従つて迅速 H_2S 瓦斯使用による實驗にあつては、 H_2SO_4 medium を用ゆるを薦め、 HCl medium を應用するは不得策なる事を指摘した。

7) 鐵鋼分析の實際を窺つて見たる結果、 H_2SO_4 0.2 ~ 0.5N を好適とし、 HCl medium は應用困難なる事を知

つた。

8) 和硫-酸性化に依る場合は酸性 medium 直接處理の場合と異り、安全應用酸度の範圍は實に 0.01 ~ 6N (又は以上) にわたり誠に廣汎である事を確めた。

高純度 Al の性質に及ぼす微量添加元素の響影

森 永 卓 弼*

Takuity Morinaga: Effect of various Elements on the Properties of Aluminium-Raffine.

Adding a small amount of the following each element, Ag, Bi, Co, Cu, Fe, Mg, Mo, Mn, Pb, Si, Sn, Ti, W or Zn, to the aluminium-raffine, the mechanical and electrical properties as well as the corrosibility of the alloys have been studied. The results obtained may be summarized as follows:—

The addition of Cu, Mg, Si, Fe and Ti increases the tensile strength of the aluminium more markedly than the effect of the other elements. The elongation of the aluminium decreases generally as the amount of added metals increases, with an exception of the addition of Bi and Co, which improves the said property. The elements which markedly decrease the electrical conductivity of the aluminium, were found to be Mn, Ti, Mo and W. The effect of the addition of Fe, Ag, Cu, Si, and Zn is not notable. While Pb, Bi, Sn and Mn improve the corrosibility of the aluminium, the addition of Ag, Zn, Cu, Ti and Fe gives deleterious effect.

(Received October 10, 1939)

I 緒 言

1900 年に William Hoops が熔融した陽極及陰極を使用して不純 Al の電解精鍊の可能なことに着目して以來、Hall, Tucker 及び Hulin 等の研究があつて、電解槽、電解浴等々に種々の改良が加へられ、今日では低い作業温度で極めて高純度の Al が製造される様になつて來た。著者の實驗に供した Al は佛國製のもので、品位は 99.997 % と稱せられる。かかる高純度 Al 地金の性能に就ては、R. Gadeau⁽¹⁾, J. Calvet⁽²⁾, 堀氏⁽³⁾, 原田氏⁽⁴⁾ 及び W. Feldmann⁽⁵⁾ 等の研究がある。G. G. Gauthier⁽⁶⁾ は 99.997 % 純度の Al に少量の第 2 元素を添加して電氣傳導度に及ぼす影響を調べた。

その後 A. v. Zeerleder 及び E. Zurburg⁽⁷⁾ 等は高純度の Al に Fe, Si, Mg, Cu, Zn 及び Mn 等を 0 ~ 1 % 範圍に添加して機械的性質並に耐蝕性をかなり詳細に研究してゐるが、著者はさらに系統的に 99.997 % 純度の Al

の機械的、電氣的性質並に耐蝕性に及ぼす Ag, Bi, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Si, Sn, Ti, W 及び Zn 等の影響を調べた。

II 實驗方法

(1) 試料の調製

使用した Al 地金は佛國製 99.997 % 純度のもので、添加金屬は豫め適當な母合金を作り、所要成分に稀釋した。各種母合金の分析結果は Table 1 に示す如くである。

Table 1 Results of the Chemical Analysis of the Hardner.

Hardner	Composition %
Al-Ag	4.79
Al-Bi	3.21
Al-Co	7.09
Al-Cu	5.11
Al-Fe	1.85
Al-Mg	5.13
Al-Mn	5.29
Al-Mo	4.13
Al-Pb	6.73
Al-Si	3.67
Al-Ti	0.79
Al-W	3.62
Al-Zn	5.52

尚母合金調製上添加金屬中の不純物が考慮されるので Mn 及び Ti 等は、これ等の鹽化物或は酸化物に依つた、重金屬を添加する場合には、湯の温度を 1,000° 附近に保持し、熔劑で湯の表面を被覆し充分攪拌後金型に鑄造して母合金を得た。試料の熔解には電氣爐を使用し、黒坩堝にはアランダムセメントを塗布して常に 200g を熔解した。

壓延用試料の鑄造には 65 × 40 × 20 mm の金型を用ひ、これを 100° に豫熱して約 700 ~ 720° より鑄造した。鑄

* 滿洲輕金屬製造株式會社研究部。

(1) R. Gadeau, Rev. Met., **11** (1935), 32

(2) J. Calvet, Compt. rend., **200** (1935)

(3) 堀, 住友金屬工業, 研究報告, **8** (1936), 797

(4) 原田, 水曜會誌, **3** (1937), 169

(5) W. Feldmann, Aluminium, **20** (1938), 73

(6) G. G. Gauthier, J. Ins. Met., **59** (1936), 375

(7) A. v. Zeerleder, E. Zurburg, Aluminium, **6** (1936), 365

造温度並に金型温度の決定は別項の豫備実験の結果を採用したのである。この鑄造材に就て硬度を測定し、これを 450° に 2hrs 加熱後空中放冷を行ひ、中間加熱を行はず冷間壓延のみで厚さ 1mm の板にした。壓延中に認められる事實は、凡ての試料を通じて非常に良好な壓延性を有することである。かくして得た壓延材に就ては機械的性質及び耐蝕性等を調べた。電気傳導度測定用試料は徑 15mm、長さ 15mm、の丸棒に鑄造した。このものを 300° に 1hr 保持後空中放冷して徑 6mm 迄溝付ロールで壓延し、さらにダイズを通して徑 2.4mm の線に引き電気傳導度を測定した。

(2) 鑄造温度と鑄型温度の決定

豫備実験として Al の壓延材の機械的性質に及ぼす鑄造温度と鑄型温度の影響を調べた。この実験に使用した Al 地金の純度は 99.7% で、Si 0.17%, Fe 0.13% を含む。Table 2 は種々の温度で鑄造したスラップを全く同

Table 2 Effect of the Casting Temperature on the Mechanical Properties of Aluminium.
(Temperature of Mould: 100°)

Casting Temperature °C	Tensile Strength Kg/mm ²	Elongation %
700	15.4	5.5
720	14.9	5.7
750	14.3	5.8
775	11.1	5.0
800	14.1	5.0

Table 3 Effect of the Temperature of Mould on the Mechanical Properties of Aluminium.
(Casting Temperature: 720°)

Temperature of Mould °C	Tensile Strength kg/mm ²	Elongation %
room temperature	15.3	5.0
50	15.1	5.4
100	14.8	5.5
150	14.5	5.6
200	14.4	5.5
250	14.4	5.5

一條件のもとに厚さ 1mm の板に製して機械試験を行つた結果である。鑄造温度が低い程、抗張力は大となるが伸は 720° ~ 750° の範囲で大きい。750° 以上になると勿論機械的性質は低下する。Table 3 は鑄造温度を一定にして鑄型の温度を種々に變化した場合で、スラップは先の場合と同様に處理して機械的性質を決定した。抗張力及び伸から考へて鑄造温度は 700° ~ 720°、鑄型の温度は 100° 附近が良好の様に想はれる。従つて本実験に使用した鑄造には上記の條件を採用した。

(3) 試料の分析

添加元素が微量であるため、分析は非常に慎重に行はなければならぬ。分析方法は Aluminum Company of America の撰定した方法に依つた。分析結果の正確を期するために 2, 3 の試料に対しては、A, B 兩人に獨立して分析を行はしめたが大體に於て良く一致した。Table 4 にはこの 2, 3 の例を示す。実験に供した總て

Table 4 Some Examples of the Results of the Chemical Analysis of the Specimens.

Kind of Specimens	Added Metal %		Kind of Specimens	Added Metal %	
	A	B		A	B
Al-Fe	0.014	0.014	Al-Bi	0.008	0.015
	0.037	0.040		0.024	0.028
	0.056	0.055		0.055	0.041
	0.078	0.068		0.066	0.093
Al-Mn	0.009	0.002	Al-Pb	0.008	0.007
	0.026	0.020		0.033	0.021
	0.040	0.040		0.048	0.039
	0.057	0.049		0.070	0.060
Al-Zn	0.012	0.007	Al-Mo	0.011	0.009
	0.025	0.024		0.031	0.025
	0.049	0.056		0.052	0.042
	0.068	0.061		0.070	0.063
Al-Co	0.006	0.008	Al-Ag	0.011	0.008
	0.018	0.025		0.027	0.021
	0.036	0.041		0.053	0.040
	0.054	0.059		0.075	0.059

Table 5. Results of the Chemical Analysis of the Specimens.

Kind of specimens	Composition %	Kind of specimens	Composition %
Ag 1	0.010	Mn 1	0.006
2	0.024	2	0.023
3	0.047	3	0.038
4	0.067	4	0.053
Bi 1	0.012	Mo 1	0.010
2	0.026	2	0.028
3	0.048	3	0.047
4	0.068	4	0.067
Co 1	0.007	Pb 1	0.008
2	0.022	2	0.027
3	0.039	3	0.045
4	0.057	4	0.065
Cu 1	0.009	Si 1	0.016
2	0.022	2	0.044
3	0.046	3	0.074
4	0.099	4	0.078
Fe 1	0.014	Sn 1	0.021
2	0.039	2	0.042
3	0.056	3	0.078
4	0.073	4	0.098
Mg 1	0.049	Ti 1	0.007
2	0.071	2	0.022
3	0.092	3	0.056
4	0.114	4	0.007
W 1	0.007	Zn 1	0.010
2	0.025	2	0.025
3	0.038	3	0.052
4	0.061	4	0.065

の試料の分析結果は Table 5 の通りである。

(4) 抗張力試験

抗張力試験には 10t アムスラー型試験機を使用し、試験片の形状は日本標準規格第 5 號の非鐵合金板に對する寸法に依つた。出来るだけ一定速度を以つて荷重を加へる様に注意し、同一試料 2 本の試験結果の平

均値を採つて實驗結果とした。

(5) 電気傳導度の測定

電気傳導度は Leeds & Northrup 型の電位差計に依り、一定電流を流して 2 點間の電位差を測定するのであ

る。線材試料の温度を均一にする目的を以つて Photo.

1 に示す如き銅製の圓筒に入れ、更に容器全體を恒温槽に入れて測定した。試料の出し入れは左右の鉗付を除去して行ふ。水の浸入を防ぐため容器は水密にしてある。温度係数の測定には水槽の温度を變化してこの時の試料の電気抵抗を求め、次式から計算した。

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t)$$

R_t : t° に於ける電気抵抗

R_0 : 0° に於ける電気抵抗

α : 温度係數

(6) 腐蝕試験

腐蝕試験は結果を迅速に求めるため特別の方法に依つた。即ち試料を 10% NaOH 溶液 500cc 中に浸漬した場合に試料の表面から 50cc の H_2 を發生するに要する時間を測定し、1hr に表面積 1cm^2 より發生する H_2 量に換算して腐蝕率を定めた。腐蝕試験装置を Photo. 2 に示す。左方の硝子製圓管は目盛管で H_2 の發生量に依る液量の變化を測定する。

右方の硝子管は試料を入れる圓筒管である。試料は磨研紙 03 迄で各面を研磨し、寸法測定後ベンゾール及びアルコールで洗滌乾燥して實驗に供した。液温は 20° とし、腐蝕率は次式から求めた。

$$R = V/TA$$

R : 瓦斯發生量 cc

T : 時間 hr

A : 表面積 cm^2

Photo. 1 Housing of the Holder of Specimens for the Determination of Electrical Conductivity.

Photo. 2 Apparatus for Corrosion Test.

III 實驗結果

板材の機械試験結果を總轄して Fig. 1~2 に示した。

但しブリネル硬度は金型鑄造材に就て測定したものである。Fe, Mn, Si 及び Ti 等は硬度を増加するが、その他の元素は著しい影響を與へない。抗張力を増加せしめる元素は Cu, Mg, Si 及び Ti 等で、Ag, Co, Mn, W, Zn, Sn, Pb 及び Mo 等は著しい影響を與へない。Fe, Mo, W 及び Mn 等の添加に依つても抗張力はあまり増さない。伸は略々抗張力に逆比例するが Fe は添加量が増すと著しく伸を害した。Bi, Pb, Zn 及び Sn 等の添加は抗張力

Fig. 1 Effect of the Addition of a small Amount of Metals on the Mechanical Properties of Raffine. (As Rolled)

Fig. 2 Effect of the Addition of a small Amount of Metals on the Mechanical Properties of Raffine. (As Rolled)

及び伸に著しい影響を與へないことが判る。Al と廣い範圍に固容體を作るものには、Cu, Zn 及び Mg 等があるが、Zn の影響は著しくなく、Cu 及び Mg の影響は顯著である。僅かではあるが溶解度のあるものは Si, Ag 及び Mn 等であるが Ag 及び Mn は添加量に依り殆んど抗張力を變化しない。Si は抗張力を増すと共に伸が著しく害せられた。Co, Mo 及び W 等も著しい影響を與へない。伸を減少せしめるものは Mg, Fe, Ti 及び Si 等であつた。

上記の板材を焼鈍した場合の機械試験の結果を Fig. 3~4 に示す。焼鈍に依り抗張力の低下しないものは Ti

Fig. 3 Effect of the Addition of a small Amount of Metals on the Mechanical Properties of Raffine. (As Annealed)

Fig. 4 Effect of the Addition of a small Amount of Metals on the Mechanical Properties of Raffine. (As Annealed)

Photo. 3 Test Pieces after Tension Test.

(Above: Rolled Condition)
(Below: Annealed Condition)

及び Fe 等を含むものである。伸は著しく増加する。概して焼鈍材は引張り試験中に伸が増大するのが認められる。Photo. 3 は硬材と焼鈍材との引張り試験後の試験片を示す

下方の焼鈍材は破壊應力に達すると伸のみが増し、その間試験片上に多数のひ線が現はれた後破断する。この現象は普通品位の Al 板の焼鈍材にも多少認められるが、高品位の Al 程顕著でない。

(2) 電気的性質

著者はかつて Al 地金 (99.83%) に 13 種の金属元素を 0~1% の範囲にわたって添加し、これ等の比抵抗を測定した結果を發表した。⁽¹⁰⁾ 本実験ではさらに高純度の Al に種々の金属元素を添加して影響を調べたのである。実験結果を Fig. 5 に示す 電気伝導度を害するものは

Fig. 5 Effect of the Addition of a small Amount of Metals on the Electrical Conductivity of Raffine. (As Annealed State)

Mn, Ti, Mo 及び W 等である。Fe, Ag, Cu, Si 及び Zn 等も電気伝導度を害するが前記のもの程著しくない。各種金属元素の添加に依り電気伝導度の降下する程度は従来の測定結果と良く一致した。⁽⁶⁾⁽¹¹⁾ 但し Co 及び Mg は本実験の組成範囲では著しい影響を與へない。各温度に於ける Raffine の比抵抗と温度係数を總轄すると Table 6 の如くなる。これ等の結果は大體に堀氏⁽³⁾の測定値と一致する。

Table 6 Specific Electric Resistance of Raffine at Various Temperature.

Temperature	Specific Electric Resistance $\mu\Omega/\text{cm}^3$						Temperature Coefficient
	0°	5°	10°	20°	25°	30°	
	2.450	2.508	2.623	2.681	2.739	2.797	4.72×10^{-3}

Table 7 には添加元素の温度係数に及ぼす影響を總轄した。

次に Wiedmann-Franz の式から熱伝導度を求めて見た。ローレンツ恒数を $2.23 \times 10^{-3} \text{ watt}\Omega/\text{deg}^2$ として 0° に

(8) 森永、鐵と鋼, 12 (1938), 1100.

(9) 松田、堀、住友金屬工業, 研究報告, 7 (1936), 609

Table 7 Effect of the Addition of a Small Amount of Metals on the Temperature Coefficient of Raffine.

Kind of Specimens	Composition %	Temperature Coefficient $\times 10^{-3}$	Kind of Specimens	Composition %	Temperature Coefficient $\times 10^{-3}$
Ag 1	0.010	4.71	Si 1	0.016	4.70
2	0.027	4.68	2	0.044	4.69
3	0.047	4.64	3	0.074	4.65
4	0.067	4.59	4	0.078	—
Bi 1	0.012	4.69	Sn 1	0.021	4.71
2	0.026	4.64	2	0.042	4.73
3	0.048	4.62	3	0.078	7.71
4	0.065	4.55	4	0.098	4.71
Cu 1	0.009	—	Ti 1	0.007	4.69
2	0.022	4.70	2	0.022	4.55
3	0.046	4.69	3	0.056	4.42
4	0.069	4.69	4	0.079	4.35
Fe 1	0.014	4.70	W 1	0.007	4.70
2	0.039	4.69	2	0.025	4.73
3	0.056	4.67	3	0.038	—
4	0.073	4.66	4	0.061	4.61
Mn 1	0.006	4.64	Zn 1	0.010	4.72
2	0.023	4.68	2	0.025	4.55
3	0.038	4.71	3	0.052	4.56
4	0.053	4.53	4	0.065	4.61
Mo 1	0.010	4.72			
2	0.028	4.72			
3	0.047	4.47			
4	0.067	—			

於ける Raffine の熱傳導度は 0.595 となり、從來の普通品位の Al に對する測定値に比して、幾分高い値を得た。

(3) 耐 蝕 性

Fig. 6 Effect of the Addition of a small Amount of Metals on the Corrosibility of Raffine. (As Rolled)

實驗結果を Fig. 6 に示す。

耐蝕性を著しく害するものは Ag, Zn, Cu, Ti 及び Fe 等である。A. v. Zeerleder 及び E. Zurbrugg⁽⁷⁾ 等の報告に依れば Mg の添加に依り Raffine の耐蝕性を増すと云ふ。然しながら Fig. 6 の結果に依れば、Mo, Co, W 及び Mg 等の添加は比較的耐蝕性を害することは少ないけれども改善する効果はない様である。Fe, Cu, Zn 及び Si 等の影響の傾向は Zeerleder 等の結果と良く一致する。Mn のみは耐蝕性を増大する傾向が認められ、Si も本實驗の組成範囲では耐蝕性を害さないことが解る。

IV 總 括

高品位の Al 地金に 14 種類の金屬元素を單獨に添加して、機械的性質、電氣傳導度及び耐蝕性に及ぼす、これ等元素の影響を調べた。實驗結果を要約すれば次の如くである。

(1) 壓延材に於て Al の抗張力を増加せしめるものは Cu, Mg, Si, Fe 及び Ti 等である。Ag, Co, Mn, W, Zn, Sn, Pb 及び Mo 等は著しい影響を與へない。伸は略々抗張力に比例して減少するが、Fe は添加量が増すと著しく伸の低下を示した。Bi 及び Co 等の添加は他の元素に比して伸を害さない特徴がある。焼鈍に依り抗張力の低下しないものは Ti 及び Fe 等を含むものである。伸は著しく増加することが認められた。

(2) 電氣傳導度を著しく害するものは Mn, Ti, Mo 及び W 等である。Fe, Ag, Cu, Si 及び Zn 等も電氣傳導度を害するが、前記のもの程著しくない。溫度係数は添加元素の増加に比例して減少する。

(3) 最も耐蝕性を害するものは Ag, Zn, Cu, Ti 及び Fe 等であつた。Mo, Co, W 及び Mg 等も添加量に比例して、腐蝕率は増加するが著しくない。Pb, Bi, Sn 及び Mn 等は幾分耐蝕性を改善し、Si も亦本實驗の範囲では著しい影響を與へない。

終りに御教示を賜つた内野博士、大日方博士に厚く御禮申し上げます。尙本實驗中に熱心に御援助下さつた高田、長澤、溝口、山田の諸君に感謝の意を表す。