

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)

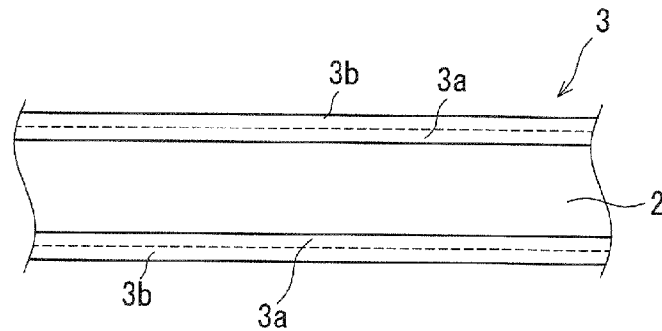


(10) 国際公開番号
WO 2018/123203 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/28 (2006.01) *C22C 21/00* (2006.01)
B23K 1/19 (2006.01) *B23K 101/14* (2006.01)
B23K 35/14 (2006.01) *B23K 103/10* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036921
- (22) 国際出願日: 2017年10月12日(12.10.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2016-253307 2016年12月27日(27.12.2016) JP
 特願 2017-030181 2017年2月21日(21.02.2017) JP
- (71) 出願人: 三菱アルミニウム株式会社
 (MITSUBISHI ALUMINUM CO., LTD.) [JP/JP];
 〒1058546 東京都港区芝二丁目3番
 3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三宅 秀幸 (MIYAKE Hideyuki);
 〒4101127 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 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 横井 幸喜 (YOKOI Koki); 〒1080014
 東京都港区芝4丁目3番7号エムジー
 田町ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
 護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
 BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
 CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
 HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) Title: BRAZING SHEET FOR FLUXLESS BRAZING, FLUXLESS BRAZING METHOD, AND HEAT EX-
CHANGER MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: フラックスフリーろう付用のブレイジングシート、フラックスフ
リーろう付方法および熱交換器の製造方法



1

(57) Abstract: A brazing sheet for fluxless brazing characterized in that an outermost brazing material layer comprising an Al-Si alloy containing 2 – 13% Si by mass and an intermediate brazing material layer comprising an Al-Si-Mg alloy containing 4 – 13% Si and 0.1 – 5.0% Mg are clad on one or both surfaces of a core material, when viewed in the surface layer direction the ratio of the Si particles having a diameter of 1.75 μm or greater among those having a circle-equivalent diameter of 0.8 μm or greater is 10% or greater, and in a cross-sectional view of the brazing material layer the Si particles contained in the intermediate brazing material layer and having a circle-equivalent diameter of 0.25 μm or greater is less than 3,000 per 10,000 μm². The brazing sheet is used in a non-oxidizing gas atmosphere having an oxygen concentration of 100 ppm or less at atmospheric pressure to join aluminum pieces to each other without using a flux.



WO 2018/123203 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 芯材の片面または両面に、質量%で、2~13% Siを含有するAl-Si系合金からなる最表面ろう材層と、質量%で、4~13%のSiおよび0.1~5.0%のMgを含有するAl-Si-Mg系合金からなる中間ろう材層がクラッドされており、さらに、前記最表面ろう材層に含まれるSi粒子が、表層面方向の観察において、円相当径で0.8 μ m以上の径をもつものの数の内、1.75 μ m以上の径のもの数の割合が10%以上であり、かつ、前記中間層ろう材層に含まれるSi粒子が、ろう材層の断面観察において、円相当径0.25 μ m以上のSi粒子が10000 μ m²当たり3,000個未満であることを特徴とするフラックスフリーろう付用ブレイジングシートであって、前記ブレイジングシートを用いて酸素濃度100ppm以下の常圧下非酸化性ガス雰囲気中で、フラックスを用いることなくアルミニウム部材同士の接合を行う。

明 細 書

発明の名称：

フラックスフリーろう付用のブレイジングシート、フラックスフリーろう付方法および熱交換器の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、フラックスフリーでアルミニウム合金部材のろう付に用いられるフラックスフリーろう付用のブレイジングシート、フラックスフリーろう付方法および熱交換器の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車用熱交換器をはじめとしたろう付分野において、Al-Si-Mg合金ろう材を用いたフラックスフリーの工法が提案されている。Al-Si-Mg合金ろう材を用いるフラックスフリーろう付では、溶融して活性となったろう材中のMgが接合部表面のAl酸化皮膜(Al_2O_3)を還元分解することで接合が可能となる。閉塞的な面接合継手などでは、Mgによる酸化皮膜の分解作用により、ろう材を有するブレイジングシートを組合せた継手や、ブレイジングシートとろう材を有さない被接合部材(ベア材)を組合せた継手で良好な接合状態が得られる。

しかし、雰囲気の影響を受け易い開放部を有する継手形状では、Mg添加ろう材の表面でMgO皮膜が成長し易くなるが、MgO皮膜は分解され難い安定な酸化皮膜であるため接合が著しく阻害される。このことから、開放部を有する継手で安定した接合状態が得られるフラックスフリーろう付方法が強く望まれている。

[0003] 上記課題に対し、ろう材表面でMgO皮膜が成長することを抑制するため、最表面層をMg無添加合金とし、中間層にMgを添加したろう材を適用することで接合状態が改善する技術が提案されている(特許文献1参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-155955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、特許文献1で提案されている技術では、中間層はMg添加により最表面層よりも固相線温度が低くなるため、ろう付昇温過程では最表面層よりも早く液相ろうが生成し、さらに、Si添加量が多くなるほど液相量（液相の割合）が多くなる。最表面層が溶融する前に溶け出した中間層ろう材は、材料端部などから流出し、接合部に流入する有効な流動ろうとして機能しなくなる課題がある。さらに、コルゲートフィンなどの実用的な継手形状に適用した場合に必ずしも十分な接合が得られないという課題もある。

[0006] 発明者らは、ろう付昇温過程での中間層と最表面層の液相ろうの生成挙動に着目してろう付前の中間層ろう材中のSi粒子分布を最適化し、さらに、接合部表面の酸化皮膜の状態に着目して最表面ろう材のSi粒子分布を最適化することで上記課題を克服した。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明のフラックスフリーろう付用のブレージングシートのうち、第1の形態は、芯材の片面または両面に、質量%で、2～13%Siを含有するAl-Si系合金からなる最表面ろう材層と、質量%で、4～13%のSiおよび0.1～5.0%のMgを含有するAl-Si-Mg系合金からなる中間ろう材層がクラッドされ、さらに、前記最表面ろう材層に含まれるSi粒子が、表層面方向の観察において、円相当径で0.8 μ m以上の径をもつものの数の内、1.75 μ m以上の径のもの数の割合が10%以上であり、かつ、前記中間層ろう材層に含まれるSi粒子が、ろう材層の断面観察において、円相当径0.25 μ m以上のSi粒子が10000 μ m²当たり3,000個未満であることを特徴とする。

[0008] 他の形態のフラックスフリーろう付用のブレージングシートの発明は、前記形態の本発明において、前記最表面ろう材が質量%で、2%以上4%未満のSiを含有するAl-Si系合金からなることを特徴とする。

- [0009] 他の形態のフラックスフリーろう付用のブレイジングシートの発明は、前記形態の本発明において、前記最表面ろう材が質量%で、0.1~1.0%のFeを含有するAl-Si系合金からなることを特徴とする。
- [0010] 他の形態のフラックスフリーろう付用のブレイジングシートの発明は、前記形態の本発明において、前記最表面ろう材層と中間ろう材層の液相線温度差が50℃未満であることを特徴とする。
- [0011] 他の形態のフラックスフリーろう付用のブレイジングシートの発明は、前記形態の本発明において、前記最表面ろう材層と中間ろう材層のクラッド率が、ブレイジングシート全厚みに対して片面当りそれぞれ1~30%であることを特徴とする。
- [0012] 他の形態のフラックスフリーろう付用のブレイジングシートの発明は、前記形態の本発明において、前記中間ろう材層のろう材に、質量%で、0.01~0.5%のBiを含有することを特徴とする。
- [0013] 他の形態のフラックスフリーろう付用のブレイジングシートの発明は、前記形態の本発明において、前記最表面ろう材層のろう材に、質量%で、0.01~0.5%のBiを含有することを特徴とする。
- [0014] 本発明のアルミニウム部材のフラックスフリーろう付方法は、前記形態のフラックスフリーろう付用ブレイジングシートを用いて、酸素濃度100ppm以下の非酸化性ガス雰囲気中で、フラックスを用いることなくアルミニウム部材同士の接合を行うことを特徴とする。
- [0015] 本発明による熱交換器の製造方法は、前記形態のフラックスフリーろう付用ブレイジングシートを用いて、酸素濃度100ppm以下の非酸化性ガス雰囲気中で、フラックスを用いることなくアルミニウム部材同士の接合を行うことを特徴とする。
- [0016] 次に、本願発明で規定する内容について説明する。なお、成分の説明における含有量はいずれも質量%で示される。
- [0017] 最表面ろう材層ろう材組成
Si : 2~13%

最表面ろう材層では、ろう付時にSiによって溶融ろうを形成し、接合部のフィレットを形成する。Si含有量が不足すると、フィレットを形成するための溶融ろうが不足する。また、中間層からのMgの拡散が遅れ、十分な接合が得られない。一方、Si含有量が過剰になると、効果が飽和する。また、材料が硬く脆くなるため、素材製造が困難になる。

これらのため、最表面ろう材層のろう材では、Si含有量を2～13%とする。また、同様の理由でSi含有量の下限を3%、上限を11%とするのがさらに望ましい。

[0018] さらに、大型製品や内部構造が複雑な熱交換器では、ろう付時の製品内温度ばらつきによりろう流動が不均一になる場合があるが、厚みが薄く到達温度が高くなり易い接合部材などでは、ろう流動を抑制するため、フィレット形成に必要なろう材量を中間層ろう材のSi量で確保し、最表面ろう材のSi量を低くすることが有効である。この場合は、最表面ろう材のSi量を2%以上4%未満とする。2%未満では最表層ろう材が十分に溶融せず中間層ろう材からのMg拡散が遅れ接合不良を生じ易く、4%以上ではろう流動の抑制効果が不十分となる。

[0019] Bi : 0.05～0.5%

Biは、ろう付昇温過程で材料表面に濃縮し、緻密な酸化皮膜の成長を抑制するので所望により含有する。Biの含有量が不足すると効果が不十分であり、Biを過剰に含有すると、効果が飽和する。これらのため、Biの含有量を0.05～0.5%とするのが望ましい。また、同様の理由で、Biの下限を0.1%とし、上限を0.2%とするのが一層望ましい。

[0020] Fe : 0.1～1.0%

FeはAlに殆ど固溶せず、最表面ろう材中で単体またはAl、Mn、Siなどとの金属間化合物として存在する。材料表面に存在するこれらの粒子は、接合部表面の酸化皮膜の欠陥部となるため、接合を阻害する酸化皮膜の成長を抑制することや、中間層ろう材から拡散してきたMgが Al_2O_3 を分解する際に酸化皮膜が破壊され易くなる効果をもつ。0.1%未満では効果

が不十分となり、1.0%以上では効果が飽和し、さらに多くなるとろう材層が機械的に脆くなり圧延性が低下するため、下限を0.1%、上限を1.0%とする。

[0021] 中間ろう材層ろう材組成

Si : 4 ~ 13%

Siは、ろう付時に中間層中に液相を生成し、中間層に添加されたMgの最表面層への拡散を促進する。Si含有量が不足すると効果が不十分であり、Siを過剰に含有すると、過剰な液相が材料端部などから流出し、中間層中のMgが消耗するため、十分な接合状態が得られなくなる。

これらの点でSi含有量を4~13%とするのが望ましい。

なお、同様の理由で、Si含有量の下限を5%、上限を11%とするのが一層望ましい。

[0022] Mg : 0.1 ~ 5.0%

Mgは、Al酸化皮膜 (Al_2O_3) を還元分解する。ただし、Mg含有量が不足すると、効果が不十分であり、Mg含有量が過剰になると、効果が飽和するとともに、材料が硬く脆くなるため、素材製造が困難になる。これらのため、Mg含有量は、0.1~5.0%とする。なお、同様の理由で、下限を0.3%、上限を3.0%とするのが望ましく、さらに、下限を0.8%、上限を2.5%とするのがより望ましい。

[0023] Bi : 0.01 ~ 0.5%

Biは、ろう付昇温過程で材料表面に濃縮し、緻密な酸化皮膜の成長を抑制するので所望により含有させる。Bi含有量が不足すると効果が不十分であり、Bi含有量が過剰になると効果が飽和する。これらのため、Bi含有量は0.01~0.5%とするのが望ましい。なお、同様の理由で下限を0.02%、上限を0.2%とするのが望ましい。

[0024] ろう材の液相線温度

中間層ろう材は、Mg添加により最表面のAl-Siろう材よりも固相線温度が低いため、ろう付昇温過程では最表面ろう材よりも早く溶融が始まり

、液相線温度に近づくほど液相率が高くなり最表面ろう材へのMg拡散量が増加する。しかし、中間層ろう材の液相線温度が最表面ろう材よりも低すぎると、材料端部などから中間層ろう材が流出し、材料表面の Al_2O_3 皮膜を分解するのに十分なMg量が不足することや、接合部に流入する有効な流動ろうが不足する。また、逆に最表面ろう材の液相線温度が中間層ろう材の液相線温度よりも低すぎると最表面ろう材表面の Al_2O_3 皮膜を分解するのに十分なMg量が中間層ろう材から拡散する前に最表面ろう材の液相率が高まり活性となるため、最表面の再酸化や不安定なろう流動によりろう付性が低下する。このため、中間層ろう材と最表面ろう材の液相線温度差は、 $50^{\circ}C$ 未満とすることが望ましい。さらに、同様の理由で $35^{\circ}C$ 未満とすることがより望ましい。

[0025] ろう材クラッド率：1～30%

最表面ろう材層と中間ろう材層のクラッド率をブレーシングシート全厚みに対して片面当りそれぞれ1～30%とするのが望ましい。クラッド率が小さすぎると熱延によるクラッド貼合わせ時に長手方向のクラッド率がばらつき易くなり、クラッド率が大きすぎるとクラッド貼合わせでクラッド界面の接合状態が不安定になり十分な製造品質が確保できない問題がある。また、ろう付後製品の構造強度や寸法精度を確保するため、芯材のクラッド率は50%以上を確保することが望ましい。

[0026] そして、本発明を実施するにあたっては、最表面層ろう材表面に比較的粗大なSi粒子が存在していることが好ましい。通常、アルミニウム材料表面には緻密な Al_2O_3 等の酸化皮膜が存在し、ろう付け熱処理過程ではこれがさらに成長し厚膜となる。酸化皮膜の厚みが増すほど、酸化皮膜の破壊作用を阻害する傾向が強くなるのが一般的な見解である。本発明では、最表面層ろう材表面に粗大なSi粒子が存在することで、粗大Si粒子表面にはアルミニウムの緻密な酸化皮膜が成長せず、この部位がアルミニウム材料表面の酸化皮膜欠陥として働く。すなわち、アルミニウム材料表面の酸化皮膜がろう付け熱処理中に厚膜となっても、Si粒子部分からろう材の染み出し等が

発生し、この部位を起点に酸化皮膜破壊作用が進んでいくものと考えられる。ここで言うSi粒子とは、組成上Si単体成分によるSi粒子、及び、例えば、Fe-Si系化合物や、Fe-Siを主成分とするAl-Fe-Si系の金属間化合物等をも含むものとする。本発明の説明においては、これらを便宜的にSi粒子と表記する。具体的には、ろう材表面のSi粒子を円相当径でみなし、 $0.8\mu\text{m}$ 以上のSi粒子数をカウントした場合に、 $1.75\mu\text{m}$ 以上のものの数の割合が10%以上存在すると、この効果が十分に得られる。本発明においてSi粒子の密度には言及していないが、本発明で用いる合金組成と製造条件範囲、及び材料の仕上げ板厚寸法によって、 $10000\mu\text{m}^2$ 視野における $0.8\mu\text{m}$ 以上のSi粒子数は数十～数千個の範囲に及ぶと考えられ、その規定は難しいことから、本発明においては、このSi粒子数範囲で、 $1.75\mu\text{m}$ 径以上のものの数の割合が10%以上存在すれば、効果を得られることを確認し上記規定を望ましいものとした。

[0027] さらに、本発明を実施するにあたっては、中間層ろう材中のSi粒子が細かく分散している状態が好ましい。本発明では、ろう付昇温過程でMgを添加した中間層ろう材が固相線温度に達すると、 Mg_2Si 粒子などを起点に溶解が始まり、最表面ろう材層にMgの拡散が進み易くなるが、中間層ろう材中のSi粒子が粗大で粗に分布していると、最表面ろう材へのMgの拡散が不均一となるため、最表面ろう材表面でのMgによる酸化皮膜(Al_2O_3 等)の分解作用も不均一となり接合状態が不安定となる。ここで言うSi粒子とは、組成上Si単体成分によるSi粒子、及び、例えば、 Mg_2Si 化合物等の金属間化合物も含むものとする。本発明の説明においては、これらを便宜的にSi粒子と表記する。具体的には、中間層ろう材断面から見たSi粒子を円相当径でみなし、 $0.25\mu\text{m}$ 以上のSi粒子が $10000\mu\text{m}^2$ 当たり3,000個未満とすることにより効果が得られる。Si粒子は、上記を満たす範囲で粒子径がより細かく密に分散していることが望ましい。

なお、Si粒子を細かくする手段としては、鑄造時の超音波印加や凝固速度制御($0.1\sim 500^\circ\text{C}/\text{sec}$)、焼鈍時の温度条件により調整するこ

とや、ろう材中 Si 粒子の微細化効果がある Srなどを添加することが挙げられるが、その方法が限定されるものではない。

[0028] 酸素濃度 100 ppm以下の非酸化性ガス雰囲気

上記ブレージングシートは、酸素濃度 100 ppm以下の非酸化性ガス雰囲気において、フラックスフリーでろう付を行うことができる。

ろう付炉内雰囲気の圧力は常圧を基本とするが、例えば、製品内部のガス置換効率を向上させるためにろう材溶融前の温度域で 100 kPa ~ 0.1 Pa 程度の中低真空とすることや、炉内への外気（大気）混入を抑制するために大気圧よりも 5 ~ 100 Pa 程度陽圧としてもよい。

非酸化性ガス雰囲気としては、窒素ガス、或いは還元性ガスもしくはこれらの混合ガスが挙げられる。使用する置換ガスの種類としては、アルミニウム材の接合を得るにあたり特に限定されるものではないが、コストの観点より、窒素ガス、不活性ガスとしてはアルゴン、還元性ガスとしては水素、アンモニアを用いることが好適である。雰囲気中の酸素濃度管理範囲としては、100 ppm以下が望ましい。100 ppm超では被ろう付部材の再酸化が進みやすくなる。同様の理由で 30 ppm以下とするのが望ましく、さらに、10 ppm以下とするのが一層望ましい。

発明の効果

[0029] すなわち、本発明によれば、最表面を Mg 無添加ろう材とし、中間層を Mg 添加ろう材とすることで、ろう付昇温過程の材料表面での MgO 皮膜成長を抑制しつつ、さらに、各ろう材層の Si 粒子分布を最適化することでろう材溶融時には、Al 酸化皮膜 (Al_2O_3) を分解する Mg を効率的に材料表面に供給することができるため、接合部表面で溶融ろう材が濡れ拡がり易くなり、開放部を有する継手においても良好な接合状態が得られる。

[0030] 本発明により実用的な酸素濃度管理下で開放部を有する継手で良好な接合状態が得られるため、ラジエータ、コンデンサ、エバポレータ、ヒータコア、インタークーラなどのアウターフィンやチューブ根付部において従来ろう付方法と同等以上の接合部強度や耐久性が確保される。

また、上記実施形態では、本発明の適用用途として自動車用熱交換器について説明したが、自動車用以外の熱交換器でもよく、さらに本発明の用途が熱交換器に限定されるものではない。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の一実施形態におけるフラックスフリーろう付用のブレージングシートを示す図である。

[図2]本発明の一実施形態におけるアルミニウム製自動車用熱交換器を示す斜視図である。

[図3]本発明の実施例におけるろう付評価モデルを示す図である。

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添付図面に基づいて説明する。

ろう材用アルミニウム合金のうち、最表面層用のものとして、質量%で、Si : 2 ~ 13%を含有し、所望により、Fe : 0.1 ~ 1.0、Bi : 0.01 ~ 0.5%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなる組成に調製し、中間層用のものとして、質量%で、Si : 4 ~ 13%、Mg : 0.1 ~ 5.0%を含有し、所望により、Bi : 0.01 ~ 0.5%を含有し、残部がAlおよび不可避不純物からなる組成に調製する。また、ろう材用アルミニウム合金としては、その他に、質量%で、Cu : 0.05 ~ 2.0、Mn : 0.05 ~ 2.5、Ca : 0.001 ~ 0.5、Li : 0.001 ~ 0.5、Be : 0.001 ~ 0.1などを含有してもよい。

[0033] また、芯材用アルミニウム合金として、質量%で、Mn : 0.1 ~ 3.0%、Si : 0.1 ~ 1.2%、Cu : 0.1 ~ 3.0%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる組成に調製する。芯材用アルミニウム合金には、その他に、Fe、Mg、Biなどを既知の量で含有してもよい。

[0034] 本発明としては、芯材用アルミニウム合金の組成は特に限定されるものではないが、 Mg_2Si などを微細析出させることで材料の大幅な高強度化が図れるため、MgとSiを積極添加した合金を好適に用いることができる。従来のフッ化物系フラックスを用いるろう付方法は、フラックスがMgと反応

して高融点のフッ化Mgを生成し不活性化するためろう付性が低下することや、この反応によりMgを消費するため高強度Mg添加合金に適用することが難しかったが、フラックスフリーろう付では高強度Mg添加合金が利用可能となる。

なお、Znが添加されたアルミニウム合金を犠牲防食層として何れかのクラッド層間、または、ろう材がクラッドされていない芯材表面にクラッドしてもよい。

これらの合金に対し、熱間圧延、冷間圧延を行って芯材の一方または両方の面に、中間ろう材層と最表面ろう材層が重ね合わされて接合されたクラッド材を得る。

[0035] 上記工程を経ることにより、図1に示すように、アルミニウム合金芯材2の両面にアルミニウム合金ろう材3がクラッドされた熱交換器用のブレージングシート1が得られる。アルミニウム合金芯材2は、本発明のアルミニウム合金部材に相当する。アルミニウム合金ろう材3は、中間ろう材層3aと最表面ろう材層3bとからなる。

なお、各中間ろう材層3a、最表面ろう材層3bは、ブレージングシート1全厚に対し、1～30%の厚さを有している。

ブレージングシート1は、熱交換器のチューブ、ヘッダ、タンク、アウターフィン、インナーフィンなどとして用いることができる。

一方、ろう付対象部材として、例えば、質量%で、Mg：0.1～0.8%、Si：0.1～1.2%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなるアルミニウム合金を調製し、適宜形状に加工される。ろう付対象部材は、本発明のアルミニウム部材に相当する。なお、ろう付対象部材の組成は本発明としては特に限定されるものではなく、適宜組成のものを用いることができる。

[0036] 上記ブレージングシート1は、上記最表面ろう材層3bが最表面に位置しており、表面酸化皮膜の平均膜厚が15nm以下で、前記表面酸化皮膜中におけるMgO皮膜の平均膜厚が2nm以下に調整されているのが望ましい。

また、ろう付対象部材は、少なくとも接合面において表面酸化皮膜の平均膜厚が15nm以下かつ皮膜中のMgO皮膜厚さが2nm以下に調整されているのが望ましい。

上記表面酸化皮膜は、鋳造後の均質化、熱間圧延前の均熱、冷間圧延後の焼鈍等、各種熱処理時の温度と時間によって調整することができる。

[0037] 上記ブレイジングシート1とろう付対象部材とは、フラックスフリーで、アルミニウム合金芯材2とろう付対象部材との間に、中間ろう材層3aと、最表面ろう材層3bが介在するように配置する。これらを組み付けてろう付用アルミニウム合金組み付け体とする。したがって、ブレイジングシート1は、本発明のフラックスフリーろう付用のブレイジングシートに相当する。

[0038] 上記組み付け体は、常圧下の非酸化性雰囲気とされた加熱炉内に配置される。非酸化性ガスには窒素ガス、あるいは、アルゴンなどの不活性ガス、または、水素、アンモニアなどの還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いて構成することができる。ろう付炉内雰囲気の圧力は常圧を基本とするが、例えば、製品内部のガス置換効率を向上させるためにろう材溶融前の温度域で100kPa~0.1Pa程度の中低真空とすることや、炉内への外気（大気）混入を抑制するために大気圧よりも5~100Pa程度陽圧としてもよい。加熱炉は密閉した空間を有することを必要とせず、ろう付材の搬入口、搬出口を有するトンネル型であってもよい。このような加熱炉でも、不活性ガスを炉内に吹き出し続けることで非酸化性が維持される。該非酸化性雰囲気としては、酸素濃度として体積比で100ppm以下が望ましい。

[0039] 上記雰囲気下で、例えば、昇温速度10~200℃/minで加熱して、組み付け体の到達温度が580~620℃となる熱処理条件にてろう付接合を行う。

ろう付条件において、昇温速度が速くなるほどろう付時間が短くなるため、材料表面の酸化皮膜成長が抑制されてろう付性が向上する。到達温度は少なくともろう材の固相線温度以上とすればろう付可能であるが、液相線温度に近づけることで流動ろう材が増加し、開放部を有する継手で良好な接合状

態が得られ易くなる。ただし、あまり高温にするとろう浸食が進み易く、ろう付後の組付け体の構造寸法精度が低下するため好ましくない。

[0040] 図2は、上記ブレイジングシート1を用いてフィン5を形成し、ろう付け対象材としてアルミニウム合金製のチューブ6を用いたアルミニウム製自動車用熱交換器4を示している。フィン5、チューブ6を、補強材7、ヘッドプレート8と組み込んで、フラックスフリーろう付けによってアルミニウム製自動車用熱交換器4を得ている。

実施例 1

[0041] 表1、表2に示す組成（残部A1と不可避不純物）のろう材と、JISA3003の芯材とをクラッドしたアルミニウム材を用意した。

アルミニウムクラッド材は、各種組成ろう材をクラッド率5%とし、H14相当調質の0.25mm厚に仕上げた。また、ろう付対象部材としてJISA3005合金、H14のアルミニウムベア材（0.1mm厚）のコルゲートフィン11を用意した。

[0042]

[表1]

最表面層ろう材の組成

No.	Si	Mg	Fe	Bi	その他	(mass%)
						推定液相線
1	2	-	-	-	-	648°C
2	3	-	-	-	-	642°C
3	5	-	-	-	-	628°C
4	7	-	-	-	-	613°C
5	9	-	-	-	-	598°C
6	11	-	-	-	-	583°C
7	2	-	0.7	-	-	648°C
8	5	-	0.4	-	-	628°C
9	11	-	0.2	-	-	583°C
10	5	-	-	0.02	-	628°C
11	7	-	-	0.02	-	613°C
12	11	-	-	0.02	-	583°C
13	5	-	-	0.1	-	628°C
14	7	-	-	0.1	-	613°C
15	11	-	-	0.1	-	583°C
16	5	-	-	0.3	-	628°C
17	7	-	-	0.3	-	613°C
18	11	-	-	0.3	-	583°C
19	11	-	0.2	0.1	-	583°C
20	11	-	0.7	0.02	-	583°C
21	7	-	-	-	Cu:0.5	612°C
22	7	-	-	-	Mn:1.0	613°C
23	7	-	-	-	Ca:0.05	613°C
24	7	-	-	-	Li:0.05	613°C
25	7	-	-	-	Be:0.01	613°C
26	9	1.0	-	-	-	594°C
27	9	1.5	0.1	0.1	-	593°C

[0043]

[表2]

中間層ろう材の組成

No.	(mass%)					推定液相線
	Si	Mg	Bi	その他		
1	4	0.5	-	-	-	631°C
2	8	0.5	-	-	-	602°C
3	11	0.5	-	-	-	581°C
4	4	1.0	-	-	-	629°C
5	8	1.0	-	-	-	601°C
6	11	1.0	-	-	-	580°C
7	4	1.5	-	-	-	628°C
8	8	1.5	-	-	-	600°C
9	11	1.5	-	-	-	579°C
10	4	2.5	-	-	-	624°C
11	8	2.5	-	-	-	598°C
12	11	2.5	-	-	-	577°C
13	4	4.0	-	-	-	618°C
14	8	4.0	-	-	-	594°C
15	11	4.0	-	-	-	573°C
16	4	1.5	0.02	-	-	628°C
17	8	1.5	0.02	-	-	600°C
18	11	1.5	0.02	-	-	579°C
19	4	1.5	0.1	-	-	628°C
20	8	1.5	0.1	-	-	600°C
21	11	1.5	0.1	-	-	579°C
22	4	1.5	0.3	-	-	628°C
23	8	1.5	0.3	-	-	600°C
24	11	1.5	0.3	-	-	579°C
25	8	1.5	-	Cu:0.5	-	598°C
26	8	1.5	-	Mn:1.0	-	600°C
27	8	1.5	-	Ca:0.05	-	600°C
28	8	1.5	-	Li:0.05	-	600°C
29	8	1.5	-	Be:0.01	-	600°C
30	8	-	-	-	-	606°C
31	8	-	0.1	-	-	606°C

[0044] 前記アルミニウムクラッド材を用いて幅20mmのチューブ12を製作し、該チューブ12とコルゲートフィン11とを組み合わせ、ろう付評価モデルとして図3(a)に示すようなチューブ15段、長さ300mmのコア10とした。前記コアを、窒素雰囲気中（酸素含有量50ppm）のろう付炉にて、600°Cまで加熱し、そのろう付状態を評価した。

[0045] ○ろう付性

・接合率

以下式にて接合率を求め、各試料間の優劣を評価した。

フィン接合率 = (フィンとチューブの総ろう付長さ / フィンとチューブの総接触長さ) × 100

判定は以下の基準によって行い、その結果を表3、4に示した。

ろう付後のフィン接合率 ◎ : 98%以上、○ : 90%以上98%未満、△ : 80%以上90%未満、× : 80%未満

[0046] ・接合部幅評価

ろう付接合状態は上記接合率のみではなく、本発明の目的であるフィレット形成能の向上を確認するため、図3(b)に示したような接合部13の幅Wを各試料で20点計測し、その平均値をもって優劣を評価した。判定は以下の基準とし、表3、4に示した。

◎ : 0.8mm以上、○ : 0.7mm以上0.8mm未満、△ : 0.6mm以上0.7mm未満、× : 0.6mm未満

[0047] ・最表面ろう材層Si粒子数割合

作製したクラッド材について、表面を0.1μmの砥粒で鏡面処理し、表面方向10000μm²(100μm角)の観察視野において、EPMA(電子線マイクロアナライザ)を用いた全自動粒子解析を行った。測定した0.8μm以上の総粒子数中で、1.75μm以上のものの割合を表3、4に示した。

[0048] ・中間層ろう材Si粒子数

作製したクラッド材を切断し、切断面を0.1μmの砥粒で鏡面処理し、中間ろう材層10000μm²(10×1000μm)の観察視野において、EPMA(電子線マイクロアナライザ)を用いた全自動粒子解析を行った。測定した0.25μm以上の総粒子数を表3、4に示した。

[0049] 実施例の何れも良好なろう付性を示したのに対し、比較例では十分な接合が得られなかった。

[0050]

[表3]

No.	ろう材		最表面ろう材層 1.75 μm以上 Si粒子数割合 [%]	中間層ろう材 0.25 μm以上 Si粒子数 [個]	最表面層液相線 -中間層液相線 [°C]	ろう付性	接合部幅
	最表面層 No.	中間層 No.					
1	1	8	10	1000	48	◎	△
2	2	8	20	1000	42	◎	○
3	3	8	30	1000	28	◎	○
4	4	8	40	1000	13	◎	◎
5	5	8	15	1000	-2	◎	○
6	6	8	25	1000	-17	◎	◎
7	7	8	40	1000	48	◎	○
8	8	8	45	1000	28	◎	◎
9	9	8	50	1000	-17	◎	◎
10	10	8	35	1000	28	◎	◎
11	11	8	30	1000	13	◎	◎
12	12	8	35	1000	-17	◎	◎
13	13	8	30	1000	28	◎	◎
14	14	8	30	1000	13	◎	◎
15	15	8	30	1000	-17	◎	◎
16	16	8	30	1000	28	◎	◎
17	17	8	30	1000	13	◎	◎
18	18	8	30	1000	-17	◎	◎
19	19	8	30	1000	-17	◎	◎
20	20	8	30	1000	-17	◎	◎
21	21	8	35	1000	12	◎	○
22	22	8	35	1000	13	◎	○
23	23	8	25	1000	13	◎	○
24	24	8	25	1000	13	◎	○
25	25	8	30	1000	13	◎	○
26	3	1	20	100	-3	△	△
27	3	2	20	200	-26	△	△
28	3	3	20	400	47	△	△
29	3	4	20	250	-1	○	○
30	3	5	20	300	-27	◎	○
31	3	6	20	350	48	◎	◎
32	3	7	20	300	0	○	○
33	3	9	20	800	49	◎	◎
34	3	10	20	700	4	○	○
35	3	11	20	900	30	◎	◎
36	3	12	20	1000	51	◎	○
37	3	13	20	500	10	◎	◎
38	3	14	20	600	34	◎	◎
39	3	15	20	800	55	◎	○
40	3	16	20	500	0	◎	○
41	3	17	20	600	28	◎	◎
42	3	18	20	700	49	◎	◎
43	3	19	20	500	0	◎	○
44	3	20	20	600	28	◎	◎
45	3	21	20	700	49	◎	◎
46	3	22	20	550	0	◎	○
47	3	23	20	750	28	◎	◎
48	3	24	20	900	49	◎	◎
49	3	25	20	1300	30	◎	○
50	3	26	20	1300	28	◎	○
51	3	27	20	1000	28	◎	○
52	3	28	20	1000	28	◎	○
53	3	29	20	1000	28	◎	○
54	11	1	35	100	-18	○	○
55	11	5	35	300	12	◎	◎
56	11	13	35	500	-5	◎	○
57	11	17	35	600	13	◎	◎
58	11	20	35	600	13	◎	◎
59	11	23	35	750	13	◎	◎
60	7	9	35	800	69	◎	△

実施例

[0051] [表4]

No.	ろう材		最表面ろう材層 1.75 μm以上 Si粒子数割合 [%]	中間層ろう材 0.25 μm以上 Si粒子数 [個]	最表面層液相線 -中間層液相線 [°C]	ろう付性	接合部幅	
	最表面層 No.	中間層 No.						
比較例	1	26	8	40	1000	-6	×	×
	2	27	8	45	1000	-7	×	×
	3	3	30	30	200	22	×	×
	4	3	31	30	250	22	×	×
	5	19	30	30	200	-23	×	×
	6	19	31	30	250	-23	×	×
	7	20	30	30	200	-23	×	×
	8	20	31	30	250	-23	×	×
	9	1	8	5	1000	48	○	×
	10	1	8	30	9000	48	○	×

[0052] 以上、本発明について、上記実施形態および実施例に基づいて説明を行ったが、本発明は上記実施形態および実施例の内容に限定されるものではなく、本願発明を逸脱しない限りは、上記実施形態および実施例の内容を適宜変更することができる。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明を用いることで自動車用熱交換器のほか、鉄道車両、航空機、インバータやCPUなどの電子部品、各種プラント、産業や家電空調などに用いられるアルミニウム製の熱交換器、冷却器、ヒートシンク、放熱器などがフラックスを使用することなくろう付接合可能となる。本発明ではフラックスを使用しないため、ろう付後にフラックス残渣による表面品質や表面化成処理性の低下がなく、また、残渣起因のコンタミによる電気素子の不具合を生じない。

符号の説明

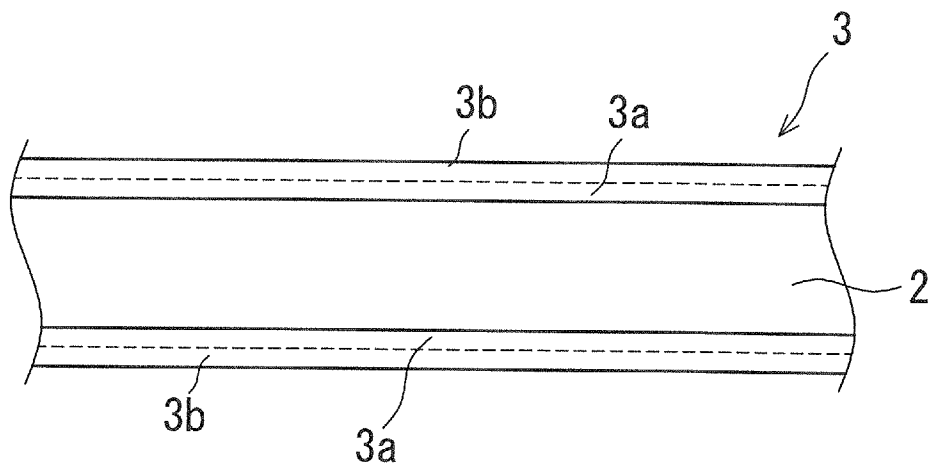
- [0054] 1 ブレージングシート
- 2 アルミニウム合金芯材
- 3 アルミニウム合金ろう材
- 3 a 中間ろう材層
- 3 b 最表面ろう材層

請求の範囲

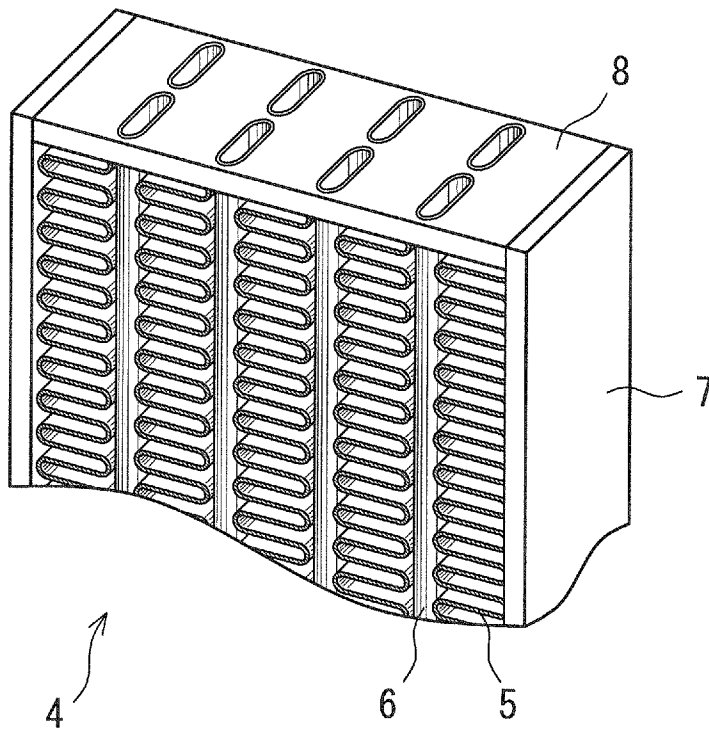
- [請求項1] 芯材の片面または両面に、質量%で、2～13% Si を含有する Al-Si 系合金からなる最表面ろう材層と、質量%で、4～13%の Si および 0.1～5.0% の Mg を含有する Al-Si-Mg 系合金からなる中間ろう材層がクラッドされており、さらに、前記最表面ろう材層に含まれる Si 粒子が、表層面方向の観察において、円相当径で 0.8 μm 以上の径をもつものの数の内、1.75 μm 以上の径のもの数の割合が 10% 以上であり、かつ、前記中間層ろう材層に含まれる Si 粒子が、ろう材層の断面観察において、円相当径 0.25 μm 以上の Si 粒子が 10000 μm^2 当たり 3,000 個未満であることを特徴とするフラックスフリーろう付用ブレイジングシート。
- [請求項2] 前記最表面ろう材が質量%で、2%以上4%未満の Si を含有する Al-Si 系合金からなることを特徴とする請求項1に記載のフラックスフリーろう付用ブレイジングシート。
- [請求項3] 前記最表面ろう材が質量%で、0.1～1.0% の Fe を含有する Al-Si 系合金からなることを特徴とする請求項1または2に記載のフラックスフリーろう付用ブレイジングシート。
- [請求項4] 前記中間ろう材層と前記最表面層ろう材の液相線温度差が 50℃ 未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフラックスフリーろう付用のブレイジングシート。
- [請求項5] 前記最表面ろう材層と中間ろう材層のクラッド率が、ブレイジングシート全厚みに対して片面当りそれぞれ 1～30% であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のフラックスフリーろう付用ブレイジングシート。
- [請求項6] 前記中間ろう材層のろう材に、質量%で、0.01～0.5% の Bi を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のフラックスフリーろう付用ブレイジングシート。

- [請求項7] 前記最表面ろう材層のろう材に、質量%で、0.01～0.5%のBiを含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のフラックスフリーろう付用ブレイジングシート。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のフラックスフリーろう付用ブレイジングシートを用いて、酸素濃度100ppm以下の非酸化性ガス雰囲気中で、フラックスを用いることなくアルミニウム部材同士の接合を行うことを特徴とするアルミニウム部材のフラックスフリーろう付方法。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載のフラックスフリーろう付用ブレイジングシートを用いて、酸素濃度100ppm以下の非酸化性ガス雰囲気中で、フラックスを用いることなくアルミニウム部材同士の接合を行うことを特徴とする熱交換器の製造方法。

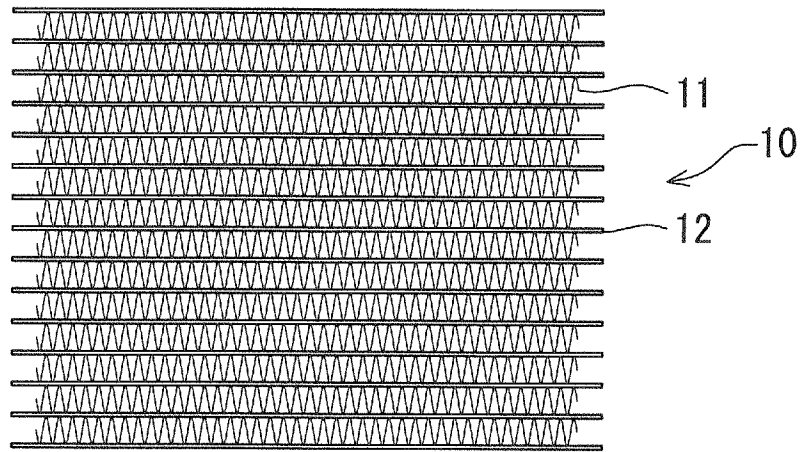
[図1]

1

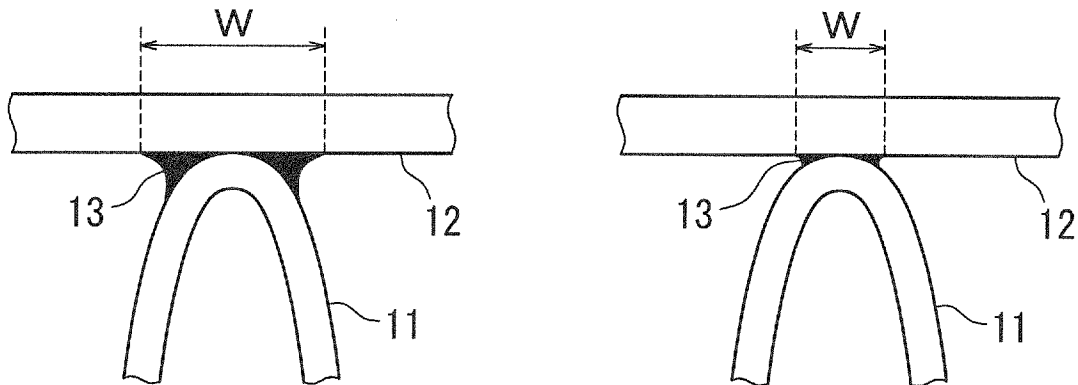
[図2]



[図3]



(a) ろう付評価モデル



(b) 接合部の幅評価位置

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. B23K35/28 (2006.01) i, B23K1/19 (2006.01) i, B23K35/14 (2006.01) i, B32B15/20 (2006.01) i, C22C21/00 (2006.01) i, B23K101/14 (2006.01) n, B23K103/10 (2006.01) n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. B23K35/28, B23K1/19, B23K35/14, 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 1971-2017 Registered utility model specifications of Japan 1996-2017 Published registered utility model applications of Japan 1994-2017 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.
A	JP 2014-155955 A (UACJ CORP.) 28 August 2014, claims (Family: none)	1-9
A	WO 2010/000666 A1 (ALERIS ALUMINUM KOBLENZ GMBH) 07 January 2010, claims & US 2011/0111254 A1 & CN 102089117 A	1-9
A	JP 4547032 B1 (MITSUBISHI ALUMINIUM) 22 September 2010, claims, paragraph [0028] (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 25 December 2017		Date of mailing of the international search report 09 January 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-528852 A (GRÄNGES SWEDEN AB) 01 October 2015, claims & WO 2013/180630 A1, claims & US 2015/0165564 A1 & CN 104395028 A	1-9
A	JP 2014-37576 A (UACJ CORP.) 27 February 2014, claims (Family: none)	1-9
P, A	JP 6055573 B1 (MITSUBISHI ALUMINIUM) 27 December 2016, claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B23K35/28(2006.01)i, B23K1/19(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, B23K101/14(2006.01)n, B23K103/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B23K35/28, B23K1/19, B23K35/14, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-155955 A (株式会社UACJ) 2014.08.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2010/000666 A1 (ALERIS ALUMINUM KOBLENZ GMBH) 2010.01.07, Claims & US 2011/0111254 A1 & CN 102089117 A	1-9
A	JP 4547032 B1 (三菱アルミニウム株式会社) 2010.09.22, 特許請求の範囲, [0028] (ファミリーなし)	1-9

☑ 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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 25.12.2017	国際調査報告の発送日 09.01.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 毅 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-528852 A (グランジェス・スウェーデン・アーベール) 2015. 10. 01, 特許請求の範囲 & WO 2013/180630 A1, Claims & US 2015/0165564 A1 & CN 104395028 A	1 - 9
A	JP 2014-37576 A (株式会社UACJ) 2014. 02. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9
P, A	JP 6055573 B1 (三菱アルミニウム株式会社) 2016. 12. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9