

中村区名駅3丁目26番19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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

the surface of the clad plate with use of an alkaline etching liquid, which has an NaOH concentration of from 0.05% by mass to 1.0% by mass, between passes of cold rolling in the cold rolling step or after completion of the cold rolling step.

(57) 要約: ブレージングシートの製造方法は、心材用塊と、心材用塊の少なくとも片面上に配置されたり心材用塊と、を含む複数のアルミニウム塊を積層してなり、複数のアルミニウム塊のうち心材用塊から心材用塊までの間に配置された少なくとも1つのアルミニウム塊にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれているクラッド塊を作製する積層工程と、クラッド塊に熱間圧延を施してクラッド板を作製する熱間圧延工程と、クラッド板に冷間圧延を施す冷間圧延工程と、冷間圧延工程における冷間圧延のパス間または冷間圧延工程の完了後に、NaOHの濃度が0.05質量%以上1.0質量%以下であるアルカリエッチング液を用いてクラッド板の表面をエッチングするエッチング工程と、を有している。

明 細 書

発明の名称：ブレージングシートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ブレージングシートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 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ていることが多い。ブレージングシート的心材は、一般的には、固相線温度が620℃以上であるアルミニウム合金から構成されている。また、ろう材は、固相線温度が577℃程度であるAl-Si（アルミニウム-シリコン）合金から構成されている。

[0003] アルミニウム材のろう付方法としては、被接合部、つまりろう付によって接合しようとする部分の表面に予めフラックスを塗布した後にろう付を行うフラックスろう付法が多用されている。しかし、フラックスろう付法によりろう付を行う場合、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。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。

[0004] フラックスの使用に伴う前述の問題を回避するため、アルミニウム製品の用途によっては、被接合部の表面にフラックスを塗布せずに真空中においてろう付を行う、いわゆる真空ろう付法を採用することもある。しかし、真空ろう付法は、フラックスろう付法に比べて生産性が低い、あるいはろう付接合の品質が悪化しやすいという問題がある。また、真空ろう付法に用いるろう付炉は、一般的なるろう付炉に比べて設備費やメンテナンス費が高くなる。

[0005] そこで、被接合部の表面にフラックスを塗布せずに不活性ガス雰囲気中でろう付を行う、いわゆるフラックスフリーろう付法が提案されている。フラックスフリーろう付法に用いられるブレージングシートの心材やろう材には、Mg（マグネシウム）等のAl（アルミニウム）よりも酸化されやすい金属元素が含まれている。これらの金属元素は、ろう付中に、ブレージングシートの表面や、ブレージングシートと接合される相手材の表面に存在する酸化皮膜を破壊する作用を有している。フラックスフリーろう付においては、これらの金属元素の作用を利用してろう付が行われている。

[0006] また、特許文献1には、Al-Si-Mg（アルミニウム-シリコン-マグネシウム）合金をろう材としてクラッドしたアルミニウム製ブレージングシートの製造において、その表面をアルカリ溶液にて0.02～5 g/m²エッチングし、その後中和処理することを特徴とする真空ろう付用ブレージングシートの製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平4-100696号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献1に記載された製造方法により得られるブレージングシートを用いてフラックスフリーろう付法によりろう付を行う場合、ろう付不良が生じやすいという問題がある。

[0009] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、フラックスフリーろう付におけるろう付性に優れたブレージングシートを得ることができるブレージングシートの製造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

[0010] 本発明の一態様は、不活性ガス雰囲気中でフラックスを用いずにアルミニウム材のろう付を行うためのブレージングシートの製造方法であって、

アルミニウム材からなる心材用塊と、Al-Si系合金からなり前記心材用塊の少なくとも片面上に配置されたろう材用塊と、を含む複数のアルミニウム塊を積層してなり、複数の前記アルミニウム塊のうち前記心材用塊から前記ろう材用塊までの間に配置された少なくとも1つのアルミニウム塊にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれているクラッド塊を作製する積層工程と、

前記クラッド塊に熱間圧延を施して、前記心材用塊からなる心材と、前記ろう材用塊からなり前記心材用塊の少なくとも片面上に配置されたろう材と、を備えたクラッド板を作製する熱間圧延工程と、

前記クラッド板に1パス以上の冷間圧延を施す冷間圧延工程と、

前記冷間圧延工程における冷間圧延のパス間または前記冷間圧延工程の完了後に、NaOHの濃度が0.05質量%以上1.0質量%以下であるアルカリエッチング液を用いて前記クラッド板の表面をエッチングするエッチング工程と、を有するブレイジングシートの製造方法にある。

発明の効果

[0011] 前記ブレイジングシートの製造方法においては、前記クラッド塊に熱間圧延及び冷間圧延を施すことにより、クラッド板を作製する。このクラッド板の少なくとも片面上には、Al-Si系合金からなるろう材が配置される。かかるクラッド板の表面を、前記特定のアルカリエッチング液を用いてエッチングすることにより、クラッド板の表面に製造過程で形成された強固な酸化皮膜を除去することができる。そのため、前記の製造方法により得られるブレイジングシートの表面には、ブレイジングシートの製造過程で形成された酸化皮膜に比べて薄くて脆弱な酸化皮膜を有する部分が存在している。

[0012] また、前記製造方法により得られるブレイジングシートは、ブレイジングシートを構成する複数の層のうち、心材からろう材までの間の少なくとも1つの層にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれている。そのため、ろう付の際に、ブレイジングシートにおける酸化皮膜の脆弱な部分を前記金属元素によって容易に脆弱化または破壊し、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。それ故、前記の製造方法により得られるブレイジングシートによれば、フラックスフリーろう付におけるろう付性を向上させることができる。

[0013] 以上のように、前記の態様によれば、フラックスフリーろう付におけるろう付性に優れたブレイジングシートを得ることができるブレイジングシートの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、実施例における間隙充填試験に用いる試験体の側面図である。

発明を実施するための形態

[0015] <積層工程>

前記ブレイジングシートの製造方法においては、まず、最終的にブレイジングシートの心材となる心材用塊と、最終的にブレイジングシートのろう材となるろう材用塊とを含む複数のアルミニウム塊を準備する。そして、これらのアルミニウム塊を所望の順序で重ね合わせ、クラッド塊を作製する積層工程を行う。クラッド塊におけるアルミニウム塊の積層順序や層の数は、所望するブレイジングシートの積層構造及び層の数に応じて適宜設定すればよい。

[0016] 例えば、心材と、心材の片面上に積層されたろう材とを備えた2層構造のブレイジングシートを得ようとする場合、クラッド塊を、心材用塊と、心材用塊の片面上に積層されたろう材用塊との2つのアルミニウム塊から構成とすればよい。同様に、心材と、心材の両面上に積層されたろう材とを備えた3層構造のブレイジングシートを得ようとする場合、クラッド塊を、心材用塊と、心材用塊の両面上に積層されたろう材用塊との3つのアルミニウム塊から構成とすればよい。

[0017] また、アルミニウム塊を準備する際に、心材用塊及びろう材用塊とは異なる化学成分を有するアルミニウム塊を準備し、このアルミニウム塊を心材用塊及びろう材用塊と重ね合わせてクラッド塊とすることにより、心材及びろう材とは異なる層を備えたブレイジングシートを得ることもできる。例えば

、アルミニウム塊を準備する際に、心材用塊及びろう材用塊とは異なる化学成分を備えた中間材用塊を準備し、心材用塊、中間材用塊、ろう材用塊の順に重ね合わせてクラッド塊を作製することにより、最終的に、心材とろう材との間に中間材用塊からなる中間材が設けられたブレージングシートを得ることができる。また、アルミニウム塊を準備する際に、心材用塊とは異なる化学成分を有する皮材用塊を準備し、皮材用塊、心材用塊、ろう材用塊の順に重ね合わせてクラッド塊を作製することにより、最終的に、心材の一方向上にろう材が積層され、他方向上に皮材用塊からなる皮材が積層されたブレージングシートを得ることができる。

[0018] 前記クラッド塊を構成する複数のアルミニウム塊のうち、心材用塊からろう材用塊までの間に配置された少なくとも1つのアルミニウム塊には、A l（アルミニウム）よりも酸化されやすい金属元素が含まれている。A lよりも酸化されやすい金属元素としては、例えば、M g（マグネシウム）、L i（リチウム）、C a（カルシウム）等がある。これらの金属元素は、ブレージングシートや相手材の表面に存在する酸化皮膜をろう付時に破壊することができる。それ故、前記製造方法により得られるブレージングシートによれば、フラックスフリーろう付を行うことができる。

[0019] 前述した金属元素は、例えば、心材用塊中に含まれていてもよいし、ろう材用塊中に含まれていてもよい。また、前述した金属元素は、心材用塊及びろう材用塊の両方に含まれていてもよい。心材用塊とろう材用塊との間に中間材用塊を配置する場合には、前述した金属元素を中間材用塊に添加することもできる。このように構成したクラッド塊に熱間圧延及び冷間圧延を施すことにより、心材からろう材までの間に少なくとも1つの層にA lよりも酸化されやすい金属元素が含まれており、フラックスフリーろう付に適用可能なブレージングシートを得ることができる。

[0020] フラックスフリーろう付におけるろう付性をより向上させる観点からは、クラッド塊は、A lよりも酸化されやすい金属元素として、M g及びL iのうち少なくとも1種を有していることが好ましく、M gを含有していること

がより好ましい。また、同様の観点から、ろう材用塊及びろう材用塊に隣接するアルミニウム塊のうち少なくとも一方にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれていることが好ましい。

[0021] クラッド塊に含まれる各アルミニウム塊のより詳細な構成を以下に説明する。

[0022] (心材用塊)

心材用塊は、クラッド塊に熱間圧延及び冷間圧延が施された後に、ブレージングシートの心材となるアルミニウム塊である。心材用塊を構成するアルミニウム材としては、ろう材用塊を構成するAl-Si系合金よりも固相線温度の高いアルミニウム材を採用することができる。心材用塊は、例えば、JIS A1000系アルミニウム、A3000系合金、A5000系合金、A6000系合金から構成されていてもよい。

[0023] より具体的には、心材用塊を構成するアルミニウム材は、Al及び不可避免の不純物からなる化学成分を有していてもよい。また、心材用塊を構成するアルミニウム材は、Al及び不可避免の不純物に加え、Fe（鉄）、Si（シリコン）、Mg（マグネシウム）、Cu（銅）、Mn（マンガン）、Zn（亜鉛）、Cr（クロム）、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Sn（スズ）及びIn（インジウム）からなる群より選択される1種または2種以上の合金元素を含有していてもよい。

[0024] 心材中にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれているブレージングシートを得ようとする場合、心材用塊は、Mg：0質量%超3.0質量%以下を含有するアルミニウム材から構成されていてもよい。なお、ブレージングシートにおける心材の化学成分は、心材用塊の化学成分と同一である。以下、心材用塊中に含まれ得る合金元素の含有量の範囲及びその限定理由を詳説する。

[0025] ・Fe：0質量%以上1.5質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、1.5質量%以下のFeが含まれていてもよい。心材用塊中に0質量%超1.5質量%以

下のF eが含まれている場合、F eを含む心材を備えたブレイジングシートを得ることができる。心材中のF eは、心材の強度を向上させる作用を有している。

[0026] しかし、心材中のF eの含有量が過度に多くなると、心材の耐食性の悪化を招くおそれがある。また、この場合には、心材中に巨大な析出物が形成されやすくなり、ブレイジングシートの成形性の低下を招くおそれもある。F e：0質量%超1.5質量%以下を含む心材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、これらの問題を回避しつつ心材の強度をより向上させることができる。

[0027] ・S i：0質量%以上1.5質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、1.5質量%以下のS iが含まれていてもよい。心材用塊中に0質量%超1.5質量%以下のS iが含まれている場合、S iを含む心材を備えたブレイジングシートを得ることができる。心材中のS iは、心材の強度を向上させる作用を有している。

[0028] しかし、心材中のS iの含有量が過度に多くなると、心材の融点が低下し、ろう付性の悪化を招くおそれがある。S i：0質量%超1.5質量%以下を含む心材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ろう付性の悪化を回避しつつ心材の強度をより向上させることができる。

[0029] ・M g：0質量%以上3.0質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、3.0質量%以下のM gが含まれていてもよい。心材用塊中に0質量%超3.0質量%以下のM gが含まれている場合、M gを含む心材を備えたブレイジングシートを得ることができる。心材中のM gは、ろう付時の加熱によって拡散してろう材へ移動する。そして、ろう材へ移動したM gがブレイジングシートの表面や相手材の表面に存在する酸化皮膜を破壊することにより、フラックスフリーろう付を行うことができる。

[0030] フラックスフリーろう付におけるろう付性をより向上させる観点からは、

心材用塊中のMgの含有量を0.10質量%以上とすることが好ましく、0.20質量%以上とすることがより好ましい。この場合には、ろう付時の加熱によって心材からろう材へ移動するMgの量をより多くすることができる。

[0031] 一方、心材用塊中のMgの含有量が過度に多くなると、ろう付中にブレージングシートの表面まで到達するMgの量が多くなりやすい。そして、ブレージングシートの表面に到達したMgがろう付中に酸化されると、ろう付性の悪化を招くおそれがある。心材用塊中のMgの含有量を3.0質量%以下、好ましくは1.5質量%以下とすることにより、ろう付中に生じるMgの酸化物の量をより低減し、ひいてはろう付性の悪化を回避することができる。

[0032] ・Cu：0質量%以上2.0質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、2.0質量%以下のCuが含まれていてもよい。心材用塊中に0質量%超2.0質量%以下のCuが含まれている場合、Cuを含む心材を備えたブレージングシートを得ることができる。心材中のCuは、心材の強度を向上させる作用を有している。また、Cuは、心材の電位を調整し、耐食性を向上させる作用を有している。

[0033] しかし、心材中のCuの含有量が過度に多くなると、粒界腐食が発生しやすくなる。また、この場合には、心材の融点が低下し、ろう付性の悪化を招くおそれがある。Cu：0質量%超2.0質量%以下を含む心材用塊を用いてブレージングシートを作製することにより、これらの問題を回避しつつ心材の強度及び耐食性をより向上させることができる。

[0034] ・Mn：0質量%以上2.0質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、2.0質量%以下のMnが含まれていてもよい。心材用塊中に0質量%超2.0質量%以下のMnが含まれている場合、Mnを含む心材を備えたブレージングシートを得ることができる。心材中のMnは、心材の強度を向上させる作用を有し

ている。また、Mnは、心材の電位を調整し、耐食性を向上させる作用を有している。

[0035] しかし、心材用塊中のMnの含有量が過度に多くなると、ブレージングシートの製造過程において心材に割れが発生しやすくなる。Mn：0質量%超2.0質量%以下を含む心材用塊を用いてブレージングシートを作製することにより、ブレージングシートの製造性の悪化を回避しつつ心材の強度及び耐食性をより向上させることができる。

[0036] ・Zn：0質量%以上6.5質量%以下、Sn：0質量%以上0.10質量%以下及びIn：0質量%以上0.10質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、6.5質量%以下のZn、0.10質量%以下のSn及び0.10質量%以下のInのうち1種または2種以上の元素が含まれていてもよい。心材用塊中に、Zn：0質量%超6.5質量%以下、Sn：0質量%超0.10質量%以下及びIn：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素が含まれている場合、これらの元素を含む心材を備えたブレージングシートを得ることができる。

[0037] 心材中のZn、Sn及びInは、心材の自然電極電位を卑にする作用を有している。心材の自然電極電位を卑にすることにより、心材をろう付後のアルミニウム製品における犠牲陽極として機能させることができる。しかし、心材中のZn、SnまたはInの含有量が過度に多くなると、心材の自然電極電位が過度に低下し、犠牲防食効果が早期に損なわれるおそれがある。Zn：0質量%超6.5質量%以下、Sn：0質量%超0.10質量%以下及びIn：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素を含む心材用塊を用いてブレージングシートを作製することにより、心材を犠牲陽極として機能させるとともに、心材による犠牲防食効果をより長期間にわたって維持することができる。

[0038] ・Cr：0質量%以上0.30質量%以下、Zr：0質量%以上0.30質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、0.30質量%以下のC_r及び0.30質量%以下のZ_rのうち1種または2種の元素が含まれていてもよい。心材用塊中にC_r:0質量%超0.30質量%以下及びZ_r:0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種の元素が含まれている場合、これらの元素を含む心材を備えたブレイジングシートを得ることができる。

[0039] C_r及びZ_rは、心材の結晶粒径を大きくし、エロージョンの発生を抑制する作用を有している。しかし、心材用塊中のC_rまたはZ_rの含有量が過度に多くなると、ブレイジングシートの製造過程において心材に割れが発生しやすくなる。C_r:0質量%超0.30質量%以下及びZ_r:0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種の元素を含む心材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ブレイジングシートの製造性の悪化を回避しつつエロージョンの発生をより効果的に抑制することができる。

[0040] ・T_i:0質量%以上0.30質量%以下

心材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、0.30質量%以下のT_iが含まれていてもよい。心材用塊中に0質量%超0.30質量%以下のT_iが含まれている場合、T_iを含む心材を備えたブレイジングシートを得ることができる。心材中のT_iは、心材の腐食を層状に進行させ、深さ方向への腐食の進行を抑制する作用を有している。

[0041] しかし、心材用塊中のT_iの含有量が過度に多くなると、心材用塊中に巨大な析出物が形成されやすくなり、熱間圧延や冷間圧延における圧延性の悪化を招くおそれがある。また、この場合には、かえって心材の耐食性の悪化を招くおそれもある。T_i:0質量%超0.30質量%以下を含む中間材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、これらの問題を回避しつつ心材の深さ方向への腐食の進行をより効果的に抑制することができる。

[0042] 前述した作用効果をバランスよく得る観点からは、心材用塊を構成するアルミニウム材は、Fe:0.05質量%以上0.50質量%以下、Si:0

、10質量%以上0.50質量%以下、Mg：0.10質量%以上1.0質量%以下、Cu：0.05質量%以上0.50質量%以下、Mn：0.50質量%以上1.5質量%以下及びTi：0.01質量%以上0.15質量%以下を含有し、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ていることが好ましく、Fe：0.05質量%以上0.30質量%以下、Si：0.15質量%以上0.35質量%以下、Mg：0.30質量%以上1.0質量%以下、Cu：0.10質量%以上0.50質量%以下、Mn：1.0質量%以上1.3質量%以下及びTi：0.01質量%以上0.15質量%以下を含有し、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ていることがより好ましい。

[0043] また、心材中にMgを含まないブレイジングシートを得ようとする場合には、心材用塊を構成するアルミニウム材は、Fe：0.05質量%以上0.30質量%以下、Si：0.15質量%以上0.35質量%以下、Cu：0.10質量%以上0.50質量%以下、Mn：1.0質量%以上1.3質量%以下及びTi：0.01質量%以上0.15質量%以下を含有し、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ていることが好ましい。

[0044] (ろう材用塊)

ろう材用塊は、クラッド塊に熱間圧延及び冷間圧延が施された後に、ブレイジングシートのろう材となるアルミニウム塊である。ろう材用塊を構成するアルミニウム材としては、Siを含むアルミニウム合金である、Al-Si系合金を採用することができる。ろう材用塊は、例えば、Si：4.0質量%以上13.0質量%以下を含むAl-Si系合金から構成されていてもよい。

[0045] また、ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、Si、Al及び不可避免の不純物に加え、Mg、Li、Ca、Bi（ビスマス）、Na（ナトリウム）、Sr（ストロンチウム）、Sb（アンチモン）、Zn、Cu、Fe、Mn、Cr、Ti、Zr、Sn及びInからなる群より選択される1種または2種以上の合金元素が含まれていてもよい。

[0046] ろう材中にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれているブレージングシートを得ようとする場合、ろう材用塊は、Si：4.0質量%以上13.0質量%以下を含み、さらに、Mg：0質量%超3.0質量%以下、Li：0質量%超0.30質量%以下及びCa：0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種以上の金属元素を含有するAl-Si系合金から構成されていてもよい。なお、ブレージングシートにおけるろう材の化学成分は、ろう材用塊の化学成分と同一である。

[0047] ・Si：4.0質量%以上13.0質量%以下

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、4.0質量%以上13.0質量%以下のSiが含まれている。ろう材用塊中のSiの含有量を前記特定の範囲とすることにより、フラックスフリーろう付におけるろう付性をより向上させることができる。ろう材中のSiの含有量が4.0質量%未満の場合には、ろうの量が不足する、あるいはろうの流動性が低下するなどの問題が生じやすく、ろう付性の悪化を招くおそれがある。ろう材中のSiの含有量が13.0質量%を超える場合には、ろう付加熱時の心材の溶解量が過度に多くなるおそれがある。また、この場合には、ろう材中に粗大な初晶Siが形成されやすくなる。そして、ろう材の溶融後に、粗大な初晶Siを起点として井戸状の溶融穴が形成されやすくなるおそれがある。

[0048] ・Mg：0質量%以上3.0質量%以下、Li：0質量%以上0.30質量%以下、Ca：0質量%以上0.30質量%以下

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、任意成分として、3.0質量%以下のMg、0.30質量%以下のLi及び0.30質量%以下のCaのうち1種または2種以上の金属元素が含まれていてもよい。ろう材用塊中に、Mg：0質量%超3.0質量%以下、Li：0質量%超0.30質量%以下及びCa：0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種以上の金属元素が含まれている場合、これらの金属元素を含むろう材を備えたブレージングシートを得ることができる。

[0049] 前述した金属元素は、Alに比べて酸化されやすいため、ろう付中に、ブ

レージングシートの表面や相手材の表面に存在する酸化皮膜を破壊する作用を有している。そのため、これらの金属元素を含むろう材用塊を用いてレージングシートを作製することにより、フラックスフリーろう付を行うことが可能なレージングシートを得ることができる。

[0050] ろう材用塊中のMgの含有量は、0.10質量%以上であることが好ましく、0.20質量%以上であることがより好ましい。この場合には、ろう材中のMgによってレージングシートの表面や相手材の表面に存在する酸化皮膜を十分に破壊することができる。その結果、フラックスフリーろう付におけるろう付性をより向上させることができる。同様の観点から、ろう材用塊中のLiの含有量は、0.0010質量%以上であることが好ましく、0.0040質量%以上であることがより好ましい。また、ろう材用塊中のCaの含有量は、0.0010質量%以上であることが好ましく、0.0040質量%以上であることがより好ましい。

[0051] なお、ろう材用塊中のMgの含有量が0質量%以上0.10質量%未満であり、かつ、Liの含有量およびCaの含有量がそれぞれ0質量%以上0.0010質量%未満である場合には、ろう材用塊に隣接するアルミニウム塊が0.20質量%以上のMgを含むアルミニウム材から構成されていることが好ましい。このように、ろう材用塊中に前述した金属元素が含まれていない場合や前述した金属元素の含有量が比較的少ない場合であっても、レージングシートにおけるろう材に隣接する層、つまり、心材や中間材等に含まれるAlよりも酸化されやすい金属元素の含有量を多くすることにより、心材等からろう材に移動するMg等の金属元素の量を多くすることができる。その結果、ろう付時に酸化皮膜を十分に破壊することができる。

[0052] 一方、ろう材用塊中のMg、LiまたはCaの含有量が過度に多くなると、レージングシートの表面にこれらの金属元素の酸化物が形成されやすくなり、ろう付性の悪化を招くおそれがある。ろう材用塊中のMgの含有量を3.0質量%以下、Liの含有量及びCaの含有量をそれぞれ0.30質量%以下とすることにより、レージングシートの表面に生じるこれらの金属

元素の酸化物の量を低減し、ろう付性の悪化を回避することができる。ブレージングシートの表面に生じるこれらの金属元素の酸化物の量をより低減する観点からは、ろう材用塊中のMgの含有量は、1.5質量%以下であることが好ましい。同様の観点から、ろう材用塊中のLiの含有量は、0.10質量%以下であることが好ましい。また、ろう材用塊中のCaの含有量は、0.10質量%以下であることが好ましい。

[0053] ・Bi：0質量%以上1.0質量%以下

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、任意成分として、1.0質量%以下のBiが含まれていてもよい。ろう材用塊中に0質量%超1.0質量%以下のBiが含まれている場合、Biを含むろう材を備えたブレージングシートを得ることができる。Biは、ろう付時に生じるろうの表面張力を低下させ、フラックスフリーろう付におけるろう付性を向上させる作用を有している。フラックスフリーろう付におけるろう付性をより向上させる観点からは、ろう材用塊中のBiの含有量を0.0040質量%以上とすることが好ましく、0.010質量%以上とすることがより好ましい。

[0054] しかし、ろう材用塊中のBiの含有量が過度に多くなると、Biの含有量に見合ったろう付性向上の効果を得ることが難しくなる。また、この場合には、ろう付後のろう材が変色しやすくなり、外観不良となるおそれがある。ろう材用塊中のBiの含有量を1.0質量%以下、好ましくは0.40質量%以下とすることにより、これらの問題を回避しつつろう付性をより向上させることができる。

[0055] ・Na：0質量%以上0.050質量%以下、Sr：0質量%以上0.050質量%以下、Sb：0質量%以上0.050質量%以下、

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、任意成分として、0.050質量%以下のNa、0.050質量%以下のSr及び0.050質量%以下のSbのうち1種または2種以上の元素が含まれていてもよい。ろう材用塊中にNa：0質量%超0.050質量%以下、Sr：0質量%超0.050質量%以下及びSb：0質量%超0.050質量%以下のうち1種または

2種以上の元素が含まれている場合、これらの元素を含むろう材を備えたブレイジングシートを得ることができる。

[0056] ろう材中のNa、Sr及びSbは、いずれもろう材中のSi粒子を微細化し、熔融ろうの流動性を向上させる作用を有している。Na：0質量%超0.050質量%以下、Sr：0質量%超0.050質量%以下及びSb：0質量%超0.050質量%以下のうち1種または2種以上の元素を含むろう材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、熔融ろうの流動性を高め、ろう付性をより向上させることができる。

[0057] Zn：0質量%以上8.0質量%以下、Sn：0質量%以上0.10質量%以下、In：0質量%以上0.10質量%以下

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、任意成分として、8.0質量%以下のZn、0.10質量%以下のSn及び0.10質量%以下のInのうち1種または2種以上の元素が含まれていてもよい。ろう材用塊中にZn：0質量%超8.0質量%以下、Sn：0質量%超0.10質量%以下及びIn：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素が含まれている場合、これらの元素を含むろう材を備えたブレイジングシートを得ることができる。

[0058] ろう材中のZn、Sn及びInは、いずれもろう材の自然電極電位を卑にする作用を有している。ろう材の自然電極電位を卑にすることにより、ろう付後のろう材をアルミニウム製品における犠牲陽極として機能させることができる。しかし、ろう材中のZn、SnまたはInの含有量が過度に多くなると、ろう材の自然電極電位が過度に低下し、犠牲防食効果が早期に損なわれるおそれがある。Zn：0質量%超8.0質量%以下、Sn：0質量%超0.10質量%以下及びIn：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素を含むろう材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ろう材を犠牲陽極として機能させるとともに、ろう材による犠牲防食効果をより長期間にわたって維持することができる。

[0059] Cu：0質量%以上4.0質量%以下

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、任意成分として、4.0質量%以下のCuが含まれていてもよい。ろう材用塊中にCu:0質量%超4.0質量%以下が含まれている場合、Cuを含むろう材を備えたブレイジングシートを得ることができる。ろう材中のCuは、ろう材の自然電極電位を貴にするとともに、融点を低下させる作用を有している。

[0060] Cu:0質量%超4.0質量%以下を含むろう材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ろう材の自然電極電位を適度に上昇させ、ろう材の耐食性を向上させることができる。また、ろう材用塊中のCuの含有量を前記特定の範囲とすることにより、ろうの流動性を高め、ろう付性をより向上させることができる。

[0061] Fe:0質量%以上1.0質量%以下

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、任意成分として、1.0質量%以下のFeが含まれていてもよい。ろう材用塊中に0質量%超1.0質量%以下のFeが含まれている場合、Feを含むろう材を備えたブレイジングシートを得ることができる。ブレイジングシートにおけるろう材中のFeは、ろう材中に比較的大きなAl-Fe系金属間化合物を晶出させ、ろう付後のろう材の結晶粒を微細化させる作用を有している。

[0062] しかし、ろう材用塊中のFeの含有量が過度に多くなると、鑄造時に粗大なAl-Fe系金属間化合物が形成されやすくなり、ブレイジングシートの成形性の低下を招くおそれがある。Fe:0質量%超1.0質量%以下を含むろう材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、成形性の低下を回避しつつ前述した作用効果を奏することができる。

[0063] Mn:0質量%以上1.0質量%以下、Cr:0質量%以上0.30質量%以下、Ti:0質量%以上0.30質量%以下、Zr:0質量%以上0.30質量%以下

ろう材用塊を構成するAl-Si系合金には、任意成分として、1.0質量%以下のMn、0.30質量%以下のCr、0.30質量%以下のTi及び0.30質量%以下のZrのうち1種または2種以上の元素が含まれてい

てもよい。ろう材用塊中にMn：0質量%超1.0質量%以下、Cr：0質量%超0.30質量%以下、Ti：0質量%超0.30質量%以下及びZr：0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種以上の元素が含まれている場合、これらの元素を含むろう材を備えたブレイジングシートを得ることができる。

[0064] ろう材中のMn、Cr、Ti及びZrは、ろう材中に微細な金属間化合物を析出させ、ろう付前のろう材の結晶粒を粗大化させる作用を有している。ろう付前のろう材の結晶粒を粗大化させることにより、ろう材中に存在する結晶粒界の数を低減することができる。これにより、心材やろう材等の内部からろう材の結晶粒界を通過してブレイジングシートの表面へ移動するMg等の金属元素の量を低減することができる。その結果、ろう材表面におけるMg等の金属元素の酸化を抑制し、ろう付性の悪化を回避することができる。

[0065] しかし、ろう材用塊中のMn、Cr、TiまたはZrの含有量が過度に多くなると、鋳造時に粗大な金属間化合物が形成されやすくなり、ブレイジングシートの成形性の悪化を招くおそれがある。Mn：0質量%超1.0質量%以下、Cr：0質量%超0.30質量%以下、Ti：0質量%超0.30質量%以下及びZr：0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種以上の元素を含むろう材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ブレイジングシートの成形性の悪化を回避しつつろう付性を向上させることができる。

[0066] 前述した作用効果をバランスよく得る観点からは、ろう材用塊を構成するアルミニウム材は、Si：4.0質量%以上13.0質量%以下、Fe：0.05質量%以上0.50質量%以下、Mg：0.10質量%以上1.0質量%以下及びBi：0.0040質量%以上0.50質量%以下を含有し、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ることが好ましく、Si：6.0質量%以上12.0質量%以下、Fe：0.20質量%以上0.40質量%以下、Mg：0.30質量%以上1.2質量%以下及びB

i : 0.050質量%以上0.35質量%以下を含有し、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ることがより好ましい。

[0067] また、ろう材中にMgを含まないブレイジングシートを得ようとする場合には、ろう材用塊を構成するアルミニウム材は、Si : 6.0質量%以上12.0質量%以下、Fe : 0.20質量%以上0.40質量%以下及びBi : 0.050質量%以上0.35質量%以下を含有し、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ることが好ましい。

[0068] (中間材用塊)

前記クラッド塊を作製する際に、心材用塊とろう材用塊との間に中間材用塊を配置することにより、心材とろう材との間に中間材用塊からなる中間材が設けられたブレイジングシートを得ることができる。中間材用塊を構成するアルミニウム材は、例えば、心材用塊及びろう材用塊とは異なる化学成分を有している。より具体的には、中間材用塊を構成するアルミニウム材は、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。また、中間材用塊を構成するアルミニウム材は、Al及び不可避免的不純物に加え、Fe、Si、Mg、Cu、Mn、Zn、Cr、Ti、Zr、Sn及びInからなる群より選択される1種または2種以上の合金元素を含有していてもよい。

[0069] 中間材中にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれているブレイジングシートを得ようとする場合、中間材用塊は、Mg : 0質量%超6.0質量%以下を含有するアルミニウム材から構成されていてもよい。なお、中間材の化学成分は、中間材用塊の化学成分と同一である。

[0070] ・Fe : 0質量%以上1.5質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、1.5質量%以下のFeが含まれていてもよい。中間材用塊中に0質量%超1.5質量%以下のFeが含まれている場合、Feを含む中間材を備えたブレイジングシートを得ることができる。中間材中のFeによる作用効果は、前述した心材中のFeによる作用効果と同様である。すなわち、Fe : 0質量%超1.5質量%以下を含む中間材用塊を用いてブレイジングシートを作製すること

により、耐食性の悪化及びブレージングシートの成形性の低下を回避しつつ中間材の強度をより向上させることができる。

[0071] ・ S i : 0 質量%以上 13. 0 質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、13. 0 質量%以下の S i が含まれていてもよい。中間材用塊中に 0 質量%超 13. 0 質量%以下の S i が含まれている場合、S i を含む中間材を備えたブレージングシートを得ることができる。中間材中の S i 量が 0 質量%超 1. 5 質量%以下の範囲である場合、中間材の強度をより向上させることができる。また、中間材中の S i 量が 1. 5 質量%超 13. 0 質量%以下である場合、ろう付加熱中に中間材を溶融させることができる。これにより、被接合部に供給されるろうの量をより多くし、ろう付性をより高めることができる。一方、中間材中の S i 量が 13. 0 質量%を超える場合には、ろう付加熱時の心材の溶融量が過度に多くなるおそれがある。

[0072] ・ M g : 0 質量%以上 6. 0 質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、6. 0 質量%以下の M g が含まれていてもよい。中間材用塊中に 0 質量%超 6. 0 質量%以下の M g が含まれている場合、M g を含む中間材を備えたブレージングシートを得ることができる。中間材中の M g は、ろう付時の加熱によって拡散してろう材へ移動する。そして、ろう材へ移動した M g が、ろう材中の M g とともにブレージングシートの表面や相手材の表面に存在する酸化皮膜を破壊することにより、フラックスフリーろう付を行うことができる。

[0073] フラックスフリーろう付におけるろう付性をより向上させる観点からは、中間材用塊中の M g 量を 0. 40 質量%以上とすることが好ましい。この場合には、ろう付時の加熱によって中間材からろう材へ移動する M g の量をより多くすることができる。

[0074] 一方、中間材用塊中の M g の含有量が過度に多くなると、ろう付中にブレージングシートの表面まで到達する M g の量が多くなりやすい。そして、ブレージングシートの表面に到達した M g がろう付中に酸化されると、ろう付

性の悪化を招くおそれがある。中間材用塊中のMgの含有量を6.0質量%以下とすることにより、ろう付中に生じるMgの酸化物の量をより低減し、ひいてはろう付性の悪化を回避することができる。

[0075] ・Cu：0質量%以上2.0質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、2.0質量%以下のCuが含まれていてもよい。中間材用塊中に0質量%超2.0質量%以下のCuが含まれている場合、Cuを含む中間材を備えたブレイジングシートを得ることができる。中間材中のCuによる作用効果は、前述した心材中のCuによる作用効果と同様である。すなわち、Cu：0質量%超2.0質量%以下を含む中間材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、粒界腐食の発生及びろう付性の悪化を回避しつつ中間材の強度及び耐食性をより向上させることができる。

[0076] ・Mn：0質量%以上2.0質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、2.0質量%以下のMnが含まれていてもよい。中間材用塊中に0質量%超2.0質量%以下のMnが含まれている場合、Mnを含む中間材を備えたブレイジングシートを得ることができる。中間材中のMnによる作用効果は、前述した心材中のMnによる作用効果と同様である。すなわち、Mn：0質量%超2.0質量%以下を含む中間材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ブレイジングシートの製造性の悪化を回避しつつ中間材の強度及び耐食性をより向上させることができる。

[0077] ・Zn：0質量%以上6.5質量%以下、Sn：0質量%以上0.10質量%以下及びIn：0質量%以上0.10質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、6.5質量%以下のZn、0.10質量%以下のSn及び0.10質量%以下のInのうち1種または2種以上の元素が含まれていてもよい。中間材用塊中に、Zn：0質量%超6.5質量%以下、Sn：0質量%超0.10質量%以下及びIn：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素が

含まれている場合、これらの元素を含む中間材を備えたブレイジングシートを得ることができる。

[0078] 中間材中のZ_n、S_n及びI_nによる作用効果は、前述した心材中のZ_n、S_n及びI_nによる作用効果と同様である。すなわち、Z_n：0質量%超6.5質量%以下、S_n：0質量%超0.10質量%以下及びI_n：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素を含む中間材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、中間材を犠牲陽極として機能させるとともに、中間材による犠牲防食効果をより長期間にわたって維持することができる。

[0079] ・C_r：0質量%以上0.30質量%以下、Z_r：0質量%以上0.30質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、0.30質量%以下のC_r及び0.30質量%以下のZ_rのうち1種または2種の元素が含まれていてもよい。中間材用塊中にC_r：0質量%超0.30質量%以下及びZ_r：0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種の元素が含まれている場合、これらの元素を含有する中間材を備えたブレイジングシートを得ることができる。

[0080] 中間材中のC_r及びZ_rによる作用効果は、前述した心材中のC_r及びZ_rによる作用効果と同様である。すなわち、C_r：0質量%超0.30質量%以下及びZ_r：0質量%超0.30質量%以下のうち1種または2種の元素を含む中間材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ブレイジングシートの製造性の悪化を回避しつつエロージョンの発生をより効果的に抑制することができる。

[0081] ・T_i：0質量%以上0.30質量%以下

中間材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、0.30質量%以下のT_iが含まれていてもよい。中間材用塊中に0質量%超0.30質量%以下のT_iが含まれている場合、T_iを含む中間材を備えたブレイジングシートを得ることができる。中間材中のT_iによる作用効果は、前述し

た心材中のTiによる作用効果と同様である。すなわち、Ti：0質量%超0.30質量%以下を含む中間材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、圧延性の悪化及び耐食性の悪化を回避しつつ中間材の深さ方向への腐食の進行をより効果的に抑制することができる。

[0082] ろう付加熱中に溶融しない中間材を備え、前述した作用効果をバランスよく奏することができるブレイジングシートを得る観点からは、中間材用塊を構成するアルミニウム材は、Fe：0.05質量%以上0.50質量%以下、Si：0.10質量%以上0.50質量%以下、Mg：0.10質量%以上3.0質量%以下、Cu：0.05質量%以上0.50質量%以下、Mn：0.50質量%以上1.5質量%以下及びTi：0.01質量%以上0.15質量%以下を含有し、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ていることが好ましく、Fe：0.05質量%以上0.30質量%以下、Si：0.15質量%以上0.35質量%以下、Mg：0.50質量%以上3.0質量%以下、Cu：0.10質量%以上0.50質量%以下、Mn：1.0質量%以上1.3質量%以下及びTi：0.01質量%以上0.15質量%以下を含有し、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ていることが好ましい。

[0083] また、ろう付加熱中に溶融可能な中間材を備えたブレイジングシートを得ようとする場合には、中間材用塊を構成するアルミニウム材は、Fe：0.20質量%以上0.40質量%以下、Si：6.0質量%以上12.0質量%以下、Mg：0.50質量%以上3.0質量%以下、Bi：0質量%以上0.35質量%以下を含有し、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ていることが好ましい。

[0084] (皮材用塊)

前記クラッド塊を作製する際に、心材用塊の一方の面上にろう材用塊を配置し、他方の面上に皮材用塊を配置することにより、心材の一方の面上にろう材が設けられ、他方の面上に皮材が設けられたブレイジングシートを得ることができる。皮材用塊を構成するアルミニウム材の化学成分は、皮材によ

り付与しようとする機能に応じて適宜設定すればよい。例えば、皮材用塊を構成するアルミニウム材は、Al及び不可避免の不純物からなる化学成分を有していてもよい。この場合、Alの純度は、例えば99.9質量%以上であることが好ましい。

[0085] また、皮材用塊を構成するアルミニウム材は、Al及び不可避免の不純物に加え、Fe、Si、Mg、Cu、Mn、Zn、Cr、Ti、Zr、Sn及びInからなる群より選択される1種または2種以上の合金元素を含有していてもよい。なお、皮材の化学成分は、皮材用塊の化学成分と同一である。

[0086] ・Fe：0質量%以上1.5質量%以下

皮材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、1.5質量%以下のFeが含まれていてもよい。皮材用塊中に0質量%超1.5質量%以下のFeが含まれている場合、Feを含む皮材を備えたブレイジングシートを得ることができる。皮材中のFeによる作用効果は、前述した心材中のFeによる作用効果と同様である。すなわち、Fe：0質量%超1.5質量%以下を含む皮材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、耐食性の悪化及びブレイジングシートの成形性の低下を回避しつつ皮材の強度をより向上させることができる。

[0087] ・Si：0質量%以上5.0質量%以下

皮材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、5.0質量%以下のSiが含まれていてもよい。皮材用塊中に0質量%超5.0質量%以下のSiが含まれている場合、Siを含む皮材を備えたブレイジングシートを得ることができる。皮材中のSiは、皮材の強度を向上させる作用を有している。しかし、皮材中のSiの含有量が過度に多くなると、皮材の融点が過度に低下し、ろう付中に皮材が変形しやすくなるおそれがある。Si：0質量%超5.0質量%以下を含む皮材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、皮材の変形を回避しつつ強度をより向上させることができる。

[0088] また、皮材用塊中のSiの含有量を1.5質量%以上とすることにより、

ろう付時に皮材を半熔融状態とすることができる。これにより、ブレイジングシートの皮材側の表面においても、相手材とのろう付を行うことができる。

[0089] ・Mg：0質量%以上3.0質量%以下

皮材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、3.0質量%以下のMgが含まれていてもよい。皮材用塊中に0質量%超3.0質量%以下のMgが含まれている場合、Mgを含む皮材を備えたブレイジングシートを得ることができる。皮材中のMgは、皮材の強度を向上させる作用を有している。

[0090] しかし、皮材用塊中のMgの含有量が過度に多くなると、ブレイジングシートの製造過程において皮材に割れが発生しやすくなる。Mg：0質量%超3.0質量%以下を含む皮材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ブレイジングシートの製造性の悪化を回避しつつ皮材の強度をより向上させることができる。

[0091] ・Cu：0質量%以上1.0質量%以下

皮材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、1.0質量%以下のCuが含まれていてもよい。皮材用塊中に0質量%超1.0質量%以下のCuが含まれている場合、Cuを含む皮材を備えたブレイジングシートを得ることができる。皮材中のCuによる作用効果は、前述した心材中のCuによる作用効果と同様である。すなわち、Cu：0質量%超1.0質量%以下を含む皮材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、粒界腐食の発生及びろう付性の悪化を回避しつつ皮材の強度及び耐食性をより向上させることができる。

[0092] ・Mn：0質量%以上2.0質量%以下

皮材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、2.0質量%以下のMnが含まれていてもよい。皮材用塊中に0質量%超2.0質量%以下のMnが含まれている場合、Mnを含む皮材を備えたブレイジングシートを得ることができる。皮材中のMnは、皮材の強度を向上させる作用を有し

ている。

[0093] しかし、皮材用塊中のMnの含有量が過度に多くなると、ブレイジングシートの製造過程において皮材に割れが発生しやすくなる。Mn：0質量%超2.0質量%以下を含む皮材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ブレイジングシートの製造性の悪化を回避しつつ皮材の強度をより向上させることができる。

[0094] ・Zn：0質量%以上6.5質量%以下、Sn：0質量%以上0.10質量%以下及びIn：0質量%以上0.10質量%以下

皮材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、6.5質量%以下のZn、0.10質量%以下のSn及び0.10質量%以下のInのうち1種または2種以上の元素が含まれていてもよい。皮材用塊中に、Zn：0質量%超6.5質量%以下、Sn：0質量%超0.10質量%以下及びIn：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素が含まれている場合、これらの元素を含む皮材を備えたブレイジングシートを得ることができる。

[0095] 皮材中のZn、Sn及びInによる作用効果は、前述した心材中のZn、Sn及びInによる作用効果と同様である。すなわち、Zn：0質量%超6.5質量%以下、Sn：0質量%超0.10質量%以下及びIn：0質量%超0.10質量%以下のうち1種または2種以上の元素を含む皮材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、皮材を犠牲陽極として機能させるとともに、皮材による犠牲防食効果をより長期間にわたって維持することができる。

[0096] ・Cr：0質量%以上0.30質量%以下、Ti：0質量%以上0.30質量%以下、Zr：0質量%以上0.30質量%以下

皮材用塊を構成するアルミニウム材には、任意成分として、0.30質量%以下のCr、0.30質量%以下のTi及び0.30質量%以下のZrのうち1種または2種以上の元素が含まれていてもよい。皮材用塊中にCr：0質量%超0.30質量%以下、Ti：0質量%超0.30質量%以下及び

Z r : 0 質量%超 0. 3 0 質量%以下のうち 1 種または 2 種の元素が含まれている場合、これらの元素を含有する皮材を備えたブレイジングシートを得ることができる。皮材中の C r、T i 及び Z r は、皮材の強度を向上させる作用を有している。

[0097] しかし、皮材用塊中の C r、T i または Z r の含有量が過度に多くなると、鑄造時に粗大な金属間化合物が形成されやすくなり、ブレイジングシートの成形性の悪化を招くおそれがある。C r : 0 質量%超 0. 3 0 質量%以下、T i : 0 質量%超 0. 3 0 質量%以下及び Z r : 0 質量%超 0. 3 0 質量%以下のうち 1 種または 2 種の元素を含む皮材用塊を用いてブレイジングシートを作製することにより、ブレイジングシートの成形性の悪化を回避しつつ皮材の強度をより向上させることができる。

[0098] 前述した作用効果をバランスよく得る観点からは、皮材用塊を構成するアルミニウム材は、F e : 0. 0 5 質量%以上 0. 5 0 質量%以下、S i : 0. 1 0 質量%以上 0. 5 0 質量%以下、M g : 0. 1 0 質量%以上 1. 0 質量%以下、C u : 0. 0 5 質量%以上 0. 5 0 質量%以下、M n : 0. 5 0 質量%以上 1. 5 質量%以下及び T i : 0. 0 1 質量%以上 0. 1 5 質量%以下を含有し、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ことが好ましい。

[0099] また、皮材中に M g が含まれないブレイジングシートを得ようとする場合には、皮材用塊を構成するアルミニウム材は、F e : 0. 0 5 質量%以上 0. 5 0 質量%以下、S i : 0. 0 5 質量%以上 0. 2 0 質量%以下及び Z n : 1. 0 質量%以上 4. 0 質量%以下を含有し、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ことが好ましい。

[0100] <熱間圧延工程>

前記ブレイジングシートの製造方法においては、積層工程の後に、熱間圧延工程を行う。熱間圧延工程においては、積層工程において得られたクラッド塊に熱間圧延を施す。これにより、隣り合うアルミニウム塊同士が接合されたクラッド板を得ることができる。熱間圧延工程における圧延条件は、ク

ラッド塊の構成や最終的に得ようとするブレイジングシートの構成等に応じて適宜設定すればよい。また、熱間圧延工程の後、必要に応じてクラッド板を加熱して均質化処理を行ってもよい。

[0101] <冷間圧延工程>

熱間圧延工程の後、得られたクラッド板に1パス以上の冷間圧延を施す冷間圧延工程を行う。クラッド板に冷間圧延を行うことにより、クラッド板の厚みを所望のブレイジングシートの厚みまで減少させる。冷間圧延工程におけるパス数や圧延条件は、クラッド板の構成や所望するブレイジングシートの構成等に応じて適宜設定すればよい。また、冷間圧延を行う前や冷間圧延の途中、冷間圧延の後に、必要に応じてクラッド板を加熱して焼鈍を行ってもよい。

[0102] <エッチング工程>

冷間圧延のパス間または冷間圧延の完了後におけるクラッド板の表面には、前述した熱間圧延や熱処理の際に、クラッド板が高温となったことにより形成された酸化皮膜が存在している。この酸化皮膜を脆弱化するため、エッチング工程において、クラッド板の表面にNaOHの濃度が0.05質量%以上1.0質量%以下であるアルカリエッチング液を用いてエッチングを行う。

[0103] より具体的には、エッチング工程においては、前記特定のアルカリエッチング液をクラッド板の表面に接触させてろう材の表面に存在する酸化皮膜を除去した後、クラッド板を洗浄してアルカリエッチング液を除去する。その後、クラッド板を乾燥させることにより、クラッド板の洗浄に用いた洗浄液を除去する。洗浄液としては、水等が用いられる。

[0104] エッチング工程において、クラッド板にアルカリエッチング液を接触させる時間は、例えば5秒以上120秒以下の範囲から適宜設定することができる。また、エッチング工程におけるアルカリエッチング液の温度は、例えば20℃以上80℃以下の範囲から適宜設定することができる。

[0105] エッチング工程は、冷間圧延工程における冷間圧延のパス間に行ってもよ

いし、冷間圧延工程が完了した後に行ってもよい。冷間圧延工程が完了した後にエッチング工程を行う場合、所望の大きさに切断する前のコイル材の状態でエッチングを行ってもよいし、切断やプレスなどの、ブレージングシートを所望の形状に成形するための加工が施された後にエッチングを行ってもよい。

[0106] エッチング工程において用いるアルカリエッチング液は、 NaOH の濃度が0.05質量%以上1.0質量%以下の水溶液である。アルカリエッチング液における NaOH の濃度を前記特定の範囲とすることにより、優れたろう付性を有するブレージングシートを容易に得ることができる。前記特定のアルカリエッチング液によりフラックスフリーろう付におけるろう付性を向上できる理由は、現時点では必ずしも明らかではないが、例えば、以下のメカニズムによってフラックスフリーろう付におけるろう付性が向上していると考えられる。

[0107] エッチング工程を行う前のろう材の最表面には、前述したように、熱間圧延等の際に形成された強固な酸化皮膜が存在している。また、酸化皮膜の内側には、 Al マトリクスと、 Al マトリクス中に分散した Si 粒子とが存在している。アルカリエッチング液をろう材の表面に接触させた場合、酸化皮膜の欠陥から酸化皮膜の内側に浸透したアルカリエッチング液により、 Al マトリクスが選択的に溶解される。

[0108] 酸化皮膜の内側において Al マトリクスの溶解が進行すると、 Al マトリクスと酸化皮膜との間に隙間が形成される。この隙間が十分に大きくなると、酸化皮膜が Al マトリクスから剥離する。その結果、熱間圧延等の際に形成された強固な酸化皮膜をろう材の表面から除去できると推定される。

[0109] 強固な酸化皮膜が除去された後のろう材の表面には、ろう材の新生面が露出している。この状態でエッチングを終了し、クラッド板の洗浄及び乾燥を行うと、ろう材の新生面が大気によって酸化される。このようにしてろう材の表面に形成された酸化皮膜は、熱間圧延等の際に形成された酸化皮膜に比

べて脆弱であるため、ブレージングシート中のMg等の金属元素により容易に破壊される。従って、前記特定のアルカリエッチング液を用いてエッチングを行うことにより、フラックスフリーろう付におけるろう付性に優れたブレージングシートを得ることができると推定される。

[0110] アルカリエッチング液のNaOHの濃度が前記特定の範囲よりも薄い場合には、エッチング工程における強固な酸化皮膜の除去が不十分となりやすい。その結果、ろう付性の悪化を招くおそれがある。

[0111] また、アルカリエッチング液のNaOHの濃度が前記特定の範囲よりも濃い場合にも、ろう付性の悪化を招くおそれがある。この理由としては、例えば以下のような理由が考えられる。アルカリエッチング液のNaOHの濃度が濃くなると、エッチング工程においてAlマトリクスの溶解が急速に進行する。しかし、ろう材中のSi粒子は、アルカリエッチング液によって溶解されない。そのため、Alマトリクスの溶解が急速に進行すると、Alマトリクス中のSi粒子が露出する、あるいは、Si粒子の周囲のAlマトリクスの溶解に伴ってSi粒子が脱落する等の理由により、ろう材の表面に凹凸が形成されやすくなる。

[0112] 従って、NaOHの濃度の高いアルカリエッチング液によりエッチングが過度に進行すると、ろう材の表面の凹凸が大きくなり、ろう材表面の真表面積、つまり、表面の凹凸を加味したろう材の表面積が大きくなると推測される。そして、凹凸の大きいろう材を大気中に露出させると、ろう材の表面に形成される酸化皮膜の真表面積も広くなると考えられる。そのため、かかるブレージングシートを用いてフラックスフリーろう付を行う場合、Mg等の金属元素による酸化皮膜の破壊が不十分になりやすく、ろう付性の悪化を招くおそれがあると推測される。

[0113] ブレージングシートのろう付性をより向上させる観点からは、アルカリエッチング液のNaOHの濃度は、0.05質量%以上0.50質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上0.30質量%以下であることがより好ましい。

[0114] アルカリエッチング液には、NaOHに加え、KOHが溶解されていてもよい。アルカリエッチング液中のKOHの濃度は、0.10質量%以上1.0質量%以下であることが好ましい。この場合には、最終的に得られるブレージングシートのろう付性をより向上させることができる。さらに、アルカリエッチング液中のKOHの濃度を前記特定の範囲とすることにより、アルカリエッチング液の劣化を抑制し、アルカリエッチング液の寿命をより長くすることができる。

[0115] かかる作用効果をより高める観点からは、アルカリエッチング液のKOHの濃度は、0.10質量%以上0.70質量%以下であることが好ましく、0.10質量%以上0.50質量%以下であることがより好ましい。同様の観点から、アルカリエッチング液のNaOHの濃度は0.05質量%以上0.50質量%以下であり、かつ、KOHの濃度は、0.10質量%以上0.70質量%以下であることが好ましく、アルカリエッチング液のNaOHの濃度は0.05質量%以上0.30質量%以下であり、かつ、KOHの濃度は、0.10質量%以上0.50質量%以下であることがより好ましい。

[0116] アルカリエッチング液には、更に、界面活性剤が含まれていることが好ましい。この場合には、エッチングに要する時間をより短縮するとともに、反応にムラが生じることを抑制し、クラッド板全体を均一にエッチングすることができる。

[0117] <スマット除去工程>

前記ブレージングシートの製造方法は、前記エッチング工程の後に、硫酸及び硝酸のうち少なくとも一方を含むデスマット液を用いて前記エッチング工程において前記クラッド板の表面に生じたスマットを除去するスマット除去工程を有していてもよい。スマット除去工程において用いるデスマット液は、具体的には、硫酸及び硝酸のうち少なくとも一方を含む水溶液である。

[0118] スマット除去工程においては、デスマット液をクラッド板の表面に接触させてろう材の表面に付着したスマットを除去した後、クラッド板を洗浄してデスマット液を除去する。その後、クラッド板を乾燥させることにより、ク

ラッド板の洗浄に用いた洗浄液を除去する。洗浄液としては、水等が用いられる。

[0119] エッチング工程においては、ろう材中に含まれる合金元素を含むスマットがろう材の表面に付着することがある。ろう材の表面にスマットが付着していると、ろう付時にろうが濡れにくくなり、ろう付性の悪化を招くおそれがある。

[0120] 一方、スマットは、硫酸や硝酸などの酸に容易に溶解する。それ故、エッチング工程を行った後にスマット除去工程を行うことにより、ろう材の表面に付着したスマットを除去し、ブレージングシートのろう付性をより向上させることができる。

[0121] スマット除去工程において、クラッド板にデスマット液を接触させる時間は、例えば2秒以上60秒以下の範囲から適宜設定することができる。

[0122] 前記の製造方法によって得られたブレージングシートは、フラックスフリーろう付、つまり、不活性ガス雰囲気中においてフラックスを塗布せずに行うろう付に使用することができる。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴンまたはヘリウム等を使用することができる。

[0123] フラックスフリーろう付においては、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度及び露点が過度に高いとろう付性の悪化を招くおそれがある。しかし、前記ブレージングシートは、前述したように、ろう材の表面に存在する酸化皮膜が予め脆弱化されているため、比較的高い酸素濃度及び露点においても、ろう付性の悪化を回避することができる。前記ブレージングシートは、例えば、酸素濃度が100体積ppm以下、露点が−30℃以下の不活性ガス雰囲気中でフラックスフリーろう付を行うことができる。

[0124] フラックスフリーろう付における加熱条件は特に限定されることはないが、ろう付加熱を開始してからろう材が溶融するまでに要する時間が過度に長くなると、ろう材の表面の酸化が進行し、ろう付性の悪化を招くおそれがある。かかる問題を回避する観点から、ブレージングシートの温度が300℃に到達してからろう材の固相線温度に到達するまでの所要時間が40分以下

となる加熱条件でろう付を行うことが好ましい。

実施例

[0125] 前記ブレイジングシートの製造方法の実施例について、以下に説明する。
なお、本発明に係るブレイジングシートの製造方法の態様は、以下に示す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。

[0126] (実施例1)

本例では、心材の片面上にろう材が積層された片面ブレイジングシートの製造方法を説明する。まず、 $\text{Si} : 0.30$ 質量%、 $\text{Fe} : 0.10$ 質量%、 $\text{Cu} : 0.12$ 質量%、 $\text{Mn} : 1.2$ 質量%、 $\text{Mg} : 0.60$ 質量%及び $\text{Ti} : 0.10$ 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するアルミニウム材からなる心材用塊を準備する。また、心材用塊とは別に、 $\text{Si} : 11.8$ 質量%、 $\text{Fe} : 0.30$ 質量%、 $\text{Mg} : 0.60$ 質量%及び $\text{Bi} : 0.30$ 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するAl-Si系合金からなるろう材用塊を準備する。このようにして準備した心材用塊の片面上にろう材用塊を重ね合わせることにより、2層構造のクラッド塊を作製する(積層工程)。

[0127] 次に、クラッド塊に熱間圧延を施し、心材の片面上にろう材が積層されたクラッド板を作製する(熱間圧延工程)。このクラッド板に1パス以上の冷間圧延を施した後、最終焼鈍を行うことにより、クラッド板の厚みを0.8mmとする(冷間圧延工程)。なお、冷間圧延後のクラッド板におけるろう材のクラッド率、つまり、クラッド板の厚みに対するろう材の厚みの比率は8%とする。

[0128] 冷間圧延の後、クラッド板に脱脂洗浄を行い、クラッド板の表面から圧延油を除去する。次いで、NaOHの濃度が表1に示す値であるアルカリエッチング液をクラッド板に接触させ、クラッド板の表面をエッチングする。クラッド板に接触させるアルカリエッチング液の温度及び処理時間は、表1に示す通りとする。エッチングが完了した後、クラッド板を水洗してアルカリ

エッチング液を除去し、次いでクラッド板を乾燥させる（エッチング工程）。以上により、表 1 に示すブレージングシート（試験材 A 1 ～試験材 A 5）を得ることができる。

[0129] また、表 1 に示す試験材 A 6 ～試験材 A 8 については、エッチング工程を行った後のクラッド板に、表 1 に示す組成を有するデスマット液を接触させ、クラッド板の表面に付着したスマットを除去する。クラッド板にデスマット液を接触させる処理時間は、表 1 に示す通りとする。スマットの除去が完了した後、クラッド板を水洗してデスマット液を除去し、次いでクラッド板を乾燥させる（スマット除去工程）。以上により、表 1 に示すブレージングシート（試験材 A 6 ～試験材 A 8）を得ることができる。

[0130] 表 1 に示す試験材 A 9 は、試験材 A 1 ～試験材 A 8 との比較のための試験材である。試験材 A 9 の作製方法は、脱脂洗浄を行った後、エッチング工程を行わない以外は試験材 A 1 ～試験材 A 5 の作製方法と同様である。

[0131] 試験材 A 1 ～試験材 A 9 のろう付性は、間隙充填試験により評価することができる。間隙充填試験においては、まず、図 1 に示す試験体 1 を組み立てる。試験体 1 は、図 1 に示すように、試験材 A 1 ～試験材 A 9 からなる水平板 2 と、J I S A 3 0 0 3 合金から構成された板厚 1. 0 mm の垂直板 3 とを有している。水平板 2 は、ろう材 2 1 が上方を向き、心材 2 2 が下方を向くようにして水平に配置されている。垂直板 3 は、水平板 2 に対して直交するように配置されている。また、垂直板 3 の長手方向の一端 3 1 は、水平板 2 のろう材 2 1 に当接している。なお、水平板 2 の幅は 2 5 mm であり、長さは 6 0 mm である。また、垂直板 3 の幅は 2 5 mm であり、長さは 5 5 mm である。

[0132] 垂直板 3 の長手方向における他端 3 2 と水平板 2 との間には、スペーサー 4 が介在している。これにより、水平板 2 と垂直板 3 との間に、垂直板 3 の一端 3 1 からスペーサー 4 側へ向かうにつれて徐々に広がる間隙 S が形成されている。スペーサー 4 は、具体的には直径 1. 6 mm のステンレス鋼製丸線であり、垂直板 3 が水平板 2 に当接する位置（つまり、垂直板 3 の一端 3

1) から水平方向に55mm離れた位置に配置されている。

[0133] 試験体のろう付は、窒素ガス炉を用いて行う。具体的には、まず、炉内の雰囲気酸素濃度が10体積ppm以下である窒素ガス雰囲気とし、炉内の温度が100℃以下である状態で試験体を炉内に配置する。この炉内に試験体を10分間放置した後、ろう付加熱を開始する。ろう付加熱は、温度が600℃となるまで試験体の温度を上昇させた後、600℃の温度を3分間保持することにより行う。ろう付加熱が完了した後、ある程度温度が低下するまで試験体を炉内で徐冷し、その後、炉外に試験体を取り出す。

[0134] 間隙充填試験においては、ろう付後に形成されるフィレットFの長さL及び形状(図1参照)に基づいてろう付性を評価することができる。表1の「ろう付性」欄には、フィレットFの長さLが40mmを超える場合には記号「A」、フィレットFの長さLが30mm以上40mm以下の場合には記号「B」、フィレットFの長さLが30mm未満であり、かつ、フィレットの大きさの変動が小さい場合に記号「C」、フィレットFの長さLが30mm未満であり、かつ、フィレットの大きさの変動が大きい場合に記号「D」を記載した。

[0135] [表1]

(表1)

試験材記号	エッチング工程			スマット除去工程		ろう付性
	エッチング液	温度(℃)	処理時間(秒)	デスマット液	処理時間(秒)	
A1	0.1質量%NaOH	25	10	なし		B
A2	0.5質量%NaOH	25	10	なし		B
A3	1.0質量%NaOH	25	10	なし		B
A4	3.0質量%NaOH	25	10	なし		C
A5	6.0質量%NaOH	25	10	なし		C
A6	0.1質量%NaOH	60	10	60%硝酸	30	B
A7	0.5質量%NaOH	60	10	60%硝酸	30	B
A8	1.0質量%NaOH	60	10	60%硝酸	30	B
A9	なし			なし		D

[0136] 表1に示したように、試験材A1～試験材A3及び試験材A6～試験材A8のエッチング工程においては、NaOHの濃度が前記特定の範囲内である

アルカリエッチング液が用いられている。そのため、これらの試験材は、NaOHの濃度が前記特定の範囲外である試験材A4及び試験材A5や、エッチング工程を行わない試験材A9に比べてフィレット長さLを長くすることができる。

[0137] (実施例2)

本例では、心材の両面上にろう材が積層された両面ブレー징ングシートの製造方法を説明する。本例においては、まず、心材用塊と、2個のろう材用塊とを準備する。心材用塊及びろう材用塊の化学成分は実施例1と同様である。次に、心材用塊の両面にろう材用塊を重ね合わせるにより、3層構造のクラッド塊を作製する(積層工程)。

[0138] 次に、クラッド塊に熱間圧延を施し、心材の両面上にろう材が積層されたクラッド板を作製する(熱間圧延工程)。このクラッド板に1パス以上の冷間圧延を施した後、最終焼鈍を行うことにより、クラッド板の厚みを1.0mmとする(冷間圧延工程)。なお、冷間圧延後のクラッド板におけるろう材のクラッド率、つまり、クラッド板の厚みに対するろう材の厚みの比率は、それぞれ5%とする。

[0139] 以降、実施例1と同様に脱脂洗浄、エッチング工程及びスマット除去工程を順次行うことにより、表2に示す試験材B1～B9を得ることができる。なお、本例のエッチング工程においてクラッド板に接触させるアルカリエッチング液の組成、温度及び処理時間は、表2に示す通りとする。また、本例のスマット除去工程においてクラッド板に接触させるデスマット液の組成及びデスマット液を接触させる処理時間は、表2に示す通りとする。

[0140] 試験材B1～試験材B9のろう付性は、実施例1と同様に間隙充填試験により評価することができる。各試験材を用いた試験体のろう付性の評価結果を表2に示す。

[0141]

[表2]

(表2)

試験材記号	エッチング工程			スマット除去工程		ろう付性
	エッチング液	温度 (°C)	処理時間 (秒)	デスマット液	処理時間 (秒)	
B1	0.1質量%NaOH + 0.2質量%KOH	60	10	0.7%硫酸	3	A
B2	0.1質量%NaOH + 0.2質量%KOH	60	30	0.7%硫酸	10	A
B3	0.1質量%NaOH + 0.2質量%KOH	60	60	0.7%硫酸	20	A
B4	0.15質量%NaOH + 0.3質量%KOH	60	10	0.7%硫酸	3	A
B5	0.15質量%NaOH + 0.3質量%KOH	60	30	0.7%硫酸	10	A
B6	0.15質量%NaOH + 0.3質量%KOH	60	60	0.7%硫酸	20	A
B7	0.2質量%NaOH + 0.4質量%KOH	60	10	0.7%硫酸	3	A
B8	0.2質量%NaOH + 0.4質量%KOH	60	30	0.7%硫酸	10	A
B9	0.2質量%NaOH + 0.4質量%KOH	60	60	0.7%硫酸	20	A

[0142] 表2に示したように、試験材B1～試験材B9のエッチング工程においては、NaOHの濃度が前記特定の範囲内であるアルカリエッチング液が用いられている。そのため、これらの試験材は、優れたろう付性を有している。また、試験材B1～試験材B9と、表1に示した試験材A6～試験材A8との比較から、アルカリエッチング液としてNaOH及びKOHの両方が溶解された水溶液を用いることにより、ブレージングシートのろう付性をより向上可能であることが理解できる。

請求の範囲

- [請求項1] 不活性ガス雰囲気中でフラックスを用いずにアルミニウム材のろう付を行うためのブレイジングシートの製造方法であって、
- アルミニウム材からなる心材用塊と、Al-Si系合金からなり前記心材用塊の少なくとも片面上に配置されたろう材用塊と、を含む複数のアルミニウム塊を積層してなり、複数の前記アルミニウム塊のうち、前記心材用塊から前記ろう材用塊までの間に配置された少なくとも1つのアルミニウム塊にAlよりも酸化されやすい金属元素が含まれているクラッド塊を作製する積層工程と、
- 前記クラッド塊に熱間圧延を施して、前記心材用塊からなる心材と、前記ろう材用塊からなり前記心材用塊の少なくとも片面上に配置されたろう材と、を備えたクラッド板を作製する熱間圧延工程と、
- 前記クラッド板に1パス以上の冷間圧延を施す冷間圧延工程と、
- 前記冷間圧延工程における冷間圧延のパス間または前記冷間圧延工程の完了後に、NaOHの濃度が0.05質量%以上1.0質量%以下であるアルカリエッチング液を用いて前記クラッド板の表面をエッチングするエッチング工程と、を有するブレイジングシートの製造方法。
- [請求項2] 前記アルカリエッチング液にはさらにKOHが溶解されており、前記アルカリエッチング液中のKOHの濃度が0.10質量%以上1.0質量%以下である、請求項1に記載のブレイジングシートの製造方法。
- [請求項3] 前記ブレイジングシートの製造方法は、前記エッチング工程の後に、硫酸及び硝酸のうち少なくとも一方を含むデスマット液を用いて前記エッチング工程において前記クラッド板の表面に生じたスマットを除去するスマット除去工程を有している、請求項1または2に記載のブレイジングシートの製造方法。
- [請求項4] 前記ろう材用塊を構成するAl-Si系合金は、Si:4.0質量

%以上1.3、0質量%以下、Mg：0質量%以上3.0質量%以下、Li：0質量%以上0.30質量%以下、Ca：0質量%以上0.30質量%以下、Bi：0質量%以上1.0質量%以下、Na：0質量%以上0.050質量%以下、Sr：0質量%以上0.050質量%以下、Sb：0質量%以上0.050質量%以下、Zn：0質量%以上8.0質量%以下、Cu：0質量%以上4.0質量%以下、Fe：0質量%以上1.0質量%以下、Mn：0質量%以上1.0質量%以下、Cr：0質量%以上0.30質量%以下、Ti：0質量%以上0.30質量%以下、Zr：0質量%以上0.30質量%以下、Sn：0質量%以上0.10質量%以下及びIn：0質量%以上0.10質量%以下を含有し、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る、請求項1～3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。

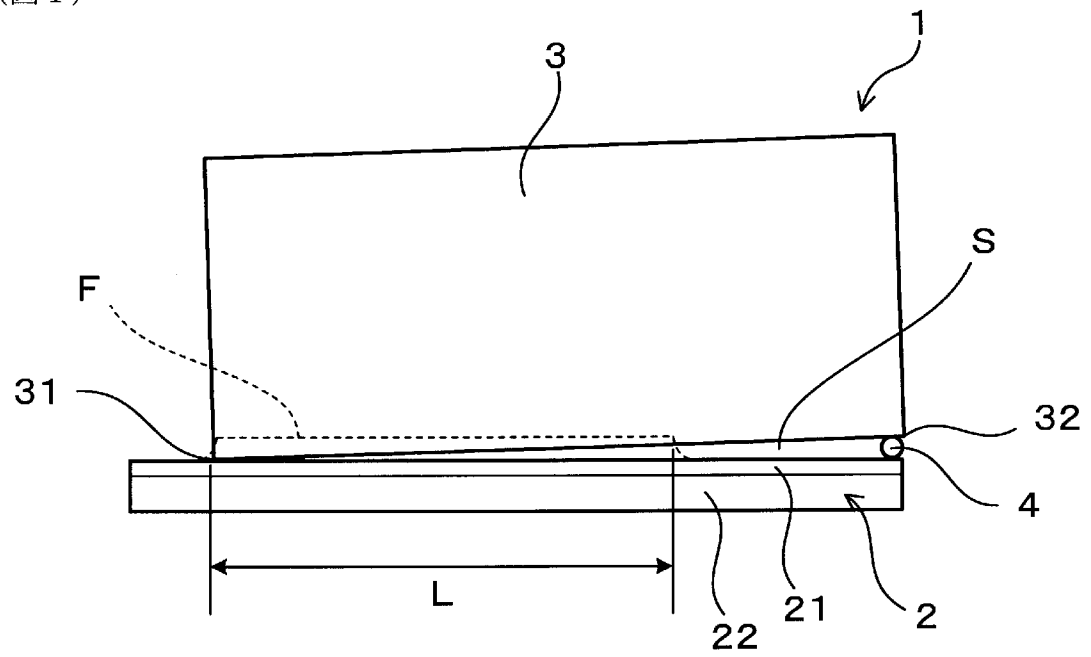
[請求項5] 前記心材用塊を構成するアルミニウム材は、Fe：0質量%以上1.5質量%以下、Si：0質量%以上1.5質量%以下、Mg：0質量%以上3.0質量%以下、Cu：0質量%以上2.0質量%以下、Mn：0質量%以上2.0質量%以下、Zn：0質量%以上6.5質量%以下、Cr：0質量%以上0.30質量%以下、Ti：0質量%以上0.30質量%以下、Zr：0質量%以上0.30質量%以下、Sn：0質量%以上0.10質量%以下、及びIn：0質量%以上0.10質量%以下を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなる化学成分を有している、請求項1～4のいずれか1項に記載のブレイジングシートの製造方法。

[請求項6] 前記クラッド塊は、前記心材用塊と、前記心材用塊の一方の面上に配置された前記ろう材用塊と、アルミニウム材からなり前記心材用塊の他方の面上に配置された皮材用塊と、を有しており、前記皮材用塊を構成するアルミニウム材は、Fe：0質量%以上1.5質量%以下、Si：0質量%以上5.0質量%以下、Mg：0質量%以上3.0

質量%以下、Cu：0質量%以上1.0質量%以下、Mn：0質量%以上2.0質量%以下、Zn：0質量%以上6.5質量%以下、Cr：0質量%以上0.30質量%以下、Ti：0質量%以上0.30質量%以下、Zr：0質量%以上0.30質量%以下、Sn：0質量%以上0.10質量%以下及びIn：0質量%以上0.10質量%以下を含み、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、請求項1～5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。

[図1]

(図1)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K 35/40(2006.01)i; **B23K 35/22**(2006.01)i; **B23K 35/28**(2006.01)i; **B32B 15/20**(2006.01)i; **C22C 21/00**(2006.01)i
 FI: B23K35/40 340J; B23K35/28 310B; B23K35/22 310E; C22C21/00 E; B32B15/20

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)

B23K35/00-35/40; B32B15/00-15/20; C22C21/00-21/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	JP 2014-155955 A (UACJ CORP.) 28 August 2014 (2014-08-28) claims, paragraphs [0001], [0040]-[0044], [0063], table 1	1-5
Y		6
Y	WO 2020/054564 A1 (UACJ CORP.) 19 March 2020 (2020-03-19) claims, paragraphs [0071]-[0074]	6
A	JP 2015-526290 A (HYDRO ALUMINIUM ROLLED PRODUCTS GMBH) 10 September 2015 (2015-09-10) claims	1-6
A	JP 2001-105174 A (DENSO CORP.) 17 April 2001 (2001-04-17) claims	1-6
A	JP 4-100696 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 02 April 1992 (1992-04-02) claims	1-6
A	WO 2018/100793 A1 (UACJ CORP.) 07 June 2018 (2018-06-07) claims	1-6

☒ 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

26 November 2021

Date of mailing of the international search report

07 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034735**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/208940 A1 (UACJ CORP.) 07 December 2017 (2017-12-07) claims	1-6
A	JP 2016-112591 A (UACJ CORP.) 23 June 2016 (2016-06-23) paragraph [0030]	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/034735

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-155955	A	28 August 2014	(Family: none)	
WO	2020/054564	A1	19 March 2020	(Family: none)	
JP	2015-526290	A	10 September 2015	US 2015/0053751 A1 claims WO 2013/164466 A1 EP 2660043 A1	
JP	2001-105174	A	17 April 2001	(Family: none)	
JP	4-100696	A	02 April 1992	(Family: none)	
WO	2018/100793	A1	07 June 2018	EP 3546113 A1 claims US 2020/0061758 A1 CN 109996645 A JP 2018-86670 A	
WO	2017/208940	A1	07 December 2017	US 2019/0291218 A1 claims CN 109072352 A JP 2017-214610 A	
JP	2016-112591	A	23 June 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B23K 35/40(2006.01)i; B23K 35/22(2006.01)i; B23K 35/28(2006.01)i; B32B 15/20(2006.01)i; C22C 21/00(2006.01)i FI: B23K35/40 340J; B23K35/28 310B; B23K35/22 310E; C22C21/00 E; B32B15/20		
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）） B23K35/00-35/40; B32B15/00-15/20; C22C21/00-21/18 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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 2014-155955 A（株式会社UACJ）28.08.2014（2014-08-28） 特許請求の範囲， [0001]， [0040] - [0044]， [0063]， 表1	1-5
Y		6
Y	WO 2020/054564 A1（株式会社UACJ）19.03.2020（2020-03-19） 請求の範囲， [0071] - [0074]	6
A	JP 2015-526290 A（ハイドロ アルミニウム ロールド プロダクツ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）10.09.2015（2015-09-10） 特許請求の範囲	1-6
A	JP 2001-105174 A（株式会社デンソー）17.04.2001（2001-04-17） 特許請求の範囲	1-6
A	JP 4-100696 A（古河電気工業株式会社）02.04.1992（1992-04-02） 特許請求の範囲	1-6
A	WO 2018/100793 A1（株式会社UACJ）07.06.2018（2018-06-07） 請求の範囲	1-6
☒ 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、一般的な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抵 触するものではなく、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 26.11.2021		国際調査報告の発送日 07.12.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 毅 4K 9154 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
A	WO 2017/208940 A1 (株式会社UACJ) 07.12.2017 (2017 - 12 - 07) 請求の範囲	1-6
A	JP 2016-112591 A (株式会社UACJ) 23.06.2016 (2016 - 06 - 23) [0 0 3 0]	2

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/034735

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-155955	A	28.08.2014	(ファミリーなし)	
WO	2020/054564	A1	19.03.2020	(ファミリーなし)	
JP	2015-526290	A	10.09.2015	US 2015/0053751	A1
				Claims	
				WO 2013/164466	A1
				EP 2660043	A1
JP	2001-105174	A	17.04.2001	(ファミリーなし)	
JP	4-100696	A	02.04.1992	(ファミリーなし)	
WO	2018/100793	A1	07.06.2018	EP 3546113	A1
				Claims	
				US 2020/0061758	A1
				CN 109996645	A
				JP 2018-86670	A
WO	2017/208940	A1	07.12.2017	US 2019/0291218	A1
				Claims	
				CN 109072352	A
				JP 2017-214610	A
JP	2016-112591	A	23.06.2016	(ファミリーなし)	