Al-Si 合金ろう材の電気化学的性質に及ぼす Cu と Zn 添加の影響*

黒田 周**・当摩 建**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 48, No. 9 (1998), pp. 465-470

Effect of Cu and Zn addition on electrochemical properties of Al-Si brazing filler*

Shuu KURODA** and Ken TOHMA**

Electrochemical measurements as well as immersion corrosion tests were carried out in order to investigate the effect of Cu and Zn content in the filler on localized corrosion characteristics and corrosion rate of the filler, and on pitting corrosion resistance of Al-Mn brazing sheet. Both Cu and Zn segregated at eutectic α -phase of filler after brazing. Selective dissolution of eutectic α -phase occurred not only in Al-Si alloy filler but also in Al-Si-Zn and Al-Si-Cu alloys after brazing. In Al-9%Si-2%Zn alloy fillers containing more than 0.1%Cu, both inner primary α and eutectic α -phase of filler dissolved and the outer primary α undissolved. Dissolution characteristics of filler were closely related to the pitting potential difference between the phases depending on solid solubility of Si, Cu and Zn. Brazing sheet clad with the Zn containing filler can be pitting corrosion resistant, because corrosion rate of filler was not so high and the filler was effective as sacrificial anode for the core.

(Received February 26, 1998)

Keywords: Al-Si alloy filler, Cu, Zn, electrochemical measurement, corrosion rate

1. 緒 言

自動車用熱交換器のろう材には Al-Si 系合金が用いられているが、このようなろう材を使用したブレージングシートでは、強度や耐食性を向上させるため、あるいは犠牲陽極フィン材としての使用を目的として芯材に Cu^{1),2)} や Zn³⁾ を含有する合金が用いられることが多い。更に最近ではろう付温度を低下させるためろう材の融点を下げたり、耐孔食性を向上させるためにこれらの元素を直接ろう材に添加⁴⁾ する試みもなされている。これらの元素は芯材だけに添加された場合でもろう付熱処理中の拡散により、ろう付後にはろう材中に含まれることになる²⁾。

Zn と Cu はアルミニウムの電気化学的性質、特に電位に及ぼす効果は逆であり、Zn は卑とする⁵⁾ ことから、ろう材に含まれるとブレージングシートでは芯材に対する犠牲陽極効果が発揮される。ところが Cu は貴にする⁶⁾ ことから犠牲陽極としては逆になることが考えられる。一方、Al-Si ろう材では電気化学的性質がより卑な共晶相が選択的に溶解する局部腐食となる⁷⁾ が、Cu や Zn の添加により各相の電位が変わることによって腐食形態が変化することも考えられる。本研究は、Al-Si 合金ろう材に Cu や Zn を添加したときの溶解形態や腐食速度、あるいは芯材を含めたブレージングシートの耐孔食性について種々の電気化学的測定や浸漬試験により検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Al-1%Mn 合金の両面に、Al-9%Si に最大0.5%の Cu と最大2%の Zn を単独あるいは複合添加したろう材をクラッド率10%で熱間圧延にて貼合せ、冷間圧延により0.5 mmの板材を作製し、370°Cで2 hの焼なましを施した。この焼なまし板を300×100 mm²に切出した後、ろう付を想定して高純度窒素ガス中において600°Cで3 min 保持後、空冷(降温速度約100°C/min)の熱処理を行い供試材とした。なお、試料は垂直に設置し、試料下部のろう溜り部分は供試材としては除外した。また、以下に示す電気化学的測定等には前処理として50°Cの5%NaOH 水溶液中で30 s エッチング後、30% HNO₃ で中和処理を施し、水洗、乾燥してから行った。それぞれの化学組成を Table 1 に示す。

2.2 定電流アノード溶解試験

試験片を15×60 mm²に切出し2 cm²の露出面を残して絶縁塗料でマスキングした後、あらかじめ15 min の高純度窒素ガスの吹込みにより脱気した40°Cの2.67%AlCl₃ 水溶液(pH=3.2)中で行った。試験は孔食電位が安定して得られる電流密度の0.5 mA/cm²で2 h 行った。

2.3 電気化学的分極測定

アノード分極測定は脱気した40°Cの2.67%AlCl₃ 水溶液中(pH=3.2)において電位掃引速度0.5 mV/s で測定した。試

* 軽金属学会第93回春期大会(平成9年11月)で一部発表。

** 三菱アルミニウム㈱技術開発センター(〒410-1127 裾野市平松85)。Technical development center, Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (85. Hiramatsu, Susono-shi, Shizuoka 410-1127)。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

		Si	Fe	Cu	Mn	Zn
filler	Al-9%Si	8.94	0.16	tr.	tr.	tr.
	Al-9%Si-0.5%Zn	8.72	0.18	tr.	tr.	0.49
	Al-9%Si-1.0%Zn	8.53	0.22	tr.	tr.	0.98
	Al-9%Si-2.0%Zn	8.82	0.22	tr.	tr.	1.98
	Al-9%Si -0.05%Cu	9.01	0.23	0.05	tr.	tr.
	Al-9%Si -0.1%Cu	9.25	0.23	0.10	tr.	tr.
	Al-9%Si -0.3%Cu	9.12	0.16	0.28	tr.	tr.
	Al-9%Si -0.5%Cu	8.85	0.16	0.51	tr.	tr.
	Al-9%Si-2.0%Zn-0.05%Cu	9.01	0.22	0.05	tr.	2.01
	Al-9%Si-2.0%Zn-0.1%Cu	9.25	0.22	0.09	tr.	2.03
	Al-9%Si-2.0%Zn-0.3%Cu	9.16	0.22	0.28	tr.	1.94
	Al-9%Si-2.0%Zn-0.5%Cu	9.16	0.22	0.51	tr.	2.01
core	Al-1%Mn	0.06	0.13	0.01	1.02	tr.

Fig. 1 (a) Cross-sectional and (b) surface observation on Al-9%Si filler brazing sheet after brazing at 600°C for 3 min.

料とキャピラリー先端との距離は約1 mmとした。参照電極には飽和カロメル電極を使用した。

カソード分極測定は15 min以上空気を通して溶存酸素をほぼ飽和させた40°Cの2.67%AlCl₃水溶液中において電位掃引速度0.5 mV/sで行った。

2.4 浸漬試験

供試材を40×60 mm²に切出し、片面および端面を絶縁塗料でマスキングして試料とした。これを、比液量約100 cm²/lで40°Cの3.5%NaCl水溶液中に7日間浸漬した。

3. 結 果

3.1 ろう付後のろう材組織

Al-9%Si合金を用いたブレイジングシートのろう付相当熱処理後の断面および表面組織観察結果の一例をFig. 1に示す。表面観察はろう材のごく表層部をエメリー紙、パフ研

Fig. 2 Distributions of Cu, Zn and Si by EPMA line-scanning in fillet formed with Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu filler.

磨後電解研磨してからSEMにて行った。ろう付後のろう材組織は初晶と共晶からなり、共晶にはSi粒子が存在する。このような組織はCuやZnを含有してもほとんど変わらない。

Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu合金ろう材を用いたブレイジングシートにおいて共晶部の元素濃度を調べるためにブレイジングシートとフィンの接合部（フィレット）のEPMA線分析を行った。分析した位置と分析結果をFig. 2に示す。フィレット部はほとんどがろう材の共晶で構成されている。SiとともにCuやZnも共晶部に濃縮しており、特にCuはろう材への添加量以上であった。このようなCuやZnの濃縮はフィレット部以外の共晶部でも同様であった。つまり、ZnやCuはろう付熱処理によりろう材共晶に濃縮する。

3.2 ろう材の溶解形態

ろう材の溶解形態に及ぼすCuとZn添加の影響を調査するために定電流アノード溶解を行った。Fig. 3に2%Znおよび0.5%Cuを単独に添加したろう材の表面溶解形態の観察結果を示す。

Zn含有ろう材はAl-Si合金ろう材の場合⁷⁾と同様に共晶の選択溶解となった。これはろう付後共晶に濃縮したZnがこの部分の電位をより卑にするためである。一方、Cu含有ろう材でもCuが共晶に濃縮しているにもかかわらず溶解は共晶の選択溶解となっていた。これは共晶のCuはすべて固溶しているわけではなく一部はろう付後の冷却過程で析出²⁾し、Cuの固溶度が初晶と同等あるいは低くなったことによると考えられる。これらの溶解形態はそれぞれの添加量を変えても同様であった。したがって、ろう材にZnだけでなくCuを添加した場合でも初晶と共晶の電位の貴卑の関係はAl-Si合金の場合と同様で、初晶の電位がより貴である。

Fig. 4にAl-Si合金ろう材に2%のZnとさらにCuをそれぞれ0.05, 0.1, 0.5%含有させたろう材表面の溶解形態を示す。0.05%Cuの場合はFig. 3に示したZn含有ろう材と同様、共晶の選択溶解となったが、0.1%以上では共晶とともに初晶の内部も同時に溶解され、初晶のうち共晶に近い部分

Fig. 3 Surface observation by SEM on (a) Al-9%Si-2%Zn and (b) Al-9%Si-0.5%Cu filler brazing sheet after anodic dissolution in 2.67% AlCl₃ solution at 40°C ($t=2$ h, $i=0.5$ mA/cm²).

(初晶外部)が溶け残った。また、溶け残った初晶外部の幅はCuの添加量が多いほど広がった。このようにZnとCuを複合添加した場合に初晶も溶解していたことから、Al-Si系ろう材における選択溶解は、共晶や初晶など各相間の各合金元素の固溶度による相対的な電位差によって理解しなければならない。

3.3 アノード分極測定

ろう材の電気化学的性質に及ぼすCuとZnの影響を調査するためアノード分極測定を行った。Fig. 5に示すようにAl-Si合金やこれに0.5%Cuのみを添加した場合には、電位の上昇とともに電流は徐々に増加して孔食電位で急増するような分極挙動となるが、Znを2%含有するとほとんど分極せず自然電位で電流が急増する。これらの量のZnとCuの両方を含有するとそれぞれの添加効果が加算され孔食電位はCu単独の場合より卑になる。

ろう材の孔食電位に及ぼすCuとZn含有量の影響をFig. 6に示す。ここでZn含有ろう材のようにほとんど分極しなかった場合は0.1 mA/cm²における電位を孔食電位とした。Al-Si合金ろう材の電位は約-745 mV程度⁷⁾である。Cuはろう材の電位を貴にし0.5%の添加で-690 mV程度となる。またZnは2%の添加によって100 mV以上卑にする。2%Zn含有ろう材にCuを添加しても、Cuのみを添加した場合と同様に電位は貴になるが、その割合は前者の方が大きい。これはCuが少ない場合、電位はZnに支配されるが添加量とともにCuが支配的になる^{8),9)}ためと考えられる。

3.4 カソード分極測定

孔食電位より貴な電位での腐食反応のアノード溶解速度はカソード反応速度によって律速される⁵⁾。そこでろう材のカソード反応速度に及ぼすCuおよびZn添加量の影響につい

Fig. 4 Surface observation by SEM on (a) Al-9%Si-2%Zn-0.05%Cu, (b) Al-9%Si-2%Zn-0.1%Cu and (c) Al-9%Si-2%Zn-0.3%Cu alloy filler brazing sheet after anodic dissolution in 2.67% AlCl₃ solution at 40°C ($t=2$ h, $i=0.5$ mA/cm²).

Fig. 5 Anodic polarization characteristics of brazing sheets in deaerated 2.67% AlCl₃ solution at 40°C.

て調査した。Fig. 7にカソード分極曲線を示す。それぞれの添加量とともにカソード反応速度は増大しているが、Zn含有ろう材のカソード電流に及ぼすCu添加の効果は相加的に

Fig. 6 Effect of Cu and Zn content in Al-9%Si and Al-9%Si-2%Zn alloys on pitting potential in deaerated 2.67% AlCl₃ solution at 40°C.

働いている。

4. 考 察

4.1 局部アノードと固溶度

3.2で述べたように2%ZnとCuの両方を含有したろう材の溶解形態もAl-Si合金ろう材やそれぞれの元素を単独で含有した場合と同様に各相での各元素の固溶度と密接に関係していると考えられる。そこで、このろう材の組織を初晶内部、初晶外部と共晶の三つの領域に分けEPMAの点分析によってそれぞれの固溶度を求めた。分析はビームの径を1 μm 以下として晶出物や析出物を外して行った。Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu合金ろう材の結果をFig. 8に示す。Znの固溶度は初晶の内部や外部に比べ共晶がもっとも高い。Cuは初晶外部がもっとも高く初晶内部と共晶はこれよりも低い。Siは共晶がもっとも低い固溶度であった。共晶のCuやSi固溶度が低いのはろう付後の冷却過程でこれらの元素が析出した^{2),5)}ことによる。ところで、初晶中でもその中心部と共晶に近い初晶外部の固溶度差は、ろう付後の冷却途中の共晶温度に達するまでの初晶成長過程では、初晶外部に、より固溶度の高い相が形成される¹⁰⁾ためであると考えられる。

このような固溶度の関係からAl-9%Si-2%Zn-0.5%Cu合金ろう材の各領域における電位の相対的な関係について推定すると次のようになる。CuはZnの場合よりは固相線の傾きが液相線のそれに比べて大きい上に元のろう材中の含有量がZnに比べて少ないことから初晶中ではCu固溶量がZnに比べて著しく少なくなる。したがって初晶の電位はZnが支配する。初晶外部ではCu固溶量が次第に増加しCuが支配するようになる。またZnの多い共晶ではZnが支配すると思われる。これはFig. 6に示したZnとCuを含有したろう材の孔食電位の関係からも理解できる。したがって、Al-9%Si-2%Zn-Cu合金ろう材で初晶内部と共晶が選択的に溶解されたのは、Znが電位を支配した初晶内部と共晶が

Fig. 7 Effect of Cu and Zn content in Al-9%Si and Al-9%Si-2%Zn alloys on cathodic polarization characteristics of brazing sheets in aerated 2.67% AlCl₃ solution at 40°C ((a) Al-9%Si-Zn, (b) Al-9%Si-Cu, (c) Al-9%Si-2%Zn-Cu).

Cu 支配となった初晶外部よりも卑になったためであると考えられる。また、ろう材のCu添加量の減少とともに溶解残る初晶外部の幅が狭くなるのは初晶中のCu固溶度が少なくなったためであると考えればよい。さらにCu量の少ない0.05%では、各相の電位に及ぼすCuの影響が小さく、Znが支配するようになったため、Znのみを添加したろう材と同様、共晶の選択溶解になったと考えられる。

4.2 再熱処理と溶解形態

4.1で述べた各相の各元素の固溶度と腐食形態の関係は

Fig. 8 Comparison of solid solubility in inner primary α , outer primary α and eutectic α of Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu alloy filler after brazing at 600°C for 3 min by EPMA.

Fig. 9 Effect of solution heat treatment at 300°C for 2 h (water cooling) after brazing on anodic dissolution characteristics in 2.67% AlCl_3 solution at 40°C. (a) Al-9%Si, (b) Al-9%Si-2%Zn-0.05%Cu, (c) Al-9%Si-0.5%Cu and (d) Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu.

Cuを添加したろう材では共晶相のCu固溶量によっては各相の電位が微妙に変わりうることを示している。そこで析出したCuを再固溶させる¹¹⁾ため、ろう付後に300°Cで2h保持後水冷の再熱処理¹²⁾を施し、その溶解形態を観察した。Fig. 9にAl-9%Si合金と0.5%Cu添加ろう材、2%Znにさらに0.05%あるいは0.5%のCuを含有したろう材のアノード溶解2h後の表面SEM観察結果を示す。Al-Si合金ろう材は再熱処理によりSiの析出が進行し初晶と共晶のSi固溶度が同等になるためこれらが同時に溶解する⁷⁾。熱処理によってCuを含有したろう材、あるいはさらにZnをも含有したろう材でも、Si固溶度に差がなくなったことや共晶に濃縮したCuが再熱処理によって再固溶したため共晶を溶け残り初晶のみが溶解した。このような溶解形態はCu量が0.05%でも同様であった。これらの結果はろう付熱処理におけるCuの析出が300°C以下の冷却過程で起こることを示唆している。そこで、300°Cで2hの熱処理後の冷却をろう付熱処理とほぼ同じ速度(約100°C/min)で行い溶解形態を観察した。Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu合金ろう材のアノード溶解2

Fig. 10 Surface observation after anodic dissolution in 2.67% AlCl_3 solution at 40°C on Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu alloy filler heat treated at 300°C for 2 h (air cooling 100°C/min).

Fig. 11 Variation of pitting potential with distance from surface on Al-9%Si-Zn, Al-9%Si-2%Zn, Al-9%Si-0.5%Cu and Al-9%Si-2%Zn-0.5%Cu alloy filler brazing sheets after brazing at 600°C for 3 min.

h後の表面観察結果をFig. 10に示す。再熱処理後の冷却速度を遅くしたことによりろう付熱処理のままと同様、初晶と共晶が選択的に溶解した。

4.3 プレージングシートの耐孔食性

プレージングシートを含めたクラッド材の耐孔食性はろう材表面から芯材に向けての電位勾配によって決まる^{13),14)}。それぞれのろう材についてろう付後のろう材表面から芯材方向での孔食電位分布を調査した。Al-9%Si合金および2%Znと0.5%Cuを単独および両方添加した合金のろう材についての結果をFig. 11に示す。Al-Si合金ろう材では芯材との電位差は30 mV程度であるが、Cu含有ろう材では芯材よりもろう材の電位が高くなるため、電位勾配は逆になる。これに対してZn含有ろう材では芯材より十分卑であるために表面が卑で芯材内部に入るにつれて貴になることにより芯材

Fig. 12 Effect of Cu and Zn content in Al-9%Si and Al-9%Si-2%Zn filler alloys on weight loss after immersion corrosion test in 3.5%NaCl solution at 40°C for 7 days.

の防食上有効な電位分布が形成される。さらに Zn と Cu の両方を含有するろう材の電位は Zn を単独含有する場合に比べて貴になるため、0.5%Cu を含むろう材は Al-Si ろう材とほぼ同様の電位勾配となる。このような電位勾配に及ぼす Cu と Zn の影響を見ると、Zn が多く Cu の少ないろう材を用いた場合ほどろう材が犠牲陽極として有効に作用するためにブレイジングシートの耐孔食性は優れると考えられる。

さらに、ブレイジングシートの初期の孔食成長はろう材の腐食速度の影響も受ける。そこで、浸漬腐食試験による腐食減量により腐食速度を求めた。結果を Fig. 12 に示す。3.4 に示したカソード分極挙動と同様、腐食速度は Cu や Zn 量の増加とともに大きくなる。その増加の割合はそれぞれを単独に添加するよりも複合添加したろう材の方が著しく大きくなる。したがって、腐食速度を抑える観点からはろう材の Cu や Zn はともに少ない方が望ましい。しかし、上述したようにブレイジングシート内の電位勾配を考慮すると、孔食成長を抑えるにはろう材には Zn のみの含有とする必要がある。

5. 結 言

Al-Si 合金ろう材に Cu や Zn を添加したときの溶解形態

や腐食速度あるいはブレイジングシートを含めた耐孔食性について種々の電気化学的測定によって調査し、以下のような知見を得た。

(1) ろう材に Cu や Zn を添加しても Al-Si 合金ろう材の場合と同様に共晶の選択溶解となるが 2%Zn と 0.1%以上の Cu の両方を含むろう材では初晶内部と共晶が選択的に溶解し初晶外部が溶け残る。

(2) このようなろう材の溶解形態は各相間での Si, Zn, Cu の固溶度によって決まる電位に支配される。

(3) Zn 含有ろう材に Cu を添加すると、Cu だけを添加した場合よりも電位上昇の割合が大きい。

(4) Cu を含有したろう材ではろう付後に再熱処理を行うと、Zn の有無によらず共晶で析出した Cu が再固溶するため初晶のみが選択的に溶解する。

(5) ろう材の腐食速度は Cu と Zn 量が多いほど増大するが、Zn 含有ろう材の腐食速度は Cu 添加によってさらに増大する。

以上のような結果により、Cu や Zn を添加したろう材では溶解形態は添加量や熱処理によって複雑に変化することがあるが、Al-Si 合金ろう材の場合と同様、各相間の各元素の固溶度によって決まる電位差に支配され、最も卑な相が選択的に溶解する。また、Zn のみを含有するろう材は腐食速度をさほど増加させることなく、電位が卑になることで犠牲陽極層として作用するためブレイジングシートの耐孔食性の著しい向上が期待できる。

参 考 文 献

- 1) 正路美房, 田部善一: 軽金属学会第73回秋期大会講演概要, (1987), 35.
- 2) 黒田 周, 当摩 建: 軽金属, 48 (1998), 2.
- 3) 竹内桂三, 磯部保明: 軽金属学会第39回シンポジウム, (1991), 19.
- 4) 正路美房, 久富祐二: 軽金属学会第87回秋期大会講演概要, (1994), 291.
- 5) 当摩 建, 高橋憲昭, 竹内 庸: 軽金属, 33 (1983), 518.
- 6) 杉本克久, 沢田可信, 森岡 進: 日本金属学会誌, 34 (1970), 312.
- 7) 黒田 周, 板垣武志, 当摩 建: 軽金属, 46 (1996), 113.
- 8) 当摩 建, 高橋憲昭, 竹内 庸: 軽金属, 33 (1983), 518.
- 9) 黒田 周, 当摩 建: 軽金属, 48 (1998), 288.
- 10) Max Hansen: Constitution of binary alloy, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC. 2nd ed., (1958), p. 132.
- 11) Max Hansen: Constitution of binary alloy, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC. 2nd ed., (1958), p. 84.
- 12) 黒田 周, 板垣武志, 当摩 建: 軽金属, 46 (1996), 286.
- 13) 正路美房, 田部善一: 住友軽金属技報, 30 (1989), 8.
- 14) 板垣武志, 当摩 建: 軽金属, 46 (1996), 83.