(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3672962号
(P3672962)
(45)発行日　平成17年7月20日(2005.7.20)　(24)登録日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C23C 24/08	C23C	24/08	Z
C04B 41/87	C04B	41/87	A

請求項の数 16　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平7-63499
(22)出願日　平成7年2月28日(1995.2.28)
(65)公開番号　特開平7-258865
(43)公開日　平成7年10月9日(1995.10.9)
審査請求日　平成14年2月28日(2002.2.28)
(31)優先権主張番号　203787
(32)優先日　平成6年3月1日(1994.3.1)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　592079675
モーディーン・マニュファクチャリング・カンパニー
MODINE MANUFACTURING COMPANY
アメリカ合衆国５３４０３ウィスコンシン州ラシーン、デコーベン・アベニュー１５００
(74)代理人　100067817
弁理士　倉内　基弘
(74)代理人　100085774
弁理士　風間　弘志
(72)発明者　アンドルー・ジェイ・コットン
アメリカ合衆国ウィスコンシン州ラシーン、テンス・アベニュー３６４９
最終頁に続く

(54)【発明の名称】基板表面の修正及び方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材と、該基材の表面上の表面改質用混合物を加熱温度に曝露することにより基材表面に結合された改質層とを備え、該表面改質用混合物がセラミック粉末と、ロウ接用材料と、前記基材表面に結合するガラス状の相として出現するフラックス反応生成物を生成するフラックスとを含み、加熱温度がフラックスを賦活しそしてロウ接用材料を少なくとも部分的に溶融し、基材が加熱温度に耐えることができることを特徴とする改質基材表面。
【請求項２】
混合物がフラックス及びセラミック粉末を基材表面に付着して加熱温度への曝露前にその離脱を阻止するバインダーを更に含む請求項１の改質基材表面。
【請求項３】
基材が金属基材及びセラミック基材から選択される請求項１の改質基材表面。
【請求項４】
セラミック粉末がシリカを含む請求項１の改質基材表面。
【請求項５】
ロウ接用材料がフラックスの融点より低い融点を有する請求項１の改質基材表面。
【請求項６】
セラミック粉末の寸法が約１～１０００ミクロンである請求項１の改質基材表面。
【請求項７】
改質表面が親水性である請求項１の改質基材表面。

【請求項８】
前記表面改質用混合物が金属粉末を含み、前記フラックス反応生成物が前記セラミック粉末及び前記金属粉末に結合している請求項１の改質基材表面。
【請求項９】
改質されるべき基材表面にセラミック粉末と、ロウ接用材料と、前記基材表面に結合するガラス状の相として出現するフラックス反応生成物を生成するフラックスとを含む混合物を被覆する段階と、被覆された混合物を、フラックスを賦活しそしてロウ接用材料を少なくとも部分的に溶融する加熱温度に加熱する段階とを含む基材表面改質方法。
【請求項１０】
基材表面が金属基材表面である請求項９の方法。
【請求項１１】
ロウ接用材料が亜鉛及びアルミニウム粉末及びアルミニウム、珪素及び亜鉛粉末から選択される亜鉛含有金属粉末である請求項９の方法。
【請求項１２】
基材表面にセラミックを結合するために溶融したロウ接用材料を凝固する段階を更に含む請求項９の方法。
【請求項１３】
加熱段階前にセラミック粉末及びフラックスを保持するために基材にバインダーを被覆する段階を更に含む請求項９の方法。
【請求項１４】
混合物がメチルメタクリレート、イソブチレン及びポリスチレン中間体からなる群から選択されるバインダーを更に含む請求項９の方法。
【請求項１５】
基材表面を選択的にマスクしてセラミック粉末の被覆を阻止するマスク帯域を創出する段階を更に含む請求項９の方法。
【請求項１６】
前記フラックス反応生成物がさらに前記セラミック粉末に結合される請求項９の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、セラミック粉末、金属ロウ接用材料及びフラックスを含む混合物を使用しての基材基材表面の表面改質技術に関するものであり、特には変更された或いは改善された物理的乃至化学的性質を示す、基材表面に結合されたトポロジカル的な改質技術に関する。本発明はまた混合物を使用して表面を改質する方法にも関係する。改質された表面は、熱伝達装置を含め多数の用途において使用されうる。
【０００２】
【従来の技術】
金属やセラミック基材の表面はそれらの特性を改善しまた変更するために様々の方法で改質されてきた。残念ながら、使用された改質処理それぞに応じて様々の欠点と遭遇した。
【０００３】
例えば、表面は、そこに向けて高温の金属粒子を噴射するプラズマ／火炎プロセスを使用して改質された。衝突に際して、金属粒子は表面に機械的に結着される。このプロセスは開放大気中で実施され、これは金属粒子の酸化をもたらす。酸化は、それが金属学的結合を妨げるから所望されない。
【０００４】
表面はまた、研磨、ショットピーニング及び刻印のような機械的プロセスを使用して改質されてきた。代表的に、これら機械的プロセスは、マクロ的な規模での改質をもたらすが、ミクロ的な規模ではほとんど影響を及ぼさない。更に、刻印はセラミックにはなし得ずそして限定された改質模様を与えるだけである。
【０００５】

化学的エッチングやミリングは分子を追加したり除去することにより表面を改質する。使用される薬剤は環境に有害であることが多く、従ってその使用は所望されない。

【０００６】

表面はまた、その上にポリマー層を置きそして後ポリマー層に粒子を埋入することにより改質されてきた。このプロセスで遭遇した代表的な問題は、ポリマーにより粒子が包み込まれることであり、これは粒子の有効性、従って表面改質の有効性を減じた。また、ポリマー層は剥離しやすく、表面改質効果を台無しとする。

【０００７】

表面を硬質の材料で被覆するまた別の方法は、改質されるべき表面上で粉末を９００～１２００℃まで加熱することを必要とする。例えば米国特許第４，７４９，５９４号を参照されたい。多くの表面はこのような非常に高い温度に耐えることができず、変形、劣化もしくは他の所望されざる変化を受ける。

【０００８】

上に挙げたような表面改質技術の他に、代表的な従来からのロウ接作業において、接合されるべき金属表面を浄化（脱酸）しそして保護しまたロウ接用合金の流動を促進するためにフラックスが使用される。アルミニウム合金に対しては、ロウ接温度は代表的に、使用されるフラックス及びロウ接用合金に依存して、約５７０～６１０℃（約１０５０～１１３０°Ｆ）である。比較的高いロウ接温度は多くの欠点をもたらす。５７０℃より低い融点を有する金属合金は使用され得ない。これら温度に曝露されるとき変形や化学的変化を受ける基材は使用され得ない。ロウ接を行うロウ接用オーブンはこの高温に設定されねばならない。

【０００９】

従来のロウ接作業からの残留フラックスは、それが水の存在下で腐蝕性でありそして塗料／接着剤の接着性に悪影響を与える（塗料／接着剤はフラックスによく付着するがフラックスは金属への付着性に乏しい）可能性があるから、除去せねばならないことが多い。従って、フラックスを除去する余分な一段階が必要とされる。使用されるフラックスが多いほど、フラックス全体量に対するコストは高くなりそして一層多くの残留フラックスを除去せねばならない。従来からの除去段階、例えば洗浄及び熱分解は、不便のみならず、残留フラックス或いはフラックス反応生成物のすべてを除去するのに有効でないことが多い。

【００１０】

粉末ロウ接合金とフラックスを含むペーストがフラックスを被覆したロウクラッド金属の代わりに使用されうる。しかし、残留フラックスに関して同じ問題が存在する。追加的に、ペーストは加熱前に表面を取り扱う通常的な過程で離脱しやすく、ロウ接用合金及びフラックスの存在しない表面部分を残し、それにより乏しい継ぎ手部或いはロウの存在しない継ぎ手部を生成する危険性がある。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、新規で改善された改質基材表面を提供することであり、改質された基材表面は、親水性、疎水性、耐摩耗性、耐食性、耐酸化性、塗料／接着剤付着性、断熱性、熱伝達能、或いは基材表面に比較しての表面積の増大のような幾つかの所望される物理的もしくは化学的性質の一つ以上における変更或いは改善を示すことができる基材表面の改質技術を新たに開発することである。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明の改質基材表面は、その一形態に従えば、セラミック粉末、基材に結合しそしてセラミック粉末にも結合する可能性もある融解性金属粉末及びフラックスを含む混合物を使用して形成される。この混合物が基材に被覆され、加熱されそして凝固せしめられるとき、フラックスは好ましくは、基材に結合しそして一般にセラミック及び金属粉末にも結合するガラス状の相として出現するフラックス反応生成物を生成する。アルミニウムに富ん

だ金属粉末及び基材の使用が好ましい。

【００１３】

基材表面に対するこの改質は基材表面に結合されたトポロジカル（トポグラフィカル改質であるので、生成する改質基材表面は改質前の基材表面と比較して変更されたもしくは改善された物理的乃至化学的性質を示す。トポロジカル改質はミクロ的なものでありうる。

【００１４】

改質をもたらすために、成分としてセラミック粉末、金属ロウ接用材料及びフラックスを含む混合物が改質されるべき基材表面に被覆される。ロウ接用材料は、表面の一部を構成するロウクラッド及び他の成分と組み合わされる金属ロウ接用粉末のいずれか或いは両方でありうる。混合物は、フラックスを賦活しそしてロウ接用材料を少なくとも部分的に溶融する、すなわちクラッド或いは金属ロウ接用粉末を少なくとも部分的に溶融するに十分の期間昇温下に置かれる。溶融物の凝固に際して、セラミック粉末は基材表面に結合されている。随意的に、セラミック及び金属ロウ接用粉末の移動を防止するためにバインダーを基材表面に被覆することができる。これは、セラミック及び金属ロウ接用粉末を担持する基材を、それがまだ「生の」状態にある間に、すなわち加熱温度に曝露される前に、取扱・移動することを許容する。加熱温度への曝露と凝固後、フラックスの反応生成物、例えばガラス状相が存在している。

【００１５】

ロウ接用材料（慣用でないロウ接用材料の場合もある）は、金属技術的な結合部（ロウ、ハンダ）或いはそれと機械的結合部を形成する。従って、改質はハンダ付けによっても達成できそしてハンダ付けによる改質は、ハンダ付けが特定的に排除されない限り、用語「ロウ接」の使用により含まれることを意味する。ロウ接用材料は、それが溶融されそして凝固され終った後、セラミック粉末をしかるべく保持することができる。

【００１６】

好ましい混合物は、成分として、シリカ含有セラミック粉末、ロウ接用材料としてのアルミニウム含有金属ロウ接用合金粉末、フラックスとしてのフルオロアルミニウム酸カリウム錯体、バインダーとしてのポリスチレン中間体及び混合物の残りの成分を分散せしめるビヒクルを含んでいる。

【００１７】

バインダーの使用によるフラックスと各種粉末との間での物理的関係は使用されるフラックスの量の最小限化をもたらし、従ってコスト節減をもたらす。バインダーがフラックスと各種粉末とを一緒に包み込みそして両者間の緊密な接触を促進してフラックスを一層有効に使用することが現在理論づけられている。その結果としてのフラックスの量の減少はまた、残留フラックスを除去する要件を軽減若しくは排除し、これは残留フラックスの除去の骨折りとコストを軽減若しくは排除する。しかし、バインダーは或る種のロウ接雰囲気に対しては必ずしも所望されない場合がある。好ましいフラックスはセラミック粉末の低温での、即ちセラミック粉末の融点より低い温度でのセラミック粉末の部分溶融をもたらすことにより基材へのセラミック粉末の溶着に部分的に関与することもまた現在理論づけされている。好ましい溶融フラックスはまた、液体－固体反応に関与して金属或いはセラミックに結合しそして金属対金属、金属対セラミック及びセラミック対セラミックを結合しうる融着ガラス状相を生成することもまた理論づけされている。

【００１８】

加熱温度は好ましくはロウ接をもたらすに充分とされる。与えられたフラックス及びロウ接用材料に対して賦活及び溶融が起こる加熱温度は包み込み（カプセル化）作用により従来からのロウ接条件に比較して低いと考えられる。即ち、包み込みは賦活及び溶融温度の低下をもたらす。低めの温度での、殊にフラックスの融点より低い温度でのフラックスの賦活は、フラックスの融点より低い温度を有するロウ接用材料、特に金属ロウ接用粉末の使用を可能ならしめる。この温度の低減は、一般に金属の融点が低いことによりロウ接条件に曝されえない金属ロウ接用粉末及び基材、例えばダイキャストアルミニウムの使用を可能ならしめる。重要なことに、温度低減は改質を行う炉の温度を低くすることを可能な

らしめ、特に電気炉においてエネルギーコストを低減する。
【００１９】
基材は金属基材或いはセラミック基材でありうる。本発明は、高温に曝露されると変形、劣化或いは他の所望されざる変化を起こす基材の使用を可能ならしめる。
【００２０】
混合物の被覆は、浸漬、刷毛塗りもしくはスプレイにより単一段階被覆或いは多段階被覆いずれでも達成することができる。多段階被覆においては、随意的なバインダーが表面に被覆されそして後セラミック及び金属ロウ接用粉末及び／或いはフラックスの少なくとも１種（ただし、すべてではない）がスプレイされてバインダーを流動させそして粉末或いはフラックスをそこに埋入させる。
【００２１】
混合物は、基材表面の、また別の基材表面との継ぎ目を含まない帯域に被覆されうる。別様には、継ぎ目は改質されている帯域内に存在しうる。
【００２２】
改質された基材表面は、親水性、疎水性、耐摩耗性、耐食性、耐酸化性、塗料／接着剤付着性、断熱性、熱伝達能、或いは基材表面に比較しての表面積の増大のような幾つかの所望される物理的もしくは化学的性質の一つ以上における変更或いは改善を示すことができる。改質された表面を有する基材は熱伝達装置、例えば凝縮器や蒸発器において使用することができる。
【００２３】
【作用】
セラミック粉末、基材に結合しそしてセラミック粉末にも結合する可能性もある金属ロウ接用材料（融解性金属）及びフラックスを含む混合物を使用して改質表面が形成される。この混合物が基材に被覆され、加熱されそして凝固せしめられるとき、フラックスは好ましくは、基材に結合しそして一般にセラミック及び金属粉末にも結合するガラス状の相として出現するフラックス反応生成物を生成する。ロウ接用材料は、それが溶融されそして凝固され終った後、セラミック粉末を然るべく保持する。セラミック粉末は溶融した金属中に浮遊懸濁され、溶融金属は凝固に際してセラミックを基材表面に結合する。結合は、セラミック粉末を基材表面にロウ接することにより達成されうる。フラックスは現在のところ、基材表面、セラミック粉末、金属ロウ接用粉末、及び金属粉末上の酸化物が除去され、フラックスにより溶解され、そして／或いは融着されて溶融基材表面、金属ロウ接用粉末及び金属粉末の流動を促進する。大半の場合、フラックス反応生成物はセラミック粉末の基材への結合を向上することができ、それによりセラミック粉末の基材表面への融着を助成する。すなわち、賦活に際して、セラミックは流動しそしてセラミック粉末粒子の一部若しくはすべてを部分的に包むすなわち取り囲む。凝固に際して、フラックス反応生成物（これはガラス状相である）はセラミック粉末粒子を基材に結びつける。セラミック粉末は部分的にのみ包まれるから、各セラミック粉末粒子の一部は反応生成物から突出している。同様の態様で、金属粉末もまた基材表面に結合されうる。バインダーが使用される時、バインダーはフラックスと各種粉末とを一緒に包み込みそして両者間の緊密な接触を促進してフラックスを一層有効に使用する。代表的な改質変化としては、基材表面に対する例えば突起、フィン、不規則部等のような微視的な特性の追加並びに基材表面の化学組成の変更を挙げることができる。
【００２４】
【発明の具体的な説明】
本発明は多くの異なった具体例において実現されるが、本発明の現在好ましい具体例を図面に示しそして詳しく説明する。しかし、以下の記載は本発明の原理の一例として考慮されるべきでありそして本発明を例示の具体例に限定することを意図するものでないことを理解すべきである。
【００２５】
セラミック粉末による基材表面のトポロジカル改質は、改質前の基材表面と比較して変更

されたもしくは改善された物理的乃至化学的性質を示す改質された基材表面を生成する。これら物理的及び化学的性質として、親水性、疎水性、耐摩耗性、耐食性、耐酸化性、塗料／接着剤付着性、断熱性、熱伝達能、及び基材表面積の増大を挙げることができる。

【００２６】

用語「トポロジカル改質」とは、ここでは、基材に対する元の表面における変化を言う。代表的な変化として、基材表面に対する例えば突起、フィン、不規則部等のような微視的な特性の追加並びに基材表面の化学組成の変更を挙げることができる。

【００２７】

本発明は、様々の基材表面に適用することができそして例として空調器や冷凍機目的に使用される蒸発器及び凝縮器を含む多数の用途で使用されうる。例えば、蒸発器の効率は親水性の改質基材表面を使用することにより増進されうる。この改質表面の湿った空気流れ（その水蒸気が蒸発器表面に凝縮する）への曝露は改質表面の濡れ及び排水の改善、従って水の効率的除去をもたらし、それにより蒸発器の効率を増大させる。冷媒凝縮器の効率は増大せる表面積を有する改質表面を使用することにより向上することができる。表面積が増加すると熱伝達が増大するので、この表面の周囲空気への曝露は、冷媒が凝縮機内で凝縮する速度を増大する。

【００２８】

表面改質は、成分としてセラミック粉末、ロウ接用材料及びフラックスを含む混合物を使用して達成される。ロウ接用材料は、表面の一部であるロウクラッド或いは金属ロウ接用粉末でありうる。混合物は、慣用のロウ接用粉末ではない金属粉末（以下、単に金属粉末という）、バインダー及びビヒクルを随意的に含むことができる。基材表面を改質する方法において、混合物は基材表面に被覆されそしてフラックスを賦活しそしてクラッド或いは金属ロウ接用粉末の少なくとも一方を少なくとも部分的に溶融するに十分の温度に加熱される。基材表面を改質するのに混合物を使用する方法において、混合物は基材表面に被覆されそして表面は混合物を使用して改質される。

【００２９】

「フラックスを賦活する」とは、フラックスの温度が増大されて、フラックスの型式に応じて、フラックスが改質されるべき表面、金属ロウ接用粉末、金属粉末もしくはセラミック粉末における酸化物を還元するか若しくは溶解するようになることを意味する。

【００３０】

図１は基材の表面の改質ためのプロセスの流れ図である。図１は、第１の方法として一段階被覆プロセス１２と改質をもたらすための第２の方法として多段階被覆プロセス１４とを示している。一段階被覆プロセス１２においては、セラミック粉末、金属ロウ接用粉末（表面がロウクラッドであるなら随意的である）及びフラックス並びに随意的な金属粉末、バインダー及びビヒクルを含む単一段階被覆混合物が基材表面に被覆されて混合物を基材表面上に置く（ブロック１６）。多段階被覆プロセス１４においては、バインダー、ビヒクル並びにセラミック粉末、金属ロウ接用粉末（表面がロウクラッドであるなら随意的である）、金属粉末或いはフラックスの内の少なくとも１種（ただしすべてではない）を含む多段階被覆混合物が最初の段階で基材表面に被覆される（ブロック１８）。その後、第１段階で被覆されなかったセラミック粉末、金属ロウ接用粉末、金属粉末及び／或いはフラックスが第２段階で被覆される（ブロック２０）。第２段階は好ましくは従来型式のスプレイ技術により行われ、バインダーを流動せしめそしてスプレイされた複数種の粉末及びフラックスの少なくとも一部を埋入しそして包み込ませる。随意的に、水性フラックス混合物の形態の追加フラックスが基材表面上に先に置かれた混合物に被覆されうる（ブロック２２）。

【００３１】

一段階被覆プロセス１２により生成されるものであれ、多段階被覆プロセス１４により生成されるものであれ、被覆された混合物を有する基材表面はその後加熱温度に置かれる（ブロック２４）。温度は、バインダーを除去し、フラックスを賦活しそしてロウクラッドもしくは金属ロウ接用粉末を少なく富み部分的に溶融するに効果的なものである。これら

除去、賦活及び溶融をもたらすに十分の期間後、基材表面の加熱温度への曝露は停止される（ブロック２６）。表面は冷却せしめられて、溶融物を凝固せしめ、セラミック粉末を表面に結合する結果をもたらす（ブロック２８）。好ましくは、セラミック粉末は凝固物中に完全に埋入せず、セラミック粉末の一部が凝固物から突き出ている。

【００３２】

すべての種類の粉末に対して、粉末粒寸は、余りに小さいものとすべきではない。小さな粉末は所定量の粉末に対して表面積を増大しそして使用されるフラックスの量の増大を必要とする。好ましくは、各種粉末の粒寸は約１～１，０００ミクロンの範囲である。好ましくは、各種粉末はビヒクルに不溶でありそして混合物の他の成分或いは基材と少なくとも加熱までは化学的に反応しないものとされる。

【００３３】

セラミック粉末を使用するためには、セラミック粉末を被覆する基材表面は昇温下で部分的に溶融状態となりうる金属、例えばロウクラッド或いは金属ロウ接用粉末をその上に有していなければならない。セラミック粉末は溶融した金属中に浮遊懸濁され、溶融金属は凝固に際してセラミックを基材表面に結合する。結合は、セラミック粉末を基材表面にロウ接することにより達成されうる。フラックスは現在のところ、セラミック粉末の基材表面への融着を助成すると考えられている。すなわち、賦活に際して、セラミックは流動しそしてセラミック粉末粒子の一部若しくはすべてを部分的に包むすなわち取り囲む。凝固に際して、フラックス反応生成物（これはガラス状相である）はセラミック粉末粒子を基材に結びつける。セラミック粉末は部分的にのみ包まれるから、各セラミック粉末粒子の一部は反応生成物から突出している。同様の態様で、金属粉末もまた基材表面に結合されうる。

【００３４】

代表的なセラミック粉末として、炭化珪素、酸化アルミニウム、シリカ、窒化珪素、シリカ－アルミナ等を挙げることができる。好ましいセラミック粉末としては、シリカを含有するものを挙げることができる。好ましいセラミック粉末は、セラミック・ミクロスフェア（微小球体）である。代表的なミクロスフェアは米国、ミネソタ州のゼーレンド・インダストリーズ（Zeelend Industries）から販売されている、シリカアルミナ製のゼーオスフェアズ（zeeospheres ）タイプ６００及び８００である。

【００３５】

ロウ接用材料は必ずしも基材表面と金属学的な意味での結合を形成せず、むしろ機械的な結合を形成する。ロウ接用材料は、ハンダ用合金と均等である場合もありそしてハンダによる改質は特に断りのない限り用語「ロウ接」に様々の用語形態において含まれる。

【００３６】

金属粉末及び金属ロウ接用粉末は、元素形態でも良いし或いは合金例えばロウ接用合金の形態でもありうる。例えば融点が低いことによりロウ接用条件の下では一般に回避される、慣用的ではない金属ロウ接用粉末も包み込み作用により利用されうる。包み込み作用はバインダーの使用により促進されうる。金属ロウ接用粉末はフラックスの融点未満の融点を持つ場合がある。好ましくは、金属ロウ接用粉末は約５３０～６１０℃の範囲内の温度における液相線を有する。この型式の金属ロウ接用粉末と組み合わせてのフラックスの使用はユニークである。従来からのロウ接用粉末が溶融する温度もまた包み込み作用により下げられる。溶融温度の低下は、ロウ接用オーブンを加熱するためのエネルギーコストに節約をもたらす。

【００３７】

亜鉛が元素形態の代表的な金属ロウ接用粉末或いは金属粉末である。金属ロウ接用粉末或いは金属粉末として使用のための代表的な合金としては、アルミニウム及び珪素合金粉末、アルミニウム及び亜鉛合金粉末、アルミニウム、珪素及び亜鉛合金粉末並びに鋼を挙げることができる。犠牲金属ロウ接用粉末或いは金属粉末、すなわち基材のベース金属より先に酸化する金属を使用することにより耐食性を改善することができる。例えば、亜鉛粉末（その元素形態にある）はアルミニウム含有基材と共に犠牲材料として使用できる。亜

鉛がアルミニウムより先に酸化し、アルミニウムを保護する。

【００３８】

代表的な金属ロウ接用粉末及び金属粉末の例としては次のものを挙げることができる：８８重量％アルミニウム及び１２重量％珪素の組成を有するＡＡ７１８合金、５５重量％亜鉛と４５重量％アルミニウムを含む合金、並びにアルコア社から市販されそして７６重量％アルミニウム、１０重量％珪素、１０重量％亜鉛及び４重量％銅の組成を有するＡＡ７１９合金。

【００３９】

別様には、ロウ接用材料は、上に述べた金属ロウ接用粉末のいずれか一つの組成を有するロウクラッドとなしうる。

【００４０】

好ましくは、フラックスは、ビヒクル或いはバインダーに不溶性でありそして加熱前に混合物の他の成分或いは基材との化学的反応に関与しない。また、加熱段階後のフラックスの残渣は好ましくは、非腐食性のフラックス反応生成物でありそして除去される必要はない。フラックスは従来から基材表面に基づいて選択されている。基材表面、セラミック粉末、金属ロウ接用粉末、及び金属粉末上の酸化物が除去され、フラックスにより溶解され、そして／或いは融着されて溶融基材表面、金属ロウ接用粉末及び金属粉末の流動を促進する。大半の場合、フラックス反応生成物はセラミック粉末の基材への結合を向上することができる。

【００４１】

代表的なフラックスは、米国特許第５，１９０，５９６号、３，９５１，３２８号及び３，９７１，５０１号に記載されている。フラックスは好ましくは、アルデイ・ブレーズ（Alday Braze）２８０５或いはノコロック（Nocolok）１００フラックスのようなフルオロアルミニウム酸カリウム錯体であり、これはいずれも市販されている。

【００４２】

随意的に、バインダーが基材表面に被覆される。バインダーは現在のところ各種粉末及びフラックスを一緒に包み込み、それらの間の緊密な接触を達成し、その結果として従来からのフラックス含有系、例えばロウ接用系に比較して組成物中のフラックス量を低減するべくフラックスの一層の有効利用をもたらすと考えられている。包み込み作用は、フラックスの賦活温度を下げそしてロウ接用材料の融点を下げる。スプレイ方式が混合物を被覆する好ましい方法であるから、バインダーは吹付・霧化可能とすべきである。バインダーはスプレイ装置から噴射される時ストリングを形成すべきではない。取扱及び持ち運びを可能ならしめるために、バインダーは基材表面に被覆後すぐに不粘着性であるべきである。望ましくは、混合物被覆表面はまだ「生の」状態にある間に、すなわち加熱される前に取扱及び持ち運び可能とされうる。すなわち、バインダーは好ましくは、予想される取扱及び持ち運び条件の下で移動しないように選択され、従ってセラミック粉末、金属ロウ接用粉末、金属粉末及びフラックスは生の状態での取扱及び移動後も然るべく保持されて表面改質をもたらす。バインダーの除去が起こる温度は、フラックスが賦活されそしてロウクラッド及び金属ロウ接用粉末が少なくとも部分的に溶融する温度よりもわずかに低くすることができる。加熱に際して、バインダーは残渣を残すことなく蒸発もしくは分解によるなどして除去されねばならない。残渣は改質に直接もしくはロウ接雰囲気で所望されざる反応生成物を生み出すことにより改質に悪影響を及ぼす恐れがある。

【００４３】

上述の特性を有する代表的なバインダーとしては、メチルメタクリレート、イソブチレン及びポリスチレン中間体Ｔ－７３８（ハンツマン社から市販）を挙げることができる。現在のところ好ましいバインダーであるポリスチレン中間体は１８０，０００重量平均分子量と７０，０００の数平均分子量を有する。このポリスチレン中間体はスプレイ装置と基材表面との間でストリングの発生をなくスプレイされうる。望ましい加熱温度において、ポリスチレン中間体は分解しそして耐食性、引っ張り強さその他の物理的性質に悪影響を及ぼす恐れのある灰や残渣炭素を実質上残さず、従って温度誘起分解により簡単に容易に

除去される。

【００４４】

混合物は、常ではないが一般に、使用されるバインダー及び被覆方法に依存して選択されるビヒクルを含んでいる。望ましい一様な被覆を得るために、混合物の粘度がビヒクルと使用量の選択により調整されうる。粘度は浸漬による混合物の被覆を可能ならしめるように増加されうるし或いはスプレイによる被覆を可能ならしめるように減少されうる。好ましくは、使用される非水性ビヒクルは水がビヒクル含有混合物の主成分であることを可能ならしめるように水に混和性である。代表的なビヒクルとして、無機溶剤、有機溶剤、ポリオール等、例えば水、ペルクロロエチレンやトリクロロエタンのような塩素化溶剤、ジプロピレングリコール及び高分子量ポリエチレンオキシドを挙げることができる。水が使用される時、アルコールや水溶性アセテートのような補助溶剤を使用してもよい。多くの場合、水単独がビヒクルとして機能しうる。

【００４５】

混合物をチキソトロピー状態とするために増粘剤が使用できそしてスプレイ用途に対しては非常に望ましい。チキソトロピー状態の混合物の粘度はスプレイ中遭遇する剪断力により低下されて混合物の被覆を容易ならしめる。チキソトロピー状態の混合物が基材表面に付着される時、剪断力はもはや存在せず、従って粘度は増大して混合物の垂れや流動を最小限とするので一様な被覆が得られる。代表的な増粘剤としてはヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートを挙げることができる。

【００４６】

混合物中に存在する水が混合物中に存在する金属或いは基材表面と反応しないように酸化防止剤が使用できる。代表的な酸化防止剤はベンゾトリオゾールである。

【００４７】

混合物は、約５～７５重量％の範囲の量のセラミック粉末、０～約７５重量％の範囲内の量の金属ロウ接用粉末（ロウ接用材料）及び金属粉末並びに約２５～４０重量％の範囲内の量のフラックス（重量％はセラミック粉末、金属ロウ接用粉末（ロウ接用材料）、金属粉末及びフラックスの重量に基づく）を含みうる。基材表面がロウクラッド基材表面であるときには、金属ロウ接用粉末は随意的である、すなわちほぼ零重量％にも低くなしうる。フラックスに対するセラミック粉末、金属ロウ接用粉末（ロウ接用材料）及び金属粉末の重量比は約８：１以下とすべきである。セラミック粉末、金属ロウ接用粉末（ロウ接用材料）及び金属粉末の合計重量に基づいて約８重量％未満のフラックスしか使用されないと、フラックス量は酸化物を還元／溶解し、酸化物の形成を防止し、溶融ロウ接用材料の流動を促進しまた結合を促進するには非効果的となりうる。フラックスの最適量は粉末成分の粒寸、それらの組成、及び基材の組成に依存する。一般に、粒子の比表面積（面積／容積）が増加するにつれ、フラックスの量も増大されねばならない。

【００４８】

単一段階被覆混合物がセラミック粉末、金属ロウ接用材料、フラックス、バインダー及びビヒクルを含むとき、セラミック粉末は約２～６０重量％の範囲内の量において存在し、ロウ接用材料は約５～７０重量％の範囲内の量において存在し、フラックスは約５～３０重量％の範囲内の量において存在し、随意的なバインダーは約２～１０重量％の範囲内の量において存在し、そしてビヒクルは約２０～６５重量％、好ましくは約４０～５０重量％の範囲内の量において存在する（重量％はセラミック粉末、金属ロウ接用材料、フラックス、バインダー及びビヒクルの重量に基づく）。

【００４９】

第１段階（ブロック１８）において使用するに適当な、セラミック粉末、金属ロウ接用粉末或いは金属粉末を含まない多段階被覆混合物は約２～２０重量％の範囲内の量のバインダー、約５～４０重量％の範囲内の量のフラックス及び約５０～９５重量％の範囲内の量のビヒクルを含むことができる（重量％はバインダー、フラックス及びビヒクルの重量に基づく）。その後、第２段階（ブロック２０）において各種粉末が提供されて以下に説明するような所望の塗布量を達成する。

【００５０】
混合物は、ビヒクル除去後表面改質を許容するに有効な表面塗布量を得るように被覆される。セラミック粉末は好ましくは、単位平方メートル当たり１０～２５０グラム（ｇ／ｍ^2）の塗布量を得るように基材表面に存在する。ロウ接用材料一般及び特には金属ロウ接用粉末に対する塗布量は好ましくは約５～４００ｇ／ｍ^{2}である。フラックスの塗布量は約２０～２５０ｇ／ｍ^{2}である。バインダーの塗布量は好ましくは約５～５０ｇ／ｍ^{2}である。
【００５１】
追加フラックスを提供するのに使用される随意的な水性フラックスは、水とフラックスとの合計重量に基づいて約７０～８０重量％水及び約２０～３０重量％を有する。
【００５２】
基材は、アルミニウム、アルミニウム合金、鋼、アルミニウム乃至アルミニウム合金被覆鋼、セラミック等製とされうる。好ましくは、基材表面（必ずしも基材本体ではないが）はアルミニウムに富むものとされる。基材はそれが曝露される加熱温度に耐えることができる。基材を作製する材料は、例えばダイキャストアルミニウムのように材料の融点が低いことによりロウ接され得ないことが多い材料でも良い。基材は、高温例えば６５０℃を超える温度への曝露に際して変形、劣化・分解、その他の所望されざる変化を受ける恐れがある。
【００５３】
混合物は、刷子かけ、浸漬或いはスプレイのような従来方法において基材表面に被覆されうる。ロウ接用材料は混合物の被覆前に表面上に置かれうる。従来からのスプレイ技術は本発明の多段階被覆法において使用されうる。
【００５４】
改質は、基材表面の幾つかの帯域に選択的になしそして改質帯域により少なくとも部分的に取り囲まれた未改質帯域を得るように残りの帯域には改質を行わないようにすることができる。基材表面のマスクキングが使用されて、マスクをした帯域にセラミック粉末の被覆を防止して未改質帯域を創出するようにすることもできる。
【００５５】
混合物を被覆した表面が置かれる温度は好ましくはロウ接温度、すなわち少なくとも部分的な溶融が起こる温度である。この温度は、アルミニウムに富む材料に対しては約５００～６１０℃（約９３０～１１３０°Ｆ）の範囲でありえそして大部分与えられた改質工程において使用されている材料の融点に依存しよう。ロウ接温度を選定するに際して包み込み作用による融点の低下を考慮すべきである。好ましくは、表面は例えば－４０℃の低露点を有する不活性雰囲気中で加熱温度に曝露される。窒素雰囲気が本プロセスによく適合する。
【００５６】
改質された表面は、幾つかの望ましい物理的或いは化学的性質の一つ以上を発現しうるしまた表面のある改善を示す。物理的性質として、親水性、疎水性、耐摩耗性、耐食性、耐酸化性、塗料／接着剤接着性、断熱性、熱伝達能並びに表面積の増加等を挙げることができる。
【００５７】
親水性表面は、ミクロ的な特徴部（異質部、突起等の不整部）の数を増大するセラミック粉末の量を増大することにより得られる。別法は異質部を生み出すのにセラミックゼーオスフィヤーズ（ceramic zeeospheres ）を利用することである。もし改質が基材表面全体にわたって行われず、その一部のみに行われ、未改質表面帯域が改質表面帯域全体を通して分布されるなら、表面全体が改質された場合に比較して一層良好な結果が得られることが現在理論づけされている。未改質表面は水が表面から一層急速に流れ去るチャネルとして作用することが理論付けされている。現在好ましい表面改質％は約８０％に及ぶものであり、残りの％は未改質表面である。
【００５８】

親水性表面は、熱伝達装置、例えば空調器や冷媒蒸発器において望ましい。これは凝縮液が改質表面を容易に濡らしそして流れ去ることができるからである。濡れは改質表面上での表面張力の減少により増進される。特徴部やギャップがマクロ的な規模で存在する場合には濡れは促進されない。蒸発器の効率は、改質基材表面の使用により改善される。これは、改善された濡れが気相からの凝縮液例えば水の除去を促進しそして改善された流れ去り特性が改質表面上での水の層の形成を軽減若しくは排除するからである。これは水の層により生じる熱伝達への抑制作用を低減し、これは結局気相から蒸発器内部の冷媒へ熱を伝達する蒸発器の能力を改善するからである。

【００５９】

疎水性改質表面を創出するためには、使用されるフラックスの量が最小有効量より多めとされる。このフラックス量は、フラックス、セラミック粉末及び金属ロウ接用粉末の流動の増進をもたらし、これはミクロ的な異質部を持たないかその量を低減したより平滑な表面をもたらす。別様には、疎水性改質表面は、セラミック粉末の量を減少することにより或いは金属ロウ接用粉末を完全に溶融するため温度若しくは時間を増大することにより得られる。

【００６０】

疎水性表面は表面から水をはじきそして水の浸透を阻止することが望まれる用途において所望される。例えば、ある部品の表面をそれを疎水性とすることにより改質することは腐食を防止することにつながる。

【００６１】

セラミック粉末の一体層が、セラミック粉末の塗布量をそれを達成するように選択することにより基材表面上に形成されうる。

【００６２】

セラミック粉末層は基材表面に耐摩耗性を付与しそして摩耗力から基材を保護することができる。これは、基材表面が比較的柔らかくしかもそれが曝露される環境が摩耗力と関与しているとき特に有用である。例えば、道路外を走る特殊車両におけるラジエターはそれに損傷を与える恐れのある粉塵、粒子、粒状物に曝露される。ラジエターでのセラミック粉末の使用はそうした条件に耐えるに必要な耐摩耗性をラジエターに提供することができる。

【００６３】

セラミック粉末層は基材表面に耐食性を付与して腐蝕物質が基材表面に浸透するのを少なくとも防止する。例えば腐蝕物質の反応容器の内面は基材表面を保護するのにセラミック層を装備することができる。

【００６４】

セラミック粉末層はまた基材表面への酸素の浸透を阻止することにより基材表面の耐酸化性に寄与する。例えば、酸化しやすい基材表面はセラミック粉末により保護されうる。

【００６５】

改質表面が塗料や接着剤に結合することのできる多数のミクロ的な異質部（突起等）を有するようにセラミック粉末、加熱温度或いは加熱時間を選択することにより得られる不整表面により塗料／接着剤接着性を改善される。

【００６６】

熱伝達能がミクロ的な異質部の数を増減することにより増減される。異質部の数の増加は表面における流体の乱流を増大し、それにより表面における熱伝達能を増大する。構造物の表面の熱伝達能の増減は表面の温度、従って構造物の温度をそれぞれ減少もしくは維持することを助成しうる。

【００６７】

断熱性はセラミック粉末の選択により減少若しくは増加される。もし中実のセラミック粉末が使用されるなら断熱性は減少する。もしゼーオスフェアズのような中空のセラミック粉末が使用されるなら断熱性は増大する。構造物の表面の断熱性の増減は表面の温度、従って構造物の温度をそれぞれ維持もしくは減少することを助成しうる。

【００６８】
ミクロ的な異質部の数を増大しそして不整な表面を基材表面に形成せしめることにより表面積は増大される。表面積の増大もしくは減少は表面からの熱損失をそれぞれ増大若しくは減少させる。例えば、表面積の増大はそこから熱を除去しうる一層大きな面積を供するから熱損失を増加する。
【００６９】
表面改質の部位は望まれる結果に応じて変化される。表面改質は２つの表面が継合されている継ぎ目を欠く帯域においても生じうる。別様には表面改質は継ぎ目を有する帯域において生じうる。
【００７０】
【実施例】
本発明の例示目的で実施例を以下に示す。改質表面を有する基材を表１の混合物及び様々の基材表面を使用して生成した。各試料群に対して、混合物を異なった基材に被覆した。
【００７１】
【表１】

表１　混合物の組成と試験結果

試料群	セラミック粉末（重量%）	粉末金属（重量%）	フラックス（重量%）	ビヒクル（重量%）	基材表面	接着性その他の評価
I	ｼﾘｶ ｱﾙﾐﾅ[1] （３）	AA 718[2] （２８）	Nocolok 100[3] （１７）	水 （５２）	AA 3003 304，409，ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	接着性良好。ろう接前乾燥。
II	ｼﾘｶ ｱﾙﾐﾅ[1] （５）	AA 718[2] （４０）	Nocolok 100[3] （２５）	ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (29.9) ﾋﾄﾞﾛｷｼ ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ ｾﾙﾛｰｽ (0.1)	AA 3003 304，409，ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	接着性良好。曲げ非常に良好。ろう接前乾燥せず。
III	ｼﾘｶ ｱﾙﾐﾅ[1] （３）	AA 719[4] （２８）	Nocolok 100[3] （１７）	水 （５２）	AA 3003，304	接着性良好。ろう接前乾燥。
IV	炭化[5]珪素 （３５）	AA 718 （６）	Nocolok 100[3] （１５）	水 （４４）	AA 3003 304，409，ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	接着性良好。曲げ非常に良好。ろう接前乾燥。
V	窒化[6]珪素 （９）	AA 718 （２６）	Nocolok 100[3] （１６）	水 （４９）	AA 3003 304，409，ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	接着性良好。ろう接前乾燥。
VI	炭化珪素 （４６）	AA 718[2] （１１）	Nocolok 100[3] （８）	ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (34.9) ﾋﾄﾞﾛｷｼ ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ ｾﾙﾛｰｽ (0.1)	AA 3003 304，409，ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	接着性良好。曲げ非常に良好。ろう接前乾燥せず。

【００７２】
表１において、右上の添付番号は次の通りのものである：
１：シリカ・アルミナセラミック粉末はゼーオスフェアーズ（zeeospheres ）６００或いは８００である。
２：ＡＡ７１８ロウ接用合金は８８重量％アルミニウム及び１２重量％珪素の組成を有する。
３：ノコロック（Nocolok ）１００はソルベイ・パーフォマンス・ケミカルズ（Solvay Performance Chemicals）社から販売されているフルオロアルミニウム酸カリウム錯体である。

４：ＡＡ７１９ロウ接用合金は７６重量％アルミニウム、１０重量％珪素、１０重量％亜鉛及び４重量％銅の組成を有する。
５：炭化珪素はビュエーラー社（Buehler Ltd.）から市販されている。
６：窒化珪素はアルドリッヒ・ケミカル社（Aldrich Chemical Co.）から市販されている。

【００７３】
混合物を被覆した基材表面は約６００℃の加熱温度に約２分乃至それ以下の時間曝露せしめた。

【００７４】
接着性が良好かどうかを確認するために、試料をクラック、膨れその他の接着不良の兆候について調べた。半円曲げ試験において、各試料を裏側に曲げた。試料が改質後のクラック発生なしに裏側に曲げることができたなら、それは非常に良好な評価を与えた。

【００７５】
試料は、それらが親水性かどうかを確認するために水への繰り返し曝露と続いての乾燥を施した。試料のすべては高度の親水性であった。所定期間後、表２に示す試料を各々の０．１２５インチ（３．２ｍｍ）を脱イオン水中に置きそして改質表面において１／２インチ（１２．７ｍｍ）、１インチ（２５．４ｍｍ）及び１－１／２インチ（３８．１ｍｍ）水が上昇するに要した時間を測定することにより試験した。最大許容時間は９０秒であった。別の実験において、試料の改質表面上に水一滴を置きそして水滴が１－１／２インチ（３．８ｃｍ）の直径を実現するまでに必要な時間を測定した。

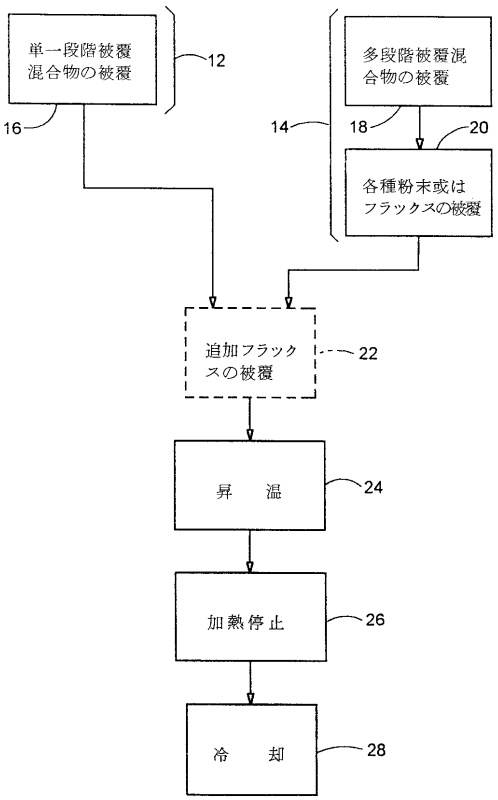
【００７６】
【表２】

表２　親水性試験結果

サンプル（試料群番号[1]）	セラミック粉末	基材表面	上昇時間（秒） 12.7 mmまで	25.4 mmまで	38.1 mmまで	９０秒での上昇(cm)	水１滴が3.8 cmに拡大する時間（秒）
I(V)	窒化珪素	304 SS	6	17	90	3.8	19
II(I)	ｼﾘｶ ｱﾙﾐﾅ[2]	ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	4	19	60	4.4	34
III(II)	ｼﾘｶ ｱﾙﾐﾅ[3]	3003 ｱﾙﾐﾆｳﾑ	2	30	-	12.1	18
IV(III)	ｼﾘｶ ｱﾙﾐﾅ[2]	ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	15	-	-	19	60[4]
V(I)	ｼﾘｶ ｱﾙﾐﾅ[3]	ｱﾙﾐﾅｲｼﾞﾝｸﾞ鋼	3	18	82	3.8	32

【００７７】
表１において、右上の添付番号は次の通りのものである：
１：表１の試料を参照されたい。
２：ゼーランド・インダストリーズ（zeeland Industries）社から販売されるゼーオスフヤ（Zeeosphere）タイプ６００。

３：ゼーランド・インダストリーズ（zeeland Industries）社から販売されるゼーオスフヤ（Zeeosphere）タイプ８００。
４：６０秒後拡がりが１－１／４インチ（３．２ｃｍ）となり、実験を停止。
【００７８】
表２の各試料において使用したフラックスはアルデイ（Alday ）２８０５であり、これはフルオロアルミニウム酸カリウムフラックスである。サンプルＩ、ＩＩ、ＩＩＩ及びＶに対して使用した金属ロウ接用粉末はＡＡ７１８であり、これは８８重量％アルミニウム及び１２重量％珪素の組成を有する。サンプルＩＶの金属ロウ接用粉末はＡＡ７１９であり、これは７６重量％アルミニウム、１０重量％珪素、１０重量％亜鉛及び４重量％銅の組成を有する。サンプルＩ、ＩＩ、ＩＶおよびＶのビヒクルは水である。サンプルＩＩＩのビヒクルはグリコールである。
【００７９】
試料の一面のみを改質した。他方の、未改質側は水の上昇を示さず、そしてそこに置かれた水滴はビーズ状であり、拡がらなかった。従って、未改質表面は親水性を示さなかった。
【００８０】
【発明の効果】
親水性、疎水性、耐摩耗性、耐食性、耐酸化性、塗料／接着剤接着性、断熱性、熱伝達能並びに表面積の増加等の幾つかの望ましい物理的或いは化学的性質の一つ以上を簡易に発現し、改善する。
【００８１】
本発明を特定の具体例に基づいて詳しく説明した。しかし、これら具体例は例示目的だけのものであって、本発明はこれらに限定されるものでないことを理解されたい。
【図面の簡単な説明】
【図１】表面を改質する一連の段階を示す流れ図である。
【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　ザルマン・フィリップ・サパースタイン
アメリカ合衆国イリノイ州レイク・ブラフ、ウォリントン・ドライブ１２
(72)発明者　ロナルド・デイビッド・テイト
アメリカ合衆国ウィスコンシン州フランクビル、パイオニア・ドライブ３４０５
(72)発明者　リチャード・ジー・パークヒル
アメリカ合衆国ウィスコンシン州ラシーン、コロナーダ・ドライブ１１４１
(72)発明者　ジェフリー・アラン・バール
アメリカ合衆国ウィスコンシン州ラシーン、パインハースト・アベニュー２８３３

審査官　鈴木　正紀

(56)参考文献　特開平０５－２７１９５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１１７９８２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５１５８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C23C 24/08
C04B 41/87