MgSO₄ と NaHCO₃ の混合水溶液による 各種アルミニウム合金の化成処理

磯部 保明*, 田中 慎一*, 保田 昌樹**, 日根 文男**

* 名古屋工業大学大学院, ** 名古屋工業大学

Chemical Conversion Treatment of Aluminum Alloys with the Mixed Solution of MgSO₄ and NaHCO₃

Yasuaki Isobe*, Shin-ichi Tanaka*, Masaki Yasuda** and Fumio Hine**

* Graduate School, Nagoya Institute of Technology

** Nagoya Institute of Technology

The effects of alloy elements in aluminum alloys on the corrosion preventive layer prepared by the chemical conversion with dilute solutions containing MgSO₄ and NaHCO₃ were investigated. Both A 5052 and A 7072 were resistant to a dilute NaCl solution containing cupric ions, similar to pure aluminum (99.99% Al), when they were pretreated to obtain the protective film. The alloy elements, Mg in A 5052 and Zn in A 7072, existed as the solid solution. On the other hand, Cu in A 2017 and Mn in A 3003, may form the intermetallic compounds such as CuAl₂ and (Fe, Mn)Al₆, and Si in BA 4045 forms an eutectic mixture. The films on A 2017, A 3003, and BA 4045 were poor, and hence the resistivity to pitting was insufficient.

Key words: aluminum alloy, alloy element, pitting corrosion, chemical conversion treatment

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金の防食を目的として、既に種々の化成処理法が考察され、実施されているけれども^{1)~11)}、いずれの防食処理材の耐食性も Cl⁻ イオンと Cu²⁺ イオンを含む孔食発生加速試験溶液中ではなお不十分である。

しかし、天然海水または人工海水中でアルミニウムを煮沸処理すると耐食性に優れた乳白色の化成皮膜が容易に生成するとの報告があり^{12), 13)}、先に著者らはこれを追試し、検討した¹⁴⁾。その結果、比較的高純度のアルミニウム (A 1050) を硫酸マグネシウムと重炭酸ナトリウムの混合水溶液中で煮沸処理すると、アルミニウムとマグネシウムおよび硫酸根を含む化成処理皮膜 (Mg 処理皮膜) が表面に生成し、Cl⁻ イオンと Cu²⁺ イオンを含む孔食加速試験溶液中でも優れた耐孔食性を示した。

本研究では各種アルミニウム合金の Mg 処理皮膜生

成における合金成分の影響と、Cu²⁺ イオンを含む中性の NaCl 水溶液中における耐孔食性の差異について考察した。

2. 実験方法

供試したアルミニウムおよびアルミニウム合金は純度 99.99% 以上の高純度アルミニウム (JIS 規格にないが便宜上、A 1099 と記す)、A 1050 (純度 99.5%)、A 2017 (Cu 含有)、A 3003 (Mn 含有)、BA 4045 (Si 含有)、A 5052 (Mg 含有)、および A 7072 (Zn 含有) の O 材 (板厚 1 mm) で、その化学成分を Table 1 に示す。供試材を 5% 水酸化ナトリウム水溶液でエッチング (60°C, 30 秒) し、水洗、30% 硝酸水溶液でデスマット (室温, 1 分間) 後、水洗し、前洗浄¹⁵⁾した。

温度約 95°C の Mg 処理液 (組成: 0.05 M MgSO₄ + 0.005 M NaHCO₃) に、前洗浄した供試材を 30 分浸せきし、Mg 処理した¹⁴⁾。供試材の表面積当たりの比液量を 5 cc/cm² とした。

*,** 〒466 名古屋市昭和区御器所町 (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466, Japan)

Table 1 Chemical composition of the aluminum alloys examined (%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A 1099	0.001	0.001	0.005	-	-	-	-	-	bal.
A 1050	0.08	0.31	0.01	-	-	-	-	0.02	bal.
A 2017	0.68	0.40	4.02	0.61	0.57	0.01	0.08	0.03	bal.
A 3003	0.24	0.68	0.15	1.15	0.011	0.002	0.005	0.016	bal.
BA 4045	9.82	0.39	0.04	0.01	0.02	-	0.02	0.02	bal.
A 5052	0.08	0.19	0.02	0.05	2.6	0.21	0.01	-	bal.
A 7072	0.019	0.30	0.003	0.005	-	-	1.15	-	bal.

0.01 M NaCl 水溶液 (pH=7.0±0.5, 40°C. 以下, 孔食試験溶液と言う) に空気を通気しつつ, 試験片 (10 cm²) を 336 時間浸せきして孔食試験を行った。試験片を浸せきしてから約 2, 100, および 200 時間後に, pH が変化しないように注意しながら Cu²⁺ イオン (CuSO₄·5 H₂O を使用) を 10 ppm ずつ添加した。試験中の自然電位の経時変化を銀/塩化銀電極基準 (以下, 本文では V vs. Ag/AgCl を V と略記する) で測定した。試験後, 試験片表面に生成した腐食生成物を 50% 硝酸水溶液で除去し, 光学顕微鏡による焦点合わせで孔食深さを測定した。

あらかじめ高純度窒素ガスを通じて充分脱酸素した孔食試験溶液中にて電位走査法 (電位走査速度 20 mV/min) で供試材を陽分極し, 電流密度が急増する点を孔食電位とした。また, 空気を吹き込んだ孔食試験溶液中で陰分極測定し, Mg 処理皮膜の酸素還元反応に対する抑制効果を調べた。溶液の IR 損はカレントインタラプタ法で補正した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) で試料の表面観察を行い, X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて Mg 処理皮膜表面の Mg 濃度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 Mg 処理による皮膜生成

Mg 処理溶液に各種アルミニウム合金を浸せきした時の自然電位の経時変化を Fig. 1 に示す。電位変化を観測しやすくするため, 液温を 80°C とした。通常, 沸点に近い高温で Mg 処理すると処理時間が短く, また正常な Mg 処理皮膜が生成すると自然電位は -1.4 V 以下になることがわかっている¹⁴⁾。正常な Mg 処理皮膜が生成する A 1099, A 1050, A 5052, および A 7072 では自然電位は約 -1.5 V と卑な電位領域に停滞するのに対し, A 2017, A 3003, および BA 4045 では皮膜が充分生成しないために電位が -1.0~-1.1 V と比較的貴な領域にとどまった。

Mg 処理皮膜は HCO₃⁻ イオンの作用により溶解した AlO₂⁻ イオンが Mg²⁺ イオンや SO₄²⁻ イオンと共にアルミニウム表面に堆積する複合塩基性塩であると考えら

Fig. 1 Time variation in the static potential of the aluminum alloys during the conversion treatment at 80°C.

れる。正常な Mg 処理皮膜は厚さが 10 μm 以下であり X 線的に非晶質構造を示すが, 電気絶縁性が高い¹⁴⁾。Mg 処理したアルミニウム合金の表面状態を Fig. 2 に示す。A 1099 は極めて均一な皮膜が生成していた。A 1050, A 5052, および A 7072 上の皮膜は塊状に生成したクラスターが点在するもののほぼ均一であるから, Mg 処理中におけるアルミニウムの溶解および Mg 処理皮膜の析出反応が試料表面全体にわたって比較的均一に進行したものと考えられる。一方, A 2017, A 3003, および BA 4045 の表面には多数のクラスターが見られ, クラスターの存在しない部分の皮膜は薄い。後述するように, これらのアルミニウム合金 (A 2017, A 3003, BA 4045) では CuAl₂ や (Fe, Mn)Al₆ などの金属間化合物や晶出ケイ素が影響するために Mg 処理中のアルミニウムの溶解反応が不均一かつ不充分であり, 正常な Mg 処理皮膜が生成しにくい。

Table 2 に Mg 処理前後のアルミニウム合金の重量減と, EPMA で定量分析した Mg 処理皮膜の均一皮膜部分の Mg 量を示す。試料を 30% 硝酸に浸せき (室温, 10 秒間) 後, 5% リン酸-2% クロム酸溶液に浸せき (80°C, 20 分)^{18), 16)} して Mg 処理皮膜を除去した。A 1099, A 1050, A 5052, および A 7072 ではアルミニウム母材の溶解量が多く, また Mg 量が 2.5% 以上あり, 充分に皮膜が生成していることを示している。合金成分として Mg を含む A 5052 は母材の影響を受け, Mg の分析値が高くなっている。一方, A 2017, A 3003, および BA 4045 は Mg 処理中のアルミニウム母材の溶解量が少なく, しかも不均一であるから, 均一皮膜部分の Mg 量が 0.5~1.3% と低く, 膜厚が薄い。

Mg 処理皮膜を除去した試料の表面状態を Fig. 3 に示す。A 1099 は Mg 処理により母材が均一に溶解する。A 1050, A 5052, および A 7072 も小孔が点在するものの母材はほぼ均一に溶解している。この小孔は母材の溶解と共に金属間化合物 (後述) が脱落してできたものと思

Fig. 2 Electron micrographs of the film on various alloys.

Table 2 Weight loss caused by the conversion treatment and the Mg content on the surface evaluated by the EPMA analysis ($K\alpha$).

Alloy	A1099	A1050	A2017	A3003	BA4045	A5052	A7072
Weight Loss ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	94	82	44	56	19	96	88
Xray Intensity of Mg (%)	2.9	2.5	1.3	1.3	0.5	3.5	2.5

われる。一方、正常な Mg 処理皮膜が生成しにくい A 2017, A 3003, および BA 4045 では化合物相が溶解せずに残り、その周辺のアルミニウム下地が局所的に溶解していた。これらの化合物相を EPMA 分析した結果、A 2017 では Cu, Fe-Mn, および Si が、A 3003 では Fe-Mn が、また BA 4045 では Si がそれぞれ検出された。このような元素分析結果と文献を参照した結果、A 2017

Fig. 3 Electron micrographs of the surface of aluminum alloys after removing the conversion treatment films.

では $\text{CuAl}_2^{17)}$, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_3$ および Si, A 3003 では $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_3^{18), 19)}$, また BA 4045 では $\text{Si}^{20)}$ が金属間化合物および晶出ケイ素として存在していると考えられる。アルミニウムに比べてこれら金属間化合物および晶出ケイ素は自然電位が高いので²¹⁾, Mg 処理中のアルミニウム下地の溶解反応が金属間化合物および晶出ケイ素周辺に限られやすい。そのため、金属間化合物および晶出ケイ素周辺には Mg 処理皮膜が塊状に堆積するものの、その他の部分では均一な皮膜が生成しにくい。A 1050 には金属間化合物として FeAl_3 と $\alpha(\text{Fe}, \text{Si})$ が存在するが²⁰⁾, 微量なために Mg 処理には悪影響していない。また A 5052 の合金成分である Mg はほとんどアルミニウムに固溶しており^{20), 22)}, また仮に金属間化合物 Mg_2Al_3 として存在したとしても、 Mg_2Al_3 の自然電位はアルミニウムに比べて低く²¹⁾, Mg 処理中に溶解するた

め、正常な Mg 処理皮膜が生成する。同様に A 7072 に含まれる Zn はアルミニウムと完全に固溶する²⁰⁾ため、Mg 処理に影響していない。

アルミニウムに比べ電気化学的に貴な金属間化合物および晶出ケイ素がアルミニウム中に存在すると Mg 処理中のアルミニウムの溶解反応が局所的になり、生成した皮膜は不均一になる。換言すれば Mg 処理皮膜が生成する条件として合金成分がアルミニウムと固溶していることが必要であろう。

3.2 Mg 処理材の耐孔食性

脱酸素した孔食試験溶液中で測定した Mg 処理材および未処理材の陽分極曲線を Fig. 4 に示す。未処理材に比べて Mg 処理した A 1099, A 1050, および A 5052 の孔食電位は上昇したが、A 2017, A 3003, および BA 4045 では Mg 処理皮膜が不完全であるため孔食電位はほとんど変化していない。A 7072 は比較的低い電位で電流が流れるが、これはアルミニウムに固溶した Zn が選択的に溶解するためであろう。

通気した孔食試験溶液に Mg 処理したアルミニウム合金を浸せきして耐孔食性を調べた。浸せき開始 2 時間後に Cu^{2+} イオンを 10 ppm 添加し、孔食発生を加速²⁸⁾した場合の自然電位の経時変化の一例を Fig. 5 に示す。A 1099, A 1050, および A 5052 は Cu^{2+} イオン添加後

Fig. 4 Anodic polarization curves in deaerated 0.01 M NaCl solution (pH=7.2, at 40°C). Potential sweep rate=20 mV/min.

Fig. 5 Time variation in the corrosion potential of the treated alloys in aerated 0.01 M NaCl solution (pH=7.0±0.5, at 40°C) before and after the addition of Cu^{2+} (10 ppm).

Fig. 6 Maximum depth of the pits generated by the immersion corrosion test with aerated solution (pH=7.0±0.5, at 40°C) for 336 hours.

も自然電位が低く維持されるために耐孔食性が良好である。これに対して A 2017 は浸せき開始後約 1 時間で自然電位が上昇し、その過程で Mg 処理皮膜が脱落した。A 3003 や BA 4045 も同様の傾向を示した。

Cu^{2+} イオンを含む孔食試験溶液中に 336 時間浸せきした Mg 処理材および未処理材の最大孔食深さを Fig. 6 に示す。Mg 処理すると、A 1099, A 1050, A 5052, および A 7072 は優れた耐食性を示したが、A 3003 はやや耐孔食性に改善が認められたものの、A 2017 と BA 4045 は Mg 処理の効果がほとんどなかった。A 1099 は未処理材でも優れた耐孔食性を示すが、これは高純度アルミニウム表面に生成する欠陥のない水和酸化皮膜が酸素還元反応に対して不活性なためである(後述)。また Mg を含む A 5052 の未処理材ももともと自然電位が低い²²⁾ために耐孔食性が良好と考えられる。

Fig. 7 Cathodic polarization curves in aerated and deaerated 0.01 M NaCl solutions (pH=7.2, at 40°C). Potential sweep rate =20 mV/min.

アルミニウム合金の孔食発生反応における陰極反応は溶存酸素の還元が主体である²⁴⁾。Fig. 7 に通気した孔食試験溶液中で測定した A 1099 および A 1050 の Mg 処理材と未処理材の陰分極曲線を示す。参考のために充分脱酸素した溶液中における陰分極曲線も併記した。未処理の A 1099 では溶存酸素の還元電流が認められないので、アルミニウムの水和酸化皮膜は酸素還元反応に対して不活性であると考えられ、A 1099 の未処理材が耐孔食性に優れている証左となっている (Fig. 6)。一方、A 1050 (未処理材) についてはわずかながら酸素拡散限界電流が認められるので、A 1050 に存在する微量の FeAl_3 や $\alpha(\text{Fe}, \text{Si})$ などの金属間化合物の表面で酸素還元反応が起こっていると考えられる²⁵⁾。しかし Mg 処理した A 1050 では酸素還元反応が抑えられるので、Mg 処理皮膜が酸素拡散障壁の作用をしていることがわかる。図示していないが、金属間化合物を含むアルミニウム合金 (未処理材) はすべて明瞭な酸素拡散限界電流を観測することができる。

アルミニウム合金の耐孔食性を改善する Mg 処理法は比較的高純度のアルミニウムや、合金成分がアルミニウムと固溶する合金 (A 1050, A 5052, A 7072) に対して有効である。正常な Mg 処理皮膜は自然電位を低下させ、かつ溶存酸素の還元反応に対する障壁として作用する。Mg 処理皮膜が不完全に生成する合金 (A 2017, A 3003, BA 4045) では孔食試験中に Mg 処理皮膜が脱落し、電気化学的に貴な金属間化合物および晶出ケイ素が露出するとその表面で溶存酸素の還元が進み、孔食が発生する。

4. 結 論

各種アルミニウム合金の Mg 処理を検討し、次の結論を得た。

(1) 合金成分がアルミニウムと固溶する A 5052 (Mg 含有) と A 7072 (Zn 含有) は、A 1099 (99.99% Al) や A 1050 (99.5% Al) と同様に正常な Mg 処理皮膜が生成し、 Cu^{2+} イオンを含む中性の NaCl 水溶液中における耐孔食性が向上した。

(2) CuAl_2 , $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_3$, Si などの金属間化合物や晶出ケイ素が存在する A 2017 (Cu 含有), A 3003 (Mn 含有), および BA 4045 (Si 含有) は Mg 処理皮膜が不均一かつ不十分に生成するため、耐孔食性はほとんど改善しない。

謝 辞

研究費の一部は文部省科学研究費補助金一般研究 C (課題番号 63550602) による。

実験に協力した卒業研究学生 伊藤正昭, 近藤万紀子, 吉田 哲の諸君に感謝する。

(Received September 12, 1988)

文 献

- 1) 前田寿弘: 金属表面技術, **15**, 98 (1964).
- 2) 馬場宜良: 軽金属, **34**, 205 (1984).
- 3) 石井 透: “アルミニウム技術便覧,” p. 1285, 軽金属出版 (1985).
- 4) 中山孝廉: “アルミニウムの表面処理,” p. 225, 日刊工業新聞社 (1969).
- 5) 岡部泰二郎, 目黒 明: 金属表面技術, **15**, 39 (1964).
- 6) D. G. Altenpohl: *Corrosion*, **18**, 143 t (1962).
- 7) W. Vedder & D. A. Vermilyea: *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 561 (1969).
- 8) B. R. Baker & J. D. Balser: *Aluminium*, **52**, 197 (1976).
- 9) R. S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1322 (1974).
- 10) 糸井康彦, 内山郁夫, 佐藤栄一: 金属表面技術, **29**, 68 (1978).
- 11) 山田啓之, 岡本常義: 軽金属, **21**, 597 (1971).
- 12) 内山利光, 阿部 隆: 軽金属, **32**, 202 (1982).
- 13) 内山利光, 長谷川 実, 松本裕志: 金属表面技術, **37**, 178 (1986).
- 14) 磯部保明, 保田昌樹, 日根文男: 防食技術, **37**, 553 (1988).
- 15) 軽金属学会: 研究部会報告書, No. 15 アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定, p. 7 (1985).
- 16) B. W. Samuels, K. Sotoudeh, & R. T. Foley: *Corrosion*, **37**, 92 (1981).
- 17) J. R. Galvele & S. M. De De Micheli: *Corrosion Science*, **10**, 795 (1970).
- 18) M. Zamin: *Corrosion*, **37**, 627 (1981).

- 19) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄: 防食技術, **28**, 323 (1979).
- 20) F. King: "Aluminium and Its Alloys", pp. 90-129, Ellis Horwood Ltd. (1987).
- 21) Kent R. V. Horn: "Aluminum", Vol. 1, p 212, ASM (1971).
- 22) 内山郁夫, 佐藤栄一: 防食技術, **25**, 725 (1976).
- 23) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, **33**, 457 (1983).
- 24) 伊藤伍郎: 軽金属, **31**, 683 (1981).
- 25) 世利修美, 田頭孝介: 防食技術, **37**, 273 (1988).