

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/029552 A1

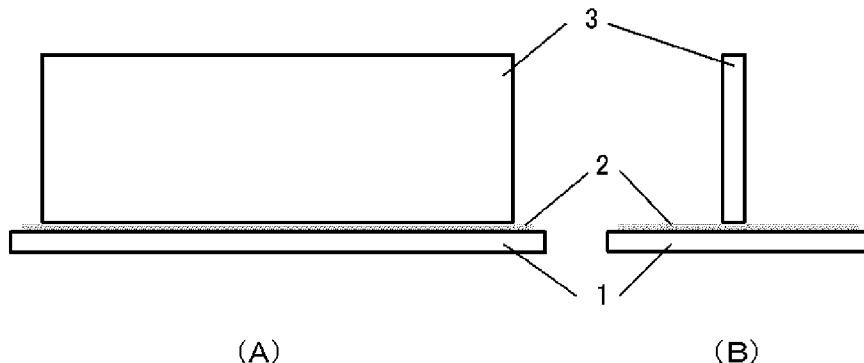
- (51) 国際特許分類:
B23K 1/19 (2006.01) *B23K 35/28* (2006.01)
B23K 3/06 (2006.01) *B23K 101/14* (2006.01)
B23K 31/02 (2006.01) *B23K 103/10* (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01) *C22C 18/00* (2006.01)
B23K 35/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066126
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 18 日(18.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-175601 2013 年 8 月 27 日(27.08.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 U A C J (UACJ CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山下 尚希 (YAMASHITA Naoki); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP). 久富 裕二 (HISATOMI Yuiji); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外 (AKATSUKA Kenji et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田 2-3-6 楓ビル 2 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR BRAZING ALUMINUM ALLOY MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING BRAZED STRUCTURE

(54) 発明の名称: アルミニウム合金材料のろう付け方法及びろう付け構造体の製造方法



(57) Abstract: The present invention is a method for brazing an aluminum alloy material without using flux, characterized in having the objective of forming a joint fillet having adequate joint strength, and in being "a method for brazing in which a metal powder is caused to adhere to the surface of the aluminum alloy material, and then, without using flux, is braze-heated in an atmosphere of inert gas or hydrogen gas, the aluminum alloy material containing 0.40-1.5 mass percent Mn with the balance being Al and unavoidable impurities, the metal powder including at least one element from among Si, Mg, Zn, and Al, the deposition amount of Si on the surface of the aluminum alloy material being 1.0-10.0 g/m², the deposition amount of Mg being 0.1-3.0 g/m², and the deposition amount of Zn being 1.0-5.0 g/m²."

(57) 要約: 本発明は、フラックスを使用しないアルミニウム合金材料のろう付け法において、十分な接合強度を持つ接合フィレットの形成を目的としており、「金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス又は水素ガス雰囲気中でろう付け加熱するろう付け方法であり、該アルミニウム合金材料は、0.40～1.5質量%のMnを含有し、残部がAl及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料であり、該金属粉末は、Si、Mg、Zn及びAlの元素のうちの少なくとも1種又は2種以上を含む金属粉末であり、該アルミニウム合金材料の表面へのSiの付着量が1.0～10.0 g/m²であり、Mgの付着量が0.1～3.0 g/m²であり、Znの付着量が1.0～5.0 g/m²であること」を特徴とする。

WO 2015/029552 A1

明 細 書

発明の名称：

アルミニウム合金材料のろう付け方法及びろう付け構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム合金材料のろう付け方法及びろう付け構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アルミニウムを用いてろう付け接合により製造されるものとして、アルミニウム製熱交換器がある。中でも、エバポレーター、コンデンサ、ヒータ、ラジエータ等の自動車用熱交換器には、一般に、軽量性と熱伝導性が良好なアルミニウム又はアルミニウム合金が使用されている。これらの熱交換器は、冷媒通路管とフィン及びヘッダ等の各部材が、所定構造に組み付けられた後に、炉中でろう付けすることにより接合される。

[0003] 従来、ろう付け法としては、被ろう付け構造体に予めフラックスを塗布し、不活性ガス雰囲気中でろう付けを行うフックスろう付け法と、フラックスを使用せずに真空中でろう付けを行う真空ろう付け法が、一般的に行われてきた。

[0004] フラックスろう付け法では、ろう付け時に熔融ろうの濡れを阻止してしまうアルミニウム材料表面の酸化皮膜を、破壊除去し且つ再酸化を防止するために、ろう付け前の材料表面に予めフッ化物系化合物等のフラックスを塗布する工程が必要なため、コスト上昇を招いている。また、塗布したフラックスは、ろう付け後も材料表面に残渣として存在するため、エバポレーターのように凝縮水を排出させるための表面処理が行われるものにおいては、残渣フラックスが表面処理性を低下させるので、表面処理前にフラックス残渣を除去することが必要となる。また、冷媒通路等が非常に微細な構造を有する場合は、残渣フラックスが、微細構造部を埋めてしまい、熱交換性能を低下させてしまう。

[0005] 更に、近年では環境負荷低減の観点から、自動車の燃費向上のために熱交換器にもより一層の軽量化が求められている。これには、各部材の薄肉化が必要となり、各部材に使用する材料の高強度化が必要となってくる。アルミニウム材料の高強度化にはMgを添加することが有効であるが、フッ化物系化合物を用いたフラックスろう付けの場合、Mgとフラックス中のFが反応して、 MgF_2 や $KMgF_3$ 等の高融点化合物を生成するため、フラックスの活性が低くなってしまい、ろう付け性が著しく悪くなる。そのため、Mgの添加が極少量に制限されるので、アルミニウム材料の高強度が制限されてしまう。高強度化のためには、Mg以外のCu、Si、Mn等の元素の添加も有効ではあるが、Mgほどの強度向上効果はなく、多量に添加すると固相線温度を低下させ、ろう付け中にアルミニウム材料が溶融してしまう危険がある。これらのことから、フラックスろう付け法で、高強度のアルミニウム材料をろう付けすることが困難であった。

[0006] 更に、フラックスは、ろう付け加熱炉の炉壁材や被ろう付け体を搬送するための治具を著しく劣化させてしまう。そのため、フラックスろう付け法では、炉壁や治具にフラックスに対して耐性が高い材料を用いることや、大きなメンテナンス費用が必要であった。

[0007] また、真空ろう付け法では、ろう材中のMgがろう付け加熱中に蒸発することで、酸化皮膜が破壊除去され、ろう付け後の再酸化が防がれる。このため、ろう材中に1～2%程度のMgを含有させることが必要である。真空ろう付け法では、ろう付けを行う雰囲気圧力を $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ 程度の真空にする必要があるため、拡散ポンプ等の高価な設備が必要となる。更に、アルミニウム材料中に添加したMgが、ろう付け加熱中に蒸発して減少するため、真空ろう付け法で、高強度のアルミニウム材料をろう付けすることが困難であった。更に、真空ろう付けでは、Znもろう付け加熱中に蒸発してしまうため、Znによる犠牲陽極効果を得ることができないため、耐食性を高めることも困難となっている。

[0008] そこで、フラックスを使用しないろう付け法として、例えば、特開平3-

1 3 2 9 4 号公報（特許文献 1）には、Al－Si 系合金粉末と Mg－Al 系合金粉末又は純 Mg 粉末とを特定の割合で配合した粉末混合物によるフラックスレスろう付け法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平 3－1 3 2 9 4 号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ところが、特許文献 1 のフラックスレスろう付け法であってもなお、更に、接合強度に優れる接合フィレットの形成方法が求められていた。

[0011] 従って、本発明の課題は、フラックスを使用しないアルミニウム合金材料のろう付け法において、十分な接合強度を持つ接合フィレットが形成される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] 本発明者らは、上記従来技術における課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、付着物が Si、Mg 及び Zn を必須元素として含み、且つ、これらの元素の付着量が、特定の付着量となるように、アルミニウム合金材料の表面に、金属粉末を付着させ、ろう付け加熱することにより、フラックスを使用することなく十分な接合強度を持つ接合フィレットが形成されることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明（1）は、金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス又は水素ガス雰囲気中でろう付け加熱するろう付け方法であり、

該アルミニウム合金材料は、0.40～1.5 質量%の Mn を含有し、残部が Al 及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料であり、

該金属粉末は、Si、Mg、Zn 及び Al の元素のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上を含む金属粉末であり、

該アルミニウム合金材料の表面へのS i の付着量が1.0～10.0 g/m²であり、M g の付着量が0.1～3.0 g/m²であり、Z n の付着量が1.0～5.0 g/m²であること、

を特徴とするアルミニウム合金材料のろう付け方法を提供するものである。

また、本発明（2）は、前記アルミニウム合金材料は、更に、3.0質量%以下のC u、1.2質量%以下のS i、及び5.0質量%以下のM gのうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする（1）のアルミニウム合金材料のろう付け方法を提供するものである。

また、本発明（3）は、前記アルミニウム合金材料は、更に、0.30質量%以下のT i、0.30質量%以下のZ r、及び0.10質量%以下のS rのうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする（1）又は（2）いずれかのアルミニウム合金材料のろう付け方法を提供するものである。

[0014] また、本発明（4）は、金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス雰囲気又は水素ガス中でろう付け加熱することにより、ろう付け構造体を得るろう付け構造体の製造方法であり、

該アルミニウム合金材料は、0.40～1.5質量%のM nを含有し、残部がA l及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料であり、

該金属粉末は、S i、M g、Z n及びA lの元素のうちの少なくとも1種又は2種以上を含む金属粉末であり、

該アルミニウム合金材料の表面へのS i の付着量が1.0～10.0 g/m²であり、M g の付着量が0.1～3.0 g/m²であり、Z n の付着量が1.0～5.0 g/m²であること、

を特徴とするろう付け構造体の製造方法を提供するものである。

また、本発明（5）は、前記アルミニウム合金材料は、更に、3.0質量%以下のC u、1.2質量%以下のS i、及び5.0質量%以下のM gのうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする（4）のろう付け構造体の製造方法を提供するものである。

また、本発明（６）は、前記アルミニウム合金材料は、更に、０．３０質量％以下のＴｉ、０．３０質量％以下のＺｒ、及び０．１０質量％以下のＳｒのうちの１種又は２種以上を含有することを特徴とする（４）又は（５）のろう付け構造体の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、フラックスを使用しないアルミニウム合金材料のろう付け法において、十分な接合強度を持つ接合フィレットが形成されるろう付け方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例及び比較例での逆Ｔ字ろう付け試験での試験片の組み付け態様を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のアルミニウム合金材料のろう付け方法は、金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス又は水素ガス雰囲気中でろう付け加熱するろう付け方法であり、

該アルミニウム合金材料は、０．４０～１．５質量％のＭｎを含有し、残部がＡｌ及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料であり、

該金属粉末は、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｚｎ及びＡｌの元素のうちの少なくとも１種又は２種以上を含む金属粉末であり、

該アルミニウム合金材料の表面へのＳｉの付着量が１．０～１０．０ｇ／ｍ²であり、Ｍｇの付着量が０．１～３．０ｇ／ｍ²であり、Ｚｎの付着量が１．０～５．０ｇ／ｍ²であること、

を特徴とするアルミニウム合金材料のろう付け方法である。

[0018] 本発明のアルミニウム合金材料のろう付け方法は、金属粉末をアルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス又は水素ガス雰囲気中でろう付け加熱を行い、アルミニウム合金材料をろう付けするろう付け方法である。

[0019] 本発明に係る金属粉末は、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｚｎ及びＡｌの元素のうちの少な

くとも1種又は2種以上を含む金属粉末である。具体的には、Siを含み残部不可避不純物からなる金属粉末、Mgを含み残部不可避不純物からなる金属粉末、Znを含み残部不可避不純物からなる金属粉末、Si、Mg及びZnのうちの2種以上を含む残部不可避不純物からなる合金粉末、Si、Mg及びZnのうちの少なくとも1種又は2種以上を含む残部Al及び不可避不純物からなるアルミニウム合金粉末である。また、本発明に係る金属粉末は、本発明の効果を損なわない範囲で、Si、Mg、Zn及びAl以外の元素を含んでいてもよい。つまり、本発明に係る金属粉末は、Si単体粉末、Mg単体粉末、Zn単体粉末、Al-Si合金粉末、Al-Mg合金粉末、Al-Zn合金粉末、Si-Mg合金粉末、Si-Zn合金粉末、Mg-Zn合金粉末、Al-Si-Mg合金粉末、Al-Si-Zn合金粉末、Al-Mg-Zn合金粉末、Si-Mg-Zn合金粉末、Al-Si-Mg-Zn合金粉末、あるいは、これらの粉末に、本発明の効果を損なわない範囲で、Si、Mg、Zn及びAl以外の元素が含まれている金属粉末である。

[0020] 本発明では、アルミニウム合金材料の表面に付着させる金属付着物全体中に、Si、Mg及びZnを必須元素として含有していればよい。アルミニウム合金材料の表面に付着させる金属粉末の組み合わせとしては、例えば、

Siを含み残部不可避不純物からなる金属粉末と、Mgを含み残部不可避不純物からなる金属粉末と、Znを含み残部不可避不純物からなる金属粉末との組み合わせ、

Siを含み残部Al及び不可避不純物からなるアルミニウム合金粉末と、Mgを含み残部Al及び不可避不純物からなるアルミニウム合金粉末と、Znを含み残部Al及び不可避不純物からなるアルミニウム合金粉末との組み合わせ、

Siを含み残部不可避不純物からなる金属粉末と、Mg及びZnを含み残部不可避不純物からなる合金粉末との組み合わせ、

Mgを含み残部不可避不純物からなる金属粉末と、Si及びZnを含み残部不可避不純物からなる合金粉末との組み合わせ、

Znを含み残部不可避不純物からなる金属粉末と、Si及びMgを含み残部不可避不純物からなる合金粉末との組み合わせ、

Si、Mg及びZnを含み残部Al及び不可避不純物からなるアルミニウム合金粉末、等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、アルミニウム合金材料の表面の金属付着物全体中に、Si、Mg及びZnが含まれる組み合わせであればよい。また、上記組み合わせでは、本発明の効果を損なわない範囲で、金属粉末が、Si、Mg、Zn及びAl以外の元素が含まれていてもよい。なお、金属付着物全体とは、アルミニウム合金材料の表面に付着させた金属の全体を指す。

[0021] アルミニウム合金材料の表面の金属付着物全体中に、Si、Mg、Zn及びAl以外の元素を含む場合、Si、Mg、Zn及びAl以外の元素の合計含有量は、金属付着物全体に対して、好ましくは5.0質量%以下、特に好ましくは1.0質量%以下である。言い換えると、アルミニウム合金材料の表面の金属付着物全体中、Si、Mg、Zn及びAlの合計含有量は、好ましくは95.0質量%以上、特に好ましくは99.0質量%以上である。

[0022] 金属付着物中のSiは、ろう付け中にAlと反応し、Al-Si合金共晶温度である577℃で溶融し、Al-Si合金溶融ろうとなる。Siは、単体元素粉末として存在していても、Siを含有する合金粉末として存在していてもよい。

[0023] 金属付着物中のMgは、Alよりも酸化物生成自由エネルギーが低く、ろう付け時にAl表面に存在する Al_2O_3 酸化皮膜を還元し、MgOとなる。MgOは、 Al_2O_3 の緻密な酸化皮膜に比べ、溶融ろうの濡れを阻害し難く、更に、 Al_2O_3 酸化皮膜中にMgOが生成、散在することで、 Al_2O_3 酸化皮膜破壊の起点ともなり、結果、Al-Si合金溶融ろうの濡れが進展し、ろう付けが可能となる。また、Mgは、Alと共晶反応して、Al-Si合金ろうが溶融する577℃よりも低い温度である450℃で溶融し、Al-Si合金溶融ろうの濡れ広がりを助長する。Mgは、単体元素粉末として存在していても、Mgを含有する合金粉末として存在していてもよい。

[0024] Znは、Alと共晶反応し、混合塗布されるSiやMgのAlとの共晶温度よりも低い381℃で溶融する。これにより、その後に共晶溶融するAl-Mg合金液相の濡れを助長し、MgによるAl₂O₃酸化皮膜の還元効果がより一層顕著になる。それと共に、その後に溶融するAl-Si合金溶融ろうの濡れ広がりも助長する。更には、Znは、ろう付け時にAl母材中に拡散して表層部に犠牲陽極層を形成し、ろう付け後のAl母材の耐食性向上に寄与する。Znは、単体元素粉末として存在していても、Znを含有する合金粉末として存在していてもよい。

[0025] そして、本発明では、金属付着物中にSi、Mg及びZnの3種の元素が全て共存することで、効果が得られ、フラックスを使用することなく、ろう付けすることが可能となる。

[0026] 金属粉末の粒径は、微細なほど好ましく、100μm以下が特に好ましく、30μm以下がより好ましい。このような微細な金属粉末は、アトマイズ法や粉碎法により製造される。

[0027] 本発明において、金属粉末が付着されるアルミニウム合金材料は、0.40～1.5質量%、好ましくは0.6質量%以上1.2質量%未満のMnを含有し、残部がAl及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料である。Mnを含有しないアルミニウム合金材料では、高強度を得ることは困難である。アルミニウム合金材料がMnを含有することにより、Al母材相にMnが固溶し、固溶強化により高強度を得ることができる。アルミニウム合金材料中のMn含有量が、上記範囲未満だと、固溶強化の効果が小さくなる。また、アルミニウム合金材料中のMn含有量が、上記範囲を超えると、鑄造時に割れが生じたり、巨大晶出物が生成したりして、健全な材料の製造が困難となり、また、押出材では著しく押出性が低下するなどして生産性が著しく低下する。

[0028] アルミニウム合金材料は、更に、3.0質量%以下、好ましくは2.5質量%以下のCuを含有することができる。アルミニウム合金材料がCuを含有することにより、アルミニウム合金材料の強度が向上する。更に、Cuを

含有することで、固相線温度が低下し、溶融ろうの濡れ広がりを助長する。更には、例えば、フィン材などの粉末塗布面に接合される部材との接合部フィレットに、塗布した粉末から拡散したZnが濃縮して電位が卑化し、その後の使用環境にて早期腐食することが懸念されるが、Cuはこの接合部フィレットに拡散し電位を貴化する効果がある。アルミニウム合金材料中のCu含有量が、上記範囲を超えると、固相線温度の低下が顕著となり、ろう付け時に溶融する恐れがある。

[0029] アルミニウム合金材料は、更に、1.2質量%以下、好ましくは1.0質量%以下のSiを含有することができる。アルミニウム合金材料がSiを含有することにより、アルミニウム合金材料の強度が向上する。更に、Siを含有することで、固相線温度が低下し、溶融ろうの濡れ広がりを助長する。アルミニウム合金材料中のSi含有量が、上記範囲を超えると、固相線温度の低下が顕著となり、ろう付け時に溶融する恐れがある。

[0030] アルミニウム合金材料は、更に、5.0質量%以下、好ましくは4.0質量%以下のMgを含有することができる。アルミニウム合金材料がMgを含有することにより、アルミニウム合金材料の強度が向上する。更に、Mgを含有することで、固相線温度が低下し、溶融ろうの濡れ広がりを助長する。アルミニウム合金材料中のMg含有量が、上記範囲を超えると、固相線温度の低下が顕著となり、ろう付け時に溶融する恐れがある。

[0031] アルミニウム合金材料は、Cu、Si及びMgのうちの1種を含有しても、2種以上を含有してもよく、これらの元素を2種以上含有する場合は、複合的に効果が得られる。

[0032] アルミニウム合金材料は、更に、0.3質量%以下、好ましくは0.05～0.2質量%のTiを含有することができる。Tiは、アルミニウム合金材料中にTiの高濃度の領域と低濃度の領域を形成し、これらの領域が材料の肉厚方向に交互に層状に分布し、Tiが低濃度の領域は高濃度の領域に比べ、優先的に腐食するために、腐食形態が層状になり、肉厚方向への腐食の進行が抑制される。これにより、耐孔食性及び耐粒界腐食性が向上する。更

に、アルミニウム合金材料がTiを含有することにより、常温及び高温での強度が向上する。アルミニウム合金材料中のTi含有量が、上記範囲を超えると、 casting時に巨大晶出物が生成し、健全な材料の製造が困難となる。

[0033] アルミニウム合金材料は、更に、0.3質量%以下のZrを含有することができる。アルミニウム合金材料がZrを含有することにより、ろう付け加熱時に再結晶する際の再結晶粒が粗大化する。それにより、母材の粒界密度を低下させることができ、Al-Si合金液相ろうが、母材の結晶粒界へ浸透することを抑制でき、粒界への優先的な腐食が生じることを抑制することができる。アルミニウム合金材料中のZr含有量が、上記範囲を超えると、 casting時に割れが生じたり、巨大晶出物が生成し、健全な材料の製造が困難となる。

[0034] アルミニウム合金材料は、更に、0.1質量%以下のSrを含有することができる。アルミニウム合金材料がSrを含有することにより、ろう付け時に生じたAl-Si合金液相ろうが冷却時に凝固する際、晶出する共晶組織が微細化され分散する。これにより、材料表面のアノードサイトとなる共晶組織が分散されるため、腐食が均一に分散し面状の腐食形態になり耐食性が向上する。アルミニウム合金材料中のSr含有量が、上記範囲を超えると、Al-Si-Sr系化合物が晶出し、共晶組織が微細化しない。

[0035] アルミニウム合金材料は、Ti、Zr及びSrのうちの1種を含有しても、2種以上を含有してもよく、これらの元素を2種以上含有する場合は、複合的に効果が得られる。

[0036] アルミニウム合金材料の形態は、特に制限されず、圧延材でも押出材でも casting材でも鍛造材でもよい。圧延材の場合は、クラッド材でもよい。形状は、単純な板形状であっても、板材を曲成したものや、プレス成型したものであってもよい。切削加工したものであってもよい。押出材の場合は、多穴管でもよいし、管材、型材、棒材でもよい。

[0037] そして、本発明では、先ず、金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させる。

[0038] 本発明において、金属粉末をアルミニウム合金材料の表面に付着させる方法としては、特に制限されず、例えば、金属粉末と、バインダーと、を含有する塗布剤を、アルミニウム合金材料の表面に塗布する方法（以下、付着方法（１）とも記載する。）、金属粉末をアルミニウム合金材料の表面にコールドスプレーする方法（以下、付着方法（２）とも記載する。）、金属粉末をアルミニウム合金材料の表面に溶射する方法（以下、付着方法（３）とも記載する。）が挙げられる。

[0039] 付着方法（１）に係る塗装剤は、金属粉末と、バインダーと、を含有する。塗装剤に含有されているバインダーは、金属粉末をアルミニウム合金材料の表面に付着させるためのものであり、特に制限されないが、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂が挙げられる。塗装剤中のバインダーの含有量は、塗装剤全体に対して１０～５０質量％が好ましい。塗装剤中のバインダーの含有量が、上記範囲未満だと、金属粉末の密着性が劣って、金属粉末が飛散し易くなり、また、上記範囲を超えると、バインダーの使用量が多くなって、不経済であると共に、ろう付け性が低下し易い。

[0040] 付着方法（１）に係る塗装剤は、流動性を向上させるために、アルコール等の溶剤を含有することができる。塗装剤が溶剤を含有することにより、塗膜の均一性が向上し、塗布速度も向上する。また、塗装剤は、必要に応じ、反応抑制剤、沈降防止剤を含有することができる。

[0041] 付着方法（２）としては、加速用ガスとともにアルミニウム合金の表面に金属粉末を吹き付けるコールドスプレー法が用いられる。コールドスプレーにおける金属粉末の加速用ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスや空気が使用される。コールドスプレーにおける粒子速度（アルミニウム合金の表面に対する金属粉末の衝突速度）が低過ぎると、アルミニウム合金の表面に付着する金属粉末の付着率が低下するため、粒子速度を２０００ｍ／秒以上とすることが好ましい。そのためには、加速用ガスの圧力は、０．５～３ＭＰａの範囲に設定することが好ましい。

[0042] 付着方法（３）としては、金属粉末を溶融させながらアルミニウム合金の

表面に吹き付ける溶射法が用いられる。金属粉末を溶融させる方法としては、金属粉末を混合させた可燃性ガスや燃料を燃焼させながらアルミニウム合金の表面に吹き付けるフレイム溶射法や、キャリアガスに混合した金属粉末を、溶射ガンに設置した電極間で発生させたアーク放電部を通過させて、金属粉末を溶融させるアーク溶射法があるが、フレイム溶射法では燃焼させるための酸素により金属粉末が酸化してしまうおそれがあるため、不活性ガスをキャリアガスとしたアーク溶射法が好ましい。溶射雰囲気温度は $2000 \sim 4000^{\circ}\text{C}$ が好ましく、溶射法における粒子速度（アルミニウム合金の表面に対する溶融した金属粉末の衝突速度）は $500 \sim 1000 \text{ m/秒}$ が好ましい。 500 m/秒 未満では溶融した金属粉末が十分にアルミニウム合金と衝突できずに付着率が低下し、 1000 m/秒 を超えると、金属粉末が加熱される時間が短くなりすぎて十分に溶融できなくなり、金属粉末の付着率が低下する。

[0043] 本発明では、金属粉末をアルミニウム合金材料に付着させるときに、アルミニウム合金材料の表面へのS i 元素の付着量が $1.0 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ となり、M g 元素の付着量が $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ となり、且つ、Z n 元素の付着量が $1.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ となるように、アルミニウム合金材料の表面に金属粉末を付着させる。

[0044] アルミニウム合金材料の表面へのS i の付着量は、 $1.0 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ である。S i の付着量が、上記範囲未満だと、生成する溶融ろう量が不足し、健全なフィレットが形成されず、また、上記範囲を超えると、A l 母材の溶融が顕著になり、健全なろう付け状態が得られない。

[0045] アルミニウム合金材料の表面へのM g の付着量は、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である。M g の付着量が、上記範囲未満だと、 Al_2O_3 酸化皮膜を破壊する効果が低くなるとともに、ろう付け時にA l 母材中に拡散して固溶硬化あるいはS i、Z n との析出硬化に寄与する効果も低くなる。また、M g の付着量が、上記範囲を超えると、生成するM

g Oが多くなり過ぎて、Mgの効果が減退する。

[0046] アルミニウム合金材料の表面へのZnの付着量は、 $1.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ である。Znの付着量が、上記範囲未満だと、Znが不足してZnの効果が低くなるとともに、ろう付け時にAl母材中に拡散して犠牲陽極層を形成する効果も低くなる。また、Znの付着量が、上記範囲を超えると、表面のZn濃度が高くなり、母材又は接合部の耐食性の低下を招く。

[0047] アルミニウム合金材料の表面へのSi、Mg及びZnの合計付着量は、 $2.1 \sim 18 \text{ g/m}^2$ である。Si、Mg及びZnの合計付着量が、上記範囲未満だと、Si、Mg又はZnのいずれかの付着量が下限値をはずれるため、ろう付け性又は犠牲陽極性が不十分となり、また、上記範囲を超えると、塗膜の厚さが厚くなり過ぎ、熱交換器として組み付けてろう付けした場合、縮み量が大きくなり、コアの変形や接合不良が生じ易くなる。

[0048] アルミニウム合金材料の表面へのSi、Mg及びZnの付着量は、塗装剤中の金属粉末の含有量、含有量比、金属粉末が合金粉末の場合は合金中の成分比、塗装剤の塗膜厚さ等により、適宜調節される。

[0049] 本発明では、次いで、塗装剤が塗布されたアルミニウム合金材料を、不活性ガス又は水素ガス雰囲気中で、ろう付け加熱して、ろう付けを行う。このとき、本発明では、フラックスを使用しないで、ろう付けを行う。

[0050] ろう付けの雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気又は水素ガス雰囲気である。また、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は、 50 ppm 以下、好ましくは 20 ppm である。不活性ガス雰囲気中の酸素濃度が、上記範囲を超えると、雰囲気中の酸素により材料表面の酸化が進展し、ろう付け性を低下させる。

[0051] ろう付け加熱条件は、特に制限されず、適宜選択される。なお、ろう付け加熱条件を調節することにより、次のような特性を得ることができる。

(1) ろう付け加熱保持時間を短くすることにより、ろう付け時に雰囲気中の酸素による酸化を抑制でき、ろう付け性を向上させることができる。

(2) ろう付け加熱保持時間を長くすることにより、金属付着物中のS i、M g、Z nのアルミニウム合金母材への拡散が進展し、固溶硬化を促進させることができる。更に、ろう付け加熱後の冷却速度を高くすることにより、溶体化処理後焼き入れすることができ、併せてアルミニウム合金母材中に含有されているC u、S i、M gも、溶体化処理後焼き入れすることができる。その結果、A l－C u系化合物、A l－C u－M g系化合物、M g－S i系化合物、M g－Z n系化合物などの析出による時効硬化を得ることができる。

[0052] 本発明のろう付け構造体の製造方法は、本発明のアルミニウム合金材料のろう付け方法により、アルミニウム合金材料をろう付けして、ろう付け構造体を得る方法であり、金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス雰囲気中でろう付け加熱することにより、ろう付け構造体を得るろう付け構造体の製造方法であり、

該アルミニウム合金材料は、0.40～1.5質量%のM nを含有し、残部がA l及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料であり、

該金属粉末は、S i、M g、Z n及びA lの元素のうちの少なくとも1種又は2種以上を含む金属粉末であり、

該アルミニウム合金材料の表面へのS iの付着量が1.0～10.0g/m²であり、M gの付着量が0.1～3.0g/m²であり、Z nの付着量が1.0～5.0g/m²であること、

を特徴とするろう付け構造体の製造方法である。

[0053] 本発明において、ろう付け構造体とは、アルミニウム合金材料をろう付けすることによって得られるものを指す。

[0054] 本発明のろう付け構造体の製造方法に係る金属粉末、その付着量及び付着方法、アルミニウム合金材料並びにろう付け方法は、本発明のアルミニウム合金材料のろう付け方法に係る金属粉末、その付着量及び付着方法、アルミニウム合金材料並びにろう付け方法と同様である。

[0055] 以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明し、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、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例

[0056] (実施例及び比較例)

<試験材の作製>

実施例として、表 1 に示す組成を有するスラブを鑄造した。また、比較例として、表 2 に示す組成を有するスラブを鑄造した。これらのスラブに、均質化处理、熱間圧延、冷間圧延を行い、0.5 mm の厚さまで圧延した後、焼鈍して、アルミニウム合金試験材を得た。なお、比較例の S、U、Z については、試験材を製造することができなかった。表 1 及び表 2 に示す数値は、質量%である。

[0057] [表1]

材料	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Sr	Zr	Ti	
A	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0	0	残部Al
B	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0	0.20	残部Al
C	0.05	0.15	2.5	1.2	0	0	0	0	残部Al
D	0.05	0.15	2.5	1.2	0	0	0	0.20	残部Al
E	1	0.15	0	1.2	0	0	0	0	残部Al
F	1	0.15	0	1.2	0	0	0	0.20	残部Al
G	0.05	0.15	0	1.2	4	0	0	0	残部Al
H	0.05	0.15	0	1.2	4	0	0	0.20	残部Al
I	0.05	0.15	0	1.2	0	0.03	0	0	残部Al
J	0.05	0.15	0	1.2	0	0.03	0	0.20	残部Al
K	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0.15	0	残部Al
L	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0.15	0.20	残部Al
M	1	0.15	2.5	1.2	4	0.03	0.15	0	残部Al
N	1	0.15	2.5	1.2	4	0.03	0.15	0.20	残部Al
O	0.05	0.15	0	0.40	0	0	0	0.20	残部Al
P	0.05	0.15	0	1.4	0	0	0	0.20	残部Al
Q	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0	0.07	残部Al
R	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0	0.25	残部Al

[0058]

[表2]

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Sr	Zr	Ti		
S	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0	0.35	残部Al	製造困難
T	0.05	0.15	0	0.3	0	0	0	0.20	残部Al	
U	0.05	0.15	0	1.8	0	0	0	0.20	残部Al	製造困難
V	0.05	0.15	4	1.2	0	0	0	0.20	残部Al	
W	1.5	0.15	0	1.2	0	0	0	0.20	残部Al	
X	0.05	0.15	0	1.2	6	0	0	0	残部Al	
Z	0.05	0.15	0	1.2	0	0	0.35	0	残部Al	製造困難

[0059] <試験 1>

表3及び表4に示す金属粉末を混合し、塗装剤中のアクリル樹脂系バインダーの含有量が30質量%となるように、アクリル系バインダーを混合して、塗装剤を調製した。次いで、図1に示すように、試験材（水平板）1の片面表面に、塗装剤2を塗布した。乾燥後、試験材1の塗布面の中央に垂直に、垂直板3を組み付け、逆T字ろう付け試験体を作成し、ろう付け試験を実施した。垂直板には、材料Aを用いた。水平に設置する試験板の寸法は、25mm幅×60mm長さであり、垂直に組み付ける材料Aは、25mm幅×55mm長さであった。なお、図1中、（A）は正面図であり、（B）は側面図である。また、試験材（水平板）については塗布前に脱脂を行い、垂直板については組み付け前に脱脂を行った。

次いで、ろう付け加熱を、表5に示す雰囲気中で、最高到達温度600℃で3分間保持して行った。

加熱後の逆T字ろう付け試験体について、接合の有無、フィレット形成の有無及び母材溶融の有無を確認した。その結果を表5に示す。なお、接合できてフィレット形成が十分で、母材溶融がなかったものを良好「○」とし、未接合又は母材溶融が見られたものを不良「×」とし、フィレット形成が不十分だったものを「△」とした。

[0060]

[表3]

塗装剤 記号	試験材	単体粉末またはAl合金粉末の付着量						全 付 着 量	元素付着量 (g/m ²)		
		Si単体又は Si-Al合金		Mg単体又は Mg-Al合金		Zn単体又は Zn-Al合金			Si	Mg	Zn
		S i 濃度 (%) ¹⁾	付着量 (g/m ²)	M g 濃度 (%) ¹⁾	付着量 (g/m ²)	Z n 濃度 (%) ¹⁾	付着量 (g/m ²)				
a	A	100	1	1	10	10	10	21	1	0.1	1
b	A	50	2	1	10	50	8	20	1	0.1	4
c	A	10	10	30	5	10	10	25	1	1.5	1
d	A	10	10	30	5	50	8	23	1	1.5	4
e	A	100	5	1	10	10	10	25	5	0.1	1
f	A	50	10	1	10	50	8	28	5	0.1	4
g	A	100	5	30	5	10	10	20	5	1.5	1
h	A	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
i	B	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
j	C	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
k	D	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
l	E	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
m	F	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
n	G	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
o	H	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
p	I	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
q	J	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
r	K	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
s	L	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
t	M	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
u	N	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
v	A	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
w	A	100	5	30	5	100	4	14	5	1.5	4
x	A	50	10	100	2	100	4	16	5	2	4
y	A	100	5	100	2	100	4	11	5	2	4
z	O	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
aa	P	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
ab	Q	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
ac	R	100	5	30	5	50	8	18	5	1.5	4
ad	A	10	5	100	2	100	4	11	0.5	2	4
ae	A	100	12	100	2	100	4	18	12	2	4
af	A	100	5	1	5	100	4	14	5	0.05	4
ag	A	100	5	100	4	100	4	13	5	4	4
ah	A	100	5	100	2	5	10	17	5	2	0.5
ai	A	100	5	100	2	100	6	13	5	2	6
aj	T	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
ak	V	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
al	W	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4
am	X	50	10	30	5	50	8	23	5	1.5	4

1) 金属粉末中のSi濃度、Mg濃度、Zn濃度

[0061]

[表4]

塗装剤 記号	試験材	Si, Mg, Znを2種以上含む合金粉末の付着量				全 付 着 量	元素付着量 (g/m ²)		
		単体又は合金		単体又は合金			Si	Mg	Zn
		粉末成分 (%) ¹⁾	付着量 (g/m ²)	粉末成分 (%) ¹⁾	付着量 (g/m ²)				
ba	A	100Si	5	30Mg-70Zn	5	10	5	1.5	3.5
bb	A	100Mg	1.5	59Si-41Zn	2.55	4.05	5	1.5	3.5
bc	A	100Zn	3.5	77Si-23Mg	1.95	5.45	5	1.5	3.5
bd	A	100Si	5	50Al-15Mg-35Zn	10	15	5	1.5	3.5
be	A	100Mg	1.5	50Al-29Si-21Zn	5.1	6.6	5	1.5	3.5
bf	A	100Zn	3.5	50Al-38Si-12Mg	3.9	7.4	5	1.5	3.5
bg	A	50Al-50Si	10	30Mg-70Zn	5	15	5	1.5	3.5
bh	A	90Al-10Mg	15	59Si-41Zn	2.55	17.55	5	1.5	3.5
bi	A	50Al-50Zn	7	77Si-23Mg	1.95	18.95	5	1.5	3.5
bj	A	50Al-50Si	10	50Al-15Mg-35Zn	10	20	5	1.5	3.5
bk	A	90Al-10Mg	15	50Al-29Si-21Zn	5.1	20.1	5	1.5	3.5
bl	A	50Al-50Zn	7	50Al-38Si-12Mg	5	12	5	1.5	3.5
bm	A	50Si-35Zn-15Mg	10	30Mg-70Zn	5	15	5	1.5	3.5
bn	A	50Al-25Si -17.5Mg-7.5Zn	20	59Si-41Zn	2.55	22.55	5	1.5	3.5

1) 金属粉末中のSi濃度、Mg濃度、Zn濃度

[0062]

[表5]

逆T字 試験体 記号	塗 装 剤 記 号	試 験 材	元素付着量 (g/m ²)			雰囲気	酸素 濃度 (ppm)	結果			判定
			Si	Mg	Zn			接合 有無	フィレット 形成状況	母材 溶融	
1	a	A	1	0.1	1	N2	20	接合	形成十分	なし	○
2	b	A	1	0.1	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
3	c	A	1	1.5	1	N2	20	接合	形成十分	なし	○
4	d	A	1	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
5	e	A	5	0.1	1	N2	20	接合	形成十分	なし	○
6	f	A	5	0.1	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
7	g	A	5	1.5	1	N2	20	接合	形成十分	なし	○
8	h	A	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
9	i	B	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
10	j	C	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
11	k	D	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
12	l	E	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
13	m	F	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
14	n	G	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
15	o	H	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
16	p	I	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
17	q	J	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
18	r	K	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
19	s	L	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
20	t	M	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
21	u	N	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
22	v	A	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
23	w	A	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
24	x	A	5	2	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
25	y	A	5	2	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
26	z	O	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
27	aa	P	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
28	ab	Q	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○
29	ac	R	5	1.5	4	N2	20	接合	形成十分	なし	○

[0063]

[表6]

逆T字 試験体 記号	塗 装 剤 記 号	試 験 材	元素付着量 (g/m ²)			雰囲気	酸素 濃度 (ppm)	結果			判 定
			Si	Mg	Zn			接合有 無	フィレット 形成状況	母材 溶融	
30	ad	A	0.5	2	4	N ₂	20	未接合	未形成	なし	×
31	ae	A	12	2	4	N ₂	20	接合	形成十分	溶融	×
32	af	A	5	0.05	4	N ₂	20	未接合	形成不十分	なし	×
33	ag	A	5	4	4	N ₂	20	接合	形成不十分	なし	△
34	ah	A	5	2	0.5	N ₂	20	未接合	未形成	なし	×
35	ai	A	5	2	6	N ₂	20	接合	形成十分	溶融	×
36	aj	T	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
37	ak	V	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	溶融	×
38	al	W	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	溶融	×
39	am	X	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	溶融	×
40	h	A	5	1.5	4	N ₂	100	未接合	未形成	なし	×
41	h	A	5	1.5	4	Ar	20	接合	形成十分	なし	○
42	h	A	5	1.5	4	H ₂	20	接合	形成十分	なし	○
43	ba	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
44	bb	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
45	bc	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
46	bd	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
47	be	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
48	bf	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
49	bg	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
50	bh	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
51	bi	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
52	bj	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
53	bk	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
54	bl	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
55	bm	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○
56	bn	A	5	1.5	4	N ₂	20	接合	形成十分	なし	○

[0064] <試験2>

試験1で結果が良好だった逆T字ろう付け試験体について、SWAAT試験を実施し耐食性を評価した。SWAAT試験は、ASTM-G83-A3に準拠した。試験では、試験体の裏面と端部をマスキングして行った。試験期間は40日間とし、塗布面の腐食深さと継手部フィレットの腐食を調査した。その結果を表7に示す。塗布面の腐食深さが0.2mm以下で、フィレット腐食がない又は軽微なものを良好「○」とし、腐食深さが0.2mmを超えるもの、又はフィレット腐食が顕著なものを中程度「△」とし、腐食深さが0.2mmを超え且つフィレット腐食が顕著なものを不良「×」とした

[0065] [表7]

逆T字 試験体 記号	塗装剤 記号	試 験 材	塗布量 (g/m ²)			雰 囲 気	酸素 濃度 (ppm)	接合性	結果		判定
			Si	Mg	Zn				塗装面 腐食深さ (mm)	フ illet 腐食	
1	a	A	1	0.1	1	N2	20	○	0.11	なし	○
2	b	A	1	0.1	4	N2	20	○	0.09	軽微	○
3	c	A	1	1.5	1	N2	20	○	0.12	なし	○
4	d	A	1	1.5	4	N2	20	○	0.09	軽微	○
5	e	A	5	0.1	1	N2	20	○	0.16	なし	○
6	f	A	5	0.1	4	N2	20	○	0.11	軽微	○
7	g	A	5	1.5	1	N2	20	○	0.17	なし	○
8	h	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.11	軽微	○
9	i	B	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
10	j	C	5	1.5	4	N2	20	○	0.16	なし	○
11	k	D	5	1.5	4	N2	20	○	0.14	なし	○
12	l	E	5	1.5	4	N2	20	○	0.11	軽微	○
13	m	F	5	1.5	4	N2	20	○	0.11	軽微	○
14	n	G	5	1.5	4	N2	20	○	0.12	軽微	○
15	o	H	5	1.5	4	N2	20	○	0.11	軽微	○
16	p	I	5	1.5	4	N2	20	○	0.08	軽微	○
17	q	J	5	1.5	4	N2	20	○	0.07	軽微	○
18	r	K	5	1.5	4	N2	20	○	0.09	軽微	○
19	s	L	5	1.5	4	N2	20	○	0.08	軽微	○
20	t	M	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	なし	○
21	u	N	5	1.5	4	N2	20	○	0.09	なし	○
22	v	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
23	w	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
24	x	A	5	2	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
25	y	A	5	2	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
26	z	O	5	1.5	4	N2	20	○	0.12	軽微	○
27	aa	P	5	1.5	4	N2	20	○	0.12	軽微	○
28	ab	Q	5	1.5	4	N2	20	○	0.13	軽微	○
29	ac	R	5	1.5	4	N2	20	○	0.08	軽微	○
36	aj	T	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
41	h	A	5	1.5	4	Ar	20	○	0.1	軽微	○
42	h	A	5	1.5	4	H2	20	○	0.1	軽微	○
43	ba	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
44	bb	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
45	bc	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
46	bd	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
47	be	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
48	bf	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
49	bg	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
50	bh	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
51	bi	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
52	bj	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
53	bk	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
54	bl	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
55	bm	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○
56	bn	A	5	1.5	4	N2	20	○	0.1	軽微	○

[0066] 試験1で結果が良好であった試験材と塗装剤の組み合わせで、試験材の片

面表面に、35mm幅×200mm長さ寸法に、塗装剤を塗布した。次いで、ろう付け加熱を、表8に示す雰囲気中で、最高到達温度600℃で3分間保持して行った後、表8に示す冷却速度で冷却した。

ろう付け加熱後、室温で2週間保管し、JIS5号試験片に成形して、引張試験を行った。その結果を表8に示す。

[0067] [表8]

試験片 記号	塗装剤 記号	試験 材	塗布量 (g/m ²)			雰 囲 気	酸素 濃度 (ppm)	接合性	耐食性	ろう付け後引張強度 (MPa)		判 定
			Si	Mg	Zn					冷却速度 75℃/min	冷却速度 10℃/min	
1	a	A	1	0.1	1	N2	20	○	○	130	125	○
2	b	A	1	0.1	4	N2	20	○	○	135	130	○
3	c	A	1	1.5	1	N2	20	○	○	165	155	○
4	d	A	1	1.5	4	N2	20	○	○	170	160	○
5	e	A	5	0.1	1	N2	20	○	○	128	127	○
6	f	A	5	0.1	4	N2	20	○	○	131	132	○
7	g	A	5	1.5	1	N2	20	○	○	180	163	○
8	h	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	180	160	○
9	i	B	5	1.5	4	N2	20	○	○	185	165	○
10	j	C	5	1.5	4	N2	20	○	○	250	190	○
11	k	D	5	1.5	4	N2	20	○	○	255	195	○
12	l	E	5	1.5	4	N2	20	○	○	190	160	○
13	m	F	5	1.5	4	N2	20	○	○	195	165	○
14	n	G	5	1.5	4	N2	20	○	○	320	300	○
15	o	H	5	1.5	4	N2	20	○	○	325	305	○
16	p	I	5	1.5	4	N2	20	○	○	181	158	○
17	q	J	5	1.5	4	N2	20	○	○	186	163	○
18	r	K	5	1.5	4	N2	20	○	○	180	159	○
19	s	L	5	1.5	4	N2	20	○	○	185	164	○
20	t	M	5	1.5	4	N2	20	○	○	350	310	○
21	u	N	5	1.5	4	N2	20	○	○	355	315	○
22	v	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	135	130	○
23	w	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	135	130	○
24	x	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	135	130	○
25	y	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	135	130	○
26	z	O	5	1.5	4	N2	20	○	○	122	120	○
27	aa	P	5	1.5	4	N2	20	○	○	145	140	○
28	ab	Q	5	1.5	4	N2	20	○	○	135	130	○
29	ac	R	5	1.5	4	N2	20	○	○	135	130	○
36	aj	T	5	1.5	4	N2	20	○	○	115	110	△
41	h	A	5	1.5	4	Ar	20	○	○	185	166	○
42	h	A	5	1.5	4	H2	20	○	○	184	165	○
43	ba	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
44	bb	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
45	bc	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
46	bd	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
47	be	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
48	bf	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
49	bg	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
50	bh	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
51	bi	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
52	bj	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
53	bk	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
54	bl	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
55	bm	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○
56	bn	A	5	1.5	4	N2	20	○	○	130	125	○

[0068] 本発明のろう付け方法によりろう付けしたもののうち、接合性良好に加えて塗装面及び継手部フィレットの両方で耐食性良好であったものについては、高強度が得られた。ろう付け時の冷却速度が速い場合は、その過程で焼き入れされ、室温時効により高強度が得られた。一方、冷却速度が遅い場合でも固溶硬化による強度向上が見られた。

以上より、本発明のろう付け方法は、不活性ガス又は水素ガス雰囲気中でフラックスを使用せずにろう付けした場合に、接合性に優れることが分かった。また、ろう付けにより得られるろう付け構造体の塗装面及び継手部フィレットの耐食性も優れることが分かった。さらに、ろう付け後においても高強度が達成された。

請求の範囲

- [請求項1] 金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス又は水素ガス雰囲気中でろう付け加熱するろう付け方法であり、
- 該アルミニウム合金材料は、0.40～1.5質量%のMnを含有し、残部がAl及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料であり、
- 該金属粉末は、Si、Mg、Zn及びAlの元素のうちの少なくとも1種又は2種以上を含む金属粉末であり、
- 該アルミニウム合金材料の表面へのSiの付着量が1.0～10.0g/m²であり、Mgの付着量が0.1～3.0g/m²であり、Znの付着量が1.0～5.0g/m²であること、
- を特徴とするアルミニウム合金材料のろう付け方法。
- [請求項2] 前記金属粉末と、バインダーと、を含有する塗装剤を、前記アルミニウム合金材料の表面に塗布することにより、前記金属粉末を前記アルミニウム合金の表面に付着させることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム合金材料のろう付け方法。
- [請求項3] 前記アルミニウム合金材料は、更に、3.0質量%以下のCu、1.2質量%以下のSi、及び5.0質量%以下のMgのうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1又は2いずれか1項記載のアルミニウム合金材料のろう付け方法。
- [請求項4] 前記アルミニウム合金材料は、更に、0.30質量%以下のTi、0.30質量%以下のZr、及び0.10質量%以下のSrのうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のアルミニウム合金材料のろう付け方法。
- [請求項5] ろう付け加熱の雰囲気が、窒素ガス又はアルゴンガス雰囲気であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のアルミニウム合金材料のろう付け方法。

[請求項6] 前記不活性ガス又は水素ガス雰囲気中の酸素濃度が、50ppm以下であることを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載のアルミニウム合金材料のろう付け方法。

[請求項7] 金属粉末を、アルミニウム合金材料の表面に付着させ、次いで、フラックスを使用しないで不活性ガス雰囲気又は水素ガス中でろう付け加熱することにより、ろう付け構造体を得るろう付け構造体の製造方法であり、

該アルミニウム合金材料は、0.40～1.5質量%のMnを含有し、残部がAl及び不可避不純物からなるアルミニウム合金材料であり、

該金属粉末は、Si、Mg、Zn及びAlの元素のうちの少なくとも1種又は2種以上を含む金属粉末であり、

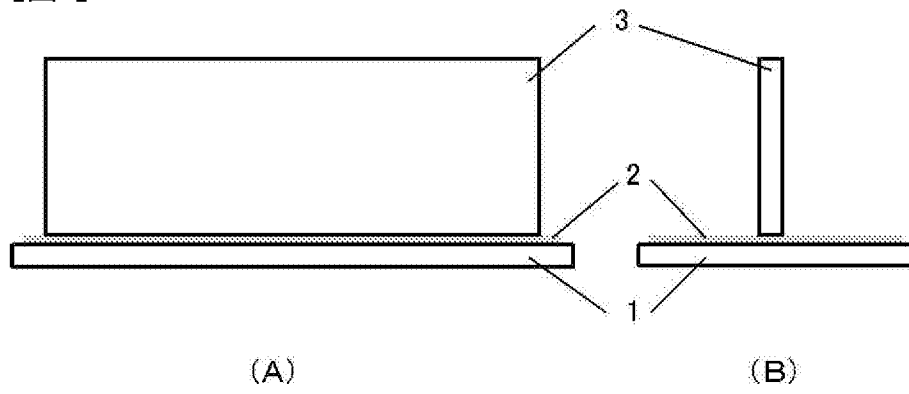
該アルミニウム合金材料の表面へのSiの付着量が1.0～10.0g/m²であり、Mgの付着量が0.1～3.0g/m²であり、Znの付着量が1.0～5.0g/m²であること、を特徴とするろう付け構造体の製造方法。

[請求項8] 前記金属粉末と、バインダーと、を含有する塗装剤を、前記アルミニウム合金材料の表面に塗布することにより、前記金属粉末を前記アルミニウム合金の表面に付着させることを特徴とする請求項7記載のろう付け構造体の製造方法。

[請求項9] 前記アルミニウム合金材料は、更に、3.0質量%以下のCu、1.2質量%以下のSi、及び5.0質量%以下のMgのうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項7又は8いずれか1項記載のろう付け構造体の製造方法。

[請求項10] 前記アルミニウム合金材料は、更に、0.30質量%以下のTi、0.30質量%以下のZr、及び0.10質量%以下のSrのうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項7～9いずれか1項記載のろう付け構造体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K1/19(2006.01)i, B23K3/06(2006.01)i, B23K31/02(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)n, B23K35/28(2006.01)n, B23K101/14(2006.01)n, B23K103/10(2006.01)n, C22C18/00(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)

B23K1/19, B23K3/06, B23K31/02, C22C21/00, B23K35/22, B23K35/28, B23K101/14, B23K103/10, C22C18/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2012-50995 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claims; paragraphs [0004] to [0019], [0034] to [0035], [0038], [0041], [0045] to [0052]; fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 10-202391 A (Hitachi Cable, Ltd.), 04 August 1998 (04.08.1998), claims; paragraphs [0021] to [0040]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-10

☒ 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
04 August, 2014 (04.08.14)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2014 (12.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-269931 A (Vacuum Metallurgical Co., Ltd., Tigold Co., Ltd.), 27 September 1994 (27.09.1994), claims 1 to 3; paragraphs [0013] to [0015]; fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 61-273253 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 03 December 1986 (03.12.1986), claim 2; page 2, lower left column, line 13 to lower right column, line 17; fig. 1 to 2 (Family: none)	1,3-7,9-10
Y	JP 2006-257549 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 September 2006 (28.09.2006), claims 1, 4 to 5; paragraphs [0041] to [0048], [0058]; fig. 1 to 2 & US 2009/0200002 A1 & EP 1848842 A & WO 2006/088233 A1 & CN 101120117 A	1,3-7,9-10
A	JP 7-310162 A (Showa Aluminum Corp.), 28 November 1995 (28.11.1995), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2003-94165 A (Denso Corp.), 02 April 2003 (02.04.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2013-49085 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	EP 605323 A1 (SHOWA ALUMINUM CORP.), 06 July 1994 (06.07.1994), entire text; all drawings & JP 7-124786 A & JP 6-248413 A & US 6200642 B1 & AU 5275893 A & CA 2112441 A & CA 2112441 A1	1-10
A	EP 595601 A1 (SHOWA ALUMINUM CORP.), 04 May 1994 (04.05.1994), entire text; all drawings & JP 6-200344 A & US 5581799 A & AU 5026393 A & CA 2102071 A & CA 2102071 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B23K1/19(2006.01)i, B23K3/06(2006.01)i, B23K31/02(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i,
B23K35/22(2006.01)n, B23K35/28(2006.01)n, B23K101/14(2006.01)n, B23K103/10(2006.01)n,
C22C18/00(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（I P C））

Int.Cl. B23K1/19, B23K3/06, B23K31/02, C22C21/00, B23K35/22, B23K35/28, B23K101/14, B23K103/10, C22C18/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2012-50995 A（三菱アルミニウム株式会社）2012.03.15, 特許請求の範囲, 段落【0004】-【0019】, 【0034】-【0035】, 【0038】, 【0041】, 【0045】-【0052】, 図1（ファミリーなし）	1 - 10
Y	JP 10-202391 A（日立電線株式会社）1998.08.04, 特許請求の範囲, 段落【0021】-【0040】, 図1-3（ファミリーなし）	1 - 10
Y	JP 6-269931 A（真空冶金株式会社, タイゴールド株式会社）1994.09.27, 請求項1-3, 段落【0013】-【0015】, 図1（ファミリー	1 - 10

☒ 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
「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

0 4 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

田合 弘幸

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

3 P

9 6 2 0

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
	なし)	
Y	JP 61-273253 A (三菱重工業株式会社) 1986. 12. 03, 請求項 2, 2 頁 左下欄 13-右下欄 17 行, 第 1-2 図 (ファミリーなし)	1, 3 - 7, 9 - 10
Y	JP 2006-257549 A (昭和電工株式会社) 2006. 09. 28, 請求項 1, 4-5, 段落 【0041】 - 【0048】 , 【0058】 , 図 1-2 & US 2009/0200002 A1 & EP 1848842 A & WO 2006/088233 A1 & CN 101120117 A	1, 3 - 7, 9 - 10
A	JP 7-310162 A (昭和アルミニウム株式会社) 1995. 11. 28, 全文, 全 図 (ファミリーなし)	1 - 10
A	JP 2003-94165 A (株式会社デンソー) 2003. 04. 02, 全文, 全図 (フ ァミリーなし)	1 - 10
A	JP 2013-49085 A (三菱アルミニウム株式会社) 2013. 03. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 10
A	EP 605323 A1 (SHOWA ALUMINUM CORPORATION) 1994. 07. 06, 全文, 全 図 & JP 7-124786 A & JP 6-248413 A & US 6200642 B1 & AU 5275893 A & CA 2112441 A & CA 2112441 A1	1 - 10
A	EP 595601 A1 (SHOWA ALUMINUM CORPORATION) 1994. 05. 04, 全文, 全 図 & JP 6-200344 A & US 5581799 A & AU 5026393 A & CA 2102071 A & CA 2102071 A1	1 - 10