

## 塩にフレンドリーな高耐食性 Al 合金の作製

菊地 竜也

北海道大学大学院工学研究院

**概要** アルミニウムは、鉄鋼材料とともに幅広い分野に利用される重要な金属材料である。しかし、アルミニウムは海水などの「塩」に弱い欠点を持ち、塩が存在する環境において容易に腐食してしまう。このような腐食を抑制するためには、アルミニウム最表面において生じる「塩との接触」や「塩との化学反応」をいかに抑制するか、そのために化学的安定性の高い表面をいかに構築するか、考慮しなければならない。本研究においては、申請者が見いだした新規な電解質である「エチドロン酸」を用いて実用アルミニウム合金をアノード酸化することにより、高い耐食性をもつアルマイト(ポーラス型アノード酸化皮膜)形成アルミニウム合金を開発することを試みた。

微量の Fe および Si を含む A1050 アルミニウム合金および Al-Mg 合金である A5052 アルミニウム合金を用いてエチドロン酸アノード酸化を行うと、高電圧が誘起されて底部バリアー層の厚いアルマイトが生成した。また、これらの試料を沸騰超純水中に浸漬すると、水和反応によってアルマイト中の細孔が消失し、封孔処理が達成できた。一方、Al-Zn-Mg 合金である A7075 アルミニウム合金の場合には、さらに高いアノード酸化電圧が誘起され、これに伴ってプラズマ発光とアルミナの結晶化が生じるプラズマ電解酸化(PEO)皮膜が生成した。結晶性アルミナからなる PEO 皮膜は水和反応が生じず、封孔処理を施すことは困難であった。

アルマイト形成試料を海水模擬 NaCl 水溶液中に浸漬して耐食性を評価すると、A1050 アルミニウム合金においては、従来の硫酸アルマイトに比べて耐食性の高いアルマイトを形成することに成功した。一方、A5052 アルミニウム合金の場合には、硫酸アルマイトとそれほど大きな変化は無かった。これは、合金元素添加量の多さに由来するものと考えられた。A7075 アルミニウム合金においては、PEO 皮膜の形成によって腐食電流が大幅に低下することがわかった。

以上の研究結果より、新規な電解質化学種であるエチドロン酸を用いて実用アルミニウム合金をアノード酸化すると、比較的合金元素添加量の少ない場合に、耐食性に優れたアルマイト被覆アルミニウム合金を作製できることを明らかにした。

### 1. 研究目的

アルミニウムは、鉄鋼材料とともに幅広い分野に利用される重要な金属材料である。特に近年、軽量で比強度が高く、リサイクル性に優れた特性が注目されており、自動車や電車、航空機などの輸送機械から、パソコンやスマートフォンといった家電機器、飲料缶など、さまざまな分野でアルミニウムの需要が拡大しつつある。一方、アルミニウムは海水などの「塩」に弱い欠点を持ち、塩が存在する環境において容易に腐食してしまう。このアルミニウムの腐食

現象は、熱力学・電気化学(すなわち、自然の摂理)に基づくため、腐食を完全に避けることは困難である。一方、アルミニウム材料になんらかの工夫を施すことにより、腐食に至る過程の時間を大幅に長くすることができれば、腐食を最大限に抑制できる。腐食を抑制するための工夫として、(1)素地金属に合金元素の添加を行う方法、および(2)表面に腐食を抑制するコーティング層を形成する手法が考えられる。(1)の合金元素を添加する方法は、耐食性のみならずアルミニウム素地の機械的特性(強度や硬さ)に

も強い影響を与えるため、耐食性向上の観点からは(2)の「表面処理」を選択することが一般的である。

表面処理を用いて高い耐食性をもつ革新的なアルミニウム材料を創製するためには、アルミニウム最表面において生じる「塩との接触」「塩との化学反応」をいかに抑制するか、そのために化学的安定性の高い表面をいかに構築するか、考慮しなければならない。従来の国内外の研究によって、アルミニウムおよびその合金の腐食メカニズムは相当明らかになっている。どのような電気化学反応が生じ、どのように腐食が進展していくのか、これまでの知見からかなり明確になってきている。一方、腐食のメカニズムが深く理解されつつあることとは対照的に、腐食を防ぐ技術の創出と革新は大きく遅れていると言わざるを得ない。(1)アルミニウムに対して親和性が高く、(2)化学的に安定で、(3)人間・環境に対しても安全で、(4)高いバリア性をもつ、革新的な表面を形成する研究開発を遂行しなければ、塩に強いアルミニウム材料を開発することはできない。高耐食性アルミニウム材料を開発するためには、アルミニウム表面のナノ構造を電気化学的な理論に基づいて設計し、新規な発想に基づいた表面を構築することが極めて重要である。

アルミニウムのアノード酸化(陽極酸化)によるポーラス型アノード酸化皮膜(アルマイト)の形成は、アルミニウムの腐食を抑制するために極めて重要な工業プロセスである。図1はポーラス型アノード酸化皮膜の模式図を示している<sup>(1-2)</sup>。アルミニウムを酸性および塩基性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、ナノスケールの細孔が垂直に配列した酸化アルミニウムの皮膜が生成し、これをアルマイトとよぶ。アルマイトは、底部の薄くて緻密なバリアー層と上部のポーラス層の2層構造をもち、アノード酸化時間の増大とともにポーラス層が厚くなるが、バリアー層の厚さは変化しない。図1より、アルミニウムの素地を外界から隔てて守っているのは、底部の薄いバリアー層のみであることがわかる。そのため、工業的なアルマイトの利用においては、上部のポーラス層の細孔を充填する「封孔処理」を行うことにより、耐食性のさらなる向上が図られている。しかしながら、いずれにしてもアルミニウム素地を最終的に保護する領域がバリアー層であることには変わりはないので、いかに厚くて緻密なバリアー層を形成するかが、アルミニウムの耐食性の観点から極めて重要である。従来、工業

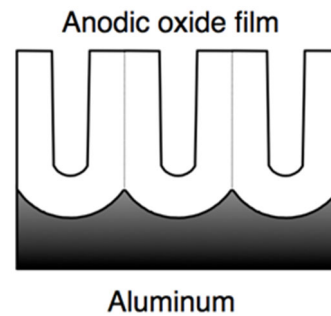


Figure 1. Schematic model of “almitite” on aluminum fabricated by anodizing aluminum.

的に幅広く用いられている硫酸ポーラス皮膜の場合には、バリアー層の厚さは高々20-25 nm程度であり、極めて薄い。より厚くて耐食性に優れたバリアー層を形成することができれば、アルミニウムの耐食性を格段に向上できるものと期待される。

報告者はこれまでの研究において、新規な電解質化学種である「エチドロン酸」を用いたアルミニウムのアノード酸化により、厚いバリアー層をもつアルマイトを形成し、このアルマイト被覆アルミニウム材料が非常に高い耐食性をもつことを見出した<sup>(3-6)</sup>。一方、これらの基礎研究は、高純度アルミニウム板を用いて得られた結果である。この革新的アルマイト形成法を実用的なアルミニウム合金に本手法を適用することができれば、我が国の社会基盤の安心・安全に寄与するメンテナンスフリー・持続可能な高耐食性アルミニウム材料の開発を実現することができる。本助成研究においては、純アルミニウムおよび各種アルミニウム合金をエチドロン酸水溶液中に浸漬してアノード酸化したさいのアノード酸化挙動を詳細に検討し、耐食性に富む新しいアルミニウム合金を開発することに挑んだ。なお、本研究の主要な成果は、アメリカ電気化学会のオフィシャルジャーナルである Journal of The Electrochemical Society に掲載されている<sup>(7)</sup>。

## 2. 研究方法

工業的によく利用される3種類のアルミニウム合金を試料として用いた(表1)。A1050アルミニウム合金は微量のFeおよびSiを含むもの、A5052アルミニウム合金はAl-Mg合金、A7075アルミニウム合金はAl-Zn-Mg合金である。また、比較のために高純度アルミニウム試料も用いた。これらのアルミニウム試料をエタノール中に浸漬して10 min超音波洗浄を行ったのち、(1)333 Kの2.5 M

**Table 1.** Chemical compositions (wt%) of the three aluminum alloys, A1050, A5052, and A7075.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	V	Al
A1050	0.11	0.32	0.02	—	—	—	0.02	0.01	bal.
A5052	0.09	0.24	0.01	—	2.57	0.01	0.18	0.03	bal.
A7075	0.09	0.34	1.40	0.03	2.69	5.47	0.08	0.20	bal.

NaOH 水溶液中に浸漬して化学研磨, および(2)室温の 4.0 M HNO<sub>3</sub> 水溶液中に浸漬してデスマット処理を行うことにより, 前処理を行った。

前処理したアルミニウム試料を 0.2 M エチドロン酸水溶液中に浸漬したのち, 水溶液温度 293 K, 電流密度 10-250 Am<sup>-2</sup> の条件で定電流アノード酸化を 120 min まで行うことにより, アルマイトの形成を試みた。アノード酸化においては, 一般的な工業用のアルマイトと比較するために, 0.3 M 硫酸を用いた試料も作製した。アノード酸化ののち, 試料を沸騰した超純水中に 10-240 min 浸漬して封孔処理を施した。

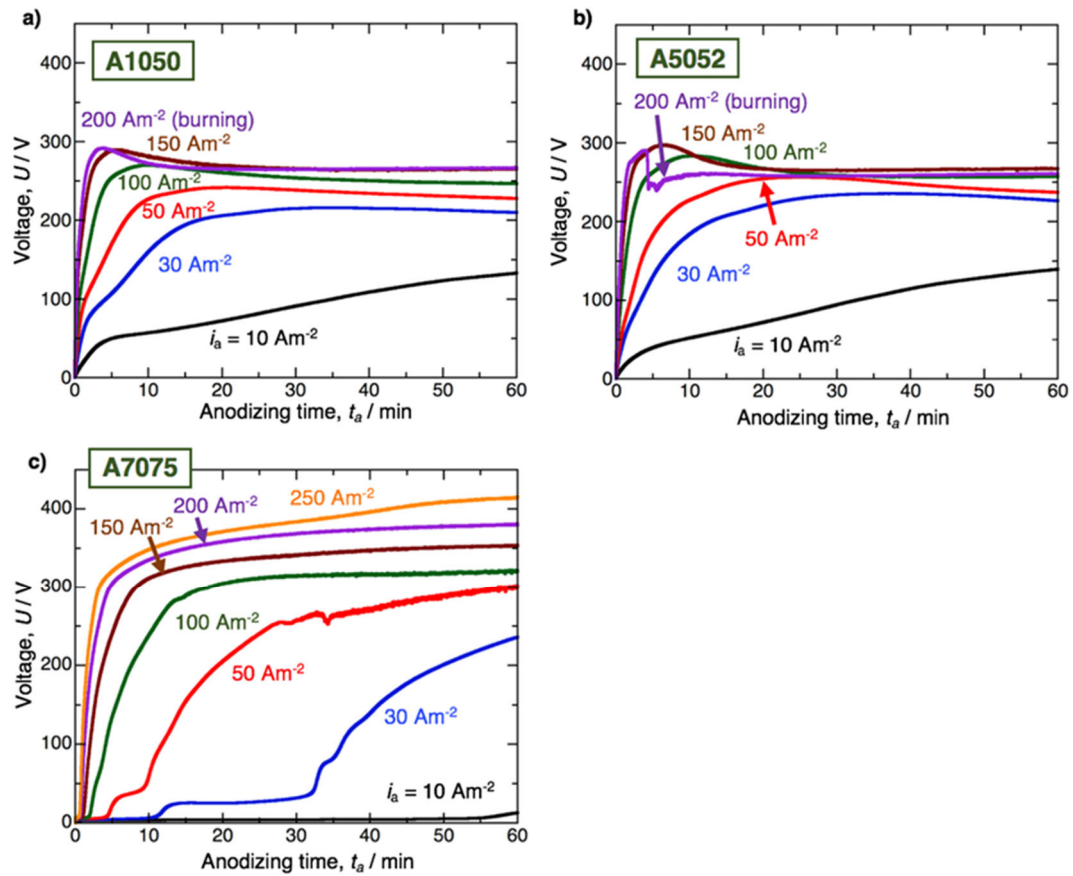
アノード酸化試料を, 海水を模擬した 3.5 wt% NaCl 水溶液中(298 K)に浸漬したのち, 走査速度 1 mVs<sup>-1</sup> の条件で分極曲線を測定することにより, アルマイト形成アルミニウム試料の耐食性を評価した。分極曲線の測定においては, 参照電極として飽和 KCl-Ag/AgCl 電極, 対極として Pt 板を用い, 電気化学セルをファラデーゲージに保持して測定を行った。また, アルミニウム試料を水溶液に浸漬したのち, 自然浸漬電位が安定する時間, 少なくとも 60 min 以上を経てから分極曲線の測定を行った。

それぞれの過程における試料のナノ構造を, 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F, JEOL, Japan) により観察した。破断面の観察においては, アノード酸化試料を機械的に 90 度曲げ, 露出した破断面を観察した。SEM 観察の前に, マグネトロンスパッタ法を用いて試料表面に導電性 Pt 層をコーティングした。また, 走査型透過電子顕微鏡 (STEM, Titan<sup>3</sup> G2 60-300, FEI, USA) を用いた高倍率電子顕微鏡観察を行った。STEM 観察においては, ウルトラムикроーム (PT-X, Boeckeler Instruments, USA) およびダイヤモンドナイフ (10390SU-3.0mm-45°, NACC, USA) を用いた超薄切片作製法により, 試料を薄膜化した。試料の元素濃度分析は, エネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) および電界放射型電子プローブ微小分析 (FE-EPMA, JXA-8530F, JEOL) により行った。

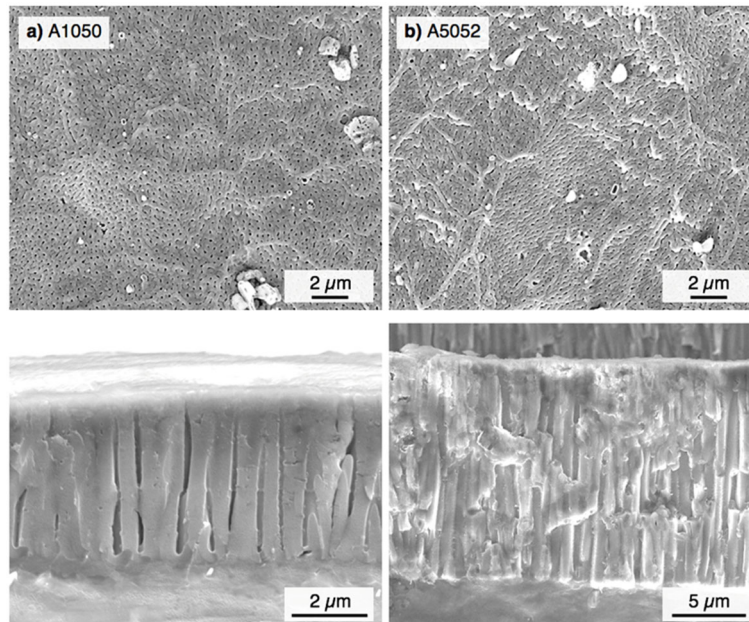
### 3. 研究結果および考察

図 2 は, A1050, A5052 および A7075 アルミニウム合金を 293 K の 0.2 M エチドロン酸水溶液中に浸漬して 10-250 Am<sup>-2</sup> の定電流アノード酸化を 60 min 行った際の電圧-時間曲線を示している。A1050 アルミニウム合金においては, 電流密度の増大とともに電圧が増大し, 150-200 Am<sup>-2</sup> の定電流アノード酸化によって 270 V 程度の極めて高い定常電圧が測定された。これは, アルマイト底部に存在するバリアー層がかなり厚いことを示しており, 一般的な工業用アルマイトとして用いられる硫酸アルマイトやシュウ酸アルマイトに比べて 5~10 倍程度大きいものである。また, 高電流密度における電圧時間曲線の形状は, (1)直線的な増大, (2)極大値, (3)わずかな減少と定常値からなる, 典型的なアルマイト生成下のものであった。このアノード酸化挙動は, A5052 アルミニウム合金においても見られた。一方, A7075 アルミニウム合金をアノード酸化すると, 初期の直線的な電圧の増大ののち, ゆっくりとではあるが電圧が増大し続ける傾向が見られた。これによって, 電流密度が 100 Am<sup>-2</sup> 以上の場合には, 300 V~400 V の極めて高いアノード酸化電圧が測定された。アノード酸化中のアルミニウム試料を目視観察すると, アルミニウム表面で多数のプラズマ発光が生じていることがわかった。

図 3 は, A1050 および A5052 アルミニウム合金をアノード酸化した際の表面および破断面 SEM 写真を示している。いずれのアノード酸化試料表面においても, ナノメートルスケールの細孔が無数に観察されており, 破断面には酸化物表面からアルミニウム素地に垂直配列した細孔の形成が認められる。すなわち, ポーラス型アノード酸化皮膜であるアルマイトが形成していることがわかる。試料表面には, マイクロメートルスケールの白い析出物が観察されるが, これらはアルミニウム合金素地に含まれる合金元素からなる不溶性の金属間化合物が表面に露出したものである。



**Figure 2.** Changes in voltage,  $U$ , with time,  $t_a$ , during anodizing of a) A1050, b) A5052, and c) A7075 alloys in a 0.2 M etidronic acid solution at 293 K and various current densities of 10-250  $\text{Am}^{-2}$  for 60 min.



**Figure 3.** SEM images of the surface (upper) and the fracture cross-section (lower) of the aluminum specimens anodized in etidronic acid for 60 min. The specimens were anodized under the highest current density condition without oxide burning; a) A1050 at 150  $\text{Am}^{-2}$  and b) A5052 at 150  $\text{Am}^{-2}$ .



図4は、A7075 アルミニウム合金を用いて同様のアノード酸化を行った試料の表面および破断面 SEM 写真を示している。図3と同様、アノード酸化試料表面には無数の細孔の生成が観察されるが、それらの細孔の直径は図3の場合に比べてかなり大きく、マイクロメートルスケールのももかなりある。また、表面・破断面 SEM 写真を対比させつつよく観察すると、表面に見える細孔はアルマイト特有の垂直配列した細孔ではなく、球状の空壁が規則性無くランダムに形成された酸化物薄膜であることがわかった。アノード酸化における無数のプラズマ発光とこれらの電子顕微鏡観察結果より、A7075 アルミニウム合金をエチドロン酸水溶液中でアノード酸化すると、プラズマ電解酸化 (PEO) 皮膜が生成していることがわかった。生成した PEO 皮膜を高倍率 STEM 観察すると、結晶性の  $\gamma$  アルミナとアモルファスのアルミナが混在した複合皮膜であることが明らかになった。このような PEO 皮膜は、初期のアノード酸化によって緻密なバリアー皮膜が生成したのち、300 V 以

上の極めて高い電圧が誘起されてプラズマ発光が生じ、アモルファスのアルミナの一部が熱によって結晶化したために生じたものと考えられた。PEO 皮膜はアルマイトのように厚い皮膜の形成には向かないが、硬い耐食性に優れた皮膜として有望であると考えられた。

図5は、アノード酸化した A1050, A5052 および A7075 アルミニウム合金を樹脂埋め・研磨したのち、FE-EPMA を用いて縦断面を観察するとともに、Al および O の元素濃度マッピングを測定したものである。アルマイトが生成する A1050 および A5052 においては、金属間化合物が存在する領域においてアルマイトがやや薄かったり、空壁が生じたりしているものの、総じて均一な厚さのアルマイトがアルミニウム合金上に生成している様子が観察される。A7075 アルミニウム合金に生成する PEO 皮膜はアルマイトに比べて空壁率がかなり大きいように見受けられるが、こちらも比較的均一な皮膜がアルミニウム合金上に生成していることがわかる。

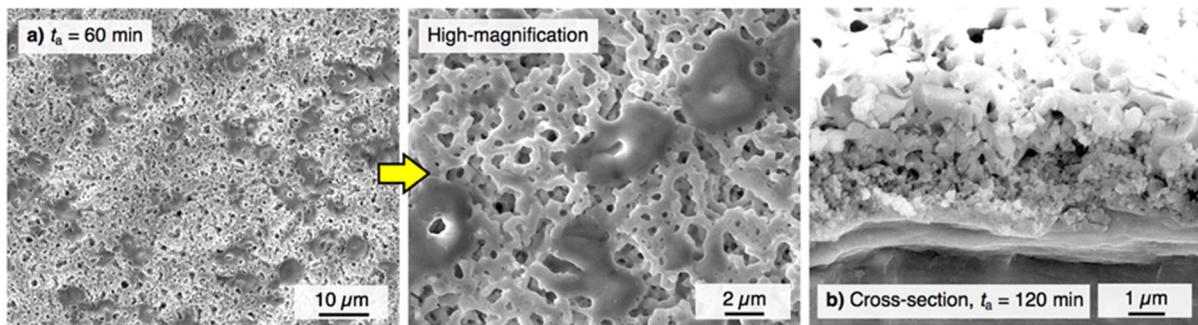


Figure 4. SEM images of the surface and cross-section of the A7075 alloy anodized in etidronic acid at  $250 \text{ Am}^{-2}$  for a) 60 min and b) 120 min.

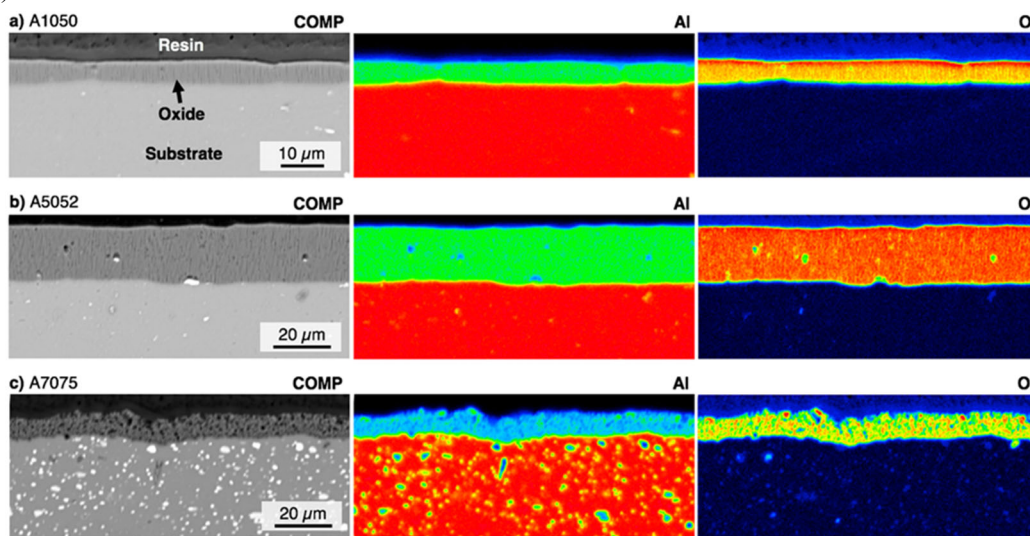
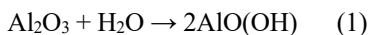


Figure 5. SEM images and the corresponding elemental distribution maps of the vertical cross-section of the a) A1050, b) A5052, and c) A7075 alloys after anodizing in etidronic acid.

図6は、アノード酸化したA1050, A5052 および A7075 アルミニウム合金を沸騰超純水中に 240 min 浸漬した際の、試料の表面 SEM 写真を示している。A1050 および A5052 アルミニウム合金においては、以下の化学反応式によって薄片状の水和酸化物が生成し、アルマイトの細孔が完全に消失することにより、封孔処理が達成できていることが明らかである。



一方、A7075 アルミニウム合金を沸騰超純水中に浸漬しても、その表面形態にほとんど変化が無く、PEO 皮膜のマイクロスケール空孔は封孔されないことがわかった。これは、PEO 皮膜表面に結晶性のアルミナが多数生成しているため、(1)式の水和反応が生じなかったためと考えられる。

図7は、化学研磨試料、アノード酸化試料および封孔処理試料を3.5 wt% NaCl 水溶液中(298 K)に浸漬したのち、走査速度  $1 \text{ mVs}^{-1}$  の条件で分極曲線を測定したものである。図中、CP は化学研磨試料、Etidronic はエチドロン酸を用いてアノード酸化した試料、Etidronic; pore-sealing は封孔処理を施した試料を示しており、比較のために、従来の硫酸アルマイトの実験結果も示している (Sulfuric は硫酸アルマイト形成試料、Sulfuric; pore-sealing は硫酸アルマイト形成後に封孔した試料)。A1050 アルミニウム合金においては、エチドロン酸アルマイトの腐食電流は硫酸アルマイトのものよりもかなり低く、

耐食性の高いアルマイトを形成できていることが明らかである。一方、A5052 アルミニウム合金の場合には、封孔処理を施したエチドロン酸アルマイト形成試料の電流密度が低いものの、硫酸アルマイトの場合とそれほど大きな変化は無いことがわかる。A1050 と A5052 との違いは、A1050 が比較的合金元素量の少ないアルミニウム合金であるのに対して、A5052 はかなり合金元素添加量が多く、アルマイト中に微小な欠陥部が多数形成されているためと考えられる。A7075 アルミニウム合金においては、PEO 皮膜の形成によって腐食電流が大幅に低下したものの、沸騰超純水浸漬によっては水和反応が生じなかったため、耐食性にはほとんど変化が生じなかった。以上の実験結果より、比較的合金元素添加量の少ない実用アルミニウム合金を用いてエチドロン酸アノード酸化を行うことにより、耐食性に優れたアルミニウム合金を作製することに成功した。

#### 4. 研究のまとめと今後の課題

新規な電解質であるエチドロン酸を用いたアルミニウムをアノード酸化することにより、塩化物水溶液環境において高い耐食性をもつアルミニウム材料の開発に成功した。一方、合金元素添加量が比較的多い一部のアルミニウム合金の場合には、あまり耐食性の向上は見られなかった。これは、金属間化合物の存在が皮膜の欠陥部形成を誘起しているためであると予想されるため、これら表面に露出している金属間化合物をアノード酸化前に取り除くことにより、耐食性を高めうることが期待できる。引き続き「塩に強い」アルミニウム材料の開発に取り組んでいきたいと考えている。

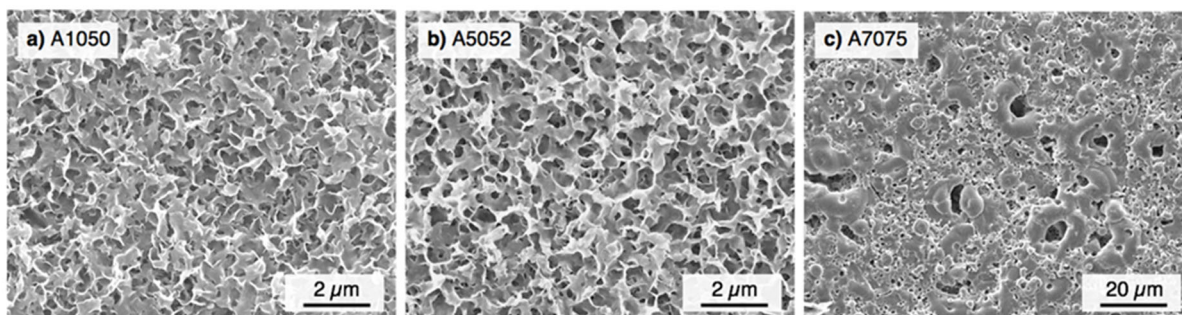
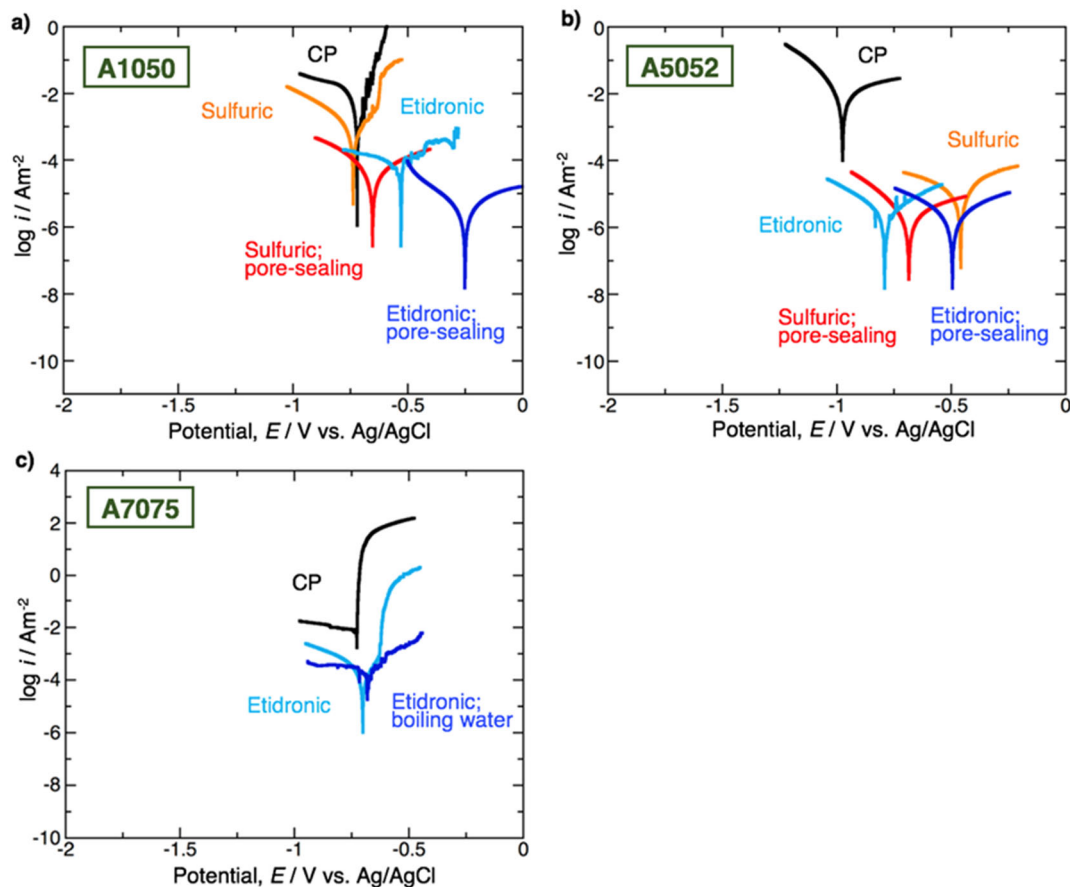


Figure 6. SEM images of the A1050, A5052, and A7075 alloys after anodizing in etidronic acid and subsequent immersion in boiling water for 240 min. The thickness of the porous oxide (A1050 and A5052) and PEO films (A7075) was adjusted to 10 μm.



**Figure 7.** Potentiodynamic polarization curves of the a) A1050, b) A5052, and c) A7075 alloys after various surface finishing processes. As-received specimens were chemically polished (CP) and then anodized in sulfuric acid (Sulfuric) and etidronic acid (Etidronic) for the formation of anodic oxide measuring 10  $\mu\text{m}$  in thickness. Finally, the anodized specimens were immersed in boiling water (sulfuric; pore-sealing, etidronic; pore-sealing, and etidronic; boiling water).

## 5. 文献

- 1) W. Lee, D. J. Park, Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7487-7556.
- 2) G.D. Sulka, Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, *Nanostructured materials in electrochemistry 1* (2008) 1-116.
- 3) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, Fabrication of self-ordered porous alumina via etidronic acid anodizing and structural color generation from submicrometer-scale dimple array, *Electrochim. Acta* 156 (2015) 235-243.
- 4) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, Exploration for the self-ordering of porous alumina fabricated via anodizing in etidronic acid, *Electrochim. Acta* 211 (2016) 515-523.
- 5) T. Kikuchi, A. Takenaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, Advanced hard anodic alumina coatings via etidronic acid anodizing, *Surf. Coat. Technol.* 326 (2017) 72-78.
- 6) Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, S. Natsui, Corrosion-Resistant Porous Alumina Formed via Anodizing Aluminum in Etidronic Acid and its Pore-Sealing Behavior in Boiling Water, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) C261-269.
- 7) T. Kikuchi, Y. Suzuki, M. Iwai, R. O. Suzuki, Anodizing Aluminum and Its Alloys in Etidronic Acid to Enhance Their Corrosion Resistance in a Sodium Chloride Solution, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 121502.

## Fabrication of Salt-Friendly Corrosion-Resistant Aluminum Alloys

Tatsuya Kikuchi

Faculty of Engineering, Hokkaido University

### Summary

The formation behaviors of the anodic oxide film that forms on various commercially available aluminum alloys were investigated by galvanostatic anodizing in etidronic acid, and their corrosion resistances were examined in a 3.5 wt% NaCl solution. A1050, A5052, and A7075 aluminum alloys were galvanostatically anodized in an etidronic acid solution. An amorphous porous oxide film formed on the A1050 alloy and the A5052 alloy, whereas a plasma electrolytic oxidation (PEO) film formed on the A7075 alloy. The nanopores formed in the porous oxide film could be sealed with hydroxides by immersion in boiling water. Although the corrosion current increased due to the presence of alloying elements in the matrix, the fabrication of the corrosion-resistant A1050 and A5052 alloys could also be achieved by anodizing. Alternately, the corrosion resistance of the A7075 alloy covered with the PEO film was low due to its open microporous structure.