

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成16年10月21日(2004.10.21)

【公表番号】特表2000-500530(P2000-500530A)

【公表日】平成12年1月18日(2000.1.18)

【出願番号】特願平9-519490

【国際特許分類第7版】

C 2 2 C 21/00

F 2 8 F 21/08

// B 2 3 K 35/28

【F I】

C 2 2 C 21/00 L

C 2 2 C 21/00 J

F 2 8 F 21/08 B

B 2 3 K 35/28 3 1 0 A

【手続補正書】

【提出日】平成15年11月5日(2003.11.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 手続補正書



平成15年11月 5日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

平成09年特許願第519490号

## 2. 補正をする者

氏名(名称) アルキャン・インターナショナル・リミテッド

## 3. 代理人

住所

〒540-0001

大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル

青山特許事務所

電話 06-6949-1261

FAX 06-6949-0361

氏名

弁理士 (6214) 青山 僚



## 4. 補正により増加する請求項の数 3

## 5. 補正対象書類名 明細書 請求の範囲

6. 補正対象項目名 明細書全文  
請求の範囲7. 補正の内容  
別紙の通り

方 式 査 審



## 明 細 書

## 熱交換器

ヘッダプレート、タンクユニット、冷却液（冷却水）用管及び熱交換を向上させるフィンを備えたアルミニウム合金熱交換器は、自動車産業等で広く利用されている。一般的にフィンは、例えばNOCOLOK（登録商標）の技術又は真空下でろう接されてチューブに接続されている。チューブの腐食と、結果として起る冷却液の漏れとを防止するため、チューブに対してフィンを電気的陰性に形成することが通常実行されていて、フィンは犠牲アノードの役割を果たす。これは、フィンを形成している金属にZn、Sn又はInを添加することで達成されてもよい。

長時間使用後、廃棄された熱交換器は、通常回収され、再利用のため、工程スクラップとともに再溶解される。しかし、チューブ、ヘッダプレート、又はタンクユニット内に、Zn、Sn、Inが存在すると、それらの耐食性を著しく減少させる。従って、その溶湯は組成範囲がより広く、相応して低い価値の鑄造用合金の製造にのみ利用することができる。同様にクロムは、再利用のために溶解されるAl合金用金属には望ましくない。自動車産業において、熱交換器部材にリサイクルして戻すことができる熱交換器を提供する要求がある。本発明の一つの目的は、前記上記要求を満足させることである。

一つの態様において、本発明は以下の組成を有する合金を提供する。

組成物	許容範囲 (重量%)	好ましい範囲
Fe	0.2-0.5	0.3-0.5
Si	0.7-1.2	0.8-1.0
Mn	1.2-1.6	1.25-1.5
Mg	0.3以下	0.07-0.13
Cu	0.5以下	0.27-0.4
Zn	0.2以下	0.1以下
Ti	0.1以下	0.05以下
その他の組成物	各々が0.05以下で、合計で0.15以下	
Al	残部	

上記合金は、熱交換ユニットのチューブプレート、サイドサポート及びヘッダタンクに利用することが可能で、さらに別の使用方法を有するかもしれないが、主に熱交換器用のフィンストック合金としての利用を目的とするものである。上記合金はより強くすることが可能であるから、フィンストックは、より薄く、より軽くでき、かつ従来のフィンストック合金よりも優れた熱伝導率を有することができる。

熱交換器市場では、特に自動車産業においては、強度、成形性、耐食性、ろう接性等の特性のバランスがとれたフィンストックが要求される。本発明の新規の合金の重要な特性は、比較的高いSi含有量である。従来のフィンストック合金よりも10%以上高くすると、ろう接後の強度を増加させ、かつろう接後の熱伝導性を向上させる。さらに、この合金組成のフィンがろう接によりチューブに接続されると、Si富化固溶体は、フィンをさらに電気的陰性化し、フィンがチューブの犠牲アノードの役目を果たすことを確実にする。また、Siは合金の融点を下げる。ろう接可能な十分に高い固相線温度を有する合金の要求によってSiの含有量の上限が設定される。

Mnは、強化成分であり、この効果を発現することができるように十分に利用されるべきである。しかしながら、過剰に用いられたら、成形性及び機械的性質を低減するような粗大なMn-Fe中間金属化合物に用いてもよい。(Mn+Fe

e) 含有量が、1.9%未満または1.8%であるのが好ましい。

一般的にFeは、二次Al合金中に存在する。この場合、高いレベルのMnが存在できるように、Feの含有量を制御する必要がある。Feの含有量をしっかりと制御するコストは高いので、非常に低レベルのFeを含む合金は魅力的でない。

Mgは強化成分として存在するのが好ましい。高濃度になると、ろう接中に好ましくないMgO析出物が金属表面に形成される。Mg濃度は、これが問題とされない水準に制御される。

Cuは強化成分として含まれているのが好ましい。Cuは、これまで報告されている方法では耐食性を減少させることがないと考えられている。高濃度のCuを含有する合金は鋳造するのが困難であるが、この課題が克服されれば、0.5%以下、さらには1.0%の濃度のCuを利用することができる。

Znは合金をさらに電気的陰性化するので、Zn含有量は、急速な腐食を発生させるレベル以下にすべきである。Znは、意図して添加しないのが好ましい。

Tiは、通常、約0.02%の濃度で細粒化剤として利用される。

Sn、In、Crを含むその他の組成物は、合金に意図的には添加されないが、各々が0.05%以下、合計で1.5%以下の濃度で不純物として存在していてもよい。合金の残部はAlからなる。

別の態様において、本発明は明示された合金のフィンを備えたらう接熱交換器を提供する。ろう接された熱交換器は、以下の組成を有する合金のチューブ（及び選択的にタンク、ヘッダプレート等）を有しているのが好ましい。

組成物	重量%
Mn	0.7－1.5
Cu	0.1－1.0
Fe	0.4以下
Si	0.2以下
Mg	0.8以下
Vi及び／又はCr	0.3以下
Zn	0.2以下、好ましくは0.1以下
Ti	0.1以下
その他の組成物	各々が0.05以下、合計で0.15以下
Al	残部

これらの合金は、全てアルキャン・インターナショナル・リミテッド名義の米国特許第5,037,707号及び5,041,343号並びにW094/22633号で開示されている。これらの合金耐食特性は、比較的高いMn量、特にCu含有量によって、及びFe、Zn、特にSiレベルの厳密な制御することによって、向上する。0.5－1.0%のCuを含有するこれらの公表された合金のチューブと上記フィンストック合金のフィンとを備えた熱交換器は、優れた成形性、ろう接性及びろう接後強度とともに優れた耐食性を有する。熱交換性能は、フィンを侵す腐食速度の減少によって、維持されるだろう。高いろう接後強度及び向上したたわみ耐久性との付加特性は、ろう接サイクルに先立って薄肉化と、ユニットのジグギングの減少の機会を提供する。

クラッドろう接シートは、ろう接された熱交換器用のチューブ、タンク及びヘッダプレート等を製作するのにしばしば用いられる。クラッドろう接シートは、組成が上記に示した材料であるコアと、高濃度のSiを含有している効果によって低い融点を有する合金の片面又は両面上のクラッドとを有している。このようなクラッドろう接シートからの工程スクラップは、再溶解されて、フィンストック又は別の熱交換器部材を形成するのに利用することができる。

本発明は、さらに別の態様において、廃棄された熱交換器及び／又はクラッド

ろう接シートスクラップを含むA1合金溶湯を成形すること、該溶湯の組成を調整すること、調整された溶湯を用いて熱交換器部材を製造する方法を提供するもので、廃棄された熱交換器が先に規定されたり接された熱交換器であることを特徴とする。

実際的には、廃棄された熱交換器及び／又はろう接シートスクラップ、及び可能なら他のスクラップを利用して、アルミニウム合金溶湯が形成される。溶湯の組成は、必要に応じてA1金属又は他の成分を添加して調整される。その後、溶湯はインゴットに鑄造され、従来の方法で圧延又は引き抜きされて、所望の熱交換器部材を提供する。標準的なリサイクル技術は、本発明による廃棄されたりろう接熱交換器及び／又はクラッドろう接シートスクラップの利用から生ずるような、高いSiレベルに非常に適切に対処することが可能である。

#### 実施例1

7000kgのインゴットは、従来技術を利用してDC鑄造され、520℃に予備加熱され、さらに厚さ3.5mmに熱間圧延された。その後、シートは0.4mmに冷間圧延され、さらに0.110mmに冷間圧延される前に360℃で2時間アニールされた。これはH18テンパーである。

上記インゴットは、以下の組成であった。：0.4%Fe、0.9%Si、1.3%Mn、0.1%Mg、0.3%Cu、商業用純度の残部Al。

冷間圧延シートは商業的ろう接サイクル（605℃で約5分、空冷）に付された後、以下の機械的及び電気化学的性質を有する。

AA3003は、フィンストックに利用され、同様のろう接サイクルに付された商業合金である。

	本発明	AA3003
UTS	162MPa	135MPa
耐力	59MPa	40Mpa
延性	18%	20%
腐食電位 (ASTM G69)	-750~-780mV	-690~-710mV

廃棄された熱交換器における犠牲アノードとして金属を利用するのに、腐食電位は十分な負電位である。Znの実質的な比率の添加がなければ、その意味ではAA3003合金は有用でないであろう。

本発明にかかる同じ組成の別のインゴットは、3mmに熱間圧延され、0.18mmに冷間圧延され、360～400℃で2時間中間焼純され、最後に0.110mmに冷間圧延された。これは、H14テンパーである。ろう接後の特性は、上記のように規定されたものと実質的に同じである。

## 実施例2

以下の合金が試験された。

成分 (重量%)	X800	X900	3003	本発明
Fe	<0.4	<0.4	<0.7	0.4
Si	<0.15	<0.15	<0.6	0.9
Mn	0.7-1.5	0.7-1.5	1.0-1.5	1.3
Mg	<0.8	<0.8	—	0.1
Cu	0.1-0.6	0.5-1.0	0.05-0.20	0.3
Zn	—	—	<0.1	—
Ti	<0.1	<0.1	—	—
Vi/Cr	<0.3	<0.3	—	—

0テンパーにおけるAA3303の熱伝導率は185W/mKである。本発明の合金の熱伝導率は215W/mKである。

ASTM G69 (1994) で決定される、ろう接後の状態の上記合金のガルバニック順位は以下の通りである。

X800は-715mV、X900は-730mV、3003は-730mV、本発明の合金は-740mVである。

一方X800又はX900と他方本発明の合金との差は、10-25mVの範囲である。これらの差は、本発明の合金のフィンが犠牲アノードの役割を果たすのに十分であるが、急速な犠牲腐食を助長するほど大きくはない。このことは、ZRAガルバニック適合性実験によって示されており、この実験では本発明の合金がフィンストックに使用され、X900合金がチューブストックに使用さ



れている。腐食電位差 (ASTMG 69) は  $15\text{ mV}$  である。以下の数値は、ZRA 実験で得られたものである。

電流  $-8\text{ }\mu\text{ A}$

腐食速度  $-90\text{ }\mu\text{ m/y r}$

## 請求の範囲

## 1. 以下の組成を有する合金

組成物	重量%
Fe	0.2-0.5
Si	0.7-1.2
Mn	1.2-1.6
Mg	0.3以下
Cu	<u>0.27-0.5</u>
Zn	0.2以下
Ti	0.1以下
その他	各々0.05以下で、合計で0.15以下
Al	残部。

2. 以下の組成を有する請求の範囲1記載の合金

組成物	重量%
Fe	0.3-0.5
Si	0.8-1.0
Mn	1.25-1.5
Mg	0.07-0.13
Cu	0.27-0.4
Zn	0.1以下
Ti	0.05以下
その他	各々0.05以下で、合計で0.15以下
Al	残部。

3. 請求の範囲1又は2記載の合金のフィンを有するろう接された熱交換器。

4. 以下の組成を有する合金のチューブと、

組成物	重量%
Mn	0.7-1.5
Cu	0.1-1.0
Fe	0.4以下
Si	0.2以下
Mg	0.8以下
V及び/又はCr	0.3以下
Zn	0.2以下
Ti	0.1以下
その他	各々0.05以下で、合計で0.15以下
Al	残部

以下の組成を有する合金のフィンとを有するろう接された熱交換器であって、

組成物	Wt%
Fe	0.2-0.5
Si	0.7-1.2
Mn	1.2-1.6
Mg	0.3以下
Cu	0-0.5
Zn	0.2以下
Ti	0.1以下
その他	各々0.05以下で、合計で0.15以下
Al	残部

フィンのガルバニック電位が、チューブのガルバニック電位より負電位である熱交換器。

5. フィンが以下の組成を有する合金である請求の範囲4記載のろう接された熱交換器

組成物	重量%
Fe	0.3-0.5
Si	0.8-1.0
Mn	1.25-1.5
Mg	0.07-0.13
Cu	0.27-0.4
Zn	0.1以下
Ti	0.05以下
その他	各々0.05以下で、合計で0.15以下
Al	残部。

6. 前記フィンのガルバニック電位が、前記チューブのガルバニック電位より10-25mV負電位である請求の範囲4又は5記載のろう接された熱交換器。

7. 廃棄された熱交換器から、及び任意でクラッドろう接シートスクラップからもAl合金溶湯を成形し、前記溶湯の組成を調整し、得られる溶湯を利用して熱交換器部材を製造する方法であって、廃棄された熱交換器が請求の範囲3から6のいずれかによるろう接された熱交換器であることを特徴とする熱交換器部材の製造方法。