

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/142002 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 21/00 (2006.01) C22F 1/053 (2006.01)
B23K 20/04 (2006.01) B21B 1/38 (2006.01)
B23K 35/22 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
B23K 35/28 (2006.01)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木秀紀 (SUZUKI, Hideki) [JP/JP]; 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原 1-34-1 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 沖義人 (OKI, Yoshito) [JP/JP]; 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原 1-34-1 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 佐々木智浩 (SASAKI, Tomohiro) [JP/JP]; 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原 1-34-1 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 長澤まさ江 (NAGASAWA, Masae) [JP/JP]; 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原 1-34-1 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 水嶋一光 (MIZUSHIMA, Kazumitsu) [JP/JP]; 〒4928144 愛知県稲沢市小池 1-11-1 日本軽金属株式会社 名古屋工場内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060089

(22) 国際出願日: 2007年5月10日 (10.05.2007)

(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:

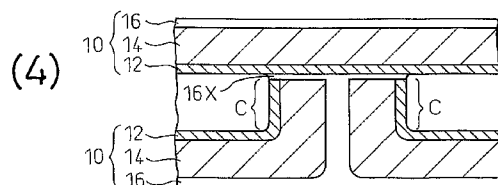
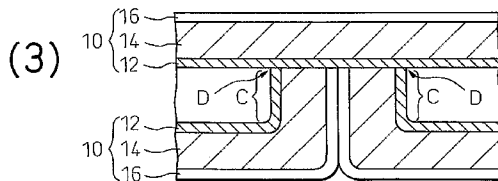
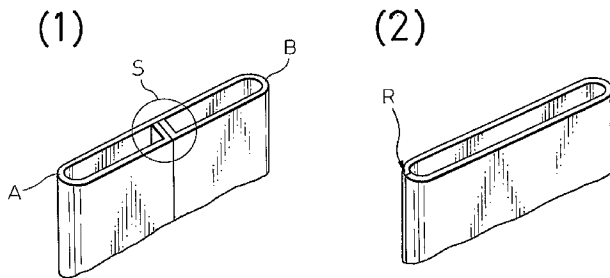
特願2006-158228 2006年6月7日 (07.06.2006) JP
特願2007-024278 2007年2月2日 (02.02.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本軽金属株式会社 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川二丁目2番20号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CLAD ALUMINUM ALLOY MATERIAL FOR HEAT EXCHANGER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱交換器用アルミニウム合金クラッド材およびその製造方法



(57) Abstract: A clad aluminum alloy material for heat exchangers which is improved in resistance to alkali corrosion and resistance to acid corrosion without adding nickel to a sacrificial anode material; and a process for producing the material. The clad aluminum alloy material for heat exchangers comprises an aluminum alloy core, a sacrificial anode material disposed on one side of the core for cladding, and a brazing material disposed on the other side for cladding. It is characterized in that the sacrificial anode material has a chemical composition containing 0.03-0.20 wt.% Fe and 3.0-4.9 wt.% Zn, the remainder being aluminum and incidental impurities, and having an Fe/Si weight ratio of 1.0 or higher and that the sacrificial anode material after heating for brazing has an average crystal grain diameter, as measured in a direction parallel to the rolling direction, of 100 μm or larger.

(57) 要約: 犠牲陽極材にNiを添加することなくアルカリ耐食性および酸耐食性を向上させた熱交換器用アルミニウム合金クラッド材およびその製造方法を提供する。アルミニウム合金芯材の一方の面に犠牲陽極材をクラッドし、他方の面にロウ材をクラッドしたアルミニウム合金クラッド材であって、犠牲陽極材は、Fe: 0.03~0.20wt%、Zn: 3.0~4.9wt%を含有し、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物から成り、かつ、Fe/Si重量比が1.0以上である化学組成を有し、ロウ付加熱後の犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均の結晶粒径が100μm以上であることを特徴とする熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。



(74) 代理人: 青木篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423
東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビ
ル青和特許法律事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱交換器用アルミニウム合金クラッド材およびその製造方法

技術分野

本発明は、ロウ付性が良く、アルカリ耐食性および酸耐食性に優れた熱交換器用アルミニウム合金クラッド材およびその製造方法に関する。

本発明のクラッド材は、アルミニウム合金芯材の一方の面に犠牲陽極材をクラッドし、他方の面にロウ材をクラッドした三層構造であり、特に熱交換器用チューブとしての使用に適している。

背景技術

犠牲陽極材、アルミニウム合金芯材、ロウ材の三層から成るアルミニウム合金三層クラッド材は、熱交換器用のチューブなどに広く使用されている。犠牲陽極材は、例えば熱交換器用のチューブ内面に使用され、熱媒体と接触して犠牲陽極材として働き、孔食等による芯材の腐食を防止する。また、ロウ材は、例えばチューブの外面を形成し、この外面にフィンやヘッダープレートを接合する際に接合材として使用される。

犠牲陽極材は、芯材よりも電位が卑であること、熱媒体として弱酸性の水が使用されても孔食を発生させずに均一な自己腐食性を発揮するものであることが必要とされてきた。

そこで、これまでアルミニウム合金三層クラッド材の犠牲陽極材として、酸耐食性に優れたものが開発されてきた。

特開平 1 1 - 2 9 3 3 7 1 には、芯材の一方の面に犠牲陽極材をクラッドしたアルミニウム合金クラッド材であって、芯材は、M n

: 0.3 ~ 2.0 wt %, Cu : 0.25 ~ 1.0 wt %, Si : 0.3 ~ 1.1 wt % を含有し、残部アルミニウムおよび不純物からなるアルミニウム合金で構成され、犠牲陽極材は、Zn : 1.5 ~ 8 wt %, Si : 0.01 ~ 0.8 wt %, Fe : 0.01 ~ 0.3 wt % を含有し、残部アルミニウムおよび不純物からなるアルミニウム合金で構成され、犠牲陽極材のマトリックス中に存在する Si 系化合物と Fe 系化合物のうち、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の化合物が、Si 系化合物と Fe 系化合物の合計数で、 1 mm^2 当たり 2×10^4 個以下であることを特徴とする強度および耐食性に優れた熱交換器用アルミニウム合金クラッド材が記載されている。

上記発明によれば、犠牲陽極材の Zn と芯材の Cu との相互拡散によって得られる傾斜構造材において、犠牲陽極材層の表面から芯材にかけての電位勾配を利用した犠牲陽極効果が有効に作用する。しかし、犠牲陽極材の耐食性評価については、腐食液として、 Cl^- 195 ppm、 SO_4^{2-} 60 ppm、 Cu^{2+} 1 ppm、 Fe^{3+} 30 ppm を使用する耐酸性耐食試験のみであり、アルカリ耐食性については検討されていない。

ところで、熱交換器で使用される冷媒としては、エチレングリコールを主成分とするクーラントが使用され、これが弱アルカリ性を示す場合があるため、チューブの内面に孔食を発生させることがある。そこで、最近ではアルミニウム合金三層クラッド材の犠牲陽極材として、酸耐食性に加えて、アルカリ耐食性にも優れたものが開発されている。

特開 2003-293061 には、芯材の一方の面に犠牲陽極材をクラッドし、他方の面にロウ材をクラッドしたアルミニウム合金三層構造のクラッド材であって、ロウ材が質量 % で Si : 6 ~ 13 % および Sr : 0.005 ~ 0.1 % を含有し、残部 Al および不

純物からなるアルミニウム合金であり、芯材が $Mn : 0.3 \sim 2.0\%$ 、 $Cu : 0.1 \sim 1.0\%$ および $Si : 0.3 \sim 2.0\%$ を含有し、残部 Al および不純物からなるアルミニウム合金であり、犠牲陽極材が質量%で $Zn : 1 \sim 10\%$ 、 $Si : 0.3 \sim 0.5\%$ および $Ni : 0.5 \sim 3.0\%$ を含有し、残部 Al および不純物からなるアルミニウム合金であることを特徴とするアルミニウム合金三層クラッド材が記載されている。

この発明によれば、犠牲陽極材に含有される Ni 、 Si により、 $Al-Ni$ 系化合物、 $Al-Si-Ni$ 系化合物がマトリックス中に微細かつ均一に分散され、弱アルカリ性クーラントまたは粗悪水に対する耐食性および加熱ロウ付け性に優れ、かつ高強度なアルミニウム合金三層クラッド材が提供される。しかし、 Ni はその添加量にもよるが、溶解鑄造時に溶湯中で $Al-Ni$ 系化合物が生成して炉底に沈降し易く、スラブ中でのマクロ的な組成不均一を招きやすい。また、 Ni 添加により Ni 母合金の価格および、スクラップの取り扱いによりコストアップ要因となる。

このため、犠牲陽極材としては、 Ni を添加することなく、カソードとして作用する $Al-Fe$ 系化合物、 $Al-Fe-Si$ 系化合物等の第二相化合物の存在を制御する必要がある。

発明の開示

本発明は、犠牲陽極材に Ni を添加することなく、ロウ付け性に優れ、アルカリ耐食性および酸耐食性を向上させた熱交換器用アルミニウム合金クラッド材およびその製造方法を提供することを目的とする。

上記の目的を達成するために、本発明の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材は、アルミニウム合金芯材の一方の面に犠牲陽極材

をクラッドし、他方の面にロウ材をクラッドしたアルミニウム合金クラッド材であって、

犠牲陽極材は、Fe : 0.03 ~ 0.20 wt %、Zn : 3.0 ~ 4.9 wt % を含有し、残部アルミニウムおよび不可避免的不純物からなり、Fe / Si 重量比が 1.0 以上で、ロウ付加熱後の犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均の結晶粒径が 100 μ m 以上であることを特徴とする。

本発明の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材の製造方法は、上記の化学組成を有する犠牲陽極材用の熱延板と、芯材用スラブと、ロウ材用熱延板とを重ね合わせて、熱間クラッド圧延を行って、クラッド熱延板とし、さらに、冷間圧延、中間焼鈍を施した後、圧延率 20 ~ 50 % で最終冷間圧延を施すことを特徴とする。

本発明は、上記のように化学組成および結晶組織を規定した犠牲陽極材を備えたことにより、ロウ付け性が良く、アルカリ耐食性および酸耐食性に優れた熱交換器用アルミニウム合金クラッド材を実現した。

図面の簡単な説明

図 1 (1) ~ (4) は、熱交換器用の (1) ロウ付チューブおよび (2) 電縫チューブの斜視図、ロウ付チューブのロウ付接合部 S の (3) ロウ付前および (4) ロウ付後の拡大断面図である。

図 2 (1) ~ (2) は、逆 T 字試験片の (1) 斜視図および (2) 断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の各構成の限定理由を説明する。

先ず、本発明の最も重要な特徴である犠牲陽極材の構成は下記の

ように限定する。

〔犠牲陽極材の必須構成〕

<Fe : 0.03 ~ 0.20 wt%>

犠牲陽極材のFe含有量の範囲は、0.03 ~ 0.20 wt%に限定する。

Fe含有量が0.03 wt%未満であると、地金純度を高くする必要がありコストアップとなるばかりか、鑄造性を低下させることになり好ましくない。

一方、Fe含有量が0.20 wt%を超えると、カソードとして作用するAl-Fe系化合物、Al-Fe-Si系化合物等の第二相化合物が、特に鑄造時に粗大に密度高く形成され易くなる。その結果、アルカリ耐食性および酸耐食性が低下するばかりか、ロウ付加熱後の再結晶の核生成サイトが増大するため結晶粒径が小さくなって耐エロージョン性が低下する。従って、Fe含有量は0.03 ~ 0.20 wt%に限定する。さらに好ましいFe含有量の範囲は、0.03 ~ 0.15 wt%である。

<Zn : 3.0 ~ 4.9 wt%>

マトリックスの腐食電位を卑とするZnを適量添加することで、犠牲陽極材全体が芯材に対してアノードとなり、芯材の腐食を効果的に防止することができる。そのため、犠牲陽極材のZn含有量の範囲は、3.0 ~ 4.9 wt%の範囲に限定する。Zn含有量が3.0 wt%未満の場合、その効果が十分でなく、4.9 wt%を超えると犠牲陽極材の自己耐食性が低下する。

<Fe / Si 重量比 : 1.0 以上>

犠牲陽極材のFe / Si 重量比は、1.0 以上に限定する。Fe / Si 重量比が1.0 よりも小さいと、Fe含有量に対するSi含有量が多くなり、Al-Fe-Si系金属間化合物を構成する以外

の Si が Al マトリックス中に固溶しているか、ロウ付加熱時に固溶し、ロウ付加熱後の冷却時に単体 Si として粗大に析出し易くなり、この単体 Si が Al - Fe 系化合物、Al - Fe - Si 系化合物よりもよりカソードとして作用してしまい、アルカリ耐食性および酸耐食性が低下する。

このように犠牲陽極材の Fe 含有量と Fe / Si 重量比を 1 以上に厳しく規制することで、カソードとして作用する Al - Fe 系化合物、Al - Fe - Si 系化合物および、Al - Fe 系化合物、Al - Fe - Si 系化合物よりもよりカソードに作用する単体 Si といった第二相化合物存在を制御することができる。この観点から、Fe、Si の含有量は、原料コストを上げない範囲で低い方がよい。

<ロウ付け加熱後の圧延方向に平行な平均の結晶粒径：100 μ m 以上>

ロウ付加熱後の犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均の結晶粒径が 100 μ m 以上に限定する。熱交換器用ロウ付けチューブの形態が、特に図 1 (1) に示す B 形チューブの場合、ロウ付けの際に犠牲陽極材にエロージョンが発生することがある。これは、図 1 (2) に示したようなアルミニウム合金板をチューブ状に成形し、両端を付き合わせた R 部を電気溶接した熱交換器用電縫チューブでは発生しない、クラッド材ロウ付チューブに特有の問題である。

図 1 (3) および図 1 (4) は、図 1 (1) の B 形チューブのロウ付接合部 S の拡大図であり、それぞれロウ付前およびロウ付後の状態を示す。

図 1 (3) に示すように、犠牲陽極材層 12、アルミニウム合金心材層 14、ロウ材層 16 から成る冷間圧延シートである三層クラッド材 10 を犠牲陽極材層 12 が内側になるように 2 箇所 A、B で

曲げ加工し、これにより相対面する両端を内側に折り込んで「B」字形を形成する。両側からの折り込み部C同士は互いのロウ材層16が接触しており、先端Dは三層12、14、16の断面が露出した状態で、対面する壁部となっている犠牲陽極材層12に当接する。

この状態に保持して加熱しロウ付けすると、図1(4)に示すように、両側の折り込み部は接触したロウ材層16同士の接合により一体化しており、折り込み部の先端は各ロウ材層16から廻り込んだロウ材16Xにより、当接している壁部の犠牲陽極材層12に接合している。なお、折り込み部先端と犠牲陽極材層12とは図1(3)のように当接しているので、両者間に回り込んだロウ材16Xは実際には極めて薄い層であるが、図1(4)では図示の便宜のため極端に拡大して描いてある。

上記のような接合形態でロウ付けを行なった場合、犠牲陽極材12がロウ付け温度で熔融したロウ材16と直接接触するため、犠牲陽極材12のエロージョンが発生することがある。このエロージョンの発生は、特に犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均結晶粒径が $100\mu\text{m}$ 未満であると顕著になる。したがって、ロウ付け時の犠牲陽極材のエロージョン発生を防止するために、犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均結晶粒径を $100\mu\text{m}$ 以上とする。「圧延方向に平行な平均結晶粒径」とは、板材表面で結晶粒を観察した場合に、圧延方向と平行な方向の結晶粒径を複数回測定して平均化した粒径のことである。

本発明の望ましい実施形態によれば、犠牲陽極材の化学組成は下記のようにすることが望ましい。

〔犠牲陽極材の任意構成〕

$\text{Si} : 0.03 \sim 0.15 \text{ wt\%}$

犠牲陽極材のS i含有量の範囲は、0.03～0.15wt%が好ましい。S i含有量が0.03wt%未満であると、地金純度を高くする必要がありコストアップとなるばかりか、鑄造性を低下させることになり好ましくない。一方、S i含有量が0.15wt%を超えると、カソードとして作用するAl-Fe-S i系化合物および、よりカソードとして作用する単体S i等の第二相化合物が形成され易くなり、その結果、アルカリ耐食性および酸耐食性が低下する。

<Cu : 0.05wt%以下>

Cuは、犠牲陽極材マトリックスの腐食電位を貴とする元素であり、犠牲陽極材としての作用・効果を阻害するため、0.05wt%以下に規制することが好ましい。

<Mg : 0.05wt%以下>

Mgは、犠牲陽極材マトリックスの腐食電位を卑とする元素であるが、チューブ材などをロウ付けする際に犠牲陽極材がロウ材と接触して混合する場合があります、ロウ付け性を阻害する要因となり得るため、0.05wt%以下に規制することが好ましい。さらに好ましいMg含有量は、0.02wt%以下である。

<Ti : 0.05～0.20wt%>

犠牲陽極材のTi含有量の範囲は、0.05～0.20wt%が好ましい。犠牲陽極材用スラブは芯材用スラブ、ロウ材用スラブと貼り合せて熱間圧延、冷間圧延を施すが、塑性加工中に結晶粒が圧延方向に引き伸ばされて、クラッド板材において高濃度Tiの領域と低濃度Tiの領域が交互に存在するラメラ状の金属組織となる。このようなラメラ状金属組織を有する犠牲陽極材では、表面からの孔食の進行が防止される。Tiの含有量が0.05wt%未満の場合、上記の効果が発揮されない。Tiの含有量が0.20wt%を

超えると、鑄造時に粗大な Al-Ti 系化合物が晶出して、鑄造性、加工性を阻害する。

さらに好ましい Ti 含有量は、0.10～0.20 wt % である。

＜クラッド率：8～25 %＞

本発明の犠牲陽極材のクラッド率は、8～25 % であることが好ましい。犠牲陽極材のクラッド率が8 % 未満である場合、犠牲陽極材としての効果が十分でなく、25 % を超える場合は、熱間圧延によるクラッド圧延が困難となり、好ましくない。さらに好ましいクラッド率は10～23 % である。

次に、本発明の三層クラッド材の芯材として用いるアルミニウム合金は下記の化学組成が望ましい。

芯材は、クラッド材全体としての強度および耐食性を確保するため、Mn：0.80～1.80 wt %、Si：0.70～1.30 wt %、Fe：0.10～0.30 wt %、Cu：0.45～0.80 wt % として、さらにMg：0.05 wt % 以下に規制し、残部不可避免的不純物とAlからなる組成がより好ましい。

芯材のMn含有量の範囲は、0.80～1.80 wt % であることが好ましい。Mn含有量が0.80 wt % 未満の場合には、クラッド材の強度が低下するため、好ましくない。Mn含有量が1.80 wt % を超える場合には、鑄造時にAl-Mn系晶出物など粗大な金属間化合物がスラブ中に生成するため、冷間圧延が困難となる。より好ましいMn含有量の範囲は、0.80～1.60 wt % である。

芯材のSi含有量の範囲は、0.70～1.30 wt % であることが好ましい。Si含有量が0.70 wt % 未満の場合には、クラッド材の強度が低下するため、好ましくない。Si含有量が1.30 wt % を超える場合には、クラッド材の強度が高くなりすぎるた

め、成形性を低下させる。より好ましいS i含有量の範囲は、0.80～1.20wt%である。

芯材のF e含有量の範囲は、0.03～0.30wt%であることが好ましい。F e含有量が0.03wt%未満の場合には、地金純度を高くする必要がありコストアップとなるばかりか、铸造性を低下させることになり好ましくない。F e含有量が0.30wt%を超える場合には、铸造時にA l－(F e・M n)系晶出物、A l－(F e・M n)－S i系晶出物など比較的粗大な金属間化合物が生成するため、芯材の耐食性を低下することになり好ましくない。より好ましいF e含有量の範囲は、0.05～0.25wt%である。

芯材のC u含有量の範囲は、0.45～0.80wt%であることが好ましい。C uは腐食電位を貴にする元素であるため、芯材に適量配合して犠牲陽極材と接合させて使用することにより、芯材の腐食を効果的に防止することができ、強度アップを図ることができる。C u含有量が0.45wt%未満の場合には、その効果が不十分であり、0.80wt%を超える場合には、クラッド材の強度が高くなりすぎるため、成形性を低下させる。より好ましいC u含有量の範囲は、0.45～0.75wt%である。

芯材のM gはマトリックスの腐食電位を卑とする元素であるため好ましくない。さらに、芯材にM gが含まれると、クラッド材のロウ付け加熱時に芯材のM gがロウ材中に拡散・溶融混入する場合があります、ロウ付け性を阻害する要因となり得るため、0.05wt%以下に規制することが好ましい。さらに好ましいM g含有量は、0.02wt%以下である。

本発明の三層クラッド材に用いるロウ材の下記の化学組成が望ましい。

ロウ材の組成は、クラッド材のロウ材面にフッ化物系のフラックスなどを塗布してロウ付けする際に、適切なロウ付け性を確保する必要がある。S i : 6 . 0 ~ 1 2 . 0 w t %、F e : 0 . 1 0 ~ 0 . 3 0 w t %として、さらにM g : 0 . 0 5 w t %以下に規制し、残部不可避免的不純物とA l からなる組成が好ましい。

ロウ材のS i 含有量の範囲は、6 . 0 ~ 1 2 . 0 w t %であることが好ましい。S i 含有量が6 . 0 w t %未満の場合には、ロウ材の流動性が低くなりすぎて、ロウ付け性を低下させる。S i 含有量が1 2 . 0 w t %を超える場合には、流動性が高くなりすぎて、芯材や犠牲陽極材のエロージョンを招く。

ロウ材のF e 含有量の範囲は、0 . 0 3 ~ 0 . 4 0 w t %であることが好ましい。F e 含有量が0 . 0 3 w t %未満の場合には、地金純度を高くする必要がありコストアップとなり好ましくない。F e 含有量が0 . 4 0 w t %を超える場合には、鑄造時にA l - F e 系晶出物、A l - F e - S i 系晶出物など比較的粗大な金属間化合物が生成するため、ロウ材の耐食性を低下することになり好ましくない。より好ましいF e 含有量の範囲は、0 . 0 5 ~ 0 . 3 0 w t %である。

ロウ材のM g は、マトリックスの腐食電位を卑とする元素であるが、ロウ付け加熱の際にフッ化物系フラックスと反応してロウ付け性を阻害するため、0 . 0 5 w t %以下に規制することが好ましい。さらに好ましいM g 含有量は、0 . 0 2 w t %以下である。

ロウ材のクラッド率は、8 ~ 1 5 %であることが好ましい。ロウ材のクラッド率が8 %未満である場合、ロウ付け性が十分でなく、フィンやヘッダープレート等の被接合材との接合強度が不足する可能性がある。ロウ材のクラッド率が1 5 %を超える場合、芯材や犠牲陽極材のエロージョンを招き易く、ロウ付け後の熱交換器の寸法

精度が低下するため好ましくない。

本発明の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材の製造方法の構成要件を限定した理由は下記のとおりである。

＜最終冷間圧延率：20～50％＞

最終冷延率は20～50％とする。最終冷延率が20％未満であると、冷間圧延で蓄積される歪エネルギーが少なく、ロウ付け時の昇温過程で再結晶が完了しないため、耐エロージョン性が低下する。最終冷延率が50％を超えると、クラッド材の強度が高くなりすぎて、チューブなどの成形において所定の形状を得る事が困難になる。

実施例

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

〔実施例1〕 表1に示した化学組成の芯材用のアルミニウム合金溶湯を溶製し、セラミックス製フィルターを通過させて半連続鋳造によってスラブを得た。

さらに、表2に示した化学組成の各犠牲陽極材用スラブと、JIS 4045組成のロウ材用スラブを、それぞれ個別に面削して、加熱した後に、熱間圧延して、犠牲陽極材用熱延板、ロウ材用熱延板とした。

表3の実施例および比較例のいずれについても、上記芯材用スラブを両面面削して、犠牲陽極材用熱延板はクラッド率15％、ロウ材用熱延板はクラッド率10％となるように芯材用スラブの両面に積み重ねて、加熱した後に、熱間クラッド圧延を行い、6mm tのクラッド熱延板を得た。

さらに、冷間圧延を行った後に、400℃で2時間保持の中間焼鈍を行い、圧延率30％の最終冷間圧延を行い0.25mm tの調

質 H 1 4 のクラッド材を作製した。

これら得られた本発明例および比較例のクラッド材について、以下に示すように、引張強度、ロウ付加熱後の引張強度および耐食性、ロウ付性の評価をそれぞれ行った。

(1) ロウ付け加熱前の特性評価

〔引張試験〕

クラッド材の圧延方向に平行な J I S 5 号試験片を作成し、引張試験を行い抗張力および耐力を測定した。

(2) ロウ付け加熱後の特性評価

以下の各試験片を作成し、ロウ付け加熱を模した熱処理として、窒素ガス雰囲気中で、 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 600°C に加熱して3.5分間保持した後、 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で室温まで冷却した。

〔引張試験〕

クラッド材の圧延方向に平行な J I S 5 号試験片を作成し、引張試験を行い抗張力および耐力を測定した。

〔酸耐食性試験〕

ロウ材面をマスキングした後に、 Cl^{-} : 195 ppm、 SO_4^{2-} : 60 ppm、 Cu^{2+} : 1 ppm、 Fe^{2+} : 30 ppmの溶液中 (pH : 3.0) に試料を浸漬し、 $88^{\circ}\text{C} \times 8$ 時間保持と室温16時間保持とを交互に繰り返し、溶液は1週間毎に新しい物に交換して、8週間浸漬した後の、最大孔食深さを、光学顕微鏡の焦点深度法で、試験前後の重量変化も併せて測定した。

〔アルカリ耐食性試験〕

ロウ材面をマスキングした後に、 Cl^{-} : 195 ppm、 SO_4^{2-} : 60 ppm、 Cu^{2+} : 1 ppm、 Fe^{2+} : 30 ppmの溶液中 (NaOHにてpH : 11.0調整) に試料を浸漬し、88

℃×8時間保持と室温16時間保持とを交互に繰り返し、溶液は1週間毎に新しい物に交換して、8週間浸漬した後の、最大孔食深さを、光学顕微鏡の焦点深度法で、試験前後の重量変化も併せて測定した。

〔ロウ付加熱後の犠牲陽極材の結晶粒径の測定〕

表面を電解研磨してバーカー法で結晶粒組織を現出後、切断法（クロスカット法）で圧延方向に平行な結晶粒径（ d ）を測定した。具体的には、板材表面において予め圧延方向に対して垂直方向に2本の線を罫書き、その間に存在する結晶粒数（ n ）を偏光顕微鏡を用いて100倍で観察しながら圧延方向に沿ってカウントした。測定回数は6回行った。2線間の全長（ L ）を各結晶粒数（ n ）で割ることにより求めた粒径の平均値を試験材の圧延方向に平行な結晶粒径（ d ）とした。

$$d = L / n$$

（3）ロウ付性試験

図2に示すように、一方のクラッド材10Aの犠牲陽極材12側をロウ付け面として、この面に垂直に他方のクラッド材10Bの端面をロウ付けする。これは図1に示したB形チューブにおけるロウ付けの形態を模したものである。図2（1）は斜視図、図2（2）は図2（1）の線II-IIにおける断面図である。

クラッド材10A、10Bの表面を溶剤脱脂した後、クラッド材10Aの表面に $KAlF_4$ と K_3AlF_6 の混成組成からなる非腐食性弗化物系フラックスを 2 g/m^2 塗布し、高さ25mm、長さ40mmのクラッド材10Bを垂直に固定し、逆T字試験形状にして、以下の条件にてロウ付けを行った。垂直のクラッド材10Bのロウ材16が端面全体に廻り込んだロウ材16Xが、水平のクラッド材10Aの上面を成す犠牲陽極材12に接合されて、ロウ付けが

行なわれる。

窒素ガス雰囲気中で、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 600°C に昇温して5分間保持した後、ロウ付炉から取り出し空冷した。冷却後、ロウ付断面を観察し、エロージョンが軽微なものを良(○印)とし、エロージョンが激しくクラッド材基板の溶融が顕著なものを不良(×印)とした。

表3に、以上の試験結果をまとめて示す。

本発明例1～5のクラッド材は、ロウ付前の強度が適当な強度を示し、ロウ付後の抗張力 150MPa 以上、耐力が 50MPa 以上の強度を示し、犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均結晶粒径も $100\mu\text{m}$ 以上であり、ロウ付後の逆T字試験でのロウ付性も良好であり、またアルカリ耐食性試験において最大孔食深さが $50\mu\text{m}$ 以下、腐食重量が $500\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下であり、酸耐食性試験において最大孔食深さが $50\mu\text{m}$ 以下、腐食重量が $800\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下であり、耐食性にも優れていることが判る。

これに対して、比較例6、比較例7のクラッド材は、犠牲陽極材のSi量がFe量に対して多く、 $\text{Fe}/\text{Si} < 1.0$ であり、アルカリ耐食性試験において最大孔食深さが $50\mu\text{m}$ を超えてしまい、アルカリ耐食性に劣る。

比較例8、比較例9のクラッド材は、犠牲陽極材のFe量が多く、犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均結晶粒径も $100\mu\text{m}$ 以下となり、ロウ付後の逆T字試験でのロウ付性が不良となるばかりか、アルカリ耐食性試験および酸耐食性試験において最大孔食深さが $50\mu\text{m}$ を超えてしまい、ロウ付け性、アルカリ耐食性および酸耐食性に劣る。

比較例10、比較例11のクラッド材は、犠牲陽極材のZn量が少なく、アルカリ耐食性試験および酸耐食性試験において最大孔食

深さが 50 μm を超えてしまい、アルカリ耐食性および酸耐食性に劣る。

比較例 12 のクラッド材は、犠牲陽極材の Zn 量が多く、アルカリ耐食性試験において最大孔食深さが 50 μm を超えてしまい、アルカリ耐食性に劣る。

表 1 芯材の化学組成 (wt%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
1.15	0.20	0.70	1.50	0.01	0.0	0.02

表 2 犠牲陽極材の化学組成 (wt%)

区分	No.	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Fe/Si
実施例	1	0.04	0.05	0.02	0.01	0.01	3.9	0.01	1.25
	2	0.04	0.10	0.01	0.01	0.01	3.9	0.01	2.50
	3	0.04	0.16	0.01	0.01	0.01	3.9	0.01	4.00
	4	0.04	0.05	0.02	0.01	0.01	3.5	0.15	1.25
	5	0.12	0.15	0.01	0.01	0.01	4.0	0.01	1.25
比較例	6	0.10	0.05	0.01	0.02	0.01	3.9	0.01	<u>0.50</u>
	7	0.15	0.05	0.02	0.02	0.01	3.8	0.01	<u>0.33</u>
	8	0.04	<u>0.28</u>	0.01	0.01	0.01	4.1	0.01	7.00
	9	0.25	<u>0.32</u>	0.01	0.01	0.01	4.0	0.01	1.28
	10	0.04	0.05	0.02	0.01	0.01	<u>0.0</u>	0.01	1.25
	11	0.04	0.05	0.01	0.02	0.01	<u>2.5</u>	0.01	1.25
	12	0.04	0.05	0.02	0.01	0.01	<u>5.9</u>	0.01	1.25

(下線を付した数値は本発明の範囲外である。)

表 3 特性測定結果

区 分	No.	ロウ付前強度		ロウ付後強度		ロウ付後 結晶粒径 μm	ロウ付性 逆T字 試験	アルカリ耐食性		酸耐食性	
		抗張力 MPa	耐力 MPa	抗張力 MPa	耐力 MPa			最大孔食 深さ μm	腐食重量 mg/dm^2	最大孔食 深さ μm	腐食重量 mg/dm^2
実 施 例	1	195	180	164	53	200	○	40	300	30	500
	2	198	182	165	55	180	○	40	450	30	500
	3	199	186	166	55	150	○	45	450	20	500
	4	194	179	164	54	210	○	30	450	25	600
	5	202	192	165	54	170	○	45	400	30	400
比 較 例	6	196	178	165	56	220	○	90	450	20	400
	7	198	180	167	57	210	○	100	400	30	400
	8	197	182	163	54	70	×	70	400	120	500
	9	198	184	167	57	80	×	100	600	90	700
	10	194	179	162	53	210	○	100	350	300	600
	11	195	179	163	53	220	○	100	400	300	550
	12	195	179	164	54	210	○	80	450	30	500

産業上の利用可能性

本発明によれば、犠牲陽極材にNiを添加することなく、ロウ付け性に優れ、アルカリ耐食性および酸耐食性を向上させた熱交換器用アルミニウム合金クラッド材およびその製造方法が提供される。

請 求 の 範 囲

1. アルミニウム合金芯材の一方の面に犠牲陽極材をクラッドし、他方の面にロウ材をクラッドしたアルミニウム合金クラッド材であって、

犠牲陽極材は、Fe : 0.03 ~ 0.20 wt %、Zn : 3.0 ~ 4.9 wt % を含有し、残部がアルミニウムおよび不可避免的不純物からなり、かつ Fe / Si 重量比が 1.0 以上である化学組成を有し、ロウ付加熱後の犠牲陽極材の圧延方向に平行な平均の結晶粒径が 100 μ m 以上であることを特徴とするロウ付性が良くアルカリ耐食性および酸耐食性に優れた熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。

2. 前記犠牲陽極材は、さらに Cu : 0.05 wt % 以下に規制したことを特徴とする請求項 1 に記載の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。

3. 前記犠牲陽極材は、さらに Mg : 0.05 wt % 以下に規制したことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。

4. 前記犠牲陽極材は、さらに Ti : 0.05 ~ 0.20 wt % を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項に記載の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。

5. 前記芯材は、Mn : 0.80 ~ 1.80 wt %、Si : 0.70 ~ 1.30 wt %、Fe : 0.10 ~ 0.30 wt %、Cu : 0.45 ~ 0.80 wt % として、さらに Mg : 0.05 wt % 以下に規制し、残部不可避免的不純物と Al からなることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか 1 項に記載の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。

6. 前記ロウ材は、Si : 6.0 ~ 12.0 wt %、Fe : 0.03 ~ 0.40 wt %として、さらにMg : 0.05 wt %以下に規制し、残部不可避免的不純物とAlからなることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。

7. 前記犠牲陽極材のクラッド率は8 ~ 25 %であり、かつ前記ロウ材のクラッド率は8 ~ 15 %であることを特徴とする請求項1から請求項6のうちいずれか1項に記載の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材。

8. 請求項1から請求項7までのいずれか1項に記載の熱交換器用アルミニウム合金クラッド材の製造方法であって、

請求項1から4までのいずれか1項記載の化学組成を有する犠牲陽極材用熱延板と、芯材用スラブと、ロウ材用熱延板とを重ね合わせて、熱間クラッド圧延を行って、クラッド熱延板とし、さらに、冷間圧延、中間焼鈍を施した後、圧延率20 ~ 50 %で最終冷間圧延を施すことを特徴とする熱交換器用アルミニウム合金クラッド材の製造方法。

Fig.1

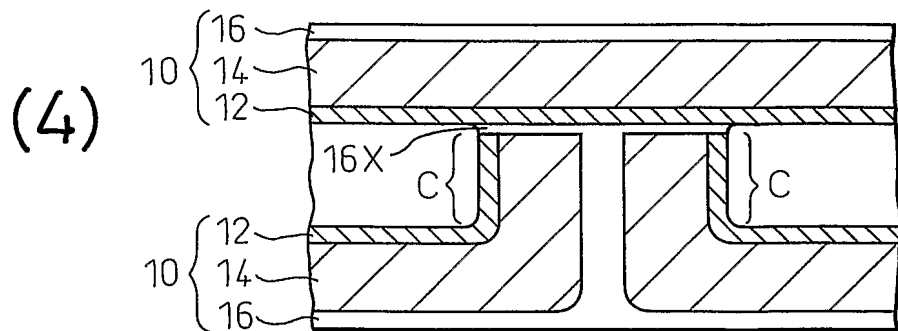
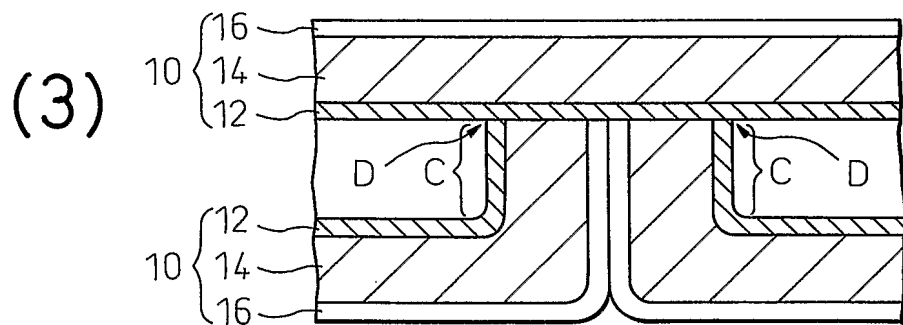
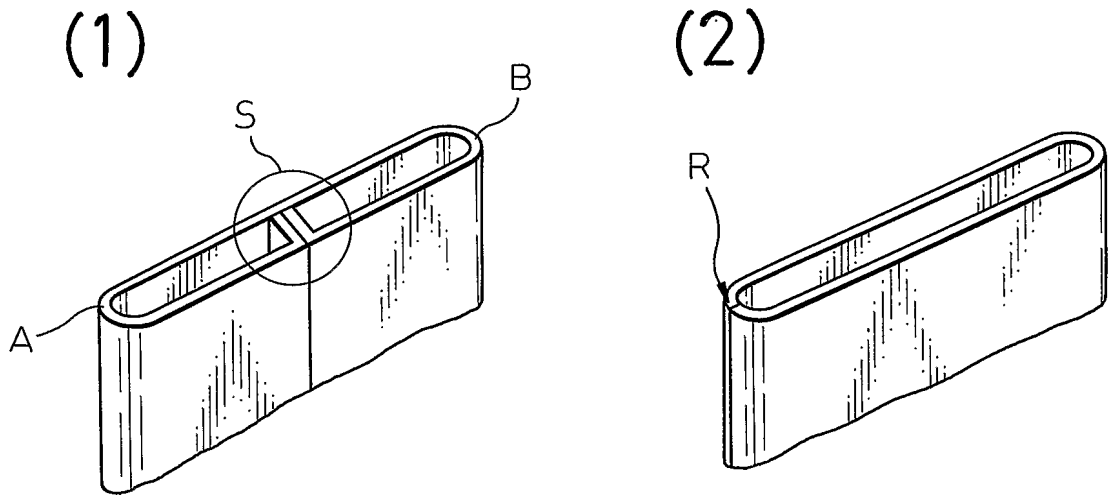
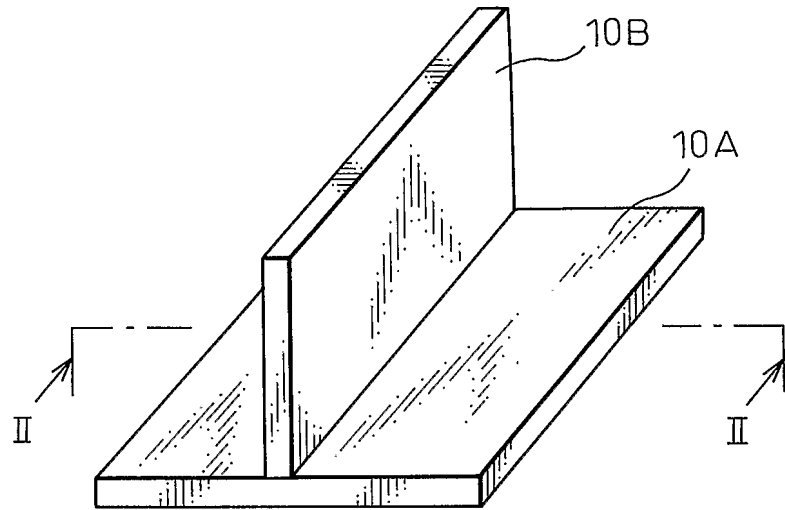
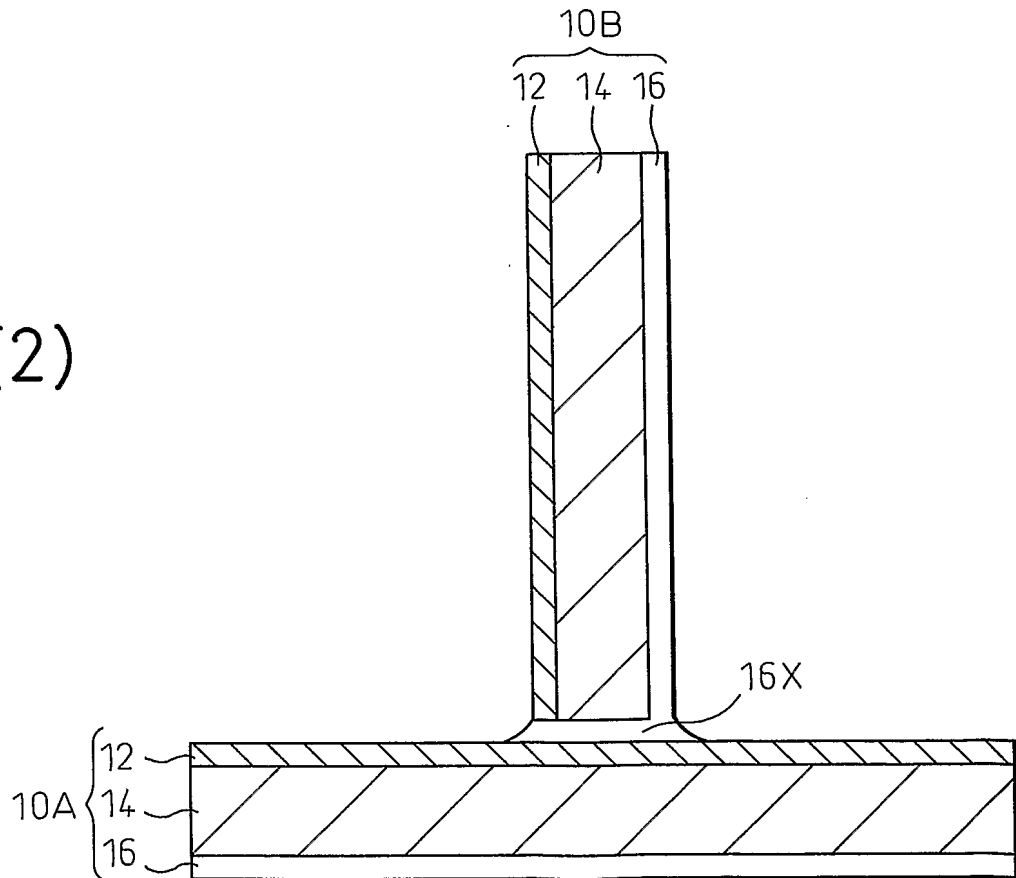


Fig.2

(1)



(2)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)i, C22F1/053(2006.01)i, B21B1/38(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n

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, B23K20/04, B23K35/22, B23K35/28, C22F1/04-1/057, B21B1/38, C22F1/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 2004-225062 A (Denso Corp., Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Claim 1; table 6, S33 (Family: none)	1-8
A	JP 2004-084015 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), Par. No. [0004] (Family: none)	1-8
A	JP 2000-204427 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claim 1 (Family: none)	2-8

☒ 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
03 August, 2007 (03.08.07)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2007 (14.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060089

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 2004-017116 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claim 1; Par. No. [0015] (Family: none)	4-8
A	JP 03-124394 A (Furukawa Aluminum Co., Ltd.), 27 May, 1991 (27.05.91), Page 3, lower right column, lines 5 to 10 (Family: none)	7,8
A	JP 10-088267 A (Denso Corp., Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claim 1; Par. No. [0020] (Family: none)	7,8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)i,
C22F1/053(2006.01)i, B21B1/38(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n

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. C22C21/00-21/18, B23K20/04, B23K35/22, B23K35/28, C22F1/04-1/057, B21B1/38, C22F1/00

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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 4 - 2 2 5 0 6 2 A (株式会社デンソー、住友軽金属工業株式会社), 2 0 0 4 . 0 8 . 1 2, 請求項 1、【6 表】 S 3 3 (ファミリーなし)	1 - 8
A	J P 2 0 0 4 - 0 8 4 0 1 5 A (三菱アルミニウム株式会社), 2 0 0 4 . 0 3 . 1 8, 【0 0 0 4】 (ファミリーなし)	1 - 8
A	J P 2 0 0 0 - 2 0 4 4 2 7 A (住友軽金属工業株式会社), 2 0 0 0 . 0 7 . 2 5, 請求項 1 (ファミリーなし)	2 - 8

☒ 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

0 3 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 0 7

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)

河口 展明

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

4 K

3 7 7 0

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 請求の範囲の番号
A	J P 2004-017116 A (三菱アルミニウム株式会社), 2004.01.22, 請求項1, 【0015】(ファミリーなし)	4-8
A	J P 03-124394 A (古河アルミニウム工業株式会社), 1991.05.27, 第3ページ右下欄第5-10行 (ファミリーなし)	7、8
A	J P 10-088267 A (株式会社デンソー、住友軽金属工業株式会社), 1998.04.07, 請求項1, 【0020】(ファミリーなし)	7、8