

錫合金カソード法を想定した材料の耐食性

Effects of Small Amount of Tin to Corrosion Properties of Commercial Aluminium Alloys

増子昇*・当摩建*

Noboru MASUKO and Ken TOHMA

1. まえがき

著者の一人は、アルミニウムの省電力型電解製造法の一つの可能性として「錫合金カソード法」という新しい考えを発表した¹⁾。この方法の原理的な特長および問題点に関してはすでに基本的な考察を行なっている²⁾。本研究は、この方法が成功した場合のアルミニウム地金を想定し、この地金を使用した実用合金材料の性質、特に耐食性および表面処理性について実験的検討を行なったものである。

この方法の主な問題点は、(1)生成したカソードからの純アルミニウムの分離と、(2)不可避的に地金に残留する微量の錫の合金材料の諸性質に及ぼす影響である。(1)については種々の問題点があるものと考えられるが、状態図でみる限り、少なくとも0.1%程度まで錫を減少させることは可能なはずである³⁾。

(2)については、これまで必然性がないために研究の対象とされておらず、特殊用途の材料に錫添加の例がみられるだけである。たとえば、Al-0.1%Sn合金は流電陽極材料として研究されており⁴⁾、0.04%以上の錫を固溶させた純アルミニウムは孔食電位が著しく低下することが知られている⁵⁾。このことから、合金材料の実用性のうちでもっとも重要なものの一つである耐食性に対して、錫の悪影響が懸念される。

まず、予想される錫分離の困難さを考慮に入れた上で、実際の操業上の許容量を、0.3~0.4%Snと評価した。そこで本研究では代表的材料として、工業用純アルミニウム(1070)、および実用アルミニウム合金(5052, 6063)を選び、錫を含んだ材料と含まない材料について実用性の比較検討を行なった。今回は耐食性と表面処理性についての検討の結果を報告し、「錫合金カソード法」の見通しを判定する資料の一つとする。

2. 実験方法

試料は純度99.7%の工業用純アルミニウムを基材とし、これに各合金元素を添加して、大気溶解、金型鋳造、均

質化処理、面削の後に熱間圧延し、中間焼純をへて冷間圧延により厚さ約1.2mmの板を作製した。心配された熱間加工性は錫を含んだ場合もほとんど低下することはないと、各材料の合金元素の化学分析結果を表1に示す。

表1 合金元素の化学分析結果(重量%)

	Mg	Cr	Si	Sn
1070	—	—	—	—
# Sn入	—	—	—	0.39
5052	2.64	0.18	—	—
# Sn入	2.80	0.17	—	0.37
6063	0.62	—	0.33	—
# Sn入	0.62	—	0.39	0.41

板材より50×100mmに切出した試片の熱処理は実用性を考慮し、1070と5052合金は400℃の焼純のみ、6063合金は580℃で1時間溶体化処理後水中へ急冷し、さらに160℃で24時間時効処理を行なった。

各試片は表面を化学研磨後供試材とし、耐食性の評価は16時間のCASS試験により行なった。素材の重量変化は試験後、100℃のリン酸-クロム酸溶液で約3分間腐食生成物を溶解して求めた。陽極酸化の条件は、15%硫酸浴で温度15℃、電圧15V、処理時間1時間であり、皮膜厚の測定は前述の溶液で酸化膜を溶解した後の重量変化から換算した。

また、各材料の耐食性を理解する手掛りを得るために1N NaCl水溶液中の定電位法による電気化学的分極特性を調べた。各試料は溶液に浸漬後、約5mA/cm²のカソード電流が流れるまで分極し、その後、480sec/Vの速度で電位を上げ、十分な孔食電流が流れるまでの過程を記録した。

3. 結 果

CASS試験後の各試料の表面状態は、各合金でかなりの相違が認められる。すなわち、1070では侵食された部分は大きく浅い斑点状に分布し、5052ではこの斑点が小さく、6063では非常に微細に分布し、かつ深くなり、孔食状になる。このような合金間で見られる顕著な差異に対し、各合金で錫を添加したことによる腐食形態の違

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

いは、わずかに1070で侵食部分の分布がやや粗で深くなつた程度であり、他の2種類の合金ではほとんど観察されない。

腐食試験前後の単位表面積当たりの重量変化で表わした腐食減量は表2に示すように、1070, 6063合金では錫を

表2 CASS試験後の重量変化($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot 16\text{hr}$)

	1070	5052	6063
Sn 入	1.267	0.688	1.149
Sn なし	0.650	0.594	0.680

添加したことにより、やや大きな値をとるようになるものの、5052合金ではほとんど影響が認められない。

各材料の定電位法による分極曲線を合金別に図1～図3に示す。図に示されたアノード分極曲線は、ある電位

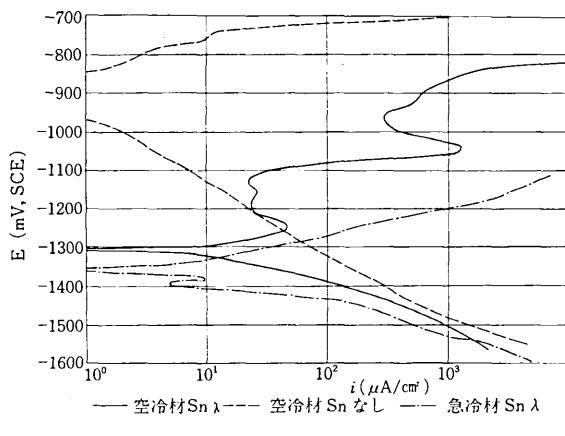


図1 1070の分極曲線

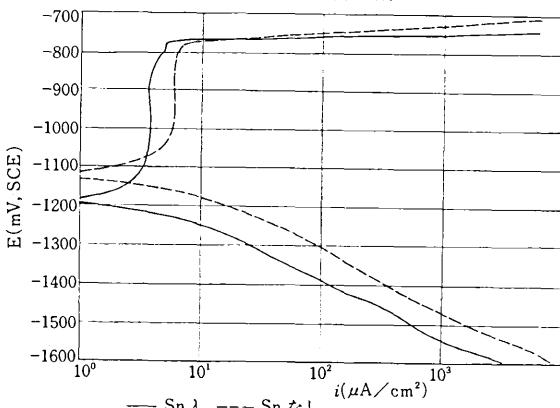


図2 5052空冷材の分極曲線

以上では電位の上昇に伴って急速に電流が増加する形となる。このことはアルミニウム合金で一般的に知られていることであり、この立上がりを孔食電位とした。

図によると、工業用純アルミニウム(1070)では錫を添加したことによる影響は大きく、腐食電位が著しく低くなり、アノード分極曲線の形状は複雑になる。比較の

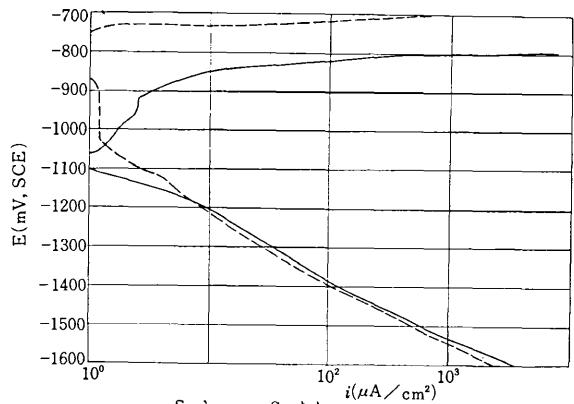


図3 6063時効処理材の分極曲線

ために、580°Cより急冷し、錫の一部を固溶させた試料の分極曲線も併せて示したが、この場合には腐食電位がさらに低く、これよりわずかに高い電位から大きな電流が流れ、したがって、前述のように決定した孔食電位も著しく低くなる。これに対し、6063と5052合金の分極特性は錫の添加によって大きな影響を受けない。すなわち、6063合金では腐食電位と孔食電位は共に多少下がるが、5052合金ではほとんど影響が見られない。以上述べたような各材料の腐食電位と孔食電位に及ぼす錫添加の効果をまとめて表3と表4に示す。

表3 各材料の腐食電位(mV, SCE)

	1070	5052	6063
Sn 入	-1310*	-1190	-1090
Sn なし	-880	-1120	-760

*空冷材 **急冷材

表4 各材料の孔食電位(mV, SCE)

	1070	5052	6063
Sn 入	-840*	-770	-840
Sn なし	-750	-770	-740

*空冷材 **急冷材

ところで、アルミニウムおよびアルミニウム合金は地肌のままで使用されること少なく、しかるべき表面処理をして実用に供されることが多い。したがって、表面処理性、特に陽極酸化性は材料を評価する上で重要な因子であり、皮膜の外見、厚さ、硬さおよび耐食性などについて総合的に検討する必要がある。

本実験の結果では、陽極酸化処理後の皮膜のかかり具合はいずれの合金でも良好であり、表面は均一で、錫を添加したことの影響は見られない。表5と表6に皮膜の厚さと硬さの測定結果を示す。いずれの値も合金種に

表5 陽極酸化皮膜の厚さ(μ)

	1070	5052	6063
Sn入	24.4	26.7	28.0
Snなし	21.8	26.1	28.3

表6 陽極酸化皮膜の硬さ(Hv)

	1070	5052	6063
Sn入	258	260	284
Snなし	281	266	293

よって多少の相違は認められるが、錫添加の影響はいずれの合金でもほとんど見られない。

陽極酸化処理した材料のCASS試験後の表面状態は、1070では錫添加の有無にかかわらず孔食の発生が見られるが、他の合金では表面変化はほとんど見られず、ここでも錫の影響はない。これらの材料の腐食減量は表7に示すようになる。陽極酸化膜も一緒に溶解することにな

表7 陽極酸化処理材のCASS試験後の重量変化(mg/cm²・16hr)

	1070	5052	6063
Sn入	0.100	0.168*	0.295*
Snなし	0.060	0.130*	0.310*

*重量増加

るので腐食生成物の溶解処理は行なっていないため、重量増加を示す試料があった。孔食の発生した1070の重量減少は表2の素材の場合に比較して著しく小さく、錫添加の影響も少なくなっている。一方、他の合金では逆に重量が増加する結果になっている。これらの結果は、陽極酸化処理後の材料では合金の種別間に差はあっても、同一種別内での錫の添加の影響がほとんど無視し得ることを示すものである。

4. 考察

図1～図3に示したように、錫を添加したことによる耐食性の違いはアノード分極曲線と密接に関係している。同一条件下での純錫の分極曲線を図4に示すが、腐食電位が-990mVであり、孔食電位がこの値以下の合金系でなければ粒界析出した錫がガルバニック作用による特別な悪影響を与えるものではない。また、錫のアノード

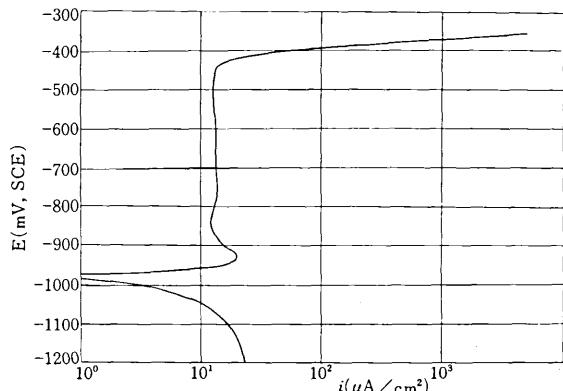


図4 Snの分極曲線

分極曲線の立ち上りの電位は約-400mVであり、この点でも特に粒界析出物の選択溶解挙動は考えられない。

したがって、錫の影響としては固溶状態にあるものがあつても重要である。固溶された錫は、溶液中でアルミニウム表面に形成される酸化皮膜の性質に何らかの影響を与え、より低い電位でのアノード溶解を促進するものと考えられる。

「錫合金カソード法」による実用アルミニウム合金材料を想定し、この材料の耐食性および表面処理性について調べた結果、(1)合金によっては耐食性が多少低下する傾向の見られるものもあるが、実用上問題となるほどではないこと、および、(2)表面処理性についてはほとんど問題がないことを明らかにした。錫が添加されたときの材料の耐食性の劣化は、純アルミニウムに添加した場合の、特に急冷材に特徴的のことであり、実用合金材料に對してはあまり危惧はないものと考えられる。

本研究に際して、試験用合金材料を作製して頂いた株式会社三菱金属中央研究所に深い感謝の意を表する。

(1976年12月8日受理)

参考文献

- 1) 増子 昇: 化学工業 27 (No.7), 726 (1976)
- 2) 増子 昇, 高橋正雄: 軽金属 26, 531 (1976)
- 3) R. Van Horn: Aluminium, Vol. 1, (1967), ASM
- 4) 日本特許: 342003
- 5) 久松敬弘, 小玉俊明: 軽金属 19, 358 (1969)