

自己修復性を有する複層皮膜形成による アルミニウム材料の長寿命化

旭川工業高等専門学校 物質化学工学科

千葉 誠*

1. はじめに

現在、アルミニウム材料はその軽量性より自動車、航空機などに、あるいは加工性の高さから複雑形状への加工が必要となる熱交換器配管などとして用いられている。しかし、これら材料はそれ自体の耐食性は低いが、このような用途で用いられる場合、アルミニウム材料は大気暴露環境に長期間にわたり暴露されることになる。このような環境では雨水や凝縮水が材料表面に付着、乾燥を繰り返し条件下での腐食、すなわち大気腐食にともなう材料の強度低下、機能性、安全性の低下、ならびに外観の悪化が生じる。この対策として、アルミニウム材料を長期間にわたり使用する際には事前にその表面に塗膜層、アノード酸化皮膜（アルマイト皮膜）、めっき層などを形成することが必須となる。このような表面層形成により付着水とアルミニウム材料が直接的に接触することを防ぎ、アルミニウム材料の腐食を抑制することができる。その一方で、このように形成した表面層に利用環境下で機械的な要因等で欠陥が形成すると、そこでは下地金属が露出してしまうため、ここを起点とした局部腐食が進行することが広く知られている。このような表面層欠陥部における局部腐食は材料劣化の大きな要因となり、これにより材料寿命が大幅に短くなることが強く懸念される。

2. これまでの研究成果

我々の研究グループでは、この問題を根本的に解消するため、アルミニウム合金表面に形成するポーラス型アノード酸化皮膜を応用した防食用自己修復性塗膜の開発を目的とした研究を行なっている（Fig. 1 参照）。アルミニウム材料をある一定条件で電気化学的に酸化（アノード酸化）すると表面に規則的に配列した微細孔を有する多孔質皮膜（ポーラス皮膜）が形成する。この細孔に塗膜修復剤を充填した後、表面に通常の塗膜を形成する。つまり、塗膜修復剤を充填させたアルミニウム酸化物皮膜層を内層、その外層に有機塗膜を形成させた複層構造の表面防食層を形成する。このような表面層に欠陥が生じると、外層だけでなく、内層も同時に破壊されここに充填した塗膜修復剤修復剤が欠陥部に流出する。これが

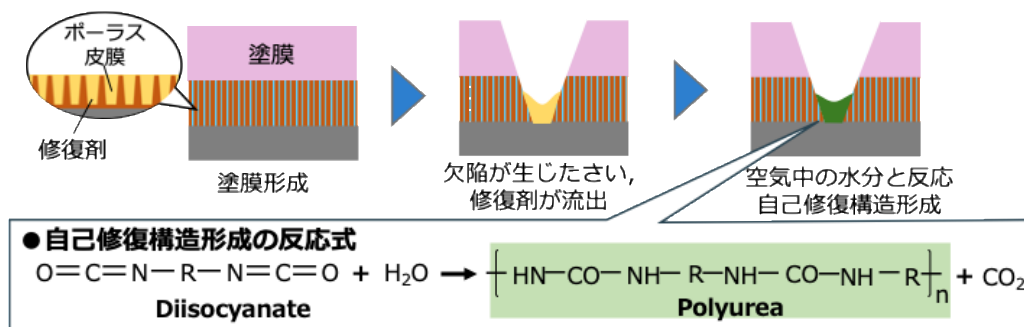


Fig. 1 本研究室で開発した塗膜の自己修復機構模式図

空気中の水分と反応することで自己修復構造を形成し、欠陥部にて露出した下地金属を再被覆することで、塗膜欠陥部での腐食を抑制することが期待される．実際に上記機構により自己修復性を付与した塗膜を我々の研究室で作成したところ、欠陥形成時にもその表面に自己修復構造が形成されること、およびこのような塗膜を形成することで欠陥時においても腐食が抑制されることをこれまでの本研究室成果^{1,2)}などより明らかとなった．

3. 現状の課題

上記機構により自己修復性を付与した複層構造の表面層開発を行う上での現在の問題点として、表面層の修復機構を考えると二層構造の表面層に形成する欠陥のサイズによって流出する相対的な修復剤量が変化するため、自己修復性が大きく変化することが挙げられる．これについては Fig. 2 に模式的に示す通り、内層のみに塗膜修復剤が充填されているため、例えば外層のみに到達しているが、内層には届いていない程度の小さな

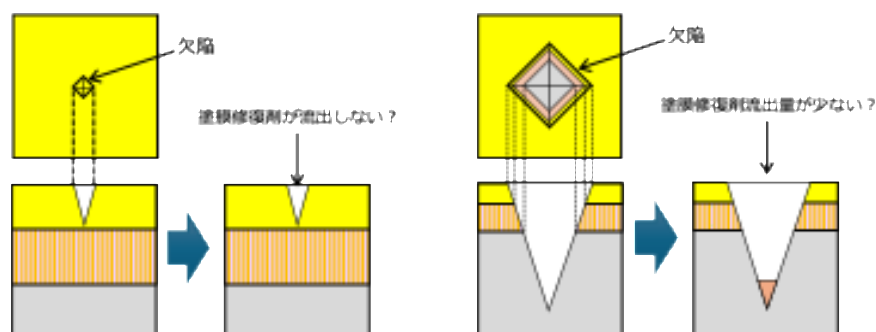


Fig. 2 欠陥サイズと表面層の修復性

欠陥が形成しても塗膜修復剤が流出しない、あるいはこれとは逆に形成する欠陥サイズが大きい場合には欠陥サイズに比して少量の塗膜修復剤しか流出しない、など欠陥サイズによって流出する塗膜修復剤の相対的な量が変化することが懸念される．

4. 本研究の目的

以上の観点から、本研究では自己修復性塗膜の自己修復性を定量的に評価し、修復性と欠陥サイズの間関係を評価することを目的とする．

この実現には塗膜の自己修復性を定量的に評価する手法が必要となるが、これについては確立されていないのが現状である．本研究室ではこれを定量的に評価するため、ビッカース試験機を応用した．Fig. 3 にこれを模式的に示したものを示す．規定形状を有するビッカース圧子を用い、各種塗膜を形成した試料表面に圧痕を形成する．このとき自己修復性表面層では圧痕部に自己修復構造が形成するため、圧痕体積が通常塗膜と比較して小さ

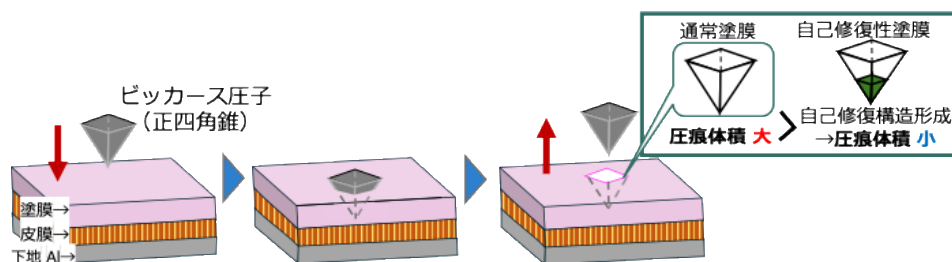


Fig. 3 表面層の自己修復性定量評価手法の模式図

くなると考えられる．これを焦点面高さの情報を合成することで試料表面形態を計測可能である三次元光学顕微鏡により，通常塗膜と自己修復性塗膜での体積の差，すなわち欠陥部で形成した修復構造の体積を定量的に評価するというものである．

5. 結果と考察

Fig. 4 に通常塗膜，ならびに自己修復性表面層形成試料表面にビッカース圧子 10 N，50 N の負荷で圧痕を形成した際の表面光学像および断面プロファイルを示す．10 N においていずれの表面光学像からも，ダイヤモンド型の圧痕とクラックが観察された．これらの断面プロファイルを見ると自己修復性塗膜の圧痕深さは通常塗膜に比べ約 60 % 程度浅くなっていることがわかった．また，50 N の負荷で圧痕を形成した際の結果を見ると，これらの光学像から，ダイヤモンド型の圧痕と表面に形成したクラックが観察されたが，いずれの試料においても直径 300 μm 程度の圧痕が形成しており，サイズの違いは光学像から明らかではなかった．一方で，これら試料の断面プロファイルを見ると，通常塗膜は圧痕深さ約 52 μm 程度であったのに対し，自己修復性塗膜では約 36 μm 程度と圧痕深さが約 30 % 浅くなっていることがわかった．

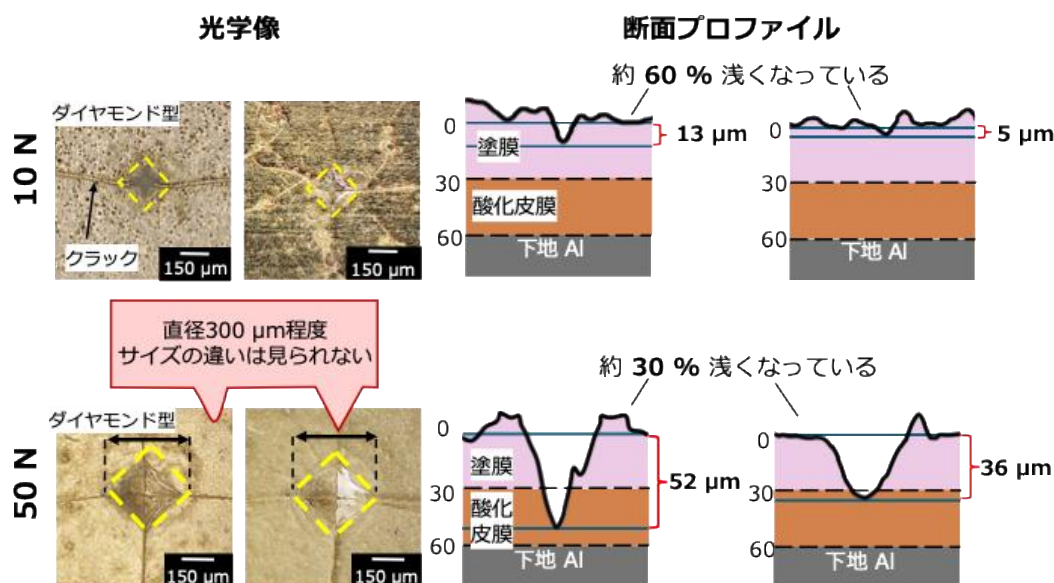


Fig. 4 自己修復性表面層に形成した圧痕形状

これら結果を用い表面層の自己修復性を定量的に評価するため， Fig. 5 に示すような 3 次元断面像から塗膜の平均高さを 0 とし，像中の青塗で示した圧痕の体積を計測した．

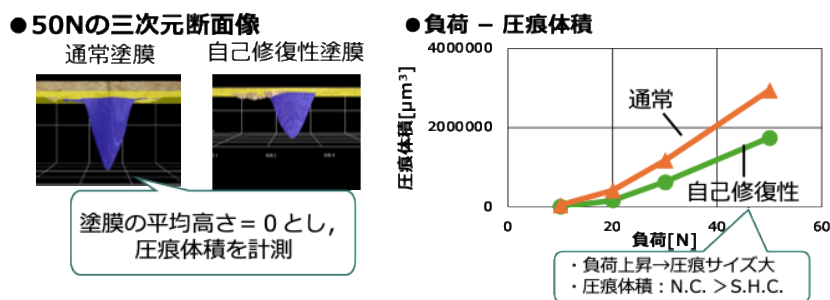


Fig. 5 圧痕付近の三次元像の典型例と圧痕体積と形成負荷の関係

このように計測した圧痕体積を負荷に対してプロットしたのも合わせて示す．これより，塗膜の種類によらず負荷の上昇に伴い圧痕体積が大きくなっていることが明らかとなった．ここで通常塗膜と自己修復性塗膜の圧痕体積の差より修復体積，ならびに修復率を圧痕深さに対しプロットしたものを Fig. 6 に示す．なお，修復体積は通常塗膜に形成した圧痕体積と自己修復性表面層に形成したものの差として，さらに自己修復性として修復体積を通常塗膜に形成した圧痕体積で除したものとして定義する．この図から修復体積は形成する圧痕深さとともに増加していることがわかる．一方で，自己修復性は圧痕深さの増加とともに減少している．また，これより 10 N の負荷で形成した圧痕の修復率は概ね 80 % 程度であったが，圧痕負荷，つまり圧痕深さの増加にともない修復率は低下し，50 N において修復率 40 % 程度と大幅に低下することがわかった．このような修復率の低下により欠陥形成時の耐食性も低下することが懸念される．次にこのような欠陥形成時の耐食性について評価した結果を報告する．

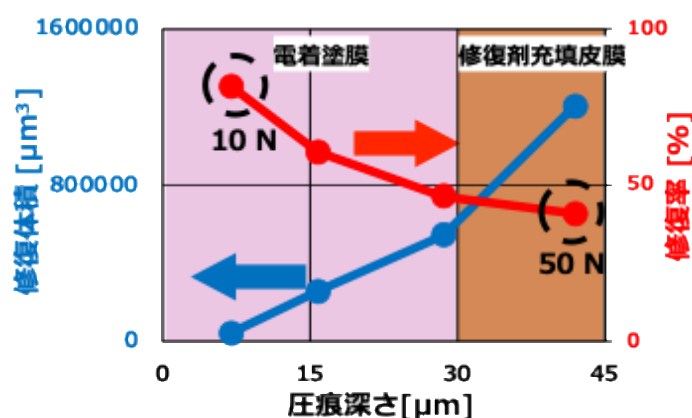


Fig. 6 圧痕付近の三次元像の典型例と圧痕体積と形成負荷の関係

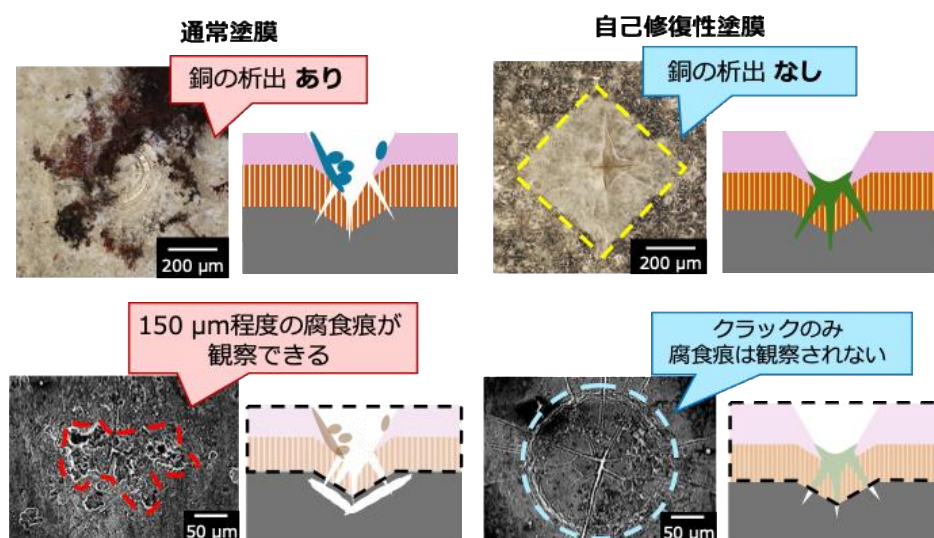


Fig. 7 50 N で圧痕形成した試料の腐食試験結果

Fig. 7 は、各種表面層形成試料にビッカース圧子 50 N で圧痕を形成し浸漬試験を行った直後の光学像並びに表面層除去後の SEM 像である。通常塗膜の光学像より、銅の析出が観察されたが、自己修復性塗膜の光学像から銅の析出は観察されなかった。また表面層除去後の SEM 像より、通常塗膜では 150 μm 程度の腐食痕の集合体が観察されたが、自己修復性塗膜の SEM 像からは腐食痕は観察されず、耐食性の向上が確認された。これら耐食性評価の結果より、修復率が 40 % 程度でも、高耐食性が維持されることが明らかとなった。

6. まとめ

以上の研究成果より以下のような成果が得られた。

1. 修復剤をポーラス皮膜細孔内に内包させることで、塗膜に自己修復性を付与することができる。
2. このような塗膜に欠陥が形成すると欠陥部で自己修復構造が形成し、欠陥部を再被覆される。
3. 形成する自己修復構造の体積は細孔に充填した塗膜修復剤体積とほぼ同様である。
4. 負荷 10N で形成した欠陥に対し、このような塗膜の自己修復率は 80%程度であったが、負荷の増加に従い修復率は減少し 50 N では修復率 40 %となった。
5. 負荷 50N で圧痕形成しても高耐食性は維持される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) R. Takada, K. Hirasawa, H. Takahashi, M. Chiba*, Corros. Mater. Degrad., 4, 516 (2023).
- 2) 千葉 誠, 平澤 晃大, 高田 りん, 富岡 弓乃, 表面技術, 74, 203 (2023).