

自動車ラジエータ用アルミニウム合金製クラッド材の弱アルカリ LLC 水溶液中の耐食性に及ぼす Fe と Ni 添加の影響*

田中 宏和**, 池田 洋***

Influence of Fe and Ni Addition on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy-Clad Sheet for Automotive Radiators in Weakly Alkaline LLC Solution*

Hirokazu Tanaka** and Hiroshi Ikeda***

The corrosion behavior of various clad sheets of aluminum alloys for the automotive radiator in a weakly acidic solution called OY water and a long-life coolant solution at pH10.0 was studied. The materials were Al-1.0Zn, Al-1.0Zn-1.0Fe, Al-1.0Zn-1.0Ni and Al-1.0Zn-1.0Fe-0.5Ni alloys clad on 3003 core alloy. These materials were subjected to elevating-temperature immersion tests and polarization measurements in test solutions. These clad sheets showed good corrosion resistance in OY water because of the cathodic protection of cladding alloys. In the long-life coolant solution at pH10.0, a severe pitting corrosion occurred with the formation of a black-colored oxide film on Al-1.0%Zn clad sheet. On the other hand, the pitting corrosion on Al-1.0%Zn-1.0%Fe clad sheet was significantly reduced compared to that on Al-1.0%Zn clad sheet. There was no difference in polarization behavior between Al-1.0%Zn and Al-1.0%Zn-1.0%Fe clad sheets. The good corrosion resistance of Al-1.0%Zn-1.0%Fe clad sheet in the long-life coolant solution at pH10.0 was discussed in terms of the dispersion of intermetallic compounds such as Al_3Fe and Al_3Ni , and oxide film formation.

Keywords: automotive radiator, corrosion, long life coolant, alkaline solution, clad sheet

1. 緒言

自動車用ラジエータの冷却水には、エチレングリコールと防錆剤を含むロングライフクーラント(以下 LLC と記載)を 30 ~ 50vol% に希釈した水溶液が使用されている。LLC の pH は、冷却系の黄銅製、鋳鉄製、アルミニウム合金製等の部品の防食を考慮し、中性から弱アルカリ性に調整されている。一方、低緯度地域では凍結の可能性がないため、冷却水として市水だけを使用する場合があります、ラジエータの冷却水側は多様な環境にさらされる。

ラジエータのチューブには、アルミニウム合金製クラッド材が広く使用されている。クラッド材は 3 層構造になっており、心材には構造部材としての 3003

(Al-0.15mass%Cu-1.2mass%Mn)、空気側層にはフィンやヘッドプレートとの接合のためのろう合金である 4045 (Al-10mass%Si)、冷却水側層には冷却水に対して心材を防食するための犠牲陽極合金である 7072 (Al-1.0mass%Zn) が一般的に使用されている(以下 mass% を % と略す)。

弱酸性の OY 水¹⁾中の防食として、冷却水側層の犠牲陽極合金である 7072 による陰極防食の有効性が広く知られている^{2)~6)}。一方、ラジエータの腐食促進試験液の一つである ASTM 合成水⁷⁾や低塩化物イオン濃度水溶液中で、7072 による陰極防食が作用しないと報告されている^{8)~12)}。さらに、弱アルカリ性の LLC を使用した場合に、7072 表面が黒変化するとともに、陰極防食が作用しないままに早期の貫通孔食を生じるとの報告

* 本文の主要部分は、軽金属, **70** (2020), 451-458 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **70** (2020), 451-458.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一開発部

Develop Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** 元(株)UACJ

Formerly, UACJ Corporation

もある¹³⁾。筆者は、高温の中性から弱アルカリ性の LLC 水溶液中では、擬似ペーマイト皮膜生成により腐食が局在化することと、7072 と 3003 の分極挙動から陰極防食が作用しないことを示した¹⁴⁾。また、江戸らは、pH10.5 に調整した希薄 LLC 中では、冷却水側合金で局部腐食が発生すると心材露出部分がカソードになり、近傍溶液が強アルカリ化して孔食が成長すると述べている¹⁵⁾。このように中性から弱アルカリ水溶液中においては、7072 の陰極防食が必ずしも有効でない場合があり、耐食性の向上が求められている。

そこで、本研究では、弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境におけるアルミニウム合金製クラッド材の耐食性の向上を目的として、腐食挙動におよぼすクラッド材の冷却水側合金の化学成分の影響を 7072 と比較評価する。特に、高压の熱水環境での耐食性向上に有効^{16)~18)}とされる Fe と Ni 添加の影響について検討する。

2. 実験方法

2.1 供試材

クラッド材を構成する合金として、心材には 3003、冷却水側層には 7072、さらに、7072 に Fe や Ni を添加した Al-1.0%Zn-1.0%Fe、Al-1.0%Zn-1.0%Ni と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni を用いた。なお、空気側層には一般的な 4045 を用いた。各合金の鋳塊を均質化処理した後、心材の片面に冷却水側合金を、他の片面に空気側合金を

所定のクラッド率になるよう組み合わせ、熱間合わせ圧延した。さらに、冷間圧延、焼鈍と冷間圧延の工程を経て厚さ 0.25 mm のクラッド材を作製した。なお、3003 単層材の板材も同様の条件で作製した。不活性雰囲気ろう付け炉を用いて、これらの板材を 868K で 180s 加熱し供試材とした。Table 1 に供試材の化学成分、クラッド率と板厚を示す。

2.2 試験液

試験液には、OY 水、ならびに、LLC を純水で 30vol% に希釈しさらに NaOH を添加することで pH を 7.5 と 10.0 に調整した水溶液を用いた。OY 水は、ラジエータチューブ用クラッド材の冷却水側の腐食試験に広く用いられる水溶液である。Table 2 に OY 水の組成を示す。LLC には、エチレングリコール濃度が 90vol% 以上で、防錆剤の主成分がリン酸塩である市販品の Autoin80 を用いた。

2.3 浸せき試験

供試材を幅 50 mm、長さ 80 mm で切り出し、冷却水側層面に幅 40 mm、長さ 70 mm の露出面を残し、切断端面と空気側層面を絶縁テープとシリコン樹脂でマスキングしたものを試験片とした。OY 水、ならびに、30vol% LLC を pH7.5 と pH10.0 に調整した水溶液に試験片を全浸せきし、361 K で 288×10^2 s、室温で 576×10^2 s 保持するサイクルを最大 112 回繰り返した。Fig. 1 に試験片と腐食試験セルの模式図を示す。外観観察後、

Table 1 Compositions of the specimens.

Specimen	Water side alloy					Clad ratio (%)	Core alloy				Air side alloy			Thickness (mm)
	Chemical composition (mass%)				Si		Chemical composition (mass%)			Chemical composition (mass%)		Clad ratio (%)		
	Si	Fe	Ni	Zn			Fe	Cu	Mn	Si	Fe			
7072/3003	0.15	0.35	-	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003	0.15	1.0	-	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003	0.15	0.15	1.0	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003	0.15	1.0	0.5	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
3003	-	-	-	-	-	0.2	0.5	0.15	1.2	-	-	-	0.30	

Table 2 Composition of OY water (ppm).

Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cu ²⁺	Fe ³⁺	pH
195	60	1	30	3.0

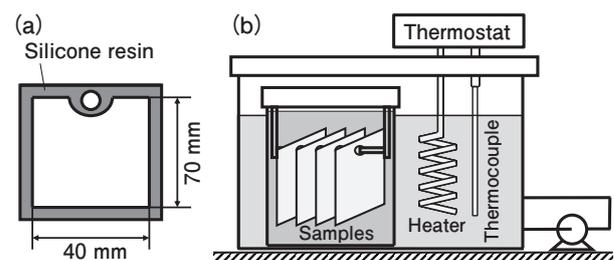


Fig. 1 Schematics of (a) sample and (b) temperature cycle immersion testing cell.

試験片をリン酸クロム酸中で煮沸して生成物を除去し、焦点深度法により腐食深さを測定した。最大腐食部については、樹脂埋め研磨し、光学顕微鏡により断面ミクロ組織を観察した。さらに、表面からSEM観察するとともに、腐食孔とその周辺をEPMA面分析した。

2.4 電気化学的測定

供試材を幅15 mm、長さ80 mmで切り出し、冷却水側層面に幅10 mm、長さ10 mmの測定面を残してシリコン樹脂でマスキングしたものを試験片とした。室温と361 Kの水溶液中において、アノード分極曲線はアルゴンガスで脱気しながら、また、カソード分極曲線は空気通気しながら、操引速度50 mV/minの動電位法により測定した。測定の前処理として、60℃の10%NaOH水溶液中で30 s間浸せき後水洗、続いて、室温の30%HNO₃水溶液で60 s間浸せき後水洗を施した。測定に用いた参照電極は飽和カロメル電極である。

3. 結果

3.1 OY水中の浸せき試験

Fig. 2に、OY水中の温度サイクル浸せき試験におけるサイクル数にともなう最大腐食深さの変化を示す。Fig. 3は、112サイクル後の各供試材の最大腐食部断面を光学顕微鏡観察した結果である。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材の腐食深さは、7072/3003クラッド材と同等であり、冷却水側合金の厚さ以下であった。また、クラッド材の腐食形態はいずれも全面腐食であり、冷却水側合金が優先的に腐食していた。

3.2 30vol%LLC水溶液中の浸せき試験

pH7.5の場合、いずれの材料も表面は金属光沢を呈しており、腐食痕は生じていなかった。XRD分析により、表面にはペーマイトが生成していることを確認した。Fig. 4にpH10.0の温度サイクル浸せき試験56サイクル後の外観を示す。いずれの材料も表面は黒変化を生じており、多数の孔食が生じていた。黒変皮膜をXRD分析したが、非晶質であった。山崎らにより、弱アルカリ高温水溶液中で生成する黒変皮膜は非晶質の擬似ペーマイトであるとされていることから¹⁹⁾、pH10.0のLLC水溶液中で生成した黒変皮膜も擬似ペーマイトである可能性が高い。

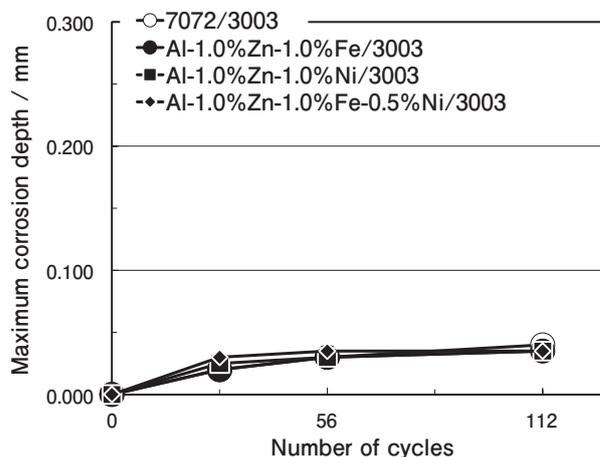


Fig. 2 Maximum corrosion depths of samples after the temperature cycle immersion tests in OY water.

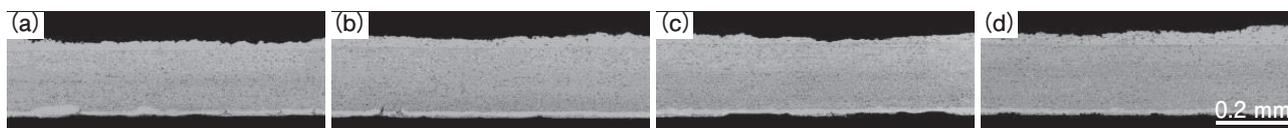


Fig. 3 Optical micrographs of cross-section of the samples after conducting temperature cycle immersion test in OY water for 112 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

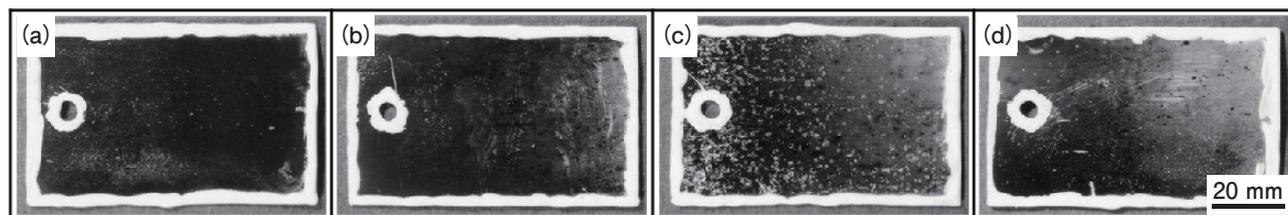


Fig. 4 Appearances of the samples after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 56 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

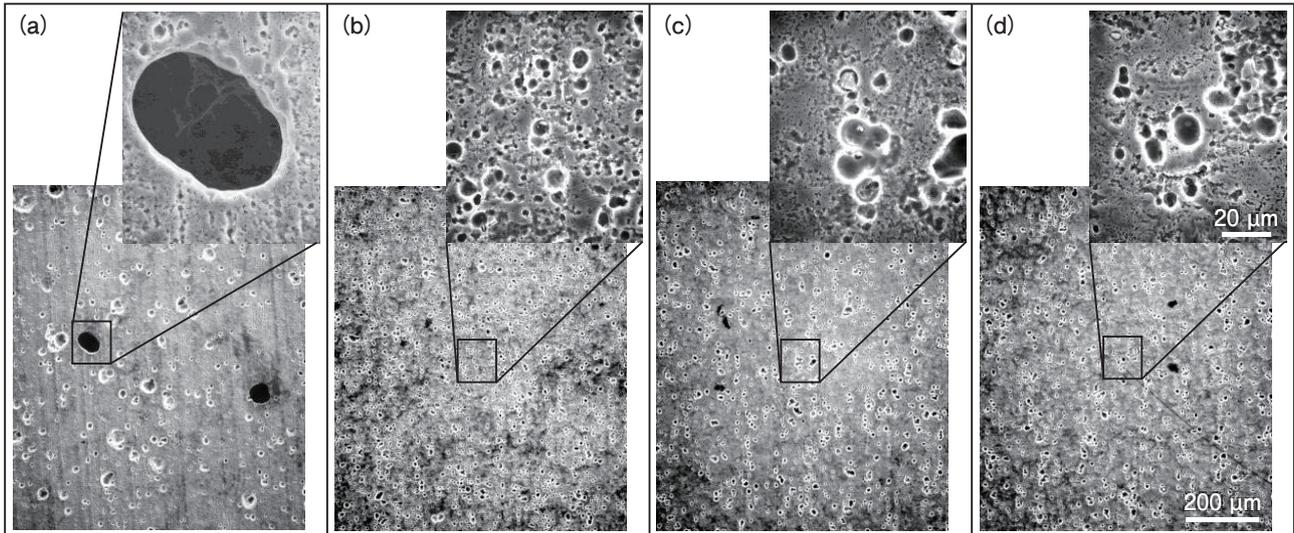


Fig. 5 SEM images of the sample surface after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 56 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

Fig. 5にpH10.0の温度サイクル浸せき試験56サイクル後の表面のSEM像を示す。7072/3003クラッド材の表面には、直径が数十 μm の孔食が点在していた。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材の表面には、直径数 μm の孔食が7072/3003クラッド材に比べて多数発生していた。

Fig. 6に、pH10.0の温度サイクル浸せき試験におけるサイクル数にともなう最大腐食深さの変化を示す。

Fig. 7は、112サイクル後の各供試材の最大腐食部断面を光学顕微鏡観察した結果である。7072/3003クラッド材には貫通孔食が生じていた。冷却水側合金である7072の優先腐食は生じておらず、犠牲陽極である冷却水側合金の陰極防食は作用していなかった。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材の腐食深さは、冷却水側合金の厚さと同様かそれ以下であり、7072/3003クラッド材に対して腐食の進行が抑制されていた。腐食形態は、Fig. 3のような全面腐食ではなく孔食状であった。

Fig. 8にpH10.0の温度サイクル浸せき試験56サイクル後の表面のEPMA面分析像を示す。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材の腐食孔から、Al-Fe系やAl-Ni系の金属間化合物が検出された。一方、7072/3003クラッド材の腐食孔から金属間化合物は検出されなかった。

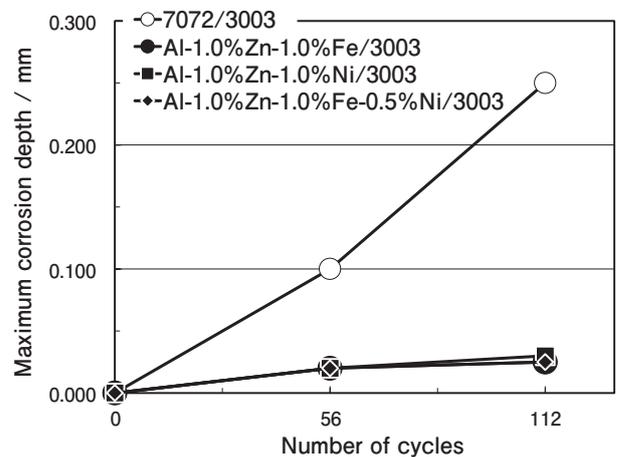


Fig. 6 Maximum corrosion depths of the samples after the temperature cycle immersion tests in 30 vol% LLC solution of pH 10.0.

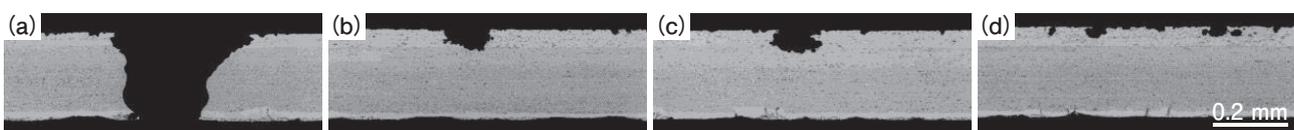


Fig. 7 Optical micrographs of cross-section of the samples after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 112 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

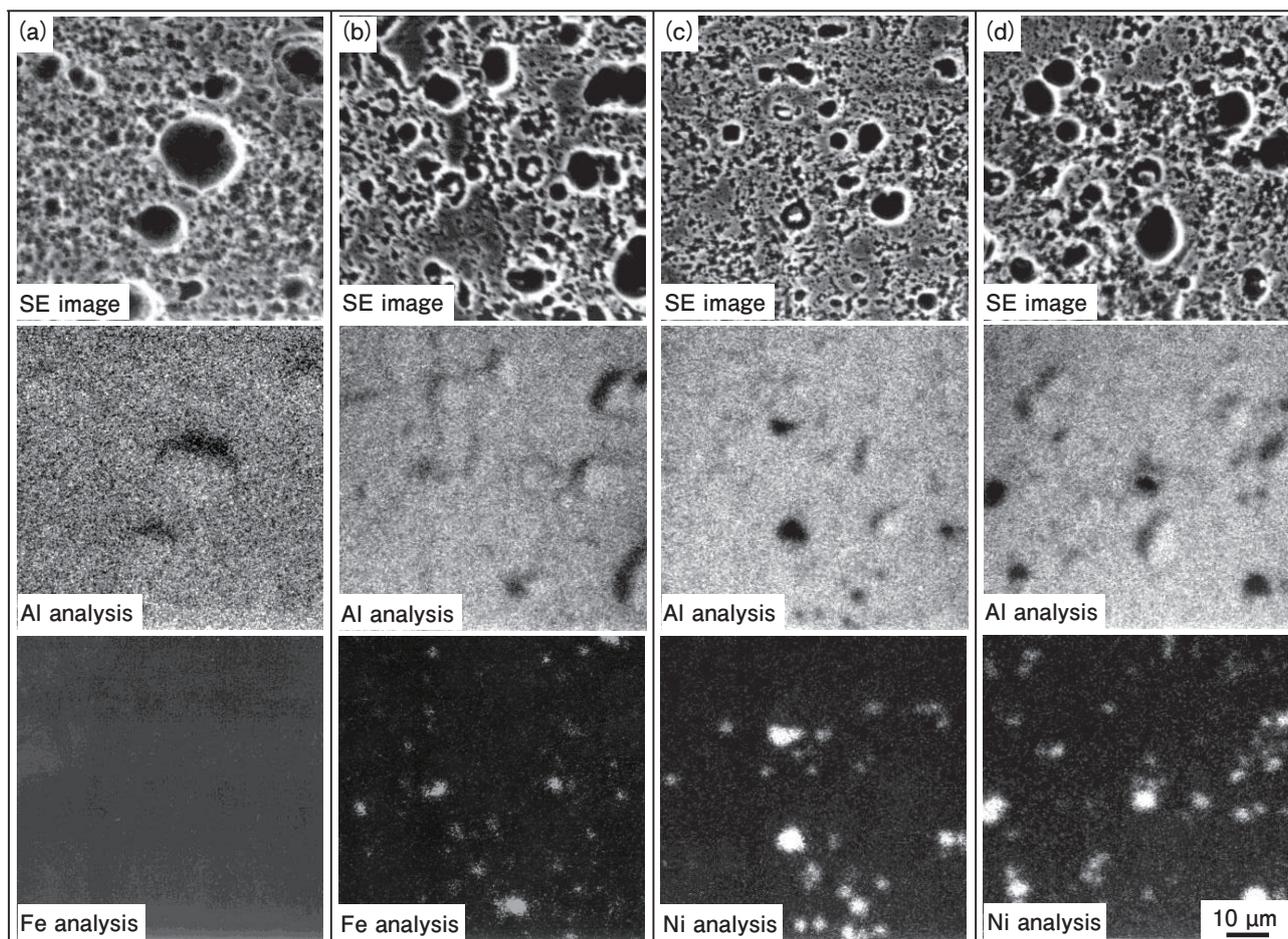


Fig. 8 EPMA analyses of the sample surface after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 56 cycles.
 (a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

3.3 30vol%LLC水溶液中の分極曲線

Fig. 9に7072/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材、ならびに、3003単層材の分極曲線を示す。測定条件は、pH7.5とpH10.0それぞれの水溶液中で、温度を室温と361 Kとした。クラッド材については、いずれも冷却水側合金面で測定した結果である。

7072/3003クラッド材のアノード分極曲線において、電流密度は、自然浸せき電位から電位の変化にともなって増加した後、電位の変化に対して概ね一定となる定常電流に達した。定常電流密度は、pH7.5の室温と361 Kがそれぞれ数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と数十 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、pH10.0の室温と361 Kがそれぞれ数十 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と数百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、温度とpHの上昇にともない増大していた。361 KのpH10.0のLLC水溶液中で測定された数百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定常電流密度は、中性の塩化物イオンを含む水溶液中で測定された腐食電流密度の数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対し²⁰⁾、相当大きい値であった。孔食電位は、いずれの水溶液中においても2000 mV以上と極めて貴であった。カソード分極曲線については、pH10.0で温度が361 KのLLC

水溶液中で測定した結果である。-1500 mV vs SCE以下で直線関係が認められることからカソード反応は H_2O の H_2 への還元反応と考えられる。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材と3003単層材の分極挙動も、7072/3003クラッド材と同様であった。

一方、室温～373 Kで測定された自然浸せき電位は、いずれの材料においても-500～-1500 mVであり¹⁴⁾、孔食電位よりも1000 mV以上低いことから孔食が生じる可能性は低い。しかし、pH10.0のLLC水溶液中の温度サイクル浸せき試験において、7072/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材の腐食は、Fig. 7に示す通り深さの大小はあるものの孔食状に進行していた。

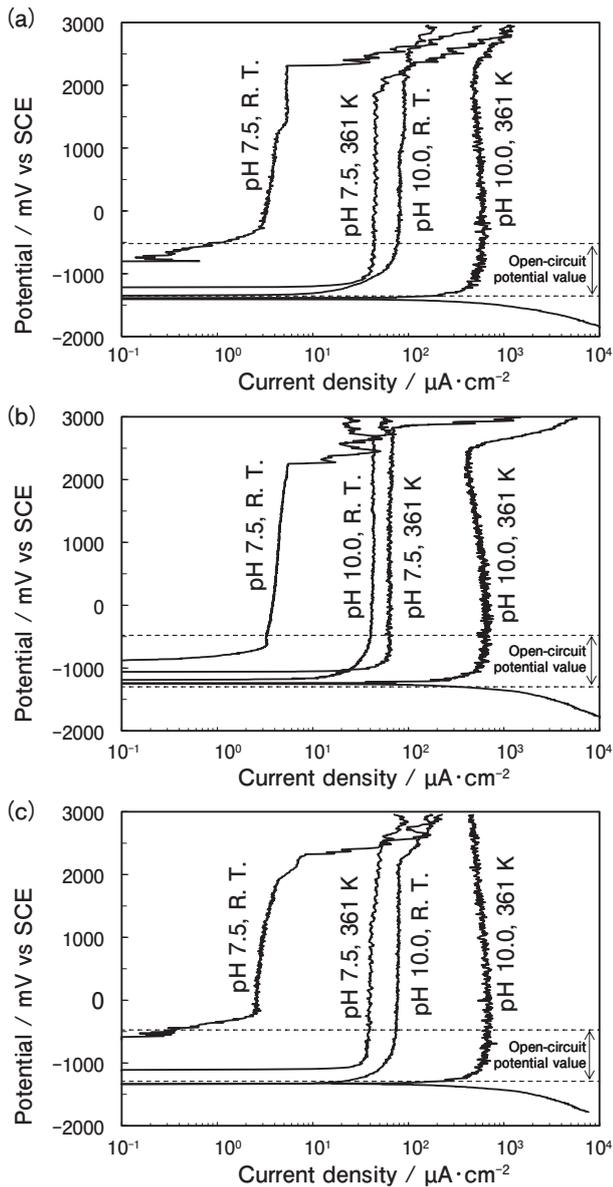


Fig. 9 Polarization curves of the samples in 30 vol% LLC solutions at various pH and temperatures.
(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) 3003

4. 考察

4.1 OY水中の腐食挙動

7072/3003クラッド材の場合、腐食深さは冷却水側合金の厚さの0.04 mm以下であった。腐食形態は全面腐食であり、冷却水側合金が優先的に腐食していた。3003単層材の場合、安藤らにより、本研究と同等期間の浸せき試験後の腐食深さは0.60 mmを超えるとの結果が示されている¹⁾。これらの結果の比較から、OY水中における7072/3003クラッド材の7072による陰極防食の有効性^{1)~5)}が改めて確認された。また、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材においても、腐食形態

は7072/3003クラッド材と同様であった。従って、OY水のような弱酸性水溶液中においては、7072にFeやNiを添加した場合も陰極防食は有効に作用すると考えられる。

4.2 30vol%LLC水溶液中の腐食挙動

30vol%LLC水溶液中の浸せき試験において、pH7.5の場合にはいずれのクラッド材においても孔食は発生しなかった。これは、浸せき試験中に生成したバリア性の高いペーマイト皮膜により防食されたためと考えられる。従って、中性水溶液中においては、7072/3003クラッド材、並びに、7072にFeやNiを添加したAl-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材ともに、十分な耐食性を有していると考えられる。

一方、pH10.0の場合には、材料ごとに腐食深さの大小はあるものの孔食が発生していた。筆者は、弱アルカリLLC水溶液中では、黒色の擬似ペーマイト皮膜の生成をともなった孔食が進行することをすでに示しており¹⁴⁾、その腐食進行過程を改めて整理する。腐食初期には自然酸化皮膜が溶解しつつ冷却水側合金表面が全面的に溶解し、同時に擬似ペーマイト皮膜の成長が進行する。擬似ペーマイト皮膜の成長とともに全面腐食は抑制されるが²¹⁾、冷却水側合金表面に存在する金属間化合物上で擬似ペーマイト皮膜の成長が阻害されて皮膜欠陥となる。この皮膜欠陥に腐食が局在化することにより腐食形態が孔食になったと考えられる。

さらに、7072/3003クラッド材においては、腐食が心材に達した後も冷却水側合金が心材に対して優先的に腐食した形跡が認められず、犠牲陽極である7072の陰極防食が作用しないまま貫通孔食を生じていた。この要因について、一般にアルミニウムの陰極防食が作用するとされる塩化物イオンを含む弱酸性水溶液中と比較して考察する。Fig. 10に塩化物イオンを含む弱酸性水溶液中の分極挙動²⁰⁾をもとにした分極曲線の模式図を示す。3003のアノード分極曲線とカソード分極曲線の交点の腐食電位 $E_{\text{acidic},1}$ における腐食電流密度を $i_{\text{acidic},1}$ とする。7072/3003クラッド材の場合、腐食進行過程において3003が露出した際のクラッド材の電位は、孔食底部の3003の露出面積が7072の面積に対して極端に小さいことから7072の腐食電位 $E_{\text{acidic},2}$ と同等になると考えられる。この $E_{\text{acidic},2}$ における3003の腐食電流密度 $i_{\text{acidic},2}$ は、 $i_{\text{acidic},1}$ に対して大幅に低減される。この場合、7072の腐食電流密度は $i_{\text{acidic},1}$ 程度と大きままで、7072が3003に対して優先的に腐食する^{1)~5)}。上述が、OY水中の温度サイクル浸せき試験の腐食挙動に相当す

る。なお、3003の腐食電流密度がゼロにならないのは、7072による陰極防食が完全ではなく、3003表面の局部電池が解消されずに微弱な電流が流れるためと考えられる。

一方、pH10.0の弱アルカリ LLC 水溶液中の分極挙動は、Fig. 9 (a) ~ (c) に示した通り、塩化物イオンを含む弱酸性水溶液中の分極挙動と大きく異なる。Fig. 10 に Fig. 9 (a) と (c) の分極測定結果をもとにした分極曲線の模式図をあわせて示す。弱酸性水溶液中と同様に、3003のアノード分極曲線とカソード分極曲線の交点の腐食電位 $E_{alkaline,1}$ における腐食電流密度を $i_{alkaline,1}$ とする。3003と7072のアノード分極曲線は互いに重なっている部分が多く、Fig. 10では7072と3003のアノード分極曲線を一つの線で示してある。7072/3003クラッド材の場合、弱アルカリ LLC 水溶液においても、腐食進行過程において3003が露出した際のクラッド材の電位は、腐食形態から7072の面積に対し孔食底部の3003の露出面積が極端に小さいことから7072の腐食電位 $E_{alkaline,2}$ と同等になると考えられる。 $E_{alkaline,2}$ における3003の腐食電流密度 $i_{alkaline,2}$ は弱酸性水溶液中の場合と異なり $i_{alkaline,1}$ に対して低減しない。これは、7072と3003がアノードとカソードに分離することがなく、孔食底部の3003表面では、3003単体表面と同等の局部電池が形成されているためと考えられる。上述の通り、弱アルカリ LLC 水溶液中において陰極防食は作用しないと考えられる。また、7072と Al-1.0%Zn-1.0%Fe の分極挙動が同等であることから、Al-1.0%Zn-1.0%Fe をクラッドした場合にも、陰極防食は作用しないと考えられる。

しかしながら、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材の腐食深さは7072/3003クラッド材に対して著しく小さくなっていった。Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003と Al-1.0%Zn-

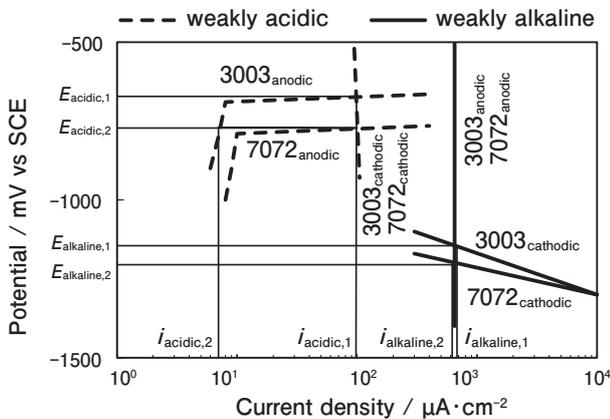


Fig. 10 Schematic of the polarization curves in a weakly acidic solution containing chloride ions at 298 K and in a weakly alkaline LLC solution at 361 K.

1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材についても、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材と同様に、7072/3003クラッド材に対して腐食深さが著しく小さくなっていった。

4.3 弱アルカリ LLC 水溶液中における Fe と Ni の効果

pH10.0の30vol%LLC水溶液中の浸せき試験において、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材の板厚方向への腐食の進行速度が7072/3003クラッド材に対して著しく低下した要因についてさらに考察を進める。

Fig. 11 に 373 K と 573 K の電位-pH 図²²⁾を示す。373 K の $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の安定域は、中性から弱酸性にあるが、573K の $Al_2O_3 \cdot H_2O$ の安定域は酸性側にシフトする。従って、373 K での弱アルカリ LLC 水溶液中は、573 K の中性水溶液中と同等と言える。573 K を超える高圧・高温環境における純アルミニウムの耐食性向上には、Fe や Ni の添加が有効との報告がある^{16)~18)}。これらの報告の中で、Fe や Ni の添加が粒界腐食を抑制したと記されており、Fe や Ni には局部腐食を抑制する効果があると推定される。

Fig. 8 の EPMA 分析において、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材の孔食底部から Al-Fe 系や Al-Ni 系の金属間化合物が検出された。N. Birbilis らの金属間化合物の電気化学的測定によれば、弱アルカリ水溶液中における Al_3Fe 金属間化合物の腐食電位は 7075 に対して数百 mV 以上貴であり²³⁾、弱アルカリ水溶液中において Al_3Fe 金属間化合物はアルミニウムマトリックスに対してカソードとして作用する。従って、冷却水側合金に多量に分散している Al_3Fe や Al_3Ni 金属間化合物の周囲のアルミニウムマトリックスがアノードとして優先溶解することにより孔食が分散化し、板厚方向への腐食の進行速度が低減したと考えられる。一方、7072/3003クラッド材の場合、孔食分散効果

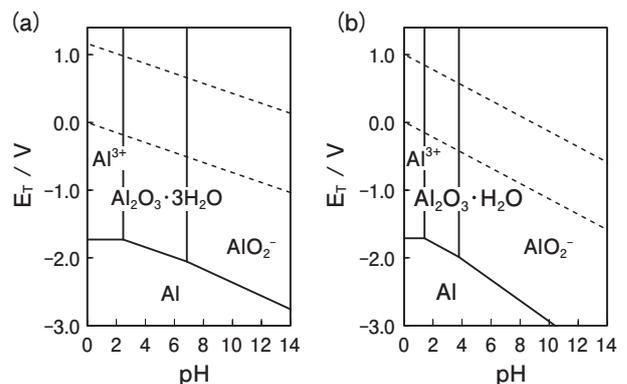


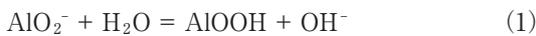
Fig. 11 Potential-pH diagrams at (a) 373 K and (b) 573 K⁽¹⁰⁾.

のある金属間化合物の数密度が著しく小さいために孔食が局在化し、早期の貫通につながったと考えられる。

上述の通り、pH10.0のLLC水溶液中では、7072/3003クラッド材の耐食性は十分ではないが、7072にFeやNiを添加することにより耐食性が向上したと考えられる。

4.4 弱アルカリ LLC 水溶液中の腐食・防食機構

Fig. 12に弱アルカリ LLC 水溶液中におけるクラッド材の腐食進行過程を示す。冷却水側合金が7072の場合、腐食は一旦全面腐食状に進行し、溶出したアルミン酸イオン AlO_2^- が(1)式の通り水和することにより擬似ペーマイト $\gamma\text{-AlOOH}$ が生成し、表面に沈着することで皮膜が形成される。



擬似ペーマイトが沈着する過程でFeやSiなどの不純物元素を取り込むため、皮膜は黒変化する²⁴⁾。擬似ペーマイト皮膜の成長とともに全面腐食は抑制されるが、擬似ペーマイト皮膜の成長は冷却水側合金表面に存在する金属間化合物上などで阻害され皮膜欠陥が生じる。腐食が皮膜欠陥の微小領域に局在化するため、腐

食形態は孔食状になる。孔食は、腐食速度が高い高温環境において厚さ方向に早期に進行する。孔食が心材合金に達し、3003が露出した際のクラッド材の電位が7072の腐食電位と同等の卑な値になったとしても、孔食底部の3003の腐食電流密度は低減しないため、すなわち、7072による陰極防食が作用しないため、孔食は引き続き厚さ方向に進行する。

一方、冷却水側合金がAl-1.0%Zn-1.0%Fe、Al-1.0%Zn-1.0%NiとAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Niの場合、 Al_3Fe や Al_3Ni 等の金属間化合物が表面に露出している部分で擬似ペーマイト皮膜の成長が阻害され、7072と同様に孔食が発生する。しかし、表面に露出している金属間化合物の数密度が7072に対して相当に多いため、孔食が分散化して厚さ方向への腐食進行速度は低下する。

弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境を想定した場合、ラジエータチューブとして広く利用されている7072/3003クラッド材には、弱アルカリ LLC 水溶液中で短期の貫通孔食を生じる可能性がある。7072と同様に弱酸性から中性での耐食性を維持しつつ弱アルカリ LLC 水溶液中の耐食性の向上を図るには、7072へのFeやNiの添加が有効と考えられる。

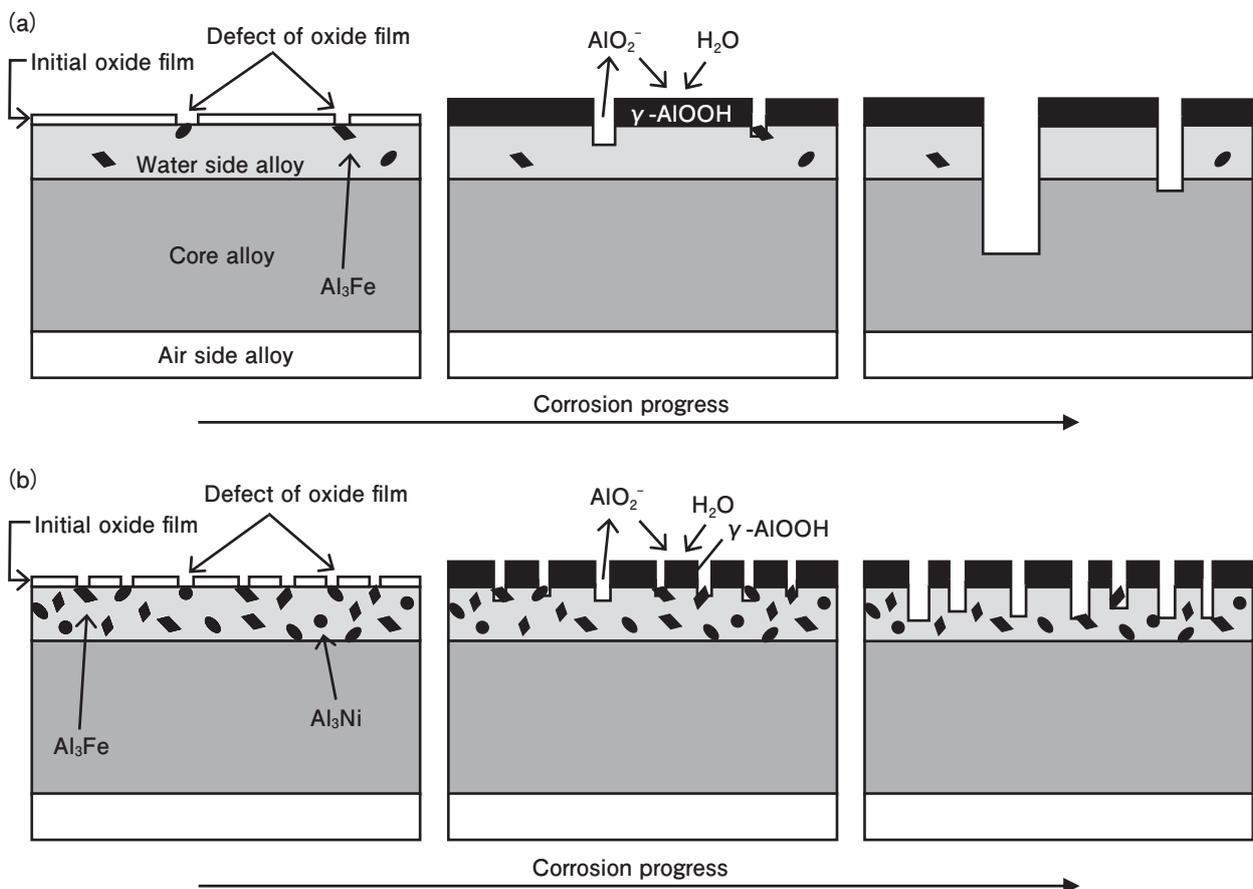


Fig. 12 Schematics of the corrosion processes of the clad sheets in a weakly alkaline solution.
(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn added Fe and/or Ni/3003

5. 結 言

弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境において、一般的なアルミニウム合金製クラッド材である 7072/3003、並びに、7072 に Fe や Ni を添加した Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材の腐食挙動を比較評価した。

- (1) OY 水の弱酸性水溶液中の場合、7072/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材のいずれにおいても、冷却水側合金による陰極防食が有効であった。
- (2) pH7.5 の 30vol%LLC 水溶液中の場合、7072/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材のいずれにおいても、冷却水側合金表面に生成したバリア性の高いベーマイト皮膜が腐食の発生を抑制した。
- (3) pH10.0 の 30vol%LLC 水溶液中の場合、7072/3003 クラッド材に早期の貫通孔食が生じた。一方、7072 に Fe や Ni を添加した Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材においては、腐食深さが 7072/3003 クラッド材に対して大幅に低減した。これは、冷却水側合金に多量に分散している Al_3Fe や Al_3Ni 金属間化合物の周囲のアルミニウムマトリックスがアノードとして優先的に溶解することにより孔食が分散化し、板厚方向への腐食進行速度が低下したためと考えられる。
- (4) 弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境を想定した場合、ラジエータチューブとして広く利用されている 7072/3003 クラッド材では、弱アルカリ LLC 水溶液中で短期の貫通孔食を生じる可能性がある。7072 と同様に弱酸性から中性での耐食性を維持しつつ、弱アルカリ LLC 水溶液中の耐食性の向上を図るには、7072 への Fe や Ni の添加が有効と考えられる。

参考文献

- 1) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai, T. Fujiyoshi: SAE870180 (1987).
- 2) 磯部保明, 竹内桂三: デンソーテクニカルレビュー, **2** (1999), 64-71.
- 3) R. Shi, F. Liang, E. Lazo, M. Kozdras: Journal of Materials and Manufacturing, **114** (2005), 859-867.
- 4) F. Liang, R. Shi, E. Lazo, M. Kozdras: SAE VTMS, 2005-01-2035 (2005).
- 5) 加藤建志, 池田洋: 住友軽金属技報, **37** (1996), 112-119.
- 6) L. Peguet, V. Lair, E. Mendez, H. Noui: EUROCORN conference, 11-15 September, Montpellier (2016).
- 7) ASTM D1384-1387.
- 8) 池田洋: 住友軽金属技報, **21** (1980), 101-108.
- 9) R. C. Dorward: SAE780302 (1978).
- 10) A. Gray, A. Howells: SAE940499 (1994).
- 11) 川瀬寛: 古河電工時報, **75** (1985), 215-222.
- 12) 伊東章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 瀧川淳: 軽金属, **44** (1994), 246-252.
- 13) 池田洋: 住友軽金属技報, **41** (2000), 134-146.
- 14) 田中宏和, 池田洋: 軽金属, **70** (2020), 268-273.
- 15) 江戸正和, 黒田周, 渡辺晶, 当摩健: 軽金属, **53** (2003), 55-60.
- 16) Cornelius Groot, R. E. Wilson: Industrial and Engineering Chemistry, **49** (1957), 1251-1254.
- 17) N. J. M. Wilkins, J. N. Wanklyn: Journal of The Institute of Metals, **88** (1959), 134-140.
- 18) J. N. Wanklyn, N. J. M. Wilkins: Journal of The Institute of Metals, **89** (1959), 289-291.
- 19) 山崎良夫, 播本寛光: 金属表面技術, **16** (1965), 250-254.
- 20) 大谷良行, 兒島洋一: 軽金属, **62** (2012), 244-248.
- 21) 池野尚志, 横山靖正: 軽金属, **12** (1962), 236-242.
- 22) Digby D. Macdonald, P. Butler: Corrosion Science, **13** (1973), 259-274.
- 23) N. Birbilis, R. G. Buchheit: Journal of The Electrochemical Society, **155** (2008), C117-126.
- 24) 阿部隆, 相沢浩司, 内山利光, 磯山永三: 軽金属, **24** (1974), 254-262.



田中 宏和 (Hirokazu Tanaka)
(株)UACJ R&D センター 第一開発部