熱交換器用 Al-Cu 接合部材の沖縄暴露による耐食性評価

中山佳則*, 数馬安男*, 滝沢貴久男**, 押川 渡***, 糸村昌祐***

Evaluation of Corrosion Resistances of Al-Cu Joint Specimens
for Heat Exchanger by an Outdoor Exposure in Okinawa

Yoshinori NAKAYAMA*, Yasuo KAZUMA*, Kikuo TAKIZAWA**, Wataru OSHIKAWA***
and Shosuke ITOMURA***

Key Words : Heat Exchanger, Al-Cu Corrosion, Outdoor Exposure Test, Galvanic Corrosion

1. 緒 言

一般に、産業機器用冷凍装置の熱交換器には、Cu チューブ-Al フィン式のものが用いられている¹⁾。しかし、熱交換器の軽量化、耐食性、加工性およびサイクル性などを目的とした場合には、Al チューブ-Al フィン式の組合せの方が適している。この実用化のためには、Al チューブと冷凍回路を構成する Cu チューブとの接合部における主に大気中でのガルバニック腐食を防止する必要がある。Al と Cu の大気中でのガルバニック腐食については、熱交換器における Cu チューブと Al フィンとのガルバニック対の事例²⁾がよく知られている。また、水溶液中においては、H₂SO₄ を用い pH を調整した NaCl 水溶液中で、Al-Cu のガルバニック腐食量を測定した例³⁾や、NaCl 水溶液中で、Al-Cu ガルバニック対の Al の腐食量を、Cu (カソード) 面積と対比させて研究した報告⁴⁾などがある。しかし、先に述べたような熱交換器の Al チューブと、冷凍回路を構成する Cu チューブとの大気中でのガルバニック腐食については、ほとんど報告されていない。

そこで、本報告では、主に海塩粒子の影響による Al-Cu 接合部材(チューブ同士)のガルバニック腐食に及ぼす接合方法の差異を、沖縄大気暴露試験により評価した結果について述べる。

2. 実験方法

2. 1 供試材

実験に用いた Al と Cu チューブは、微量の Mn, Fe

Table 1 Joint method and surface treatment.

Specimens	Joint	Surface treatment
A Al-Cu joint tube	Al brazing	none
B Al-Cu joint tube	caulking + Al powder/epoxy resin adhesive + vinyl chloride tube	none
C Al-Cu joint tube	caulking + Al powder/epoxy resin adhesive	none
D Al tube	none	sulphuric acid alumite
E Al tube	none	none
F Cu tube	none	none

Fig. 1 Model of the vicinity of joint in specimens A, B, C.

*三洋電機(株) 自販機事業部 (〒369-0198 埼玉県北足立郡吹上町前砂 160-1)
Vending Machine Division, Sanyo Electric Co., Ltd.
(160-1, Maesuna, Fukiage-machi, Kitaadachi-gun, Saitama 369-0198)
**三洋電機(株) 研究開発本部 (〒370-0596 群馬県邑楽郡大泉町坂田 1-1-1)
R & D Headquarters, Sanyo Electric Co., Ltd. (1-1-1, Sakata, Oizumi-machi, Ora-gun, Gunma 370-0596)
***琉球大学 工学部 (〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原 1)
Fac. of Eng., Ryukyus Univ. (1, Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa 903-0213)

The fifth floor
The south south east direction
The inclination of 35°

The roof
The south direction
The inclination of 35°

Fig. 2 Panoramic view of exposure.

などを含んだ JIS H 4000 A 3003 および純度 99.95% の JIS H 3100 C 1220 を用いた。外径および板厚は、Al: ϕ 8 mm, t 1.0 mm, Cu: ϕ 7.94 あるいは ϕ 6.35 mm (ϕ 6.35 mm は Cu チューブ単体の暴露に使用), t 0.7 mm のものを用いた。表 1, 図 1 に供試材の接合方法, 表面処理を示す。試料 A は, 拡張した Al チューブの内側に Cu チューブの Ni めっき部分を差し込み Al ろう (Al 88%, Si 12%) 付けた。試料 B は, 拡張した Cu チューブの内側に Al チューブを差し込み, かしめて, Al 粉/エポキシ系接着剤 (Al 粉 65%, エポキシ 35%) を塗布, その上を塩化ビニルチューブで被覆した。試料 C は試料 B の塩化ビニルチューブを除いたものとした。一方, 比較として, 試料 D~F に示すような Al および Cu チューブを用いた。試料 D の硫酸アルマイト層は膜厚 6~8 μ m とした。

2. 2 実験および解析

暴露試験は, 1995 年 9 月 11 日より琉球大学工学部エネルギー機械工学科ビル 5 階屋根付きベランダ (以下 5

Fig. 3 Appearance of specimens A, C, E.
(The fifth floor, 14 months)

階) および屋上で開始し, 9, 14, 21 ヶ月後に試料の腐食状態を観察した。試料表面および断面の観察は目視, 光学顕微鏡, SEM (日立 S-2300) で行い, 腐食生成物の解析は EPMA (堀場 EMAX-2000), FT-IR (バイオ・ラッド FTS-175 C UMA-500), X 線回折 (リガク PSPC/MDG) により行った。なお, QCM [Quartz Crystal Micro-balance (北斗電工 HQ-301 共振周波数 6 MHz)] 法により, 共振周波数変化から塩分付着量の測定を行った。共振周波数変化は, QCM を 5 階および屋上に水平上向きに設置し, 14 日間継続して計測した。また, 測定には両面に Au を蒸着した QCM センサの片面のみを露出させて使用した。

3. 実験結果および考察

3. 1 試料表面および断面の観察

図 2 に 5 階 (南南東向き 傾斜 35°) および屋上 (南向き 傾斜 35°) の暴露状況を示す。いずれの設置場所も風通しは良好である。

Fig. 4 Photographs of specimen A, C, E surfaces with an optical microscope.
(The fifth floor, 14 months)

Fig. 5 Photographs of specimen A, C, E surfaces with an optical microscope.
(The roof, 14 months)

図3に5階で14ヶ月暴露した後の試料A, C, Eの外観を示す。試料Aは、ろう付け部近傍の腐食が顕著で、AlろうやAlチューブ組成に起因すると考えられる腐食生成物が多量に認められる。試料Cの接着剤部は、外観上劣化の有無は明瞭でない。また、試料Bの塩化ビニルチューブ部も同様であった。一方、比較材でアルマイト無しの試料Eは腐食が著しく、腐食生成物も顕著である。結果は示さないが、アルマイトを施した試料Dにおいては腐食は軽微であったが、試料Fでは緑青が顕著であった。なお、屋上、14ヶ月時の各試料外観においては、5階より腐食が抑制されている傾向にあった。さらに、21ヶ月時の各試料外観においては、5階および屋上共に14ヶ月時の場合より腐食はわずかに進行していた。

図4に5階で14ヶ月暴露した後の試料A, C, E表面を

光学顕微鏡で観察した結果を示す。試料Aはろう付け部、Niめっき部に、試料Cは接着剤近傍に腐食生成物が認められる。また、試料Bにおいても腐食生成物は接着剤近傍に認められた。一方、試料Eにおいては、腐食生成物がより顕著に認められている。なお、試料Dは腐食が軽微で、試料Fでは緑青が顕著であることが確認された。同様に屋上で14ヶ月暴露した試料A, C, Eの結果を図5に示す。試料Aは、ろう付け部やNiめっき部にわずかに腐食生成物が認められる。試料Cでは接着剤のはく離が若干認められる程度で、腐食生成物はほとんど認められない。試料Eにおいては、腐食生成物は認められるものの少量である。これらA, C, Eおよび結果は示さないものの、試料B, D, Fの腐食は、5階より少ないことがわかった。以上、9、14、21ヶ月い

Fig. 6 Photographs of specimen A surface with SEM.
(The fifth floor, Al part of brazing vicinity)

れの暴露試験においても5階は屋上に比して腐食が進む傾向にあった。

図6に、5階の試料A表面の錆を落とした後、ろう付け部近傍のAl部をSEMにより観察した結果を示す。なお、錆は試料片をアセトン中で超音波洗浄することにより落とした。9、14、21ヶ月と暴露期間が長くなるにつれて、腐食孔が大きく深くなる傾向にある。この傾向は、他の試料においても類似していた。

図7に5階で14ヶ月暴露した後の試料A、C、D断面を示す。試料Aはろう付け部Al-Cu界面であるが、Alが著しく腐食している。試料Cはかしめ部Al側であるが、いずれも割れとその近傍の腐食が顕著である。一方、比較材Dには比較的浅い凹が認められるが、これは腐食あるいは加工時の欠陥によるものと考えられる。結果は示さないが、試料Bは試料Cと類似した腐食形態であ

Fig. 7 Photographs of specimen A, C, D sections with SEM.

(The fifth floor, 14 months)
A : Al-Cu interface in brazing part
C : Al side in caulking part
D : Section of Al tube

り、また試料Eには試料Dより深い凹が、試料Fには浅い凹が認められた。同様に5階21ヶ月後の場合を、試料A、Dについて図8に示す。試料Aは14ヶ月後と類似した腐食状況であるが、試料Dにおいては、14ヶ月後では見られなかった割れをともなった腐食が進んでいる。したがって、14～21ヶ月にかけて著しく腐食が進行したものと考えられる。結果は示さないが、試料B、C、Fは14ヶ月後と類似した腐食状況であったが、試料Eにおいては、割れをともなった腐食の進行が認められた。SEM写真より計測した21ヶ月後の最大孔食深さは、

Fig. 8 Photographs of specimen A, D sections with SEM.
(The fifth floor, 21 months)
A : Al-Cu interface in brazing part
D : Section of Al tube

Cu と接合させた試料 B, C において約 0.2 mm, 単独試料 D, E では約 0.1~0.15 mm であった。過去いくつかのアルミニウム合金の沖縄大気暴露試験データ⁹⁾についてみると、孔食深さは、たとえば 3003-H 18 の場合、1 年後に単独で最大 0.14 mm, SUS 304 と接合させると最大 0.69 mm であった。このことは、アルミニウム合金単独よりも貴な異種金属と接触した方がアルミニウム合金の腐食が促進されることを示唆しており、図 8 のデータとも傾向において一致している。

以上の結果をまとめて表 2 に示す。各試料の経時変化に対する耐食性の差異は、外観的には明瞭でないが、5 階試料の SEM 観察結果から、いずれの試料においても時間の経過に伴って腐食が進行していることが明らかである。これは、5 階が雨による直接の影響を受け難く、付着した海塩粒子が雨に洗い流されることなく時間とともに蓄積されていくことに起因しているもので、屋上より強腐食環境にあることを示唆している。

3. 2 腐食生成物の解析

図 9 に 5 階の試料 A, E における 14ヶ月後の腐食生成物について EPMA で解析した結果を示す。試料 A では、Al, S, Cl, Ca, Ni などが検出され、特に Al, Ni が多い。試料 E では、Al, S, Cl, Ca, Mn などが検出され、特に Al, S, Cl が多い。これらより、試料 A, E は、海塩粒子の付着などに起因した腐食が進行しているものと考えられる。なお、試料 A では Ni めっき皮膜の劣化も考えられる。結果は示さないが、試料 F では Cu と Cl が多量に検出され、腐食生成物は主に緑青成分であることを示唆していた。なお、腐食生成物の同定を目的として X 線回折を行った。それによれば、試料 A, E の腐食生成物は特定されるピークが無く、主にアモルファス状であると予測され、水道水や大気中における Al の腐食生成

Table 2 Corrosion resistances of specimens.

Place	Specimens	Appearance (months)			SEM (months)		
		9	14	21	9	14	21
The fifth floor	A	×	×	×	△	×	×
	B	△	△	△	△	×	×
	C	△	△	△	△	×	×
	D	△	△	×	△	△	×
	E	×	×	×	△	△	×
	F	△	△	×	△	△	—
The roof	A	△	△	△	—	×	—
	B	△	△	△	—	△	—
	C	△	△	△	—	△	—
	D	◎	○	△	—	△	—
	E	△	△	△	—	△	—
	F	△	△	△	—	△	—

Corrosion resistance :
Good ◎ > ○ > △ > × > ×× Bad
A, B, C : Vicinity of Al-Cu joint part
Appearance : Total valuation with eye and optical microscope
— : Not observation

Fig. 9 EPMA analysis of corrosion products.
(The fifth floor, 14 months)

物⁹⁾と一致している。一方、試料 F における腐食生成物は、主に $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ および Cu_2O であった。

X 線回折で Al の腐食生成物が同定できなかったため、FT-IR により 5 階の試料 A, E における 9, 14ヶ月後の腐食生成物について解析した結果を図 10 に示す。試料 A の場合、9 ヶ月後では AlOOH および Al_2O_3 がわずかに認められるが、14ヶ月後になるとさらに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 など認められるようになる。これは、大気汚染物質 SO_2 、海塩粒子などが関与し、Al チューブ、Al ろう、Ni めっきなどの腐食が経時的に進行していることを裏づけている。一方、試料 E では 9, 14ヶ月共に AlOOH および Al_2O_3 が認められるが、14ヶ月で Al_2O_3 のピークがより明瞭になっている。これは、EPMA の結果と合わせると、特に Cl の影響に

Fig. 10 FT-IR spectra of corrosion products.
(The fifth floor)

よりAlが腐食し易くなり、腐食生成物としての Al_2O_3 が増加するものと考えられる。

以上、EPMAおよびFT-IRの解析から試料Aのガルバニック対近傍では、Alチューブ、Alろう、Niめっきなどが腐食していることが確認された。なお、単体Alチューブでも、時間の経過とともにAlの腐食が進行していることが確認された。一方、屋上の試料A、E、Fの腐食生成物の分析結果は、5階の腐食生成物の場合と同様な傾向であった。

3. 3 QCMによる共振周波数変化量の測定

5階と屋上の腐食性の差異を明らかにするために、QCM法により主に塩分付着に伴う水晶振動子の共振周波数変化量を測定した。その結果を図11に示す。5階の場合、周波数変化量は測定5日目頃から認められ、時間の経過とともに大きくなり、最大で1000 Hz程度まで増大する。一方、屋上の場合、1日サイクルでわずかな増減は認められるが、経時的な増加はほとんど無い。すなわち、海塩粒子は5階では時間とともに増加するが、屋上では雨、夜露などにより洗い流されて堆積しにくいものと考えられる。なお、5階の塩分付着量が屋上より多いことは、ガーゼ法や試験板付着法での測定⁷⁾とも一致しており、5階は屋上より腐食性が強いといえる。

4. 結 言

Al-Cu接合部材のガルバニック腐食について、沖縄大

Fig. 11 Frequency change with QCM method.

気暴露試験により評価した結果、次のことが明らかになった。

- (1) Al-Cu接合部材および比較材ともに、腐食の進行は5階の方が屋上より顕著である。Al-Cu接合部は外観上は軽微な腐食にみえても、顕微鏡的にはAl-Cu界面のAl側が著しく腐食している。なお、Alチューブ単体の場合、アルマイト層が破壊されると腐食の進行は著しくなる。
- (2) EPMA, FT-IR, X線回折結果より、時間の経過とともに、Al-Cuろう付け部ではAl、ろう材、Niめっきの腐食が進行し、Alチューブ単体でも腐食が進行することが確認される。なお、Al-Cuろう付け部やAlチューブの腐食生成物はアモルファス状で、Cuチューブの腐食生成物は、 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ および Cu_2O である。
- (3) QCM法による水晶振動子の共振周波数変化量測定結果から、5階は屋上より海塩粒子付着量が多く、強腐食性環境であることが明らかとなった。

(Received December 22, 1999; Accepted February 9, 2000)

文 献

- 1) たとえば、山崎起助ら；冷凍, 56, 823 (1981)
- 2) たとえば、石川雄一；第68回腐食防食シンポジウム資料, p. 24 (腐食防食協会, 1986)
- 3) 鍋島宏司；千葉県機械金属試験場研究報告, No 19, 54 (1989)
- 4) T. M. H. Saber, M. M. Badran, K. M. El-Sobki, and A. A. Shams EIDin; *Corrosion Prevention & Control*, 33, 41 (1986)
- 5) 軽金属協会, アルミニウムハンドブック(第5版), p. 56 (1994)
- 6) 鷹部屋亮平；防食技術, 35, 623 (1986)
- 7) 押川 渡, 糸村昌祐, 篠原 正, 辻川茂男；材料と環境'97講演集, p. 71 (腐食防食協会, 1997)