

技術論文

ADC12材向け電解硫酸法による
高耐食陽極酸化技術の開発酒井 尚樹
Naoki Sakai

概要

ADC12材へ陽極酸化処理する際、10%強含有されているケイ素が皮膜形成を阻害し耐食性能が低下するため、現状膜厚を厚くして対応している。陽極酸化に電解硫酸技術を適用することで、皮膜硬度が従来比7倍の緻密な酸化皮膜を形成し、薄膜でも要求品質を満足する高い耐食性能を有することができた。

1. はじめに

自動運転レベル4「特定条件での完全自動運転」以上に対応するため、シフト切り替えの電動化に向けパイワイヤ化が進められている。シフトパイワイヤ（以下SiBW）製品については、軽量・高剛性を目的とし筐体にADC12材を用いており、腐食環境への適用のため陽極酸化処理により耐食性能を向上させている。

しかし、ADC12材は溶湯の流動性向上のためケイ素を10%以上添加しており、陽極酸化処理を行うと、アルミニウム合金中のケイ素が電気抵抗として作用し、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だけでなく耐食性能が低下する。

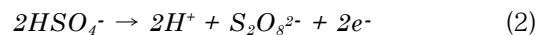
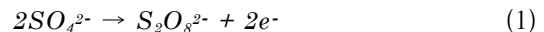
膜厚を厚くすることで耐食性能の保持は可能であるが、それに伴い処理時間が長くなってしまふ。また、処理時間を短くするため電流密度を高めると、電圧も上昇しバリア層で発生するジュール熱により、「焼け」と呼ばれる不具合が生じる。そこで従来より、陽極酸化処理時の電流波形を変更する交流法、パルス電解法などで電解が行われているが¹⁾、成膜速度重視の従来技術では、要求する耐食性能が得られず、また電源設備が高価であるなど課題がある。

以上の理由から、膜厚を厚くすることなく高い耐食性を保持できる陽極酸化皮膜の形成技術が求められており、今回高い酸化還元電位を有する電解硫酸技術の適用を検討した。

2. 電解硫酸技術

電解硫酸技術とは、iPhoneなどで使用される半導体の回路製造過程で、フォトレジスト除去剤として適用された実績がある。ホウ素のドーパされた化学的耐性が高

い導電性ダイヤモンド電極を用いて硫酸を電気分解し、強酸化剤であるペルオキソ二硫酸（以下過硫酸）を得る技術である²⁾³⁾。その反応は式(1)及び式(2)に示す通り、硫酸イオンまたは硫酸水素イオンが電子を放出して過硫酸となり、表1に示すように、+2.01 V と強い酸化力を有する。過硫酸よりも高い電極電位を有する物質はフッ酸もしくはオゾンであり、いずれも人間にとって毒性がある。過硫酸は工業的に安心して使用できる最も高い電位を有する酸化剤として以前より注目されていた。



一方、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、アルミニウムの酸化速度のバランスで成立するため、酸化速度を速めることが緻密な皮膜を形成し耐食性能の向上につながると考えた。そこで、酸化速度を速めるには、処理溶液の酸化還元電位を高めることが有効であり、高い酸化還元電位を有する電解硫酸技術を検討した。

表1 標準電極電位

Species & Reaction	E ⁰
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF \text{ (solution)}$	3.06
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.69
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.68
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + H_2O$	1.63
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61

3. 実験装置および方法

3.1 実験装置

図1に実験装置の概略を示す。陽極酸化処理用の硫酸溶液を電解セルで電解処理し、過硫酸を生成した。

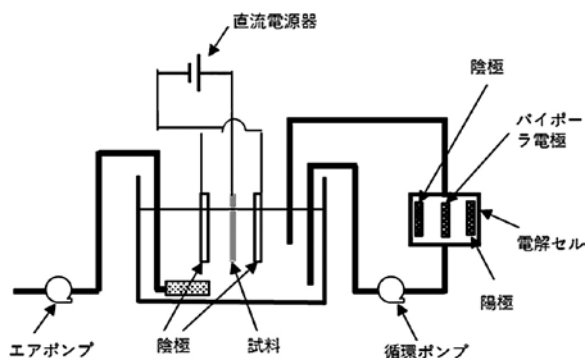


図1 実験装置の概略

3.2 実験方法

ADC12材の筐体を過硫酸浴または硫酸浴を用いて膜厚6μm狙いで陽極酸化処理し、ニッケル塩封孔および沸騰水封孔処理を行った。

3.3 評価方法

耐食性評価として、陽極酸化処理を施した筐体を製品組み付けした後、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サイクルとする複合サイクル試験を90サイクル実施した。この複合サイクル試験後、製品組み付けた状態で圧力-50kPaにてエアリーク評価を実施した。

酸化皮膜中のアルミニウムと酸素の結合状態を表面から深さ方向に分析するため、X線光電子分光測定装置（PHI社製VersaProbe）を用いて、C60+ 10.0kV、速度1.5nm/minでエッチングし、検出領域φ100μm、検出深さ4nmで測定した。

断面形態観察とケイ素含有量の測定については、クロスセクションポリッシャー（日本電子社製 09010型）で試料を作製し、走査型電子顕微鏡（日本電子社製

JSM-7800F型）を用い、加速電圧5.0kVで観察後、EDXにより元素分析を行った。

皮膜の硬度については、微小硬度測定装置（Keysight Technologies社製Nano Indenter G200）を用い、連続剛性測定法により圧子を深さ5μmまで押し込み、押し込み深さ1~2μmのデータを平均し算出した。

4. 結果および考察

4.1 耐食性評価

図2に90サイクル試験後の製品評価結果を示す。過硫酸浴により処理したサンプルは、腐食が少なくエアリーク漏れはなかった。それに対し、陽極酸化皮膜なしおよび硫酸浴により陽極酸化処理したサンプルでは全体的に腐食が見られ、エアリーク漏れが発生した。これは腐食が筐体内部まで進行したことによるものと推測される。



図2 複合サイクル試験後の製品評価結果

4.2 XPSによる構造解析

表2に示したAlとOの元素比Al/Oより、過硫酸浴で処理した封孔層のAl/O比は0.32であることからAl₂O₃・3H₂O（以下バイヤライト）、陽極酸化層のAl/O比は0.70であることからAl₂O₃であると推定される。一方、硫酸浴で処理した封孔層のAl/O比は0.48、陽極酸化のAl/O比は0.53であることから、皮膜構造はAl₂O₃・H₂O（以下ペーマイト）であると推定される。

図3に得られた各スペクトルから化学結合状態を解析するために波形分離を行った結果、Al/O比から推定される構造と同様のピークが見られた。

表2 原子数濃度比

層	処理浴	Al	O	Al/O	皮膜組成(Al/O)
封孔層	過硫酸浴	18.2	57.7	0.32	Al ₂ O ₃ ・3H ₂ O(0.33)
	硫酸浴	26.3	55.1	0.48	Al ₂ O ₃ ・H ₂ O(0.50)
陽極酸化層	過硫酸浴	38.5	54.8	0.70	Al ₂ O ₃ (0.67)
	硫酸浴	32.7	61.3	0.53	Al ₂ O ₃ ・H ₂ O(0.50)

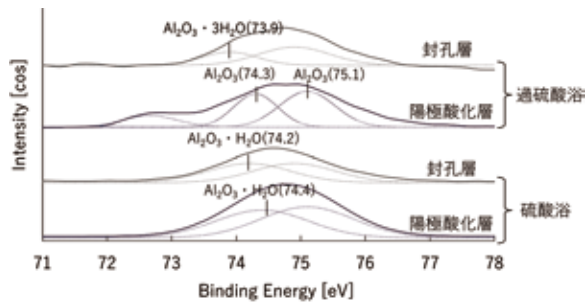


図3 XPS解析結果

次いで、化学構造の違いによる腐食挙動について検討する。まず封孔層について、図4のアルミニウム腐食図に示すように、ペーマイトの不動態域はpH4.8~6.3であることから、pH6.5の塩水噴霧下では溶解が始まる。一方、パイヤライトの不動態域は、pH4.3~7.8であり、塩水噴霧下ではペーマイト構造と比較し安定である⁴⁾。

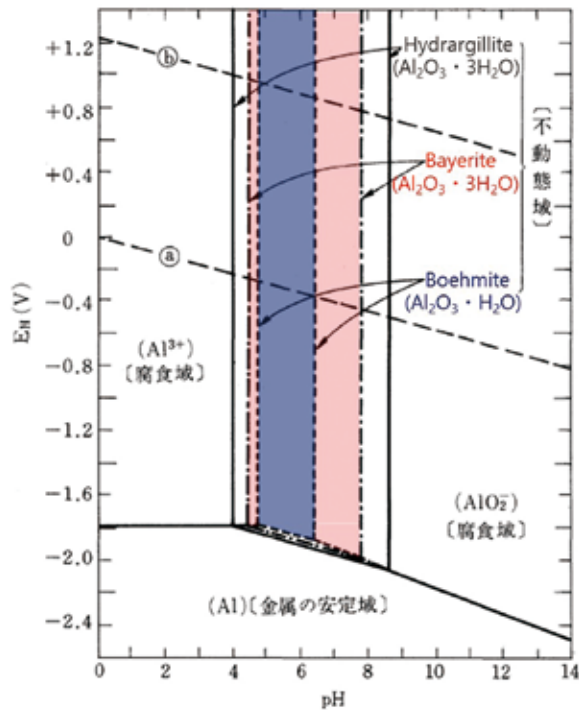


図4 アルミニウムの腐食図

また、ペーマイトの溶解度は $10^{-7.0}$ mol/L as Alであるのに対し、パイヤライトの溶解度は $10^{-8.5}$ mol/L as Alと低く溶解し難い⁴⁾。

陽極酸化層について、過硫酸浴ではAl₂O₃の結合が見られ安定であるのに対し、硫酸浴で形成される皮膜構造はペーマイトであることから水和物を形成している。皮膜を酸に溶解させた際の溶解速度は、ペーマイトが24nm/minに対して、Al₂O₃は3.6nm/minであることから、過硫酸浴で形成される陽極酸化層は、溶解速度が遅い⁵⁾。すなわち過硫酸浴の方が、封孔層および陽極酸化層の構造が安定であるため、耐食性能が高い。

硫酸浴から得られた陽極酸化において、ペーマイトと本報では推測したが、酸化度が低くAl₂O₃に達していな

い不安定な状態であるため、陽極酸化皮膜の形成途中に水和が進んだと推測する。詳細については今後継続して検討する。

4.3 断面形態とケイ素含有量

図5にSEM画像およびEDXによるケイ素含有率測定結果を示す。

過硫酸浴で形成される皮膜は二酸化ケイ素がわずかに存在するのにに対し、硫酸浴は皮膜全体に二酸化ケイ素が存在している。また、EDXによるケイ素含有率測定結果より、過硫酸浴により形成した皮膜のケイ素含有率は硫酸浴と比較しおよそ半分以下であった。

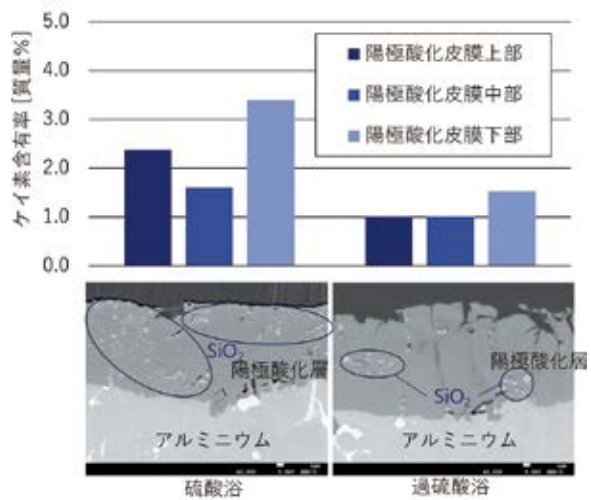


図5 ケイ素含有率測定結果

図6にバリア層で生じる化学反応の模式図を示す。陽極酸化皮膜が生成する領域は、バリア層/アルミニウム素地界面の1箇所のみであり、そこでアルミニウムの溶解と酸化とが釣り合い、皮膜が形成される⁶⁾。

前述の通り、過硫酸浴では酸化速度が速いため、溶解後すぐに酸化されることから、一つは、過硫酸浴の方が硫酸浴よりもバリア層/アルミニウム素地界面のアルミニウム溶解量が少ないと推測する。もう一つの側面として、過硫酸浴または硫酸浴のpHは0程度であり生成した陽極酸化皮膜表面は徐々に溶解し始めることから、処理時間の短い過硫酸浴の方が、陽極酸化皮膜表面のアルミニウム溶解量も少ないと推測する。

以上から、アルミニウム溶解量の少ない過硫酸浴の方が、皮膜内のケイ素含有率を相対的に減らすことができ、緻密な皮膜形成により耐食性能が高い。

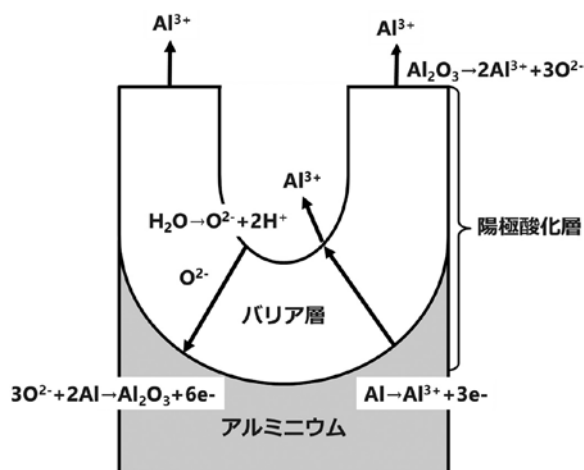


図6 バリア層で生じる化学反応の模式図

4.4 皮膜硬度と耐食性能

図7に過硫酸浴と硫酸浴の処理条件を変更し形成したサンプルの硬度と腐食率の関係について示す。ここで、腐食率とは耐食性試験後表面に発生した腐食面積を全面積で割った数値であり、条件AからDについては開発途中の検討条件である。

図7より、硫酸浴で形成される皮膜は硬度200MPa以下であるのに対し、過硫酸浴では700MPa超の硬度が得られた。また、硬度と耐食性に関係性がみられ、硬い皮膜の方は耐食性能が優れるといえる。

前述のXPSによる皮膜構造解析結果および断面形態より、過硫酸浴で形成される皮膜は安定且つ緻密な皮膜構造であるため、皮膜硬度が高くそれに伴い耐食性能が高いと考えられる。

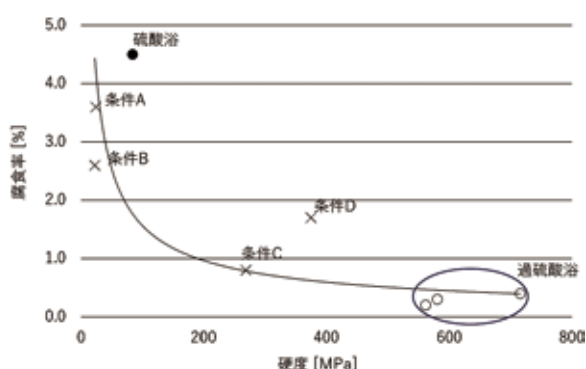


図7 硬度と腐食率の関係

5. おわりに

電解硫酸技術を用いた陽極酸化処理により、膜厚を厚くすることなく、耐食性能に優れた陽極酸化皮膜を得ることがわかった。この耐食性能の向上には、まず酸化速度が速いため緻密な陽極酸化皮膜となること、次に封孔層および陽極酸化層の構造が耐食性能に優れることが起因する。前者より、過硫酸浴の方が高い皮膜硬度を

有し、また酸化速度が速いため、バリア層/アルミニウム素地界面および陽極酸化皮膜表面のアルミニウム溶解量を抑えることで、二酸化ケイ素含有量の少ない緻密な皮膜形成が可能となる。後者より、過硫酸浴は封孔層でパイライト構造が形成され、陽極酸化層で Al_2O_3 構造が形成されることから、硫酸浴で形成する皮膜構造と比較して溶解速度が遅く安定である。

また、過硫酸浴を用いることで、耐食性能の向上だけでなく、成膜速度も速くすることができ、陽極酸化処理時間を硫酸浴と比較し半分に短縮することができた。そのため、処理時間を短くすることによる処理コストの低減が図れると考える。

現在SiBWの筐体向けに適用検討を進めているが、今後その他ADC12材を用いたアルマイト製品への適用検討に向け取り組んでいく。

謝辞

本研究を進めるにあたり、共同研究頂いたマイクロエス株式会社および社内外の関係者の方々に深く感謝いたします。

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)
- 4) 伊藤伍郎:アルミニウムの腐食,軽合金基礎講座,Vol.31, No.10,683-696(1981)
- 5) 甲田満,高橋英明,永山政一:多孔質アルミニウム・アノード酸化皮膜と熱水との反応I. 水と度および酸溶解特性に対する膜厚と反応時間の影響,金属表面技術,Vol.33, No.5(1982)
- 6) 菊地竜也,岩井愛,中島大希,夏井俊悟,鈴木亮輔:アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜,特集/金属・半導体のアノード酸化研究の最前線,Vol.69, No.12(2018)

筆者



酒井 尚樹

材料技術部 モビリティ材料開発室
表面処理材料開発に従事