

アルカリ水溶液中におけるアルミニウム合金 クラッド材の局部腐食*

江戸 正和**・黒田 周**
渡部 晶**・当摩 建**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 53, No. 2 (2003), pp. 55-60

Localized corrosion of aluminum clad sheets in alkaline solution*

Masakazu EDO**, Shuu KURODA**
Akira WATANABE** and Ken TOHMA**

Aluminum alloy three-layered brazing sheets, clad with sacrificial anode alloy on one side of them, have widely been used for the tube of radiators for automotive in which cooling water circulates. Inner pitting corrosion resistance of the tube has been excellent both in acidified and in neutral corrosive aqueous solutions by the effect of sacrificial anode. On the other hand, it has been reported that the sacrificial anode does not work effectively in alkaline solution, and perforation by pitting corrosion occurs in earlier testing period of time. In this report, localized corrosion characteristics in alkaline solution were investigated by immersion corrosion tests and electrochemical measurements. Based on the experimental results, new corrosion mechanism was proposed in terms of solution environment formed on cathode surface. Pitting corrosion of the core alloy grew not with the attack by the alkaline bulk solution, but with accelerated dissolution by strong alkaline solution derived from the electrochemical cell formation between sacrificial anode and cathodic core alloy. Corrosion products formed in the pit were effective for maintaining strong alkaline environment on the core alloy surface.

(Received May 31, 2002)

Keywords: aluminum clad sheet, localized corrosion, alkaline solution, electrochemical measurement, corrosion mechanism

1. 緒 言

ラジエータやヒータコアなど内部を冷却水が循環する自動車用熱交換器のチューブ材には内面に犠牲材, 他の片面にろう材をクラッドした3層のブレイジングシートが広く使用されている。犠牲材は芯材に対する犠牲陽極効果を有効に作用させるため亜鉛やインジウムなどを添加した芯材より卑な合金が用いられており, 酸性から中性の水環境中ではこの犠牲材の効果により優れた耐食性が得られている^{1),2)}。しかし, アルカリ環境中においては犠牲材の効果が働かず, 短期間で深い孔食が発生することが報告されている^{3),4)}。近年, 実際の市場においてもこのようなアルカリ腐食によりチューブに局部腐食が生じる問題が発生しており, アルカリ環境中でクラッド材の局部腐食がどのように発生し成長するのか, また防止するにはどのようにすればよいかを明らかにする必要がある。

エンジン冷却水には通常, 凍結防止用のエチレングリコールに腐食抑制剤が添加されたロングライフクーラント(LLC)が使用されているが, これらのほとんどはpH 8~10程度の弱アルカリ性である。エチレングリコールや腐食抑制

剤などのLLC成分がアルミニウム合金の耐食性低下に及ぼす影響^{5)~7)}や高温のアルカリ溶液中(pH 10)での犠牲材と芯材の電気化学的性質⁸⁾などがすでに報告されているが, 必ずしも現象のすべてを矛盾なく理解できるものではなかった。そこで本研究では, これまであまり注目されていなかったカソード部の反応に着目し, アルカリ環境中におけるアルミニウム合金クラッド材の局部腐食機構について調査を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に示した成分のアルミニウム合金を使用し, 各アルミニウム合金ベア材および3003合金の片面に7072合金, もう片面に4343合金を貼合せた3層クラッド材を作製し, 供試材とした。

1050, 3003, 7072アルミニウム合金ベア材はそれぞれ半連続鋳造により圧延用鋳塊を作製し, 調質H14(最終冷間圧延率30%), 板厚0.25 mmの冷延板とした。クラッド材は3003合金を芯材とし, 片面に7072合金, 他の片面に4343合金をそれぞれクラッド率15%, 10%となるように熱間圧延で貼

* 軽金属学会第102回秋期大会(平成13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 静岡県裾野市平松85)。Technical development center, Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (85. Hiramatsu, Susono-shi, Shizuoka 410-1127). E-mail: m-edo@malco.co.jp

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

Alloy	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	Al
1050	0.17	0.21	tr.	tr.	tr.	bal.
7072	0.04	0.10	tr.	tr.	1.04	bal.
3003	0.11	0.17	1.04	0.13	tr.	bal.
4343	7.71	0.48	0.01	0.01	0.07	bal.

Table 2 Chemical composition of corrosion test solutions

Solution	Chemical composition (ppm)					pH
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cu ²⁺	Fe ³⁺	
OY Water	195	60	—	1	30	3.0
ASTM Water	100	100	100	—	—	8.1

合せた後、調質 H14、板厚 0.25 mm の冷延板とした。これら冷延板にろう付を想定して高純度窒素ガス雰囲気中で 600°C に 5 min 保持後、空冷 (降温速度 100°C/min) する熱処理を行い、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除外した。

2.2 浸漬腐食試験

腐食試験液は Table 2 に示したように酸性環境は pH 3.0 でアルミニウムの腐食を促進させる Cu²⁺ や Fe²⁺ が添加された OY 水⁹⁾ を使用し、アルカリ環境はエチレングリコールを主成分とする市販の LLC を LLC 濃度 5 vol% となるよう中性の ASTM 水¹⁰⁾ で希釈し、5% NaOH 水溶液で pH 10.5 に調整して使用した。LLC はエンジン冷却水に添加される場合、通常 30~50 vol% が適正濃度であるが、本研究では LLC 濃度を 5 vol% とした。この LLC 濃度ではクラッド材の耐孔食性が著しく低下することを確認しており、孔食を促進させるため LLC 濃度を通常より低下させて試験を実施した。

試験片は 50 mm × 25 mm の大きさに切出し、ろう材面および端面に絶縁塗料を施し、各腐食試験液中に浸漬した。腐食試験は 80°C で 8 h 保持後、液を冷却し、室温で 16 h (冷却時間も含む) 保持するサイクルで 14 日間実施した。なお、比液量は 100 cm²/l (試験液 750 ml に試験片 6 枚浸漬) とした。

2.3 定電流アノード溶解試験

Table 1 に示した供試材をそれぞれアノードおよびカソードとし、5% NaOH 水溶液を用いて ASTM 水を pH 2.5, 8.1,

10.5 に調整した溶液中や中性の 3.5% NaCl 溶液中で定電流アノード溶解試験を実施し、カソードおよびアノードの溶解量や腐食形態、溶液の pH 変化などを調査した。なお、電気化学的測定を行う際には前処理として各サンプルを 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、乾燥を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 アルカリ環境中におけるクラッド材の腐食形態

7072/3003/4343 クラッド材を Table 2 に示した pH 10.5 に調整した LLC 添加 ASTM 水および pH 3.0 の OY 水中に 14 日間浸漬した。腐食生成物を除去した後の局部腐食部断面観察結果を Fig. 1 に示す。酸性環境中では犠牲材-芯材界面で腐食の進行は止まっており、犠牲陽極効果により優れた耐孔食性を示すことが確認された。一方、アルカリ環境中ではこのような犠牲材の効果が働かずに比較的短期間で局部的に深い孔食が発生した。

次に、Fig. 2 にアルカリ環境中で腐食試験を行ったクラッド材の腐食生成物除去前の断面観察写真を示す。深さ方向に成長した孔食内は、先端部を除き腐食生成物である水酸化アルミニウムで満たされていた。

3.2 アルカリ環境中における孔食成長の考え方

アルカリ環境中におけるクラッド材の孔食は従来、材料表面の皮膜欠陥部がアルカリ溶液によって局部的に腐食され、

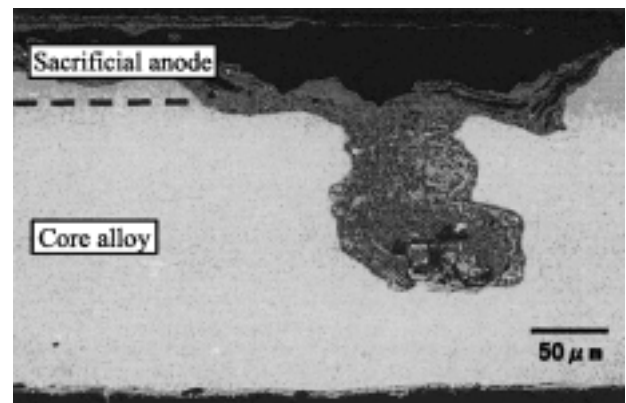


Fig. 2 Cross sectional observation of localized corrosion on clad sheet (7072/3003/4343) after immersion test in ASTM Water (pH 10.5) without removing corrosion products.

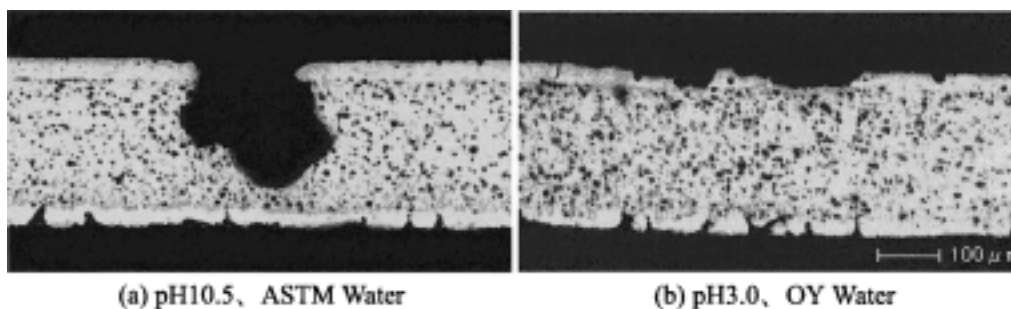


Fig. 1 Cross sectional observation on clad sheet (7072/3003/4343) after immersion test in (a) ASTM Water (pH 10.5) and (b) OY Water (pH 3.0) for 14 days.

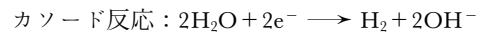
犠牲材の効果が働かず、短期間で深い孔食が発生すると考えられていた¹¹⁾。しかし、Fig. 2 に示したように通常孔食内部は水酸化アルミニウムの腐食生成物で満たされているため、孔食先端部にバルク溶液は浸入しにくく、たとえバルク溶液がアルカリ性であっても孔食は深さ方向へ成長しにくいと考えられる。

一方、アルカリ環境中では犠牲材と芯材の電位が逆転するとの報告⁸⁾もあるため、まず7072および3003合金ベア材を用いて、アルカリ環境中での犠牲材と芯材の孔食電位やガルバニック電流を測定し、犠牲材と芯材の電位差について調査を行った。試験液はpH 10.5に調整した3.5%NaCl溶液を使用し、腐食電位と孔食電位は液温40°Cで、ガルバニック電流は液温40°Cと80°Cで測定を行った。腐食電位は特に測定開始初期は材料表面の酸化皮膜の状態等によって電位の変動が大きいため、測定値が安定する60 min以降の値を測定値とした。また、高純度窒素ガスを約15 min 吹込んで脱気した後、電位掃引速度0.5 mV/s で分極した際に得られたアノード分極曲線において電流密度が急激に増加する電位を孔食電位とした。7072合金と3003合金の腐食電位および孔食電位測定結果をTable 3 に示す。

ガルバニック電流の測定は同一ベア材内に同面積の7072合金と3003合金を短絡して浸漬し、浸漬5 min 後の両者間に流れる電流値を測定した。溶液はpH 5.5とpH 10.5の3.5% NaCl溶液の2種類を使用し、それぞれ40°Cと80°Cで測定を行った。このときのガルバニック電流測定値をTable 4 に示す。7072合金と3003合金の腐食電位および孔食電位の関係はアルカリ環境中에서도逆転せず、常に7072合金の方が3003合金より卑であることが確認された。ガルバニック電流は高温あるいは溶液のpHが高くなるほど大きくなっているが、これはアルカリ溶液によるアルミニウム合金の溶解が促進されたためと考えられる。

以上の結果から、アルカリ環境中においても酸性環境中と同様にクラッド材では犠牲材がアノード、芯材がカソードとなる電池が形成される。したがって、アルカリ溶液などにより犠牲材で局部腐食が発生し、芯材まで孔食が到達するとカソード反応により芯材表面近傍が局部的に強アルカリ化し、

以下の反応によりアルミニウムが溶解する。



弱アルカリ環境中におけるクラッド材の孔食はアルカリのバルク溶液の侵食により孔食が成長するのではなく、クラッド材の犠牲材と芯材の電位差によりカソードとなる孔食内部の芯材表面近傍溶液が局部的に強アルカリ化し、その表面に形成された強アルカリ溶液により芯材が活性溶解し、短期間で深い孔食が発生したと考えられる。

3.3 カソード部でのアルミニウムの溶解

3.2の考え方の妥当性を確認するために、1050合金をアノードおよびカソードとし、定電流アノード溶解試験により、カソード部の環境変化がアルミニウムの溶解挙動に及ぼす影響について調査を行った。定電流アノード溶解試験はpHを2.5, 8.1, 10.5に調整したASTM水中において1 mA/cm²の電流密度で24 h実施し、カソードおよびアノード部の重量変化を測定した。

定電流アノード溶解試験後のアノードおよびカソード部の溶解量測定結果をFig. 3 に示す。アノード部はいずれの液性でも付与した電気量に応じたほぼ一定の溶解量であったが、カソード部は液のpHによって溶解量に大きな差が見られた。液が酸性の場合、カソード部でアルミニウムはほとんど溶解しなかったが、中性およびアルカリ性の場合、むしろアノード部より溶解量が大きくなることを確認された。

次にそれぞれの環境中で定電流アノード溶解試験を行った後のカソード部の溶解形態観察結果をFig. 4 に示す。酸性環境中ではアルミニウムの溶解はほとんど見られなかったが、中性およびアルカリ環境では孔食状の溶解形態となり、アノード部よりもカソード部の溶解量の方が大きくなった。なお、いずれの環境においてもアノード部は方位ピットよりなる局部溶解が発生していたが、カソード部には方位ピットの生成は見られなかった。

酸性の場合もカソード部では中性やアルカリ性の場合と同様の反応が起こっているが、バルク溶液が酸性のためカソード近傍溶液のpHはアルカリ域まで上昇せず、アルミニウムの溶解が抑えられたと考えられる。しかし、中性およびアル

Table 3 Pitting potential and corrosion potential of 7072 and 3003 alloys in 3.5% NaCl solution at 40°C (mV vs SCE)

Alloy	Corrosion potential		Pitting potential	
	pH 10.5		pH 5.5	pH 10.5
7072	-1300 ~ -1320		-868	-849
3003	-1145 ~ -1160		-726	-744

Table 4 Galvanic current between 7072 and 3003 alloys (Anode : 7072 Cathode : 3003)

	40°C	80°C
pH 5.5	+5 μA	+6 μA
pH 10.5	+29 μA	+85 μA

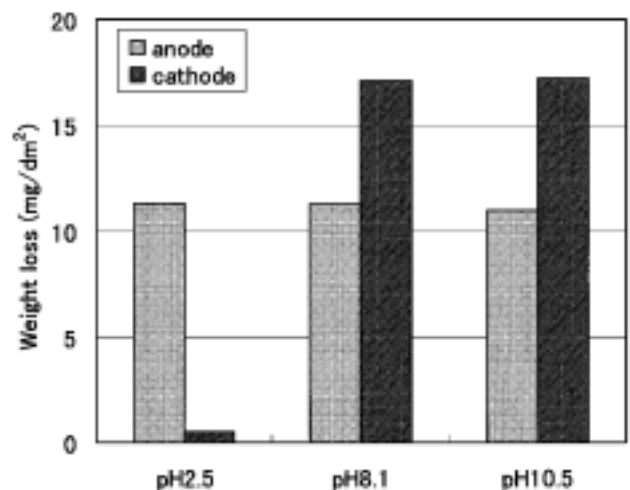


Fig. 3 Weight loss of anode and cathode after galvanostatic dissolution.

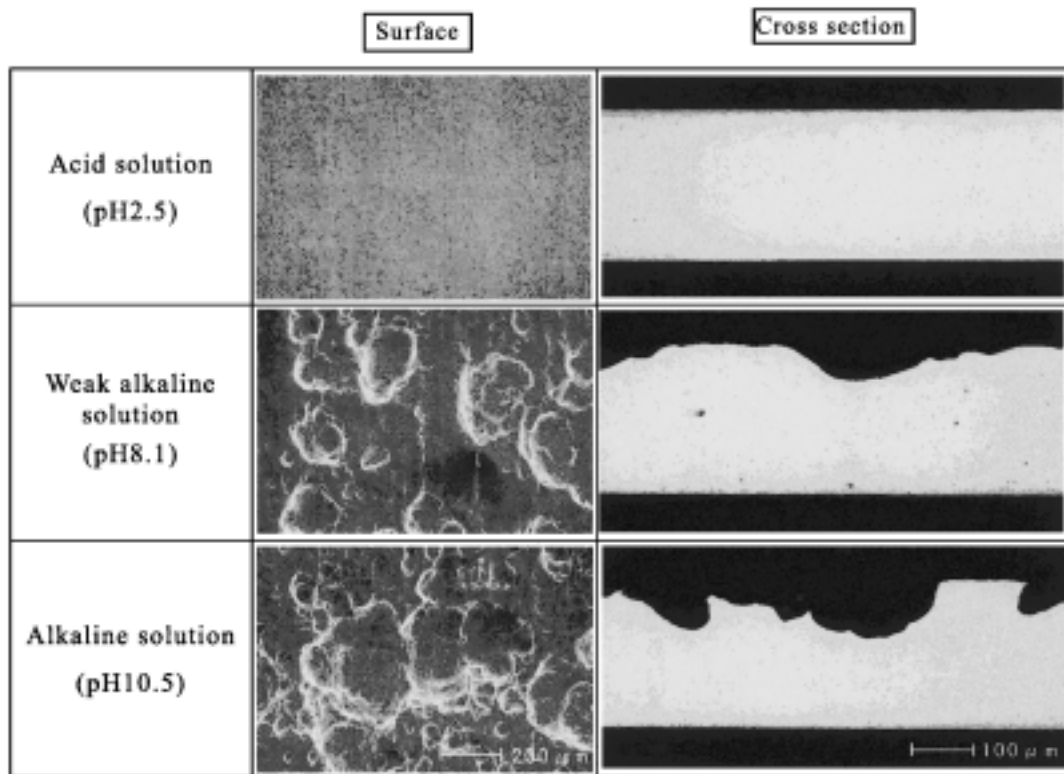


Fig. 4 Observation of dissolution characteristics of cathode aluminum.

カリ環境中ではカソード反応部近傍溶液の pH がさらに上昇し、局部的に強アルカリ化することによってアルミニウムが活性溶解したと考えられる。また、液の攪拌を行いカソード近傍の局部アルカリ化を抑制して同様の試験を行ったところ、中性およびアルカリ環境においてはカソード部の溶解量が攪拌なしの場合に比べ、半分以下に低減することを確認しており、上記の考え方を裏付ける結果となった。

以上の結果から、酸性環境中においては犠牲材と芯材の間に生じるガルバニック電流によって犠牲材が優先的に腐食することで芯材の腐食は抑えられるが、中性からアルカリ環境においては局部カソード部での強アルカリ溶液による活性溶解により芯材で局部腐食が発生すると考えられる。

3.4 カソード近傍のアルカリ化確認試験

Fig. 2 のように腐食生成物で覆われた孔食内の局部カソード近傍における pH 変化を推定するため、Fig. 5 に示したガラスフィルタで仕切られた 60 ml のカソードセルと 3000 ml のバルク溶液からなる電解槽¹²⁾を作製した。この槽を用いて中性の 3.5% NaCl 溶液中で 1 mA/cm^2 の電流密度にて定電流アノード溶解試験を実施し、溶解時間に伴うカソードセル内の pH 変化の測定を行った。

Fig. 6 に示したようにカソードセル内の溶液の pH は溶解時間とともに上昇し、pH 10 以上になった。カソード反応部近傍ではさらに pH が上昇していたと推測され、バルク溶液から隔離された孔食内部でカソード反応が支配的になった場合、カソード反応部近傍の内部溶液はアルミニウムが活性溶解する pH まで強アルカリ化が進行すると考えられる。実際、中性の 3.5% NaCl 溶液中にフェノールフタレイン液を数滴滴下し、同様の条件で定電流アノード溶解を行ったところ、カソード表面近傍の溶液のみが短時間で赤色に変色し

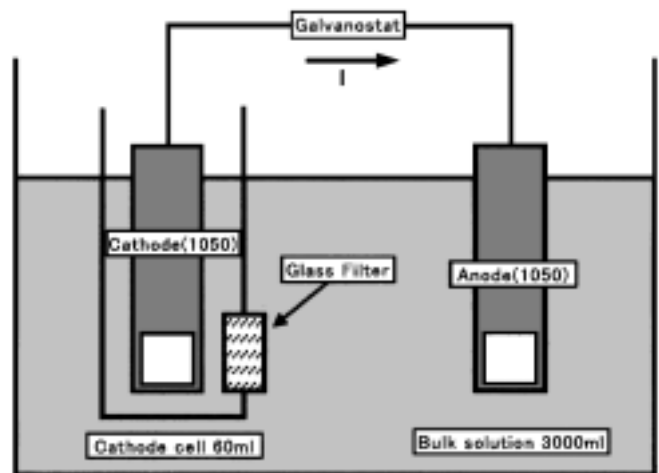


Fig. 5 Schematic representation of an electrolysis cell to investigate local pH variation of cathode.

た。この結果からもカソード表面近傍で局部的に強アルカリ化が進行していることが証明された。

3.5 カソード・アノード面積比が Al 溶解量に及ぼす影響

クラッド材では犠牲材が孔食状に腐食し、芯材が局部露出した場合、アノードとなる犠牲材の表面積に対してカソードとなる芯材部の表面積が非常に小さくなる。そこで、カソードとアノードの面積比が各部の溶解量に及ぼす影響について調査を行った。一定のカソード面積に対してアノード部の面積を変化させ、アノード電流密度は 0.15 mA/cm^2 に設定した。定電流アノード溶解試験 24 h 後のカソードおよびアノード部の溶解量を Fig. 7 に示す。

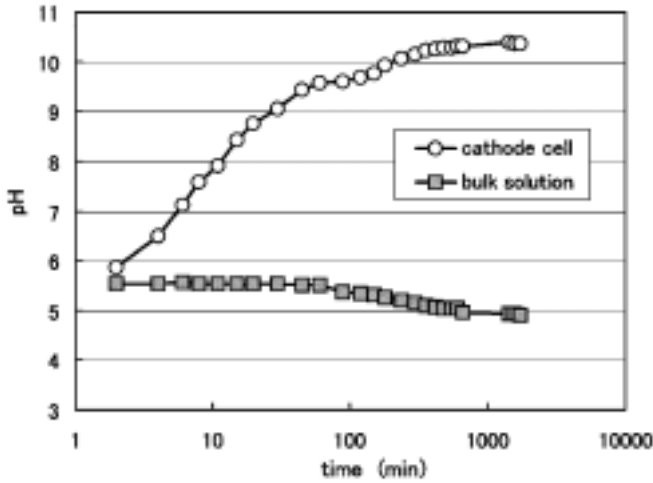


Fig. 6 pH variation of solution in cathode cell and bulk solution with time.

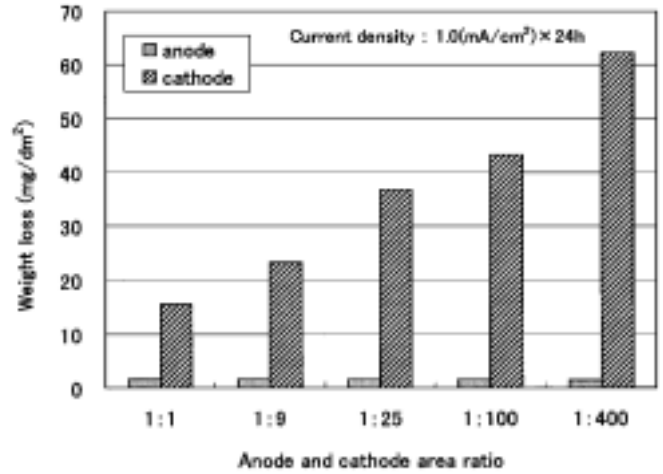


Fig. 7 Effect of anode and cathode area ration on weight loss of anode and cathode in galvanostatic dissolution.

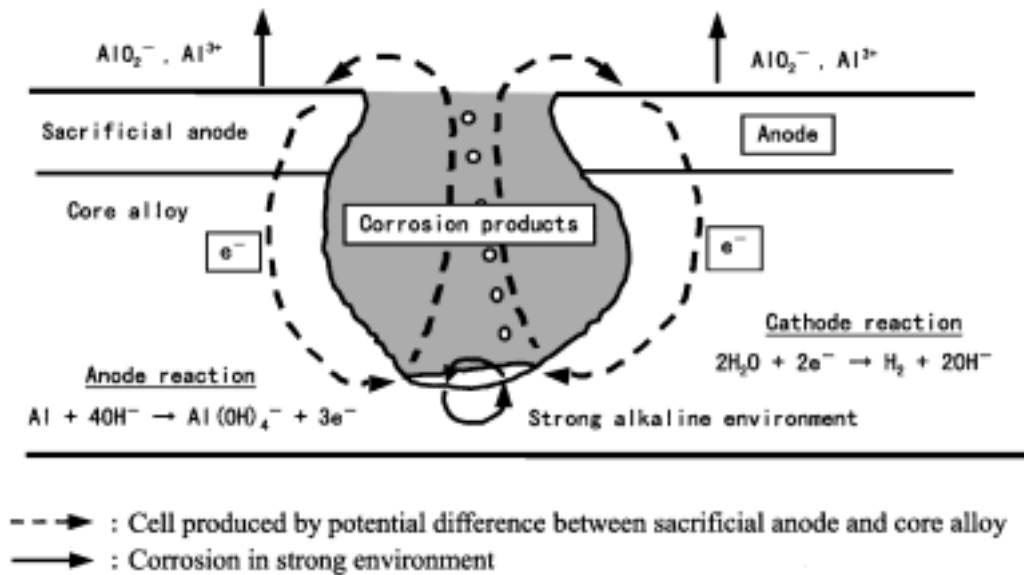


Fig. 8 Schematic representation of corrosion mechanism of aluminum alloy brazing sheets clad with sacrificial anode in alkaline solution.

この結果から、アノード面積比が大きくなるほど、すなわちカソード電流密度が増加するほどカソード部の溶解量は増加することが確認された。したがって、クラッド材で芯材が局部露出すると、カソード反応の集中による強アルカリ化が進行しやすく、孔食の成長が促進される。

3.6 アルカリ環境中におけるクラッド材の孔食成長機構

以上の実験結果から、アルカリ環境中でのクラッド材の孔食は Fig. 8 に示したメカニズムで成長すると考えられる。

まず、犠牲材で局部腐食が発生し、犠牲材より貴な芯材が局部露出するとその部分がカソードとなる。この場合、犠牲材全体がアノードとして作用するため、アノード面積に対して芯材露出部であるカソード部の面積が非常に小さく、ガルバニック電流によるカソード電流密度は著しく大きくなるため、溶液は強アルカリとなり芯材部の溶解が促進される。特に、孔食ピット先端部の強アルカリ溶液は Al の溶解度が大きいものに対して、孔食先端部から離れた芯材近傍は pH が

さほど高くないためアルミニウムイオンの溶解度は孔食先端部より低下し、溶解しきれないアルミニウムイオンが水酸化アルミニウムを生成する。したがって、Fig. 2 に見られるように先端部を除くピット内は腐食生成物に覆われ、バルク溶液が浸入しにくくなる。犠牲材と芯材間にガルバニック電流が流れることと、芯材中の孔食面積が増大しても孔食内の大部分を覆う腐食生成物によってカソード面積増大が抑制され、さらにバルク溶液の浸入も抑制されることによって孔食先端部は強アルカリ環境が保持される。つまり、孔食先端部が活性溶解を続けることによって孔食は材料の深さ方向へさらに成長すると考えられる。

実際、犠牲材に引っかき傷を与えることにより、芯材のごく一部を露出させたクラッド材を pH 10.5 に調整した LLC 添加 ASTM 溶液中で腐食試験を実施したところ、芯材露出部のみが局部的に溶解し、短期間で貫通孔が発生することも確認された。

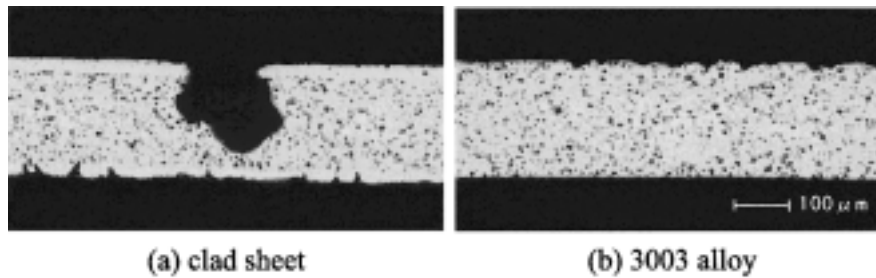


Fig. 9 Cross sectional observation of localized corrosion test in ASTM Water (pH 10.5) on (a) clad sheet and (b) 3003 alloy.

3.7 アルカリ環境中におけるクラッド材の耐食性の向上

7072/3003/4343クラッド材と3003ベア材をpH 10.5に調整したLLC添加ASTM水中に14日間浸漬した後の最大腐食部断面観察結果をFig. 9に示す。3003ベア材の場合はクラッド材と異なり、アノードおよびカソード反応の駆動力となる材料中のガルバニック電流が小さく、さらにカソード反応部が分散するため深い孔食は発生せず、アルカリ環境において優れた耐食性が得られた。この結果より、アルカリ環境中でのクラッド材の耐食性向上には芯材露出部が強力な局部カソードとなるのを抑制すること、つまり、芯材カソード反応部の電流密度を低下させることが重要と考えられる。したがって、犠牲材の腐食形態を面状とし芯材露出部の面積を大きくしてカソード電流密度を低下させることや、犠牲材中に芯材より貴な局部カソードを作ること腐食の起点を増加させるとともに芯材露出部が局部カソードとなるのを抑制することが有効と考えられる¹³⁾。

4. 結 言

本研究では、芯材カソード部の反応に着目し、腐食試験や電気化学的測定によりクラッド材のアルカリ腐食発生機構について調査を行い、次のような点を明らかにした。

- (1) アルカリ環境中において7072/3003/4343クラッド材は犠牲材の効果が有効に働かずに、短期間で深い孔食が発生した。
- (2) アルカリ溶液中でも犠牲材がアノードで、芯材がカソードとなる。
- (3) クラッド材の孔食内は孔食先端部を除き腐食生成物で覆われるためカソード面積が大きくなりにくい。
- (4) アルカリ環境中においてクラッド材は局部露出した芯材カソードの表面近傍溶液が強アルカリ化し、芯材のアルカ

リ腐食によって孔食は高速度で深さ方向へ成長する。

以上の実験結果より、クラッド材はアルカリ環境において犠牲材で局部腐食が発生すると芯材露出部がカソードとなり近傍溶液の強アルカリ化により孔食が成長する。犠牲材と芯材間のガルバニック電流と孔食内部の腐食生成物によるカソード面積の増大抑制およびバルク溶液の浸入抑制が孔食先端部の強アルカリ環境を維持し、孔食が深さ方向へ成長することが可能となる。このようなクラッド材の腐食機構から、アルカリ環境中でのクラッド材の耐食性向上には、芯材カソード反応部の電流密度を低下させたり、強固な腐食生成物の生成を抑えるなど、芯材露出部が強力な局部カソードとなるのを抑制することが重要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 萩原理樹, 馬場義雄, 直江正久: 軽金属, **21** (1971), 137.
- 2) 当摩 建: 防食技術, **31** (1982), 91.
- 3) 川瀬 寛: 古河電工時報, **75** (1985), 215.
- 4) 田中宏和, 池田 洋: 軽金属学会第92回春期大会講演概要, (1997), 317.
- 5) 当摩 建, 杉山昭美, 竹内 庸: 軽金属学会第64回春期大会講演概要, (1983), 95.
- 6) 上村富士雄, 秋葉 繁: CALSONIC WORLD, **4** (1997), 80.
- 7) 小山高弘, 田中宏和: 軽金属学会第99回秋期大会講演概要, (2000), 281.
- 8) 岡田光司, 萩原吉章, 竹内宏明: 軽金属学会第92回春期大会講演概要, (1997), 319.
- 9) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai and T. Fujiyoshi: SAE Tech. Paper, No. 870180, (1987).
- 10) ASTM D 1384-87.
- 11) 池田 洋, 正路美房: 住友軽金属技報, **35** (1994), 43.
- 12) 当摩 建: 軽金属, **36** (1986), 89.
- 13) 江戸正和, 黒田 周, 渡部 晶, 当摩 建: 軽金属学会第102回春期大会講演概要, (2002), 201.