

(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
2018年2月22日(22.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/034292 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 21/00 (2006.01) *F28F 19/06* (2006.01)

B32B 15/20 (2006.01) *F28F 21/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/029399

(22) 国際出願日: 2017年8月15日(15.08.2017)

(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 2016-160102 2016年8月17日(17.08.2016) 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: 京 良彦(KYO, Yoshihiko); 〒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). 大谷 良行(OYA, Yoshiyuki); 〒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). 成田 渉(NARITA, Wataru); 〒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: 名古屋国際特許業務法人 (NAGOYA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目20番19号 名神ビル Aichi (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,

(54) Title: ALUMINUM-ALLOY-CLAD PLATE FOR HEAT EXCHANGER

(54) 発明の名称: 熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板

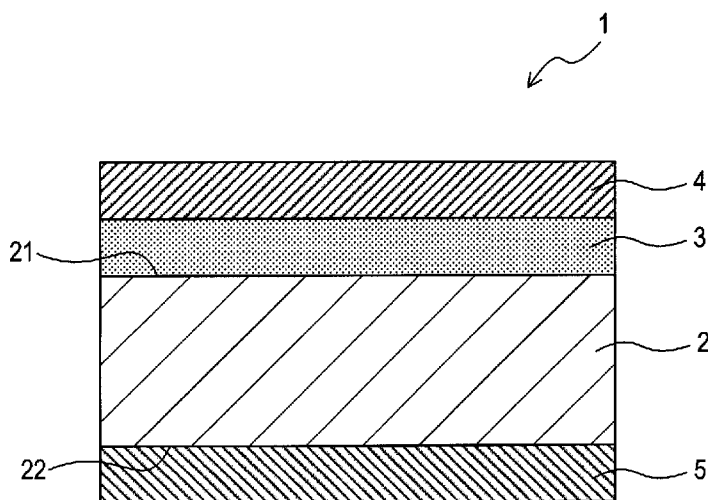


FIG. 1

(57) **Abstract:** The aluminum-alloy-clad plate for a heat exchanger according to an aspect of the present invention is provided with a core configured from an aluminum alloy, an intermediate layer, and a sacrificial layer, the sacrificial layer being covered by at least one of the two surfaces of the core via the intermediate layer. The core is configured from an aluminum alloy containing 0.4% (mass%, the same below) to 2.0% Mn, the remainder comprising Al and unavoidable impurities. The intermediate layer is configured from an aluminum alloy containing 0.2% to 1.8% Mn, the remainder comprising Al and unavoidable impurities, and the Mn content thereof being at least 0.2% less than that of the core. The sacrificial layer is configured from pure aluminum having at least 99.0% purity, the Zn content thereof being 0.1% or less.

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示の一局面である熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板は、アルミニウム合金により構成された心材、中間層及び犠材層を備え、心材の2つの面のうち少なくとも一方の面に中間層を介して犠材層が被覆されている。心材は、Mn: 0.4% (質量%、以下同様) 以上2.0%以下を含有し、残部がAl及び不可避免の不純物からなるアルミニウム合金により構成される。中間層は、Mn: 0.2%以上1.8%以下を含有し、残部がAl及び不可避免の不純物からなり、かつ、Mn含有量が前記心材よりも0.2%以上少ないアルミニウム合金により構成される。犠材層は、Zn含有量が0.1%以下である、純度99.0%以上の純アルミニウムにより構成される。

明 細 書

発明の名称：熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板

関連出願の相互参照

[0001] 本国際出願は、2016年8月17日に日本国特許庁に出願された日本国特許出願第2016-160102号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願第2016-160102号の全内容を本国際出願に参照により援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板に関する。

背景技術

[0003] 例えば、自動車用の熱交換器において、冷却水等の媒体の流路を構成するチューブ材が用いられている。かかるチューブ材としては、アルミニウム合金製クラッド板が用いられている。アルミニウム合金製クラッド板としては、例えば、2層構造のクラッド板及び3層構造のクラッド板がある。2層構造のクラッド板は、例えば、Al-Mn系合金等により構成された心材と、心材の一方の面に被覆（クラッド）され、Al-Si系合金等により構成されたろう材層又はAl-Zn系合金等により構成された犠牲陽極材層（以下、犠材層という）とを有する。3層構造のクラッド板は、例えば、心材と、心材の一方の面に被覆されたろう材層と、心材の他方の面に被覆された犠材層とを有する。

[0004] 近年、熱交換器の信頼性、耐久性等の向上のため、耐食性に優れたアルミニウム合金製クラッド板が求められている。また、熱交換器の軽量化、小型化等のため、アルミニウム合金製クラッド板の薄肉化が求められている。それに伴ってアルミニウム合金製クラッド板のさらなる耐食性の向上が求められている。

[0005] 従来のZnを用いた犠牲防食技術では、犠材層にZnを添加し、犠材層の電位を心材の電位よりも卑にすることで防食効果を得ている。しかしながら

、Znを添加した犠材層は腐食速度が速いため、アルミニウム合金製クラッド板を薄肉化した場合に早期に犠材層が消費されてしまい、十分な耐食性が得られない。また、近年の世界的なZn需要の高まりにより、将来的にZn資源の枯渇、価格急騰等が生じる懸念がある。このため、Znをできるだけ用いない防食手法の確立が求められている。

[0006] このような状況の中、例えば、特許文献1には、犠材層を純アルミニウム又は高純度のMg含有アルミニウム合金とし、心材をMg含有アルミニウム合金とし、ろう付け加熱時に心材中のMgを犠材層中に拡散させ、犠材層の表面に均一なMgO酸化皮膜を形成するアルミニウム合金製クラッド板が提案されている。また、特許文献2には、心材の一方の面に中間層を介して犠材層が被覆され、心材、中間層、犠材層の順に電位が卑となるように（より電位が卑な材料が表面側となるように）構成されたアルミニウム合金製クラッド板が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-37137号公報

特許文献2：特開昭60-230987号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献1のアルミニウム合金製クラッド板では、Znを用いない点では優れているが、Mgのみでは犠牲防食性能が十分ではない上、板厚が薄くなった場合にMgが拡散し、耐食性の低下を招いてしまう。また、上記特許文献2のアルミニウム合金製クラッド板のように、単に電位が異なる中間層を設けただけでは、中間層を設けずに犠材層の厚さを厚くした場合と本質的に変わらず、耐食性の大きな向上は望めない。さらに、ろう付け加熱後に犠材層の合金成分が板厚方向に拡散し、板厚方向に対する犠牲防食能力が低下するという問題も解決できない。

[0009] 本開示の一局面では、耐食性に優れた熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板を提供することが望ましい。

課題を解決するための手段

[0010] 本開示の一の態様である熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板は、アルミニウム合金により構成された心材、中間層及び犠材層を備え、心材の2つの面のうち少なくとも一方の面に中間層を介して犠材層が被覆されている。心材は、Mn : 0.4 % (質量%、以下同様) 以上2.0 %以下を含有し、残部がAl及び不可避免の不純物からなるアルミニウム合金により構成されている。中間層は、Mn : 0.2 %以上1.8 %以下を含有し、残部がAl及び不可避免の不純物からなり、かつ、Mn含有量が心材よりも0.2 %以上少ないアルミニウム合金により構成されている。犠材層は、Zn含有量が0.1 %以下である、純度99.0 %以上の純アルミニウムにより構成されている。

[0011] 上記熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板は、心材と犠材層との間に、上記特定の間層を設けている。そのため、純アルミニウムにより構成された犠材層を備えたアルミニウム合金製クラッド板は、耐食性を飛躍的に向上させることができる。これにより、本開示のアルミニウム合金製クラッド板は、薄肉化した場合であっても、様々な過酷な環境に対して良好な耐食性を発揮することができる。

[0012] 上記熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板において、心材は、さらに、Mg : 0.05 %以上2.0 %以下、Si : 0.05 %以上1.5 %以下、Cu : 0.05 %以上3.0 %以下、Fe : 0.1 %以上1.0 %以下、Ni : 0.05 %以上0.3 %以下、Cr : 0.05 %以上0.3 %以下、Zr : 0.05 %以上0.3 %以下、Ti : 0.05 %以上0.3 %以下、V : 0.05 %以上0.3 %以上から選択される1種以上を含有してもよい。

[0013] 中間層は、さらに、Mg : 0.05 %以上2.0 %以下、Si : 0.05 %以上1.5 %以下、Fe : 0.1 %以上1.0 %以下、Ni : 0.05 %

以上0.3%以下、Cr:0.05%以上0.3%以下、Zr:0.05%以上0.3%以下、Ti:0.05%以上0.3%以下、V:0.05%以上0.3%以下から選択される1種以上を含有し、またさらに、Cu:0.05%以上2.8%以下を含有し、Cu含有量が心材よりも0.2%以上少ない、又は、Cuを不可避免の不純物としてのみ含有していてもよい。

[0014] 心材の2つの面のうち第1面に中間層を介して犠材層が被覆され、心材の2つの面のうち第2面にろう材層が被覆されていてもよい。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]アルミニウム合金製クラッド板の構成を示す断面図である。

符号の説明

[0016] 1…アルミニウム合金製クラッド板、2…心材、3…中間層、4…犠材層、21…第1面（心材の一方の面）

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本開示の実施形態について説明する。なお、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本開示の要旨を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

[0018] <アルミニウム合金製クラッド板の構成>

図1に示すように、アルミニウム合金製クラッド板1は、アルミニウム合金により構成された心材2、中間層3及び犠材層4を備えている。心材2は、板状に形成されている。心材2は、2つの面のうち、厚さ方向の一方の面である第1面21と、厚さ方向の他方の面である第2面22と、を有する。

[0019] 心材2の第1面21には、中間層3が被覆（クラッド）されている。中間層3の表面には、犠材層4が被覆されている。また、心材2の第2面22には、ろう材層5が被覆されている。すなわち、アルミニウム合金製クラッド板1は、心材2の第1面21に中間層3を介して犠材層4が被覆され、心材2の第2面22にろう材層5が被覆されている。

[0020] <アルミニウム合金製クラッド板のアルミニウム合金組成>

アルミニウム合金製クラッド板（以下、適宜、単にクラッド板という）に

において、心材は、Mn : 0.4%以上2.0%以下を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金により構成されている。中間層は、Mn : 0.2%以上1.8%以下を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなり、かつ、Mn含有量が心材よりも0.2%以上少ないアルミニウム合金により構成されている。犠材層は、Zn含有量が0.1%以下である、純度99.0%以上の純アルミニウムにより構成されている。

[0021] すなわち、クラッド板において、心材及び中間層を構成するアルミニウム合金は、Mnを含有している。具体的には、心材を構成するアルミニウム合金は、Mn : 0.4%以上2.0%以下を含有している。中間層を構成するアルミニウム合金は、Mn : 0.2%以上1.8%以下を含有し、Mn含有量が心材よりも0.2%以上少ない。

[0022] 次に、心材及び中間層を構成するアルミニウム合金に含有されるMnの役割について説明する。

Mnは金属の電位に寄与するため、犠牲防食性に大きな影響を与える。Mnが多く含まれる層では電位がより貴になるため、Mn含有量が犠材層よりも中間層のほうが多くなるように、また中間層よりも心材のほうが多くなるようにする。これによって、相対的にMn含有量の少ない層が、Mn含有量の多い層を犠牲防食するようになる。このような犠牲防食効果を得るには、各心材と中間層との間、及び中間層と犠材層との間のMn含有量の差を少なくとも0.2%以上とするとよく、好ましくは0.4%以上、さらに好ましくは0.5%以上とする。なお、不可避免的不純物程度のMnを含有していても各層の電位に影響を与えない。

[0023] したがって、各層間のMn含有量の差を0.2%以上とするためには、心材は最低0.4%のMnを含む必要があり、同様に中間層は最低0.2%のMnを含む必要がある。しかしながら、各層のMn含有量が2.0%を超えると製造性が低下するおそれがあるため、最もMn含有量が多くなる心材のMn含有量の上限は2.0%とした。同様に、心材のMn含有量が2.0%を超えないように、かつ、心材と中間層との間で0.2%のMn含有量の差

を確保するため、中間層のMn含有量の上限は1.8%とした。

[0024] 各層間の電位差をいくつに設定すればよいかは個々の設計事項であり、使用環境、各層の構成、各層を構成する材料の組成等によって異なるが、例えば、目安として20~200mVとすることが好ましく、30~170mVとすることがより好ましい。各層間の電位差が20mV未満の場合には、各層の犠牲防食性を十分に確保することができないおそれがある。一方、各層間の電位差が200mVを超える場合には、相対的に電位が卑である層の腐食速度が急激に速くなるおそれがある。

[0025] さらに、Mnの拡散係数は非常に小さく、アルミニウム合金に添加される他の元素（例えばZn、Cu、Si、Mg等）に比べて数百分の一である。したがって、例えば、中間層及び犠材層を被覆（クラッド）した後の熱処理、ろう付け加熱等の工程において、Mnは実質的に拡散しないと考えてよい。そのため、製造工程の熱履歴によらず、例えクラッド板の厚さ（以下、適宜、単に板厚という）が薄くなったとしても、各層間のMn含有量の差が維持される。言い換えれば、各層間の電位差が維持される。よって、犠材層で生じた腐食の進行が中間層に到達した段階で犠材層と中間層との電位差によって抑制され、腐食の板厚方向への進行が十分に抑制される。

[0026] 一方、従来の犠牲防食に用いられるZnは、クラッド板の板厚が薄くなると、クラッド板全体に拡散してクラッド板内部に電位差が生じなくなり、犠牲防食が作用しなくなってしまう。板厚がある程度厚い場合でも、ろう付け加熱等によって隣接する層へなだらかなZn濃度（Zn含有量）の勾配が生じ、それに伴って電位差もなだらかに変化するようになる。そのため、犠材層とそれ以外の部分の境界が不明瞭となる。言い換えれば、犠材層の厚さが実質的に厚くなった状態となる。よって、各層間で腐食の進行を抑制する作用は働かないため、犠材層に生じた腐食の進行は、中間層又は心材の一部に食い込むまで抑制されない。したがって、クラッド板において、腐食の進行が犠牲防食の作用によって抑制されるまでに、腐食が相当の深さにまで到達することになり、様々な弊害を引き起こしてしまう。本明細書において、ク

ラッド板において腐食の進行が抑制されるまでに形成された腐食部分の深さを、初期腐食深さという。

[0027] 初期腐食深さが深いことによる弊害は、まず、材料の強度低下である。腐食が板厚方向に進むと、当然腐食に起因して強度が低下する。また、腐食箇所に応力集中が生じやすくなるため、内部又は外部からの圧力等に対して非常に脆弱となってしまう。さらに、腐食メカニズムの観点からも、初期腐食深さが深いことは望ましくない。アルミニウムの腐食形態は、強酸性、強アルカリ性等の環境を除き、孔食となることが知られている。孔食には自己触媒性があることが知られている。孔食は一度成長し始めると、内部は孔食誘起性イオン（塩化物イオン等）が孔食外部から濃化し、さらに強酸性化することが知られている。すなわち、孔食が成長するほど孔食内部はより強腐食環境化していき、さらに孔食成長が早くなるという悪循環を招くことになる。これが孔食の自己触媒性である。そのため、初期腐食深さが深い場合、腐食の内部は外部環境からより隔絶され、溶液の濃化が起こりやすいサイトが形成されてしまう。逆に初期腐食深さが浅い場合、外部からの水流、対流等で、腐食内部液が外部へ容易に流出するため、溶液の濃化が生じにくい。このように、初期腐食深さを深くすることは、孔食の自己触媒性を促進するため望ましくなく、耐食性の低下を招いてしまう。

[0028] そこで、拡散係数が非常に小さいMnに着目し、各層間のMn含有量の差が一定値以上となるように、犠材層と心材との間に中間層を設ける。これにより、初期腐食深さを浅くすることができ、よりアルミニウム合金製クラッド板の長寿命化を実現することができる。また、初期腐食深さを浅くするだけであれば、中間層を設けずに心材と犠材層との間にMn含有量の差を設けるだけでよいが、初期腐食深さを浅くするために、犠材層の厚さを厚くしすぎることは望ましくない。一方で、犠材層の厚さが薄すぎると、犠材層が短期間で消耗され、早期に心材が露出してしまう。このようなことから、中間層によって犠材層と中間層との間、中間層と心材との間にそれぞれ大きな電位差を設けることで、各層間で腐食の板厚方向への進行が強く抑制される。

[0029] さらに、クラッド板の強度向上の観点から、後述するように、心材にはC u等の易拡散元素が多く含まれる場合がある。易拡散元素は、ろう付け加熱等によって拡散し、各層間の電位差に大きな影響を与えることがある。そのため、犠材層と心材との間に組成を管理した特定の間層を設けることで、各層間の電位差を保つことができる。隣接する層間のM n含有量の差が0. 2%以上、好ましくは0. 4%以上確保される構成であれば、犠材層と心材との間に間層を複数設けてもよい。

[0030] 以上、心材及び間層を構成するアルミニウム合金に含有されるM nによる効果は、以下のように要約できる。すなわち、実質的に拡散しないM nを用いて各層間にM n含有量の差を設けることで、板厚によらず、腐食の進行を各層間で確実に抑制できる。これにより、初期腐食深さを浅くすることができ、初期腐食深さが大きいことによる弊害を抑制できる。

[0031] <各層のアルミニウム合金組成等>

1. 間層

間層は、M n : 0. 2%以上1. 8%以下を含有し、残部がA l及び不可避免的不純物からなり、かつ、M n含有量が心材よりも0. 2%以上少ないアルミニウム合金により構成されている。M nは、A l-M n系金属間化合物として晶出又は析出して、アルミニウム合金性クラッド板の強度の向上に寄与する。さらに、A l-M n系金属間化合物は、F eを取り込むことから、添加材又は不可避免的不純物としてのF eによる腐食速度増大を抑制する効果を有する。ただし、M nは、製造条件によって巨大なA l-M n系金属間化合物として晶出し、製造性が低下するおそれがある。したがって、間層のM n含有量を1. 5%以下とすることが好ましく、1. 0%以下とすることがより好ましい。

[0032] 間層は、さらに、M g : 0. 05%以上2. 0%以下、S i : 0. 05%以上1. 5%以下、F e : 0. 1%以上1. 0%以下、N i : 0. 05%以上0. 3%以下、C r : 0. 05%以上0. 3%以下、Z r : 0. 05%以上0. 3%以下、T i : 0. 05%以上0. 3%以下、V : 0. 05%以

上0.3%以下から選択される1種以上を含有し、またさらに、Cu:0.05%以上2.8%以下を含有し、Cu含有量が心材よりも0.2%以上少ない、又は、Cuを不可避免の不純物としてのみ含有していてもよい。中間層において、Cuの含有量は2.8%以下であってもよい。この場合には、アルミニウム合金製クラッド板の耐食性を十分に確保しながら、アルミニウム合金製クラッド板の強度を向上させることができる。以下、各元素を含有することによって得られる効果及び組成範囲の規定理由等について説明する。

[0033] Mg、Si:

Mg及びSiは、マトリックス(Al)中に固溶し、またMg-Si系晶析出物として存在することで中間層の強度向上に寄与する。強度向上効果を考えた場合、中間層のMg及びSiの各含有量は、0.05%以上であることが好ましい。Mg含有量又はSi含有量が0.05%未満の場合には、強度向上効果が十分に得られないおそれがある。また、Mg含有量が2.0%を超える場合には、製造時に表面に厚い酸化物層が形成されるため、中間層の製造性が低下するおそれがある。Si含有量が1.5%を超える場合には、中間層を構成する材料(アルミニウム合金)の融点の低下が大きくなり、ろう付け等の加熱時に中間層の一部又は全部が溶融するおそれがある。したがって、Mg含有量を2.0%以下とすることが好ましく、Si含有量を1.5%以下とすることが好ましい。

[0034] Cu:

Cuは、上述のMg及びSiと同様に中間層の強度向上に寄与する。しかしながら、Cuは各層の電位分布に与える影響が大きいため、中間層のCu含有量を心材よりも0.2%以上少なくする。また、中間層のCu含有量を心材よりも0.4%以上少なくすることが好ましい。中間層と心材とのCu含有量の差が0.2%未満の場合には、中間層と心材との間の電位差を十分に確保することができないおそれがある。また、後述するように、心材のCu含有量が3.0%を超えると、心材の鑄造割れが生じやすくなり、心材の製造性が低下するおそれがある。このため、中間層のCu含有量を2.8%

以下とすることが好ましい。すなわち、心材のCu含有量を3.0%以下とし、さらに中間層と心材とのCu含有量の差を0.2%以上とするためには、中間層のCu含有量を2.8%以下とすることが好ましい。ただし、中間層のCu含有量が0.05%未満の不可避免の不純物の含有量程度であれば、各層の電位への影響は非常に小さい。したがって、中間層は、Cuを不可避免の不純物としてのみ含有していてもよい。なお、中間層にCuを含有させて強度向上効果を得る必要がない場合には、中間層のCu含有量を極力少なくするほうが耐食性向上効果を高めることができる。

[0035] Fe :

Feは、中間層において粗大な金属間化合物及び結晶粒を微細化する。Feは、中間層の成形性及び加工性向上に寄与する。Fe含有量が0.1%未満の場合には、中間層の成形性及び加工性向上効果が十分に得られないおそれがある。Fe含有量が1.0%を超える場合には、中間層自体の耐食性の低下を招くおそれがある。したがって、中間層のFe含有量を0.1%以上1.0%以下とすることが好ましい。

[0036] Ni :

中間層において、Niは、Ni系化合物が微細かつ均一に分布し、腐食を分散させる効果を有する。このため、Niは中間層の耐食性向上に寄与する。Ni含有量が0.05%未満の場合には、耐食性向上効果が十分に得られないおそれがある。Ni含有量が0.3%を超える場合には、腐食速度が増大するおそれがある。したがって、Ni含有量を0.05%以上0.3%以下とすることが好ましい。

[0037] Cr、Zr、Ti、V :

中間層において、Cr、Zr、Ti及びVは、耐食性、特に耐孔食性の向上に寄与する。アルミニウム合金中にCr、Zr、Ti及びVが添加されると、各元素における濃度の高い領域と濃度の低い領域とが板厚方向に沿って交互に積層状に分布する。ここで、各元素における濃度の低い領域は、濃度の高い領域よりも優先的に腐食されるため、腐食の形態が層状となる。その

結果、中間層において、板厚方向への腐食進行が抑制され、耐孔食性が向上する。Cr、Zr、Ti及びVのいずれかの含有量が0.05%未満の場合には、中間層の耐孔食性向上効果が十分に得られないおそれがある。Cr、Zr、Ti及びVのいずれかの含有量が0.30%を超える場合には、中間層製造時に粗大な化合物が生じ、中間層の製造性が低下するおそれがある。したがって、Cr、Zr、Ti及びVの各含有量を0.05%以上0.30%以下とすることが好ましい。

[0038] 2. 犠材層

犠材層は、犠牲陽極材により構成された層である。犠材層は、Zn含有量が0.1%以下である、純度99.0%以上の純アルミニウムにより構成されている。ここで、「Zn含有量が0.1%以下」には、Zn含有量が0%の場合が含まれる。

[0039] 犠材層としては、自己腐食がより小さいものが望ましい。自己腐食とは、犠牲防食に寄与しない犠材層の腐食量のことである。すなわち、（犠材層の自己腐食量）＋（犠牲防食による犠材層の消耗量）＝（犠材層の腐食量の合計）であることから、自己腐食量を抑制することにより、犠材層全体の腐食量を抑制できる。

[0040] そこで、犠材層を純度99.0%以上の純アルミニウムにより構成することで、犠材層の自己腐食を抑制でき、熱交換器の使用環境で優れた耐食性を得ることができる。熱交換器は、その性質上、作動中は高温に曝される。このとき、熱交換器の水と触れている部分には、耐食性の優れた水和酸化物皮膜が生成する。例えば、熱交換器のチューブ材の内部には水系冷媒等が循環しているため、チューブ材の表面には水和酸化物皮膜が形成されることになる。この水和酸化物皮膜が耐食性の向上に寄与する。また、この水和酸化物皮膜は、純アルミニウム上において成長しやすい。したがって、犠材層を上記特定の純アルミニウムにより構成することで、犠材層の表面に、耐食性の向上に寄与する水和酸化物皮膜が自然に形成される。犠材層の自己腐食を抑制し、耐食性を向上させることができる。

[0041] 例えば、高温の水系冷媒中で形成される上述の水和酸化物皮膜は、犠材層にZnが多く含まれると成長しにくくなる。したがって、犠材層のZn含有量を0.1%以下とする。さらに、その他の不純物元素も上述の水和酸化物皮膜の形成に影響を与えるため、犠材層を純度99.0%以上の純アルミニウムにより構成する。

[0042] 中間層及び心材には、強度向上その他の目的で種々の元素を添加する場合がある。しかし、これらの添加元素は例えばろう付け加熱時に犠材層にまで拡散することがある。したがって、犠材層を構成する純アルミニウムの純度を必要以上に高くすることは不経済となる。そのため、犠材層を構成する純アルミニウムの純度の上限としては、99.5%程度とすることがよい。

[0043] 3. 心材

心材は、Mn: 0.4%以上2.0%以下を含有し、残部がAl及び不可避的不純物からなるアルミニウム合金により構成されている。Mnは、Al-Mn系金属間化合物として晶出又は析出して、強度の向上に寄与する。さらに、Al-Mn系金属間化合物は、Feを取り込むことから、添加材又は不可避的不純物としてのFeによる腐食速度増大を抑制する効果を有する。ただし、Mnは、製造条件によって巨大なAl-Mn系金属間化合物として晶出し、製造性が低下するおそれがある。したがって、心材のMn含有量を1.50%以下とすることが好ましく、1.0%以下とすることがより好ましい。

[0044] 心材は、さらに、Mg: 0.05%以上2.0%以下、Si: 0.05%以上1.5%以下、Cu: 0.05%以上3.0%以下、Fe: 0.1%以上1.0%以下、Ni: 0.05%以上0.3%以下、Cr: 0.05%以上0.3%以下、Zr: 0.05%以上0.3%以下、Ti: 0.05%以上0.3%以下、V: 0.05%以上0.3%以上から選択される1種以上を含有していてもよい。この場合には、耐食性を十分に確保しながら、強度を向上させることができる。Mg、Si、Fe、Ni、Cr、Zr、Ti及びVを含有することによって得られる効果及び組成範囲の規定理由は、上述

した中間層と同様である。

[0045] 心材にCuを添加すると、強度向上効果に加えて、心材の電位が中間層及び犠材層よりも相対的に貴となる効果があり、中間層及び犠材層の心材に対する犠牲防食効果が高くなる。心材のCu含有量が0.05%未満の場合には、各層の電位への影響が非常に小さいが、強度向上効果が十分に得られないおそれがある。一方、心材のCu含有量が3.0%を超える場合には、鋳造割れが生じやすくなり、製造性が低下するおそれがある。

[0046] 4. ろう材層

ろう材層に用いられるアルミニウム材は、特に限定されるものではない。ろう材層に用いられるアルミニウム材としては、通常のろう付けにおいて用いられるAl-Si系合金ろう材等を用いることができ、例えば、JIS 4343、JIS 4045、JIS 4047等の各アルミニウム合金（Al-7～13%Si）等を用いることができる。

[0047] <その他>

上記アルミニウム合金製クラッド板において、心材、中間層及び犠材層を構成するアルミニウム合金には、耐食性等の特性を損なわない範囲において、上述した元素以外の元素が含有されていてもよい。例えば、不可避免的不純物として、Na、Ca等が単独で0.05%以上、合計で0.15%以下含有されていてもよい。

[0048] 中間層の厚さは、3～200 μ mとすることが好ましい。中間層の厚さが3 μ m未満の場合には、製造が困難となるおそれがあり、さらに中間層で初期腐食を抑制する効果が十分に得られず、腐食が心材にまで容易に到達してしまうおそれがある。一方、中間層の厚さが100 μ mを超える場合には、板厚全体に占める中間層の厚さが心材の厚さに比べて厚くなりすぎ、クラッド板全体の機械的性質が低下するおそれがある。

[0049] 犠材層の厚さは、犠材層における初期腐食深さを浅くするという観点から、2～100 μ mとすることが好ましく、5～50 μ mとすることがより好ましい。犠材層の厚さが2 μ m未満の場合には、犠材層の製造が困難となる

おそれがある。さらに犠材層が短期間に消耗してしまい、初期腐食深さを浅くするという効果が十分に得られないおそれがある。一方、犠材層の厚さが $100\mu\text{m}$ を超える場合には、クラッド板の初期腐食深さが大きくなりすぎ、クラッド板の耐食性が低下するおそれがある。

[0050] 中間層のクラッド率は、製造性の観点から $2\sim 30\%$ とすることが好ましく、 $5\sim 20\%$ とすることがより好ましい。中間層のクラッド率が 2% 未満の場合及び 30% を超える場合には、クラッド板の製造が困難となるおそれがある。ここで、中間層のクラッド率とは、クラッド板全体の厚さに対する中間層の厚さの比率である。

[0051] 犠材層のクラッド率は、中間層と同様に、クラッド板の製造性の観点から $2\sim 30\%$ とすることが好ましく、 $5\sim 20\%$ とすることがより好ましい。犠材層のクラッド率が 2% 未満の場合及び 30% を超える場合には、クラッド板の製造が困難となるおそれがある。ここで、犠材層のクラッド率とは、クラッド板全体の厚さに対する犠材層の厚さの比率である。

[0052] 上記アルミニウム合金製クラッド板において、心材の一方の面に中間層を介して犠材層が被覆され、心材の他方の面にろう材層が被覆されていてもよい。この場合には、クラッド板のろう付けが容易となる。例えば、クラッド板に曲げ加工を施し、その両端部の重ね合わせ部分をろう付け接合して、熱交換器のチューブ材を作製することが容易となる。

[0053] ろう材層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $10\sim 50\mu\text{m}$ とすることが好ましい。ろう材層の片面クラッド率は、 $5\sim 30\%$ とすることが好ましい。ここで、ろう材層の片面クラッド率とは、クラッド板全体の厚さに対する、クラッド板の片面側に設けたろう材層の厚さの比率である。クラッド板全体の厚さは、 $50\sim 250\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $70\sim 220\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

[0054] 心材、中間層及び犠材層を備える上記アルミニウム合金製クラッド板は、通常の製造方法により製造される。また、上記アルミニウム合金製クラッド板は、チューブ材、フィン材、ヘッダープレート等の熱交換器部材として用

いられる。上記アルミニウム合金製クラッド板は、特に、薄肉化が求められるチューブ材として好適に用いられる。

実施例

[0055] 上記アルミニウム合金製クラッド板（以下、適宜、単にクラッド板という）の実施例について、比較例と対比しながら、表1～表6を用いて説明する。以下に示す実施例は、本開示の一実施態様を示すものであり、本開示は何らこれらに限定されるものではない。

[0056] <アルミニウム合金製クラッド板の作製>

心材には、表1～3に示す組成の合金を用いた。心材用合金を半連続鋳造法により鋳造し、心材用鋳塊を得た。その後、心材用鋳塊に対して、520℃、6時間の均質化処理を施し、所定の厚さとなるように面削を施した。

[0057] 中間層及び犠材層には、表1～3に示す組成の合金を用いた。中間層用合金及び犠材層用合金を半連続鋳造法により鋳造し、中間層用鋳塊及び犠材層用鋳塊を得た。その後、中間層用鋳塊及び犠材層用鋳塊に対して面削を施し、500℃で熱間圧延を施し、所定の厚さの板形状とした。なお、熱間圧延前に、中間層用鋳塊及び犠材層用鋳塊に対して、均質化処理を施してもよい。

[0058] 表1～3に示す合金組成は、発光分光分析装置を用いて鋳造後の鋳塊を測定したものである。面削後の心材用鋳塊の厚さ、熱間圧延後の中間層用鋳塊及び犠材層用鋳塊の厚さは、中間層及び犠材層の各クラッド率が5%となるように調整した。ここで、中間層のクラッド率は、作製するクラッド板の厚さに対する中間層の厚さの比率である。犠材層のクラッド率は、作製するクラッド板の厚さに対する犠材層の厚さの比率である。

[0059] 次いで、心材用鋳塊の片面に中間層用鋳塊を重ね、さらに中間層用鋳塊上に犠材層用鋳塊を重ねた。この重ね合わせ材を通常のクラッド板の製造方法にしたがって520℃で熱間圧延し、厚さ3.5mmの3層クラッド板とした。そして、3層クラッド板に対して、板厚が0.20mmとなるまで冷間圧延を施し、さらに360℃で3時間の焼鈍を施した後、冷間圧延を施した。

。これにより、全体厚さ0.15mm、中間層及び犠材層の各クラッド率が5%（すなわち中間層及び犠材層の各厚さが7.5μm）の3層クラッド板を得た。その後、3層クラッド板について、窒素雰囲気中又は真空中（ $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ）において、600℃で3分保持するというろう付けに相当する加熱条件を施した。

[0060] 以上により、実施例及び比較例のクラッド板を得た。なお、表1～3に示すように、実施例のクラッド板は、試料A1～A5、B1～B28、C1～C30であり、比較例のクラッド板は、試料A6～A11である。

[0061]

[表1]

(表 1)

試料	心材											中間層											機材層	
	合金組成 (質量%)											合金組成 (質量%)												
	Mn	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Cr	Zr	Ti	V	Al	Mn	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Cr	Zr	Ti	V	Al	Zn	Al
A1	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A2	0.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A3	2.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	1.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A4	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A5	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.10	99.00
A6	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	98.50
A7	2.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	1.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A8	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A9	2.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	1.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A10	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
A11	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	0.15	99.00

[表2]

(表 2)

試料	心材											中間層										機材層		
	合金組成 (質量%)											合金組成 (質量%)										合金組成 (質量%)		
	Mn	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Cr	Zr	Ti	V	Al	Mn	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Cr	Zr	Ti	V	Al	Zn	Al
B1	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B2	1.00	2.00	1.00	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B3	1.00	0.05	1.00	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B4	1.00	0.50	1.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B5	1.00	0.50	0.05	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B6	1.00	0.50	0.50	3.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B7	1.00	0.50	0.50	0.05	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B8	1.00	0.50	1.00	1.00	1.00	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B9	1.00	0.50	1.00	1.00	0.10	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B10	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	0.30	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B11	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	0.05	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B12	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	0.30	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B13	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	0.05	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B14	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	0.30	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B15	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	0.05	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B16	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	0.30	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B17	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	0.05	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B18	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	0.30	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B19	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	0.05	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B20	1.00	2.10	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B21	1.00	0.50	1.60	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B22	1.00	0.50	0.50	3.10	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B23	1.00	0.50	0.50	1.00	1.10	-	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B24	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	0.35	-	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B25	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	0.35	-	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B26	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	0.35	-	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B27	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	0.35	-	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00
B28	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	0.35	bal.	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00

[0063]

[表3]

(表3)

試料	心材												中間層												機材層	
	合金組成 (質量%)												合金組成 (質量%)												合金組成 (質量%)	
	Mn	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Cr	Zr	Ti	V	Al	Mn	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Cr	Zr	Ti	V	Al	Zn	Al		
C1	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C2	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	2.00	0.20	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C3	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.05	0.20	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C4	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	1.50	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C5	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.05	-	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C6	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	1.00	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C7	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	0.10	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C8	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	0.30	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C9	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	0.05	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C10	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	0.30	-	-	-	bal.	-	99.00		
C11	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	0.05	-	-	-	bal.	-	99.00		
C12	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	-	0.30	-	-	bal.	-	99.00		
C13	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	-	0.05	-	-	bal.	-	99.00		
C14	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	-	-	0.30	-	bal.	-	99.00		
C15	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	-	-	0.05	-	bal.	-	99.00		
C16	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-	0.30	bal.	-	99.00		
C17	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-	0.05	bal.	-	99.00		
C18	1.00	0.50	0.50	3.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	2.80	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C19	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.05	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C20	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.60	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C21	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	2.10	0.20	0.25	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C22	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	1.60	0.25	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C23	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.25	1.10	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C24	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.25	-	0.35	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C25	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.25	-	-	0.35	-	-	-	bal.	-	99.00		
C26	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.25	-	-	-	0.35	-	-	bal.	-	99.00		
C27	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.25	-	-	-	-	0.35	-	bal.	-	99.00		
C28	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	0.25	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		
C29	1.00	0.50	0.50	1.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	1.00	-	-	-	-	-	0.35	bal.	-	99.00		
C30	1.00	0.50	0.50	3.00	0.20	-	-	-	-	-	bal.	0.50	0.20	0.20	2.90	-	-	-	-	-	-	bal.	-	99.00		

<耐食性の評価>

作製したクラッド板に対して、水系冷媒環境を模擬した循環サイクル試験を実施し、耐食性を評価した。まず、作製したクラッド板から50×100 mmの長方形板状の試験片を切り出した。試験片の試験面は機材層をクラッ

ドした面である。試験片の非試験面及び端面はマスキングした。

[0064] 次いで、 Cl^- : 195 ppm、 SO_4^{2-} : 60 ppm、 Cu^{2+} : 1 ppm、 Fe^{2+} : 30 ppmを含有する88℃の水溶液を、試験片の試験面に対して比液量6 mL / cm²、流速2 m / 秒で8時間流通させた。その後、試験片を16時間放置した。このような加熱流通及び放置からなるサイクルを3ヶ月間行った。

[0065] 循環サイクル試験後、試験片の表面の腐食生成物を除去し、試験片の腐食深さを測定した。試験片の測定箇所は10箇所とし、それらの最大値を腐食深さとした。耐食性の評価は、試験片の腐食深さが60 μm以下の場合を優良(◎)、腐食深さが60 μmを超え75 μm以下の場合を良(○)、腐食深さが75 μmを超え100 μm以下の場合を可(△)、腐食深さが100 μmを超える又は腐食によって試験片における腐食部分が貫通した場合を不可(×)とした。

[0066] <製造性の評価>

クラッド板を作製するに当たって、その製造性に問題がなかったものを良(○)、何らかの理由により製造が困難であったものを不良(×)とし、表4～表6の備考欄にその理由を記載した。

[0067]

[表4]

(表 4)

試料	耐食性	製造性	備考
A1	◎	○	
A2	◎	○	
A3	○	○	
A4	○	○	
A5	○	○	
A6	△	○	
A7	—	×	粗大な晶出物が発生
A8	×	○	
A9	△	○	
A10	△	○	
A11	×	○	

[0068]

[表5]

(表 5)

試料	耐食性	製造性	備考
B1	◎	○	
B2	◎	○	
B3	◎	○	
B4	◎	○	
B5	◎	○	
B6	◎	○	
B7	◎	○	
B8	◎	○	
B9	◎	○	
B10	◎	○	
B11	◎	○	
B12	◎	○	
B13	◎	○	
B14	◎	○	
B15	◎	○	
B16	◎	○	
B17	◎	○	
B18	◎	○	
B19	◎	○	
B20	—	×	クラッド不良
B21	—	×	ろう付け加熱時に熔融
B22	—	×	粗大な晶出物が発生
B23	×	○	
B24	×	○	
B25	—	×	粗大な晶出物が発生
B26	—	×	粗大な晶出物が発生
B27	—	×	粗大な晶出物が発生
B28	—	×	粗大な晶出物が発生

[0069]

[表6]

(表 6)

試料	耐食性	製造性	備考
C1	◎	○	
C2	◎	○	
C3	◎	○	
C4	◎	○	
C5	◎	○	
C6	◎	○	
C7	◎	○	
C8	◎	○	
C9	◎	○	
C10	◎	○	
C11	◎	○	
C12	◎	○	
C13	◎	○	
C14	◎	○	
C15	◎	○	
C16	◎	○	
C17	◎	○	
C18	○	○	
C19	◎	○	
C20	◎	○	
C21	—	×	クラッド不良
C22	—	×	ろう付け加熱時に溶融
C23	×	○	
C24	×	○	
C25	—	×	粗大な晶出物が発生
C26	—	×	粗大な晶出物が発生
C27	—	×	粗大な晶出物が発生
C28	—	×	粗大な晶出物が発生
C29	△	○	
C30	△	○	

表 4 に、試料 A 1 ～ A 1 1 の耐食性及び製造性の評価結果を示す。

[0070] 同表に示すとおり、実施例である試料 A 1 ～ A 5 は、耐食性の評価において良好な結果（優良（◎）又は良（○））が得られた。もちろん、製造性の

評価も良（○）であった。一方、比較例である試料A 6～A 11は、耐食性の評価において良好な結果が得られなかったか、あるいはクラッド板の製造が困難であり、耐食性の評価対象とならなかった。

[0071] 試料A 6は、犠材層のアルミニウムの純度が低く、自己腐食量が多くなったため、耐食性の評価が可（△）であった。試料A 7は、心材のMn含有量が2.0％を越えているため、鋳造時に粗大な晶出物が発生し、製造が困難となった。試料A 8は、心材のMn含有量が0.4％未満であり、心材のMn含有量が0.4％未満であり、かつ、犠材層と中間層との間のMn含有量の差、及び中間層と心材との間のMn含有量の差が十分ではなく、試験片を貫通する腐食部分が形成され、耐食性の評価が不可（×）であった。試料A 9は、中間層と心材との間のMn含有量の差が十分ではなく、耐食性の評価が可（△）であった。試料A 10は、犠材層と中間層との間のMn含有量の差が十分ではなく、耐食性の評価が可（△）であった。試料A 11は、犠材層のZn含有量が0.1％を超えているため、試験片を貫通する腐食部分が形成され貫通がし、耐食性の評価が不可（×）であった。

[0072] 表5に、試料B 1～B 28の耐食性及び製造性の評価結果を示す。

同表に示すとおり、試料B 1～B 19は、耐食性の評価において良好な結果（優良（◎）又は良（○））が得られた。もちろん、製造性の評価も良（○）であった。一方、試料B 20～B 28は、耐食性の評価において良好な結果が得られなかったか、あるいはクラッド板の製造が困難であり、耐食性の評価対象とならなかった。

[0073] 試料B 20は、心材のMg含有量が多すぎたため、製造時に表面に厚く形成された酸化物皮膜により、クラッド板の製造が非常に困難となった。試料B 21は、心材のSi含有量が多すぎたため、ろう付け加熱時に心材が溶融してしまい、心材の製造が困難となった。試料B 22は、心材のCu含有量が多すぎたため、心材の鋳造時に粗大な晶出物が発生し、心材の製造が非常に困難となった。試料B 23は、心材のFe含有量が多すぎたため、心材の耐食性が低下し、試験片を貫通する腐食部分が形成され、耐食性の評価が不

可（×）であった。試料B 2 4は、心材のN i含有量が多すぎたため、心材の耐食性が低下し、試験片を貫通する腐食部分が形成され、耐食性の評価が不可（×）であった。試料B 2 5～B 2 8は、それぞれC r、Z r、T i、Vの含有量が多すぎたため、心材の鑄造時に粗大な晶出物が発生し、心材の製造が困難となった。

[0074] 表6に、試料C 1～C 3 0の耐食性及び製造性の評価結果を示す。

同表に示すとおり、試料C 1～C 2 0は、耐食性の評価において良好な結果（優良（◎）又は良（○））が得られた。もちろん、製造性の評価も良（○）であった。一方、試料C 2 1～C 3 0は、耐食性の評価において良好な結果が得られなかったか、あるいはクラッド板の製造が困難であり、耐食性の評価対象とならなかった。

[0075] 試料C 2 1は、中間層のM g含有量が多すぎたため、製造時に表面に厚く形成された酸化物皮膜により、クラッド板の製造が非常に困難となった。試料C 2 2は、中間層のS i含有量が多すぎたため、ろう付け加熱時に中間層が溶融してしまい、中間層の製造が困難となった。試料C 2 3は、中間層のF e含有量が多すぎたため、中間層の耐食性が低下し、腐食による貫通が生じ、耐食性の評価が不可（×）であった。試料C 2 4は、中間層のN i含有量が多すぎたため、中間層の耐食性が低下し、試験片を貫通する腐食部分が形成され、耐食性の評価が不可（×）であった。試料C 2 5～C 2 8は、それぞれC r、Z r、T i、Vの含有量が多すぎたため、中間層の鑄造時に粗大な晶出物が発生し、中間層の製造が困難となった。試料C 2 9、C 3 0は、中間層と心材との間のC u含有量の差が十分ではなく、電位バランスが崩れたため、耐食性の評価が可（△）であった。

請求の範囲

- [請求項1] 熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板であって、
アルミニウム合金により構成された心材、中間層及び犠材層を備え、
前記心材の2つの面のうち少なくとも一方の面に前記中間層を介して前記犠材層が被覆され、
前記心材は、Mn：0.4％（質量％、以下同様）以上2.0％以下を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金により構成され、
前記中間層は、Mn：0.2％以上1.8％以下を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなり、かつ、Mn含有量が前記心材よりも0.2％以上少ないアルミニウム合金により構成され、
前記犠材層は、Zn含有量が0.1％以下である、純度99.0％以上の純アルミニウムにより構成されている、熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板。
- [請求項2] 前記心材は、さらに、Mg：0.05％以上2.0％以下、Si：0.05％以上1.5％以下、Cu：0.05％以上3.0％以下、Fe：0.1％以上1.0％以下、Ni：0.05％以上0.3％以下、Cr：0.05％以上0.3％以下、Zr：0.05％以上0.3％以下、Ti：0.05％以上0.3％以下、V：0.05％以上0.3％以上から選択される1種以上を含有する、請求項1に記載の熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板。
- [請求項3] 前記中間層は、さらに、Mg：0.05％以上2.0％以下、Si：0.05％以上1.5％以下、Fe：0.1％以上1.0％以下、Ni：0.05％以上0.3％以下、Cr：0.05％以上0.3％以下、Zr：0.05％以上0.3％以下、Ti：0.05％以上0.3％以下、V：0.05％以上0.3％以下から選択される1種以上を含有し、かつ、前記中間層は、さらに、Cu：0.05％以上2

． 8 %以下を含有し、C u含有量が前記心材よりも0． 2 %以上少ない、又は、C uを不可避免的不純物としてのみ含有する、請求項 1 又は 2 に記載の熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板。

[請求項4] 前記心材の前記 2 つの面のうち第 1 面に前記中間層を介して前記犠材層が被覆され、前記心材の前記 2 つの面のうち第 2 面にろう材層が被覆されている、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板。

[請求項5] 前記ろう材層は、A l－S i系合金により構成されている、請求項 4 に記載の熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板。

[請求項6] 前記中間層の厚みは、3 ～ 2 0 0 μ mである、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板。

[請求項7] 前記犠材層の厚みは2 ～ 1 0 0 μ mである、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の熱交換器用のアルミニウム合金製クラッド板。

[図1]

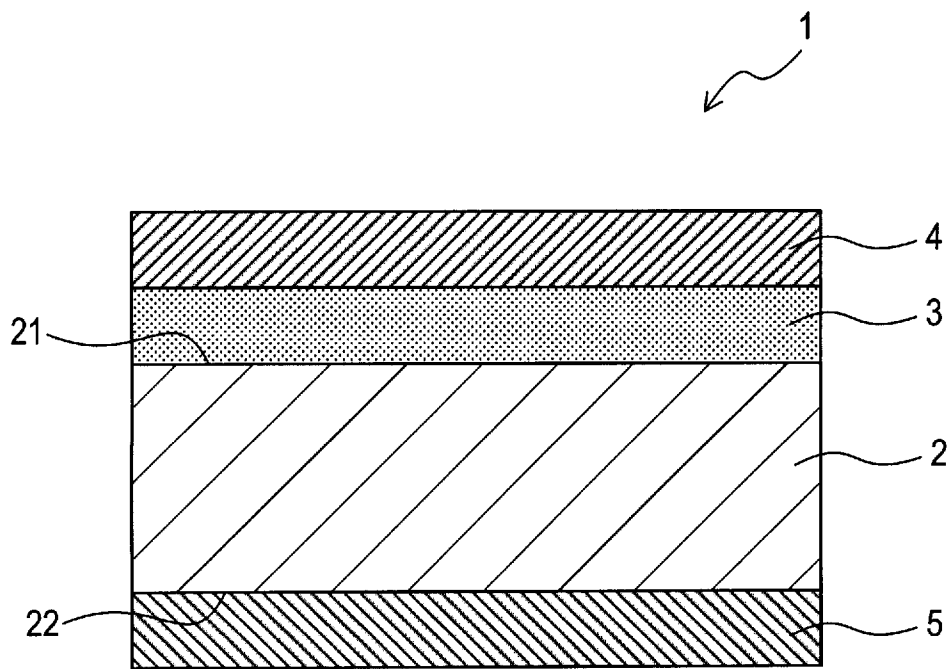


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, F28F19/06(2006.01)i, F28F21/08(2006.01)i

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)

C22C21/00-21/18, B32B15/00-15/20, F28F19/06, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 57-158350 A (Furukawa Aluminum Co., Ltd.), 30 September 1982 (30.09.1982), claims; fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 62-85937 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 April 1987 (20.04.1987), claims (Family: none)	1-7
A	JP 7-188822 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 25 July 1995 (25.07.1995), claims (Family: none)	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
08 November 2017 (08.11.17)

Date of mailing of the international search report
21 November 2017 (21.11.17)

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/JP2017/029399

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-37135 A (Denso Corp.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2002-59291 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), claims; fig. 5 & US 2002/0037426 A1 claims; fig. 5	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, F28F19/06(2006.01)i, F28F21/08(2006.01)i

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（IPC））

Int.Cl. C22C21/00-21/18, B32B15/00-15/20, F28F19/06, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 57-158350 A（古河アルミニウム工業株式会社）1982.09.30, 特許請求の範囲, 第1図（ファミリーなし）	1-7
A	JP 62-85937 A（株式会社神戸製鋼所）1987.04.20, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-7
A	JP 7-188822 A（三菱アルミニウム株式会社）1995.07.25, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

08.11.2017

国際調査報告の発送日

21.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鈴木 毅

4 K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
A	JP 2006-37135 A (株式会社デンソー) 2006. 02. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2002-59291 A (古河電気工業株式会社) 2002. 02. 26, 特許請求の範囲, 図 5 & US 2002/0037426 A1, Claims, Fig. 5	1 - 7