

(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
2016年4月14日(14.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/056306 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/22 (2006.01) *B23K 35/28* (2006.01)
B23K 1/00 (2006.01) *C22C 21/00* (2006.01)
B23K 1/19 (2006.01) *B23K 101/14* (2006.01)
B23K 31/02 (2006.01) *B23K 103/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/073203
- (22) 国際出願日: 2015年8月19日(19.08.2015)
- (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 2014-207979 2014年10月9日(09.10.2014) 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). 山吉 知樹(YAMAYOSHI Tomoki); 〒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: 赤塚 賢次(AKATSUKA Kenji); 〒1010047 東京都千代田区内神田2-3-6 楓ビル2階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ALUMINUM ALLOY BRAZING SHEET AND BRAZING METHOD

(54) 発明の名称: アルミニウム合金ブレイジングシートおよびろう付け方法

(57) Abstract: The purpose of the invention of the present application is to provide an aluminum alloy brazing sheet able to achieve excellent brazing properties by effectively weakening an oxide film on a brazing surface. This aluminum alloy brazing sheet is obtained by cladding a brazing material, which contains 6-13% of Si, with the remainder consisting of Al and unavoidable impurities, on one or both surfaces of an aluminum alloy core material and is used to braze aluminum in an inert gas atmosphere or in a vacuum, wherein the aluminum alloy brazing sheet is characterized in that cladding is effected by interposing a plate-like material between the core material and the brazing material, the plate-like material containing one or more elements selected from among 0.05% or more of Li, 0.05% or more of Be, 0.05% or more of Ba, 0.05% or more of Ca and 0.4% or more of Mg, with the remainder consisting of Al and unavoidable impurities.

(57) 要約: 本願発明は、ろう材表面の酸化皮膜を効果的に脆弱化することによって優れたろう付け性を達成することを可能とするアルミニウム合金ブレイジングシートを提供することを目的とする。本願発明のアルミニウム合金ブレイジングシートは、アルミニウム合金の心材の片面または両面に、Si: 6~13%を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなるろう材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレイジングシートであって、心材とろう材の間に、Li: 0.05%以上、Be: 0.05%以上、Ba: 0.05%以上、Ca: 0.05%以上、Mg: 0.4%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる板状材を介在させてクラッドされてなることを特徴とする。



WO 2016/056306 A1

明 細 書

発明の名称：

アルミニウム合金ブレージングシートおよびろう付け方法

技術分野

[0001] 本発明は、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるアルミニウム合金ブレージングシートおよび該アルミニウム合金ブレージングシートを用いるろう付け方法に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム製の熱交換器や機械用部品など、細かな接合部を多数有するアルミニウム製品の接合方法としてろう付け接合が広く用いられている。アルミニウム（アルミニウム合金を含む）をろう付け接合するには、表面を覆っている酸化皮膜を破壊して、熔融したろう材を母材あるいは同じく熔融したろう材に接触させることが必須であり、酸化皮膜を破壊するためには、大別してフラックスを使用する方法と真空中で加熱する方法とがあり、いずれも実用化されている。

[0003] ろう付け接合の適用範囲は多岐に及んでいるが、最も代表的なものとして自動車用熱交換器がある。ラジエータ、ヒータ、コンデンサ、エバポレータ等の自動車用熱交換器の殆どはアルミニウム製であり、その殆どがろう付け接合によって製造されており、ろう付け方法のうち、非腐食性のフラックスを塗布して窒素ガス雰囲気中で加熱する方法が現在では大半を占めている。

[0004] 近年、電気自動車やハイブリッドカー等での駆動系の変更により、例えばインバータ冷却器のように電子部品を搭載した熱交換器が登場し、フラックスの残渣が問題視されるケースが増えてきている。そのため、インバータ冷却器の一部はフラックスを使用しない真空ろう付け法によって製造されているが、真空ろう付け法は加熱炉の設備費とメンテナンス費が高く、生産性やろう付けの安定性にも問題のあることから、窒素ガス炉中でフラックスを使用しないで接合するニーズが高まっている。

- [0005] このニーズに応えるため、先に発明者らは、不活性ガス雰囲気中でフラックスを使用しないでろう付け接合するためのクラッド材として、心材とろう材の間に、Li、Be、Ba、Ca等の少なくとも1種を含有し、且つ心材とろう材のいずれの固相線温度よりも低い固相線温度を有する金属粉末を介在させ、金属粉末の固相線温度以上の温度に加熱して、金属粉末中に液相を生成させて心材とろう材を面状に接合した後、熱間クラッド圧延してなるクラッド材を提案した。
- [0006] このクラッド材を用いれば、Li、Be、Ba、Ca等をろう材中に添加した場合のように、素材製造の段階でろう材表面に酸化物を形成することがなく、ろう付けの段階でLi、Be、Ba、Ca等が溶融ろう中に溶出して拡散し、溶融ろう表面の酸化皮膜を脆弱化することができるから、効果的にろう付け性を向上させることができる。
- [0007] しかしながら、金属粉末によってLi、Be、Ba、Ca等をろう材中に供給する手法は、材料の製造上、つぎのような難点がある。すなわち、生産工場でクラッド材を製造する工程においては、圧延前のろう材厚さがかなり厚くなるため、心材とろう材の間に大量の金属粉末を介在させる必要が生ずる。そのためにLi、Be、Ba、Ca等の添加量を増加すると、金属粉末の表面に強固な酸化皮膜が形成されるため、金属粉末の固相線温度以上に加熱しても酸化被膜が破壊されず、心材とろう材を面状に均一に接合することが困難になる。金属粉末が接合されずに粉末状に界面に残存すると熱間圧延によるクラッド性に影響し、圧延途中の材料に皮剥がれが生じたり、軟化加熱時にフクレが生じ易くなる。また、酸化性の強い金属粉末を大量に使用するため、製造現場では安全上の特別な管理が必要となり、金属粉末が他の材料に混入しないよう厳密に管理する必要も生じ、品質面での不安定さに加えてコストアップを招く結果となる。
- [0008] 一方、ろう付け加熱中にろう材中にMgを拡散させることによって、不活性ガス雰囲気中でフラックスを使用することなしにろう付け接合を可能とする方法として、例えば、心材に添加したMgをろう材中に拡散させる手法や

、心材とろう材との間に配置する犠牲陽極材に添加したMgをろう材中に拡散させる手法が提案されており、これらの手法によれば、クラッド材の製造時やろう付け加熱中にろう材表面の酸化皮膜形成が防止され、ろう材表面の酸化皮膜の破壊にMgが有効に作用するとしている。

[0009] しかしながら、クラッド材において、心材や犠牲陽極材にはそれぞれ果たすべき役割があり、Mgの添加量が多くなると、溶融ろうによるエロージョンが過度に生じたり、耐食性に悪影響が生じ、また、Mgの添加量が制限されると、ろう材表面の酸化皮膜の破壊作用が乏しくなる。一方、心材や犠牲陽極材にLi、Be、Ba、Caを添加しようとする、Mgに比べて添加量がさらに制限されるため、前記提案において意図している酸化皮膜の破壊効果を期待することは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2004-358519号公報

特許文献2：特開2013-001941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記の問題を解消するためになされたもので、その目的は、ろう付け加熱中にLi、Be、Ba、Caのいずれか一種をろう材中に速やかに拡散させ、ろう材溶融開始後にこれらの元素を溶融ろう中に溶出させて、ろう材表面の酸化皮膜を効果的に脆弱化することによって優れたろう付け性を達成することを可能とするアルミニウム合金ブレージングシート、および該アルミニウム合金ブレージングシートを用いるろう付け方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の目的を達成するための請求項1によるアルミニウム合金ブレージングシートは、アルミニウムまたはアルミニウム合金の心材の片面または両面

に、Si : 6 ~ 13%を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなるろう材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレイジングシートであって、心材とろう材の間に、Li : 0.05%以上、Be : 0.05%以上、Ba : 0.05%以上、Ca : 0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなる板状材を介在させてクラッドされてなることを特徴とする。なお、以下の説明において、合金成分の含有量は全て質量%で示す。

[0013] 請求項2によるアルミニウム合金ブレイジングシートは、アルミニウムまたはアルミニウム合金の心材の片面または両面に、Si : 6 ~ 13%を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなるろう材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレイジングシートであって、心材とろう材の間に、Li : 0.05%以上、Be : 0.05%以上、Ba : 0.05%以上、Ca : 0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなる板状材、および、Zn : 0.9 ~ 6%を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなる犠牲陽極材を、心材、犠牲陽極材、板状材、ろう材の順に配置されるようクラッドされてなることを特徴とする。

[0014] 請求項3によるアルミニウム合金ブレイジングシートは、アルミニウムまたはアルミニウム合金の心材の片面に、Si : 6 ~ 13%を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなるろう材をクラッドし、心材の他の片面に、Zn : 0.9 ~ 6%を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなる犠牲陽極材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレイジングシートであって、心材とろう材の間に、Li : 0.05%以上、Be : 0.05%以上、Ba : 0.05%以上、Ca : 0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避的不純物からなる板状材を介在させてクラッドされてなることを特徴とする。

- [0015] 請求項4によるアルミニウム合金ブレージングシートは、請求項1～3のいずれかにおいて、前記板状材が、さらにMg：0.4～4.0%を含有することを特徴とする。
- [0016] 請求項5によるアルミニウム合金ブレージングシートは、請求項1～4のいずれかにおいて、前記板状材が、さらにSi：2～13%を含有することを特徴とする。
- [0017] 請求項6によるアルミニウム合金ブレージングシートは、請求項1～5のいずれかにおいて、前記ろう材が、さらにBi：0.004～0.2%を含有することを特徴とする。
- [0018] 請求項7によるアルミニウム合金ブレージングシートは、請求項1～6のいずれかにおいて、前記アルミニウム合金の心材が、Mn：1.8%以下、Si：1.2%以下、Fe：1.0%以下、Cu：1.5%以下、Zn：0.8%以下、Ti：0.2%以下、Zr：0.5%以下の1種または2種以上を含有し、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする。
- [0019] 請求項8によるアルミニウム合金ブレージングシートは、請求項5～7において、前記アルミニウム合金の心材が、さらにMg：0.4～1.3%を含有することを特徴とする。
- [0020] 請求項9によるろう付け方法は、請求項1～8のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレージングシートを組み付け、フラックスを塗布することなく、不活性ガス雰囲気中または真空中でろう付け接合することを特徴とする。
- [0021] 請求項10によるろう付け方法は、請求項1～7のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレージングシートを組み付け、ろう付け接合部の全部または一部にフッ化物系フラックスを1～20g/m²の塗布量で塗布し、不活性ガス雰囲気中でろう付け接合することを特徴とする。

発明の効果

- [0022] 本発明において、板状材に含有されるLi、Be、Ba、CaおよびMgはいずれも酸化物生成自由エネルギーが低いため、これらの元素はろう付け

加熱時にろう材中へ拡散して、ろう材の表面を覆っているアルミニウム酸化皮膜の中に独自の酸化物を形成し、この独自の酸化物の形成によってアルミニウム酸化皮膜の破壊が誘起される。この内、L i、B e、B a、C aについては、板状材への添加によって、ろう付け加熱の速度によらず効果を発揮するが、M gを板状材に添加する場合は、ろう付け加熱速度が速い場合において特に効果を発揮する。

[0023] 上記元素をろう材に直接添加した場合は、独自の酸化物の形成がブレージングシートの製造段階でも進行するため、添加された上記元素が無駄に消費されるばかりか、表面酸化皮膜がより強固になるため、ろう付け前にエッチング処理を行って酸化皮膜を剥離する必要も生ずる。これに対して、上記元素を板状材あるいは心材を通してろう材に供給する本発明によれば、ブレージングシートの製造段階では独自の酸化物の形成が進行することはなく、ろう付け加熱段階で板状材あるいは心材からろう材中へ拡散する。ろう付け加熱は酸素濃度の低い不活性ガス雰囲気中で行われるため、ろう付け加熱中に板状材に含有されたL i、B e、B a、C aの微量元素がろう材表面に達したとしても、酸化皮膜を強固にするほどの激しい酸化には至らず、独自に形成された酸化物がろう材溶融後の酸化皮膜を分断する起点となるため、酸化皮膜が脆弱化することとなる。さらに、ろう材の溶融開始に伴って板状材の溶融ろう中への溶解も進行するため、上記元素が溶融ろう中に一気に溶出する。溶融ろう中での元素の拡散は固体中での拡散に比べてきわめて速く進行するため、ろう材表面において独自の酸化物の形成が急速に進行し、酸化皮膜の破壊が促進されるのである。

[0024] 一方、M gを板状材に含有する場合は0.4%以上の含有が必要であり、L i、B e、B a、C aの必要含有量に比べて多い。したがって、M gを板状材に含有させ、ゆっくりと昇温すると、拡散でろう材表面に達したM gが過剰に酸化物を形成し、ろう材表面の酸化皮膜が強固になる恐れもある。但し、昇温速度が速い場合においては、板状材へのM gの含有は有効である。

[0025] 昇温速度が特に速い場合、板状材中に含有させたL i、B e、B a、C a

の拡散によるろう材表面の酸化皮膜の破壊が間に合わず、酸化皮膜の破壊は主にろう材の溶融後に進行することとなる。ろう材溶融後の酸化皮膜の破壊を速やかに進行させるには、板状材にS iを含有させて、ろう材の溶融と同時に板状材の溶融を進行させることが有効である。板状材中にM gを含有する場合における板状材へのS iの添加は、昇温速度がさらに速い場合において特に有効性を発揮する。

[0026] 以上のように、板状材に酸化皮膜を破壊させる元素を含有させる本発明によれば、心材や犠牲陽極材に添加してろう材中に拡散させる方法に比べて、ろう材への拡散が高濃度で進行し、また、ろう材の溶融開始に伴う上記元素のろう材への供給量もより多くなるため、酸化皮膜の破壊に有効な独自酸化物の形成が集中的に行われる。ろう付け接合直前での独自酸化物形成の集中的進行により、アルミニウム酸化皮膜の破壊が効率的かつ強力に誘起されるため、ろう付け性が顕著に向上し、ろう付け前にエッチング処理を行わなくても安定したろう付け性を得ることができる。

[0027] 不活性ガス雰囲気中でフラックスを使用することなしにろう付け接合する場合の留意点として、雰囲気中の酸素濃度や水分量（露点）があり、雰囲気中の酸素濃度が高くなると、フラックスを使用することなしにろう付け接合することが困難となる場合がある。本発明のブレージングシートを用いた場合にも、窒素ガス雰囲気中の酸素濃度が20ppm以下であれば、フラックスを使用することなく安定的にろう付けすることができるが、雰囲気中の酸素濃度が20ppmを超えると、例えば中空構造の製品をろう付け接合する場合、内部はL i、B e、B a、C aあるいはM gの作用によってフラックスを使用しなくても健全に接合することができるが、外部の接合性に問題が生じるようになる。これは、ろう付け加熱中にろう材表面が再酸化することが原因と考えられ、外部については、ろう付け性を向上させるために、接合部にフラックスを塗布して接合する方法を適用することが好ましい。本発明によれば、再酸化の影響が及ぶ外部では、ろう材溶融の直前で溶融、活性化したフラックスによりろう付け性が改善されて健全なろう付け接合が得られ

、また、Li、Be、Ba、CaあるいはMgが有効に作用して酸化皮膜が脆弱化するため、一般のブレージングシートに比べて塗布するフラックス量を減少させることができる。このように、フラックスを全面に塗布してろう付け接合する現在主流の方法（CAB法あるいはノコロックろう付け法）に比べて、フラックスの使用量を大幅に減少させることが可能となり、微細な冷媒通路を有する熱交換器においては、フラックスによる目詰まりを回避するなどの効果もある。なお、本発明によれば、フラックスを塗布することにより接合難度の高い継手を確実に接合することも可能である。

[0028] フラックスは、一般的にKFとAlF₃を基本組成とするフッ化物フラックスが使用されるが、このフラックスはMgと反応してフラックス機能が低下するため、フラックス塗布と材料中へのMg添加の併用は一般的には好ましくない。但し、フラックス機能を過度に低下させない程度の少量のMgであれば添加することができ、その添加量は、ろう材への添加の場合は0.1%未満、板状材や心材への添加の場合は0.2%未満である。なお、上記のフラックス機能の低下が生じ難いCs系フラックスやCs混合系フラックスを使用するろう付け方法もあるが、本発明による方法に比べてコスト高となるとともに接合の安定性も劣る。

[0029] さらに、本発明によれば、つぎのような利点もある。すなわち、本発明のブレージングシートのろう材と心材は、立地を問わずに生産できる一般材質（世界各地で生産あるいは調達可能な材質）を適用することができるから、本発明のブレージングシートは、一般のアルミニウムクラッド材を製造できる工場であれば、世界中どこでも立地を問わずに生産することができる。特殊な材質である板状材には、その国内あるいは国外で圧延された板コイルや鋳塊スラブを入手して、それらの切断材を使用すればよい。板状材はブレージングシートに占める割合が数%以下、実質的には1%前後と少ないため、板コイルや鋳塊スラブを輸入して使用したとしても、輸送費や関税によるコストへの影響は少ない。

[0030] 上記立地の自由度は、材料生産のみでなく熱交換器など製品を生産する立

地においても有効に発揮される。すなわち、熱交換器の生産において、ろう付け前のエッチング処理には酸やアルカリが使用されるが、その液管理や廃液処理に多大な負荷を要するため、熱交換器等の加工メーカーではエッチング処理の実施を敬遠されることが多く、海外加工メーカーでのエッチングの実施は困難である。本発明によればこのような問題も解消することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施例において使用するろう付け性を評価するためのカップ試験片を示す外観図である。

[図2]カップ試験片の断面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明のブレージングシートは、アルミニウム合金の心材の片面または両面に、Si : 6 ~ 13 %を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなるろう材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるものであり、その第一の実施形態は、心材とろう材の間に、Li : 0.05 %以上、Be : 0.05 %以上、Ba : 0.05 %以上、Ca : 0.05 %以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる板状材を介在させてクラッドされることを特徴とする。心材にクラッドされるろう材は通常のものであり、Si量は6 ~ 13 %に規定される。Si含有量が6 %未満では接合性が劣り、13 %を超えると材料製造時に割れが発生し易くブレージングシートの製造が困難となる。

[0033] 心材とろう材の間に介在させる板状材に含有されるLi、Be、Ba、Caは、前記のように、ろう付け加熱時にろう材中へ拡散あるいは溶出し、ろう材の表面を覆っているアルミニウム酸化皮膜の中に独自の酸化物を形成し、この独自の酸化物の形成によってアルミニウム酸化皮膜の破壊を誘起して、ろう付け性を顕著に向上させるものであり、板状材は、これらの元素をろう材に供給するための役割を果たす。

- [0034] 板状材に含有させるLi、Be、Ba、Caの含有量が各々0.05%未満では、ろう材中へ拡散および溶出する量が不足してろう材表面の酸化被膜の破壊機能を果たし難くなる。好ましい上限値は1.5%であり、1.5%を超えて含有すると、鋳造時、板状材への圧延時に割れが生じ易くなる。
- [0035] 板状材としては、Li：0.05%以上、Be：0.05%以上、Ba：0.05%以上、Ca：0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる組成を有する合金を鋳造し、得られた鋳塊を板状に切断したものをを用いてもよく、鋳塊を圧延して得られた圧延板（熱間圧延板、冷間圧延板）を適用することもできる。
- [0036] 第二の実施形態は、心材とろう材の間に、Li：0.05%以上、Be：0.05%以上、Ba：0.05%以上、Ca：0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる板状材およびZn：0.9～6%を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる犠牲陽極材を、心材、犠牲陽極材、板状材、ろう材の順に配置されるようクラッドしてなることを特徴とするもので、このアルミニウム合金ブレージングシートを組み付けてろう付けすることにより製造された熱交換器や機械用部品などに犠牲陽極材により防食効果を与えるものである。
- [0037] 犠牲陽極材中のZnの含有量は0.9～6%の範囲であり、0.9%未満では防食効果が十分でなく、6%を超えて含有すると、腐食が促進されて、腐食貫通寿命が低下する。
- [0038] 第三の実施形態は、アルミニウム合金の心材の片面に、Si：6～13%を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなるろう材をクラッドし、心材の他の片面に、Zn：0.9～6%を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる犠牲陽極材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレージングシートであって、心材とろう材の間に、Li：0.05%以上、Be：0.05%以上、Ba：0.05%以上、Ca：0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる板状材を介在させてクラ

ッドされてなることを特徴とするもので、犠牲陽極材側に防食効果を与えるものである。

[0039] 板状材にさらにMg : 0.4 ~ 4.0%を含有させることにより、特にろう付け時の昇温速度が速い場合において、酸化皮膜の破壊を促進することができる。板状材に含有させるMgの含有量が0.4%未満では、ろう材表面の酸化皮膜破壊の促進効果が乏しく、4.0%を超えて含有すると、クラッド圧延時の接合性が劣ってブレージングシートの製造が困難となる。また、フラックス塗付と併用する場合において板状材へのMg含有量が4.0%を超えると、ろう付け加熱時に板状材からろう材表面に拡散したMgがフラックスと反応してフラックスの機能を低下させる。

[0040] また、板状材にさらにSi : 2 ~ 13%を含有させることにより、特にろう付け時の昇温速度が速い場合において、酸化皮膜の破壊を促進することができる。板状材に含有させるSiの含有量が2%未満では、ろう材表面の酸化皮膜破壊の促進効果が乏しく、13%を超えて含有すると、圧延時に割れを発生しやすくなり、ブレージングシートの製造が困難となる。

[0041] ろう材には、Si : 6 ~ 13%の他、Bi : 0.004 ~ 0.2%を含有させることもできる。ろう材中へのBiの添加量が0.004%未満では、ろう付け接合性の向上効果が十分でなく、0.2%を超えると特有の酸化物を形成し、溶融ろうの流動性あるいはフィレット形成能が不均一となる。

[0042] 心材としては、純アルミニウム、または、Mn : 1.8%以下、Si : 1.2%以下、Fe : 1.0%以下、Cu : 1.5%以下、Zn : 0.8%以下、Ti : 0.2%以下、Zr : 0.5%以下の1種または2種以上を含有し、残部アルミニウムおよび不可避的不純物からなるアルミニウム合金、または、このアルミニウム合金にさらにMg : 0.4 ~ 1.3%を含有するアルミニウム合金を用いるのが好ましい。

[0043] アルミニウム合金の心材の組成において、Mnは強度向上と電位の調整に有効に機能するが、1.8%を超えて含有すると材料圧延時に割れが生じ易くなる。強度向上のために好ましい下限値は0.3%である。Siは強度向

上に有効に機能するが、1.2%を超えて含有すると、融点が低下してろう付け時に局部溶融が生じ、心材に変形を生ぜしめ耐食性を低下させる。好ましい下限値は0.3%である。

[0044] Feは強度向上に有効に機能するが、1.0%を超えて含有すると耐食性を低下させるとともに巨大析出物も発生し易くなる。強度向上のために好ましい下限値は0.2%である。Cuは強度向上と電位調整に有効に機能するが、1.5%を超えて含有すると粒界腐食が発生し易くなり、融点も低下するので好ましくない。強度向上のために好ましい下限値は0.2%である。

[0045] Znは電位の調整に有効に機能するが、0.8%を超えて含有すると自然電極電位が低下し腐食による貫通寿命が短くなる。好ましい下限値は0.1%である。Tiは腐食を層状に進行させる上で有効に機能するが、0.2%を超えると巨大析出物が生成し易くなり、圧延性や耐食性に支障が生じる。好ましい下限値は0.06%である。Zrは結晶粒径を大きくする上で有効に機能するが、0.5%を超えると材料製造時に割れが生じ易くなる。好ましい下限値は0.2%である。

[0046] アルミニウム合金の心材にMgを含有することで、ブレージングシートの強度を向上させたり、ろう材酸化皮膜の破壊を促進することができる。このとき、心材のMg含有量が0.4%未満では、強度の向上が乏しく、不活性ガス雰囲気中または真空中でフラックスを用いることなしにろう付けする場合においては、ろう材酸化皮膜の脆弱化効果が乏しくなる。Mgを1.3%を超えて含有すると心材の融点が下がり、ろう付け加熱時に心材に局部溶融が生じて、心材に変形を生ぜしめ、溶融ろうによる心材への浸食が発生して、ろう付け接合性や耐食性を劣化させる。

[0047] 本発明のアルミニウム合金ブレージングシートを用いるろう付けは、前記のアルミニウム合金ブレージングシートを組み付け、フラックスを塗布することなく、不活性ガス雰囲気中または真空中でろう付け接合することにより行われ、熱交換器や機械用部品などを製造する。

[0048] または、前記のアルミニウム合金ブレージングシートを組み付け、ろう付

け接合部の全部または一部にフッ化物系フラックスを $1\sim 20\text{ g/m}^2$ の塗布量で塗布し、不活性ガス雰囲気中でろう付け接合することにより行われ、熱交換器や機械用部品などを製造する。

[0049] 上記のフラックスを用いるろう付けにおいては、製造すべき熱交換器や機械用部品などの加工品において、接合難度の高い接合部に $1\sim 20\text{ g/m}^2$ の塗布量でフッ化物系フラックスを塗布するのが好ましく、フラックス塗布量が 1 g/m^2 未満ではフラックス塗付の効果が乏しく、フラックス塗布量が 20 g/m^2 を超えるとフラックス残渣が多くなり、ろう付け品の外観を損ねる。

実施例

[0050] 以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明し、本発明の効果を実証する。なお、これらの実施例は、本発明の一実施態様を示すもので、本発明はこれらに限定されない。

[0051] 実施例 1

表1に示す組成を有するろう材、心材、板状材、犠牲陽極材をそれぞれ連続鋳造により造塊し、心材については、得られた鋳塊を縦 163 mm 、横 163 mm 、厚さ 27 mm のサイズに面削した。ろう材については、得られた鋳塊を厚さ 3 mm まで熱間圧延し、縦 163 mm 、横 163 mm の寸法に切断した。

[0052] 板状材については、得られた鋳塊を厚さ 3 mm まで熱間圧延し、その後 $0.25\sim 2\text{ mm}$ まで冷間圧延し、縦 163 mm 、横 163 mm の寸法に切断した。一部の板状材については、鋳塊の切断品を準備した。犠牲陽極材については、得られた鋳塊を厚さ 3 mm まで熱間圧延し、その後 1.5 mm まで冷間圧延し、縦 163 mm 、横 163 mm の寸法に切断した。

[0053] 準備されたろう材、心材、板状材、犠牲陽極材を、常法に従ってクラッド圧延し、厚さ 0.4 mm の軟質クラッド板材とし、これを試験材とした。

[0054] 試験材をカップ状にプレス加工し、アセトンで脱脂処理のみを行い（エッチング無し）、またはアセトンで脱脂後、弱酸でエッチング処理し（エッチ

ング有り)、図1~2に示すカップ試験片に組付けた。カップ試験片の内部には、0.1mm厚さの3003合金板材を成形、脱脂したフィンを配置して、フラックスを用いることなくろう付け接合した。ろう付け加熱は窒素ガス炉中および真空炉中で行った。

[0055] 窒素雰囲気炉は前室と後室からなる二室型の実験炉で、前室で試験体の温度が450℃に達したところで後室に移動して加熱を続け、試験体の温度が600℃まで達したところで前室に移動して570℃まで冷却した。その後、炉外に取出して空冷した。ろう付け時の昇温速度は後室の設定温度を変えることによって調整し、450℃から600℃までの所要時間として12分、6分、3分の三水準で実施した。ろう付け時の酸素濃度は15~20ppmであった。

[0056] 真空炉はバッチ式の一室型実験炉であり、450℃から600℃までの所要時間が12分となるように炉温設定を調整して実施した。ろう付け時の炉内圧力は $5\sim 8\times 10^{-3}$ Paであった。試験片の温度が600℃に達したところで加熱を終了し、炉内で500℃まで冷却した後に窒素ガスを充填して大気圧に戻し、取出して空冷した。

[0057] カップ試験片のろう付け接合状態はつぎのように評価した。外部についてはフレア継手の外部側に形成されたフィレットを目視観察し、健全なフィレットが形成されたものは◎、フィレット切れはないがやや不安定なフィレットが形成されたもの、あるいはフィレット形状は均一であるがフィレットが小さいものは○、フィレット切れが発生しているものは△、フィレットが形成されていないもの、あるいはフィレットの大きさが極小で目視では観察できないものは×の4段階で評価した。このうち◎と○を合格レベルと判定した。内部についてはろう付けされた試験片を二分割し、フレア継手の内部側とフィンの接合部を対象として、フィレット形成状態を上記と同様に4段階で目視評価した。

[0058] 評価結果を表1に示す。表1に示すように、本発明に従う試験材1~21を組み付けたカップ試験片はいずれも、エッチング処理無しでも合格レベル

の優れた接合状態が得られることが確認された。なお、試験材 14 は、板状材として鋳塊の切断材（縦 163 mm、横 163 mm、厚さ 5 mm）を適用したものであるが、試験材 14 を組み付けたカップ試験片についても同様に優れた接合状態が得られた。

[0059] 試験材 17 では 450℃から 600℃を 6 分で加熱したが、板状材への Si の含有によってろう材表面への Li の供給が促進され、板状材に Si を含有しない試験材 3 に比べて接合状態が優った。450℃から 600℃を 3 分で加熱した試験材 18 と 19 の比較では、板状材に Si と Mg の両方を含有した試験材 19 の方が接合状態が優った。

[0060]

[表1]

試験材	クラッド形態	組成 (mass%)													板厚 (mm)	クラッド率 (%)	昇温時間 (450-600°C) (分)	試験材を組み付けたカップ試験片のろう付け性			
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Li	Be	Ba	Ca				Bi	雰囲気	ETCHING無し	ETCHING有り
1	ろう材	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	12	窒素	外部:○ 内部:○	外部:○ 内部:○
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	0.8				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
2	ろう材	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8	12	窒素	外部:○ 内部:○	外部:○ 内部:○
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	1.6				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
3	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.6	6	窒素	外部:○ 内部:○	外部:○ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	3.8				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
4	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.09	-	-	-	-	-	0.6				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
5	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.4	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	6.3				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
6	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.15	-	-	-	-	1.6				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
7	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8	12	真空	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.15	-	-	-	-	1.6				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
8	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.7	12	窒素	外部:○ 内部:○	外部:○ 内部:○
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	3.2				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
9	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.4	12	窒素	外部:○ 内部:○	外部:○ 内部:○
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-	6.3				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
10	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.06	0.1	0.07	-	-	-	1.3				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
11	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	9.8	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	1.6				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
12	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.2	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	3.1				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
13	犠牲陽極材	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.6	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	9.2				
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	3.1				
14	犠牲陽極材	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.6	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
15	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.8	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	0.4	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	11.8				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
16	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	4	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	0.8				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
17	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	12	真空	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	4	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	0.8				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
18	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.7	6	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	2	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	3.7				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
19	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.6	3	窒素	外部:○ 内部:○	外部:○ 内部:◎
	板状材	10	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	3.8				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
20	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.7	3	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	13	-	-	-	1.8	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	3.5				
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
21	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	9.8	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	1.6				
	心材	-	-	-	1.2	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
21	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.4	12	窒素	外部:○ 内部:◎	外部:◎ 内部:◎
	心材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	6.3				

[0061] 比較例 1

表2に示す組成を有するろう材、心材、板状材、犠牲陽極材をそれぞれ連続鋳造により造塊し、実施例1と同様にして厚さ0.4mmの軟質クラッド板材を製造し、これを試験材としてカップ試験片を作製し、窒素ガス炉中に

において実施例 1 と同じ条件でろう付け加熱を行い、実施例 1 と同様にカップ試験片のろう付け接合状態を評価した。評価結果を表 2 に示す。表 2 において、本発明の条件を外れたものには下線を付した。なお、比較用の試験材として、板状材を介在させないクラッド材も同様に製造した。

[0062] [表2]

試験材	クラッド形態	組成 (mass%)													板厚 (mm)	クラフト率 (%)	昇温時間 (450→800°C) (分)	試験材を組み付けたカップ試験片のろう付け性		
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Li	Be	Ba	Ca				Bi	雰囲気	エッチング無し
22	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-	0.05	0.4	10	12	窒素	外部:△	外部:△
	心材	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-					内部:○	内部:◎
23	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-	0.05	0.4	10	12	窒素	外部:△	外部:○
	心材	-	-	-	1.2	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-					内部:△	内部:◎
24	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-	0.05	0.4	9.8 5.2	12	窒素	外部:△	外部:○
	犠牲陽極材	-	-	-	-	0.6	-	2.5	-	-	-	-	-	-					内部:○	内部:◎
25	ろう材	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	9.9 0.6	12	窒素	外部:×	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-					内部:△	内部:△
26	ろう材	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-					内部:△	内部:△
27	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	9.4 6.3	12	窒素	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-					内部:○	内部:○
28	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.4	9.4 6.3	12	窒素	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-					内部:○	内部:◎
29	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	9.4 6.3	12	窒素	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-					内部:△	内部:○
30	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	9.4 6.3	12	窒素	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-					内部:△	内部:○
31	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.4	9.8 1.8	12	窒素	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-					内部:△	内部:△
32	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.4	-	-	-	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-					内部:△	内部:△
33	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	8.8 11.8	12	窒素	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	0.03	-	-	-					内部:○	内部:○
34	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	外部:△	外部:△
	板状材	-	-	-	-	6	-	-	-	-	0.05	-	-	-					内部:△	内部:△
35	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	9.6 6.3	12	窒素	外部:△	外部:△
	板状材	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-					内部:○	内部:○
36	ろう材	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	外部:△	外部:△
	板状材	15	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-					内部:○	内部:○
37	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	9.4 6.3	12	窒素	外部:△	外部:○
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-					内部:○	内部:○
38	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	9.8 1.8	12	窒素	外部:△	外部:○
	板状材	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-					内部:○	内部:○
38	ろう材	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	外部:△	外部:○
	心材	-	-	-	1.2	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-					内部:○	内部:○

[0063] 表 2 に示すように、試験材 2 2、試験材 2 3 および試験材 2 4 は板状材を介在させないものであり、試験材 2 2～2 4 を組み付けたカップ試験片は、エッチング無しにおいて外部の接合性が劣った。試験材 2 5 はろう材の Si 含有量が低いため、溶融ろうの量が不足して内部、外部ともに接合性が劣った。試験材 2 6 はろう材の Si 含有量が多いため、材料の圧延時に割れが発

生じた。試験材 27～30 は、それぞれ板状材の Li、Be、Ba、Ca の含有量が少ないためろう材表面の酸化皮膜破壊機能が乏しくなり、また、試験材 31 はろう材の Bi 含有量が多いため特有の酸化物を形成し、いずれも試験片の接合性が劣った。

[0064] 試験材 32 は犠牲陽極材の Zn 含有量が多いため、材料の圧延時に割れが発生した。試験材 33 は、板状材に Mg と Li を含有させたものであるが、いずれも含有量が少ないため、ろう材表面の酸化皮膜破壊機能が乏しく接合性が劣った。試験材 34 は、板状材の Mg 含有量が多いため、クラッド圧延時にろう材との界面で剥離を生じた。試験材 35 は板状材に含有した Si 量が少ないため、試験材 27 と比較して接合状態に改善は見られなかった。試験材 36 は板状材に含有した Si 量が多いため、材料の圧延時に割れが生じた。試験材 37 は、心材に Mg を、板状材に Li を含有させているが、いずれも含有量が少ないため、ろう材表面の酸化皮膜破壊機能が乏しく接合性が劣った。試験材 38 は心材の Mg 含有量が多いため、心材の融点低下によって溶融ろうの侵食が進行し、ろう付け後の試験材に変形も認められた。

[0065] 実施例 2

表 3 に示す組成を有するろう材、心材、板状材、犠牲陽極材をそれぞれ連続鋳造により造塊し、実施例 1 と同様にして厚さ 0.4 mm の軟質クラッド板材を製造し、これを試験材としてカップ状にプレス加工し、アセトンで脱脂処理のみを行い（エッチング無し）、またはアセトンで脱脂後、弱酸でエッチング処理し（エッチング有り）、内部に脱脂処理した 0.1 mm 厚さの 3003 合金板材を成形したフィンを設置して、図 1 に示すカップ試験片に組付けた。カップ試験片のフレア型継手の外部（図 2 の矢印部）にアルコールで希釈したフラックス（KF と AlF_3 を基本組成とするフッ化物フラックス）を塗布し、窒素ガス炉中において実施例 1 と同じ条件でろう付け加熱を行い、実施例 1 と同様にカップ試験片のろう付け接合状態を評価した。フラックスの塗布量は、乾燥後に試験片の重量を電子天秤で測定し、フラックス塗布前の試験片の重量との差から求めた。評価結果を表 3 に示す。

[0067] 表3に示すように、本発明に従う試験材39～43を組み付けたカップ試験片はいずれも合格レベルの優れた接合状態が得られた。試験材39～43はいずれも板状材がMg以外の成分、Li、Be、BaまたはCaを含有するものであり、これらの成分を含有する板状材を介在させたものについては、少量のフラックス塗布によって、外面の接合性が安定的に向上することが確認された。

[0068] 比較例2

表4に示す組成を有するろう材、心材、板状材をそれぞれ連続鑄造により造塊し、実施例1と同様にして厚さ0.4mmの軟質クラッド板材を製造し、これを試験材として実施例2と同様にカップ試験片を作製し、実施例2と同様に、カップ試験片のフレア型継手の外部(図2の矢印部)にアルコールで希釈したフラックス(KFとAlF₃を基本組成とするフッ化物フラックス)を塗布し、窒素ガス炉中において実施例1と同じ条件でろう付け加熱を行い、実施例1と同様にカップ試験片のろう付け接合状態を評価した。評価結果を表4に示す。

[0069]

[0070] 表4に示すように、試験材44を組み付けたカップ試験片は、ろう付け接合状態は合格レベルに達しているが、フラックスの塗布量が少ないため、ろう付け適正量のフラックスを塗布した表3の試験材39を組み付けたカップ試験片に比べてフラックス塗付による接合性の向上効果が認められなかった。試験材45を組み付けたカップ試験片はフラックスの塗布量が多いため、ろう付け後のフラックス残渣が多く実用に適さないものであった。試験材46は板状材のMg含有量が多いため、ろう付け加熱時に板状材からろう材表面に拡散したMgとフラックスが反応し、フラックスの機能が低下するとともに固体化合物が生成して接合性を阻害した。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウムまたはアルミニウム合金の心材の片面または両面に、 Si : 6~13% (質量%、以下同じ) を含有し、残部 A および不可避的不純物からなるろう材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレージングシートであって、心材とろう材の間に、 Li : 0.05%以上、 Be : 0.05%以上、 Ba : 0.05%以上、 Ca : 0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部 A および不可避的不純物からなる板状材を介在させてクラッドされてなることを特徴とするアルミニウム合金ブレージングシート。
- [請求項2] アルミニウムまたはアルミニウム合金の心材の片面または両面に、 Si : 6~13% を含有し、残部 A および不可避的不純物からなるろう材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレージングシートであって、心材とろう材の間に、 Li : 0.05%以上、 Be : 0.05%以上、 Ba : 0.05%以上、 Ca : 0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部 A および不可避的不純物からなる板状材、および、 Zn : 0.9~6% を含有し、残部 A および不可避的不純物からなる犠牲陽極材を、心材、犠牲陽極材、板状材、ろう材の順に配置されるようクラッドされてなることを特徴とするアルミニウム合金ブレージングシート。
- [請求項3] アルミニウムまたはアルミニウム合金の心材の片面に、 Si : 6~13% を含有し、残部 A および不可避的不純物からなるろう材をクラッドし、心材の他の片面に、 Zn : 0.9~6% を含有し、残部 A および不可避的不純物からなる犠牲陽極材をクラッドしてなり、不活性ガス雰囲気中または真空中でアルミニウムをろう付けするために用いるブレージングシートであって、心材とろう材の間に、 Li : 0.05%以上、 Be : 0.05%以上、 Ba : 0.05%以上、 Ca :

0.05%以上のうちの1種または2種以上を含有し、残部Alおよび不可避免的不純物からなる板状材を介在させてクラッドされてなることを特徴とするアルミニウム合金ブレイジングシート。

[請求項4] 前記板状材が、さらにMg : 0.4~4.0%を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレイジングシート。

[請求項5] 前記板状材が、さらにSi : 2~13%を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレイジングシート。

[請求項6] 前記ろう材が、さらにBi : 0.004~0.2%を含有することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレイジングシート。

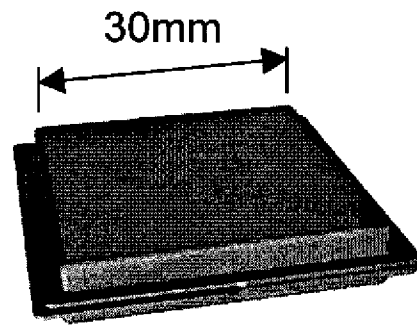
[請求項7] 前記アルミニウム合金の心材が、Mn : 1.8%以下、Si : 1.2%以下、Fe : 1.0%以下、Cu : 1.5%以下、Zn : 0.8%以下、Ti : 0.2%以下、Zr : 0.5%以下の1種または2種以上を含有し、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレイジングシート。

[請求項8] 前記アルミニウム合金の心材が、さらにMg : 0.4~1.3%を含有することを特徴とする請求項7に記載のアルミニウム合金ブレイジングシート。

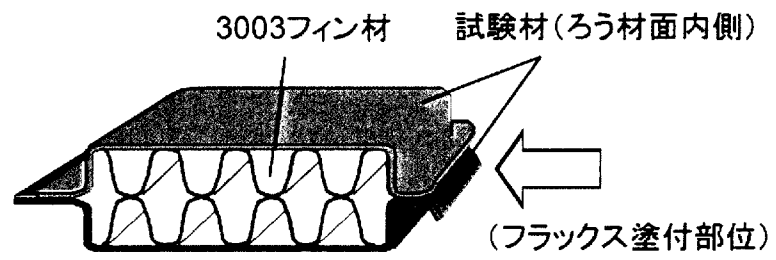
[請求項9] 請求項1~8のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレイジングシートを組み付け、フラックスを塗布することなく、不活性ガス雰囲気中または真空中でろう付け接合することを特徴とするろう付け方法。

[請求項10] 請求項1~7のいずれかに記載のアルミニウム合金ブレイジングシートを組み付け、ろう付け接合部の全部または一部にフッ化物系フラックスを1~20g/m²の塗布量で塗布し、不活性ガス雰囲気中でろう付け接合することを特徴とするろう付け方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/073203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23K35/22(2006.01)i, B23K1/00(2006.01)i, B23K1/19(2006.01)i, B23K31/02(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)i, C22C21/00(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)
 B23K35/22, B23K1/00, B23K1/19, B23K31/02, B23K35/28, C22C21/00, 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 1996-2015
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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 Y	JP 2000-303132 A (Kobe Steel, Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), claim 3; paragraphs [0017], [0020], [0022] to [0030] (Family: none)	1, 7 1, 3, 7, 9, 10
Y	JP 05-214475 A (Furukawa Aluminum Co., Ltd.), 24 August 1993 (24.08.1993), paragraph [0003] (Family: none)	3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 November 2015 (09.11.15)	Date of mailing of the international search report 17 November 2015 (17.11.15)
--	---

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/JP2015/073203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-233552 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), claims 1, 9; paragraphs [0004], [0026] & US 2015/0118517 A1 paragraph [0018]; claim 19 & WO 2013/168669 A1 & EP 2848354 A1	1, 3, 7, 9, 10 2, 4-6, 8
A	JP 2014-176892 A (UACJ Corp.), 25 September 2014 (25.09.2014), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2014/097820 A1 (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), entire text & US 2015/0017470 A1 entire text & EP 2803438 A1	1-10
P, A	JP 2015-033716 A (UACJ Corp.), 19 February 2015 (19.02.2015), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B23K35/22(2006.01)i, B23K1/00(2006.01)i, B23K1/19(2006.01)i, B23K31/02(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)i, C22C21/00(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. B23K35/22, B23K1/00, B23K1/19, B23K31/02, B23K35/28, C22C21/00, 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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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	JP 2000-303132 A（株式会社神戸製鋼所）2000.10.31, 請求項3、段落0017、0020、0022-0030 （ファミリーなし）	1,7
Y		1,3,7,9,10
Y	JP 05-214475 A（古河アルミニウム工業株式会社）1993.08.24, 段落0003（ファミリーなし）	3

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

09.11.2015

国際調査報告の発送日

17.11.2015

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）

川村 裕二

4 K

3 3 4 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
Y A	JP 2013-233552 A (住友軽金属工業株式会社) 2013. 11. 21, 請求項 1、9、段落 0004、0026 & US 2015/0118517 A1, 段落 0018、請求項 19 & WO 2013/168669 A1 & EP 2848354 A1	1, 3, 7, 9, 10 2, 4-6, 8
A	JP 2014-176892 A (株式会社UACJ) 2014. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/097820 A1 (三菱アルミニウム株式会社) 2014. 06. 26, 全文 & US 2015/0017470 A1, 全文 & EP 2803438 A1	1-10
P, A	JP 2015-033716 A (株式会社UACJ) 2015. 02. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-10