

定電流アノード分極試験によるアルマイト耐食性評価

Evaluation of Anodized Aluminum Corrosion Resistance by Constant Current Anodic Polarization Test

宮下 英明¹

Hideaki MIYASHITA

山口 優貴¹

Yuki YAMAGUCHI

富田 航平²

Kohei TOMITA

桑原 孝浩¹

Takahiro KUWABARA

要 旨

アルミ材料や処理条件によらずアルマイトの耐食性を予測できる手法を開発した。定電流アノード分極法を用い、アルマイト処理材に一定の電流を印加した際の初期電位上昇速度を測定することでアルマイト中のボイドや異物の状態及び耐食性を評価できることを確認した。

また、アルミ合金中の添加成分が増えることでアルマイトの耐食性が低下する要因がアルマイト構造の変化に起因していることを初期電位上昇速度の変化により示した。

本手法によりアルマイトの耐食性を短期間で予測できるようになり、アルマイトの仕様を早期決定できるようになった。

ABSTRACT

A method was developed that can estimate the corrosion resistance of anodized aluminum regardless of the aluminum material or treatment conditions. It was confirmed that the constant current anodic polarization method can be used to evaluate the state of voids and foreign matter in anodized aluminum and the corrosion resistance by measuring the initial potential increase rate when a constant current is applied to anodized aluminum.

In addition, the change in the initial potential increase rate showed that the factor lowering the corrosion resistance of anodized aluminum due to an increase in the amount of added contents in aluminum alloys is rooted in the change in the anodized aluminum structure.

This method can estimate the corrosion resistance of anodized aluminum in a short time, enabling determination of the specifications of anodized aluminum at an early stage.

1. まえがき

昨今、地球環境に配慮しながら持続可能な成長をいかにして確保していくかが課題になっており、そのためには資源浪費型から循環型社会へ変革する必要がある⁽¹⁾。

限りある資源を有効活用するためには防食技術は重要であり、実際に日本における腐食による損失額は算定方法により異なるものの2015年で年間4兆円を超える金額になると試算されている⁽¹⁾。

自動車においても長期間有効に活用するためには防食技術は重要であるが、近年は軽量化やコスト削減を狙ったマルチマテリアル化によりアルミやマグネシウム、炭素繊維強化樹脂の適用が増加することで異材接触部の腐食も懸案になりつつある。特にアルミは自然電位が相対的に低い金

属であるために異材接触部において電位差腐食が促進される場合が多いことから注意が必要である。対策としては電気絶縁性を高めるためのメッキ処理や塗装が施されることが多いが、近年は電気化学反応によりアルミ表面に人工的に厚く安定した酸化被膜を形成することで電気絶縁性を付与するアルマイト処理を適用するケースが増加している。

アルマイト処理は通常、洗浄から電解、封孔の順でおこなわれ、電解によりFig. 1に示すアルミ材直上のバリア層と微細なポーラス孔をもつポーラス層で構成される酸化皮膜が形成される。全体の膜厚としては数 μm から数十 μm あるものの、バリア層の厚さ及びポーラス層の孔径及び壁厚はいずれも数十 nm 程度である。またアルミ材中のガスや不純物に由来する微細なボイドが発生する^{(2), (4)}。

ポーラス孔やボイドがあると被水環境で水分がアルミ母

¹ 本田技研工業株式会社

E-mail: hideaki_miyashita@jp.honda

² 材料研究センター

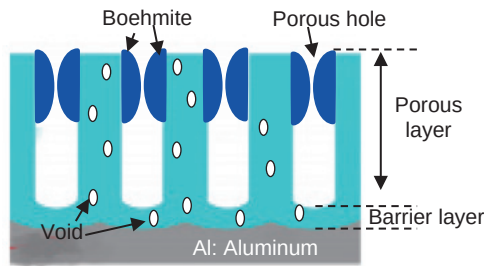


Fig. 1 Cross-sectional view of anodized aluminum

材に容易に到達するため安定した耐食性を得にくい。そのため、電解後に沸騰水や酢酸ニッケル液等に浸漬し、水和反応により酸化皮膜の表面をベーマイトと呼ばれる水酸化物に改質し、ポラス孔やボイドをふさぐ封孔処理をおこなうことで耐食性を向上させている。

アルマイトは従来不純物の少ない A6061-T6 材や AC4CH-T6 材で適用する例が多かったが、近年は AC2B-T6 材や ADC12-F 材といった不純物の多い再生材の部品適用が増え、それらの材料にアルマイト処理するケースが増えている。

しかし、実際に各種のアルミ材料でアルマイト耐食性を評価すると、アルマイト処理条件や材料成分の違いで耐食性に差が生じ、狙った耐食性が得られない場合があった。そのため、アルマイトの耐食性は処理した部品を複合サイクル腐食テスト (Cyclic Corrosion Test: CCT) や実車錆耐久テスト等の長期テストに投入して評価、判定してきたが、それらのテストは数十日から数か月の期間が必要であった。

2. 研究のねらい

不純物が少なく、バリア層やポラス層が規則的に成長しやすいとされる A6000 系合金の 1 種である A6063-T5 材にシュウ酸アルマイト処理したテストピースのバリア層近傍を透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用い、観察した例を Fig. 2 に示す。

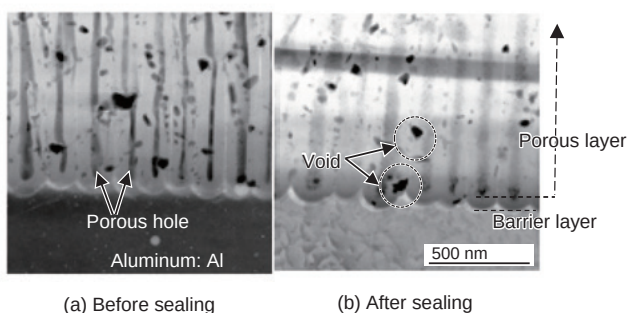


Fig. 2 Example of observation of anodized aluminum cross-section of A6063-T5 material using TEM

電解時に発生した微細なボイドが封孔処理後も残存していることから、これらのボイドやポラス孔のすきまを経由して水分が内部へ侵入、アルミ母材に到達することでアルマイト処理材の腐食が発生すると推定される。

TEM によりボイドやポラス孔の状態が観察できるが一度に観察できる範囲が狭く、アルマイト層全体の状態を把握することは容易でない。そこでアルマイト層全体の構造を評価する手法として電気化学試験に着目した⁽²⁾⁻⁽⁸⁾。高橋ら⁽²⁾は一定のアノード電流を印加した際の電位上昇がアルマイト中のボイドのサイズが小さく少ないほど速く、またサイズが大きいく多いほど緩やかになると述べており、ボイドのサイズや数の影響を受けるアルマイトの耐食性評価に定電流アノード分極試験を活用できると考えた。

3. 試験方法

複数のアルミ材でアルマイト処理を施したテストピースを製作し、定電流アノード分極試験による電位挙動及び CCT での錆発生サイクルを測定することで、その関係性を比較評価した。

3.1. 分極試験

分極試験装置を Fig. 3 に示す。

電流印加及び電位データの記録は明電北斗株式会社製 HZ-7000 を使用した。

テストピースを陽極として白金対極と 10 mm 間隔で正対させ、その中間に Ag/AgCl 参照電極を挿入したルギン管の先端が来るようにセットした。

過去の研究ではホウ酸溶液を用いる事例が多いが、腐食試験環境に合わせ、CCT 試験に用いたものと同じ 5% 塩水を 50℃ に加温保持し試験を実施した。セット後、約 10 分保持した後、一定のアノード電流を印加し、装置の最小計測インターバルである 0.01 秒ごとに電位を測定した。ア

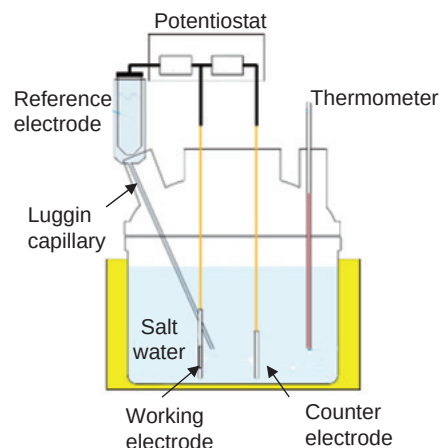


Fig. 3 Device of polarization test

ノード電流は測定機の電位測定レンジである $\pm 15\text{V}$ を超えないよう、 $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。

電位上昇に伴い、 Al^{3+} および O^{2-} イオンの一部が安定な格子位置からエネルギーの高い格子間位置へ移動し、電流が流れやすくなるため、電位挙動に明確な差がみられるのは電流印加直後であり⁽²⁾、0.01 から 0.02 秒間の電位差を時間差で除することで初期電位上昇速度 (Initial Potential Increase Rate: IPIR) を算出した。

3.2. テストピース

本研究で評価した4材種の成分を Table 1 に示す。これらの材料でアルマイト処理条件を変更したテストピースを作製し、評価をおこなった。

Fig. 4 にアルマイト処理前のテストピース形状を示す。

面形状違いによりアルマイト品質に差が生じないように、全面フライス加工し、陽極に接続するための M5 ネジ穴をコーナー部に設けた。

分極試験用のテストピースを Fig. 5 に示す。アルマイト処理したテストピースを $45 \times 45\text{ mm}$ サイズに切断し、電極棒を取り付ける部分のアルマイトをリユーター等ではく離した。

$30 \times 30\text{ mm}$ の範囲をくりぬいたポリイミドテープを中央部に貼り付け、樹脂で被覆したワニ口クリップ付きの銅電極棒をアルマイトをはく離した部分に取り付けた。

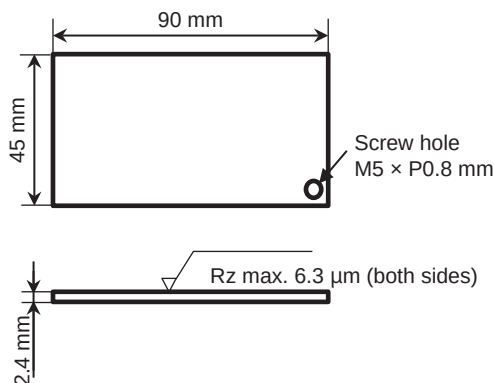


Fig. 4 Shape of aluminum test piece before anodizing treatment

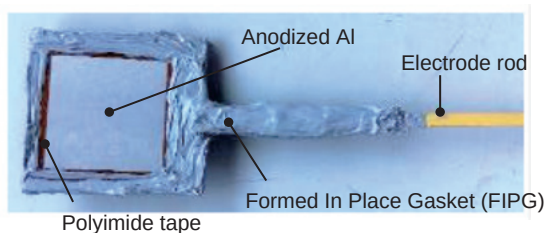


Fig. 5 Test piece for polarization test

Table 1 Added content of anodized Al materials

Material	Added content (wt%)				
	Cu	Si	Mg	Zn	Fe
ADC12-F	1.8	10.1	0.21	0.63	0.77
AC2B-T6	3.0	7.0	0.31	0.01	0.16
AC4CH-T6	0.02	6.9	0.33	0.004	0.08
A6061-T6	0.19	0.48	0.98	0.01	0.46

Table 2 Anodizing treatment conditions

No.	Electrolyte	Current density (A/dm^2)	Minimum thickness (μm)	Sealing treatment
1	Sulfuric acid	2.0	3.0	Nickel acetate
2			1.5	
3			8.0	
4			20.0	
5			3.0	None
6	Oxalic acid	4.0		Water
7				Nickel acetate

続いて、ポリイミドテープの開口部を残し、液状ガスケットを塗布し、べとつきがなくなるまで室温で乾燥させ、防水処理を施した。

3.3. アルマイト処理条件

アルマイト処理条件を Table 2 に示す。耐食性を重視する場合、脱脂洗浄後、硫酸液中で最小膜厚 $3\ \mu\text{m}$ を確保するよう電解し、最後に酢酸ニッケル液での封孔処理をおこなう No. 1 条件を選定することが多いため、これを基本条件とし、電解液、膜厚、封孔処理を変更したテストピースを作製した。

膜厚及び封孔処理は塩水がアルマイト層に侵入しアルミ母材に到達する時間に影響すると考え評価パラメータとして選定した。膜厚は電解時間で調整した。

電解液にシュウ酸を用いた場合、バリア層及びポーラス壁が硫酸よりも厚くなることが知られておりボイドの影響が軽減でき耐食性が向上すると考え、これも評価パラメータとして選定した。その場合は硫酸と同一電流密度ではアルマイトが成長しないため、電流密度を $4\ \text{A}/\text{dm}^2$ に変更して電解した。

テストピースの中央部を切断、研磨した後に光学顕微鏡で観察し、最薄部の膜厚を代表値とした。

3.4. 腐食試験

アルマイト処理したテストピースの外周部約 5 mm の範囲及び背面をポリエステルテープでマスキングし、CCT 試験機内に水平に対し 70° になるよう投入した。塩水噴霧、湿潤、乾燥に低温保持を組み合わせた 24 時間を 1 サイク

ルとする弊社独自条件で CCT を実施し、経過を観察した。

耐食性の判定には JIS H8679-1 レイティングナンバ法⁽⁹⁾を用い、レイティングナンバ (Rating Number: RN) 9.8 に該当する腐食が発生した CCT サイクル数を錆発生サイクル数 (Rust Occurred Cycle: ROC) とした。

4. 試験結果と考察

4.1. アルマイト処理条件の影響

アルマイトによる防食効果が得られやすいことからアルミホイールやパワーユニット部品に適用されることの多い AC4CH-T6 材を用いて、IPIR と ROC に与えるアルマイト処理条件の影響を検証した。

ROC に大きな差が見られた No. 1, No. 5, No. 7 の定電流アノード分極曲線を Fig. 6 に示す。

ROC が大きく耐食性が高いものほど初期の電位上昇の傾きが大きく、IPIR が速いことを示唆している。

各条件の IPIR を算出し、ROC と比較した結果を Table 3 及び Fig. 7 に示す。アルマイト条件が異なる全てのサンプルの IPIR と ROC には正の相関があり、アルマイト耐食性を定電流アノード分極法で評価できる結果を得た。

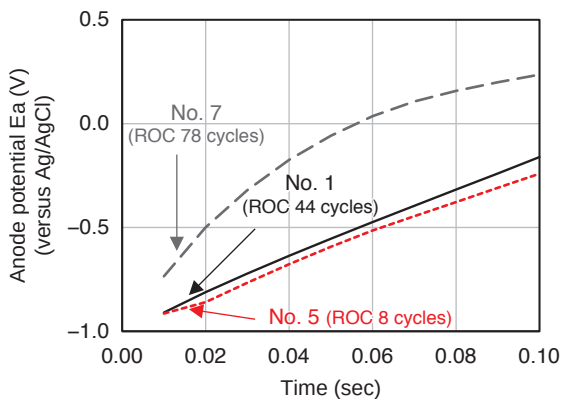


Fig. 6 Relationship between anode potential E_a and polarization time of No. 1, No. 5, and No. 7

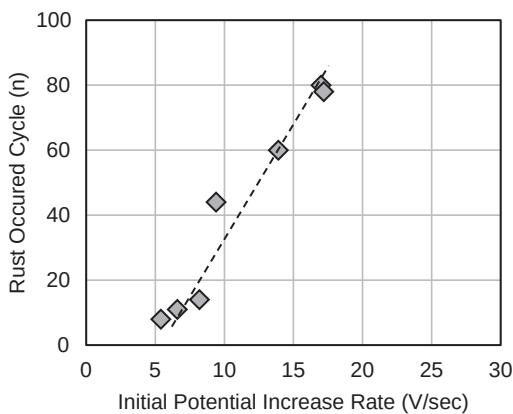


Fig. 7 Relationship between Rust Occurred Cycle and Initial Potential Increase Rate of anodized AC4CH-T6

Table 3 Evaluation results of AC4CH-T6 anodized test pieces

No	Differences from condition No. 1	IPIR (V/sec)	ROC (n)
1	—	9.4	44
2	Thin	6.6	11
3	Thick	13.9	60
4	Very thick	17.0	80
5	No seal	5.4	8
6	Boiling water seal	8.2	14
7	Using oxalic acid	17.2	78

Table 4 Evaluation results of each test piece under anodized condition No. 1

No.	Material	Subtotal of added content (wt%)	IPIR (V/sec)	ROC (n)
1	ADC12-F	13.51	3.9	5
2	AC2B-T6	10.48	7.1	20
3	AC4CH-T6	7.33	9.4	44
4	A6061-T6	2.12	18.3	72

4.2. アルミ材料成分の影響

AC4CH-T6 材と同様に ADC12-F, AC2B-T6, A6061-T6 材にアルマイト処理したテストピースの評価をおこなった。

Table 2 の No. 1 条件でアルマイト処理した各材料の添加成分量の小計と IPIR, ROC の関係を Table 4 に示す。

Fig. 8 に IPIR と ROC の関係を示す。IPIR と ROC には正の相関がみられ、アルマイト処理条件が同一でも材料成分違いでアルマイト耐食性が大きく異なることを確認した。

Fig. 9 に添加成分量と IPIR の関係を示す。この場合、添加成分量と IPIR には負の相関がみられた。

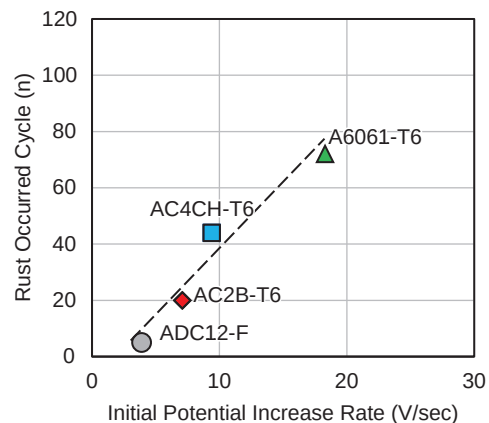


Fig. 8 Relationship between Initial Potential Increase Rate and Rust Occurred Cycle under condition No. 1

Fig. 10 に A6061-T6 材と ADC12-F 材のアルマイトの断面を光学顕微鏡で観察した結果を示す。

ADC12-F 材においてボイドや電解時に溶解せずにアルマイト処理層に残留したと思われる Si が光学顕微鏡でも確認できるレベルで存在している。Si 自体は電気抵抗が高く電流が流れにくく、アルマイト中に異物として残存することでボイドと同様、アルマイトの品質を低下させていると思われる。

このようにアルミ材料成分違いで IPIR および ROC が大きく異なるのは添加成分がボイドを形成するだけでなく異物としてアルマイト中に存在するためであり、定電流アノード分極法でそれらの影響を評価できていることが示された。

この結果は定電流アノード分極法により得られる IPIR がアルマイト中のボイドや異物の状態を示す指標であり、それらを経由してアルミ母材に水分が到達して腐食が発生する、という推定メカニズムの妥当性を示していると考えられる。

今回、作製した全てのアルマイト処理したテストピースの IPIR と ROC の関係を Fig. 11 に示す。IPIR の値が大きいほど、ROC も大きくなり、強い正の相関があることが確認された。

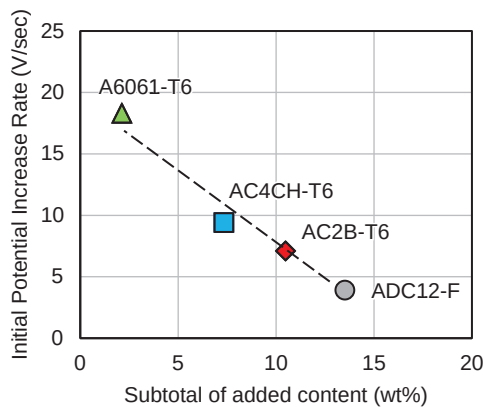


Fig. 9 Relationship between Initial Potential Increase Rate and subtotal of added content under condition No. 1

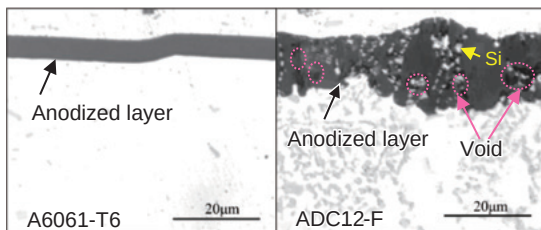
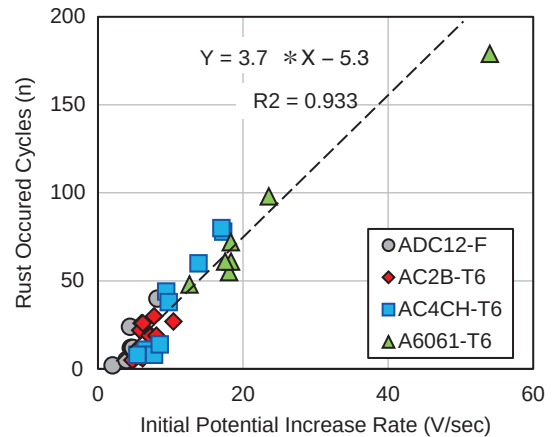


Fig. 10 Cross-sectional structure of A6061-T6 and ADC12-F test pieces anodized under condition No. 1



- ムアノード酸化皮膜の絶縁破壊, 表面技術, Vol. 58, No. 6, p. 331-336, (2007)
- (4) 小野幸子: アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と成長機構 および真空中でのガス放出特性, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 52, No. 12, p. 637-644, (2009)
- (5) 増田達也: アノード酸化ポーラスアルミナの微細構造評価と熱処理による α - アルミナメンブレンの作製, 工学院大学大学院博士学位論文, 145p., (2015)
- (6) 阿相英孝, 小野幸子: アルマイトの機能化を支える基盤技術, 表面技術, Vol. 65, No. 9, p.406-413, (2014)
- (7) 高橋英明, 熊谷仁志, 永山政一: 'Pore-filling 法' による多孔質 Al アノード酸化被膜の微細構造の推定, I. 二段化成皮膜の構造解析, 金属表面技術, Vol. 36, No. 11, p. 478-482, (1985)
- (8) 小野幸子, 増子昇: 'Pore-filling 法' により検討したアルミニウム多孔質アノード酸化被膜のバリアー層の溶解挙動, 軽金属, Vol. 43, No. 9, p. 447-452, (1993)
- (9) JIS H8679-1: アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化皮膜に発生した孔食の評価方法—第1部: レイティングナンバ方法, (2013)

■ 著 者 ■



宮下 英明



富田 航平



山口 優貴



桑原 孝浩