン 7 を準備した。

[0084] カップ 61 及びコルゲートフィン 7 を脱脂した後、2 枚のカップ 61 及び

コルゲートフィン7を組み合わせ、図2及び図3に示す試験体5を組み立てた。試験体5は、2枚のカップ61からなる中空部材6と、中空部材6の内部に配置されたコルゲートフィン7とを有している。中空部材6は、カップ61のフランジ613同士が当接した当接部60を有している。また、コルゲートフィン7は、各カップ61の底部611に当接している。

[0085] 表4及び表5に示す試験体のうち一部のものについては、試験体を組み立てた後、ろう付の前に、当接部60における、外部空間に面するろう材の表面、または、当接部60全体のいずれかにフッ化物系フラックスを塗布した。フラックスの塗布量は、フラックス塗布量が既知である標準試料を別途準備し、試験体におけるフラックスの塗布状態と標準試料におけるフラックスの塗布状態とを目視比較することにより推定した。

[0086] この試験体を、実施例1と同様の方法によりろう付した。

[0087] ろう付後の試験体を切断し、当接部60における、外部空間に面した外側フィレットF1（図3参照）及び中空部材6の内部に存在する内側フィレットF2（図3参照）の形状を目視により観察した。内側フィレットF2には、具体的には、当接部60における、中空部材6の内部空間に面したフィレットと、コルゲートフィン7と底部611との間に形成されるフィレットとが含まれる。

[0088] 表4及び表5の「フィレット形状」の欄には、均一で大きなフィレットが形成されている場合には記号「A++」を、均一だがフィレットがやや小さい場合には記号「A+」を、小さいフィレットが連続して形成されている場合には記号「A」を、スティッチが発生した場合には記号「B」を、フィレット未形成あるいは顕著なフィレット切れの場合には記号「C」を記載した。なお、記号「B」及び記号「C」で示される状態は、実用上問題があるため、不合格と判定した。

[0089] ここで、上記の「スティッチ」とは、均一なフィレットの中に点状の窪みが断続的に発生しており、縫い目のように見える状態をいう。スティッチの発生は、酸化皮膜の破壊が途中段階であったことを示している。

[0090] [表4]

(表4)

試験体記号	供試材記号	エッチング処理		フラックス			フィレット形状	
		処理液	実施工程	種別	塗付位置	塗布量 (g/m ²)	外側フィレット F1	内側フィレット F2
B1	1	-	-	KF-AIF ₃ 系	当接部全体	3	A	A++
B2	1	-	-	KF-AIF ₃ 系	当接部全体	7	A++	A++
B3	2	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A++	A
B4	3	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A++	A
B5	4	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	3	A	A
B6	5	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B7	6	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B8	7	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A	A++
B9	8	1%HF	組み立て時	CsF系	外部のみ	7	A+	A++
B10	9	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A++	A++
B11	10	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A++	A++
B12	11	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	3	A+	A++
B13	12	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A	A
B14	13	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B15	14	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B16	15	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B17	16	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B18	17	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B19	18	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B20	19	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B21	20	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++
B22	21	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A	A++
B23	21	1%HF	組み立て時	CsF系	外部のみ	7	A++	A++
B24	21	-	-	CsF系	外部のみ	7	A+	A++
B25	22	-	-	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A	A
B26	23	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A+	A++

[0091]

[表5]

(表5)

試験体記号	供試材記号	エッチング処理		フラックス			フィレット形状	
		処理液	実施工程	種別	塗付位置	塗布量 (g/m ²)	外側フィレット F1	内側フィレット F2
B27	3	1%HF	組み立て時	-	-	-	B	A
B28	5	1%HF	組み立て時	-	-	-	B	A++
B29	8	1%HF	組み立て時	-	-	-	B	A++
B30	24	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A++	B
B31	25	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	C	A++
B32	25	1%HF	組み立て時	CsF系	外部のみ	7	B	A++
B33	26	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	B	B
B34	28	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	B	A
B35	29	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	B	A++
B36	30	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	B	B
B37	31	1%HF	組み立て時	KF-AIF ₃ 系	外部のみ	7	A	B

[0092] 試験体 B 1 は、標準的な条件によりフラックスろう付を行った例である。

試験体 B 1 においては、外側フィレット F 1、即ち、当接部 6 0 における、外部空間に面する部分に形成されたフィレットが、内側フィレット F 2 に比

べてやや小さくなった。

試験体 B 2 に示すように、一般的なフラックスろう付においては、フラックス塗布量を標準量よりも多くすることにより、外側フィレット F 1 を改善することができる。

[0093] これに対し、試験体 B 3 ～ B 2 6 の結果から、上記特定の積層構造を備えた供試材 2 ～ 2 3 は、少なくとも当接部 6 0 における外部空間に面する部分にフラックスを塗布することにより、中空部材 6 の外部及び内部の両方に、実用上問題のないフィレットを形成可能であることが理解できる。

[0094] これらの供試材の中でも、特に、M g 拡散抑制層を有する供試材 9 及び供試材 1 0 は、試験体 B 1 0 及び B 1 1 に示すように、M g 拡散抑制層がない以外は供試材 9 及び供試材 1 0 と同等の構成を有する供試材 5 に比べて、外側フィレット F 1 の形成状態を改善することができた。

また、ろう材の両面に M g 拡散障壁層を有する供試材 1 1 は、試験体 B 1 2 に示すように、フラックス塗布量を 3 g/m^2 に減じて、概ね良好な状態の外側フィレット F 1 を形成することができた。

[0095] 一方、試験体 B 2 7 ～ B 2 9 に示したように、上記特定の積層構造を有するブレージングシート（供試材 3、供試材 5 及び供試材 8）であっても、フラックスを使用せずに中空部材のろう付を行う場合には、外側フィレット F 1 にスティッチが発生した。

上記特定の積層構造を有さない供試材 2 4 ～ 3 1 においては、外側フィレット F 1 及び内側フィレット F 2 の少なくとも一方において、実用上問題のないフィレットを形成することができなかった。

[0096] （実施例 3）

本例は、ろう付が完了した後のブレージングシートの耐食性を評価した例である。本例においては、供試材から採取した縦 1 5 0 mm、横 5 0 mm の試験体を、縦方向が鉛直方向と平行になるようにしてろう付炉内に吊り下げ、実施例 1 と同様の条件でろう付を行った。ろう付が完了した後、溶融ろうが溜まった試験体の下部を切除した。

[0097] その後、J I S Z 2 3 7 1 に準拠した方法により塩水噴霧試験を行った。試験条件は、試験液：5 % N a C l 水溶液、p H : 6 . 8、試験温度：3 5 °Cとした。試験後に発生した腐食部の断面観察を行い、耐食性を評価した。表 6 中の「耐食性」の欄には、耐食性が極めて良好であった場合には記号「A +」を、耐食性が良好であった場合には記号「A」を記載した。

[0098] [表6]

(表6)

試験体記号	供試材記号	フラックス		耐食性
		種別	塗布量 (g/m ²)	
C1	1	KF-AIF ₃ 系	3	A
C2	4	-	-	A
C3	5	-	-	A
C4	5	KF-AIF ₃ 系	3	A
C5	5	KF-AIF ₃ 系	7	A
C6	5	CsF系	7	A
C7	18	-	-	A+
C8	18	KF-AIF ₃ 系	7	A+
C9	18	CsF系	7	A+
C10	19	-	-	A+
C11	19	KF-AIF ₃ 系	7	A+
C12	19	CsF系	7	A+

[0099] 表 6 から理解できるように、上記特定の積層構造を有する供試材 4 ～ 5 及び 1 8 ～ 1 9 は、フラックスを塗付する場合及び塗布しない場合のいずれにおいても、標準的なフラックスろう付（試験体 C 1）と同等の耐食性を示した。

また、中間材中に Z n が含有されている供試材 1 8 及び供試材 1 9 は、Z n の犠牲防食効果により、耐食性がさらに向上した。

請求の範囲

- [請求項1] 不活性ガス雰囲気中においてフラックスを使用して行うろう付及びフラックスを使用せずに行うろう付の両方に適用可能なブレージングシートであって、
- アルミニウム材よりなる心材と、
- Mg : 0.40～3.0質量%を含有し、残部がAl及び不可避免の不純物からなる化学成分を有し、上記心材上に積層された中間材と、
- Si : 6.0～13.0質量%を含有し、Mg : 0.050質量%未満に規制され、残部がAl及び不可避免の不純物からなる化学成分を有し、上記中間材上に積層されたろう材とを有し、
- 上記中間材中のMg含有量をM [質量%]、上記中間材の厚さを t_i [μm]、上記ろう材の厚さを t_f [μm]とした場合に、下記式(1)の関係を満たしている、ブレージングシート。
- $$t_f \geq 10.15 \times \ln(M \times t_i) + 3.7 \quad \dots (1)$$
- [請求項2] 上記ろう材は、更に、Bi : 0.004～0.20質量%を含有している、請求項1に記載のブレージングシート。
- [請求項3] 上記中間材は、更に、Si : 3.0～12.0質量%を含有している、請求項1または2に記載のブレージングシート。
- [請求項4] 上記中間材は、更に、Zn : 0.90～6.0質量%を含有している、請求項1または2に記載のブレージングシート。
- [請求項5] 上記中間材は、更に、Be : 0.050～0.20質量%及びBi : 0.050～0.30質量%のうち少なくとも一方を含有している、請求項1～4のいずれか1項に記載のブレージングシート。
- [請求項6] 上記心材は、Mg : 0.20～0.80質量%を含有するアルミニウム合金から構成されている、請求項1～5のいずれか1項に記載のブレージングシート。
- [請求項7] 上記ブレージングシートは、Mg : 0.050質量%未満、Si : 0.050質量%未満に規制されたアルミニウム材からなり、上記中

間材と上記ろう材との間及び／または上記ブレイジングシートの最表面に配置されたMg拡散抑制層を更に有しており、上記ろう材の厚さを100%とした場合の上記Mg拡散抑制層の厚さの合計値が15%以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載のブレイジングシート。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のブレイジングシートの製造方法であって、

上記積層構造のクラッド板を準備し、

該クラッド板を酸またはアルカリによりエッチングする、ブレイジングシートの製造方法。

[請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載のブレイジングシートを有するアルミニウム構造体のろう付方法であって、

上記ブレイジングシートを含む上記アルミニウム構造体と、該アルミニウム構造体における被接合部の一部に塗布されたフッ化物系フラックスとを有する被処理物を組み立て、

不活性ガス雰囲気中において上記被処理物をろう付する、アルミニウム構造体のろう付方法。

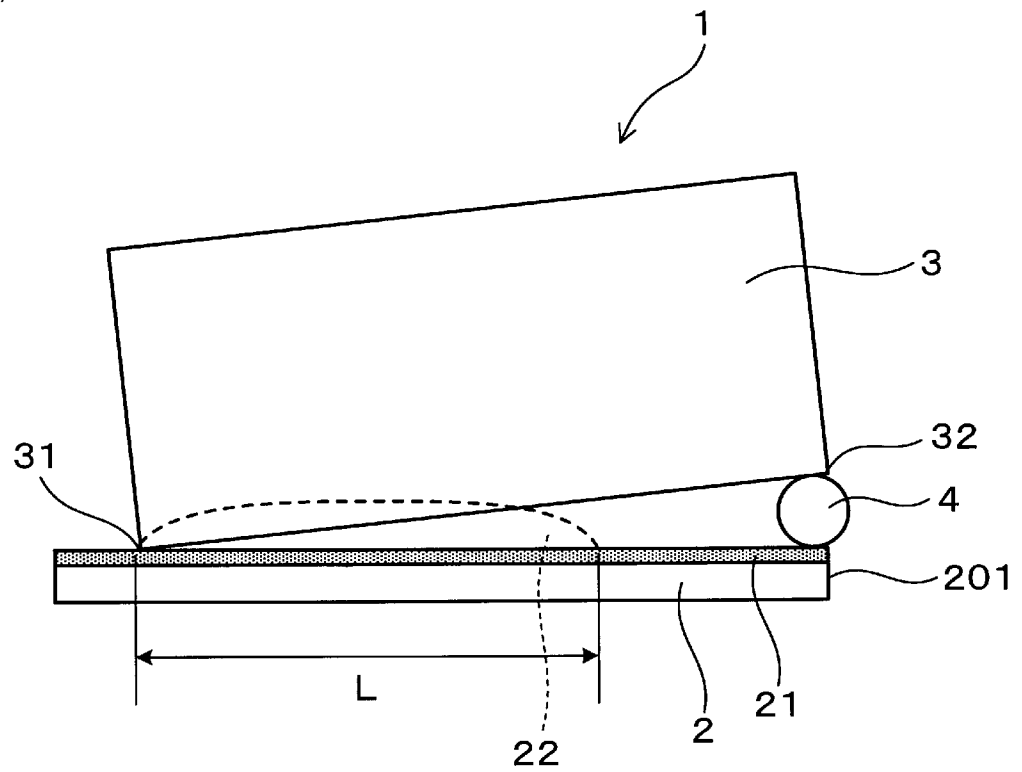
[請求項10] 上記ろう付を行う前の上記アルミニウム構造体は、上記ブレイジングシートから構成され、上記ろう材同士が当接している当接部を備えた中空部材を有している、請求項9に記載のアルミニウム構造体のろう付方法。

[請求項11] 予め、上記ブレイジングシートを酸またはアルカリによりエッチングし、

当該ブレイジングシートを用いて上記被処理物を組み立てる、請求項9または10に記載のアルミニウム構造体のろう付方法。

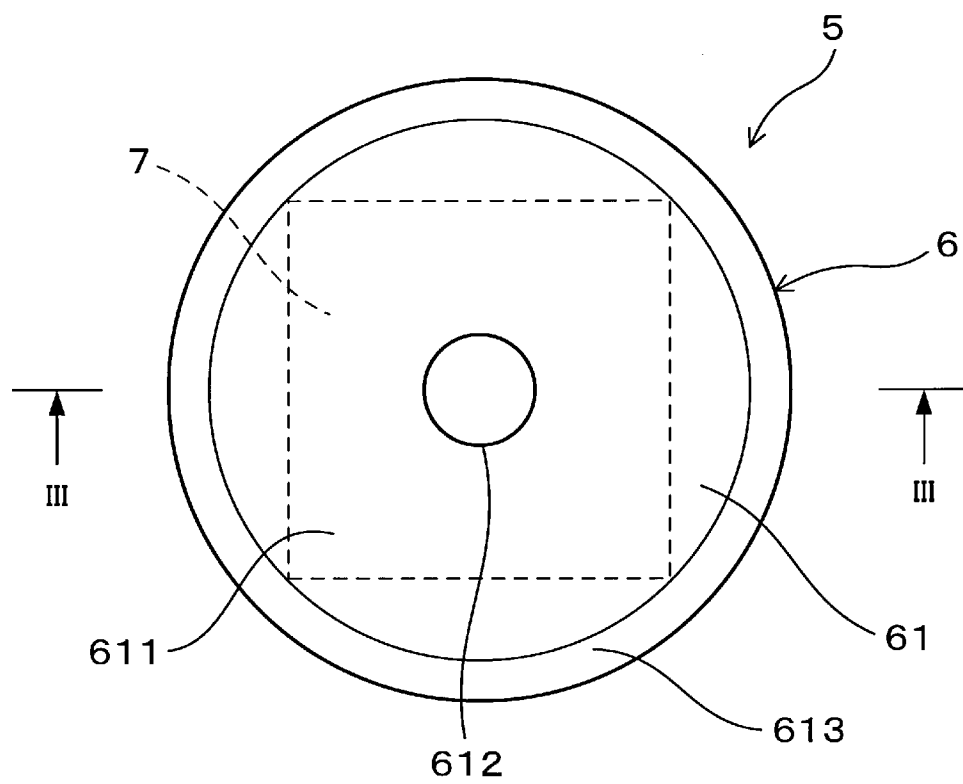
[図1]

(図 1)



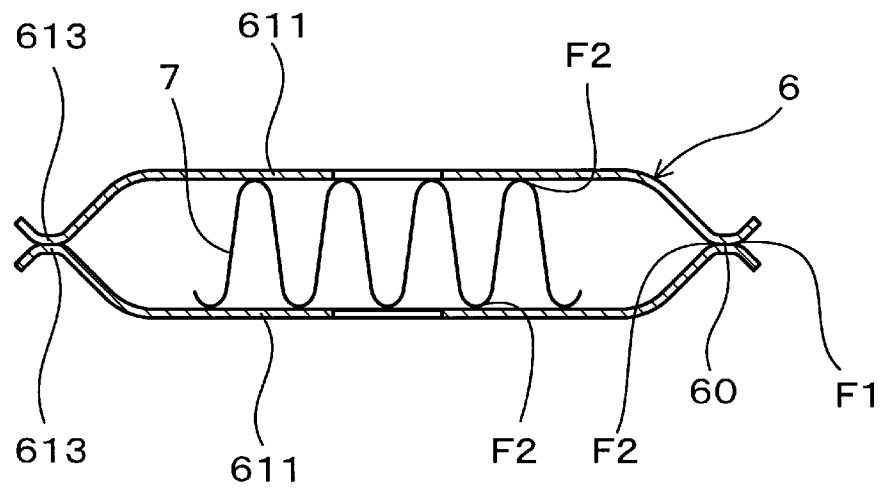
[図2]

(図 2)



[図3]

(図 3)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, B23K1/00(2006.01)i, B23K1/19(2006.01)i, B23K31/02(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)i, B23K101/14(2006.01)n, B23K103/10(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C21/00, B23K1/00, B23K1/19, B23K31/02, B23K35/14, B23K35/22, B23K35/28, B23K101/14, B23K103/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/056306 A1 (UACJ Corp.), 14 April 2016 (14.04.2016), table 1; claims; fig. 1 to 2; paragraph [0046] (Family: none)	5, 6, 8-11 1-4, 7
A	JP 2002-273598 A (Kobe Steel, Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), (Family: none)	1-11
A	JP 2013-233552 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), & US 2015/0118517 A1 & WO 2013/168669 A1 & EP 2848354 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 July 2017 (07.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-030861 A (UACJ Corp.), 16 February 2015 (16.02.2015), & US 2015/0037607 A1 & EP 2835211 A2	1-11
A	JP 2014-176892 A (UACJ Corp.), 25 September 2014 (25.09.2014), (Family: none)	1-11
A	JP 2013-220434 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 28 October 2013 (28.10.2013), (Family: none)	1-11
A	JP 2015-528852 A (Gränges Sweden AB), 01 October 2015 (01.10.2015), & US 2015/0165564 A1 & WO 2013/180630 A1 & EP 2855063 A1 & KR 10-2015-0021085 A & CN 104395028 A	1-11
A	JP 2004-025297 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 29 January 2004 (29.01.2004), & US 2004/0238605 A1 & WO 2003/028946 A1 & EP 1430988 A1 & CN 1561278 A & KR 10-0951504 B1	1-11
P,A	JP 2017-029989 A (UACJ Corp.), 09 February 2017 (09.02.2017), & WO 2017/018030 A1	1-11
P,A	JP 2016-215248 A (UACJ Corp.), 22 December 2016 (22.12.2016), & WO 2016/190199 A1	1-11
P,A	JP 2017-018996 A (UACJ Corp.), 26 January 2017 (26.01.2017), & WO 2017/010288 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, B23K1/00(2006.01)i, B23K1/19(2006.01)i, B23K31/02(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)i, B23K101/14(2006.01)n, B23K103/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C21/00, B23K1/00, B23K1/19, B23K31/02, B23K35/14, B23K35/22, B23K35/28, B23K101/14, B23K103/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2016/056306 A1 (株式会社UACJ) 2016.04.14, 表1, 請求の範囲, 図1-2, 【0046】 (ファミリーなし)	5, 6, 8-11 1-4, 7
A	JP 2002-273598 A (株式会社神戸製鋼所) 2002.09.25, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2013-233552 A (住友軽金属工業株式会社) 2013.11.21, & US 2015/0118517 A1 & WO 2013/168669 A1 & EP 2848354 A1	1-11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.07.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂巻 佳世

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4 K

4 4 2 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-030861 A (株式会社U A C J) 2015. 02. 16, & US 2015/0037607 A1 & EP 2835211 A2	1-11
A	JP 2014-176892 A (株式会社U A C J) 2014. 09. 25, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2013-220434 A (住友軽金属工業株式会社) 2013. 10. 28, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2015-528852 A (グランジェス・スウェーデン・アーベール) 2015. 10. 01, & US 2015/0165564 A1 & WO 2013/180630 A1 & EP 2855063 A1 & KR 10-2015-0021085 A & CN 104395028 A	1-11
A	JP 2004-025297 A (古河電気工業株式会社) 2004. 01. 29, & US 2004/0238605 A1 & WO 2003/028946 A1 & EP 1430988 A1 & CN 1561278 A & KR 10-0951504 B1	1-11
P, A	JP 2017-029989 A (株式会社U A C J) 2017. 02. 09, & WO 2017/018030 A1	1-11
P, A	JP 2016-215248 A (株式会社U A C J) 2016. 12. 22, & WO 2016/190199 A1	1-11
P, A	JP 2017-018996 A (株式会社U A C J) 2017. 01. 26, & WO 2017/010288 A1	1-11