

特集 小型・軽量アルミニウム合金製熱交換器用 低Siろう犠材チューブの開発*

Development of a New Low-Silicon Brazing Alloy with Enhanced Corrosion Protection for Aluminum-alloy Heat Exchanger tubes

手島聖英 杉浦慎也 根倉健二 長谷川恵津夫
 Shohei TESHIMA Shinya SUGIURA Kenji NEGURA Etsuo HASEGAWA

大河内隆樹 田中宏和
 Takaki OKOCHI Hirokazu TANAKA

It is required for the aluminum tube material for automotive heat exchangers to have two functions, brazability and corrosion resistance. The new aluminum clad material that achieves the both two functions with a single liner (a New Low-Silicon Brazing Alloy with Enhanced Corrosion Protection) has been developed while the two functions are conventionally applied by two different liners (braze liner and sacrificial liner). The new material was applied to GIC (Global Inner-fin Condenser). Production of GIC started in April 2012 in Japan and expanded to the other global regions, Europe for instance, in February 2014.

Key words : Aluminum , Heat Exchanger , Brazing , Corrosion resistance , Tube , Silicon , Zinc

1. はじめに

近年、世界的に環境問題への関心が高まり、省エネ・省資源等の環境保護への取組みが求められている。自動車業界ではその流れを受け、燃費規制・排ガス規制が強化されつつある。それに伴い自動車用部品である熱交換器も、自動車の軽量化・燃費向上に貢献すべく、小型・軽量・高性能化の開発¹⁾が進められている。

弊社は業界のトップランナーとして、自動車用熱交換器の高性能・軽量化を追求し、従来製品に対し放熱性能と品質（ろう付性、耐食性）を維持しつつ、30%の小型化（製品巾16mm→11mm）と20%の軽量化を実現する新型コンデンサ（GIC: Global Inner-fin Condenser）を開発した（Fig. 1参照）。

新型コンデンサでは、小型・軽量化を実現しつつ放熱性能と品質を維持するため、製品構造と材料に新しい技術を導入した。特に材料においては、製品構造の変化に伴いチューブ表面でろう付性と耐食性の機能を両立することが必要だった。

そこで、“ろう材は流れるもの”という固定概念を打ち破り“流させないろう材”という新たな発想で合

金設計した結果、ろう付性と耐食性という2つの機能を、表層1層で実現する低Siろう犠材チューブ²⁾を開発した（Fig. 2参照）。

本報では、この低Siろう犠材チューブの実用化に関する材料技術開発について報告する。

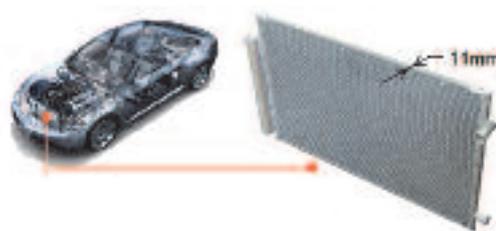


Fig. 1 New model condenser (GIC)

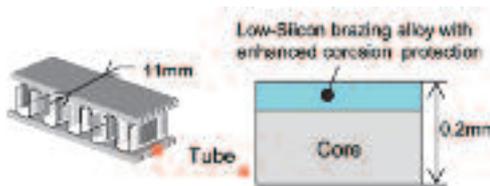


Fig. 2 New development material

*一般社団法人 軽金属学会の第48回小山田記念賞を受賞（2013.11.9）
 一般社団法人 軽金属学会の了解を得て、「軽金属 第64巻 第4号（2014）,150-156」より一部加筆して転載

2. 自動車用熱交換器の構造と製法

Fig. 3に熱交換器の構成部品と代表的な製造工程を示す。熱交換器は、チューブ内部を通過する冷媒から熱を奪い、フィンを通じて大気に放熱することが基本的な機能である。したがって、冷媒の通路となるチューブ、熱交換させるためのフィン、これらを保持するためのタンク、サイドプレートから構成される。これらの部品は通常コイル材で供給され、ロール成形またはプレス加工により部品に加工される。その後、各部材を組付け、フラックスを塗布しろう付される。

ろう付法は、NB法（Non-corrosion flux Brazing or Nocolok flux Brazing）と呼ばれる不活性ガス雰囲気ろう付であり、 $KAlF_4$ を主成分とするフラックスを用い窒素雰囲気中で $600^{\circ}C$ に加熱される。その結果、溶融したろう材が必要部位に流動し接合される。

主な接合箇所は、フィンとチューブ、チューブとタンクであり、1台中に数万箇所ある接合部が同時に接合される。複雑な多数の接合箇所を同時にろう付するため、熱交換器用材料には、ろう材を熱間圧延でクラッドしたブレージングシートが用いられている。

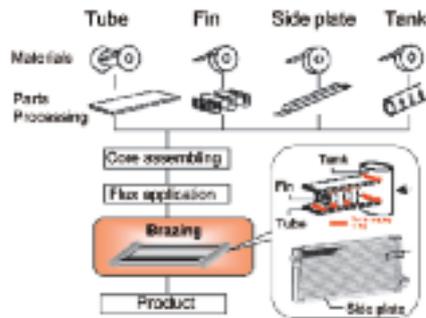


Fig. 3 Process of manufacture of heat exchangers and Braze positions

3. 新型コンデンサの開発コンセプト

今回の対象製品である新型コンデンサ（GIC）は、軽量化と高性能化を実現するために、次のようなコンセプトで開発を進めた。軽量化に対し、主要部品であるチューブとフィンの中を従来の16mmから11mmにすることで、30%の薄巾化と20%の軽量化を狙った。但し、同一構造で薄巾化した場合放熱性能が8%低下するため、高性能化が必要だった。そのため、フィンの放熱特性向上とチューブの熱伝導性向上を図った。

前者については形状変更（ルーバピッチの微細化）と材質変更（ろう材レスの高熱伝導ベアフィン）をす

ることで、後者についてはチューブの形状変更（冷媒流路のピッチ微細化）と製法変更（押出チューブをインナーフィンろう付チューブに変更）することで8%高性能化が可能と試算され、このコンセプトで開発を進めた。

新型コンデンサのコンセプトを実現するためには、材料としてろう材レスの高熱伝導ベアフィンの採用が不可欠だった。またその場合、ろう材がチューブ表面に設置されるため、現行品に対し大幅な材料変更が必要となった（Fig. 4参照）。

コンデンサでは外部の要求特性として、ろう付性と耐食性が必要である。現行品ではフィンのろう材でチューブをろう付し、チューブ表面のZn拡散層でチューブを防食するというように、2部品で2つの機能（ろう付性と耐食性）を分離していた。しかし、開発品ではフィンにろう材が無いため、チューブ表面でろう付性と耐食性の2つの機能を両立する必要があった。そのため、現状と異なる新たなチューブ材料の開発が必要となった。

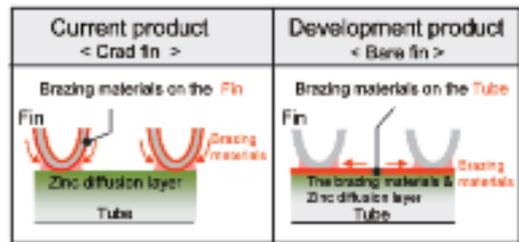


Fig. 4 Change of the materials constitution (change of the braze materials setting area)

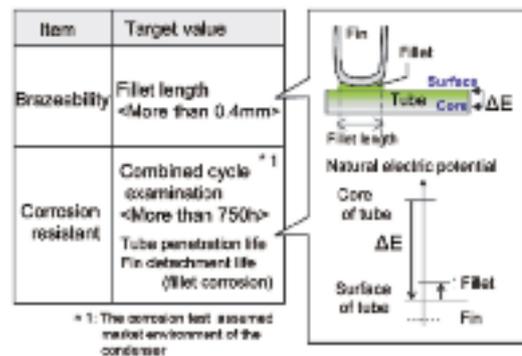


Fig. 5 Target value of tube materials development and Thinking way of the corrosion-resistant securing

チューブ材開発の目標値をFig. 5に示す。ろう付性として、放熱性能とフィン接合部の強度を確保するため、フィレット長さ0.4mm以上が必要である。また耐食性として、チューブが腐食し貫通すると内部の冷媒が流出し放熱機能がなくなる。そのため、チューブの

腐食による貫通寿命は複合サイクル試験にて750h以上と設定した。また加えて、フィン接合部であるフィレットが早期に腐食すると、フィンが剥離し放熱性能低下とフィン接合部の強度不足となるため、フィン剥離寿命も複合サイクル試験にて750h以上とした。なおこの複合サイクル試験は、コンデンサの市場環境を想定した弊社独自の試験方法である。液組成はCl⁻とSO₄²⁻を含むpH3の液であり、噴霧→乾燥→湿潤を50℃で繰り返す腐食試験法である。

これらチューブ貫通とフィン剥離の耐食性を確保するためには、材料が持つ自然電極電位（以下自然電位と称す）がFig. 5に示すようなバランスになっていることが重要である。なお本報の自然電位は、参照電極にAg/AgCl（飽和KCl液中）、対極に白金電極を用い、酢酸でpH3に調整した5%NaCl液中で測定した値を用いた。

チューブの貫通防止のためには、チューブ表面の自然電位をチューブ芯材に対し卑とし、所定の電位差を確保することが重要である。また、フィン剥離防止のためには、接合部であるフィレットの自然電位をチューブ表面に対し貴とすることが重要である。この電位バランスを確保するためには、添加元素の濃度が重要である。特にアルミニウム合金製の熱交換器用材料の場合、Zn濃度を適正化することが重要である。

	Surface materials with two liners	Surface material with one liner	
		Surface liner & Brazing materials powder	Brazing liner including zinc
Materials constitution			
Brazability	○	△ - ○	△ - ○
Corrosion resistant	○	△ - ○	△ - ○
Cost	X (two liners)	X (powdery application)	○ (one liner)

Fig. 6 Potential comparison according to materials constitution

3.1 チューブ材の材料構成

材料構成選定の考え方をFig. 6に示す。チューブ表面でろう付性と耐食性を両立するためには、それぞれの機能を有する材料をチューブ表面に設置する必要がある。

通常考えられるのは2つの機能を分離した表層2層材である。この構成の場合、2層を設置するため2種類の鋳塊が必要であり、かつ、熱間合わせ圧延の製造も難しいため、コストアップが予想される。そのため、表層1層材で実現する方法に着目し、“ろう材を後工程

で塗布する方法”と“ろう材と耐食性の機能を両立する材料を1層で実現する方法”を候補とした。

前者のろう材塗布はろう材を供給する粉末が高く、塗布設備も必要であることからコストアップが予想されるため、低コスト化の可能性の高いZn入りろう材を基本に材料開発を進めた。

3.2 従来技術の問題点

Zn入りろう材の成分選定に当たり、既存ろう材³⁾をベースにZnを添加し、問題点の抽出を行った。ろう材は通常の熱交換器で一般的に使用されているBA4045（Al-10Si）をベースとし、電位を卑化し芯材との電位差を確保するためにZnを4wt%添加したAl-10Si-4Znを用い評価した。

Fig. 7に評価方法を示す。チューブ2本とフィン1本からなる熱交換器の基本形状をテストピースとし、600℃×6分間、窒素ガス雰囲気の中ろう付炉で加熱し、ろう付性と耐食性を評価した。またその際に、犠材とろう材を別々に設置した2層材を比較対象とし同時に評価した。

評価結果をFig. 8に示す。Zn入りろう材はろう付性目標を満足するものの、耐食性目標を満足しなかった。その腐食状況はFig. 9に示すように、目標750hに対し500hでチューブが早期に腐食し貫通したとともに、フィン接合部であるフィレットも腐食しフィンが剥離した。

腐食試験前のろう付後品のZn濃度をEPMA分析により調査した結果をFig. 10に示す。Zn入りろう材には当初4mass%のZnが添加されていた。しかしろう付後にはチューブ表面のZn濃度が1mass%まで減少していたとともに、フィレット部では3mass%になっていることも判った。また、その自然電位を測定した結果、チューブ表面とチューブ芯材の電位差がΔ50mVと小さいことが判った。

一方、同時に比較評価し、耐食性が良好だった2層材は、Zn濃度がチューブ表面で2mass%、フィレット部で2mass%と均一であり、かつ、チューブ表面とチューブ芯材の電位差がΔ100mVと大きいことが判った。

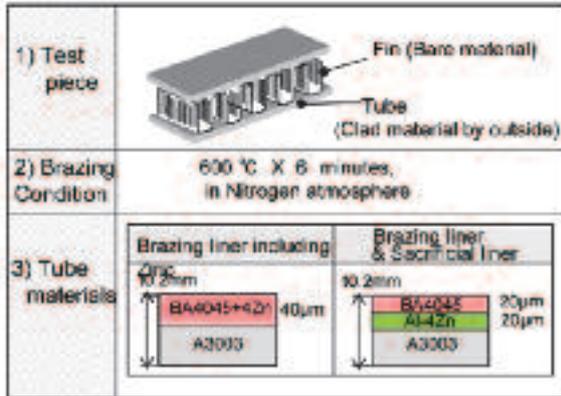


Fig. 7 Evaluation method of Brazing materials including Zinc

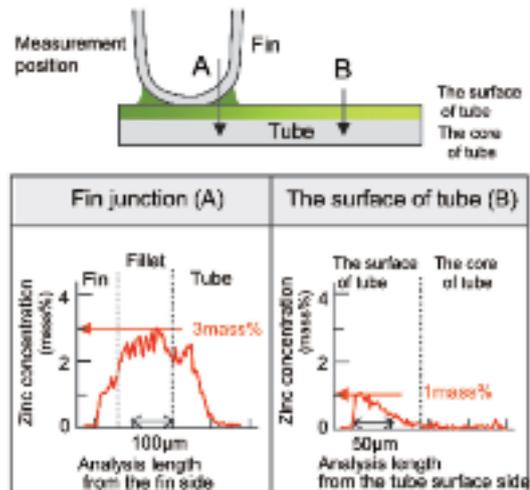


Fig. 10 Zinc analysis (EPMA) before the corrosion examination

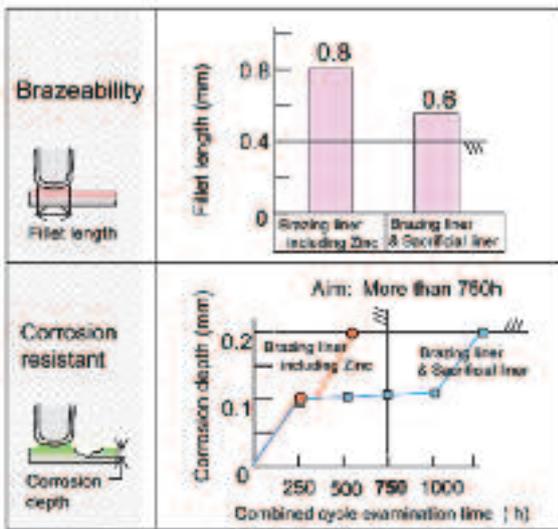


Fig. 8 Evaluation result of Brazing materials including Zinc

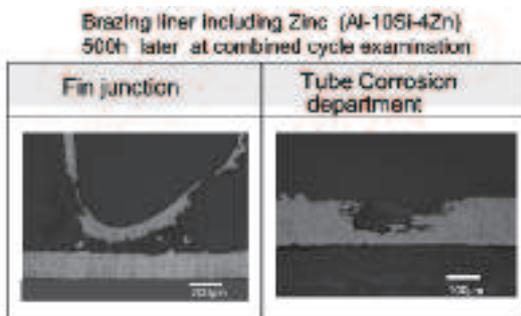


Fig. 9 Section observation after the corrosion examination

以上の結果を基に、Zn入りろう材のZn濃度が不均一となり電位差がとれなかった原因について考察した。Fig. 11にZn拡散とろう材の溶融挙動の模式図を示す。Znは400°C以上になると芯材へ拡散し、ろう材が溶融する前（～577°C）にチューブ表面からチューブ芯材に向かって濃度勾配をもっている。その後、ろう材が溶融（577°C以上）すると、表層の高濃度のZnがろう材とともにフィン接合部に流動する。その結果、フィレット部にはZnが濃化し、チューブ表面のZn濃度が低下した可能性が高い。

そこで、ろう付前後のろう材厚さを測定したところ、ろう付前に40 µmあったろう材層が、ろう付後には12 µmしか残存してなかった。つまり、高濃度Znを含む28 µmのろう材が、フィレット部に流動していると算出された。このろう材の流動により、表層の高濃度Zn層がなくなり、初期に4mass%だったZnがろう付後には1mass%まで低下したと考えられる。

また、Zn濃度と自然電位には相関がある。Fig. 12に示すように、ろう付後のZn濃度が1mass%の場合、チューブ表面は-680mV（=電位差50mV）であり、当初狙っていた-730mV（=電位差100mV）より貴となり、チューブ表面とチューブ芯材の間に十分な電位差を確保できなかった。その結果、チューブ表面の犠牲防食効果が発揮されず、早期にチューブ貫通に至ったと考える。さらにフィレット部についてはZnが濃化した結果、チューブ表面よりも電位が卑となり電位の低いフィレットが優先的に腐食しフィン剥離に至ったと考える。

これらZn濃度の不均一、電位バランスの悪化の原因はろう材の流動（ろう流れ）に関係するものである。

材料技術

そのため問題を解決するためには、ろう流れを抑制しチューブ表面とフィレット部で均一なZn濃度となる新たな着想が必要と考えた。

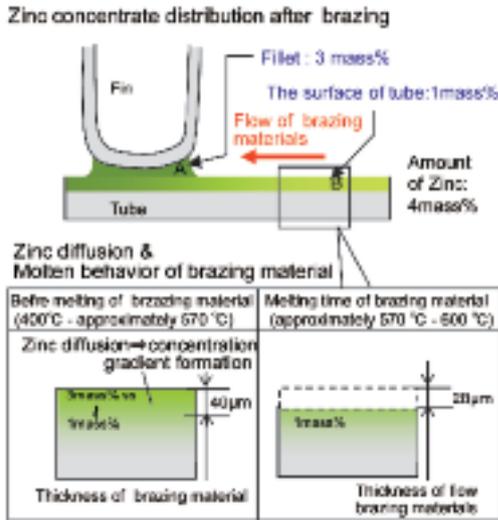


Fig. 11 The reason of Zinc density distribution after braze

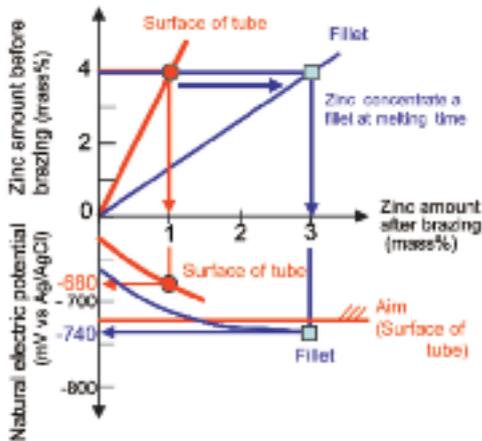


Fig. 12 Relations of the Zinc density and the natural electric potential (Before braze and after braze)

3.3 新たな着想

Fig. 13に材料開発の新たな考え方を今までの考え方と比較して示す。従来の考え方は、ろう材にZnを添加しろう付性と耐食性の両立を狙っていた。しかし、既存ろう材は100%溶融させ接合部に流動させることが前提であったため、JISにあるような既存ろう材にZnを添加しても解決が困難と考えた。そこで発想を変え、“ろう材は流れるもの”という固定概念を破り、“流れにくいろう材”という新たな発想で材料開発を推進した。

この発想で開発する場合の課題は、“流れにくいろう材の可能性検討”，“少ないろう材でフィンのフィレットを形成するための“ろう付性確保の検討”，“均一なZn濃度分布確保の検討”，“電位バランスの確認”である。

そこで、上記課題について検討を行った。

4. 低Siろう犠材の開発

4.1 流れにくいろう材の可能性検討

Fig. 14にAl-Si状態図の600℃付近の拡大図を示す。既存の一般的なJISろう材はBA4343 (Al-7.5Si), BA4045 (Al-10Si), BA4047 (Al-12Si) の3種類である。これらはろう付性を重視した流れやすいろう材である。特にSi量が9mass%以上の場合、ろう付温度600℃にて液相率が100%となるため、すべて溶融する。これに対し、Si量を3~5mass%まで低減した場合には、液相率が50%以下に減少するため、流動ろう材が減少し、残存ろう材を増加させることが可能と考えた。但し、液相率と流動量に関する定性的な報告はされているが、定量的な報告がない。そこで、Si量と流動量の関係を明確化し、ろう材の流動を抑制できるかを確認した。



Fig. 13 “New idea” to equalize Zinc density distribution after braze

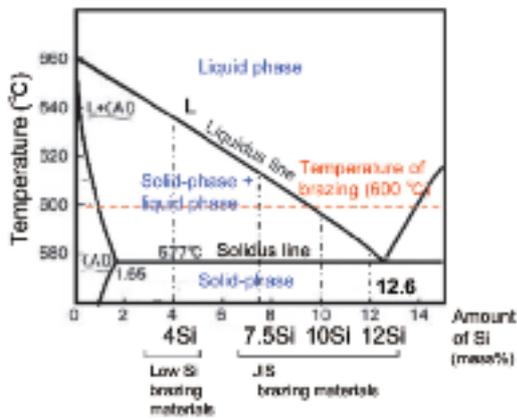


Fig. 14 Al-Si phase diagram (around 600 degrees celsius expansion)

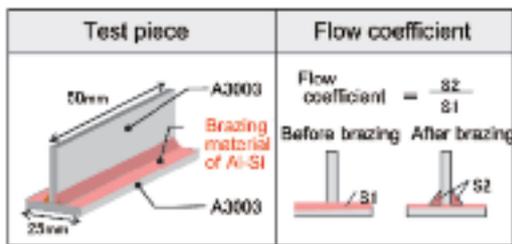


Fig. 15 Evaluation method of the braze materials fluidity

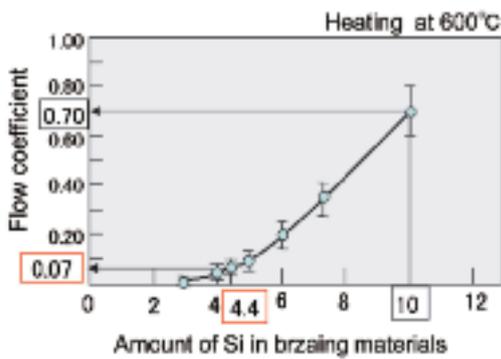


Fig. 16 Evaluation result of the braze materials fluidity

Fig. 15に示す逆T字型のテストピース⁴⁾を用い、ろう付後のフィレット面積S2をろう付前のろう材面積S1で割った値を流動係数と定義し、流動性を表す指標とした。その結果、Fig. 16に示すようにSi量の低下とともに流動係数は低下し、4.4mass%の低Siろう材を用いることで、10mass%Siに対し1/10 (0.70→0.07) までろう材の動きを抑制できることが判った。

また、ろう材表面の熔融及び凝固状態をビデオ観察し、その代表写真をFig. 17に示す。Al-10Siろう材ではろう付前に表面からSi粒が多く観察され (Fig. 17の黒点部)、ここを起点に表面全体が熔融し、ろう付後には表面全体に凹凸が見られた。一方、低SiのAl-4.4Siろう材では、Si粒の起点が少なく表面の一部が熔融したのみで、ろう付後の表面に未熔融だった証である平坦部 (Fig. 17の白色部) が多く見られた。

4.2 ろう付性確保の検討

低Siろう材では、未熔融の箇所が存在するため、設置したろう材量に対し流動するろう材量が大幅に減少する。そのため、ろう付性確保のためには、必要なフィレット長さを確保できるろう材量の選定が必要である。フィレット形成に必要なろう材量を算出するに当たり、新たな指標として有効ろう材量を定義し検討を進めた。有効ろう材量は、ろう付前の断面におけるろう材面積 (ろう材厚さ×ろう材設置長さ) に前述の流動係数を掛けて算出することで定義した。この有効ろう材量が、フィンのフィレット形成に必要なろう材量以上あれば、ろう付性を確保することが可能である。

そこで、ろう材厚さと有効ろう材量の関係を求め、事前に必要フィレット長さを確保可能なろう材厚さを算出した。その結果、ろう材厚さを30 μm以上設置すれば、必要フィレット長さ0.4mm以上を確保できるこ

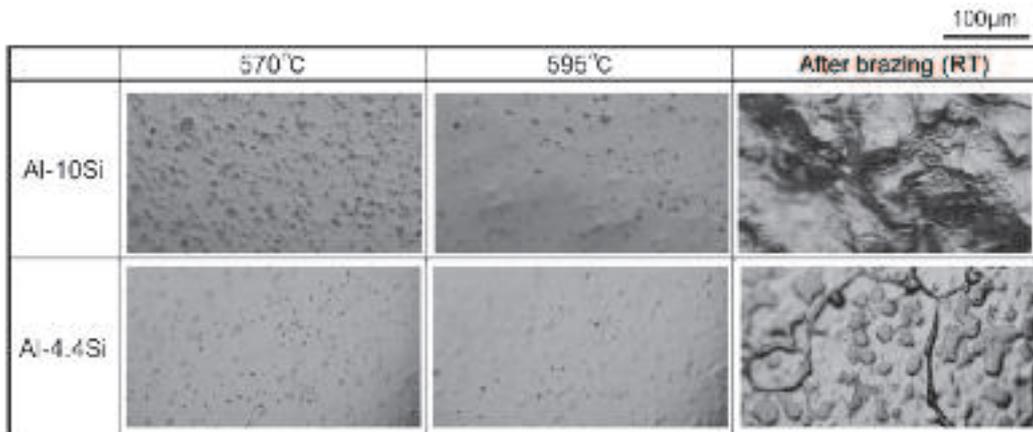


Fig. 17 Observation of the molten and solidification state of the braze materials surface

材料技術

とが判った。その結果に基づき、前述のFig. 7に示したフィンとチューブを組合せたテストピースでろう付性評価を行った。その結果をFig. 18に示す。Al-4.4Siの低Siろう材にて、ろう材厚さ20 μ mの場合フィレット長さ目標を未達であるが、ろう材厚さを40 μ mとすることで、必要フィレット長さ目標0.4mm以上を満足できることを確認した。

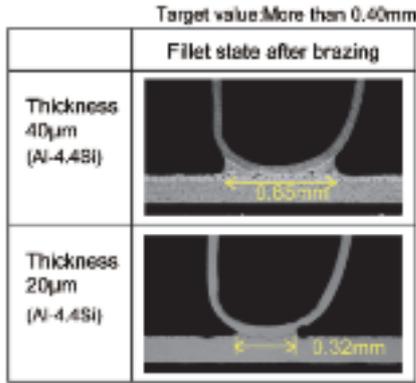


Fig. 18 Evaluation result of the brazability

4.3 均一なZn濃度分布確保の検討

耐食性を確保するためには、チューブ表面に必要なZn濃度（2mass%）を確保でき、フィレットに過剰なZnの濃化を避けることが必要である。そこで、前述の低Siろう材（Al-4.4Si）にて、ろう付後のチューブ表面に2mass%のZn濃度を確保できる条件をシミュレーションで検討した。

ろう付後のチューブ表面におけるZn拡散状態は、式(1)に示すFickの第2法則に基づき算出できる。

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \quad \dots \text{式 (1)}$$

[D: 拡散係数, c: 濃度, t: 時間, x: 距離]

但し今回の場合は、ろう材溶融後に表面ろう材の一部が流動し、表面Zn濃度が低下することを考慮する必要がある。そこでその事象を考慮したシミュレーションを用い、最適な添加Zn量の算出を試みた。その結果、Fig. 19に示すようにAl-4.4Siに4mass%のZnを添加すれば、ろう付後のチューブ表面に2mass%のZn濃度を確保できると算出できた。

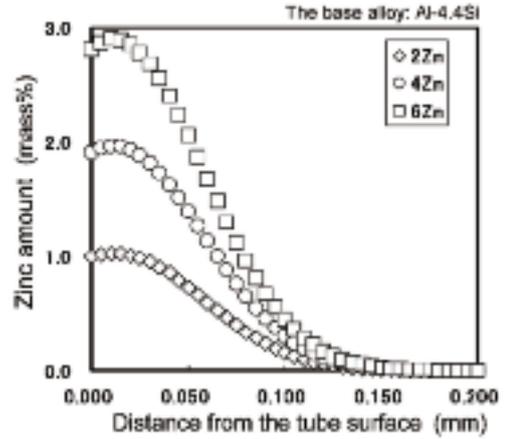


Fig. 19 Zinc diffusion simulation result of the tube surface

この結果を基に、前述のFig. 7に示したフィンとチューブを組合せたテストピースを用い検証を行った。Fig. 20にろう付後断面のZn濃度分布をEPMAで分析した結果を示す。Al-4.4Si-4Znのチューブ表面Zn濃度はシミュレーション結果同様2mass%となっていることを確認できた。また、フィレット部のZn濃度も2mass%になっており、Al-4.4Si-4Znの低Siろう材は、狙いどおりの均一なZn分布状態となっていることを確認できた。

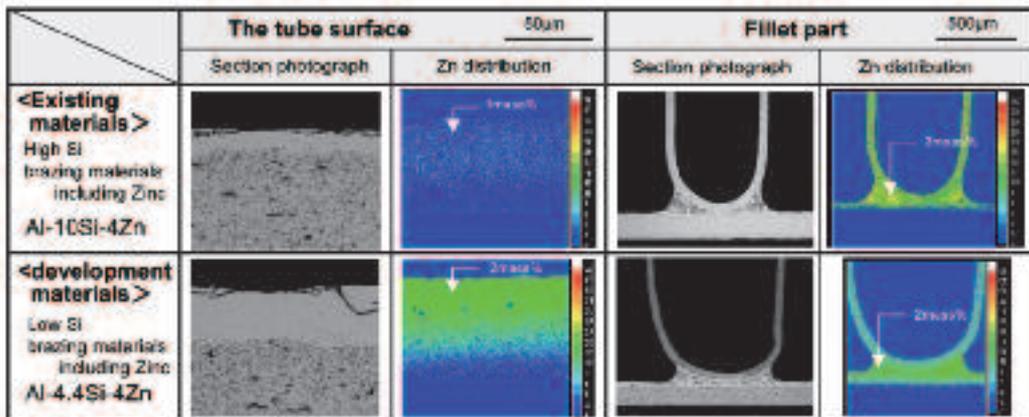


Fig. 20 Competitive review result of a section photograph and the Zinc distribution (EPMA analysis) after braze

4.4 電位バランスの確認

Zn濃度分布が均一化されたことで、チューブ表面及びフィレット部が狙った電位バランスとなっていることを検証した。その結果をFig. 21に示す。

チューブの貫通防止のためには、チューブ表面の自然電位が、チューブ芯材に対し100mV以上の充分な電位差(ΔE)となる-730mV以下であることが重要である。既存ろう材のAl-10Siをベースとした場合には、Zn量を増加させても-730mV以下を満足することが困難であったが、Al-4.4Siに4mass%のZnを添加することでチューブ表面の自然電位の目標-730mV以下を満足できることを確認できた。

また、フィンの剥離防止のためには、フィレット部の自然電位がチューブ表面に対し貴であることが重要である。このことに対しても、Fig. 21に示すように、Al-4.4Si-4Znを用いればチューブ表面に対しフィレット部の自然電位が貴になっており、目標を満足することを確認できた。

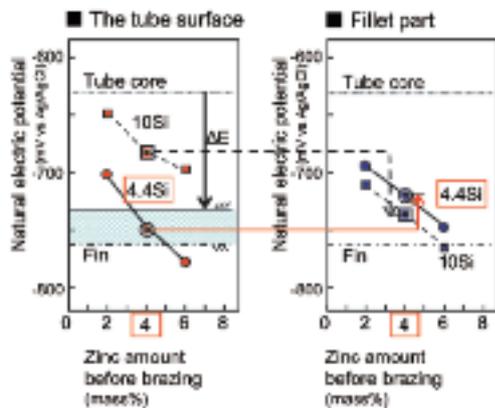


Fig. 21 Relations of Zinc&Silicon quantity before braze and the natural electric potential

5. 実機コア製品での確認

前章までの結果より、低Siろう材にてろう付性と耐食性を両立可能なことをテストピース評価で確認できたため、実際の実機コア(新型コンデンサGIC Fig. 1参照)を用い、検証を行った。その結果をFig. 22及びFig. 23に示す。

ろう付性に関して、目標フィレット長さを満足することを確認できた。また耐食性に関しては、チューブの貫通寿命を満足するとともに、Fig. 23に示すようにフィン接合部であるフィレット部が優先的に腐食することなく、フィン剥離に関しても問題のないことを確認できた。

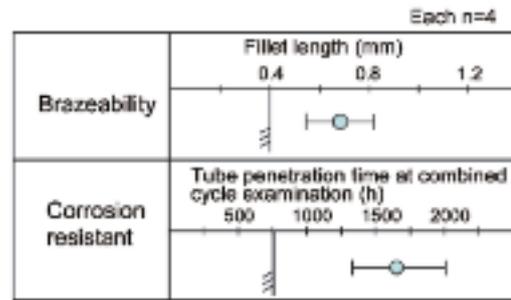


Fig. 22 Evaluation result of the new condenser (GIC)

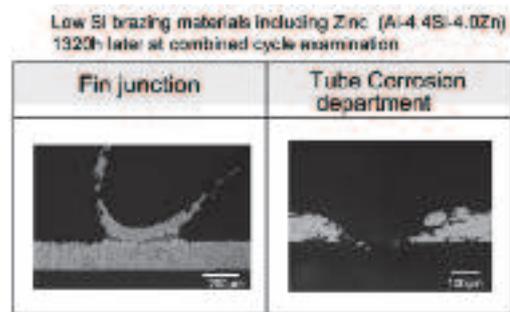


Fig. 23 Section observation of the new condenser after corrosion examination

6. まとめ

- 1) 小型・軽量コンデンサの材料構成変更(フィンのろう材レス化)と低コスト化に対応するため、表層の1層でろう付性と耐食性の機能を両立するろう材チューブを開発した。
- 2) 開発のポイントは“ろう流動抑制によるZn分布の均一化”であり、液相率の少ない低Siろう材に着目した結果、ろう付性と耐食性目標を満足する材料を開発できた。
- 3) 本材料を新型コンデンサ(GIC: Global Inner-fin Condenser)に採用し、2012年4月から国内生産を開始した。また2014年2月から欧州等でグローバル生産を開始した。

<参考文献>

- 1) 手島聖英: 軽金属溶接 50 (2012) 15-21
- 2) 手島聖英, 田中宏和 他6名: 軽金属64-4 (2014) 150-156
- 3) 軽金属協会: アルミニウムハンドブック第5版 (1994) 133-135
- 4) 軽金属溶接構造協会: アルミニウムブレーシングハンドブック改訂版 (2003) 127-135

<著 者>



手島 聖英
(てしま しょうえい)
材料技術部
熱交換器の材料開発に従事



杉浦 慎也
(すぎうら しんや)
材料技術部
全製品の材料開発に従事



根倉 健二
(ねくら けんじ)
材料技術部
熱交換器の材料開発に従事



長谷川 恵津夫
(はせがわ えつお)
材料技術部
熱交換器の材料開発に従事



大河内 隆樹
(おおこうち たかき)
熱交換器開発部
熱交換器の開発設計に従事



田中 宏和
(たなか ひろかず)
(株) UACJ
技術開発研究所
熱交換器の材料開発