

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-123749

(P2013-123749A)

(43) 公開日 平成25年6月24日(2013.6.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 3 K 1/19 (2006.01)	B 2 3 K 1/19 F	
B 2 3 K 1/00 (2006.01)	B 2 3 K 1/00 S	
B 2 3 K 31/02 (2006.01)	B 2 3 K 1/19 D	
B 2 3 K 35/22 (2006.01)	B 2 3 K 31/02 3 1 O B	
C 2 2 C 21/00 (2006.01)	B 2 3 K 35/22 3 1 O E	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-275285 (P2011-275285)	(71) 出願人	000002277
(22) 出願日	平成23年12月16日 (2011.12.16)		住友軽金属工業株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
		(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫
		(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次
		(72) 発明者	伊藤 泰永 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽 金属工業株式会社内
		(72) 発明者	波多野 和哲 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽 金属工業株式会社内
		(72) 発明者	山吉 知樹 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽 金属工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 アルミニウム材のフラックスレスろう付け方法および該ろう付け方法に用いるブレージングシート

(57) 【要約】

【目的】 不活性ガス雰囲気炉中でフラックスを用いずにアルミニウム材をろう付けする方法であり、優れた接合性をそなえ、安定したフィレット形成能力が必要とされる自動車用熱交換器などのろう付けに適用することができる安価なろう付け方法を提供する。

【構成】 不活性ガス雰囲気中でフラックス無しでアルミニウム材をろう付けする方法において、該アルミニウム材が、Al-Mn系アルミニウム合金からなる心材の片面または両面に、Si: 6~13%、Mg: 0.05~0.4%を含み、さらにZr: 0.05~0.3%、Ce: 0.05~0.2%、Be: 0.01~0.04%、Ca: 0.005~0.03%のうちの1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなるアルミニウム合金ろう材をクラッドしたブレージングシートであり、ろう付け加熱中にろう材表面の酸化皮膜中にスピネル型化合物を形成させて酸化皮膜を脆弱化させながらろう付けすることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

不活性ガス雰囲気中でフラックス無しでアルミニウム材をろう付けする方法であって、該アルミニウム材が、Al-Mn系アルミニウム合金からなる心材の片面または両面に、Si：6～13%（質量%、以下同じ）、Mg：0.05～0.4%を含み、さらにZr：0.05～0.3%、Ce：0.05～0.2%、Be：0.01～0.04%、Ca：0.005～0.03%のうち1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなるアルミニウム合金ろう材をクラッドしたブレイジングシートであり、ろう付け加熱中にろう材表面の酸化皮膜中にスピネル型化合物を形成させて酸化皮膜を脆弱化させながらろう付けすることを特徴とするアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法。

10

【請求項 2】

前記心材が、少なくともMg：0.2～1.0%を含むAl-Mn系アルミニウム合金からなり、前記アルミニウム合金ろう材が、Si：6～13%を含み、さらにZr：0.05～0.3%、Ce：0.05～0.2%、Be：0.01～0.04%、Ca：0.005～0.03%のうち1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなり、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金ろう材からなることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法。

【請求項 3】

前記ブレイジングシートが、Al-Mn系アルミニウム合金からなる心材の片面または両面に、Si：6～13%を含み、さらにZr：0.05～0.3%、Ce：0.05～0.2%、Be：0.01～0.04%、Ca：0.005～0.03%のうち1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなり、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金ろう材を、少なくともMg：0.2～1.0%を含むアルミニウム合金からなる中間材を挟んでクラッドしてなることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法。

20

【請求項 4】

前記ブレイジングシートが、少なくともMg：0.2～1.0%を含むAl-Mn系アルミニウム合金からなる心材の片面または両面に、Si：6～13%を含み、さらにZr：0.05～0.3%、Ce：0.05～0.2%、Be：0.01～0.04%、Ca：0.005～0.03%のうち1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなり、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金ろう材を、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金からなる厚さ0.07mm以下の中間材を挟んでクラッドしてなることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法。

30

【請求項 5】

600の温度にろう付け加熱した場合、ろう材表面の酸化皮膜中に存在するMg-O系化合物の70%以上が、スピネル型化合物であ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材のフラックスレスろう付け方法。

【請求項 6】

請求項1～4のいずれかに記載のアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法に用いられる、請求項1～4のいずれかに記載される心材とアルミニウム合金ろう材、または心材とアルミニウム合金ろう材と中間材の組み合わせからなることを特徴とするブレイジングシート。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フラックスを使用しないアルミニウム材のろう付け方法および該ろう付け方法に用いるブレイジングシートに関する。

【背景技術】

50

【0002】

アルミニウム（アルミニウム合金を含む）製の熱交換器部品や機械用部品など、細かな接合部を多数有する部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。アルミニウム材をろう付け接合するためには、アルミニウム材の表面を覆っている酸化皮膜を破壊して、溶融したろう材を母材あるいは同じく溶融したろう材に接触させることが必要である。

【0003】

一般的なAl-Si系ろう材を窒素ガス中で溶融温度（577）以上に加熱しても、ろう材表面を緻密な酸化皮膜が覆いつくしており、接合対象となる母材あるいはろう材も酸化皮膜で覆われているため、溶融ろう材は濡れることができない。例えば、ろう材面同士を重ね合わせて、強固に締め付けて加熱しても、その接合界面の酸化皮膜は破壊されることなく保持されるため、全く接合できないか、一部が点状に接合されるだけである。

10

【0004】

酸化皮膜を破壊してろう付け接合を行う方法としては、大別してフラックスを使用するフラックスろう付け法と、真空中で加熱する真空ろう付け法とがある。前者は、非腐食性のフッ化物系フラックスを用いて窒素ガス中で600程度に加熱して接合する方法であり、最近の自動車用熱交換器の殆どは、フッ化物系フラックスを用いたろう付け法により製造されている。

【0005】

しかしながら、フッ化物系フラックスを用いたろう付けは、ろう付け後にフラックス残渣が残るために、食品、医療、電子機器等では、ろう付け部品の適用が難しいという問題がある。また、冷媒の通路が非常に狭い場合にはフラックスの残渣による目詰まりが起きて、冷媒の流路が閉塞してしまい、熱交換性能が低下してしまうという問題もある。真空炉中で加熱する真空ろう付け法は、真空炉設備が高価でありメンテナンス費も高いため、生産性に問題がある。

20

【0006】

真空炉を用いずに、窒素ガス中でフラックスを使用しないでろう付けする方法として、例えばろう材中にBi、Beなどの元素を微量添加し、さらにSb、Ba、Sr等を微量添加してろう付け性の向上を図り、ろう付け前の前処理として酸もしくはアルカリによるエッチング処理をして窒素ガスなどの不活性ガス中で加熱する方法が提案されている。

30

【0007】

しかしながら、BeやMgの微量添加による接合性向上の効果には限界があり、面接合はできても、ろう付け前に酸かアルカリでエッチング処理を行い酸化皮膜に損傷を与えておくことが必須とされ、さらには酸素濃度5ppm以下、露点-65以下といった非常に厳しい雰囲気管理も要求される。その結果、実生産ではフィレットの形成が安定せず、特に熱交換器の内外面が連通した継手においては、安定してフィレットを形成させるだけの効果は期待できない。

【0008】

また、ろう付け加熱前に被ろう付け材をエッチングして酸化皮膜を低減しておかなければ接合性が安定しないため、適用範囲が限られるとともにエッチング処理をするためのコストも問題となる。ろう付け材料にNiメッキを施して不活性ガス中で接合する方法も提案されているが、メッキを施すためのコストが高いという問題がある。ろう材にMgを添加することにより、窒素ガス中で加熱してもある程度は接合できるようになることも知られているが、Mgの活発な蒸発が行われないため、接合性に限界があり、フィレットの形成も不安定で間隙充填能力も乏しい。さらに、ろう材ではなく心材等にMgを添加する方法も提案されているが、ろう材へのMg添加による効果との明確な差はみられず、安定してフィレットを形成させるだけの効果は発揮できない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

50

【特許文献1】特開昭50-19651号公報

【特許文献2】特表2003-500216号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このように、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中でフラックスを用いずにろう付けする方法においては、従来、いずれもフィレットの形成能力に問題があるため、不活性ガス雰囲気で行うフラックスレスろう付けは、例えばすべてが面接合部からなり、十分な加圧力が与えられる積層型の熱交換器などのろう付けに適用が限られており、フィンやヘッダ一部を有し、安定したフィレット形成能力が要求される一般の自動車用熱交換器などのろう付けには殆ど実用化されていないのが現状である。

10

【0011】

本発明は、不活性ガス雰囲気中でフラックスを用いることなくアルミニウム材をろう付けする方法における上記従来の問題を解消するためになされたものであり、その目的は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気炉中でフラックスを用いずにアルミニウム材をろう付けする方法であり、優れた接合性をそなえ、安定したフィレット形成能力が必要とされる自動車用熱交換器などのろう付けに適用することができる安価な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材のフラックスレスろう付け方法は、不活性ガス雰囲気中でフラックス無しでアルミニウム材をろう付けする方法であって、該アルミニウム材が、Al-Mn系アルミニウム合金からなる心材の片面または両面に、Si:6~13%(質量%、以下同じ)、Mg:0.05~0.4%を含み、さらにZr:0.05~0.3%、Ce:0.05~0.2%、Be:0.01~0.04%、Ca:0.005~0.03%のうち1種または2種以上を含み、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ろう材をクラッドしたブレージングシートであり、ろう付け加熱中にろう材表面の酸化皮膜中にスピネル型化合物を形成させて酸化皮膜を脆弱化させながらろう付けすることを特徴とする。

20

【0013】

請求項2によるアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法は、請求項1において、前記心材が、少なくともMg:0.2~1.0%を含むAl-Mn系アルミニウム合金からなり、前記アルミニウム合金ろう材が、Si:6~13%を含み、さらにZr:0.05~0.3%、Ce:0.05~0.2%、Be:0.01~0.04%、Ca:0.005~0.03%のうち1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避的不純物からなり、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金ろう材からなることを特徴とする。

30

【0014】

請求項3によるアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法は、請求項1において、前記ブレージングシートが、Al-Mn系アルミニウム合金からなる心材の片面または両面に、Si:6~13%を含み、さらにZr:0.05~0.3%、Ce:0.05~0.2%、Be:0.01~0.04%、Ca:0.005~0.03%のうち1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避的不純物からなり、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金ろう材を、少なくともMg:0.2~1.0%を含むアルミニウム合金からなる中間材を挟んでクラッドしてなることを特徴とする。

40

【0015】

請求項4によるアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法は、請求項1において、前記ブレージングシートが、少なくともMg:0.2~1.0%を含むAl-Mn系アルミニウム合金からなる心材の片面または両面に、Si:6~13%を含み、さらにZr:0.05~0.3%、Ce:0.05~0.2%、Be:0.01~0.04%、Ca:

50

0.005～0.03%のうちの1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなり、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金ろう材を、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金からなる厚さ0.07mm以下の中間材を挟んでクラッドしてなることを特徴とする。

【0016】

請求項5によるアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法は、請求項1～4のいずれかにおいて、600の温度にろう付け加熱した場合、ろう材表面の酸化皮膜中に存在するMg-O系化合物の70%以上が、スピネル型化合物であることを特徴とする。

【0017】

請求項6によるブレイジングシートは、請求項1～4のいずれかに記載のアルミニウム材のフラックスレスろう付け方法に用いられる、請求項1～4のいずれかに記載される心材とアルミニウム合金ろう材、または心材とアルミニウム合金ろう材と中間材の組み合わせからなることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0018】

窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気炉中でフラックスを用いずにアルミニウム材をろう付けする方法であり、優れた接合性をそなえ、安定したフィレット形成能力が必要とされる自動車用熱交換器などのろう付けに適用することができる安価なろう付け方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

20

【0019】

【図1】実施例で用いる間隙充填試験片を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明で用いるブレイジングシートの構成の好ましい実施形態は以下のとおりである。

(第1の実施形態：請求項1記載のブレイジングシート)

心材：Al-Mn系合金(以下、1C)。Mnの好ましい含有量は1.0～1.5%の範囲であり、0.3%以下のCu、0.4%以下のCr、Zn、Zr、0.2%以下のTi、0.05%以下のBを含んでもよい。

ろう材：Si：6～13%、Mg：0.05～0.4%を含み、さらにZr：0.05～0.3%、Ce：0.05～0.2%、Be：0.01～0.04%、Ca：0.005～0.03%のうちの1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなるアルミニウム合金ろう材(以下、1B)。

30

【0021】

(第2の実施形態：請求項2記載のブレイジングシート)

心材：Mg0.2～1.0%を含有するAl-Mn系合金(以下、2C)。Mnの好ましい含有量は1.0～1.5%の範囲であり、0.3%以下のCu、0.4%以下のCr、Zn、Zr、0.2%以下のTi、0.05%以下のBを含んでもよい。

ろう材：Si：6～13%を含み、さらにZr：0.05～0.3%、Ce：0.05～0.2%、Be：0.01～0.04%、Ca：0.005～0.03%のうちの1種または2種以上を含み、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなり、Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金ろう材(以下、2B)。

40

【0022】

(第3の実施形態：請求項3記載のブレイジングシート)

心材：Al-Mn系合金(1C)。

中間材：Mg：0.2～1.0%を含むアルミニウム合金からなる中間材(1L)。

ろう材：アルミニウム合金ろう材(2B)。

【0023】

(第4の実施形態：請求項4記載のブレイジングシート)

心材：Mg0.2～1.3%を含有するAl-Mn系合金(以下、3C)。Mnの好まし

50

い含有量は1.0～1.5%の範囲であり、0.3%以下のCu、0.4%以下のCr、Zn、Zr、0.2%以下のTi、0.05%以下のBを含んでいてもよい。

中間材：Mgを0.2%以下に制限したアルミニウム合金からなる中間材(2L)(厚さ0.07mm以下)。

ろう材：アルミニウム合金ろう材(2B)。

【0024】

上記アルミニウム合金ろう材における成分の意義およびその限定理由について説明すると、Siは、ろう材に流動性を付与するための必須の成分であり、好ましい含有量は6～13%の範囲である。6%未満では流動性が低下してろう材としての作用が不十分となり、13%を超えると、健全な材料の製造が困難となる。

10

【0025】

ろう材中に微量のBe、Mgを添加すると、酸化皮膜が所々で分断され、面状に接合することができるようになる。Be、MgはAlよりも酸化しやすい元素であり、これらの元素がろう材表面で酸化物を形成することにより、ろう材表面を覆っていたAlの酸化皮膜の均一性が消失し、そこで生じた酸化皮膜の亀裂の隙間から熔融ろうが接触して接合される。接合する相手材がろう材ではなくアルミニウム母材の場合も同様であり、BeやMgを添加したろう材は母材に対しても濡れ易くなる。

【0026】

ろう材へのBeの添加量が0.04%を超えると、材料製造時に形成されるBeの酸化物が障壁となり、ろう付け接合性が悪化する。MgもBeと同様に材料製造時にろう材表面に酸化物を形成するのであるが、Mgの添加量が0.4%まではフィレット形成能の向上が認められ、それ以上Mgの添加量を増やしてもフィレット形成能は向上せず、添加量が1.0%を超えたあたりからフィレット形成能が徐々に低下する。ろう材に対するMgおよびBeの好ましい添加範囲は、それぞれMg0.05～0.4%およびBe0.01～0.04%である。

20

【0027】

Zr、Ce、Caも微量添加によってフィレット形成能を向上させる元素である。これらの元素は、上記のMg、Beと同様、いずれも酸化物の生成自由エネルギーがAlと同等以下の元素である。酸化物の生成自由エネルギーがAlと同等以下の元素がろう材中に微量添加されると、アルミニウム合金材の表面に形成されるアルミニウム酸化皮膜中にMg、Be、Zr、Ce、Caの酸化物を形成するため、ろう付け加熱時におけるアルミ酸化皮膜の破碎を促す。Zrは0.05～0.3%、Ceは0.05～0.2%、Caは0.005～0.03%の範囲で含有させることによりフィレット形成能を向上させることができる。

30

【0028】

Mgを含有させるのみではフィレット形成能が実用可能なレベルにまでは向上しないが、発明者らは、Mgは、Be、Zr、Ce、Caとは異なった効果を発揮することができることを見出した。分析結果によれば、ろう材へのMg添加量が0.05～0.4%の範囲において、材料表面の酸化皮膜中にスピネル型の Al_2MgO_4 が多く形成されているのが認められ、この Al_2MgO_4 によって酸化皮膜の均質性が損なわれるものと考えられる。

40

【0029】

Al_2MgO_4 の形成はMgの含有量が0.4%を超えても増加し、酸化皮膜の均一性も失われていくが、Mgの含有量が0.4%を超えると、酸化皮膜の最表層部にMgOの形成が目立つようになる。MgOは熔融ろうの濡れを阻害するものと推定され、Mgの含有量が0.4%を超えると含有量に伴ってMgOの形成が増加し、含有量が1.0%を超えるとフィレット形成能を低下させる原因となる。

【0030】

このように、Mgは含有量によって形態の異なる二種類の酸化物を酸化皮膜中と酸化皮膜の表層に形成し、それらはフィレット形成能に対して相反する効果をもたらすことが確

50

認められた。すなわち、Mg含有量0.4~1.0%の範囲でフィレット形成能がほぼ一定のレベルになるのは、二種類の相反する効果をもたらす酸化物形成によるものであり、フィレット形成能を実用可能なレベルに向上させるには、溶融ろうが相手材に濡れる起点をつくるのと同時に、フィレット形成時に溶融ろうが酸化皮膜を押し上げることが不可欠である。そのためには、ろう材が溶融する段階で、ろう材表面を覆っている酸化皮膜を十分に破碎する必要がある。

【0031】

これを実現するため、本発明では上記の添加元素の効果を次のように複合させた。

(1) 酸化物生成自由エネルギーがAlと同等以下の元素をろう材中に微量添加することによって、酸化皮膜の破碎の起点となる酸化物を酸化皮膜中に形成させておく(くさび効果)。

(2) 酸化皮膜表面にMgOが形成されるのを抑制した範囲において、Mgによるスピネル型の化合物(Al_2MgO_4)を材料製造時およびろう付け加熱中に酸化皮膜中に形成させる(置換効果)。

【0032】

600での酸化物生成自由エネルギーは、Al(Al_2O_3)が -952kJ/mol であるのに対して、Zr(ZrO_2)は -945kJ/mol 、Ce(Ce_2O_3)は -1033kJ/mol 、Be(BeO)は -1041kJ/mol 、Ca(CaO)は -1106kJ/mol であり、Alと同等かそれ以下である。いずれの元素を含有させても酸化皮膜破碎のくさび効果として有効に作用するが、適正な含有範囲は酸化物生成自由エネルギーが低いものほど少なくなる傾向にある。

【0033】

600におけるMg(MgO)の酸化物生成自由エネルギーも -1062kJ/mol と低いが、Alの酸化皮膜中においてはスピネル型の酸化物(Al_2MgO_4)を優先的に形成するため、Zr、Ce、Be、Caとは異なった挙動を示す。さらに、Mgが多くなると酸化皮膜の表層部にMgOを形成してろうの濡れを阻害するようになる。従って、 Al_2MgO_4 を形成させつつ、MgOの生成を抑える必要がある。特にMgOの生成に関しては、Zr、Ce、Be、Caの添加効果(くさび効果)を失わせるため、MgOの生成を抑制することが重要となる。

【0034】

Al_2MgO_4 とMgOの形成比率は酸化皮膜近傍でのMg量によって決まるため、Mgは、ろう材、中間材、心材のいずれかに含有させるが、実用的なろう付け加熱条件下での適正なMg含有量は、拡散シミュレーションと実験確認の結果から、前記実施形態に示すように、ろう材では0.05~0.4%、心材あるいは中間材では0.2~1.0%、厚さ0.07mm以下とし、Mg含有量を0.2%未満に制限した中間材と組み合わせる心材では0.2~1.3%の範囲である。

【0035】

中間材は、犠牲陽極効果を与えるなどの目的で、心材とろう材の間に介在させるもので、前記のように、Mg:0.2~1.0%を含むアルミニウム合金からなる中間材(1L)、またはMgを0.2%未満に制限したアルミニウム合金からなる中間材(2L)(厚さ0.07mm以下)が適用される。

【0036】

中間材には、犠牲陽極効果を与えるために、0.8~1.8%のZnを含有させるのが好ましく、この他にMn0.3~0.8%を含有させることもできる。

【0037】

本発明のろう付け方法においては、600の温度にろう付け加熱した場合、ろう材表面の酸化皮膜中に存在するAl-Mg系化合物の70%以上がスピネル型化合物であることが好ましい。ろう材表面の酸化皮膜中に存在するMg-O系化合物の70%以上をスピネル型化合物とするためには、前記のように、ろう材に所定量のZr、Ce、Be、Caを単独であるいは複合して含有させると共に、ろう材、中間材、心材のいずれかにMgを

10

20

30

40

50

含有させ、Mg含有量を適正範囲とした前記の第1～第4の実施形態に示す組み合わせとしたブレイジングシートを用い、表面に作用するMgの量を制御してろう付けすることが重要である。

【実施例】

【0038】

以下、本発明の実施例について説明し、その効果を実証する。これらの実施例は、本発明の一実施態様を示すものであり、本発明はこれらに限定されない。

【0039】

実施例1

心材の片面にろう材をクラッドした厚さ0.4mmのブレイジングシート1～18、および、心材の片面に中間材を介してろう材をクラッドした厚さ0.4mmのブレイジングシート19～24を常法に従って作製した。心材、ろう材および中間材の合金組成を表1に示す。ろう材の厚さはいずれも0.04mm、中間層の厚さは0.05mmとした。

【0040】

ブレイジングシート1～15は、前記ブレイジングシートの構成の好ましい実施形態のうち、第1の実施形態に相当し、ブレイジングシート16～18は第2の実施形態に相当し、ブレイジングシート19～21は第3の実施形態に相当し、ブレイジングシート22～24は第4の実施形態に相当する。得られたブレイジングシート1～24について、以下の方法により間隙充填試験を行った。

【0041】

間隙充填試験：図1に示すように、脱脂処理したブレイジングシートを水平材とし、3003合金板（厚さ1mm）を垂直材として組み付けて間隙充填試験片を構成した。内容積0.4m³の予熱室とろう付け室を備えた二室型炉からなる窒素ガス炉を使用し、間隙充填試験片をろう付け室に装入し、到達温度595℃でろう付け接合した。ろう付け条件は、窒素ガス炉の各室に20m³/hの窒素ガスを送り込み、450℃から595℃までを約12分で昇温した。加熱終了時のろう付け室の酸素濃度は10～24ppmであった。ろう付け室にて間隙充填試験片の温度が595℃に到達したら間隙充填試験片を予熱室に移し、予熱室にて550℃まで冷却後、間隙充填試験片を取り出して大気中で冷却した。

【0042】

冷却後の間隙充填試験片より間隙充填長さを測定してフィレット形成能を評価し、後述するように、間隙充填長さ20mm以上を合格とした。評価結果を表1に示す。表1にみられるように、本発明に従うブレイジングシート1～24はいずれも、間隙充填試験において、間隙充填長さ21～34mmのフィレットが形成され、十分に実用レベルのフィレット形成能を示した。

【0043】

ブレイジングシート1～24について、ろう付け接合後のろう材表面を透過電子顕微鏡により観察し、酸化皮膜中のMg-O系化合物を電子線回折によって調査したところ、表面に形成されたMg-O系化合物中のスピネル型化合物（Al₂MgO₄）の比率は70%を超えていた。

【0044】

参考例

参考として、表2に示すように、Al-1.2%Mn合金心材にAl-10%Si合金ろう材をクラッドした一般的成分のブレイジングシート47に10g/m²の弗化物系フラックスを塗布して間隙充填試験を行ったところ、間隙充填長さ38mmのフィレットが形成された。また、Al-1.2%Mn合金心材にAl-10%Si-1.6%Mg合金ろう材をクラッドしたブレイジングシート48を2.0×10⁻³Paまで減圧した真空炉にて加熱接合する間隙充填試験を行ったところ、間隙充填長さ20mmのフィレットが形成された。この真空ろう付け法による試験片（ブレイジングシート）での間隙充填長さ20mm以上の間隙充填長さが得られるものを実用レベルと判断した。

【 0 0 4 5 】

さらに、参考として、Al - 1 . 2 % Mn 合金心材に Al - 1 0 % Si - 0 . 0 2 % Bi - 0 . 0 1 % Be 合金ろう材をクラッドしたブレージングシート 4 9 および 5 0 を作製し、ブレージングシート 4 9 については実施例と同じく脱脂処理し、ブレージングシート 5 0 については、水平材、垂直材共に 2 % 硝酸と 1 % 弗酸の混合液に 9 0 秒浸漬してエッチング処理し、乾燥後に間隙充填試験片として組み付けて間隙充填試験を行った結果、脱脂処理のみのブレージングシート 4 9 では間隙充填長さが 6 mm と微小であったが、エッチング処理したブレージングシート 5 0 では間隙充填長さ 2 6 mm であった。

【 0 0 4 6 】

なお、前記参考例として示したブレージングシートについて、ろう付け接合後のろう材表面を透過電子顕微鏡により観察し、酸化皮膜中の Mg - O 系化合物を電子線回折によって調査したところ、間隙充填長さが 2 0 mm 以上のブレージングシートにおいては、表面に形成された Mg - O 系化合物中のスピネル型化合物 (Al ₂ Mg O ₄) の比率は 7 0 % 以上であった。

10

【 0 0 4 7 】

【表 1】

No	心材			ろう材							中間材			間隙 充填 長さ (mm)	
	厚さ (μm)	成分 (mass%)		厚さ (μm)	成分 (mass%)						厚さ (μm)	成分 (mass%)			
		Mn	Mg		Si	Mg	Zr	Ce	Be	Ca		Mn	Mg		Zn
1	360	1.2	-	40	10	0.2	0.05	-	-	-	-	-	-	-	22
2	360	1.2	-	40	10	0.2	0.15	-	-	-	-	-	-	-	28
3	360	1.2	-	40	10	0.2	0.3	-	-	-	-	-	-	-	29
4	360	1.2	-	40	10	0.2	-	0.05	-	-	-	-	-	-	21
5	360	1.2	-	40	10	0.2	-	0.1	-	-	-	-	-	-	30
6	360	1.2	-	40	10	0.2	-	0.2	-	-	-	-	-	-	24
7	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	0.01	-	-	-	-	-	23
8	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	0.02	-	-	-	-	-	32
9	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	0.04	-	-	-	-	-	28
10	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	-	0.01	-	-	-	-	22
11	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	-	0.01	-	-	-	-	31
12	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	-	0.03	-	-	-	-	25
13	360	1.2	-	40	10	0.2	0.15	0.1	0.02	0.01	-	-	-	-	30
14	360	1.2	-	40	10	0.05	0.15	-	-	-	-	-	-	-	20
15	360	1.2	-	40	10	0.4	0.15	-	-	-	-	-	-	-	25
16	360	1.2	0.2	40	10	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	21
17	360	1.2	0.6	40	10	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	32
18	360	1.2	1.0	40	10	0.2	0.15	-	-	-	-	-	-	-	26
19	310	1.2	-	40	10	-	0.15	-	0.02	-	50	0.6	0.2	1.5	27
20	310	1.2	-	40	10	-	0.15	-	-	-	50	0.6	0.2	1.5	25
21	310	1.2	-	40	10	0.2	0.15	-	0.02	-	50	0.6	0.8	1.5	33
22	310	1.2	0.2	40	10	-	0.15	-	-	-	50	0.6	0.2	1.5	22
23	310	1.2	0.8	40	10	-	0.15	-	-	-	50	0.6	-	1.5	34
24	310	1.2	1.3	40	10	-	0.15	-	-	-	50	0.6	-	1.5	32

10

20

30

【 0 0 4 8 】

【表 2】

No	心材			ろう材							間隙 充填 長さ (mm)	備 考	
	厚さ (μm)	成分 (mass%)		厚さ (μm)	成分 (mass%)								
		Mn	Mg		Si	Mg	Zr	Ce	Be	Ca			Bi
47	360	1.2	-	40	10	-	-	-	-	-	-	38	フラックス塗布
48	360	1.2	-	40	10	1.6	-	-	-	-	-	20	真空ろう付け
49	360	1.2	-	40	10	-	-	-	0.01	-	0.02	6	Bi 含有ろう材
50	360	1.2	-	40	10	-	-	-	0.01	-	0.02	26	同上 (酸洗浄)

40

50

【 0 0 4 9 】

比較例 1

心材の片面にろう材をクラッドした厚さ 0.4 mm のブレイジングシート 25 ~ 43、および、心材の片面に中間材を介してろう材をクラッドした厚さ 0.4 mm のブレイジングシート 44 ~ 46 を常法に従って作製した。心材、ろう材および中間材の合金組成を表 3 に示す。ろう材の厚さはいずれも 0.04 mm、中間層の厚さは 0.05 mm とした。

【 0 0 5 0 】

得られたブレイジングシート 25 ~ 46 について、実施例と同様の方法により間隙充填試験を行って間隙充填長さを測定し、フィレット形成能を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 3】

No	心材			ろう材							中間材			間隙 充填 長さ (mm)	
	厚さ (μ m)	成分 (mass%)		厚さ (μ m)	成分 (mass%)						厚さ (μ m)	成分 (mass%)			
		Mn	Mg		Si	Mg	Zr	Ce	Be	Ca		Mn	Mg		Zn
25	360	1.2	-	40	10	0.2	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
26	360	1.2	-	40	10	0.2	-	0.3	-	-	-	-	-	-	17
27	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	0.06	-	-	-	-	-	18
28	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-
29	360	1.2	-	40	10	0.03	0.15	-	-	-	-	-	-	-	16
30	360	1.2	-	40	10	0.6	0.15	-	-	-	-	-	-	-	17
31	360	1.2	-	40	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
32	360	1.2	-	40	10	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	8
33	360	1.2	-	40	10	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	16
34	360	1.2	-	40	10	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	16
35	360	1.2	-	40	10	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	12
36	360	1.2	0.8	40	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
37	360	1.2	-	40	10	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	10
38	360	1.2	-	40	10	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-	8
39	360	1.2	-	40	10	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	7
40	360	1.2	-	40	10	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	9
41	360	1.2	-	40	10	-	0.15	0.1	0.02	0.01	-	-	-	-	12
42	360	1.2	0.1	40	10	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	10
43	360	1.2	1.3	40	10	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	18
44	310	1.2	-	40	10	-	0.15	-	-	-	50	0.6	0.15	1.5	15
45	310	1.2	1.6	40	10	-	0.15	-	-	-	50	0.6	0.15	1.5	19
46	310	1.2	0.1	40	10	-	0.15	-	-	-	50	0.6	0.15	1.5	11

【 0 0 5 2 】

表 3 において、ブレイジングシート 1 ~ 35 は前記第 1 の実施形態の構成を外れたものに相当するブレイジングシートである。表 3 に示すように、ブレイジングシート 25、28 は、ろう材中の Zr、Ca が上限値を超えているため、ブレイジングシート作製時（圧延時）に割れが発生し試験材を得ることができなかった。ブレイジングシート 26、27

10

20

30

40

50

は、ろう材中のCe、Beが上限値を超えているため、間隙充填長さが小さく十分なフィレット形成能が得られなかった。

【0053】

ブレイジングシート29はろう材中のMg量が少ないため、また、ブレイジングシート30はろう材中のMg量が多いため、いずれも間隙充填長さが小さく十分なフィレット形成能が得られなかった。ブレイジングシート31はろう材にMgもZr、Ce、Be、Caも含有させなかったため、また、ブレイジングシート32～35はろう材がMgのみを含有したものであるため、いずれも間隙充填長さが小さく十分なフィレット形成能が得られなかった。

【0054】

ブレイジングシート36～43は前記第2の実施形態の構成を外れたものに相当するブレイジングシートである。ブレイジングシート36はろう材中にZr、Ce、Be、Caを含有させなかったため、また、ブレイジングシート37～41は心材がMgを含有しないものであったため、いずれも間隙充填長さが小さく十分なフィレット形成能が得られなかった。

10

【0055】

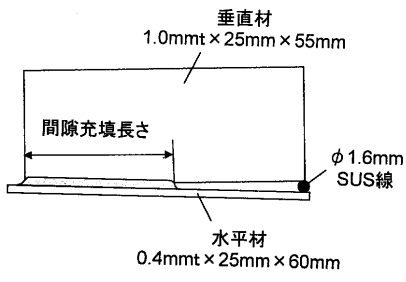
ブレイジングシート42は心材中のMg量が少ないため、また、ブレイジングシート43は心材中のMg量が多いため、いずれも間隙充填長さが小さく十分なフィレット形成能が得られなかった。

【0056】

ブレイジングシート44は前記第3の実施形態の構成を外れたものに相当するブレイジングシートであり、ブレイジングシート45～46は前記第4の実施形態の構成を外れたものに相当するブレイジングシートである。ブレイジングシート44は中間材のMg量が少ないため、間隙充填長さが小さく十分なフィレット形成能が得られなかった。ブレイジングシート45は心材のMg量が多いため、また、ブレイジングシート46は心材のMg量が少ないため、いずれも間隙充填長さが小さく十分なフィレット形成能が得られなかった。

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 2 3 K 35/28	(2006.01)	C 2 2 C	21/00	D
B 2 3 K 35/14	(2006.01)	C 2 2 C	21/00	J
B 2 3 K 101/14	(2006.01)	C 2 2 C	21/00	E
B 2 3 K 103/10	(2006.01)	C 2 2 C	21/00	L
		B 2 3 K	35/28	3 1 0 B
		B 2 3 K	35/14	F
		B 2 3 K	101:14	
		B 2 3 K	103:10	