犠牲陽極用 Al-Zn 合金のアルミニウム熱交換器 への適用に関する研究*

福井 利安**・入江 宏**
木村 聡**・田部 善一**

A study on application of sacrificial anode Al-Zn alloy to aluminum heat exchangers*

UDC: 669.715'5 : 620.197 : 621.1.175

Toshiyasu FUKUI**, Hiroshi IRIE**, Satoshi KIMURA** and Zen-ichi TANABE**

The behavior of zinc during brazing and the effect of zinc distribution on corrosion of aluminum heat exchangers were studied. Zinc in the A7072 alloy is reduced more remarkably by brazing in the lowered atmospheric pressure. The zinc loss in fin stocks is only caused by vaporization during brazing, and that in clad tubes is caused both by vaporization and diffusion towards a core material. Zinc-bearing alloys such as A7072 are successfully used as an outside fin stock and an inside inner-clad tube to improve the resistance to corrosion. Brazing under normal pressure is recommended rather than in vacuum on the viewpoint of the residual content and distribution of zinc in the brazed products.

(Received March 7, 1979)

1. 緒 言

近年、自動車用熱交換器にアルミニウムが多く用いられている¹⁾。しかしながら耐食性の点でまだいくつかの課題を残していることは否定できない。たとえばラジエーターでは外部（大気側）および内部（冷却水側）の腐食、カーエアコン（コンデンサーおよびエバポレーター）では外部の腐食が問題とされ、まだ十分な信頼性を得るに至っていない²⁾³⁾。

ところで、アルミニウムの耐食性の改善策として、Al-Zn 系の A7072 合金を犠牲陽極材として用いることが古くより知られており、また多く実用化されている。しかしながら熱交換器とくにろう付けされるものでは、この適用にも限界があり、またその使用法を間違えぬよう注意しなければならない。

本報は基礎的な観点より、Al-Zn 系合金をろう付けした時の亜鉛の挙動およびその後の防食効果について調べたものである。

2. 実験材料および方法

2.1 実験材料

供試材は A7072 合金板 (0.13~4 mm 厚)、A3004—A7072 ならびに X4004 (あるいは XL Al-Si 10⁴⁾)—A3004—A7072 クラッド管 (0.4 mm 厚) および浸漬化学置換法⁵⁾で作成した亜鉛拡散板 (1 mm 厚) である。なお、比較のため A3003 合金板 (0.15 mm 厚) および A3004 合金板 (0.2~4 mm 厚) も用いた。

2.2 実験方法

実験は真空ろう付け (10⁻⁵ Torr) および不活性ガス雰囲気ろう付け (1 Torr~1 ATM・N₂ ガス, D.P. ≤ 65 °C, O₂ ≤ 5 ppm⁶⁾) した時の亜鉛の挙動、すなわち蒸発飛散および拡散状況について主として EPMA および発光分析法で調べた。なお、比較のためマグネシウムの挙動についても調べた。ろう付けは真空および調整雰囲気併用炉 (IHI-Ipsen 製) で行なった。ろう付け条件は、一部の例外を除き、500°C (予熱)→600°C×3 min (ろう付け) である。

次に A7072 合金を犠牲陽極材として用い、種々の雰囲気条件下でろう付けを行なったものの耐食性について調べた。腐食試験は外部用として塩水噴霧試験†、キャス試験††、乾湿交互試験††† および内部用として GM 合成水††††の通水試験である。

* 軽金属学会第54回春期大会 (53—5) で発表。

** 住友軽金属工業 (名古屋市)。Sumitomo Light Metal Ind. Ltd. (Nagoya)。

Fig. 1 Effect of atmospheric pressure on distribution of Zn during brazing in A7072 alloy fin stock.

Fig. 2 Effect of atmospheric pressure on Zn content at surface (vaporization) of during brazing in A7072 alloy sheet (0.13 mm thick).

Fig. 3 Effect of plate thickness on Zn and Mg content at surface (vaporization) during brazing in A7072 and A3004 alloys sheets.

3. 実験結果

3.1 ろう付け中の亜鉛の蒸発および拡散

まず最初、A7072合金単体よりの亜鉛の蒸発について調べた。Fig. 1 はA7072-0.13 mm 板を500 Torr (N₂), 1 Torr (N₂) および10⁻⁵ Torr でろう付け加熱した後の板断面方向での亜鉛の分布状況を示す。縦軸の Zn Kα

† JIS・Z・2371

†† JIS・H・8681

††† 3% NaCl 水溶液 (CH₃COOH で PH=3 に調整) に30分浸漬 (40℃) ⇔ 30分乾燥 (50℃) の繰返し。1 カ月間。

†††† NaCl (0.165 g/l), NaHCO₃ (0.275 g/l), Na₂SO₄ (0.444 g/l), CuCl₂・2H₂O (0.00265 g/l)。

の強度で示す数字は一次近似した亜鉛の濃度 (%) である。これより明らかなごとくろう付け加熱前の母材では板厚方向で亜鉛濃度に変化はなく均一な分布を示している。500 Torr (N₂) でもほとんど変化していないが、板厚の表面でごくわずかの亜鉛の減少が見られる。1 Torr (N₂) では板厚中心部で、亜鉛は元のまま残留しているが、表面側ではかなり減少している。10⁻⁵ Torr では亜鉛の残留はごくわずかで、ほとんどの亜鉛は蒸発している。表面側になるほど、亜鉛の残留量は少ない。

Fig. 2 はA7072-0.13 mm 板の表面での亜鉛残留量におよぼす加熱雰囲気圧の影響を示す。500 Torr (N₂) では素材の90%以上の残留を示しているが、1 Torr (N₂) では70~75%程度の残留となり、10⁻⁵ Torr では、わず

か25~30%程度の残留である。

Fig. 3 は A7072 合金板 (0.2~4 mm) の表面での亜鉛の残留量におよぼす板厚の影響を示す。これより、板厚が薄くなるに従い、亜鉛の残留量が少なく、多く蒸発していることがわかる。参考までに同条件下で A3004 合金板よりのマグネシウムの蒸発についても調べたが、ほぼ同じ様な傾向が認められる。ただし、亜鉛とマグネシウムでは、亜鉛の方が残留量は少ない。

次に A7072 合金をクラッドして用いた場合の亜鉛の挙動について調べた。

Fig. 4 は、X4004—A3004—A7072 三重クラッド 0.4 mm 板を 1 ATM (N_2)、1 Torr (N_2) および 10^{-5} Torr でろう付け加熱した時の A7072 クラッド側での亜鉛の分布状況を示す。図中の矢印が A7072 クラッド側の表面である。これより明らかなごとく、母材では約 40μ の A7072 クラッドの亜鉛が認められる (ただし、EPMA のビームサイズの関係で A7072 と A3004 の境界層近傍の亜鉛量は減少して表われている)。1 ATM (N_2) で加熱すると亜鉛は心材 (A3004) の中へ拡散し、表面亜鉛濃度は約 0.5% に減少している。しかし亜鉛の分布は表面で最も高く、心材側へいくに従い減少する形態をしている。1 Torr (N_2) では、亜鉛の残留量はかなり少なく

Fig. 4 Effect of atmospheric pressure on distribution of Zn during brazing in A3004—A7072 clad sheet.

Fig. 5 Effect of atmospheric pressure on Zn and Mg contents at surface (vaporization and diffusion) during brazing in A3004—A7072 and X4004—A3004—A7072 clad sheet.

なり、かつ亜鉛の分布は表面より少し入った部分でピークを示し、表面ではむしろ減少した形態を示している。 10^{-5} Torr では、亜鉛残留量はさらに少なく、かつ亜鉛の分布は表面よりかなり入った部分でピークを示すようになる。すなわち、1 Torr (N_2) および 10^{-5} Torr では、亜鉛の心材への拡散のみならず、表面よりの蒸発も生じていることを示している。この傾向は 10^{-5} Torr で最も顕著である。

Fig. 5 は X4004—A3004—A7072 および A3004—A7072 クラッドの A7072 側の表面の亜鉛濃度を示す。なお参考までに A3004—A7072 クラッドでの A3004 側の表面のマグネシウム濃度も示す。これより明らかなごとく、1 ATM (N_2) 雰囲気中でも表面の亜鉛濃度は母材の 50~65% に減少している。1 ATM (N_2) では亜鉛はほとんど蒸発しないから、減少した亜鉛はクラッドの心材へ拡散したことになる。しかし雰囲気圧が減少するにつれ表面亜鉛濃度は減少しており、雰囲気圧の減少とともに亜鉛の蒸発も生じていることがわかる。とくに高真空 (約 10^{-5} Torr) では表面の残留亜鉛はごくわずかである。一方、マグネシウムの残留量も、ほぼ同じ傾向を示しているが、亜鉛よりマグネシウムの方が残留量は多い。これは、両者の蒸気圧⁶⁾より考えて、蒸発飛散する量には大差ないがマグネシウムは亜鉛より拡散しにくいから、心材への拡散で減少する分が少ないためと推定される。

以上の結果より、ろう付け加熱中の亜鉛の挙動は次のように総括される。すなわち、A7072 合金単体では、拡散による亜鉛の減少はあり得ないから、低雰囲気圧で減じる亜鉛は、すべて蒸発で飛散したことになる。この蒸発は 1 ATM 近傍ではほとんど認められないが、低雰囲気圧 (1 Torr) ではかなり蒸発し、さらに高真空 (10^{-5} Torr) になると大部分が蒸発し、残留はごくわずかになる。一方クラッド材では、蒸発以外に皮材 (A7072) よ

Photo 1 Outside corrosion of A3004 alloy sheets brazed in different ways. ($\times 20$)

り心材 (A3004) への拡散も加わってくる。従つて 1 ATM 近傍では拡散支配のみで、亜鉛はクラッド表面より心材中心に向かうにつれ減少する一方向分布となるが、低雰囲気圧、さらに高真空では蒸発支配が強まり、亜鉛のピークは板厚中心部の方向へ移り、かつ亜鉛の残留量も減少している。

3.2 耐食性に及ぼす犠牲陽極材の影響

まず最初、管材の外部防食におよぼす A7072 フィンの犠牲陽極効果を調べた。

Photo 1 は A3004 を心材とし、Al-Si (X4004 および XL Al-Si 10) 合金を両面クラッドしたブレージングシート (1 mm 厚) と A3003 あるいは A7072 コルゲートフィンを積層してろう付けした試料を乾湿交互試験し、管側 (ブレージングシート) の腐食の程度を調べた結果である。これより明らかなごとく、A3003 フィンをろう付けしたブレージングシートにはフィレットの根元近傍で著しい孔食を生じている。一方、A7072 フィンを用いて 1 ATM (N_2) でろう付けしたものでは孔食は全く生じていない。しかし A7072 フィンを用いても、1 Torr (N_2) あるいは 10^{-5} Torr でろう付けしたものでは、孔食の発生が認められる。とくに 10^{-5} Torr で著しい。ただし、孔食の深さは A3003 フィンの時ほど深くはない。

これらの各組合せでの試料で認められた最大深さを有する孔食部の断面マイクロ組織を **Photo 2** に示す。A3003 フィンを用いたものでは、きわめて著しい孔食である。A7072 フィンでも 10^{-5} Torr でろう付けしたものは、かなりの孔食となつている。ところでフィン材そのものの腐食状況は A3003 より A7072 合金の方が著しい。

次に管材の内部防食におよぼす亜鉛の分布状況の影響について調べた。試料は浸漬化学置換法と熱処理の組合

A3003 fin.
Brazed in
vacuum
(10^{-5} Torr)

A7072 fin.
Brazed under
1 ATM (N_2)

A7072 fin.
Brazed under
1 Torr (N_2)

A7072 fin.
Brazed in
vacuum
(10^{-5} Torr)

Photo. 2 Outside corrosion of A3004 alloy sheets brazed in different ways. ($\times 100$)

せにより表面亜鉛濃度と亜鉛の拡散深さをそれぞれ (i) 1%, 250 μ , (ii) 1.5%, 200 μ , (iii) 2.5%, 150 μ の 3 種類に変化させたものと、これらを 10^{-5} Torr でろう付け加熱したものをを用いた。これらの処理にともなう亜鉛の分布状況と乾湿交互試験をした時の腐食状況を **Fig. 6**, **Fig. 7** および **Fig. 8** に示す。これらより明らかなごとく、 10^{-5} Torr での加熱により亜鉛はかなり蒸発し、しかも亜鉛のピークは表面より 60~100 μ 入った部分に移動している。また腐食状況も母材 (亜鉛拡散処理材) では表面よりごくわずかに生じているだけであるが、 10^{-5} Torr での加熱材では亜鉛濃度のピークである表面より 60~100 μ 入った部分で優先的にトンネル状に生じている。従つて腐食深さにはきわめて著しい差が認められ

Fig. 6 Effect of brazing in vacuum on distribution of Zn in Zn-diffusion treated sheet and its corrosion behavior.

Fig. 7 Effect of brazing in vacuum on distribution of Zn in Zn-diffusion treated sheet and its corrosion behavior.

る*。

これらの試料の腐食部の断面ミクロ組織の一例を
Photo 3 に示すが、腐食形態にきわめて顕著な差が認め

られる。すなわち、亜鉛拡散処理したままの試料では、
layer by layer に腐食し、しかも腐食深さはごくわずか
であるが、これを真空 (10^{-5} Torr) で加熱したものは

* Fig. 6~8 に示す腐食試験片 (10^{-5} Torr で加熱したもの) ではトンネル状に腐食しているが、これより深層に対しては防食効果を示している。しかし実際の熱交換器では 0.4mm 程度の肉厚の材料が用いられることがあり、かつ内外両面が腐食環境にさらされることがある。このような場合、内面のみから 100 μ 前後の深さまで優先的に浸食されることは、実用上きわめて危険といわざるを得ない。

Fig. 8 Effect of brazing in vacuum on distribution of Zn in Zn-diffusion treated sheet and its corrosion behavior.

Photo 3 Corrosion of Zn-diffusion treated sheets before and after brazing in vacuum. ($\times 100$)
upper: as Zn-diffusion treated.
lower: brazed in vacuum.

表面より少し入った部分でトンネル状に腐食し、しかも腐食深さもかなり深い。程度の差はあれ、塩水噴霧試験でも同じ現象が認められた。

Photo 4 Proto-type radiators corrosion tested.
Outer side: Intermittent immersion test.
Inner side : Circulating test of modulated corrosive water (GM).

次に実機に近い proto-type のラジエーターで外部（乾湿交互試験）および内部（GM 合成水の通水試験）の腐食試験を行なった。材料はフィンとして A3003 および A7072、ならびに水管として A3003 および A3003-A7072 クラッドしたもの（ただし、いずれも管表面側にろう材、XL Al-Si 10 をクラッドしている）をそれぞれ用い、1 ATM (N_2) 雰囲気中でろう付けした。この結果を **Photo 4** に示す。まず外側については A7072 フィンではほとんど腐食を生じていないが、A3003 フィンでは 0.4 mm の肉厚を貫通する腐食孔が認められる。一方、内側についても、no clad 材では貫通に近い腐食孔が認められるが、A7072 クラッド材ではごく軽微な腐食が生じているだけである。これらの結果より亜鉛の蒸発しな

Table 1 Variation of Zn content at surface due to brazing.

Test specimens		Zn content (%)	
		Fin stock	Clad tube
Base metal		1.10	1.10
Brazed	1 ATM	—	0.71 (D)
	500 Torr	1.02	—
	1 Torr	0.81 (V)	0.31 (D, V)
	10^{-5} Torr	0.30 (V)	0.13 (V)

Note; Vaporization loss (V)
Diffusion loss (D)

Photo 5 Effect of sacrificial anode on corrosion of A3003 alloy sheets

(a) Without sacrificial anode.

(b) With sacrificial anode clinged by rivetting.

い雰囲気で行う付けすれば、A7072合金の犠牲陽極効果はきわめて大きく、外部、内部とも効果的に防食できることが確認できる。

4. 考 察

本実験によって得られた亜鉛の挙動をまとめると **Table 1** のごとくなる。すなわち、フィン材表面の亜鉛濃度は、500 Torr (N_2) ではほとんど変化していないが、1 Torr (N_2) では0.81%となり、 10^{-5} Torr では0.3%となつている。この減量分はすべて蒸発で飛散したことになる。一方、クラッド管の場合、皮材(A7072)より心材(A3004)への拡散が生じるため1 ATM (N_2) でも表面亜鉛は減少している。ただし1 Torr (N_2) では拡散と蒸発の両方で亜鉛の減少が増大し、さらに 10^{-5} Torr では蒸発がより支配的となつて亜鉛の減少がきわめて多くなる。

アルミニウムの真空ろう付けは、原理的にマグネシウムを蒸発させることによってろう付けを可能にしているものであり⁷⁾、マグネシウムとほぼ同じ蒸気圧の亜鉛(600°Cで約10 Torr)が蒸発するのは当然である。ただ、真空ろう付けの改良法として実用化されつつあるキャリア法⁸⁾では、雰囲気圧が約0.1 Torr であるため亜鉛の蒸発はかなり抑制できる。ただし、亜鉛の蒸発を止めることはまだ不可能である。この点、最近開発された不活性ガス雰囲気ろう付け法(約1 ATM でろう付け⁹⁾)では、亜鉛の蒸発問題は解消する。ただし、真空ろう付けやキャリア法ではクラッドのろう材としてマグネシウムを含むX4004、X4104を用いるが、不活性ガスろう付け法(たとえば VAW 法^{4),9)})では、ごく微量のビスマスやベリリウムを含んだ XLAl-Si 合金を用いる必要がある。

一方、亜鉛を含むアルミニウム合金の犠牲陽極による防食効果は古くより知られており、またクラッド材として実用化されている。ただ本系合金の防食効果は、クラッド(皮材)としてのみならず、フィン材として用いても効果がある。この効果は **Photo 5** に示す結果で原理的に理解される。すなわち、A3003 短冊板の一端に A7072 板をビスで取り付け 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の電気伝導度を有する腐食液($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 系)中に浸漬すると、A7072合金試片より防食電流が到達する範囲ではA3003合金板に孔食が生じていない*。ここでA7072合金(約-0.78V)とA3003合金(約-0.58V)では約0.2Vの電位差があり、A7072合金が犠牲陽極として作用している。

しかし、ろう付けされる製品では、ろう付け中の亜鉛の挙動に注意しなければならない。たとえば真空ろう付けの場合、亜鉛の残量が少ないため防食効果は減少している(Fig. 1 および Photo 1 参照)。またクラッド材の場合、亜鉛が好ましくない分布状態になるため、十分な防食効果が期待できないこともある(Fig. 6~8 参照)。例えば表面の亜鉛濃度が零近くになり、より深層側で亜鉛のピークが認められる時は、トンネル状の層状腐食を生ずる。また長時間加熱のような場合で、亜鉛の分布勾配が非常にゆるやかで、かつ試料の肉厚全体にわたって亜鉛が拡散している時は、試料全体が犠牲陽極となつて優先的に腐食を生じることがある。逆に表面の亜鉛濃度が高過ぎ、かつ拡散層がない場合、例えば3% NaCl 溶液中では、過防食となり、一部アルカリ溶解をとまうこともある。

* 犠牲陽極材による防食効果は溶液の伝導度、陽極の面積、電解槽の幾何学的構造などにより影響される。したがって本実験では、これらの諸因子を一定にし材料の影響だけを定性的に確認した。なお、本実験で400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の伝導度を選んだ理由は、本実験に用いた電解槽および試験片の長さ(約1 m)では、3% NaCl 溶液のような高伝導度の場合、A3003 短冊試片全体が防食されることがあり、また逆にあまり伝導度が低い溶液では防食範囲が小さくなり過ぎ、犠牲陽極材の影響が判定しにくくなるためである。

真空ろう付けで蒸発した亜鉛は、ろう付け炉の炉壁に付着し、この除去が問題となる可能性がある¹⁰⁾。従って、A7072系の材料で防食を図る場合には、亜鉛が蒸発しないろう付け雰囲気を選定する必要がある。

さらに、真空ろう付けを前提とする場合には、亜鉛の蒸発を抑制する方法、あるいはAl-Zn系に替る有効な犠牲陽極材の開発が必要となろう。

5. 結 論

本研究によつて得られた結果をまとめると次のごとくである。

1) A7072合金板(単体)中の亜鉛は、1 ATM近傍のろう付け雰囲気圧ではほとんど蒸発しないが1 Torr, 10^{-5} Torr と雰囲気圧が低下するに従い蒸発量は増大する。また板厚が薄いほど、残留量は少ない。

2) A7072合金を皮材としてクラッドしてある時は、ろう付け中にA3004心材への亜鉛の拡散も生じる。しかし、1 ATM 近傍では拡散支配であり、亜鉛はクラッド表面より心材に向つて減少する一方向的分布となるが、 10^{-5} Torr では蒸発支配が強くなり、表面より少し入った部分にピークを示す亜鉛分布となり、また亜鉛の残量そのものも著しく少ない。

3) アルミニウム熱交換器の外部防食には、A7072系フィンの使用、内部防食にはA7072クラッドの使用が有

効である。

4) しかしながら、真空ろう付けのような亜鉛の蒸気圧以下で用いると、この犠牲陽極効果は著しく減少し、また亜鉛の不均一分布による特異な腐食形態が現われてくる。

参 考 文 献

- 1) 例えば, B. de Cenival: Aluminum + Automobil, International Conference (1976), E. Rauschenbusch: *ibid.*, T. Kuroda, Y. Asano and K. Goto: *ibid.*
- 2) 成木: 軽金属学会名古屋センター講演会(1976)
- 3) 浅野: Al—ある, (1976), No. 5, 28.
- 4) 特許・昭50—4466他.
- 5) 田部, 萩原, 重永: 防食技術, **23** (1974), No. 10, 485.
- 6) L. Brewer: Report for the Manhattan Project, MDDC-438C (1946).
- 7) 例えば, O. R. Singleton: *Weld. J.*, **49** (1970), No. 11, 843, J. R. Terrill et al.: *Weld. J.*, **50** (1971), No. 12, 833.
- 8) 中村: Al—ある, (1975), No. 8.
- 9) H. Schoer und W. Schultze: *Z. Metallkunde.*, **63** (1972), No. 12, 775, Aluminum, **48** (1972), No. 12, 803, *Weld. J.*, **52** (1973), No. 10, 644.
- 10) 福井: アルトビア (1977), No. 1, 47.