研究論文

Al-4.5%Mg-0.3%Cu 合金の酸溶解における
酸化膜構造の変化と Cu の表面濃化広前 義孝*・小林 敏明*・斉藤 正次*
水野 薫**・前田 滋**・本田 和彦**Change of oxide film and concentration of copper
on pickled Al-4.5%Mg-0.3%Cu alloyYoshitaka HIROMAE*, Toshiaki KOBAYASHI*, Masatugu SAITO*
Kaoru MIZUNO**, Shigeru MAEDA** and Kazuhiko HONDA**

The structure of the oxide film and the enrichment of copper on the surface of an Al-4.5%Mg-0.3%Cu alloy pickled in sulfuric and nitric acid were investigated using GDS, XPS and SIMS techniques. The outside MgO layer of 10 nm in thickness composed of high MgO and Al₂O₃ on the alloy surface after solution annealing was removed within a few seconds in the pickling solution. Then, the Al-4.5%Mg-0.3%Cu alloy slowly dissolved in the solution with the activation energy of $46 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Copper in the alloy became concentrated on the surface in proportion to the weight loss of the Al-4.5%Mg-0.3%Cu alloy in pickling.

Keywords: pickling, oxide film, copper concentration, Al-Mg alloy, activation energy

(Received December 24, 1992)

1. 緒 言

アルミニウム材の製造中の熱処理において、その表面に形成する酸化膜は表面処理性に悪影響を与えることが多い。たとえば、自動車や容器に使用する Al-Mg 合金では熱処理によって MgO 酸化膜がその表面に形成し^{1),2)}、この酸化膜が塗装下地に用いる化成処理の形成に悪影響を与え、塗膜密着性や塗装耐食性の劣化の原因になることが知られている^{3),4)}。特に、自動車に用いる Al-Mg 合金では厳しい塗装後の耐食性が要求されるので、化成処理性に影響を与えるアルミニウム材の表面に存在する油分や酸化膜を完全に除去する必要がある。

一般に、アルミニウム材の表面清浄処理ではアルカリ溶液の使用例が多いが、Al-Mg 合金の表面に形成される MgO 酸化膜はアルカリ溶液で溶解除去しにくい⁵⁾ため、アルカリ溶液で処理したのち酸溶液で MgO 酸化膜を溶解除去する処理法がとられている。

本報告では、Al-4.5%Mg-0.3%Cu 合金を用いて、表面酸化膜の酸溶解の特性と、この酸溶液へ溶解せずに材料表面に濃化する Cu の挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

Table 1 に実験に用いた Al-4.5%Mg-0.3%Cu 合金の化学成分を示す。この合金成分の材料を、鑄造-均熱 (530°C)-熱延-冷延-溶体化処理 (550°C) の製造工程で板厚 1.0 mm のアルミニウム板に加工して使用した。

2.2 酸溶解実験法

(1) 酸化膜および素材の酸溶解実験

酸化膜を変質させないために、供試材料 (70×150 mm) は有機溶剤 (MEK) で超音波洗浄後、Table 2 の硫酸溶液および硝酸溶液を用いて酸溶解した。酸溶解後の供試材料は純水 ($<10^{-4} \text{ S/m}$) で水洗して乾燥 (約 80°C 熱風) したのち、試験前後の重量差から酸溶解量

* スカイアルミニウム(株) (深谷市)。SKY Aluminum Co. Ltd., (Fukaya-shi, Saitama).

** 新日本製鉄(株) (富津市)。Nippon Steel Corp., (Futsu-shi, Chiba).

Table 1 Chemical composition of a specimen (mass%)

Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Ti
4.58	0.33	0.12	0.10	0.13	0.03	0.01

Table 2 Pickling conditions

Factor	Experimental level
Solution ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$\text{H}_2\text{SO}_4(3.7)$, $\text{HNO}_3(4.8)$
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25~60
Dipping time (s)	5~120

を測定し、XPS および GDS で酸化膜を分析した。

(2) Cu の表面濃化実験

表面層の除去と分析への粗度の影響を除くために、供試材料 ($30 \times 50 \text{ mm}$) は #1000 エメリー → バフ → ダイヤモンドで研磨したのち、りん酸ソーダ系アルカリ溶液 (2%, pH=10) で洗浄し、硫酸溶液 (3.7 mol/dm^3 , 60°C) で酸溶解した。酸溶解後の供試材料は水洗後乾燥したのち、表面に濃化した Cu を GDS および SIMS で分析した。

2.3 表面分析

(a) GDS (グロー放電発光分析法)⁵⁾

RSV 社製 ANALYMAT2504 型 GDS を用い、 $1.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ の Ar 圧力の定電圧放電法 (600 V – 40 mA ; $\phi 4 \text{ mm}$) で分析した。深さ方向の定量は見かけの発光収率による光強度積分法で行った。

(b) XPS (X 線光電子分光分析)

KRATOS 社製 XSAM-800 型を用い、線源に X 線管 AlK_{α} 、真空度 $3.3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ の条件で分析した (測定面積: $\phi 2 \text{ mm}$)。MgO および Al_2O_3 酸化層の存在は Mg2p, Al2p の化学結合エネルギー値から推定した。

(c) SEM 観察

日本電子社製 JSM-840 型を用い、加速電圧 15 keV の条件で表面ミクロ組織 ($\times 6000$) を観察した。

(d) SIMS (2 次イオン質量分析法)

CAMECA 社製 IMS-3F 型を用い、 Cs^+ 一次イオン照射 (加速電圧 10 kV , 電流 $0.1 \mu\text{A}/250 \mu\text{m}^2$) で、表面 Cu の分布 (分析面積: $\phi 150 \mu\text{m}$) および深さ方向の Cu 濃度の変化を測定した。

3. 結果および考察

3.1 Al-4.5%Mg-0.3%Cu 合金の酸溶解特性

一般に、水溶液中における金属の溶解特性は表面酸化膜と素地の金属とで異なっている。したがって、アルミ

Fig. 1 Weight loss vs. dipping time curves at various temperatures for sulfuric acid pickling. **Fig. 2** Weight loss vs. dipping time at various temperatures for nitric acid pickling.

ニウム合金の酸溶解の場合も、酸化膜と素材のアルミニウム合金の溶解挙動を分離して考える必要がある。

Fig. 1 および **Fig. 2** に、Al-4.5%Mg-0.3%Cu 合金を硫酸溶液および硝酸溶液で酸溶解したときの酸溶解量の変化を示す。この結果、硫酸溶液および硝酸溶液のいずれの酸溶解でも初期に溶解が速く、その後は穏やかな一次直線で溶解する、2 段の速度で溶解が進んでいる。この初期の急激な溶解減量は表面酸化膜の溶解によるものと推定される。そこで、酸溶解が定常速度になる直線部の外挿線と $t=0$ の酸溶解軸とが交差する溶解減量が酸化膜量と仮定して、供試材料の酸化膜量を求めると、約 $50 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の酸化膜が存在していると推定される。この酸溶解曲線の外挿から求めた酸化膜量は後述する表面分析の結果とほぼ一致している。

表面酸化膜が溶解除去されると、続いて素材のアルミニウム合金の溶解のはじまる。**Fig. 1** および **Fig. 2** の酸溶解曲線から、Al-4.5%Mg-0.3%Cu 合金の硫酸溶液および硝酸溶液の溶解速度を計算すると、浴温 60°C の場合で約 $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ のアルミニウム合金の溶解速度となり、初期の酸化膜の溶解速度 ($25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) に比べてアルミニウム合金の溶解は遅いといえる。このアル

Fig. 3 Relation between dissolution rate (k) and inverse of solution temperature ($1/T$) in sulfuric and nitric acid pickling.

ミニウム合金の溶解速度は浴温の上昇につれて大きくなり、Fig. 3 に示すように溶解速度 (k) は絶対温度の逆数 (T^{-1}) と直線関係にある。硝酸溶液での溶解速度は高温側で硫酸溶液のそれより少し大きい⁵、いずれの酸溶解でも浴温が 15°C 上昇するごとに溶解速度が約2倍になっている。

Fig. 3 からアレニウスの式 ($k = A \exp(-E/RT)$) を用いて酸溶解の活性化エネルギーを求めると、硫酸溶液で $43.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($10.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)、硝酸溶液で $48.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($11.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) の活性化エネルギーとなる。この酸溶解の活性化エネルギーはアルカリ溶解で報告されている活性化エネルギーとほぼ同じ値である⁶⁾。

3.2 酸溶解による酸化膜構造の変化

Al-Mg 合金の加熱酸化でできる表面酸化膜は表層に

Fig. 4 Wide scan XPS spectra for the surface of Al-Mg-Cu alloy (a) before and (b) after pickling in the sulfuric acid solution.

MgO 層、その下に Al_2O_3 層をもった酸化膜の構造をしていると報告されている^{1), 2)}。

そこで、まず本実験に用いた Al-4.5%Mg-0.3%Cu 合金の表面酸化膜の構造を、XPS および GDS で調べた。

XPS による最表面の酸化膜の分析結果を Fig. 4 (a) (wide scan) および Fig. 5 (a) (narrow scan) に示す。この結果、供試材料の表面には Mg, Al, O が存在し、これら元素の Mg 2p および Al 2p の化学結合エネルギー値から、酸溶解前の供試材料の最表面には MgO 酸化層 (Mg 2p: 51.54 eV) と Al-OX (Al 2p: 75.63 eV) の

Fig. 5 Narrow scan XPS spectra for the surface of Al-Mg-Cu alloy (a) before and (b) after pickling in the sulfuric acid solution.

Fig. 6 Depth profiles of oxide film on the sulfuric acid pickled samples determined by GDS analysis.

(a) before Pickling

(b) 100 mg·m⁻² Pickling

(c) 300 mg·m⁻² Pickling

Fig. 7 Surface morphology of the sulfuric acid pickled samples.

酸化層の存在が認められる。

この表面酸化膜の膜厚方向の構造は、Fig. 6(a)に示したGDS分析でMg, Oの濃度が表層部で高い結果から、表層部はMgO酸化膜が多い構造になっているようである。そして、この酸化膜の全膜厚はOの半値幅(45 at%の1/2)から約15 nmと推定され、そのうちMgO酸化層はMgの半値幅(55 at%の1/2)から約10 nmと若干薄いと推定される。

以上から、本実験に用いたAl-4.5%Mg-0.3%Cu合金の酸化膜はWefers等^{1),2)}の報告のように完全な2層酸化膜の構造ではないが、表層部にMgO酸化層を多く含んだAl₂O₃酸化層との混合酸化膜とみられる。

次に酸溶解による酸化膜構造の変化について述べる。アルミニウム合金を硫酸溶液に浸漬すると、まず表面の酸化膜が硫酸溶液に溶解するはずである。

本実験に用いたAl-4.5%Mg-0.3%Cu合金の酸溶解後の表面のGDS分析の結果をみると(Fig. 6(b), 6(c)), 酸溶解量が100 mg·m⁻²でMgO酸化層に相当するMg

ピークがすでに表層部から消失しており、この酸溶解量でMgO酸化層が除去されていることを示している。そして、酸溶解後には約5 nmのAl₂O₃酸化層が自然酸化で形成するようである。

また、この酸溶解後の表面をXPS分析すると(Fig. 4(b)), 最表面にAlとOは検出されるがMgO酸化層に相当するMgが検出されないことから、100 mg·m⁻²の酸溶解量でMgO酸化層は除去されたことがXPS結果からも裏付けられる。

同じような結果がSEMによる表面のマイクロ組織の観察でもみられる。Fig. 7は酸洗前後の表面のSEM観察の結果であるが、酸洗前の供試材料の表面にみられた微粒状のMgO酸化物は100 mg·m⁻²の酸溶解で消失し、酸洗後の表面にはアルミニウム合金が溶解されてできた溶解ピットが観察される。したがって、このSEM観察でも100 mg·m⁻²程度の酸溶解で表面の酸化膜が除去されていることを示唆している。

以上のように、本実験に用いたAl-4.5%Mg-0.3%Cu

Fig. 8 Depth profiles of concentration showing the concentrated Cu regions for the sulfuric acid pickled samples determined by GDS analysis.

Fig. 9 Relation between Cu concentration of the concentrated regions and weight loss in sulfuric acid pickling.

合金は $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下の酸溶解量で表面の MgO 酸化層が除去されるとみられる。この酸化膜の除去に必要な酸溶解量をFig. 6(a)のGDS分析の結果から概算すると、酸溶解前の15 nmの全酸化膜厚のうち MgO 酸化層が約10 nm ($\rho_{\text{MgO}}=3.6$ の重量換算で $36 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)で、残り5 nmが $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸化層 ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}=3.7$ の重量換算で $18 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)であるので、本実験に用いたAl-4.5%Mg-0.3%Cu合金は約 $60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の酸溶解量で酸化膜が除去されていると推定される。この結果は酸溶解曲線から推定した結果とほぼ一致している。

3.3 酸溶解によるCuの表面濃化

Cu含有アルミニウム合金を酸溶液に溶解させると、Alが優先溶解して酸溶液に溶解しにくいCuが表層に蓄積するために、Cuが材料表面に濃化することがある。本実験に用いたAl-4.5%Mg-0.3%Cu合金のように自動車用材にはベークハート性向上のためにCuが添加されることがあり、このような少量のCu含有のアルミニウム合金でも、酸溶解でCuが表面に濃化してくるかを検討した。

Table 3 Chemical analysis of sulfuric acid solution in $0.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ pickling of Al-Mg-Cu alloy

results (ppm)			theoretical dissolution of Cu	efficiency of dissolving Cu
Al	Mg	Cu		
484.0	41.5	0.042	1.60 ppm	2.6%

Fig. 8に本実験に用いたAl-4.5%Mg-0.3%Cu合金の硫酸溶液による溶解後のGDS分析の結果を示すが、酸溶解量が増えるにつれて表面のCuピーク値が大きくなり、本実験で用いた0.3%Cuのアルミニウム合金でも硫酸溶液による溶解によってアルミニウム表面にCuが濃化することがわかった。そして、このCuの濃化層は酸溶解量が少ないときには、Cu濃化層が自然酸化でできた Al_2O_3 酸化膜の下にみられるが、酸溶解量が増加してCu濃化層が厚くなると、最表面からCu濃化層の存在が認められる。

このCu濃化層はFig. 9に示すように、酸溶解量の増加とともに直線的に増加している。本実験に用いた供試材料の場合、 $300 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の酸溶解量で約1%のCu添加量に相当するCuが材料表面に濃化していることになる。硝酸溶液の酸溶解では硝酸の酸化剤効果でCuが溶解して表面濃化がないと考えられたが、本実験の範囲では硫酸溶液とほぼ同量のCuが表面に濃化しており、硝酸溶液へのCuの溶解はないとみられる。

Table 3はAl-4.5%Mg-0.3%Cu合金を硫酸溶液中で溶解後(溶解量： $300 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)の溶液の化学分析結果であるが、この合金中のCuは硫酸溶液での溶解によって理論Al溶解量の約5%しか溶解していないので、ほとんどのCuが材料表面に濃化しているとみられる。

Fig. 10は硫酸溶液中で溶解後に材料表面に濃化したCuの面分布を、SIMSのCuイオン像($^{63}\text{Cu}^+$)で観察

Fig. 10 Cu(63) ion image by SIMS for the sulfuric acid pickled sample.

した結果であるが、酸溶解後の材料表面には結晶間で差がみられるが結晶面に均一にCuが濃化している。

Fig. 11はFig. 10でみられたCuの多い結晶Aと、Cuの少ない結晶Bの膜厚方向のCu濃度曲線であるが、結晶Aも結晶Bも膜厚に相当するスパッタ時間(約200s)がほぼ同じであるので、これら結晶AおよびBにはほぼ同じ厚さのCu濃化層が形成しているとみてよい。なお、Fig. 10のCuイオン像で観察された結晶間のCu量の差は、これら結晶AおよびBの合金中のCu濃度の差から、合金のCu固溶量の差と推定される。

以上から、本実験に用いたCu含有量0.3%のアルミニウム合金でも、酸溶解によって合金中のCuは酸溶液にほとんど溶解せずに素材表面に濃化することがわかった。

4. 結 言

Al-4.5%Mg-0.3%Cu合金を硫酸溶液および硝酸溶液中で溶解させたときの酸化膜構造の変化と、Cuの表面

Fig. 11 Depth profiles of Cu(63) for Grain A and Grain B after sulfuric acid pickling by SIMS analysis.

濃化の挙動を検討し、次の結論を得た。

(1) 合金表面には、MgO酸化層と Al_2O_3 酸化層が存在し、最表層部にMgO酸化層(約10nm)が多い構造になっている。

(2) MgO酸化層は約 $100\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ の硫酸および硝酸の酸溶解量で短時間に除去される。

(3) この合金(酸化膜除去後)の硫酸および硝酸による酸溶解の活性化エネルギーはほぼ同じで、 $46\pm 3\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。

(4) 酸溶解によって合金中のCuが表面に濃化する。この酸溶解によるCuの濃化は酸溶解量に比例して増え、その分布は結晶面に均一で、結晶粒界の偏析はみられない。

参 考 文 献

- 1) K. Wefers: Aluminium, **57** (1981), 722.
- 2) C. Lea, J. Ball: Appl. Surf. Sci., **17** (1984), 344.
- 3) 石井 透: 軽金属, **37** (1987), 460.
- 4) 吉田昌之ほか: 軽金属学会第74回講演概要 (1985), 55.
- 5) 鈴木堅市ほか: 鉄と鋼, **77** (1991), 1985.
- 6) M. A. Streicher: Trans. Electrochem. Soc., **93** (1948), 28.