

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-221183

(P2013-221183A)

(43) 公開日 平成25年10月28日(2013.10.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 C 21/00 (2006.01)</b>	C 2 2 C 21/00 J	
<b>B 2 3 K 35/22 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/22 3 1 0 E	
<b>B 2 3 K 35/28 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/28 3 1 0 A	
<b>B 2 3 K 35/14 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/14 F	
<b>B 2 3 K 1/00 (2006.01)</b>	C 2 2 C 21/00 D	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-93942 (P2012-93942)  
 (22) 出願日 平成24年4月17日 (2012.4.17)

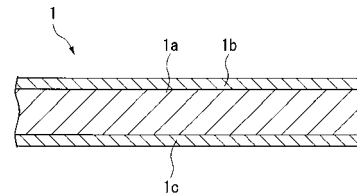
(71) 出願人 000176707  
 三菱アルミニウム株式会社  
 東京都港区芝2丁目3番3号  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100129403  
 弁理士 増井 裕士  
 (72) 発明者 石上 翔  
 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社富士製作所内  
 (72) 発明者 吉野 路英  
 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社富士製作所内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 時効硬化性に優れた自動車熱交換器用アルミニウム合金ブレージングシートおよびそれを備えた熱交換器

(57) 【要約】

【課題】本発明は、自動車熱交換器用のアルミニウム合金ブレージングシートについて、今後の更なる薄肉化に対応でき、強度に優れ、ろう付け後の粒界腐食の面でも問題を生じないブレージングシートを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、芯材の一方の面に犠牲材をクラッドし、他方の面にろう材をクラッドしてなるアルミニウム合金ブレージングシートであって、Cu : 1 . 4 % 以上 2 . 2 % 以下 (質量%、以下同じ)、Fe : 0 . 1 % 以上 0 . 4 % 以下、Mn および Si の合計値を 0 . 2 % 未満の範囲で含有し、残部アルミニウムおよび不可避不純物からなる芯材と、Zn : 3 . 0 % 以上 7 . 0 % 以下、Mg : 0 . 5 % 以上 2 . 5 % 以下、Si : 0 . 0 5 % 以上 0 . 5 % 以下を含有し、残部アルミニウムおよび不可避不純物からなる犠牲材とをクラッドした自動車熱交換器用アルミニウム合金ブレージングシートに関する。



【選択図】 図 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

芯材の一方の面に犠牲材をクラッドし、他方の面にろう材をクラッドしてなるアルミニウム合金ブレイジングシートであって、

Cu：1.4%以上2.2%以下（質量%、以下同じ）、Fe：0.1%以上0.4%以下、MnおよびSiの合計値を0.2%未満の範囲で含有し、残部アルミニウムおよび不可避不純物からなる芯材と、

Zn：3.0%以上7.0%以下、Mg：0.5%以上2.5%以下、Si：0.05%以上0.5%以下を含有し、残部アルミニウムおよび不可避不純物からなる犠牲材をクラッドした自動車熱交換器用アルミニウム合金ブレイジングシート。

10

**【請求項 2】**

前記芯材のMn含有量が0.05%未満、Si含有量が0.05%未満である請求項1に記載の自動車熱交換器用アルミニウム合金ブレイジングシート。

**【請求項 3】**

請求項1または2に記載のブレイジングシートからなるチューブを備えたことを特徴とする自動車用熱交換器。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、自動車熱交換器用として好適なアルミニウム合金ブレイジングシートおよびそれを備えた熱交換器に関する。

20

**【背景技術】****【0002】**

近年、ラジエータなどの自動車熱交換器において軽量化、小型化の要求が高まっており、この要求に対し、熱交換器用部材の薄肉化が有効な手段とされている。

熱交換器用部材の薄肉化にあたっては素材の板厚減少分に見合う高強度化が必要となる。現在、高強度化合金にはJIS3003合金にMn、Si、Cuなどの元素を調整して添加した3000系合金が広く使用されている。その強化機構としてはMn、Siを添加することによるAl-Mn-Si系金属間化合物の析出強化およびCuの固溶強化が挙げられる。

30

しかし、これらの特性に背反して添加元素の増加に伴い鑄造性の悪化、固相線温度の低下等の製造面での悪影響が発生することが知られている。

そのため、例えば熱交換器用ブレイジングシートとして使用できる添加元素量には上限があり、現在、使用されている高強度化合金は添加元素量が上限付近に到達している。そのため、従来の合金系において添加元素の増加による今後の更なる熱交換器の薄肉、高強度化への対応は困難と考えられる。

**【0003】**

例えば、ブレイジングシートの芯材を構成するアルミニウム合金にSiやCuなどの合金元素を増加させてブレイジングシートの強度を向上させると、ろう付け時の加熱によりSiやCuなどの合金元素が犠牲陽極材側に多量に拡散して犠牲陽極材の孔食防止効果が低下する。そこで、この問題に鑑み、Si：0.5～1.2重量%、Cu：0.4～1.5重量%、Mn：0.5～2.0重量%を含有し、残部アルミニウムからなる組成の芯材と、Si：0.02～0.15重量%、Fe：0.1～0.4重量%、Mg：1.5～2.8重量%、Zn：3.0～6.0重量%を含有し、残部アルミニウムからなる犠牲材とからなるブレイジングシートが提供されている（特許文献1参照）。

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開平7 090443号公報

**【発明の概要】**

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

先の特許文献1に記載されているブレージングシートを用いるならば、犠牲材のZn量を増やしてその孔食防止効果と強度を高め、犠牲材の強度を向上させた分、芯材の合金元素を少なくして、芯材の合金元素が犠牲材側に拡散して孔食防止効果を低下させることを抑制できるとしている。

しかし、特許文献1に記載された技術のみでは、特に近年の薄肉化されたチューブにおいて、板厚減少に見合う更なる強度向上には不足であり、逆に合金元素を増加させたのでは、材料強度の向上に背反して铸造性の悪化が問題となりやすい。

## 【0006】

以上の背景に基づき、本発明者らは、従来から熱交換器用部材への適用が見られないAl-高Cu系合金に着目し、研究を行ったところ、通常この合金系では、ろう付熱処理後に粒界腐食感受性を有するので、ろう付け処理を伴う熱交換器用として好適ではないと考えられた。しかし、Al-高Cu系合金について研究を重ねた結果、合金に添加されるMn、Si量を規制することで、粒界腐食感受性を低減できることを見出した。また、このようにMn、Siを規制したAl-高Cu系合金を芯材に使用し、Mgを添加した犠牲材と組み合わせることにより、従来材よりもろう付熱処理後に高い時効硬化性を有することを見出した。

以上の研究成果に基づき、今後の更なる薄肉、高強度化に対応できる熱交換器部材としてのブレージングシートを提供できる技術を創案するに至り、本願発明に到達した。

## 【0007】

本発明は、上述の背景に基づきなされたものであり、自動車熱交換器用のアルミニウム合金ブレージングシートについて、今後の更なる薄肉化に対応でき、強度に優れ、ろう付け後の粒界腐食の面でも問題を生じないブレージングシートを提供すること、およびそのブレージングシートを備えた熱交換器の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の自動車熱交換器用アルミニウム合金ブレージングシートは、芯材の一方の面に犠牲材をクラッドし、他方の面にろう材をクラッドしてなるアルミニウム合金ブレージングシートであって、Cu：1.4%以上2.2%以下（質量%、以下同じ）、Fe：0.1%以上0.4%以下、MnおよびSiの合計値を0.2%未満の範囲で含有し、残部アルミニウムおよび不可避不純物からなる芯材と、Zn：3.0%以上7.0%以下、Mg：0.5%以上2.5%以下、Si：0.05%以上0.5%以下を含有し、残部アルミニウムおよび不可避不純物からなる犠牲材をクラッドしたことを特徴とする。

## 【0009】

本発明において、前記芯材のMn含有量が0.05%未満、Si含有量が0.05%未満であることが好ましい。

## 【0010】

本発明の自動車用熱交換器は、先に記載のブレージングシートからなるチューブを備えたことを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明のブレージングシートは芯材と犠牲材とろう材をクラッドしてなり、CuとFeとMnとSiを規定量含有する芯材と、ZnとMgとSiを規定量含有する犠牲材を適用し、Cuを多く含む強度の高いアルミニウム合金系においてMn量を低く規制することにより、Al-Mn-Si系金属間化合物をサイトとして粒界析出するAl-Cu系金属間化合物の析出を抑制して粒界腐食感受性を低くすることにより、強度が高く耐食性を高めたブレージングシートを提供できる。また、上述の芯材にZnとMgとSiを規定量含有させた犠牲材を適用することで、ろう付け時のMgの適量拡散によりろう付け部分に時効硬化性を付与し、微細なAl-Cu-Mg系金属間化合物の析出強化とMgSi化合物の

10

20

30

40

50

析出強化により強度向上をなし得る。

また、上述のブレイジングシートからなるチューブを備えた熱交換器であるならば、強度が高く耐食性に優れた熱交換器を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係る第1実施形態のブレイジングシートを示す断面図である。

【図2】同ブレイジングシートからなるチューブを備えた熱交換器の一部を断面とした斜視図である。

【図3】ろう付け後の金属組織粒界にAl-Mn-Si系金属間化合物が析出していない状態を模式的に示す図である。

【図4】ろう付け後の金属組織粒界にAl-Mn-Si系金属間化合物およびAl-Cu系金属間化合物が析出している状態を模式的に示す図である。

【図5】実施例において耐ろう浸食性を測定した場合のろう浸食深さの一例を示す組織写真。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の具体的な実施形態について説明する。

図1は本発明に係るブレイジングシートの一実施形態を示すもので、この実施形態のブレイジングシート1はアルミニウム合金からなる芯材1aと、この芯材1aの一面側に被着（クラッド圧着）された層状のろう材1bと、芯材1aの他面側に被着（クラッド圧着）された層状の犠牲材1cとを主体として構成されている。図1に示す実施形態の構造では、ろう材1bの外面がブレイジングシート1の表面とされ、犠牲材1cの外面がブレイジングシート1の裏面とされている。

図1に示す構造のブレイジングシート1を用いて例えば図2に示す如くラジエータ（熱交換器）20の偏平薄型のチューブ10を構成することができる。このチューブ10において内面側に犠牲材1cが配置され、チューブ10において外面側にろう材1bが配置される。

図2に示すラジエータ20は、例えば自動車のラジエータ等に用いられる構造とされ、チューブ10と、ヘッダー21と、フィン22と、サイドサポート23とから概略構成されている。ラジエータ20は、ろう付接合によってチューブ10、ヘッダー21及びフィン22が各々一体化され、更に樹脂タンク24が機械的接合（かしめ加工）により取り付けられて製造される。

そして、ラジエータ20において、ヘッダー21とチューブ10とは、ヘッダー21の下面に複数整列形成されたスロット（差込孔）21aに各チューブ10の端部を差し込み、差込部分の周りに配置したろう材を用いて両者を相互にろう付するとともに、チューブ10とフィン22は、チューブ10の表面に塗布されたろう材層1bを用いて、両者を相互にろう付けすることで組み立てられている。

【0014】

以下、前記チューブ10の構成材料として使用されるブレイジングシート1の芯材1aとろう材1b、犠牲材1cの組成について説明する。

< 芯材成分 >

芯材1aは、Cu、Fe、Mn、Siを含有し、残部がAlおよび不可避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。各成分の含有量は質量%において、Cu：1.4%以上2.2%以下、Fe：0.1%以上0.4%以下、Mn+Siの合計量を0.2%未満含有する必要があり、加えて、Mn：0.05%未満、Si：0.05%未満であることが好ましい。

【0015】

Cu：1.4%～2.2%

Cuはマトリックス中に固溶し、材料の強度を高める効果や、芯材1aに添加した場合、芯材1aの電位を貴として犠牲材1cとの電位差が大きくなるため、耐食性を向上させ

10

20

30

40

50

る効果がある。しかし、Cu含有量が1.4%未満ではその効果が十分に発揮されず、2.2%を超えると材料の融点が低下し、粒界腐食感受性が増大する。なお、同様の理由により下限を1.5%、上限を2.1%とすることが望ましく、さらには、下限を1.6%、上限を2.0%とすることがより望ましい。

【0016】

Fe: 0.1 ~ 0.4%

Feはろう付熱処理後の結晶粒を微細化することにより、ろう付後の強度を向上させる効果がある。しかし、Fe含有量が0.1%未満ではその効果が十分に発揮されず、0.4%を超えると耐食性が劣化し、鑄造時に巨大な金属間化合物を生成して材料の成形性が低下する。なお、同様の理由により下限を0.20%、上限を0.38%とすることが望ましく、さらには、下限を0.25%、上限を0.35%とすることがより望ましい。

10

【0017】

Mn + Si: 0.2%未満

Mn、Siの合計含有量の値が0.2%を超えることで、ろう付熱処理時の冷却過程において、粒界上にAl-Mn-Si系金属間化合物の形成が促進され、粒界上へのAl-Cu系金属間化合物が増加することで粒界腐食感受性が大きく増加し、耐食性が低下する。なお、同様の理由により合計の含有量を0.15%未満とすることが望ましく、さらには0.10%未満とすることがさらに望ましい。

【0018】

Mn: 0.05%未満

Mn含有量が0.05%を超えると、ろう付熱処理時の冷却過程において、粒界上にAl-Mn-Si系金属間化合物を形成し、これらが結晶粒界上へのAl-Cu系金属間化合物の形成を促進させることで粒界腐食感受性が増加し、耐食性が低下する。そのため、芯材1aに含有されるMn量は0.05%未満が望ましい。

20

【0019】

Si: 0.05%未満

含有されるSi量が0.05%を超えると、ろう付熱処理時の冷却過程において、粒界上にAl-Mn-Si系金属間化合物を形成し、これらが粒界上へのAl-Cu系金属間化合物の形成を促進させることで粒界腐食感受性が増加し、耐食性が低下する。そのため、芯材に含有されるSi量は0.05%未満が望ましい。

30

【0020】

<犠牲材成分>

犠牲材1cは、Zn、Mg、Siを含有し、残部がAlおよび不可避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。各成分の含有量は質量%において、Zn: 3.0%以上7.0%以下、Mg: 0.5%以上2.5%以下、Si: 0.05%以上0.5%以下を含有していることが好ましい。

Zn: 3.0 ~ 7.0%

Znは電位を卑にする作用があり、犠牲材1cに添加した場合、芯材1aとの電位差が大きくなり、耐食性に有効な電位勾配ができることで、ブレージングシート1の耐食性を向上させ、腐食深さを低減する効果がある。しかし、Zn含有量が3.0%未満ではその効果が十分に発揮されず、7.0%を超えると腐食速度が速くなりすぎること犠牲材1cの層が早期に消失し、腐食深さが増加する。なお、同様の理由により、下限を4.0%上限を7.0%とすることが望ましく、さらには下限を4.8%、上限を6.8%とすることがより望ましい。

40

【0021】

Mg: 0.5 ~ 2.5%

Mgはろう付時に芯材1aへ拡散して、AlとMgとCuが共存する領域において、微細なAl-Cu-Mg系金属間化合物を形成し、また、MgとSiが共存する領域において、微細なMgSi系化合物を形成して材料の強度を向上させる効果がある。しかし、Mg含有量が0.5%未満ではその効果が十分発揮されず、2.5%を超えたらろう付性が

50

低下してしまう。なお、同様の理由により、下限を0.8%、上限を2.3%とすることが望ましく、さらには下限を1.0%、上限を2.0%とすることがより望ましい。

Si: 0.05 ~ 0.5%

SiはMgと微細なMg-Si化合物を形成することで材料の強度を向上させる効果がある。しかし、Si量が0.05%未満ではその効果が十分発揮されず、0.5%を超えると犠牲材の融点が低下してろう付時に犠牲材1cが溶融してしまう。なお、同様の理由により、下限を0.08%、上限を0.4%とすることが望ましく、さらには下限を0.1%、上限を0.3%とすることがより望ましい。

#### 【0022】

<ろう材成分>

ろう材1bは、本発明では特に限定するものではなく、熱交換器のろう付けに用いる一般的なろう材を用いることができるが、一例として、JIS4343合金、JIS4045合金、JIS4047合金、あるいは、これらの合金にZnを含有する合金、またはMg、Cu、Li等を含有する合金を用いることができる。

また、ろう材1bを構成するアルミニウム合金として、例示すると、Si: 5.0 ~ 12.0%を含むアルミニウム合金、更に、必要に応じて、Ti: 0.05 ~ 0.5%、Zn: 0.5 ~ 10.0%、Mn: 0.1 ~ 2.0%、Zr: 0.01 ~ 0.5%、Cr: 0.05 ~ 1.0%から選ばれる群のうち、少なくとも1種をさらに含有する成分組成とすることができる。

Si: 5.0%以上12.0%以下

Siは、Alに含有することによってAlの融点を低くする作用を有しており、アルミニウム合金ろう材を用いたろう付温度(580 ~ 610)で溶融して流動させ、所定のフィレットを形成するのに必要な基本元素である。Siの含有量は、質量%で5.0%以上12.0%以下の範囲であることが好ましく、この範囲内であれば、ろう材として優れた機能が得られる。

#### 【0023】

<クラッド材の製造工程>

本実施形態では、芯材用アルミニウム合金、犠牲材用アルミニウム合金、およびろう材用アルミニウム合金をそれぞれ個別に鑄造し、得られた鑄塊に必要なに応じて均質化処理を施し、熱間圧延により芯材用アルミニウム合金と、犠牲材用アルミニウム合金と、ろう材用アルミニウム合金を3層構造とするクラッド材のアルミニウム合金板とする。この後、焼鈍し、続いて冷間圧延により目的の板厚より若干厚い程度の薄板状のアルミニウム合金板を得た後、中間焼鈍を行い、目的の板厚になるように冷間圧延を施すことによりブレージングシートを得ることができる。

均質化処理は550 ~ 600で8 ~ 16時間加熱する条件を選択することができる。また、冷間圧延の段階で400以下の温度に必要な時間加熱後に徐冷する中間焼鈍を施すことが好ましく、中間焼鈍後に最終圧延して目的の板厚のブレージングシートを得ることができる。

#### 【0024】

<ろう付け処理とろう付け後の金属組織>

前記ブレージングシートを用いてろう付け処理を行う場合、580 ~ 610前後の温度に加熱してろう材を溶融させ、所定の時間保持した後、冷却することでろう付けができる。

一例として、ろう付け炉に搬入した後、窒素雰囲気中などの雰囲気において、所定の加熱速度でろう付け温度の600まで加熱後、3分程度ろう付け温度に保持し、その後、-100/分程度の冷却速度で300程度の温度域まで冷却した後、ファンなどを用いて空冷することで室温まで降温し、ろう付けを行うことができる。

#### 【0025】

図3に、Cu: 1.4%以上2.2%以下、Fe: 0.1%以上0.4%以下、Mn: 0.05%未満、Si: 0.05%未満を含有し、Mn+Siの合計量が0.2%未満で

10

20

30

40

50

あるアルミニウム合金のろう付け温度加熱後の金属組織の模式図を示す。また、図4に上述の組成に対し、Mnを多く含むアルミニウム合金のろう付け温度加熱後の金属組織の模式図を示す。

Cu、Fe、Mn、Siの範囲が上述の範囲のアルミニウム合金であるならば、図3の組織に示すようにろう付け後の冷却過程で特異な析出物の生成は見られず、結晶粒30の境界を示す粒界31には特異な析出物が存在しない組織を呈する。

【0026】

これに対し、Mn量の多いアルミニウム合金にあっては図4の組織に示すように、結晶粒32の境界を示す粒界33あるいは結晶粒32の粒内にAl-Mn-Si系金属間化合物34が析出するとともに、粒界33ではAl-Mn-Si系金属間化合物34の近傍にこれに接するようにAl-Cu系金属間化合物35が析出する。

Al-Mn-Si系金属間化合物34はろう付け温度からの冷却過程で500前後の温度を通過する際に析出されるが、更にこの温度範囲から室温まで冷却すると、Al-Mn-Si系金属間化合物34に接するようにAl-Cu系金属間化合物35が析出する。

図4に示すように粒界にAl-Mn-Si系金属間化合物34に加えてAl-Cu系金属間化合物35が析出すると、粒界が優先的に腐食するようになり、粒界腐食感受性が増加する。

このため、本発明で用いる芯材1aに適用するアルミニウム合金においてMnとSiの含有量を低く抑えることが重要であり、前述の範囲にCu含有量とMn含有量とSi含有量を規定することが好ましい。

なお、図3、4に示す結晶粒30、32と金属間化合物34、35はいずれも金属組織をモデル化して簡略化して描いたものである。

【実施例】

【0027】

以下に、本発明の具体的実施例について説明するが、本願発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

半連続鋳造により芯材用アルミニウム合金、犠牲材用アルミニウム合金、およびろう材用アルミニウム合金(JIS4045合金)を鋳造した。得られた芯材用アルミニウム合金鋳塊は585で8時間加熱する均質化処理を行い、犠牲材用アルミニウム合金鋳塊は585で8時間加熱する均質化処理を行った。ろう材用アルミニウム合金鋳塊については均質化処理を行わなかった。

【0028】

なお、ろう材用アルミニウム合金については、上記合金に限定されるわけではなく、JIS4343合金、4047合金、これらの合金にZnを含有する合金、またはMg、Cu、Li等を含有する合金を用いることもできる。

芯材用アルミニウム合金鋳塊の片面に犠牲材用アルミニウム合金鋳塊を他の面にろう材用アルミニウム合金鋳塊を組み合わせて熱間圧延し、3層構造のクラッド材を得た。更に、所定の厚さまで冷間圧延を行い、その後、中間焼鈍を330で4時間行い、最終の冷間圧延により厚さ0.18mmとしてH14調質のクラッド材からなるブレージングシートを作製した。

ブレージングシートのクラッド率は、犠牲材：芯材：ろう材=20%：70%：10%（各材は厚さ比率）とした。ただし、上記クラッド率はこれに限定されるものではなく、例えば、犠牲材のクラッド率を15%や17%にしても良いが、この例では20%とした。

以下の表1に芯材用として用いたアルミニウム合金のサンプルNo.と組成を示し、表2に犠牲材用として用いたアルミニウム合金のサンプルNo.と組成を示す。

【0029】

10

20

30

40

【表 1】

No.	Cu	Fe	Mn	Si	備考
1	1.3	0.29	0.03	0.03	C u 量変量
2	1.4	0.29	0.04	0.02	
3	1.5	0.33	0.03	0.02	
4	1.7	0.30	0.02	0.02	
5	2.0	0.31	0.03	0.03	
6	2.2	0.31	0.04	0.03	
7	2.3	0.30	0.04	0.03	
8	1.6	0.09	0.04	0.03	F e 量変量
9	1.7	0.12	0.03	0.03	
10	1.6	0.19	0.03	0.04	
11	1.7	0.24	0.02	0.02	
12	1.7	0.30	0.04	0.02	
13	1.8	0.36	0.03	0.03	
14	1.8	0.51	0.03	0.04	
15	1.7	0.30	0.03	0.02	M n, S i 変量
16	1.7	0.31	0.02	0.04	
17	1.6	0.28	0.16	0.03	
18	1.6	0.33	0.02	0.17	
19	1.6	0.27	0.09	0.10	
20	1.8	0.34	0.22	0.03	
21	1.7	0.33	0.03	0.24	
22	1.7	0.29	0.19	0.23	
23	1.7	0.31	1.7	0.31	

10

20

30

【 0 0 3 0 】



【表 2】

No.	Zn	Mg	Si	備考
A	2.5	1.5	0.3	Zn量変量
B	3.1	1.6	0.4	
C	4.4	1.4	0.3	
D	5.0	1.5	0.2	
E	5.5	1.6	0.2	
F	6.1	1.5	0.3	
G	6.5	1.3	0.4	
H	7.0	1.4	0.5	
I	7.8	1.8	0.4	
J	5.3	0.4	0.3	Mg量変量
K	5.0	0.9	0.4	
L	5.5	1.2	0.3	
M	5.5	1.5	0.2	
N	5.8	1.8	0.2	
O	6.0	2.4	0.4	
P	6.7	3.0	0.4	
Q	5.9	1.3	0.04	Si量変量
R	5.6	1.4	0.08	
S	5.6	1.5	0.2	
T	5.7	1.5	0.4	
U	5.4	1.5	0.7	

10

20

## 【0031】

得られたブレージングシートに対し以下のようにサンプルを作製し、各試験に供した。

30

## 「ろう付直後強度試験」

作製したブレージングシートを高純度窒素ガス雰囲気中に保持して600 × 3分のろう付相当熱処理（室温から600 まで昇温時間は5～7分）を施したのち、圧延方向と平行にサンプルを切り出し、JIS 13号B試験片を作製し、引張試験を実施して引張強さを測定した。

## 「80 × 7日時効後強度試験」

作製したブレージングシートを高純度窒素ガス雰囲気中に保持して600 × 3分のろう付相当熱処理（室温から600 まで昇温時間は5～7分）を施したのち、80 の雰囲気中で7日間保持したサンプルを圧延方向と平行に切り出し、JIS 13号B試験片を作製し、引張試験を実施して引張強さを測定した。80 に加熱するのは、ラジエータなどの自動車用熱交換器において、通常使用状態において80 程度に加熱されるので、その環境における強度を把握することを目的とする。

40

## 【0032】

## 「粒界腐食感受性試験」

ろう付熱処理後のサンプルから15 × 70 mmの寸法に切り出し、50 のNaOHによりろう材と犠牲材を溶解し、芯材表面を露出させたサンプルについて、Cl<sup>-</sup> : 300 ppm、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 100 ppmを含む水溶液中で電流密度：0.5 mA/cm<sup>2</sup>で24時間保持の定電流アノード溶解試験を実施した。腐食試験後のサンプルを沸騰させたリン酸クロム酸混合溶液に浸漬して腐食生成物を除去した後、溶解部の断面観察を実施して粒界腐食感受性を評価した。定電流アノード溶解試験を実施するのは、金属を積極的に溶

50

解させていずれの位置から金属が溶解してゆくのか観察するためであり、腐食の模擬テストと評価できるためである。

【0033】

「耐ろう侵食性試験（エロージョン深さ測定試験）」

作製した材料を高純度窒素ガス雰囲気中に保持し、600 × 3分のろう付相当熱処理（室温から600 まで昇温時間は5～7分）を施した。ろう付相当熱処理を実施したサンプルを樹脂埋めし、圧延方向平行断面を鏡面研磨し、パーカー氏液で組織を現出後、光学顕微鏡で観察してろう侵食深さを測定した。

図5に試験後のサンプルの断面組織写真を示すが、表面部分に鎖線で挟まれた矢印で示す範囲がろう浸食深さを示す。

10

【0034】

「内部耐食性測定試験（腐食深さ測定試験）」

ろう付熱処理後のサンプルから30 × 40 mmのサンプルを切り出し、犠牲材側について、 $Cl^-$  : 195 ppm、 $SO_4^{2-}$  : 60 ppm、 $Cu^{2+}$  : 1 ppm、 $Fe^{3+}$  : 30 ppmを含む水溶液中で80 × 8時間 室温 × 16時間のサイクルで浸漬試験を8週間実施した。腐食試験後のサンプルを沸騰させたリン酸クロム酸混合溶液に浸漬して腐食生成物を除去した後、最大腐食部の断面観察を実施して腐食深さを測定した。

【0035】

以上の試験の測定結果を以下の表3、表4に示す。

なお、表3、表4に示す「ろう付直後引張強さ」について、 : 160 MPa以上、 : 150～159 MPa、 : 140～149 MPa、 x : 139 MPa以下の基準で識別した。

20

表3と表4に示す「80 × 7日時効後引張強さ」について、 : 230 MPa以上、 : 220～229 MPa、 : 210～219 MPa、 x : 210 MPa以下の基準で識別した。

表3と表4に示す「粒界腐食感受性」について、 : 試験後の溶解面積 : 粒内のみ、 : 試験後の溶解面積 : 粒内 > 粒界、 : 試験後の溶解面積 : 粒内 粒界、 x : 試験後の溶解面積 : 粒界のみ、の基準で識別した。

【0036】

表3と表4に示す「耐ろう侵食性（エロージョン深さ）」について、 : 55 μm以下、 : 56～80 μm、 x : 81 μm以上の基準で識別した。

30

表3と表4に示す「内部耐食性（腐食深さ）」について、 : 35 μm以下、 : 36～50 μm、 : 51～100 μm、 x : 101 μm以上の基準で識別した。

表3と表4に示す「総合評価」において、 : エロージョン深さ以外の項目が以上、かつエロージョン深さが 以上のもの（全ての項目が最高評価のもの）、 : 全ての項目が 以上のもの、 : 全ての項目が 以上のもの、 x : いずれかの項目に x があるものの基準で識別した。

【0037】

【表 3】

No.	芯材	犠牲材	ろう付直後 引張強さ (MPa)	80℃×7日時効後 引張強さ (MPa)	粒界腐食 感受性	耐ろう侵食性 (エロージョン深さ)	耐食性 (腐食深さ)	総合評価
1	1	E	134 ×	203 ×	○○○	40 μm ○○	29 μm ○○○	×
2	2	E	140 ○	212 ○	○○○	44 μm ○○	26 μm ○○○	○
3	3	E	151 ○○	221 ○○	○○○	48 μm ○○	27 μm ○○○	○○
4	4	E	160 ○○○	230 ○○○	○○○	51 μm ○○	30 μm ○○○	○○○
5	5	E	167 ○○○	234 ○○○	○○	54 μm ○○	49 μm ○○○	○○
6	6	E	172 ○○○	238 ○○○	○	69 μm ○	75 μm ○	○
7	7	E	178 ○○○	240 ○○○	×	82 μm ×	82 μm ○	×
8	8	M	138 ×	209 ×	○○○	46 μm ○○	30 μm ○○○	×
9	9	M	148 ○	216 ○	○○○	48 μm ○○	27 μm ○○○	○
10	10	M	154 ○○	223 ○○	○○○	49 μm ○○	25 μm ○○○	○○
11	11	M	161 ○○○	230 ○○○	○○○	50 μm ○○	34 μm ○○○	○○○
12	12	M	160 ○○○	230 ○○○	○○○	55 μm ○○	34 μm ○○○	○○○
13	13	M	162 ○○○	234 ○○○	○○○	55 μm ○○	76 μm ○	○
14	14	M	165 ○○○	235 ○○○	○○	53 μm ○○	108 μm ×	×
15	15	S	160 ○○○	232 ○○○	○○○	50 μm ○○	34 μm ○○○	○○○
16	16	S	160 ○○○	231 ○○○	○○○	51 μm ○○	32 μm ○○○	○○○
17	17	S	162 ○○○	230 ○○○	○○	59 μm ○	27 μm ○○○	○
18	18	S	161 ○○○	230 ○○○	○○	62 μm ○	28 μm ○○○	○
19	19	S	161 ○○○	231 ○○○	○○	67 μm ○	33 μm ○○○	○
20	20	S	165 ○○○	231 ○○○	×	82 μm ×	30 μm ○○○	×
21	21	S	162 ○○○	232 ○○○	×	89 μm ×	30 μm ○○○	×
22	22	S	162 ○○○	229 ○○	×	88 μm ×	31 μm ○○○	×
23	23	S	176 ○○○	208 ×	×	91 μm ×	32 μm ○○○	×

10

20

30

【 0 0 3 8 】

【表 4】

No.	芯材	犠牲材	ろう付直後 引張強さ (MPa)	80℃×7日時効後 引張強さ (MPa)	粒界腐食 感受性	耐ろう侵食性 (エロージョン深さ)	耐食性 (腐食深さ)	総合評価
24	4	A	161 ○○○	231 ○○○	○○○	50 μm ○○	150 μm ×	×
25	4	B	160 ○○○	231 ○○○	○○○	50 μm ○○	60 μm ○	○
26	4	C	162 ○○○	231 ○○○	○○○	51 μm ○○	38 μm ○○	○○
27	4	D	160 ○○○	232 ○○○	○○○	49 μm ○○	34 μm ○○○	○○○
28	4	E	161 ○○○	230 ○○○	○○○	50 μm ○○	31 μm ○○○	○○○
29	4	F	160 ○○○	230 ○○○	○○○	50 μm ○○	32 μm ○○○	○○○
30	4	G	160 ○○○	231 ○○○	○○○	53 μm ○○	40 μm ○○	○○
31	4	H	161 ○○○	231 ○○○	○○○	52 μm ○○	60 μm ○	○
32	4	I	160 ○○○	231 ○○○	○○○	50 μm ○○	180 μm ×	×
33	4	J	155 ○○	197 ×	○○○	52 μm ○○	35 μm ○○○	×
34	4	K	155 ○○	211 ○	○○○	48 μm ○○	32 μm ○○○	○
35	4	L	156 ○○	222 ○○	○○○	51 μm ○○	30 μm ○○○	○○
36	4	M	160 ○○○	230 ○○○	○○○	47 μm ○○	27 μm ○○○	○○○
37	4	N	162 ○○○	236 ○○○	○○○	50 μm ○○	30 μm ○○○	○○○
38	4	O	161 ○○○	243 ○○○	○○○	64 μm ○	33 μm ○○○	○
39	4	J	160 ○○○	249 ○○○	○○○	84 μm ×	32 μm ○○○	×
40	4	Q	161 ○○○	207 ×	○○○	49 μm ○○	32 μm ○○○	×
41	4	R	161 ○○○	219 ○	○○○	50 μm ○○	28 μm ○○○	○
42	4	S	162 ○○○	231 ○○○	○○○	52 μm ○○	33 μm ○○○	○○○
43	4	T	160 ○○○	242 ○○○	○○○	59 μm ○	31 μm ○○○	○
44	4	U	160 ○○○	248 ○○○	○○○	82 μm ×	33 μm ○○○	×

10

20

## 【0039】

30

表3と表4に示す結果から、Cu：1.4%以上2.2%以下、Fe：0.1%以上0.4%以下、Mn：0.05%未満、Si：0.05%未満を含有するアルミニウム合金からなる芯材と、Zn：3.0%以上7.0%以下、MnおよびSiの合計値を0.2%未満の範囲含有するアルミニウム合金からなる犠牲材をクラッドしたブレージングシートは、ろう付け後引張り強さ、時効後の引張り強さが高く、粒界腐食感受性が低いので耐食性に優れ、エロージョン深さが浅く、耐食性にも優れた特徴を有する。

## 【0040】

表1のNo.1~7の試料は、Cuの含有量を変量して作製した芯材試料である。No.1の試料はCu下限未満、No.2~6の試料は請求項で規定したCu：1.4%以上2.2%以下の範囲、No.3の試料はより好ましい範囲、No.4の試料はさらに好ましい範囲、No.5の試料はより好ましい範囲の試料であり、No.6の試料はCu上限超えの試料である。

40

表1のNo.8~14の試料は、Feの含有量を変量して作製した芯材試料である。No.8の試料はFe下限未満、No.9~13の試料は請求項で規定したFe：0.1%以上0.4%以下の範囲、No.10はより好ましい範囲、No.11はさらに好ましい範囲、No.12はさらに好ましい範囲の試料であり、No.14の試料はFe上限超えの試料である。

表1のNo.15~23の試料は、Mn、Siの含有量を変量して作製した芯材試料である。No.15、16の試料はさらに好ましい範囲の試料、No.17~19の試料はMnとSiの合計量が0.2%未満であるが、MnとSiの個々の含有量のどちらか一方あ

50

るいは両方が0.05%を超える試料、No.20～22の試料はMnとSiの合計量が0.2%を超える試料である。

【0041】

表2のNo.A～Iの試料は、Znの含有量を変量して作製した犠牲材試料である。No.Aの試料はZn下限未満、No.B～Hの試料は請求項で規定したZn：3.0%以上7.0%以下の範囲、No.Cの試料はより好ましい範囲、No.D、E、Fの試料はさらに好ましい範囲、No.Gの試料はより好ましい範囲の試料であり、No.Iの試料はZn上限超えの試料である。

表2のNo.J～Pの試料は、Mgの含有量を変量して作製した犠牲材試料である。No.Jの試料はMg下限未満、No.K～Oの試料は請求項で規定したMg：0.5%以上2.5%以下、No.Lはより好ましい範囲、No.Mはさらに好ましい範囲、No.Nはさらに好ましい範囲の試料であり、No.Pの試料はMg上限超えの試料である。

表2のNo.Q～Uの試料は、Siの含有量を変量して作製した犠牲材試料である。No.Qの試料はSi下限未満、No.R～Tの試料は、請求項で規定した、0.05%以上0.5%以下の範囲の試料である。また、No.Uの試料はSi量が上限の0.5%を超える試料である。

【0042】

表3と表4に示す結果から、芯材のCu含有量については、Cu：1.4%以上2.2%以下の範囲であっても、下限を1.5%、上限を2.1%とすることが望ましく、さらには、下限を1.6%、上限を2.0%とすることがより望ましいことが分かる。

芯材のFe含有量については、Fe：0.1%以上0.4%以下の範囲であっても、下限を0.20%、上限を0.38%とすることが望ましく、さらには、下限を0.25%、上限を0.35%とすることがより望ましいことがわかる。

芯材のMn、Si含有量については、Mn+Siの合計量が0.2%未満の範囲であっても、合計量1.5%未満が望ましく、合計量0.10%未満とすることが更に望ましいことがわかる。また、芯材のMn量とSi量について、個々に0.05%未満であることが更に好ましい範囲であることがわかる。

【0043】

犠牲材のZn含有量については、Zn：3.0%以上7.0%以下の範囲内であっても、下限を4.0%上限を7.0%とすることが望ましく、さらには下限を4.8%、上限を6.8%とすることがより望ましいことがわかる。

犠牲材のMg含有量については、Mg：0.5%以上2.5%以下の範囲であっても、下限を0.8%、上限を2.3%とすることが望ましく、さらには下限を1.0%、上限を2.0%とすることがより望ましいことがわかる。

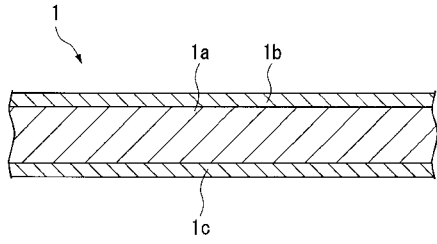
犠牲材のSi含有量については、0.05%以上0.5%以下の範囲であっても、下限を0.08%、上限を0.4%とすることが望ましく、さらには下限を0.1%、上限を0.3%とすることがより望ましいことがわかる。

【符号の説明】

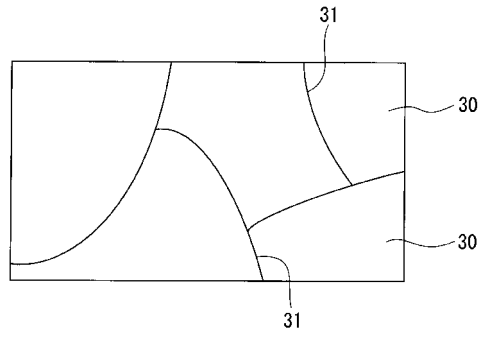
【0044】

1…ブレージングシート、1a…芯材、1b…ろう材、1c…犠牲材、10…チューブ、20…熱交換器、30、32…結晶粒、31、33…粒界、34…AlMnSi系化合物、35…AlCu系化合物。

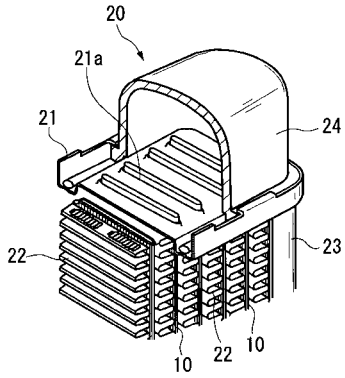
【 図 1 】



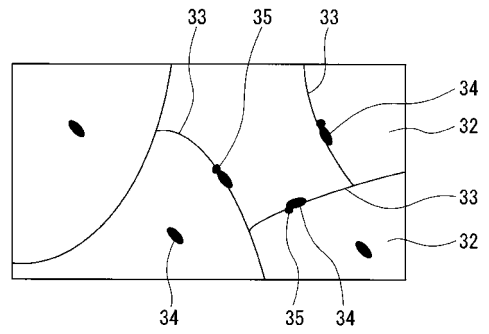
【 図 3 】



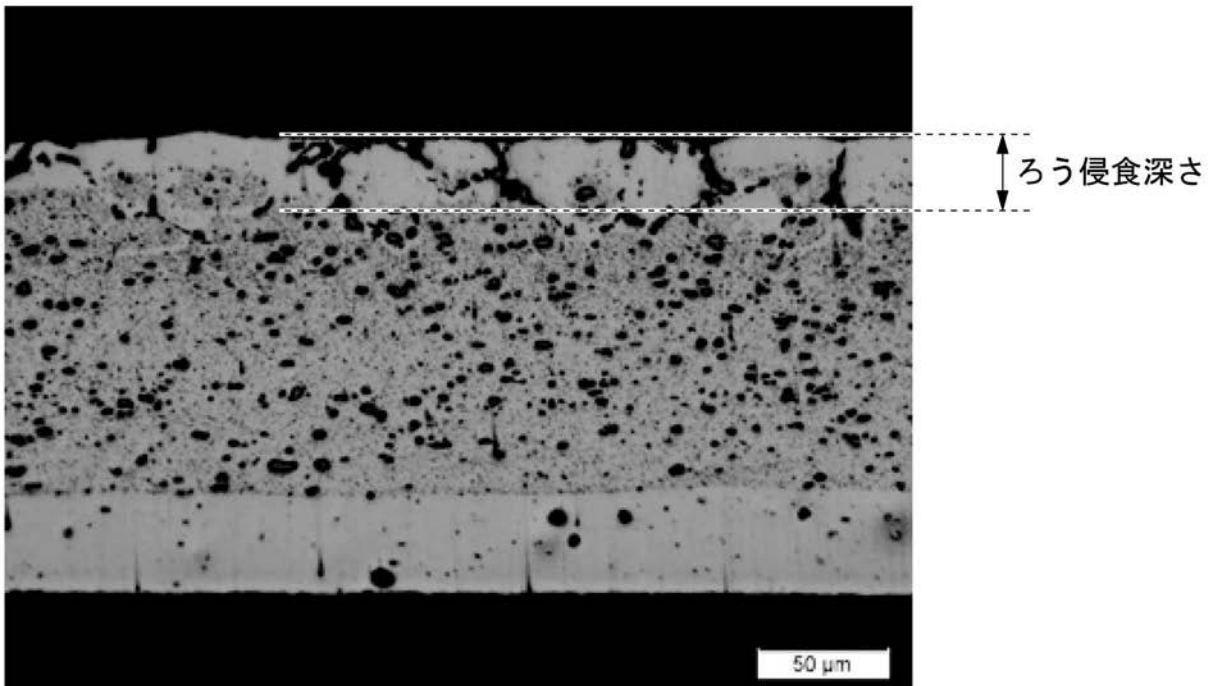
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 2 3 K 1/19 (2006.01)</b>	C 2 2 C 21/00	E
<b>F 2 8 F 21/08 (2006.01)</b>	B 2 3 K 1/00	3 3 0 H
B 2 3 K 35/40 (2006.01)	B 2 3 K 1/19	D
B 2 3 K 101/14 (2006.01)	B 2 3 K 1/00	S
B 2 3 K 103/10 (2006.01)	F 2 8 F 21/08	A
	B 2 3 K 35/40	3 4 0 J
	B 2 3 K 101:14	
	B 2 3 K 103:10	

(72)発明者 黒田 周

静岡県裾野市平松 8 5 番地 三菱アルミニウム株式会社富士製作所内