自動車用アルミ合金製部品の防食技術

磯 部 保 明*

* 株式会社デンソー

Corrosion Engineering for Automotive Aluminum Parts

Yasuaki Isobe*

* Materials Eng. R & D Dept., DENSO Corporation

Recently, reduction of component weight for gas mileage improvement in automobile applications has become a subject of great importance for environmental protection.

This paper describes some applications of corrosion protection technologies and corrosion evaluation technologies for automotive heat exchangers made from aluminum alloys. Corrosion environments discussed in this paper are de-icing salt splash on radiators and condensers, engine coolant water in radiators and heater cores, and condensate solutions on evaporators.

Key words: automotive heat exchanger, aluminum alloy, corrosion, corrosion protection, corrosion evaluation

1. はじめに

20 世紀に終わりを告げようとしている今日、地球環境保全に対する関心が世界的に高まり、様々な分野で取り組みに熱を帯び始めている。自動車産業においても環境保護の活動は活発で、リサイクルを始め、自動車の燃費向上、ハイブリッドカーや燃料電池車の開発などが進められ、21 世紀には自動車のパワーソースが様変わりするのでは、と期待できるほどである。

このような中、自動車部品の軽量化は燃費向上に直結し、エネルギー資源の節減、CO₂ 排出量の低減につながる重要な課題である。軽量化を実現する手法には、設計合理化、機械効率向上などと共に軽量材料の使用が挙げられ¹⁾、部品のアルミニウム（以下、アルミと略す）合金化はその有力な手段の一つである。

ところで、自動車の使用される腐食環境で最も一般的と思われる中性塩化物水溶液において、アルミ合金は電気化学的に卑であると共に孔食型の腐食形態を示す。これらは部品のアルミ合金化を考える際、腐食挙動や損耗に十分な検討と防食処方が必要であることを示唆している。

本稿ではアルミ合金による自動車部品の軽量化と、その際の重要な技術課題である腐食・防食の現状と課題について、熱交換器を中心に述べる。

2. 自動車におけるアルミ合金

国内で生産された自動車に使用されるアルミ合金を車格別に見ると図 1 のようになる²⁾。軽自動車、小型自動車、普通自動車でそれぞれ平均、5.0%、6.1%、8.4% であるが、普通自動車ではアルミホイールが数値を約 2% 押し上げている。

図 2 に国内での自動車向けアルミ合金製品の需要推移を示す³⁾。アルミ合金の中でもダイカストを含む鋳物材がほぼ 8 割で、展伸材は 2 割弱である。鋳物材の部品として、ダイカスト材ではエンジンブロック、ミッションケース、ホイールなどが、また鋳造材ではピストン、インテークマニホールド、ホイールなどが挙げられ、共にエンジン、ドライブトレイン関係に多い。

一方、展伸材はラジエータやエアコンのコンデンサ、エバポレータ、配管、ABS 部品など、熱交換器、ブレーキ関係に用いられている。外板はこれからアルミ化が期待される部品と言えよう。

* 〒448-8661 刈谷市昭和町 1-1(1-1, Showa-cho, Kariya, 448-8661 Japan)

図1 自動車の部位別アルミ合金使用量²⁾

図2 国内自動車向けアルミ合金の需要推移

3. 自動車用熱交換器の概要

自動車用熱交換器の種類には、エンジン系冷却用のラジエータやオイルクーラ、インタークーラ、および車室内空調系(エアコン)用のエバポレータ、ヒータコア(以下、ヒータと略す)、コンデンサなどがある(図3)^{4),5)}。

図4には主要熱交換器の型式を、また図5にはその変

図3 自動車用熱交換器の種類とその取り付け位置⁵⁾

遷を示す⁵⁾。現在の主流はエバポレータではドロンカップ型、コンデンサではパラレルフロー型である。

1960年代に初めてアルミ合金が自動車用熱交換器に使用されて以来、軽量化、小型化が要求される熱交換器のアルミ化は着実に進み、国内でのアルミ化率は1996年度実績ではラジエータ、ヒータ、エバポレータ、コンデンサがそれぞれおよそ55%、50%、100%、100%であり、1999年度はラジエータ、ヒータとも90%以上に達するものと予想される⁵⁾。

これら熱交換器では材料の薄肉化が製品の軽量化や性能向上への寄与が大きいことから、腐食・防食技術が重要なキー技術となる。またほとんどの熱交換器は約600°Cに加熱されるろう付工程にて一体接合されるが⁶⁾、防食法にはこの加熱の影響を充分考えに入れる必要があり、また逆に有効活用した例もあるので後述する。

4. 熱交換器の腐食環境

熱交換器のさらされる環境を大別すると表1に示ようになる。かつてはエアコンの冷媒にCFC12が用いられていたが、これは水分、熱により分解し、生成した塩酸による腐食への配慮が必要であった。1990年代に入り、オゾン層破壊問題への対応により代替フロンであるHFC134a化が進められた。このHFC134aは分解しても塩酸を生成しないため、今日、エアコンの内部は防食に関する配慮をほとんど要しない。したがって現状では融雪塩水の被水(以下、塩害と略す)する部位、エンジン冷却液に接する部位、および結露する部位の腐食が重要視されており、以下これらの環境に関して熱交換器材料の薄肉化実現のための防食技術と、これを支える基盤技術である腐食評価法の考え方について考察する。

4.1 塩害環境

融雪塩を大量に散布する北米五大湖周辺、北欧⁷⁾などの地域では、路面から跳ね上げられた水に多量のCl⁻、

図4 自動車用アルミ合金製熱交換器の型式

年	70	80	90	2000
ラジエータ		プレートフィン, コルゲートフィン		
ヒータ		プレートフィン, コルゲートフィン		
エバポレータ	プレートフィン	サーペンタイン	ドロンカップ	
コンデンサ	スカイブド	サーペンタイン	パラレルフロー	

図5 アルミ合金製熱交換器の型式の変遷⁵⁾

図6 熱交換器の構造例

表1 熱交換器のさらされる環境

熱交換器名	外部	内部
ラジエータ	塩害	エンジン冷却液
ヒータ	大気	エンジン冷却液
コンデンサ	塩害	冷媒
エバポレータ	結露	冷媒

SO₄²⁻ が含有し、これが被水するラジエータとコンデンサの腐食を促進する^{8), 9)}。

ラジエータを例に、熱交換器の構造を図6に示すが、熱交換媒体が通過するチューブは肉厚が0.2～0.4 mmと極めて薄い¹⁰⁾。この肉厚で目標市場寿命（例えば15年）まで貫通腐食がないように防食上の配慮がなされている。

現在、最も一般的なのが陰極防食法である。具体的には図6に示されるフィンにZn, Sn, Inなど、アルミ合金を電気化学的に卑化する元素を添加し¹¹⁾、自然電極電位をチューブに対し50～200 mV程度卑とする設計がなされる。Znの添加されたフィンを接合した場合のチューブの防食効果のレベルを、フィンがない場合と比較して図7に示す。犠牲陽極フィンを採用するとチューブの孔食の深さ方向への進行を抑制できる。

コンデンサのようにチューブ表面にZnをアーク溶射などでコーティングする手法も一般的である¹²⁾。この場合、ろう付加熱時にZnがチューブ内部に拡散することを利用し、Al-Zn合金層すなわち犠牲陽極層を効果的に形成させる。

図7 CASS試験におけるZn添加フィンのラジエータチューブ防食効果

またろう材に添加されたSiがろう付加熱時に芯材に拡散することを利用し、芯材/ろう材界面に微細な $\alpha\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 化合物を析出させ、自然電極電位の低いいわゆるアノディックバンドを形成させることにより耐食性を向上させる手法が報告されている¹³⁾。

さて、図7ではCASS試験での結果であるが、CASS法は試料表面にCuが析出すること、pHが低いことなど市場の環境とはかなりかけ離れた加速評価法と言える¹⁴⁾。従来は表2に示すうち、SST、CASSなど連

表2 代表的な腐食試験法

名称	試験条件	規格
塩水噴霧試験 (SST)	5%NaCl水溶液 (pH:6.5~7.2) 35±2℃ 連続噴霧 (1~2ml/80cm ² /h)	JIS Z 2371 JIS H 8502 ASTM B 117
CASS試験	5%NaCl+0.26g/l CuCl ₂ ·2H ₂ O pH:3.0、50±2℃ 連続噴霧 (1~2ml/80cm ² /h)	JIS H 8681 JIS H 8502 ASTM B 368
SWAAT試験	①噴霧:人工海水 (ASTM D 1141) pH:2.8~3.0、49(or35)℃ ②湿潤:相対湿度98%以上、 49(or35)℃ ③サイクル:噴霧(30分)→湿潤(90分)	ASTM G 85-A3
JASO試験	①噴霧: 5%NaCl水溶液 pH:6.5~7.2、 35±2℃ ②乾燥:相対湿度20~30%、 60℃ ③湿潤:相対湿度95%以上、 50℃ ④サイクル:噴霧(2h)→乾燥(4h)→ 湿潤(2h)	JASO M 610-92

続噴霧の方法が採用されてきた¹⁵⁾。しかしながら塩害を再現性よく迅速に評価したいという要求から、SWAAT、JASO法などが採用されつつある。これらは腐食液に Cu^{2+} を用いず乾湿サイクルで腐食を促進している点で一步実環境に近づいたと言えるが、それぞれ腐食形態の再現性や加速性が不十分と思われる。表2に示す試験法の腐食液は5%程度の海水レベルのNaCl水溶液が主に用いられるが、必ずしも高濃度の塩水で促進性が得られるわけでもなく¹⁶⁾、通常の1/10程度の塩濃度が適切との報告もある¹⁷⁾。低濃度塩水はすきま部での塩濃淡電池形成による腐食促進にも有効と考えられる。また、 Cl^- に対する SO_4^{2-} 添加により腐食形態、分布に差が生じる¹⁸⁾ことから、市場を再現する試験法は、0.5%程度のNaCl水溶液をベースに Na_2SO_4 を添加し、噴霧、湿潤、乾燥を適切に組み込んだ試験条件が実環境に近いと筆者は考える。

塩害を正しく評価したいという要求は今に始まったことではないが、材料の高耐食化と開発期間の短縮化などにより、より迅速で再現性の高い評価法の研究開発が現在も望まれるところである。

4.2 エンジン冷却液環境

ラジエータ、ヒータの内面側はエンジン冷却液に接する。エンジン冷却液には通常、凍結防止用のエチレングリコールと腐食抑制剤(インヒビタ)が添加されているロングライフクーラント(LLC)が使われる。しかしながら、中近東や沖縄のような気温の高い地域では

LLCが用いられず、水道水、井水がそのまま使用されるようである⁸⁾。この場合、腐食因子としては Cl^- 、 SO_4^{2-} 、溶存酸素と共に系内他部品から溶出した Cu^{2+} が挙げられる。主に中性液環境であるため、孔食抑制の基本的な考え方は、塩害の項で述べた陰極防食法である。幸い、アルミ合金圧延材ではクラッド技術が確立されているので、図8のようにチューブ内面に芯材より孔食電位が卑なAl-Zn合金を犠牲陽極層としてクラッドする材料が国内では一般に用いられてきた。図9に犠牲陽極層クラッド材の効果の一例を示す。現在でも犠牲陽極層への添加成分やその添加量、および層厚などが芯材の材質に合わせて種々検討されている。

北欧では気温が低いのでLLCが正しく管理されるためか、犠牲陽極層が用いられなかった。ただし、最近では海外自動車メーカーも犠牲陽極層クラッド採用に傾いているようである¹⁹⁾。

ところで、冷却液環境を対象とした腐食評

図8 ラジエータチューブ材の断面模式図

図9 A7072 クラッドによる防食効果

価法には各地域の水質が調査され⁹⁾、表3に示すような腐食試験液が考案され、実使用されている¹⁵⁾。アルミ合金はpH 4～9の範囲では、いわゆる不動態化するので、希薄塩化物水溶液中での孔食を発生、促進させるにはCl⁻、Cu²⁺、溶存酸素が必須となる。その点、表3中ではASTM液の加速性が最も小さい。一方、SO₄²⁻の

表3 ラジエータ用内部腐食試験液

液名称	液組成 (添加量:ppm)					pH (実測値)
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cu ²⁺	Fe ³⁺	
A S T M	100	100	100	—	—	9.0
G M	100	300	200	1	—	9.5
O Y	195	60	—	1	30	3.0
N D	300	100	—	10	—	5.5

表4 各地のエバポレータから採取した凝縮水の性質

地域	pH	導電率 (S/m)	濃度 (ppm)		
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
名古屋	4.2	7.0	0.6	19	1.8
フロリダ	6.6	—	1.0	4.8	—
バンコク	6.7	14.2	0.9	22	4.1
マスカット (オマーン)	6.7	—	2.8	3.5	—

添加量とCl⁻/SO₄²⁻比、および液導電率が腐食形態に差をもたらす。特にラジエータの内面にクラッドされた犠牲陽極層の効果の及ぶ距離は溶液の導電率の低下と共に狭まるので²⁰⁾、導電率の低い液を用いると芯材の孔食発生時期が早まる。また、実際の冷却系としての循環流速、温度サイクルも腐食の形態、速度に影響を与える。現在はこれら実環境条件を反映した循環試験が腐食評価に用いられている。

さて、実使用されるLLCのpHはおよそ8～10に設定されている。これは鉄系材料の防錆効果を狙った処方であると思われるが、数あるLLCのうち、経年変化しpHが上昇する類のものはアルミ合金にとって注意が必要となる。主に欧米で用いられてきたホウ酸イオン(B₄O₇²⁻)を主成分とするLLCの中には特に低濃度の場合、アルミ合金に対し腐食性が生じるが¹⁴⁾、この原因にはpH上昇が示唆されている²¹⁾。pH 10のアルカリ溶液中では高温(80℃)時に、室温時とは逆に犠牲腐食層の自然電極電位が芯材よりも貴になるケースが報告されている²²⁾。また、弱アルカリ溶液中でアルミ合金の表面に生成する擬ベーマイトの皮膜により犠牲陽極効果が阻害される可能性があることから^{23), 24)}、アルカリ溶液中での防食技術が模索されている。

国内外を見渡すと無数のLLCが現存するが、このようなエチレングリコールの添加された淡水系でのアルミ合金の腐食挙動にはいまだ不明な点が多い。特にインヒビタが複合的に作用する場合の腐食要因の明確化は、新しい防食法の開発、材料の開発に必須であり、今後の研究が期待される。

4.3 結露環境

冷媒が蒸発するためエバポレータの表面には凝縮水が結露する。この結露水膜中には大気中の腐食性イオンが混入するものの、液導電率は非常に低く、水道水レベルである(表4)²⁵⁾。このような腐食環境では前述したフィンの犠牲陽極効果が及ぶ範囲が限定され、冷媒通路管の外表面全体を防食できない

図10 CASS試験でのTi添加材の耐食性向上効果

場合が発生する。したがって、エバポレータの防食には冷媒管路管材料自体の耐食性を向上させることが第一に考えられるべきである。

ドロンカップエバポレータでは管材に、ろう材/芯材/ろう材の3層クラッドのプレート材が用いられる。芯材の耐食性を向上させるには、カソードポイントとなるFe、Siの含有量を低減すること²⁶⁾、0.2%程度のTiを添加することが効果的であることが見い出された²⁶⁾。Al-Ti合金では製造時に包晶反応によって固溶Tiの濃度分布が形成されるが、Tiの拡散速度が極めて遅いため、この濃度分布は熱間圧延やろう付工程の加熱を経ても維持される。低Ti濃度相は高Ti濃度相よりも自然電極電位が低いため、圧延により芯材断面中に層状に形成された低Ti濃度相が犠牲陽極効果を発現し、板厚方向への腐食速度を低減できるというメカニズムである。Ti添加なしに比べ、約2倍の耐食性が確認された(図10)²⁶⁾。

また、芯材に微量のCuを添加しておき、ろう付加熱時に拡散によるCuの濃度勾配を形成させ、芯材中央部の自然電極電位を表層に対し貴にする方法も効果が確認されている²⁷⁾。

一方、このエバポレータのプレート材はプレス加工で歪を受け、ろう付加熱中に溶融したろう材中のSiが結晶粒界に沿って芯材に拡散し、融点が低下して溶融するいわゆるエロージョンが発生する(図11)²⁸⁾。これにより芯材の実質肉厚が減少すると同時に、表層ろう材の凝固時に形成された共晶部があたかも粒界腐食のように腐食し、耐食性を著しく阻害している。加工硬化材を用いればエロージョンを極めて低く抑えられることは既知であるものの、プレス加工時に割れが発生し、適用が難しい。芯材中の析出物をコントロールすることにより、エロージョンを低減した結果が報告されており²⁸⁾、これも耐食性改善の一つと言える。

今後は陰極防食法のみならず、表面処理などの新しい考え方に基づく防食法の実用化が期待される。

図11 ろう付加熱によるエロージョン例

ところで、これらエバポレータの腐食評価法には従来、CASSや泥付湿潤試験²⁸⁾などが用いられてきた。しかしながら前述したように、東南アジア、中近東など気温の高い地域では年中エアコンを使用するため、エバポレータ表面が乾燥する期間がほとんどなく、高温湿潤環境によって腐食が促進される²⁹⁾。また、排気ガス成分の混入により SO_4^{2-} 、 NO_3^- が存在し、液導電率が低いことが特徴である(表4)。前述したエバポレータ材料の高耐食化も基本的には陰極防食法であり、液導電率の違いは陰極防食効果に差を生じさせるため、市場環境を模擬するならば導電率の低い腐食液を選定すべきであろう。筆者らはこの環境を模擬した複合サイクル試験を考案した²⁵⁾。この試験法はCASSに比べて加速性に劣るものの、試験後の腐食形態は実環境のそれに似ており、再現性は良好な評価法と考える。したがって、サイクル条件、添加イオンの最適化により加速性向上を望むところである。

5. おわりに

自動車用アルミ合金製熱交換器がさらされる環境のうち、塩害、エンジン冷却液、結露を取り上げ、近年実用化されている防食技術と、これら熱交換器材料の開発を支える基盤技術としての腐食評価法開発の現状を中心に概説した。

パワーソースが変わっても、自動車が人の移動媒体として存在する限り熱交換器の需要はなくなるならない。しかしながら環境保全、軽量化といった熱交換器に対するニーズは今後ますます高まるであろう。高性能材料の開発はこれらニーズに材料面で応じるものであるが、その開発期間の短縮、実環境における品質や寿命の正確な評価、予測といった点で腐食研究の果たすべき役割は重要である。腐食評価法の開発、新しい防食法の開発、実環境での腐食モニタリング、さらには腐食理論に基づくシミュレーション技術など、自動車用熱交換器は多くの腐食研究者の参画が望まれる分野である。

(1999年3月15日受理)

参 考 文 献

- 1) 渡辺靖彦, 杉山敬一: 自動車技術, **49** [5] 5 (1995).
- 2) 軽金属協会編: 「人とクルマのテクノロジー展 '97 出展報告書」, p.5, 軽金属協会, (1997).
- 3) 軽金属協会編: 「自動車のアルミ化技術ガイドー材料編ー」, p.2, 軽金属協会, (1996).
- 4) 岩井克夫, 長谷川義治, 井口 健: 軽金属学会第 3 回シンポジウム, 75 (1989).
- 5) 磯部保明: 「地球環境を支援する自動車のアルミ化と LCA」, p.29, 軽金属協会 (1998).
- 6) 竹内桂三, 磯部保明, 外山猛敏: 軽金属, **48**, 446 (1998).
- 7) 腐食防食協会編: 「腐食防食データブック」, p. 442, 丸善, (1995).
- 8) 大塚雅彦: 自動車技術, **39**, 892 (1985).
- 9) 下河部龍治: 軽金属, **41**, 284 (1991).
- 10) 池田 洋: 金属, **66**, 166 (1996).
- 11) 磯部保明: 材料と環境, **44**, 306 (1995).
- 12) K. Isikawa, H. Kawase, H. Koyama, Y. Hasegawa, K. Negura, and N. Nonogaki: SAE Tech. Paper, No. 910592 (1991).
- 13) R. A. Woods, A. C. Scott, and J. F. Harris: SAE Tech. Paper, No. 910591 (1991).
- 14) 浦本松信: 軽金属学会第 39 回シンポジウム, 29 (1991).
- 15) 正路美房: 住友軽金属技報, **38**, 169 (1997).
- 16) 当摩 建: 軽金属学会第 37 回シンポジウム, 8 (1990).
- 17) 磯尾裕幸, 中山 元, 明石正恒: 腐食防食'94 講演集, p.349, 腐食防食協会 (1994).
- 18) 黒田 周, 当摩 建: 軽金属, **48**, 282 (1998).
- 19) R. Krishnakumar, K. Kroetsch, and R. Ahrens: SAE Tech. Paper, No. 980056 (1998).
- 20) 加藤健志, 山内重徳: 住友軽金属技報, **35**, 67 (1994).
- 21) 上村富士雄, 秋葉 繁: CALSONIC WORLD, **4**, 80 (1997).
- 22) 岡田光司, 荻原吉章, 竹内宏明: 軽金属学会第 92 回春季大会講演概要, 319 (1997).
- 23) 池田 洋, 正路美房: 住友軽金属技報, **35**, 43 (1994).
- 24) 田中宏和, 池田 洋: 軽金属学会第 92 回春季大会講演概要, 317 (1997).
- 25) Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, M. Mori, S. Yamauchi, and K. Namba: SAE Tech. Paper, No. 930149 (1993).
- 26) S. Yamauchi, Y. Shoji, K. Kato, Y. Suzuki, K. Takeuchi, and Y. Isobe: SAE Tech. Paper, No. 930148 (1993).
- 27) 正路美房, 田部善一: 住友軽金属技報, **30**, 8 (1989).
- 28) 服部 武, 酒井茂男, 阪口幸浩: 軽金属学会第 37 回シンポジウム, 48 (1990).