研究論文

アルカリエッチングにおける Al-Fe-Si 合金の
溶解挙動*

世利 修美**・古俣 和直***・田頭 孝介**

Dissolution behavior of Al-Fe-Si alloys at NaOH etching treatment

Osami SERI**, Kazunao FURUMATA*** and Kohsuke TAGASHIRA**

Dissolution behavior of Al-Fe-Si alloys with various Fe/Si ratio have been investigated in a 5% NaOH solution. Weight loss of the alloys decreases with decreasing Fe/Si ratio in the alloys. Dissolution process under the NaOH etching treatment is controlled by the cathodic reaction of water reduction. It is electrochemically found that the intermetallic compounds with lower Fe/Si ratio in the Al-Fe-Si alloys cathodically plays poor role in the etching process.

Keywords: etching, Al-Fe-Si intermetallic compound, dissolution

(Received September 9, 1993)

1. 緒 言

工業材料としてのアルミニウムには通常前処理として水酸化ナトリウムによる脱脂処理あるいは表面溶解除去処理（エッチング処理）が施される。このエッチング処理の目的は、たとえば陽極酸化工程において表面不均一部分の補正溶解や色ムラの原因になりやすいダイスマークや当てきず等を溶解除去し、表面を均一にすることにある¹⁾。

エッチングにおける操業条件は、基本的には溶液側の三条件（NaOH 濃度、浸漬時間、浸漬温度）とアルミニウム合金種との組み合わせによって決まり、その詳細は各社のノウハウの一つになっている。

エッチング処理時の金属間化合物はアルミニウム母相に物理的に付着している金属間化合物（自己溶解による鉄分濃化）と電気的に導通状態にある金属間化合物（エッチング時の有効カソード部）になっていることがわかっている²⁾。

本報では工業用純アルミニウム中に不可避免的に存在している鉄以外のもう一つの元素としてのけい素を取りあげた。すなわち、Al-Fe-Si 系金属間化合物となった場合の各成分であるアルミニウム、鉄、けい素のエッチング時の電気化学的溶解挙動を基礎的に調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は5種類の Al-Fe-Si 合金を用いた。それらの化学分析値を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions of specimens

Sample	Chemical composition (%)			Remarks
	Fe	Si	Al	
1FS1	0.94	0.01	bal.	Al-Fe alloy
1FS2	0.79	0.16	bal.	Al-Fe-Si alloy
1FS3	0.48	0.51	bal.	Al-Fe-Si alloy
1FS4	0.20	0.80	bal.	Al-Fe-Si alloy
1FS5	0.01	1.04	bal.	Al-Si alloy

試片の作製は高純度アルミニウム（99.99%Al）に鉄およびけい素を添加し、溶解、連続鋳造後、均質化処理（340℃で160時間保持後、炉冷）を経て熱間および冷間圧延を行い、厚さ1mmの板とした。実験前に各試片の表面初期状態を統一するため前処理を行った。前処理としてはアルカリ洗浄（70℃の10%NaOH水溶液で1分間浸漬）を行い、水洗後、中和処理（室温の30% HNO_3 水溶液で1分間浸漬）を施し、十分な水洗、乾燥の後、測定に供した。

2.2 試験液

試験液はイオン交換水を用いた。液温は室温の5%NaOH水溶液とした。容量はすべて1lとした。試薬は特級のNaOHを用いた。

2.3 測定方法

本報ではエッチング処理条件として、室温の5%NaOH水溶液中に3分間浸漬する方法を採用した*¹⁾。

分極曲線の測定は動電位法で行い、電位掃引速度は0.5 mV·s⁻¹に統一した。照合電極は飽和塩化カリウム

* 軽金属学会第84回春期大会（平成5年5月）にて一部発表。

** 室蘭工業大学（室蘭市）。Muroran Institute of Technology (Muroran-shi, Hokkaido)

*** 室蘭工業大学大学院（室蘭市）。Graduate School, Muroran Institute of Technology (Muroran-shi, Hokkaido)

中の Ag/AgCl 電極を使用した*2。

金属間化合物の組成分析にはエネルギー分散形 X 線分析装置 (日本電子製 JED-2001BD, 以下 EDS と略称する) を用いた。

3. 実験結果

3.1 エッチング減量

室温の 5%NaOH 水溶液中に Al-Fe-Si 合金試片を 3 分間浸漬し, そのときのエッチング減量 (以下 ΔW と略記する) を測定した。

Al-Fe-Si 合金中の Fe/Si 比と ΔW をプロットしたものを Fig. 1 に示す。概略以下の関係が成り立つ。

$$\Delta W(1FS5) < \Delta W(1FS4) \leq \Delta W(1FS3) < \Delta W(1FS2) < \Delta W(1FS1) \quad (1)$$

試料番号 1FS5 は Al-1%Si 合金にあたり, その ΔW (1FS5) は約 10 mg/(60 cm²·3 min) となる。この値は電流密度に換算すると約 10 mA/cm² に相当する。試料番号 1FS1 は Al-1%Fe 合金にあたり, その ΔW (1FS1) は約 25 mg/(60 cm²·3 min) となり, 電流密度約 25 mA/cm² に相当する。

同じ 1% の元素添加量でも ΔW に及ぼす影響は, 鉄の方がけい素より約 2.5 倍強いことがわかる。

3.2 エッチング時の腐食電位の変化

エッチング時における Al-Fe-Si 合金試片の腐食電位 (以下, E_{corr} と略記する) の変化を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。概略以下の関係が成り立つ。

$$E_{\text{corr}}(1FS5) < E_{\text{corr}}(1FS4) < E_{\text{corr}}(1FS3) < E_{\text{corr}}(1FS2) < E_{\text{corr}}(1FS1) \quad (2)$$

順序尺度として (2) 式と (1) 式は合致している。

3.3 エッチング処理後の表面観察

3.1 のエッチング終了後の代表的な表面 SEM 観察結果を Fig. 3(a)~(e) に示す*3。

試料番号 1FS1 の金属間化合物は長方形あるいは針状を呈している。自己溶解を示唆する多数の角の丸い金属間化合物が観察される。試料番号 1FS5 の析出相は約 2 μm のやや大きい初晶けい素とサブミクロンの共晶けい素の混在した組織が観察される。試料番号 1FS2~1FS4 は試料番号 1FS1 と試料番号 1FS5 の中間的な表面を呈

Fig. 1 Relationship between etching weight loss and Fe/Si ratio of Al-Fe-Si alloy specimens in NaOH solution.

Fig. 2 Corrosion potential-time curves for Al-Fe-Si alloy specimens in NaOH solution.

している。

3.4 析出相の EDS 分析

エッチング前後の析出相の組成変化を調べた。ランダムに選んだ各 10 個の析出相を選び 3 元素 (アルミニウム, 鉄, けい素) の定量点分析を行った。それらの結果を Fig. 4*4) に示す。

Fig. 4(a) より, 1FS1 の析出物は傾向としてエッチング前と後ではエッチング後の方が鉄の比率は高くなっており, 金属間化合物中のアルミニウムの選択溶解が起こったことを示している。

Fig. 4(e) から, 相中のけい素含有量はエッチング処理前後で大きくばらついている*5。

エッチング後の Fig. 4(b) のけい素含有率はエッチング前のそれより高くなっており, 1FS2 では金属間化合

*1 エッチング処理の程度は大きく分けて, 弱エッチング (30~40 gNaOH/l, 50~55°C, 2~3 分浸漬), 中エッチング (55~60 gNaOH/l, 55~60°C, 3~6 分浸漬), 強エッチング (70~100 g NaOH/l, 60~70°C, 6~10 分浸漬) の三つがある。本報では弱エッチングを採用し, 更に溶解速度に最も影響を与える温度を下げ, 室温条件とした。

*2 以下, 特に断わらない限り, 本報では飽和塩化カリウム水溶液中の銀塩化銀参照電極基準の V vs. Ag/AgCl を略して V と記す。

*3 1FS1~1FS5 と, 析出相は均一に分散していないが, 偏在析出相の箇所を観察した。

*4 Fig. 4(e) の横軸だけは Mondolfo の原図³⁾ を 55% まで延長した。

Fig. 3 SEM observation of the surface of Al-Fe-Si alloy specimens etched in NaOH solution for 3 minutes: (a) 1FS1, (b) 1FS2, (c) 1FS3, (d) 1FS4, (e) 1FS5.

物中のアルミニウムの選択溶解が起こり、けい素の含有率が相対的に増加したことを示している。Fig. 4(c), (d)のけい素含有率はエッチング前後で変化していない。つまり、1FS3, 1FS4では金属間化合物のアルミニウムの選択溶解は起こらなかったことを示唆している。

3.5 分極曲線

3.1のエッチング溶液中でAl-Fe-Si合金試片のアノード、カソード分極曲線を測定した。その結果をFig. 5

に示す。アノード、カソード分極曲線のターフェル勾配から見積もった腐食電位は、たとえば $E_{\text{corr}}(1\text{FS1})$ では -1.42 V 、 $E_{\text{corr}}(1\text{FS5})$ では -1.71 V となる。これらの値は順序尺度として(2)式と一致する。

4. 考 察

4.1 Al-Fe-Si合金の金属組織

試料番号1FS1はAl-1%Fe合金であり、析出相とし

*5 EDSによる定量点分析は試料厚さ、スポットサイズ、測定中のビームのずれ等に影響される。本実験の場合では試料厚さ1 mm、スポットサイズ約 $2\mu\text{m}$ 、測定中のビームのずれ $0.2\mu\text{m}$ であった。データとして採用した1FS1~1FS4までの析出物は約 $2\sim 3\mu\text{m}$ 以上 (Fig. 3(a)~(d)参照) あり、測定誤差は少ないものと考ええる。ただし、1FS5だけは析出物の大きさが約 $2\mu\text{m}$ と小さい (Fig. 3(e)参照) こと、およびアルミニウムとけい素の原子量が27と28と非常に近いため、ばらついたデータが得られたものと考えられる。したがって、Fig. 4(e)はあまり意味はなく参考値としてとらえられるべきであるが、ここではエッチング前後で晶出けい素の選択溶解は起こらないこと、および1FS1~1FS5までの一連のデータとして1FS5をあえて示しておいた。

Fig. 4 Fe/Si/Al distributions of intermetallic compounds for Al-Fe-Si alloy specimens before/after NaOH solution etching: mark ○/● is before/after etching for 1FS1, mark △/▲ for 1FS2, mark □/■ for 1FS3, mark ◇/◆ for 1FS4 and mark ×/✕ for 1FS5.

Fig. 5 Polarization curves for Al-Fe-Si alloy specimens in NaOH solution.

ては平衡相の FeAl_3 や非平衡相の FeAl_6 の二元系金属間化合物が出現する。1FS5 は Al-1%Si 合金であり、析出相としては晶出けい素あるいは共晶けい素が出現する。前者は後者よりサイズとして格段に大きいのが特徴的である。1FS2~1FS4 は Al-Fe-Si 三元系合金であり、出現する金属間化合物組成は三元系の Al-Fe-Si 金属間化合物を考えなければならない。1FS2 から 1FS4 にかけて Fe/Si 比は小さくなり、それに応じて金属間化合物中の Fe/Si 比も小さくなるものと考えられる。たとえば、平衡相である $\alpha\text{-AlFeSi}$ (Fe_2SiAl_8), $\beta\text{-AlFeSi}$ (FeSiAl_5), $\delta\text{-AlFeSi}$ (FeSi_2Al_4) を考えると、Fe/Si 比の高い 1FS2 の方が $\alpha\text{-AlFeSi}$ の存在する可能性は高くなる。反対に、1FS4 の方は $\beta\text{-AlFeSi}$ や $\delta\text{-AlFeSi}$ の存在可能性が高くなるものと考えられる。いずれにせよ、1FS1~1FS5 の

Fig. 6 Superimposition of potential-pH diagrams of Al, Fe and Si.

試料には程度の差こそあれ、 FeAl_3 , FeAl_6 , $\alpha\text{-AlFeSi}$, $\beta\text{-AlFeSi}$ 等の各相は存在するものと思われるが、1FS2 から 1FS4 になるにつれて Fe/Si 比の低い Al-Fe-Si 三元系金属間化合物が出現するものと考えられる。これらの指摘は実験結果としての Fig. 4(a)~(e) のエッチング前の各 Al-Fe-Si 系三元系金属間化合物の組成分布にはば対応している³⁾。

4.2 エッチング時の存在可能化学種

エッチング処理時の存在可能な化学種を電位-pH 図⁴⁾を用いて調べた。アルミニウム、鉄、けい素の電位-pH 図を重ね合わせたものを Fig. 6 に示す。

エッチング時の電気化学条件は $-1.82 \sim -1.47$ V (Fig. 2 より)、pH 値は約 13 (実測値) を示す。この条件は図中の黒帯の位置となる。この位置での安定な化学種は、アルミニウムではアルミン酸イオン、鉄では金属鉄、けい素ではシリカあるいはシリコンとなる。したがって、エッチング処理時の表面には、1FS1 では鉄、1FS2~1FS4 では鉄とけい素を含む金属間化合物、1FS5 ではシリカあるいはシリコンが残ることになる。

4.3 エッチングの反応

エッチング処理によって、アルミニウムはアルミン酸イオンとして溶解することを 4.2 項で示した。このときのアノード反応は、下式が考えられる。

これに対するカソード反応は析出二次相としての、 FeAl_3 , FeAl_6 , $\alpha\text{-AlFeSi}$, $\beta\text{-AlFeSi}$, 晶出けい素等の表面で起こる水の分解反応である。

エッチング処理が電気化学的反応で起こるとすれば、(3)式と(4)式を組合わせて次式が得られる。

(5)式はエッチング処理の進行に伴いアルミン酸イオン、水素ガス、水素イオンが生産されることを意味する。この生産された水素イオンによってエッチング液は中和される。これが液の老化現象であり、さらにpHが下がることによって生成する水酸化アルミニウム付着は表面焼けを加速する。

4.4 エッチングと分極曲線

ここではAl-Fe-Si合金試片中のFe/Si比が高くなるとエッチング時の腐食電位が貴に移行し、エッチング減量が多くなる結果を考察する。4.3項で述べたように、エッチングが電気化学的に進行するとすると、そのときのアノード反応はアルミニウムマトリックス(α 固溶体)の溶解反応((3)式)であり、カソード反応は析出二次相、たとえば FeAl_3 , FeAl_6 , $\alpha\text{-AlFeSi}$, $\beta\text{-AlFeSi}$, 晶出けい素表面で起こる水の分解反応((4)式)である。

エッチング処理時の α 固溶体のアノード溶解挙動は1FS1~1FS5ともあまり大きな差はなく、ほとんど分極しない系である。(Fig. 5 参照) カソード部としての析出二次相中の鉄の多寡が(4)式を支配するとすれば、 FeAl_3 , FeAl_6 , $\alpha\text{-AlFeSi}$, $\beta\text{-AlFeSi}$, 晶出けい素の順にカソード反応の能力は低くなる。したがって、 E_{corr} は卑

に移行し、腐食電流は小さくなる。

FeAl_3 , FeAl_6 は1FS1に存在し、晶出けい素は1FS5に存在する。4.1項で示したように、 $\alpha\text{-AlFeSi}$, $\beta\text{-AlFeSi}$ は、1FS2から1FS4になるにつれて多く存在する。したがって、順序尺度として、(2)式が成り立ち、1FS1~1FS5のアノード分極曲線がほぼ同一という条件下で(1)式が成り立つ。

5. 結 言

Fe/Si比を変化させた5種類のAl-Fe-Si合金を製作し、5%NaOH水溶液中での溶解挙動を調べた。合金中のFe/Si比が小さくなるにつれて合金の溶解量は少なくなった。Al-Fe-Si合金のエッチングはカソード支配であり、カソード部としてのAl-Fe-Si合金系金属間化合物中のFe/Si比が小さくなると有効カソード部としての能力は少なくなることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 山本 崇：実務表面技術，No. 6 (1970) 14.
- 2) 世利修美，今泉美津徳：軽金属，41 (1991) 746.
- 3) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Butterworths (1976).
- 4) M. Pourbaix: Atlas of electrochemical Equilibria, Pergamon Press (1966).