高温高圧水中のアルミニウムとその合金の耐食性

第2報 各種添加元素の影響

中村雄造* 杉野 智* 西坂 基*

Corrosion resistance of aluminium and its alloys in high temperature water. (UDC 669.715:620.193.5)

(2nd Report) Influence of the addition of various elements

NAKAMURA Yuzo* SUGINO Satoshi* NISHIZAKA Motoi*

(1) Alloys of 99.9% aluminium with Be, Zn, Cd, Zr, Sb, Bi, Mn, Ni, Co, etc., (2) 99.9%, 99.5% and 99.2% aluminium with Ni, (3) 2S-1%Ni with Fe, and Mn, and (4) 99.99% aluminium with 0.1~1% Cu were immersed in water at 250°C and the corrosion resistance of these aluminium alloy sheets was investigated. The results were as follows:

- 1) Addition of the element with high magnetic power such as Ni, Co, Fe, or Mn to 99.99% aluminium improves the corrosion resistant property; Ni being the most effective.
- 2) Addition of Ni also improves the corrosion resistant property of 99.9% aluminium, 99.5% aluminium, and 2S.
- 3) Addition of Ni (1%) and Fe (1.2%) to 2S is more effective than that of Ni (1%) and Mn (1.2%).
- 4) Addition of Cu results in the occurrence of pitting corrosion.
- 5) By means of electron diffraction method and Debye-Scherrer method. it is found that the oxide of 99.998% aluminium formed in 150°, 200°, and 250° boiling water contains γ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Boemite).

(Received June 11, 1957.)

1. 緒 言

第1報において99.998~99.2%の各種の純度のアルミ板および3S, 43S(但芯材は3S) Modified 63S 99.99% アルミニウム+0.8% Mg, 99.99% アルミニウム+2%Mg, 2S+1.5%Si等の合金板について100°, 150°, 250°Cの高温水中で腐食試験を行い、その結果アルミ板では純度の低いもの程耐食性がよく、又これらの合金の内では3Sが最もよい性能を示した。更にFe, Siの影響についてはFeの方がより効果的であることが確認された。

今回は、(1) Be, Zn, Cd, Zr, Sn, Sb, Bi, Mn, Co, Ni等を99.99%アルミニウムに添加した板材についていずれの元素が最も有効であるかを検討し、又(2)従来の研究²⁾でNiの

Table 1. Chemical analysis of the specimens.

Specimens	Composition (%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Cr	
99.9% aluminium Al-Ni	0.036	0.042	0.001	—	—	—	0.61	—	
"	0.031	0.038	0.001	—	—	—	1.07	—	
"	0.040	0.042	0.001	—	—	—	2.01	—	
99.5% aluminium-Ni	0.13	0.33	Tr	Tr	Tr	Tr	0.60	—	
"	0.12	0.31	Tr	Tr	Tr	Tr	1.05	—	
"	0.12	0.27	Tr	Tr	Tr	Tr	2.55	—	
99.2% aluminium-Ni	0.14	0.48	0.01	Tr	Tr	Tr	0.52	—	
"	0.17	0.45	0.01	Tr	Tr	Tr	1.10	—	
"	0.15	0.46	0.01	Tr	Tr	Tr	2.07	—	
18 S	0.88	0.92	4.01	0.22	0.68	0.25	0.25	0.12	
2 S	0.14	0.49	0.01	Tr	Tr	Tr	0	—	
2 S-Ni	0.18	0.48	0.01	0.01	Tr	Tr	1.15	—	
2 S-Ni-Fe	0.14	1.22	0.01	0.01	Tr	0.02	1.09	—	
"	0.16	2.18	0.01	0.01	Tr	0.02	1.19	—	
2 S-Ni-Mn	0.14	0.45	0.01	0.88	Tr	Tr	1.11	—	
"	0.14	0.45	0.01	0.66	Tr	Tr	1.00	—	
99.99%aluminium-0.5%Mn	0.002	0.003	Tr	0.51	—	—	—	—	
99.99%aluminium- 1 % Mn	0.002	0.002	Tr	0.99	—	—	—	—	
99.99%aluminium-Cu 1	0.002	0.001	0.010	—	—	—	—	—	
" 2	0.002	0.001	0.054	—	—	—	—	—	
" 3	0.002	0.001	0.119	—	—	—	—	—	
" 4	0.002	0.001	0.570	—	—	—	—	—	
" 5	0.002	0.001	1.080	—	—	—	—	—	

* 東洋アルミニウム. K. K

Tōyō Aluminium Co., Ltd.

添加は有効とされているので、これに対しどの程度の純度のアルミニウムに添加したら最もよいかを知る為に、99.9%アルミニウム、99.5%アルミニウム、2S等にNiを添加した板材について試験し18S、2S等とも比較した。更に(2)2S-1%NiにFe、Mnを添加して一層の耐食性の向上ができるか否かを検討した。次に(4)Cu添加材も折々供試されているので一応99.99%アルミニウムに0.1~1%添加して試験した。尚(5)前回試験した最高純度の99.998%アルミニウムの150°、200°250°Cの高温水腐食で生じた酸化物を電子回折およびX線で検討した。

2. 試料および試験方法

上記(1)の試料は高アルミナのタンマン管で500gの99.99%アルミニウムを熔解し、Zn, Cd, Sn, Sb, Biは直接1%配合した。Mn, Co, Zr, Be, Ni等は中間合金を配合した。(2)の試料はNi中間合金を用いてNi0.5, 1および2%添加した。又(3)の試料はFe, Mnいずれも中間合金を用いて2S+1%Ni-1.2%Fe, 2S+1%Ni-1.2%Mnの4種類の配合を行つた。これらの熔湯は15φ×200

Photo. 1 Appearance of the specimens corroded in distilled water at 250°C for 1.5 hrs (99.99% purity aluminium plus Zn, Cd, Sn, Sb, Bi, Mn, Co, and 2S)

mmの金型に鑄造して表面を旋削して調質加熱後0.6mm板に圧延した。(4)の試料は1kg(30mm厚)スラブにCu0.01, 0.05, 0.1, 0.5, および1%を添加して1mm面削、調質加熱、冷延して6mmとし、中間焼鈍後、冷延して0.6mmの板にした。なお以上の分析値をTable 1に示す。

これらの板は15×70mmに切断し前回と同様な方法でオートクレーブ(750cc)中の250°C(一部は300°C)の蒸溜中で煮沸した。ただし試片群の組立はできるだけ

Photo. 2 Micrographs of the specimen sections corroded in distilled water at 250°C for 1.5 hrs. (99.9% purity aluminium plus-Zn, Sn, Sb, Mn, Co, 2S)

Photo. 3 Appearance of the specimens corroded in distilled water at 250°C for 5 or 7 hrs. (99.99% purity aluminium plus -Be, Zr, Co)

Photo. 4 Micrographs of the specimen sections corroded in distilled water at 250°C for 5 or 7 hrs. (99.99% purity aluminium plus -Be, Zr, Co, Ni)

PHの上昇を防ぐためにガラス棒をやめて2Sの約3mm巾のBandを用いた。そして煮沸試験後試片の外観、重量変化および断面のマイクロ写真等により耐食性の良否を検討した。

3. 試験結果

3.1 各種の添加元素の影響

250°×1hr 30min 煮沸後の試片の外観および断面マイクロ写真を示すとそれぞれ **Photo. 13, Photo. 24** のようである。これを一括表示すると **Table 2** に示す通りである。

今回の試験結果と Si, Mg を添加したものについての前回の試験結果ならびに後記の Cu 添加材のそれとを綜

Photo. 5 Appearance of the specimens corroded in distilled water at 250°C for (Al-Ni alloys)

合的に見ると、低融点の元素 Zn, Cd, Sn, Sb, Bi 等は余り効果なく、高融点のものが有効のようである。ただし Zr の効果がほとんどないのは添加量がやや少かつたためと思われるので再検したい。

これらの試験では結局 2S よりよい性能を示すものは Ni 入と Co 入である。ただし Co は熱中性子吸収断面積が大きく誘導放射能も大きいので原子炉材としては不適であるが、ともかく高温水用としてはよい。そして Mn 入は表面は 2S より黒変しているが、ミクロ的には 2S よりよい。前回の試験でも 3S がよい結果を示したが、確かに Mn 添加も有効である。以上の諸点を総合してみると高温水に対する耐食性は Ni が最もよく Fe, Si, Mn がこれにつぐことになる。

Photo. 6 Micrographs of specimen sections corroded in distilled water at 250°C for 5 hrs. (Al-Ni Alloys)

Photo. 7 Appearance of specimens corroded in distilled water at 250°C 6hrs. (2S+1% Ni-Fe, Mn)

Photo. 8 Micrographs of the specimen sections corroded in distilled water at 250°C for 6hrs. (2S+1%Ni-Fe, Mn)

Table 2 Result of corrosion test of the super purity aluminium alloy sheets with various elements, in distilled water at elevated temperature. (250°)

Added element (99.99%Al base)			Appearance	Dimensional change	Microscopic test results on section	Order of corro- sion resistivity
[1st test.....(Boiling time.....1.5hrs.)]						
1	Zn	(1%)	gray	severely expanded	Corrosion proceeds along gra- in boundary into deep layer.	4
2	Cd	(")	disintegrated	none	—	5
3	Sn	(")	black	none	Similar to No.1	3
4	Sb	(")	whitish gray	severely expanded	Corrosion proceeds not so deeply	4
5	Bi	(")	disintegrated	none		5
6	Mn	(0.5%)	whitish gray	none	} Corrosion occurs in surface layer	2'
7	Mn	(1%)	gray	none		2
8	Co	(")	slightly tarnished	none	Sound	1
9	Ni	(")	slightly tarnished	none	Sound	1
10	2S		white	none	Corroded to shallow layer	1'
[2nd test.....(Boiling time...Be, Co...7 hrs, Zr...5 hrs)]						
11	Be		whitish gray cracked	fairly expanded	Corrosion proceeds along gra- in boundary into deep layer.	i
12	Zr		white cracked	fairly expanded	Corrosion proceeds along gra- in boundary into deep layer,	ii
13	Co		white tin oxide	none	Slightly exfoliated	iii

Table 3 Result of corrosion test in distilled water at elevated temperature (250×5 hr)

Specimen		Appearance	Dimensional change	Microscopic test results on section	Weight change (g/cm ² /hr)
Al base	Ni				
99.9%	0.5%	White gray	none	sound	+0.0091
"	1	"	"	"	+0.0107
"	2	"	"	"	+0.0105
99.5	0.5	"	"	"	+0.0091
"	1	"	"	"	+0.0090
"	2	"	"	"	+0.0129
99.2	0.5	"	"	"	+0.0101
"	1	"	"	"	+0.0096
"	2	"	"	"	+0.0094
68S	"	"	"	"	+0.0368
2 S	"	milky white	"	Corrosion proceed not so deeply	+0.0443

The test was continued further to 5 hrs, but no change was found in the appearances of specimens nor in microscopic observation.

Fig. 1 Influence of iron and manganese on the corrosion resistance of 2S+1% Ni Alloy in distilled water at elevated temperature. (250°×6hrs+300°×3hrs)

Photo. 9 Appearance of the specimens corroded in distilled water at 250°C for 7 hrs (99.99% purity aluminium plus-Cu)

Photo. 10 Micrographs of the specimen sections corroded in distilled water at 250°C for 7 hrs (99.99% purity aluminium plus-Cu)

3.2 Ni 添加材

99.9%アルミニウム、99.5%アルミニウム、2SにNi0.5, 1, および 2% を添加した軟化材 (350×1 hr) の 250°×5hr 高温水中腐食後の外観を **Photo. 5** にその断面ミ

Table 4 Identification of the surface layer or oxide powder formed on 99.998% Al corroded in distilled water at 150, 200 and 250°C electron diffraction or Debye-Scherrer method.

(i) 150° (Electron diffraction method)

d (Measured)	d of Boehmite*
2.40 Å	2.35 Å
1.90	1.85
1.67	1.66
1.46	1.45

(ii) 200° and 250° (Debye-Scherrer method)

d (Measured)	d of Boehmite*
3.14 Å	3.17 Å
2.32	2.35
1.84	1.85
1.76	1.76
1.66	1.66
1.44	1.45

* after Hand book of chemistry, published by the Japan Institute of Chemistry. p. 733 (1955)

Photo. 11 Electron diffraction pattern of oxide layer on the 99.998% Al sheet, corroded for 5 hrs in distilled water at 150°C

クロ写真を **Photo. 8** に示す。又腐食による重量変化を **Table 3** に示す。すなわち表面は薄く酸化物の粉がふりかかったような状態で簡単にぬぐいとられる。この酸化物の色は Ni が多い程、又 Base のアルミニウム純度の低いほどわずかながら黒味をおびているが各試片相互では大差は認められない。又断面のミクロ写真を見るとアルミニウムの Base による差、Ni 量の差による耐食性の優劣は現われてない。これに対して標準の 18S はほぼこれらと同等であるが、2S は表面はよいが、内層約 0.17

Photo. 12 Debye-Scherrer photographs of the powder, formed on 99.998% Al specimens, corroded for 5 hrs in distilled water at 250° (B) and 200° (C)
Target.....Fe, Voltage.....30KV, Current.....2mA, Exposure time.....8 hrs,
Diameter of camera.....70mm

mm の深さまで侵されている。さらに 5hr の腐食を行つたがそれ以上あまり変化は起らなかった。

3.3 2S+1%Ni にさらに MnFe を加えた場合

2S+1%Ni にさらに Mn 或は Fe を 1, および 2% 添加した板材について試験し、250°×6hr, さらに 300°×2 hr, 30 min の腐食の結果、試片は **Photo. 7** に示すような外観を呈し、板の断面は **Photo. 8** のようになった。そして腐食後の重量変化は **Fig. 1** に示す通りである。すなわち 2S はかなり深層迄侵されている。2S+1%Ni はミクロ写真では他のものと相違は認められない程度だが、腐食重量変化を見るとよくない。結局これらの内では、2S+1%Ni-2%Fe のものが最良である。

3.4 Cu 添加の影響

99.99% アルミニウムに Cu 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, および 1% を添加したものを 250°×7 hrs 腐食試験した結果の外観および断面ミクロ写真をそれぞれ **Photo. 9**～**10** に示す。すなわち Cu 0.01% および 0.05% 添加のものは完全に酸化崩壊している。0.1% 添加では原型を止めるが崩壊寸前である。0.5% および 1% のものは表面が灰色に酸化し点食がいちじるしい。

3.5 腐食生成物の電子回折および X 線による検討

前報にて使用した 150×5hrs 煮沸腐食試片の内最高純度 99.998% アルミニウム の表面酸化皮膜を電子回折法で (**Photo. 12**) 又 200°×5hr, 250×5hr 高温 水中で煮沸した場合の崩壊粉末試料を Debye-Scherrer 法 (**Photo. 13**) でそれぞれ格子面間距離を求め、これより酸化物を検討したがいずれも $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Boemite) である。(Table 4)

4. 総 括

アルミニウムで高温高压水に対する耐食性の優秀なものを得るためにまず 99.99% アルミニウム に Be, Zn, Cd, Zr, Sn, Sb, Bi, Mn, Ni, Co, 等を 1% 加えたもの、99.9%, 99.5%, 99.2% のアルミニウムに Ni 0.5, 1, 2% を加えたもの、さらに 2S+1%Ni に Fe, Mn をおのおの 1, 2% 加えたもの、99.99% アルミニウムに Cu 0.01~1% 加えたものにつき 250°C (一部 300°C) の高温水中での煮沸腐食試験を行い、次のような結果が得られた。

1) Zn, Cd, Sn, Sb, 等の低熔融点の元素はあまり効果はない。これに対して高熔融点の元素は概して有効のもの (Mn, Co, Ni) が多い。

2) Ni を添加する base としては本試験条件では、99.5%, 99.5%, および 99.2% アルミニウムいずれでも大差なく、又 Ni 量も 0.5, 1, 2% で耐食性に大差はない。

3) 2S+1%Ni に Mn, Fe を添加したときはさらに耐食性が向上するが 2S+1%Ni-2%Fe が最もよい。

4) 99.99% アルミニウム-Cu では点食をおこす。

5) 99.998% アルミニウム の 150°, 200°, および 250°C の高温水中での腐食でできた酸化物は電子回折および Debye-Scherrer 法によれば $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Boemite) である。

尚電子回折写真は京大理学部京谷氏、X 線写真は京大化研小山氏の御好意によるものでここに深謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 中村、杉野 本誌 7(1957) No. 22, Jan. p. 15.
- 2) J. E. Draley & W. E. Ruther, A/Conf. 8/p/535 USA, 30, June 1955