

# アルミニウム合金表面の局所的な液性・電位変化の 同時モニタリングによる耐食性皮膜形成メカニズムの解明

東京科学大学物質理工学院材料系 助教  
小鯖 匠

## 1. はじめに

リサイクル効率の高いアルミニウム合金は輸送機器や建材、電子部品に至る様々な用途で使用される金属構造材料の一種である。その表面にはアルミニウム酸化物/水酸化物を主体とした表面皮膜が形成し、大気中使用環境において高い耐食性を発揮するとされている。しかし、大気環境での輸送機器や建材などの腐食劣化の発生初期は「固液界面で均一に溶解する現象」ではなく、局所的に合金表面の酸化皮膜が喪失し、その局部から板厚方向に急速に溶解する現象であり、局所的に糸状の局部腐食や内面が方位性に溶解した局部腐食が発生することが報告されている [1, 2]。そのため大気中使用環境では、電気化学的にアルミニウム合金表面に厚い酸化皮膜を生成させる陽極酸化処理や、処理液中への浸漬により Cr などの遷移金属主体の表面皮膜形成を促す化成処理による防錆が必要となる。

アルミニウム合金の局部腐食の発生起点に関しては国内外を問わず研究が進められており、金属間化合物のような第 2 相や結晶粒界、転位などの合金表面における不均一成分の近傍であることが知られている [3-5]。アルミニウム合金はリサイクルするたびに Fe や Cu などの不純物元素の割合が増加する。これらを含む合金中の金属間化合物はアルミニウム合金表面で酸素還元 ( $O_2 + 2H_2O + e^- \rightarrow 4OH^-$ ) の特異的な反応サイトとなり、腐食環境において合金表面の液性をアルカリ化させ、金属間化合物周囲の合金母相の腐食を促すことが知られている [6-8]。そのため、表面処理による高耐食化では、「どのようにして金属間化合物の酸素還元能を不活性化させるか」が材料機能の長寿命化を実現するための命題となる。しかし従来のアルミニウム合金の表面処理ラインでは酸やアルカリ溶液を用いたエッチングによる表面の反応活性増強が行われていると同時に、そこで生じるアルミニウム水酸化物などのスラッジは処理工程における環境負荷を高め、かつ処理費用の増大が懸念される。 [9, 10]。そこで金属間化合物の高い酸素還元能を逆に利用し、中性 pH の処理浴中の遷移金属イオンが金属間化合物周囲のアルカリ化によって還元され、遷移金属イオン由来の耐食性皮膜がその周囲に局所的に析出することで腐食の発生を抑制する化成処理技術の確立を目指す。

ところで、アルミニウム合金に晶出する金属間化合物は合金母相に対して貴な電位を示すカソード反応型金属間化合物と卑な電位を示すアノード溶解型金属間化合物とに大別される。前者は Fe や Cu を含むものであり、後者は  $Mg_2Si$  のような Mg を含むものが多い。アノード溶解型粒子である  $Mg_2Si$  の溶解は合金表面近傍の pH を軽微にアルカリ化させ、Fe を含むカソード反応型金属間化合物の酸素還元能を増加させることが報告されている [6]。そこで本研究では、アルミニウム合金表面での酸素還元能を pH のアルカリ化から解析するための金属/金属酸化物プローブの性能を評価するとともに、中性 pH の化成処理浴を利用した化成処理皮膜の生成と金属間化合物の対応関係を解析した。

## 2. 実験方法

### 2.1 水溶液中 pH 検出用プローブの作製と評価

タングステンワイヤ材を電気化学的に処理することで、水溶液の pH を検出するための金属/金属酸化物プローブを作製した [11]. 具体的には、 $\phi$  200  $\mu\text{m}$  の 99.95 % の純度を有するタングステンワイヤ材を 50 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合水溶液中で定電位処理することでワイヤ表面に酸化物を堆積させた. 定電位処理の電解条件は 200 mV vs. Ag/AgCl (3.33 M KCl) であり、電解時間は 900 s とした. この金属/金属酸化物プローブの酸化還元電位と水溶液の pH の相関関係を明確にするために、標準緩衝溶液を用いた校正を実施した. プローブの酸化還元電位を測定するための標準緩衝溶液には、フタル酸塩 pH 標準液 (pH 4.01), 中性りん酸塩 pH 標準液 (pH 6.86), 炭酸塩 pH 標準液 (pH 10.01) を使用し、10 分間浸漬をした後の電位をプロットし、単回帰分析から検量線を作成した.

アルミニウム合金表面での水溶液の pH 変化の検出を試みた. 試験片には、Al-4.5mass%Mg 合金 (以下、Al-Mg 合金) を使用した. 実験で使用する前に、723K で 90 分間の溶体化熱処理をおこなった. 試験片表面は研磨により鏡面に仕上げたのち、99.5 % エタノールを用いて洗浄した. この試験片表面に 100 mM NaCl (pH 未調整) を 200  $\mu\text{L}$  滴下し、試験片表面から直上 500  $\mu\text{m}$  での pH を測定した. 測定時間は 1 時間とした.

### 2.2 Al-Mg 合金における化成処理とその生成条件の検討

試験片には、上記の Al-%Mg 合金を使用した. 試験片の金属間化合物及び腐食形態の観察のために、光学顕微鏡を使用した. 金属間化合物の化学的組成の解析には、エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) を付随させた走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた.

化成処理溶液には、50 mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を使用した. 水溶液作製時の pH は 7.0 である. この水溶液中に試験片を浸漬することで化成処理とした. 化成処理用の処理面積は約 12 mm  $\times$  12 mm とし、水溶液に 10 分間浸漬したのち回収し、実験に使用した.

## 3. 結果と考察

### 3.1 水溶液中 pH 検出用プローブの作製と評価

定電位処理を用いてタングステンワイヤ表面にタングステン酸化物を生成させることで、水溶液の pH に対して酸化還元電位が相関を有するようなプローブの作製を試みた. 図 1 にフタル酸塩 pH 標準液 (pH 4.01), 中性りん酸塩 pH 標準液 (pH 6.86), 炭酸塩 pH 標準液 (pH 10.01) 中での pH 検出用プローブの電位プロットと近似直線を示す. 単回帰分析から算出した決定関数は  $R^2=0.9911$  であり、精度の高いフィッティングを示した. またこの近似直線の傾き

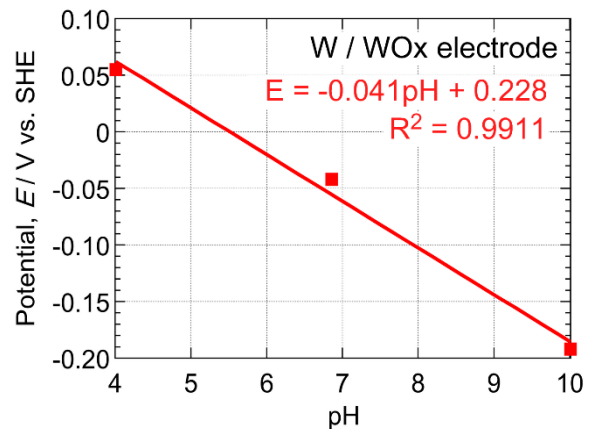


図 1. pH 検出用プローブの電位プロットと近似直線

は $-0.041 \text{ V pH}^{-1}$ であり、先行研究と同様の pH 応答性を示すことも分かった [11]。この pH 検出プローブを Al-4.5Mg 合金表面近傍に配置し、水溶液の pH の経時変化の測定を試みた。図 2 に、Al-Mg 合金表面近傍での 100 mM NaCl の pH の経時変化を示す。測定初期には pH 6.4 前後であったが、経時的に pH は低下し、測定終了時には pH 5.6 前後となった。本実験で使用した 100 mM NaCl の水溶液作製時の pH は約 5.6 であり、表面での電気化学反応に由来して測定初期には軽微にアルカリ化していたと推測される。一方、測定時間の増加に伴い pH は一定値に収束した。これは水溶液的内での自然対流による物質拡散の影響だと予想されるが詳細なメカニズムは不明である。しかし、試験片表面近傍での pH 検出用プローブの作製には成功したといえる。

### 3.2 Al-Mg 合金における化成処理とその生成条件の検討

Al-Mg 合金表面での化成処理皮膜の生成を検討した。図 3 に、50 mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を用いた化成処理前後の Al-Mg 合金の表面観察像及び光学顕微鏡像を示す。表面観察像は参考論文にしたがい、試験片表面に白い板を写しこむようにして撮影した [12]。表面観察像から、化成処理後にはアルミニウム合金表面の色調が鈍色に変化したことが分かった。光学顕微鏡観察から、鏡面研磨後の試験片表面には灰色と青色の色の異なる金属間化合物が見られた。先行研究より、灰色の金属間化合物は  $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$ 、青色の金属間化合物は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  であると考えられる [6]。化成処理後の光学顕微鏡像からはこれらの金属間化合物は観察されず、図に示す黄色の粒子や鈍青色の粒子が観察された。それぞれの金属間化合物に対する化成処理の効果を明確にするために、化成処理前後の表面位置を対応付けた解析を実施した。図 4 に、50 mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を用いた化成処理前後の Al-Mg 合金の光学顕微鏡像と対応する SEM/EDS 分析の結果を示す。化成処理前後の光学顕微鏡像から、赤色の矢印で示した  $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$  は全体的に鈍青色に変化していた。一方、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  は青色の矢印で示しているように透明もしくは濃い青色に変化した。化成処理後の表面の SEM/EDS の分析結果から、 $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$  に対応する位置では Fe と Mn のシグナルが確認されるとともに、Mo のシグナルも観察された。また、0 のシグナルも同位置に確認されたことから、Mo 酸化物/水酸化物が表面に堆積していると推測される。しかし、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  に対応する位置では、Si のシグナルは見られたが、Mg や Mo のシグ

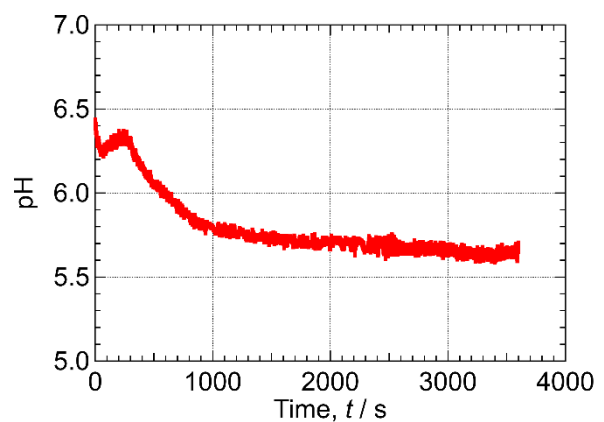


図 2. Al-Mg 合金表面近傍での 100 mM NaCl の pH の経時変化

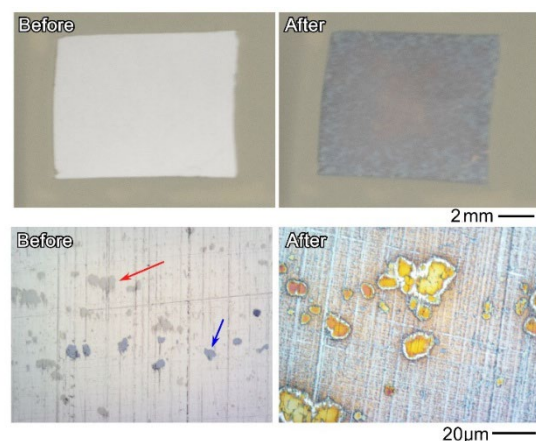


図 3. 50 mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を用いた化成処理前後の Al-Mg 合金の表面観察像及び光学顕微鏡像

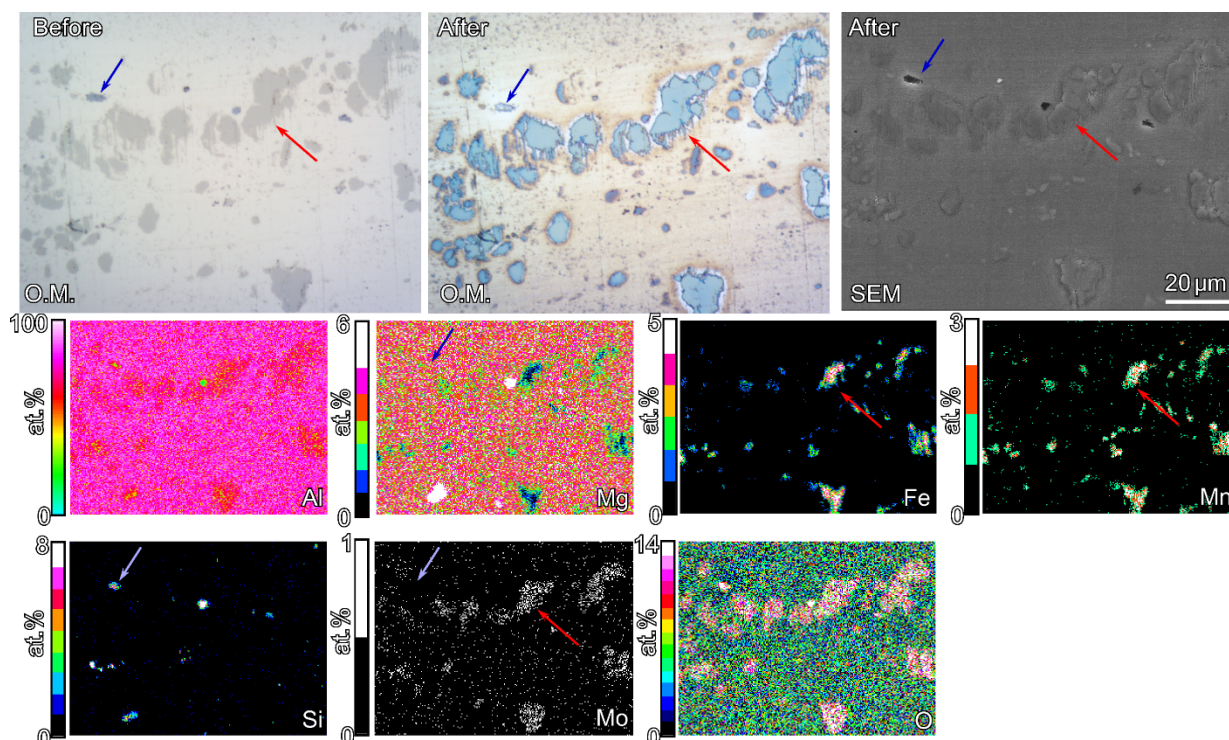


図 4. 50 mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を用いた化成処理前後の Al-Mg 合金の光学顕微鏡像と対応する SEM/EDS 分析結果

ナルは確認されなかった。このように化学的組成の異なる金属間化合物によって Mo 酸化物や水酸化物の堆積の有無に違いがあることが明らかになった。

#### 4. まとめ

本研究では遷移金属イオン含有中性 pH 水溶液中でのアルミニウム合金の化成処理技術の高機能化を目的として、pH 測定用金属/金属酸化物プローブの性能を評価するとともに、中性 pH の化成処理浴を利用した化成処理皮膜の生成と金属間化合物の対応関係を解析した。実験を通じて、pH 測定用プローブの検証を実施したとともに、pH 7.0 の 50 mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  中での化成処理を行う場合には化学的組成の異なる金属間化合物によって Mo 酸化物や水酸化物の堆積の有無に違いがあることを示した。

#### 謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所，2025 年研究助成を受けて実施されました。

#### 参考文献

- 1) 茂 博雄, 中山 武典, 池田 貢基, L.F. VEGA, E.L. COLVIN, “自動車用アルミニウム合金板の糸状腐食の実験室加速試験とフィールド試験の相関性”, 材料, vol. 49, no. 11, pp. 1193-1199, 2000.

- 2) 吉野 路英, 江戸 正和, 麻野 雅三, “自動車熱交換器用アルミニウム合金フィン材の犠牲陽極効果と耐食性”, 軽金属, vol. 58, no. 7, pp. 279-284, 2008.
- 3) N. Birbilis, G. Buchheit, “Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, no. 4, pp. B140-B151, 2005.
- 4) Y Ma, X Zhou, Y Liao, Y Yi, H Wu, Z Wang, W Huang, “Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy: The role of grain orientation”, Corrosion Science, vol. 107, pp. 41-48, 2016.
- 5) Y Lu, J Wang, X Li, W Li, R Li, D Zhou, “Effects of pre-deformation on the microstructures and corrosion behavior of 2219 aluminum alloys”, Materials Science and Engineering: A, vol. 723, pp. 204-211, 2018.
- 6) T Kosaba, M Nishimoto, I Muto, “Elucidation of the trigger for trenching around Al6 (Fe, Mn) on AA5083 aluminum alloy in diluted synthetic seawater”, Corrosion Science, vol. 239, pp. 112362, 2024.
- 7) K Takeuchi, M Nishimoto, I Muto, “Identification of Submicron-Sized Sites Causing Localized Corrosion Initiation and Growth in Die-Cast Al–Si–Cu Alloy”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 173, no. 2, pp. 021501, 2026.
- 8) AI Ikeuba, CN Njoku, OO Ekerenam, DI Njoku, II Udoh, EF Daniel, PC Uzoma, IIN Etim, Bright O. Okonkwo, “A review of the electrochemical and galvanic corrosion behavior of important intermetallic compounds in the context of aluminum alloys”, RSC advances, vol. 14, pp. 31921-31953, 2024.
- 9) P. Campestrini, G. Goeminne, H. Terryn, J. Vereecken and J. H. W. de Wit, “Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys: I. Formation Mechanism”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 151, no. 2, pp. B59-B70, 2004.
- 10) F Andreatta, A Turco, I De Graeve, H Terryn, J.H.W de Wit, L. Fedrizzi, “SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy”, Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 18, pp. 7668-7685, 2007.
- 11) K Fushimi, T Takano, Y Govindaraj, R Saito, Masatoshi Sakairi, “Miniature pH detection probe for in-situ monitoring of cement paste inside”, Electrochimica Acta, vol. 441, pp. 141776, 2023.
- 12) 武藤 泉, “建材用ステンレス鋼のさび発生過程解析手法”, 材料と環境, vol. 47, no. 6, pp. 370-375, 1998.