プレコートアルミニウム材の加工後耐食性

服部 伸郎*・谷川 正樹*・川出 義之**・興戸 正純**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 4 (2008), pp. 157-161

Corrosion resistance of pre-coated aluminum sheets after forming

Nobuo HATTORI*, Masaki TANIGAWA*, Yoshiyuki KAWADE** and Masazumi OKIDO**

Pre-coated aluminum sheets are superior in cost performance and productivity compared to aluminum sheets coated after press forming. Functional pre-coated aluminum sheets, with superior surface characteristics such as lubricity and corrosion resistance have been increasingly used in electrical and other industrial fields. In this paper, the function of corrosion resistance was taken up among these surface functions. And the effects of the glass transition temperatures of the films on the corrosion resistance of pre-coated aluminum sheets before and after forming were investigated. The corrosion resistances after forming of polyester pre-coated aluminum sheets with three different glass transition temperatures were investigated by salt spray test. It was found that corrosion resistances of the film with glass transition temperatures higher than the forming temperature were low. In the samples with low corrosion resistance after forming, whitening of the film was observed. The corrosion reaction resistance values after forming of polyester pre-coated aluminum sheets with three different glass transition temperatures were also measured by electrochemical impedance spectroscopy test. It was found that corrosion reaction resistance values of the film with high glass transition temperatures showed the small values after stretching. It could recognize correlation in above two test results. After forming, micro cracks could be observed only in the sample with high glass transition temperature. This micro cracks made the corrosion resistance of the samples decrease.

(Received November 7, 2007 Accepted December 17, 2007)

Keywords: pre-coated aluminum, glass transition temperature, corrosion resistance, salt spray test, electrochemical impedance spectroscopy

1. 緒 言

アルミニウムは鋼材より軽く、比強度があり、熱を伝えやすいなどの特徴を有することから、多くの用途に使用されている。中でもエアコン用熱交換器フィン材の親水化処理のように、表面処理により機能を付与した製品も広く適用されている。また最近ではノートパソコン用光ディスクドライブのカバーにきずや指紋が目立たぬ処理が施されており、これ以外にも放熱性、抗菌性、非粘着性、防汚性といった表面機能を持ったアルミニウム板が次々に開発、実用化されている。

これらの機能皮膜はプレス加工後に塗布するよりも、プレス加工前のアルミニウム板にあらかじめ塗布しておく方法（プレコート法）の方がコスト、生産性の点で有利であるが、一方、その機能がプレス加工によって損なわれないように配慮しておく必要がある。本報ではプレコート皮膜に要求される基本性能の一つである耐食性を取上げ、プレコートアルミニウム板の絞り加工前後の耐食性について、皮膜のガラス転移温度の影響を調べた。本報では加工ひずみの影響を定量的に捕らえるため、絞り加工試験に加えて一定の伸びひずみを与えるストレッチ試験を実施し、絞り加工試験との対応を確認した。またひずみを受けたプレコートアルミニウム板の耐

食性を定量的に捕らえるため、塩水噴霧試験後のレイティングナンバ法と、腐食反応抵抗を算出できる交流インピーダンス法により耐食性の定量化を試みた。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

供試材の作製手順を示す。材料には純アルミニウム板（板厚 1.2mm の A1100-O）を使用した。

アルミニウム表面に残存する油分を除去するため、サーフクリーナ EC370（日本ペイント製）1 vol% 水溶液を用い、浴温 338 K、浸漬時間 10 秒にて脱脂を行った後、アルサーフ 401KB-2、アルサーフ 45KB（いずれも日本ペイント製）をそれぞれ 3.6 vol% および 0.72 vol% 混合した水溶液に、浴温 308 K にて浸漬することによりりん酸クロメート処理^{1),2)}を施した。りん酸クロメート皮膜の厚さは、単位面積あたりの金属クロム付着量に換算し、0.02 g/m² となるように浸漬時間を調整した。

次にりん酸クロメート処理したアルミニウム板の片面に、ガラス転移温度 T_g の異なる 3 種類のポリエステル系塗料を乾燥皮膜厚さが 5 μm となるように塗布した後、温度 523 K で焼付けることで皮膜を形成し、供試材となるプレコートアル

* (株)神戸製鋼所アルミ板研究部（〒321-4367 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘15）。Aluminum Sheets and Coils Research Department, Kobe Steel, Ltd. (15 Kinugaoka, Moka-shi, Tochigi 321-4367).

** 名古屋大学大学院工学研究科（名古屋市）。Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

Fig. 1 Conditions of the drawing test.

ミニウム板を作製した。ここでポリエステル系塗料のガラス転移温度は273K, 313K, 353Kの3種類とし、図表における塗料記号はガラス転移温度の低いほうから順にC0, C40, C80とした。焼付け方法は、アルミニウム板がコンベアに乗ってオープンの入り口から出口へ移動する連続焼付け方式とし、焼付け時間はオープン内通過時間で40秒とした。また供試材に貼付けたヒートラベルで確認される材料到達最高温度を焼付け温度とした。

2.2 加工試験

1) 絞り加工試験

作製した3種類の供試材に対して、直径50mm×高さ25mmの円筒絞り加工を行った (Fig. 1)。ここでプレコートアルミニウム板の皮膜形成面がカップの外側となるように加工した。潤滑油として市販の速乾性油を使用した。加工時の室温は313Kであった。

2) ストレッチ試験

絞り加工試験は実際にプレコートアルミニウム板をプレス加工して使用する製品の状態を模擬再現しているため、現実 に即した試験といえる。しかし一方で加工によってアルミニウム板や皮膜が受けるひずみ量を定量的に取扱うのが難しい。そこで本報ではアルミニウム板や皮膜に定量的な伸びひずみを加えることのできるストレッチ試験を合せて実施した。絞り加工試験を模擬再現する必要から、絞り加工試験と同一の潤滑油を皮膜に塗布した状態でストレッチ試験した。伸びひずみは0% (ストレッチなし)、10%、20%とし、0%のサンプルにも潤滑油の塗布は実施した。

2.3 耐食性試験

1) 中性塩水噴霧試験

JIS Z2371 中性塩水噴霧試験に準じて試験を行った^{3),4)}。すなわち5mass%の塩化ナトリウム水溶液を噴霧液とし、噴霧環境温度は308K、噴霧量は面積80cm²で1時間ごとに1.5mlとした。また試験時間は最大3000時間とした。本試験は絞り加工サンプルとストレッチ試験サンプルの両方について実施し、いずれの場合も皮膜処理面が噴霧面となるようにした。

なおストレッチ試験サンプルについては、腐食面積率によって腐食の程度を定量化するレイティングナンバ法に準拠して数値化を行った^{3),4)}。

2) インピーダンス測定

耐食性の促進試験としてインピーダンス測定を実施した (Fig. 2)。ストレッチ試験サンプルに対して露出部面積が10cm²となるように試験面の一部および裏面、端面をマスキ

Fig. 2 Schematic view of the electrochemical impedance spectroscopy.

グして作用電極とし、対極は白金電極、参照極には銀塩化銀電極 (Ag/AgCl, sat. KCl) を使用した。作用電極と対極との距離は100mmとした。自然浸漬状態において100mV幅の交流電圧を印可した。測定周波数は10mHzから10kHzまで変化させた。

周波数を変化させて得たインピーダンスの実数成分と虚数成分を複素平面にプロットし、Fig. 3の等価回路との関係から腐食反応の反応抵抗 R_{ct} を求めた。なおFig. 3の等価回路における R_{ct} は作用電極表面の反応抵抗を、 C_{dl} は電極表面に形成される電気二重層の容量を、 R_{sol} は電解液の溶液抵抗を意味する。

今回5 μ mと比較的厚い膜厚を有するプレコートアルミニウム板が測定対象となることから、予備試験により測定可能条件を探索した結果、試験浴はpH=1のHCl溶液を使用した。試験浴の攪拌、バブリングは行わず、大気開放状態にて室温で測定を行った。本試験は中性塩水噴霧試験の加速試験としての位置付けとなることから、塩水噴霧試験に近い条件で行うためNaCl水溶液でもインピーダンス測定を試みたが、浸漬後150時間でも電流がほとんど流れないため、信頼性のある測定結果は得られなかった。

3. 実験結果および考察

3.1 絞り加工試験サンプルの耐食性

中性塩水噴霧試験3000時間後の外観をFig. 4に示す。皮

Fig. 3 Schematic view of the meaning of Cole-Cole plot and the equivalent circuit. (R_{ct} : reaction resistance, C_{dl} : capacitance of electrochemical double layer on the electrode, R_{sol} : solution resistance)

Fig. 4 Appearance of the drawn cup after 3000 h neutral salt spray test.

Fig. 5 SEM photographs of the coated film surface of drawn cups.

膜のガラス転移温度 T_g が 273K の C0 と 313K の C40 のサンプルには腐食が観察されなかったが、353K の C80 のサンプルには腐食が見られた。また C80 のサンプルだけは、全体的に外観が白化した。このようにガラス転移温度の高い皮膜の場合に加工で皮膜が白くなる挙動は既報で報告しているが、今回も同様な現象が確認された^{5),6)}。この白化は絞り加工試験によって皮膜に発生するマイクロクラックであり、マイクロクラックの発生メカニズムには、皮膜のガラス転位温度とプレス油ならびに加工によるひずみ・変形が影響していることは既報にて明らかにした通りである⁶⁾。白化が生じた C80 と白化が生じない C0 の絞り加工サンプルについて、皮膜のマイクロクラックの状態を Fig. 5 に示す。なお既報ではガラス転位温度 313K のサンプルは白化したのに対し、本報では白化が生じなかったが、これは加工を行ったタイミングが既報は冬場、今回は夏場であったためによる違いである（既報の加工温度 283K、本報 313K）。

Fig. 6 Appearance of the 10% stretched specimens after 3000 h neutral salt spray test.

3.2 ストレッチ試験サンプルの耐食性

1) 中性塩水噴霧試験結果

ストレッチ量 10% のストレッチ試験サンプルについて、中性塩水噴霧試験 3000 時間後の外観を Fig. 6 に示す。皮膜のガラス転移温度が 273K と 313K のサンプルでは、サンプルの端面やクロスカットの近傍に腐食が発生するとどまったが、ガラス転移温度が 353K のサンプルでは端面やクロスカット近傍に限らず、その他の部位でも腐食が発生した。腐食が顕著なガラス転移温度 353K のサンプルでは、ストレッチ試験後の時点で外観が全体的に白化した。ストレッチ試験による皮膜の白化と絞り加工試験の皮膜の白化は既報の通り基本的に同じメカニズムである⁶⁾。白化の生じたサンプルが白化の生じていないサンプルに比べて耐食性が低くなるという現

Fig. 7 Neutral salt spray test results of the stretched specimens.

象は、絞り加工試験の結果と一致する。

すべてのストレッチ試験サンプルについて中性塩水噴霧試験による腐食状態の経時変化をレイティングナンバ法によって数値化した結果を Fig. 7 に示す。図中の各シンボルの説明として、たとえば「C0,0%」であればガラス転移温度が 273K の C0 皮膜を塗布した試験片を 0% ストレッチしたことを意味する。ガラス転移温度が 273K と 313K のサンプルでは、ストレッチ 0%, 10%, 20% のいずれの場合にも耐食性の低下は 3000 時間までほとんどみられなかった。またこれらのサンプルはすべてストレッチ試験後の段階で白化は見られなかった。一方、ガラス転移温度が 353K のサンプルは、ストレッチ量 0% の場合、試験時間が 3000 時間の場合でも耐食性の低下はほとんどみられなかったが、ストレッチを 10% または 20% 行ったサンプルでは試験時間 500 時間の段階ですでに耐食性が大きく低下した。耐食性が低下した 2 種類のサンプルはストレッチ試験後にすでに白化しているサンプルであった。以上から耐食性の著しい低下は、ストレッチによって皮膜が白化したサンプルだけであり、皮膜の白化が耐食性を低下させていることがわかる。またストレッチ量が多いほど耐食性が低下する傾向にあった。

上記中性塩水噴霧試験 3000 時間後のストレッチ試験サンプルのうち、腐食が軽微なガラス転移温度 353K のストレッチ 0% サンプルと、腐食がある程度進行したガラス転移温度 353K のストレッチ 10% サンプルについて、皮膜を剥離したアルミニウム表面の顕微鏡写真を Fig. 8 に示す。ストレッチ 0% のサンプルではクロスカット部から糸状腐食が生じ始めている様子しか見られないことから、腐食の基点がクロスカット部に限定されていることがわかる。一方、ストレッチ 10% のサンプルでは、クロスカットからの糸状腐食以外に、独立した孔食が無数に認められる。このことはクロスカット部以外の任意の位置が腐食の起点となったことを示している。

2) インピーダンス測定結果

ストレッチ試験サンプルについて、インピーダンス試験により求めた腐食反応の反応抵抗 R_{ct} を Fig. 9 に示す。中性塩水噴霧試験で耐食性の低下が見られた「C80,10%」および「C80,20%」の 2 サンプルは、それ以外の 7 サンプルよりも全

Fig. 8 Photographs of the 3000h neutral salt spray test specimens after film removing.

Fig. 9 Electrochemical impedance spectroscopy results of the stretched specimens.

体的に低い R_{ct} を示した。浸漬開始 450 分後の R_{ct} で比較すると「C80,10%」および「C80,20%」の R_{ct} は、それぞれ $5 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$ および $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$ であるのに対し、残りの 7 種類の R_{ct} は $2 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ から $4 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ の範囲であったことから、両者の間にはおよそ 2 桁程度の有意差が見られた。

R_{ct} が大きい 7 種類のサンプルと、 R_{ct} が小さい 2 種類のサンプルについて、インピーダンスの複素平面プロット (Cole-Cole プロット) の例を Fig. 10 に示す。なお例を示したのは「C0,0%」と「C80,20%」である。 R_{ct} が小さい「C80,20%」と比較すると、 R_{ct} が大きい「C0,0%」のプロットには、低周波数側に半円の崩れがわずかに認められ、この崩れが R_{ct} に若干の誤差を与えている。したがって R_{ct} が大きい 7 種類のサンプル間で耐食性の優劣を単純に決めるのは難しい。しかし半円の崩れは限定的であり、半円の崩れがほとんどない残りの 2 種類の R_{ct} との有意差は明確であるため、交流インピーダンス法から算出した R_{ct} は、ひずみを受けたプレコートアルミニウム材の耐食性を十分判断できる精度を有すると考えられる。

中性塩水噴霧試験結果とインピーダンス試験結果の相関を見るため、インピーダンス試験開始 450 分後の各サンプルの反応抵抗値を、中性塩水噴霧試験 3000 時間後の各サンプルのレイティングナンバに対してプロットした結果を Fig. 11 に示す。両試験の結果には相関が見られた。インピーダンス試験を行った後のサンプルの皮膜を剥離すると、腐食形態は

Fig. 10 Example of the Cole-Cole plot of specimens. (Left: C0 of 0% stretching, Right: C80 of 20% stretching)

Fig. 11 Relation between the resistance and rating number.

孔食状で、中性塩水噴霧試験後の腐食形態とも一致した。インピーダンス試験結果が中性塩水噴霧試験の結果と多くの点で一致していることから、促進試験としての有効性が認められたものとする。

今回試験した3種類の皮膜は、加工を受ける前の健全な状態では同等のバリア効果を有するため、加工前の耐食性には差異が見られなかったが、加工を受けた際に皮膜のマイクロクラックの生じやすさはガラス転移温度によって異なるため、皮膜のバリア効果がマイクロクラックにより低下する割合が異なることによって加工後の耐食性の違いが説明されるものとする。以上のようなメカニズムを考えると、今回試験したポリエステル皮膜について加工後の耐食性を高いレベルで維持するためには、加工によって生じる皮膜のマイクロクラック（目視では白化として確認できる）の発生を抑制することについて配慮することが重要になると結論付けられる。

4. 結 言

プレコートアルミニウム材の加工後耐食性について、調査し以下の結果が得られた。

(1) ガラス転移温度が高い皮膜は加工を受けると白化する傾向があるが、このように白化が生じた場合には耐食性が低下する。

(2) 絞り加工後の耐食性は、ストレッチ試験後の耐食性と相関が認められた。ストレッチ試験ではサンプルに加えるひずみ量を定量的に扱いやすい、平板で取扱えるといった利点がある。

(3) ストレッチ試験の結果、ガラス転移温度の高い皮膜の耐食性は、ストレッチ量、すなわち加工ひずみ量が大きくなるほど、より低下することがわかった。

(4) インピーダンス試験によって得られた反応抵抗は、中性塩水噴霧試験後の耐食性と相関が認められた。また試験後の腐食形態なども一致しており、今回の試験ではインピーダンス試験が中性塩水噴霧試験の促進試験として有効であった。

(5) 今回試験したガラス転移温度が3水準のポリエステル皮膜の間には、加工前の健全な状態での防食性能に差は認められなかった。加工後耐食性の違いは、加工によって生じる皮膜のマイクロクラックの生じやすさで説明できると考えられる。

参考文献

- 1) J.A.Treverton, N.C.Davies: Metals Technology, **4** (1977), 480-489.
- 2) 金子秀昭：実務表面技術, **35**, No.6 (1988), 283-289.
- 3) JISハンドブック「塗料」, **29** (1993), 143-145.
- 4) <http://www.jisc.go.jp/>
- 5) 服部伸郎, 谷川正樹, 興戸正純：軽金属, **56** (2006), 448-453.
- 6) 服部伸郎, 谷川正樹, 興戸正純：軽金属, **57** (2007), 228-233.