解説

屋外に使用されるアルミニウム材料の腐食と防食

軽金属学会・研究委員会・表面処理部会

Corrosion and Its Protection of Aluminum Materials for Outdoor Use.

Technical Committee on Aluminium Finishing・

The Japan Institute of Light Metals

1. はじめに

アルミニウムはその軽量性、耐食性および美しい外観から建材、車両、船舶その他装身具に至るまで広範囲の用途に使用されているが、陽極酸化をはじめ、着色、塗装などの表面処理が容易であるため耐摩耗性、耐食性の改善、あるいは装飾性を高めるためほとんど多くの場合何らかの表面処理を施し、素地のまま使用されることはまれである。

建材などの恒久施設に使用されるアルミニウム材料の表面処理法としては、とくに美観と耐食性に重点がおかれている。例えば軽金属製品協会が昭和49年度におけるアルミニウム建材の腐食対策に要した費用についてまとめたところによると、製品価格4,390億円(約458千トン)の30%強に相当する1,317億円の腐食対策費(陽極酸化処理費および塗装費の計)を要しているということである。ちなみに鋼製サッシおよび鋼製ドアの場合の腐食対策費(ほとんど多くの場合塗装費)は、いずれも製品価格の約10%であるのにくらべてアルミニウム建材の腐食対策としての表面処理費は実に多額の費用をかけていることが分かる。

アルミニウムは鉄鋼にくらべて金属そのものの耐食性はすぐれているにもかかわらず、なおかつ多額の表面処理費をかけていることは省エネルギーの観点から、あるいは生産合理化の上からも再考の余地は十分あると思われる。

わが国におけるアルミニウム製品は、一般に一部の塗装法を除いてほとんど多くの場合表面処理として陽極酸化処理法、あるいはこれをベースとした着色法または発色法、さらには陽極酸化処理と塗装との複合皮膜処理法が採用されている。

これらの表面処理を施したアルミニウム材料が屋外に使用された場合の腐食の原因を大別すると、海岸地帯の塩素、温泉地帯や化学工業地域特有のガス、自動車の排気ガス、工場やビル暖房用の重油燃焼による排気ガスなどの環境雰囲気による腐食と、異種材料との接触による腐食とに大別される。とくにわが国の場合、狭隘な国土

と周囲をかこむ長い海岸線、管理中枢機能や人口の都市集中化に加えてモータリゼーションの激化、工業地帯と住宅地域との近接など複雑な悪環境のもとでアルミニウム材料が使用されている。広大な国土にめぐまれゆるやかな環境条件のもとに使用される諸外国の場合とでは同列の比較はできないことはもちろんであるが、腐食の形態についても材質、表面処理法、生産工場における処理技術、使用条件や環境によつて、それぞれ異なり一律には論じられない。例えばアルミニウム合金中にふくまれる合金成分元素および不純物元素は、陽極酸化の際にアルミニウムとは異なる挙動を示すが、さらに元素の存在状態によつても変わるため、陽極酸化皮膜の性質は合金の材質によつてかなりの影響を受ける。

アルミニウム材料が使用場所によつて接触する異種材料には、アルミニウムよりも電位の貴な銅、鉄などの異種金属、木材あるいはモルタル、コンクリート、シックイなどの非金属材料がある。この場合とくに問題になるのはアルミニウムよりも電位の貴な異種金属との接触によつて電気化学的な腐食を生ずることである。そしてこの電気化学的な腐食の媒体となるのは、モルタルあるいはコンクリートに急結剤として添加される塩化カルシウム中の塩素イオン、あるいは海砂、海砂利の除塩が不十分であるとモルタルあるいはコンクリート中に混在する塩分は屋内外から浸透する水分、湿分によつて溶出されて電気化学的な腐食を促進する。

アルミニウム材料の耐食性を調べる試験方法としては、塩水噴霧試験、CASS試験、耐アルカリ性試験、耐候性試験などがある。しかしこれら現行の促進試験法と自然環境における腐食現象とを対比した場合、前述のごとく実際にアルミニウム材料が使用されている条件あるいは複雑な環境の腐食要因からみると、現行のJISで規定されている促進試験条件では必ずしも十分であるとはいえない場合もある。したがって実状に則した新しい試験方法の開発、あるいは試験条件の確立が当面の急務として急がれる。

昭和53年2月15日に開催されたシンポジウムは、屋外に使用されるアルミニウム材料の使用環境と腐食の間

題、陽極酸化処理あるいはこれをベースとする着色法ならびに塗装法の耐食性、モルタル接触による腐食、陽極酸化処理時の合金元素の挙動が腐食に及ぼす影響、耐食性試験方法などについて実際の立場からアルミニウム材料の腐食と防食の問題をとりあげた。本稿はこれらシンポジウムの講演予稿をもとに、その概要をまとめたものである。

2. 陽極酸化皮膜の耐食性

2.1 硫酸皮膜の耐食性

2.1.1 陽極酸化皮膜の屋外使用における腐食要因

陽極酸化皮膜の腐食は暴露される大気条件によつて支配される。特に煤、埃などによる堆積物の質と量、 SO_2 含有量、海浜粒子、凝縮水や雨水などと接触している期間の長短が要因として取りあげられる。これらの要因と腐食現象の関係から述べる。

(1) か酷な工業地区に暴露されると6か月～1年で典型的なピットを生じ始め¹⁾、以後ピットはその数はあまり増加することはないが、その径と深さは暴露期間と共に増大していく。自然の雨水による洗浄効果が少ない暴露試片の下面側では凝縮水の付着による濡れ期間の延長と汚染物質の付着が重なり、孔食は促進される。このように工業地区での腐食因子は SO_2 、高い相対湿度、塩化物、汚染物質の堆積であり、それらの共存は著しく腐食を増大させることになる²⁾。汚染物質の堆積が強い腐食性を示すことは、例えば西独、Duisburgの堆積物の分析値が、7～17%の硫酸塩、6～32%の鉄塩を示していることから容易に考えられる³⁾。

工業地区にくらべると海浜地区では、酸化皮膜の白濁化透明感の低下が特に封孔程度の低い場合に発生しやすいが、十分な皮膜厚さと十分な封孔が施されておれば、陽極酸化皮膜は耐食性があると考えてよい³⁾。しかし海浜地区であり、同時に工業地区でもあるところでは、洗浄しても容易に落ちない斑点状の白濁化、あるいは細かいピットの増加は容易であるといえる。

(2) アルミニウムの材質ならびに膜厚と腐食との関係についてみると、前者は基材純度、添加合金成分の種類と量の影響が著しい。高純度材質に厚い皮膜を生成させたものの耐食性が良好である⁴⁾ことは経験的にもよく知られているが、一般的な合金材については暴露環境によつてその耐食性はかなりの差異がある。弱工業地区(Euston)で暴露5年における耐ピッチング性の合金順位は5052>6063>1100>3003>4043>6351>2014となっている⁵⁾。

高純材を除いた通常の建材用材料に関して耐食性上必要な膜厚は15～20 μm 以上を必要とすることが暴露5年の結果からわかる⁶⁾。しかし25 μm の皮膜厚さがあつて

も反射率低下10%以下、あるいはピットを生じないことといった基準をあてはめると、工業地区で10年間の暴露に耐える材料は見当たらない⁷⁾。

膜厚と耐食性の関係は、工業地区での暴露では一般にピットの発生数は膜厚が増加すれば減少する。しかしそのピットの径と深さは光顕的には膜厚と共に増大する⁸⁾。以上のことから、苛酷な工業地区では基材純度を考慮しても、例えばSheffieldにおける10年以上の暴露では耐ピッチング性のためには35 μ 以上の皮膜厚さが、必要になつてくる⁷⁾。弱工業地区や海洋気候での暴露ならば膜厚増加による耐食性向上は期待できそうである^{2), 8)}。

(3) 皮膜性能(電解条件、電解浴組成、電解温度)や封孔性能(水質、封孔時間)による屋外暴露における耐食性の関係も明らかである⁹⁾。例えば電解温度が25℃の場合、20℃のそれにくらべて工業地区では耐食性が低下するし、市水による封孔や低温封孔でも同様に低下する。他方、電解液が硫酸単独浴から硫酸+しゅう酸の混酸浴あるいは有機スルホン酸を主体とする浴組成に変更すると浴温が25℃であつたとしても工業地区での耐食性は向上する⁹⁾。このような場合には封孔の差異はほとんど影響しない。アルマイト業者によつては生成した酸化皮膜の耐食性に差が生じることは、これらのことから容易に推察される⁹⁾。

(4) 屋外暴露中の表面洗浄、すなわちメンテナンス法の効果については興味ある結果が報告されている。

一般に海浜気候における暴露では汚れは洗浄で除去されることができるとは、工業地区では酸洗いを必要とするほどひどくなり、6カ月毎の蒸留水洗浄ではピットの発生防止とか洗浄の容易性向上に役立たない。^{4), 7)}工業地区の汚染物は水をはじいてしまうからである。しかし、洗剤を用いて定期的に洗浄を行なうことにより、腐食媒体であり、かつ湿分の保持体でもある汚染堆積物や腐食生成物を除去すれば、腐食の拡大防止の装食的外観の保持に役立つ。特に雨水による洗浄効果が期待できない暴露下面には有効となる。しかしながら原則的には、工業地区での暴露ではピット頻度と洗浄回数との関係は認められない²⁾。

2.1.2 陽極酸化皮膜の規格

陽極酸化皮膜単独による耐食性を考える場合、膜厚の選択には各国毎の規格とかユーザーとの協議によつて定められるべきであるが、その基本は環境の腐食性を考慮することである。CIDA/EWAAの膜厚選択に関する推奨事項を以下に要約する¹⁰⁾。

(1) まず使用される地区の大気条件を考慮すること

(2) 腐食因子として、[湿分、湿分が表面に作用する期間、大気汚染][工業地区の SO_2 、煤埃など、塩化物

含有量)〔海浜粒子, 工場排気ガスなど〕の3つの因子を考える。

(3) 膜厚選択基準としては前項の3つの腐食因子を考慮して次の基準をあてはめる。

(i) 3つの腐食因子中の2つがか酷な場合は 25μ 以上の皮膜厚さであること(工業地区など)。

(ii) 3つの腐食因子中の2つが中程度の場合は 15μ 以上の皮膜厚さであること(弱工業地区など)。

(iii) 3つの腐食因子中2つが軽度の場合は 5μ 以上であること(室内使用など)。

これらの選択基準は EURAS/EWAA の1974年推奨事項における室内用と屋外用での選択基準とも合致しており, また諸外国の用途別膜厚選択規格¹¹⁾とも内容的に同一である。

以上の外国規格とわが国のそれとを比較してみると, わが国では後述のごとく, JIS 規格において, 硫酸皮膜と電解着色皮膜では 9μ のアルマイト後, 封孔・半封孔または無封孔に 7μ の塗装を行なうもの, および電解発色皮膜の 6μ に封孔・半封孔または無封孔に 7μ の塗装を行なうものが定められている。

このような建材の複合皮膜化の発想は, 特に建材の施工時, その後の1~2年の間におこるモルタルとその浸出液との接触を考えると, はなはだ先進的であるといえる。

世界的には陽極皮膜の規格は使用環境による皮膜厚さの使用分類, 封孔管理, 洗浄・維持管理には指針や規定があつても複合皮膜化のアルマイト上の塗装は含まれていないからである。

2.2 電解着色皮膜の耐食性

電解着色皮膜の耐食性については文献が極めて少ないので, Patrie¹²⁾ の報文はその意味でも価値がある。

同報文では, 合金1050, 6060に $16\sim 18\mu$ の硫酸アルマイトを行ない, 続いて, Cu 塩, Ni 塩の各浴で電解着色処理を行ない, 種々の条件で封孔処理をし, これを工業地区(Aubervilliers)と海浜地区(Ostend)に38ヵ月暴露試験を行ない, 耐食性の評価を行なっている。

暴露中に洗浄を行なわないものは表面に汚れの堆積物

があり, 装飾的な外観を損なう。これに定期的な洗浄を行なうと十分に封孔したものについては汚れが痕跡をとどめなくなるが, 未封孔であるとその洗浄効果はみられない。

電解着色に適用された金属種で区分して評価すると, Cu 塩で着色したものは工業地区での暴露, あるいは未封孔の場合に耐食性が劣る。特に Cu が多く析出する黒色のものは封孔が妨げられ耐食性が低い。他方, Ni 塩で電解着色したものは, たとえ封孔が不完全であつても耐食性は良好で, Ni が孔に存在していることが腐食抑制効果を示すようであり, 比較に示した硫酸皮膜の単独のもの(シルバー色)より耐食性があるとしている。

2.3 自然発色材の耐食性

アルミニウムの自然発色法は, 合金組成によるものと電解液によるものとがある。自然発色皮膜は皮膜中に分散する合金成分の粒子や有機酸の炭化物, 有機酸の還元物あるいは皮膜の構造自体が発色原因となつているため, 耐光性に優れ, 発色の関係上, 一般に皮膜厚が厚い($20\sim 30\mu$)こともあつて耐食性にも優れている。合金による自然発色で良く知られているのは Al-Si 系合金4043の灰色発色材である。軽金属協会が実施した20年大気暴露の結果より, 4043と1200および6063の陽極酸化処理材(しゅう酸皮膜)の耐候性を抜粋して比較すると第1表のとおりである。高岡は環境の良なる地域, 新居浜は最も腐食性の強い地域である。暴露後, 高岡ではいずれの材料も皮膜厚さの変化がほとんどないのに対し, 新居浜ではいずれの材料でも皮膜は消失していた。4043と1200および6063の孔食深さを全国平均で比較すると大体6063と同程度であるといえよう。一方, 電解液による自然発色として古くから知られているものに, しゅう酸浴による黄金色発色がある。しゅう酸皮膜の耐食性を硫酸皮膜の耐食性と比較すると第2表のとおりであり, 硫酸皮膜より優れている。自然発色材の最大の特徴はその耐光性にあり, 促進耐光試験を数千時間行なつても色調の変化はほとんどない。したがって最も良い試験方法は実際に大気暴露する方法である。第1図は自然発色材を工業雰囲気か4年半暴露したときの色調変化を示したものであ

第1表 4043自然発色材と他合金陽極酸化処理材との耐候性比較

合金名	初期皮膜厚* (μ m)	高 岡			新 居 浜			全 国 平 均	
		暴 露 後 皮膜厚(μ m)	最大孔食 深さ(μ m)	平均孔食 深さ(μ m)	暴 露 後 皮膜厚(μ m)	最大孔食 深さ(μ m)	平均孔食 深さ(μ m)	最大孔食 深さ(μ m)	平均孔食 深さ(μ m)
4043	8.8(8.3~ 9.2)	8	82	51	0	160	140	114	88
1200	10.3(10.0~10.8)	9	125	41	0	135	101	80	50
6063	5.5(5.0~ 6.0)	6	140	74	0	135	98	119	80
6063**	11.6(10.7~12.0)	12	105	66	0	165	102	118	70

*しゅう酸皮膜。 **15.5年の結果。他は20年の結果。

第2表 硫酸皮膜と修酸皮膜との耐食性比較

皮膜の種類	封孔処理方法	処 理 条 件				皮膜厚さ (μm)	耐 食 性*	
		pH	圧 力 (kg/cm^2)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(分)		アルカリ 滴 (秒)	キヤス試験 (レイティン グナンバ)
硫 酸 皮 膜	加圧水蒸気	—	4	—	20	6.1 9.2	64 97	9 10
	沸 騰 水	5.9	—	>98	60	6.1 9.2	28 40	9 9
修 酸 皮 膜	加圧水蒸気	—	4	—	20	6.4 9.7	515 775	10 10
	沸 騰 水	5.4	—	>98	60	6.6 9.5	180 205	9 10

*JIS H8601 による。

Gold: Al-Cr 合金, 硫酸皮膜

Grey: Al-5%Si合金, "

Bronze: Al-Mg-Si合金, D300

Black: " , "

第1図 自然発色材の色調変化 (New Kensington: 工業地帯)

る。色調変化は National Bureau Of Standards の ΔE 単位で示されている。色調変化は最初の1~2年が大きく、その後は小さくなる。大気暴露において、色調変化は陽極酸化皮膜表面の腐食や粉吹きによって影響される。したがって陽極酸化処理条件や封孔処理程度が色調変化に関係することは考えられる。

以上のうち、有機酸（脂肪族カルボン酸、芳香族ヌルホン酸など）を主電解浴組成として発色皮膜を生成させる電解発色による生成皮膜は、いわゆる“半バリエー型”に属し、その着色機構はルビー、サファイアなどと類似していて、Fe, Ti, Crなどの代わりに高電解下 Al_2O_3 中に Al^+ が分散したものである^{13), 14)}。

この皮膜は塗膜の付着にやや難点があること、本質的にかなり高い陽極電位勾配を要求されるのでなお一層の開発努力が求められるが、堅牢で耐食性があり、褪色の

- ① 無臭ブロンズ 20 g/l 酢酸コバルト } 配合
20 g/l KMnO_4
② しゅう酸鉄塩 30 g/l Sanodal・Gold・4N
③ 3 g/l Sanodal・Yellow・3GL
④ 5 g/l Sanodal・Red・B3LW
⑤ 5 g/l Sanodal・Turquoise・PLW
⑥ 30 g/l Sanodal・Black・GL paste
⑦ 10 g/l Sanodal・Deep Black・MLW

第2図 大気暴露による染色材の褪色 (17地区の平均値)

おそれが少なく、風によるエロージョンの危険も少ないことが一般に認められている。

2.4 染色材の耐食性

染色は陽極酸化皮膜の微細孔中に染料や無機化合物等の染色物質を吸着させるものであるから、耐光性は染色物質の安定性によるほか、陽極酸化皮膜自体の性質や封孔処理法によって大きな影響を受ける。染色皮膜の大気暴露結果を第3表に示す。変色の程度は染料によって異なる他、暴露地の影響も大きい。スイスのサンド社では染色皮膜の耐候試験を行なっている。第2図は10年間の大気暴露による主要染料の褪色度を示すものである。酢酸コバルトやしゅう酸鉄塩等無機化合物による染色材もかなり褪色することが認められるが、染料による染色材で、これに劣らないものがあるとしている。第4表は未

第3表 3カ年屋外暴露および耐光・耐候試験の結果

暴 露 地		試料記号	A	B	C	D	E	F	G	H
		暴露期間	(赤)	(黄)	(青)	(黒)	(黄)	(赤)	(黒)	(青)
大 阪 府 ・ 堺 市		2年(758日)	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*
東 京 都 ・ 葛 飾 区		3年(1106日)	2－3	1	2－3	1－2	1*	2	1－2	1
大 阪 府 ・ 堺 市		3年(1034日)	2－3	1	2－3	1－2	1*	2－3	1－2	1
神 奈 川 県 ・ 川 崎 市		3年(1095日)	2	1－2	2	1－2	1*	2	1－2	1
大 阪 市 ・ 東 淀 川 区		3年(979日)	2	1*	2－3	1－2	1*	2－3	1－2	—
		3年(979日)	2	1*	2－3	1－2	1*	2－3	1－2	1－2
関西ペイント	フェード ウェザー	800 時間	4－5	2－3	5	4	1*	4	2	3－4
		800 時間	4－5	3	5	3－4	1*	4	2－3	3－4
静 岡 県 ・ 静 岡 市		3年(1246日)	2	1	2－3	1－2	1*	2－3	1	1
富 山 県 ・ 高 岡 市		3年(1096日)	3	1	3－4	2－3	1*	2	1	2
千 葉 県 ・ 館 山 市 (海 上)		2年(792日)	4.6	11.3	3.0	5.1	24.0	4.7	9.1	8.4
東京都・ 千代田区	西 面	3年(1043日)	3	3	3－4	3	1*	2－3	1	1－2
	南 面	3年(1043日)	2－3	2	2	2	1*	2	1－2	1
	北 面	3年(1043日)	3	3－4	—	3	1*	2－3	2	1－2
スイス D&H 社都工奨	ウ ェ ザ ー (キセノン) フェード	1121時間	～8	8	8	7～8	1	6－7	6	5
		1200時間	3－4	2	5	3	1	3－4	2	4

- 1) *印は2カ年で暴露を中止した試料について判定を行なつてある。
- 2) 千葉県・館山市の試料は色差で表わしたものである。
- 3) スイス D & H 社 (現在サンド社) の判定はインターナショナルブルースケールで表わしてある。
- 4) 判定は、グレースケール。

第4表 塩水噴霧試験結果

	腐食
未染色のもの	変化なし
Sanodal・Yellow・3GL	変化なし
Sanodal・Gold・4N ゴールド濃色	はげしい
Sanodal・Red・B3LW	ごくわずか
Sanodal・Blue・G	ごくわずか
Sanodal・Turquoise・PLW	非常にわずか
Sanodal・Black・GL paste	わずか(緑味になる)
Sanodal・Deep Black・MLW	変化なし

50 g/l NaCl, pH7, 35°C. 期間6ヶ月

染色試料と未染色試料との耐食性を促進試験で比較したものである。この結果によれば、しゅう酸鉄塩による染色試料は腐食が未染色試料に比べ、促進されているようであるが、他の染色試料は未染色試料と変わらない。結論として、従来屋外使用されていた無機化合物染色材——しゅう酸鉄塩や酢酸コバルト・過マンガン酸カリ混合による染色材——に劣らない有機染色材があるとしている。ただし、前述したように耐候耐光性は陽極酸化処理、染色、封孔処理と密接な関係があるので、良い結果を得る

ためには、これら各工程の管理を十分に行なう必要がある。

2.5 着色アルマイトの耐食性比較例

各種着色アルマイト材の耐食性比較例を第5表に示す。孔食発生状態は、Chrysler Corporationの標準図によつてゐる。この結果によれば、暴露地の差は大きい、表面処理間の差はほとんどみられない。第6表は暴露前後のアルマイト皮膜厚を示すが、皮膜の減少速度は、Sheffieldで1.2 μ /年、その他の地区では0.4 μ /年で、硫酸皮膜の方が自然発色皮膜より減少がやや大きい。耐光性についての具体的なデータは示されていないが、次のような結果が述べられている。すなわち、染色材は2年後においてブロンズとゴールドの変色が黒より大であつたが、5年後には皆同程度の変色を生じた。電解着色材と自然発色材の色調変化はほとんどなかった。

着色アルマイトの耐食性に関する報告は意外に少ない。耐光性に関しては、電解着色材や自然発色材が優れているのは確かであるが、耐食性については種々の要因を考える必要があり、今後の検討課題であると考えられる。

2.6 複合皮膜の耐食性について

2.6.1 複合皮膜の性能に及ぼす要因

皮膜の性能は皮膜の種類、皮膜のち密さなどの質的因

第5表 着色アルマイト材の耐食性比較（大気暴露5年）

種 類	着 色 方 法		Bohus Malmö (海岸地帯)	Stockholm (都 市)	Finspång (工業地帯)	Sheffield (工業地帯)
	色	方 法				
硫酸皮膜	—	—	10	10	10	9 A—D (100)*
染 色	ブ ロ ン ズ	酢酸コバルト 過マンガン酸カリ	10	10	9 A (30)	9 A—F (125)
	ゴ ー ル ド	修酸第二鉄アンモン	10	10	9 F (50)	8 A—F (150)
	黒	Aluminium Black MLW	10	10	10	8 A—E (160)
電 解 着 色	ステンレス	硫酸ニッケル	10	10	10	9 B (115)
	ブ ロ ン ズ	硫酸ニッケル	10	10	10	9 A—E (150)
	え び 茶	硫 酸 銅	10	10	10	9 B—C (150)
	黒	硫 酸 銅	10	10	10	8 A—F (150)
自 然 発 色	ブ ロ ン ズ	Duranodic	10	10	10	9 A—D (170)
	黒	Duranodic	10	10	10	9 D—F (250)
	ブ ロ ン ズ	Kalcolor	10	10	9 A (170)	9 A—F (110)

*最大孔食深さ

第6表 皮膜厚測定結果（大気暴露5年）

種 類	暴露前 (μm)	暴 露 後 (μm)			
		Bohus Malmö	Stock- holm	Finsp- ång	Sheffield
染 色	19	17.5	18	17	12.5
電解着色	25	21	22	21.5	19
自然発色	21	21	20	22	16
平 均	22	20	20	20	16

子と皮膜厚さの量的因子が大きく影響するが、複合皮膜においてはさらに皮膜の表面状態、皮膜相互の付着性などの因子も加味しなければならない。また大気暴露においては外的な環境因子の影響を考慮する必要がある。

したがって、複合皮膜の耐食性、耐久性等の性能は第7表の要因図に示すように、個々の因子を含んだ下地皮膜および塗装皮膜の各々の性能と下地皮膜と塗装皮膜の複合による接着面の性能の3つの効果を考えねばならない。

(1) 下地皮膜の性能

下地皮膜自身の耐食性、アルミ素地との付着性、塗装皮膜に対して良好な付着性を与える表面状態や皮膜厚さが関係し、実用環境においてはさらに皮膜の硬さ、耐摩耗性が要求される。

(2) 塗装皮膜の性能

塗装皮膜の透水性、付着性、ピンホールなどの塗装欠陥の数、下地皮膜との良好な付着性や塗膜厚さが関係し、実用環境においてはさらに硬さ、耐傷性、耐候性、耐汚染性などが問題である。

第7表 複合皮膜の性能に及ぼす要因

皮 膜	構成要素	皮膜性能に及ぼす要因	皮膜性能
複合皮膜	下地皮膜	質 Al 材料 皮膜の種類 処理条件	耐食性 硬さ 耐摩耗性 など
		量 皮膜厚さ	
	接 着 面	質 下地皮膜の表面状態 塗装皮膜の付着性	付着性
	塗装皮膜	質 塗料 塗装方法・条件	耐食性 耐候性 耐汚染性 硬さ 耐傷性 など
		量 塗膜厚さ	
	欠陥	塗装条件 塗膜厚さ	

(3) 下地皮膜と塗装皮膜の複合による接着面の性能

下地皮膜と塗装皮膜の合性、付着性が関係し、実用環境においては紫外線や水等外部腐食因子に対して付着性の低下や破壊を生じないことが必要である。

2.6.2 複合皮膜における下地皮膜

第8表は G. Hoffmann による種々の下地皮膜と塗地皮膜との組合わせによつて得られた複合皮膜の促進耐食試験の結果¹⁵⁾を示したものであるが、アルカリ洗浄のみで下地皮膜のないものにくらべ、陽極酸化皮膜を含め下地皮膜を与えたものは明らかに耐食性の向上することが分かる。

またアルミニウム表面処理技術研究組合の研究報告¹⁶⁾

第 8 表 下地皮膜・塗膜と耐食性の関係実験例¹⁵⁾

試料	塗料	焼付乾燥	5%NaOH		6% H_2SO_4		セメント・モルタル試験	塩水噴霧試験 (3 weeks)	高温高湿試験 (45°C100%, 3 weeks)	ケステルニヒ試験 ($\text{SO}_2 + \text{CO}_2$) (12サイクル)
			6 hr	12 hr	6 hr	12 hr				
S-V(18 μm)			◎	○	◎	◎	◎	◎	(ブリスター塗膜ヤブレ)	微細ブリスター
アロジン #1200	ニトロエポキシ系	常乾	○	(2~3ヶブ) リスター	◎	◎	◎	(2 ~ 3 ケ) ブリスター	(初期ブリスター)	(細かなブリスター)
ベーマイト			◎	◎	◎	◎	◎	○	○	軽いブリスター
アルカリ洗浄			(塗膜ウキ)	—	◎	◎	◎	(塗膜ヤブレ) ブリスター	(光沢劣化, 乳白化腐食発生)	(光沢劣化, 腐食表面状態, 不安定)
S-V (18 μm)			(エッチング初期ハクリ)	—	◎	◎	◎	◎	◎	○ (塗膜若干濁る)
アロジン #1200	メラミン-アルキド系	120°C 30 min	○	(ブリスター) 一多数	◎	◎	塗膜の侵食	◎	◎	○ (表面粗面化)
ベーマイト			2 ~ 3 ケ ブリスター	(広範囲の) 全面溶解	◎	◎		○ (塗膜乳白化)	◎	○
アルカリ洗浄			(強いエッチング塗膜ウキ)	—	◎	◎		ブリスター	初期腐食	腐食発生
S-V (18 μm)			(軽いエッチング)	塗膜ヤブレ	◎	エッチング	◎	◎	◎	○
アロジン #1200	アクリレート系	180°C 30 min	◎	(まばらな) ブリスター	◎	◎	◎	◎	○	◎
ベーマイト			◎	(軽い全面) 溶解	◎	◎	◎	◎	○	◎
アルカリ洗浄			エッチング	—	◎	◎	軽いエッチング	(塗膜ヤブレ) ブリスター	腐食発生	若干光沢劣化 (ブリスター) 腐食

注) (i) 塗膜厚さ; 10 ~ 15 μm (スプレー塗装)

(ii) Al 材種; Al-Mg3 圧延板

◎; 変化なし ○; ほぼ変化なし

第 3 図 実用アルミサッシの複合皮膜合計膜厚と表面状況評点との関係¹⁸⁾

では、促進耐候性試験および大気暴露試験結果より、複合皮膜の下地皮膜として陽極酸化皮膜およびベーマイト皮膜が良好であると報告している。

陽極酸化皮膜を下地皮膜とする複合皮膜に関しては、JIS A 4706規格検討委員会による全国47か所、247 件のアルミサッシの追跡調査¹⁷⁾によると、複合皮膜の膜厚が12 μm 以上のものは耐食性の点で大差がなかったことを報告しており、またその他の種々のデータを併せ評価し、

陽極酸化皮膜自体の膜厚は第 3 図に示すごとく 6 ~ 10 μm 付近の間で耐久性に大きな影響のなかったことを述べている。

また比較的耐食性の良好なベーマイト皮膜などの化学皮膜も複合皮膜の下地皮膜としての可能性が充分考えられるが、サッシ等摺動その他の機械的衝撃を受けるような用途では、耐食性に対し下地皮膜の硬さや耐摩耗性、皮膜厚さが重要な要素となるので、用途の選択等に十分

留意する必要がある。

2.6.3 複合皮膜における塗装皮膜

大気汚染が進み、建築物に用いられる金属材料の最も大きな腐食因子の一つとして大気汚染物質があげられるが、K. Broockmann らは SO_2 の存在下において、油性灰分や、酸化物などの煤塵付着物が V_2O_5 や Fe_2O_3 の触媒作用によつて $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ の反応を生じ、陽極酸化皮膜の腐食を促進することに注目して、ケステルニヒに倣した耐食性試験を行ない、第9表のような結果¹⁸⁾を報告し、クリアラッカー塗装が極めて明瞭な保護効果を有すると述べている。

アルミニウム表面処理技術研究組合のアルミニウムの塗装に関する研究報告¹⁹⁾によれば、高温加熱型塗料は低温乾燥型塗料に比べてすぐれた塗膜性能を有するが、同種塗料でも塗料メーカー間で差があることを明らかにしており、用途や要求性能に応じて塗料の内容の検討や選択が必要であろう。

また塗装皮膜は厚さが増すほど耐久性、耐食性は向上するが、現在広く用いられている TFS 型、電着型、水溶

性浸漬型の塗料に関しては $7\mu\text{m}$ 以上あれば良好であると報告されている。

また Broockmann 等も第10表のような結果¹⁸⁾から、ある程度以上の塗膜厚さの確保を指適し、 $10\mu\text{m}$ 以上あれば十分な保護効果をもつと述べている。

実用アルミサッシに関しては前出の調査結果¹⁷⁾から、陽極酸化皮膜上の塗装皮膜厚さは $4 \sim 6\mu\text{m}$ あればよいと報告しており、現行 JIS A 4706 に規定されている陽極酸化皮膜 9 Lz に $7\mu\text{m}$ の塗装を行つた複合皮膜は実用環境で十分な耐久性をもつことが確認されている。

3. モルタル接触によるアルミニウムの腐食について

3.1 モルタルの問題点

アルミニウムのモルタル接触による腐食は添加剤として使用される塩化カルシウムの影響ばかりでなく、海砂の使用による影響が大きな問題となつてきている。この海砂利用による影響はアルミニウムの腐食問題以上にコンクリートのひびわれ、鉄筋の腐食などに甚大な被害を

第9表 Al 表面に煤塵類の付着した場合の腐食試験結果 (Al-Mg-Si 合金)¹⁸⁾

アルミ試片表面への付着物 (2 g/10 cm ²)	SO ₂ ガス中暴露後の状況 (40°C×4 days)	
	陽極酸化皮膜 (20 μm) のみ	陽極酸化皮膜 (20 μm) + ラッカー塗膜 (10 ~ 13 μvm)
褐炭の灰	変化なし	変化なし
コークス灰 (ガス工場)	変化なし	変化なし
コークス灰 (食品工場)	変化なし	変化なし
軽油灰 (V_2O_5 なし)	濁り, 細い剥離, ピットィング	変化なし
重油灰 (アルジェリア及び米国産の天然重油)	強度の腐食	変化なし
鉄の酸化物 (生)	軽度の腐食 (細かい剥離)	変化なし
鉄の酸化物 (焼結)	強い腐食	変化なし
砂+セメント	腐食	変化なし
石 膏	腐食	変化なし
砂+コークス	強い腐食	変化なし

第10表 硫酸銅塩溶液による腐食試験結果 (Al-Mg 1 合金)¹⁹⁾

試料	塗膜 (μm)	気泡発生迄の時間 (hr)	銅析出開始までの時間 (hr)	24 hr 後の銅析出の数 (個)	備 考
下地皮膜					
無 処 理	5 ~ 7	1 hr	2 hr	無 数	硫酸銅溶液の色消失
	10 ~ 13	4 hr	なし (9 hr 後)	3 ~ 4	
	16 ~ 18	なし (9 hr 後)	な し	0	銅析出はないが 3 ~ 5 個気泡
陽 極 酸 化 (8 μm) →封孔処理	5 ~ 7	6 hr	8 hr	3 ~ 5	
	11 ~ 13	なし (9 hr 後)	なし (9 hr 後)	0 ~ 2	
	15 ~ 18	な し	な し	な し	銅析出ないが 2 ~ 3 個気泡

注) (i) 腐食液; $198.5 \text{ g/l Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 7.7 \text{ g/l HCl}$

(ii) 試 料; $3 \times 9.6 \text{ cm}^2$

与えており、土木建築業界では早くからこの問題に対処して調査研究ならびにその対策を考慮している。

例えば建築工事に必要とされている生コンクリートの約70%を占める骨材の供給源としては、従来河川産骨材が主に使用されていたが河川産骨材の枯渇、不足化は深刻さを増してきており、さらに河川管理上からも種々問題があるため採取規制は一段と強化されている。したがって細骨材の供給減として山砂ならびに海砂の利用に頼らざるをえないのが実状であり、例えば海砂の場合、昭和47年度で全体の約20%近く占めていたのが今日では65%以上、特に海岸地域の工場では90%以上であるとのことである^{19), 20)}。

海砂の除塩の方法は水洗によつて簡単にできるとはいえ、水洗用には大量の淡水が必要とされており、排水は水質汚濁防止法などの法規制を受けること、また仮りに排水中の塩分が法規制値以下であつても農作物や魚介類に被害を与えるため直接池沼や灌漑に流せないこと、さらにこれらの条件に対処するにはばう大な設備費を要することなどの理由から、多くの場合十分な除塩が施されないままに使用される例が多いのではないと思われる。このように海砂からモルタルあるいはコンクリートにもたらされる塩素イオンまたは添加物として加えられる塩化物は、アルミニウム建材の腐食にひじょうに大きな影響を与えているのである。普通海水には3.3~3.8%の可溶性塩分を含んでおり、その組成成分の相対的な量はほぼ一定で、海水の蒸発残分のほとんどはNaClであつて少量のMgCl₂とMgSO₄が含まれている。海産骨材に付着している塩分量は0.4%前後であるといわれている²¹⁾が、添加剤として加えられる塩化物量がセメントに対して2%程度であることから考えると、海産骨材の影響は小さいという見方もある²²⁾。しかしいずれにしても塩素イオンが水によつて容易に抽出され、これがアルミニウムに対する腐食媒体となるというところに問題がある。

3.2 モルタル中の塩素イオンの影響

塩分を含むコンクリート中でも、鉄筋等の異種金属と接触することなく単独で 사용되는場合には、アルミニウム合金の腐食速度は小さく、実用上の問題は少ない。しかしながらカップルを形成すると腐食速度は大きくなりアルミニウム建材の腐食クレームの大半はこの例に属するものである。

第4図は軟鉄との面積比を1:100としたアルミニウム合金、軟鉄のガルバニックカップルを、セメント抽出液中に浸漬した場合のガルバニック電流の経時変化を示すものである。塩素イオンを含まない液中では、いずれの合金も浸漬直後の電流はかなり大きい、極めて短時間のうちに減少し、アルミニウム合金の腐食もほとんど

第4図 セメント押出水中における Al/Fe カップルの電流経時変化

第5図 セメント押出水中における 7N01-T1

問題とならない。いつぼう、塩素イオンを0.5%含むセメント抽出液中ではガルバニック電流の減少は緩慢となり、長時間にわたつて比較的大きい電流が継続して流れる結果、アノードとなるアルミニウム合金の腐食は著しく促進されることが明らかである。

コンクリート中の塩素イオンがアルミニウム合金の腐食にどのように影響するかをみるため、塩素イオン濃度を変えた抽出水中で7N01-T1材のアノード分極を測定した結果を第5図に示す。自然電位は塩素イオン濃度に関係なく-1,500 mV付近を示し、この電位よりアノード分極すると、電流はいつたん極大値に達した後、-900 mV付近からアノード限界電流域が現われる。塩素イオン濃度が0.1%以上の抽出水中では、アノード限界電流域において電流が急激に増大する孔食電位が明瞭に認められる。この孔食電位は塩素イオン濃度が増加するに伴い卑に移行し、0.5%以上の塩素イオン濃度では限界電流域に停滞することなく直ちに孔食溶解が始めることが理解できる。したがって、アルミニウム合金-軟鉄のカップルにおいて、カップルの平衡電位がア

第6図 面積化の異なる Fe/Al カップルの分極挙動模式図

ルミニウム合金の孔食電位よりも貴な条件下ではアルミニウム合金の腐食は促進される結果となる。

第6図は 7N01-T1 と軟鉄とのカップルの分極挙動を模式的にまとめたものである。軟鉄の面積比が小さい時はカソード分極が大きいため平衡電位は 7N01 の自然電位に近く孔食電位よりも卑な領域となり、アノード電流密度も小さいため腐食はあまり促進されない。しかしながら軟鉄の相対面積が増大するに伴い、平衡電位は貴に移行しアノード電流も増加する。さらに軟鉄の面積が増大し、平衡電位が孔食電位よりも貴となると 7N01 は孔食溶解を開始し、著しく腐食される結果となる。一方塩素イオンの濃度が低く、孔食電位が軟鉄の自然電位よりも貴な条件である 0.1%以下の範囲では、カップルを形成しても孔食溶解による腐食は抑制できるものと考えられる。このようにコンクリート、モルタル中におけるアルミニウム合金の電気化学的な腐食を防止するためには、分極時の電位を孔食電位以下に保つ必要があり、また塩素イオン濃度は0.05%以下にすることが望ましい。

一般にコンクリートと接触して使用されるアルミニウム合金は鉄筋に比べて面積が小さく、とくに表面处理など施されている場合には有孔アノード面積に比べてカソード面積が著しく大きいため、表面处理欠陥部に局所的な激しい腐食を生ずることが予測される。すなわち塩分を含んだコンクリートの場合、ブリージングや水分の乾燥によつて塩分が移動して打込み面や表面近くでは塩素イオン濃度が高くなり、平均濃度の2倍以上になることが報告されている²³⁾。このような条件の下で腐食が発生しはじめるとガルバニック電流による腐食部への塩素イオン集積が促進され²⁴⁾腐食は加速的に進行する。この場合に生成した腐食生成物中の塩素イオンは、周辺部のモルタル中に比べて著しく高いことが知られている²⁵⁾。したがって塩素イオンを含むコンクリートと接触する環境下で使用されるアルミニウム建材には十分な防食対策を考慮する必要がある。

写真1 アルミニウム部材とワイヤラスとの接触状況 (矢印)

写真2 水切り部材の腐食 (矢印)
(腐食孔のまわりはマジックインキで印をつけた)

3.3 アルミニウム建材の腐食

最近一般の木造モルタル仕上げ住宅にも電気化学的な腐食によると思われる事故例がひん発している。例えば、写真1は水切りの端部のモルタルを取りこわした状況を示すが、写真のごとくワイヤラスの鉄線がアルミニウム部材に接しているのがみられる。これはビル用アルミサッシがコンクリート外壁に取付けられる場合、スチール製アンカーを介して鉄筋と接触したサッシ枠材が塩素イオンを含む抽出水を媒体として電気化学的な腐食を起こす場合と同様の腐食例である。例えば写真2は写真の矢印で示すごとくサッシの水切り部分にかなり大きな腐食孔がみられる。この例では施工後3か月で孔食が発生し、約1年半後には写真のごとき大きさにまで腐食が進行したということである。これは写真3のごとく窓枠とモルタルとの接触部に大きな隙間が放置されたままになっているため、この隙間から雨水が、あるいはこれが室内側であると結露水や湿気が毛細管現象でモルタル内部に浸透し、モルタル中の塩素イオンを抽出してこれが電解液となり電気化学的な反応を起こすのである。

一般の木造モルタル仕上げ住宅では普通施工時アルミ

写真3 窓枠とモルタル間に生じた隙間 (矢印)

写真4 水切り部材の腐食 (裏面)

ニウム部材にワイヤラスあるいはメタルラスが接しないように切取るといった細かい配慮はまずなされていないと考えてよい。したがってこのようなモルタル仕上げ木造住宅ではほとんどすべてのアルミニウム建材にはワイヤラスなど鉄との接触があり、しかもひじょうに多くの場合海砂の使用あるいは塩化カルシウムの添加によって塩分が含まれていると考えられる。しかしこのような悪条件がそろっていても、電気化学的な腐食反応が生ずるという例は全施工総数からみるとひじょうに数少ない。むしろ例外的な件数といえるが、これはいうまでもなく表面处理による防食効果によるものであつて、このような腐食反応を阻止しているのは塗装皮膜のもつ防食性によるものである。したがって仮りに塗膜が局部的に薄いとか、あるいは一部に傷がついているような場合、その部分に集中的に電気化学的な腐食反応がおきてアルミニウムを腐食させるのである。

写真4 はこのような腐食によって孔のあいた水切り部材のモルタル接触部 (裏面) を示すが、腐食孔のまわりの腐食生成物を分析してみると、 Na^+ および Cl^- の存在が確認されている。またこの腐食孔近傍のモルタルを分析してみると、 Cl^- , 3.9% : Na , 0.02% : Ca^{2+} , 0.01% : SO_4^{2-} : 0.04% という結果を得ているが、抽出水によってモルタル中の塩素分が溶出濃縮され腐食反応を強力に促進した状況がうかがえる。また SO_4^{2-} の存在は陽極酸化皮膜中の硫酸根からきたもので、塩素イオンとともに腐食に何らかの役割を果たしているのではない

かと思われる。

このような腐食生成物、ならびにその近傍のモルタル中の塩素イオンが異常に高い値を示すことについて、Monfore ら²⁶⁾の報告によれば腐食生成物中の塩素濃度は20%以上に及ぶことがあり、例えばアルミニウムと鉄とが接触状態にあるとき外周部の Cl (wt%) は0.23 : 中央部で 0.16% : アルミニウム板付近で 0.54% という値を測定している。この場合モルタルの中央部は0.16%とひじょうに低い、これはモルタルの乾燥時に外周表面へ一部が移行するのと、大部分の塩素イオンがアルミニウムとの腐食反応に消費されるため前述のごとく腐食生成物中の塩素イオンが異常に高く、中央部がひじょうに低い値となるのである。しかも溶出した塩素イオンの存在下では反応機構が成立しているかぎり腐食は促進され、アルミニウムが完全に破壊されるまで続くのである。

現行の JIS ではアルミサッシの表面处理として、陽極酸化皮膜と塗装皮膜との複合皮膜を施すことに規定されている。したがって表面塗膜が均一で適当な厚さがあればアルミニウムと鉄とが接触しており、かつモルタル中の塩素が相当量抽出水によって溶出されていても電気化学的な腐食反応は阻止しうる。また逆に表面塗膜が防食効果のないほど薄いとか、あるいは傷がついているような場合でもモルタルが乾燥状態であれば腐食反応は生じない。つまり電気化学的な腐食反応はいわゆる湿食であつて電解液となる媒体のないかぎり乾燥状態ではおきないからである。

以上のような事実からみて防食の観点からいえば表面处理は塗装のみで十分であるといえるが、基地地金との密着性を考慮すれば下地処理としてのペーマイト皮膜処理か、あるいは数 μm の陽極酸化皮膜は必要であろう。この場合陽極酸化皮膜をどのように厚くしてもこのような腐食に対しては無意味であつて、普通に考えられているほど陽極酸化皮膜の耐食性は決して万能ではない。

4. 耐食性の試験方法について

4.1 試験方法の概要

1916年に塩水噴霧試験法が発表された後、派生的方法である酢酸酸性塩水噴霧やキャス試験を始めとして、次々と新しい方法が開発された。引き続いてこれらの装置および試験条件が改良されてきた。この間、促進試験は耐食性評価の役割を果たすことにより品質向上に貢献してきたが、一方、試験と実用との結果の相関性は必ずしも満足といえない場合があり、また、装置と操作によって再現性に良否があることに注目要する。

自然環境における腐食現象と促進試験による腐食現象とを対比するための測定因子としては、腐食速度以外に孔食の形態および発生面積が重要である。孔食発生面積

に着眼してアノード酸化したアルミニウムの屋外暴露とキャス試験の試験結果は相関係数 0.8 以上という値が得られている。局部腐食を発生しないような試験、例えば封孔度試験（アノテスト）または水酸化ナトリウム水溶液による試験（松下法等）と暴露試験との結果の相関性が良かったという報告もあるのでこれらの試験法の実用的価値は高いと考えられる。

促進試験と暴露試験の結果を対比する場合および促進試験により実用上の耐食性を予測する場合には常に腐食工学的に正しい見解に立つ必要があり、誤った解釈や非科学的な判断を避けなければならないことはいうまでもない。この意味で、アルミニウムの腐食を次のように理解すべきことを提案したい。

まず、自然環境において発生するアルミニウムおよびその合金の腐食形態は裸材と表面処理材のいずれも局部腐食であり、特に点食が多い。それゆえ、点食の原因はその面積密度からみて転位や点欠陥のようなミクロな構造にのみ依存するとは考えにくい。むしろアルミニウムの材料に存在する比較的マクロな構造すなわち、空隙や第 2 相などに起因し、これらによる皮膜の欠陥と合わせて点食の発生点となると考えた方がよい。しかしこのような考慮に基づいた確証の実験はきわめて少ない。換言すれば、表面被覆されたアルミニウムの点食に関する材料学的研究は、他の電気化学的研究や表面処理に関する多くの研究に比べてあまりにも少ないことを改めて指摘したい。

次に、耐食性を考慮する上に、皮膜厚さについてどのような認識をもつべきかを述べる。従来、これらの 2 つの性質は独立的であるという考え方もあったし、なかには耐食性を考える場合には皮膜厚さは無視できるという意見もあった。元来、厚さとは二つの平行面の間の距離を意味するから、押出型材のように表面あらさが大きい場合には皮膜厚さという概念は無意味だという考え方もできる。しかし、皮膜厚さはあくまでも平均的値をさしているのである。そして、耐食性の優劣に関して皮膜厚さは次の 3 点で重要な意義を有することを忘れてはならない。

(1) 点食は表面被覆の機械的破壊を伴うから皮膜の質が同じならば厚いほど機械的に強く、したがって耐食性はよい。

(2) 素地金属中の第 2 相、介在物、空隙などの欠陥は皮膜が厚いほど固体皮膜中において孤立化されやすい。

(3) 腐食による素地から皮膜の外部への Al イオンの拡散は皮膜の厚いほど困難になり、乾湿繰返しの環境においてコロイド状腐食生成物は皮膜が厚いほど皮膜の幾何学的欠陥を密に充填し、素地の保護に役立つ。

アノード酸化したアルミニウムの腐食は当然バリエー

層の破壊を伴うが、前記のとおり局部腐食の場合にはバリエー層にのみ注目せずに、素地金属の不均一性およびこれに由来する皮膜の欠陥（不連続性）からの腐食を重要視すべきである。

以上の観点から、耐食試験法の主な役割りは大別してつぎの 5 項目であると考えられる。

- (1) 皮膜の欠陥検査（FACT, 硫酸銅試験）
- (2) 局部腐食試験（キャス試験）
- (3) 全面腐食試験（耐アルカリ試験）
- (4) 封孔度の試験（アノテスト）
- (5) 塗膜の劣化試験（ウェザーメーター試験）

現在まで多くの試験法が実施されているが、固形粒子を用いた試験、ガルバニック対による試験、隙間腐食、応力腐食割れ試験等は未だ標準化されていない。また、ミクロな環境のぬれ時間を正確に測定する方法は耐食性試験の一種として必要と考えられ、研究が行なわれている。

局部腐食現象は本質的に統計的であるから、試験結果の評価にさいして統計的に処理すべきである。また、耐食性試験を用いた局部腐食の研究をする場合には、方法的にみて腐食現象の因果関係を明らかにする努力と合わせて統計的にとり扱うことが必要である。

4.2 アルカリ耐食試験とキャス試験について

アノード皮膜の実用的な耐食試験として JIS H 8601 にアルカリ滴下試験とキャス試験が規定されている。これら試験の問題点および改良方法について述べてみる。

4.2.1 アルカリ耐食試験

JIS H 8601 に規定されているアルカリ滴下試験の特性を列記すると次のごとくである。

(イ) 測定は 5 秒毎で不連続であり、測定値の精度は上昇しない。

(ロ) アノード皮膜の腐食は静的に進行するので、反応生成物の蓄積があり、一定の反応速度を維持するのは難しい。

(ハ) アノード皮膜の腐食後の残査のために、通電の終点を正確に測定するには疑問が多い。

このような特性を有しているにもかかわらず、永年にわたり利用されているのは、装置が簡単で、手軽に測定できるからである。その方法は可能な限り標準化されているが、滴下という方法を利用する限り、基本的には解決されない問題を持つていると考えられる。

(1) 連続通電による測定法

アルカリ滴下試験における改良方法の一つとして、終点の測定を連続通電によつて行なう方法が小林および大辻によつて報告されている²⁷⁾。装置の概要を第 7 図に示すが、アノード皮膜上に 10% 水酸化ナトリウム溶液を、 $35 \pm 5^\circ\text{C}$ の温度で $0.042 \sim 0.044 \text{ ml/drop}$ 滴下し、 1.96 V

- a 乾電池 (1.5V 2個)
- b 0.5級直流電圧計
- c 0.5級微少電流計 (30.100 μ A 切換え)
- d 温度計
- e 水酸化ナトリウム滴下用スポイト
- f 電極 (先端は白金)
- g 恒温装置
- h 試料保持台
- i 試料
- j スイッチ

第7図 アルカリ耐食試験改良法(2)

の印加電圧の下に 100 μ A の通電に要する経過時間を耐食性の数値として求めるものである。典型的な例として 4043材についての結果を第8図に示す。種々な実験の結果、この方法は良好な再現性のあることが明らかになり、アノード皮膜作成時の電解時間の違い、封孔処理条件の差異などを正確に測定することが可能になると考えられる。

(2) 起電力による測定法

アルミニウムを水酸化ナトリウム溶液中に浸漬すると、対極との間で電池を形成する。この原理を利用してアノード皮膜の耐食性の終点を測定する実験が行なわれた²⁸⁾装置を第9図に示す。35℃に保持した水酸化ナトリウム溶液を良く攪拌しながら、一定の表面積を露出したアノード皮膜をこの溶液中に浸漬し、同時に浸漬した炭素棒電極との間に回路を形成させる。アノード皮膜は水酸化ナトリウム溶液によって徐々に溶解し、遂にアルミニウム素地に達するが、その際に電圧を発生し、両極間に適当な抵抗を入れると電流が流れる。第10図は、時間と電流変化との関係を示すもので、皮膜厚さの違いが明瞭にみられる。測定カーブにおける最大電流値に達した時の時間を耐食性の値とし、JIS アルカリ滴下法による測定値と対比すると、両者の間には相関が認められた。

電流量と時間の関係 (4043材)

第8図 改良法(1)における時間と電流の関係 (4043材)

第9図 アルカリ耐食試験改良法(2)

第10図 改良法(2)における時間と電流との関係

第11図 アルカリ耐食試験改良法(3)

(3) 起電力による改良測定法

(2)で述べた起電力測定法において、装置を一層合理化したものが松下²⁰⁾によって開発された。この方法を第11図に示す。硬質ゴム製のガスケットを装着した金属製セルをアノード皮膜上にセットし、セルの中に水酸化ナトリウム溶液を注入し、セル(陰極)とアルミニウム素地(陽極)との間に回路を形成させ、一定の微小電流が流れる時点を終点とし、この時間をタイマーで測定するもので、第12図に JIS 法との比較を示す。

(4) インピーダンスとアルカリ耐食性との関係

第12図 改良法(3)とアルカリ滴下法との対比 (6 μ 硫酸皮膜)

DIN 17611, 17612, 50949, 50920および ASTM B 457 では、アノード皮膜の抵抗を R 、バリアー層の容量を X_c とし、インピーダンスを測定することにより、封孔度を評価することをすすめている。アノード皮膜を蒸留水で封孔するとインピーダンスは増加する。一方、CIDA&EWAA の仕様によると、封孔液の pH は 5.5~6.5 でなければならないとすすめている。これに対し、渡辺および中山³⁰⁾ は ISO 委員会に次のように報告している。すなわち、アノード皮膜の封孔処理に際し、封孔液の pH を酸性側からアルカリ側に変動させると、アルカリ耐食性は著しく改良されることを見出した。また同時に、アノード皮膜のインピーダンスはアルカリ側で封孔したものが良い傾向を示した。これらの結果から、アノード皮膜のアルカリ耐食性は封孔度と関係があると推定することができる。

4.2.2 キャス試験

キャス試験を実施するに際し、試験の条件の設定は重要な課題となる。軽金属製品協会内のアルミニウム表面処理技術研究組合では、長年にわたり、キャス試験の標準化について共同実験を続けてきたが、その結果が総括的に中山、荻および鈴木によって報告されている³¹⁾。

(イ) キャス試験後の評価として、RN を 9 以上において判定するのが良い。

(ロ) RN に影響する因子として、pH および温度の変動が最も大であることが判明した。そのうち、pH は 3.0 以下に保持し、噴霧中は ± 0.1 におさめることが必要と認められる。

(ハ) 塩化ナトリウムの濃度は重要な因子で、 4.0 ± 1.0 % に保持する必要がある。

(ニ) 噴霧量は $1.0 \sim 2.0$ ml/hr $\cdot 80$ cm² が最も適量である。

第13図 キャス試験液の pH の影響

第11表 各種腐食試験の比較

試験法	材質	皮膜の種類	皮膜厚	封孔の種類
大気暴露試験	△	△	◎	×
キャス試験	○	△	◎	×
アルカリ耐食試験	×	◎	◎	◎

影響度極めて大：◎， 大：○， ややあり：△，
なし：×

(イ) 試料のセッティング角度は15～30°が良い。

(ロ) 装置内の空席にはプラスチック製のモックアップを入れると良い。

(ハ) 次の事項は試験結果に大きな関係はないと考えられる。試薬の純度。水質。噴霧の粒径。試験片の周囲のシール材質。装置の排気ダクトの直径と長さ。

などがその内容である。さらにキャス試験液の pH を2に保持するとアノード皮膜は著しく腐食され促進試験として大変効率の良いことを見出した。pH が3および

2.5における RN の変化の状態を比較しつつ、第13図にその結果を示した。

軽金属製品協会ではまた、アノード皮膜のキャス試験に関する共同研究の結果をまとめ「キャス試験に関する研究」を発行した。この中で、大気暴露との関係を次のように結論づけている。

(イ) 大気暴露試験においては、しゅう酸および硫酸による皮膜質の差は認められない。

(ロ) 大気暴露試験においては、皮膜の厚さの差は明瞭に認められた。そして14 μm 以上の厚さにおいて腐食の発生は少なかった。

(ハ) 大気暴露試験とキャス試験との RN の傾向は良く類似している。

(ニ) キャス試験においては、皮膜の厚さおよびアルミニウム材質の違いによつて RN に差を生じた。

最後に大気暴露試験、キャス試験およびアルカリ耐食試験との関係を第11表に示した。キャス試験はアルカリ試験ほど結果に著しく差は認められないが、大気暴露試験と腐食形態の傾向が類似していると推定することができる。アノード皮膜の試験法としては未だ不明の点も多いし、大気暴露試験との関係において論争が絶えないが、現在利用のできる迅速腐食試験としては、優れた試験法の一つと評価されている。

5. 皮膜欠陥と材料の関連性

アルミニウム材料の耐食性が組成により影響されることは周知の事実であるが、陽極酸化皮膜も金属表面層を皮膜化したものであるから、その耐食性はやはり組成の影響を受ける。特に実用材料では合金元素もしくは不純物元素が第2相粒子（元素もしくは化合物）として存在し、その陽極酸化挙動がマトリックスとは異なることが多いため、正常な皮膜形成が妨げられたり、欠陥の多い皮膜が生じたりして、耐食性に影響が現われる。

アルミニウムに含まれる代表的な元素の存在状態と硫酸での定電圧陽極酸化時の挙動の関係を第12表に示す³²⁾。マトリックスより早く酸化され、溶解される第2相や酸化されない第2相は皮膜の耐食性を劣化させる作用がある。ただしその効果の大きさは第2相粒子の量や分布状態によつて影響され、サイズが膜厚に比べて十分小さければ劣化作用も小さい。厚い皮膜が耐食性のよい理由の1つはこの点にある。なお第12表に示した挙動は陽極酸化条件（浴電圧など）により変わることもある。

アルミニウム材料にもつとも普遍的な異種元素は鉄であるが、固溶限が小さいこと、また存在形態の種類が多く陽極酸化挙動も多様であることから、注目の要がある。鉄のアルミニウム中への固溶限は655℃で0.052%に

第12表 各種 Al 合金の硫酸における陽極酸化挙動 (16V 定電圧電解; 21°C)

合 金 成 分	相		陽極酸化挙動	相 対 的 酸化速度	溶 解 挙 動
10% Cu	matrix 第 2 相	Al-3.0% Cu CuAl	— 酸化される	— 早い	Cu は溶解 溶解
10% Mg	matrix 第 2 相	Al-7.9% Mg β -AlMg	— 酸化される	— やや早い	Mg は溶解 溶解
13% Si	matrix 第 2 相	Al-0.6% Si Si	— 酸化されない	— —	Si は不溶 不溶
3% Mn	matrix 第 2 相	Al-1.0% Mn MnAl ₆	— 酸化されない	— —	Mn は不溶 不溶
5% Fe	matrix 第 2 相	純 Al FeAl ₃	— 酸化される	— 同じ	— 不溶
2% Cr	matrix 第 2 相	Al-0.4% Cr CrAl ₇	— 酸化される	— 早い	Cr は不溶 溶解
1% Ti	matrix 第 2 相	純 Al TiAl ₃	— 酸化されない	— —	— 不溶
4% Fe + 8% Si	matrix 第 2 相	Al-0.1% Fe-1.5% Si β -AlFeSi	— 酸化されない	— —	Fe は溶解(?) Si は不溶 不溶
6.4% Mg + 3.7% Si	matrix 第 2 相	Al-1.4% Mg-0.7% Si Mg ₂ Si	— 酸化される	— 早い	Mg は溶解 Si は不溶 Mg は溶解 Si は不溶
9% Zn + 3% Mg	matrix 第 2 相	Al-7.5% Zn-1.9% Mg T(AlZnMg)	— 酸化される	— やや早い	Zn は一部溶解 Mg は溶解 溶解

すぎず、実用材料では鑄造時にほとんどが晶出する。そしてこれを熱処理により細かく分散させることは困難である。晶出相は Si の少ない場合は主として FeAl₃ であるが、Si が多くなると 3 元化合物(α -もしくは β -AlFeSi)も晶出するようになる。第12表に示したように FeAl₃ はマトリックスと同程度の速さで陽極酸化されるのでありあまり問題はないが、3 元化合物は酸化されず、しかも大きく成長しやすいので皮膜の耐食性に及ぼす悪影響が大きい。塑性加工により晶出物を分散させることは不可能ではないがかなりの加工度を必要とする。

Al-Mn 系合金においては、鉄は MnAl₆ 中に固溶されるので比較的問題がないが、押出合金として最も多く利用されている Al-Mg-Si 系では Si の共存のため事情は複雑となる。この系では状態図上の Al-Mg₂Si 擬 2 元系線上の組成のほか、過剰 Si および過剰 Mg の 3 つの組成域があり、実用合金では押出性の良好な過剰 Si 側の組成が用いられることが多い。この過剰 Si の存在により、わずかな鉄の増加により鉄化合物 (3 元化合物が主

体)の量は増加し、晶出物サイズも大きくなる。この効果は同一鉄含有量の純アルミニウムに比較するとはるかに大きい。

Al-Mg-Si 系で鉄が皮膜の耐食性に及ぼす影響を明らかにした実験について以下に述べる。純アルミニウムと Al-Mg-Si 系合金に鉄を 0.05—1.5% の範囲で添加した板について、3—9 μ m の皮膜を硫酸陽極酸化により生成させ、キャス試験を行なった。生じたピットは鉄含有量が高いほど多かつたが、同一鉄含有量では Al-Mg-Si 合金のほうがはるかに多く、同一膜厚で比較すると約 0.3% 鉄の多い純アルミニウムと同程度という結果が得られた。また膜厚を増大させるにつれて耐食性は向上し、同時に鉄含有量の影響も小さくなることが確認された。

以上述べたように、通常陽極酸化処理されるアルミニウム材料において皮膜の耐食性に悪影響を及ぼすのは鉄を含む第 2 相化合物であるが、その形態やサイズは共存元素や鑄造凝固条件によつて大きく変わり、後の熱処理や加工により変化させることが困難である。したがつて

材料の製造にあたっては溶解鑄造工程の管理に十分配慮しなければならない。また吸蔵ガスに基づくピンホールや非金属介在物なども皮膜欠陥の原因となるので、これらに対する処置も十分行なう必要のあることはいうまでもない。

6. おわりに

屋外で使用されるアルミニウム材料は将来さらにその需要範囲を拡大するであろう。したがって使用される環境の要因や条件が多様化し、これらの組合せによる複雑な形態での腐食が発生することは十分考えられる。

外国では長期間の屋外暴露試験結果に関するひじように多くの研究が発表されており、使用環境雰囲気によって建材が腐食される主要な因子の分類、処理条件あるいは使用場所による陽極酸化皮膜厚さの推奨基準の設定など、きめ細かい配慮がうかがえる。またわが国では最近軽金属協会が20年間の大気暴露試験の結果³⁹⁾について報告しているが、これらのほとんどが陽極酸化処理皮膜に関するもので、着色材の耐食性についての報文は現在のところひじように少ない。

わが国では建材をはじめとして屋外に使用されるアルミニウム材料は、陽極酸化処理単独で 사용되는例はまずないといつても過言ではなく陽極酸化皮膜と塗膜との複合皮膜処理による場合がほとんどである。

この複合皮膜は、わが国ではサッシを中心に建材部門で約15年の歴史を経て定着している。陽極酸化皮膜のもつ耐摩耗性その他の機械能を生かし、さらに塗膜による保護効果を期待する複合皮膜は今のところサッシなどの建材用途に適した表面処理法であることは、多年の実用実績あるいは従来の実験データからも理解できる。しかし陽極酸化処理、複合皮膜処理あるいは塗装など多岐にわたる表面処理法、さらにはペーマイトなどを下地処理とした複合皮膜など、新しい建材用表面処理法の耐食性について適確な評価をもとに使いわけていく必要がある。そのためには極めて豊富な実用製品こそ貴重な大気暴露サンプルであり、それらの調査分析結果の再評価や実用条件に即した性能評価方法を確立することが重要な課題となろう。

またサッシなどアルミニウム材料のモルタル接触腐食についてみると、ほとんど多くの場合、モルタル中には海砂からくる塩分あるいは塩化カルシウム添加による塩素イオン存在は避けられない。また現行の施工法では枠材を固定するために鉄筋に取付けざるをえない。あるいはモルタル仕上げ木造住宅の場合メタルラスとの接触は避けられないであろう。したがって施工上の注意として鉄などの異種金属との接触を避けなければならないこ

と、水分湿分の浸透するおそれのある隙間は埋めること、あるいは海砂は十分水洗して使用することなど、施工業者への要望あるいはPRは末端まで行届くよう配慮しなければならないことはもちろんである。しかし一方、表面処理技術者としてはいかなる悪条件下にあつても十分防食効果の期待できる表面処理法を開発、検討すべきであろう。

屋外に使用されるアルミニウム材料の耐食試験法について、外国ではケステルニッヒ試験、Tropen試験、EQ試験、Scheinleitwert試験、Fact法、酢酸塩溶射法、Corrodokote法あるいはSO₂法などの腐食促進試験法による試験結果と、実際に屋外暴露した場合との対応を求めて意欲的な研究をすすめていることが多くの文献からうかがえる。近年わが国でも複雑な環境雰囲気の影響を想定した耐食試験法が報告されている^{29), 34)}が、用途の多様化に応じた試験法の開発研究、あるいは試験条件の設定に関する研究は今後益々活発となるであろう。

現行の建材に対する表面処理法は、量産システムを採用しているため、すべてを最悪環境条件に対処できるものとして処理を行なわざるをえないが、例えば無処理のまま建材として使用してもかなりの長期間著しい腐食もなく実用に供しているといういくつかの実例がある。一例をあげると昭和27年西千葉に建てられた邸宅が昨年7月に解体されたが、この建物は当時としては珍しく多くのアルミニウム板が使用されていた。また一部の塗装を除いてほとんど多くは無処理のままで使用されていたにもかかわらず、大した腐食もなく実に25年という長期間建材として何らの支障もなく使用されてきたのである。このようにたとえ環境雰囲気のよい場所であるにせよ無処理のままで十分建材として長期の使用に耐えるという事実、さらに省エネルギーの観点からみても現行の処理法に対する再考の余地は十分あるといえる。

アルミ建材の腐食が問題になるたびに、果たして皮膜厚さが何ミクロン以上あればよいのか、また塗膜の厚さは何ミクロン以上を必要とするのかということに議論が集中するが、たしかにこれについては今まで明らかにされた研究はないし、またあまりにも使用環境の諸要因が多様化しすぎているため簡単には結論づけられないというのが実状であろう。

今回のシンポジウムはこれら多くの問題に対する将来の研究調査の一方向を示唆するものであるが、その解明にはなおかなりの時間を必要としよう。

終わりにのぞみシンポジウムの座長としてご協力いただきました清水義彦氏、三田郁夫氏、松下静夫氏に対して心から厚く御礼申し上げます。

軽金属学会第12回シンポジウム

日 時：昭和53年2月15日（水） 午前10時

場 所：日本工業倶楽部（東京丸の内）

（講演題目）

（講演者）

1. 環境と腐食の問題について	田 島 栄
2. アルミニウム表面処理材に影響する腐食要素	佐 藤 英一郎
3. 耐食性におよぼすアルミニウムの材質と皮膜厚さの影響	佐 藤 健, 鈴木 敏夫
4. 着色アルマイトの耐食性について	佐 藤 敏彦, 宮 本 三也
5. 複合皮膜の耐食性について	内 山 利光, 長 野 昌三
6. モルタル接触によるアルミニウムの腐食について	中 川 弘昭, 海 部 昌治
7. 耐食性の試験方法について	福 島 敏郎, 川 合 慧
8. 総合討論	

参 考 文 献

- 1) V. E. Carter, J. Edwards: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **43** (1965), 97.
- 2) V. E. Carter: *Br. Corros. J. (Quarterly)* **No. 1** (1974), 10.
- 3) V. E. Carter: *J. Inst. Metals*, **100** (1972), 208.
- 4) J. A. Whittaker, J. M. Kape: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **38** (1961), 66.
- 5) P. G. Sheasby: *Pro. Symp. Anodizing Aluminum Univ. Aston Birmingham*, (1967), 133.
- 6) J. M. Kape, J. A. Whittaker: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **43** (1965), 106.
- 7) E. A. G. Liddiard, G. Sanderson, J. E. Penn: *ibid.*, **49** (1971), 200.
- 8) W. Sautter, F. E. Faller: *Werks. u. Korro*, **23** (1972), 636.
- 9) V. E. Carter: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **45** (1967), 64.
- 10) CIDA-EWAA: *Aluminium*, **42** (1966), 165.
- 11) P. W. R. Smith, J. C. Bailey: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **41** (1964), 91.
- 12) Patrie: *ibid.*, **53** (1975), 28.
- 13) K. Wefers, P. F. Wallace: *Aluminium*, **52** (1976), 485.
- 14) S. Tajima: *Electrochim. Acta*, **22** (1977), 995.
- 15) G. Hoffmann: *Aluminium*, **40** (1964), 49.
- 16) 鈴木：実務表面技術, **5** (1974), 245.
- (アルミ表面処理技術研究組合, 昭和46年度共同研究)
- 17) 潮田：ある, **9** (1975), 33.
(JIS A 4706 規格検討委員会, アルミニウム合金製サッシの表面処理に関する研究調査結果)
- 18) K. Broockmann, A. Schimmer: *Aluminium*, **43** (1967), 101.
- 19) 中村:コンクリートジャーナル, **12** (1974), 11.
- 20) 中居:海砂利用の現状, 大阪府建築部資料, (昭和52年).
- 21) 政村:コンクリートジャーナル, **12** (1974), 18.
- 22) 川田:コンクリートジャーナル, **12** (1974), 25.
- 23) 池永, 大島: 日本建築学会学術講演概要集, (昭和52), 437.
- 24) F. L. McGeary: *J. American Concrete Inst.*, Feb., (1966), 247.
- 25) 中川, 富田, 石郷岡: 第45回軽金属学会秋期大会講演概要集.
- 26) G. E. Monfore and Borje Ost: *J. of the PCA Research and Development Labs.*, Jan. (1965), 10.
- 27) 「建築用アルミニウム合金の陽極酸化処理の改善とその試験方法の確立に関する研究」昭和38年アルミニウム建築用品表面処理技術研究組合(日本アルミニウム), 軽金属製品協会.
- 28) 「アルカリ耐食性測定法改良に関する予備実験」昭和42年度, 規格改正委員会(パイロット万年筆) 軽金属製品協会.
- 29) 松下: 金属表面技術, **24** (1972), 619.
- 30) 渡辺, 中山: ISO TC79, SC2 報告書(1974), 軽金属製品協会.
- 31) 中山, 蒔, 鈴木: *Aluminium*, **48** (1972), 790.
- 32) J. Cote et al.: *Plating*, **56**, 386-394 (1969), **57**, 484-496 (1970).
- 33) アルミニウム合金板の耐候性: 軽金属協会, 大気暴露試験委員会, (昭和52年3月).
- 34) 松下, 外川: 金属表面技術協会, 第56回学術講演会大会, 9月, (1977), 講演概要集, C-8.