自動車熱交換器用犠牲陽極フィン材の強度および耐食性に
及ぼす Si, Cu 添加の影響

吉野 路英*・江戸 正和*・黒田 周*・麻野 雅三*・当摩 建*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 59, No. 5 (2009), pp. 229-235

Effect of additional Si and Cu on strength and corrosion resistance of sacrificial anode
fin stock for automotive heat exchangers

Michihide YOSHINO*, Masakazu EDO*, Shuu KURODA*, Masami ASANO* and Ken TOHMA*

To investigate the effects of Si and Cu on strength and corrosion rate of sacrificial anode fin stock of Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn alloy for automotive heat exchangers, tensile test and SWAAT have been carried out. Strength increased with Si and Cu addition. Corrosion rate did not increase with Si addition in spite of increase of α -AlMnSi compound density, because the compounds did not work as effective cathode in the alloy. On the other hand, corrosion rate increased with Cu addition. This was explained in the existence of deposited Cu on the specimen surface during SWAAT worked as strong cathode in the alloy. Cathodic polarization characteristics in 3.5% NaCl solution rather than in SWAAT solution were effective to evaluate corrosion rate of the alloys in SWAAT.

(Received October 6, 2008 Accepted January 5, 2009)

Keywords: sacrificial anode fin, corrosion resistance, cathodic polarization, α -AlMnSi compound, SWAAT

1. 緒 言

近年、利便性や省燃費の観点から自動車用熱交換器にはコンパクト化、高性能化が求められ、熱交換器の主要な構成部材である犠牲陽極フィン材は薄肉化が進展している。フィン材の薄肉化に際しては、熱交換器の耐久性を確保するため、素材にはより高い強度が必要になるとともに、同じ環境でも腐食によるフィンの消耗割合が増加するため、腐食速度を低減することも求められる。

フィン材には強度および耐食性に優れる Al-Mn 系合金に犠牲陽極効果を付与するため Zn を添加した合金が古くから用いられており、さらに最近では、薄肉化に対応するため分散強化によって強度向上を図った合金も使用されている¹⁾²⁾。しかし、このような合金中に分散した金属間化合物の多くは Al よりも電位が貴であり、マトリックスとの間に局部電池を形成して材料の耐食性を劣化させてしまう。

そこで、前報³⁾にてフィン材の腐食速度に及ぼす Fe, Mn 添加量の影響について調査したところ、Fe 量が少なく、Mn 量が多いほど腐食速度が低下する結果を得た。さらに、不純物レベルの 0.2mass% 程度（以下、すべて % と表記する）の Fe を含有する場合では、Mn を 1.5% 以上添加することにより、有効な局部カソードとして作用する $Al_6(Mn, Fe)$ の Fe/Mn 比が低下して腐食促進効果が小さくなるため、腐食速度が低下することを明らかにした。しかし、Al-Mn-(Fe)-Zn 合金の Mn 添加量の増加のみでは、薄肉フィン材として強度が不十分と考えられるため、さらなる強度の向上が必要である。

そこで本研究では、Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn 合金に強

度向上効果の高い Si および Cu を添加した場合の強度や腐食速度に及ぼす影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

フィン材には Table 1 に示すように Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn 合金を基本として Si を 0~1.0% の範囲で添加したものを、さらに Si を 1.0% 添加した上で Cu を 0~0.3% 添加したものをを用いた。いずれも 99.7% 純度のアルミニウム地金を用い、DC 鋳造、熱間圧延、冷間圧延により質別 H14 の板厚 0.06mm のベア材を作製した。なお、均質化処理は実施せず、中間焼なましは所定板厚にて 633K で 1.08×10^4 s 行った。これらフィン材にろう付を想定して高純度窒素ガス雰囲気中で、873K で 180s 保持後、約 1.7K/s で 573K まで冷却し、その後は室温までファン空冷する熱処理を施して供試材とした。

2.2 引張試験

供試材から圧延方向と平行に JIS13 号 B 試験片を切出し、

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

Alloy	Mn	Fe	Si	Cu	Zn	Al
0.06Si	1.51	0.22	0.06	0.00	1.49	bal.
0.3Si	1.47	0.21	0.31	0.00	1.46	bal.
0.5Si	1.45	0.21	0.50	0.00	1.47	bal.
1.0Si	1.56	0.21	0.95	0.01	1.53	bal.
1.0Si-0.15Cu	1.45	0.22	1.02	0.15	1.48	bal.
1.0Si-0.30Cu	1.44	0.19	0.98	0.32	1.47	bal.

*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: myoshino@malco.co.jp

室温にて初期ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。

2.3 腐食試験 (SWAAT)

供試材を $30 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ のサイズに切断後、SWAAT⁴⁾ (人工海水噴霧 + 湿潤サイクル試験, 噴霧 $1.8 \times 10^3 \text{ s}$ + 湿潤 $5.4 \times 10^3 \text{ s}$ が 1 サイクル) に供した。SWAAT およびそれに使用した液⁵⁾ (主成分は $3.5\% \text{ NaCl} + 10 \text{ ml/l } \text{CH}_3\text{COOH}$, pH 約 3, 以下, SWAAT 液と呼ぶ) は ASTM 規格に準拠した。腐食試験後のサンプルは沸騰させたりん酸クロム酸溶液で 600 s 加熱して腐食生成物を除去し, 腐食減量を測定した。

2.4 分極測定

溶液攪拌, 空気飽和状態の 313 K の SWAAT 液中と $3.5\% \text{ NaCl}$ 水溶液中で, 電位掃引速度 0.5 mV/s の条件でカソード分極測定を実施した。参照電極には飽和カロメル電極を採用し, 対極には白金電極を使用した。なお, 電流密度は分極測定により得られた電流値を暴露面積 (100 mm^2) で除して求めた。試料の前処理として 323 K の $5\% \text{ NaOH}$ 水溶液中に 300 s 浸漬して表面をエッチングし, 次いで 298 K の $30\% \text{ HNO}_3$ 水溶液中に 60 s 浸漬した後, 水洗し, ただちに測定を行った。また, 金属間化合物が材料の分極挙動に及ぼす影響について調べるため, 供試材中に分散する金属間化合物を想定して, $\alpha\text{-AlMnSi}$ ($\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$)⁶⁾, Al_6Mn , $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ を Ar 雰囲気中で高周波溶解によって溶製した。得られた鋳塊は十分に均質化処理を行った後, エメリー研磨, 水洗後に前述と同様の条件でカソード分極測定を行った。いずれの化合物も若干 Al が残存しており, 完全な単相組織とすることは困難であった。ただし, 残存した Al 量はわずかで, また後述するようにこれら化合物に比べて Al のカソード分極は大きいので, 化合物のカソード分極挙動に及ぼす残存 Al の影響は事実上問題にならないと考えられる。したがって, 本供試材でも化合物のカソード分極特性の本質を知るには十分と思われる。なお, $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ と Al_6Mn については EDS 分析, X 線回折によりほぼ所定の組成であることが確認できたが, $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ については組成比を決定できなかった。

2.5 金属間化合物の組成分析

円相当平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさの化合物について EPMA (電子線マイクロアナライザ) を用いて定量分析を実施し, 材料中に分散する金属間化合物の構成元素の組成を求めた。また $1 \mu\text{m}$ 未満の化合物については TEM-EDS の半定量分析により同様に組成を求めた。

3. 結果および考察

3.1 引張強さに及ぼす Si, Cu 添加の影響

引張強さに及ぼす Si および Cu 添加の影響を Fig. 1 に示す。Si 添加量の増加とともに引張強さは上昇し, 1.0% の添加で約 30 MPa の強度向上が図れた。さらに Si を 1.0% 添加した上で Cu を添加した場合には, Cu 添加量の増加に従って引張強さはさらに上昇し, 0.3% の添加で 150 MPa に達した。

3.2 腐食速度に及ぼす Si, Cu 添加の影響

全供試材の腐食試験結果を Fig. 2 に示す。また, 腐食速度に及ぼす Si 添加の影響をより明瞭にするため, Si 添加材の結果のみを抜粋して Fig. 3 に示した。Si を添加した場合, 腐食の初期段階では腐食量が若干増大する。ただし, 試験期間に伴う腐食量の増加割合 (図の曲線の傾き) は Si を添加することによって緩慢になり, 腐食試験 3 日後以降では Si 添加材

Fig. 1 Effects of Si and Cu content on the tensile strength of brazed Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn alloy.

Fig. 2 Effects of Si and Cu content on the corrosion rate of Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn alloy.

Fig. 3 Effect of Si content on the corrosion rate of Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn alloy.

の方が腐食量はむしろ減少した。これに対して, 1.0Si 合金に Cu を添加した場合には, 添加量の増加とともに腐食量が著しく増大した。例えば, 1.0Si 合金に Cu を 0.3% 添加すると SWAAT 7 日後の腐食量は 6~7 倍も増加した。

3.3 Si 添加材のミクロ組織

材料の腐食速度は分散した金属間化合物の組成や分散密度によって決まる。そこで, Si 添加材のミクロ組織を観察した結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示した。SEM 写真で観察される $1 \mu\text{m}$ 以上の粗大な化合物は, Si 添加量の増加とともに数

Fig. 4 Cross sectional micrographs by SEM showing size and density of intermetallic compounds for the specimens.

Fig. 5 TEM micrographs showing size and density of intermetallic compounds for the specimens.

が若干増加し、形状は丸みを帯びてくる傾向にあった。また、TEM 写真に見られる $0.1\mu\text{m}$ 程度の微細な化合物の数も Si 添加量が多いほど増加した。化合物の数の増加に及ぼす Si 添加量の影響は微細な化合物で特に顕著であった。

3.4 Si 添加材中の金属間化合物の組成分析

一般に、アルミニウム合金中に分散する金属間化合物の多くはアルミニウムよりも電位が貴であり、母材に対し局部カソードとして作用するため、化合物の数が多いほどアルミニウム合金の耐食性は劣化する。例えば Al-1.0%Mn-1.5%Zn 合金に Fe を添加した場合には有効な局部カソードとして作用する $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ の数が増加するため Fe 添加量の増加とともに腐食速度が増大する³⁾。しかし、Si 添加量の増加によって化合物の数、特に微細な化合物の数が増加したにもかかわらず腐食速度の増加はなかった。この結果は Si 添加材中に分散する化合物の組成と密接に関係していると考えられるので、化合物の組成を EPMA および EDS で分析した。

Si 添加材の代表例として 1.0Si 合金の分析結果を Si 無添加材 (0.06Si 合金) の結果とともに Fig. 6 に示す。図中にプロットした点は各化合物の分析結果である。化合物のサイズは X 線発生領域よりも小さく、化合物のサイズが小さいほどマトリックスの影響が強く出ため実際よりも Al 濃度が高く分析される。そのため、同一組成の化合物であってもサイズによって Al 濃度が異なり分析データは広がりを持つことになるが、多くの分析結果の傾きの比が化合物中の構成元素比として表される。Si 添加により分布密度が増加した $1\mu\text{m}$ 未満の微細な化合物は 0.06Si 合金では Al_6Mn であったものが、Si 添加材では $\alpha\text{-AlMnSi}$ に変化していた。一方、Si 添加によ

Fig. 6 Cliff-Lorimer plots showing relative ratios of solute contents within intermetallic compounds for (a) Al-1.5%Mn-0.2%Fe-0.06%Si-1.5%Zn and (b) Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.0%Si-1.5%Zn alloys.

Fig. 7 Variation of solute content of intermetallic compounds with additional Si content.

り数やサイズがあまり変化しなかった $1\mu\text{m}$ 以上の粗大な化合物は 0.06Si 合金では $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ であるのに対し、1.0Si 合金では $\text{Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ 化合物に変化した。さらに、粗大な化合物について、Al 濃度 60mol% のときの化合物中の各溶質濃度を求めて Si 添加量との関係として Fig. 7 に示したが、Si 添加量の増加とともに化合物中の Fe 含有量は低下し、 $\text{Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ 化合物は $\alpha\text{-AlMnSi}$ の組成に近づく傾向にあった。

3.5 カソード分極挙動に及ぼす Si 添加の影響

比較的高濃度の塩化物イオンを含んだ環境でのアルミニウム合金の耐食性はカソード反応に律速される。したがって、Fig. 3 に示した腐食速度に及ぼす Si 添加の影響は腐食環境を模擬した液中でのカソード分極挙動によって理解できると考えられる。SWAAT は 3.5%NaCl に酢酸を添加して pH を約 3

Fig. 8 Effect of Si content on the cathodic polarization curve of Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn alloy in aerated SWAAT solution at 313K.

に調整した液（SWAAT 液）が使用されており，pH 低下と，酢酸による水素還元電流の増大が主なカソード反応の促進因子である⁷⁾。そこで，空気飽和した 313K の SWAAT 液中で Si 添加材のカソード分極測定を行った。結果を Fig. 8 に示す。Si の添加によってカソード分極は小さくなり，自然電位近傍のカソード電流密度は Si 添加量が多いほど増加する傾向を示した。このような分極挙動は腐食初期の結果とはおおむね一致するが，腐食試験の長時間側の結果とは整合しない。

ところで，酸性での Al の溶解度は大きく，通常，酸性腐食環境下では腐食生成物の堆積を生じない。ところが，SWAAT では試験期間の経過とともに材料表面には多量の腐食生成物が堆積するようになる。これは，アノード部ではアノード反応により酸性化し，一方のカソード部ではカソード反応により OH^- の増加や H^+ の減少が生じることによって，試験期間が長くなるとカソード部での液性が SWAAT 本来の酸性から中性側へ変化することを示唆している。Si 添加材に見られた試験期間に伴う腐食量の増加割合が緩慢になる傾向はこれを反映したものと考えられる。そこで，カソード部での液性が中性側に変化することを想定して 3.5%NaCl 水溶液中でのカソード分極挙動を調査し，これを Fig. 9 に示した。3.5%NaCl 液を使用した場合にはいずれの材料もカソード分極が大きくなる。また，カソード分極挙動に及ぼす Si 添加の影響は SWAAT 液の場合とは大きく異なり，Si の添加によって自然電位が多少貴卑するがカソード分極挙動は本質的に変化せず，自然電位近傍（-850~-900mV）でのカソード電流密度は Si 添加によって若干減少している。このような分極挙動は腐食の初期段階を除けば，腐食試験の結果とおおむね一致しており，SWAAT との整合性は 3.5%NaCl 液中で得たカソード分極挙動の方がよい。このような液の違いによるカソード分極挙動の相違は，後述するように，Si 添加材中に分散した $\alpha\text{-AlMnSi}$ のカソード分極特性が液によって異なるためである。

さらに，これら 2 つの液で得た自然電位近傍のカソード電流密度から Faraday の式を用いて 7 日後の腐食量に換算し，SWAAT で得た腐食量と比較した結果を Table 2 に示した。いずれの液の結果も SWAAT での腐食量とは必ずしも一致しない。ただし，腐食による面積増大の効果で腐食試験後には

Fig. 9 Effect of Si content on the cathodic polarization curve of Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn alloy in aerated 3.5%NaCl solution at 313K.

Table 2 Comparison of mass loss of the measured value from SWAAT for 7 days with that of estimated value from polarization curves in aerated SWAAT solution and 3.5%NaCl solution at 313K

Alloy	SWAAT ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Polarization measurement	
		SWAAT solution ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	3.5%NaCl solution ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0.06Si	0.79	11.3	0.11
0.3Si	0.53	5.6	0.08
0.5Si	0.69	9.6	0.14
1.0Si	0.81	11.6	0.10

カソード分極が見かけ上小さくなることを考慮すると，SWAAT 液よりもむしろ 3.5%NaCl 液で得たカソード分極挙動の方が腐食速度に関しても SWAAT との整合性がよい。以上の結果は，カソード部での液性が SWAAT 液本来の酸性から中性側へ変化していることを支持している。実際に，カソード部の液性がどのような経時変化を示すかについては明確でなく，最適な液環境の選定には別途検討を要する。しかし，材料間の腐食速度の優劣，SWAAT で得た腐食量との一致の高さから判断して，少なくとも，本研究で用いた SWAAT 液と 3.5%NaCl 液とでは，SWAAT での試験結果を説明するためには 3.5%NaCl 液で得たカソード分極挙動を採用するほうがより好ましいと考えられる。

3.6 金属間化合物のカソード分極挙動

材料のカソード分極挙動は，分散する金属間化合物のカソードとしての能力の総和として決まることから，化合物のカソード分極特性を知ることによって理解できる。Fig. 6 と Fig. 7 に示した金属間化合物の組成分析結果から Si 無添加材（0.06Si 合金）中に分散する化合物は Al_6Mn と $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ であった。また Si 添加材中に分散する化合物は微細な化合物は $\alpha\text{-AlMnSi}$ であり，また粗大な化合物は $\text{Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ 化合物であるが，Si 添加により化合物中の Fe 含有量が低下することから粗い近似としては $\alpha\text{-AlMnSi}$ で代表させられる。そこで， Al_6Mn ， $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および $\alpha\text{-AlMnSi}$ ($\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$) の 3.5%NaCl 液中でのカソード分極挙動を調査した結果を Fig.

Fig. 10 Cathodic polarization curves of $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$, Al_6Mn , and $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ compounds and pure aluminum in aerated 3.5% NaCl solution at 313 K.

Fig. 11 Cathodic polarization curves of $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$, Al_6Mn , and $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ compounds and pure aluminum in aerated SWAAT solution at 313 K.

10 に示した。さらに、Fig. 8 と Fig. 9 に示したように、Si 添加材のカソード分極挙動が液によって異なった理由をも明らかにするため、SWAAT 液中でのカソード分極挙動も調査して、これを Fig. 11 に示した。なお、前述のように各化合物は単相組織が得られなかったため、化合物の平衡電位に関する情報が得られず、平衡論的に材料のカソードとなり得るか否かの考察はできない。しかし、既報⁸⁾⁹⁾によれば各化合物の平衡電位はいずれもアルミニウムよりも貴であるので、平衡論的にはカソードとなり得ると考えられる。したがって、各化合物が材料のカソード分極挙動に及ぼす影響は本データから十分な精度で推定できる。

3.5% NaCl 液中で測定した化合物のカソード分極挙動によれば、 Al_6Mn はカソード分極が大きく純アルミニウムの分極挙動と比較してもその差は小さいため、特にカソードとして作用するとは考えにくい。また、 $\alpha\text{-AlMnSi}$ は Al_6Mn と比べれば若干カソード分極は小さいものの、その挙動は Al_6Mn に近く、カソードとしての能力は小さいと考えられる。これらに対して、Fe を含有した $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ はカソード分極が小さく、有効なカソードを提供すると考えられる。以上の結果から、Si 添加により分布密度が増大した $\alpha\text{-AlMnSi}$ はカソード分極が大きく、有効なカソードとなり得ないため、その数が増加しても材料のカソード電流密度への寄与は少ない。3.5% NaCl

Fig. 12 Effect of Cu content on the cathodic polarization curve of $\text{Al-1.5Mn-0.2Fe-1.0Si-1.5Zn}$ alloy in aerated 3.5% NaCl solution at 313 K.

液中で調べた材料のカソード分極挙動が Si 添加により変化しなかったのはこのような理由によると考えられる。

これに対し、SWAAT 液中ではいずれの化合物も分極が小さくなるが各化合物間のカソード分極の大小関係は 3.5% NaCl 液の場合と変わらない。ただし、 $\alpha\text{-AlMnSi}$ の分極挙動は 3.5% NaCl 液の場合と大きく異なり、酸性環境では Al_6Mn よりもカソード分極がかなり小さくなる。したがって、このような環境では $\alpha\text{-AlMnSi}$ はマトリックスに対しカソードとして作用して材料のカソード電流密度の増大に大きく寄与すると予想される。このような結果から、SWAAT 液中で測定したカソード電流密度が Si 添加によって増加したことがよく理解できる。

なお、前述のように粗大な化合物の組成は Si の添加によって $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ から近似的に $\alpha\text{-AlMnSi}$ に変化する。 $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ に対して $\alpha\text{-AlMnSi}$ のカソード分極は大きいことから Si 添加によって粗大な化合物のカソード電流密度への寄与は減少すると考えられる。Fig. 9 に示したように中性環境で Si 添加によって自然電位近傍のカソード電流密度が若干低下したのは、このような理由によると推測される。

3.7 Cu 添加材のマイクロ組織

3.2 で述べたように Cu の添加によって腐食速度は著しく増大した。Cu 添加材の耐食性は Cu の存在状態によって大きく異なる¹⁰⁾。そこで、Cu 添加材のマイクロ組織を観察したが Cu の添加によって化合物の分散状態は変化せず、Cu 系化合物の晶析出は見られなかった。したがって、Cu 添加材 (1.0Si-0.15Cu 合金, 1.0Si-0.30Cu 合金) 中の Cu はほぼすべて固溶状態にあり、Cu 添加による腐食速度の著しい増大は Cu 系金属間化合物に起因したものではないと考えられる。

3.8 Cu 添加材のカソード分極挙動

Cu 添加材のカソード分極測定を 3.5% NaCl 液中で行った結果を Fig. 12 に示す。Cu を添加することによって電位が貴化しカソード分極が小さくなるとともに溶存酸素の還元反応によると思われる拡散限界電流が見られるようになる。Cu を添加することによって酸化皮膜の絶縁性が低下してカソード反応が促進されることが知られているが、カソード分極挙動の変化はこれに対応したものと考えられる。ただし、腐食速度との対応を見た場合、Cu 添加による自然電位近傍のカソード電流密度の増加は 0.3% の Cu 添加でもたかだか 1.3 倍程度

Fig. 13 Surface observation and EDS mappings after SWAAT for 3 days on Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.0%Si-0.30%Cu-1.5%Zn alloy.

Fig. 14 Cathodic polarization curves of Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.0%Si-0.30%Cu-1.5%Zn alloy before and after SWAAT for 7 days in aerated 3.5%NaCl solution at 313K.

Fig. 15 Cathodic polarization curves of Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.0%Si-1.5%Zn alloy before and after SWAAT for the period of 7 days in aerated SWAAT solution at 313K.

であり、Cu 添加によって腐食速度が著しく増大した結果とは一致しない。

ところで、Cu 添加材の腐食試験後の表面には腐食孔の周囲に腐食生成物とともに褐色部が散見され、試験時間とともにより多く見られるようになる。一例として 1.0Si-0.30Cu 合金の SWAAT 3 日後の表面を観察した結果を Fig. 13 に示す。この褐色部を SEM-EDS により面分析すると高濃度の Cu が検出されることから、金属 Cu であると考えられる。このような材料表面に析出した Cu はカソード反応を促進して腐食速度を増大させる¹¹⁾。そこで、1.0Si-0.30Cu 合金を SWAAT に 7 日間供した後、イオン交換水中で超音波洗浄して腐食生成物を軽く除去し、ただちにカソード分極測定を実施した。結果を Fig. 14 に示す。SWAAT 後のカソード分極は前と比べて著しく小さくなり自然電位近傍のカソード電流密度は約 10 倍も増加する。そのため、1.0Si 合金とのカソード電流密度の差は約 10 倍程度に広がり、Cu 添加による腐食量の増加幅に近づく。さらに、SWAAT 後の 1.0Si-0.30Cu 合金のカソード電流密度から SWAAT 7 日後の腐食量を見積もると $4.5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$

となり、SWAAT で得られた腐食量 $4.7\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と近い値となった。以上の結果から、Cu の添加によって腐食速度が増大したのは材料表面に析出した金属 Cu によるカソード反応の促進効果が主因と結論できる。なお、Cu 添加量が多いほど腐食速度が増加したのは、添加量が多いほど腐食によって材料表面に析出する金属 Cu 量が多くなるためと考えられる。

さらに、3.5%NaCl 液中で測定したカソード分極曲線の妥当性を確認する意味で、SWAAT 液中でもカソード分極挙動の測定を行った。結果を Fig. 15 に示す。図中には SWAAT 実施前の Cu 添加材の測定結果と、1.0Si-0.30Cu 合金については SWAAT に 7 日間供した後の分極挙動も合わせて示した。3.5%NaCl 液中の分極挙動とは大きく異なり、Cu 添加により自然電位は貴化するものの、カソード分極挙動はほとんど変化しなかった。また、SWAAT 後に測定した分極曲線も -800mV 付近に金属 Cu の析出に起因すると思われる拡散限界電流が見られるようになるが、カソード分極の大きさは変化せず、腐食試験と大きく異なる結果となった。

ところで、Cu 添加材のカソード促進因子は前述のように材

Fig. 16 Cathodic polarization curves of pure Copper both in aerated 3.5%NaCl solution and SWAAT solution at 313K.

料表面に析出した金属 Cu であるから、この効果はマトリックスと金属 Cu との接触腐食によって推定できると考えられる。そこで、純 Cu (99.9%) のカソード分極挙動を 3.5%NaCl 液と SWAAT 液中でそれぞれ測定し、これを Fig. 16 に示した。これによると、純 Cu の分極挙動は 3.5%NaCl 液と SWAAT 液では拡散限界電流が現れる電位域が異なり、電位が卑な領域でのカソード電流密度は酸性環境の方が大きいものの、Cu 添加材の自然電位近傍の電位域ではいずれの液でも溶存酸素の還元反応が律速するため、液による差はなくカソード電流密度はいずれの液でも $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度である。そのため、SWAAT 前の 1.0Si-0.30Cu 合金のカソード分極曲線との比較から、3.5%NaCl 液中では金属 Cu の効果は 1.0Si-0.30Cu 合金に比べて支配的に大きい。これに対して、SWAAT 液中では 1.0Si-0.30Cu 合金のカソード分極がかなり小さくなってカソード電流密度は純 Cu と同等の約 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ に達するため、Cu によるカソード反応促進の効果は小さい。このような事情により、SWAAT 液中では材料表面に析出した金属 Cu の影響が現れずカソード電流密度が変化しなかったと考えられる。

以上の結果から、Cu 添加材においても SWAAT 液と 3.5%NaCl 液とでは、SWAAT で評価した耐食性との対応は 3.5%NaCl 液で得たカソード分極挙動の方がよい。これらの事実もまた SWAAT では試験時間とともにカソード部での液性が酸性から中性側に変化していることを支持している。

4. 結 言

Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn フィン材の強度や腐食速度に及ぼす Si および Cu 添加の影響を調査するとともに、腐食試

験結果を電気化学的に検討し以下のような結果を得た。

(1) Al-1.5%Mn-0.2%Fe-1.5%Zn 合金に Si を添加した場合、腐食速度が増大することなく、強度が大きく向上した。一方、Cu を添加した場合には、強度はさらに向上するが、腐食速度も著しく増大した。

(2) Si 添加量を増加しても腐食速度が増大しなかったのは、分布密度の高い微細な化合物がカソード分極の大きい α -AlMnSi であるため、化合物の数が増えても材料のカソード電流密度への寄与が小さいためである。

(3) Cu 添加により腐食速度が著しく増大したのは、固溶 Cu が腐食により材料表面に金属 Cu として析出し強力なカソードとして作用したためである。

(4) SWAAT 液 (3.5%NaCl+10 ml/l CH_3COOH 相当) 中で測定したカソード分極挙動は腐食初期の結果とは整合したが、長時間側では腐食試験との乖離が大きかった。これに対して、3.5%NaCl 液で測定したカソード分極挙動は腐食試験の結果とおおむね一致しており、また、腐食による面積増大の効果でカソード電流密度が増大することを考慮すれば腐食速度に関しても整合性が高かった。

以上の結果より、不純物として Fe を 0.2% 程度含有する工業用純度の Al (99.7%Al) をベースとした Al-1.5%Mn-(Fe)-Zn 合金に、さらに Si を添加することで、腐食速度を増加させることなく強度向上が図れる。さらに、前報¹²⁾で示したように、必要な犠牲陽極効果に応じて Zn 添加量を調整すれば、高強度と高耐食性を両立する犠牲陽極フィン材とすることができる。

参 考 文 献

- 1) 竹内桂三, 福田 淳, 新保胤治, 土公武宜, 新倉昭男: までりあ, **1** (2000), 81-83.
- 2) G. Kimura, A. Kawahara, A. Niikura, T. Doko, T. Shinoda, J. Kim, D. Mantis: Furukawa-Sky Review, **4** (2008), 50-55.
- 3) 吉野路英, 江戸正和, 黒田 周, 麻野雅三, 当摩 建: 軽金属, **59** (2009), 101-107.
- 4) ASTM G85-A3.
- 5) ASTM D1141.
- 6) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Butterworths, (1976), 592-594.
- 7) 大谷良行, 兒島洋一: 軽金属学会第 113 回秋期大会講演概要, (2007), 205-206.
- 8) 当摩 建: 日本金属学会誌, **46** (1982), 973-979.
- 9) N. Birbilis, R. G. Buchheit: Journal of The Electrochemical Society, **152** (2005), B140-B151.
- 10) 世利修美, 古谷修一, 曾我 昇: 軽金属, **39** (1989), 724-729.
- 11) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, **33** (1983), 457-465.
- 12) 吉野路英, 江戸正和, 麻野雅三: 軽金属, **58** (2008), 279-284.