

(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2005-298913

(P2005-298913A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 21/00	C 2 2 C 21/00	4 K O 6 O
B 2 3 K 35/22	C 2 2 C 21/00	
C 2 3 F 13/00	C 2 2 C 21/00	
F 2 8 F 19/06	B 2 3 K 35/22	3 1 O E
F 2 8 F 21/08	C 2 3 F 13/00	P
	審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-117729 (P2004-117729)	(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
(22) 出願日	平成16年4月13日 (2004.4.13)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(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技術開発センター内
		(72) 発明者	渡部 晶 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内 最終頁に続く

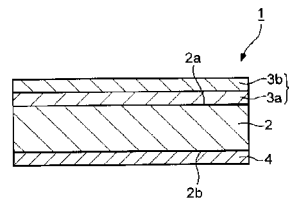
(54) 【発明の名称】 プレージングシートおよび熱交換器

(57) 【要約】

【課題】 耐孔食性に優れるとともに十分な強度を有する熱交換器用のアルミニウム合金からなるプレージングシートおよび熱交換器を提供する。

【解決手段】 アルミニウム合金心材2の一面2 a側に犠牲陽極材3がはり合わされるとともに他面2 b側にろう材4がはり合わされ、犠牲陽極材3が内部犠牲陽極層3 aと外部陽極犠牲層3 bとから構成され、外部犠牲陽極層3 bの電位が内部犠牲陽極層3 aの電位よりも卑とされ、内部犠牲陽極層3 aのZ n量よりも外部犠牲陽極層3 aのZ n量が大きとされ、内部犠牲陽極層3 aが0.1重量%~4.0重量%のZ nを含有するとともに外部犠牲陽極層3 bが2.0重量%~10.0重量%のZ nを含有することを特徴とするプレージングシート1を採用する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム合金心材の一面側に Al - Zn 合金からなる犠牲陽極材がはり合わされるとともに該アルミニウム合金心材の他面側に Al - Si 合金または Al - Si - Zn 合金からなるろう材がはり合わされ、前記犠牲陽極材が前記アルミニウム合金心材に接する内部犠牲陽極層と該内部犠牲陽極層に重なる外部陽極犠牲層とから構成され、前記内部犠牲陽極層の電位が前記アルミニウム合金心材の電位よりも卑とされるときとも前記外部犠牲陽極層の電位が前記内部犠牲陽極層の電位よりも卑とされ、前記内部犠牲陽極層の Zn 量よりも前記外部犠牲陽極層の Zn 量が大とされ、前記内部犠牲陽極層が 0.1 重量% ~ 4.0 重量% の Zn を含有するとともに残部が Al と不可避的不純物とからなり、前記外部犠牲陽極層が 2.0 重量% ~ 10.0 重量% の Zn を含有するとともに残部が Al と不可避的不純物とからなり、前記アルミニウム合金心材が 0.5 重量% ~ 1.8 重量% の Mn および 0.1 重量% ~ 1.0 重量% の Cu を含有するとともに残部が Al および不可避的不純物からなることを特徴とするブレージングシート。

10

【請求項 2】

前記内部犠牲陽極層の Zn 量と前記外部犠牲陽極層の Zn 量との差が 2 重量% 以上とされていることを特徴とする請求項 1 に記載のブレージングシート。

【請求項 3】

前記外部犠牲陽極層の表面と前記アルミニウム合金心材との電位差が 120 mV 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のブレージングシート。

20

【請求項 4】

前記内部犠牲陽極層にさらに 0.01 重量% ~ 1.0 重量% の Mg が添加されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のブレージングシート。

【請求項 5】

前記内部犠牲陽極層および前記外部犠牲陽極層のいずれか一方または両方に更に、0.5 重量% ~ 1.8 重量% の Mn、0.1 重量% ~ 1.0 重量% の Si、0.3 重量% ~ 2.0 重量% の Fe、0.1 重量% ~ 1.0 重量% の Ni、0.05 重量% ~ 0.2 重量% の Ti、のうちのいずれか 1 種または 2 種以上の元素が添加されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のブレージングシート。

【請求項 6】

前記アルミニウム合金心材に更に、0.05 重量% ~ 0.2 重量% の Ti、0.05 重量% ~ 0.2 重量% の Zr、0.1 重量% ~ 1.0 重量% の Si、のうちのいずれか 1 種または 2 種以上の元素が添加されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載のブレージングシート。

30

【請求項 7】

前記犠牲陽極材のクラッド率が 15% 以上 30% 以下とされ、かつ前記アルミニウム合金心材と前記犠牲陽極層と前記ろう材との合計厚みが 0.20 μm 以下とされていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載のブレージングシート。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載のブレージングシートを用いて製造されてなることを特徴とする熱交換器。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブレージングシートおよび熱交換器に関するものであり、特に、耐孔食性および機械的強度に優れたブレージングシートおよびこのブレージングシートを用いて製造されてなる熱交換器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

50

自動車用の熱交換器の一種であるラジエーターとしては例えば図2に示すアルミニウム合金製のものが知られている。図2において、符号11はフィン、符号12はチューブ、符号13はヘッダー、符号14はサイドサポートである。図2に示すラジエーターは一般的に、フッ化物系フラックスを用いたろう付接合によってチューブ12、フィン11およびヘッダー13が各々一体化され、更に樹脂タンクが機械的接合(かしめ加工)により取り付けられて製造される。

【0003】

チューブ12の構成材としては、1.0重量%~1.5重量%のMnを含有するAl-Mn合金からなる心材の一面に、Al-Si合金からなるろう材がはり合わされるとともに、心材の他面にAl-Zn合金からなる犠牲陽極材がはり合わされた3層構造のブレージングシートが使用されている。Al-Si合金からなるろう材は、ろう付時にチューブ12とフィン13の接合、およびチューブ12とヘッダープレート(ヘッダー13)との接合に用いられる。また犠牲陽極材は、酸性環境中において心材の孔食を抑制するものであって、心材との電気化学的性質の違いにより犠牲陽極材自身が主として腐食することにより心材を防食するものである。特許文献1には、3層構造のブレージングシートの例が開示されている。

10

【特許文献1】特開平7-207393号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

20

ところで最近になって、自動車には快適性や省燃費が強く求められるようになり、熱交換器に対するコンパクト化や高性能化の要請が高まっている。また、軽量化の観点からラジエーターなど自動車熱交換器の各構造部材の薄肉化も要求されており、チューブ材は従来の $0.25\text{mm}^t \sim 0.3\text{mm}^t$ 程度の板厚に対して 0.2mm^t 以下程度まで薄肉化が進行しつつある。チューブ材の薄肉化に伴って従来材よりさらに優れた耐孔食性と強度を備えたブレージングシートが必要になりつつある。

【0005】

また、ラジエーターやヒーターコアなど自動車の熱交換器の冷媒には、通常、不凍液および防錆剤からなるロングライフクーラント(以下、LLC)が20%~50%程度添加されており、液性は中性または弱アルカリ性(pH7~pH9程度)に制御されている。しかし、LLCが添加されない場合や液中に多量の塩素イオンが含まれる場合などは、冷媒が酸性になり、チューブが腐食されて貫通孔が発生し、ラジエーターの寿命が短くなるという問題がある。

30

【0006】

チューブに貫通孔が発生するのは耐孔食性が低下するためである。耐孔食性の低下の要因は、ラジエーターの組み立ての際のろう付熱処理によって、チューブ材の犠牲陽極材に含まれるZnが心材に拡散し、一方心材に含まれるCuが犠牲陽極材中に拡散し、これにより犠牲陽極材と心材との間で十分な電位差が得られなくなるためである。犠牲陽極材と心材との電位差が十分な場合は犠牲陽極効果が働くため腐食形態は面状となり深い孔食の発生は抑制されるが、電位差が小さくなると腐食形態が孔食状となり、貫通孔が生じやすくなってラジエーターが短寿命となる。特にチューブ材の厚みを 0.2mm^t 以下の薄肉材にした場合はこの耐孔食性の問題が大きくなる。

40

【0007】

ZnおよびCuの相互拡散による電位差の低下を防止して耐孔食性を高めるために、犠牲陽極材のクラッド率を増加し、さらに犠牲陽極材を厚くするなどの対策も行なわれているが、犠牲陽極材の強度が心材より低いため、犠牲陽極材を厚くするとチューブ材の強度が低下するおそれがある。また、電位差の低下を防止するために、犠牲陽極材のZn添加量を高めることも対策として考えられるが、Zn量を増加するとチューブ材の腐食速度が高くなるおそれがある。

【0008】

50

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、耐孔食性に優れるとともに十分な強度を有するアルミニウム合金からなるブレージングシートおよび熱交換器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明のブレージングシートは、アルミニウム合金心材の一面側にAl-Zn合金からなる犠牲陽極材がはり合わされるとともに該アルミニウム合金心材の他面側にAl-Si合金またはAl-Si-Zn合金からなるろう材がはり合わされ、前記犠牲陽極材が前記アルミニウム合金心材に接する内部犠牲陽極層と該内部犠牲陽極層に重なる外部陽極犠牲層とから構成され、前記内部犠牲陽極層の電位が前記アルミニウム合金心材の電位よりも卑とされるとともに前記外部犠牲陽極層の電位が前記内部犠牲陽極層の電位よりも卑とされ、前記内部犠牲陽極層のZn量よりも前記外部犠牲陽極層のZn量が大きとされ、前記内部犠牲陽極層が0.1重量%～4.0重量%のZnを含有するとともに残部がAlと不可避的不純物とからなり、前記外部犠牲陽極層が2.0重量%～10.0重量%のZnを含有するとともに残部がAlと不可避的不純物とからなり、前記アルミニウム合金心材が0.5重量%～1.8重量%のMnおよび0.1重量%～1.0重量%のCuを含有するとともに残部がAlおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

10

【0010】

また、前記内部犠牲陽極層のZn量と前記外部犠牲陽極層のZn量との差が2重量%以上とされていることが好ましい。

20

更に、前記外部犠牲陽極層の表面と前記アルミニウム合金心材との電位差が120mV以上とされていることが好ましい。

更にまた、前記内部犠牲陽極層にさらに0.01重量%～1.0重量%のMgが添加されていることが好ましい。

【0011】

また、前記内部犠牲陽極層および前記外部犠牲陽極層のいずれか一方または両方に更に、0.5重量%～1.8重量%のMn、0.1重量%～1.0重量%のSi、0.3重量%～2.0重量%のFe、0.1重量%～1.0重量%のNi、0.05重量%～0.2重量%のTi、のうちのいずれか1種または2種以上の元素が添加されていることが好ましい。

30

更に、前記アルミニウム合金心材に更に、0.05重量%～0.2重量%のTi、0.05重量%～0.2重量%のZr、0.1重量%～1.0重量%のSi、のうちのいずれか1種または2種以上の元素が添加されていることが好ましい。

更にまた、前記犠牲陽極材のクラッド率が15%以上30%以下とされ、かつ前記アルミニウム合金心材と前記犠牲陽極層と前記ろう材との合計厚みが0.20μm以下とされていることが好ましい。

【0012】

次に本発明の熱交換器は、先のいずれかに記載のブレージングシートを用いて製造されてなることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明のブレージングシートは、心材の一面側に、内部犠牲陽極層および外部犠牲陽極層からなる2層構造の犠牲陽極材が備えられており、このブレージングシートを用いて熱交換器を製造した場合、この犠牲陽極材にLLC等の冷媒が接する構成になる。本発明のブレージングシートにおいては、心材よりも内部犠牲層の電位を卑とし、かつこの内部犠牲陽極層よりも外部犠牲陽極層の電位を卑とするので、外部犠牲陽極層が腐食した後に内部犠牲陽極層が腐食するため、二段階の犠牲陽極効果が得られ、ブレージングシート自体の腐食進行速度を大幅に低減できる。また、犠牲陽極材の表面と心材との電位差を大きくすることができ、さらに電位勾配も大きくなるため腐食形態を面状とし耐孔食性を向上さ

50

せることができる。

【0014】

各構成部材の電位差は、Zn量を調整することにより容易に制御できる。すなわち、前記内部犠牲陽極層のZn量よりも前記外部犠牲陽極層のZn量を大とすることで、内部犠牲陽極層よりも外部犠牲陽極層の電位を卑にすることができる。特に内部犠牲陽極層と外部犠牲陽極層とのZn量の差を2重量%以上とすることにより、十分な電位差を得ることができる。更に犠牲陽極材の表面と心材との電位差を120mV以上にすることで、犠牲陽極効果を高めて耐孔食性を向上させることができる。

【0015】

また、内部犠牲陽極層のみにMgを添加することにより、犠牲陽極材の強度を高めることができ、ブレイジングシートの強度を向上できる。

更に、内部犠牲陽極層および外部犠牲陽極層のいずれか一方または両方に、Mn、Si、Fe、Ni、Tiのいずれかを添加することで、耐孔食性をより改善することができる。

【0016】

上述のように本発明のブレイジングシートは、優れた耐孔食性を備えており、腐食進行速度を大幅に低減できる。これにより、従来技術では達成が全く困難であった板厚0.2mm^t以下のブレイジングシートを実現できる。ただしこの場合、犠牲陽極材のクラッド率が低下すると犠牲陽極材が相対的に薄くなり、腐食進行速度との兼ね合いでブレイジングシートが短寿命となるので、犠牲陽極材のクラッド率を上述のように15%以上とすることが好ましい。

また、内部犠牲陽極層へのMg添加により犠牲陽極材の強度が向上するので、板厚を0.20mm^t以下としても十分な強度が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1に本実施形態のブレイジングシートの断面模式図を示す。図1に示すように、本実施形態のブレイジングシート1は、アルミニウム合金心材2と、このアルミニウム合金心材2の一面2a上にはり合わされた犠牲陽極材3と、アルミニウム合金心材2の他面2b上にはり合わされたろう材4とから構成されている。犠牲陽極材3は、アルミニウム合金心材2に接する内部犠牲陽極層3aとこの内部犠牲陽極層3aに重なる外部陽極犠牲層3bとから構成されている。本実施形態のブレイジングシート1は、主に熱交換器のチューブ材として用いられるものである。この場合、ブレイジングシート1の犠牲陽極材3側に熱交換器の冷媒が接する構成とされる。

【0018】

犠牲陽極材3は、内部犠牲陽極層3aと外部陽極犠牲層3bとから構成されている。内部犠牲陽極層3aと外部陽極犠牲層3bはいずれもAl-Zn合金から構成されている。また、内部犠牲陽極層3aのZn量よりも外部犠牲陽極層3bのZn量が大きとされている。これにより、外部犠牲陽極層3bの電位が内部犠牲陽極層3aの電位よりも卑とされる。また、内部犠牲層3aにZnが添加され、一方アルミニウム合金心材2にはCuが添加されており、この構成により、内部犠牲陽極層3aの電位が心材2の電位よりも卑とされている。

【0019】

内部犠牲陽極層3aを心材2と外部犠牲陽極層3bとの間に配置することにより、外部犠牲陽極層3bからアルミニウム合金心材2へのZnの拡散を抑制することができる。同時に、アルミニウム合金心材2から外部犠牲陽極層3bへのCuの拡散を抑制することができる。これにより、外部犠牲陽極層3b最表面におけるZn濃度を高く維持することができ、アルミニウム合金心材2との電位差の低下を防止できる。また、Cuが外部犠牲陽極層3b最表面まで達するおそれがないので、アルミニウム合金心材2と外部犠牲陽極層3bとの間の電位差の低下を防止できる。

10

20

30

40

50

【0020】

次に、ブレージングシート1を構成するアルミニウム合金心材2、犠牲陽極材3およびろう材4の組成限定理由について説明する。

【0021】

「アルミニウム合金心材の組成限定理由」

本発明に係るアルミニウム合金心材2は、0.5重量%~1.8重量%のMnおよび0.1重量%~1.0重量%のCuを含有するとともに残部がAlおよび不可避的不純物からなるものである。また、アルミニウム合金心材2には、0.05重量%~0.2重量%のTi、0.05重量%~0.2重量%のZr、0.1重量%~1.0重量%のSi、のうちのいずれか1種または2種以上の元素が添加されていることが好ましい。

10

【0022】

Mn:Mnは、心材素地中にAl-Mn化合物として分散し、耐食性を低下させることなく強度を向上させる作用があるが、その含有量が0.5%未満では所望の効果が得られず、一方、1.8%を越えて含有すると粗大な化合物により加工性が低下するので好ましくない。したがって、Mn添加量を0.5~1.8%の範囲に定めた。Mn含有量の一層好ましい範囲は1.0~1.5%である。

【0023】

Cu:Cuは、マトリックスに固溶して強度を向上させ、また心材自体の電位を貴にし、犠牲陽極材3およびろう材4との電位差を大きくする作用を有するが、Cuが0.1%未満では所望の効果が得られず、一方、Cuを1.0%以上添加すると融点が低下するためろう付時に材料が溶融しやすく、さらに、粒界腐食が起こりやすくなり耐食性が低下するため好ましくない。したがって、Cu添加量を0.1~1.0%の範囲に定めた。Cu含有量の一層好ましい範囲は0.3~0.7%である。

20

【0024】

Si:Siは、Mnと共存させることによりAl-Mn-Si化合物となって素地中に分散、あるいはマトリックス中に固溶して強度を向上させる作用を有するが、Siが0.1%未満では所望の効果が得られず、一方、1.0%を越えて含有させると心材の融点を低下させ、さらに耐食性も低下させるので好ましくない。したがって、Si量を0.1~1.0%の範囲に定めた。Si含有量の一層好ましい範囲は0.3~0.8%である。

30

【0025】

Ti、Zr:これらの元素は、ろう付後に微細な金属間化合物として素地中に分散し、強度を向上させる作用を有するので必要に応じて添加するが、Tiが0.05%未満またはZrが0.05%未満では所望の効果が得られず、一方、Tiが0.20%を越えまたはZrが0.20%を越えて含有させると、加工性が低下するので好ましくない。したがって、Tiを0.05~0.20%の範囲とし、Zrを0.05~0.20%の範囲とした。

【0026】

「犠牲陽極材の組成限定理由」

次に、本発明に係る犠牲陽極材3を構成する内部犠牲陽極層3aは、0.1重量%~4.0重量%のZnを含有するとともに残部がAlと不可避的不純物とからなるものである。

40

また、犠牲陽極材3を構成する外部犠牲陽極層3bは、2.0重量%~10.0重量%のZnを含有するとともに残部がAlと不可避的不純物とからなるものである。

さらに、内部犠牲陽極層3aおよび外部犠牲陽極層3bのいずれか一方または両方には、0.5重量%~1.8重量%のMn、0.1重量%~1.0重量%のSi、0.3重量%~2.0重量%のFe、0.1重量%~1.0重量%のNi、0.05重量%~0.2重量%のTi、のうちのいずれか1種または2種以上の元素が添加されていることが好ましい。

【0027】

Zn:Znは、犠牲陽極材3の電位を卑にさせて心材2に対する犠牲陽極効果を発揮さ

50

せ、心材 2 の腐食進行を防止する。また、犠牲陽極材 3 の最表面の酸化皮膜を脆弱にさせて腐食の発生起点を増加させ、腐食形態を孔食から面状にする効果もある。

外部犠牲陽極層 3 b の Zn 量が 2.0% 未満では所望の効果が得られず、一方、10% を越えて含有すると自己腐食性が増大し過ぎて好ましくない。したがって、外部犠牲陽極層 3 b の Zn 量は 2.0 ~ 10.0% の範囲に定めた。

また、内部犠牲陽極層 3 a の Zn 量は 0.1% 未満では所望の効果が得られず、4.0% を超えると自己腐食性が増加し過ぎるため、内部犠牲陽極層 3 a の Zn を 0.1 ~ 4.0% の範囲に定めた。Zn 量の一層好ましい範囲は外部犠牲陽極層 3 b について 4.0 ~ 8.0% であり、内部犠牲陽極層 3 a について 1.0 ~ 3.0% である。

また、外部犠牲陽極層 3 b の Zn 量は内部犠牲陽極層 3 a の Zn 量よりも 2% 以上大きくすることが好ましい。これにより、内部犠牲陽極層 3 a と外部犠牲陽極層 3 b との電位差を大きくすることができ、外部犠牲陽極層 3 b を内部犠牲陽極層 3 a の犠牲層として用いることができ、耐孔食性を向上させることができる。

10

【0028】

Mg : Mg はろう付時の熱処理により材料中に固溶拡散し、その後 Si や Zn と微細金属間化合物として材料中に析出し、強度を著しく向上させる。ただし、ろう付接合部に Mg が存在するとフラックスと反応し、ろう付性が低下するため本発明では内部犠牲材層のみへの添加とした。内部犠牲層の Mg 添加量が 0.01% 未満では所望の効果が得られず、1.0% を越えて添加するとろう付時に外部犠牲層表面に拡散し、ろう付性を低下させる。内部犠牲層の Mg 添加量の一層好ましい範囲は 0.3 ~ 0.6% の範囲である。

20

【0029】

Fe : Fe の添加により素地中に微細な Al - Fe 化合物が分散形成され、それらを起点として材料表面に微小ピットが多数発生して面食状の腐食形態が形成され、深い孔食の発生が抑制される。Fe は、その含有量が 0.3% 未満では所望の効果が得られず、一方、2.0% を越えて含有すると犠牲陽極材 3 の自己腐食性が増大するので好ましくない。したがって、Fe 量を 0.3% ~ 2.0% の範囲に定めた。Fe 含有量の一層好ましい範囲は 0.5 ~ 1.0% である。

【0030】

Ni : Ni は、Fe と同様に素地中に微細な Al - Ni 化合物を分散形成させ、それらを起点として材料表面に微小ピットが多数発生されるが、その数が多く材料表面に均一に分布するため腐食深さが浅くなり、面食型の腐食形態となるため深い孔食が発生しない。Ni は、その含有量が 0.1% 未満では所望の効果が得られず、1.0% 以上含有すると自己腐食性が増大し、加工性も低下するため、Ni 添加量は Ni : 0.1 ~ 1.0% の範囲に定めた。Ni の含有量の一層好ましい範囲は 0.3 ~ 0.7% である。

30

【0031】

Mn : Mn は、素地中に Al - Mn 系化合物として分散し、耐食性を低下させることなく強度を向上させる作用があるが、その含有量が 0.5% 未満では所望の効果が得られず、一方、1.8% を越えて含有すると粗大な化合物が生成して加工性が低下するので好ましくない。したがって、Mn 添加量を 0.5 ~ 1.8% の範囲に定めた。Mn 含有量の一層好ましい範囲は 1.0 ~ 1.5% である。

40

【0032】

Si : Si は、晶析出物として素地中に微細に分散し、孔食の発生起点となることにより腐食形態を面食にする作用を有するが、Si が 0.1% 未満では所望の効果が得られず、一方、1.0% を越えて含有させると自己腐食性が増大し融点も低下するため好ましくない。したがって、Si 量を 0.1 ~ 1.0% の範囲に定めた。Si 含有量の一層好ましい範囲は 0.3 ~ 0.5% である。

【0033】

Ti : Al 合金中に Ti を添加すると、鑄造時に Ti 濃度 (固溶度) が高い部分と低い部分が生成し、これが圧延時に延ばされ材料中に層状の Ti 濃度分布が形成される。Ti 濃度が低い部分は高い部分に比べ電位が卑になり、優先的に腐食が進行するため腐食形態

50

が層状となり耐食性が向上する。Tiが0.05%未満では所望の効果が得られず、一方、0.2%を越えて含有させると、加工性が低下するため好ましくない。したがってTi添加量を0.05~0.20%の範囲に定めた。

【0034】

「ろう材の組成限定理由」

本発明のブレージングシートを構成するろう材は、通常のAl-Si合金またはAl-Si-Zn合金からなるろう材であればよく、特に限定されるものでもないが、ろう材に含まれるSiはろう材の融点を下げるとともに流動性を付与する成分であり、その含有量が5.0%未満では所望の効果が得られず、一方、15.0%を越えて含有するとかえって流動性が低下するので好ましくない。したがって、ろう材中のSiの含有量を5.0~15.0%の範囲に定めた。ろう材中のSi含有量の一層好ましい範囲は7.0~11.0%である。また、ろう材にはZnを1.0~5.0%の範囲で含有させても良い。

10

【0035】

本発明のブレージングシート1は、板厚が0.20mm^t以下とした場合に優れた耐孔食性と強度を発揮することができる。また本発明のブレージングシートであれば、板厚0.15mm^t以下までにしても十分な耐孔食性と強度を有するものとなる。また、アルミニウム合金心材2、内部犠牲陽極層3a、外部犠牲陽極層3bおよびろう材4の各クラッド率は特に規定するものではないが、外部犠牲陽極層3bのクラッド率が大きすぎる場合、ブレージングシートの腐食進行速度が高くなりすぎる場合がある。また、外部犠牲陽極層3bと内部犠牲陽極層3aのクラッド率はブレージングシート1の板厚に応じて、適正なクラッド率とする必要がある。従って本発明では、内部犠牲陽極層3aおよび外部犠牲陽極層3bを合わせた犠牲陽極材3のクラッド率として15%~40%の範囲が好ましく、15%~25%の範囲がより好ましい。また、外部犠牲陽極層3bのクラッド率は3%以上15%以下の範囲が好ましい。更に、内部犠牲陽極層3aのクラッド率に対する外部犠牲陽極層3bのクラッド率の比は50%以下とすることが好ましい。

20

【0036】

本発明のブレージングシートは、アルミニウム合金心材2、犠牲陽極材3およびろう材4の原料となるアルミニウム合金を半連続鑄造により造塊し、心材2および犠牲陽極材3については均質化処理した後、それぞれ所定厚さまで熱間圧延する。その後、アルミニウム合金心材2、犠牲陽極材3およびろう材4の各材料を組み合わせ、熱間圧延によりクラッド材とし、最終的に所定厚さまで冷間圧延する工程を経て作製される。

30

【0037】

また、本実施形態の熱交換器は、例えば図2に示す従来の熱交換器と同一の構造を有するものでもよい。本発明の熱交換器は、上記のブレージングシートをろう付けまたは高周波溶接により造管して熱交換器用のチューブ材とし、このチューブ材をアルミニウム合金からなるフィン材と組み合わせ、ろう付炉中においてフラックスを用いる不活性雰囲気ろう付けあるいは真空ろう付を行うことにより製造される。こうして得られた熱交換器は、自動車用のラジエーターやヒーターコア等の熱交換器として用いられる。

【実施例】

【0038】

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明する。

40

下記表1に示す成分組成のAl合金を溶解鑄造してインゴットを製造し、このインゴットを通常の方法で均質化処理後、熱間圧延を行い、種別A~Rの犠牲陽極材を作製した。

また、下記表2に示す成分組成のAl合金を溶解し、鑄造してインゴットを製造し、このインゴットを通常の方法で均質化処理後、熱間圧延を行い、種別a~kのアルミニウム合金心材を作製した。

さらに、ろう材として、JIS 4045相当のアルミニウム合金(Si:10重量%、残部:Alおよび不可避免的不純物)を溶解、鑄造してインゴットを製造し、このインゴットを通常の方法で均質化処理後、熱間圧延を行い、ろう材とした。

【0039】

50

【表 1】

種 別	成分組成 (重量%、残部には不可避的不純物を含む)								
	Zn	Mg	Mn	Si	Fe	Ni	Ti	Al	
犠 牲 陽 極 皮 材	A	1.3	0.01	0.01	0.09	0.14	tr.	0.01	残部
	B	2.1	0.01	0.01	0.09	0.14	tr.	0.01	残部
	C	3.5	0.01	0.01	0.09	0.14	tr.	0.01	残部
	D	4.5	0.01	0.01	0.08	0.13	tr.	0.01	残部
	E	6.7	0.01	0.01	0.09	0.15	tr.	0.01	残部
	F	9.6	0.01	0.01	0.08	0.15	tr.	0.01	残部
	G	3.5	0.11	0.01	0.09	0.14	tr.	0.01	残部
	H	3.5	0.32	0.01	0.07	0.13	tr.	0.01	残部
	I	3.5	0.51	0.01	0.09	0.12	tr.	0.01	残部
	J	4.5	0.01	1.03	0.09	0.14	tr.	0.01	残部
	K	6.7	0.01	1.02	0.64	0.15	tr.	0.01	残部
	L	6.7	0.01	0.01	0.10	0.52	tr.	0.01	残部
	M	6.7	0.01	0.01	0.09	0.13	0.51	0.01	残部
	N	6.7	0.01	0.01	0.08	0.12	tr.	0.15	残部
	O	3.5	0.01	1.01	0.55	0.12	0.45	0.10	残部
	P	6.7	0.1	1.05	0.61	0.53	0.50	0.15	残部
	※Q	0.5 [*]	0.01	0.01	0.09	0.15	tr.	0.01	残部
	※R	12.1 [*]	0.01	0.01	0.08	0.15	tr.	0.01	残部
	※S	3.5	1.51 [*]	0.01	0.07	0.14	tr.	0.01	残部
※T	6.7	0.01	0.01	0.09	0.16	1.50 [*]	0.01	残部	
※U	6.7	0.01	2.02 [*]	0.08	0.11	tr.	0.01	残部	
※V	6.7	0.01	0.01	0.09	0.12	tr.	0.31 [*]	残部	
※W	7072 合金* (Al-1%Zn)								残部

(tr. : <0.004)

10

20

30

【0040】

ただし、表1中、印は本発明外の合金組成であり、*印は本発明から外れた成分組成であることを示す。

【0041】

【表 2】

種別	成分組成 (重量%、残部は不可避不純物を含む)						
	Mn	Cu	Si	Ti	Zr	Al	
心材	a	0.75	0.31	0.08	0.01	tr.	残部
	b	1.03	0.52	0.09	0.01	tr.	残部
	c	1.65	0.70	0.09	0.01	tr.	残部
	d	0.75	0.31	0.62	0.01	tr.	残部
	e	1.03	0.52	0.08	0.11	tr.	残部
	f	1.65	0.70	0.09	0.01	0.15	残部
	g	0.75	0.31	0.62	0.12	0.14	残部
	※h	0.21*	0.08*	0.08	0.01	tr.	残部
	※i	2.18*	0.51	0.09	0.01	tr.	残部
	※j	1.52	1.25*	0.08	0.01	tr.	残部
	k	1.03	0.12	0.03	0.01	tr.	残部

10

【0042】

ただし、表 2 中、 印は、本発明外の合金組成であり、*印は、本発明から外れた成分組成であることを示す。

20

【0043】

表 1 に示す成分組成の犠牲陽極皮材と、表 2 に示す成分組成のアルミニウム合金心材と、上記のろう材とを図 1 に示した組み合わせで重ね合わせ、熱間圧延によりクラッドし、続いて中間焼鈍を行った後、冷間圧延を行うことにより、板厚 0.15 mm の No. 1 ~ No. 21 のブレイジングシートを製造した。No. 1 から No. 11 までが実施例であり、No. 12 から No. 20 までが比較例であり、No. 21 が従来例（比較例）である。なお、各構成材のクラッド率は、外部犠牲陽極層を 10% とし、内部犠牲陽極層を 10% とし、アルミニウム合金心材を 70% とし、ろう材を 10% とした。

【0044】

以上のブレイジングシートについて窒素ガス雰囲気中で 600、3 分間保持し、冷却速度 100 / 分で室温まで冷却するろう付相当熱処理を行い、下記の条件で耐食試験と強度測定を行った。

30

【0045】

耐食試験：自動車用熱交換器の冷却水を想定した試験用腐食液を用意した。試験用腐食液は、 Cl^- : 200 ppm、 SO_4^{2-} : 60 ppm、 Fe^{3+} : 30 ppm、 Cu^{2+} : 1 ppm を含み、pH 3.0 に調整された水溶液である。この試験用腐食液にブレイジングシートを浸漬させて 80 で 8 時間保持した後、室温で 16 時間保持するという温度サイクルを連続して 30 日間繰り返し行った。試験終了後、最大孔食深さを測定して酸性環境下での耐食性を評価した。また腐食減量から腐食進行速度を測定した。

【0046】

強度試験：ろう付熱処理後に 80 で 7 日間保持する時効処理を行なったブレイジングシートを用いて引張試験片を作製し、この試験片を用いて引張試験を行なうことにより、強度を評価した。

40

【0047】

電位差測定方法：外部犠牲材層最表面と芯材の電位差は、ろう付け熱処理後にアノード分極測定を行ない、それぞれ孔食電位を測定し、電位差を求めた。アノード分極測定は高純度窒素ガスの吹き込みにて十分に脱気した 40、2.67% の $AlCl_3$ 水溶液中で電位掃引速度 0.5 mV/s の条件で行なった。参照電極には飽和カロメル電極を使用した。なお、測定したアノード分極曲線において電流密度が急激に増加した屈曲点の電位を孔食電位とした。

50

芯材の電位はろう材側を約50 μm ほどNaOHにてエッチングした後、アノード分極測定を行ない孔食電位を測定した。

【0048】

耐食試験と強度試験および電位差測定の結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

	ブレイジングシートの構成			圧延性・ ろう付性	耐食性		ろう付時効 後強度 TS(N/mm ²)	電位差 (mV)	
	外部犠牲 陽極層	内部犠牲 陽極層	心材		最大腐食 深さ(μm)	腐食減量 (mg/cm ²)			
実施例	1	F	A	a	○	25	6.8	140	190
	2	E	B	b	○	30	5.1	155	170
	3	D	C	c	○	35	4.5	170	150
	4	E	C	c	○	35	4.8	170	175
	5	F	C	c	○	20	5.6	172	200
	6	E	G	a	○	25	5.1	185	175
	7	E	H	b	○	25	4.8	200	190
	8	E	I	c	○	25	4.9	230	195
	9	J	O	a	○	40	4.6	147	145
	10	K	O	b	○	25	4.8	155	160
	11	L	O	c	○	25	5.0	170	175
	12	M	O	d	○	30	5.2	143	140
	13	N	O	e	○	25	4.9	160	160
	14	P	O	f	○	25	5.0	175	180
	15	C	B	g	○	75	4.8	146	135
	16	O	A	c	○	90	4.9	170	120
	17	D	H	b	○	50	5.1	180	145
比較例	16	A	B	a	○	貫通	8.9	140	95
	17	A	E	b	○	100	8.7	155	110
	18	※Q	C	c	○	貫通	9.5	170	105
	19	※R	D	d	○	30	10.3	145	200
	20	E	※S	e	ろう付性×	30	5.1	220	150
	21	※T	O	f	圧延性×	30	5.0	174	175
	22	※U	O	g	圧延性×	35	4.9	144	160
	23	※V	O	a	圧延性×	35	5.0	142	165
	24	E	C	※h	○	90	6.3	105	120
	25	E	C	※i	圧延性×	30	4.9	150	185
	26	E	C	※j	圧延性×	120	8.6	190	100
27	I	C	b	ろう付性×	125	8.8	175	100	
28	※W		k	○	貫通	9.8	110	90	

↑貫通：>150 μm

【0050】

表3における 印は、本発明外の合金組成であることを示す。また、表3中の「貫通」とは、最大腐食深さが150 μm 以上であることを示す。

【0051】

表3にみられるように、実施例1～11のブレイジングシートはすべて圧延加工性が良好であり、また、本発明の範囲から外れた比較例と比べて最大孔食深さや腐食減量が小さく、優れた耐食性を有していることがわかる。また強度についても優れた強度を示していることがわかる。

一方、比較例16～28のブレイジングシートについては、圧延性・ろう付け性、耐食

10

20

30

40

50

性、時効強度の全ての特性を満足するものが得られていないことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明は、耐孔食性と機械的強度に優れるアルミニウム合金からなるブレージングシートに関し、このブレージングシートはフラックスを用いた不活性ガス雰囲気中のろう付により製造される自動車用のラジエーターやヒーターコアなどアルミニウム製熱交換器の冷媒流通経路等の構造部材として適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の実施形態であるブレージングシートの構成を示す断面模式図。

10

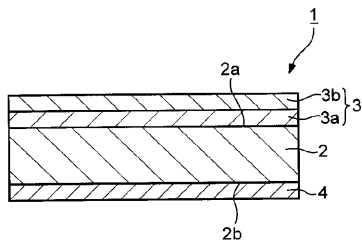
【図2】従来の熱交換器の一部を示す分解斜視図。

【符号の説明】

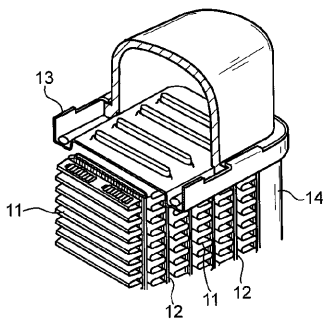
【0054】

1...ブレージングシート、2...アルミニウム合金心材、3...犠牲陽極材、3a...内部犠牲陽極層、3b...外部犠牲陽極層、4...ろう材

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

F 2 8 F 19/06

A

F 2 8 F 21/08

A

Fターム(参考) 4K060 AA07 BA10 BA19 BA35 BA39 BA47 CA04 CA13 DA03 EA04
EB05 FA01 FA03