

(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7月16日(16.07.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/104760 A1

(51) 国際特許分類:

<i>C22C 21/00</i> (2006.01)	<i>B23K 35/28</i> (2006.01)
<i>B21B 1/22</i> (2006.01)	<i>B32B 15/20</i> (2006.01)
<i>B21B 3/00</i> (2006.01)	<i>C22F 1/04</i> (2006.01)
<i>B23K 1/00</i> (2006.01)	<i>B23K 101/14</i> (2006.01)
<i>B23K 1/19</i> (2006.01)	<i>B23K 103/10</i> (2006.01)
<i>B23K 20/04</i> (2006.01)	<i>C22F 1/00</i> (2006.01)
<i>B23K 31/02</i> (2006.01)	<i>F28F 21/08</i> (2006.01)
<i>B23K 35/22</i> (2006.01)	

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/006306

(22) 国際出願日: 2014年12月17日(17.12.2014)

(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 2014-001220 2014年1月7日(07.01.2014) 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: 安藤 誠(ANDO, Makoto); 〒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). 村田 拓哉(MURATA, Takuya); 〒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). 新倉 昭男(NIIKURA, Akio); 〒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: 井上 俊夫(INOUE, Toshio); 〒2310058 神奈川県横浜市中区弥生町2丁目15番1号ストークタワー大通り公園3 601号 Kanagawa (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: ALUMINIUM-ALLOY CLAD MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND HEAT EXCHANGER USING SAID ALUMINIUM-ALLOY CLAD MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: アルミニウム合金クラッド材及びその製造方法、ならびに、当該アルミニウム合金クラッド材を用いた熱交換器及びその製造方法

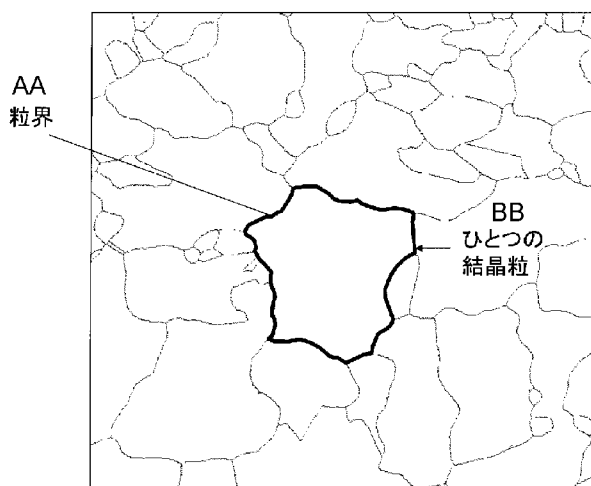


図1

AA Grain boundary
BB One crystal grain

(57) Abstract: Provided are: an aluminium-alloy clad material exhibiting high corrosion resistance and high mouldability, and a production method therefor; and a heat exchanger using said aluminium-alloy clad material, and a production method therefor. This aluminium-alloy clad material includes: an aluminium-alloy core material; an intermediate layer material used to clad one surface of the core material; and a brazing material used to clad the surface of the intermediate layer material that is not on the core material side. The core material, the intermediate layer material, and the brazing material each have a prescribed alloy composition. The crystal grain size of the intermediate layer material before brazing heating is at least 60 μm . In a cross section of the core material in the rolling direction before brazing heating, $R1/R2$ is not more than 0.30, where $R1$ (μm) is the crystal grain size in the plate thickness direction, and $R2$ (μm) is the crystal grain size in the rolling direction.

(57) 要約:

[続葉有]



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高耐食性で高成形性のアルミニウム合金クラッド材及びその製造方法、ならびに、これを用いた熱交換器及びその製造方法を提供する。本発明のアルミニウム合金クラッド材は、アルミニウム合金の心材と、当該心材の一方の面にクラッドされた中間層材と、当該中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材とを備えるアルミニウム合金クラッド材において、前記心材、中間層材及びろう材が所定の合金組成を有し、前記中間層材のろう付加熱前における結晶粒径が $60\ \mu\text{m}$ 以上であり、ろう付加熱前における前記心材の圧延方向に沿った断面において、板厚方向の結晶粒径を $R_1\ (\mu\text{m})$ 、圧延方向の結晶粒径を $R_2\ (\mu\text{m})$ としたとき、 R_1/R_2 が 0.30 以下である。

明 細 書

発明の名称：

アルミニウム合金クラッド材及びその製造方法、ならびに、当該アルミニウム合金クラッド材を用いた熱交換器及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高耐食性で高成形性のアルミニウム合金クラッド材及びその製造方法に関し、詳細には、ラジエータなどの熱交換器における冷媒や高温圧縮空気の通路構成材として好適に使用される高耐食性で高成形性のアルミニウム合金クラッド材及びその製造方法に関する。更に本発明は、前記高耐食性で高成形性のアルミニウム合金クラッド材を用いた熱交換器に関し、特に自動車用熱交換器などの流路形成部品、ならびに、その製造方法に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム合金は軽量かつ高熱伝導性を備えており、適切な処理により高耐食性が実現できるため、自動車用熱交換器、例えば、ラジエータ、コンデンサ、エバポレータ、ヒータ、インタークーラなどに用いられている。自動車用熱交換器のチューブ材としては、3003合金などのAl-Mn系アルミニウム合金を心材として、一方の片面に、Al-Si系アルミニウム合金のろう材や、Al-Zn系アルミニウム合金の犠牲陽極材をクラッドした2層クラッド材、或いは、これら2層クラッド材において、心材の他方の片面にAl-Si系アルミニウム合金のろう材を更にクラッドした3層クラッド材が使用されている。熱交換器は通常、このようなクラッド材のチューブ材とコルゲート成形したフィン材とを組み合わせ、600℃程度の高温でろう付することによって作製される。

[0003] 最近の自動車に使用される新しい熱交換器においては、より一層の高性能化を実現するため、チューブ形状の複雑化が進んでいる。そのため、材料にはより一層の高成形性が要求されるようになってきている。従来においては、冷間圧延の途中で中間焼鈍を行うH14調質にしたり、冷間圧延の後に仕

上焼鈍を行うH24調質にしたりして、チューブ材の成形性を調整してきた。しかしながら、このような調質だけでは近年の高成形性に対する要求を満足することは困難となってきた。

[0004] また、この熱交換器のチューブ内外の表面に腐食性を有する液体が存在すると、孔食発生によりチューブが貫通したり、均一腐食によってチューブの板厚が減少して耐圧強度が低下し、チューブ材破裂する虞がある。その結果、内部を循環している空気や冷却水、冷媒の漏洩が生じる危険性がある。更に、チューブとフィンとの接合、チューブ同士の接合などが必要な場合には、その面にろう材を具備する必要がある。従来、例えばコンデンサのチューブ外面のように、融雪塩などによる厳しい腐食環境に晒され、なおかつチューブとフィンとを接合させる必要がある場合は、チューブ材の外側の面に犠牲陽極効果を有する層を中間層としてクラッドし、更にその外側にろう材をクラッドすることで、耐食性とろう付性の両立を図ってきた。しかしながら、既に述べたようなチューブ形状の複雑化のため、特定部分に腐食性の液体が濃化することがあり、従来のように単に中間層をクラッドするだけでは漏洩防止が不十分な場合が生じるようになってきた。

[0005] 従来、これら成形性及び耐食性を、それぞれ個別に向上させるための技術は提案されてきた。例えば、クラッド材の成形性又は電縫溶接性を向上させる技術については、特許文献1、2に示されている。しかしながら、これらの特許文献においては、犠牲陽極材の耐食性を向上させる手段については述べられていない。一方、クラッド材の耐食性を向上させる技術については、特許文献3に示されている。しかしながら、これらの特許文献においては、クラッド材の成形性を向上させる手段については記載されていない。

[0006] 具体的には、特許文献1に記載されるクラッド材は、心材の長手方向に直角な断面における平均結晶粒径を $30\mu\text{m}$ 以下とすることによって、材料の電縫溶接性を向上させている。しかしながら、犠牲陽極材については、粒径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の Mg_2Si の面積率を 0.5% 以下にすると規定されているが、これも電縫溶接性を向上させるための手段である。犠牲陽極材の耐食性

についてはZnやMgの添加量を規定しているのみであり、従来技術以上に耐食性を向上させる技術については何らの記載も示唆も無い。

[0007] また、特許文献2に記載されるクラッド材は、心材を繊維状組織とすることによって、材料の電縫溶接性を向上させている。しかしながら、犠牲陽極材については、心材と犠牲陽極材の硬度が50HV以上で、硬度の比（犠牲陽極材／心材）が1.0未満であると規定されているが、これはろう付加熱後の疲労強度を確保するための手段である。犠牲陽極材の耐食性については、ここでもZnやMnの添加量を規定しているのみであり、従来技術以上に耐食性を向上させる技術については何らの記載も示唆も無い。

[0008] 一方で、特許文献3に記載されるクラッド材では、犠牲陽極材の結晶粒径を100～700μmとすることによって、アルカリ環境下での耐食性を向上させている。しかしながら、心材については成分が規定されているのみで、その組織や機械的性質などについては述べられておらず、成形性の向上については何らの記載も示唆も無い。

[0009] また、これらの特許文献で示されている犠牲陽極材はいずれも材料表面にクラッドされるものであり、心材とろう材との間に中間層として設けられることについては述べられていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平8－291354号公報

特許文献2：特開2010－255014号公報

特許文献3：特開平11－209837号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記問題点を解消すべく完成されたもので、アルミニウム合金クラッド材を例えば熱交換器のチューブ材として用いる際に、優れた成形性を有し、しかもろう付加熱後には中間層材が優れた耐食性を有するアルミニ

ウム合金クラッド材及びその製造方法、ならびに、これを用いた熱交換器及びその製造方法を提供することを目的とする。このような高耐食性で高成形性のアルミニウム合金クラッド材は、自動車用熱交換器の流路形成部品として好適に使用できる。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは上記課題について鋭意研究を重ねた結果、それぞれがクラッド材として特定の合金組成と金属組織を有する心材及び中間層材をクラッドした材料が上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、本発明の第1の形態は請求項1において、アルミニウム合金の心材と、当該心材の一方の面にクラッドされた中間層材と、当該中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材とを備えるアルミニウム合金クラッド材において、前記心材が、Si: 0.05~1.50mass%、Fe: 0.05~2.00mass%、Mn: 0.5~2.0mass%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材が、Zn: 0.5~8.0mass%、Si: 0.05~1.50mass%、Fe: 0.05~2.00mass%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記ろう材が、Si: 2.5~13.0mass%、Fe: 0.05~1.20mass%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材のろう付加熱前における結晶粒径が60 μ m以上であり、ろう付加熱前における前記心材の圧延方向に沿った断面において、板厚方向の結晶粒径をR1(μ m)、圧延方向の結晶粒径をR2(μ m)としたとき、R1/R2が0.30以下であることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材とした。

[0014] 本発明は請求項2では請求項1において、前記心材が、Mg: 0.05~0.50mass%、Cu: 0.05~1.50mass%、Ti: 0.05~0.30mass%、Zr: 0.05~0.30mass%、Cr: 0

、0.05～0.30mass%及びV：0.05～0.30mass%から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなるものとした。

[0015] 本発明は請求項3では請求項1又は2において、前記中間層材が、Ni：0.05～2.00mass%、Mn：0.05～2.00mass%、Ti：0.05～0.30mass%、Zr：0.05～0.30mass%、Cr：0.05～0.30mass%及びV：0.05～0.30mass%から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなるものとした。

[0016] 本発明は請求項4では請求項1～3のいずれか一項において、前記ろう材が、Zn：0.5～8.0mass%、Cu：0.05～1.50mass%、Mn：0.05～2.00mass%、Ti：0.05～0.30mass%、Zr：0.05～0.30mass%、Cr：0.05～0.30mass%及びV：0.05～0.30mass%から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなるものとした。

[0017] 本発明は請求項5では請求項1～4のいずれか一項において、前記ろう材が、Na：0.001～0.050mass%及びSr：0.001～0.050mass%から選択される1種又は2種を更に含有するアルミニウム合金からなるものとした。

[0018] 本発明は請求項6において、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材の製造方法であって、前記心材用、中間層材用及びろう材用のアルミニウム合金をそれぞれ鋳造する工程と、鋳造した中間層材鋳塊及びろう材鋳塊を所定の厚さまでそれぞれ熱間圧延する熱間圧延工程と、心材鋳塊の一方の面に所定厚さとした中間層材をクラッドし、当該中間層材の心材側ではない面に所定厚さとしたろう材をクラッドしてクラッド材とするクラッド工程と、クラッド材を熱間圧延する熱間クラッド圧延工程と、熱間クラッド圧延したクラッド材を冷間圧延する冷間圧延工程と、冷間圧延工程の途中及び冷間圧延工程の後の一方又は両方においてクラッド材を焼鈍す

る1回以上の焼鈍工程とを含み、前記熱間クラッド圧延工程において、圧延開始温度が400～520℃であり、クラッド材の温度が200～400℃である間に1パスでの圧下率が30%以上となる圧延パスを5回以下に制限し、前記焼鈍工程において、クラッド材が200～560℃で1～10時間保持されることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材の製造方法とした。

[0019] 本発明の第2の形態は請求項7において、アルミニウム合金の心材と、当該心材の一方の面にクラッドされた中間層材と、当該中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材と、当該心材の他方の面にクラッドされたろう材とを備えるアルミニウム合金クラッド材において、前記心材が、Si: 0.05～1.50mass%、Fe: 0.05～2.00mass%、Mn: 0.5～2.0mass%を含有し、残部Al及び不可避免の不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材が、Zn: 0.5～8.0mass%、Si: 0.05～1.50mass%、Fe: 0.05～2.00mass%を含有し、残部Al及び不可避免の不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材及び前記心材の他方の面にクラッドされたろう材が、Si: 2.5～13.0mass%、Fe: 0.05～1.20mass%を含有し、残部Al及び不可避免の不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材のろう付加熱前における結晶粒径が60μm以上であり、ろう付加熱前における前記心材の圧延方向に沿った断面において、板厚方向の結晶粒径をR1(μm)、圧延方向の結晶粒径をR2(μm)としたとき、R1/R2が0.30以下であることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材とした。

[0020] 本発明は請求項8では請求項7において、前記心材が、Mg: 0.05～0.50mass%、Cu: 0.05～1.50mass%、Ti: 0.05～0.30mass%、Zr: 0.05～0.30mass%、Cr: 0.05～0.30mass%及びV: 0.05～0.30mass%から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなるものと

した。

[0021] 本発明は請求項 9 では請求項 7 又は 8 において、前記中間層材が、Ni : 0.05 ~ 2.00 mass %、Mn : 0.05 ~ 2.00 mass %、Ti : 0.05 ~ 0.30 mass %、Zr : 0.05 ~ 0.30 mass %、Cr : 0.05 ~ 0.30 mass % 及び V : 0.05 ~ 0.30 mass % から選択される 1 種又は 2 種以上を更に含有するアルミニウム合金からなるものとした。

[0022] 本発明は請求項 10 では請求項 7 ~ 9 のいずれか一項において、前記中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材及び前記心材の他方の面にクラッドされたろう材が、Zn : 0.5 ~ 8.0 mass %、Cu : 0.05 ~ 1.50 mass %、Mn : 0.05 ~ 2.00 mass %、Ti : 0.05 ~ 0.30 mass %、Zr : 0.05 ~ 0.30 mass %、Cr : 0.05 ~ 0.30 mass % 及び V : 0.05 ~ 0.30 mass % から選択される 1 種又は 2 種以上から選択される 1 種又は 2 種以上を更に含有するアルミニウム合金からなるものとした。

[0023] 本発明は請求項 11 では請求項 7 ~ 10 のいずれか一項において、前記中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材及び前記心材の他方の面にクラッドされたろう材が、Na : 0.001 ~ 0.050 mass % 及び Sr : 0.001 ~ 0.050 mass % から選択される 1 種又は 2 種を更に含有するアルミニウム合金からなるものとした。

[0024] 本発明は請求項 12 において、請求項 7 ~ 11 のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材の製造方法であって、前記心材用、中間層材用、中間層材の心材側ではない面にクラッドされるろう材用及び心材の他方の面にクラッドされるろう材のアルミニウム合金をそれぞれ鋳造する工程と、鋳造した中間層材鋳塊、中間層材の心材側ではない面にクラッドされるろう材鋳塊及び心材の他方の面にクラッドされるろう材鋳塊を所定の厚さまでそれぞれ熱間圧延する熱間圧延工程と、心材鋳塊の一方の面に所定厚さとした中間層材をクラッドし、当該中間層材の心材側ではない面に所定厚さとしたろ

う材をクラッドし、心材鋳塊の他方の面に所定厚さとしたろう材をクラッドしてクラッド材とするクラッド工程と、クラッド材を熱間圧延する熱間クラッド圧延工程と、熱間クラッド圧延したクラッド材を冷間圧延する冷間圧延工程と、冷間圧延工程の途中及び冷間圧延工程の後的一方又は両方においてクラッド材を焼鈍する1回以上の焼鈍工程とを含み、前記熱間クラッド圧延工程において、圧延開始温度が400～520℃であり、クラッド材の温度が200～400℃である間に1パスでの圧下率が30%以上となる圧延パスを5回以下に制限し、前記焼鈍工程において、クラッド材が200～560℃で1～10時間保持されることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材の製造方法とした。

[0025] 本発明は請求項13において、請求項1～5及び7～11のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材を用いた熱交換器であって、ろう付加熱後における前記中間層材の結晶粒径が100 μ m以上であることを特徴とする熱交換器とした。

[0026] 本発明は請求項14において、請求項13に記載の熱交換器の製造方法であって、不活性ガス雰囲気中でフラックスを用いてアルミニウム合金材をろう付することを特徴とする熱交換器の製造方法とした。

発明の効果

[0027] 本発明に係るアルミニウム合金クラッド材は、例えば熱交換器のチューブ材として用いる際に、チューブの形状が複雑であっても良好な成形が可能であり、しかもろう付加熱後には中間層材により優れた耐食性を示す。このようなアルミニウム合金クラッド材を流路形成部品等に用いて、自動車用などの熱交換器が提供される。このクラッド材は耐エロージョン性などろう付性にも優れ、更に軽量性や良好な熱伝導性の観点から、自動車用の熱交換器チューブ材として好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]中間層材の圧延面において、粒界で囲まれた結晶粒を示す模式図である。

[図2]心材の圧延方向に沿った断面における、板厚方向の結晶粒径 R_1 及び圧延方向の結晶粒径 R_2 を示す模式図である。

[図3]繊維状組織を有する心材を陽極酸化処理した際における、圧延方向沿った断面の偏光顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明に係る高耐食性であり、かつ高成形性を兼ね備えたアルミニウム合金クラッド材及びその製造方法、ならびに、当該アルミニウム合金クラッド材を用いた熱交換器及びその製造方法の好適な実施態様について、詳細に説明する。

[0030] 1. アルミニウム合金クラッド材を構成する層

本発明に係るアルミニウム合金クラッド材は、心材の成分及び金属組織を適切に制御することにより優れた成形性を有し、また、心材の一方の面にクラッドされた中間層材の成分及び金属組織を適切に制御することにより優れた耐食性を有する。本発明の第1の形態に係るアルミニウム合金クラッド材では、心材の他方の面へのクラッドについては、特に制限するものではない。例えば、チューブが溶接などの方法で製管され、なおかつフィンとのろう付を必要としないような場合は、本発明の第1の形態に係るアルミニウム合金クラッド材として、心材の他方の面には何もクラッドしなくても良い。これに対して、チューブ材同士や、チューブとフィンとのろう付を行う場合には、本発明の第2の形態に係るアルミニウム合金クラッド材として、心材の他方の面にもろう材がクラッドされる。

[0031] 以下では、上記心材、中間層材、ならびに、両ろう材、すなわち、中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材（以下、「第1のろう材」と記す）及び心材の他方の面にクラッドされたろう材（以下、「第2のろう材」と記す）の成分について説明する。

[0032] 2. 心材

第1及び第2の形態の心材には、 $Si : 0.05 \sim 1.50 \text{ mass } \%$ （以下、単に「%」と記す）、 $Fe : 0.05 \sim 2.00 \%$ 、 $Mn : 0.5 \sim$

2. 0%を必須元素として含有し、残部Al及び不可避免の不純物からなるアルミニウム合金が用いられる。

[0033] また、両形態の心材には、上記必須元素に加えて、Mg : 0.05~0.50%、Cu : 0.05~1.50%、Ti : 0.05~0.30%、Zr : 0.05~0.30%、Cr : 0.05~0.30%及びV : 0.05~0.30%から選択される1種又は2種以上を選択的添加元素として更に含有してもよい。

[0034] 両形態の心材は、上記必須元素及び選択的添加元素の他に不可避免の不純物を、各々0.05%以下、全体で0.15%以下更に含有していてもよい。

[0035] 両形態の心材に用いるアルミニウム合金は、JIS 3000系合金、例えばJIS 3003合金等のAl-Mn系合金が好適に用いられる。以下に、各成分について詳細に説明するが、これら各成分は第1及び第2の形態において共通する。

[0036] Si :

Siは、Fe、Mnと共にAl-Fe-Mn-Si系の金属間化合物を形成し、分散強化により心材の強度を向上させ、或いは、アルミニウム母相中に固溶して固溶強化により心材の強度を向上させる。Si含有量は、0.05~1.50%である。0.05%未満では、高純度アルミニウム地金を使用しなければならずコスト高となる。一方、1.50%を超えると心材の融点が低下し、ろう付け時に心材が溶融する虞が高くなる。Si含有量は、好ましくは0.10~1.20%である。

[0037] Fe :

Feは、Si、Mnと共にAl-Fe-Mn-Si系の金属間化合物を形成し、分散強化により心材の強度を向上させる。Feの添加量は、0.05~2.00%である。含有量が0.05%未満では、高純度アルミニウム地金を使用しなければならずコスト高となる。一方、2.00%を超えると鑄造時に巨大金属間化合物が形成され易くなり、塑性加工性を低下させる。Fe含有量は、好ましくは0.10~1.50%である。

[0038] Mn :

Mnは、Siと共にAl-Mn-Si系またはAl-Fe-Mn-Si系の金属間化合物を形成し、分散強化により心材の強度を向上させ、或いは、アルミニウム母相中に固溶して固溶強化により心材の強度を向上させる。Mn含有量は、0.5～2.0%である。0.5%未満では上記効果が不十分となり、2.0%を超えると鑄造時に巨大金属間化合物が形成され易くなり、塑性加工性を低下させる。Mn含有量は、好ましくは0.8～1.8%である。

[0039] Mg :

Mgは、Mg₂Siの析出により心材の強度を向上させるので含有させてもよい。Mg含有量は、0.05～0.50%である。0.05%未満では上記効果が不十分となり、0.50%を超えるとろう付が困難となる。Mg含有量は、好ましくは0.10～0.40%である。

[0040] Cu :

Cuは、固溶強化により心材の強度を向上させるので含有させてもよい。Cu含有量は、0.05～1.50%である。0.05%未満では上記効果が不十分となり、1.50%を超えると鑄造時におけるアルミニウム合金の割れ発生の虞が高くなる。Cu含有量は、好ましくは0.30～1.00%である。

[0041] Ti :

Tiは、固溶強化により心材の強度を向上させるので含有させてもよい。Ti含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が不十分となる。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Ti含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0042] Zr :

Zrは、固溶強化により心材の強度を向上させると共に、Al-Zr系の金属間化合物を析出させてろう付加熱後の結晶粒を粗大化する作用を有する

ので含有させてもよい。Zr含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。一方、0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Zr含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0043] Cr :

Crは、固溶強化により心材の強度を向上させると共に、Al-Cr系の金属間化合物を析出させてろう付加熱後の結晶粒を粗大化する作用を有するので含有させてもよい。Cr含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。一方、0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Cr含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0044] V :

Vは、固溶強化により心材の強度を向上させると共に、耐食性も向上させるので含有させてもよい。V含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。一方、0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。V含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0045] これらMg、Cu、Ti、Zr、Cr及びVは、心材中に必要により少なくとも1種が含有されていればよい。

[0046] 3. 中間層材

第1及び第2の形態の中間層材には、Zn : 0.5～8.0%、Si : 0.05～1.50%、Fe : 0.05～2.00%を必須元素として含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金が用いられる。

[0047] また、両形態の中間層材は上記必須元素に加えて、Ni : 0.05～2.00%、Mn : 0.05～2.00%、Ti : 0.05～0.30%、Zr : 0.05～0.30%、Cr : 0.05～0.30%及びV : 0.05～0.30%から選択される1種又は2種以上を選択的添加元素として更に含有してもよい。更に、両形態において、上記必須元素及び選択的添加元素の

他に不可避免的不純物を、各々0.05%以下、全体で0.15%以下更に含有していてもよい。以下に、各成分について説明するが、これら各成分は第1及び第2の形態において共通する。

[0048] Zn :

Znは孔食電位を卑にすることができ、心材との電位差を形成することで犠牲防食効果により耐食性を向上することができる。Znの含有量は0.5～8.0%である。0.5%未満では、犠牲防食効果による耐食性向上の効果が十分に得られない。一方、8.0%を超えると、腐食速度が速くなり早期に中間層材が消失して耐食性が低下する。Zn含有量は、好ましくは1.0～6.0%である。

[0049] Si :

Siは、Feと共にAl-Fe-Si系の金属間化合物を形成し、またMnを同時に含有している場合にはFe、Mnと共にAl-Fe-Mn-Si系の金属間化合物を形成し、分散強化により中間層材の強度を向上させ、或いは、アルミニウム母相中に固溶して固溶強化により中間層材の強度を向上させる。また、Siは中間層材の電位を貴にするため、犠牲防食効果を阻害して耐食性を低下させる。Siの含有量は、0.05～1.50%である。含有量が0.05%未満では、高純度アルミニウム地金を使用しなければならずコスト高となる。一方、1.50%を超えると中間層材の孔食電位が貴になって犠牲防食効果を失わせ、耐食性が低下する。Si含有量は、好ましくは0.10～1.20%である。

[0050] Fe :

Feは、Siと共にAl-Fe-Si系の金属間化合物を形成し、またMnを同時に含有している場合にはSi、Mnと共にAl-Fe-Mn-Si系の金属間化合物を形成し、分散強化により中間層材の強度を向上させる。Feの添加量は、0.05～2.00%である。含有量が0.05%未満では、高純度アルミニウム地金を使用しなければならずコスト高となる。一方、2.00%を超えると鑄造時に巨大金属間化合物が形成され易くなり、塑

性加工性を低下させる。Fe含有量は、好ましくは0.10～1.50%である。

[0051] Ni :

Niは、Al-Ni系、或いは、Feと共にAl-Fe-Ni系の金属間化合物を形成する。これらの金属間化合物はアルミニウムのマトリックスより腐食電位が大きく貴であるため、腐食のカソードサイトとして作用する。そのため、これらの金属間化合物が中間層材に分散していると、腐食の起点が分散する。その結果、深さ方向への腐食が進行し難くなり、耐食性が向上するので含有させてもよい。更に、Niは中間層材の強度を向上させる効果も有する。そこで、耐食性や強度を向上させるために、Niの含有量は、0.05～2.00%とする。0.05%未満では上記耐食性や強度の向上効果が十分に得られない。一方、2.00%を超えると casting 時に巨大金属間化合物が形成され易くなり、塑性加工性を低下させる。Ni含有量は、好ましくは0.10～1.50%である。

[0052] Mn :

Mnは、中間層材の強度と耐食性を向上させるので含有させてもよい。Mnの含有量は、0.05～2.00%である。2.00%を超えると casting 時に巨大金属間化合物が形成され易くなり、塑性加工性を低下させる。一方、0.05%未満では、その効果が十分得られない。Mn含有量は、好ましくは0.05～1.80%である。

[0053] Ti :

Tiは、固溶強化により中間層材の強度を向上させると共に、耐食性も向上させるので含有させてもよい。Ti含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では、上記効果が得られない。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Ti含有量は、好ましくは0.05～0.20%である。

[0054] Zr :

Zrは、固溶強化により中間層材の強度を向上させると共に、Al-Zr

系の金属間化合物を析出させてろう付加熱後の結晶粒を粗大化する作用を有するので含有させてもよい。Zr含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。一方、0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Zr含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0055] Cr :

Crは、固溶強化により中間層材の強度を向上させると共に、Al-Cr系の金属間化合物を析出させてろう付加熱後の結晶粒を粗大化する作用を有するので含有させてもよい。Cr含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Cr含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0056] V :

Vは、固溶強化により中間層材の強度を向上させると共に耐食性も向上させるので含有させてもよい。V含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。V含有量は、好ましくは0.05～0.20%である。

[0057] これらNi、Mn、Ti、Zr、Cr及びVは、中間層材中に必要により少なくとも1種が含有されていればよい。

[0058] 4. ろう材

第1及び第2の形態における第1及び第2のろう材には、Si : 2.5～13.0%、Fe : 0.05～1.20%を必須元素として含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金が用いられる。

[0059] また、両形態のろう材は上記必須元素に加えて、Zn : 0.5～8.0%、Cu : 0.05～1.50%、Mn : 0.05～2.00%、Ti : 0.05～0.30%、Zr : 0.05～0.30%、Cr : 0.05～0.30%及びV : 0.05～0.30%から選択される1種又は2種以上を第1

の選択的添加元素として更に含有してもよい。また、上記必須元素に加えて、或いは、上記必須元素と第1の選択的添加元素に加えて、 $\text{Na} : 0.001 \sim 0.050\%$ 及び $\text{Sr} : 0.001 \sim 0.050\%$ から選択される1種又は2種を第2の選択的添加元素として更に含有してもよい。更に、両形態において、上記必須元素、ならびに、第1及び／又は第2の選択的添加元素の他に不可避免的不純物を、各々 0.05% 以下、全体で 0.15% 以下更に含有していてもよい。以下に、各成分について説明するが、これら各成分は第1及び第2の形態において共通する。

[0060] Si :

Si を添加することによりろう材の融点が低下して液相を生じさせ、これによってろう付を可能にする。 Si 含有量は $2.5 \sim 13.0\%$ である。 2.5% 未満では、生じる液相が僅かでありろう付が機能し難くなる。一方、 13.0% を超えると、例えばこのろう材をチューブ材に用いた場合に、フィンなどの相手材へ拡散する Si 量が過剰となり、相手材の溶融が発生してしまう。 Si 含有量は、好ましくは $3.5 \sim 12.0\%$ である。

[0061] Fe :

Fe は、 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系や $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$ 系の金属間化合物を形成し易いため、ろう付に有効となる Si 量を低下させてろう付性の低下を招く。 Fe 含有量は、 $0.05 \sim 1.20\%$ である。 0.05% 未満では、高純度アルミニウム地金を使用しなければならずコスト高を招く。一方、 1.20% を超えると、ろう付に有効となる Si 量を低下させてろう付が不十分となる。 Fe 含有量は、好ましくは $0.10 \sim 0.50\%$ である。

[0062] Zn :

Zn は孔食電位を卑にすることができ、心材との電位差を形成することで犠牲防食効果により耐食性を向上することができるので含有させてもよい。 Zn の含有量は $0.5 \sim 8.0\%$ である。 0.5% 未満では、犠牲防食効果による耐食性向上の効果が十分に得られない。一方、 8.0% を超えると、腐食速度が速くなり早期に犠牲防食層が消失して耐食性が低下する。 Zn 含

有量は、好ましくは1.0～6.0%である。

[0063] Cu :

Cuは、固溶強化によりろう材の強度を向上させるので含有させてもよい。Cu含有量は、0.05～1.50%である。0.05%未満では上記効果が不十分となり、1.50%を超えると鑄造時におけるアルミニウム合金の割れ発生の虞が高くなる。Cu含有量は、好ましくは0.30～1.00%である。なお、ろう材がZnを含有している場合、Cuの好ましい含有量は0.05～0.60%である。Cuは孔食電位を貴にするため、0.6%を超えるとZnによる犠牲防食効果を失わせる場合がある。

[0064] Mn :

Mnは、ろう材の強度と耐食性を向上させるので含有させてもよい。Mnの含有量は、0.05～2.00%である。2.00%を超えると鑄造時に巨大金属間化合物が形成され易くなり、塑性加工性を低下させる。一方、0.05%未満では、その効果が十分得られない。Mn含有量は、好ましくは0.05～1.80%である。

[0065] Ti :

Tiは、固溶強化によりろう材の強度を向上させると共に耐食性も向上させるので含有させてもよい。Ti含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では、上記効果が得られない。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Ti含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0066] Zr :

Zrは、固溶強化によりろう材の強度を向上させると共に、Al-Zr系の金属間化合物を析出させてろう付加熱後の結晶粒を粗大化する作用を有するので含有させてもよい。Zr含有量は、0.05～0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Zr含有量は、好ましくは0.10～0.20%である。

[0067] Cr :

Crは、固溶強化によりろう材の強度を向上させると共に、Al-Cr系の金属間化合物を析出させてろう付加熱後の結晶粒を粗大化する作用を有するので含有させてもよい。Cr含有量は、0.05~0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。Cr含有量は、好ましくは0.10~0.20%である。

[0068] V :

Vは、固溶強化によりろう材の強度を向上させると共に耐食性も向上させるので含有させてもよい。V含有量は、0.05~0.30%である。0.05%未満では上記効果が得られない。0.30%を超えると巨大金属間化合物を形成し易くなり、塑性加工性を低下させる。V含有量は、好ましくは0.10~0.20%である。

[0069] Na、Sr :

Na、Srは、ろう材中のSi粒子を微細化する効果を発揮する。Na、Srの含有量はそれぞれ、0.001~0.050%である。それぞれの含有量が0.001%未満では、上記効果が十分に得られない。一方、それぞれの含有量が0.050%を超える場合は、酸化被膜が厚くなり、ろう付性を低下させる。それぞれの好ましい含有量は、いずれも0.003~0.020%である。

[0070] これらZn、Cu、Mn、Ti、Zr、Cr、V、Na及びSrは、ろう材中に必要により少なくとも1種が含有されていればよい。

[0071] 5. 中間層材の結晶粒径

本発明のアルミニウム合金クラッド材では、ろう付加熱前における中間層材の結晶粒径を60 μ m以上、ろう付加熱後における中間層材の結晶粒径を100 μ m以上に規定する。これは、ろう付加熱後における中間層材の耐食性の向上を目的としたものである。なお、図1に示すように、ここでの結晶粒径とは、中間層材を圧延面から観察し、粒界で囲まれた領域を結晶粒とし

てその円相当径直径の算術平均値をいうものとする。また粒界とは、隣接する結晶方位差が20度以上である境界を指すものとする。結晶粒径の測定方法は特に限定されるものではないが、電子線後方散乱回折法（EBSD）によるのが一般的である。以下にこの限定理由を説明する。

[0072] 中間層材は、これを優先的に腐食させることにより腐食を面状に進行させ、チューブの穴空き腐食を防ぐ、犠牲防食の目的でクラッドされる。しかしながら、この中間層材の腐食速度が速ければ、中間層材が早期に消失して犠牲防食の効果を失ってしまい、チューブは穴空き腐食を生じてしまう。

[0073] 発明者らは鋭意研究の結果、中間層材における結晶粒界の腐食速度は結晶粒内よりも速く、結晶粒界の面積を減少させることにより腐食速度を抑制できることを見出した。この結晶粒界の面積を減少させることは、結晶粒径を大きくすることと同義である。更に詳細な検討により、ろう付加熱後において、中間層材の結晶粒径が100 μm 以上であれば、中間層材の腐食速度が抑制され、アルミニウム合金クラッド材は優れた耐食性を有することが判明した。ろう付加熱後において、中間層材の結晶粒径が100 μm 未満の場合は、中間層材の腐食速度が速く犠牲防食効果を早期に失ってしまうため、有効な耐食性を得ることができない。なお、ろう付加熱後における中間層材の結晶粒径は、好ましくは120 μm 以上である。また、ろう付加熱後における中間層材の結晶粒径の上限は特に限定するものではないが、1000 μm 以上とすることは困難である。

[0074] 発明者らは更なる検討を行ったところ、ろう付加熱前の中間層材の結晶粒径と、ろう付加熱後の中間層材の結晶粒径とに、正の相関関係があることを見出した。すなわち、ろう付加熱後における中間層材の大きな結晶粒径を得るためには、ろう付加熱前の中間層材の結晶粒径が大きくなっている必要がある。この点につき詳細に検討した結果、ろう付加熱前における中間層材の結晶粒径が60 μm 以上である場合に、ろう付加熱後における中間層材の結晶粒径が100 μm 以上となることが判明した。ろう付加熱前における中間層材の結晶粒径が60 μm 未満である場合、ろう付加熱後の中間層材の結晶

粒径は $100\mu\text{m}$ 未満になってしまう。なお、ろう付加熱前における中間層材の結晶粒径は、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上である。また、ろう付加熱前における中間層材の結晶粒径の上限値は特に限定するものではないが、 $1000\mu\text{m}$ 以上とすることは困難である。

[0075] 6. 心材の結晶粒径

本発明のアルミニウム合金クラッド材は、ろう付加熱前における心材の圧延方向に沿った断面において、板厚方向の結晶粒径を $R1(\mu\text{m})$ とし、圧延方向の結晶粒径を $R2(\mu\text{m})$ としたとき、 $R1/R2$ を 0.30 以下に規定する。これは、ろう付加熱前における、クラッド材の成形性向上を図るための指標である。図2に示すように、ここでの結晶粒径 $R1$ 及び $R2(\mu\text{m})$ とは、クラッド材の圧延方向に沿った断面を観察して粒界で囲まれた領域を結晶粒として、各結晶粒の板厚方向の最大径を $R1$ とし圧延方向の最大径を $R2$ として定義した。また、粒界とは、隣接する結晶方位差が 20 度以上である境界を指すものとする。結晶粒径の測定方法には特に限定されるものではないが、電子線後方散乱回折法（EBSD）によるのが一般的である。なお、心材の加工度が非常に大きい場合、鏡面研磨後に陽極酸化を行って陽極酸化面を偏光顕微鏡で観察すると、図3に示すような繊維状組織が観察される。このような場合は、板厚方向の結晶粒径が完全につぶされており、 $R1=0$ であると定義する。

[0076] 既に述べたように、アルミニウム合金の成形性は、中間焼鈍の条件やその後の圧延率で決定される調質によって機械的性質を調整することにより向上させていた。しかしながら、厳しい条件の曲げ加工などの工程が実施される場合には、材料が割れを生じてしまう。本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ろう付加熱前における心材の結晶粒が、圧延方向に沿った断面において圧延方向に扁平である程、優れた成形性が得られることを見出した。そして、本発明では、上記 $R1/R2$ によって結晶粒の扁平度を示す指標とした。本発明者らの詳細な検討により、 $R1/R2$ が 0.30 以下であるとき、心材の結晶粒は十分に扁平となり優れた成形性を有することが判明した。 $R1/$

R 2 が 0.30 を超えると、心材の結晶粒の扁平度が不十分であり、優れた加工性を有することができない。R 1 / R 2 は、好ましくは 0.20 以下である。ここで、R 1 / R 2 が小さいほど扁平度が大きくなり、加工性がより良好となって好ましい。なお、上述のように、R 1 = 0 で、R 1 / R 2 が 0 でも良い。

[0077] 7. アルミニウム合金クラッド材の製造方法

[0078] 7-1. 製造方法の態様

本発明に係る上記第 1 形態のアルミニウム合金クラッド材の製造方法は、心材用、中間層材用及び第 1 ろう材用のアルミニウム合金をそれぞれ鋳造する工程と、鋳造した中間層材鋳塊及び第 1 ろう材鋳塊を所定の厚さまでそれぞれ熱間圧延する熱間圧延工程と、心材鋳塊の一方の面に所定の厚さとした中間層材をクラッドし、他方の面に所定の厚さとした第 1 ろう材をクラッドしてクラッド材とするクラッド工程と、クラッド材を熱間圧延する熱間クラッド圧延工程と、熱間クラッド圧延したクラッド材を冷間圧延する冷間圧延工程と、冷間圧延工程の途中及び冷間圧延工程の後的一方又は両方においてクラッド材を焼鈍する 1 回以上の焼鈍工程とを含む。

[0079] 本発明に係る上記第 2 形態のアルミニウム合金クラッド材の製造方法は、心材用、中間層材用、第 1 ろう材用及び第 2 ろう材用のアルミニウム合金をそれぞれ鋳造する工程と、鋳造した中間層材鋳塊、第 1 ろう材鋳塊及び第 2 ろう材鋳塊を所定の厚さまでそれぞれ熱間圧延する熱間圧延工程と、心材鋳塊の一方の面に所定の厚さとした中間層材をクラッドし、当該中間層材の心材側ではない面に所定の厚さとした第 1 ろう材をクラッドし、当該心材鋳塊の他方の面に所定の厚さとした第 2 ろう材をクラッドしてクラッド材とするクラッド工程と、クラッド材を熱間圧延する熱間クラッド圧延工程と、熱間クラッド圧延したクラッド材を冷間圧延する冷間圧延工程と、冷間圧延工程の途中及び冷間圧延工程の後的一方又は両方においてクラッド材を焼鈍する 1 回以上の焼鈍工程とを含む。

[0080] 7-2. 鋳造工程と熱間圧延工程

心材、第1及び第2のろう材及び中間層材の鑄造工程における条件に特に制限は無いが、通常は水冷式の半連続鑄造によって行われる。また、心材、中間層材、第1及び第2のろう材、をそれぞれ所定の厚さまで熱間圧延する工程において、その加熱条件は、400～560℃の温度で、1～10時間行うのが好ましい。400℃未満では塑性加工性が乏しいため圧延時にコバ割れなどを生じる場合がある。560℃を超える高温の場合には、加熱中に鑄塊が熔融してしまう虞がある。加熱時間が1時間未満では鑄塊の温度が不均一となって塑性加工性が乏しく、圧延時にコバ割れなどを生じる場合があり、10時間を超える場合は生産性を著しく損なってしまう。

[0081] 7-3. 熱間クラッド圧延工程

上記第1及び第2の態様に係るアルミニウム合金クラッド材の製造方法では、熱間クラッド圧延工程において、圧延開始温度が400～520℃であり、クラッド材の温度が200～400℃である間に1パスでの圧下率が30%以上となる圧延パスを5回以下に制限する。なお、熱間クラッド圧延工程は、粗圧延工程と仕上圧延工程に分けてもよい。仕上圧延工程では、リバース式又はタンデム式の圧延機が用いられる。リバース式圧延機では、片道1回の圧延を1パスと定義し、タンデム式圧延機では、圧延ロール1組による圧延を1パスと定義する。

[0082] まず、圧延パスについて説明する。既に述べたように、本発明のアルミニウム合金クラッド材は、ろう付加熱前の状態において、中間層材の結晶粒径を大きくする必要がある。中間層材の結晶粒は製造中の焼鈍工程において形成されるものであり、焼鈍前に中間層材へ蓄積しているひずみが大きい程、焼鈍時に生じる粒成長の駆動力が大きくなり、大きな結晶粒を得ることができる。一方、本発明のアルミニウム合金クラッド材は、ろう付加熱前の状態において、心材の結晶粒を扁平な状態にする必要がある。心材の結晶粒は、同じく製造中の焼鈍工程において形成されるものであり、焼鈍前に心材に蓄積しているひずみが小さいほど、焼鈍時に生じる板厚方向への粒成長の駆動力が小さくなり、その結果、扁平な結晶粒を得ることができる。

[0083] すなわち、中間層材の結晶粒を大きくすることと、心材の結晶粒を扁平にすることは背反の関係にある。そのため、これらを両立することは従来技術では困難であった。しかし、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、熱間クラッド圧延工程の制御によって両立が可能であることを見出した。

[0084] 熱間クラッド圧延時の温度が比較的低温のときに、圧下率の大きな圧延パスを行うと、より大きなせん断ひずみが材料の中央部まで入り易い。詳細には、熱間クラッド圧延工程においてクラッド材の温度が200～400℃の間に圧下率が30%以上となる圧延パスを5回以下に制限する場合に、心材に入るせん断ひずみが少なく、ろう付加熱前の状態において、心材の結晶粒を扁平にすることができる。熱間クラッド圧延工程においてクラッド材の温度が400℃を超えている間は、熱間クラッド圧延中に動的回復が生じるため、圧下率が30%以上となる圧延パスを施しても、心材に入るせん断ひずみが大きくなりませんので心材結晶粒の扁平度に影響はない。一方、熱間クラッド圧延工程におけるクラッド材の温度が200℃未満では、熱間圧延中に割れが生じてクラッド材を製造することができない。また、1パスでの圧下率が30%未満の場合は、心材に入るせん断ひずみが大きくなりませんので心材結晶粒の扁平度に影響はない。クラッド材の温度が200～400℃の間に圧下率が30%以上となる圧延パスは、好ましくは4パス以下である。なお、上記圧下率は、好ましくは35%以上である。また、50%を超える圧延パスをかけると、材料に割れなどが生じるおそれがある。

[0085] 一方で、熱間クラッド圧延工程においてクラッド材の温度が200～400℃の間に圧下率が30%以上となる圧延パスが5回以下に制限しても、クラッド材の表層付近である中間層材には大きなせん断ひずみが入る。そのため、中間層材には中間焼鈍において十分な粒成長が生じ、中間層材において大きな結晶粒を得ることができる。すなわち、熱間クラッド圧延における上記制御により、中間層材の結晶粒径を粗大にし、かつ、心材の結晶粒を扁平にすることが可能となるのである。

[0086] 次に、圧延開始温度について説明する。ろう付加熱前における中間層材の

結晶粒径は、熱間クラッド圧延工程における圧延開始温度を調整することにより制御される。熱間クラッド圧延の開始温度が520℃以下であれば、熱間クラッド圧延時に中間層材に大きなせん断ひずみが入り、ろう付加熱前における中間層材の結晶粒径を大きくすることができる。熱間クラッド圧延の開始温度が520℃を超える場合は、熱間クラッド圧延時に中間層材において動的回復が生じてせん断ひずみが減少し、ろう付加熱前における中間層材の結晶粒径を大きくすることができない。一方、熱間クラッド圧延開始時の材料温度が400℃未満では、圧延中に材料割れを生じる。従って、熱間クラッド圧延の開始温度は、400～520℃とする。なお、熱間クラッド圧延の開始温度は、好ましくは420～500℃である。

[0087] なお、熱間クラッド圧延工程においてクラッド材の温度が200～400℃である間における圧下率30%以上のパス数に下限は特に設けない。しかしながら、圧下率30%以上のパスを1パスも含まない場合には、所望の効果を得るには圧下率30%未満のパスを多く必要とするので生産性が損なわれる。従って、圧下率30%以上のパスを1パス以上含むことが好ましい。また、熱間クラッド圧延前に、クラッド材を400～560℃で1～10時間加熱するのが好ましい。加熱温度が400℃未満では、圧延時の材料温度が低過ぎるために圧延中に材料割れを生じる虞がある。一方、加熱温度が560℃を超えると、ろう材が溶融する虞がある。また、加熱時間が1時間未満では材料温度が均一になり難い。一方、加熱時間が10時間を超えると、生産性を著しく損なう場合がある。なお、熱間クラッド圧延後の板厚に特に制限は無いが、通常、2.0～5.0mm程度とするのが好ましい。

[0088] 7-4. 焼鈍工程

上記第1及び第2の態様に係るアルミニウム合金クラッド材の製造工程では、冷間圧延工程の途中及び冷間圧延工程の後の一方又は両方において、クラッド材を1回以上焼鈍する焼鈍工程が設けられる。具体的には、(1)冷間圧延工程の途中において1回以上の中間焼鈍が実施され、(2)冷間圧延工程の後に最終焼鈍工程が1回実施され、或いは、(3)(1)及び(2)

が実施されるものである。この焼鈍工程では、クラッド材を200～560℃で1～10時間保持する。

[0089] 焼鈍工程は材料中のひずみを調整する目的で行われるが、この工程によって中間層材を再結晶化させ、上述のような大きな結晶粒を得ることができる。焼鈍工程におけるクラッド材温度が200℃未満の場合や、保持時間が1時間未満の場合は、中間層材の再結晶化が完了しない。焼鈍温度が560℃を超える場合には、ろう材に溶融が生じる虞がある。また、保持時間が10時間を超えても、クラッド材の性能上は問題ないが生産性を著しく損なう。

[0090] なお、焼鈍工程の回数の上限は特に限定されるものではないが、工程数の増加によるコスト増加を回避するために、3回以下とするのが好ましい。

[0091] 7-5. 均質化処理工程

アルミニウム合金心材を鋳造して得られる鋳塊を、クラッド工程の前に均質化処理工程に供しても良い。均質化処理工程は、通常、450～620℃で1～20時間鋳塊を保持するのが好ましい。温度が450℃未満の場合や保持時間が1時間未満では均質化効果が十分でない場合があり、620℃を超えると心材鋳塊の溶融を生じてしまう虞がある。また、保持時間が20時間を超えても、均質化効果が飽和し経済性に欠ける。

[0092] 7-6. クラッド率

本発明のアルミニウム合金クラッド材では、中間層材のクラッド率（片面）を3～25%とするのが好ましい。上述のように、製造工程中の熱間クラッド圧延工程において、中間層材にのみ大きなせん断ひずみが加えられる必要がある。しかしながら、中間層材のクラッド率が25%を超えると、中間層材全体に十分なせん断ひずみが加わらず、中間層材全体を再結晶組織とすることができない場合がある。一方、中間層材のクラッド率が3%未満では、中間層材が薄過ぎるため、熱間クラッド圧延中において心材全体にわたって中間層材を被覆することができない場合がある。中間層材のクラッド率は、より好ましくは5～20%である。

なお、第1及び第2のろう材のクラッド率に特に制限は無いが、通常はい

ずれも3～30%程度でクラッドされる。

[0093] 8. 熱交換器

上記アルミニウム合金クラッド材は、チューブ材、ヘッダープレートなどの熱交換器用部材として、特にチューブ材として好適に用いられる。例えば、上記アルミニウム合金クラッド材に曲げ成形を施し、その両端部の重ね合せ部分をろう付け接合して、冷却水などの媒体を流すためのチューブ材が作製される。また、上記アルミニウム合金クラッド材を加工して、チューブ材の両端部と接合される孔を備えたヘッダープレートが作製される。本発明に係る熱交換器は、例えば、上記のチューブ材、フィン材及びヘッダープレートを組み合わせ、これらを一度にろう付加工した構造を有する。

[0094] このような本発明の材料を用いて通常条件のろう付接合を行った熱交換器では、上述のように、ろう付加熱後におけるアルミニウム合金クラッド材の中間層材の結晶粒径が100 μ m以上であることを特徴とする。この特徴により、上述のように、ろう付加熱後における中間層材の耐食性の向上を図ることができる。

[0095] 上記熱交換器は、両端部分をヘッダープレートに取り付けたチューブ材の外面にフィン材を配置して組立てる。次いで、チューブ材の両端重ね合せ部分、フィン材とチューブ材外面、チューブ材の両端とヘッダープレートを1回のろう付け加熱によって同時に接合する。ろう付け方法としては、ノコロックろう付法、真空ろう付法、フラックス無しろう付法が用いられるが、ノコロックろう付法が好ましい。ろう付けは、通常590～610℃の温度で2～10分間、好ましくは590～610℃の温度で2～6分間の加熱によって行なわれる。ろう付されたものは、通常、20～500℃/分の冷却速度で冷却される。

実施例

[0096] 次に、本発明例と比較例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0097] 表1に示す合金組成を有する心材合金、表2に示す合金組成を有する中間

層材合金、表3に示す合金組成を有するろう材合金をそれぞれDC鋳造により鋳造し、各々両面を面削して仕上げた。面削後の鋳塊厚さは、いずれも400mmとした。ろう材及び中間層材については、最終板厚で狙いの厚さとなるクラッド率を計算し、それに必要な合わせ時の厚さとなるよう、520℃で3時間の加熱工程に供した後、所定の厚さまで熱間圧延した。また、心材の均質化処理条件を表4に示した。

[0098] [表1]

表1

	合金 記号	合金組成 (mass%)									
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Zr	Cr	V	Al
本発 明例	A1	0.50	0.20	—	1.1	—	—	—	—	—	残
	A2	0.50	0.20	—	1.1	0.50	0.05	—	—	—	残
	A3	0.50	0.20	—	1.5	0.05	—	0.05	—	—	残
	A4	0.05	2.00	—	1.1	—	—	—	0.05	—	残
	A5	1.50	0.05	0.05	0.5	—	—	—	—	0.05	残
	A6	0.50	0.20	—	2.0	—	0.30	0.30	0.30	0.30	残
	A7	1.20	0.20	0.05	1.1	—	—	—	—	—	残
	A8	0.50	0.20	1.50	1.1	—	—	—	—	—	残
比 較 例	A9	1.60	0.20	—	1.1	—	—	—	—	—	残
	A10	0.50	0.20	—	1.1	0.60	—	0.15	—	—	残
	A11	0.50	2.20	—	1.5	—	0.15	0.15	—	—	残
	A12	0.50	0.20	—	1.5	—	0.40	0.40	0.40	0.40	残
	A13	0.50	0.20	—	2.2	—	—	—	—	—	残
	A14	0.50	0.20	1.60	1.1	—	—	—	—	—	残
	A15	0.50	0.20	—	0.4	—	0.05	0.05	—	—	残

[0099]

[表2]

表2

	合金 記号	合金組成 (mass%)										
		Zn	Si	Fe	Mn	Mg	Ni	Ti	Zr	Cr	V	Al
本 発 明 例	B1	2.0	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-	-	残
	B2	0.5	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	-	-	残
	B3	8.0	0.20	0.20	-	-	-	0.30	0.30	0.30	0.30	残
	B4	2.0	1.50	0.20	-	-	-	-	0.05	-	-	残
	B5	2.0	0.20	2.00	-	-	-	-	-	0.05	-	残
	B6	2.0	0.20	0.20	0.05	-	-	-	-	-	0.05	残
	B7	2.0	0.20	0.20	2.00	-	-	-	-	-	-	残
	B8	2.0	0.20	0.20	-	-	0.05	-	-	-	-	残
	B9	2.0	0.20	0.20	-	-	2.00	-	-	-	-	残
比 較 例	B10	2.0	1.60	0.20	-	-	-	-	-	-	-	残
	B11	2.0	0.20	2.20	-	-	-	-	-	-	-	残
	B12	2.0	0.20	0.20	-	-	-	0.40	0.40	0.40	0.40	残
	B13	0.4	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-	-	残
	B14	9.0	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-	-	残
	B15	2.0	0.20	0.20	-	-	2.20	-	-	-	-	残
	B16	2.0	0.20	0.20	2.20	-	-	-	-	-	-	残

[0100]

[表3]

表3

	合金 記号	合金組成 (mass%)											
		Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Zr	Cr	V	Na	Sr	Al
本 発 明 例	C1	10.0	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
	C2	2.5	0.20	-	-	-	0.05	-	-	-	0.001	-	残
	C3	13.0	0.20	-	-	-	-	0.05	-	-	-	0.001	残
	C4	10.0	0.05	-	-	-	-	-	0.05	-	0.050	-	残
	C5	10.0	1.20	-	-	-	-	-	-	0.05	-	0.050	残
	C6	10.0	0.20	0.05	-	-	0.30	0.30	0.30	0.30	-	-	残
	C7	10.0	0.20	1.50	-	-	-	-	-	-	-	-	残
	C8	10.0	0.20	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	残
	C9	10.0	0.20	-	2.00	-	-	-	-	-	-	-	残
	C10	10.0	0.20	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	残
	C11	10.0	0.20	-	-	8.0	-	-	-	-	-	-	残
	C12	10.0	0.20	0.60	-	0.5	-	-	-	-	-	-	残
比 較 例	C13	2.0	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
	C14	14.0	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
	C15	10.0	1.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
	C16	10.0	0.20	1.60	-	-	-	-	-	-	-	-	残
	C17	10.0	0.20	-	2.20	-	-	-	-	-	-	-	残
	C18	10.0	0.20	-	-	-	0.40	0.40	0.40	0.40	-	-	残
	C19	10.0	0.20	-	-	-	-	-	-	-	0.060	-	残
	C20	10.0	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	0.060	残
	C21	10.0	0.20	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	残
	C22	10.0	0.20	-	-	9.0	-	-	-	-	-	-	残
	C23	10.0	0.20	0.70	-	0.5	-	-	-	-	-	-	残

[0101] これらの合金を用い、心材合金の一方の面に表2の中間層材を組み合わせ、中間層材の心材側ではない方の面に、表3のろう材を組み合わせた。一部のものには心材の他方の面にも表3のろう材を組み合わせた。なお、中間層の心材側ではない面にクラッドされているろう材を第1のろう材、心材の他方の面にクラッドされているろう材を第2のろう材とする。第1及び第2のろう材、ならびに、中間層材のクラッド率は、いずれも10%とした。

[0102] これらの合わせ材を加熱工程に供した後に、熱間クラッド圧延工程にかけ、3.5mm厚さの3層又は4層のクラッド材を作製した。加熱工程における温度及び時間、熱間クラッド圧延工程における開始温度と終了温度を、表4に示す。更に、熱間クラッド圧延工程においては、クラッド材の温度が2

00℃～400℃である間に1パスでの圧下率が30%以上となる圧延パスを1回以上施したが、この圧延パス数を表4に示す。なお、本発明例においてはいずれも開始温度が400℃以上、終了温度が200℃以上400℃未満であるので、クラッド材の温度が200℃～400℃となるパスが存在していることは明らかである。熱間クラッド圧延工程後において、クラッド材に冷間圧延を施した。一部のものについては、冷間圧延の途中にバッチ式中間焼鈍（1回又は2回）を行ない、次いで、最終冷間圧延を施して最終板厚0.3mmのクラッド材試料を作製した。他の一部のものについては、中間焼鈍を行わず最終冷間圧延後にバッチ式最終焼鈍を1回行ない、最終板厚0.3mmのクラッド材試料を作製した。更に他の一部のものについては、これら中間焼鈍と最終焼鈍の両方を行って、最終板厚0.3mmのクラッド材試料を作製した。また、中間焼鈍後の冷間圧延率は、いずれも30%とした。中間焼鈍の条件を表4に示す。なお、表4に示すように、E14～16では、中間焼鈍と最終焼鈍を共に行わず、E16では、熱間クラッド圧延を行わなかった。

[0103]

[表4]

表4		均質化処理工程		加熱工程		熱間クラッド圧延工程			中間焼鈍			最終焼鈍	
		温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	パス数*1) (回)	時間 (h)	温度 (°C)	回数 (回)	時間 (h)	温度 (°C)
	E1	-	-	480	5	460	230	3	5	350	1	-	-
	E2	-	-	400	5	400	200	2	-	-	-	5	350
	E3	-	-	550	5	520	250	4	-	-	-	1	350
	E4	-	-	480	1	430	210	3	-	-	-	10	350
	E5	-	-	480	10	460	220	3	5	200	1	5	200
	E6	-	-	480	5	460	230	3	5	560	1	5	200
	E7	-	-	480	5	460	230	5	5	350	2	-	-
	E8	450	1	480	5	460	230	3	5	350	1	-	-
	E9	620	10	480	5	460	230	3	5	350	1	-	-
	E10	-	-	480	5	460	250	6	-	-	-	5	350
	E11	-	-	560	5	520	250	6	-	-	-	5	350
	E12	-	-	560	5	530	250	3	-	-	-	5	350
	E13	-	-	480	5	460	230	3	-	-	-	5	180
	E14	-	-	480	5	460	230	3	-	-	-	5	570
	E15	-	-	480	5	460	230	3	0.5	350	2	-	-
	E16	-	-	380	5	330	150	3	-	-	-	-	-
	E17	-	-	480	0.5	350	170	3	-	-	-	-	-
	E18	-	-	570	5	-	-	-	-	-	-	-	-

*1): クラッド材の温度が200~400°Cである間に1パスでの圧下率が30%以上となる圧延パス数

[0104] 以上の製造工程において問題が発生せず、0.3mmの最終板厚まで圧延できた場合は製造性を「○」とし、鋳造時や圧延時に割れが生じて0.3mmの最終板厚まで圧延できなかったり、熱間クラッド圧延工程前の加熱工程

や中間焼鈍工程で溶融が生じたり、熱間クラッド圧延での圧着不良が生じたりして、クラッド材を製造できなかった場合は製造性を「×」とした。結果を表5～7に示す。また、それぞれのクラッド材における心材合金、中間層材合金、ろう材合金の組み合わせについても表5～7に示す。

[0105]

[表5]

表5

No.	合金				工程	製造性	ろう付性		成形性	ろう付加熱後 引張強さ		ろう付加熱前結晶粒径					ろう付加熱後 結晶粒径		耐食性	
	心材	中間 層材	第1の ろう材	第2の ろう材			(MPa)	判定		中間層材 (μm)	心材			中間層材 (μm)	第1の ろう材	第2の ろう材				
											R1 (μm)	R2 (μm)	R1/R2							
1	A1	B1	C1	C1	E1	○	○	○	○	142	○	105	14	152	0.09	175	◎	-	◎	-
2	A2	B2	C2	C10	E1	○	○	○	○	179	○	110	25	120	0.21	183	◎	○	◎	○
3	A3	B3	C3	C11	E1	○	○	○	○	148	○	130	20	135	0.15	217	◎	○	◎	○
4	A4	B4	C4	C12	E1	○	○	○	○	142	○	145	27	124	0.22	242	◎	○	◎	○
5	A5	B5	C5	-	E1	○	○	-	○	160	○	140	13	185	0.07	233	◎	-	◎	-
6	A6	B6	C6	-	E1	○	○	-	○	149	○	155	10	196	0.05	258	◎	-	◎	-
7	A7	B7	C7	-	E1	○	○	-	○	159	○	164	10	204	0.05	273	◎	-	◎	-
8	A8	B8	C8	-	E1	○	○	-	○	188	○	98	11	113	0.10	163	◎	-	◎	-
9	A1	B9	C9	-	E1	○	○	-	○	140	○	85	17	150	0.11	142	◎	-	◎	-
10	A1	B1	C10	-	E1	○	○	-	○	145	○	101	21	162	0.13	168	◎	-	◎	-
11	A1	B1	C11	-	E1	○	○	-	○	142	○	111	14	171	0.08	185	◎	-	◎	-
12	A1	B1	C12	-	E1	○	○	-	○	143	○	120	23	115	0.20	200	◎	-	◎	-

本 発 明 例

本発明例

[0106] [表6]

表6

No.	合金				工程	製造性	ろう付性		成形性	ろう付加熱前結晶粒径				ろう付加熱後結晶粒径	耐食性			
	心材	中間層材	第1のろう材	第2のろう材			第1のろう材	第2のろう材		中間層材(μm)	心材							
											R1(μm)	R2(μm)	R1/R2					
	13	A9	B1	C1	-	E1	○	×	○	167	○	100	6	214	0.03	167	-	-
	14	A10	B1	C1	-	E1	○	×	○	186	○	109	23	96	0.24	182	-	-
	15	A11	B1	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	16	A12	B1	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	17	A13	B1	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	18	A14	B1	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	19	A15	B1	C1	-	E1	○	○	○	113	×	102	20	102	0.20	170	◎	-
	20	A1	B10	C1	-	E1	○	×	○	146	○	183	16	161	0.10	305	-	-
	21	A1	B11	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	22	A1	B12	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	23	A1	B13	C1	-	E1	○	○	○	145	○	102	19	170	0.11	170	×	-
	24	A1	B14	C1	-	E1	○	○	○	144	○	96	17	166	0.10	160	×	-
	25	A1	B15	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	26	A1	B16	C1	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	27	A1	B1	C13	-	E1	○	×	○	142	○	118	14	154	0.09	197	-	-
	28	A1	B1	C14	-	E1	○	×	○	144	○	103	17	169	0.10	172	-	-
	29	A1	B1	C15	-	E1	○	×	○	142	○	121	16	158	0.10	202	-	-
	30	A1	B1	C16	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	31	A1	B1	C17	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	32	A1	B1	C18	-	E1	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	33	A1	B1	C19	-	E1	○	×	○	145	○	108	16	137	0.12	180	◎	-
	34	A1	B1	C20	-	E1	○	×	○	141	○	100	15	134	0.11	167	◎	-
	35	A1	B1	C1	C21	E1	○	○	○	143	○	104	15	149	0.10	173	◎	×
	36	A1	B1	C1	C22	E1	○	○	○	140	○	109	15	154	0.10	182	◎	×
	37	A1	B1	C1	C23	E1	○	○	○	140	○	115	13	159	0.08	192	◎	×

比較例

比較例

[0108] 上記クラッド材試料を下記の各評価に供した結果を、同じく表5～7に示す。なお、表6、7における製造性「×」のものについては試料を製造できなかったため、下記評価は行うことができなかった。

[0109] (成形性の評価)

各クラッド材試料から、圧延方向と平行な方向にJIS 5号試験片を切り出し、圧延方向と平行な方向に5%ストレッチしてから、中間層材面を曲げの内側とし、曲げ半径R0.05mmの180°曲げを行なった。この曲げR断面を観察できるよう樹脂埋めして、鏡面研磨を行い、光学顕微鏡により割れ発生の有無を評価した。その結果、心材に割れが発生していない場合を成形性合格(○)とし、心材に割れが発生した場合を成形性不合格(×)とした。なお、両ろう材、中間層材での割れ発生の有無は評価対象外とした。

[0110] (ろう付性の評価)

厚さ0.07mm、調質H14、合金成分は3003合金に1.0%のZnを添加したフィン材を用意し、これをコルゲート成形して熱交換器フィン材とした。このフィン材を上記クラッド材試料の第1のろう材の面又は第2のろう材面に配置し、5%のフッ化物フラックス水溶液中に浸漬し、600℃で3分のろう付加熱に供して、ノコロックろう付によりミニコア試料を作製した。ろう付け後、フィンを剥離して、フィンとろう材の接触数(山数)とフィレットが形成されている箇所の比率からフィン接合率を求めた。このミニコア試料のフィン接合率が95%以上であり、かつ、クラッド材試料及びフィンに溶融が生じていない場合をろう付性が合格(○)とした。一方、(1)フィン接合率が95%未満の場合と、(2)クラッド材試料及びフィンの少なくともいずれかに溶融が生じた場合とにおいて、(1)及び(2)、或いは、(1)又は(2)をろう付性が不合格(×)とした。

[0111] (ろう付加熱後における引張強さの測定)

600℃で3分の熱処理(ろう付加熱に相当)を施したクラッド材試料を、引張速度10mm/分、ゲージ長50mmの条件で、JIS Z2241

に従って引張試験に供した。得られた応力-ひずみ曲線から引張強さを読み取った。その結果、引張強さが120MPa以上の場合を合格（○）とし、それ未満を不合格（×）とした。

[0112]（中間層材の結晶粒径の測定）

ろう付加熱（600℃で3分の熱処理でありろう付加熱に相当）前のクラッド材試料、ならびに、ろう付加熱後のクラッド材試料の表面から研磨してろう材を除去した後、中間層材のL-LT面を鏡面研磨し、中間層材結晶粒径測定用試料とした。この試料における2mm×2mmの領域をSEM（走査型電子顕微鏡）においてEBSDにかけ、その結果から結晶方位差が20度以上である境界を粒界として検出し、結晶粒径（円相当直径）を算出した。なお、測定箇所は、任意に10箇所選定して、その算術平均値をもって結晶粒径とした。また、中間層材の再結晶化が完了していないため繊維状組織であり、結晶粒径を測定できなかったものについては、「繊維状」と記入した。

[0113]（心材の結晶粒径の測定）

ろう付加熱（600℃で3分の熱処理でありろう付加熱に相当）前のクラッド材試料、ならびに、ろう付加熱後のクラッド材試料を用い、圧延方向に沿った断面が測定面となるよう樹脂埋めして鏡面研磨し、心材結晶粒径測定用試料とした。この試料における長さ2mm×厚さ0.2mmの領域をSEMにおいてEBSDにかけ、その結果から結晶方位差が20度以上である境界を粒界として検出した。結晶粒の板厚方向の最大径R1及び圧延方向の最大径R2を測定し、R1/R2の値を算出した。なお、結晶粒は、同一視野で任意に10箇所測定し、その算術平均値をもってR1/R2とした。また、EBSDにおいて結晶粒界が検出されなかった場合は、鏡面研磨した試料を陽極酸化させて偏光顕微鏡で観察し、図3に示すような繊維状組織が見られた場合はR1=0とした。

[0114]（耐食性）

ろう付性の評価にて用いたものと同じミニコア試料を用い、フィンと接合

していない側の表面を絶縁樹脂でマスキングして、フィンと接合している面を試験面とし、JIS-H8502に基づいて500時間及び1000時間のCASS試験に供した。その結果、1000時間でクラッド材に腐食貫通の生じなかったものをCASSの耐食性優秀合格(◎)とし、500時間でクラッド材に腐食貫通の生じなかったものをCASSの耐食性合格(○)とし、500時間で腐食貫通が生じたものをCASSの耐食性不合格(×)とした。なお、本評価は第1のろう材については全てを評価対象とし、第2のろう材についてはZnが添加されているもののみを対象とした。また、第2のろう材がクラッドされていない試料では、心材の第1のろう材がクラッドされている一方の面ではない他方の面(心材が露出している面)については評価対象としなかった。また、ろう付性の評価「×」のものは適切なミニコア試料を作製できなかったため、評価対象外とした。

[0115] 本発明例1～12、38～45では、本発明で規定する条件を満たしており、製造性、ろう付性、成形性、ろう付後の引張強さ及び耐食性のいずれも合格であった。

[0116] これに対して、比較例13では、心材のSi含有量が多過ぎたため、第1ろう材のろう付性が不合格であった。

[0117] 比較例14では、心材のMg含有量が多過ぎたため、第1ろう材のろう付性が不合格であった。

[0118] 比較例15では、心材のFe含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレイジングシートを作製することができず製造性が不合格であった。

[0119] 比較例16では、心材のTi、Zr、Cr及びVの含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレイジングシートを作製することができず製造性が不合格であった。

[0120] 比較例17では、心材のMn含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレイジングシートを作製することができず製造性が不合格であった。

[0121] 比較例18では、心材のCu含有量が多過ぎたため鋳造時に割れが生じ、ブレイジングシートを作製することができず製造性が不合格であった。

- [0122] 比較例 19 では、心材の Mn 含有量が少な過ぎたためろう付加熱後の引張強さが不合格であった。
- [0123] 比較例 20 では、中間層材の Si 含有量が多過ぎたため、第 1 ろう材のろう付性が不合格であった。
- [0124] 比較例 21 では、中間層材の Fe 含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。
- [0125] 比較例 22 では、中間層材の Ti、Zr、Cr 及び V の含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。
- [0126] 比較例 23 では、中間層材の Zn 含有量が少な過ぎたため、第 1 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0127] 比較例 24 では、中間層材の Zn 含有量が多過ぎたため、第 1 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0128] 比較例 25 では、中間層材の Ni 含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。
- [0129] 比較例 26 では、中間層材の Mn 含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。
- [0130] 比較例 27 では、第 1 ろう材の Si 含有量が少な過ぎたため、第 1 ろう材のろう付性が不合格であった。
- [0131] 比較例 28 では、第 1 ろう材の Si 含有量が多過ぎたため、第 1 ろう材のろう付性が不合格であった。
- [0132] 比較例 29 では、第 1 ろう材の Fe 含有量が多過ぎたため、第 1 ろう材のろう付性が不合格であった。
- [0133] 比較例 30 では、第 1 ろう材の Cu 含有量が多過ぎたため鑄造時に割れが生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。
- [0134] 比較例 31 では、第 1 ろう材の Mn 含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。

。

- [0135] 比較例 3 2 では、第 1 ろう材の T i、Z r、C r 及び V の含有量が多過ぎたため圧延時に割れが生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。
- [0136] 比較例 3 3 では、ろう材の N a 含有量が多過ぎたため、第 1 ろう材のろう付性が不合格であった。
- [0137] 比較例 3 4 では、ろう材の S r 含有量が多過ぎたため、第 1 ろう材のろう付性が不合格であった。
- [0138] 比較例 3 5 では、ろう材の Z n 成分が少な過ぎたため、第 2 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0139] 比較例 3 6 では、ろう材の Z n 成分が多過ぎたため、第 2 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0140] 比較例 3 7 では、ろう材の C u 成分が多過ぎたため、第 2 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0141] 比較例 4 6 及び 4 7 では、熱間クラッド圧延工程においてクラッド材の温度が 2 0 0 ~ 4 0 0 °C である間において 1 パスでの圧下率 3 0 % 以上のパス数が 5 パスを超えていた。そのため、ろう付前における心材結晶粒の R 1 / R 2 比が 0. 3 を超えており、成形性が不合格であった。
- [0142] 比較例 4 8 では、熱間クラッド圧延工程の開始温度が 5 2 0 °C を超えていた。そのため、ろう付前における中間層材の結晶粒径が 6 0 μm 未満となり、ろう付後における中間層材の結晶粒径が 1 0 0 μm 未満であり、第 1 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0143] 比較例 4 9 では、中間焼鈍の温度が 2 0 0 °C 未満であった。そのため、ろう付前における中間層材が繊維状組織となり、ろう付後における中間層材の結晶粒径が 1 0 0 μm 未満であり、第 1 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0144] 比較例 5 0 では、中間焼鈍の温度が 5 6 0 °C を超えていたため、第 1 ろう材に溶融が生じ、ブレージングシートを作製することができず製造性が不合格であった。

- [0145] 比較例 5 1 では、中間焼鈍の時間が 1 時間未満であった。そのため、ろう付前における中間層材が繊維状組織となり、ろう付後における中間層材の結晶粒径が $100\mu\text{m}$ 未満であり、第 1 ろう材の耐食性が不合格であった。
- [0146] 比較例 5 2 では、中間層材及び第 1 ろう材の加熱温度が低過ぎ、かつ、熱間圧延クラッド圧延工程の開始温度が 400°C 未満であった（焼鈍工程も含んでいなかった）。そのため、熱間クラッド圧延工程中に割れが生じ、目的の板厚のブレイグシートを製造することができなかった。
- [0147] 比較例 5 3 では、中間層材及び第 1 ろう材の加熱時間が短過ぎ、かつ、熱間圧延クラッド圧延工程の開始温度が 400°C 未満であった（焼鈍工程も含んでいなかった）。そのため、熱間クラッド圧延工程中に割れが生じ、目的の板厚のブレイグシートを製造することができなかった。
- [0148] 比較例 5 4 では、中間層材及び第 1 ろう材の加熱温度が高過ぎたために、熱間圧延開始前温度が高過ぎて第 1 ろう材に溶融が生じ、目的の板厚のブレイグシートを製造することができなかった。

産業上の利用可能性

- [0149] 本発明に係るアルミニウム合金クラッド材は、ろう付後の強度が高く、フィン接合率、耐エロージョン性などのろう付性や耐食性にも優れるので、特に自動車用熱交換器の流路形成部品として好適に用いられる。

符号の説明

- [0150] R 1 . . . 圧延方向に沿った心材断面における板厚方向の結晶粒径
R 2 . . . 圧延方向に沿った心材断面における圧延方向の結晶粒径

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム合金の心材と、当該心材の一方の面にクラッドされた中間層材と、当該中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材とを備えるアルミニウム合金クラッド材において、前記心材が、 $\text{Si} : 0.05 \sim 1.50 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Fe} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Mn} : 0.5 \sim 2.0 \text{ mass\%}$ を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材が、 $\text{Zn} : 0.5 \sim 8.0 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Si} : 0.05 \sim 1.50 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Fe} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass\%}$ を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記ろう材が、 $\text{Si} : 2.5 \sim 13.0 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Fe} : 0.05 \sim 1.20 \text{ mass\%}$ を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材のろう付加熱前における結晶粒径が $60 \mu\text{m}$ 以上であり、ろう付加熱前における前記心材の圧延方向に沿った断面において、板厚方向の結晶粒径を $R1 (\mu\text{m})$ 、圧延方向の結晶粒径を $R2 (\mu\text{m})$ としたとき、 $R1 / R2$ が 0.30 以下であることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材。
- [請求項2] 前記心材が、 $\text{Mg} : 0.05 \sim 0.50 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Cu} : 0.05 \sim 1.50 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Ti} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Zr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Cr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 及び $\text{V} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項1に記載のアルミニウム合金クラッド材。
- [請求項3] 前記中間層材が、 $\text{Ni} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Mn} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Ti} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Zr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Cr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 及び $\text{V} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項1

又は2に記載のアルミニウム合金クラッド材。

[請求項4] 前記ろう材が、Zn : 0.5～8.0 mass %、Cu : 0.05～1.50 mass %、Mn : 0.05～2.00 mass %、Ti : 0.05～0.30 mass %、Zr : 0.05～0.30 mass %、Cr : 0.05～0.30 mass %及びV : 0.05～0.30 mass %から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項1～3のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材。

[請求項5] 前記ろう材が、Na : 0.001～0.050 mass %及びSr : 0.001～0.050 mass %から選択される1種又は2種を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項1～4のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材の製造方法であって、前記心材用、中間層材用及びろう材用のアルミニウム合金をそれぞれ鋳造する工程と、鋳造した中間層材鋳塊及びろう材鋳塊を所定の厚さまでそれぞれ熱間圧延する熱間圧延工程と、心材鋳塊の一方の面に所定厚さとした中間層材をクラッドし、当該中間層材の心材側ではない面に所定厚さとしたろう材をクラッドしてクラッド材とするクラッド工程と、クラッド材を熱間圧延する熱間クラッド圧延工程と、熱間クラッド圧延したクラッド材を冷間圧延する冷間圧延工程と、冷間圧延工程の途中及び冷間圧延工程の後の一方又は両方においてクラッド材を焼鈍する1回以上の焼鈍工程とを含み、前記熱間クラッド圧延工程において、圧延開始温度が400～520℃であり、クラッド材の温度が200～400℃である間に1パスでの圧下率が30%以上となる圧延パスを5回以下に制限し、前記焼鈍工程において、クラッド材が200～560℃で1～10時間保持されることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材の製造方法。

[請求項7] アルミニウム合金の心材と、当該心材の一方の面にクラッドされた

中間層材と、当該中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材と、当該心材の他方の面にクラッドされたろう材とを備えるアルミニウム合金クラッド材において、前記心材が、 $\text{Si} : 0.05 \sim 1.50 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Fe} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Mn} : 0.5 \sim 2.0 \text{ mass \%}$ を含有し、残部 Al 及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材が、 $\text{Zn} : 0.5 \sim 8.0 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Si} : 0.05 \sim 1.50 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Fe} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass \%}$ を含有し、残部 Al 及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材及び前記心材の他方の面にクラッドされたろう材が、 $\text{Si} : 2.5 \sim 13.0 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Fe} : 0.05 \sim 1.20 \text{ mass \%}$ を含有し、残部 Al 及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金からなり、前記中間層材のろう付加熱前における結晶粒径が $60 \mu\text{m}$ 以上であり、ろう付加熱前における前記心材の圧延方向に沿った断面において、板厚方向の結晶粒径を $R1 (\mu\text{m})$ 、圧延方向の結晶粒径を $R2 (\mu\text{m})$ としたとき、 $R1/R2$ が 0.30 以下であることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材。

[請求項8] 前記心材が、 $\text{Mg} : 0.05 \sim 0.50 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Cu} : 0.05 \sim 1.50 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Ti} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Zr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Cr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ 及び $\text{V} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項7に記載のアルミニウム合金クラッド材。

[請求項9] 前記中間層材が、 $\text{Ni} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Mn} : 0.05 \sim 2.00 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Ti} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Zr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ 、 $\text{Cr} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ 及び $\text{V} : 0.05 \sim 0.30 \text{ mass \%}$ から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項7

又は8に記載のアルミニウム合金クラッド材。

[請求項10]

前記中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材及び前記心材の他方の面にクラッドされたろう材が、 $Zn: 0.5 \sim 8.0 \text{ mass\%}$ 、 $Cu: 0.05 \sim 1.50 \text{ mass\%}$ 、 $Mn: 0.05 \sim 2.00 \text{ mass\%}$ 、 $Ti: 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 、 $Zr: 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 、 $Cr: 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ 及び $V: 0.05 \sim 0.30 \text{ mass\%}$ から選択される1種又は2種以上を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項7～9のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材。

[請求項11]

前記中間層材の心材側ではない面にクラッドされたろう材及び前記心材の他方の面にクラッドされたろう材が、 $Na: 0.001 \sim 0.050 \text{ mass\%}$ 及び $Sr: 0.001 \sim 0.050 \text{ mass\%}$ から選択される1種又は2種を更に含有するアルミニウム合金からなる、請求項7～10のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材。

[請求項12]

請求項7～11のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材の製造方法であって、前記心材用、中間層材用、中間層材の心材側ではない面にクラッドされるろう材用及び心材の他方の面にクラッドされるろう材のアルミニウム合金をそれぞれ鋳造する工程と、鋳造した中間層材鋳塊、中間層材の心材側ではない面にクラッドされるろう材鋳塊及び心材の他方の面にクラッドされるろう材鋳塊を所定の厚さまでそれぞれ熱間圧延する熱間圧延工程と、心材鋳塊の一方の面に所定厚さとした中間層材をクラッドし、当該中間層材の心材側ではない面に所定厚さとしたろう材をクラッドし、心材鋳塊の他方の面に所定厚さとしたろう材をクラッドしてクラッド材とするクラッド工程と、クラッド材を熱間圧延する熱間クラッド圧延工程と、熱間クラッド圧延したクラッド材を冷間圧延する冷間圧延工程と、冷間圧延工程の途中及び冷間圧延工程の後的一方又は両方においてクラッド材を焼鈍す

る1回以上の焼鈍工程とを含み、前記熱間クラッド圧延工程において、圧延開始温度が400～520℃であり、クラッド材の温度が200～400℃である間に1パスでの圧下率が30%以上となる圧延パスを5回以下に制限し、前記焼鈍工程において、クラッド材が200～560℃で1～10時間保持されることを特徴とするアルミニウム合金クラッド材の製造方法。

[請求項13] 請求項1～5及び7～11のいずれか一項に記載のアルミニウム合金クラッド材を用いた熱交換器であって、ろう付加熱後における前記中間層材の結晶粒径が100 μ m以上であることを特徴とする熱交換器。

[請求項14] 請求項13に記載の熱交換器の製造方法であって、不活性ガス雰囲気中でフラックスを用いてアルミニウム合金材をろう付することを特徴とする熱交換器の製造方法。

[図1]

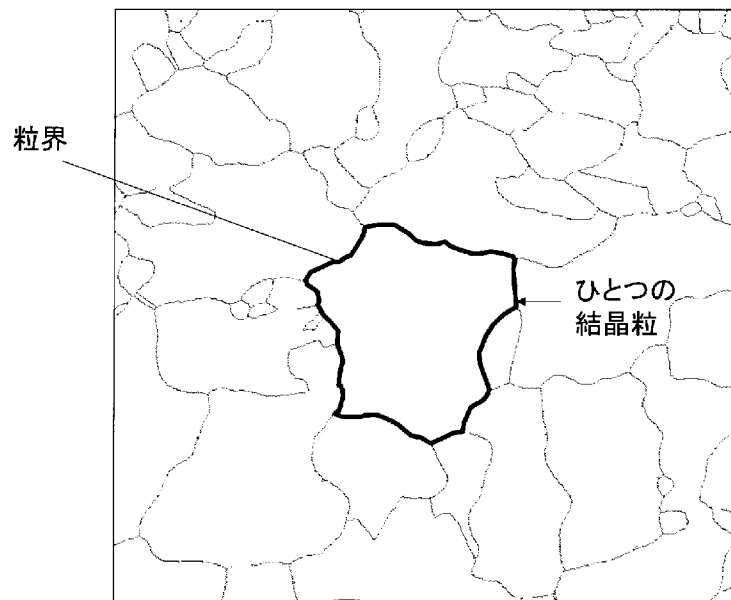


図1

[図2]

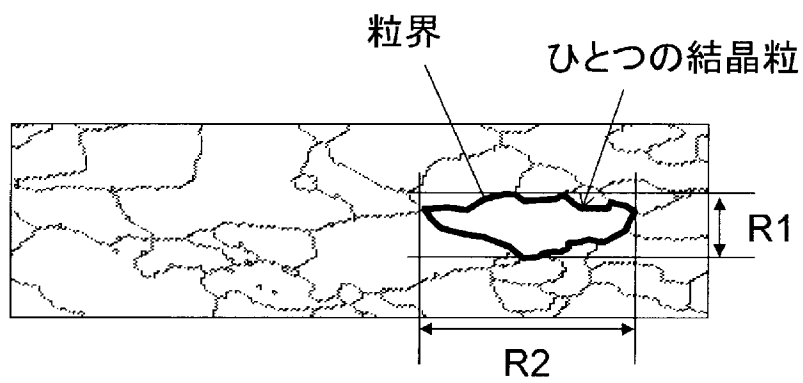


図2

[図3]

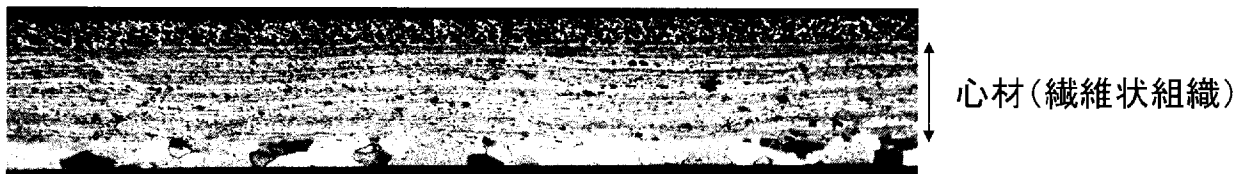


図3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C22C21/00, B21B1/22, B21B3/00, B23K1/00, B23K1/19, B23K20/04, B23K31/02, B23K35/22, B23K35/28, B32B15/20, C22F1/04, B23K101/14, B23K103/10, C22F1/00, F28F21/08

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2013-189659 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd., Denso Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), claims; paragraphs [0106], [0112]; tables 1 to 4 (Family: none)	1-14
Y	JP 5-8087 A (Furukawa Aluminum Co., Ltd.), 19 January 1993 (19.01.1993), paragraphs [0020] to [0022]; tables 3, 4 (Family: none)	1-14
Y A	JP 2013-234376 A (Furukawa-Sky Aluminum Corp.), 21 November 2013 (21.11.2013), claims; paragraphs [0073], [0074], [0078]; tables 1 to 4 (Family: none)	2-6, 8-14 1, 7

☒ 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
25 March 2015 (25.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-327094 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims; paragraphs [0001], [0038] to [0039]; tables 1 to 5 (Family: none)	2-6, 8-14 1, 7
A	JP 2013-23748 A (Furukawa-Sky Aluminum Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims; paragraph [0097]; tables 1 to 8 (particularly, comparative examples 46, 54) (Family: none)	1-14
A	JP 2013-36099 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd., Toyota Motor Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; paragraph [0068]; tables 3, 4 (Family: none)	1-14
P, A	JP 2014-114475 A (UACJ Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), paragraphs [0009] to [0010], [0051] to [0073], [0088] to [0095]; table 5 (Family: none)	1-14
P, A	JP 2014-77179 A (UACJ Corp.), 01 May 2014 (01.05.2014), claims; table 5 (no.E7) (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006306

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C22C21/00(2006.01)i, B21B1/22(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i,
B23K1/00(2006.01)i, B23K1/19(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i,
B23K31/02(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)i,
B32B15/20(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, B23K101/14(2006.01)n,
B23K103/10(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n, F28F21/08(2006.01)n*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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. C22C21/00, B21B1/22, B21B3/00, B23K1/00, B23K1/19, B23K20/04, B23K31/02, B23K35/22, B23K35/28, B32B15/20, C22F1/04, B23K101/14, B23K103/10, C22F1/00, F28F21/08

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2013-189659 A（住友軽金属工業株式会社，株式会社デンソー） 2013. 09. 26, 【特許請求の範囲】，段落【0 1 0 6】，【0 1 1 2】， 【表 1】－【表 4】 （ファミリーなし）	1-14
Y	JP 5-8087 A（古河アルミニウム工業株式会社）1993. 01. 19, 段落【0 0 2 0】－【0 0 2 2】，【表 3】，【表 4】 （ファミリーなし）	1-14

☒ 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

2 5 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

塩▲崎▼ 義晃

4 K

4 4 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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
Y A	JP 2013-234376 A (古河スカイ株式会社) 2013. 11. 21, 【特許請求の範囲】, 段落【0073】, 【0074】, 【0078】, 【表1】－【表4】 (ファミリーなし)	2-6, 8-14 1, 7
Y A	JP 2007-327094 A (住友軽金属工業株式会社) 2007. 12. 20, 【特許請求の範囲】, 段落【0001】, 【0038】－【0039】, 【表1】－【表5】 (ファミリーなし)	2-6, 8-14 1, 7
A	JP 2013-23748 A (古河スカイ株式会社) 2013. 02. 04, 【特許請求の範囲】, 段落【0097】, 【表1】－【表8】(特に比較例46, 54) (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2013-36099 A (三菱アルミニウム株式会社、トヨタ自動車株式会 社) 2013. 02. 21, 【特許請求の範囲】, 段落【0068】, 【表3】, 【表4】 (ファミリーなし)	1-14
P, A	JP 2014-114475 A (株式会社UACJ) 2014. 06. 26, 段落【0009】－【0010】, 【0051】－【0073】, 【0088】－【0095】, 【表5】 (ファミリーなし)	1-14
P, A	JP 2014-77179 A (株式会社UACJ) 2014. 05. 01, 【特許請求の範囲】, 【表5】(No. E7) (ファミリーなし)	1-14

発明の属する分野の分類

C22C21/00(2006.01)i, B21B1/22(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, B23K1/00(2006.01)i,
B23K1/19(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, B23K31/02(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i,
B23K35/28(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, B23K101/14(2006.01)n,
B23K103/10(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n, F28F21/08(2006.01)n