

(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2004-333115

(P2004-333115A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int. Cl.⁷

F 2 8 F 21/08
B 2 3 K 1/00
B 2 3 K 1/19
B 2 3 K 35/14
B 2 3 K 35/22

F I

F 2 8 F 21/08 A
B 2 3 K 1/00 S
B 2 3 K 1/00 3 3 O L
B 2 3 K 1/19 A
B 2 3 K 35/14 F

テーマコード(参考)

5 H O 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 41 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-120982(P2004-120982)
(22) 出願日 平成16年4月16日(2004.4.16)
(31) 優先権主張番号 特願2003-111952(P2003-111952)
(32) 優先日 平成15年4月16日(2003.4.16)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(74) 代理人 100083149
弁理士 日比 紀彦
(74) 代理人 100060874
弁理士 岸本 瑛之助
(74) 代理人 100079038
弁理士 渡邊 彰
(74) 代理人 100069338
弁理士 清末 康子
(72) 発明者 碓井 正
栃木県小山市犬塚1丁目480番地 昭和
電工株式会社小山事業所内
Fターム(参考) 5H027 AA02 BA16

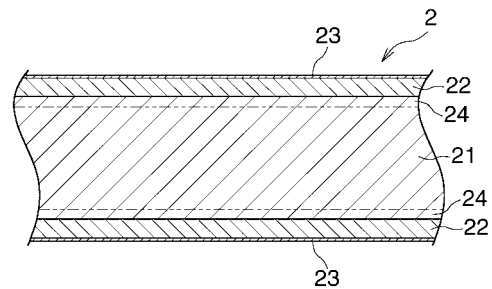
(54) 【発明の名称】 熱交換器およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐食性に優れた熱交換器およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 内部に流体通路を有する偏平中空体を、熱交換器構成部材としての2枚のプレート2の周縁部どうしをろう付することにより形成する。プレート2はアルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層21と、芯層21の両面を覆うAl-Si合金層22とよりなる。芯層21にAl-Si合金層22からのSiが拡散している。Al-Si合金層22は、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Al - Si合金層により表面が覆われるとともに、Al - Si合金層の表層部にフッ化物層が形成されている熱交換器構成部材を備えており、熱交換器構成部材のAl - Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している熱交換器。

【請求項 2】

フッ化物層の厚さが2nm ~ 10µmである請求項1記載の熱交換器。

【請求項 3】

フッ化物層が、熱交換器構成部材のAl - Si合金層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる請求項1または2記載の熱交換器。

10

【請求項 4】

熱交換器構成部材のAl - Si合金層の表面に陽極酸化皮膜が形成されるとともに、陽極酸化皮膜の表面にニッケルを含有するメッキ層が形成され、メッキ層の表面にフッ化物層が形成されており、フッ化物層が、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる請求項1または2記載の熱交換器。

【請求項 5】

フッ化物層の表面に、ニッケルを含有したメッキ層と、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなるフッ化物層とより構成される積層群が、少なくとも1つ形成されている請求項1 ~ 4のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【請求項 6】

熱交換器構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl - Si合金層とよりなり、芯層にAl - Si合金層からのSiが拡散させられ、各Al - Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している請求項1 ~ 5のうちのいずれかに記載の熱交換器。

20

【請求項 7】

熱交換器構成部材の少なくとも一面が酸性成分を含む流体に晒される請求項6記載の熱交換器。

【請求項 8】

熱交換器構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl - Si合金層とよりなる部分を有しており、いずれか一方のAl - Si合金層と芯層との間に、純アルミニウムからなる中間層が形成されており、中間層にAl - Si合金層からのSiが拡散させられ、中間層が形成された側のAl - Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している請求項1 ~ 5のうちのいずれかに記載の熱交換器。

30

【請求項 9】

熱交換器構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl - Si合金層とよりなり、両Al - Si合金層と芯層との間に、それぞれ純アルミニウムからなる中間層が形成されており、各中間層にAl - Si合金層からのSiが拡散させられ、各Al - Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している請求項1 ~ 5のうちのいずれかに記載の熱交換器。

40

【請求項 10】

中間層を構成する純アルミニウムに、Zrおよび/またはMgが合計で0.1 ~ 0.25質量%添加されている請求項8または9記載の熱交換器。

【請求項 11】

中間層の厚さの比率が、熱交換器構成部材の全厚100%に対して5 ~ 25%である請求項8 ~ 10のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【請求項 12】

熱交換器構成部材の中間層が存在する側の表面が酸性成分を含む流体に晒される請求項8 ~ 11のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【請求項 13】

50

内部に流体通路を有する複数の並列状偏平中空体と、隣り合う偏平中空体間に配置されて偏平中空体にろう付されたフィンとを備えており、上述した熱交換器構成部材が偏平中空体である請求項 1 ~ 12 のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【請求項 14】

内部に流体通路を有する複数の並列状偏平中空体と、隣り合う偏平中空体間に配置されて偏平中空体にろう付されたフィンとを備えており、偏平中空体が、周縁部どうしがろう付された 2 枚のプレートよりなり、両プレート間に膨出状流体通路とこれの両端に連なった膨出状ヘッダ形成部が設けられ、上述した熱交換器構成部材がプレートである請求項 1 ~ 12 のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【請求項 15】

偏平中空体内の流体通路および隣り合う偏平中空体間の間隙のうち少なくともいずれか一方に、酸性成分を含む流体が流れるようになっている請求項 13 または 14 記載の熱交換器。

【請求項 16】

隣り合う偏平中空体間の間隙を燃料電池システムにおける改質により生成した燃料水素ガスが流れるようになっており、偏平中空体の外周面が、Al-Si 合金層により覆われるとともに、この Al-Si 合金層の表層部にフッ化物層が形成されており、Al-Si 合金層が、Si 含有量が 1.65 質量% 以下である部分を有し、偏平中空体の外周面およびフィンの表面に、CO を選択酸化する触媒が付着され、この触媒により燃料水素ガス中の CO が低減される請求項 13 ~ 15 のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のうちのいずれかに記載の熱交換器を、CO 低減用として備えた燃料電池システム。

【請求項 18】

請求項 17 記載の燃料電池システムを搭載した燃料電池自動車。

【請求項 19】

請求項 17 記載の燃料電池システムを備えたコージェネレーションシステム。

【請求項 20】

純アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる芯材の両面が Al-7.5 ~ 12.5 質量% Si 合金ろうからなる皮材で覆われたブレイジングシートを用いて流体通路形成用膨出部と、流体通路形成用膨出部よりも膨出しかつ流体通路形成用膨出部の両端に連なるヘッダ形成用膨出部とを備えたプレートをつくること、2 枚のプレートを両膨出部の開口どうしが対向するように組み合わせるプレート対を、ヘッダ形成用膨出部の底壁外面どうしが当接するように複数積層するとともに、隣り合うプレート対における流体通路形成用膨出部と対応する部分間に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材からなるフィンを配置すること、プレート対およびフィンからなる組み合わせ体を予熱してプレートを形成するブレイジングシートの皮材中の Si を芯材中に拡散させること、予熱の後にプレート対を構成する両プレートの周縁部どうしをろう付して偏平中空体を形成するとともに、偏平中空体にフィンをろう付すること、ろう付の後に偏平中空体とフィンとのろう付体を、フッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱することにより、偏平中空体の表面およびフィンの表面にフッ化物層を形成することを特徴とする熱交換器の製造方法。

【請求項 21】

純アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる芯材の両面が Al-7.5 ~ 12.5 質量% Si 合金ろうからなる皮材で覆われ、かつ少なくともいずれか一方の皮材と芯材との間に純アルミニウムからなる中間層が形成されたブレイジングシートを用いて、流体通路形成用膨出部と、流体通路形成用膨出部よりも膨出しかつ流体通路形成用膨出部の両端に連なるヘッダ形成用膨出部とを備えたプレートをつくること、2 枚のプレートを両膨出部の開口どうしが対向するように組み合わせるプレート対を、ヘッダ形成用膨出部の底壁外面どうしが当接するように複数積層するとともに、隣り合うプレート対における流体通路形成用膨出部と対応する部分間に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材か

10

20

30

40

50

らなるフィンを配置すること、プレート対を構成する両プレートの周縁部どうしをろう付して偏平中空体を形成するとともに、偏平中空体にフィンをろう付すること、ろう付の後に偏平中空体とフィンとのろう付体を、フッ化処理用ガスを含んだフッ化処理雰囲気中で加熱することにより、偏平中空体における中間層が存在する側の表面およびフィンの表面にフッ化物層を形成することを特徴とする熱交換器の製造方法。

【請求項 2 2】

プレートを形成するブレイジングシートの間層を構成する純アルミニウムに、Zr および/または Mg が合計で 0.1 ~ 0.25 質量% 添加されている請求項 2 1 記載の熱交換器の製造方法。

【請求項 2 3】

プレートを形成するブレイジングシートの間層の厚さの比率が、ブレイジングシートの全厚 100% に対して 5 ~ 25% である請求項 2 1 または 2 2 記載の熱交換器の製造方法。

10

【請求項 2 4】

プレートを形成するブレイジングシートの芯材およびフィンがそれぞれ JIS A 3 0 0 3 合金からなる請求項 2 0 ~ 2 3 のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

【請求項 2 5】

プレートを形成するブレイジングシートの皮材の厚さの比率が、ブレイジングシートの全厚 100% に対して 2 ~ 25% である請求項 2 0 ~ 2 4 のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

20

【請求項 2 6】

フッ化処理用ガスは、フッ素ガス、三フッ化塩素ガスおよびフッ化窒素ガスからなる群より選択される少なくとも 1 種のガスであり、フッ化処理用ガスを不活性ガスに希釈してフッ化処理雰囲気を形成する請求項 2 0 ~ 2 5 のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

【請求項 2 7】

フッ化処理雰囲気中のフッ化処理用ガス濃度が 5 ~ 80% である請求項 2 6 記載の熱交換器の製造方法。

【請求項 2 8】

フッ化処理雰囲気中のフッ化処理用ガス濃度が 10 ~ 60% である請求項 2 6 記載の熱交換器の製造方法。

30

【請求項 2 9】

フッ化物層を形成した後、偏平中空体の外周面およびフィンの表面に、CO を選択酸化する触媒を付着させる請求項 2 0 ~ 2 8 のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

【請求項 3 0】

Al - Si 合金層により表面が覆われるとともに、Al - Si 合金層の表層部にフッ化物層が形成されている構成部材を備えており、構成部材の Al - Si 合金層が、Si 含有量が 1.65 質量% 以下である部分を有している純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 3 1】

フッ化物層の厚さが 2 nm ~ 10 μm である請求項 3 0 記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

40

【請求項 3 2】

フッ化物層が、構成部材の Al - Si 合金層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる請求項 3 0 または 3 1 記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 3 3】

構成部材の Al - Si 合金層の表面に陽極酸化皮膜が形成されるとともに、陽極酸化皮膜の表面にニッケルを含有するメッキ層が形成され、メッキ層の表面にフッ化物層が形成されており、フッ化物層が、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物か

50

らなる請求項 30 または 31 記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 34】

フッ化物層の表面に、ニッケルを含有したメッキ層と、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなるフッ化物層とより構成される積層群が、少なくとも 1 つ形成されている請求項 30 ~ 33 のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 35】

構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆う Al - Si 合金層とよりなり、芯層に Al - Si 合金層からの Si が拡散させられ、各 Al - Si 合金層が、Si 含有量が 1.65 質量% 以下である部分を有している請求項 30 ~ 34 10
のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 36】

構成部材の少なくとも一面が酸性成分またはアルカリ成分を含む流体に晒される請求項 35 記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 37】

構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆う Al - Si 合金層とよりなる部分を有しており、いずれか一方の Al - Si 合金層と芯層との間に、純アルミニウムからなる中間層が形成されており、中間層に Al - Si 合金層からの Si が拡散させられ、中間層が形成された側の Al - Si 合金層が、Si 含有量が 1.65 質量% 以下である部分を有している請求項 30 ~ 34 のうちのいずれかに記載の純アル 20
ミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 38】

構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆う Al - Si 合金層とよりなり、両 Al - Si 合金層と芯層との間に、それぞれ純アルミニウムからなる中間層が形成されており、各中間層に Al - Si 合金層からの Si が拡散させられ、各 Al - Si 合金層が、Si 含有量が 1.65 質量% 以下である部分を有している請求項 30 ~ 34 のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 39】

中間層を構成する純アルミニウムに、Zr および / または Mg が合計で 0.1 ~ 0.25 質量% 添加されている請求項 37 または 38 記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合 30
金製品。

【請求項 40】

中間層の厚さの比率が、構成部材の全厚 100% に対して 5 ~ 25% である請求項 37 ~ 39 のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【請求項 41】

構成部材の中間層が存在する側の表面が酸性成分またはアルカリ性成分を含む流体に晒される請求項 37 ~ 40 のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

この発明は熱交換器およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、たとえば燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器で生成した燃料ガス（水素ガス）中の CO 濃度を低減するのに好適に用いられる熱交換器およびその製造方法に関する。

【0002】

この明細書および特許請求の範囲において、「フッ化物層」とはフッ化物から実質的になる層をいうものとする。

【背景技術】

【0003】

50

燃料電池システムは、メタン、プロパン、ブタン等の低級炭化水素ガスや、ガソリンや、メタノールなどを燃料として改質器により比較的少量のCOを含む水素ガスを生成させ、この水素ガス中のCO濃度を複数の熱交換器により順次低減することにより高純度水素ガスを得て、この高純度水素ガスを用いて燃料電池により発電するようになっている。

【0004】

一般に、燃料電池システムにおけるCO低減用熱交換器は、耐熱性および耐食性を考慮してステンレス鋼を用いて形成されたものが用いられていたが、最後流のCO低減用熱交換器は、反応温度が130～140程度であり、コスト低減および軽量化を目的として純アルミニウムまたはアルミニウム合金から形成することが考えられている。ところが、改質器により生成された燃料水素ガスには酸性ガス成分が含まれており、CO低減用熱交換器において発生するドレン水はpH3～4の酸性となるので、耐食性に優れた表面処理を施す必要がある。

10

【0005】

従来、純アルミニウムまたはアルミニウム合金材に優れた耐食性を付与する表面処理方法として、純アルミニウムまたはアルミニウム合金材の表面にフッ素ガスによりフッ化処理を施してフッ化不働体膜を形成する方法が知られている（たとえば、特許文献1参照）。

【0006】

ところで、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製CO低減用熱交換器は、内部に流体通路を有する複数の並列状偏平中空体と、隣り合う偏平中空体間に配置されて偏平中空体にろう付されたアルミニウム合金製コルゲートフィンとを備えており、偏平中空体が、周縁部どうしがろう付された2枚のプレートよりなり、かつ両プレート間に膨出状流体通路とこれの両端に連なった膨出状ヘッダ形成部が設けられたものであり、偏平中空体内の流体通路をロングライフクーラント含有水が流れ、隣り合う偏平中空体間の間隙を改質器により生成された燃料水素ガスが流れるようになっている。

20

【0007】

このようなCO低減用熱交換器は、たとえば、JIS A 3003合金からなる芯材の両面がJISA 4004合金ろうからなる皮材で覆われたプレージングシートを用いて流体通路形成用膨出部と、流体通路形成用膨出部よりも深くかつ流体通路形成用膨出部の両端に連なるヘッダ形成用膨出部とを備えたプレートをつくること、2枚のプレートを両膨出部の開口どうしが対向するように組み合わせるプレート対を、ヘッダ形成用膨出部の底壁外面どうしが当接するように複数積層するとともに、隣り合うプレート対における流体通路形成用膨出部と対応する部分間にJIS A 3003合金のベア材からなるコルゲートフィンを配置すること、ならびにプレート対を構成する両プレートの周縁部どうしをろう付して偏平中空体を形成するとともに、偏平中空体にコルゲートフィンをろう付することにより製造される。そして、ろう付の後に、特許文献1に記載された方法、すなわち偏平中空体とフィンとのろう付体をフッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱することによって、偏平中空体の外周面およびフィンの表面にフッ化物層を形成することが考えられる。

30

【0008】

しかしながら、上述した製造方法において、フッ化物層を形成する前の熱交換器における偏平中空体の外周面の表層部には、Si含有量が10wt%であるAl-Si合金層が形成され、このAl-Si合金層中にAlとSiとの共晶（Al-12wt%Si共晶）が存在することになる。したがって、後工程のフッ化処理の際にSiとFとが反応してSiF₄という化合物をつくってこの化合物が蒸発し、偏平中空体の外周面に必要な厚さを有するフッ化物層が均一に形成されなくなる。そして、隣り合う偏平中空体間の間隙を改質器により生成された酸性ガス成分を含む燃料水素ガスが流れることによりpH3～4のドレン水が発生し、このドレン水により偏平中空体の外周面が腐食され、偏平中空体の芯層を構成するJIS A 3003合金まで腐食が進行するという問題がある。偏平中空体外周面の腐食は、残存するAl-Si 12wt%共晶の結晶粒界から進行する。

40

【特許文献1】特開平2-263972号公報（特許請求の範囲）

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

この発明の目的は、上記問題を解決し、耐食性に優れた熱交換器およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するために次の態様からなる。

【0011】

1) Al-Si合金層により表面が覆われるとともに、Al-Si合金層の表層部にフッ化物層が形成されている熱交換器構成部材を備えており、熱交換器構成部材のAl-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している熱交換器。 10

【0012】

2) フッ化物層の厚さが2nm~10μmである上記1)記載の熱交換器。

【0013】

3) フッ化物層が、熱交換器構成部材のAl-Si合金層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる上記1)または2)記載の熱交換器。

【0014】

4) 熱交換器構成部材のAl-Si合金層の表面に陽極酸化皮膜が形成されるとともに、陽極酸化皮膜の表面にニッケルを含有するメッキ層が形成され、メッキ層の表面にフッ化物層が形成されており、フッ化物層が、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる上記1)または2)記載の熱交換器。 20

【0015】

5) フッ化物層の表面に、ニッケルを含有したメッキ層と、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなるフッ化物層とより構成される積層群が、少なくとも1つ形成されている上記1)~4)のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【0016】

6) 熱交換器構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl-Si合金層とよりなり、芯層にAl-Si合金層からのSiが拡散させられ、各Al-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している上記1)~5)のうちのいずれかに記載の熱交換器。 30

【0017】

7) 熱交換器構成部材の少なくとも一面が酸性成分を含む流体に晒される上記6)記載の熱交換器。

【0018】

8) 熱交換器構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl-Si合金層とよりなる部分を有しており、いずれか一方のAl-Si合金層と芯層との間に、純アルミニウムからなる中間層が形成されており、中間層にAl-Si合金層からのSiが拡散させられ、中間層が形成された側のAl-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している上記1)~5)のうちのいずれかに記載の熱交換器。 40

【0019】

9) 熱交換器構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl-Si合金層とよりなり、両Al-Si合金層と芯層との間に、それぞれ純アルミニウムからなる中間層が形成されており、各中間層にAl-Si合金層からのSiが拡散させられ、各Al-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している上記1)~5)のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【0020】

10) 中間層を構成する純アルミニウムに、Zrおよび/またはMgが合計で0.1~0.25質量%添加されている上記8)または9)記載の熱交換器。

【0021】

11) 中間層の厚さの比率が、熱交換器構成部材の全厚100%に対して5~25%である上記8)~10)のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【0022】

12) 熱交換器構成部材の中間層が存在する側の表面が酸性成分を含む流体に晒される上記8)~11)のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【0023】

13) 内部に流体通路を有する複数の並列状偏平中空体と、隣り合う偏平中空体間に配置されて偏平中空体にろう付されたフィンとを備えており、上述した熱交換器構成部材が偏平中空体である上記1)~12)のうちのいずれかに記載の熱交換器。

10

【0024】

14) 内部に流体通路を有する複数の並列状偏平中空体と、隣り合う偏平中空体間に配置されて偏平中空体にろう付されたフィンとを備えており、偏平中空体が、周縁部どうしがろう付された2枚のプレートよりなり、両プレート間に膨出状流体通路とこれの両端に連なった膨出状ヘッダ形成部が設けられ、上述した熱交換器構成部材がプレートである上記1)~12)のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【0025】

15) 偏平中空体内の流体通路および隣り合う偏平中空体間の間隙のうち少なくともいずれか一方に、酸性成分を含む流体が流れるようになっている上記13)または14)記載の熱交換器。

20

【0026】

16) 隣り合う偏平中空体間の間隙を燃料電池システムにおける改質により生成した燃料水素ガスが流れるようになっており、偏平中空体の外周面が、Al-Si合金層により覆われるとともに、このAl-Si合金層の表層部にフッ化物層が形成されており、Al-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有し、偏平中空体の外周面およびフィンの表面に、COを選択酸化する触媒が付着され、この触媒により燃料水素ガス中のCOが低減される上記13)~15)のうちのいずれかに記載の熱交換器。

【0027】

17) 上記1)~16)のうちのいずれかに記載の熱交換器を、CO低減用として備えた燃料電池システム。

30

【0028】

18) 上記17)記載の燃料電池システムを搭載した燃料電池自動車。

【0029】

19) 上記17)記載の燃料電池システムを備えたコージェネレーションシステム。

【0030】

20) 純アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる芯材の両面がAl-7.5~12.5質量%Si合金ろうからなる皮材で覆われたブレイジングシートを用いて流体通路形成用膨出部と、流体通路形成用膨出部よりも膨出しかつ流体通路形成用膨出部の両端に連なるヘッダ形成用膨出部とを備えたプレートをつくること、2枚のプレートを両膨出部の開口どうしが対向するように組み合わせるプレート対を、ヘッダ形成用膨出部の底壁外面どうしが当接するように複数積層するとともに、隣り合うプレート対における流体通路形成用膨出部と対応する部分間に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材からなるフィンを配置すること、プレート対およびフィンからなる組み合わせ体を予熱してプレートを形成するブレイジングシートの皮材中のSiを芯材中に拡散させること、予熱の後にプレート対を構成する両プレートの周縁部どうしをろう付して偏平中空体を形成するとともに、偏平中空体にフィンをろう付すること、ろう付の後に偏平中空体とフィンとのろう付体を、フッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱することにより、偏平中空体の表面およびフィンの表面にフッ化物層を形成することを特徴とする熱交換器の製造方法。

40

【0031】

21) 純アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる芯材の両面がAl-7.5~12

50

．5質量% Si合金ろうからなる皮材で覆われ、かつ少なくともいずれか一方の皮材と芯材との間に純アルミニウムからなる中間層が形成されたブレージングシートを用いて、流体通路形成用膨出部と、流体通路形成用膨出部よりも膨出しかつ流体通路形成用膨出部の両端に連なるヘッダ形成用膨出部とを備えたプレートをつくること、2枚のプレートを両膨出部の開口どうしが対向するように組み合わせるプレート対を、ヘッダ形成用膨出部の底壁外面どうしが当接するように複数積層するとともに、隣り合うプレート対における流体通路形成用膨出部と対応する部分間に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材からなるフィンを設置すること、プレート対を構成する両プレートの周縁部どうしをろう付して偏平中空体を形成するとともに、偏平中空体にフィンをろう付すること、ろう付の後に偏平中空体とフィンとのろう付体を、フッ化処理用ガスを含んだフッ化処理雰囲気中で加熱することにより、偏平中空体における中間層が存在する側の表面およびフィンの表面にフッ化物層を形成することを特徴とする熱交換器の製造方法。

10

【0032】

22) プレートを形成するブレージングシートの間接層を構成する純アルミニウムに、Zrおよび/またはMgが合計で0.1~0.25質量%添加されている上記21)記載の熱交換器の製造方法。

【0033】

23) プレートを形成するブレージングシートの間接層の厚さの比率が、ブレージングシートの全厚100%に対して5~25%である上記21)または22)記載の熱交換器の製造方法。

20

【0034】

24) プレートを形成するブレージングシートの芯材およびフィンがそれぞれJIS A3003合金からなる上記20)~23)のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

【0035】

25) プレートを形成するブレージングシートの皮材の厚さの比率が、ブレージングシートの全厚100%に対して2~25%である上記20)~24)のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

【0036】

26) フッ化処理用ガスは、フッ素ガス、三フッ化塩素ガスおよびフッ化窒素ガスからなる群より選択される少なくとも1種のガスであり、フッ化処理用ガスを不活性ガスに希釈してフッ化処理雰囲気形成する上記20)~25)のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

30

【0037】

27) フッ化処理雰囲気中のフッ化処理用ガス濃度が5~80%である上記26)記載の熱交換器の製造方法。

【0038】

28) フッ化処理雰囲気中のフッ化処理用ガス濃度が10~60%である上記26)記載の熱交換器の製造方法。

【0039】

29) フッ化物層を形成した後、偏平中空体の外周面およびフィンの表面に、COを選択酸化する触媒を付着させる上記20)~28)のうちのいずれかに記載の熱交換器の製造方法。

40

【0040】

30) Al-Si合金層により表面が覆われるとともに、Al-Si合金層の表層部にフッ化物層が形成されている構成部材を備えており、構成部材のAl-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0041】

31) フッ化物層の厚さが2nm~10μmである上記30)記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0042】

50

32)フッ化物層が、構成部材のAl-Si合金層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる上記30)または31)記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0043】

33)構成部材のAl-Si合金層の表面に陽極酸化皮膜が形成されるとともに、陽極酸化皮膜の表面にニッケルを含有するメッキ層が形成され、メッキ層の表面にフッ化物層が形成されており、フッ化物層が、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる上記30)または31)記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0044】

34)フッ化物層の表面に、ニッケルを含有したメッキ層と、メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなるフッ化物層とより構成される積層群が、少なくとも1つ形成されている上記30)~33)のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。 10

【0045】

35)構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl-Si合金層とよりなり、芯層にAl-Si合金層からのSiが拡散させられ、各Al-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している上記30)~34)のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0046】

36)構成部材の少なくとも一面が酸性成分またはアルカリ成分を含む流体に晒される上記35)記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。 20

【0047】

37)構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl-Si合金層とよりなる部分を有しており、いずれか一方のAl-Si合金層と芯層との間に、純アルミニウムからなる中間層が形成されており、中間層にAl-Si合金層からのSiが拡散させられ、中間層が形成された側のAl-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している上記30)~34)のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0048】

38)構成部材が、純アルミニウムまたはアルミニウム合金製芯層と、芯層の両面を覆うAl-Si合金層とよりなり、両Al-Si合金層と芯層との間に、それぞれ純アルミニウムからなる中間層が形成されており、各中間層にAl-Si合金層からのSiが拡散させられ、各Al-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有している上記30)~34)のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。 30

【0049】

39)中間層を構成する純アルミニウムに、Zrおよび/またはMgが合計で0.1~0.25質量%添加されている上記37)または38)記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0050】

40)中間層の厚さの比率が、構成部材の全厚100%に対して5~25%である上記37)~39)のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。 40

【0051】

41)構成部材の中間層が存在する側の表面が酸性成分またはアルカリ性成分を含む流体に晒される上記37)~40)のうちのいずれかに記載の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品。

【0052】

なお、本発明は、次の態様も含む。

【0053】

a)純アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる芯材の両面がAl-7.5~12.5質量%Si合金ろうからなる皮材で覆われ、かつ少なくともいずれか一方の皮材と芯材 50

との間に純アルミニウムからなる中間層が形成されている熱交換器製造用ブレイジングシート。

【0054】

b)中間層を構成する純アルミニウムに、Zrおよび/またはMgが合計で0.1~0.25質量%添加されている上記a)記載の熱交換器製造用ブレイジングシート。

【0055】

c)中間層の厚さの比率が、全厚100%に対して5~25%である上記a)またはb)記載の熱交換器製造用ブレイジングシート。

【0056】

d)芯材がJIS A3003合金からなる上記a)~c)のうちのいずれかに記載の熱交換器製造用ブレイジングシート。 10

【0057】

e)皮材の厚さの比率が、全厚100%に対して2~25%である上記a)~d)のうちのいずれかに記載の熱交換器製造用ブレイジングシート。

【発明の効果】

【0058】

上記1)の熱交換器によれば、熱交換器構成部材のAl-Si合金層が、Si含有量が1.65質量%以下である部分を有しているから、Al-Si合金層にAl-Si12質量%共晶が存在することはほとんどなく、フッ化物層を形成するフッ化処理の際にSiF₄が発生することが抑制され、必要な厚さを有するフッ化物層を均一に形成することが可能になる。したがって、熱交換器構成部材の耐食性が優れたものになる。また、Al-Si合金層にAl-Si12質量%共晶が存在することはほとんどないので、仮にフッ化物層に欠陥が存在していた場合、酸性成分を有する流体と触れたとしても、Al-Si12質量%共晶の結晶粒界からのAl-Si合金層よりも内側の芯層への腐食の進行が防止される。 20

【0059】

上記2)の熱交換器によれば、製造コストを低減した上で、酸に対する十分な耐食性を得ることができる。

【0060】

上記4)および5)の熱交換器によれば、熱交換器構成部材の酸に対する耐食性が一層優れたものになる。 30

【0061】

上記6)の熱交換器によれば、Al-Si合金層のSiが芯層に拡散させられていることにより、Al-Si合金層の大部分のSi含有量が1.65質量%以下となり、上記1)の熱交換器と同様な効果を奏する。

【0062】

上記7)の熱交換器によれば、熱交換器構成部材が酸性成分を有する流体にされされたとしても、腐食が抑制される。

【0063】

上記8)および9)の熱交換器によれば、Al-Si合金層のSiが中間層に拡散させられていることにより、Al-Si合金層の大部分のSi含有量が1.65質量%以下となり、上記1)の熱交換器と同様な効果を奏する。 40

【0064】

上記10)の熱交換器によれば、中間層を構成する純アルミニウムの結晶粒が大きくなり、Al-Si合金層からSiが拡散している拡散層においてもAl-12質量%Si共晶が生成しなくなり、その結果耐食性が向上する。

【0065】

上記13)~15)の熱交換器においては、偏平中空体内の流体通路および隣り合う偏平中空体間のうちの少なくともいずれか一方に酸性成分を有する流体が流れる場合、偏平中空体におけるこの流体に晒される表面が、大部分のSi含有量が1.65質量%以下であるA 50

1 - S i 合金層により覆われ、A l - S i 合金層の表層部にフッ化物層が形成されたものとなる。そして、酸性成分を有する流体による偏平中空体の腐食が防止される。

【0066】

上記16)の熱交換器において、改質により生成した燃料水素ガスに酸性ガス成分が含まれているので、偏平中空体における燃料水素ガスに晒される表面が、大部分のS i含有量が1.65質量%以下であるA l - S i合金層により覆われ、A l - S i合金層の表層部にフッ化物層が形成されたものとなる。そして、酸性成分を有する流体による偏平中空体の腐食が防止される。

【0067】

上記20)の熱交換器の製造方法によれば、ろう付前の予熱によって、プレートを形成するブレイジングシートの皮材中のS iが芯材中に拡散するので、皮材中にA l - S i 1 2質量%共晶が存在することはなく、ろう付後フッ化物層を形成するフッ化処理の際にS i F₄が発生することが抑制され、必要な厚さを有するフッ化物層を均一に形成することが可能になる。また、皮材にA l - S i 1 2質量%共晶が存在することはないので、仮にフッ化物層に欠陥が存在していた場合、酸性成分を有する流体と触れたとしても、A l - S i 1 2質量%共晶の結晶粒界からの芯材への腐食の進行が防止される。

10

【0068】

上記21)の熱交換器の製造方法によれば、ろう付の際に、皮材中のS iが中間層中に拡散するので、皮材中にA l - S i 1 2質量%共晶が存在することはなく、ろう付後フッ化物層を形成するフッ化処理の際にS i F₄が発生することが抑制され、必要な厚さを有するフッ化物層を均一に形成することが可能になる。また、皮材にA l - S i 1 2質量%共晶が存在することはないので、仮にフッ化物層に欠陥が存在していた場合、酸性成分を有する流体と触れたとしても、A l - S i 1 2質量%共晶の結晶粒界からの中間層および芯材への腐食の進行が防止される。

20

【0069】

上記22)の熱交換器の製造方法によれば、中間層を構成する純アルミニウムの結晶粒が大きくなり、皮材から中間層にS iが拡散して形成される拡散層においてもA l - 1 2質量% S i共晶が生成しなくなり、その結果耐食性が向上する。

【0070】

上記27)および28)の熱交換器の製造方法によれば、製造コストを安くした上で、必要な厚さのフッ化物層を比較的早く形成することができる。

30

【0071】

上記30)の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品によれば、上記1)の熱交換器と同様な効果を奏する。

【0072】

上記31)の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品によれば、上記2)の熱交換器と同様な効果を奏する。

【0073】

上記33)~39)の純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品によれば、上記4)~10)の熱交換器と同様な効果を奏する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0074】

以下、この発明の実施形態を、図面を参照して説明する。

【0075】

なお、以下の説明において、図1の上下、左右をそれぞれ上下、左右というものとする。

【0076】

図1はこの発明による熱交換器の全体構成を示し、図2および図3はその要部の構成を示す。

【0077】

50

図1および図2において、熱交換器(1)は、周縁部どうしがろう付された2枚の皿状プレート(2)よりなり、両プレート(2)間に膨出状流体通路(3)とこれの左右両端に連なった膨出状ヘッダ形成部(4)が設けられている複数の並列状偏平中空体(5)を備えている。

【0078】

偏平中空体(5)の流体通路(3)および膨出状ヘッダ形成部(4)は、両プレート(2)にそれぞれ形成された流体通路形成用膨出部(2a)および流体通路形成用膨出部(2a)の左右両端に連なるヘッダ形成用膨出部(2b)の開口どうしを対向させることにより形成されている。各偏平中空体(5)のヘッダ形成部(4)の高さは流体通路(3)の高さよりも大きく、隣接する偏平中空体(5)のヘッダ形成部(4)どうしは相互に連通させられており、これにより左右のヘッダ(6)が形成されている。流体通路(3)内には、純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材からなるインナーコルゲートフィン(7)が配置され、両プレート(2)にろう付されている。隣接する偏平中空体(5)の流体通路(3)に対応する部分間の間隙が気相流体通路(8)とされており、ここに純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材からなるアウターコルゲートフィン(9)が配置されて偏平中空体(5)にろう付されている。上下両端の偏平中空体(5)における流体通路(3)と対応する部分の外側には、それぞれ純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材からなるサイドプレート(10)が間隔をおいて配置され、上下両端の偏平中空体(5)と両サイドプレート(10)との間もそれぞれ気相流体通路(8)となされており、この気相流体通路(8)にもアウターコルゲートフィン(9)が配置されて偏平中空体(5)およびサイドプレート(10)にろう付されている。サイドプレート(10)の両端部は、上下方向内側に曲げられて上下両端の偏平中空体(5)のヘッダ形成部(4)にろう付されている。左側のヘッダ(6)の上端部に流体入口管(11)が接合され、右側のヘッダ(6)の下端部に流体出口管(12)が接合されている。そして、流体入口管(11)から左側のヘッダ(6)内に流入した流体は、全ての偏平中空体(5)の流体通路(3)に分流して右側のヘッダ(6)内に流入し、流体出口管(12)から送り出される。

10

20

【0079】

この実施形態においては、偏平中空体(5)を形成するプレート(2)がこの発明でいうところの熱交換器構成部材である。プレート(2)は、図3に示すように、純アルミニウムまたはアルミニウム合金、ここではJIS A 3003合金からなる芯層(21)と、芯層(21)の両面を覆うAl-Si合金層(22)と、Al-Si合金層(22)の表層部に形成されたフッ化物層(23)とからなる。なお、芯層(21)はJIS A 3003合金に限定されるものではない。

30

【0080】

芯層(21)にはAl-Si合金層(22)からのSiが拡散させられている。この拡散層を(24)で示す。両Al-Si合金層(22)の全体のうち大部分のSi含有量は1.65質量%以下である。すなわち、プレート(2)における両コルゲートフィン(7)(9)がろう付された箇所形成されるフィレットが存在する部分や、プレート(2)が曲げられた部分などでは、Al-Si合金層(22)中のSi含有量が1.65質量%を超えることもあるが、その他の部分のAl-Si合金層(22)中のSi含有量は1.65質量%以下である。両Al-Si合金層(22)の全体のうち大部分のSi含有量が1.65質量%以下であると、Al-Si合金層(22)にAl-Si12質量%共晶が存在することはないので、フッ化物層(23)を形成するフッ化処理の際にSiF₄が発生することが抑制され、必要な厚さを有するフッ化物層(23)を均一に形成することが可能になる。また、Al-Si合金層(22)にAl-Si12質量%共晶が存在することはないので、仮にフッ化物層(23)に欠陥が存在していた場合、流体通路(3)や気相流体通路(8)を酸性成分を有する流体が流れたとしても、Al-Si12質量%共晶の結晶粒界から芯層(21)への腐食の進行が防止される。

40

【0081】

フッ化物層(23)は、プレート(2)のAl-Si合金層(22)の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる。フッ化物層(23)の厚さは、2nm~10μmであることが好ましい。フッ化物層(23)の厚さが2nm未満であると、酸に対する耐食性が十分ではなく、比較的短い時間で腐食が発生するおそれがあり、10μmを越えると十分な耐食性が得られるもののフッ化物層(23)を形成するのに多大な時間を要し、その結果熱交換器(1

50

)の製造コストが増大する。フッ化物層(23)の厚さは20nm~3μmであることが望ましい。

【0082】

熱交換器(1)は、たとえば燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器により生成された燃料水素ガス中のCOを低減するCO低減用熱交換器として用いられる。この場合、偏平中空体(5)の外周面、すなわちプレート(2)の外表面と、アウターコルゲートフィン(9)の表面に、COを選択酸化する触媒(図示略)が付着させられる。この触媒は担体に担持された状態でプレート(2)の外表面と、アウターコルゲートフィン(9)の表面に付着させられることもある。この触媒としては、たとえばCu-Zn系触媒やゼオライト系触媒が用いられるが、これに限定されるものではない。触媒により $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ という反応が促進され、燃料水素ガス中のCOが低減される。

10

【0083】

熱交換器(1)が燃料水素ガス中のCO低減に用いられる場合、燃料水素ガスは気相流体通路(8)を流れ(図1矢印A参照)、流体通路(3)内を流れる冷媒、たとえばロングライフクーラント含有水や水により冷却されつつ、触媒によりCOが低減される。

【0084】

なお、CO低減用熱交換器として用いられる場合、偏平中空体(5)の内周面、すなわちプレート(2)の内面側のAl-Si合金層(22)のSi含有量は必ずしも1.65質量%以下である必要はなく、その表層部にフッ化物層(23)が形成されている必要もない。ロングライフクーラント含有水や水に対する耐食性には問題がないからである。

20

【0085】

また、流体通路(3)および気相流体通路(8)のいずれにも酸性成分を含む流体が流れる場合、偏平中空体(5)の内外両周面、すなわちプレート(2)の内外両面のAl-Si合金層(22)の全体のうち大部分のSi含有量を1.65質量%以下とし、Al-Si合金層(22)の表層部にフッ化物層(23)を形成する。

【0086】

熱交換器(1)は次のようにして製造される。

【0087】

まず、純アルミニウムまたはアルミニウム合金、ここではJIS A3003合金からなる芯材の両面がAl-7.5~12.5質量%Si合金ろう、ここではJIS A4004合金ろうからなる皮材で覆われた3層クラッドのブレイジングシートを用意し、このブレイジングシートにプレス加工を施すことにより、流体通路形成用膨出部(2a)と、流体通路形成用膨出部(2a)よりも膨出しかつ流体通路形成用膨出部(2a)の両端に連なるヘッダ形成用膨出部(2b)とを備えたプレート(2)をつくる。ブレイジングシートの皮材の厚さの比率は、ブレイジングシートの全厚100%に対して2~25%としておくことが好ましい。この範囲外では、ブレイジングシートを圧延により製造することが困難であるからである。

30

【0088】

ついで、2枚のプレート(2)を、両膨出部(2a)(2b)の開口どうしが対向するように組み合わせるプレート対を、ヘッダ形成用膨出部(2b)の底壁外面どうしが当接するように複数積層するとともに、隣り合うプレート対における流体通路形成用膨出部(2a)と対応する部分間に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材、ここではJIS A3003合金からなるアウターコルゲートフィン(9)を配置する。また、プレート対を構成する両プレート(2)の流体通路形成用膨出部(2a)内に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材、ここではJIS A3003合金からなるインナーコルゲートフィン(7)を配置する。

40

【0089】

ついで、プレート対および両コルゲートフィン(7)(9)からなる組み合わせ体を予熱してプレート(2)を形成するブレイジングシートの皮材中のSiを芯材中に拡散させ、皮材のSi含有量を1.65質量%以下にする。この予熱は、通常のろう付時の予熱の時間および/または温度を変更することにより行う。たとえば、予熱時間を変更する場合には通常

50

のろう付時の予熱時間よりも1.5～2倍程度長くする。予熱温度を変更する場合には通常のろう付時の予熱温度よりも高くする。

【0090】

ついで、予熱の後にプレート対を構成する両プレート(2)の周縁部どうしをろう付して偏平中空体(5)を形成するとともに、偏平中空体(5)に両コルゲートフィン(7)(9)をろう付する。

【0091】

その後、偏平中空体(5)と両コルゲートフィン(7)(9)とのろう付体を、フッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱することにより、偏平中空体(5)の内外両周面、すなわちプレート(2)の内外両面および両コルゲートフィン(7)(9)の表面にフッ化物層(23)を形成する。フッ化処理用ガスは、フッ素ガス、三フッ化塩素ガスおよびフッ化窒素ガスからなる群より選択される少なくとも1種のガスであり、フッ化処理用ガスを不活性ガスに希釈してフッ化処理雰囲気を形成する。フッ化処理雰囲気中のフッ化処理用ガス濃度は5～80%であることが好ましい。フッ化処理雰囲気のフッ化処理用ガス濃度が5%未満であると必要な厚さのフッ化物層(23)を形成することができず、所望の耐食性を得ることが困難になる。この濃度が増加すればするほど、フッ化物層(23)の形成速度を速くすることができるが、80%を越えるとフッ化物層(23)の形成速度を速くする効果が飽和し、濃度を増加させる意味がなくなるとともに製造コストが高くなるという問題が発生する。したがって、上記フッ化処理用ガス濃度は5～80%であることが好ましいが、10～60%であることが望ましい。また、不活性ガスとしては、N₂ガス、Arガス、Heガスなどの様々な不活性ガスが用いられるが、特にN₂ガスを用いることが好ましい。また、フッ化処理は、フッ化処理雰囲気中において100以上で5時間以上保持することにより行うことが好ましい。保持温度が100未満あるいは保持時間が5時間未満では、プレート(2)の内外両面および両コルゲートフィン(7)(9)の表面の表層部への拡散が生じにくくなり、その結果良質なフッ化物層(23)が形成されなくなるからである。保持温度は150以上、保持時間は10時間以上であることが望ましい。なお、保持温度の上限は600以下、保持時間の上限は50時間以下である。また、フッ化処理雰囲気の圧力は特に限定されるものではなく、様々に設定可能であるが、 $0.8 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ Paの範囲内であることが好ましい。

【0092】

こうして、熱交換器(1)が製造される。

【0093】

なお、この熱交換器(1)が、上述したように、燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器により生成された燃料水素ガス中のCOを低減するCO低減用熱交換器として用いられる場合には、上記フッ化処理の後に、偏平中空体(5)の外周面、すなわちプレート(2)の外面と、アウターコルゲートフィン(9)の表面とにCOを選択酸化する触媒を付着させる。

【0094】

図4は熱交換器(1)の偏平中空体(5)を構成している熱交換器構成部材としてのプレートの変形例を示す。

【0095】

図4に示すように、プレート(30)は、純アルミニウムまたはアルミニウム合金、ここではJIS A 3003合金からなる芯層(31)と、芯層(31)の両面を覆うAl-Si合金層(32)と、両Al-Si合金層(32)と芯層(31)との間にそれぞれ形成された純アルミニウム、ここではJIS A 1050よりなる中間層(33)と、Al-Si合金層(32)の表層部に形成されたフッ化物層(34)とからなる。なお、芯層(31)はJIS A 3003合金に限定されず、中間層(33)はJIS A 1050に限定されない。

【0096】

両Al-Si合金層(32)の全体のうち大部分のSi含有量は、図3に示すプレート(2)で説明したのと同様に、1.65質量%以下である。

【0097】

中間層(33)にはAl-Si合金層(32)からのSiが拡散させられている。拡散層を(35)で示す。中間層(33)を構成するJIS A1050には、Zrおよび/またはMgが合計で0.1~0.25質量%添加されていることが好ましい。Zrおよび/またはMgが添加されていると、中間層(33)を構成するJIS A1050の結晶粒が大きくなり、Al-Si合金層(32)からのSiが拡散している拡散層(35)においてもAl-12質量%Si共晶が生成しなくなる。しかしながら、その合計添加量が0.1質量%未満であるときこのような効果が得られず、0.25質量%を越えるとコストアップとなるので、その合計添加量は0.1~0.25質量%であることが好ましい。また、中間層(33)の厚さの比率は、耐食性およびコストを考慮してプレート(30)の全厚100%に対して5~25%であることが好ましく、15~25%であることが望ましい。

【0098】

フッ化物層(34)は、プレート(30)のAl-Si合金層(32)の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなり、図3に示すプレート(2)の場合と同様な理由により、その厚さは2nm~10μmであることが好ましく、20nm~3μmであることが望ましい。

【0099】

このようなプレート(30)により形成された偏平中空体(5)を有する熱交換器(1)が、たとえば燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器により生成された燃料水素ガス中のCOを低減するCO低減用熱交換器として用いられる場合、偏平中空体(5)の内周面側、すなわちプレート(30)の内面側のAl-Si合金層(32)のSi含有量は必ずしも1.65質量%以下である必要はなく、その表層部にフッ化物層(34)が形成されている必要もない。また、プレート(30)の内面側に中間層(33)が形成されている必要もない。ロングライフクーラント含有水や水に対する耐食性には問題がないからである。

【0100】

また、流体通路(3)および気相流体通路(8)のいずれにも酸性成分を含む流体が流れる場合、偏平中空体(5)の内外両周面、すなわちプレート(30)の内外両面のAl-Si合金層(32)の全体のうち大部分のSi含有量を1.65質量%以下とし、両Al-Si合金層(32)と芯層(31)との間にそれぞれ中間層(33)を形成し、さらにAl-Si合金層(32)の表層部にフッ化物層(34)を形成する必要がある。

【0101】

図4に示すプレート(30)を有する熱交換器(1)は次のようにして製造される。

【0102】

まず、純アルミニウムまたはアルミニウム合金、ここではJIS A3003合金からなる芯材の両面がAl-7.5~12.5質量%Si合金ろう、ここではJIS A4004合金ろうからなる皮材で覆われ、かつ両皮材と芯材との間にそれぞれ純アルミニウム、ここではJIS A1050からなる中間層が形成された5層クラッドのブレイジングシートを用意し、このブレイジングシートにプレス加工を施すことにより、流体通路形成用膨出部(2a)と、流体通路形成用膨出部(2a)よりも膨出しかつ流体通路形成用膨出部(2a)の両端に連なるヘッダ形成用膨出部(2b)とを備えたプレート(30)をつくる。ブレイジングシートの中間層(33)には、Zrおよび/またはMgが合計で0.1~0.25質量%添加されていることが好ましい。ブレイジングシートの皮材の厚さの比率は、ブレイジングシートの全厚100%に対して2~25%とし、ブレイジングシートの中間層(33)の厚さの比率は、ブレイジングシートの全厚100%に対して5~25%、好ましくは15~25%としておく。

【0103】

ついで、2枚のプレート(30)を、両膨出部(2a)(2b)の開口どうしが対向するように組み合わせるプレート対を、ヘッダ形成用膨出部(2b)の底壁外面どうしが当接するように複数積層するとともに、隣り合うプレート対における流体通路形成用膨出部(2a)と対応す

る部分間に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材、ここではJIS A 3 0 0 3 合金からなるアウターコルゲートフィン(9)を配置する。また、プレート対を構成する両プレート(2)の流体通路形成用膨出部(2a)内に純アルミニウムまたはアルミニウム合金のベア材、ここではJIS A 3 0 0 3 合金からなるインナーコルゲートフィン(7)を配置する。

【0104】

ついで、プレート対を構成する両プレート(30)の周縁部どうしをろう付して偏平中空体(5)を形成するとともに、偏平中空体(5)に両コルゲートフィン(7)(9)をろう付する。なお、このろう付時には、上述した第1の方法の場合とは違ってろう付の通常の予熱を行う。

【0105】

その後、上述した第1の方法と同様なフッ化処理法により、偏平中空体(5)の内外両周面、すなわちプレート(30)の内外両面および両コルゲートフィン(7)(9)の表面にフッ化物層(34)を形成する。

【0106】

こうして、熱交換器(1)が製造される。

【0107】

なお、この熱交換器(1)が、上述したように、燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器により生成された燃料水素ガス中のCOを低減するCO低減用熱交換器として用いられる場合、上記フッ化処理の後に、偏平中空体(5)の外周面、すなわちプレート(30)の外周面と、アウターコルゲートフィン(9)の表面にCOを選択酸化する触媒を付着させる。

【0108】

また、熱交換器(1)が、上述したように、燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器により生成された燃料水素ガス中のCOを低減するCO低減用熱交換器として用いられる場合、偏平中空体(5)の流体通路(3)内にはロングライフクーラント含有水のような酸性成分を含まない流体が流れるので、純アルミニウムまたはアルミニウム合金、ここではJIS A 3 0 0 3 合金からなる芯材の両面がAl - 7.5 ~ 12.5 質量% Si 合金ろう、ここではJIS A 4 0 0 4 合金ろうからなる皮材で覆われ、かついずれか一方の皮材と芯材との間に純アルミニウム、ここではJIS A 1 0 5 0 からなる中間層が形成された4層クラッドのブレージングシートを用いることがある。そして、流体通路形成用膨出部(2a)と、流体通路形成用膨出部(2a)よりも高くかつ流体通路形成用膨出部(2a)の両端に連なるヘッダ形成用膨出部(2b)とを備えたプレート(30)をつくるにあたって、4層クラッドのブレージングシートに、中間層が存在する側が外側となるようにプレス加工を施す。

【0109】

図5は熱交換器(1)の偏平中空体(5)を構成している熱交換器構成部材としてのプレートの他の変形例を示す。

【0110】

図5に示すように、プレート(60)は、純アルミニウムまたはアルミニウム合金、ここではJIS A 3 0 0 3 合金からなる芯層(31)と、芯層(31)の両面を覆うAl - Si 合金層(32)と、両Al - Si 合金層(32)と芯層(31)との間にそれぞれ形成された純アルミニウム、ここではJIS A 1 0 5 0 よりなる中間層(33)と、Al - Si 合金層(32)の表面に形成された陽極酸化皮膜(61)と、陽極酸化皮膜(61)の表面に形成されかつニッケルを含有するメッキ層(62)と、メッキ層(62)の表面に形成されたフッ化物層(63)とよりなり、中間層(33)にAl - Si 合金層(32)からのSiが拡散して拡散層(35)が形成されている。

【0111】

芯層(31)、両Al - Si 合金層(32)、中間層(33)および拡散層(35)は、図4に示すプレート(30)と同じ構成であり、説明を省略する。

【0112】

メッキ層(62)は、たとえば無電解ニッケルメッキや、無電解ニッケル - リン合金メッキからなる。フッ化物層(63)は、メッキ層(62)の表面をフッ化処理することにより生じたフ

10

20

30

40

50

ッ化物からなる。

【0113】

図6は熱交換器(1)の偏平中空体(5)を構成している熱交換器構成部材としてのプレートのさらに他の変形例を示す。

【0114】

図6に示すように、プレート(70)は、図4に示すプレート(30)のフッ化物層(34)の表面に、ニッケルを含有するメッキ層(71)と、メッキ層(71)の表面に形成されたフッ化物層(72)とよりなる積層群(73)が1つ形成されたものである。

【0115】

メッキ層(71)は、たとえば無電解ニッケルメッキや、無電解ニッケル-リン合金メッキからなる。フッ化物層(72)は、メッキ層(71)の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなる。積層群(73)は、ここでは1つ形成されているが、これに限るものではなく、2以上形成されていてもよい。たとえば、2つの積層群(73)が形成される場合、積層群(73)のフッ化物層(72)の表面にさらにニッケルを含有するメッキ層が形成され、メッキ層の表面に当該メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物からなるフッ化物層が形成される。3以上の積層群(73)が形成される場合にも、フッ化物層(72)が最表面に来るように積層群(73)が形成される。

【0116】

図5および図6に示すプレート(60)(70)により形成された偏平中空体(5)を有する熱交換器(1)が、たとえば燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器により生成された燃料水素ガス中のCOを低減するCO低減用熱交換器として用いられる場合、偏平中空体(5)の内周面側、すなわちプレート(60)(70)の内面側のAl-Si合金層(32)のSi含有量は必ずしも1.65質量%以下である必要はなく、Al-Si合金層(32)の表面には、陽極酸化皮膜(61)、メッキ層(62)およびフッ化物層(63)や、フッ化物層(34)および積層群(73)が形成されている必要もない。また、プレート(60)(70)の内面側に中間層(33)が形成されている必要もない。ロングライフクーラント含有水や水に対する耐食性には問題がないからである。

【0117】

また、流体通路(3)および気相流体通路(8)のいずれにも酸性成分を含む流体が流れる場合、偏平中空体(5)の内外両周面、すなわちプレート(60)(70)の内外両面のAl-Si合金層(32)の全体のうち大部分のSi含有量を1.65質量%以下とし、両Al-Si合金層(32)と芯層(31)との間にそれぞれ中間層(33)を形成し、さらにAl-Si合金層(32)の表面には、陽極酸化皮膜(61)、メッキ層(62)およびフッ化物層(63)や、フッ化物層(34)および積層群(73)を形成する必要がある。

【0118】

次に、この発明の効果を検証するために行った実験例を、比較実験例とともに示す。

【0119】

JIS A 3003合金からなる芯材の両面がJIS A 4004合金ろうからなる皮材で覆われ、かつ一方の皮材と芯材との間に、Zr 0.15質量%が添加された純アルミニウムからなる中間層が形成されたブレイジングシートにより、縦100mm、横50mm、厚さ0.4mmの試片Xをつくった。この試片Xにおける全厚100%に対する芯材、各皮材および中間層の厚さの比率は、それぞれ54%、13%および20%である。JIS A 3003合金からなる芯材の両面がJIS A 4004合金ろうからなる皮材で覆われたブレイジングシートにより、縦100mm、横50mm、厚さ0.5mmの試片Yをつくった。この試片Yにおける全厚100%に対する芯材および各皮材の厚さの比率はそれぞれ70%および15%である。

【0120】

実験例1

試片Xを真空加熱炉内に配し、575で40分間加熱した後、612で12分間加熱した。ついで、試片Xを真空加熱炉から取り出して雰囲気加熱炉内に配し、雰囲気加熱

炉内にフッ素ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入して雰囲気加熱炉内をフッ化処理雰囲気とし、試片 X を 400 で 24 時間加熱してフッ化処理を施した。このフッ化処理雰囲気におけるフッ素ガス濃度は 20 % に設定した。

【0121】

試片 X を雰囲気加熱炉から取り出してその断面を観察したところ、図 7 に示すようであった。図 7 において、(40)は芯材、(41)は中間層を形成した側の皮材、(42)は中間層を形成していない側の皮材、(43)は中間層である。図 7 から明らかなように、中間層(43)を形成した側の皮材(41)の表面には変化がほとんど見られず、しかも Al - 12 質量% Si 共晶は存在していないが、中間層(43)を形成していない側の皮材(42)の表面には顕著な凹凸が発生し、しかも Al - 12 質量% Si 共晶が存在している。この結果から、中間層(43)を形成した側の皮材(41)に含まれていた Si は中間層(43)に拡散していることが分かる。一方、中間層(43)を形成していない側の皮材(42)では Si は拡散せず、フッ化処理の際に Al - 12 質量% Si 共晶の部分で SiF₄ が生成して蒸発したこと、および Al - 12 質量% Si 共晶が残存したことが分かる。

10

【0122】

実験例 2

フッ化処理の際の保持温度を 500 に変更した他は、実験例 1 と同様な条件で試片 X に処理を施した。

【0123】

試片 X を雰囲気加熱炉から取り出してその表面を観察したところ、中間層が形成されている側は白色のスムーズな面であり、これと反対側には顕著な凹凸が発生していた。

20

【0124】

実験例 3

試片 Y を真空加熱炉内に配し、575 で 40 分間加熱した後、612 で 12 分間加熱した。ついで、試片 Y を一旦真空加熱炉から取り出し、再度真空加熱炉内に配し、575 で 40 分間加熱した後、612 で 12 分間加熱した。その後、試片 Y を真空加熱炉から取り出して雰囲気加熱炉内に配し、雰囲気加熱炉内にフッ素ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入して雰囲気加熱炉内をフッ化処理雰囲気とした。このフッ化処理雰囲気におけるフッ素ガス濃度は 20 % に設定した。ついで、試片 Y を 260 で 24 時間加熱した。

30

【0125】

試片 Y を雰囲気加熱炉から取り出してその表面を観察したところ、白色のスムーズな面であった。

【0126】

実験例 4

フッ化処理の際の保持温度を 400 に変更した他は、実験例 3 と同様な条件で試片 Y に処理を施した。

【0127】

試片 Y を雰囲気加熱炉から取り出してその表面を観察したところ、茶色のスムーズな面であった。

40

【0128】

実験例 5

フッ化処理の際の保持温度を 500 に変更した他は、実験例 3 と同様な条件で試片 Y に処理を施した。

【0129】

試片 Y を雰囲気加熱炉から取り出してその表面を観察したところ、茶色で微小な凹凸が発生していた。

【0130】

比較実験例 1

試片 Y を真空加熱炉内に配し、575 で 40 分間加熱した後、612 で 12 分間加

50

熱した。その後、試片 Y を真空加熱炉から取り出して雰囲気加熱炉内に配し、雰囲気加熱炉内にフッ素ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入して雰囲気加熱炉内をフッ化処理雰囲気とし、試片 Y を 400 で 24 時間加熱してフッ化処理を施した。このフッ化処理雰囲気におけるフッ素ガス濃度は 20 % に設定した。

【0131】

試片 Y を雰囲気加熱炉から取り出してその表面を観察したところ、顕著な凹凸が発生していた。

比較実験例 2

フッ化処理の際の保持温度を 500 に変更した他は、比較実験例 1 と同様な条件で試片 Y に処理を施した。

【0132】

試片 Y を雰囲気加熱炉から取り出してその表面を観察したところ、顕著な凹凸が発生していた。

【0133】

実験例 6

試片 X に実験例 1 と同じ条件で処理を施した。そして、塩酸 10 ppm、硝酸 50 ppm、蟻酸 1000 ppm および酢酸 300 ppm を含む pH 3 の腐食水溶液を用意し、試片 X に対し、50 で 15 分間加熱 空冷 4 分間 腐食水溶液に 1 分浸漬を 1 つの擬似腐食サイクルとし、これを 2500 サイクル繰り返す腐食試験を行った。そして、所定の擬似腐食サイクル毎に板厚減少量を測定した。板厚減少減量の変化は図 8 に示す通りである。

【0134】

実験例 7

試片 Y に実験例 4 と同じ条件で処理を施した。そして、実験例 6 と同じ腐食試験を行い、所定の擬似腐食サイクル毎に板厚減少量を測定した。板厚減少減量の変化は図 8 に示す通りである。

【0135】

比較実験例 3

試片 Y を真空加熱炉内に配し、575 で 40 分間加熱した後、612 で 12 分間加熱した。その後、試片 Y を真空加熱炉から取り出して雰囲気加熱炉内に配し、雰囲気加熱炉内にフッ素ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入して雰囲気加熱炉内をフッ化処理雰囲気とした。このフッ化処理雰囲気におけるフッ素ガス濃度は 20 % に設定した。ついで、試片 Y を 260 で 24 時間加熱した。

【0136】

そして、実験例 6 と同じ腐食試験を行い、所定の擬似腐食サイクル毎に板厚減少量を測定した。板厚減少減量の変化は図 8 に示す通りである。

【0137】

比較実験例 4

JIS SUS 304 からなる縦 100 mm、横 50 mm、厚さ 0.9 mm の試片に、実験例 6 と同じ腐食試験を行った。そして、所定の擬似腐食サイクル毎に板厚減少量を測定した。板厚減少減量の変化は図 8 に示す通りである。

【0138】

比較実験例 5

JIS A 3003 合金からなる縦 100 mm、横 50 mm、厚さ 0.9 mm の試片を雰囲気加熱炉内に配し、雰囲気加熱炉内にフッ素ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入して雰囲気加熱炉内をフッ化処理雰囲気とした。このフッ化処理雰囲気におけるフッ素ガス濃度は 20 % に設定した。ついで、試片を 400 で 24 時間加熱した。その後、実験例 6 と同じ腐食試験を行った。そして、所定の擬似腐食サイクル毎に板厚減少量を測定した。板厚減少減量の変化は図 8 に示す通りである。

【0139】

図 8 に示す結果から、実験例 6 ~ 7 の腐食による板厚減少量はステンレス鋼と同等であ

10

20

30

40

50

り、比較実験例3の腐食による板厚減少量は顕著であることが分かる。なお、比較実験例5は熱交換器におけるアウターコルゲートフィンと同じ条件であると考えられ、燃料電池自動車やコージェネレーションシステムに用いられる燃料電池システムにおいて、改質器により生成された燃料水素ガス中のCOを低減するCO低減用熱交換器として用いられる場合にもアウターコルゲートフィンに腐食が発生しにくいことが立証された。

【0140】

実験例8

試片Xに実験例2と同じ条件で処理を施した。そして、実験例6と同じ条件で腐食試験を行い、腐食試験終了後の試片Xの断面を観察したところ、図9に示すようであった。図9において、(50)は芯材、(51)は中間層を形成した側の皮材、(52)は中間層を形成していない側の皮材、(53)は中間層である。図9から明らかなように、中間層(53)を形成した側の皮材(51)の表面には変化がほとんど見られず、しかもAl-12質量%Si共晶は存在していないが、中間層(53)側を形成していない側の皮材(52)の表面には顕著な凹凸が発生し、この皮材(52)中のAl-12質量%Si共晶から発生した腐食が芯材(50)まで進行していた。

10

【0141】

なお、上述したプレート(2)(30)、すなわち本発明の熱交換器構成部材は、酸性成分を含む流体に対してのみでなく、アルカリ成分を含む流体に対しての耐食性も優れている。

【0142】

さらに、本発明の他の実施形態として、上述したプレート(2)やプレート(30)と同様な構成の構成部材、たとえば平板状や、曲板状や、管状の構成部材を備えている純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品が挙げられる。このような純アルミニウムまたはアルミニウム合金製品において、上記構成部材の少なくとも一面が、酸性成分またはアルカリ性成分を含む流体に晒される。

20

【図面の簡単な説明】

【0143】

【図1】この発明による熱交換器の実施形態を示す斜視図である。

【図2】図1に示す熱交換器の要部を拡大して示す一部切り欠き斜視図である。

【図3】図1に示す熱交換器の偏平中空体を形成するプレートを示す拡大断面図である。

【図4】図1に示す熱交換器の偏平中空体を形成するプレートの変形例を示す拡大断面図である。

30

【図5】図1に示す熱交換器の偏平中空体を形成するプレートの他の変形例を示す拡大断面図である。

【図6】図1に示す熱交換器の偏平中空体を形成するプレートのさらに他の変形例を示す拡大断面図である。

【図7】実験例1の結果を示す写真である。

【図8】実験例6～7および比較実験例3～5の結果を示すグラフである。

【図9】実験例8の結果を示す写真である。

【符号の説明】

【0144】

40

(1)：熱交換器

(2)：プレート(熱交換器構成部材)

(2a)：流体通路形成用膨出部

(2b)：ヘッダ形成用膨出部

(3)：流体通路

(4)：ヘッダ形成部

(5)：偏平中空体

(8)：気相流体通路

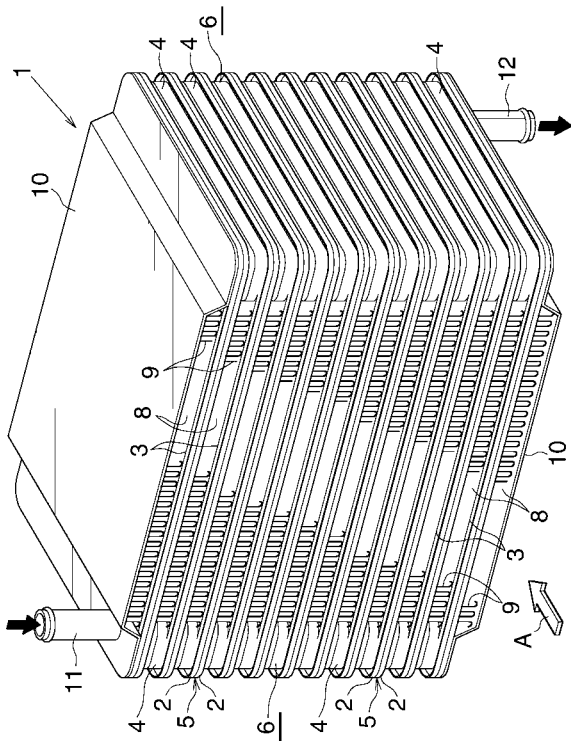
(9)：アウターコルゲートフィン

(21)：芯層

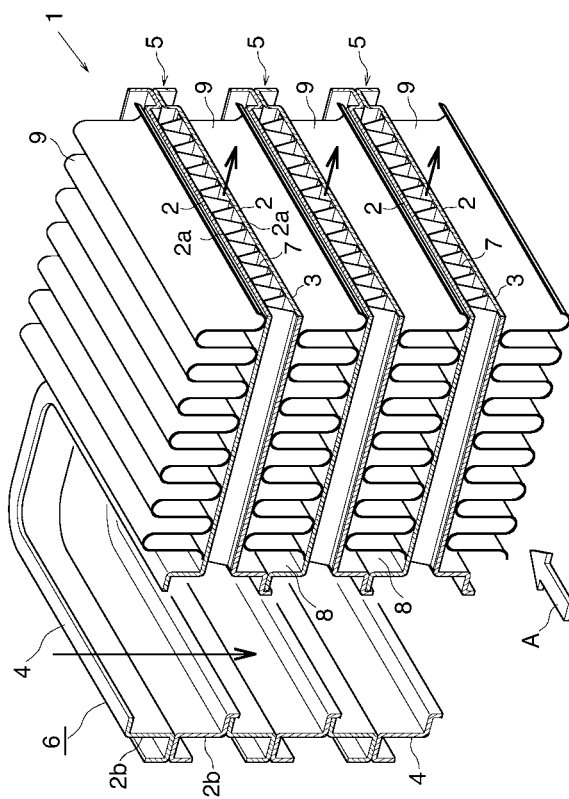
50

- (22) : A l - S i 合金層
- (23) : フッ化物層
- (30) : プレート (熱交換器構成部材)
- (31) : 芯層
- (32) : A l - S i 合金層
- (33) : 中間層
- (34) : フッ化物層
- (60) : プレート (熱交換器構成部材)
- (61) : 陽極酸化皮膜
- (62) : メッキ層
- (63) : フッ化物層
- (70) : プレート (熱交換器構成部材)
- (71) : メッキ層
- (72) : フッ化物層
- (73) : 積層群

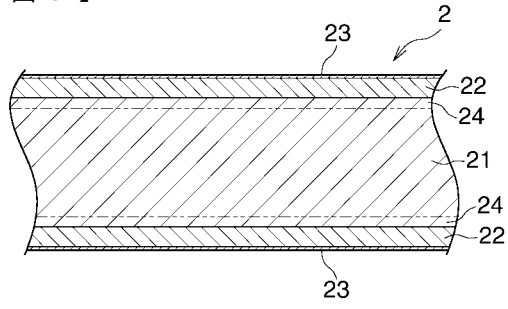
【 図 1 】



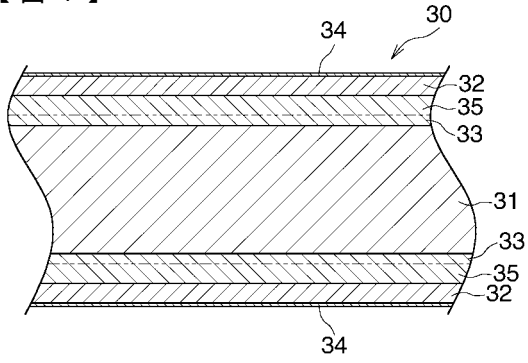
【 図 2 】



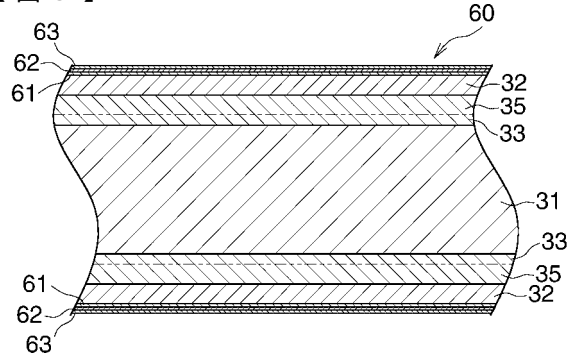
【 図 3 】



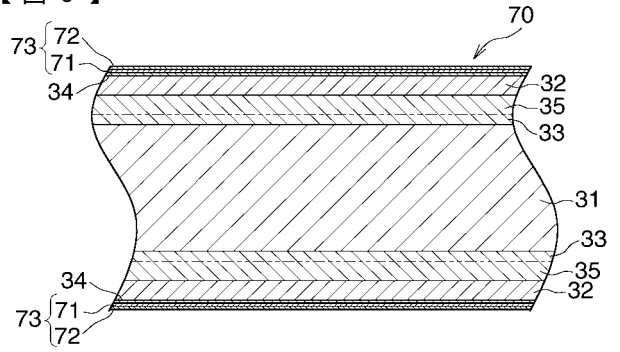
【 図 4 】



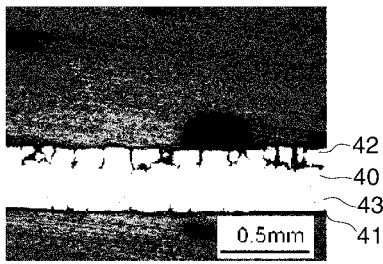
【 図 5 】



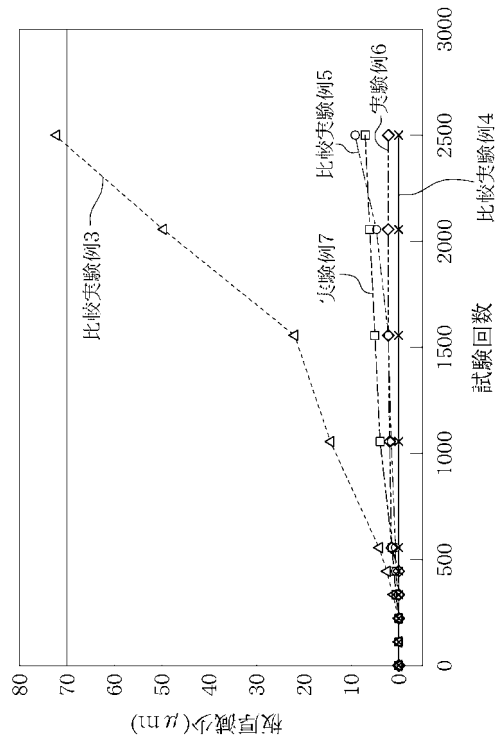
【 図 6 】



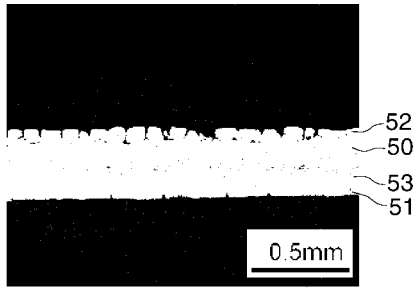
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

B 2 3 K 35/28
C 2 2 C 21/00
F 2 8 F 1/02
F 2 8 F 3/08
H 0 1 M 8/00
H 0 1 M 8/04
// B 2 3 K 101:14

F I

B 2 3 K 35/22 3 1 0 E
B 2 3 K 35/28 3 1 0 B
C 2 2 C 21/00 D
C 2 2 C 21/00 E
C 2 2 C 21/00 J
F 2 8 F 1/02 A
F 2 8 F 3/08 3 1 1
H 0 1 M 8/00 Z
H 0 1 M 8/04 N
B 2 3 K 101:14

テーマコード(参考)