Al 及びその合金の諸性質に及ぼす含有瓦斯の影響 (第2報)*

岩村 霽郎** 鹽田 信雄** 小野崎 長英**

Harerō Iwamura, Nobuo Shiota and Chōei Onozaki: Effects of Gas on the Properties of Aluminium and Its Alloys (2nd Report). In succession to the previous report of the effect of gas on the properties of aluminium and its alloys, the behaviour of gas in aluminium and its alloys has been determined in the present investigation by means of the impact test and corrosion tester. The addition of a small amount of hydrogen has considerable effect on their properties. The volumetric analyses is not carried out. It improves some of the properties of them, but these are comparatively significant when compared with those of the ordinary aluminium and its alloys. The difference of the said properties appears to have some relation to the behaviour of hydrogen atom, which is considered to be in solid solution or to be in compound (AlH) with aluminium and its alloys.

Although a number of investigators have studied the problem of gas in aluminium and its alloys, little attention has previously been given to the authors' view.

(Received June 29, 1949)

I. 緒 言

第1報では⁽¹⁾著者等の作成せる箆型振り試験機により、恒温及び定荷重試験をした結果、Al 及びその合金は含有瓦斯量 (主として水素) の多寡により振り抵抗に著しい差違が認められた。これ等の含有瓦斯の在り方については水素を金属中に含有させるため著者等が採用した方法、即ち溶湯に水蒸気を吹き込む法に據つたのであるが注入した水蒸気については次の五つの場合を考慮に入れた。

- (1) $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}$ (金属中に固溶する)
- (2) $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlH}$ (化学的結合をする)
- (3) H_2O として溶湯外へ逃散する。
- (4) H_2O (氣體又は液体) のまま溶湯中に機械的に介在する。
- (5) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$

特に(4)の場合の如きは注入した水蒸気は氣體又は液体の微小物となつて、金属中に浮遊するか、(5)の場合のように不純物である Al_2O_3 等に懸垂するも水酸化物となつて機械的介在の形をとることが考えられるが、要するに前述のような溶湯から試料を作成して振り試験を行つたのである。その際上述の機械的に介在している H_2O は更に加熱と時間の影響を受けて固溶或いは化学的結合への二段過

程を踏むと推論されるような結果を得ている。そこで今回も以上のようなガスの在り方を考慮に入れて衝撃試験並びに腐蝕試験によつて含有瓦斯の影響を検討した。それ等の結果について更に報告する。

II. 實 験

(1) 實驗材料、實驗方法及びその裝置

材料には Table 1 の分析結果に示す如き Al 及び各種 Al 合金を用い、0.5 及び 15 秒の水蒸気吹き込みを行い試料を作成した。なお所定鑄込温度を保持するため水蒸気吹き

Table 1 Casting Temperature and the Results of the Chemical Analyses of the Specimens.

Kinds of Specimen	Composition %							Casting Temperature °C
	Si	Cu	Mg	Zn	Ni	Fe	Al	
Al	0.08	0.05	—	0.04	—	0.08	99.75	750
Al-Si	4.19	—	—	—	—	—	95.64	750
Al-Cu	0.08	4.83	—	—	—	—	94.97	800
Al-Mg	—	0.05	4.04	—	—	—	95.71	750
Al-Zn	—	—	—	4.33	—	—	95.46	790
Al-Ni	—	—	—	0.04	5.01	—	94.74	820

時の温度は5秒のときは $30 \pm 5^\circ$, 15 秒のときは $50 \pm 5^\circ$ で幾分高めの温度においてそれぞれ行つた。試料は鑄造状態のままを採用したが念のため試料の切込み左右の肉眼組織を HNO_3 10%, HCl 3%, グリセリン 1% の水溶液で検

** 茨城大學工學部金屬工學科

* 昭和24年4月本會東京大會に發表

(1) 岩村, 鹽田, (未發表)。

討し殆んど組織的な差違を認められないことを豫め確認して供試材とした。1個の試料容積は594mm³、約1.5gである。なお試料は、キシロール及びアルコールで洗滌、脱脂を行い試料表面に墨汁と僅かな Al₂O₃ を混合したものを塗布した後、乾燥させて使用した。これは試験後破断状況を些細に観察するために行つたのである。かくて衝撃試験には衝撃硬度試験機を改良したものを用い、常温並に高温における靱脆性の測定を行つた。この場合の高温試験には試料表面に熱電對の先端を接觸させて温度測定を行つたのであるが、供試材内部の眞の温度は表面のそれより3~5°高いことも豫め確認して試験を行つたのである(2)。

耐蝕試験には Fig. 1 に示す如き装置により(3)、NaOH の10%溶液 200 cc 中において、前記の衝撃試験片と同一寸法の試料から20 ccの水素瓦斯を發生するに要する時間を連続的に測定して腐蝕速度を定めた。圖において右方の硝子製圓管は目盛管で、水素の發生量による液の高さの變化を測定する。なお液温は15±2°に保持した。以上の所要時間は約1時間前後であり、次の反應式によつて示される。

Fig. 1 Apparatus for Corrosion Test.

(2) 實驗結果

(i) 常温並に高温衝撃試験 0.5 及び15秒の水蒸氣吹込みを行つた供試材について常温、200°、400° 及び 480° における試験結果は、Fig. 2 (a) 及び (b) に示す如くである。

Fig. 2 (a)

Fig. 2 (b)

Al においては常温では5, 15 及び0秒吹込みの順に衝撃値は高い値を示しているが、吹込まないものは200°から急激な低下が認められるのに反し、吹込試料では温度の上昇と共に衝撃値の緩やかな低下を示している。なお前記試片上の塗着物は常温試験において水蒸氣を吹込まないものは破面に無数の細かい入り線を生じて一様に大きく剥がれるが、15 秒吹込みでは剥がりが少く而も條痕様のものが局在して剥がれる。5 秒吹込みでは大きくかつび割れの如き條痕が屈曲して斷面を横切る。200°においても略々常温と同じ傾向を探るが唯5秒吹込み試料の破面は凸凹が甚しく入り線の不明となることが認められる。400°では吹込まない試料は塗着物が完全に剥離し、入り線が剥落せる兩端を滑らかに横切り、5 秒ではなお大なるひび割れが存在する。15 秒吹込み試料では塗着物が不鮮明に數個所に擴がり且つ入り線は不明瞭である。Al-Cu, Al-Mg 及び Al-Zn 合金の塗着物の剥落状態は大體において Al のそれと類似なことが認められたが、特に Al-Zn 合金においては著しい近似性を示す。Al-Ni 合金の吹込みを行わないものは400°において平滑な鏡面を呈するが、15 秒吹込みにおいては縦横の凹凸を生ずる。Al-Si 合金は何れも完全に破断して剥落の状態は認められない。一般にいつて0.5 及び15 秒吹込みの試料の試験結果を比較するにその衝撃値のみならず入り線の明、不明並に塗着物の剥落状態に顯著な差違が認められる。

(ii) NaOH による腐蝕と含有ガスの關係 ガスを含有せぬ Al 及びその合金においても NaOH 溶液の腐蝕試験で必然的に水素ガスの發生を伴ふのであるが、その間における腐蝕速度には Fig. 3 に示す如く顯著な差異が認められる。特に Al については5, 0 及び15 秒吹込みの順に腐蝕速度を増加し、Al-Cu 合金にも僅かではあるがこの傾向が認められる。なお Al-Mg 合金においては15 秒の水蒸氣を吹込んだ試料は吹込まないものより著しく水素發生量の増加を來した實驗結果は前報(1)並に Baukloh(4)等の結果からしても水素吸収量が著しく大なるのではないかと想

(2) Kobayashi, Memories of the Ryojun College of Engineering, III (1930), 145.

(3) 森永, 本誌, 4 (1944), 54.

(4) W. Baukloh, F. Oesterlen, Z. Metallk., 30 (1938), 386.

Fig. 3 (a)

Fig. 3 (b)

われる。懸つて腐蝕速度に及ぼす含有瓦斯の顯著な影響としては水素発生量の初期、短時間に現れる筈の所謂誘発期間が消滅したかの如く觀察されたことである。即ち當初は略々直線的な腐蝕速度を呈したのであるが、圖には現われていない。なお誘発期間と想われる範圍を越しては一般的に 15 秒吹込み試料の腐蝕速度は吹込まないものに比して稍々大なる速度を保持しながら増大することが認められる。同一種類の試料においては 2 直線の間隙の大なるほど含有瓦斯の影響は顯著となる。圖より明らかな如く Al-Si 及び Al-Ni 合金では比較的ガス發生の差は少ないが、Al、Al-Cu 及び Al-Zn 合金では稍々多く、Al-Mg 合金では多大の差違を生ずる。なお一般的な通有性として腐蝕期間中氣泡の發生状況を觀察すればガス量の差違は肉眼的にも識別出来る。即ち吹込まざる試料にあつてはなお當初より始めて所要發生量に至る迄の期間中、小氣泡發生の頻度を増してゆくに過ぎないが 15 秒吹込み試料では當初より誘発期間近邊に至るまで小氣泡と共に大氣泡の亂立を呈し、その後大泡の發生速度を減少しつつ所定時間の約中頃迄その發生が認められる。5 秒吹込においては Al 及び Al-Cu

合金とも大泡の發生が最後迄繼續せられる。

尙前記と同様にして HgCl_2 (5% 溶液) 150 cc 中における置換反應によつて次式の如くガスの測定を試みたがそれは一應失敗に終つた。 $\text{M} + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{MCl}_2 + \text{Hg} + [\text{ガス}]$ これは恐らく、 HCl 等の生成を伴い、これが液中へ溶解しその結果ガス壓が適當に増加しなかつたものと思考される。然しながら試料浸漬時間 20 分前後で取出して見ると試料の表面は著しくその腐蝕状況を異にしている。即ち採取後 10 分位を經過した Al の表面は純白の羽毛を一面に生成し、又 Al-Mg 合金においても同様の状況を呈しているがその發生速度は Al の約 1/4 程度である。この場合ガス吹込みのものは稍々鼠色を呈する。Al-Zn 合金は Al-Mg 合金のそれと同じではあるが羽毛發生速度が著しく小さい。Al-Cu 合金は稍々黒色を呈する。Al-Si 合金は表面に泡立ちを生じて鼠色の羽毛を生じ、Al-Ni 合金は羽毛の發生がなく、明瞭な鼠色を呈し、定性的な Al 及びその合金の識別價值はあるものと想われる。

III. 實驗結果の考察

(1) Fig. 2 に示す如く靱脆性の測定結果については、5 秒吹込み試料が最も脆性が著しい。これは前報⁽¹⁾の測定結果より見ても最初 Al 又はその合金中に水蒸氣自身が機械的に介在し、次にこの分解、擴散による固溶或いは化學的結合の過程を踏むものと考えれば或る程度説明が出来るものと想われる。即ち吹込まない Al においては温度上昇に伴い著しく Al 原子の熱的擾亂を誘發して靱性の顯著な低下が生じ、吹込み試料にあつては水素が固溶或いは化學的結合をしているが一部機械的に介在している水蒸氣も温度上昇に従い固溶或いは化學的結合の確率を増大して結果的には原子の熱的擾亂を減少して靱性の温度上昇に伴ふ低下を緩慢ならしめるものと思考せられる。

(2) Fig. 3 の 10% NaOH 溶液による腐蝕結果を見るに Al では 15.0 及び 5 秒の順に、Al-Cu 合金においては 15.5 及び 0 秒の順にガス發生速度を増大している。即ち固溶或いは化學的結合様式を採る状態にあつては一種の局部電池化 (galvanic action) による腐蝕性の増大が考えられる。又一定容積の試料の表面において pin holes が現われた場合を考えると分極効果 (Polarization) の影響から逆に反應面積を減少し、必然的にガス發生の低下を招來する。上述の pin holes には大小様々なものがあると同時にその發生原因は二通りあると考えるべきで、その (1) は試料を鑄造して作成したとき温度降下に伴つて飽和していた水素の一部が吐出されて出來たもの、(2) は機械的介在としての H_2O の存在のために出來たもの、以上二通りの生成原因がある筈であるが、何れも共に分極作用の原因となり作用面積を減少して腐蝕作用を弱める働きをする。以上の觀點からすれば、Fig. 3 (a) に現われた Al の曲線において 15 秒のものは局部電池化が分極作用に打勝つて強く作用し、従つて 0 秒のものよりガス發生速度が大で

ある。5秒のものは H_2 が飽和に至っていないため局部電池化より遙かに分極作用が大きく働いて0秒より速度が弱められていると解される。然るに Fig. (3)b の Al-Cu においては Al の場合における以上の説明と矛盾する如く見えるも曲線の傾きから見て腐蝕作用の時間が短か過ぎた事と5秒でも Al の場合より水素の入込む速度が早い性質が

ある点とから⁽⁵⁾考えればこれ又良く説明のつくところである。他の Al-Mg, Al-Zn, Al-Ni 及び Al-Si の曲線は前述の説明を敷衍して考えれば良く了解のつくところである。

(5) 高橋, 岩村, 本誌, 6 (1942), 418.