

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5281648号
(P5281648)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 3 K 35/30 (2006.01)	B 2 3 K 35/30 3 1 O D
B 2 3 K 3/06 (2006.01)	B 2 3 K 3/06 G
B 2 3 K 1/19 (2006.01)	B 2 3 K 1/19 J
C 2 2 C 19/05 (2006.01)	C 2 2 C 19/05 B
C 2 2 C 45/04 (2006.01)	C 2 2 C 45/04 Z
請求項の数 35 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2010-528518 (P2010-528518)	(73) 特許権者	504227958
(86) (22) 出願日	平成20年10月9日 (2008.10.9)		ヴァキュームシュメルツェ ゲーエムペー
(65) 公表番号	特表2011-501700 (P2011-501700A)		ハー ウント コンパニー カーゲー
(43) 公表日	平成23年1月13日 (2011.1.13)		ドイツ連邦共和国, 6 3 4 5 0 ハーナウ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2008/054151		, グリュナー ヴェーク 3 7
(87) 国際公開番号	W02009/069019	(74) 代理人	100116850
(87) 国際公開日	平成21年6月4日 (2009.6.4)		弁理士 廣瀬 隆行
審査請求日	平成22年5月28日 (2010.5.28)	(72) 発明者	ハートマン, トーマス
(31) 優先権主張番号	102007049508.2		ドイツ連邦共和国 アルテンシュタット
(32) 優先日	平成19年10月15日 (2007.10.15)		6 3 6 7 4 スタムハイメルシュトラッ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		セ 9
		(72) 発明者	ニュエツトツェル, ドクター, ディー
			テル
			ドイツ連邦共和国 ハインプルグ 6 3 5
			1 2 ハイネシュトラッセ 2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル基ろう付け箔及びろう付け方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

N i 残部 C r a B b P c S i d
(1 7 a t % a 2 2 a t % ; 1 . 5 a t % b 8 a t % ; 9 a t % c 2 0 a t % ; 0 a t % d 1 4 a t % ; 不可避不純物 0 . 5 a t % ; 残部 N i であり , c > b > c / 1 5 及び 1 0 a t % b + c + d 2 5 a t % である)

から成る組成を有する非晶質延性 N i 基ろう付け箔。

【請求項 2】

N i 残部 C r a B b P c S i d X f Y g
(1 7 a t % a 2 2 a t % ; 1 . 5 a t % b 8 a t % ; 9 a t % c 2 0 a t % ; 0 a t % d 1 4 a t % ; 0 a t % < f 1 a t % ; 0 a t % g 1 0 a t % ; 不可避不純物 0 . 5 a t % ; 残部 N i であり , c > b > c / 1 5 及び 1 0 a t % b + c + d 2 5 a t % であり , X は , M o 又は C u であり , Y は , F e 及び C o の 1 つ又は両方の元素である)

から成る組成を有する非晶質延性 N i 基ろう付け箔。

【請求項 3】

S i 含有量が d = 0 a t % であることを特徴とする ,
請求項 1 又は 2 に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 4】

0 a t % < g 5 a t % であることを特徴とする ,

請求項 2 又は 3 に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 5】

0 a t % < g 1 a t %であることを特徴とする，
請求項 4 に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 6】

前記ろう付け箔は，少なくとも 80 %非晶質であることを特徴とする，
請求項 1 ~ 5 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 7】

厚さ D が 15 μ m D 75 μ mであることを特徴とする，
請求項 1 ~ 6 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

10

【請求項 8】

幅 B が 0 . 5 m m B 300 m mであることを特徴とする，
請求項 1 ~ 7 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 9】

幅 B が 30 m m B 150 m mであることを特徴とする，
請求項 8 に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 10】

平均厚さからの厚さ変化は，長さ 200 m に対して 25 %未満であることを特徴とする

,

請求項 1 ~ 9 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

20

【請求項 11】

平均厚さからの厚さ変化は，長さ 100 m に対して 20 %未満であることを特徴とする

,

請求項 1 ~ 10 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 12】

平均厚さからの厚さ変化は，長さ 5000 m に対して 10 %未満であることを特徴とする，

請求項 1 ~ 11 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 13】

平均厚さからの厚さ変化は，長さ 100 m に対して 15 μ m 未満であることを特徴とする，

30

請求項 1 ~ 12 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 14】

液相温度が 1100 未満であることを特徴とする，
請求項 1 ~ 13 の一項に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 15】

液相温度が 1080 未満であることを特徴とする，
請求項 14 に記載の非晶質延性ろう付け箔。

【請求項 16】

液相温度が 1050 未満であることを特徴とする，
請求項 15 に記載の非晶質延性ろう付け箔。

40

【請求項 17】

第 1 の部品及び第 2 の部品を有する排ガス再循環冷却器であって，
前記第 1 の部品は，請求項 1 ~ 16 の一項に記載のろう付け箔を用いて製造されるはんだシームによって前記第 2 の部品に固く接合される，
排ガス再循環冷却器。

【請求項 18】

前記第 1 の部品及び前記第 2 の部品はともにステンレス鋼製であることを特徴とする，
請求項 17 に記載の排ガス再循環冷却器。

【請求項 19】

50

前記はんだシームは $15\ \mu\text{m}$ より大きいことを特徴とする，
請求項 17 又は 18 に記載の排ガス再循環冷却器。

【請求項 20】

第1の部品及び第2の部品を有する熱交換器であって，
前記第1の部品は，請求項 1 ~ 16 の一項に記載のろう付け箔を用いて製造されるはんだシームによって前記第2の部品に固く接合される，
熱交換器。

【請求項 21】

前記第1の部品及び前記第2の部品はともにステンレス鋼製であることを特徴とする，
請求項 20 に記載の熱交換器。

10

【請求項 22】

前記はんだシームは $15\ \mu\text{m}$ より大きいことを特徴とする，
請求項 20 又は 21 に記載の熱交換器。

【請求項 23】

第1の部品及び第2の部品を有する被ろう付け物であって，
前記第1の部品は，請求項 1 ~ 16 の一項に記載のろう付け箔を用いて製造されるはんだシームによって前記第2の部品に固く接合される，
被ろう付け物。

【請求項 24】

前記第1の部品及び前記第2の部品はともにステンレス鋼製であることを特徴とする，
請求項 23 に記載の被ろう付け物。

20

【請求項 25】

前記はんだシームは $15\ \mu\text{m}$ より大きいことを特徴とする，
請求項 23 又は 24 に記載の被ろう付け物。

【請求項 26】

非晶質延性ろう付け箔の製造方法であって，以下のステップ：

- Ni 残部 $\text{Cr}_a\text{B}_b\text{P}_c\text{Si}_d$ ($\underline{17}\text{at}\% \ a \ \underline{22}\text{at}\% ; \underline{1.5}\text{at}\% \ b \ \underline{8}\text{at}\% ; \underline{9}\text{at}\% \ c \ 20\text{at}\% ; 0\text{at}\% \ d \ 14\text{at}\% ; \text{不可避不純物} \ 0.5\text{at}\% ; \text{残部Niであり}, c > b > c / 15 \text{及び} 10\text{at}\% \ b + c + d \ 25\text{at}\%$ である) から成る溶融塊を提供するステップ

30

- 前記溶融塊を約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面で急速凝固させることによって非晶質延性ろう付け箔を製造するステップ
を含む方法。

【請求項 27】

非晶質延性ろう付け箔の製造方法であって，以下のステップ：

- Ni 残部 $\text{Cr}_a\text{B}_b\text{P}_c\text{Si}_d\text{X}_f\text{Y}_g$ ($\underline{17}\text{at}\% \ a \ \underline{22}\text{at}\% ; \underline{1.5}\text{at}\% \ b \ \underline{8}\text{at}\% ; \underline{9}\text{at}\% \ c \ 20\text{at}\% ; 0\text{at}\% \ d \ 14\text{at}\% ; 0\text{at}\% \ e < f \ \underline{1}\text{at}\% ; 0\text{at}\% \ g \ \underline{10}\text{at}\% ; \text{不可避不純物} \ 0.5\text{at}\% ; \text{残部Niであり}, c > b > c / 15 \text{及び} 10\text{at}\% \ b + c + d \ 25\text{at}\%$ であり， X は， Mo 又は Cu であり， Y は， Fe 及び Co の1つ又は両方の元素である) から成る溶融塊を提供するステップ

40

- 前記溶融塊を約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面で急速凝固させることによって非晶質延性ろう付け箔を製造するステップ
を含む方法。

【請求項 28】

2つ以上の部品を溶融により接合する方法であって，以下のステップ

- 請求項 1 ~ 16 の一項に記載のろう付け箔を，前記ろう付け箔よりも高い溶融温度を有する接合される2つ以上の部品間に挿入するステップ

- 前記はんだ接合を前記ろう材の液相温度以上の温度まで加熱するステップ

- 前記はんだ接合を冷却することによって，前記接合される部品間に被ろう付け接合を

50

形成するステップ
を含む方法。

【請求項 29】

2つ以上の部品を溶融により接合する方法であって、以下のステップ

- Ni 残部 Cr_a B_b P_c Si_d (17 at % a 22 at % ; 1.5 at % b 8 at % ; 9 at % c 20 at % ; 0 at % d 14 at % ; 不可避不純物 0.5 at % ; 残部 Ni であり, $c > b > c / 15$ 及び $10 \text{ at \% } b + c + d \leq 25 \text{ at \%}$ である) から成る溶融塊を提供するステップ

- 前記溶融塊を約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面で急速凝固させることによって非晶質延性ろう付け箔を製造するステップ

- 前記ろう付け箔を接合される部品間に挿入することによってはんだ接合を形成するステップ

- 前記はんだ接合を前記ろう付け箔の液相温度以上の温度まで加熱するステップ

- 前記はんだ接合を冷却することによって、前記接合される部品間に被ろう付け接合を形成するステップ

を含む方法。

【請求項 30】

2つ以上の部品を溶融により接合する方法であって、以下のステップ

- Ni 残部 Cr_a B_b P_c Si_d X_f Y_g (17 at % a 22 at % ; 1.5 at % b 8 at % ; 9 at % c 20 at % ; 0 at % d 14 at % ; 0 at % $< f \leq 1$ at % ; 0 at % g 10 at % ; 不可避不純物 0.5 at % ; 残部 Ni であり, $c > b > c / 15$ 及び $10 \text{ at \% } b + c + d \leq 25 \text{ at \%}$ であり, X は, Mo 又は Cu であり, Y は, Fe 及び Co の 1 つ又は両方の元素である) から成る溶融塊を提供するステップ

- 前記溶融塊を約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面で急速凝固させることによって非晶質延性ろう付け箔を製造するステップ

- 前記ろう付け箔を接合される部品間に挿入することによってはんだ接合を形成するステップ

- 前記はんだ接合を前記ろう付け箔の液相温度以上の温度まで加熱するステップ

- 前記はんだ接合を冷却することによって、前記接合される部品間に被ろう付け接合を形成するステップ

を含む方法。

【請求項 31】

請求項 28 ~ 30 の一項に記載の 2 つ以上の金属部品を溶融により接合する方法であって、

前記接合される部品は、熱交換器又は排ガス再循環冷却器の部品又はこれらの構成部品であることを特徴とする、

方法。

【請求項 32】

前記はんだ接合を前記ろう付け箔の液相温度以上の温度まで加熱するステップは、不活性ガスで行われることを特徴とする、

請求項 28 ~ 31 の一項に記載の方法。

【請求項 33】

前記はんだ接合を前記ろう付け箔の前記液相温度の温度まで加熱するステップは、連続炉で行われることを特徴とする、

請求項 28 ~ 32 の一項に記載の方法。

【請求項 34】

熱交換器又は排ガス再循環冷却器又は油冷却器の 2 つ以上の部品をろう付けするための、請求項 1 ~ 16 の一項に記載のろう付け箔の使用。

【請求項 35】

10

20

30

40

50

オーステナイトステンレス鋼製又はNi合金製又はCo合金製の2つ以上の部品を溶融により接合するための、請求項1～16の一項に記載のろう材の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル基ろう付け箔、及び2つ以上の部品のろう付け方法に関する。

【背景技術】

【0002】

はんだ付けは、はんだと呼ばれる溶融充填材を用いた金属又はセラミック部品の接合方法である。はんだの溶融温度は、接合する母材の溶融温度よりも低く、該母材は、はんだによって湿潤されるが溶融されない。はんだの特徴的な性質は、その低い溶融範囲（すなわち、固相温度と液相温度の間の範囲）、及び結果として生じる処理温度 - 通常、液相温度の100～500℃以上 - である。

10

【0003】

軟はんだ付けと硬はんだ付け—すなわち、ろう付け—は、はんだの処理温度に応じて区別される。軟はんだが450℃以下の温度で処理されるのに対し、硬はんだ—すなわち、ろう材—は450℃以上の温度で処理される。ろう材は、はんだ接合の高い機械的安定性、及び/又は高い動作温度での高い機械的安定性が要求されるアプリケーションにおいて用いられる。

【0004】

20

ステンレス鋼及びNi合金及びCo合金製の部品は、しばしばNi基ろう材を用いて接合される。該Ni基ろう材はまた、一定のクロム含有量を有しうり、耐食性を向上させる。さらに、該Ni基ろう材は、半金属元素であるケイ素、ホウ素、及びリンを含みうり、溶融温度、ひいては該ろう材の処理温度を低下させる。これらの元素は、ガラス形成元素とも呼ばれる。

【0005】

Ni-Crろう付け合金は、通常、噴霧法を用いて製造されるはんだ粉末の形で、又は、噴霧粉末が有機結合剤及び溶媒と混合したはんだペーストの形で入手可能である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

はんだペーストをろう付けする際、前記結合剤及び溶媒は分解される。これは、不十分な流動及び湿潤挙動、ひいては接合不良につながる可能性がある。これらの問題は、延性箔の形のろう材を用いることにより回避可能であり、それによって、はんだシームをより確実に製造することが可能である。延性箔の形で製造可能なNi基ろう付け箔は、例えば米国特許第4,316,572号明細書から知られている。該延性ろう付け箔は、急速凝固法により製造可能であり、少なくとも部分的に非晶質である。

【0007】

しかしながら、ろう付け箔のコストをさらに削減し、ろう付け箔を用いて製造される接合の信頼性をさらに向上させることが好ましい。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の目的は、従って、有利なコストで、延性があり少なくとも部分的に非晶質である箔として製造可能なニッケル基ろう材を規定することにある。また、該ろう付け箔を用いて製造される接合は、より信頼性のあるものとなるであろう。

【0009】

該目的は、独立クレームの主題により達成される。有利な展開は、付随する従属クレームにおいて詳細化される。

【0010】

本発明は、Ni_{残部}Cr_aB_bP_cSi_d(2at% ≤ a ≤ 30at%; 0.5at%

50

b 14 at % ; 2 at % c 20 at % ; 0 at % d 14 at % ; 不可避不純物 0.5 at % ; 残部 Ni であり, $c > b > c / 15$ 及び 10 at % $b + c + d$ 25 at % である) から本質的に成る組成を有する非晶質延性ろう付け箔を規定する。

【0011】

本発明は, Ni 残部 Cr_a B_b P_c Si_d C_e X_f Y_g (2 at % a 30 at % ; 0.5 at % b 14 at % ; 2 at % c 20 at % ; 0 at % d 14 at % ; 0 at % e 5 at % ; 0 at % f 5 at % ; 0 at % g 20 at % ; 不可避不純物 0.5 at % ; 残部 Ni であり, $c > b > c / 15$ 及び 10 at % $b + c + d$ 25 at % であり, X は, Mo, Nb, Ta, W, 及び Cu の 1 つ又はそれ以上の元素であり, Y は, Fe 及び Co の 1 つ又は両方の元素である) から本質的に成る組成を有する別の非晶質延性ろう付け箔を規定する。

10

【0012】

本発明において, ろう付け箔は, ガラス形成元素 P 及び B を含む。一実施形態において, ろう付け箔はケイ素を含まず, 別の実施形態において, ろう付け箔はケイ素を含み, Si 含有量 d は, 0 at % < d 14 at % である。

【0013】

本発明において, リン含有量 c (at %) は, ホウ素含有量 b (at %) よりも多く, ホウ素含有量 b (at %) は, リン含有量 (at %) c の 1 / 15 よりも多い。すなわち, $c > b > c / 15$ である。Si, P, 及び B 含有量の合計は, 10 at % (c + d + e) 25 at % の範囲にある。

20

【0014】

半金属 Si, B, 及び P の前記合計, 及び本発明によるニッケル基ろう付け箔の P 含有量と B 含有量の比率は, 長さが長く, 箔の長さに対する形状変化がわずかな, 少なくとも部分的に非晶質であり延性のある箔として製造可能なるろう材を規定する。

【0015】

箔の長さが増大するため, 製造コストを削減することが可能である。また, 箔の形状が均一であるので, 該ろう付け箔を用いて製造されるはんだシームの信頼性が向上する。

【0016】

例えば, DIN EN 1044 (Filler metals) にはんだ材料 Ni 107 及び Ni 112 として, 並びに, US AWS A5.8 / A5.8M : 2004 (Specification for Filler Metals for Brazing and Braze Welding) に B Ni - 7 及び B Ni - 12 として記載されているような周知の Ni - Cr - P 基ろう付け合金は, 大量生産との関係において, 長い長さに対して連続安定形状を有する非晶質箔として製造することが不可能である。鑄造プロセスの妨げとなる硬質相は, 非晶質 Ni - Cr - P 箔の製造中に沈殿する可能性がある。

30

【0017】

固体粒子として, 該硬質相は, 鑄造ノズルを損傷し, それによって薄板製造を妨げ, 薄板の幾何品質に悪影響を及ぼす。その結果, 鑄造プロセスが進むにつれ薄板の品質が連続的に劣化し, 鑄造中に対策を講じるのが不可能となる。これは, 鑄造ノズルを洗浄及び点検するために短期間後に鑄造プロセスを中断しなければならないことを意味する。

40

【0018】

これは好ましくない。なぜなら, 経済的な製造方法, 及びさらなる工業的処理の可能性のためには, この種の材, すなわち, 全長に対して安定した材の形状を維持する 100 m (メートル) 以上の長さを有する材, が必要とされるからである。さらに, 約 100 m 未満の長さの短い箔片の処理は, 箔のさらなる機械加工において不利である。

【0019】

周知の Ni - Cr - P 基ろう付け箔によって起こりうる変化及び異常もまた, ろう付け箔のさらなる工業的利用の観点から不利である。なぜなら, 接合に供給されるはんだの量は, 主に箔厚によって決まるからである。はんだ量の大きな変化は, はんだ付けの結果の

50

変化につながり、ひいては部品の故障につながりうる。

【0020】

短い長さとは大きな形状の変化という問題は、本発明による組成物によって回避可能である。 $c > b > c / 15$ のルールに基づいてNi-Cr-P基合金中のホウ素含有量が少ないと、長い長さに対して安定した薄板形状を有する非晶質箔の製造が可能になることが分かっている。本発明による合金はまた、Crを含有するため、1080以下の液相温度と優れた耐食性とを有する。

【0021】

本発明による組成物は、著しい形状の変化という上述した不利を有さない。なぜなら、本発明によるP、B及びC含有量の比率を使用することによって、有害な硬質相の形成が抑制されるからである。

10

【0022】

公称薄板厚の20%未満の厚さのごくわずかな変化しか有さない数千メートルの連続した長さの箔を製造することが可能である。また、本発明によるろう付け箔は、1080未満の液相温度を有し、このため1100以下の温度で処理することが可能である。このような箔の長さであっても好ましい品質基準内の薄板品質を維持することが可能である。

【0023】

本発明による非晶質延性ろう付け箔は、このように形状の変化がわずかな長い長さで製造可能である。これは、ろう付け箔のさらなる処理において有利である。

20

【0024】

非晶質ろう付け箔のさらなる処理は、通常、スリッティング、クロスカッティング、連続エッチング、スタンピング、ラミネーティングといった形をとる。このようなさらなる処理は、経済的要求を満たすため、安定形状の長い長さの箔の供給を必要とする。これらの要求は、本発明によるろう付け箔により満たすことが可能である。

【0025】

数ある技術の中でも、非晶質ろう付け箔向けはんだ付けアプリケーションは、長い冷却管を連続らせん状冷却フィンの周囲に連続的にはんだ付けすべく、該管に箔を巻きつけるステップを伴う。このような長さが最大30mにまで及ぶ管は、例えば、蒸気発生器の冷却管として用いられる。

30

【0026】

このような工業用アプリケーションにおいては、はんだの固定層を前記長い管に連続的に適用することができるように、安定した箔形状を有する100m以上の長さの連続した長さの箔を提供することが好ましい。一般に、工業的組立プロセスはまた、組立工場の非経済的な度重なる機械のダウンタイムを回避すべく、長い長さの箔の使用の恩恵を受け、あるいは必要とする。

【0027】

これらの要求もまた、本発明によるろう付け箔により満たすことが可能である。

【0028】

一実施形態において、ろう付け箔は、 $16 \text{ at} \% < a < 30 \text{ at} \%$ のCr含有量を有する。該高いCr含有量は、ろう付け箔に耐食性の向上をもたらす。該ろう付け箔は、腐食媒体を含むアプリケーションに用いることが可能である。例えば、高いCr含有量を有する該ろう付け箔は、自動車排ガス再循環システムに用いることが可能である。

40

【0029】

自動車製造における排出値の削減は、例えば、DIN EN 14404や14539などの硫黄、亜硝酸、及び高塩化媒体に抵抗するステンレス鋼を用いた耐食性はんだ付け接合の需要の増加につながる。

【0030】

部品が非常に高い耐食性を要求するアプリケーション、例えば、自動車業界向けEGR（排ガス循環）冷却器など、においては、粗粒子の形成は好ましくない。なぜなら、それ

50

は、機械的特性を低下させるだけでなく、部品の耐食性をも低下させるからである。このため、さらに、1100 以下のはんだ付け温度を達成することが好ましい。

【0031】

さらなる実施形態において、ろう付け箔は、1 at % b 8 at % の B 含有量、及び / 又は 5 at % b 18 at % の P 含有量を有する。

【0032】

さらなる実施形態において、ろう付け箔が Mo, Nb, Ta, W 又は Cu の 1 つ以上の元素を含む場合、該元素の含有量 f は、0 at % < f 3 at % の範囲にありうる。

【0033】

ろう付け箔が Fe 又は Co の 1 つ以上の元素を含む場合、該元素の含有量 g は、0 at % < g 5 at % 又は 0 at % < g 1 at % の範囲にありうる。 10

【0034】

前述の実施形態の 1 つによるろう付け箔は、ケイ素を含む、又はケイ素を含まない。すなわち、該ろう付け箔は、0 at % < d 14 at % の Si 含有量又は d = 0 at % の Si 含有量を有しうる。

【0035】

一実施形態において、ろう付け箔は、少なくとも 50 % 非晶質、好ましくは、少なくとも 80 % 非晶質、である。

【0036】

ろう付け箔は、15 μm D 75 μm の厚さ D を有しうる。さらに、ろう付け箔は、0.5 mm B 300 mm 又は 30 mm B 150 mm の幅 B を有しうる。このように、本発明によるろう付け箔は、複数のアプリケーションに適した寸法で製造することが可能である。 20

【0037】

さらなる実施形態において、ろう付け箔は、少なくとも 200 m の長さ L 及び該箔の長さに対して 25 % 未満の厚さ変化、並びに、少なくとも 5000 m の長さ L 及び該箔の長さに対して 10 % 未満の厚さ変化を有する。ろう付け箔は、所望の大きさ及び / 又は形の複数の小箔を生成するために切断可能な薄板の形で提供される。

【0038】

本発明によるろう付け箔は、数千メートルの長さで製造可能である。これは、形状変化がわずかで 1 つの鑄造ラン (casting run) から製造可能なろう付け箔の量が増大するため、製造コストを削減可能である、という利点を有する。 30

【0039】

厚さ変化がわずかなろう付け箔を確実に製造することも可能である。さらなる実施形態において、ろう付け箔は、100 m の長さに対して平均厚さからの 20 % 未満の厚さ変化、200 m の長さに対して 25 % 未満の厚さ変化、及び 5000 m の長さに対して 10 % 未満の厚さ変化を有する。さらなる実施形態において、箔は、長さ 100 m に対して 15 μm 未満の厚さ変化を有する。これらの箔は、AWS A5.8 に規定の基準を満たす。

【0040】

該均一形状は、箔から製造されるはんだシームが確実なものとなり、有利である。厚さの変化は、はんだシームのギャップに、ひいては不確実な接合につながりうる。本発明によるろう付け箔は厚さ変化がわずかであるため、該問題を回避可能である。 40

【0041】

さらなる実施形態において、ろう付け箔は、それぞれ、1100 未満、1080 未満及び 1050 未満の液相温度を有する。これは、好ましい。なぜなら、多くの工業はんだ付けプロセス—特に、ステンレス鋼母材の接合—のための最大はんだ付け温度は、約 1200 に制限されるためである。一般に、はんだ付け温度は可能な限り低い方が最適である。なぜなら、1000 の温度から好ましくない粗粒子の形成が母材で起こるからである。該望ましくない粗粒子の形成は、例えば熱交換器などの多くの技術的アプリケーションに重要な母材の機械的安定性の低下につながる。 50

【 0 0 4 2 】

本発明はまた、第 1 の部品と第 2 の部品とを有する被ろう付け物を規定する。第 1 の部品は、前記実施形態の 1 つによるろう付け箔を用いて製造されるはんだシームによって、溶融により第 2 の部品に接合される。そのため、物体は、本発明によるろう付け箔を用いて製造されるはんだシームを有する。

【 0 0 4 3 】

本発明はまた、第 1 の部品と第 2 の部品とを有する排ガス再循環冷却器及び熱交換器を規定する。第 1 の部品は、前記実施形態の 1 つによるろう付け箔を用いて製造されるはんだシームによって、溶融により第 2 の部品に接合される。

【 0 0 4 4 】

一実施形態において、第 1 の部品及び第 2 の部品は、ステンレス鋼製である。ステンレス鋼は、例えば、オーステナイトステンレス鋼でありうる、又はフェライトあるいは混合接合を有しうる。あるいは、部品は、Ni 合金又は Co 合金製でありうる。

【 0 0 4 5 】

部品間に位置するはんだシームは、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さを有しうる。

【 0 0 4 6 】

本発明はまた、2 つ以上の部品を溶融により接合する方法を規定する。一方法において、前記実施形態の 1 つによるろう付け箔は、接合される 2 つ以上の部品間に挿入される。接合される部品は、ろう付け箔よりも高い溶融温度を有する。はんだ接合は、ろう材の液相温度以上かつ 2 つの部品の溶融温度以下の温度まで加熱される。はんだ接合は、その後、接合される部品間で冷却され、それによつてろう付け接合を形成する。

【 0 0 4 7 】

接合される部品は、熱交換器、排ガス再循環冷却器、又は油冷却器の部品でありうるか、又は、熱交換器、排ガス再循環冷却器、又は油冷却器の構成部品でありうる。

【 0 0 4 8 】

本発明はまた、非晶質延性ろう付け箔の製造方法を開示する。第 1 の実施形態において、溶融塊は、 $\text{Ni}_{\text{残部}}\text{Cr}_a\text{B}_b\text{P}_c\text{Si}_d$ ($2\text{at}\% \leq a \leq 30\text{at}\% ; 0.5\text{at}\% \leq b \leq 14\text{at}\% ; 2\text{at}\% \leq c \leq 20\text{at}\% ; 0\text{at}\% \leq d \leq 14\text{at}\% ;$ 不可避不純物 $0.5\text{at}\%$; 残部 Ni であり、 $c > b > c/15$ 及び $10\text{at}\% \leq b + c + d \leq 25\text{at}\%$ である) から成る。非晶質延性ろう付け箔は、約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面に溶融塊の急速凝固により製造される。

【 0 0 4 9 】

該方法のさらなる実施形態において、非晶質延性ろう付け箔は、 $\text{Ni}_{\text{残部}}\text{Cr}_a\text{B}_b\text{P}_c\text{Si}_d\text{Ce}_e\text{X}_f\text{Y}_g$ ($2\text{at}\% \leq a \leq 30\text{at}\% ; 0.5\text{at}\% \leq b \leq 14\text{at}\% ; 2\text{at}\% \leq c \leq 20\text{at}\% ; 0\text{at}\% \leq d \leq 14\text{at}\% ; 0\text{at}\% \leq e \leq 5\text{at}\% ; 0\text{at}\% < f \leq 5\text{at}\% ; 0\text{at}\% \leq g \leq 20\text{at}\% ;$ 不可避不純物 $0.5\text{at}\%$; 残部 Ni であり、 $c > b > c/15$ 及び $10\text{at}\% \leq b + c + d \leq 25\text{at}\%$ であり、X は、Mo、Nb、Ta、W 及び Cu の 1 つ以上の元素であり、Y は、Fe 及び Co の 1 つ又は両方の元素である) から本質的に成る溶融塊から製造される。

【 0 0 5 0 】

本発明は、2 つ以上の部品を溶融により接合する方法を開示し、以下のステップを含む：

- $\text{Ni}_{\text{残部}}\text{Cr}_a\text{B}_b\text{P}_c\text{Si}_d$ ($2\text{at}\% \leq a \leq 30\text{at}\% ; 0.5\text{at}\% \leq b \leq 14\text{at}\% ; 2\text{at}\% \leq c \leq 20\text{at}\% ; 0\text{at}\% \leq d \leq 14\text{at}\% ;$ 不可避不純物 $0.5\text{at}\%$; 残部 Ni であり、 $c > b > c/15$ 及び $10\text{at}\% \leq b + c + d \leq 25\text{at}\%$) から成る溶融塊を提供するステップ
- 約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面に溶融塊の急速凝固により非晶質ろう付け箔を製造するステップ
- 接合される金属部品間へのろう付け箔の挿入によりはんだ接合を形成するステップ
- ろう付け箔の液相温度以上の温度まではんだ接合を加熱するステップ

10

20

30

40

50

- はんだ接合を冷却して結合される金属部品間に接合を形成するステップ

【0051】

2つ又はそれ以上の部品を溶融により結合するさらなる方法は、以下のステップを含む：

- Ni_{残部} Cr_a B_b P_c Si_d C_e X_f Y_g (2at% a 30at% ; 0.5at% b 14at% ; 2at% c 20at% ; 0at% d 14at% ; 0at% e 5at% ; 0at% < f 5at% ; 0at% g 20at% ; 不可避不純物 0.5at% ; 残部Niであり、 $c > b > c / 15$ 及び 10at% $b + c + d$ 25at% であり、Xは、Mo, Nb, Ta, W及びCuの1つ以上の元素であり、Yは、Fe及びCoの1つ又は両方の元素である) から成る溶融塊を提供するステップ

10

- 約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面に溶融塊の急速凝固により非晶質ろう付け箔を製造するステップ

- 接合される金属部品間へのろう付け箔の挿入によりはんだ接合を形成するステップ

- ろう付け箔の液相温度以上の温度まではんだ接合を加熱するステップ

- はんだ接合を冷却して接合される金属部品間に接合を形成するステップ

【0052】

一実施形態において、はんだ接合のろう付け箔の液相温度以上の温度への加熱は、不活性ガスで行われる。これは、真空炉の使用を回避することができるため、はんだ付けプロセスを簡素化させる。特に、処理温度が1100 以下の場合、はんだ付けプロセスを実行するための真空炉の使用を回避することができる。

20

【0053】

さらなる実施形態において、はんだ接合のろう付け箔の液相温度以上の温度への加熱は、連続炉で行われる。該方法は、不活性ガスで実行可能な場合、単純化される。連続炉の使用は、はんだ付けプロセスを連続的に実行可能である、という利点を有する。これは、プロセス中に費やされる時間を低減させる。

【0054】

以下、図面及び実施形態を参照して本発明を詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】図1は、比較箔の薄板断面の厚さ測定を示す。

30

【図2】図2は、本発明によるろう付け箔の薄板断面の厚さ測定を示す。

【発明を実施するための形態】

【0056】

本発明は、Ni_{残部} Cr_a B_b P_c Si_d (2at% a 30at% ; 0.5at% b 14at% ; 2at% c 20at% ; 0at% d 14at% ; 不可避不純物 0.5at% ; 残部Ni) から本質的に成る組成を有する非晶質延性ろう付け箔を規定する。

【0057】

ろう付け箔は、ガラス形成元素P及びBを含み、リン含有量c(at%)は、ホウ素含有量b(at%)よりも多く、ホウ素含有量b(at%)は、リン含有量c(at%)の1/15よりも多い。すなわち、 $c > b > c / 15$ である。さらに、ガラス形成元素P及びB、及び第3のガラス形成元素として使用する場合のSiの含有量は、10at% ($b + c + d$) 25at%の範囲にある。

40

【0058】

該組成を有するろう付け箔は、200m以上の長さ及びわずかな厚さ変化の薄板で製造可能である。

【0059】

本発明によるろう付け箔の組成及び比較ろう付け箔の組成を表1に詳しく示す。さまざまなろう付け箔薄板の液相温度及び L_{max} 値も表1に示す。

【0060】

50

L_{max} 値は、25%以下の平均薄板厚からの絶対最小及び最大形状変化を有する途切れない連続薄板として製造可能な箔の長さを表す。

【0061】

箔は、急速凝固技術により薄板の形で製造される。薄板を製造するために、所望の組成の溶融塊が調製される。溶融塊は、非晶質延性箔薄板を製造するために、約 10^5 / 秒以上の冷却速度で可動冷却面で急速凝固される。

【0062】

表1の合金1～5及び12は比較合金であって、本発明によるものではない。

【0063】

合金1～3の各々は、ガラス形成元素としてのPを含むがBを含まず、合金4及び5の各々は、ガラス形成元素としてのP及びSiを含むがBを含まない。合金12は、P、B及びSiを含む。しかし、合金12は、本発明によるろう付け箔の最大限以上である32at%のCr含有量を有する。

【0064】

合金1、2、4、5及び12の各々は、50m以下の L_{max} 値を有する。これらの合金は、商業的に所望される長さ及び所望される安定形状のろう付け箔の製造を可能にはしない。

【0065】

合金3は、5000mの L_{max} 値を有して製造されるが、Crを含有しない。その結果、該合金の耐食性は、多くのアプリケーションにとって不十分である。合金3は、本発明によるものではない。

【0066】

合金6～11及び13～22は、本発明によるものである。

【0067】

合金6は、組成 $Ni_{残部}Cr_{2.0}B_{.4}P_{1.0}Si_{.7}$ 、液相温度1010、及び L_{max} 2000mを有する。合金7は、組成 $Ni_{残部}Cr_{2.0}B_{.8}P_{1.0}$ 、液相温度1020、及び L_{max} 5000mを有する。合金8は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.6}B_{.4}P_{.9}Si_{.7}Mo_{.1}Cu_{.1}$ 、液相温度1050、及び L_{max} 5000mを有する。合金9は、組成 $Ni_{残部}Cr_{2.0}B_{.3}P_{1.0}Si_{.8}Fe_{.1}$ 、液相温度1020、及び L_{max} 4000mを有する。合金10は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.6.5}B_{.3}P_{1.7.1}$ 、液相温度890、及び L_{max} 5000mを有する。合金11は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.6.5}B_{1.5}P_{1.7.1}$ 、液相温度895、及び L_{max} 5000mを有する。合金13は、組成 $Ni_{残部}Cr_{2.0}B_{.4}P_{.9}Si_{.7}Co_{.1}$ 、液相温度1050、及び L_{max} 4000mを有する。合金14は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.4}B_{1.2}P_{1.7}$ 、液相温度900、及び L_{max} 5000mを有する。合金15は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.7}B_{.3}P_{1.0}Si_{1.0}$ 、液相温度1025、及び L_{max} 3000mを有する。合金16は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.8}B_{.4}P_{1.7}$ 、液相温度930、及び L_{max} 5000mを有する。合金17は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.8}B_{2.5}P_{1.3}Si_{.3}$ 、液相温度980、及び L_{max} 5000mを有する。合金18は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.8}B_{2.5}P_{1.3}Si_{.3}Cu_{.4}$ 、液相温度990、及び L_{max} 5000mを有する。合金19は、組成 $Ni_{残部}Cr_{1.8}B_{2.5}P_{1.3}Si_{.3}Mo_{.1}$ 、液相温度1010、及び L_{max} 5000mを有する。合金20は、組成 $Ni_{残部}Cr_{2.0}B_{2.5}P_{1.4}$ 、液相温度1000、及び L_{max} 5000mを有する。合金21は、組成 $Ni_{残部}Cr_{2.2}B_{2.5}P_{1.4}$ 、液相温度1000、及び L_{max} 5000mを有する。合金22は、組成 $Ni_{残部}Cr_{2.2}B_{2.5}P_{1.3}Si_{.3}$ 、液相温度1010、及び L_{max} 5000mを有する。

【0068】

本発明において、ろう付け箔は、Cr、P及びBを含み、元素P及びBの各々は、 $c > b > c / 15$ となるように選択される含有量を有する。さらに、ガラス形成元素Si、P及びBの含有量は、 $10at\% \leq b + c + d \leq 25at\%$ の範囲にある。

【0069】

ガラス形成元素の該百分率及びP含有量とB含有量の比率は、長い長さ及びわずかな形状変化の薄板の製造を可能にする。このため、 L_{max} が増大する。脆性固相の形成は、急速凝固中に抑制され、結果、長さが長く厚さ変化がわずかな箔薄板を製造することが可能である、と考えられている。

【0070】

表1の合金6～11及び13～22は、これらの基準を満たし、本発明によるものである。表は、本発明による合金が、2000m以上の L_{max} 値を有する薄板の形で製造されることを表している。合金7, 8, 10, 11, 14及び16～22の各々は、5000mの L_{max} 値を有して製造され、端は構造的である。

【0071】

合金7, 10, 11, 14, 16, 20及び21の各々は、ガラス形成元素としてのP及びBを有し、ケイ素を含まない。合金6, 15, 17～19及び22の各々は、ガラス形成元素としてのP, B及びSiを有する。

【0072】

ガラス形成元素に加えて、合金6, 7, 10及び11は、Ni及びCrを含むのみであり、さらなる元素を含まない。ガラス形成元素に加えて、合金8は、Ni, Cr, 1at%のMo、及び1at%のCuを含む。ガラス形成元素に加えて、合金9は、Ni, Cr及び10at%のFeを含む。ガラス形成元素に加えて、合金13は、Ni, Cr及び10at%のCoを含む。これらの合金の各々は、2000m以上の L_{max} 値を有する。ガラス形成元素に加えて、合金18は、P, B, Si, Ni, Cr及び4at%のCuを含む。ガラス形成元素に加えて、合金19は、P, B, Si, Ni, Cr及び1at%のMoを含む。

【0073】

図1は、表1の比較合金1の薄板長2000mの薄板断面の厚さ測定を示す。平均値からの最小及び最大薄板厚の変化が図に示される。図1は、本例において、該変化が50%以上であることを示す。該変化は、大量生産製品にとって好ましくなく、多くのアプリケーションにとっても許容できるものではない。

【0074】

図2は、本発明による合金10の薄板長2000mの箔断面の厚さ測定を示す。図2は、平均値からの最小及び最大薄板厚の変化が10%以下であることを示す。本発明によるろう付け箔の厚さの変化は、図1に示す比較合金1で測定された厚さの変化に比べるとごくわずかである。本発明によるろう付け箔の箔の形状は、長い薄板長に対してより均一である。

【0075】

10

20

30

【表 1】

合金		Ni (at%)	Cr (at%)	P (at%)	B (at%)	Si (at%)	その他 (at%)	液相温度 (℃)	L _{max} (m)
1*	NI107	残部	14.3	17.1	0	0	-	900	50
2*	NI112	残部	25.1	16.9	0	0	-	950	20
3*	NI106	残部	0	19	0	0	-	880	5000
4*	FP613	残部	29	10	0	7.4	-	1040	30
5*		残部	20	10	0	8	-	1020	50
6		残部	20	10	4	7	-	1010	2000
7		残部	20	10	8	0	-	1020	5000
8		残部	16	9	4	7	Mo 1/Cu 1	1050	5000
9		残部	20	10	3	8	Fe 10	1020	4000
10		残部	16.5	17.1	3	0	-	890	5000
11		残部	16.5	17.1	1.5	0	-	895	5000
12*		残部	32	9	4	7	-	1060	5
13		残部	20	9	4	7	Co 10	1050	4000
14		残部	14	17	1.2	0	-	900	5000
15		残部	17	10	3	10	-	1025	3000
16		残部	18	17	4	0	-	930	5000
17		残部	18	13	2.5	3	-	980	5000
18		残部	18	13	2.5	3	Cu 4	990	5000
19		残部	18	13	2.5	3	Mo 1	1010	5000
20		残部	20	14	2.5	0	-	1000	5000
21		残部	22	14	2.5	0	-	1000	5000
22		残部	22	13	2.5	3	-	1010	5000

* 本発明によるものではない

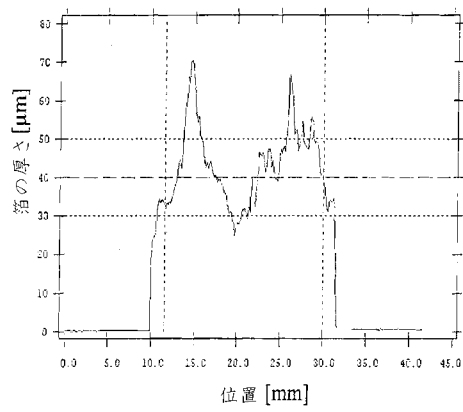
10

20

30

40

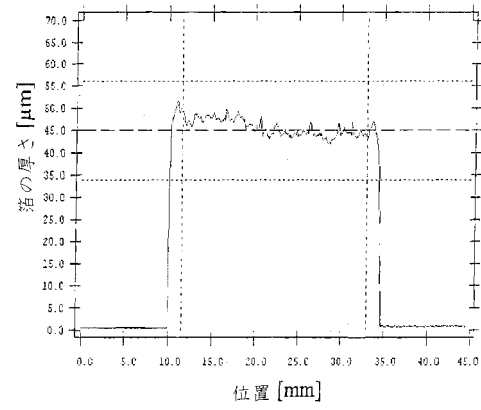
【図 1】



評価 :
平均厚さ : 44.1 +/- 10.1 [μm]
D Min : 24.9 [μm]
D Max : 70.2 [μm]

図 1

【図 2】



評価 :
平均厚さ : 45.6 +/- 1.8 [μm]
D Min : 42.1 [μm]
D Max : 49.9 [μm]

図 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 3 K 101/14 (2006.01) B 2 3 K 101:14
B 2 3 K 103/04 (2006.01) B 2 3 K 103:04

審査官 河口 展明

(56)参考文献 特開2007-075867(JP,A)
特開昭63-309389(JP,A)
特開昭53-081458(JP,A)
特開昭55-103297(JP,A)
特開平10-029075(JP,A)
特開平01-289593(JP,A)
特開昭58-016794(JP,A)
特開昭53-057120(JP,A)
特表平11-505574(JP,A)
特表2009-545451(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 3 K 35/00 - 35/40
B 2 3 K 1/00 - 1/20
B 2 3 K 3/00 - 3/08
C 2 2 C 19/00 - 19/07
C 2 2 C 45/04