

6. アルマイト皮膜の黒化について

出雲茂人・田中耕治

1. はじめに

近年アルミ材の利用分野は、非常に広くなり、その表面処理技術の進歩発展も見られ、耐食性の向上もはかれ、ますます利用価値を高めている。

しかし良好な耐食性を有するアルマイト製品が何らかの原因により短期間のうちに、孔食とか全面腐食あるいは黒化現象を呈しているケースが、かなり見受けられる。

ここでは、アルマイト製厨房容器が、使用中黒褐色に変色して外観上使用に耐えなくなった試料について、その変色が何に起因するものであるかを検討したのでこれについて述べる。

2. 試料の概要および原因の検討

試料のアルマイト容器は、JISS 2010 (アルミニウム板製品器物) の規定に基く製品であり、通常どこでも用いられる形態の食器であるが、これが6ヶ月間使用される間に容器内表面層が、徐々に黒褐色の色調を帯び、その変色の程度が使用時間の延長と共に濃くなってきたものである。

ここで問題となるのは

- ① 材質の不良あるいは材料の不適
- ② 表面処理の不適
- ③ 用水中の不純物の影響

などであるが、同一製品を他水源の用水環境で用いた場合は、上記変色が全然生起しないことから③の用水中の成分の影響が主な要因であろうとの結論を得た。

そこで、用水の分析を実施すると共に、アルマイト容器の変色した表面層の分析を実施することによって、その変色の原因を検知しようと試みた。

3. 試験結果

1) 用水の分析

用水中に存在すると予想されるイオン種を中心に、通常の用水試験項目のほとんどを分析したが、アルミニウムの耐食性に影響を及ぼすと考えられる項目のみに限って表示したのが、第1表である。

表1 水質試験結果

区 分	水 質 基 準	水 源 A	水 源 B
アンモニア性窒素	同時に検出されないこと	陰 性	陰 性
亜硝酸性窒素		陰 性	陽 性
硝酸性窒素	1 0 PPM以下	0.2 5 PPM	0.3 2 PPM
塩素イオン	2 0 0 PPM以下	1 4.5 PPM	1 4.3 PPM
過マンガン酸カリ消費量	1 0 PPM以下	3.6 PPM	2.1 PPM
シアニイオン	検出されないこと	検出されず	検出されず
水 銀	//	検出されず	検出されず
銅	1.0 PPM以下	0.0 1 PPM未満	0.0 1 PPM未満
鉄	0.3 PPM以下	0.1 4 PPM	0.2 4 PPM
マンガン	0.3 PPM以下	0.0 1 PPM未満	0.0 1 PPM
亜 鉛	1.0 PPM以下	0.0 3 PPM	0.0 1 PPM未満
鉛	0.1 PPM以下	0.0 1 PPM未満	0.0 1 PPM未満
六価クロム	0.0 5 PPM以下	0.0 5 PPM未満	0.0 5 PPM未満
フッ素	0.8 PPM以下	0.1 8 PPM	0.2 2 PPM
硬 度	3 0 0 PPM以下	2 0 0 PPM	3 2 0 PPM
蒸発残留物	5 0 0 PPM以下	3 2 0 PPM	5 0 0 PPM
水素イオン濃度	5.8 ~ 8.6	7.9	7.6

これから判るように、鉄については通常の用水に比較すると割に多く含まれていること、硬度が高いこと、蒸発残留物が多いことが注目すべきことといえる。

2) 表面変色層の分析

他の用水環境で、同様な使用条件で、6ヶ月間用いられた製品と、変色した製品の同じ部位を試料として切り出し、その表面層を比較検討することによって、変色の主な要因を検知しようと試み、以下の三法の分析を実施した。

① 蛍光X線分析

正常試料(変色しなかった製品)と変色試料を蛍光X線分析装置により分析したが、X線の到達深さが表面変色層の厚さに比較して極端に大であ

るため、変色層の特異性を確認することはできなかったが、変色試料では正常試料に比較して、僅かに鉄のピーク($\text{FeK}\alpha$)が大きく現われていた。

② 試料の表面分析

蛍光X線分析では、前述の理由から、極端に薄い表面層のみの分析が不能であるため、最近よく用いられ始めた表面分析の手法の中、XMA(X線マイクロアナライザー)による測定と、XPS(X線光電子分光)による測定を実施した。なおこれらの表面分析については、外部に測定を依頼した。

i) XMAによる分析結果

素地アルミと反応して、黒色に変化すると考えられる成分を中心に、ほとんどのカチオンについて検討したが、その結果は表2のとおりであった。

表2 XMA分析結果

		元 素 名
正 常 試 料	不検出	Cr, Ni, Zn, As, Ag, Cd, Na, Sn, Mn
	検 出	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Mg
変 色 試 料	検 出	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Mg, Mn
	不検出	Cr, Ni, Zn, As, Ag, Cd, Na, Sn

(備考) 検出は検出できたことを示す。検出、不検出の欄は比較し易いように入れかえてある。

検出された成分の中、変色試料表面に多く含有されていた元素は、鉄、シリカ、リンの3元素であり、鉄は正常試料の約31倍と極端に多く、これは試算すると数パーセントの含有率のオーダーになっている。シリカ、リンについては、それぞれ1.5倍、2~3倍の含有量となっていて、その他の成分の含有量は、両者ともほとんど差異は認められなかった。

表2の結果から見ると、検出された成分中の大部分が、素地のアルミ自身に本来含有されているものであり、これの検出は当然のことであるが、鉄が約31倍と極端に多いことから、何らかの理由で、用水中の鉄分が表面層に沈着して、変色の主な要因となっていると思われる。

ii) XPSによる分析結果

XMAによる分析結果から、鉄の濃縮が確認できたので、その鉄がどのような状態で、あるいは構

造で、表面層に存在するのかをXPSで分析した。

○ XPS測定の概要(ESCA650B形)

(1) 試料の処理

- 試料はドウタイトで保持して測定。
- Ar^+ エッチングで深さ方向の測定。
(エッチングスピードは約 $10 \text{ \AA}/\text{min}$)

(2) 分析方法

- (a) 広域測定にて定性分析を実施
- (b) 広域測定で確認できた元素を狭域測定で拡大測定。

XPSによる測定結果として、結合値と強度を表3に示す。

変色試料の Ar^+ 5分エッチング後のデータから、変色(黒化)の要因に鉄、塩素、珪素が寄与していると考えられること。

さらに変色層中の鉄は Fe_2O_3 の状態で存在し、内部(約 $50 \text{ \AA}$)では僅かに金属の鉄が観察されて

表3 XPSの測定結果

試料	元素 深さ方向	Ca2p _{3/2}		N1s		P2p		S2p		
		結合値 (ev)	強度 (×100 cps)	結合値 (ev)	強度 (×100 cps)	結合値 (ev)	強度 (×100 cps)	結合値 (ev)	強度 (×50 cps)	強度 (×50 cps)
No.1	①表	348.1	7.7	400.4	12.7	—	—	169.1	12.5	—
	②Ar ⁺ 5分 エッチング (約50Å)	347.4	9.5	399.4	9.0	133.1	2.3	169.1	2.2	4.3
No.2	①表	347.7	9.6	400.3	11.9	—	—	169.1	6.8	—
	②Ar ⁺ 5分 エッチング (約50Å)	347.7	14.9	399.7	9.3	133.5	5.5	169.7	1.8	2.5
試料	元素 深さ方向	Si2p		Cl2p		O1s		Fe2p _{3/2}		
		結合値 (ev)	強度 (×100 cps)	結合値 (ev)	強度 (×50 cps)	結合値 (ev)	強度 (×2 Kcps)	結合値 (ev)	強度 (×100 cps)	強度 (×100 cps)
No.1	①表	102.2	3.0	198.9	1.8	532.5	9.9	—	—	—
	②Ar ⁺ 5分 エッチング (約50Å)	102.5	4.8	199.2	3.8	532.1	7.4	—	—	—
No.2	①表	102.5	6.3	198.2	5.3	532.4	9.9	711.4	1.9	—
	②Ar ⁺ 5分 エッチング (約50Å)	102.5	8.9	199.0	9.2	532.3	9.8	711.3	1.9	0.9
試料	元素 深さ方向	Naオージェ		Al2p		Cl1s				
		結合値 (ev)	強度 (×200 cps)	結合値 (ev)	強度 (×100 cps)	結合値 (ev)	強度 (×100 cps)	結合値 (2 Kcps)	強度	
No.1	①表	264.4	7.2	74.2	3.15	—	—	16.9		
	②Ar ⁺ 5分 エッチング (約50Å)	264.1	6.0	74.5	20.0	71.4	7.0	15.2		
No.2	①表	264.3	8.4	74.2	8.7	—	—	14.4		
	②Ar ⁺ 5分 エッチング (約50Å)	264.1	10.9	74.2	18.6	—	—	14.5		

いることが判る。

4. 検討

本事例では、アルミニウムの耐食性の根源である酸化皮膜の安定性を損うといわれる鉄イオンやさらには微量の銅イオンが検出されていることから、これらのイオンによって不動態皮膜が破壊されたと考えられる。

そして水中の鉄イオン等がアルミとの置換反応によって析出したり、構造的にポーラスなアルマイト皮膜面に吸着されたと考えることもできる。表面に析出した鉄と素地アルミの間には、電池の形成がなされ、アルミの局部的な溶解が促進されると共に、鉄の濃縮が行われたと思われる。他方この反応の過程で、鉄の酸化がおこなわれ、 Fe_2O_3 の生成がはかられたと考えられる。

5. あとがき

通常の用水環境では、ほとんどの場合微量の鉄分が含有されていると思われるが、何故本事例の0.2～0.3 PPM程度の鉄イオン含有量で、短時日のうちにこのように激しい変色が生じたのかについては、決定的な論拠がないので、これらの濃縮現象を促進させる成分が他になかったかを検討するため、予想されるアニオン、カチオン両種ともに調査を試みたが、これといった成分は確認できなかった。

ほとんどの化学反応が、全ての濃度で進行するものでなく、ある程度の濃度依存性があることを考え併せると、極端に高濃度とはいえない本事例程度の濃度であっても、鉄イオンによる腐食反応促進と結論してよいのではと考えられる。

7. 鋼構造物の塗替周期予測の検討

— 技術相談事例 —

出雲 茂人

1. はじめに

大型鋼構造物の表面処理は、塗装によって実施されるケースが多く、防錆(防食)および美観の問題を含めて、塗膜の耐久性はその構築物の固定経費の大きな要素の一つとなる。

特に本県下のように海岸線が長く離島の多い所では、いたる所で海塩粒子(風送塩)の影響を受け、更に桜島の降灰の影響を受ける所では、塗膜の耐久性の低下をきたし部材の腐食を促進することが考えられる。

腐食を防止し構造物本来の寿命を保持させ、かつ美観を保つためには、経済的な塗替周期を採用することが必要となる。

今般塗替周期予測について相談があったので、その手順等についてまとめてみた。

2. 建設位置 構造規模

位置 鹿児島市南部臨海工業地帯2号用地
構造 鋼管平家建スレート葺

規模 25m(W)×128.4m(L)の建屋、4棟

3. 鋼材の塗装仕様

当該建屋建設に用いられている鋼管等の下地処理(前処理)および塗装仕様は、下記のとおりである。

①下地処理(前処理)=サンダ、ワイヤブラシ掛け

②塗装

	塗料規格	塗回数	塗膜厚
下塗り	JIS K 5625(2)	2	60～80 μ
上塗り	JIS K 5516(2)	2	60～80 μ

4. 塗膜厚の測定

簡易膜厚計(Kett, ベーシック Model LM-5)を用いて、当該建屋の第1棟から第4棟まで、主柱3本ずつ、それぞれ3点、膜厚を実測した結果、塗膜厚の最低は120 μ 、最高は270 μ であった。

塗装方法が刷毛塗であったことを考慮しても、このバラツキは大きすぎるようであるが、各棟間