金属間化合物の選択除去による 6063 アルミニウム合金の耐食性の向上

世利 修美*・森山 拓**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 1 (2008), pp. 8-14

Improvement of corrosion resistance of 6063 aluminum alloy by selective removal of intermetallic compound phases

Osami SERI* and Taku MORIYAMA**

Attempts have been made to improve corrosion resistance of Al-Mg-Si alloy 6063 by an electrochemical treatment. We have found that the intermetallic compounds exposed on the 6063 alloy specimen have been preferentially and selectively removed by cathodic current of $-2\text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ for 300 s in a 20 mass% H_2SO_4 solution. Above treatment leads to experimental results that the 6063 alloy specimens, which have had free intermetallic compounds and anodized in a 20% H_2SO_4 solution, show excellent corrosion resistance in a NaCl solution.

(Received June 18, 2007 Accepted September 18, 2007)

Keywords: Al-Mg-Si alloy 6063, pitting attack, corrosion resistance, electrochemical treatment, anodizing film

1. 緒 言

強度、耐食性ともに良好な材料特性を持つ 6000 系アルミニウム合金は、今日、自動車を代表とする船舶、航空機などの構造用部材として幅広く使用されている。しかし 6000 系合金には粒界腐食に代表される局部腐食感受性に問題があることはよく知られており^{1)~3)}、その防止対策の研究開発が精力的に行われている。

腐食現象は材料の表面問題 (Corrosion is a surface problem.) であり、表面の晶出物や析出物が耐食性や表面処理性に悪影響を及ぼし、内部に存在する晶出物や析出物は腐食反応や表面処理性にはまったく関与しない。悪影響を及ぼす表面の析出物を選択的に除去すればアルミニウム合金の耐食性や表面処理性は格段に向上することが予想される。

著者らは工業用純アルミニウム表面の FeAl_3 系金属間化合物を選択除去する方法を提案してきた。この方法^{4),5)}により表面の FeAl_3 はほとんどなくなる結果を得た。さらに陽極酸化皮膜を付与すると耐食性に優れた表面を得ることができた⁶⁾。今回はこの手法を 6063 合金に適用した。6063 合金表面の金属間化合物を除去し、陽極酸化皮膜を付与し、その耐食性を調べた。Al-Mg-Si 系アルミニウム合金の耐食性を向上させる表面処理手法の一つとして、得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は JIS 規格の Al-Mg-Si 系合金 6063 (0.2~0.6%Si,

<0.35%Fe, 0.45~0.90%Mg, <0.10%Cu, <0.10%Mn, <0.10%Cr, <0.10%Zn, <0.10%Ti: 以下 6063 と略す) を用いた。試験片寸法は幅 15 mm, 長さ 100 mm, 厚さ 2.0 mm とした。絶縁テープとシリコン樹脂を用いて露出表面積を 4.5 cm^2 とした。試験片の初期表面状態を統一するために前処理を施した。前処理はアルカリ洗浄 (343 K の 10%NaOH 水溶液中に 60 s 浸漬) を行い、水洗後、酸洗浄 (室温の 30% HNO_3 水溶液中に 60 s 浸漬) 後、イオン交換水での十分な水洗を行い、自然乾燥を経て、実験に供した。

2.2 カソード処理による金属間化合物の選択除去

処理溶液はイオン交換水と特級の硫酸を用いて建浴した。硫酸水溶液中に浸漬した 6063 合金試片にカソード定電流 (電流密度約 $-2\text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$) を 300 s 間流した。本文ではこの方法をカソード処理 (Cathodic Treatment in Sulfuric Acid: 以下 CTSA 処理) と呼称する。硫酸濃度 10%, 20%, 30%, 40% の 4 種類の硫酸水溶液と温度 298 K (室温), 313 K, 323 K, 333 K の 4 種類の条件の組合せ (合計 16 種類) の実験を行い、最適な処理条件を探した。処理中は超音波洗浄機 (本多電子株式会社製 W115) を用いて溶液を攪拌状態に保持しておいた。実験後 SEM (日本電子株式会社製 JSM-6060) を用い表面の金属間化合物の有無を調べた。元素分析は EPMA (日本電子株式会社製 WD/ED コンパインマイクロアナライザ JXA-8900R) を用いた。

2.3 陽極酸化処理

陽極酸化処理には 20% 硫酸水溶液を用いた。電解条件は室温で、定電流密度 $0.2\text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ で行った。また酸化皮膜の厚

* 室蘭工業大学工学部 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)。Department of Mechanical System Engineering, Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585). E-mail: seri@mmm.muroran-it.ac.jp

** 室蘭工業大学大学院 [現在: 三井化学(株)]。Graduate School of Muroran Institute of Technology (Muroran-shi, Hokkaido) [Present: Mitsui Chemicals, Inc.]

Table 1 Surface treatment conditions

Kind of treatment	Pretreatment	CTSA Treatment	Anodizing time/s	Sealing
Treatment ①	○	×	×	×
Treatment ②	○	○	×	×
Treatment ③	○	×	60	○
Treatment ④	○	×	180	○
Treatment ⑤	○	×	300	○
Treatment ⑥	○	○	60	○
Treatment ⑦	○	○	180	○
Treatment ⑧	○	○	300	○

さの異なる試験片を得るため3種類の処理時間（60s, 180s, 300s）で陽極酸化処理を行った。

2.4 封孔処理

陽極酸化処理後の試験片にはすべて封孔処理を施した。封孔処理の方法はイオン交換水を用い、液温約 368K で 900s 浸漬する手法を採用した。

2.5 表面処理の組合せ

CTSA 処理の有効性を比較するため、陽極酸化処理および封孔処理を組合せて、8種類の表面処理を施した。その一覧表を Table 1 に示す。

2.6 電気化学的測定（分極曲線測定）

Table 1 の各処理の評価方法として表面観察と分極曲線測定および後述する自然腐食試験を行った。アノードおよびカソード分極曲線は電気化学測定システム（北斗電工株式会社製 HZ5000）を用い、通常の動電位法で測定した。照合電極は飽和塩化カリウム水溶液中の銀塩化銀電極を用いた（以下、特に断らない限り飽和塩化カリウム水溶液中の銀塩化銀参照電極照合値 V vs. Ag/AgCl を略して V と記す）。対極には白金電極を使用した。試験液はイオン交換水と特級の塩化ナトリウムを用い、 $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 水溶液とした。液量はすべて 1dm^3 とし、液温は室温とした。溶液中の溶存酸素を除去（99.999% 窒素ガスをガラスボールフィルタに通して連続通気）し、溶液攪拌状態でアノード方向へ電位掃引（電位掃引速度 $0.5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ）を行った。測定開始電位は -1.5V 、測定終了電位は 0.2V とした。試験終了後は SEM による表面観察を行った。カソード分極曲線の溶液条件は大気開放、液静止下で、分極開始電位は自然腐食電位、終了電位は -1.5V として行った。

2.7 浸漬腐食試験

腐食試験は $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 水溶液（液温約 298K）中に各種処理を施した試片を 10 日間浸漬する方法を用いた。試験液は大気開放で、マグネチックスターを用いて溶液攪拌状態にしておいた。300s ごとに自然腐食電位を自動測定し、試験終了後は SEM による表面観察を行った。

3. 実験結果

3.1 前処理後の SEM 画像観察結果

ブランクテスト（Table 1 の処理①に相当）として試験片 6063 合金の表面状態を観察した。その結果を Fig. 1 に示す。表面には数 μm の白い金属間化合物が存在しているのを確認した。EPMA を用いて析出物の元素分析を行った。その一例を Fig. 2 に示す。ほとんどの白い金属間化合物中には Al, Fe,

Fig. 1 SEM surface observation of pretreated 6063.

Si が含有されていることがわかった。

3.2 CTSA 処理後の表面観察結果

2.2 で述べた各硫酸濃度と各処理液温の組合せ（16 種類）で CTSA 処理を行った。その表面観察結果をまとめて Fig. 3 に示す。傾向として温度が高くなるにつれ、また硫酸濃度が高くなるにつれ金属間化合物が除去されている。液温の効果の方が硫酸濃度の効果より顕著に現れた。例えば室温の 10% 硫酸水溶液の場合では、析出物は残存しており CTSA 処理の効果は認められないが、液温が高くなるにつれて表面の析出物は徐々に少なくなり、液温 333K では金属間化合物がほぼ完全に除去されている場合があった。一方、温度と濃度は共に高ければ高いほど良好な表面が得られるわけではない。例えば、温度と濃度が最も高い 333K の 40% 硫酸水溶液中では析出物もアルミニウム母地や結晶粒界も溶解されてしまう危険性があることを見つけた。

以上のことを踏まえて本論文では CTSA 処理の条件として実験が行いやすい条件（液温が低くかつ硫酸濃度が低い条件）、すなわち 313K と 20% 硫酸水溶液の組合せを採用した。

3.3 分極曲線測定結果

CTSA 処理の効果を調べるため分極曲線を測定した。 -1.5V からアノード方向に掃引して測定した分極曲線をまとめて Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) より、処理①と②には明瞭な孔食電位が -650mV 付近に現れ、そのときの電流密度は共に約 $0.6\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ を示した。6063 合金表面の金属間化合物の有無は孔食電位にほとんど影響を及ぼさないことがわかった。Fig. 4(b) から、処理③では急激なアノード電流増加が

Fig. 2 Surface observation and element distribution analysis by EPMA.

Fig. 3 Surface observations by SEM after cathodic treatments.

−600 mV 付近で観察されるが、処理①と②の孔食電位に比べ、その値は貴（約 50 mV）な電位域で現れている。同様な傾向は処理④でも認められる。すなわち −590 mV 付近で $3 \times 10^{-3} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ から $0.7 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ へと電流が急増するが、その後電位を上げて電流は流れず、大きな分極抵抗を保持している。一方、処理⑤、⑥、⑦、⑧ (Fig. 4 (c)) には孔食電位は現れず、ほとんど電位軸と平行な分極挙動（アノード電流密度は約 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、アノード分極抵抗はほぼ無限大）を示した。これは極めて良好な酸化皮膜が形成されていたことを示唆している。特に CTSA 処理後比較的厚い酸化皮膜を施した処理⑦、⑧は数回の測定結果からも孔食電位を示す電流増加はまったく観察されなかった。一方、析出物が存在している試片の陽極酸化皮膜（処理③、④、⑤）ではアノード分極曲線にアノード酸化皮膜の膜厚依存性が見られた。すなわち厚い酸化皮膜付与の場合（処理⑤）では孔食電位は現れなかったが、薄い場合（処理③、処理④）ではアノード電流増加が現れることがあった。表面の金属間化合物の存在が酸化皮膜に悪影響を与えていることがわかった。

Fig. 4 の分極測定後の表面状態を調べた。それらの結果を Fig. 5 に示す。処理①の試料ではほぼ全面に腐食が起こっていた。処理②では金属間化合物および粒界の周囲に腐食が確

Fig. 4 Polarization curves of specimen after each surface treatment.

認された。処理③、④では局部腐食が特定の場所で確認できた。その場所には処理①や処理②と同じ方位性のピットが観察された。処理①～④までの表面観察による孔食あるいは表面溶解の有無は Fig. 4 (a), (b) の分極曲線上のアノード分極抵抗の変化（孔食電位の出現やアノード電流の増加）と対応していることを確認した。処理⑤～⑧では孔食は確認されずほぼ安定な表面状態を示していた。

カソード分極特性を調べた。室温の大気解放、液静止下の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液中で測定したカソード分極曲線を Fig. 6 に示す。Fig. 6 (a) は浸漬直後を示し、Fig. 6 (b) は浸漬 240 h 後を示す。Fig. 6 (a) では処理①、②、③、④の自然腐食電位が共に約 −600 mV を示した。一方、処理⑤では約 −180 mV、処理⑦では約 −30 mV、処理⑥と⑧では約 −100 mV を示した。処理③、④、⑤のカソード電流密度は陽極酸化処理の時間が長くなる（陽極酸化皮膜の厚さが厚くなる）とともに

Treatments	Low magnification	High magnification	Remarks
① Pretreatment			blank test
② Pretreatment ↓ CTSA
③ Pretreatment ↓ anodizing (60s) ↓ sealing
④ Pretreatment ↓ anodizing (180s) ↓ sealing

Treatments	Low magnification	High magnification	Remarks
⑤ Pretreatment ↓ anodizing (300s) ↓ sealing
⑥ Pretreatment ↓ CTSA ↓ anodizing (60s) ↓ sealing
⑦ Pretreatment ↓ CTSA ↓ anodizing (180s) ↓ sealing
⑧ Pretreatment ↓ CTSA ↓ anodizing (300s) ↓ sealing			without pitting

Fig. 5 Surface observation by SEM of each specimen after polarization measurement.

小さくなる。処理⑥, ⑦, ⑧の場合, 陽極酸化処理時間に関係なく電流密度は小さい値を示した。溶存酸素の還元反応に対応するカソード電流密度の値は金属間化合物が取り除かれると小さくなり, また陽極酸化皮膜が厚くなると小さくなることがわかった。

浸漬 240h 後のカソード分極曲線 (Fig. 6 (b)) から処理①の試料も浸漬直後と同様に溶存酸素の還元反応に対応するプラトー部が確認できるが浸漬直後に比べ明瞭には現れてこない。全体的に浸漬直後に比べそれらのカソード分極曲線はなだらかに変化している。

3.4 腐食試験結果

2.5 の各処理を施した 6063 合金試験片を $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液中に浸漬し, 自然腐食電位の時間変化を測定した。そ

(a) after immediately immersion in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ solution

(b) after 240 h immersion in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ solution

Fig. 6 Cathodic polarization curves of aluminum alloy 6063.

Fig. 7 Corrosion potential-time curve of each specimen in stirred $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ solution.

の結果をまとめて Fig. 7 に示す。いずれの試片においても浸漬直後は複雑な挙動を示し, 約 24h 以降になってほぼ安定した。

自然腐食電位測定前後の表面状態を SEM 観察した。その結果を Fig. 8 に示す。処理①を施した試験片には金属間化合物の周囲に凹部を生じ, 初期の腐食段階と思われる局部腐食が多数観察された。処理②を施した試料 (CTSA 処理により金属間化合物を除去) は, 処理①に比べ少ないものの小さい

Treatments	before	after	Remarks
① Pretreatment
② Pretreatment ↓ CTSA
③ Pretreatment ↓ anodizing (60s) ↓ sealing
④ Pretreatment ↓ anodizing (180s) ↓ sealing

Treatments	before	after	Remarks
⑤ Pretreatment ↓ anodizing (300s) ↓ sealing
⑥ Pretreatment ↓ CTSA ↓ anodizing (60s) ↓ sealing
⑦ Pretreatment ↓ CTSA ↓ anodizing (180s) ↓ sealing
⑧ Pretreatment ↓ CTSA ↓ anodizing (300s) ↓ sealing

Fig. 8 (a), (b) SEM surface observation of each specimen before and after corrosion potential measurement in stirred $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl solution.

腐食孔が観察された。処理③では腐食生成物に囲まれた直径 $20 \mu\text{m}$ 位の孔食（右の写真）が確認された。処理④、⑤では金属間化合物が陽極酸化皮膜の下に存在していることを確認した。処理⑥ではたまたま局部腐食が確認された個所を示した。付近に新たな金属間化合物が存在していたのわかる。陽極酸化処理を施した場合でも酸化皮膜が薄く、皮膜欠陥部が何か所でもあると激しく侵される場合があることを示唆している。処理⑦、⑧の試料からは孔食は確認されなかった。

4. 考 察

4.1 Al-Mg-Si 系合金の金属組織

6063 アルミニウム合金に含まれる主な金属元素（0.3mass% 以上とした）は、マグネシウム、けい素、鉄となる。6063 合金は Al-Mg-Si 平衡状態図における Al 隅の金属組織であり、

Fig. 9 Schematic explanation of oxide film thick and α -FeSi particle.

金属組織としてはアルミニウムと Al-Mg₂Si の擬 2 元系合金として取扱われる⁷⁾。実用 6063 合金には Mg₂Si 相のほかに α -FeSi 相や少量の Si 相が混在している。Fe 成分はアルミニウム中にはほとんど固溶せず、FeAl₃ 相あるいは Si と化合した α -FeSi 相として存在し、析出物中に含有される。このことは Fig. 2 の EPMA 分析でも確認されており、本実験で用いた 6063 合金試片中の Fe 成分は析出物に濃縮されていたものと考えられる。Mg₂Si は Al より溶解電位が卑あるいは同じ位なので通常 6063 合金の腐食に関しカソードとはなりえず悪影響はないとされている⁸⁾。一方、 α -FeSi 相の電位は Al マトリックスに対し貴であり、有効なカソード部として作用し腐食を促進する可能性が出てくる。また鉄系金属間化合物の存在はその界面での健全な酸化皮膜の形成を妨げる。いずれにせよ表面の鉄系金属間化合物相の存在は 6063 合金の耐食性を劣化させている主要因と考えられる。

4.2 カソード処理と 6063 合金の金属組織

本実験で用いた 6063 合金の金属組織は主に Al マトリックスと Mg₂Si や α -FeSi 析出物の混合組織として扱うことができることを 4.1 で考察した。

CTSA 処理は本質的に酸性水溶液中における水素発生反応を利用しており、各金属組織相表面で起こる下記の水素発生反応が重要になってくる。

上式のカソード内部分極曲線 ($E \sim i_c$ 曲線と略記する) は下式で表される¹¹⁾。

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{30 \times 10^{-3}}{(1-\alpha)} \log i_{0,\text{H}^+/\text{H}_2} - \frac{59 \times 10^{-3}}{(1-\alpha)} \text{pH} - \frac{30 \times 10^{-3}}{(1-\alpha)} \log |i_c| \quad (2)$$

ただし、 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$: (1) 式の標準電極電位 (V vs SHE), α : 透過係数 ($0 < \alpha < 1$), $i_{0,\text{H}^+/\text{H}_2}$: 水素発生 of 交換電流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), i_c : カソード電流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

概略の傾向を知るため (2) 式に数値 ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V vs SHE}$, $\alpha = 0.5$, $\text{pH} = 0$) を代入すると、

$$E = 60 \times 10^{-3} \log i_{0,\text{H}^+/\text{H}_2} - 60 \times 10^{-3} \log |i_c| \quad (3)$$

となる。金属組織相の変化が上式に及ぼす項は $i_{0,\text{H}^+/\text{H}_2}$ であり、

$E \sim i_c$ 曲線の特性は $i_{0,H^+/H_2}$ に現れることになる。6063 合金中の各金属組織相である Al マトリックス, Mg_2Si 相 ($FeSiAl_6$), α -FeSi 相の正確な $i_{0,H^+/H_2}$ は不明であるが, おおよその傾向を得るためそれぞれの相の構成成分である Al, Mg, Fe の構成比で代用する⁹⁾。

$$\left\{ \begin{array}{l} i_{0,H^+/H_2} (\text{Al マトリックス}) \approx i_{0,H^+/H_2} (\text{Al}) \approx 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \\ i_{0,H^+/H_2} (\text{Mg}_2\text{Si 相}) \approx \frac{i_{0,H^+/H_2} (\text{Mg}) + 2 \cdot i_{0,H^+/H_2} (\text{Si})}{3} \\ \quad \approx \frac{10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} + 2 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}}{3} \approx 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \\ i_{0,H^+/H_2} (\alpha\text{-FeSi 相}) \approx \frac{i_{0,H^+/H_2} (\text{Fe}) + i_{0,H^+/H_2} (\text{Si}) + 6 \cdot i_{0,H^+/H_2} (\text{Al})}{8} \\ \quad \approx \frac{10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} + 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} + 6 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}}{8} \\ \quad \approx 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \end{array} \right. \quad (4)$$

それぞれの値を (3) 式に代入し, 各相の $E \sim i_c$ 曲線の式は Al マトリックスおよび Mg_2Si 相では

$$E = -0.54 - 60 \times 10^{-3} \log |i_c| \quad (5)$$

となり, α -FeSi 相では

$$E = -0.36 - 60 \times 10^{-3} \log |i_c| \quad (6)$$

となる。

CTSA 処理時の実測電位はおおよそ -1.2 V vs SHE であり, そのとき流れる電流 i_c を求めると Al マトリックスと Mg_2Si 相では $-10^{11} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, α -FeSi 相では $-10^{14} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と計算される。得られた i_c の数値そのものの信憑性は薄い, α -FeSi 表面で起こっている水素発生量は Al マトリックス相や Mg_2Si 相よりも約 3 桁大きいことが予想される。水素発生は鉄分の多い金属間化合物表面で起こりやすいものと考えられる。

発生する水素の圧力 P_{H_2} については, その実測は難しいが平衡式を用いて見積もってみる。(1) 式にネルンストの式をあてはめ,

$$E = E_{H^+/H_2}^0 + 30 \times 10^{-3} \log \frac{\{H^+\}^2}{P_{H_2}} = 30 \times 10^{-3} \log \frac{\{H^+\}^2}{P_{H_2}} \quad (7)$$

が成立するとして, 上記と同じ数値を代入すると, $P_{H_2} = 10^{40} \text{ atm}$ を得る。得られたこの数値は熱力学的平衡圧力であり, 密閉系における最大値であり, ほとんど実態とはかけ離れている値ではあるが, 少なくとも起こっている水素発生の圧力は高く, α -FeSi 相表面はほとんど潰食状態あるいはキャビテーション状態に陥っていたものと推測される。この水素発生に起因する激しい物理的な衝撃現象が α -FeSi 相表面で起こるため, 結果として α -FeSi 相が選択的に除去 (剥離脱落) されたものと考えられる。

4.3 金属間化合物の選択除去と耐食性の向上

CTSA 処理による 6063 合金の耐食性の向上をアルミニウムの孔食発生係数 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ を用いて考察する。 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ は下式のように表される^{10),11)}。

$$f_{\text{pit}}^{\text{Al}} = \frac{E_c^0 - E_{\text{pit}}}{i_{\text{pit}} \{h_c (S_a/S_c) - \rho^s l (S_c/S)\}} \quad (8)$$

ただし, E_c^0 はカソード部の自然腐食電位 (V vs. Ag/AgCl), E_{pit}

は孔食電位 (V vs. Ag/AgCl), i_{pit} は孔食電位での電流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), h_c はカソード部の分極抵抗 ($\text{S}^{-1} \cdot \text{cm}^2$), S_a/S_c はアノードカソード部の面積比, ρ^s は溶液の比抵抗 ($\text{S}^{-1} \cdot \text{cm}$), l はアノード〜カソード間の到達距離 (m), S は溶液部の到達面積 (cm^2)

0.1 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液では $h_c (S_a/S_c) \gg \rho^s l (S_c/S)$ としてよいので上式はさらに簡単になり下式で表される。

$$f_{\text{pit}}^{\text{Al}} = \frac{E_c^0 - E_{\text{pit}}}{i_{\text{pit}} h_c (S_a/S_c)} \quad (9)$$

ここでは CTSA 処理の有無による $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ の比較を考察する。処理①と処理②では E_{pit} と i_{pit} はほぼ同じであり (Fig. 4 (a) 参照), 若干の差が h_c に生じているだけである (Fig. 6 (a) 参照)。6063 合金表面の α -FeSi 相自体の自然腐食電位 E_c^0 の値は $E_c^0 (\alpha\text{-FeSi}) > E_c^0 (\text{Al マトリックス相})$ である¹¹⁾ ため, (9) 式の分子の値は CTSA 無処理材 (処理①, α -FeSi 相が存在している) の方が大きくなる。したがって, 処理①の試験片の方が処理②より孔食は発生しやすい状況にあったことが予想される。処理③, ④, ⑤と処理⑥, ⑦, ⑧の比較では, 処理⑤, ⑥, ⑦, ⑧を施した試片には E_{pit} が出現しない ($E_{\text{pit}} \rightarrow \infty$) ので, $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} \rightarrow \infty$ となり孔食発生は起こらないことになる。このことは Fig. 5 (b) および Fig. 8 (b) の観察結果と一致している。しかし処理⑥には局部腐食が起こっているのではないかと, との反論がありうる。これは後述するように薄い皮膜の場合にたまに起こる現象で, 実験中での試験片の取扱いが原因と考えている。

E_{pit} の有無は生成する表面酸化皮膜の性状に大きく影響される。陽極酸化皮膜の厚さ δ は下式で表される¹²⁾。

$$\delta = K \cdot i \cdot t \quad (10)$$

ただし, K : 実験で決まる定数 ($0.28 \sim 0.31 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), i : 電解電流密度 ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), t : 電解時間 (s)

処理時間が 60s, 180s, 300s の陽極酸化皮膜の厚さを式 (10) より見積もってみる。 $K = 0.3 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を採用し, 計算するとそれぞれ約 $0.6 \mu\text{m}$, $1.8 \mu\text{m}$, $3.0 \mu\text{m}$ を得, 陽極酸化皮膜厚さは陽極酸化処理時間に比例して厚くなる。

α -FeSi 析出物が表面に存在していても, 析出物の露出高さ以上に陽極酸化皮膜 (Fig. 9 中の δ) が生成されれば α -FeSi 析出物による害は隠蔽され孔食発生は起こりにくくなる (Fig. 5 (b) の処理⑤参照)。一方, CTSA 処理により析出物を取り除いた表面でも, 皮膜が薄ければその後の取扱い次第によっては良好な耐食性が得られない場合が出現することもある (処理⑥)。しかし CTSA 処理後に厚い酸化皮膜を付与すると析出物の再出現の危険性は少なくなり, 良好な耐食性を持った表面が確実に得られる (Fig. 8 参照)。すなわち CTSA 処理法はアルミニウムの耐食性を確実に向上させる好都合な表面前処理法と言える。

5. 結 言

電気化学的処理により 6063 アルミニウム合金表面に存在する α -FeSi 系金属間化合物を除去することができた。その方法の一つは 313K の 20% H_2SO_4 水溶液中でカソード定電流 (電流密度約 -2 kA/m^2) を 300s 間通電する方法 (CTSA 処理) であった。表面の α -FeSi 系金属間化合物を取り除いた

6063 合金に陽極酸化処理を施し，酸化皮膜をある程度厚くすると，6063 合金の耐食性は更に高まることが確認された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり，実験用試片の 6063 アルミニウム合金をトステム株式会社の小泉雅史氏から頂きました。ここに厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 当摩 建：軽金属，**34** (1984), 351-360.
- 2) 山口恵太郎，当摩 建：軽金属，**47** (1997), 285-291.
- 3) 箕田 正，吉田英夫：軽金属，**49** (1999), 548-552.
- 4) 世利修美：日本金属学会誌，**62** (1998), 167-172.
- 5) 世利修美，佐藤克典，古俣和直：日本金属学会誌，**64** (2000), 551-558.
- 6) 世利修美，小澤 健：軽金属，**54** (2004), 328-332.
- 7) 高橋恒夫，神尾彰彦：非鉄材料，日本金属学会，(1987), 104.
- 8) 津村善重：アルミニウム合金，(1976), 279.
- 9) J. M. West, 岡本 剛監修：電析と腐食，産業図書，(1968), 47.
- 10) O. Seri: Aluminium, **74** (1988), 11-16.
- 11) 世利修美：金属材料の腐食と防食の基礎，成山堂書店，(2006), 111.
- 12) 軽金属協会編：アルミニウム技術便覧 新版，(1996), 944.