

クーラント防錆添加剤処方が アルミニウム合金の表面に与える影響

Analysis of Aluminum Alloy Surface Formed by Rust-preventive Additive Component of Coolant

大森 彩子*
Ayako OMORI

大澤 充*
Mitsuru OSAWA

要 旨

クーラントの重要な役割のひとつとして、エンジン内部の冷却通路を錆から守る性能、すなわち防錆性能が挙げられる。防錆性能は、処方される添加剤の種類や添加量によって定まる性能である。

近年、主に自動車に適用されているクーラントは、使用される防錆添加剤の種類によって、有機酸処方、リン酸処方、シリケート処方などに大きく分類される。

本研究では、一般に耐熱寿命の長い有機系添加剤を組み合わせた有機酸処方にてアルミニウムに対する防錆効果の高い添加剤処方の検討をおこなった。あわせてクーラントの処方の違いがアルミニウム表面に及ぼす影響を、金属腐食試験後の表面解析により明らかにしたのでその結果を報告する。

ABSTRACT

Coolant protects the engine water jacket against rusting, in other words, it acts as a rust preventive. The rust preventive performance depends upon the type and quantity of the additive.

Automotive coolants used in recent years can be broadly divided into three categories depending on the type of additive used: organic acid coolants, phosphate coolants, and silicate coolants.

In this research project, we studied coolant additives that provided aluminum with corrosion resistance, by combining organic acid coolant with organic additives that have a long heat-resistant life. The coolants were compared by analyzing the aluminum surface after the metal corrosion condition.

1. まえがき

防錆添加剤処方の技術向上に伴い、交換インターバルを延長したクーラントが世界各社で適用され始めている。1990年代には2－3年での交換が一般的であったが、近年では5年、もしくはそれ以上での交換を推奨するものが見られ始めている。クーラントの交換寿命の延長は、従来の無機系の防錆添加剤に加えて、耐熱寿命の長い有機系の防錆添加剤を採用し、さらに長期防錆を目的とした添加剤組み合わせの最適化が図られた結果といえる。

クーラントの処方には古くから Fig. 1 に示すような地域性がある^{(1), (2)}。近年の欧米では、有機系添加剤のみを採用した有機酸処方、もしくは無機系のシリケートを採用したシリケート処方の2種類が主に適用されている。

日本では欧米とは異なった独自の処方が採用されており、1980年代のアミン処方クーラントを経て、1990年以降はリン酸塩と有機酸塩とを組み合わせ用いたリン酸処方クー

ラントが広く適用されている。

このような背景のなかで、有機酸処方クーラントでのアルミニウムのエロージョンを指摘する報告がある⁽¹⁾。そこで、本研究では有機酸クーラントの耐エロージョン性を向上する防錆添加剤処方の研究をおこなった。さらに、腐食試験後のアルミニウムの表面解析をおこない、クーラントの処方の違いが金属表面にどのような影響を与えているかを明らかにした。

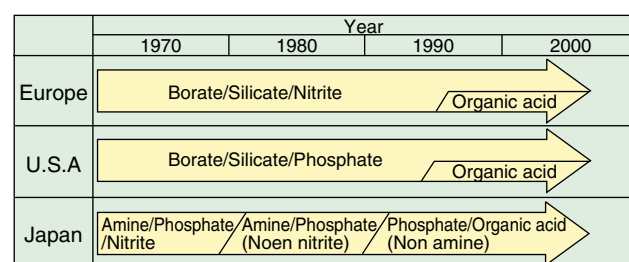


Fig. 1 Coolant formation in each region

*栃木研究所

2. 試験方法

2.1. 有機酸処方クーラントの検討

クーラントの防錆添加剤処方の検討にあたっては、特に流水環境下でのアルミニウム防錆性能、すなわち耐エロージョン性を確保することが、重要となる⁽¹⁾。そこで、いくつかの処方の有機酸クーラントを作成して、流水環境下でのアルミニウムに対する防錆性能の評価をおこなった。

防錆添加剤の組合せ選定にあたっては、以下の点を考慮した。

- (1)クーラント防錆添加剤として実績を有している有機カルボン酸塩を処方したクーラントをベースとした。
- (2)(1)のベース処方に、アルミニウムを防錆できる可能性を有する構造または官能基をもつ有機系物質を新たに採用した。

2.1.1. 試料

評価したクーラント処方の組み合わせを Table 1 に示す。いずれも基剤はエチレングリコールである。これを水で 30vol% の濃度に希釈し、希釈後の pH が 7.5-8.0 となるよう調整したものを試料とした。

また、比較としてリン酸処方クーラントとシリケート処方クーラントを用意した。

2.1.2. 試験方法

流水環境下でのクーラントの金属防錆性能を評価する装置として、Fig. 2 に示す循環金属腐食試験装置を使用した⁽¹⁾。試験装置に JIS K2234⁽³⁾ で規定された金属試験片をセットし、ヒータで加熱したクーラントを一定時間循環させた後に、アルミニウム試験片(AC2A)の質量変化、および外観を確認した。

2.2. クーラント循環試験後のアルミニウム表面解析

クーラントの防錆添加剤処方の違いが、アルミニウムの表面にどのような影響を与えているかを確認するため、循環金属腐食試験後のアルミニウム試験片の表面解析をおこなった。

2.2.1. 試料および試験片

解析の対象として、以下の3種類のクーラントでそれぞれに循環金属腐食試験をおこなった後のアルミニウム試験片を選定した。

- (1)有機酸処方Bクーラント
- (2)リン酸処方クーラント
- (3)シリケート処方クーラント

なお、試験の前後での表面の変化を観察しやすくするため、アルミニウム試験片は、事前に表面を鏡面状態に研磨したものをを用いて循環試験を実施した。

2.2.2. 解析項目

アルミニウム表面の解析項目および手法を以下に示す。

- ・表面の拡大観察：顕微鏡による表面の拡大観察

Table 1 Test coolant composition

Test coolant Additive composition	Organic acid coolant						Comparative	
	A	B	C	D	E	F	Phosphate coolant	Silicate coolant
Carboxylate-a	●							
Carboxylate-b	●	●	●	●	●	●	●	●
Carboxylate-c		●	●	●	●	●	●	●
Amino acid			●					
Organic nitride				●				
Organic sulfide					●			
Saccharide						●		
Phosphate							●	
Silicate								●
Triltriazole, etc	●	●	●	●	●	●	●	●
Others		●	●	●	●	●	●	●

- ・表面の化学組成分析：グロー放電発光分光法による表面深さ方向の化学組成の分析

2.3. クーラント入れ替え時のアルミニウムの表面変化

循環試験の途中で添加剤処方の異なるクーラントに液を入れ替えた場合に、アルミニウム表面がどのような変化するかを確認するため、処方の異なる2種類のクーラントを用いて循環試験をおこなった。

2.3.1. 試料

試験クーラントにはリン酸処方クーラントと有機酸処方Bクーラントを選定した。

2.3.2. 試験方法

金属試験片をセットした Fig. 2 の循環試験装置でクーラントを一定時間循環後、クーラントの種類を入れ替えてさらにクーラントを循環させて、試験後のアルミニウム外観や質量変化等を確認した。

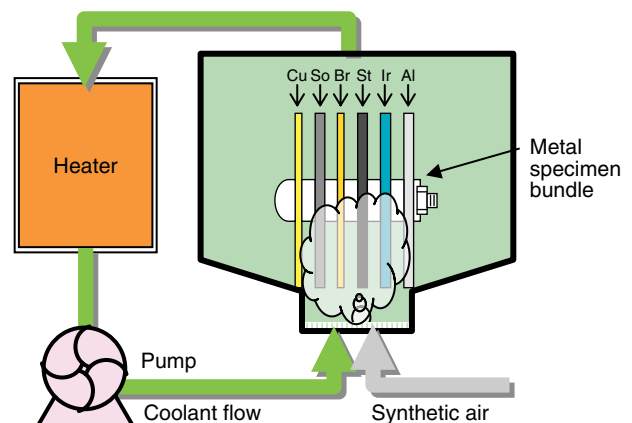


Fig. 2 Jet erosion-corrosion test apparatus

試験1：リン酸処方クーラント

→試験途中で有機酸処方Bクーラントに入れ替え

試験2：有機酸処方Bクーラント

→試験途中でリン酸処方クーラントに入れ替え

3．結果および考察

3.1. 有機酸処方クーラント検討

Table 2に試験後のアルミニウム質量変化および外観の確認結果を示す。金属試験片の質量減少は、金属の成分がクーラント中に溶出することなどによって生じると考えられることから、クーラントの防錆性能としては、質量減少の少ないものがより優れていると判断される。

有機酸処方Aは、従来の評価でアルミニウムのエロージョンが確認されている^{(1), (4)}、有機カルボン酸塩をベースとした処方のクーラントである。試験の結果から、有機酸処方Aでは試験後のアルミニウムの質量が大きく低下していることがわかる。これに対し、有機酸処方Bクーラントでは、同様に有機カルボン酸塩をベースとした処方であるが、アルミニウムの質量低下を $-0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ まで低く抑えることができた。

しかし、有機酸処方CからFの結果より、新規に採用した有機系物質によるアルミニウム防錆性能の向上は見られなかった。

一方で、比較となるリン酸処方、およびシリケート処方のクーラントでは、外観は試験前とほぼ同等の光沢のある銀色を維持し、アルミニウムの質量減少もなく、有機酸処方クーラントよりもさらに良好な結果を得た。

本研究では有機カルボン酸塩と各有機系物質を組み合わせた有機酸処方クーラントを作成し評価をおこなったが、有機酸処方のクーラントではいずれも試験後に質量の低下が生じ、リン酸処方、およびシリケート処方に優るアルミニウム防錆性能を有するクーラントの処方を見出すには至ら

Table 2 Results of coolant test

		Mass	Appearance
Organic acid coolant	A	$-0.83\text{ mg}/\text{cm}^2$	Black
	B	$-0.02\text{ mg}/\text{cm}^2$	Black
	C	$-0.05\text{ mg}/\text{cm}^2$	Black
	D	$-0.08\text{ mg}/\text{cm}^2$	Black
	E	$-0.17\text{ mg}/\text{cm}^2$	Black
	F	$-0.05\text{ mg}/\text{cm}^2$	Black
Comparative	Phosphate coolant	$+0.01\text{ mg}/\text{cm}^2$	Silver
	Silicate coolant	$+0.01\text{ mg}/\text{cm}^2$	Silver

なかった。

これらの検討により、有機酸処方クーラントでアルミニウムの質量減少を抑えることはできたが、有機酸処方のクーラントよりも、リン酸塩やシリケートを処方したクーラントが、アルミニウムの防錆に対してより効果的であることを再確認する結果となった。

3.2. クーラント循環試験後のアルミニウム表面

3.2.1. 表面の拡大観察

Fig. 3 に試験前後のアルミニウム試験片外観と、その表面の拡大写真を示す。試験前の試験片拡大写真で黒や灰色に見えるところは、Electron Probe X-ray Micro Analyzer (EPMA)解析の結果、アルミニウムの合金中の成分であるケイ素や銅が析出した部分と確認した。

リン酸処方、およびシリケート処方クーラント試験後の

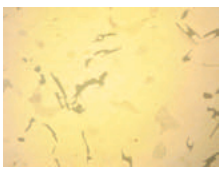
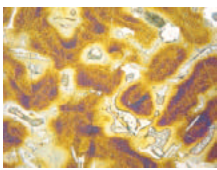
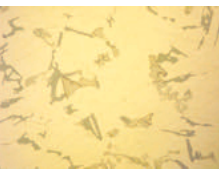
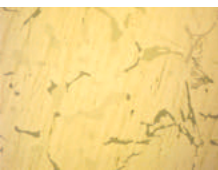
	Reference	After test		
		Organic acid coolant	Phosphate coolant	Silicate coolant
Appearance				
Magnification (x 1200)				
Mass	—	$-0.02\text{ mg}/\text{cm}^2$	$+0.01\text{ mg}/\text{cm}^2$	$+0.01\text{ mg}/\text{cm}^2$

Fig. 3 Appearance and mass of aluminum after coolant test

アルミニウム表面は、外観、および拡大写真のいずれも試験前と比較して大きな変化は確認されない。

一方、有機酸処方のクーラントの外観、および表面拡大写真は、試験前とは異なり、アルミニウム部分が全体に黒く変色し、合金中に棒状に析出したケイ素分が白く浮き上がるように観察される。これは、クーラントの流れによってアルミニウムの表面がごくわずかに削られ、アルミニウムよりも硬いケイ素分が削られずに残った結果形成されたものと考えられる。

この観察結果は、有機酸処方クーラントでのアルミニウム試験片の質量低下が、アルミニウム表層がわずかに削られることが原因で生じることを裏付けるものである。

3.2.2. 表面の深さ方向の化学組成

Fig. 4 に試験前のアルミニウム表面深さ方向の化学組成測定結果を示す。アルミニウムは表面に非常に薄い硬い酸化不動態層を形成し、大気中でアルミニウムを錆から守る役割を果たすことが一般的に知られている⁽⁵⁾。このことから、試験前の表面に検出されるアルミニウム元素と酸素の層は酸化アルミニウム層であるとわかる。

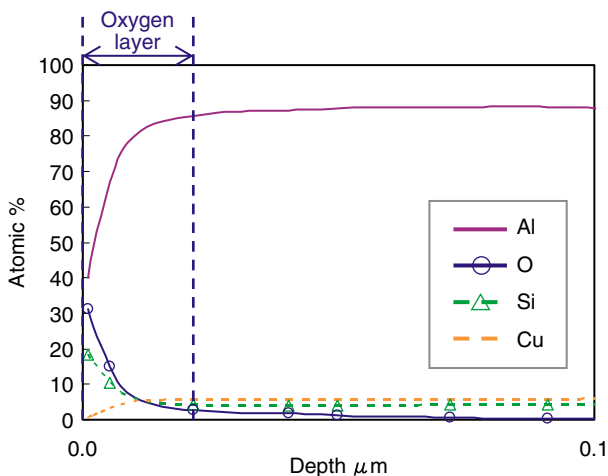


Fig. 4 Depth profile of each component of aluminum surface before coolant test

リン酸処方、およびシリケート処方クーラント試験後のアルミニウムの表面では、共に試験前と同様に薄い酸化アルミニウム層が維持されていることが確認される (Fig. 5, Fig. 6)。

一方、有機酸処方クーラントでは、表面にアルミニウム元素と酸素を検出しているが、リン酸処方やシリケート処方の試験後とは特徴の異なった厚い酸素層を形成していることがわかる (Fig. 7)。この厚い酸素層は、ラマンスペクトル解析や、X線解析の結果から、主に水酸化アルミニウムで構成される層と考えられている^{(1), (6)}。

Fig. 3 の表面拡大観察において、有機酸処方クーラントによって形成するアルミニウム表層は、クーラント中での流れによってわずかに削られることが確認されている。このことから、有機酸処方クーラントで形成している厚い水酸化アルミニウム層は、リン酸処方クーラントや、シリケート処方クーラント試験後のアルミニウム表層と比較して、流水環境下で剥がれやすい性質をもつと考えられる (Fig. 8)。

3.3. クーラント入れ替え時のアルミニウム表面変化

クーラントを入れ替えた場合、試験1、試験2のいずれ

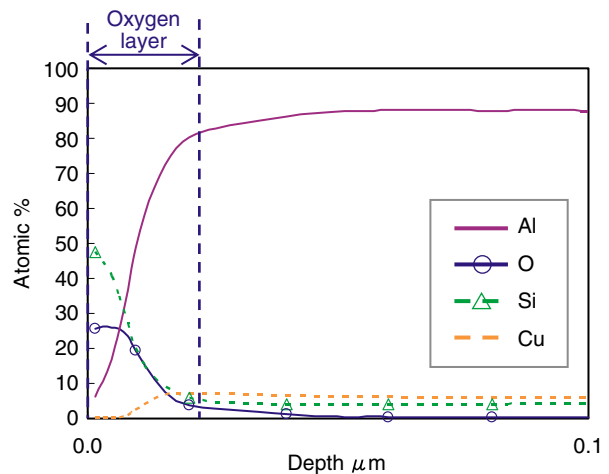


Fig. 6 Depth profile of each component of aluminum surface after silicate coolant test

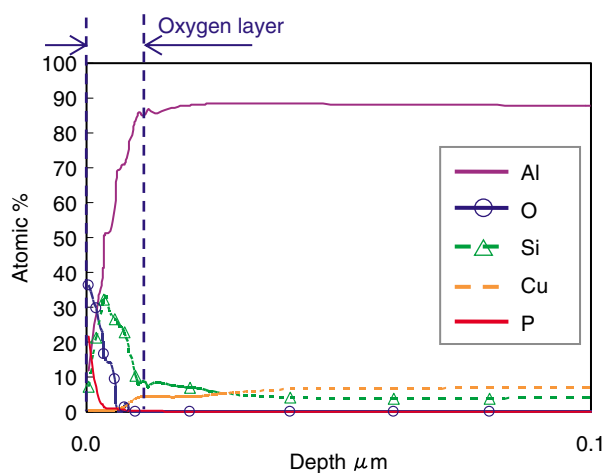


Fig. 5 Depth profile of each component of aluminum surface after phosphate coolant test

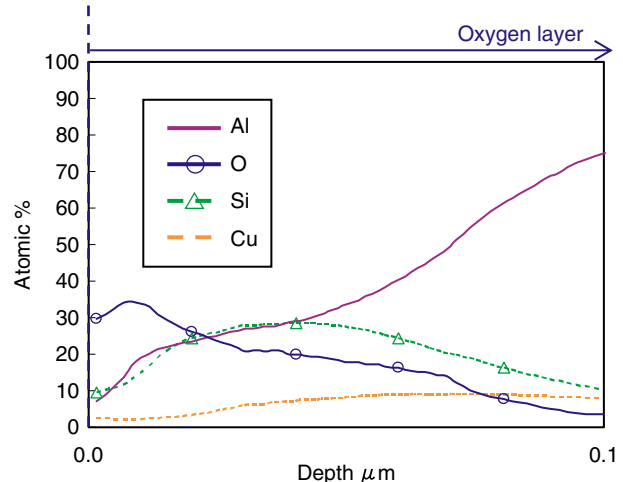


Fig. 7 Depth profile of each component of aluminum surface after organic acid coolant test

もアルミニウムの外観が茶褐色に変色し、試験片の質量の減少が見られた。また、拡大観察ではアルミニウム表面に軽微な変色と肌荒れを確認した(Fig. 9)。

深さ方向の化学組成においても、クーラントを入れ替えた場合は、どちらも有機酸クーラントのみで試験をおこなった結果と同様の厚い酸素層を特徴とする表層を確認した(Fig. 10, Fig. 11)。

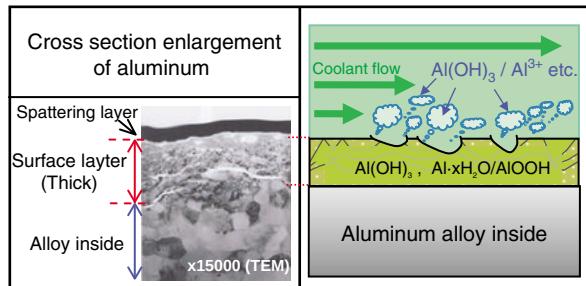


Fig. 8 Aluminum exfoliation mechanism in organic acid coolant flow

Beginning	Organic acid coolant	Phosphate coolant
Replacement	Phosphate coolant	Organic acid coolant
Appearance		
Magnification (x 1200)		
Mass	-0.06 mg/cm ²	-0.03 mg/cm ²

Fig. 9 Appearance and mass of aluminum after coolant change test

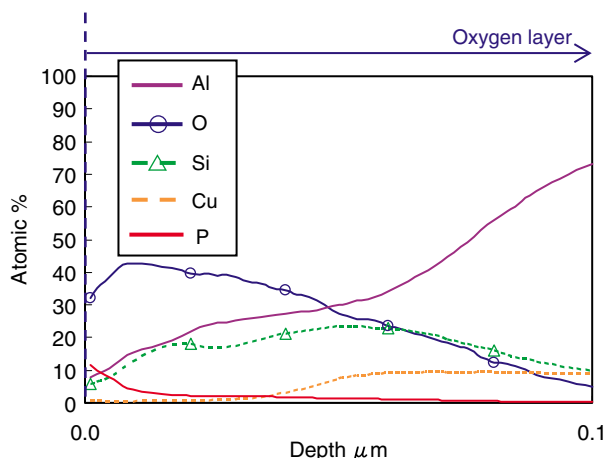


Fig. 10 Depth profile of each component of aluminum surface after coolant change test (phosphate → organic acid)

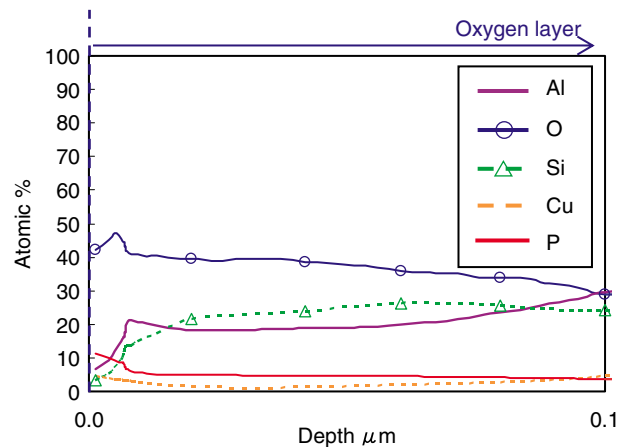


Fig. 11 Depth profile of each component of aluminum surface after coolant change test (organic acid → phosphate)

この結果から、リン酸処方クーラント使用後にクーラントを有機酸処方クーラントに入れ変えた場合、その表面は薄い酸化アルミニウム層を維持せず、有機酸処方クーラントで形成される特徴を有する厚い層に変化することを確認した。

また、有機酸処方クーラント使用後にクーラントをリン酸処方クーラントに入れ変えた場合には、その表層は有機酸処方クーラントで形成される特徴を維持し、リン酸処方クーラントによって大きく変化しないことを確認した。

4. まとめ

有機酸処方クーラントの検討、およびアルミニウム表面解析により以下の結果を得た。

- (1) 有機酸処方クーラントによる流水環境下のアルミニウム防錆性能を評価し、有機酸処方クーラントでのアルミニウム質量減少を抑えることができたが、リン酸処方クーラントおよびシリケート処方クーラントに優る結果を得るには至らなかった。
- (2) 有機酸処方クーラントはアルミニウム表面に厚い層を形成するが、その層はリン酸処方クーラントや、シリケート処方クーラント試験後のアルミニウム表層と比較して、流水環境下で剥がれやすい性質をもつ。
- (3) リン酸処方クーラント使用後にクーラントを有機酸処方クーラントに入れ変えた場合、その表層は有機酸処方クーラントで形成される特徴を有した厚い層に変化する。
- (4) 有機酸処方クーラント使用後にクーラントをリン酸処方クーラントに入れ替えた場合、その表層は有機酸処方クーラントで形成する厚い層を維持し、リン酸処方クーラントによって大きく変化しない。

以上の結果から、有機酸処方クーラントの耐エロージョン性を向上するには、今後さらなる研究の積み重ねが必要

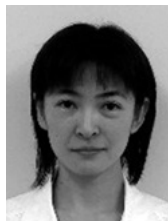
と言える。

最後に、シリケート処方クーラントはアルミニウムの防錆に効果を有することを述べてきたが、シリケートはウォーターポンプのシール性に影響する作用があることや⁽¹⁾、溶液中でゲル化する場合があることが報告されている⁽⁷⁾。さらに、シリケートは消耗が早いため⁽⁸⁾、防錆寿命に対する考慮が必要であることを付け加える。

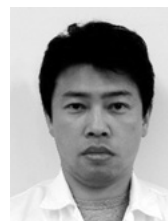
参考文献

- (1) Osawa,M., Morita,Y., Nagashima,T.,: A Study of Extension of Engine Coolant Life Using Low Phosphate Organic Acid Inhibitors, SAE 2003-01-2023(2003)
- (2) Arguing over a few percentage points : The inhibitors Automotive cooling journal, May 1999, p.22(1999)
- (3) JIS K2234, 不凍液 (Engine antifreeze coolant)
- (4) 大澤充, 福田啓三, 井島敏郎, 長島隆: 長寿命エンジンクーラントの開発, HONDA R&D Technical Review, Vol.12, No.2, p.159-164
- (5) 増子 昇: さびのおはなし増補版, 日本規格協会, p.27-30(1997)
- (6) Wagner, F. T., Moylan,T. E., Simko, S. J., Militello, M. C.: The Composition of Incipient Passivating Layers on Heat-Rejecting Aluminum in Carboxylate and Silicate Inhibited Coolants: Correlation with American Society for Testing and Materials D4340 Weight Losses, American Society for Testing and Materials D-15 Engine Coolant Committee Fourth Symposium on Engine Coolants, p.11-12(1997)
- (7) Hercamp,R.D., Hudgens,R.D.: Silicate Gelation in Heavy-Duty Diesel Engine Cooling Systems, SAE852327(1985)
- (8) Washington, D. A., McMullen, A. F., et al.: Performance of Organic Acid Based Coolants in Heavy Duty Applications, SAE960644(1996)

■ 著 者 ■



大森 彩子



大澤 充