アルミニウム表面の金属間化合物 FeAl_3 の 選択溶解除去

世 利 修 美

室蘭工業大学工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 2 (1998), pp. 167-172

A Preferential Dissolution of FeAl_3 Intermetallic Compound Particles on Aluminum Surface

Osami Seri

*Department of Mechanical System Engineering, Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology,
Muroran, 050*

It is well-known that the more FeAl_3 intermetallic compound particles exhibited on aluminum are more detrimental to corrosion. The effective surface treatment, by which preferential removal of FeAl_3 particles from the aluminum surface can proceed, has been investigated. The proposed treatment is the electrochemical treatment that the specimen is kept in the potential of -2.0 V vs. Ag/AgCl for 1000 s and quickly then held at the potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl for more over 1000 s in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ solution. Appreciable FeAl_3 -particle-free surface was obtained by this treatment.

(Received July 9, 1997)

Keywords: aluminum, iron, electrochemical treatment, intermetallic compound, dissolution

I. 緒 言

地球環境問題の高まりから工業用材料のリサイクル使用が推進されている。アルミニウムに限って言えば、その地金生産に要するエネルギーは新生地金生産の3~4%で済むという長所を持っており、再生循環素材として最適な材料の一つとして位置付けられている。我が国の1994年のアルミニウムの使用は約 $380 \times 10^{10} \text{ g}$ であり、その内約 $94 \times 10^{10} \text{ g}$ がスクラップからの再生地金で占められている⁽¹⁾。将来予測として、再生アルミニウム地金の比率は今後年々高まるものと考えられる。

再生アルミニウム地金は主にカソード材として利用されている。例えば、合金成分の許容範囲が広い鋳物等に主に用いられていた。しかし、今後強まるアルミニウムのリサイクル使用の社会的要請から推察すると、鋳物等以外の分野への使用をも考えておく必要がある。

この時金属材料学的な問題が生じる。つまりアルミニウムの回収過程や再生溶解過程で混入する不純物(例えば、鉄やけい素、銅)の種類とその多寡がアルミニウムの成形性あるいは表面特性においてどのような影響を及ぼすか、といった基礎的データが必要になる。しかし現状は必ずしも十分ではない。本研究はアルミニウムに最も一般的に見られる鉄に注

目し、その腐食挙動に関する基礎研究の応用として捕えられる。

アルミニウム中の鉄は通常 FeAl_3 系の金属間化合物として不可避免的に存在している⁽²⁾。この FeAl_3 系の金属間化合物の存在は建材の表面処理における仕上がりの不均一化、あるいは建材そのものの耐食性劣化の原因となるため、極力 FeAl_3 のない表面が望ましいとされている。このため溶湯フィルター等の使用により非金属介在物や金属間化合物を除去する方法の研究開発が行われている⁽³⁾。しかし、耐食性に悪影響を及ぼすのは表面に露呈している金属間化合物だけであり板厚内の金属間化合物は耐食性には関与しない。すなわち表面の金属間化合物だけを溶解する処理方法を見つければ耐食性のよいアルミニウム材料が得られる可能性が出てくる。

本研究はアルミニウム中に存在する FeAl_3 系の金属間化合物の基礎的な電気化学的挙動を知るためその電位-pH図の作成を試み、併せて FeAl_3 系の金属間化合物を選択溶解する最適条件を模索した。

II. 実 験 方 法

1. 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。試料番号 A1 は 99.99%Al, 試料番号 F1 は Al-0.32%Fe 合金, 試料番号 F3

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Specimen	Chemical composition (mass%)							Remarks
	Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Ti	Al	
Al	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	99.99	Plate
F1	0.32	0.10	0.02	tr.	tr.	0.01	bal.	Al-Fe alloy
F3	1.04	0.10	0.02	0.01	0.01	0.01	bal.	Al-Fe alloy
FeAl ₃	40.8	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	bal.	Cast
Fe	99.9	—	—	—	—	—	—	Plate

は Al-1.04%Fe 合金, 試料番号 FeAl₃ は Al-40.8%Fe 鋳造合金, 試料番号 Fe は 99.9%Fe 板を, それぞれ表す. Al-Fe 合金試片 (試料番号 F1, F3) は鋳造, 熱間圧延, 冷間圧延を経て厚さ 1 mm の板にし, 813 K で 160 h の均質化処理を行った後, 炉冷した. 高純度のアルミニウム板 (試料番号 Al) や金属間化合物 (試料番号 FeAl₃), 高純度鉄板 (試料番号 Fe) は特注あるいは市販のものを用いた. なお, 試料番号 FeAl₃ は X 線解析により FeAl₃ の存在を確認しておいた.

各試片板は 15 mm×80 mm に切り取り, 絶縁テープにより露出面積を 4.5 cm² にした. 試料番号 FeAl₃ は塊状なので導電性塗料で導通後, 絶縁塗料で覆った. 各試片は 353 K の 10%NaOH 水溶液中で 1 min 間浸せきし, 水洗後, 室温 (約 298 K) の 30%HNO₃ 水溶液に 1 min 間浸せきし, 水洗浄, 乾燥後, 実験に供した.

2. 処理環境条件

溶液はイオン交換水と特級の Al(NO₃)₃ 試薬を用いた. 溶液の量はすべて 1 dm³ にした. 脱気条件は 99.999% 窒素ガスを連続的に通気し, 溶液攪拌状態にしておいた. 攪拌にはマグネチックスターを用いた.

3. 電気化学的測定および処理方法

分極曲線の測定は動電位法を採用した. 分極曲線の測定開始電位は自然浸せき電位とした. 電位掃引速度は 1 mV/s とした. 照合電極は飽和 KCl 水溶液中の Ag/AgCl 電極を用いた[†]. 定電位保持による方法は通常の 3 電極法を用いた. 試行錯誤の結果, 次の 2 つの電気化学的処理方法を採用した.

(1) カソード処理⁽⁴⁾

アノード選択溶解を迅速かつ効果的に行うために FeAl₃ 表面を活性化させる必要がある. この目的のため供試材を卑な電位に保持し, 表面から発生する水素ガスの物理的な表面活性作用を利用した. 具体的には Al(NO₃)₃ 水溶液中で試料を -2.0 V で 1000 s 間保持する方法 (以下, 本文ではカソード処理と呼称する) を採用した.

(2) アノード処理

マトリックスのアルミニウムは溶解しないで, 主に FeAl₃ だけを選択溶解させる方法を模索した. ここでは 0.1 kmol·m⁻³ Al(NO₃)₃ 水溶液中で試片を 0.0 V で 1000 s 間保持す

る方法を採用した.

上記の一連の処理の成否の判定は電子顕微鏡による表面観察によって行った. すなわち, 処理前後の金属間化合物の有無による判定によった. なお, 腐食生成物を除去する場合は 353 K の脱膜処理液 (NaCrO₄·4H₂O+10% H₃PO₄ 水溶液) 中に 4 min 間浸せきする方法を採用した.

III. 実験結果

1. Al-Fe 合金の表面観察

処理前後の金属間化合物の有無による判定には, F1 と F3 の処理前の表面観察 (ブランクテスト) が必要である. F1 と F3 と典型的な表面状態をそれぞれ Fig. 1(a) と Fig. 1(b) に示す. 共に数 μm の大きさの金属間化合物が観察されている. 試料番号 F3 表面の金属間化合物分布は試料番号 F1 のそれより多い.

2. Al-Fe 合金試片の分極曲線

0.1 kmol·m⁻³ Al(NO₃)₃ 溶液中の Al-Fe 合金試験片 (試料番号 F1 と F3) の分極曲線を Fig. 2 に示す. 試料番号 F1, F3 の腐食電位 (E_{corr}) はそれぞれ約 -0.40 V, -0.45 V を示す. 電極電位 0.0 V でのアノード電流値は, F1 では約 2.8×10^{-2} A·m⁻², F3 では 5.5×10^{-2} A·m⁻² になる. -2.0 V

Fig. 1 Observation of surface of original Al-Fe alloy specimens (before test). (a) F1 specimen, (b) F3 specimen.

[†] 以下, 特に断わらない限り本文では飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 照合電極基準の V vs. Ag/AgCl を略して V と記す.

電位でのカソード電流値は試料番号 F1 では約 $-35 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 試料番号 F3 では $-70 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ を示している.

3. 純アルミニウム, 金属間化合物, 純鉄の分極曲線

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中の純アルミニウム (供試材 Al), 金属間化合物 (供試材 FeAl_3), 純鉄 (供試材 Fe) の分極曲線を Fig. 3 に示す. E_{corr} はそれぞれ試料番号 Al では -1.1 V , 試料番号 FeAl_3 では -0.45 V , 試料番号 Fe では -0.48 V となった. 0.0 V でのアノード電流値は, 試料番号 Al では約 $40 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 試料番号 FeAl_3 では $60 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 試料番号 Fe では $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ になっている. -2.0 V でのカソード電流値は, 試料番号 Al では約 $-250 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 試料番号 FeAl_3 では $-300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 試料番号 Fe では $-100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ を示している.

Fig. 2 Polarization curves of Al-Fe alloy specimens (specimen F1 and F3) in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ solution.

Fig. 3 Polarization curves of pure aluminum specimens (specimen Al), intermetallic compound (specimen FeAl_3) and pure iron specimen (specimen Fe) in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ solution.

4. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液の pH 緩衝能

本実験で採用した $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の pH 緩衝能を滴定法によって調べた. その結果を Fig. 4 に示す. $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の NaOH を約 $30 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 滴下すると, pH は約 1 増加する. 用いた $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液は pH 4 付近で緩衝容量極大⁽⁵⁾を示す.

5. 電気化学的表面処理

試行錯誤の結果を述べる. $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中で試料をカソード処理 (-2.0 V で 1000 s 間保持)を行い, その後直ちにアノード処理 (0.0 V で 1000 s 間保持する方法)を行った. カソード処理とアノード処理の時の電流密度-時間曲線を測定した. その結果を Fig. 5 に示す. 試料番号 F1 と F3 のカソード電流密度の絶対値を各々 $[i_c(\text{F1})]$, $[i_c(\text{F3})]$ とする. 1000 s で, $[i_c(\text{F1})]$ は約 $20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $[i_c(\text{F3})]$ は $190 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ となり, 次の関係が成り立つ.

$$[i_c(\text{F1})] < [i_c(\text{F3})] \quad (1)$$

水素ガス発生はアルミニウムより鉄表面の方が容易である. したがって, カソード処理における水素発生反応はマトリックスのアルミニウム表面より金属間化合物の表面で発生しやすい. また FeAl_3 が多い試料番号 F3 の方が試料番号 F1 より多く水素発生が認められる.

アノード処理において試料番号 F1 と F3 のアノード電流密度をそれぞれ $i_a(\text{F1})$, $i_a(\text{F3})$ と表すと 2000 s では, $i_a(\text{F1})$ は約 $0.15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $i_a(\text{F3})$ は約 $0.20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ となり, 次の関係

Fig. 4 Titration curve of $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ solution.

が成立する.

$$i_a(\text{F1}) \leq i_a(\text{F3}) \quad (2)$$

Al-Fe 合金中の鉄が多いほどアノード, カソード電流密度は増加する.

Fig. 5 Current density-time curve for Al-Fe alloy specimens (specimen F1 and F3) at constant potential in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ solution. First constant potential is -2.0 V vs. Ag/AgCl for 1000 s (cathodic treatment), and then quickly $+0.0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl for 1000 s (anodic treatment).

Fig. 6 SEM observation of surface of Al-Fe alloy specimens (specimen F1 and F3) after the surface treatments. (a) F1 specimen, (b) F3 specimen.

電気化学的表面处理(カソード処理とアノード処理)後の試料番号 F1 と F3 の表面観察結果を Fig. 6 に示す. 試料番号 F1 では金属間化合物の全くないアルミニウム表面が得られている. 一方, 試料番号 F3 の表面では一部溶け残った金属間化合物が観察されているが, 総じて表面の金属間化合物は小さくなっている.

IV. 考 察

1. 鉄を含むアルミニウムの金属組織⁽²⁾

アルミニウム-鉄系状態図によると共晶温度 938 K で金属間化合物 FeAl_3 が晶出する. その時の固溶量は $0.03 \sim 0.05\% \text{ Fe}$ の範囲である. 温度降下とともにその量は減少し, 700 K では $0.00x\% \text{ Fe}$ となる. 700 K 以降では固溶量は更に下がり, 室温ではほとんど無視できる位になる. 室温の平衡状態ではアルミニウムマトリックス中のアルミニウム純度は $99.99y\% \text{ Al}$ ($x+y=10$; x, y はそれぞれ小数点以下 3 桁目の数字を表す) 以上になる. 本実験で用いた試料番号 F1 と F3 は平衡状態下では製作されていないが, それらの金属組織は電気化学には高純度アルミニウム (Table 1 の試料番号 Al) と金属間化合物 (Table 1 の試料番号 FeAl_3) の混合組織として概略扱える.

2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液の pH 緩衝特性

Fig. 4 の滴定曲線に現われる平らな部分から $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液は pH 4 で pH 緩衝能力を持つことを示している. 詳細な考察は次節で示すが, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を使用した理由はアノード処理時では表面の pH を一定に保つ必要があるためである.

3. FeAl_3 の電位-pH 図

物質の電気化学的挙動の鳥瞰図的理解を得るには電位-pH 図が効果的である⁽⁶⁾. 一般的には標準酸化還元電位 -0.44 V vs. SHE の鉄と -1.66 V vs. SHE のアルミニウムの化合物である FeAl_3 は電気化学的には不安定である. まず, 電気化学的に卑なアルミニウムの選択溶解⁽⁷⁾が起こり, その後保持される電位によって鉄の選択溶解も起こることが考えられる. それらの平衡式と平衡電位を下式に掲げた†.

$$E_{\text{eq}}(\text{FeAl}_3/\text{Al}^{3+}) = -1.56 + 0.02 \log [\text{Al}^{3+}] \quad (4)$$

$$E_{\text{eq}}(\text{FeAl}_3/\text{Al}(\text{OH})_3) = -1.42 - 0.06 \text{ pH} \quad (6)$$

$$E_{\text{eq}}(\text{FeAl}_3/\text{AlO}_2^-) = -1.24 - 0.08 \text{ pH} \quad (8)$$

$$E_{\text{eq}}(\text{FeAl}_3/\text{Fe}^{2+}) = -0.40 + 0.03 \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (10)$$

† FeAl_3 に関係する平衡式のみを掲げた. 純物質に関係する平衡式と平衡電位は既書⁽⁶⁾による.

$$E_{\text{eq}}((\text{Fe})_{\text{FeAl}_3}/\text{Fe}(\text{OH})_2) = -0.05 - 0.06 \text{ pH} \quad (12)$$

$$E_{\text{eq}}((\text{Fe})_{\text{FeAl}_3}/\text{HFeO}_2^-) = 0.33 - 0.09 \text{ pH} \quad (14)$$

ただし, $(\text{Fe})_{\text{FeAl}_3}$: FeAl_3 中の鉄, $E_{\text{eq}}(\text{FeAl}_3/\text{Al}^{3+})$: FeAl_3 と Al^{3+} イオンの平衡電位(V vs. SHE), $E_{\text{eq}}(\text{FeAl}_3/\text{Al}(\text{OH})_3)$: FeAl_3 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の平衡電位(V vs. SHE), $E_{\text{eq}}(\text{FeAl}_3/\text{AlO}_2^-)$: FeAl_3 と AlO_2^- イオンの平衡電位(V vs. SHE), $E(\text{FeAl}_3/\text{Fe}^{2+})$: FeAl_3 と Fe^{2+} イオンの平衡電位(V vs. SHE), $E_{\text{eq}}((\text{Fe})_{\text{FeAl}_3}/\text{Fe}(\text{OH})_2)$: FeAl_3 と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の平衡電位(V vs. SHE), $[\text{Al}^{3+}]$: Al^{3+} イオンの活量, $[\text{Fe}^{2+}]$: Fe^{2+} イオンの活量.

なお, 電位-pH 図の作成には FeAl_3 中の鉄, $(\text{Fe})_{\text{FeAl}_3}$ は FeAl_3 中の鉄の質量率と同じ値の0.4とし, 溶液中の各種イオンの活量は 10^{-6} とした. 得られた FeAl_3 の電位-pH 図を Fig. 7 に示す. 位置関係はアルミニウムと鉄の電位-pH 図を重ね合わせた図⁽¹⁰⁾とほぼ同じになっている.

4. FeAl_3 の電位-pH 図の選択溶解除去への応用⁽¹⁰⁾

FeAl_3 の選択溶解による除去方法としては基本的には, 各成分である鉄とアルミニウムが共にイオン同士あるいはイオンと水酸化物, あるいは水酸化物同士の領域に保持してやればよい. Fig. 7 よりこれらの領域は5つ存在する.

- ①: $\text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ の領域
- ②: $\text{Fe}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_3$ の領域

Fig. 7 Potential-pH diagram for intermetallic compound FeAl_3 at 298 K.

† FeAl_3 の自由エネルギーは $100 \text{ kJ/mol}^{(8)(9)}$ とした.

③: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ の領域

④: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{AlO}_2^-$ の領域

⑤: $\text{HFeO}_2^- + \text{AlO}_2^-$ の領域

上記の内③は固体～固体反応であり, 一般的にその反応速度は遅いので除外する. また①, ④, ⑤はアルミニウムの溶解であり, FeAl_3 中のアルミニウムばかりでなくマトリックス中のアルミニウムも溶解する危険性が高くなるので除外する. 残るのは②の領域(Fig. 7 中の斜線部)だけになる. この領域は熱力学的には FeAl_3 の選択溶解とマトリックスのアルミニウムの溶解が起こり, Fe^{2+} イオンと $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成される範囲を示している. FeAl_3 中の鉄に関しては固体～液体反応の式(9)であり, FeAl_3 中のアルミニウムに関しては固体～固体反応の式(5)であり, マトリックスのアルミニウムの溶解は既書⁽⁶⁾より固体～固体反応となる. したがって, FeAl_3 の溶解の方がマトリックス中のアルミニウムの溶解より早くなることが推察される.

この選択溶解を強力に進めるには電位を貴にすればするほどその可能性は高くなるが, 一方のマトリックスのアルミニウムの溶解も危険性が高くなる. 斜線部のどの位置(電位と pH)でも選択溶解は熱力学的には可能だが, ここでは試行錯誤の結果, 0.0 V と pH 4 の条件を採用し, 良好な結果を得た. 結果的に言えば, pH 緩衝を示す $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の使用は試料表面を②の領域の pH 一定値に保持し, 選択溶解が起こりやすい環境を提供したことになる.

アノード処理時間の 1000 s という比較的短い時間に FeAl_3 の選択溶解反応が起こったという実験事実から判断するとアノード処理時の主な反応は式(9)の反応が考えられる. よって, 試料番号 F3 のアノード電流値が大きい式(2)の実験結果は主に試験片上の金属間化合物の量の違いに起因するという考察は妥当性をもつものと考えられる.

本表面処理法の模式図的概念を Fig. 8 に示す. 本処理法は試行錯誤的に見いだされた一方法であるが, 他にもいろいろ

Surface treatment	Picture	Remarks
Cathodic treatment		Activation of FeAl_3 surface
Anodic treatment		$\text{FeAl}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{Fe})_{\text{FeAl}_3}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3$ dissolution

Fig. 8 Schematic explanation of the surface treatment for aluminum containing iron.

ろなバリエーションが考えられる。例えば、溶液の種類と濃度による組合せ、あるいは溶液温度を変えたり、繰り返し電位幅との組合せ等が考えられる。これらの変数と表面状態の関係は今後の課題であるが、最終的には試行錯誤的な実験と電気化学的な考察によって整理されるべきものとする。

V. 結 論

アルミニウム表面の金属間化合物だけを選択溶解除去する方法が提案された。効果的な表面処理条件は $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中で $-2.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で 1000 s 間保持し、その後直ちに $0.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で 1000 s 間以上保持する電気化学的方法である。この方法により金属間化合物のほとんどないアルミニウム表面が得られた。

文 献

- (1) 軽金属協会編：軽金属, **45**(1995), 431.
- (2) L. F. Mondolfo: *Aluminum Alloys*, Butherworth, (1976), 282.
- (3) 中村 崇：まてりあ, **35**(1996), 1290.
- (4) K. Nisancioglu, O. Lunder and H. Holton: *Corrosion*, **41**(1985), 247.
- (5) 増子 昇：金属表面の物理化学, (第18回工業物理化学講習会) (1978), 33.
- (6) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon, (1966), 70.
- (7) F. Mansfeld: *Corrosion Mechanisms*, Marcel Dekker, (1987), 85.
- (8) D. D. Wagan, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schum, I. Halow, S. E. Bailey, N. L. Churney and R. L. Nutall: The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **11**, Sppl. No. 2 (1982), 181.
- (9) J. Bard, R. Parson and J. Jordan: *Potential in aqueous Solution*, Mercel Dekker Inc., New York, (1985), 404.
- (10) O. Seri and K. Tagashira: *Corros. Sci.*, **30**(1990), 87.