

(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2012-50993

(P2012-50993A)

(43) 公開日 平成24年3月15日(2012.3.15)

(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 31/02 3 1 0 B	
B 2 3 K 35/28 (2006.01)	B 2 3 K 35/28 3 1 0 B	
B 2 3 K 35/14 (2006.01)	B 2 3 K 35/14 F	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-194096 (P2010-194096)
 (22) 出願日 平成22年8月31日 (2010. 8. 31)

(71) 出願人 000176707
 三菱アルミニウム株式会社
 東京都港区芝2丁目3番3号
 (74) 代理人 100091926
 弁理士 横井 幸喜
 (72) 発明者 三宅 秀幸
 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社富士製作所内
 (72) 発明者 江戸 正和
 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

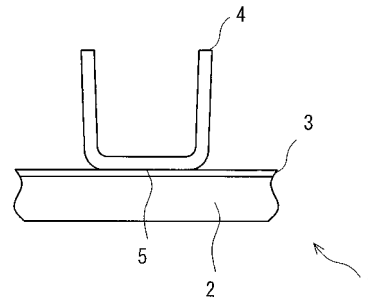
(54) 【発明の名称】 アルミニウム材のフラックスレスろう付け方法およびフラックスレスろう付け用アルミニウムクラッド材

(57) 【要約】

【課題】フラックスや真空設備を必要とすることなく大気圧下でのフラックスレスろう付けを可能にする。

【解決手段】 Mg 0.1 ~ 5.0%、Si 3 ~ 13%、Be 0.0001 ~ 0.1%を含有し、表層面方向で円相当径で1.0 μm以上のSi粒子、Al-Si系金属間化合物が合計で、1,000 ~ 100,000個/m²で分布するAl-Si系ろう材が最表面に位置するアルミニウムクラッド材を用いて、減圧を伴わない非酸化性雰囲気中で559 ~ 620 においてAl-Si系ろう材によりろう付け対象部材との接触密着部を接合するので、フラックスや真空設備を必要とせず大気圧下でのフラックスレスろう付けが可能になり、ろう材以外の被ろう付け構成部材へMgを添加した場合にもろう付け阻害要因とはならない。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で Mg : 0.1 ~ 5.0%、Si : 3 ~ 13%、Be : 0.0001 ~ 0.1% を含有し、表面方向の観察において、円相当径で 1.0 μm 以上の Si 粒子および Al - Si 系金属間化合物が合計で、1,000 ~ 100,000 個/mm² で分布する Al - Si 系ろう材が芯材にクラッドされて最表面に位置するアルミニウムクラッド材を用いて、減圧を伴わない非酸化性雰囲気中で、前記 Al - Si 系ろう材と被ろう付部材とを接触密着させ、加熱温度 559 ~ 620 において、前記 Al - Si 系ろう材によりフラックスレスで接触密着部の密着面において前記芯材と前記被ろう付部材とを接合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方法。

10

【請求項 2】

前記 Al - Si 系ろう材に、さらに質量%で、Na : 0.001 ~ 0.3%、Sr : 0.001 ~ 0.3%、Sb : 0.001 ~ 0.3% のうち 1 種または 2 種以上を含有す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方法。

【請求項 3】

前記 Al - Si 系ろう材に質量%でさらに Ti : 0.01 ~ 0.3%、Zr : 0.01 ~ 0.3% のうち 1 種または 2 種以上含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアルミニウム材のフラックスレスろう付方法。

【請求項 4】

前記 Al - Si 系ろう材に、さらに質量%で、0.1 ~ 5.0% の Zn を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 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。

20

【請求項 5】

前記 Al - Si 系ろう材に、さらに質量%で、0.01 ~ 1.0% の Bi を含有す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 ~ 5 のいずれかに記載の Al - Si 系ろう材が芯材にクラッドされて前記 Al - Si 系ろう材が最表面に位置しており、減圧を伴わない非酸化性雰囲気中でフラックスレスのろう付けに供されることを特徴とするフラックスレスろう付け用アルミニウムクラッド材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非酸化性雰囲気中でフラックスを使用せずに、ろう付可能なアルミニウムクラッド材、及びそのろう付け方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ラジエータやコンデンサをはじめ、インタークーラー等を代表とする自動車用熱交換器や、その他アルミニウム合金にて製造される熱交換器や放熱器等は、現在、非腐食性のフッ化物系フラックスを用いてろう付けされるか、ろう材に 0.5 ~ 1.5 質量% 程度の Mg を添加して真空下でろう付けされる工法が主流となっている。

40

上記フラックスを用いる場合、多くがろう付け対象部材をプレス成形等で加工後、所望の組み付け状態とし、フラックス粉末を溶媒に溶いた混濁液を組み付け体に塗着・乾燥させ、高純度窒素ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気中で加熱ろう付けしている。この場合、フラックスを使用すること自体、或いは、その塗布工程の設置や管理にコストを要するという問題がある。また、フラックスは、その一部がろう付け加熱過程で蒸発し、炉内壁に付着、堆積することが知られており、堆積物の除去を目的とした定期的な炉のメンテナンスも必要コストとして生じる。そして昨今、自動車の軽量化促進に伴い、自動車用熱交換器でも材料の薄肉高強度化が求められ、アルミニウム材料の高強度化には、アルミニウム合

50

金へのMg添加が有効であることは一般的に知られているが、フラックスを用いたろう付けではMgとフラックスが反応して高融点の MgF_2 を生成することから、これがろう付け阻害要因となったり、材料中のMgを消費してしまうため、折角添加したMgが高強度化にあまり役立たないという問題がある。すなわち、フラックスろう付けでは製品中のMg添加部位や量に制限があり、積極的に材料高強度化手法として用いることができていないのが現状である。

【0003】

一方、真空ろう付けでは、ろう材に添加されたMgがろう付け昇温過程で材料中から蒸発し、その際に、ろう付け阻害要因であるアルミニウム材料表面の酸化皮膜を破壊し、雰囲気中では水分や酸素と結合するゲッター作用により、炉内雰囲気をろう付け可能な状態としている。本手法では、フラックス工程管理は必要ないものの、真空炉が高価な設備であること、炉の気密性管理等に相応のコストが生じる問題がある。また、自動車用熱交換器等では、製品の耐食性確保を目的にZnが添加されるが、真空加熱下ではZnが蒸発してしまい、製品材料中に十分なZnを残すことができないというデメリットもある。更に、炉内壁には蒸発したMgやZnが堆積することから、定期的な炉内清掃も必要となる。

10

【0004】

これらに対し、最近では上記問題を解消しようとする大気圧下のフラックスレスろう付けが提案されている。例えば特許文献1では、被ろう付け部材、もしくはそれ以外の部位にMg含有物を配置し、且つ、被ろう付け物に覆いをすることによって非酸化性雰囲気大気圧下のフラックスレスろう付けを提案している。しかし、この技術では覆いをする

20

【0005】

上記問題に対し、特許文献2では、予めろう付け炉内で加熱された風除け治具(覆い)によって炉内で被ろう付け部材を覆うような仕組みを提案し、昇温速度の低下を改善している。しかし、本方法においては、炉内に風除け治具の動作を制御する機構を設ける必要があり、設備の導入や維持にコストと手間が掛かるという問題がある。

30

【0006】

一方、覆いを必要としないフラックスレスろう付けとしては、特許文献3では、クラッド材のろう材にMgを添加し、そのクラッド材で成形された熱交換器チューブの内側を不活性雰囲気中大気圧下でフラックスレスろう付けする方法が提案されている。

【0007】

また、同じく覆いを必要としないものとして、特許文献4では、ろう材表面に酸化防止層をクラッドし、そのクラッド材を積層構造としたもので大気雰囲気中のろう付けを可能にするという提案もある。

【0008】

そして特許文献5では、芯材の表面にAl-Si-Mg系合金からなるろう材をクラッドし、且つ、ろう付け前に材料表面を酸洗浄し酸化皮膜の厚みを20以下とすれば、非酸化性雰囲気中でのフラックスレスろう付けが可能になるという提案がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平9-85433号公報

【特許文献2】特開2006-175500号公報

【特許文献3】特許第4037477号公報

【特許文献4】特許第3701847号公報

【特許文献5】特開平10-180489号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかし、覆いを必要とせずに、大気圧下でのろう付けを可能にする特許文献3～5においても以下の課題がある。

特許文献3で提案されている方法では、チューブ外面とフィンの接合はフラックスを使用しており、フラックスを使用することによるデメリットは完全に解消されていないという問題がある。

また、特許文献4で提案されている技術では、従来の真空ろう付けやノコロックろう付けに用いる材料に対し、ろう材表面に酸化防止層を設けたクラッド材を準備する必要があり、材料コストが高くなるという問題があり、更に、コアとしては積層構造に限定されるという汎用性の問題がある。

さらに、特許文献5に示される方法では、酸洗浄の工程管理が煩雑となる問題や、酸洗浄工程分のコストが増加するという問題がある。

【0011】

また、フラックスレスろう付では、部材成分やろう付条件、さらには接合部の形状、部材の酸化皮膜厚さや皮膜欠陥部の分布密度などを最適化し、接合を可能としている。しかし、上記要因の影響が大きく、酸素濃度がやや高い雰囲気などでろう付される場合は、接合状態が不安定となるため、さらなる接合率の向上が望まれている。また、製品の耐久性向上のため接合率だけでなく接合部の強度のさらなる向上が求められている。

【0012】

このような問題に鑑み、本発明ではフラックス塗布工程や真空設備等の導入運用コストや、ろう付け時に使用する覆い等の副資材コスト、材料酸洗浄等の新たな工程コストを発生させず、且つ、熱交換器等の形状によらない汎用的な大気圧下フラックスレスろう付け方法を見出すことを目的に開発を進めたものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明では、Si粒子およびAl-Si系金属間化合物の分布を制御するとともに、ろう材中にBeを添加することで、従来より酸素濃度が高い雰囲気でも著しくろう付性が向上することを見出した。また、あわせてNaやSrを添加するとろう材凝固組織が微細化し、接合強度が向上する。さらにはTi、Zrの添加はフィレットサイズを増大させる効果があり、熱交換器の耐久性が著しく向上することを見出した。

ろう材表面の酸化皮膜欠陥部はろう溶融直後における濡れ性向上に有効であるが、Beは溶融ろうの表面に形成される酸化皮膜の成長や分解を促進する作用があるため、酸素濃度が高い雰囲気においても接合状態が改善される。また、NaやTiなどはろう材の凝固組織を微細にしたり、溶融ろうの粘度などの物性を変化させる効果があり、フラックスを使用しない本ろう付法において著しく製品性能の向上に寄与する。

【0014】

すなわち、本発明のアルミニウム材のフラックスレスろう付方法のうち、第1の本発明は、質量%でMg:0.1～5.0%、Si:3～13%、Be:0.0001～0.1%を含有し、表層面方向の観察において、円相当径で1.0μm以上のSi粒子およびAl-Si系金属間化合物が合計で、1,000～100,000個/mm²で分布するAl-Si系ろう材が芯材にクラッドされて最表面に位置するアルミニウムクラッド材を用いて、減圧を伴わない非酸化性雰囲気中、前記Al-Si系ろう材と被ろう付け部材とを接触密着させ、加熱温度559～620において、前記Al-Si系ろう材によりフラックスレスで接触密着部の密着面において前記芯材と前記被ろう付け部材とを接合することを特徴とする。

【0015】

第2の本発明のアルミニウム材のフラックスレスろう付方法は、前記第1の本発明において、前記Al-Si系ろう材に、さらに質量%で、Na:0.001～0.3%、Sr:0.001～0.3%、Sb:0.001～0.3%のうち1種または2種以上を含有

10

20

30

40

50

することを特徴とする。

【0016】

第3の本発明のアルミニウム材のフラックスレスろう付方法は、前記第1または第2の本発明において、前記Al-Si系ろう材に、質量%でさらにTi：0.01～0.3%、Zr：0.01～0.3%のうち1種または2種以上含有することを特徴とする。

【0017】

第4の本発明のアルミニウム材のフラックスレスろう付方法は、前記第1～第3の本発明のいずれかにおいて、前記Al-Si系ろう材に、さらに質量%で、0.1～5.0%のZnを含有することを特徴とする。

【0018】

第5の本発明のアルミニウム材のフラックスレスろう付方法は、前記第1～第4の本発明のいずれかにおいて、前記Al-Si系ろう材に、さらに質量%で、0.01～1.0%のBiを含有することを特徴とする。

【0019】

第6の本発明のフラックスレスろう付け用アルミニウムクラッド材は、前記第1～第5の本発明のいずれかに記載のAl-Si系ろう材が芯材にクラッドされて前記Al-Si系ろう材が最表面に位置しており、減圧を伴わない非酸化性雰囲気中でフラックスレスのろう付けに供されることを特徴とする。

【0020】

以下に、本発明で規定する成分等の限定理由について以下に説明する。なお、各成分量はいずれも質量%で示される。

【0021】

1. ろう材

本発明ではAl-Si-Mg系合金をベースとしたろう材が使用され、下記含有量でSi、MgおよびBeを必須成分として含有する。

【0022】

Si：3～13%

SiはAlに含有することにより、その融点を低下させ、ろう付温度にて溶融して所定の継手を形成する基本的な元素である。ろうとして機能する適正な含有量の範囲として、3～13%とする。3%未満では生成する液相量が不足するため十分な流動性が得られず、13%を超えると初晶Siが急激に増加して加工性が悪化するとともに、ろう付時に接合部のろう侵食が著しく促進される。Si含有量の一層好ましい下限は6%、上限は12%である。

【0023】

Mg：0.1～5.0%

Mgは材料表面に生成する緻密なアルミニウムの酸化皮膜(Al_2O_3)をろう付加熱時に還元、分解して、接合性とろうの濡れ性を向上する効果を有する。本発明において十分な接合を得るためのMg含有量は0.1～5.0%である。0.1%未満では本発明の効果であるろう付時接合面の酸化皮膜破壊効果が得られず、5.0%を越えるとその効果が飽和し、かつ、アルミニウム材料の加工性に難を生じる。

本発明では、上記Mg成分範囲における酸化皮膜破壊活動のみでもろう付性を確保できるが、さらに、Mg含有量を最適化してAl-Si-Mg系ろう材の固相線温度の低下効果を利用すれば、優れたろう付性を発揮できる。この場合のMgの最適含有量は、Si含有量により変動するが、例えばSi含有量が6～12%の場合は、Mg含有量は0.75～1.5%が好ましい。この範囲であれば、ろうの融点低下が十分に得られ、Mgによる酸化皮膜破壊効果との相乗効果により、より良好なろう付性を得ることが可能となる。具体的には、Al-Si-Mg合金で最も低い固相線温度の559以上でろう付が可能となる。

【0024】

Be：0.0001～0.1%

10

20

30

40

50

B e は、ろう付に際し溶融ろうの表面に形成する酸化皮膜の成長を抑制し、雰囲気酸素濃度が高い状態でも良好な接合状態が得られる。このため、0.0001%以上の含有が必要であり、下限未満では上記作用が十分に得られない。一方、上限を超えると、効果が飽和し、さらに、材料コストの増大を招くためB eの含有量を上記範囲に定める。なお、同様の理由で下限を0.0002%、上限を0.01%とするのが望ましい。

【0025】

本発明のろう材は、上記S i、M g、B eを含有し、その他をA lと不可避不純物とするものでもよく、また、上記S i、M g、B eの作用を損なわないように、その他の成分を含有するものであってもよい。以下に、所望によって含有するその他の成分を説明する。

【0026】

N a : 0.001 ~ 0.3%、S r : 0.001 ~ 0.3%、S b : 0.001 ~ 0.3%のうち1種または2種以上

これら成分は、ろう材凝固部の組織(S i粒子)を微細にするため、接合強度が向上し、製品の耐久性向上に著しく寄与するので所望により含有させる。これら成分の含有量が下限未満では十分な効果が得られず、上限を超えると効果が飽和する。

【0027】

T i : 0.01 ~ 0.3%、Z r : 0.01 ~ 0.3%のうち1種または2種以上

これら成分は、A l - T i系金属間化合物、A l - Z r金属間化合物、A l - T i - Z r系金属間化合物を形成し、酸化皮膜の欠陥部を形成し、接合率の向上に寄与し、さらに、溶融ろう中に溶解し、溶融ろうの物性を変化させ、フィレットの安定形成や粗大化に寄与し、製品の耐久性が向上するので所望により含有させる。

これら成分の含有量が下限未満では十分な効果が得られず、上限を超えると効果が飽和し、さらに、粗大な金属間化合物が生成して接合率が低下する。

【0028】

B i : 0.01 ~ 1.0%

B iを含有させることにより、よりろう材の濡れ性を向上させることが可能となるので所望によりろう材に含有させる。0.01%未満では効果が十分でなく、1.0%を越えると効果の飽和、材料コストの増大を招くため好ましくない。

【0029】

Z n : 0.1 ~ 5.0%

Z nはろう材の電位を低下させ、犠牲陽極効果によりブレージングシートの耐食性を向上させる効果を有するので所望によりろう材に含有させる。Z nの含有量は0.1 ~ 5.0%が望ましい。0.1%未満では電位がほとんど変化しないため十分な耐食性向上効果が得られず、5.0%を超えると腐食速度が著しく増大する。なお、Z n含有量の一層好ましい下限は0.5%、上限は3.0%である。また、Z nを積極的に添加しない場合でも、該Z nを不可避不純物として0.1%未満で含むものであってもよい。

【0030】

ろう材表面でのS i粒子およびA l - S i系金属間化合物の分布

円相当径1.0 μm 以上のS i粒子およびA l - S i系金属間化合物が合計で1000 ~ 100000個/ mm^2 以上分布

本発明を実施するにあたっては、ろう材表面に比較的粗大なS i粒子およびA l - S i系金属間化合物が存在していることが必要である。通常、アルミニウム材料表面には緻密なA l₂O₃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、ろう材表面に粗大なS i粒子およびA l - S i系金属間化合物が存在することで、粗大粒子表面に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、粗大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。

10

20

30

40

50

【0031】

ここで言うSi粒子とは、組成上Si単体成分によるSi粒子のことで、また、Al-Si系金属間化合物は、Al-Si-Fe系、Al-Si-Mn系、Al-Si-Fe-Mn系などのAlとSiを含む金属間化合物とする。

なお、ここでろう材の表層面とは、酸化皮膜を除いたアルミニウム合金生地の表面を意味しており、10 μ mに至る深さ範囲のいずれかの面方向において、上記条件を満たしていればよい。

【0032】

ろう材表面のSi粒子およびAl-Si系金属間化合物はそのサイズが小さ過ぎると、酸化皮膜の欠陥部として作用する効果が不十分となる。したがって、1.0 μ m以上のSi粒子とAl-Si系金属間化合物の数が合計で、1000~100000個/mm²以上分布していることを必須とした。なお、1000個/mm²未満ではろう材の染み出しが発生する箇所が少なく、酸化皮膜の破壊や分断も不十分となって上記効果が十分に得られず、また、100000個/mm²を越えると、粗大Si粒子およびAl-Si系金属間化合物部分において材料側ろう侵食が顕著となり、ろう付不具合の原因となる。よって、Si粒子とAl-Si系金属間化合物の合計の分布密度を上記範囲に定めている。

なお、同様の理由で上記密度は5,000個/mm²以上が望ましく、75,000個/mm²以下が望ましい。

また、上記Si粒子およびAl-Si系金属間化合物は、ろう材表層面で面方向に均一に分布しているのが望ましい。

【0033】

上記Si粒子およびAl-Si系金属間化合物の分布は、アルミニウム合金ブレージングシートを製造する際の熱管理によって制御することができる。

例えば、鑄造時の凝固速度や均質化処理の温度と時間、熱間圧延時の最大圧延率等によってSi粒子やAl-Si系金属間化合物の大きさを制御でき、鑄造時の凝固速度によって円相当径1.0 μ mを越えるような粗大なSi粒子およびAl-Si系金属間化合物の個数を制御することができる。

すなわち、鑄造時の凝固速度が遅いほど粗大なSi粒子およびAl-Si系金属間化合物が生成され、凝固速度が速いほど微細なSi粒子およびAl-Si系金属間化合物が生成される。また、凝固速度が遅いほど、Si粒子およびAl-Si系金属間化合物の個数密度が大きくなり、凝固速度が遅いほどSi粒子およびAl-Si系金属間化合物の個数密度が小さくなる。

また、均質化処理を高温で長時間実施するほど、粗大なSi粒子およびAl-Si系金属間化合物が生成され、低温で短時間実施することで微細なSi粒子およびAl-Si系金属間化合物となる。

また、熱間圧延時の圧下率は、一度の圧下率が大きいほどSi粒子およびAl-Si系金属間化合物が微細に破碎される。

これらの条件を複合的に制御することでSi粒子およびAl-Si系金属間化合物の分布(大きさ、粗大な粒子の個数密度)を変えることができる。

【0034】

2. 芯材

本発明に用いるアルミニウムクラッド材の芯材組成は、特に限定されるものではなく、芯材にはMgを添加しなくても接合は可能である。しかし、本発明にてフラックスレスろう付を実現したことにより、高強度化を狙ったMg添加を積極的に行なうことも可能となる。

芯材成分としては、質量比でSi:0.1~1.2%、Mg:0.01~2.0%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなるもの、あるいは質量比で、Mn:0.2~2.5%、Cu:0.05~1.0%、Si:0.1~1.2%、Fe:0.1~1.0%、を含有し、残部Alと不可避不純物とからなるものが示される。

また、質量比でSi:0.1~1.2%、Mg:0.01~2.0%を含有し、さらに

10

20

30

40

50

、Mn：0.2～2.5%、Cu：0.05～1.0%、Fe：0.1～1.0%の内1種または2種以上を含有し、残部がAlと不可避不純物からなるもの、さらにはZr：0.01～0.3%、Ti：0.01～0.3%、Cr：0.01～0.5%の内1種または2種以上を含有し、残部がAlと不可避不純物からなるものが示される。

芯材における各元素の作用及び限定理由は以下の通りである。

【0035】

Si：0.1～1.2%

Si単体でマトリックスに固溶して材料強度を向上させる他、本発明においては、Mgの積極添加との相乗効果によって得られる Mg_2Si の析出により、材料強度を向上させる。この Mg_2Si の析出は、ろう付熱処理後の時効硬化により、飛躍的な材料強度向上に寄与する。従来の上記合金等を用いた合金設計においては、Al-Mn-Si化合物として分散して、材料強度を向上させる。下限未満ではこれら効果が不十分であり、上限を越えると、融点が低下し、芯材が溶融するので、上記範囲が望ましい。

10

なお、Si含有量の一層好ましい下限は0.3%、上限は1.0%である。Mn等の含有によりSiの積極的な含有を要しない場合、0.1%未満のSiを不純物として含有することは許容される。

【0036】

Mg：0.01～2.0%

Mgは、Siと同時に添加されることによりろう付後に微細な金属間化合物 Mg_2Si として析出し、時効硬化により著しく強度が向上する効果を有する。また、ろう付加熱中にろう材から拡散してきたSiとも反応し、同様の強度効果を有する。さらに一部はろう材中に拡散し、ろう材表面の酸化皮膜破壊、酸化皮膜成長抑制作用に寄与する。下限未満ではこれら効果が不十分であり、上限を越えると融点が低下し、芯材が溶融する。このため、Mg含有量は上記範囲が望ましい。

20

【0037】

Mn：0.2～2.5%

Mnは、金属間化合物として晶出または析出し、ろう付後の強度を向上させる。また、芯材の電位を貴にして耐食性も向上させる。下限未満ではこれら効果が不十分であり、上限を越えると、圧延などの加工性が低下する。また、一層の効果は得られない。これら理由によりMn含有量は上記範囲が望ましい。なお、Mn含有量の一層好ましい下限は0.5%、上限は1.5%である。

30

【0038】

Cu：0.05～1.0%

Cuは、固溶してろう付後の強度を向上させると共に、芯材の電位を貴にして耐食性を向上させる。下限未満ではこれら効果が不十分であり、上限を越えると、融点が低下し、芯材が溶融する。このため、Cu含有量は上記範囲が望ましい。なお、Cu含有量の一層好ましい下限は0.1%、上限は0.7%である。

【0039】

Fe：0.1～1.0%

Feは金属間化合物として晶出または析出し、ろう付後の強度を向上させる。また、最終焼鈍時とろう付時の再結晶を促進する。下限未満ではこれら効果が不十分であり、上限を越えると、腐食速度が速くなりすぎる。また、最終焼鈍後の結晶粒径が細くなりすぎて成形時に加工の導入されない部分でろうの侵食が著しく大きくなる。これら理由によりFe含有量が上記範囲が望ましい。なお、Fe含有量の一層好ましい下限は0.2%、上限は0.5%である。

40

【0040】

Zr、Ti：0.01～0.3%、Cr：0.01～0.5%

Zr、TiまたはCrは、ろう付後に微細な金属間化合物として分散し、強度を向上させる。上記記載の下限未満では効果が不十分であり、上限を越えると加工性が低下する。

50

このため、これら成分の含有量は上記範囲が望ましい。

【0041】

3. クラッド材

本発明に使用する上記クラッド材においては、少なくとも片面に上記Al-Si系ろう材がクラッドされていればよく、適宜、片面クラッド材と両面クラッド材を使い分けることができる。両面クラッド材では、芯材の両面にろう材がクラッドされているものであってもよく、また片面に上記ろう材がクラッドされ、他の片面に犠牲材等のその他の材料がクラッドされているものであってもよい。

【0042】

4. 被ろう付け部材の材質

ろう材以外の被ろう付け部材としては、一般的に用いられているアルミニウム合金であれば何れも問題なく使用可能である。

【0043】

5. 被ろう付け部材の初期酸化膜厚

本発明の実施に当たっては、ろう材および被ろう付け部材は、特に材料表面の初期酸化皮膜を抑制するような材料製作は必要としない為、通常、アルミニウムの量産コイル材として作製される初期酸化膜厚20~500程度のアルミニウム材料を使用できる。初期酸化皮膜厚さを20未満とするためには、従来技術に示したような酸洗浄等が必要となる。また、初期酸化皮膜厚さが500を超えても本発明材であれば接合は可能であるが、良好な接合状態が得られにくくなるため、初期酸化皮膜はなるべく薄くしておくことが望ましい。

【0044】

6. 炉内雰囲気

本発明の実施にあたっては、炉内雰囲気を不活性ガス、或いは還元性ガス等の非酸化性ガスとすることで、雰囲気中の酸素濃度や露点を低下させ、ろう材および被ろう付け部材の再酸化を抑制する必要がある。使用する置換ガスの種類としては、接合を得るにあたり特に限定されるものではないが、コストの観点で、不活性ガスとしては窒素、アルゴン、還元性ガスとしては水素、アンモニア、一酸化炭素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、5~500ppmがよい。5ppm未満の場合は、接合に不具合は生じないが、雰囲気中の多量のガスを使用する等、製造コストの増大懸念が生じるためである。500ppm超ではろう材および被ろう付け部材の再酸化が進みやすくなり、特にろう材が表面にないベア構成部材とろう材間の接合が十分に得られない為である。雰囲気中の酸素濃度が低いほど接合状態は良好となるため、全ての接合部で安定した接合状態を得るには、ろうが溶融後の酸素濃度は50ppm以下に制御することが望ましい。しかし、本発明のろう材はBe添加の効果により、溶融ろうの酸化が防止されるため、上記のように酸素濃度が高い雰囲気でも全ての接合部で安定した接合が可能となる。

【0045】

7. ろう付温度

本発明においては、Al-Si-Mg系ろう材合金の最も低い固相線温度である559以上でろう付ができるが、当然、従来からのAl-Siろう材によるろう付温度範囲も適用可能である。具体的には559~620が良い。559未満ではろうが溶融しなためろう付ができず、620超ではろう侵食が顕著となり、製品形状の維持等に問題が生じるため好ましくない。但し、この温度範囲においても、ろうの合金組成によって固相線温度が低い場合には、ろう侵食が顕著になる場合もあり、その際は、この温度範囲の中で合金組成にあったろう付温度を選択するのが好ましい。

【発明の効果】

【0046】

以上説明したように、本発明のろう付法を用いれば、フラックスや真空設備を必要としない、大気圧下のフラックスレスろう付が可能となり、従来よりも安定した接合状態を容易に得ることができる。また、ろう材以外の被ろう付け部材へMgを添加した場合にもろ

10

20

30

40

50

う付阻害要因とはならないことから、Mgを構造部材に添加した、熱交換器用アルミニウム高強度部材への用途展開も図れることになる。その他、減圧を伴わない雰囲気での加熱となるため、アルミニウム材料からのMgやZnの蒸発はほとんど発生せず、炉内壁等の汚染を生じないというメリットも得られる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明の一実施形態におけるろう付け前の状態を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下に、本発明の一実施形態を説明する。

質量%で、少なくともMgを0.1~5.0%、Siを3~13%、Be:0.0001~0.1%を含有するAl-Si系ろう材と、芯材とは常法により製造することができる。両者またはこれに犠牲材などの他の材料とを重ねてクラッド圧延する。各層のクラッド率は本発明として特定されるものではない。

【0049】

なお、上記ろう材では、鑄造時の凝固速度や均質化処理の温度と時間、熱間圧延時の最大圧延率等によってSi粒子やAl-Si系金属間化合物の分布を制御する。

これらの条件を複合的に制御することでSi粒子およびAl-Si系金属間化合物の分布(大きさ、粗大な粒子の個数密度)を調整し、円相当径1.0 μ m以上のSi粒子およびAl-Si系金属間化合物の個数密度が合計で1,000~100,000個/mm²の範囲内になるようにする。

【0050】

芯材の組成は、Si:0.1~1.2%、Mg:0.01~2.0%を含有するもの、Mn:0.2~2.5%、Cu:0.05~1.0%、Si:0.1~1.2%、Fe:0.1~1.0%を含有するもの、あるいはSi:0.1~1.2%、Mg:0.01~2.0%を含有し、さらにMn:0.2~2.5%、Cu:0.05~1.0%、Fe:0.1~1.0%の内1種または2種以上を含有し、さらに所望によりZr:0.01~0.3%、Ti:0.01~0.3%、Cr:0.01~0.5%の内1種または2種以上を含有などが望ましい。

【0051】

上記によって得られるアルミニウムクラッド材1は、図1に示すように芯材2の片面または両面にクラッドされた上記Al-Si系ろう材3が最表面に位置しており、初期酸化膜厚として20~500の酸化皮膜が形成されている。

上記アルミニウムクラッド材1は、前記Al-Si系ろう材3が、ベアフィン、無垢材コネクタなどの被ろう付け部材4に接触密着するように組み付けられて、好適には熱交換器組立体などを構成する。なお、被ろう付け部材としては種々の組成のアルミニウム材料を用いることができ、本発明としては特定のものに限定されるものではない。

【0052】

上記組立体は、減圧を伴うことなく非酸化性雰囲気とされた加熱炉内に配置される。該非酸化性雰囲気は、窒素、アルゴンなどの不活性ガスまたは水素、アンモニア、一酸化炭素などの還元性ガス、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。非酸化性雰囲気は、ろう付加熱時には減圧を伴わず、通常は大気圧とされる。なお、非酸化性雰囲気を得る前に、置換などの目的で減圧工程を含むものであってもよい。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、搬出口を有するものであってもよい。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雰囲気が維持される。該非酸化性雰囲気としては、酸素濃度として体積比で5~500ppmが望ましい。上記雰囲気下で559~620で加熱をしてろう付を行う。ろう付においては、被ろう付け部材4との接触密着部5がフラックスレスで良好に接合される。

【実施例1】

【0053】

10

20

30

40

50

以下に、本発明の実施例を説明する。

表 1、2 に示す組成（残部 Al と不可避不純物）の Al - Si 系ろう材と、Al - 0.5 Mg - 0.5 Si - 1.0 Mn - 0.5 Cu - 0.3 Fe 合金からなる組成（残部不可避不純物）の芯材とを熱間圧延および冷間圧延によってクラッドした表 3、4 に示すアルミニウムクラッド材を用意した。各合金の鑄造時の凝固速度は一般的な半連続鑄造の条件である 0.1 ~ 2.0 / sec の範囲に制御した。なお、ろう材は鑄造時の凝固速度と均質化処理条件、熱間圧延時の最大圧延率を種々変化させることによって、Si 粒子および Al - Si 系金属間化合物の分布を制御した。

なお、均質化処理は、300 ~ 595 × 1 ~ 48 時間の範囲内で調整し、熱間圧延の最大圧延率は、15 ~ 50 % の範囲内で調整した。

【0054】

上記アルミニウムクラッド材は、各種組成のろう材と芯材とを選択し、ろう材クラッド率 10 %、H14 相当調質で 0.5 mm 厚に仕上げた。

作製したアルミニウムクラッド材について、ろう材最表面を 0.1 μm の砥粒で研磨し、0.5 % フッ酸水溶液で 60 秒エッチングした後、表面方向から EPM A（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。測定は各サンプルについて 10000 μm²（100 μm 角相当）の観察視野で任意部 5ヶ所について測定を実施した。

該測定では、円相当径で 1.0 μm 以上の Si 粒子および Al - Si 系金属間化合物の個数密度（個 / mm²）を算出した。

各サンプルのろう材表面の Si 粒子および Al - Si 系金属間化合物の測定結果を表 3、4 に示した。

また、被ろう付け部材として JIS A3003 合金、H14 相当調質のアルミニウムベア材（0.1 mm 厚）のゴルゲートフィン材を用意した。

【0055】

ろう付性

本発明の上記アルミニウムクラッド材を用いて幅 20 mm の扁平電線管を製作し、前記ゴルゲートフィンと組合せてコア形状とした。コアサイズは、チューブ 15 段、長さ 300 mm の構成とした。

上記コアを窒素雰囲気中にて、560 ~ 620 °C まで加熱するろう付熱処理を行った後、チューブとフィンの接合率を測定することでろう付性を評価した。フィンの接合率は、以下の式で求め、その結果を表 3、4 に示した。

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

【0056】

雰囲気中の酸素濃度

雰囲気中の酸素濃度は窒素ガスの流量によって変量し、ろう付温度に達した際の酸素濃度を測定し、表 3、4 に示した。

【0057】

耐久性評価

作製したコアに内圧 0 - 15 kgf を繰返し負荷する耐久試験を実施し、チューブに破断が発生するまでの回数を測定した。フィン材の接合率が優れ、フィレットサイズが大きいほど耐久性に優れる結果が得られる。

【0058】

本発明の実施例は従来例に比べ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。また、実施例では材料の高強度化とろう付性との両立が得られたが、比較材でその効果は得られなかった。

【0059】

10

20

30

40

【表 1】

No.	ろう材添加元素 [wt%]										
	Mg	Si	Be	Na	Sr	Sb	Ti	Zr	Zn	Bi	
発 明 合 金	1	0.1	7.5	0.0001	-	-	-	-	-	-	-
	2	0.3	7.5	0.0002	-	-	-	-	-	-	-
	3	0.5	7.5	0.0005	-	-	-	-	-	-	-
	4	0.7	7.5	0.0005	-	-	-	-	-	-	-
	5	1.0	7.5	0.0008	-	-	-	-	-	-	-
	6	1.5	7.5	0.0008	-	-	-	-	-	-	-
	7	2.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	-	-
	8	3.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	-	-
	9	4.0	5.0	0.002	-	-	-	-	-	-	-
	10	5.0	3.0	0.002	-	-	-	-	-	-	-
	11	1.0	5.0	0.005	-	-	-	-	-	-	-
	12	1.0	10.0	0.005	-	-	-	-	-	-	-
	13	1.0	12.0	0.005	-	-	-	-	-	-	-
	14	1.0	13.0	0.005	-	-	-	-	-	-	-
	15	3.0	10.0	0.01	-	-	-	-	-	-	-
	16	0.1	5.0	0.01	-	-	-	-	-	-	-
	17	0.1	10.0	0.01	-	-	-	-	-	-	-
	18	1.0	7.5	0.0001	-	-	-	-	-	-	-
	19	1.0	7.5	0.0002	-	-	-	-	-	-	-
	20	1.0	7.5	0.002	-	-	-	-	-	-	-
	21	1.0	7.5	0.01	-	-	-	-	-	-	-
	22	1.0	7.5	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	23	1.0	7.5	0.08	-	-	-	-	-	-	-
	24	1.0	7.5	0.001	0.005	-	-	-	-	-	-
	25	1.0	7.5	0.001	0.03	-	-	-	-	-	-
	26	1.0	7.5	0.001	0.20	-	-	-	-	-	-
	27	1.0	7.5	0.001	-	0.005	-	-	-	-	-
	28	1.0	7.5	0.001	-	0.03	-	-	-	-	-
	29	1.0	7.5	0.001	-	0.20	-	-	-	-	-
	30	1.0	7.5	0.001	-	-	0.005	-	-	-	-
	31	1.0	7.5	0.001	-	-	0.03	-	-	-	-
	32	1.0	7.5	0.001	-	-	0.20	-	-	-	-
	33	1.0	7.5	0.001	0.03	0.03	-	-	-	-	-
	34	1.0	7.5	0.001	-	0.03	0.03	-	-	-	-
	35	1.0	7.5	0.001	0.03	0.03	0.03	-	-	-	-

10

20

30

【 0 0 6 0 】

【表 2】

No.	ろう材添加元素 [wt%]										
	Mg	Si	Be	Na	Sr	Sb	Ti	Zr	Zn	Bi	
発 明 合 金	36	1.0	7.5	0.001	-	-	-	0.05	-	-	-
	37	1.0	7.5	0.001	-	-	-	0.15	-	-	-
	38	1.0	7.5	0.001	-	-	-	0.25	-	-	-
	39	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	0.05	-	-
	40	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	0.15	-	-
	41	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	0.25	-	-
	42	1.0	7.5	0.001	-	-	-	0.15	0.15	-	-
	43	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	0.1	-
	44	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	0.5	-
	45	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	1.5	-
	46	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	3.0	-
	47	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	5.0	-
	48	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	-	0.01
	49	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	-	0.05
	50	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	-	0.10
	51	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	-	0.50
	52	1.0	7.5	0.001	-	-	-	-	-	-	1.0
	53	1.0	7.5	0.001	0.03	-	-	0.15	-	-	-
54	1.0	7.5	0.001	0.03	0.03	0.03	-	0.15	-	-	
55	1.0	7.5	0.001	-	0.03	-	0.15	-	1.5	0.1	
比 較 合 金	56	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	57	-	7.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	58	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	59	5.5	7.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	1.0	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	61	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	62	1.0	7.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	63	1.0	7.5	-	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-
	64	1.0	7.5	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-

※比較例 59,61,63,64 は製造時に以下の不具合が発生

59,61 : 圧延時にクラック発生、63,64 : 鑄造時の巨大金属間化合物による圧延不良

【 0 0 6 1 】

【表 3】

供試材 No.	ろう材成分	ろう材表層の Si 粒子の分布密度 (個/mm ²)※1	ろう付温度 (°C)	雰囲気中の 酸素濃度 (ppm)	フィン材の 接合率 (%)	耐久性 チューブ破断まで の回数(万回)
1	1	5,000	600	25	95	200
2	2	7,500	600	25	100	250
3	3	10,000	600	25	100	300
4	4	15,000	600	25	100	350
5	5	20,000	600	25	100	500
6	6	10,000	590	25	100	>700
7	7	7,500	600	25	100	300
8	8	15,000	600	25	100	400
9	9	2,500	610	25	95	250
10	10	1,500	620	25	100	450
11	11	3,000	610	25	100	400
12	12	50,000	600	25	100	500
13	13	70,000	580	25	100	>700
14	14	80,000	570	25	100	>700
15	15	40,000	560	25	100	>700
16	16	3,000	620	25	92	250
17	17	30,000	600	25	98	400
18	18	10,000	600	25	100	400
19	19	15,000	600	25	100	450
20	20	15,000	600	25	100	600
21	21	10,000	600	25	100	650
22	22	20,000	600	25	100	>700
23	23	17,500	600	25	100	500
24	24	20,000	600	50	100	600
25	25	25,000	600	50	100	>700
26	26	30,000	600	50	100	>700
27	27	35,000	600	50	100	>700
28	28	30,000	600	50	100	600
29	29	27,500	600	50	100	580
30	30	25,000	600	50	100	650
31	31	25,000	600	50	100	>700
32	32	25,000	600	50	100	>700
33	33	25,000	600	50	100	>700
34	34	22,500	600	100	100	500
35	35	25,000	600	100	100	550

10

20

30

※1：ろう材表層部の円相当径 1.0 μm 以上の Si 粒子および Al-Si 系金属間化合物の分布密度測定結果

【 0 0 6 2 】

【表 4】

供試材 No.	ろう材成分	ろう材表層の Si 粒子の分布密度 (個/mm ²)※1	ろう付温度 (°C)	雰囲気中の酸素濃度 (ppm)	フィン材の接合率 (%)	耐久性 チューブ破断までの回数(万回)		
実施例	36	36	30,000	600	100	100	650	
	37	37	35,000	600	100	100	>700	
	38	38	50,000	600	100	100	>700	
	39	39	35,000	600	100	100	>700	
	40	40	25,000	600	100	100	>700	
	41	41	20,000	600	100	100	>700	
	42	42	20,000	600	100	100	>700	
	43	43	20,000	600	200	100	>700	
	44	44	25,000	600	200	100	>700	
	45	45	27,500	600	200	100	>700	
	46	46	25,000	600	200	100	>700	
	47	47	22,500	600	200	100	>700	
	48	48	25,000	600	200	100	>700	
	49	49	25,000	600	200	100	>700	
	50	50	30,000	600	200	100	>700	
	51	51	25,000	600	200	100	>700	
	52	52	27,500	600	250	97	>700	
	53	53	32,500	600	300	95	600	
54	54	15,000	600	400	92	500		
55	55	12,500	600	500	90	350		
比較例	56	56	2,500	600	25	0	-	
	57	57	8,500	600	25	0	-	
	58	58	25,000	600	25	5	-	
	59	59	製造不可により評価できず					
	60	60	750	600	25	0	-	
	61	61	製造不可により評価できず					
	62	62	20,000	600	25	85	300	
	63	62	20,000	600	100	75	150	
	64	62	20,000	600	250	55	50	
	65	63	製造不可により評価できず					
66	64	製造不可により評価できず						

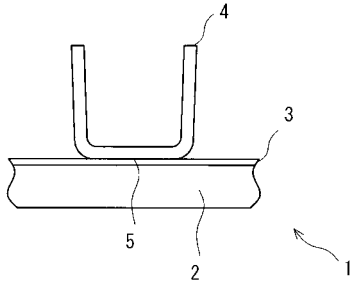
※1：ろう材表層部の円相当径 1.0 μm 以上の Si 粒子および Al-Si 系金属間化合物の分布密度測定結果

【符号の説明】

【0063】

- 1 アルミニウムクラッド材
- 2 芯材
- 3 Al-Si系ろう材
- 4 被ろう付け部材

【 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 35/22	(2006.01)	B 2 3 K 35/22	3 1 0 E	
C 2 2 C 21/00	(2006.01)	C 2 2 C 21/00	D	
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	J	
		B 2 3 K 101:14		
		B 2 3 K 103:10		