

海水熱交換器用アルミニウムの自己修復性高耐食処理

矢吹 彰広

広島大学大学院工学研究院

概要 アルミニウム合金は比強度や熱伝導性が高いため、自動車、鉄道、船舶などのあらゆる分野の熱交換器や海水用熱交換器への展開が望まれている。アルミニウムは、空気中では表面に自然に酸化皮膜を生成することによって、環境と遮断され、腐食防止に効果がある。この酸化皮膜を電気化学的酸化によって人工的に厚くし、耐食性および表面硬度を上昇させたのが陽極酸化処理である。陽極酸化皮膜は硬度が高く、バリア性に優れているが、皮膜に欠陥が生じると、アルミニウム素地が環境に露出し、腐食が進行する。この欠陥による腐食の進行を防止する方法として、欠陥部に自然に保護皮膜が形成する自己修復性防食処理が有効である。陽極酸化皮膜の特徴は、素地金属に対し垂直方向に多数のナノ孔を有していることであり、この微細孔に修復剤を担持することにより、自己修復機能を有する陽極酸化皮膜の開発を目指した。

本研究では、アルミニウムの表面処理として微細孔を有する陽極酸化処理を行い、皮膜中のナノ孔に腐食抑制剤を担持させ、耐食性の評価を行った。試験片として純アルミニウムを用い、電圧を 10～20 V に変更することによって孔径を制御した。その後に腐食抑制剤として安息香酸ナトリウムを孔内部に担持させ、エポキシ樹脂を塗布した。担持量増加のため、ナノ孔拡大処理（ポアワイドニング処理）の検討を行った。耐食性の評価として、作製した試験片に対し、基材素地に達する欠陥を付与した後に、腐食液に浸漬させ、電気化学インピーダンス法によって 24 時間までの分極抵抗を測定した。さらに、試験後の試験片の欠陥部を SEM 観察および EDS 分析により、保護皮膜の解析を行った。

試験の結果、以下の知見が得られた。陽極酸化処理時に電圧を変化させた結果、12 V 以上でほぼ均一なナノ孔が形成され、電圧の上昇とともに孔径が小さくなることがわかった。作製した各種の陽極酸化皮膜に腐食抑制剤を担持させたところ 12 V、60 分で処理したときの試験片への担持量が最も多かった。作製した試験片に欠陥を付与し、腐食液中で分極抵抗を測定したところ、12 V、60 分の試験片が最も高い値を示し、自己修復機能が発現した。自己修復メカニズムについては陽極酸化皮膜のゼータ電位を測定したところ、pH が低い場合、正の電位を示したが、pH 9 以上で負の電位を示した。腐食の発生により欠陥部周辺のカソード反応により水酸化物イオンが増加し、それによって pH が上昇する。これによって、陽極酸化皮膜が負の電荷を帯び、末端基も負である安息香酸が脱着し、それが欠陥部に拡散し、修復皮膜を形成したと考えられる。さらに、陽極酸化皮膜ポアワイドニング処理により、腐食抑制剤の担持量を増加し、分極抵抗の上昇、すなわち自己修復能の向上が確認された。

1. 研究目的

アルミニウム合金は比強度や熱伝導性が高いため、自動車、鉄道、船舶などのあらゆる分野の熱交換器に使用されている。さらに低温で優れた機械的特性を持ったため、空気分離装置、天然ガス処理プラントにも使用されている。アルミニウム合金はチタン、ステンレス鋼

と比較して安価であるため、海水用熱交換器への展開が望まれている。アルミニウムは、空気中では表面に自然に酸化皮膜を生成することによって、環境と遮断され、腐食防止に効果がある。この酸化皮膜を電気化学的酸化によって人工的に厚くし、耐食性および表面硬度を上昇させたのが陽極酸化処理である¹⁾。陽極酸化

皮膜は硬度が高く、バリア性に優れているが、皮膜に欠陥が生じると、アルミニウム素地が環境に露出してしまい、腐食が進行する。特に船舶、海岸施設においては、塩分濃度の高い海水が接触することにより、腐食による被害が大きくなる。この欠陥による腐食の進行を防止する方法として、欠陥部に自然に保護皮膜が形成する自己修復性防食処理が有効である。自己修復性防食処理として、これまでに鉄鋼材料、軽金属材料に対して、各種ポリマー²⁾、ナノ材料³⁾、pH感受性物質⁴⁾、ネットワーク構造⁵⁾を用いた自己修復性防食処理に関する研究成果を報告してきた。

本研究では、海水環境における熱交換器用アルミニウムの耐食性表面処理として陽極酸化皮膜の性能を飛躍的に向上させようとするものであり、船舶、海岸施設等に用いる材料を対象としている。陽極酸化皮膜の特徴は、素地金属に対し垂直方向に多数のナノオーダーの微細孔を有していることであり、この微細孔に修復剤を担持することにより、自己修復機能を有する陽極酸化皮膜の開発を目指した。コンセプトをFig. 1に示す。陽極酸化皮膜中のナノ孔に腐食抑制剤を担持することで、金属表面に欠陥が生じた際に欠陥部近傍のナノ孔から腐食抑制剤が放出される。欠陥部に新たな保護性のある皮膜を形成することで腐食の拡大・進行を抑制する。

2. 研究方法

2.1 試験片の作製

試験片として純アルミニウムA1100 (Al > 99%)を用いた。前処理として基材表面の平滑化を行うために、硝酸とリン酸の混合溶液で表面を化学研磨した。次に

Table 1に示す条件で陽極酸化処理を行い、表面にナノ孔を形成させた。陽極酸化皮膜のナノ孔の構造については処理時の電圧を10~20 Vに変更することによって孔径を制御した。陽極酸化皮膜の膜厚は全ての条件で約20 μmとなるように電圧と時間を調整した。作製した試験片の表記は12 V-60 min、14 V-40 min、16 V-20 min、18 V-10 minとした。後処理としてイオン交換水で皮膜中に残留する酸を洗浄し、真空中で乾燥させ、除去した。これにより孔径および孔数の異なる皮膜を作成した。修復成分である腐食抑制剤には安息香酸ナトリウム (Sodium Benzoate:以下、SBと呼ぶ)を用いた。陽極酸化処理した各試験片を8.0 wt%のSB溶液に浸漬させ、SBを担持させた。浸漬時間は30分、溶液pHは7とし、SB溶液へ浸漬した後に試験片を自然乾燥させた。比較のため、SBを担持していない試験片を作製した。ナノ孔への担持量は担持前後の質量から算出した。さらにエポキシ樹脂をコート(膜厚25 μm)した。

さらに、陽極酸化皮膜を25℃、5 wt%のリン酸水溶液中で浸漬時間を変化させ、ポアワイドニング処理を行った。これにSBを担持させ、エポキシ樹脂をコートし、試験片とした。

Table 1. Condition of anodized treatment for aluminum

Solution	10 wt.% H ₂ SO ₄ aq
Temperature	25°C
Voltage	10-20 V
Time	10-80 min

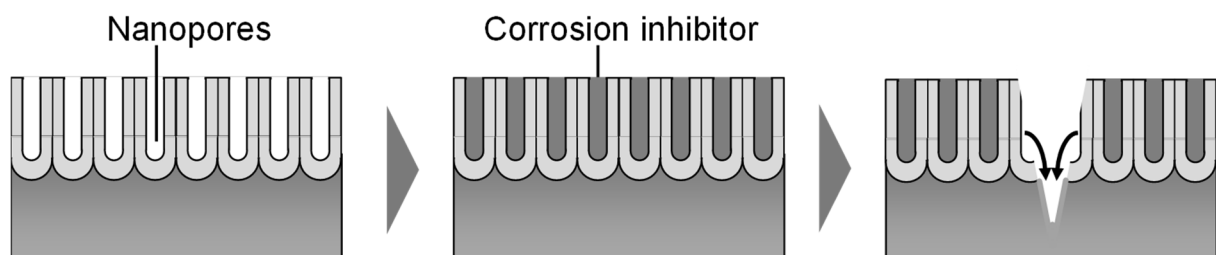


Fig.1. Concept of self-healing corrosion protective treatment for aluminum

2. 2 耐食性の評価

耐食性の評価方法として、作製した試験片に対し、基材素地に達する欠陥を付与し、腐食液に浸漬させ、電気化学インピーダンス法によって分極抵抗を求めた。電気化学インピーダンス測定装置はポテンシostatおよび周波数応答解析装置を用いた (Fig. 2)。試験片に±10 mVの交流を0.05~20,000 Hzの範囲で変化させて、そのインピーダンスおよび位相差を測定し、低周波数域および高周波数域で測定されたインピーダンスの差を分極抵抗 (腐食に対する抵抗) として評価した。腐食液は3.5 wt.% NaCl水溶液を用いた。腐食液の温度を35°Cに保持し、空気飽和を行った。測定は1回目を浸漬5分後に行い、2回目以降を試験開始から1時間毎に24時間まで測定した。

各条件で陽極酸化処理した試験片の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察およびEDS分析を行った。さらに、自己修復メカニズムについては陽極酸化皮膜表面における修復剤の吸脱着挙動が大きく関与しており、陽極酸化皮膜のゼータ電位を測定することで、吸脱着挙動について解析を行った。

3. 研究結果

3. 1 陽極酸化皮膜の状態

Fig. 3 に各種の条件で陽極酸化処理したアルミニウムの陽極酸化皮膜表面の SEM 写真を示す。10 V-80 min の試験片についてはナノ孔の大きさが不均一であり、平滑な皮膜が観察されなかった。これは印加電圧が不十分であり、皮膜の成長が十分に行われなかったためであると考えられる。12 V-60 min、14 V-40 min、16 V-20 min、18 V-10 min の試験片はほぼ均一なナノ孔が観察され、処理電圧の上昇とともに孔径が小さくなることがわかった。

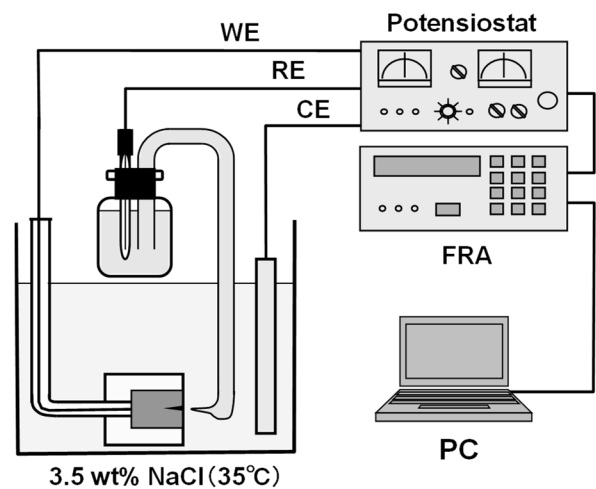


Fig. 2. Set-up of electrochemical measurement system

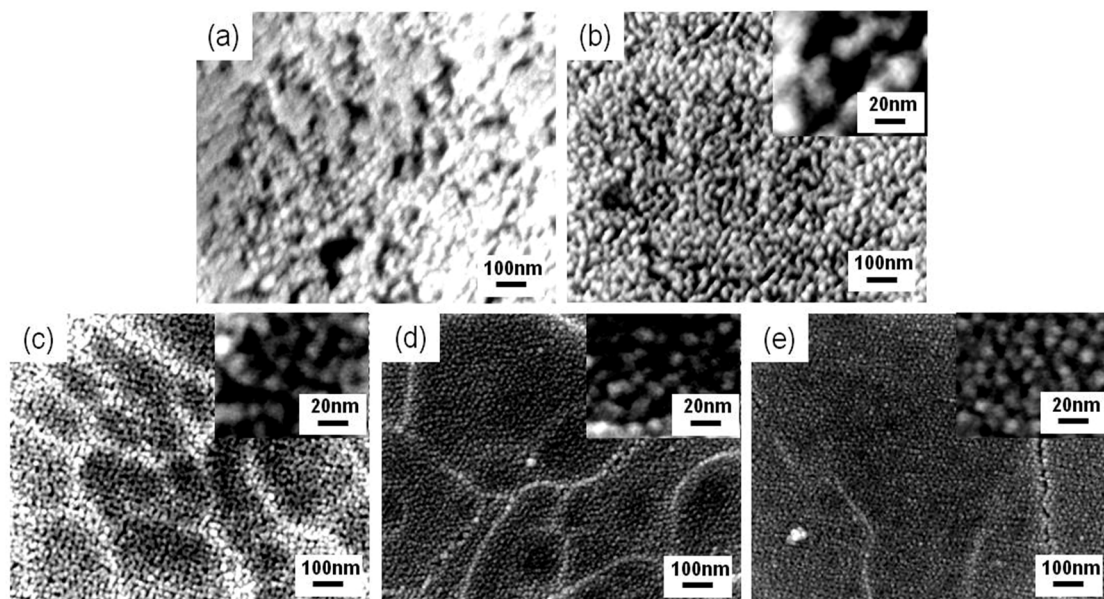


Fig. 3. SEM images of the surface of anodized aluminum. Anodized conditions are (a) 10 V-80 min, (b) 12 V-60 min, (c) 14 V-40 min, (d) 16 V-20 min and (e) 18 V-10 min

次に、作製した各種の陽極酸化皮膜にSBを担持させた。担持量の測定結果を Fig. 4 に示す。測定の結果、12 V-60 min で処理したときの試料が最も担持量が多かった。これは孔径が最も大きかったため、担持量もそれに比例して増加したと考えられる。14~18 V で処理したときの試験片はいずれも同程度の値を示した。また、陽極酸化処理を施していない試験片も微量に質量が増加していることから、ナノ孔内部だけでなく表面にもわずかにSBが吸着していると考えられる。

3. 2 各種試験片の耐食性

各試験片に欠陥を付与させ、腐食液に浸漬させた

際の、分極抵抗の経時変化を Fig. 5 に示す。SBを担持させたものは+SBと表記している。24時間後における分極抵抗を比較するとSBを担持した試験片は、SBを担持していない試験片(12 V-60 min)よりも高い値を示した。中でも、12 V-60 min+SBの試験片が最も高い抵抗値を示した。このことから、SBを担持させることによって自己修復機能が発現することがわかった。24時間後の分極抵抗は孔径の大きいものほど、高い値を示していることから、孔径を変化させることによりSBの担持量及び溶出量が変わり、自己修復機能もそれによって変化したと考えられる。

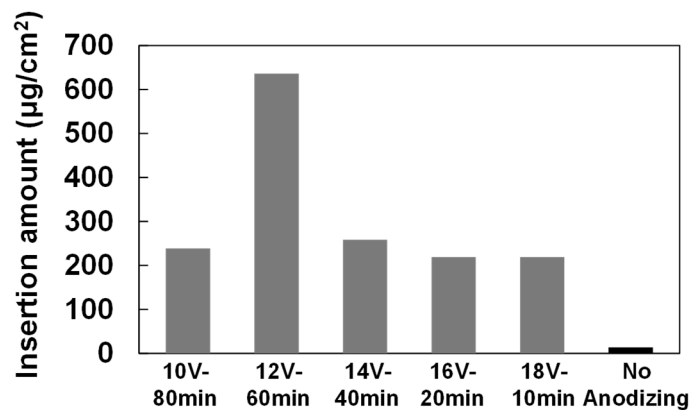


Fig. 4. Insertion amount of corrosion inhibitor in nanpores of various anodized aluminums

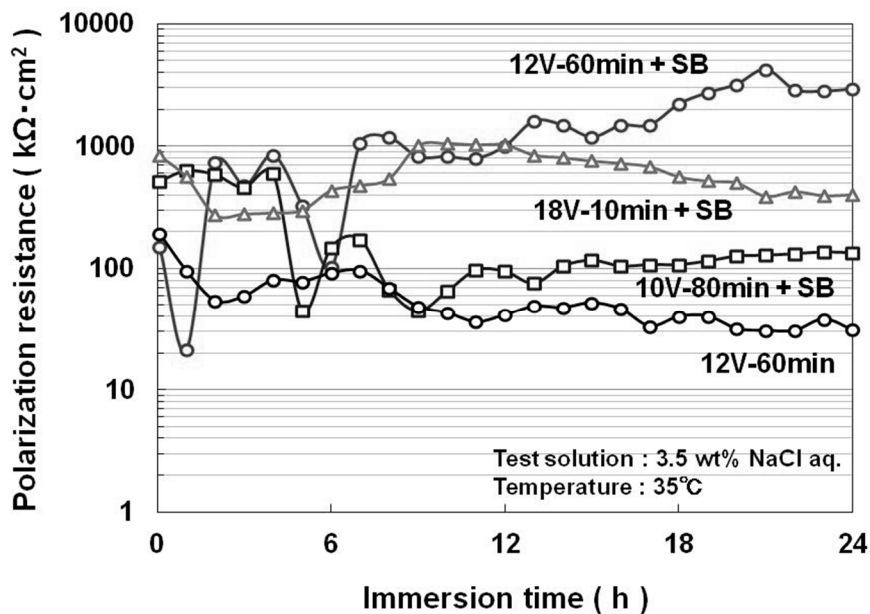


Fig. 5. Polarization resistance of various scratched specimens

Fig. 6に腐食試験終了後の試験片の欠陥部のSEM画像を示す。試験前の試験片はスクラッチの際に生じた縦線が観察された。腐食試験後の12 V-60 minの試験片ではスクラッチ線がなくなっており、腐食が進行していた。一方、腐食試験後の12 V-60 min+SBの試験片はスクラッチ線が確認された。これは、傷部に保護皮膜が形成され、この皮膜によって腐食の進行を防ぐことができたためと考えられる。

Fig. 7に腐食試験後の欠陥部のEDS分析結果を示す。12 V-60 minの試験片では腐食の原因とされるCl元素のピークが多く検出された。一方、12 V-60 min+SBの試験片では12 V-60 minと比較してCとOの元素のピークが多く検出され、Clのピークが少ないことがわかった。これにより、12 V-60 min+SBの試験片ではCとOで主に構成された保護皮膜が形成されていることが明らかとなった。

3.3 自己修復メカニズム

自己修復メカニズムには陽極酸化皮膜表面における修復剤の吸脱着挙動が大きく関与しており、陽極酸化皮膜および修復剤のゼータ電位を測定することで、吸脱着挙動について解析を行った。**Fig. 8**に陽極酸化皮膜の各pHにおけるゼータ電位を示す。pHが4~6のときは一定の正の電位を保っているが、それ以降は急激に低下し、pH9付近で負の電位を示した。それ以降も負の電位を保ったままであった。

自己修復のメカニズム図を**Fig. 9**に示す。欠陥部周辺のカソード反応により水酸化物イオンの増加し、それによってpHが上昇する。このとき、陽極酸化皮膜表面が負の電荷を帯びる。一方、安息香酸イオンの末端基も負であるため、陽極酸化皮膜-安息香酸イオン間で反発作用が働き、脱着が起き、それが欠陥部に拡散し、保護皮膜を形成したと考えられる。

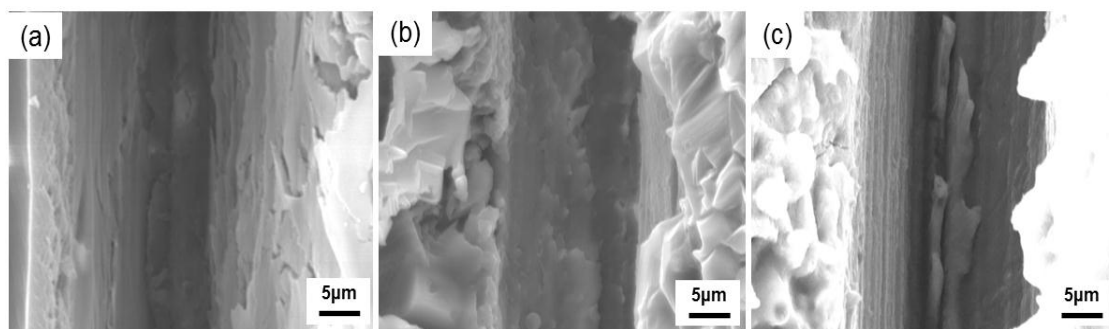


Fig. 6. SEM images of scratched part of (a) 12 V-60 min + SB specimen before corrosion test, (b) 12 V-60 min + SB specimen after corrosion test, and (c) 12 V-60 min specimen after corrosion test

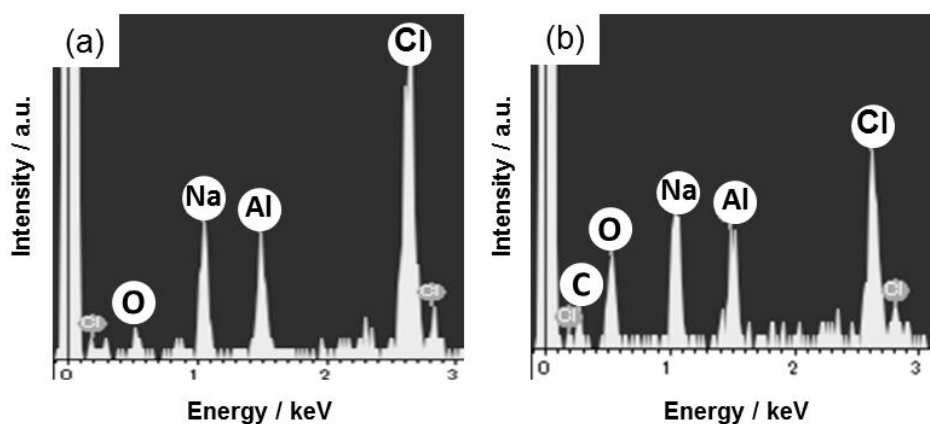


Fig. 7. EDS analysis of scratched portion of (a) 12 V-60 min + SB specimen after corrosion test, and (b) 12 V-60 min specimen after corrosion test

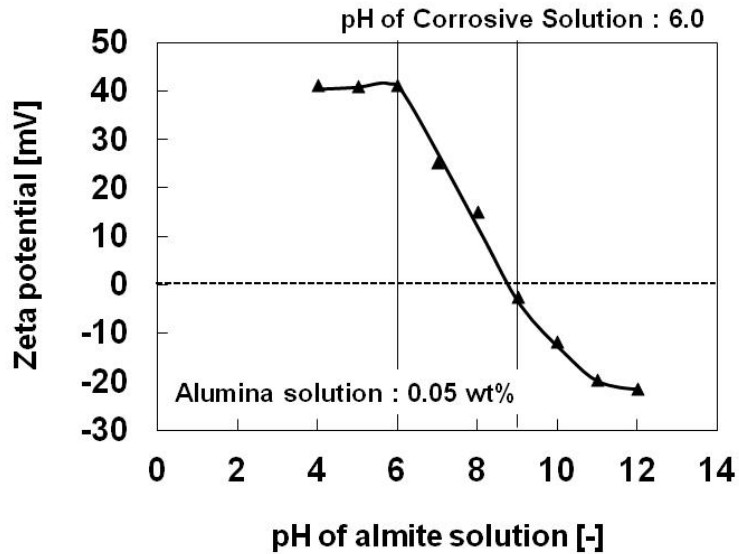


Fig. 8. Zeta potential of anodized aluminum

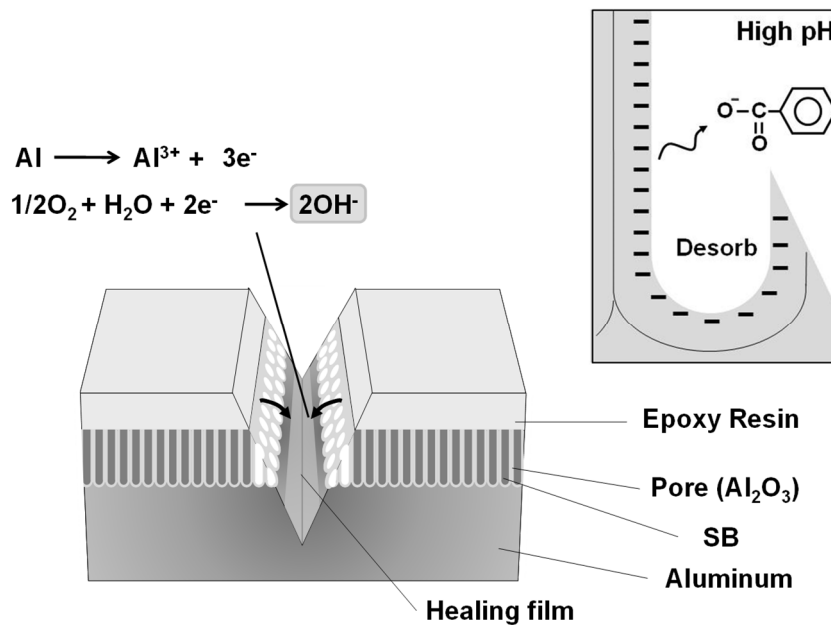


Fig. 9. Self-healing mechanism of anodized aluminum inserted corrosion inhibitor in nanopores

3. 4 孔径の拡大効果

陽極酸化皮膜を 25℃、5 wt% のリン酸水溶液中で浸漬時間を変化させ、ポアワイドニング処理を行った。

Fig. 10 に質量試験の結果を示す。ポアワイドニング時間を長くすることで、SB の担持量が増加し、12 分で最大となり、それ以上では減少した。

Fig. 11 にポアワイドニング時間を変更し、SB を担持させた試験片の分極抵抗の経時変化を示す。未処理の試験片の分極抵抗は浸漬直後すぐに上昇したのち

一定の値を示した。12 分処理の試験片の分極抵抗は浸漬直後から高い値を示し、24 時間後も高い値を示した。20 分処理の試験片の分極抵抗は 14 時間後まで値が変動しながら上昇したが、24 時間後も、未処理の試験片より低い値を示した。また、20 分処理の試験片と未処理の試験片の SB の担持量が同程度であるにもかかわらず (Fig. 10)、分極抵抗が低い値を示したのは、ポアワイドニング時の陽極酸化皮膜の剥離によるものだと考えられる。

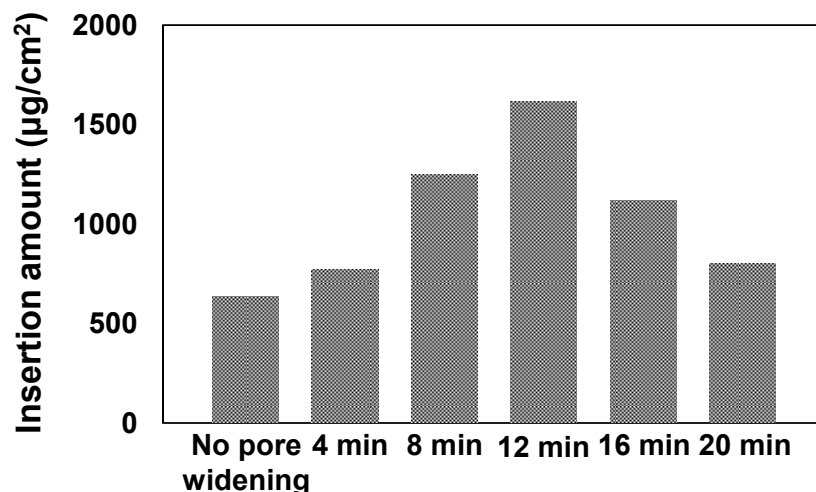


Fig. 10. Insertion amount of corrosion inhibitor in nanopores of various anodized aluminums by pore widening treatment

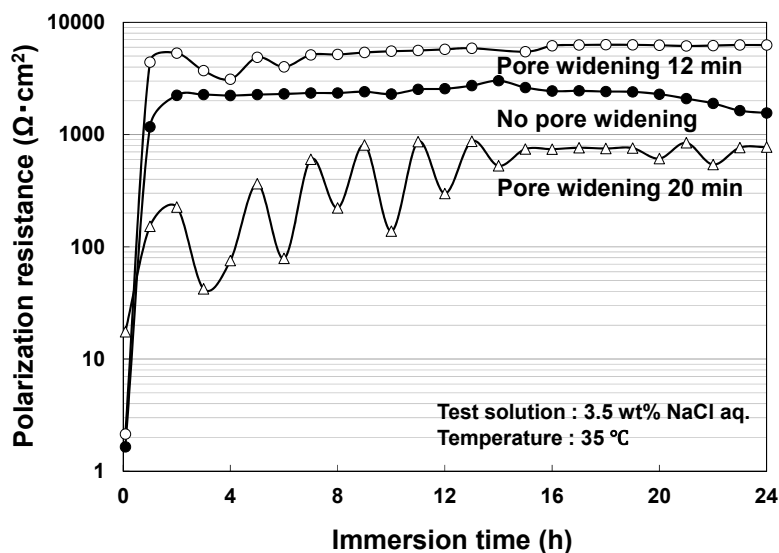


Fig. 11. Polarization resistance of various scratched specimens by pore widening treatment

4. まとめ

陽極酸化処理時に電圧を変化させた結果、12 V 以上でほぼ均一なナノ孔が形成され、電圧の上昇とともに孔径が小さくなることがわかった。作製した各種の陽極酸化皮膜に腐食抑制剤を担持させたところ 12 V、60 分で処理したときの試験片への担持量が最も多かった。作製した試験片に欠陥を付与し、腐食液中で分極抵抗を測定したところ、12 V、60 分の試験片が最も高い値を示し、自己修復機能が発現した。自己修復メカニズムについては陽極酸化皮膜のゼータ電位を測定し

たところ、pH が低い場合、正の電位を示したが、pH9 以上で負の電位を示した。腐食の発生により欠陥部周辺のカソード反応により水酸化物イオンの増加し、それによって pH が上昇する。これによって、陽極酸化皮膜が負の電荷を帯び、末端基も負である安息香酸が脱着し、それが欠陥部に拡散し、保護皮膜を形成したと考えられる。さらに、陽極酸化皮膜ポアワイドニング処理により、腐食抑制剤の担持量を増加し、分極抵抗の上昇、すなわち自己修復機能の向上が確認された。

5. 今後の課題

陽極酸化皮膜に腐食抑制剤を担持することにより、アルミニウム表面の耐食性が向上し、自己修復性を示すことが明らかとなった。今後の課題として、担持量の増加方法の検討、腐食抑制剤の選定が必要と考えられる。さらに、自己修復性の制御においては、陽極酸化皮膜に吸着した腐食抑制剤の吸脱着の制御が重要と思われる。これを実現するためには陽極酸化皮膜の表面処理により、官能基の付与やナノ材料の適用が適していると考えられる。

6. 謝辞

本研究は、財団法人ソルト・サイエンス研究財団(助

成番号 1420)の研究助成によってなされた。

7. 文献

- (1) 日本アルミニウム協会:アルミニウムハンドブック第6版 (2001)
- (2) A. Yabuki, R. Kaneda, *Materials and Corrosion*, 60(6), 444-449 (2009)
- (3) A. Yabuki, W. Urushihara, J. Kinugasa, K. Sugano, *Materials and Corrosion*, 62(10), 907-912 (2011)
- (4) A. Yabuki, M. Sakai, *Corrosion Science*, 53(2), 829-833 (2011)
- (5) A. Yabuki, A. Kawashima, I.W. Fathona, *Corrosion Science*, 85, 141-146 (2014)

Self-Healing Corrosion Protective Treatment of Aluminum for Seawater Heat Exchangers

Akihiro Yabuki

Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Summary

Aluminum is used in heat exchangers in various fields, because of the high specific strength and the high heat conduction, and the use in seawater is required. The surface of aluminum is oxidized in the air, and it is effective to prevent corrosion. The oxide film can be thick by electrochemical anodizing. Anodized oxide film has anti-corrosion property and high hardness, however, when aluminum substrate is exposed corrosive environment by defect of the film, corrosion proceeds. In order to prevent the corrosion, self-healing corrosion protective treatment is useful. Anodized oxide film has a lot of nanopores in the perpendicular direction to aluminum surface. The anodized oxide film with self-healing property is developed by insertion of healing agent in the nanopores.

In the present research, anodizing of aluminum as surface treatment was conducted to generate nanopores, and corrosion inhibitor as healing agent was inserted in the nanopores, and then anti-corrosion property was evaluated. Pure aluminum was used as a specimen, and the pore size was controlled by changing the voltage to 10-20 V. Then a sodium benzoate as corrosion inhibitor was inserted in the nanopores, and epoxy coating was applied. In order to increase the amount of corrosion inhibitor in the nanopores, the pore widening treatment of anodized aluminum was conducted. To evaluate self-healing property of the treatment, a scratch exposing substrate was generated on specimen, then polarization resistance of the specimen in corrosive solution was measured by electrochemical impedance method for 24 h.

The following results were obtained. The anodized oxide film was generated by applying voltage. Uniform nanopores were generated at 12 V or higher, and it was found that pore size decreased with increasing the voltage. Corrosion inhibitor was inserted in the nanopores. A scratch was given to specimen, and polarization resistance was measured in corrosive solution. Specimen prepared at 12 V for 60 minutes showed the highest resistance. Zeta potential of anodized film was measured for the mechanism of self-healing. The positive potential was indicated at low pH, and the potential was indicated negative at higher pH than 9. Hydroxide ion is generated around the defective part by cathodic reaction of corrosion, and pH increase. Anodized oxide film is negatively charged by pH increasing, then corrosion inhibitor is desorbed, and it diffused to defective part, resulting in the formation of healing film. Amount of corrosion inhibitor in nanopores increased by pore widening treatment, and the polarization resistance increased. Thus, the improvement of a self-healing property of anodized oxide film was confirmed.