459

アルミニウム上の皮膜の有孔度試験法

立 原 都*・白 水 楠 雄*

Determination of Porosity in the Coatings on Aluminium

Miyako TACHIARA* Kusuo SHIROMIZU*

In this study, various chemical and electrographical methods were tested so that to determine porosity in the coatings on aluminium. Filter paper or desilvered photographic paper was used as the printing medium. Certain sensitive indicating reagent was dissolved in alcohol which contains, as electrolyte, a small quantity of NaCl dissolved in water. When the printing medium was pressed on the surface of a specimen, aluminium was preferentially dissolved. Aluminium ions were transferred through pores in the coating to the printing medium and reacted to form a colored product. It was found that aluminon and eriochromcyanine R were suitable agents for good printing.

It was revealed by optical microscopy, that the porosity prints obtained by this method were closely relative to the microstructure of the surfaces. The method was also applied to the determination of porosity in the anodized films. Also was it known by the corrosion test that the corrosion spots found on the specimen printed by the method are relatively in parallel with the printed spots.

1. 緒 言

アルミニウムの陽極酸化皮膜については、いくつかの欠陥検査法が文献^{1)~5)}にみられるが、アルミ素地上のメッキについては、2, 3の実験室の方法があるのみで、多くは腐食試験にゆだねられているのが現状である。アルミニウム合金上へのメッキは最近前処理方法などの急速な進歩により簡単に確実なメッキができるようになったので、工業的にかなり重要な位置をしめるようになってきている。一般には、リン酸アルマイト下地処理、銅メッキ、無電解ニッケルメッキなどが行なわれるが、最も広く行なわれているのは亜鉛の置換法で、これらの下地の上に一般的なメッキ、すなわち銅、ニッケル、クロムメッキなどが行なわれる。したがってこれらの有孔度試験法としては、亜鉛、銅、ニッケル、クロムなどと反応せずアルミニウムとのみ反応することが条件となる。まず公知の欠陥検査方法及び考えるその他の方法を分類してみると次のようになる。

- I アルミニウムとの化学反応を利用する方法
- II アルミニウムとの反応生成物を2次的に呈色させる方法
- III 有材試薬とアルミニウムとを配位結合により呈色させる方法

* (株) コパル (東京都板橋区志村)
Coparu Co., Ltd.

これらの方法は直接試料面上で反応を確認するほか、反応生成物の拡散を防ぐためにゼラチン等の増粘剤を用い、または、ロ紙などの媒体上で発色させプリントし、あるいはいわゆる Electrography で電解的に反応を進行せしめるなど、各種の手段をとることができよう。従来の方法等と比較しつつ検討し、工業的に実用性あると考える2, 3の有孔度試験方法を見出したのでその結果を報告する。

2. 実 験 方 法

試験に用いた試料は次の通りである。

- A: 52Sアルミ合金板に亜鉛置換法後、約1 μ ニッケルメッキを行ない、ニッケルが完全に素地を覆うに至らないものに人工的にさらにキズをつけたもの
- B: 17Sアルミニウム合金に亜鉛置換法後ニッケル5 μ 、クロム1 μ メッキし欠陥のごく少ないものに人工的にキズをつけたもの
- C: 52Sアルミニウム合金に5 μ または10 μ 硫酸アルマイトを行ないシーリングしたもの
- D: ラウタル系アルミニウム合金型鋳物に約6 μ 硫酸アルマイトを行ない黒色染色後シーリングしたもの

これら試料をアルコール洗浄後乾燥し供試した。プリント用に用いたロ紙は東洋ロ紙(株)製クロマトグラフ用No. 50、印画紙は富士フィルム(株)製ガラスライトF4印画紙を定着液につけ脱銀後水洗したものを用いた。また有

機試薬はとくに断り書きのない限り、アルコール溶液とし、5% NaCl 水溶液と 1:1 で混合し試験液とし、プリントする場合はこの試験液を上記口紙または印画紙にしみこませた後、試料面に圧着し、数min間放置後引きはがした。また試料の腐食試験は、プリント後十分試験面を水洗後、アルコールでふき上げ、山崎式露露型腐食試験機に、25°C、50%(湿度)、35°C、100%(湿度)を30min ほどの計 200 サイクルかけた後、腐食状態を顕微鏡で観察した。その他試験方法でとくに工夫した点などは本文中に記載する。

3. 実験結果及び考察

I アルミニウム素地との化学反応を利用する方法

アルミニウムは両性金属で酸性側でもアルカリ性側でも反応するので、皮膜金属とは反応しない条件下でアルミニウムの反応生成物をみれば、欠陥の存在を知ることができる。第1表 a¹⁾、b¹⁾ 及び c はこの原理の応用で、とくに c は発生する気泡の保持のためにゼラチンを加えてある。いずれもすべての欠陥で平均して反応させるのがむずかしく再現性にとぼしい。ゼラチン溶液の場合とくに浮遊した泡が欠陥部から流れて付着することがあった。また記録保存が困難であるなど、有孔度試験方法とし適当でない。d、e¹⁾ 及び f¹⁾ はいわゆる銅置換メッキ法で、これらの溶液中に被試験面を 2、3min 常温浸セキすると、素地アルミニウム合金と皮膜との液中の電位差によりアルミニウム露出部に銅が析出付着する。最も現場的に広く行なわれているようであるが、A 試料ではとくに欠陥部が判定しにくく、浸セキ時間が長いと A 試料全面に銅皮膜が生成した。B 試料ではやや良好であったが、線状欠陥に対し点状に銅が析出するなど完全でなくかつ記録保存にも不便である。

II 2 次的呈色反応を利用する方法

(1) フェノールフタレインによる Electrography

5% NaCl 溶液に少量のフェノールフタレイン・アルコール溶液を加えて電解液とし、当溶液を口紙に浸して試料面にのせ、その上に不溶性陽極を重ねて固定し、試料を陰極として微少電圧(約 1V)で電解する。欠陥部分がまず通電し陰極側がアルカリ性となるのでフェノールフタレインにより呈色する。この方法は研究室的には一

見好適であるが、試験片に極板を均一な圧力で押えつけることがとくに試料の形状により困難であり、試験条件の選定がむずかしい上、再現性もよくない。また呈色に持続性がないなどが欠点で実用としたい。

(2) KI 水溶液による Electrography⁵⁾

この場合は陽極とした試験片上の欠陥部にヨウ素が析出するもので(1)の場合と同様の欠点を有する。電解腐食も大きい。

(3) フェロシアン化カリと鉄塩との呈色を利用する方法

この方法は鉄素地へのメッキにおけるフェロキシル試験の反応 $4\text{Fe}^{3+} + 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ を間接的に行なわせるもので、反応の色はベルリンブルーである。すなわち、次の液をしみこませた口紙を試料にはりつけ約 10min 間放置する。

塩化アンモニウム	30g/l
フェロシアン化カリ	8g

欠陥部のアルミニウムはこの溶液と反応し白色沈殿を口紙にのこす。これを水洗し余分の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を除去する。

$\text{Al}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ は白色沈殿として口紙に残留するので、これを $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、10g/l の現像液につけると青色のハン点として呈色し、皮膜欠陥部を示す。

写真1は試料Aをフェロシアン化アルミ法で口紙にプリントしたものである。鉄素地のニッケルメッキに対してはフェロキシルテストは有孔度試験として JIS に規定されていたが、その後腐食試験に切換えられた。一方それはクロムメッキに対しては腐食性がないといわれている。ここに用いた試験後のニッケルメッキ及びクロムメッキに対する腐食性をみるため、別個に厚いニッケル及びクロムメッキ層を作り、当試験液を含ませた口紙を常

写真1 フェロシアン化アルミ法による口紙上のプリント

第1表

a	b	c	d	e	f
CH_3COOH 1.5%	H_2SO_4 20ml	NaOH 2.5g	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20g	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5%	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1~1%
30% H_2O_2 0.1%	HCl 20ml	Gelatin 10g	48% HF 10ml	NaCl 5%	NaCl 1%
NaCl 2.5% H_2O 残	H_2O 1l	H_2O 100ml	H_2O 1l	H_2O 残	H_2O 残

温で2h添付後の腐食減量を計ったところ、ニッケルメッキでは $0.013\text{mg}/\text{cm}^2$ 、クロムでは $0.16\sim 0.31\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、むしろクロムメッキに対し腐食している。これがフェロキシルの場合のNaClと当方法の NH_4Cl との差によるのかどうか不明である。いずれにしても当方法のくり返しによる多少の試料面の荒れを考慮しておく必要があるが、同一試料のくり返し試験の結果、そのプリントの変化はごくわずかであった。鉄素地上のスズメッキの場合、NaClの代りにKClを用い、さらに少量の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加えるとスズ層が腐食されることなく再現性ある手段であるとの報告⁶⁾があるが、応用の可能性がある。

III アルミニウムとの配位結合による呈色を利用する方法

(1) Morin (3,5,7,2',4'-Pentahydroxy flavanol)

次式の様にアルミニウムと配位化合物を作り発色する。肉眼ではみ分けにくいのが紫外部でケイ光を発するので、ニッケルとの反応による呈色と区別される。再現性は良好であるがA試料では判定しにくく実用的でないと思われる。ジルコニウムも同様のケイ光反応生成物を作る。

(2) Quinalizarin (1, 2, 5, 8 tetra hydroxyanthraquinone)

キナリザリン $5\text{mg}/\text{ml}$ ビリジン溶液をアセトンで希釈しロ紙にしこませた後乾燥しキナリザリンペーパーを作る。これを5% NaCl 水溶液でぬらし試料にはりつけ1~2min おいたのち、これをはがしてアンモニアの蒸気にかざし反応を進行させる。ロ紙は青変する。つぎに氷酢酸の蒸気にさらし安定な紫色レーキを作る。微少のピンホールは判別しにくい。大きな欠陥部のプリントの再現性は良好である。 Fe^{3+} とも同様の呈色をするなどの欠点がある。

(3) Alizarin (1, 2,-dihydroxyanthraquinon)

次のようにアルミニウムと配位し赤く呈色する。

すなわち、アンモニア性ふんい気中で赤く呈色されたのち、酢酸蒸気にあて、鉄、銅、ニッケルなどとのレー

キを分解せしめる。呈色後の色が末呈色時のアリザリン溶液の色と似ていて見分けにくいのが欠点である。また、アルミニウム以外のイオンとの呈色が実際には完全に分解されない。

(4) Alizarin S

アリザリンの場合と同様のAl配位化合物を作る。鉄、クロム、ウラン、マンガンが同様レーキを作る。アリザリンと同様の欠点を有する。

(5) Stilbazol (Stilben 4, 4'-bis (1 azo-3,4 dihydroxy benzen)-2, 2' disulfonic acid diammonium salt)

これは15min くらい放置すると Cr^{3+} とも反応するので1~2min 後試料面からとる。クロムメッキ層にキズがついたりして Cr^{3+} が出やすい時はむずかしい。試験紙がぬれている状態では呈色しているが、乾燥するとアルミニウムとの呈色もきえてしまうので記録には不適当である。

(6) Pontachromblueblack-R (Zn Salt of 4 Sulfo-2, 2'-dihydroxy azonaphthalen)

このエタノール溶液をしこませ乾燥して作った試験紙は紫色で、アルミニウムとの呈色は赤紫であるため、欠陥部分の判定がしにくい。また反応が進みにくく発色点が現われるまでに時間がかかる。B試料でやっと欠陥がみられ、A試料では微少欠陥がほとんど出ない。

(7) Hematoxylin (Hydroxy brasilin)

pH 5 付近で黄色であるが Al^{3+} とキレート化合物を作り赤紫色となる。これは Fe^{3+} 及び Zn^{2+} とも反応するので、亜鉛置換法で下地メッキした部分が露出していると反応する。 Cu^{2+} とは

反応し黒色に呈色する。A試料でのテストでは微細な欠陥部が検出しにくい。

(8) Aluminon (Ammonium salt of aurin tri-carboxylic acid)

アルミニウムの定性分析試薬として広く用いられる黄

カッ色結晶で水溶液は桃色を呈する。これをロ紙または脱銀印画紙にしこませ乾燥し、アルミノンペーパーを作る。欠陥部のアルミニウムは赤紫色のレーキとなって呈色する。アルミノンはアルミニウムのほか、クロム、鉄、バリウムなどと反応するが、クロムメッキした面に前記方法を施してもクロムメッキ面は全く反応せ

写真2 B試料面

写真3 写真2面のアルミノン法によるプリント

写真4 写真2の部分拡大

写真5 写真3の部分拡大

ず、ピンホールの検出に利用しうる。アルミニウムとの反応は非常に鋭敏で再現性がある。写真2と写真3はB試料面とその面のアルミノン法による欠陥プリントである。非常によく再現されていることが、写真2, 3の部分拡大写真4及び5によってわかる。ロ紙を用いる場合より、印画紙を用いる方がプリントがシャープであるが、とくに試験液が多すぎると像が流れ、不足すると細いピンホールがプリントされない。また、試料面への適当な加圧が必要である。アルミノンとNaClとの混合水溶液を用いることもできる。簡単なので現場的に使用できる試験方法である。

(9) Eriochromecyanin R

エリオクロムシアニン上記のようにアルミニウムと配位し赤紫に呈色する。エリオクロムシアニン水溶液は橙赤色、アルコール溶液は橙色、アルカリ性水溶液では紫色である。アルミニウムとの呈色を見やすくするため、及びプリントの乾燥を助けてそのにじみを防ぐために、約50%アルコール水溶液とし、約5% NaClを添加する。アルミニウムの呈色は広いpH域にわたり赤紫でかつ非常に鋭敏である。Fe³⁺はエリオクロムシアニンと青色に呈色し、Cu²⁺は紫に呈色するが、HCl、HNO₃またはH₂SO₄等の酸で分解し黄色となる。酢酸では一たん黄変したものがそのまま放置するとまたもと通り呈色する。しかし銅下メッキなどで銅が露出している場合には

アルミのみ反応し銅はほとんど反応しない。

写真7は当溶液をしみこませた印画紙をA試料にはりつけ呈色させたもので写真6はその試料面写真8と9はその部分的拡大写真である。

写真6 A試料の面

写真7 写真6面のアルミノン法によるプリント

写真9 写真7の部分拡大

写真8 写真6の部分拡大

第 2 表

Test piece	No.	Print spots	Corrosion spots
12.55cm ² 1	588	182
	2	206	98
1.55cm ² 1	105	39
	2	116	49
	3	104	25
	4	112	47
	5	166	56

写真 10 D 試料面のエリオクロムシアン法によるプリント及び同試料の腐食試験結果

写真 11 同 左

る。アルミニウムの露出部分がよく再現されプリントに現われている。またこれらの試験法を同一試料上でくり返し行なった場合、20枚程度のプリントをとってもその再現性はきわめて良好であり、第 1 回目と同様の鮮明なプリントが得られた。従って当方法により試験片面が急激に損なわれることはないと思われる。

陽極酸化した試験片を使用した場合も当法は十分使用しうるが、封孔処理がなされていない場合はアルミニウムイオンが全面から出ているため試験紙全面が発色してしまい、この発色が陽極酸化皮膜中に吸蔵されて着色皮膜になってしまう。しかし、封孔が完全であれば陽極酸化皮膜の欠陥でのみ反応し、メッキのピンホールに対応した欠陥部のプリントを得ることができる。写真 10, 11 は試料 D の面のプリントとその試料の腐食試験後の外観である。これらの試料からのプリントのハン点数と、陽極酸化皮膜の耐食性の関連を調べるため写真 10 では試料 2 個と写真 11 では試料 5 個についてプリント作成後ただちに十分流水で洗いアルコールに浸セキして後十分加熱乾燥を行なった上、山崎式発露型腐食試験機で腐食させ、その腐食状態をプリントと比較したところ、プリント上に欠陥部分を示す発色点を多く示した試料について腐食も多く、良好な相関々係を示した。この結果を第 2 表に示す。

このことから、これら欠陥試験法が皮膜の良否の判定に応用しうる可能性があることがわかった。

4. ま と め

アルミニウム及びその合金上の皮膜の欠陥試験法として、現場的でかつ再現性ある方法を見出すため、各種の方法につき検討した結果、フェロシアン化アルミ法、アルミノン法及びエリオクロムシアン法などがよいことがわかった。とくにエリオクロムシアンと塩化ナトリウムを含むアルコール及び水混合液を脱銀印画紙にしみこませて試料面にはる方法は鋭敏で、細部の再現性もよく、腐食試験の結果とも関連あるプリントが得られるので、試料面の脱脂、下地メッキの種類などについて適切な考慮を行なった上、アルミニウムの上のメッキ、陽極酸化膜または有機皮膜などのピンホールその他の欠陥検査法として、十分実用できると考えられた。

(昭和 41 年 11 月本協会第 34 回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 福島敏郎, 防蝕技術, **15** 193 (1966)
- 2) J.M. Kape, Paper to UNIPREA Conference, Milano (1961)
- 3) R.C. Spooner, Proc. Am. Electroplat. Soc., **44** 130 (1957)
- 4) , Electroplating and Metal Finishing **7** 305 (1954)
- 5) 鈴木, 西邑, 住友軽金属技報, **6**, No. 4, 284 (1965)
- 6) J.A. McCarthy, Plating **50** 817 (1963)

「研究」および「研究ノート」論文募集

本協会会員各位は本会誌「研究」および「研究ノート」欄へ投稿することができます。現在研究を進めていられるもの、また、すでに研究を終えられたものに関し、本会投稿規定によりご投稿下さい。