研 究

ケイ酸を含む水による アルミニウムの変色について†

山 崎 良 夫*・播 本 寛 光*

Darkening Aluminum by Boiling Water Containing Silica Study on Blackening Aluminum and its Alloy by Boiling Water (Part 4)

Yoshio YAMASAKI* and Hiromitsu HARIMOTO*

Darkening aluminum by boiling water containing silica, was investigated. Silica was added to water in the form of sodium silicate, which did not affect the degree of darkening and the tone of surface color, when the ratio of SiO_2 to Na_2O was 2:1, 1:1, or 1:2.

Addition of some calcium sulfate, zinc sulfate or carbonate to sodium silicate solution promoted the darkening effect and black surface was obtained.

It was observed by X-ray test that the surface film on aluminum formed in boiling water was amorphous. Only the film formed in boiling distilled water showed a weak diffraction pattern of boehmite. From the result of the test of calcining the films at 1300°C it was found that the film formed in the water containing silica had the pattern of $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, and that formed in silica-calcium salt solution and well-water the mixture of $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. It seemed, therefore, that silica, calcium carbonate and calcium sulfate in water would be absorbed to hydrated aluminum oxide layer, and the absorption of silica might be considered as one of the most important factors of darkening.

1. 緒 言

さきに純 Al に Fe, Si, Cu などを加えた合金の沸騰水による変色発生について報告したが[†], Al 中に含まれる合金元素はもちろん変色の発生および表面色調にいくらか相違を与えるが, その効果よりも水中に含まれる塩, とくにケイ酸の影響が非常に強く現われるようである。ケイ酸はつねに自然水中に含まれ, そのアルミニウムの変色, いいかえれば表面皮膜生成への影響は見逃せないものがある。この点を明らかにするために, ケイ酸を含む水によるアルミニウムの変色と, その際アルミニウム表面に形成される皮膜の組成について X 線回折法によって実験した結果を報告する。

2. 実験方法

この実験に使用したアルミニウムは Fe 0.48%, Si 0.12% および Cu 0.05% の 2S 圧延硬質材とアルミニ

† Al および Al 合金の沸騰水による変色に関する研究 (第4報)

* 大阪府立大学工学部 (堺市百舌鳥梅町)
College of Eng., Univ. of Osaka Pref.

ウムヘクである。

沸騰水浸セキ試験: 1mm 厚の板から $10 \times 30 \text{ mm}$ の試片を切りだし, 脱脂, アルカリ洗浄 (5% NaOH 溶液に 70°C で 30 s 浸セキ), 水洗したのち, あらかじめ沸騰状態に保ってある溶液 300 cc に 1 枚をつけた。変色の発生は数分で黒変する場合から, 数十時間を経てかすかに茶灰味を帯びるものまで, 非常に変化が多いが, 変色が起こるか否かは沸騰水に 1 h 浸けた試片の表面を観察することで十分判定できる。したがって, 結果は 1 h 浸セキ後の着色程度で比較することとし, 0~5 の 6 段階で表示することにした。その変色程度とおもな色調を第1表に示した。

いろいろの塩を添加した場合, Ca および Mg 塩の一

第1表 変色程度の表示

表示数	変色程度	おもな色調
0	変色せず	灰色
1	かすかに変色	灰色
2	変色	うすい茶灰色
3	やや強い変色	茶灰色
4	更に強い変色	濃い茶灰色, またはうすい黒色
5	最も強い変色	黒色または灰黒色

部はそれぞれの溶解度を越える範囲にたったものもあるが、それらは懸濁状態のままで試験した。

X線回折試験： アルミニウムハク（厚サ 10 μ）を沸騰水に 3 h つけ、表面皮膜を生成させたのち、10% ヨウ素メタノール溶液によってアルミニウム地を溶解し去り、皮膜だけを捕集した。皮膜は数 μ ないし数百 μ 程度の片状で得られるが、飛散しやすいために、ガラス板上にはぼ 0.5 mm の厚サで、コロジオンを用いて張りつけ、回折試験に供した。ハク離させたままの皮膜は非晶質であるために、空気中で 1300℃ に 2 h 加熱したものについても回折試験を行ない、組成判定の資料を得るようにした。

X線回折には自記X線分析装置を使用した。実験条件は CuKα, 電圧 30 kV, 電流 15 mA とし、走査速度は 1°/min とした。同定は ASTM カードによって行なった。

以上の試験で試薬は主として 1 級品を使用し、蒸留水は 1 回蒸留のものを用いた。井水は大阪府堺市の本学構内で汲上げたもので、第 2 表はその水質試験の結果の一部である。

3. 実験結果および考察

3-1 変色の発生

ケイ酸は単独では水に溶け難いから、ケイ酸ナトリウムの形で溶解させた。3 種類のケイ酸ナトリウム水溶液による変色の発生状態を第 3 表に示した。添加量が増加するにしたがって変色が見られるようになり、茶灰味をおびた色調となる。しかし 0.01% 以上ではアルカリのために試片は侵されるようになり、変色もみられなくなる。SiO₂:Na₂O 比が変化しても変色の発生状態と色調

第 2 表 井水の水質試験結果

pH 値	7.1	シ リ カ	48.0 ppm
アルカリ度	54.0ppm	鉄 イ オン	0.78 "
全 カ タ サ	72.0 "	カルシウムイオン	19.9 "
塩 素 イ オン	47 "	マグネシウムイオン	3.11 "
硫 酸 イ オン	5.6 "		

第 3 表 ケイ酸ナトリウム水溶液による変色

種類および SiO ₂ : Na ₂ O	水 ガ ラ ス	メタ・ケイ酸 ナトリウム	オルソ・ケイ酸 ナトリウム
添加量 重量(%)	2:1	1:1	1:2
0.0001	0	0	0
0.0003	0	0	0
0.0007	2	2	2
0.001	2~3	2	2
0.003	2	2	2
0.007	1	1	1
0.01	1*	1*	1*
0.03	0*	0*	0*

注 * 印はかすかに腐食の傾向がみられる。

にはほとんど相違はみられなかった。

ケイ酸塩と同時に炭酸塩または硫酸塩が存在する場合には、塩相互の効果が現われ、変色の促進、または抑制がみられる。第 4、5 表は 0.005% ケイ酸ナトリウム溶液に炭酸塩または硫酸塩を加えた場合の結果である。炭酸塩添加の場合はアルカリ増加のため腐食がおり、変色程度は弱められる。硫酸塩の場合は腐食はみられず、一般的にいって、添加量が増すと変色程度がすくなくなる傾向がある。しかし表に明らかなように、カルシウムまたは亜鉛塩が共存すると変色は著しくなり、とくに硫酸塩の形で加えられた場合は、ある濃度範囲では黒色となった。

ケイ酸ナトリウム溶液 (0.01%) に硫酸を加えて、液の pH 値をさらに広範囲に変えた場合は、特徴ある変化がみられた。第 6 表はその結果であり、pH 6~9 の範囲では茶灰味を帯びた色調を示すが、硫酸添加が増して pH 4 付近になると、ほとんど変色はみられなくなる。しかし pH 3.1~3.5 の範囲では黒味を帯びた色調への変色が見られる。

第 4 表 炭酸塩添加の影響 (0.005% ケイ酸ナトリウム溶液)

種 類 添加量 (重量%)	炭酸水素 ナトリウム	炭酸水素 ナトリウム	炭酸カ リウム	炭酸ナ トリウム	炭酸マ グネシウム	炭酸カ ルシウム	炭 酸 亜鉛
0.001	1*	1*	1	1	1	1	1
0.003	1*	1*	1*	1*	1	1	2
0.007	1*	1*	1*	1*	1*	1*	3
0.01	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1
0.03	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1

注 * 印は腐食を受けている。

第 5 表 硫酸塩添加の影響 (0.005% ケイ酸ナトリウム溶液)

種 類 添加量 (重量%)	硫酸ナ トリウム	硫酸カ リウム	硫酸マ グネシウム	硫酸カ ルシウム	硫酸銅	硫 酸 亜鉛	硫酸ア ルミニウム	硫酸鉄
0.0001	—	—	—	—	—	3	—	—
0.0005	—	—	—	—	—	4	—	—
0.001	2	2	2	2	2	5	2	2
0.003	2	2	1	2	2	5	2	2
0.007	2	2	1	3	2	3	1	2
0.01	1~2	2	1	4	1	2	1	1
0.03	1~2	2	1	5	1	1	1	1
0.1	—	—	—	5	—	—	—	—
1	—	—	—	4	—	—	—	—

第 6 表 硫酸添加の影響 (0.01% ケイ酸ナトリウム溶液)

pH 値	10	9.0	7.0	6.0	5.0	4.6	3.7
変色程度	0*	1	2	2	0~1	0	0
pH 値	3.5	3.4	3.2	3.1	3.0	2.5	2.0
変色程度	1	4	4	4	0	0	0

注 * 印は腐食を受けている。

水道水をもふくめて、自然水中にはかなりのケイ酸が含まれているが、ケイ酸以外にも、なお多くの塩および雑物が存在している。この水を沸騰させて、アルミニウムをつけると、ほとんどの場合変色がみられる。また沈降性ケイ酸、シリカゲルのようなケイ酸、またはケイソウ土、ペントナイト、滑石のような含ケイ質の浸出液によっても変色がおこり、さらに上記のようにケイ酸ナトリウム溶液によっても着色がおこることから、沸騰水によるアルミニウムの変色は水中に存在するケイ酸がアルミニウム表面に吸着することが一つの原因と考えられる。

ケイ酸ナトリウムは水に溶解して、 H_2SiO_3 と NaOH となり、前者はさらに次式のように解離する。

この H^+ は OH^- と結合するために、液がアルカリ性の範囲では反応は右に進行し、ほとんどイオン状ケイ酸ばかりとなる。しかし中性または酸性の領域では解離は抑えられ、コロイド化がおこるが、その実体はまだ明らかではないようである²⁾。このようなケイ酸が水と反応して水和酸化物質を形成しつつあるアルミニウム表面の活性点に吸着するものと考えられ、ケイ酸の形態の相違が色調に変化を与えるのであろう。

カルシウム塩または亜鉛塩は、それぞれの単独溶液では全く変色をおこさせることがないが、ケイ酸と共存する場合のみ、アルミニウムを著しく変色させる場合があることから、硫酸の場合とともに、水中に存在するケイ酸の形態に変化を与え、黒味の勝った色調に変色させるのであろう。アルミニウムの変色に関する報告はほぼ中性または微アルカリ性の水によるものであるが³⁾、この実験で酸性の溶液によっても変色がおこることが明らかとなった。したがって、変色防止の点からみて、アルミニウム処理に用いる水はケイ酸含有量をできる限り低く抑えることが必要であるといえよう。

3-2 アルミニウム表面皮膜

X線回折の結果、沸騰蒸留水中でアルミニウム表面に生成した皮膜はペーサイトとみられるが、その回折線強度は弱く、また幅は非常に広がっていた。井水またはケイ酸を含む溶液中で生じた無色または着色した皮膜は典型的な無定形回折図形を示した。

これらの皮膜を 1300°C に 2 h 加熱すると、結晶化、相変態がおこって、第1図に示されるような結果が得られた。蒸留水中で生じた皮膜は不純物の入る機会がない

第1図 アルミニウム表面皮膜のX線回折図形 (1300°C , 2 h 加熱)

から、当然 α -アルミナとなる。変色した皮膜はこの加熱によっていずれも白色となり、井水およびケイ酸ナトリウム-硫酸カルシウム溶液中で生じた皮膜は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の回折線を示した。ケイ酸ナトリウム溶液またはそれに硫酸を加えた溶液中で生成した皮膜は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ および Al_2O_3 の混合体であることが示された。しかし硫酸亜鉛または炭酸亜鉛を加えたものからは Zn を含む化合物は検出されなかった。

以上の結果からみて、沸騰蒸留水中で生成する皮膜は Al の水和酸化物と推定され、ケイ酸その他の塩を含む溶液中で生ずるものは、液中の成分に応じて、かなりの量のケイ酸、炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウムが吸着していると考えられる。たとえば井水中では Ca は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 のような形で溶けているが、煮沸またはアルカリの存在によって

のような反応がおこり、 CaCO_3 または CaSO_4 が沈殿し、物理的にアルミニウム表面に吸着するのであろう。

ケイ酸ナトリウム-硫酸溶液では pH 4 付近でほとんど変色がみとめられなくなるが、皮膜を構成している成分は変色を起こした pH 3.2 または pH 9.9 のものとはほとんど相違がみられない。このためケイ酸が必ずしも変色の直接原因となるか否かについて疑点が残るが、pH 4 付近で皮膜生成量が最も少なくなる事実がある。

Altenpohl もまた、pH 4 の硫酸溶液中での皮膜生成は pH 5 以上の液の場合にくらべて、非常にすくないことを示している。この点については、皮膜生成に関するさらにくわしい資料とともに検討する必要がある。

4. 総 括

ケイ酸を含む沸騰水によるアルミニウムの変色について試験し、ケイ酸が非常に変色に関連することを確かめ、アルミニウム表面に生成した皮膜をX線回折によって調べ、ケイ酸およびカルシウム塩の吸着されていることを確認した。この結果から次のことがいえる。

(1) ケイ酸ナトリウムを含む水によってアルミニウムは茶灰色に変色する。 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比が変化してもアルミニウムの変色、色調に差はみとめられない。

(2) ケイ酸ナトリウム溶液に硫酸カルシウムまたは炭酸亜鉛もしくは硫酸亜鉛が加えられると、ある濃度範囲で黒色に変色する。

(3) ケイ酸ナトリウム—硫酸溶液の例で明らかのように、酸性溶液においても変色がおこる。

(4) 沸騰蒸留水中でアルミニウム表面に生成する皮膜

はアルミニウムの水和酸化物であるが、井水その他ケイ酸などを含む溶液中で生ずる皮膜は、水中の溶質、雑物に応じてアルミニウムの水和酸化物にケイ酸、炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウムが吸着していると推定できる

(5) 変色をおこしたアルミニウム表面皮膜には必ずケイ酸が含まれており、これが変色の原因と考えられるが、ほとんど変色のみられない皮膜にもケイ酸の含まれる例もあり、皮膜生成量、腐食量とともに検討する必要がある。

試料の一部を提供していただいた昭和アルミニウムKKに感謝の意を捧げる。また研究費の一部は軽金属奨学会の補助によった。

この研究は本協会第23回講演大会(昭和36年6月)において発表したものである。(1963. 2. 4 受理)

文 献

- (1) 著者, 本誌, **9**, 122, 422 (1958); **10**, 376 (1959)
- (2) 大蔵武, 日化, **72**, 928 (1951)
- (3) たとえば, J. Fischer and W. Geller, Z. Metallk., **30**, 192 (1938); 国本, 池田ら, 軽金属, No. 7, 59, (1953); 潮田, 吉村ら, 軽金属, No. 13, 67 (1954)
- (4) D. Altenpohl, Aluminium, **33**, 78 (1957)

鋼素地上の銅-ニッケル-クロムメッキと

二重ニッケル-クロムメッキの腐食試験結果†

斎 藤 圃*

Result of Corrosion Test of Electrodeposited Copper-Nickel-Chromium and Duplex Nickel-Chromium Coating on Steel

Mamoru SAITO*

Superior corrosion resistivity of nickel-chromium coating can be presumed to some extent from the electrochemical investigation previously reported.

A series of corrosion tests, including outdoor exposure at seaside, was carried out to study the performance of copper-nickel-chromium and double nickel-chromium plated steel test pannels.

As a result, the following conclusions were obtained:

- (1) In the salt spray and sulfur dioxide test, any superiority of the double nickel-chromium coatings to the copper-nickel-chromium coating was not observed.
- (2) In the Korrodokote and CASS test, the performance of the former was excellent, regardless of the thickness. On the other hand, the latter was rapidly deteriorated.
- (3) In the outdoor exposure at seaside, the former with total thickness of 30μ was excellent, but the former with total thickness of 20μ was often inferior to the latter with total thickness of 40μ .
- (4) As the proportion of semibright nickel in a double nickel coating is increased, its durability in the outdoor exposure increases. Contrary to this, quite reversed phenomenon was observed in the Korrodokote and CASS tests.

† 装飾クロムメッキの耐食性に関する研究(第6報)

* 関東学院事業部(横浜市金沢区六浦町) Kanto Gakuin Jigyobu