

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804901号  
(P4804901)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.	F 1	
<b>F 2 8 F 21/08 (2006.01)</b>	F 2 8 F 21/08	B
<b>C 2 2 C 21/00 (2006.01)</b>	F 2 8 F 21/08	D
<b>B 2 3 K 35/28 (2006.01)</b>	C 2 2 C 21/00	D
<b>B 2 3 K 35/22 (2006.01)</b>	C 2 2 C 21/00	J
<b>B 2 3 K 1/00 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/28	3 1 0 B

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-354353 (P2005-354353)	(73) 特許権者	000107538
(22) 出願日	平成17年12月8日(2005.12.8)		古河スカイ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-234374 (P2006-234374A)		東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(43) 公開日	平成18年9月7日(2006.9.7)	(74) 代理人	100076222
審査請求日	平成20年10月21日(2008.10.21)		弁理士 大橋 邦彦
(31) 優先権主張番号	特願2005-18449 (P2005-18449)	(74) 代理人	100155572
(32) 優先日	平成17年1月26日(2005.1.26)		弁理士 湯本 恵視
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	鈴木義和
			東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 古河スカイ株式会社内
		(72) 発明者	柿本信行
			東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 古河スカイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱交換器及び当該熱交換器用フィン材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Mn 0.5 ~ 1.8 重量% 及び Zn 0.5 ~ 3.0 重量% を含有し、Fe 0.05 ~ 0.4 重量%、Si 0.05 ~ 0.4 重量%、Cu 0.05 重量% 以下、Ti 0.005 ~ 0.3 重量% 及び B 0.02 重量% 以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有するアルミニウム合金の芯材と、前記芯材の両面に設けられ Si 6.5 ~ 13.0 重量% 及び Cu 0.15 ~ 0.60 重量% を含有し、Fe 0.6 重量% 以下、Ti 0.005 ~ 0.3 重量%、B 0.02 重量% 以下及び Bi 0.3 重量% 以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有する Al-Si 系合金のろう材と、によって構成される3層クラッド材から成るフィン材と；Zn 濃縮表面を有するアルミニウム合金チューブとをろう付けした熱交換器において、

ろう付け後のフィンの長手断面における前記芯材の再結晶粒の平均長さが 100 ~ 1000 μm であり、かつ、前記長手断面の厚さ方向における前記芯材の再結晶粒の平均個数が 3.2 個以下であることを特徴とするろう付け加熱後のフィンの耐食性に優れた熱交換器。

【請求項2】

ろう付け前の前記長手断面の厚さ方向における前記芯材の母結晶粒の平均個数が 3.4 個以下である、請求項1に記載のろう付け加熱後のフィンの耐食性に優れた熱交換器。

【請求項3】

前記ろう材が、Mn 0.05 ~ 0.30 重量% を更に含有する、請求項1又は2に記載

のろう付け加熱後のフィンの耐食性に優れた熱交換器。

【請求項4】

前記ろう材のCu含有量が0.40重量%を超え0.60重量%以下であり、前記アルミニウム合金チューブのZn濃縮表面におけるZn溶射量が $9 \sim 11 \text{ g/m}^2$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載のろう付け加熱後のフィンの耐食性に優れた熱交換器。

【請求項5】

請求項1又は2に記載のろう付け加熱後のフィンの耐食性に優れた熱交換器に用いるフィン材であって、Mn0.5～1.8重量%及びZn0.5～3.0重量%を含有し、Fe0.05～0.4重量%、Si0.05～0.4重量%、Cu0.05重量%以下、Ti0.005～0.3重量%及びB0.02重量%以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有するアルミニウム合金の芯材と、前記芯材の両面に設けられSi6.5～13.0重量%及びCu0.15～0.60重量%を含有し、Fe0.6重量%以下、Ti0.005～0.3重量%、B0.02重量%以下及びBi0.3重量%以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有するAl-Si系合金のろう材と、によって構成される3層クラッド材から成り、当該フィン材の長手断面の厚さ方向における前記芯材の母結晶粒の平均個数が3.4個以下に加工調質されたことを特徴とするろう付け加熱後の耐食性に優れたフィン材。

【請求項6】

前記ろう材が、Mn0.05～0.30重量%を更に含有する、請求項5に記載のろう付け加熱後の耐食性に優れたフィン材。

【請求項7】

前記ろう材のCu含有量が0.40重量%を超え0.60重量%以下である、請求項5又は6に記載のろう付け加熱後の耐食性に優れたフィン材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は腐食に対する耐久性に優れた熱交換器及びそれに用いるフィン材に関し、特に、カーエアコン用コンデンサ、エバポレータ、オイルクーラー、ラジエータなどの自動車用途において有用な熱交換器及びそれに用いるフィン材に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミニウム合金は軽量で熱伝導性に優れていること、適切な処理により高耐食性が実現できること、ならびに、ブレイジングシートを利用したろう付けによって効率的な接合が可能であることから、自動車用などの熱交換器用材料として重用されてきた。しかし、近年、自動車の高性能化或いは環境対応として、より軽量で高耐久性を有するように熱交換器の性能向上が求められており、これに対応できるアルミニウム合金材料技術が要求されている。

【0003】

例えば、カーエアコンのコンデンサーやエバポレータに代表される熱交換器において、チューブ、フィンなどの薄肉化による軽量化がさらに進められ、また、防食効果の高いクロメートタイプの化成表面処理が環境面の規制により排除される傾向にある。さらに、融雪材の大量使用や大気汚染・酸性雨など腐食を促進する要因も高まっている。

【0004】

このような自動車用熱交換器の一形態として、ろう材がクラッドされたブレイジングシートをコルゲート成形したフィン材と、押出法等によって製造されるチューブとを組み合わせ、ろう付け接合したものが現用されている。このチューブは冷媒などの流体を流通させる目的のものであるから、孔食によるリークが生じると熱交換器として使用するには致命傷となる。チューブの孔食を抑制する有力な防食手法としては、溶射等の方法でチューブ表面にZn濃縮層を形成することによって、電位的に卑な犠牲材の役割をこのZn濃縮層に担わせる方法が一般に採用されている。また、フィンに若干の犠牲効果を持たせるた

10

20

30

40

50

めに、Zn等をフィン材に添加することもチューブの耐食性確保の目的で実施されている。

【0005】

この他に、フィン自体やチューブとの接合部の腐食によるフィンのはがれや欠落も、熱交換機能を低下させるため問題となる。フィンには実使用時に風や洗浄水流などによる外力も加わる場合があり、腐食がある程度進行した場合においてもフィンが破壊されないようにその強度が保持される必要がある。特にフィンを薄肉化する場合には、フィン自体と接合部の耐久性を確保するための技術的困難性が一層高まる。

【0006】

チューブからのフィンのはがれの防止方法が、下記特許文献1に示されている。この方法は、熱交換器のチューブ表面部、チューブ芯部、フィン及びフィン/チューブ接合部のフィレットの電位を各々A、B、C、Dとして $A < C < D < B$ の関係に規定することによって、フィレットの優先腐食を抑制してフィンのはがれを防止するものである。チューブとしては、選定された組成のAl-Mn-Cu系合金であって表面に $2 \sim 8 \text{ g/m}^2$ のZnが溶射されたものが用いられ、フィンの皮材としては、Cu $0.1 \sim 0.3$ 重量%及びMn $0.1 \sim 0.3$ 重量%を含有するろう材が用いられている。しかしながら、フィンの芯材の結晶等を示す内部組織に関しては、特に技術的な考慮がなされていない。

【特許文献1】：特開2004-170061号公報

【0007】

特許文献1には、接合部のはがれ同様に熱交換器の機能に悪影響を与える、フィン自体の腐食、特に粒界腐食の危険性の認識、ならびに、その対策に関しては何らの記載もない。また、工業的なZn溶射では、溶射部位及び処理チャンスによる溶射量のバラツキが生じるので、特許文献1の特許請求の範囲に規定されるZn溶射量である $2 \sim 8 \text{ g/m}^2$ を超える $10 \sim 11 \text{ g/m}^2$ 程度もの高溶射量部分が発生する可能性も高い。したがって、このような高Zn溶射量レベルにおいてさえ問題なく使用できるものでなければ、安定的な製品品質が得られる技術とは言えない。

【0008】

本発明者らは、チューブへのZn溶射量が多量となると、フィンのはがれが発生し易くなるだけでなく、フィン自体の粒界腐食も促進されることを見出した。したがって、Zn溶射量の現実的なバラツキを許容するためには、フィンの粒界腐食による脆化の影響を受け難くすることが必要となる。

【0009】

一方、下記特許文献2には、チューブ材へのろう付け接合性と粒界腐食性とに優れたフィン材(クラッドフィン材)、ならびに、これを用いた熱交換器が記載されている。粒界腐食性に関して、ろう付け後のフィン表面及び厚さ中心のSi濃度を制御することによりフィンの耐粒界腐食性が向上できるとしている。この文献に記載される具体的なろう付け方法は必ずしも明確ではないが、 $450 \sim$ ろう付け温度(約 $600$ )まで昇温し、ろうの凝固温度まで冷却する間のろう付け処理時間を15分以内、好ましくは10分以内とする方法が記載されている。この文献では、ろう付け前における芯材が繊維組織であり、かつ、ろう付け後の芯材組織の結晶粒が $50 \sim 250 \mu\text{m}$ のフィンが用いられるが、芯材がこのような組織を有することは、フィンがチューブに良好に接合されるために必要な条件であるとしている。

【特許文献2】：特開2004-084060号公報

【0010】

特許文献2ではさらに、実施例において、表面Zn処理した純アルミニウム系チューブとクラッドフィン材とを組み合わせた試験材を用いて腐蝕性等が評価されている。しかしながら、ろう付け後の耐食性に大きく影響する表面Zn量が特定されていない。また、クラッドフィン材のろう材に、 $0.1$ 重量%以下のCuが含有されることが示されているものの、Cuを含有させる具体的な理由が明確でなく、ろう付け接合部の耐食性に関する考慮はなされていない。

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

本発明の解決課題は、Zn濃縮表面を有するチューブとクラッドフィンとの組み合わせによってろう付けされる熱交換器について、フィン接合部及びフィン自体の耐久性ならびに腐食後の強度を確保することである。また、チューブのZn溶射量が高めになった場合でも安定した特性を得ることも併せて解決課題とした。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明者らは、腐食環境に曝されてもフィン接合部及びフィン自体の耐久性や腐蝕後の強度に優れた熱交換器を実現するため、チューブ部材と組み合わせるフィン材のろう付け加熱前後の結晶組織についてその制御を種々試みた。これにより、特にフィン自体の粒界腐食を抑制してフィン強度を確保するためには、熱交換器の各部位の成分差やそれによる電位差の制御だけでなく、フィン芯材の結晶組織の制御が重要となることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【0013】

本発明は請求項1において、Mn0.5～1.8重量%及びZn0.5～3.0重量%を含有し、Fe0.05～0.4重量%、Si0.05～0.4重量%、Cu0.05重量%以下、Ti0.005～0.3重量%及びB0.02重量%以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有するアルミニウム合金の芯材と、前記芯材の両面に設けられSi6.5～13.0重量%及びCu0.15～0.60重量%を含有し、Fe0.6重量%以下、Ti0.005～0.3重量%、B0.02重量%以下及びBi0.3重量%以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有するAl-Si系合金のろう材と、によって構成される3層クラッド材から成るフィン材と；Zn濃縮表面を有するアルミニウム合金チューブとをろう付けした熱交換器において、

ろう付け後のフィンの長手断面における前記芯材の再結晶粒の平均長さが100～1000µmであり、かつ、前記長手断面の厚さ方向における前記芯材の再結晶粒の平均個数が3.2個以下であることを特徴とするろう付け加熱後のフィンの耐食性に優れた熱交換器とした。

## 【0014】

本発明は請求項2において、ろう付け前の前記長手断面の厚さ方向における前記芯材の母結晶粒の平均個数を3.4個以下とした。また、請求項3では、前記ろう材が、Mn0.05～0.30重量%を更に含有するようにした。更に請求項4では、前記ろう材のCu含有量を0.40重量%を超え0.60重量%以下とし、前記アルミニウム合金チューブのZn濃縮表面におけるZn溶射量を9～11g/m<sup>2</sup>とした。

## 【0015】

本発明は請求項5において、請求項1又は2に記載のろう付け加熱後のフィンの耐食性に優れた熱交換器に用いるフィン材であって、Mn0.5～1.8重量%及びZn0.5～3.0重量%を含有し、Fe0.05～0.4重量%、Si0.05～0.4重量%、Cu0.05重量%以下、Ti0.005～0.3重量%及びB0.02重量%以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有するアルミニウム合金の芯材と、前記芯材の両面に設けられSi6.5～13.0重量%及びCu0.15～0.60重量%を含有し、Fe0.6重量%以下、Ti0.005～0.3重量%、B0.02重量%以下及びBi0.3重量%以下から選択される1種又は2種以上を選択添加元素又は不純物として更に含有するAl-Si系合金のろう材と、によって構成される3層クラッド材から成り、

当該フィン材の長手断面の厚さ方向における前記芯材の母結晶粒の平均個数が3.4個以下に加工調質されたことを特徴とするろう付け加熱後の耐食性に優れたフィン材とした。

また、請求項6では、前記ろう材が、 $Mn 0.05 \sim 0.30$ 重量%を更に含有するようにした。更に請求項7では、前記ろう材のCu含有量を0.40重量%を超え0.60重量%以下とした。

【発明の効果】

【0016】

本発明の熱交換器では、フィンのろう材中に $Cu 0.15 \sim 0.60$ 重量%、或いは、これに加えて $Mn 0.05 \sim 0.30$ 重量%を更に含有させるようにした。チューブ表面からフィレットに拡散してくるZnによりフィレットの電位が卑になり過ぎるのを、電位を貴にするCuやMnの作用によって防止できる。

【0017】

更に、ろう付け後のフィン長手断面における芯材の再結晶粒の平均長さを $100 \sim 1000 \mu m$ としたので、結晶粒界を少なくすることにより粒界腐蝕の低減が図られる。また、ろう付け後のフィン長手断面の厚さ方向における芯材の再結晶粒の平均個数を3.2個以下とした。これにより、フィン長手方向に延びる結晶粒界を少なくすることができ、粒界腐蝕の低減が図られる。

【0018】

また、ろう付け前のフィン長手断面の厚さ方向における芯材母結晶粒の平均個数を3.4個以下としたことにより、ろう付け後のフィン芯材の結晶粒が粒界腐蝕を受け難くすることができる。

【0019】

また、このような熱交換器に用いるフィン材として、加工調質によって、フィン長手断面の厚さ方向における芯材母結晶粒の平均個数を3.4個以下としたものとした。これにより、ろう付け後の芯材の結晶粒として粒界腐蝕を受け難いものが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

#### A. 熱交換器用フィン材

まず、本発明に係る熱交換器用フィン材について説明する。

本発明に係る熱交換器用フィン材は、 $Mn 0.5 \sim 1.8$ 重量%及び $Zn 0.5 \sim 3.0$ 重量%を含有するアルミニウム合金芯材と、この芯材の両面にクラッドされ $Si 6.5 \sim 13.0$ 重量%及び $Cu 0.15 \sim 0.60$ 重量%を含有するAl-Si系合金ろう材で構成された3層クラッド材のブレージングシートから成る。このようなフィン材に代えて、 $Mn 0.5 \sim 1.8$ 重量%及び $Zn 0.5 \sim 3.0$ 重量%を含有するアルミニウム合金芯材と、この芯材の両面にクラッドされ $Si 6.5 \sim 13.0$ 重量%、 $Cu 0.15 \sim 0.60$ 重量%及び $Mn 0.05 \sim 0.30$ 重量%を含有するAl-Si系合金ろう材で構成された3層クラッド材のブレージングシートから成るようにしてもよい。これらいずれもブレージングシートの厚さは、 $0.07 \sim 0.11$ mmであるのが好ましい。

【0021】

芯材中のMnはフィンの強度に寄与する成分であり、Mnが0.5重量%未満ではブレージングシートの強度が低下し、フィンに座屈なども発生するため好ましくない。また、Mnが1.8重量%を超えると、鑄造時に粗大な晶出物が形成され均一な金属組織状態が得られないため好ましくない。Mnの含有量は、 $0.8 \sim 1.6$ 重量%とするのがさらに好ましい。

また、芯材中のZnはフィンの電位を卑側に变化させるための元素で、芯材とフィレットやチューブ表面との電位のバランスを整える作用を果たす。Znが0.5重量%未満ではフィンの電位を卑側に变化させる十分な効果が得られず、3.0重量%を超えるとフィンの自己耐食性が低下するので好ましくない。Znは $0.9 \sim 2.7$ 重量%とするのがさらに好ましい。

【0022】

ブレージングシートの芯材には、通常のAl合金では不可避免的に存在する不純物成分であるFe及びSiが含有される。Fe、Siの含有量は、いずれも $0.05 \sim 0.4$ 重量

10

20

30

40

50

%の範囲が好ましい。Feに関しては結晶粒をより成長させるために、0.2重量%以下であることがさらに好ましい。また、芯材には不純物成分としてのCuが、0.05重量%以下含有されていてもよい。さらに芯材には、鑄塊組織の安定化のためにAl合金に一般的に含有されるTiが、0.005~0.3重量%含有されていてもよい。同様に、Tiとともに、0.02重量%までのBが含有されていてもよい。

#### 【0023】

ろう材に含有されるSiは融点を低下させる作用を有し、良好なろう流れに寄与する。Si含有量は、6.5~13.0重量%が好ましい。6.5重量%未満では融点低下の十分な効果が得られず、13.0重量%を超えると加工性の低下を招く。

チューブ材表面のZnは、フィンとの接合部のフィレットに拡散濃縮し、フィレットの電位を卑側に变化させ接合部の腐蝕を促進してしまう。ろう材に含有されるCuは電位を貴にする作用を有するので、拡散濃縮したZnによってフィレットの電位が卑になり過ぎるのを防止する。ろう材中のCu含有量は0.15~0.60重量%とするのが好ましい。Cu含有量が0.15重量%未満では、Znによってフィレットの電位が卑になり過ぎるのを防止できない。一方、Cu含有量が0.60重量%を超えると、フィレットの電位が貴になり過ぎて相対的に電位が卑であるフィンとの電位差が大きくなり、フィンの腐蝕が過大となる。

また、溶射のバラツキなどによって、チューブ表面におけるZn溶射量の多量な、例えば10~11g/m<sup>2</sup>程度にも及ぶ部位が発生する場合には、Znによるフィレット電位の卑側への変化が増加するので、これを防止するためにCu含有量を0.31~0.60重量%とするのが好ましい。

また、本発明のフィン用ブレイジングシートのろう材にはCuとともにMnを添加することができる。MnはCuの効果を補完して、Znの拡散でフィレットの電位が卑になり過ぎるのを抑制する作用を有する。Mn含有量が0.05重量%未満では前記抑制作用の顕著な効果が得られず、Mn含有量が0.30重量%を超えると、ろう付け時のろうの流動性が低下するため不適當である。

#### 【0024】

ブレイジングシートのろう材は、5~15%のクラッド率で芯材の両面に設けられるのが好ましい。この範囲内であれば、フィンとチューブの接合が十分に強固となり、フィンやチューブの組成等の条件とあいまって、適正な電位のフィレットが形成され良好な耐食性が得られる。

#### 【0025】

ろう材にも不可避免的に存在する不純物成分であるFeが含有されるが、0.6重量%以下とするのが好ましい。また、ろう材は、鑄塊組織の安定化のためにAl合金に一般的に添加されるTiを、0.005~0.3重量%含有していてもよい。同様に、Tiとともに0.02重量%までのBを含有していてもよい。さらにろう材には、ろうの流動性を向上させる目的で、0.3重量%以下のBiが添加されていてもよい。また、Si粒子を微細にする目的で、0.1重量%以下のNa或いはSrを添加することもできる。

#### 【0026】

本発明のフィン材は以下のように製造される。

まず、ブレイジングシートの構成要素となる芯材とろう材の合金スラブをそれぞれ通常の半連続鑄造法で鑄造する。その後、面削や予備熱間圧延などで厚さを調整し所定のクラッド率となるよう組み合わせた芯材とろう材を、熱間圧延でクラッド接合し3層材とする。この熱間圧延の予備加熱は400~540 で0.5~1.5時間保持する条件で行われることが望ましい。なお、芯材の均質化処理は、上記熱間圧延の予備加熱処理の前段階として予備加熱段階中に行なわれてもよく、また、420~560 で0.5~2.0時間保持する条件で面削前に予備加熱とは別途行ってもよい。

#### 【0027】

熱間圧延に続いて圧下率85~97%の冷間圧延、温度320~500、保持時間0.5~1.0時間の条件で中間焼鈍し、さらに圧下率10~60%の最終冷間圧延を行い所

10

20

30

40

50

定のフィン板厚及び加工調質状態とする。また、別の実施態様として、熱間圧延後の冷間圧延の途中に中間焼鈍を更に加えた工程、すなわち第一冷間圧延 第一中間焼鈍 第二冷間圧延 最終中間焼鈍 最終冷間圧延の工程としてもよい。この場合、第一冷間圧延と第二冷間圧延の総圧下率は85～97%、第二冷間圧延の圧下率を15～80%、第一中間焼鈍の条件を温度320～500、保持時間0.5～1.0時間とし、最終中間焼鈍の条件を同じく温度320～500、保持時間0.5～1.0時間、更に最終冷間圧延の圧下率10～60%とするのが望ましい。

#### 【0028】

従来、繊維状組織を呈するフィン材の製造工程では、特許文献2にも記載されるように、フィン材製造時の焼鈍温度を再結晶温度より低い温度とする方式が採用されている。本発明において望ましいフィン材の製造工程では、最終冷間圧延直前の中間焼鈍で完全に再結晶させるとともに、その再結晶粒をできるだけ成長させた状態、具体的にはフィン長手断面の厚さ方向に数個の結晶粒しか存在しない状態として、その後調質冷間圧延を行なうものである。中間焼鈍時の再結晶粒の成長は、熱間圧延前の均質化或いは予備加熱の条件、熱間圧延条件、中間焼鈍前の冷間圧延の圧下率、及び中間焼鈍条件を適宜選択することにより可能となる。

次に、このようにして成形されたブレージングシートは、さらに所定幅にスリットされ、コルゲート成形されてフィン形状とされる。

#### 【0029】

### B. 熱交換器用チューブ

次に、本発明に係る熱交換器用チューブについて説明する。

チューブ材の表面は溶射によってZn濃縮表面とするのが好ましいが、化学的なめっき法等の方法を用いてもよい。また、Zn濃縮の程度は、溶射などの表面付着量として3～11g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。なお、チューブ表面のZn濃度が高過ぎると、Znがフィレットに拡散濃縮して接合部腐食を促進するだけでなく、フィンの芯材結晶粒界へのろう成分の進入とSiの粒界析出を助長しフィンの粒界腐食感受性を高めることになる。

なお、用いるチューブ材の基材合金は、純アルミニウム系、Al-Mn系、Al-Mn-Cu系などから選択できる。チューブは押出しにより製造される扁平形状で、内部に多穴流路を有するものが好適に用いられ、その表面に連続的に溶射によるZn濃縮層が形成される。

#### 【0030】

また、チューブのZn濃縮表面の形成方法として、クラッドにより表面にZn0.7～3%を含有するアルミニウム合金（例えば7072合金など）の犠牲材層を形成する方法を用いてもよい。これは、クラッド板を成形してチューブ状とするタイプのもの、あるいはクラッド押し出し法によってチューブ状とするタイプのいずれを採用してもよい。

#### 【0031】

### C. 熱交換器

最後に、本発明に係る熱交換器について説明する。

本発明に係る熱交換器は、上記のようにして成形したフィン材を、これまた上記のようにして成形したチューブ及び他の部材と組み合わせ、これらをろう付けして製造される。

ろう付け方法としては、フラックスを用いるノコロックブレージング法が好適に用いられる。ろう付け操作における、400 からろう付け温度に達してろう凝固が終了するに至るまでの加熱工程と冷却工程に要する時間は、特に限定されるものではないが、7～40分が好適である。ただし、特に短時間処理のために、加熱工程における昇温速度を150 /分以上とすると、ろう付け後のフィンの芯材結晶粒が微細になり、腐食後のフィン強度がかえって低下することになるので好ましくない。

#### 【0032】

このようにしてろう付けされたフィンの結晶組織は、以下の特徴を有する。

ろう付け後のフィン長手断面において、フィン腐食後の強度確保のために芯材再結晶粒の平均長さが100～1000μmとするものである。フィン腐食は主に粒界腐食によって

10

20

30

40

50

進行するが、再結晶粒の平均長さが100 μm未満では、フィン全体として存在する結晶粒界が多くなるのでフィン表面から容易に侵食されてしまい、腐食後の強度低下が顕著となるので不適当である。また、再結晶粒の平均長さが実質的に1000 μmを超える均一な組織状態を工業的に安定して形成するのは困難である。

#### 【0033】

なお、ろう付け後における上記芯材再結晶粒の平均長さは、アルミニウム合金の結晶粒観察として一般的に行なわれるパーカー法によってフィン長手断面を光学顕微鏡観察し、観察長10000 μmをその範囲に存在する芯材再結晶粒で除した値とした。ここで、フィン長手断面とは、ブレイジングシートを成形する際の圧延方向をフィン長手方向とし、この方向に沿った断面を意味する。

10

#### 【0034】

フィン腐食後の強度確保のためには、ろう付後のフィンにおいてその長手断面の厚さ方向における芯材再結晶粒の平均個数が3.2個以下であることが更に必要である。厚さ方向に3.2個を超える数の再結晶粒が存在する結晶組織では、フィン長手方向に伸びる結晶粒界が多くなるので、フィレットに集まった溶融ろうから成分の粒界浸入が広範囲に及び、Siの粒界拡散が助長され、これによって粒界腐食が促進される。また、厚さ方向に存在する結晶粒数が3.2個を超えると、粒界腐食が進行する過程において、多く存在する粒界3重点で特に腐食が進行したり、腐食粒界同士の離間距離が短いためこれらが合体したり、或いは、微細な結晶粒ごとに脱落又は溶解してより大きな空洞が形成されることにより極端な脆化が生じることになる。ろう付後のフィン長手断面の厚さ方向における芯材再結晶粒の平均個数が3.2個以下、好ましくは2.4個以下であると、粒界腐食の程度が軽微で腐食粒界同士が合体するようなことがなく、腐食後のフィン強度が確保される。

20

厚さ方向の芯材再結晶粒の平均個数は、フィン長手断面で観察長10000 μmを50等分するよう厚さ方向に沿って線分を引きその線分が通る結晶粒の個数を平均したものとした。

#### 【0035】

上記のような、ろう付け後の結晶粒組織が制御されたフィンを得るためには、ろう付前の長手断面の厚さ方向における芯材母結晶粒の平均個数が3.4個以下であるフィンを用いるのが好ましい。このようなフィンはろう付け前の状態において実質的に加工調質のもので、パーカー法による光顕観察において、厚さ方向に母結晶が数個存在する結晶組織のもの、或いは、部位により一つの母結晶が全厚を占めている結晶組織のものであり、いわゆる繊維状の組織を呈さないものである。この母結晶は、工程中の最後の再結晶機会に形成された結晶が、加工により歪を内包した状態で、一部加工帯による分断を受けているものである。この点で、母結晶粒は再結晶粒のようにほとんど歪を含まない一つの結晶とはいえないが、この母結晶中では大部分の面積が元の結晶粒で規定された結晶方位に近い範囲にあるため、パーカー法の偏光観察で同じ色調の領域として認識される。ろう付け時に、上記のような結晶組織において、Mnを含む微細な析出物や固溶Mnなどによって全く新しい結晶粒ができるための核形成が抑制されると、母結晶の旧粒界に接する等の成長に有利な条件下にある少数の歪結晶がそのまま成長するか、或いは、母結晶内の歪が連続的に回復するかして、母結晶粒の厚みと同程度の厚さを有し長手方向にも伸びた再結晶粒が形成するものと考えられる。

30

40

#### 【0036】

フィン長手断面の厚さ方向における芯材母結晶粒の平均個数が3.4個を超える結晶組織の場合には、一つの母結晶が長手方向で短く分断されて別の結晶粒となるので、ろう付け後に上記のような所望の結晶組織が得られない。芯材母結晶粒の上記厚さ方向の平均個数は3.4個以下、好ましくは2.4個以下であれば、ろう付け後において、フィン長手断面における芯材再結晶粒の平均長さが100~1000 μmであり、フィン長手断面の厚さ方向における芯材再結晶粒の平均個数が3.2個以下となる結晶組織が得られる。

なお、上記厚さ方向の母結晶粒の平均個数は、前述のろう付け後における再結晶粒の平

50

均個数と同様の方法で測定したものである。

【実施例】

【0037】

以下、本発明の実施例と比較例について説明する。

【0038】

通常の半連続鋳造により表1に示す合金のスラブを鋳造した。C1～C8はフィンのブレイジングシートの芯材となる合金でC1～C4が本発明に用いられる合金である。また、S1～S10はブレイジングシートのろう材となる合金で、S1～S4及びS7～S9が本発明に用いられる合金である。

【0039】

【表1】

表1. 合金組成

合金	Mn (重量%)	Zn (重量%)	Cu (重量%)	Fe (重量%)	Si (重量%)	Ti (重量%)	B (重量%)	Bi (重量%)	Al
C1	0.85	1.58	Tr.	0.19	0.25	0.01	0.001	—	残部
C2	1.1	2.02	Tr.	0.15	0.28	0.01	0.001	—	残部
C3	1.14	2.05	Tr.	0.14	0.28	0.08	Tr.	—	残部
C4	1.31	2.42	0.04	0.16	0.3	Tr.	Tr.	—	残部
C5	0.35	1.6	Tr.	0.19	0.26	0.01	0.001	—	残部
C6	2.05	2.21	Tr.	0.28	0.3	0.02	0.001	—	残部
C7	1.07	0.45	Tr.	0.15	0.3	0.01	0.001	—	残部
C8	1.1	3.07	Tr.	0.16	0.28	0.01	0.001	—	残部
S1	Tr.	Tr.	0.26	0.45	7.7	0.01	0.001	—	残部
S2	Tr.	Tr.	0.36	0.43	7.62	0.01	0.001	—	残部
S3	Tr.	Tr.	0.46	0.4	9.8	Tr.	Tr.	—	残部
S4	0.02	Tr.	0.38	0.38	10.01	Tr.	Tr.	0.05	残部
S5	Tr.	Tr.	0.09	0.42	7.75	0.01	0.001	—	残部
S6	Tr.	Tr.	0.65	0.46	7.64	0.01	0.001	—	残部
S7	0.08	Tr.	0.41	0.34	9.98	Tr.	Tr.	0.05	残部
S8	0.16	Tr.	0.26	0.35	7.93	0.01	0.001	—	残部
S9	0.24	Tr.	0.31	0.35	9.81	Tr.	Tr.	—	残部

Tr.:含有量が検出限界未満であることを表わす

【0040】

表2に示す組み合わせによるブレイジングシートを、以下のようにして作製した。面削した芯材スラブと予備熱間圧延したろう材とを、所望のクラッド率となるような厚さ比率で総厚さが約550mmとなるように組合せて重ねた。これを表3に示す条件の予備加熱の後に、熱間圧延してクラッド接合した。更に、表3の冷間圧延及び中間焼鈍条件によってフィンとなるブレイジングシートを得た。表3の工程Bの予備加熱段階では前段階として500で2時間の均質化処理が実施されており、工程Fの予備加熱段階では前段階として570で5時間の均質化処理が実施されており、これらの予備加熱段階は均質化処理を含む二段加熱方式を採用した。

【0041】

10

20

30

40

【表 2】

表2. ブレージングシートの特性

ブレージングシート	芯材	ろう材		全体厚さ (mm)	工程条件	厚さ方向における 母結晶粒の平均個数 (個)
	合金	合金	クラッド率 (%)			
BR1	C1	S1	12	0.09	A	2.4
BR2	C2	S1	12	0.09	B	2.2
BR3	C2	S2	10	0.09	C	1.8
BR4	C2	S2	10	0.075	D	1.5
BR5	C2	S3	8	0.09	A	2.2
BR6	C2	S4	8	0.09	A	2.4
BR7	C3	S2	8	0.09	B	3.2
BR8	C4	S3	8	0.09	A	3.4
BR9	C2	S2	10	0.09	E	繊維状
BR10	C2	S2	10	0.09	F	5.6
BR11	C2	S3	8	0.09	E	繊維状
BR12	C2	S3	8	0.09	F	6.1
BR13	C5	S2	10	0.09	A	2.6
BR14	C6	S2	10	0.09	A	-
BR15	C7	S2	10	0.09	B	2.4
BR16	C8	S2	10	0.09	B	2.5
BR17	C2	S5	10	0.09	A	2.4
BR18	C2	S6	10	0.09	B	2.4
BR19	C2	S7	8	0.09	A	2.1
BR20	C2	S8	10	0.09	B	2.2
BR21	C2	S9	10	0.09	B	2.0

10

20

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

表3. 工程条件

工程	熱間圧延前の予備加熱条件	冷間圧延および中間焼鈍条件
A	500°C x 2時間	冷間圧延95% - 中間焼鈍350°C x 3時間 - 最終冷間圧延36%
B	500°C x 2時間 - 465°C x 1時間	冷間圧延95% - 中間焼鈍350°C x 3時間 - 最終冷間圧延36%
C	465°C x 3時間	第一冷間圧延87% - 第一中間焼鈍400°C x 3時間 - 第二冷間圧延60% - 最終冷間圧延40%
D	465°C x 3時間	第一冷間圧延90% - 第一中間焼鈍400°C x 3時間 - 第二冷間圧延60% - 最終冷間圧延38%
E	500°C x 2時間	冷間圧延95% - 中間焼鈍275°C x 3時間 - 最終冷間圧延36%
F	570°C x 5時間 - 500°C x 2時間	冷間圧延95% - 中間焼鈍350°C x 3時間 - 最終冷間圧延36%

10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

このようにして作成したブレイジングシートを、図1に示すように、フィン高さ8mm、フィンピッチ2.5mm、フィン山数が上下各4山の全8山にコルゲート成形してフィン1を作製した。

50

一方、幅16mmで厚さ2mmのAl 0.3%Cu合金から成るチューブ基材の表面に、溶射量6~8g/m<sup>2</sup>又は9~11g/m<sup>2</sup>でZnをスプレー溶射して、図1に示す2本のチューブ2を作製した。

【0044】

上記のようにして作製したフィン1の上部4山を一方のチューブ2に、下部4山を他方のチューブ2に、通常のNBろう付け方法を用いてろう付けして熱交換器を模したろう付け試料を作製した。ろう付けの加熱条件は、600で保持時間を3分とした。400からろう付け温度までの昇温時間、600での保持時間、ならびに、ろう凝固温度までの冷却時間の合計時間は18分とした。この際の400から550の平均昇温速度は約40/分であった。

10

【0045】

ろう付け後は、まずフィン接合率を以下のようにして評価した。山数が上下各50山(全100山)のフィンを各山部においてチューブに接合し、次いで、これらの接合を機械的に剥がし、接合痕が存在していたものを良好な接合とし、これら良好な接合を示す山数の全山数(100山)に対する割合をフィン接合率とした。

【0046】

次いで、腐食試験として塩酸浸漬腐食試験とSWAAT試験を実施した。塩酸浸漬腐食試験は、2.5vol% HCl水溶液に2時間浸漬した。SWAAT試験は、pH2.8~3.0の人工海水を49で30分間スプレーし、次いで、49で98%以上の相対湿度下に90分間曝すサイクルを、360サイクル(全720時間)繰返した。

20

腐食後は、まずフィンの接合率を上述のろう付け後の接合率と同様にして測定した。次いで、図1に示すように、上方チューブ2をD1で示される方向に、下方チューブ2をD1とは反対方向のD2で示される方向に引張治具3によって引っ張ることによりフィン破壊荷重を測定した。フィン破壊荷重は、フィン及び接合部が腐蝕による損傷を受けていない場合に高い値を示し、どちらかが顕著な腐食による損傷を受けていれば低い値を示す。

ろう付け前後のフィンの特性と、ろう付け後の腐蝕試験の結果を表4に示す。

【0047】

【 表 4 】

表4. ろう付け前後のフィンの特性と、ろう付け後の腐食試験の結果

実施例	ろう付け前におけるフィンの特性										チューブ			ろう付け後におけるフィンの特性			塩酸浸漬腐食試験		SWAAT試験	
	ブレーシングシート	芯材		ろう付材		全体厚さ (mm)	工程条件	厚さ方向における母結晶粒の平均個数 (個)		表面の Zn 溶射量 (g/m <sup>2</sup> )	長手方向における平均結晶粒長さ (μm)	厚さ方向におけるフィンの特性		フィン接合率 (%)	腐食後のフィン破壊 荷重(N)	腐食後のフィン接合率 (%)	腐食後のフィン破壊 荷重(N)	腐食後のフィン接合率 (%)		
		合金	合金	合金	クラッド率 (%)			平均個数	平均個数			フィン接合率 (%)								
1	BR1	C1	S1	S1	12	0.09	A	2.4	6~8	234	2.4	100	93	183	97	183	99			
2	BR2	C2	S1	S1	12	0.09	B	2.2	6~8	246	2.3	100	90	176	98	176	100			
3	BR3	C2	S2	S2	10	0.09	C	1.8	6~8	477	1.7	100	113	207	99	207	99			
4	BR3	C2	S2	S2	10	0.09	C	1.8	9~11	421	1.7	100	107	199	92	199	95			
5	BR4	C2	S2	S2	10	0.075	D	1.5	6~8	280	1.5	100	87	191	98	191	99			
6	BR5	C2	S3	S3	8	0.09	A	2.2	6~8	312	2.0	100	101	196	99	196	99			
7	BR5	C2	S3	S3	8	0.09	A	2.2	9~11	266	2.1	100	82	168	93	168	96			
8	BR6	C2	S4	S4	8	0.09	A	2.4	6~8	188	2.7	100	76	162	96	162	99			
9	BR7	C3	S2	S2	8	0.09	B	3.2	6~8	153	3.0	100	73	160	98	160	100			
10	BR8	C4	S3	S3	8	0.09	A	3.4	6~8	155	3.2	100	73	157	99	157	100			
11	BR19	C2	S7	S7	8	0.09	A	2.1	6~8	242	2.2	100	86	172	99	172	100			
12	BR20	C2	S8	S8	10	0.09	B	2.2	6~8	235	2.3	100	93	177	98	177	100			
13	BR21	C2	S9	S9	10	0.09	B	2.0	9~11	248	2.0	100	91	173	97	173	99			
1	BR9	C2	S2	S2	10	0.09	E	繊維状	6~8	58	4.5	100	15	35	97	35	99			
2	BR10	C2	S2	S2	10	0.09	F	5.6	6~8	83	4.3	100	22	47	96	47	99			
3	BR11	C2	S3	S3	8	0.09	E	繊維状	6~8	55	4.7	100	14	36	96	36	99			
4	BR12	C2	S3	S3	8	0.09	F	6.1	6~8	74	5.0	100	23	49	98	49	99			
5	BR13	C5	S2	S2	10	0.09	A	2.6	6~8	268	2.2	68	—	—	—	—	—			
6	BR15	C7	S2	S2	10	0.09	B	2.4	6~8	215	2.6	100	<10	<10	23	<10	26			
7	BR16	C8	S2	S2	10	0.09	B	2.5	6~8	183	2.7	100	15	38	99	38	100			
8	BR17	C2	S5	S5	10	0.09	A	2.4	6~8	226	2.5	100	<10	<10	12	<10	20			
9	BR18	C2	S6	S6	10	0.09	B	2.4	6~8	219	2.6	100	14	35	99	35	100			

【 0 0 4 8 】

表4に示すように、実施例1~13では、適正な合金組成の選択と、ろう付け後のフィン芯材の再結晶粒径を100μm以上、フィン長手断面の厚さ方向における芯材再結晶

粒個数を3.2個以下としたことにより、腐食試験によってもフィン破壊荷重が高く、かつフィン接合率が高い結果が得られた。溶射によるZn付着量が $9 \sim 11 \text{ g/m}^2$ と多いチューブを使用した実施例4、7及び13においても、良好な結果が得られた。このようなZn付着量が高い場合には発明組成範囲中でも0.31重量%以上のCuを添加、あるいはCuに加えて所定量のMnを添加することが、腐食試験後のフィン破壊荷重および接合率の維持に有効である。

【0049】

また、Zn溶射量 $6 \sim 8 \text{ g/m}^2$ のチューブでフィン厚さ $0.09 \text{ mm}$ の熱交換器についての実施例1～3、6、8～12について考察すると、ろう付け後におけるフィン長手断面の厚さ方向における芯材の再結晶粒の平均長さが $100 \sim 200 \mu\text{m}$ で、フィンの長手断面における厚さ方向の芯材の再結晶粒平均個数が $2.7 \sim 3.2$ 個の範囲にある実施例8～10でも十分に高いフィン破壊荷重であるが、再結晶粒の上記平均長さが $200 \mu\text{m}$ 以上で上記厚さ方向の芯材の再結晶粒平均個数が $2.4$ 個以下の実施例1～3、6、11、12ではフィン破壊荷重がさらに高い。このうちでも厚さ方向の芯材の再結晶粒平均個数が $2.0$ 個未満の実施例3ではフィン破壊荷重が特に高い。実施例5では、 $0.075 \text{ mm}$ とフィン厚さ薄いが、上記厚さ方向の芯材の再結晶粒平均個数を2個未満としたことにより、高いフィン破壊荷重が得られている。なお、上記厚さ方向の芯材の再結晶粒平均個数が特に小さく良好な特性が得られた実施例3～5に示す熱交換器は、表3に示す中間焼鈍を2回行う工程(C、D)により作製されたものである。

【0050】

これに対し、比較例1及び比較例3では、ろう付け前の結晶組織が繊維状を呈し、元の母結晶粒が判別できなかった。また、ろう付け後の再結晶粒の平均長さが $60 \mu\text{m}$ 未満と短く、フィン長手断面の厚さ方向における芯材再結晶粒の平均個数が4個を超えて多数となり、その結果、粒界腐食、ならびに、粒界腐食の合体による腐食によって、フィン破壊荷重が $36 \text{ N}$ 以下となりフィンの強度が失われている。比較例1、3では、最終冷間圧延前の中間焼鈍温度が低い条件(表3のE)のため、ろう付け前に結晶組織が繊維状となり、ろう付け後の結晶粒が十分に成長しなかったためである。

【0051】

比較例2、4では、ろう付け前における上記厚さ方向の母結晶粒の平均存在個数が5個を超えており、この場合においても、ろう付け後の再結晶粒の平均長さが $90 \mu\text{m}$ 未満と短く、上記厚さ方向の再結晶粒の平均個数が4個を超えて多数となった。その結果、粒界腐食、ならびに、粒界腐食の合体による腐食によって、フィン破壊荷重が $49 \text{ N}$ 以下となりフィンの強度が失われている。比較例2、4では、熱間圧延前の予備加熱段階における均質化加熱温度が高い条件(表3のF)で作製されたため、ろう付け前の、フィン長手断面において厚さ方向の再結晶粒の平均個数が多く、結果としてろう付け後の再結晶粒が十分に成長しなかったものである。

【0052】

比較例5では芯材のMn含有量が0.35重量%と少な過ぎるためフィン強度が低下し、コルゲート成形したフィンの成形高さが不揃となり、その結果、初期のフィン接合率が68%と低く、後の腐食試験を行うに値しなかった。

【0053】

表4に示していないが、表2のBR14では芯材のMn含有量が2.05重量%と多過ぎるために、芯材中に粗大な晶出物が形成した。その結果、芯材において均質な結晶組織が形成されなかったため、熱交換器に使用するには不適当なフィンであるとしてろう付けを行なわなかった。

【0054】

比較例6では、芯材のZn含有量が0.45重量%と少な過ぎてフィンの電位が貴となるため、フィンとチューブとの接合部の腐食により腐食後の接合率が26%以下と低下した。なお、この場合は、フィンとしての強度は保たれていても接合部の強度が低いため、腐食後のフィン破壊荷重が $10 \text{ N}$ 未満と低下した。比較例7では、芯材のZn含有量が3

10

20

30

40

50

． 07重量%と多過ぎてフィンの電位が極端に卑となるためフィンの腐食が進み、フィン破壊荷重が38N以下と低下しフィン強度が失われている。

【0055】

比較例8では、ろう材のCu含有量が0.09重量%と少な過ぎるのでZn溶射チューブのZnがフィレット部に濃化し、フィレットが電位的に卑になり、腐食後の接合率が20%以下と低下した。この場合も、腐食後のフィン破壊荷重が10N未満と低下した。

【0056】

比較例9では、ろう材のCu含有量が0.65重量%と多過ぎてフィレット部の電位が貴になり過ぎ、相対的に電位が卑のフィンの腐食が進み、フィン破壊荷重が35N以下と低下しフィン強度が失われた。

10

【産業上の利用可能性】

【0057】

合金組成、金属結晶組織を制御したフィンを用いて熱交換器を構成することにより、チューブの接合部及びフィン自体の耐食性・耐久性が良好となり、熱交換器の軽量化や表面処理の環境対応において有利となる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】フィン破壊荷重の測定方法を示す説明図

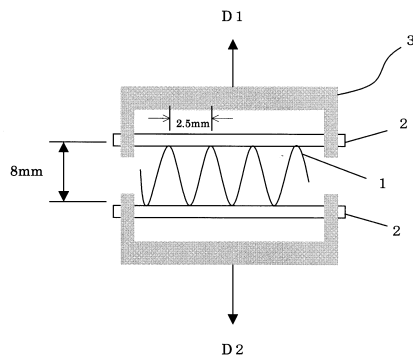
【符号の説明】

【0059】

- 1 フィン
- 2 チューブ
- 3 引張治具
- D1、D2 引張方向

20

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<b>B 2 3 K</b>	<b>1/19</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	21/00 E
B 2 3 K	101/14	(2006.01)	B 2 3 K	35/22 3 1 0 E
			B 2 3 K	1/00 3 3 0 L
			B 2 3 K	1/19 E
			B 2 3 K	1/00 S
			B 2 3 K	101:14

(72)発明者 二宮淳司  
東京都墨田区錦糸 1 丁目 2 番 1 号 古河スカイ株式会社内

(72)発明者 大谷良行  
東京都墨田区錦糸 1 丁目 2 番 1 号 古河スカイ株式会社内

審査官 藤原 直欣

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 7 0 0 6 1 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 2 9 0 9 3 9 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 4 5 8 6 1 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 0 5 4 5 9 2 ( J P , A )  
特開昭 6 4 - 0 4 8 6 6 5 ( J P , A )  
特開昭 6 4 - 0 5 2 0 4 1 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 7 2 3 5 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 0 8 4 0 6 0 ( J P , A )  
米国特許第 0 4 2 1 1 8 2 7 ( U S , A )  
国際公開第 0 2 / 0 9 0 0 3 1 ( W O , A 1 )  
特開昭 5 7 - 0 3 1 4 6 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F 2 8 F 2 1 / 0 8  
C 2 2 C 2 1 / 0 0  
B 2 3 K 1 / 0 0、1 / 1 9  
B 2 3 K 3 5 / 2 2、3 5 / 2 8  
B 2 3 K 1 0 1 / 1 4