アルミニウムおよびアルミニウム合金上のメッキの 耐食性について (第2報) 各種雰囲気におけるメッキの腐食的性質

岸 松 平 *

On the Corrosion Resistance of the Plated Aluminium and Aluminium Alloys (II)

The Corrosion Resistance of the Plating on Aluminium in Various Atmospheres.

Matsuhei KISHI

For Aluminium plates plated with various metals, salt spray test, salt dipping test, out door exposure test and weather meter test were carried out.

The results of these tests are as follows.

- i) These platings are corroded slightly more rapidly by the salt spray and by salt dipping but by the outdoor exposure and the weather meter test these are corroded more slowly than the others. Hence, it may be said that these platings are corroded easily by salt moisture.
- ii) Among various plating metals, Cu is corroded easiest and Ni is also corroded easier, but Cr has high corrosion resistance.
- iii) In alternative pretreatments, the anodized coating gives better corrosion resistance than those by zincate process.

I 緒 言

前報告¹⁾において、アルミニウム合金鋳物上のメッキの塩水噴霧に対する防食性についてのべたのであるが、本報告はアルミニウム圧延板上のメッキについて塩水噴霧試験、塩水浸セキ試験、屋外曝露試験および weather meter 試験をおこない、それぞれいかなる腐食的性質をもつかを調べ、かつその関連性を検討したものである。

II 試料ならびに試験方法

1. 試 料

供試材料は市販のアルミニウム圧延板で、その大きさは $30 \times 50 \times 1$ のものであった。メッキの前処理としてはリン酸による陽極酸化²⁾ および亜鉛置換法³⁾ を採用した。なお電着の種類は第1表ならびに第2表のごときものである。

2. 実験方法

塩水噴霧試験は JISZ2371 にもとずいて、1日8時間噴霧を3~7日間おこなった。

塩水浸セキ試験には500ccビーカーをもちい、3%食塩水500cc中に各1ヶづつ50日間静止の状態で浸セキした

大気中の曝露試験は、比較的湿度の高い6月なかばより2ヶ月間放置したものである。

weather meter による試験は大気中における諸因子を人工的にあたえるもので、この試験で9日間、即ち216時間は約1年間の屋外曝露に相当するといわれる⁴⁾。試験の条件はカーボンアークの電流15~18A、電圧125~145V、室温45°C、試料面の温度73°C、降雨は1時間に12分の割合、曝露時間は700時間の結果である。

写真1 weather meter の内部

* 工業技術院機械試験所

第 1 表 試料の記号ならびにメッキ条件

試 料 記 号			メッキ時間 (分)	試 料 記 号			メッキの種類および 時間 (分)		
塩水噴霧	屋外曝露	塩水浸セキ		塩水噴霧	屋外曝露	塩水浸セキ	Cu	Ni	Cr
C 1	C 20	—	5	CN 1	CN 21	CN 40	5	10	—
C 2	C 21	—	10	CN 2	CN 22	CN 42	5	30	—
C 3	C 22	C 41	20	CN 3	CN 23	—	5	60	—
C 4	C 23	—	30	CN 4	—	—	5	90	—
C 5	C 31	C 42	40	CN 6	CN 24	—	10	30	—
C 6	C 24	—	60	CN 7	—	—	20	30	—
N 1	N 20	—	5	CN 8	CN 25	CN 41	30	30	—
N 2	N 21	—	10	NR 1	NR 21	—	—	10	1
N 3	N 22	N 41	20	NR 2	NR 22	—	—	20	1
N 4	N 23	—	30	NR 3	NR 23	NR 41	—	30	1
N 5	N 32	N 42	40	NR 4	NR 24	NR 42	—	60	1
N 7	N 24	—	90	NR 5	—	—	—	90	1
R 1	R 21	—	5	CNR 1	CNR21	—	5	10	1
R 2	R 22	R 41	10	CNR 2	CNR22	CNR41	5	30	1
R 3	R 32	R 42	20	CNR 3	CNR23	CNR42	5	60	1
R 4	R 23	—	30	CNR 4	CNR24	—	5	90	1
R 5	—	—	40						
R 6	R 24	—	60						
R 7	R 25	—	90						

備考 C；銅メッキ N；ニッケル R；クロム

第2表 weather meter 用試料の記号ならびに条件

記 号	素 地	メッキの種類および時間 (分)		
		Cu	Ni	Cr
WC 2	アルミ	20	—	—
WC 4	〃	40	—	—
WN 2	〃	—	20	—
WN 4	〃	—	40	—
WCN 5	〃	5	40	—
WCN 3	〃	30	40	—
WCNR 2	〃	5	20	1
WCNR 4	〃	5	40	1
WNR 2	〃	—	20	1
WNR 4	〃	—	40	1
W 1	黄銅	—	20	1
W 4	〃	—	20※	1
W 5	アルミ	—	20※	1
W 6	軟銅	—	20※	1
W 8	〃	—	—	20
W 9	〃	5	20	1

備 考

※は光沢ニッケルで、他のニッケルメッキの2倍の電流密度を用いた。

III 実 験

第1～4図ならびに写真2～6にその結果を示す。

1. 塩水噴霧試験

Cu, NiおよびCu-Ni系のメッキ:このものは腐食の進行がきわめて顕著で、はじめ皮膜の欠陥部より白色斑点を生じ、これを拠点として腐食は皮膜の裏面に及び、電着皮膜はコブ状にもり上り、または破壊するにいたる。この現象はCuメッキにおいて最もいちじるしい。

Cu-Ni-Cr および Ni-Cr 系のメッキ;腐食の過程は前者と相通ずるものがあるが、写真でもわかるように、最終工程にクロムを皮覆したものは、腐食の進行がかなり緩慢となる。コブ状の突起もうすいメッキにはもちろんみられるが、前者よりは小さい。この系統のものでNi 0.01 mm 以上のものは十分なる耐食性を示している。

Crメッキ;うすいものは白色生成物が多少表われるが、裏面に腐食の進行する気配はみられない。厚メッキのものは耐食性がきわめて良好で、たとえ表面に切欠きずをほどこしても、わずかな白色生成物が見られるのみで、その後の腐食は微々たるものである。第1図および第2図において試験日数はCu, Ni系は3日間、Cr系は7日間であるから両者がいかに差異があるかがわかる。

第1図 塩水噴霧による腐食状態
曝露時間 C, CN, N: 3日間
NR, CNR, R: 7日間

2. 塩水浸セキ試験

Cu, Ni および Cu-Ni 系のメッキ; 浸セキ後2時間位にしてガスの発生がはじまり, 1日後には部分的に白色海綿状の生成物があらわれる。この生成物は日数と共に増加し, 容器の底部に沈殿する。コブ状突起, 皮膜の破壊などは2週間ほど経過した後に散見する。Cuメッキは浸セキ後わずからずつ変色し, 茶カッ色より黒カッ色にいたる。Cu-Ni-Cr および Ni-Cr 系のメッキ; Ni のうすいものは1週間前後よりわずかに白色生成物が発生

曝露
日数

第3図 塩水浸セキにおける腐食の進行状況

第2図 腐食におよぼす前処理の影響 (塩水噴霧)
曝露時間第1図に同じ

するが, Ni 0.01mm 以上のものはほとんど腐食されない。とくに Ni-Cr 系のものがすぐれている。

Cr メッキ; 浸セキ4日前後より表面に小じわのごとき細かい割れが発生し, これがしだいに拡大されてついにはリン片状のはくりとなる。しかしこの種のメッキがすべてこのような経過をたどるとは限らず, 60日間の浸セキでほとんど変化しないものもある。

第4図 屋外曝露における腐食の進行状況

3. 屋外曝露試験

Cu, Ni および Cu-Ni 系のメッキ; 皮膜の厚みによって腐食の程度はかなり異なる。すなわちうすいものは1日後にはすでに白粉を生じ, 7日後には一部ふくれが

写真2 塩水噴霧試験によるメッキの腐食状態

(1) Cu-Ni メッキ (3日)

(2) Ni-Cr および Cu-Ni-Cr メッキ (7日)

発生する。白粉の一部は表面に固着し, 日数の経過と共に部分的に皮膜がもり上る。厚メッキのものは素地の腐食はほとんどみられない。表面の変色は Cu においては茶カッ色より黒カッ色に, Ni は灰白色となるが両者ともうすいものほど顕著である。

Cu-Ni-Cr および Ni-Cr 系のメッキ; 2週間頃より白粉が散見しはじめるが, 皮膜の厚いものほど良好である。変色の度合は下地メッキのうすいほど顕著な点は前者と同様である。

Cr メッキ; きわめて耐食的である。

この試験では Cr メッキ以外は, 厚みの影響が顕著で, Cu および Ni メッキでもとくに厚いものは Ni-Cr メッキのうすいものより良好な結果を示している。

4. weather meter による試験

曝露時間は700時間までの結果であるが, 腐食の進行状態からみてさらに継続の必要があるので, 中間報告としてまとめた。なおこの試験では写真6でもわかるよう

(3) Cr メッキ (7日)

写真 3 前処理による腐食の相異

(1) Cu, Ni および Cu-Ni メッキ

(2) Ni-Cr, Cu-Ni-Cr および Cr メッキ

に、いずれも表面に水滴が凝縮して乾燥したような斑点があらわれている。この原因はメッキの腐食によって生じたものでなく、試料の支持具として使用したアルミニウム板が溶液内に溶解し、かくのごとき結果を生じたものと解釈した。このことは素地に鉄板をもちいた試料にも同様な現象がみられるので想像できる。したがってこの斑点は除外して腐食の状態を観察した。

Cu メッキ；15 時間後にはわずかに変色し、時間と共に次第に茶カッ色にかわり、200 時間で黒カッ色となる。その頃より切欠箇所または他の部分より白粉を生ずる。しかしながら 700 時間の曝露においても腐食のいちじるしい進行はみられない。

Ni メッキ；Cu メッキとだいたい同様であるが、異なるところは皮膜の表面が黄変することである。

Cr メッキおよび Ni-Cr メッキ；どの位の曝露時間で変色するかは判明しにくい、表面がわずかに変化し、700 時間ではやや光沢がうしなわれている。その他はほとんど変化はない。

鉄および黄銅素地；アルミニウム素地のものと同様なメッキをほどこし、同一雰囲気曝露したところ、黄銅

素地の場合はアルミニウムと同様な結果となり、鉄素地の場合は 180 時間頃より切欠箇所から赤サビの発生がみられた。

IV 考 察

1. 雰囲気による腐食の相異

メッキにおける腐食の進行は皮膜の欠陥より生ずる素地の溶解、ならびに電着金属自身の損耗によるもので、アルミニウム上のメッキは前者によるところが大き。この腐食の発端は素地の露出箇所からで、ここにまず腐食性因子の作用をうけ素地の溶解が開始される。溶解の難易は環境に支配されることはいうまでもない。塩水噴霧ならびに同浸セキのごとき塩素の存在はアルミニウムに対して腐食を最も誘発し易いものである。すなわちアルミニウムは塩素の作用によって

$AlCl_3$ となり、さらに水分の存在において $Al(OH)_3$ となる。この化学変化により $NaOH$, HCl が生じて腐食のとどまるところがない。またこれらの化学的腐食のほかに、塩水または二次の生成物が媒体となり、素地アルミニウムと電着金属との間に局部電池を構成し、腐食を加速するものである。腐食は電着金属の裏面に進行するので、水酸化物による容積の増加から、電着皮膜がコブ状にもり上げられ、また破壊されるにいたる。したがってこの種の雰囲気において顕著な腐食はむしろ当然で、素地を完全に皮覆していない限り耐食性は期しがたい。もちろんメッキの種類によって異なるが、それは後の項にのべる。塩水噴霧と塩水浸セキの試験結果が類似するもの以上の理由にもとづくもので、ただ異なるところは水分の多寡である。すなわち塩水浸セキの場合は水分が過剰で、かつ二次生成物の接触をたえずうけるので、塩水噴霧よりむしろ腐食が促進されるかのごとく思われるが、第一階程において生じた $AlCl_3$ が溶解し、その過剰が $Al(OH)_3$ となって容器中に蓄積されるので、塩水が次第に老化するもののごとくである。一方塩水噴霧の場合はたえずあらたなる塩水の接触により、腐食能力の低

写真 4 塩水浸セキ試験によるメッキの腐食状態 (50日)

下がないことである。塩水の濃度差も関与していることであろう。アルミニウムがとくに塩素の作用をうけ易いことは周知の通りで、このような条件下の試験はきわめて苛酷であり、この結果をすべての実用に結びつけてアルミ上のメッキを評価することは必ずしも妥当ではない。屋外曝露の場合は大気中のガス、塵埃、水分および大日光などが腐食の要素をなすものであるが、この実験に供した地区においては水分の影響が最も顕著なものと考えられる。しかして水分は降雨ならびに大気中の湿度によって作用されるが、日中の大日光にさえぎられて腐食が緩慢となるものごとくである。また生成された水酸化物は降雨の度ごとに洗いおとされて、たとえ腐食生成物ができて表面に蓄積されるのが少ないから、腐食が緩慢のごとくにも見える。前二者と異なるところはいうまでもなく腐食性因子の相異であって、電気化学的腐食が顕著でないことはメッキ皮膜による相異があまりいちじるしくないことからわかる。大日光による退色は

Cu メッキが最も顕著であるが、金属そのものの性質によるものである。要するに大日光はこの試験に対して、素地の腐食をある程度制御し、また一面において電着皮膜の老化による損耗を促進せしめるものである。

weather meter による試験は屋外曝露の加速試験であるから、結果が類似していることは当然であるが、加速の程度はその条件によって異なるものごとくである。とくに乾湿時間の比は腐食に直接の影響をもたらすし、アークの照射によって素地への腐食を中断せしめるごとくである。すなわち注水時間が長ければ素地の腐食を促進し、短かければ電着金属の退色を促進する結果となる。実験結果において屋外曝露よりさ程加速的でないがこれは屋外曝露のごとく腐食性因子が総合的でないことと、高温加熱により試料が乾燥するため素地の腐食を中断せしめるものごとくにも思われる。しかし腐食の中断は屋外曝露と類似するからぜひとも必要で、アルミニウム上のメッキをこの試験によって耐久性を加速的に認知せんとするには、注水時間、試料面の温度ならびに他の腐食性因子を考慮する

ことが望ましいであろう。

2. 電着金属と腐食の難易

実験結果をみてわかるように、電着金属にいちじるしく影響をおよぼす試験としからざる場合とある。このことは電気化学的腐食が顕著であるかいかによるもので、いずれにしてもアルミニウム上のメッキにおいてはこの腐食現象はまぬがれない。電気化学的腐食の根本は金属の電位差によるもので、種々なる金属とアルミニウムの電位差の関係は第3表の通りである。⁵⁾

実験に供した電着金属は Cr, Ni および Cu であるが、これらはすべて Al より貴な金属である。したがって局部電池を構成した際、当然素地のアルミニウムが陽極となりみずから溶解するわけである。溶解の難易は電位差によるもので、これの接近する金属ほどアルミニウムが溶解されにくいはずである。三種の金属中 Cr がより接近し、Ni がこれにつき、Cu が最大であるので理論上 Cu メッキの腐食が最も顕著となる。実験においてま

第 3 表 種々なる金属と Al の電位差の関係

金 属	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Sb	Cu	Hg
電位差 (V)	-0.28	0	+0.02	+0.52	+0.62	+0.84	+0.97	+1.05	+1.17	+1.52	+1.61	+2.13

写真 5 屋外曝露によるメッキの腐食状態 (60日)

(1) Cu および Ni メッキ

(2) Ni-Cr および Cu-Ni-Cr メッキ

(3) Cr および Cu-Ni メッキ

まったく同様な結果を示しているのは、これを裏づけするものである。試験の種類により腐食に差位のみとめられるのは、局部電池の構成における媒体の性質によるものと考えられる。三種のメッキの腐食の断面を图示すれば第5図のごとくで、Cu および Ni においては腐食は欠陥部より開始され、皮膜に接する素地の溶解によって進行する。Ni は Cu より腐食の程度はすくないが、電位差の影響によるものであってその性質は変わらない。Cr も Al に対して陰性となるが、電位差の接近からたとえ局部電池が生じてきわめて弱く、第5図のように腐食はすくない。したがってメッキの欠陥により素地の露出を想定するならば、最上層の皮膜がいずれの金属であっても、素地に接

第5図 メッキの腐食の断面

する金属の種類によって腐食の性質が決定づけられるはずである。実験結果において複層メッキは必ずしも一致しないが、いうまでもなく素地の露出箇所が減少し、あるいは皆無となるためである。また最上層に Cr をわずか0.3~0.5 μ 皮覆しても、防食効果が数倍に上昇するが、この原因は前報告¹⁾でのべた通り、クロム酸溶液に浸セきすることによって、素地の露出箇所に特殊の酸化膜が形成されるからである。このような特殊作用が加味されるので、腐食の傾向から種々なるメッキをつぎのごとくに分けられる。

i) Cu, Ni および Cu-Ni 系のメッキ

ii) Cu-Ni-Cr および Ni-Cr 系のメッキ

写真 6 weather meter によるメッキの腐食状態 (700時間)

(1) 亜鉛浸セキによる前処理

(2) 陽極酸化による前処理

(3) 素材の影響 (全面黒色は光沢による反射で腐食にあらず)

iii) 直接クロムメッキ

このうち i) の系統が最も耐久性に乏しく, ii) がこれにつき, iii) が理論上もまた実際的にも耐食性の優れたメッキである。ただ塩水浸セキにおいて iii) のメッキが必ずしも耐食的ではないが, これは電着物の性質により異なるものごとくで, アルカリ塩の溶液中でクロメートの皮膜が, 消失されることが主な原因と思われる。したがって素地まで通ずる割れの生ずるとき条件⁶⁾でおこなわれたクロムメッキは, この種の環境には不向きである。

電着金属自身の損耗は酸化によってはじまるか, 実験に供した三種の金属は共に密な酸化皮膜を形成するので, これらの雰囲気ではただ単に変色の程度の問題である。Cu が最も変色しやすいことは説明するまでもない。

3. 前処理の影響

塩水噴霧および weather meter の試験で, 亜鉛酸浸セキ処理と陽極酸化法とそれぞれ前処理の相異を調べたのであるが, 両試験共に陽極酸化法によるものが耐食性が優れている。

この理由を考察してみるに, 亜鉛浸セキは置換によって亜鉛層を皮覆し, これを足場として他の金属を電着せしめるのであるが, 亜鉛皮膜はその後の密着性その他の点でうすい方がのぞましいわけである。しかしその反面皮膜がうすければうすいほど電着の際の抵抗が大となり, 核の発生数が減少してときにはまだら電着となることもある。これは極端な例であるが, いずれにしても置換によるうすい皮膜上の電着はピンホールが生じやすいことは想像できる。またメッキの中間層として亜鉛の比較的厚い層が存在する場合は, Zelly⁷⁾ ものべているごとく腐食を誘発しやすい。したがって防食の見地よりすれば亜鉛中間層はあまり効果的ではない。

一方陽極酸化法は酸化皮膜そのものが, 防食に關与しているものごとくにも一応考えられる。しかしここには使用した陽極酸化はリン酸を用いているので, このものは一般に利用されるシュウ酸法, 硫酸法とは異なって耐

食性のいちじるしく劣るものである。したがって酸化皮膜による防食効果は多少認められるにしても、実験結果に現われているとき歴然たる効果の原因たりえない。ただ亜鉛のごとく耐食性を劣化する原因とならないことはいうまでもない。つぎにこの皮膜の電着の難易の点であるが、これも酸化膜によって核の発生を阻害する傾向のあることは事実である⁸⁾。それゆえ亜鉛浸セキと同様なこともいえないではないが、しかし適当な処理条件によって核の形成がきわめてスムーズとなり、とくに素材に欠陥がない限り、Cu ならば1分間の電着でピンホールなしのものがえられる。

以上のごとく両者の相異を析出の難易、腐食を誘発する中間層の有無などによって説明することができる。

4. 切欠きの意義

素材の欠陥および電着性によって、被メッキ物が素地の露出箇所をもつことはいなめない事実で、たとえ完全に皮覆されたとしても実用に供した際、皮膜の損耗により、部分的素地の露出はまぬがれない。また中間層による腐食の差異を加速的に認知せんとするには、皮膜の欠陥を待つのみでは不十分である。かようなことから一部の試料にメッキ後鋭利なナイフで切欠きを附したものである。ここに問題となるのはきずの深さの点で、種々なる性質をもち、また厚みの異なる電着皮膜に対して、同一荷重による場合は、当然一定の切欠きはえられない。よつて同一のきずをえんとするには、それぞれこれに相応する荷重を選定せねばならないが、もちろん困難なことである。著者はこれを手加減によって行っているので、この影響が実験結果にいくつか表われている。しかし全体的にみて省略しうる範囲におさまっており、特に中間層を認知する実験には十分目的を達している。

V 結 言

以上の結果を要約すれば

- (1) アルミニウム上のメッキの腐食の難易は、その金属固有の電位差によってある程度決定づけられる。
- (2) 腐食の傾向からみて、種々なるメッキをつぎのごとく分けられる。

- i) Cu, Ni および Cu-Ni 系のメッキ
- ii) Cu-Ni-Cr および Ni-Cr 系のメッキ
- iii) Cr 直接メッキ

このうち i) は耐食性に乏しく、ii) は Ni 0.01 mm 以上の厚みをもてば一般の環境には耐えうるであろう。

iii) のものは耐食性が最もすぐれている。

- (3) 前処理には亜鉛浸セキ法よりリン酸による陽極酸化の方法がメッキの耐食性を向上する。

- (4) 電着皮膜による腐食の差異は、塩水噴霧および浸セキの試験において顕著にみられ、屋外曝露および weather meter の試験では比較的すくない。

終りにのぞみ weather meter 試験をして下さった東洋理化工業株式会社に対して厚く御礼申上げると同時に、実験に協力された千葉工業大学宇賀正弘君に感謝する。(発表：昭和31年本協会秋季講演会)

(1957. 1. 30 受理)

文 献

- 1) 著者、本誌、7 (1956), 185
- 2) J. Travers, Trans. Electro Chem. Soc., 75 (1939) 201.
著者、本誌、7 (1956), 275
- 3) G. L. J. Bailey, Met. Finish., 49 (1951) 66, Dec.
- 4) 深谷三男、計量管理、4 (1955) 459
- 5) S. Wernick and R. Piner, Met. Finish, 52 (1954) 63.
- 6) 著者、応用物理、12 (1943) 479
- 7) W. G. Zelly, Met. Finish., 51 (1953) 74. 51 (1953) Dec.
- 8) 著者、未発表

高分子有機化合物の熔射(第8報)

(熔射におけるポリエチレン平均分子量の低下)

長 坂 秀 雄*・小 野 寺 陽 子*・武 井 武*

Flame Spraying of Highpolymers (Part 8)

(Decrease of Mean Molecular Weight of Polyethylene by Spraying)

Hideo NAGASAKA, Yoko ONODERA and Takeshi TAKEI

By viscosity method, mean molecular weight of Polyethylene was measured before and after the flame spraying, and it was found that the molecular weight is decreased to $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ by spraying. This is an undesirable phenomenon.

Some stabilizers were mixed with polyethylene in spraying, but no remarkable effect was observable. However, by improvements of spraying apparatus and technics, the decrease may be avoided to some extent.

* 科学研究所