

テクニカルレポート

電解硫酸法による高耐食陽極酸化技術の開発

†永井達夫*, 松原浩二*, 酒井尚樹**

Development of Aluminum Anodizing Technology Using Electrolyzed Sulfuric Acid for Oxide Film with High Corrosion-Resistant

by

†Tatsuo NAGAI*, Koji MATSUBARA* and Naoki SAKAI**

(Received Jun. 23, 2021)

要 約

ケイ素を 10 wt%超含有する鋳造用合金を陽極酸化し得られる酸化皮膜は、大気、特に屋外暴露に対し十分な耐食性を得ることが難しい。電解硫酸浴を用いて鋳造用合金 ADC12 の陽極酸化を行い、酸化皮膜の硬度と複合サイクル試験での耐食性において相関を見出すと同時に、90 サイクルを超える高い耐食性を有する酸化皮膜を得ることができた。

キーワード: 電解硫酸, 陽極酸化, ADC12, 耐食性

1. 緒言

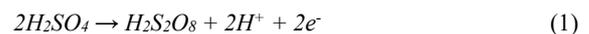
自動車業界においてカーボンニュートラルな車両を作るための 1 つの方向として、燃費向上がある。使用する材料を軽量化することも燃費向上につながるため、アルミニウムは多くの部品に適用されている。その中で、過酷な高温環境や腐食環境にさらされる部品については陽極酸化処理が施され、耐食性等を向上させている。

自動車で使用されるアルミニウム部品には複雑な形状が多く、鋳造成形したものに陽極酸化処理及び封孔処理を施している。鋳造用アルミニウム合金には溶湯の流動性を向上させるためケイ素を添加しており、硫酸浴を用いた陽極酸化処理を行うと、処理時間とともにアルミニウム合金中のケイ素が電気抵抗として作用して、陽極酸化皮膜の生成を著しく阻害する。その結果、処理時間が長くなるとともに材料の表面に生成される陽極酸化皮膜の平坦性を確保できなくなり、材料の耐食性、耐摩耗性などが部分的に大きく

異なる弊害を生じさせることとなる。そこで従来より、陽極酸化処理時の電流波形を変更する方法、例えば、交流法、パルス電解法、極性反転パルス法、交直重畳電解法で電解が行われている。

アルミニウム陽極酸化とは、通電する電流値で決まるアルミニウムの溶解速度と、溶出したアルミニウムイオンが酸化される速度、すなわち酸化速度のバランスで成り立っている。硫酸を電気分解して得られる酸化還元電位の高いペルオキシ二硫酸（以下、過硫酸）をアルミニウム陽極酸化に適用²⁾³⁾し、酸化速度を高めることが耐食性向上につながる可能性を見出したので報告する。

ここで、硫酸を電気分解し、過硫酸を得る方法を電解硫酸法と呼び、その反応は(1)式に示す通りである。



2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

Fig.1 に実験装置の概略を示す。硫酸溶液中に過硫酸を存在させるために、陽極酸化処理用の硫酸溶液を過硫酸生成用電解セルに導入して電解処理している。

2.2 実験方法

鋳造用合金 ADC12 板 (Si 含有率 11.5 wt%, 寸法 100mm

令和 3 年 6 月 23 日受付

* ミクロエース株式会社 : 宮崎市花ヶ島町京出 1411-1
Micro Ace Co., Ltd. : 1411-1 Kyoide, Hanagashima-cho,
Miyazaki 880-0036, Japan

** 株式会社アイシン : 愛知県刈谷市朝日町 2-1
AISIN Co. : Asahi-machi, Kariya-shi, Aichi, 448-8650, Japan

†:連絡先/Corresponding author

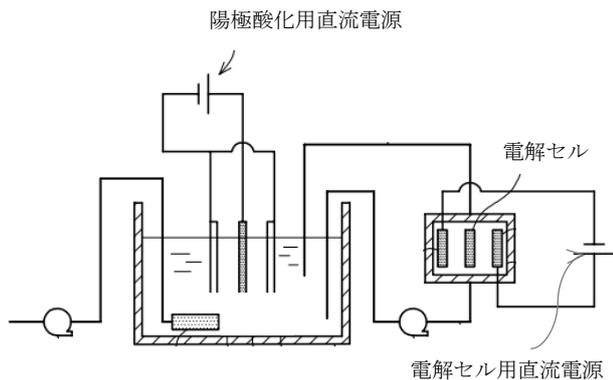


Fig.1 Test apparatus

×50mm×厚さ 3mm) を、電解硫酸浴または硫酸浴を用いて陽極酸化処理し、次いで沸騰水封孔処理を行った。

電解硫酸浴及び硫酸浴とも共通の処理条件を、浴温度 293 K、目標酸化膜厚 15 μm とし、電流密度 0.8~2.0 A/dm²、硫酸濃度 165~520 kg/m³ の範囲で処理条件を振った。また、電解硫酸浴での過硫酸濃度は 10 kg/m³ とした。

2.3 硬度測定

硬度測定として、ナノインデンテーション法を採用した。硬度測定は、国際規格 (ISO14577) 計装化押し込み試験として標準化されているが、ISO に準拠した方式では特定の深さ 1 点での硬度が計算されるのみなので、押し込み試験時の材料の影響をとらえることができない。そのため、深さに対し硬度がどのように変化するかを見ることができ、押し込み試験時の材料の影響をとらえることができる連続剛性測定法 (CSM 法) と呼ばれる試験手法で測定した。装置は Keysight Technologies 社製 Nano Indenter G200 を使用し、圧子を深さ 5 μm まで押し込み、押し込み深さ 1~2 μm のデータを平均し算出した。

2.4 耐食性評価

大気腐食、特に屋外暴露との相関に優れる複合サイクル試験を実施した。塩水噴霧⇒強制乾燥⇒湿潤⇒強制乾燥⇒自然乾燥 (合計 24hrs) の組合せを 1 サイクルとし、90 サイクル実施した。

3. 結果および考察

処理因子の内、電流密度、硫酸濃度において異なる条件で陽極酸化を行ったが、目標膜厚を 15 μm としたため、処理時間も異なる試験となった。この 3 因子において、処理時間が最も酸化皮膜の硬度と相関が見られた (Fig.2 参照)。硫酸浴では硬度 200 MPa を超える酸化皮膜を得ることはできなかったが、電解硫酸浴では 700 MPa 超の硬度を有する酸化皮膜を生成することができた。

複合サイクル試験の結果として、90 サイクル後表面に発生した腐食面積率で耐食性を数値化した。これまでの経験より腐食率 5%以下を合格とし、耐食性を満足できる酸化皮膜の硬度との関係を Fig.3 に示す。硬い酸化皮膜の方が耐食性に優れる結果となった。

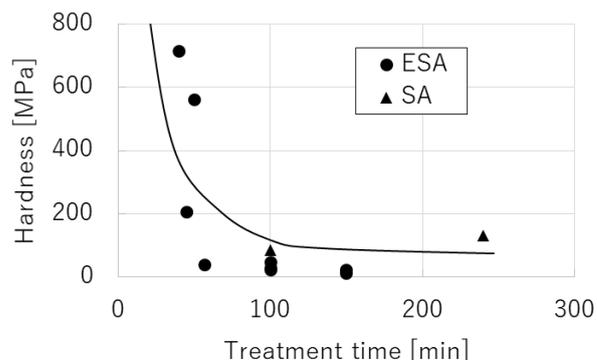


Fig.2 Relation between hardness and treatment time

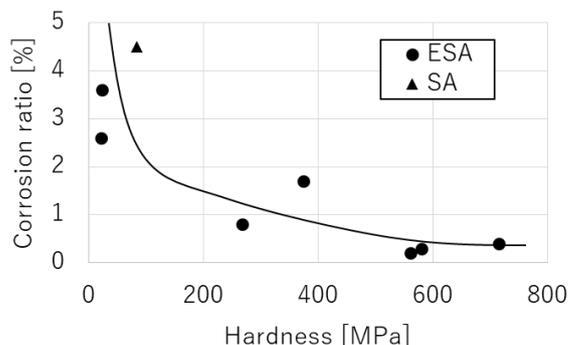


Fig.3 Relation between corrosion ratio and hardness

●ESA are the samples treated in Electrolyzed Sulfuric Acid bath and ▲SA are the ones treated in Sulfuric Acid bath in both Fig.2 and Fig.3.

4. 結言

電解硫酸浴を用いて陽極酸化処理することにより、高い硬度を有し、かつ複合サイクル試験において高い耐食性を有する酸化皮膜を得ることができた。

参考文献

- 1) 大久保敬吾：電流反転法によるアルミニウムの陽極酸化とその応用技術，日刊工業新聞社，106-108 (1994)
- 2) 永井達夫，山本裕都喜，坂本幸弘：材料の科学と工学，Vol.53，No.2，64-67 (2016)
- 3) 永井達夫，山本裕都喜，坂本幸弘：材料の科学と工学，Vol.53，No.3，94-99 (2016)