

氏 名	あさ の ゆう いち ろう 浅 野 祐 一 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 2 年 1 月 1 2 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 2 7 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	圧延圧接法によるアルミニウム熱交換器とその耐食性の研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 江島 辰彦 東北大学教授 沢田 可信 東北大学教授 末高 洽 東北大学教授 和泉 修

論 文 内 容 要 旨

1. 序 論

アルミニウム及びその合金はその高熱伝導率、耐食性等の特性により、一般家庭及び商業用冷凍機などの熱交換器用材料として近年多量に使用されるようになった。しかしこれらに使用されるアルミニウム部材に対し、接合等の製造工程の簡素化及び水に対する耐食性の改善が強く望まれていた。

本論文は、アルミニウム製熱交換器の大量生産方式としてのロールボンド法の開発と、また水を媒体とする熱交換器の防食法の検討を系統的に行なった一連の研究を集成したもので、全篇5章よりなる。

第1章は緒論である。第2章ではアルミニウムの圧延圧接（ロールボンド法）について述べ、第3章において孔食による事故防止を計るため、カソード防食層を圧延及び熱処理により管内面

に形成させる方法についての研究結果を述べている。そして第4章において本研究により得られた防食法をアルミニウム熱交換器に適用し、水に対する腐食挙動を電気化学的見地から検討した結果ならびに耐久腐食の実用試験の結果について述べている。

第5章は結論である。

2. アルミニウム及びアルミニウム合金の圧延圧接

第2章においてロールボンド法の技術的確立のため、圧延圧接条件の検討を行なった。ロールボンド法は、予め配管形状を圧着防止剤でプリントした2枚のアルミニウム板を圧延圧接後、板間に所定の中空管路を形成させて熱交換器の管路として使用するため、圧延前後の管路の幾何学的形状が重要となり、またこれを確保するために必要最小限の圧減率が要求される。従って効果的な圧接を得るためには板表面の前処理が重要な因子となるが、本研究においては化学的洗浄法ならびに機械的清浄法(ワイヤブラッシング)について検討を行なった。

アルミニウムは工業的に大気中において、熱間、冷間とも接合可能であるが、その前処理法としては脱脂後ワイヤブラッシングする方法が最も優れているという結果を本研究では得ている。

次にロールボンド製品の強度を高める目的から、圧接性を特に亜化させるマグネシウムを含有するAl-Mg-Si系熱処理合金の圧接性について研究し、ロールボンド板製造法の検討を行なった。

また、ロールボンド法によって得られるチューブを利用して自動車用ラジエーター、家庭用ガス風呂釜の吸熱部および他の製品が製造されるが、この際フィン接合のためブレージング等の高温熱処理を行なう事が多い。ロールボンドの製造工程で膨管を行なう際に管部を中心に軽度の加工が加わり、その後高温熱処理するので再結晶粒が粗大化し、製品の耐食性、機械的性能に悪影響を及ぼす。そこでロールボンドの製造工程における冷間圧延加工度と再結晶粒度、及び加工度と二次再結晶粒度との関係について検討を加えるとともに、再結晶粒度に及ぼす合金元素の影響について検討した。この結果、Al-Zn系合金、Al-Mn系合金を使用すると結晶粒粗大化を阻止することが可能であることが明らかになった。

3. 圧延圧接拡散

アルミニウムおよびその合金を熱交換器用材として使用する場合、水に接する部分に孔食が生じやすい。これは陽極酸化皮膜や化成皮膜などでは十分に防食することはできないので、母材よりも電気化学的に単な合金を表面にクラッドしてカソード防食することが必要になる。第3章では、この水腐食を防止するために著者が考案した亜鉛拡散によるカソード防食層形成に関する研究結果を述べている。

カソード防食層としては一般にAl-1%Zn合金(JIS A7072)が使用されている。しかしロールボンドの合せ板の内面にA7072をクラッドすると孔食を防止することは可能になるが、合せ面が電位的に卑なため選択的な腐食が起こり、合せ部分が剥離する現象が生じる。これを防止するには、ロールボンドの管壁内面のみAl-Zn合金層を形成する必要があるため、圧着防止用プリント剤に亜鉛粉末を添加し、圧接および次の熱理工程で亜鉛をアルミニウム表面に拡散させ、カソード防食層を形成する方法(亜鉛プリント法)を考案した。

亜鉛拡散防食層形成に関しては、主に次の項目について検討した。

- 1) カソード防食層として有効に作用する亜鉛拡散層の濃度分布。
- 2) 有効な拡散層を形成させるための圧着防止プリント剤の組成と諸性質との関係。
- 3) 熱間圧延、冷間圧延およびその後の熱処理過程における亜鉛の拡散挙動。

本研究結果から次の事柄が要約される。

- 1) 3~4mmの厚さを有する工業用純アルミニウム板2枚を脱脂後、合わせ面を機械的または化学的に活性化し、一片の板の片面に圧着防止剤としてのグラファイトと蒸溜亜鉛との混合インキを塗布し、他の板を重ね合わせた後、圧延温度350~500℃、圧減率50%以上で圧接を行なわせると、合わせ板の両面に亜鉛が均等に分布し、拡散する。亜鉛拡散量は熱間圧延の温度および圧減率により決定される。例えば、高温において圧延すると、加工熱が加味されて微粒状亜鉛は溶融状態になり、酸化膜が破壊されたアルミニウム面に圧着されるので板両表面に均一かつ均等に拡散する。この場合の圧延時間を考慮して拡散係数を求めると、 $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり溶融状態の拡散係数とほぼ等しいことが判かる。
- 2) 圧着防止効果を十分にし、かつ適当なカソード防食層を形成させるための圧着防止剤の組成は、蒸溜亜鉛粉末75%、半コロイド状グラファイト25%の混合材が有効である。さらに板へのインキの密着性を高め、製品の歩留りを向上させるために、3~5%の珪酸ソーダの添加が有効であることなどが明らかにされた。
- 3) 圧延終了時には表面に亜鉛濃度の高い層が形成され、深さ数ミクロンの粒界拡散が進行する。カソード防食に適した亜鉛の濃度分布、すなわち表面濃度および拡散深さには最終の拡散加熱処理で決定される。加熱拡散処理では、拡散の法則に従った亜鉛層の形成が見られた。

4. アルミニウム熱交換器の耐食性

第4章では、亜鉛拡散材料のカソード防食性能向上に関する研究結果について述べている。アルミニウムまたはその合金の表面にAl-Zn合金の複合層を有する材料は、銅イオン等を含む淡水中で良好な耐食性を示すことを、数多くの腐食試験により実証した。

また熱交換器に適用する場合には、MBV法、ペーマイト法、陽極酸化法などの各種表面処理

を施し、初期の腐食速度を抑制する必要があるため、表面処理と腐食との関連についても検討を加えている。重金属イオンなどを含む腐食性の厳しい高温水の場合、大よ3ヶ月という短期間で純アルミニウムに貫通孔食が数多く発生するのに対し、Al-Zn合金クラッド材は耐孔食性に優れ、孔食の発生は短期間には起らないが、1年以上経過すると貫通孔食の発生が見られるようになるので、Al-Zn合金によるカソード防食効果は必ずしも充分とはいえない。ペーマイト等の化成皮膜をほどこすと貫通孔食に到る時間を大巾に改良することができる。

次に、亜鉛拡散アルミニウム材の耐食性に関して、表面亜鉛濃度および板厚方向への濃度勾配を変えた材料について腐食試験を実施し、カソード防食に有効な亜鉛濃度を明らかにした。本研究により

- 1) 表面亜鉛濃度が0.5～2.0%Znで、深さ方向に濃度勾配を有する亜鉛拡散材料は、A7072クラッド材と同様のカソード防食効果を示し、貫通孔食が起りにくい。
- 2) 表面亜鉛濃度が規則的な高低を示すもので、深さ方向に濃度勾配を有する材料では、濃度の高い部分が溶解するとその部分の亜鉛濃度が低くなるので、アノード反応速度が低下し、隣接する亜鉛濃度の高い部分の溶解が次に進行するようになるため全面腐食の傾向を示す。A7072クラッド材では浅い広がりを持った局部腐食が点在するのに対して、1.3～2.0%Znと表面濃度の高い試料では全面腐食の傾向が強い。
- 3) 表面亜鉛濃度1～2%の亜鉛拡散材料に通常のパーマイト処理をほどこすと、防食効果が著しく向上し、腐食の誘導期間が長くなる。

等の結果が得られた。

カソード防食の機構、有効範囲等を電気化学的に検討を加えるために、水質、PH、液温を変化させて、異種材料間の組合せ電位および発生電流の測定を行なった。各腐食環境下での発生電流量の測定により、防食効果、腐食速度の推定等に検討を加えたが、亜鉛濃度が低い場合、或いは時間の経過により電位の逆転が発生する組合せの生じる場合のあることを明らかにした。さらにA7072クラッド材によるカソード防食はPH3～10の広い範囲で有効であり、PH3以下ではアノード部の溶解反応が大きく、PH12以上では電位の逆転が見られた。

以上の研究成果を基に、家庭用温水ボイラーを試作し長期間実用連続燃焼試験を実施して、実用環境下での裏付けを行なった。

この結果、

- 1) 純アルミニウムにペーマイト処理したものでは、管路の一部にA7072クラッド材を使用したのが、純アルミニウムの部分に1年5ヶ月で貫通孔食が発生した。
- 2) ロールボンド熱交換部にA7072クラッド材を使用した燃焼試験では、塩素イオン62ppm、銅イオン0.2ppmの水道水の場合6ヶ月間でロールボンズの圧着部分に「はがれ腐

食」が発生し、使用できなくなった。

3) 亜鉛拡散ロールボンド材を使用した場合、2) と同一条件下で2年間試験したが「はがれ腐食」、孔食共に全く見られず、実用可能な見通しを得た。

この成果に基づき、大量生産に応用し、8年間に200万台を越える温水ボイラーを市場に供給し、日本各地における広範囲の水道水、地下水に使用されて腐食による事故例は1～2の特殊例を除いて皆無に等しい成績を得ることができた。

5. 結 論

第5章において、本論文の総括を行ない、さらに本法の広分野における応用についての展望を述べている。

審査結果の要旨

アルミニウムおよびその合金は熱伝導率が良く耐食性や加工性が優れていることから、一般家庭や商業用冷凍機の熱交換器用材料として近年多量に使用されるようになった。しかし、これらに使用される部材に対し、接合等の製造工程の簡素化および水に対する耐食性の向上が強く望まれていた。本論文はアルミニウム製熱交換器の大量生産方式としての圧延圧接法の開発と水を媒体とする熱交換器の防食法について検討した一連の研究を集成したもので、全篇5章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、熱交換器の管路の幾何学的形状を正確に保持するための圧延圧接条件について検討した結果を述べている。前処理として機械的に板を清浄にする方が化学的洗浄法より圧接が効果的に行われること、圧接性を著しく劣化させるMgを含む合金でも熱間・冷間圧延の適切な組合せで圧接が可能になること、ブレージング等フィン接合のための高温熱処理に伴う結晶粒の粗大化を阻止する合金元素や臨界加工度と温度の関係などを明らかにし大量生産方式を確立している。

第3章では、水腐食を防止するための亜鉛拡散によるカソード防食層形成に関する研究結果について述べている。これは圧着防止用プリント剤に亜鉛粉末を添加し、圧接および熱処理工程で管内面に亜鉛を拡散させる方法で、このカソード防食層を形成させる場合の有効な亜鉛拡散層の濃度分布、圧着防止用プリント剤の性質と組成、熱間・冷間圧延および熱処理過程における亜鉛の拡散挙動などについて詳細な検討を加え、新しい効果的なカソード防食層の形成法を開発している。

第4章では、亜鉛拡散法で製造した熱交換器とその材料の耐食性について研究した結果を述べている。種々の腐食試験や電気化学的測定を行い、カソード防食の機構および有効範囲を明確にし、長期間の連続試験に耐えうる確証を得ている。

第5章では、本論文の総括を行い、本製造法の広分野における応用についての展望を述べている。

以上要するに、本論文は、圧延圧接法および亜鉛拡散法によって、従来孔食のため実用上問題とされていたアルミニウム製熱交換器の実用化および大量生産方式を確立すると同時に圧延圧接およびカソード防食について有効な数多くの知見を得たもので金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。