

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5737798号
(P5737798)

(45) 発行日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)

(24) 登録日 平成27年5月1日 (2015. 5. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 21/00 (2006. 01)
 C 2 2 F 1/04 (2006. 01)
 F 2 8 F 21/08 (2006. 01)
 F 2 8 F 19/06 (2006. 01)
 C 2 2 F 1/00 (2006. 01)

C 2 2 C 21/00 E
 C 2 2 C 21/00 J
 C 2 2 C 21/00 K
 C 2 2 F 1/04 Z
 F 2 8 F 21/08 A

請求項の数 8 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-155982 (P2010-155982)
 (22) 出願日 平成22年7月8日 (2010. 7. 8)
 (65) 公開番号 特開2012-17503 (P2012-17503A)
 (43) 公開日 平成24年1月26日 (2012. 1. 26)
 審査請求日 平成25年6月14日 (2013. 6. 14)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000176707
 三菱アルミニウム株式会社
 東京都港区芝2丁目3番3号
 (74) 代理人 100091926
 弁理士 横井 幸喜
 (72) 発明者 吉野 路英
 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社 富士製作所内
 (72) 発明者 黒田 周
 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社 富士製作所内

審査官 鈴木 毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシートおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、Mn : 1 . 4 ~ 1 . 8 %、Si : 0 . 4 ~ 1 . 3 %、Fe : 0 . 2 1 ~ 0 . 4 5 %、Cu : 0 . 8 ~ 1 . 2 %を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなるアルミニウム合金を芯材とし、該芯材の片面に犠牲材、他の片面にAl - Si系またはAl - Si - Zn系ろう材がクラッドされたアルミニウム合金ブレーシングシートであって、

前記芯材、前記犠牲材、前記ろう材のうち、少なくとも前記芯材に対し、530 ~ 600 で8 ~ 16時間加熱する均質化処理が施されており、595 × 1分間のろう付け相当加熱処理において、引張強さが174 MPa以上、かつ、芯材の平均結晶粒径が30 ~ 120 μmの範囲にあり、

前記犠牲材が、質量%でZn : 4 . 0 ~ 7 . 0 %、Mn : 1 . 2 ~ 1 . 8 %、Si : 0 . 2 ~ 1 . 2 %を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなることを特徴とする強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

【請求項 2】

板厚が、0 . 20 mm以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

【請求項 3】

前記芯材が、さらに、質量%で、Zr : 0 . 3 %以下、Ti : 0 . 3 %以下、Cr : 0 . 3 %以下のうち、1種以上を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

【請求項 4】

前記犠牲材が、さらに、質量％で、Ti：0.3％以下を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

【請求項 5】

前記芯材のFe含有量（質量％）と、前記芯材の平均結晶粒径（ μm ）の積が40以下の範囲にあることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

【請求項 6】

引張強さが180～240MPaの範囲にあることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

10

【請求項 7】

前記芯材の結晶集合組織におけるP方位（ $\{011\} \langle 111 \rangle$ ）の方位密度が4～40の範囲にあることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

【請求項 8】

前記芯材は、円相当径0.2～0.8 μm の金属間化合物が $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ 個/ mm^2 の範囲で分散していることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシート。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱交換器などの製造に用いられる強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレーシングシートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車などに用いられているアルミニウム合金製熱交換器のチューブ材には、Mn等を含有するアルミニウム合金製芯材の片面にAl-Si系やAl-Si-Mg系のろう材をクラッドし、他の片面に犠牲材をクラッドしたブレーシングシートを使用したものが知られてる。該ブレーシングシートは、例えば成形ロールなどによって犠牲材側が内側となるようにチューブ形状に成形加工され、高周波溶接等により接合されて熱交換器のチューブとして使用される。また、最近では、ブレーシングシートの両端部を内側に曲げ、ブレーシングシートの内面に突き合わせてろう付けすることでB型のチューブとする方法も知られている。

30

【0003】

そして、近年、熱交換器の高性能化・軽量化の要求が高まっており、この要求を達成するにはチューブ材の薄肉化が有効な手段である。チューブ材の薄肉化にあたっては肉厚減少分に見合うように素材強度を高める必要がある。従来行われている高強度化方法としては、ブレーシングシートの芯材となるアルミニウム合金にMgを添加する方法が提案されている（例えば特許文献1参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-24221号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記したMgを添加する高強度化方法では、Mgの含有によってろう付性が低下するという問題がある。また、チューブ材を薄肉化するとチューブ形状への成形、特にB型チューブへの成形が困難になるという問題もある。

50

すなわち薄肉化を達成するためにはろう付け性を損なうことなく材料を高強度化するとともに成形性を向上させることが必要であるが、強度と成形性は相反する特性であり、従来材では高強度と高成形性とを両立させることは困難である。

【0006】

本発明は上記事情を背景としてなされたものであり、ろう付け性を損なうことなく高い強度と優れた成形性を得ることができるアルミニウム合金製ブレージングシートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、質量%で、Mn: 1.4 ~ 1.8%、Si: 0.4 ~ 1.3%、Fe: 0.21 ~ 0.45%、Cu: 0.8 ~ 1.2%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなるアルミニウム合金を芯材とし、該芯材の片面に犠牲材、他の片面にAl-Si系またはAl-Si-Zn系ろう材がクラッドされたアルミニウム合金ブレージングシートであって、

前記芯材、前記犠牲材、前記ろう材のうち、少なくとも前記芯材に対し、530 ~ 600 で8 ~ 16時間加熱する均質化処理が施されており、595 × 1分間のろう付け相当加熱処理において、引張強さが174MPa以上、かつ、芯材の平均結晶粒径が30 ~ 120 μmの範囲にあり、

前記犠牲材が、質量%でZn: 4.0 ~ 7.0%、Mn: 1.2 ~ 1.8%、Si: 0.2 ~ 1.2%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなることを特徴とする。

【0008】

第2の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第1の本発明において、板厚が、0.20mm以下であることを特徴とする。

第3の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第1または2の本発明において、前記芯材が、さらに、質量%で、Zr: 0.3%以下、Ti: 0.3%以下、Cr: 0.3%以下のうち、1種以上を含有することを特徴とする。

第4の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第1 ~ 3のいずれかの本発明において、前記犠牲材が、質量%でZn: 4.0 ~ 7.0%、Mn: 1.0 ~ 1.8%、Si: 0.2 ~ 1.2%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなることを特徴とする。

第5の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第4の本発明において、前記犠牲材が、さらに、質量%で、Ti: 0.3%以下を含有することを特徴とする。

第6の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第1 ~ 5のいずれかの本発明において、前記芯材のFe含有量(質量%)とろう付熱処理後の芯材の平均結晶粒径(μm)の積が40以下の範囲にあることを特徴とする。

第7の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第1 ~ 6のいずれかの本発明において、引張強さが180 ~ 240MPaの範囲にあることを特徴とする。

第8の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第1 ~ 7のいずれかの本発明において、芯材の結晶集合組織におけるP方位($\{011\} < 111 \rangle$)の方位密度が4 ~ 40の範囲にあることを特徴とする。

第9の本発明の強度および成形性に優れたアルミニウム合金ブレージングシートは、前記第1 ~ 8のいずれかの本発明において、前記芯材は、円相当径0.2 ~ 0.8 μmの金属間化合物が $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ 個/mm²の範囲で分散していることを特徴とする。

【0010】

次に、本発明で規定する限定理由について説明する。なお、以下では各合金成分の含有量はいずれも質量%で示される。

10

20

30

40

50

【0011】

(1) 芯材の組成

芯材の成分の適正化によって、Mgを添加することなく高強度化を図っている。

【0012】

Mn: 1.2 ~ 1.8 %

Mnはマトリックス中にAl-Mn-Si系、Al-Mn-Fe系、Al-Mn-Fe-Si系金属間化合物を微細に形成し、材料の強度を高める効果がある。しかし、Mn量が1.2%未満ではその効果が十分発揮されず、1.8%を超えると casting時に巨大な金属間化合物を生成するため材料の成形性が低下する。なお、同様の理由により下限を1.4%、上限を1.8%とすることが望ましく、さらには、下限を1.5%、上限を1.75%とすることがより望ましい。

10

【0013】

Si: 0.4 ~ 1.3 %

Siはマトリックス中にAl-Mn-Si系、Al-Mn-Fe-Si系金属間化合物を微細に形成し、材料の強度を高める効果がある。しかし、Si量が0.4%未満ではその効果が十分発揮されず、1.3%を超えると材料の融点が低下する。なお、同様の理由により下限を0.6%、上限を1.2%とすることが望ましく、さらには、下限を0.7%、上限を1.1%とすることがより望ましい。

【0014】

Fe: 0.21 ~ 0.5 %

20

Feはマトリックス中にAl-Mn-Fe系、Al-Mn-Fe-Si系金属間化合物を微細に形成し、材料の強度を高める効果や、ろう付熱処理後の結晶を微細化することによりろう付後の強度を向上させる効果がある。しかし、Fe量が0.21%未満ではその効果が十分発揮されず、0.5%を超えると耐食性が劣化したり、 casting時の巨大な金属間化合物を生成して材料の成形性が低下する。なお、同様の理由により下限を0.25%、上限を0.45%とすることが望ましく、さらには、下限を0.28%、上限を0.40%とすることがより望ましい。

【0015】

Cu: 0.5 ~ 1.3 %

Cuはマトリックス中に固溶し、材料の強度を高める効果や、芯材に添加した場合、芯材の電位を貴として犠牲材との電位差が大きくなるため耐食性を向上させる効果がある。しかし、Cu量が0.5%未満ではその効果が十分発揮されず、1.3%を超えると材料の融点が低下する。なお、同様の理由により下限を0.6%、上限を1.2%とすることが望ましく、さらには、下限を0.8%、上限を1.1%とすることがより望ましい。

30

【0016】

Zr: 0.3%以下、Ti: 0.3%以下、Cr: 0.3%以下

芯材には、上記した組成のほか、さらに、Zr: 0.3%以下、Ti: 0.3%以下、Cr: 0.3%以下のうち、1種以上を所望により含有することができる。Zr、Ti、CrはAl₃Zr、Al₃Ti、Al₃Crを形成して材料の強度をさらに高める効果がある。しかし、含有量が上限を超えると casting時に巨大な金属間化合物を生成し、材料の成形性が劣化する。

40

【0017】

芯材における、

ろう付相当加熱処理(595 × 1分)後の平均結晶粒径: 30 ~ 120 μm

芯材の化学組成を適正化することにより強度は向上するものの、単に強度を向上させるのみでは、最大応力に達するまでに破断してしまうことが多く、材料本来の強度が得られない(引張強さの低下)。すなわち、高強度化に際しては伸びを向上させることが必要である。

伸びを向上させるには、ろう付熱処理後において結晶粒が微細であることが有効である。結晶粒が粗大であると結晶粒間で不均一な変形が生じるため伸びが低下する。そこで、

50

ろう付相当の加熱処理後の平均結晶粒径が $30 \sim 120 \mu\text{m}$ であることを要件とした。ろう付け温度は作業条件などによって異なるので、標準的な条件(595×1 分)において得られる特性として規定している。したがって、ろう付け温度が上記条件である必要はない。なお、本願でいう結晶粒径とは、圧延方向に対して平行する断面における結晶粒の円相当径をいう。ここで円相当径は、結晶粒子の投影図形の周長に等しい円周をもつ円の直径をいう。

平均結晶粒径が $30 \mu\text{m}$ 未満であると、ろう付熱処理時にろう侵食を受けやすくなり、耐エロージョン性が低下する。一方、結晶粒径が $120 \mu\text{m}$ を超えると、上記した理由により材料の伸びが低下する。なお、同様の理由により下限を $40 \mu\text{m}$ 、上限を $110 \mu\text{m}$ とすることが望ましく、さらには、下限を $45 \mu\text{m}$ 、上限を $100 \mu\text{m}$ とすることがより望ましい。

10

上記微細な結晶粒は、後述するようにろう付前の芯材に比較的粗大な金属間化合物が粗く分散させることによって得ることができ、該粗大な金属間化合物の大きさや分散密度の調整によって上記結晶粒径を調整することができる。

【0018】

芯材におけるP方位の方位密度： $4 \sim 40$

薄肉材では、チューブ成形時のロールへのなじみ易さという特性を有することが望ましい。該特性は、厚肉材にはない成形性に関する新たな特性である。チューブ成形時のロールへのなじみ易さや所望の形状の得られやすさは、素材に所定の結晶集合組織を発達させると向上する。ろう付前に、芯材においてP方位の結晶方位が発達すると、チューブ造管時にロールになじみ易くなり、B型チューブ形成時などに所望の形状が得られやすくなる。P方位($\{011\} \langle 111 \rangle$)の発達の程度は、方位密度で表すことができる。方位密度とは、X線回折において、ランダムな結晶方位に対する、ある結晶方位のX線回折強度を比率で示したものであり、発達の程度が高いほど、方位密度の値は高くなる。P方位の方位密度が4未満であると、P方位の発達が乏しいので上記した効果が十分発揮されない。一方、方位密度が4を超えると、P方位が発達しすぎて素材の異方性が大きくなり、むしろ所望の形状が得られにくくなる。そのため、P方位の方位密度を規定する場合、その範囲は $4 \sim 40$ とする。同様の理由で下限を6、上限を38とするのが望ましく、下限を8、上限を30とするのが一層望ましい。

20

なお、P方位の方位密度の測定は、例えば、X線回折法を用いて、方位分布関数(Orientation Distribution Function: ODF)を求め、これを解析することにより行うことができる。

30

また、上記方位密度は、製造過程において、たとえば、均質化処理条件により調整することができる。

【0019】

芯材のFe含有量(質量%)と前記ろう付相当加熱処理後の芯材平均結晶粒径(μm)の積： 40 以下

ろう付後の平均結晶粒が微細な場合でも、Fe系の粗大な晶出物があると結晶粒内の晶出物近傍で不均一な変形が生じるため伸びが低下する。したがってFe系の粗大な晶出物を抑制することが望ましいが、結晶粒が微細な場合には許容しうるFe系晶出物の量が多くなる。ここで、Fe系晶出物の量はFe含有量に依存するので、許容しうるFe系晶出物の量が多くなれば許容しうるFe含有量も多くなる。一方、Fe含有量が少なくFe系晶出物の量が少ない場合には許容しうる平均結晶粒径は大きくなる。結晶粒の粗大化による不均一変形と粗大な晶出物による不均一変形は独立に作用するが、その総和として材料全体の不均一変形の程度が決まる。よっていずれかの不均一変形の程度が軽ければ、もう一方の不均一変形の程度が多くなってもよいことになり、Fe添加量 \times 結晶粒径の積を所定の値以下とすることで伸びの低下を抑制でき、高強度が得られる。そのため、Fe添加量 \times 結晶粒径の範囲は 40 以下とした。

40

【0020】

芯材の金属間化合物分散状態：円相当径 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の金属間化合物が 5×10^6

50

～ 5×10^7 個 / mm^2

アルミニウム合金ブレージングシートは、製造時に最終圧延率を高くすることによって結晶が微細化し、強度を向上させる効果が得られる。ただし、最終圧延率を高くすると強度が高くなりすぎてしまうことがある。これを回避するため芯材の金属間化合物の分散状態や固溶度を調整することが望ましい。

ろう付前の芯材に比較的粗大な金属間化合物が粗く分散すると、これらがろう付時の再結晶の核となるため、ろう付後の結晶を微細にしやすくする。また、このような比較的粗大な金属間化合物は強度に寄与しにくいため、ろう付前の強度を低くすることもできる。ただし、ろう付前の金属間化合物が粗大すぎると、ろう付後の結晶が微細になりすぎたり、強度が低くなりすぎてしまう。一方、微細すぎると、ろう付後の結晶が粗大になりやすく、強度も高くなりすぎてしまう。そのため、円相当径 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の金属間化合物に着目する。

10

そして、ろう付前の芯材において、前記したサイズの金属間化合物が 5×10^6 個 / mm^2 未満の場合は、上記したろう付後の結晶微細化の効果やろう付前の強度抑制の効果が少なく、 5×10^7 個 / mm^2 を超える場合は、結晶が微細になりすぎたり、強度が低くなりすぎてしまう。したがって、前記円相当径の金属間化合物の分散状態は $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ 個 / mm^2 の範囲であることが望ましい。

上記粗大な金属間化合物は、製造過程における熱履歴の管理によって行うことができる。すなわち、金属間化合物の分散状態は均質化処理温度や処理時間を変更することによって効率的に制御することができる。また、焼鈍条件によっても制御することができる。例えば、均質化処理であれば処理を高温、長時間とすることで金属間化合物を適度に粗大に分散させることができ、本発明に好適な分散状態とすることができる。

20

【0021】

(2) 犠牲材の組成

芯材のみを高強度化すると、犠牲材との強度差が大きくなって変形が不均一となり伸びが低下してしまうことがある。そこで、犠牲材の成分を適正化するとともに犠牲材を高強度化するのが望ましい。ろう材は高強度であり、このような問題はない。

なお、以下の犠牲材成分は所望により選定されるものである。

【0022】

Zn : $4.0 \sim 7.0\%$

30

Zn は電位を卑にするため作用があり、犠牲材に添加した場合、芯材との電位差が大きくなり、犠牲効果が向上することでブレージングシートの耐食性を向上させ、腐食深さを低減する効果がある。しかし、Zn 量が 4.0% 未満ではその効果が十分発揮されず、 7.0% を超えると腐食速度が速くなりすぎて犠牲材層が早期に消失する結果、腐食深さが増加する。なお、同様の理由により、下限を 4.5% 、上限を 7.0% とすることがより望ましく、さらには下限を 4.8% 、上限を 6.8% とすることがより望ましい。

【0023】

Mn : $1.2 \sim 1.8\%$

Mn はマトリックス中に Al - Mn - Si 系、Al - Mn - Fe 系、Al - Mn - Fe - Si 系金属間化合物を微細に形成して、材料の強度を向上させる効果がある。しかし、Mn 量が 1.2% 未満ではその効果が十分発揮されず、 1.8% を超えると素材の強度が高くなりすぎて成形性が劣化する。なお、同様の理由により、下限を 1.2% 、上限を 1.8% とすることがより望ましく、さらには下限を 1.3% 、上限を 1.7% とすることがより望ましい。

40

【0024】

Si : $0.2 \sim 1.2\%$

Si はマトリックス中に Al - Mn - Si 系、Al - Mn - Fe - Si 系金属間化合物を微細に形成して、材料の強度を向上させる効果がある。しかし、Si 量が 0.2% 未満ではその効果が十分発揮されず、 1.2% を超えると耐食性が劣化する。なお、同様の理由により、下限を 0.3% 、上限を 1.1% とすることがより望ましく、さらには下限を

50

0.4%、上限を1.0%とすることがより望ましい。

【0025】

Ti: 0.3%以下

犠牲材には、上記した組成のほか、さらに、Ti: 0.3%以下を所望により含有させることもできる。Tiは腐食形態を層状にして腐食深さを低減する効果がある。しかし、Ti量が0.3%を超えると casting 時に巨大な金属間化合物が生成して、材料の成形性が低下する。

【0026】

(3) ブレージングシート

板厚: 0.20mm以下

ブレージングシートの板厚が0.20mmを超えると、熱交換器の軽量化に対する効果が少ない。そのため板厚は0.20mm以下に限定する。

【0027】

ろう付相当加熱処理(595 × 1分)後の引張強さ: 170MPa以上

ブレージングシートの薄肉化にあたっては、肉厚減少分に見合うようにろう付け後における材料強度を高める必要がある。そこでろう付相当加熱処理後の引張強さが170MPa以上であることを要件とした。ろう付け温度は操作条件などによって異なるので、標準的な条件(595 × 1分)において得られる特性として規定している。したがって、ろう付け温度が上記条件である必要はない。

ろう付相当加熱処理後の引張強さが170MPa未満であると、熱交換器に使用したときに十分な強度が得られず、実用に向かない。

【0028】

引張強さ: 180 ~ 240MPa

薄肉材では、成形性を得るために、ろう付前の素材にコシがあることが望ましい。素材のコシは引張強さが高いほど強くなる。ただし、引張強さが240MPaを超えると強度が高くなりすぎてスプリングバック量が大きくなり、所望の形状を得がたくなる。一方、引張強さが180MPa未満であると、ろう付後に十分な強度が得られにくくなる。したがって、ブレージングシートの引張強さは180 ~ 240MPaであることが望ましい。

【0029】

最終圧延時の冷間圧延率: 30 ~ 50%

本発明のブレージングシートは、中間焼鈍を介して冷間圧延によって製造することができる。該中間焼鈍後の最終圧延の冷間圧延率を規定する。

最終圧延時の冷間圧延率を高くすると、結晶が微細になる。したがって、冷間圧延率を30 ~ 50%とすることが望ましい。冷間圧延率が30%未満であると、その効果が少なく、50%を超えると結晶が微細化しすぎて、ろう付後の結晶が粗大になりやすく、強度が高くなりすぎる。

なお、上記中間焼鈍は、例えば300 ~ 400 で1 ~ 6時間の加熱によって行うことができる。

【発明の効果】

【0030】

以上説明したように、本願発明のアルミニウム合金ブレージングシートよれば、質量%で、Mn: 1.4 ~ 1.8%、Si: 0.4 ~ 1.3%、Fe: 0.21 ~ 0.45%、Cu: 0.8 ~ 1.2%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなるアルミニウム合金を芯材とし、該芯材の片面に犠牲材、他の片面にAl-Si系またはAl-Si-Zn系ろう材がクラッドされたアルミニウム合金ブレージングシートであって、前記芯材、前記犠牲材、前記ろう材のうち、少なくとも前記芯材に対し、530 ~ 600 で8 ~ 16時間加熱する均質化処理が施されており、595 × 1分間のろう付け相当加熱処理において、引張強さが174MPa以上、かつ、芯材の平均結晶粒径が30 ~ 120 μmの範囲にあり、前記犠牲材が、質量%でZn: 4.0 ~ 7.0%、Mn: 1.2 ~ 1.8%、Si: 0.2 ~ 1.2%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなるので、M

10

20

30

40

50

gを積極的に添加することなく強度および成形性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の一実施形態のブレーシングシートをチューブ形状に成形する工程を示す図である。

【図2】本発明の実施例における供試材の金属組織写真である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下に、本発明の一実施形態を説明する。

本発明の組成範囲内である芯材用のアルミニウム合金および犠牲材用アルミニウム合金を用意する。これらの合金は、常法により溶製することができる。ろう材に用いられるアルミニウム合金については、Al-Si系およびAl-Si-Zn系であれば本発明では特に限定するものではなく、例えばJIS A 4343合金、4047合金、また、4045合金、4343合金、4047合金等にZnを含有する合金、またMg、Cu、Li等を含有する合金を用いることもできる。これらの合金は、溶製した後、均質化処理を施すことができる。該均質化処理は、例えば530～600で8～16時間加熱することによって行うことができる。該鋳塊は熱間圧延を経て合金板とされる。また連続鋳造圧延を経て合金板とするものであってもよい。

【0033】

これら合金板は、通常は、クラッドに組み付けられて適宜のクラッド率でクラッドされる。クラッドは、一般に圧延により行われる。その後、さらに冷間圧延を行うことで所望の厚さのアルミニウム合金ブレーシングシートが得られる。クラッド材の構成は、例えば、犠牲材：芯材：ろう材＝15%：75%：10%とすることができる。ただし、上記クラッド材の構成はこれに限定されるものではなく、例えば、犠牲材のクラッド率を17%や20%にしてもよい。

上記製造過程では、冷間圧延に際し中間焼鈍を介在させることができる。該中間焼鈍は、例えば300～400で1～6時間の加熱によって行うことができる。

中間焼鈍後の最終冷間圧延では、30～50%の冷間圧延率で圧延を行う。

金属間化合物の分散状態は均質化処理温度や処理時間を変更することによって効率的に制御することができる。処理温度が低いほど金属間化合物のサイズは微細となり、一方、処理温度が高い場合、金属間化合物のサイズは粗大となる。例えば、均質化処理温度を、上記した530～600という条件で実施することで金属間化合物を適度に粗大に分散させることができ、本発明に好適な分散状態とすることができる。

【0034】

前記ブレーシングシートは、好適には熱交換器用チューブとして用いることができる。図1に示すように、前記ブレーシングシート1は成形ロールなどによって犠牲材4が内側、ろう材3が外側になるように両端を内側に曲げ、犠牲材4に前記端部を突き合わせるようにして内柱1aを設けてB型に成形加工しチューブ形状とする。図中2は芯材である。これを他部材と組み付けてろう材によって他部材とろう付けするとともに、ブレーシングシートの端部同士を同時にろう付け接合する。

【実施例】

【0035】

半連続鋳造により芯材用アルミニウム合金、犠牲材用アルミニウム合金、およびろう材用合金(4045合金)を鋳造した。芯材用アルミニウム合金の組成は表1(残部Alおよび不可避不純物)に示し、犠牲材用アルミニウム合金の組成は表2(残部Alおよび不可避不純物)に示した。得られた芯材およびろう材は所定温度で均質化処理を行った。犠牲材については均質化処理を行わなかった。

【0036】

上記で得た芯材用アルミニウム合金の片面に犠牲材用アルミニウム合金、他の片面にろう材用アルミニウム合金を組み合わせて熱間圧延し、クラッド材とした。芯材、犠牲材の

10

20

30

40

50

組み合わせは表 3 ～ 5 に示す。次いで前記クラッド材を所定の厚さまで冷間圧延した。その後、中間焼鈍を 3 5 0 で 6 時間行い、最終冷間圧延により厚さ 0 . 1 9 m m の H 1 4 調質のクラッド材（供試材）を作製した。クラッド材のクラッド率は、犠牲材：芯材：ろう材 = 1 5 % ： 7 5 % ： 1 0 % とした。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

試料 No.	芯材用合金組成							
	Mn	Si	Fe	Cu	Zr	Ti	Cr	Al+不純物
1	1.0	0.5	0.29	1.2	—	—	—	残
2	1.2	0.6	0.29	1.1	—	—	—	残
3	1.3	0.5	0.30	1.2	—	—	—	残
4	1.5	0.7	0.33	1.0	—	—	—	残
5	1.6	0.7	0.30	0.9	—	—	—	残
6	1.8	0.6	0.31	1.1	—	—	—	残
7	2.0	0.6	0.22	1.1	—	—	—	残
8	1.5	0.2	0.24	1.1	—	—	—	残
9	1.6	0.4	0.27	1.0	—	—	—	残
10	1.6	0.6	0.31	1.0	—	—	—	残
11	1.5	0.8	0.35	1.1	—	—	—	残
12	1.5	1.0	0.29	1.1	—	—	—	残
13	1.6	1.3	0.30	1.0	—	—	—	残
14	1.4	1.4	0.31	1.2	—	—	—	残
15	1.7	0.8	0.15	0.7	—	—	—	残
16	1.6	0.9	0.19	0.8	—	—	—	残
17	1.5	1.0	0.21	0.8	—	—	—	残
18	1.6	0.9	0.23	0.8	—	—	—	残
19	1.7	0.8	0.31	0.9	—	—	—	残
20	1.6	0.9	0.40	0.9	—	—	—	残
21	1.6	0.9	0.49	0.9	—	—	—	残
22	1.7	0.9	0.60	0.8	—	—	—	残
23	1.7	0.9	0.71	0.8	—	—	—	残
24	1.5	0.8	0.61	0.4	—	—	—	残
25	1.6	0.7	0.31	0.5	—	—	—	残
26	1.7	0.6	0.29	0.6	—	—	—	残
27	1.5	0.8	0.31	0.8	—	—	—	残
28	1.6	0.7	0.27	1.1	—	—	—	残
29	1.4	1.0	0.33	1.2	—	—	—	残
30	1.5	0.8	0.34	1.4	—	—	—	残
31	1.6	0.7	0.29	1.1	0.13	—	—	残
32	1.7	0.7	0.26	1.0	—	0.12	—	残
33	1.6	1.0	0.32	1.0	—	—	0.10	残
34	1.5	0.8	0.34	1.2	0.12	0.14	—	残

10

20

30

40

【表 2】

試料 No.	犠牲材用合金組成（質量％）				
	Zn	Mn	Si	Ti	Al+不純物
A	3.5	1.2	0.3	—	残
B	4.0	1.6	0.4	—	残
C	4.5	1.0	0.6	—	残
D	5.0	1.5	0.8	—	残
E	5.5	1.7	0.6	—	残
F	6.0	1.3	0.5	—	残
G	6.5	1.3	0.7	—	残
H	7.0	1.1	0.4	—	残
I	7.8	1.8	1.0	—	残
J	4.8	0.5	0.3	—	残
K	5.0	1.0	0.6	—	残
L	5.5	1.2	0.5	—	残
M	6.0	1.5	0.4	—	残
N	5.8	1.8	0.2	—	残
O	6.7	1.9	0.8	—	残
P	5.9	1.5	0.1	—	残
Q	4.8	1.5	0.2	—	残
R	6.1	1.5	0.35	—	残
S	5.7	1.5	0.6	—	残
T	5.0	1.5	0.8	—	残
U	6.6	1.5	1.4	—	残
V	5.8	1.3	0.4	0.15	残

10

20

30

【0039】

得られた供試材について以下の項目の評価を行った。評価結果については表3～5に示す。

【0040】

（ろう付相当加熱処理後の平均結晶粒径）

40

作製した供試材を高純度窒素ガス雰囲気中でドロップ形式で595 × 1分のろう付相当加熱処理（室温から595℃まで昇温時間は5～7分）を施した。ろう付相当加熱処理を実施した供試材は、圧延方向平行断面を樹脂埋めし、該断面を鏡面に研磨した後、エッチング液で結晶粒を現出させ、試料の3箇所について光学顕微鏡を用いて200倍で写真撮影した。撮影した写真から圧延方向について切断法で平均結晶粒径を測定した。結果を表3～5に示した。

【0041】

（集合組織）

ろう付相当加熱処理前の供試材について、苛性ソーダによるアルカリエッチングで芯材のほぼ中央部を露出させた後、X線解析装置を用いて反射法によって不完全極点図を測定

50

した。得られた極点図をODF解析し、この解析結果からP方位の方位密度を求めた。なお、解析の際のP方位の強度については、理想方位である $2 = 45^\circ$ 断面における $1 = 55^\circ$ から $\pm 3^\circ$ の平均値をP方位の強度とした。その結果を表3～5に示した。

【0042】

(金属間化合物の分散状態)

ろう付相当加熱処理前の供試材に600 × 15秒のソルトバス焼鈍を行って変形ひずみを除去し、金属間化合物を観察しやすくした後、苛性ソーダによるアルカリエッチングによって芯材を露出させ、通常の方法で機械研磨、および電解研磨によって薄膜を作製し、TEMによって20000倍で写真撮影した。撮影した写真を画像解析し、円相当径0.2～0.8 μmの金属間化合物の密度(個/mm²)を求めた。その結果を表3～5に示した。

10

【0043】

(強度)

ろう付相当加熱処理前の供試材から圧延方向と平行にサンプルを切り出し、JIS13号B試験片を作製し、引張試験を実施して引張強さを測定し、表3～5に示した。測定値が200MPa以上、220MPa以下の範囲内であったものは と評価し、190MPa以上、200MPa未満もしくは220MPa超、230MPa以下であったものを と評価し、180MPa以上、190MPa未満もしくは230MPa超、240MPa以下であったものを と評価し、180MPa未満もしくは240MPa超であったものを×と評価した。

20

【0044】

(ろう付相当加熱処理後のろう付後強度)

供試材を高純度窒素ガス雰囲気中でドロップ形式で595 × 1分のろう付相当加熱処理(室温から595℃まで昇温時間は5～7分)を施したのち、圧延方向と平行にサンプルを切り出し、JIS13号B試験片を作製し、引張試験を実施して引張強さを測定し、表3～5に示した。測定値が179MPa以上であったものを と評価し、測定値が175MPa以上、179MPa未満であったものを と評価し、測定値が170MPa以上、175MPa未満であったものを と評価し、170MPa未満であったものを×と評価した。

30

【0045】

(成形性)

供試材を犠牲材が内側となるようにして、図1に示すB型チューブ形状に加工した。加工したチューブの断面を樹脂に埋め込んで、光学顕微鏡で内柱の形状を観察し、目的とした形状(寸法)からのズレを測定した。目的とした寸法からのズレが10 μm以下であったものを と評価し、10 μm超、15 μm以下であったものを と評価し、15 μm超、20 μm以下であったものを と評価し、20 μm超であったものを×と評価して表3～5に示した。

【0046】

(耐ろう侵食性(エロージョン深さ))

供試材を高純度窒素ガス雰囲気中でドロップ形式で595 × 1分のろう付相当加熱処理(室温から595℃まで昇温時間は5～7分)を施した。ろう付相当熱処理を実施したサンプルを樹脂埋めし、圧延方向平行断面を鏡面研磨し、バーカー氏液で組織を現出後、光学顕微鏡で観察した。図2に観察像の一例を示す。図2において断面上部に現れる組織変質部の最大厚みをろう浸漬深さ(エロージョン深さ)とし、表3～5に示した。エロージョン深さが55 μm以下であったものを と評価し、55 μm超、80 μm以下のものを と評価し、80 μm超のものを×と評価した。

40

【0047】

(内部耐食性(腐食深さ))

ろう付相当加熱処理後の供試材から30 × 40 mmのサンプルを切り出し、犠牲材側について、Cl⁻ : 195 ppm、SO₄²⁻ : 60 ppm、Cu²⁺ : 1 ppm、Fe³⁺

50

* : 30 ppmを含む水溶液中で80 × 8時間 室温 × 16時間のサイクルで浸漬試験を8週間実施した。腐食試験後のサンプルを沸騰させたリン酸クロム酸混合溶液に浸漬して腐食生成物を除去した後、最大腐食部の断面観察を実施して腐食深さを測定し表3～5に示した。腐食深さが35 μm以下であったものを と評価し、35 μm超、50 μm以下であったものを と評価し、50 μm超、150 μm以下のものを と評価し、150 μm超のものを × と評価した。

【0048】

(製造性)

鋳造、熱間圧延、冷間圧延、ろう付熱処理の各工程において、不具合の有無を評価した。鋳造工程においては、鋳造割れや巨大晶出物の有無を評価し、熱間圧延工程においては、割れ、剥離、サイドクラックの発生の有無を評価し、冷間圧延工程においては、サイドクラック発生の有無を評価し、ろう付相当加熱処理工程においては、溶融の有無を評価した。不具合が発生したものについては、表3～5中に を示した。

10

すなわち、供試材No. 14、30ではろう付時に溶融が見られた。また、供試材No. 23では巨大化合物が形成された。

【0049】

(総合評価)

上記の各評価において、エロージョン深さ以外の項目が 以上、かつエロージョン深さが 以上のもの(全ての項目が最高評価のもの)を と評価し、その他で全ての項目が 以上のものを と評価し、その他で全ての項目が 以上のものを と評価し、いずれかの項目に×があるものを×と評価して表3～5に示した。

20

【0050】

【表 3】

供試材 No.	芯材	犧牲材	圧延率 (%)	金属間化合物 (個/mm ²)	P 方位 (密度)	加熱処理後 粒径 (μm)	粒径× Fe 量	強度 (MPa)	加熱処理後 強度 (MPa)	成形性	耐ろう侵食性	耐食性	製造性	総合評価
1	1	E	40	5.1×10 ⁶	9	80	23.2	185	169	○	46 μm	29 μm	—	×
3	3	E	39	8.1×10 ⁶	10	65	19.5	208	175	○○○	52 μm	27 μm	—	○○
4	4	E	40	9.3×10 ⁶	10	62	20.5	210	179	○○○	51 μm	30 μm	—	○○○
5	5	E	40	1.2×10 ⁷	10	60	18.0	215	180	○○○	50 μm	26 μm	—	○○○
6	6	E	42	3.1×10 ⁷	11	55	17.1	231	185	○	50 μm	29 μm	—	○
7	7	E	40	5.1×10 ⁷	12	50	11.0	245	190	×	49 μm	27 μm	—	×
8	8	M	40	5.1×10 ⁶	9	80	19.2	180	160	○	46 μm	30 μm	—	×
10	10	M	40	8.2×10 ⁶	11	65	20.2	205	175	○○○	49 μm	25 μm	—	○○
11	11	M	38	1.0×10 ⁷	12	60	21.0	215	180	○○○	50 μm	26 μm	—	○○○
12	12	M	40	2.4×10 ⁷	11	58	16.8	220	182	○○○	55 μm	27 μm	—	○○○
13	13	M	42	3.1×10 ⁷	10	55	16.5	235	185	○	65 μm	29 μm	—	○
14	14	M	41	4.0×10 ⁷	11	52	16.1	242	190	×	100 μm	28 μm	※	—
15	15	T	40	7.0×10 ⁶	12	80	12.0	190	167	○○	50 μm	23 μm	—	×
16	16	T	39	7.5×10 ⁶	11	75	14.3	195	169	○○	51 μm	24 μm	—	×
17	17	T	40	8.1×10 ⁶	10	70	14.7	210	174	○○○	49 μm	27 μm	—	○
18	18	T	41	9.4×10 ⁶	13	65	15.0	214	178	○○○	50 μm	28 μm	—	○○
19	19	T	40	1.0×10 ⁷	10	60	18.6	215	180	○○○	48 μm	27 μm	—	○○○
20	20	T	42	2.1×10 ⁷	10	57	22.8	220	181	○○○	52 μm	27 μm	—	○○○
21	21	T	40	3.2×10 ⁷	11	55	27.0	225	183	○○○	50 μm	45 μm	—	○○
22	22	T	40	4.0×10 ⁷	10	52	31.2	227	185	○○	53 μm	130 μm	—	○
23	23	T	38	5.0×10 ⁷	10	50	35.5	235	188	○	50 μm	150 μm	※	—
24	24	V	40	1.1×10 ⁷	12	65	39.7	190	168	○	50 μm	60 μm	—	×
26	26	V	40	1.1×10 ⁷	14	60	17.4	205	175	○○○	49 μm	24 μm	—	○○
27	27	V	41	1.1×10 ⁷	10	64	19.8	210	179	○○○	50 μm	21 μm	—	○○○
28	28	V	40	1.4×10 ⁷	11	62	16.7	215	180	○○○	50 μm	22 μm	—	○○○
29	29	V	43	1.5×10 ⁷	10	61	20.1	225	185	○○	65 μm	40 μm	—	○○
30	30	V	38	1.0×10 ⁷	10	70	23.8	240	190	○	90 μm	60 μm	※	—
31	31	E	43	1.0×10 ⁷	10	70	20.3	220	184	○○○	50 μm	28 μm	—	○○○
32	32	E	40	1.2×10 ⁷	11	62	16.1	217	182	○○○	50 μm	30 μm	—	○○○
33	33	E	42	1.1×10 ⁷	10	62	19.8	217	182	○○○	50 μm	29 μm	—	○○○
34	34	E	40	1.0×10 ⁷	13	60	20.4	220	186	○○○	50 μm	27 μm	—	○○○

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

【 表 4 】

供試材 No.	芯材	犠牲材	圧延率 (%)	金属間化合物 (個/mm ²)	P 方位 (方位密度)	加熱処理後 粒径 (μm)	粒径× Fe 量	強度 (MPa)	加熱処理後 強度 (MPa)	成形性	耐ろう侵食性	耐食性	製造性	総合評価
35	5	A	40	1.0×10 ⁷	10	60	18.0	215	180	○○○	50 μm	140 μm	—	○
36	5	B	40	1.0×10 ⁷	14	61	18.3	215	180	○○○	52 μm	90 μm	—	○
38	5	D	40	1.0×10 ⁷	11	60	18.0	215	180	○○○	51 μm	30 μm	—	○○○
39	5	E	39	1.1×10 ⁷	10	58	17.4	215	180	○○○	47 μm	27 μm	—	○○○
40	5	F	40	2.0×10 ⁷	12	61	18.3	215	180	○○○	50 μm	30 μm	—	○○○
41	5	G	42	1.0×10 ⁷	10	63	18.9	215	180	○○○	53 μm	42 μm	—	○○
43	5	I	39	1.2×10 ⁷	10	70	21.0	217	182	○○○	47 μm	130 μm	—	○
46	5	L	40	1.1×10 ⁷	10	60	18.0	213	178	○○○	52 μm	25 μm	—	○○
47	5	M	40	2.0×10 ⁷	11	59	17.7	216	181	○○○	48 μm	29 μm	—	○○○
48	5	N	40	1.1×10 ⁷	10	61	18.3	225	185	○○○	50 μm	28 μm	—	○○
49	5	O	40	1.3×10 ⁷	13	60	18.0	230	190	○	51 μm	69 μm	—	○
52	5	R	40	1.1×10 ⁷	13	60	18.0	212	175	○○○	50 μm	30 μm	—	○○
53	5	S	40	1.3×10 ⁷	10	61	18.3	215	181	○○○	50 μm	27 μm	—	○○○
54	5	T	40	1.1×10 ⁷	14	63	18.9	217	182	○○○	50 μm	31 μm	—	○○○
55	5	U	40	1.0×10 ⁷	10	60	18.0	229	184	○○○	50 μm	60 μm	—	○
56	5	V	40	1.0×10 ⁷	11	60	18.0	217	182	○○○	50 μm	20 μm	—	○○○
57	17	E	30	1.2×10 ⁶	30	122	25.6	170	175	×	35 μm	25 μm	—	×
58	19	E	50	5.1×10 ⁷	9	28	8.7	250	187	×	85 μm	29 μm	—	×
59	21	E	60	5.0×10 ⁷	6	20	10.2	265	190	×	105 μm	35 μm	—	×
60	19	E	49	1.2×10 ⁷	10	31	9.6	225	188	○○	60 μm	29 μm	—	○○
61	19	E	45	1.3×10 ⁷	12	37	11.5	215	183	○○○	50 μm	27 μm	—	○○○
62	19	E	37	1.0×10 ⁷	10	70	21.7	212	180	○○○	50 μm	25 μm	—	○○○
63	19	E	35	1.4×10 ⁷	12	82	25.4	210	180	○○○	50 μm	31 μm	—	○○○
64	19	E	32	1.0×10 ⁷	10	100	31.0	205	180	○○○	45 μm	30 μm	—	○○○
65	19	E	31	1.2×10 ⁷	11	113	35.0	203	180	○○○	43 μm	25 μm	—	○○○
66	19	E	30	1.7×10 ⁷	30	120	37.2	200	178	○○○	40 μm	27 μm	—	○○
67	19	E	25	1.0×10 ⁷	40	131	39.7	190	168	○○	38 μm	28 μm	—	×

【表 5】

供試材 No.	芯材	犠牲材	圧延率 (%)	金属間化合物 (個/mm ²)	P 方位 (方位密度)	加熱処理後 粒径 (μm)	粒径× Fe 量	強度 (MPa)	加熱処理後 強度 (MPa)	成形性	耐ろう侵食性	耐食性	製造性	総合評価
68	19	E	30	9.0×10^6	40	119	36.9	198	180	○○	40 μm	28 μm	—	○○
69	21	E	35	9.0×10^6	31	60	30.0	205	180	○○○	40 μm	45 μm	—	○○
70	21	E	25	1.4×10^7	32	120	60.0	190	166	×	40 μm	45 μm	—	×
71	19	M	55	1.0×10^7	1	27	8.4	220	185	×	90 μm	27 μm	—	×
72	19	M	40	8.1×10^6	4	50	15.5	205	180	○	49 μm	30 μm	—	○
73	19	M	40	1.0×10^7	6	61	18.9	215	180	○○	50 μm	31 μm	—	○○
74	19	M	45	2.1×10^7	8	85	26.4	210	180	○○○	46 μm	32 μm	—	○○○
75	19	M	30	1.0×10^7	20	80	24.8	200	180	○○○	46 μm	27 μm	—	○○○
76	19	M	35	2.4×10^7	38	83	25.7	205	180	○○	46 μm	33 μm	—	○○
77	19	M	30	2.1×10^7	40	111	34.4	210	179	○	43 μm	30 μm	—	○
78	17	M	50	5.0×10^7	50	123	36.9	195	175	×	40 μm	27 μm	—	×
79	12	E	42	5.1×10^5	10	29	8.4	175	172	×	90 μm	27 μm	—	×
80	12	E	40	5.0×10^6	11	53	15.4	210	177	○○○	53 μm	31 μm	—	○○
81	12	E	41	5.2×10^6	10	55	16.0	213	178	○○○	51 μm	34 μm	—	○○
82	12	E	40	8.1×10^6	10	60	17.4	214	180	○○○	49 μm	30 μm	—	○○○
83	12	E	39	1.5×10^7	12	61	17.7	215	180	○○○	53 μm	27 μm	—	○○○
84	12	E	37	2.1×10^7	10	72	20.9	217	183	○○○	50 μm	30 μm	—	○○○
85	12	E	35	5.0×10^7	13	81	23.5	223	185	○○○	54 μm	32 μm	—	○○
86	12	E	38	1.6×10^8	20	150	43.5	260	168	×	40 μm	20 μm	—	×

【符号の説明】

【 0 0 5 3 】

10

20

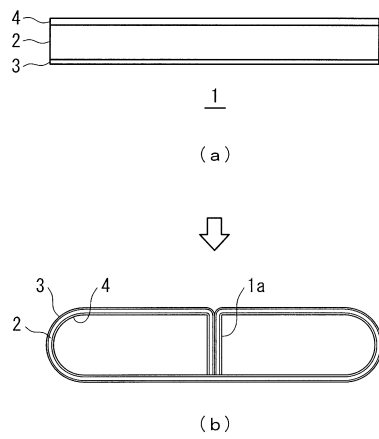
30

40

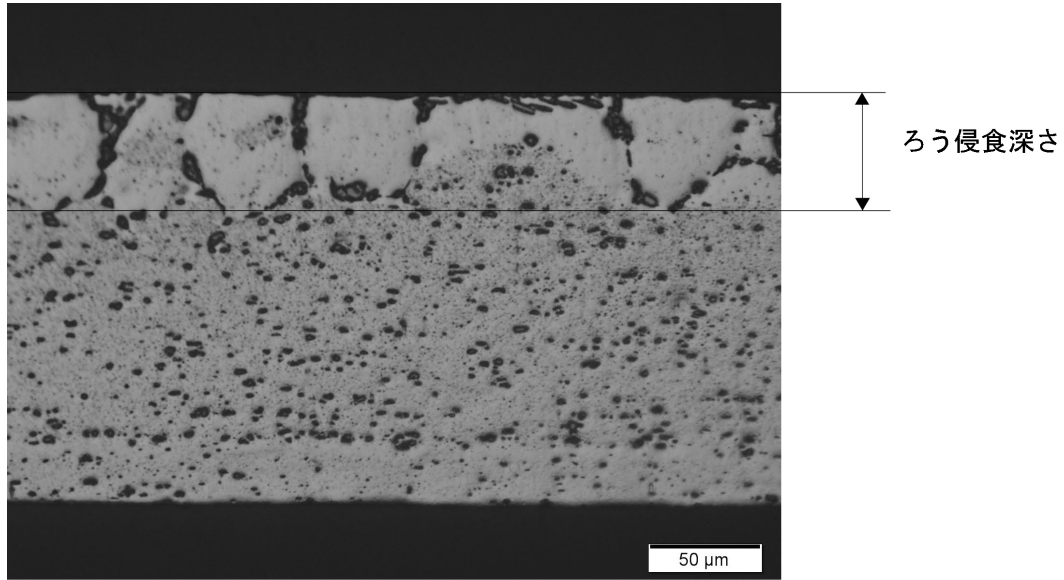
50

- 1 アルミニウム合金ブレーシングシート
- 2 芯材
- 3 ろう材
- 4 犠牲材

【図 1】



【図 2】



図面代用写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

F 2 8 F	19/06	A
C 2 2 F	1/00	6 0 2
C 2 2 F	1/00	6 0 4
C 2 2 F	1/00	6 2 3
C 2 2 F	1/00	6 2 7
C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
C 2 2 F	1/00	6 3 0 M
C 2 2 F	1/00	6 4 0 A
C 2 2 F	1/00	6 5 1 A
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 6 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A

(56)参考文献 特表2008-500453(JP,A)
 特開2010-095758(JP,A)
 特開平07-278710(JP,A)
 特開平07-286250(JP,A)
 特開2009-191293(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C	2 1 / 0 0	-	2 1 / 1 8
C 2 2 F	1 / 0 4	-	1 / 0 5 7