Al の変色に及ぼす Cu, Ti の影響について†

山崎良夫*・井上一正**・矢野 清***・播本寛光*

Effects of Copper and Titanium on the Blackening of Aluminum

Study on the Blackening of Aluminum and its Alloy by Boiling Water (3)

Yoshio YAMASAKI*, Kazumasa INOUE**, Kiyoshi YANO*** and Hiromitsu HARIMOTO*

The coloration of high purity Al-Cu and Al-Ti alloys by boiling water were examined.

All specimens were blackened to dark gray or grayish black color by boiling well-water, and then some of them were tinged with brown, blue or purple slightly. However, the relationship between the surface color and impurity in aluminum could not be found.

Copper present in aluminum accelerates blackening, and titanium in aluminum also induces blackening. But the effect of the latter is not so remarkable than the former.

Silicate soluble in water darkened the aluminum alloy fairly. The co-existence of silicate and carbonate or sulphate, especially sodium meta-silicate and aluminum potassium sulphate, increase the degree of darkening, though concentrations of two salts which show the maximum effect seem to change according to the kind of alloying elements in aluminum.

1. 緒 論

沸騰井水に Al 片を浸セキしておくとき茶灰色ないし灰黒色に変色する。沸騰蒸留水中で Al 表面に生成する皮膜は明らかにペーナイト層であり¹⁾、無色かやや青味を帯びた色調を示す。しかし自然水のようにいろいろのイオン・まざり物を含むものを煮沸させ、そこに Al 片を浸セキした場合の表面皮膜中にはケイ酸または Ca, Mg 塩などが含まれる。さらに水中に存在する重金属イオンの吸着することも考えられる。最近 Al が水と反応する時にも低原子価溶解が起こり、その結果生ずる Al 微粒子が表面皮膜中に包含され、黒く見えるという説²⁾が発表された。しかしこの低原子価溶解説には反論がある³⁾。このように Al の黒変色の機構に関してはまだ定説のない現状である。

著者らは Al 中の不純物および水中の溶質をいろいろ変化させ、系統的に変色の発生する条件を調べ、Al 中の Fe, Si に関しては変色に及ぼす影響の差は比較的すくなく、水中のケイ酸塩が強い変色を起させることを認めた⁴⁾。本報では Al-Cu, Al-Ti 合金を用いて得た結果を

報告する。

2. 実験方法

実験に用いた試料は高純 Al に Al-Cu, Al-Ti 母合金を配合溶製したもので、第 1 表に示される組成を持っている。1 mm 厚の板にロール仕上げし、これより 10×30 mm の大キサの試片を切出し、脱脂、洗浄後試 1 枚につき 300 cc の溶液を用いて 1 hr の煮沸試験を行なった。水洗、乾燥の後各試片の色調を等色法によって測定した。標準色票には“色の標準”⁵⁾を用い、結果は分類色名によって表示した。

水中の溶質の影響をみるために蒸留水に添加した塩はいずれも市販試薬をそのまま使用し、とくに精製は行なわなかった。

3. 実験結果および考察

3-1 Al-Cu 合金の変色

上記 4 種の Al-Cu 合金は脱脂した状態で灰色であるが、沸騰井水または蒸留水に浸セキした結果は第 2 表に示されるような色調となった。脱脂した試片はほぼ無彩色で明度数は約 14.3 を示したが、井水に浸セキしたものはいちじるしく黒くなり(明度数 10.5~11.5)、かつわずかに茶、青または紫味を帯びる(彩度数は 1 以下)傾向があるが、Cu 量とこれらの色調の関係は見出すことができなかった。しかし井水による変色は、前報の Fe または Si を含む Al の場合も含めて、彩度数の変化が大きいときは明度数の変化がすくなく色味がやや強く

† Al および Al 合金の沸騰水による変色に関する研究 (第 3 報)

* 大阪府立大学工学部 (堺市舌島東之町)
Univ. of Osaka Prefecture, College of Eng.

** 東尾継手 K K (河内長野市長野町)
Higashio Pipe Fitting Mfg. & Co., Ltd.

*** 日本アルミニウム工業 K K (大阪市東淀川区宮原町)
The Nippon Aluminum Mfg. & Co., Ltd.

なり、逆に明度数の変化が大きいときは彩度数の変化が
すくなく黒味が強くなる傾向がみられる。沸騰蒸留水に
浸セキた場合はいずれの試片も変色はなく灰色である
が、かすかに青味を帯びる(彩度 0.2)。明度数は 15~16
と増加するが、これは Al 表面が沸騰水によって軽く腐
食されるためと考えられる。

蒸留水にいろいろの塩を加えた溶液を用いて得た結果
は第 3 表に示される。まず重炭酸塩、炭酸塩は二つの条
件でのみ変色に関係する。すなわち NaHCO_3 は 0.01%
以上では全面腐食をともし茶色味を帯び(0.01% では
この影響がまだいちじるしくなく彩度数 0.2~0.3 で灰
色と表示される), MgCO_3 量が多いときは 試片表面へ
の MgO 沈積がいちじるしくなり、白色となる。しかし
この二つの変色はここに問題としているいわゆる“黒変
色”すなわち Al 自体は侵されず、あるいは比較的腐食
がすくなく茶灰または黒くなる現象とは別に考えるべき

第 1 表 供試材の化学成分

合金種別	Cu %	合金種別	Ti %
C-1	0.04	T-1	0.05
C-2	0.09	T-2	0.10
C-3	0.44	T-3	0.33
C-4	0.86	T-4	0.68

であろう。硫酸塩溶液を用いた場合もほとんど変化はな
いが、やや青、緑または紫味を帯びる場合がみられた。
しかし蒸留水の場合と同じく、彩度数はほとんどが 1 以
下で、硫酸塩は単独では変色に関係しないと考えられ
る。

ケイ酸塩は前報¹⁾で変色に関係することが明らかであ
るから、メタ・ケイ酸ナトリウムを加え 3 種の塩につ
いて実験したが、ほとんどの試片に茶灰色への変色がみら
れた。一般にその色調は Cu 含有量のすくない試片は青
白味のある灰色(例: 16-16.3-0.3)となり、Cu 量の増
加につれて灰から茶灰色(例: 7-14-1)となった。ケイ
酸塩濃度の影響は濃度増加とともに変色も強くなるが、
ある濃度を越すと変色は起らなくなる。これはアルカリ
分の増加によって Al の腐食が起り、変色をとまう表

第 2 表 沸騰井水および蒸留水による変色

合金種別	試水	井 水	蒸 留 水
C-1		暗 い 茶 灰	灰
C-2		灰 黒	灰
C-3		紫 味 黒	灰
C-4		暗い青味灰(50) 暗い紫味灰(50)	灰

注: 表中の数字は二つの色がしめる面積の割合を示す。

第 3 表 各種塩溶液による変色

合金種別	塩 添加 量(%)	NaHCO_3		MgCO_3		CaCO_3	
		0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01
C-1		灰	灰	灰	灰	灰	灰
C-2		灰	灰	灰	明 る い 灰	灰	灰
C-3		灰	灰	灰	明 る い 灰	灰	灰
C-4		灰	灰	灰	明 る い 灰	灰	灰

合金種別	塩 添加 量(%)	MgSO_4		CaSO_4		$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	
		0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01
C-1		灰	灰	灰	灰	灰	灰
C-2		紫味灰(60) 青味灰(40)	灰	灰	灰	灰	灰
C-3		紫味灰(80) にぶ青(20)	灰	灰	灰	灰	灰
C-4		灰	灰	緑味灰(70) 灰(30)	緑 味 灰	灰	灰

合金種別	塩 添加 量(%)	ケイ酸ナトリウム(水ガラス)		メタ・ケイ弱ナトリウム		ケイ酸カリウム	
		0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01
C-1		灰	灰	明 る い 灰	茶 灰	灰	灰
C-2		灰	灰	茶 灰	茶 灰	灰	茶 灰
C-3		茶 灰	茶 灰	茶 灰	茶 灰	灰	茶 灰
C-4		茶 灰	茶 灰	茶 灰	茶 灰	灰	茶 灰

面皮膜の生成が阻止されるためと考えられる。この実験に用いた塩の場合ケイ酸ナトリウムは約 0.001%, 他のケイ酸塩は 0.01% で最もいちじるしい変色を示した。

他に K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ などの硫酸塩, $NaCl$, $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ などの塩を添加した溶液も, さきの硫酸塩の場合と同様灰色またはわずかに青, 緑, 紫味を帯びる灰色で, ケイ酸塩によるような変色はみられなかった。

以上いろいろの塩をそれぞれ単独に加えた溶液でもケイ酸塩を含む場合は茶灰色に変色し, Al 中の Cu は変色をいちじるしく促進させることが明らかであるが, 水中の溶質にも相互作用のあることが知られているから, 2 種の塩を含む溶液についても実験した。3 種のケイ酸塩について最も強い変色を生ぜしめた濃度の液に, さらに他の塩を 0.001% 添加した場合の変色は第 4 表のとおりである。ケイ酸ナトリウムは $CaCO_3$, $NaHCO_3$, ケイ酸カリウムと共存のとき変色が強められた。メタ・ケイ酸ナトリウムは Cu 量のすくない試片の場合, 光沢を減じ白味を増す変化が強くなり, Cu 量の多いものは茶灰色となった。 $CaCO_3$, $KAl(SO_4)_2$, ケイ酸カリウムと共存するとき変色が強められた。なおメタ・ケイ酸ナトリウムと $KAl(SO_4)_2$ の組み合わせでは明度数がやや低下しただけであるが, 二つの塩の濃度をともに 0.01% とすると変色がいちじるしくなった (色相 6~6.3, 明度 12.7~13.7, 彩度 0.3~0.5, 第 8 表参照)。ケイ酸カリは

$NaHCO_3$, $KAl(SO_4)_2$, K_2SO_4 および 2 のケイ酸ナトリウムと共存のとき変色がやや強められた。しかし $MgCO_3$, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, K_2SO_4 などの塩を他の塩と共存させても変色はみられなかった。この結果からも Al の変色にはケイ酸塩の存在が必要な条件の一つと考えられる。

3-2 Al-Ti 合金の変色

Ti を加えた 4 種の Al を沸騰井水または蒸留水に浸セキした結果は第 5 表に示されるような色調を示した。脱脂した試片はほぼ無彩色で明度は約 15 であったが, 井水によっていずれも約 11.7 と黒変した。しかし Al-Cu 系のものと比較すると明度はやや高い結果を示している。茶または紫味を帯びる場合もみられたが, 先の場合と同様不純物量と関連づけることは困難である。蒸留水では変色はなく, 明度は 15.3~15.7 と増加した。

いろいろの塩を含む溶液による変色の結果は第 6 表に示される。重炭酸塩または炭酸塩による変色は Al-Cu 合金の場合と同じくアルカリによる腐食に伴うものと, MgO の付着によるものとである。硫酸塩溶液中では全く変色は起らなかった。ケイ酸塩溶液に浸セキしたものはいずれも変色がみられた。しかし Ti 量が 0.33% 以下のものは明度数 16.5~18.3 とかなり白味を増して明るい灰色となる変色であり, 0.68% Ti で茶灰となった試片も色相 6~7, 明度 15~16, 彩度 0.8~1 の範囲で Al-Cu 系に比較して変化は少なく, 明るい色調を示した。他の K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $NaCl$, $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$

第 4 表 2 種の塩を含む溶液による変色

合 金 別	原 液	添加塩名	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$NaHCO_3$	K_2SO_4	$KAl(SO_4)_2$	ケイ酸カリウム
C-1	0.001%	ケイ酸ナトリウム (水 ガ ラ ス)	灰	茶 灰(70) 灰 (30)	灰 (70) 青味灰(30)	明るい青味灰	灰	灰味青緑(70) 紫味灰(30)
C-2			灰	茶 灰	茶 灰	緑味灰(60) 灰 (20) 紫味灰(20)	灰	青味灰(40) 紫味灰(60)
C-3			灰	茶 灰	茶 灰	紫 味 灰	灰	紫味灰(80) 青味灰(20)
C-4			灰	茶 灰	茶 灰	紫 味 灰	灰	紫味灰(60) 青味灰(40)
C-1	0.01 %	メタ・ケイ酸ナト リウム	明 る い 灰	灰	灰	明 る い 灰	青 味 灰	青味灰(60) 灰 (40)
C-2			茶 灰	茶 灰	灰	明 る い 灰	灰	灰味青緑(50) 紫味灰(50)
C-3			茶 灰	茶 灰	茶 灰	茶 灰	灰	灰
C-4			茶 灰	茶 灰	茶 灰	茶 灰	灰	茶 灰
C-1	0.01 %	ケイ酸カリウム	青 味 灰	灰	茶 灰(70) 灰味緑(30)	灰 味 黄 茶	茶 灰	
C-2			茶 灰(50) 緑味灰(50)	茶 灰(90) 青味灰(10)	茶 灰(80) 青味灰(20)	茶 灰	茶 灰	
C-3			茶 灰	灰(90) 青味灰(10)	茶 灰	茶 灰	茶 灰	
C-4			茶 灰	茶 灰(70) 緑味灰(30)	茶 灰	茶 灰	茶 灰	

を含む溶液中では全く変色はみられなかった。

ケイ酸塩溶液に他の塩を 0.001% ずつ添加した場合の結果は第 7 表に示される。Ti 量の少ない試片は白味を増す上に青味を帯びる傾向があり、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムを原液とするときこの傾向はとくにいちじるしく、色相 16, 明度 16.8~18.3, 彩度 0.2~0.7 の青白い灰色となった。メタ・ケイ酸ナトリウムは $KAl(SO_4)_2$ と共存のとき色相 7, 明度 13~14, 彩度 0.5~0.8 または 0-14-0 とかなり黒味のある色調を示した。この組み合わせで $KAl(SO_4)_2$ を 0.01% に増すと 0.1% Ti 以下ではやや白味を増すのみで茶灰色とはならなかった (第 8 表)。したがって Al 中の不純物の相違によって変色の最もいちじるしくなる液組成にも差があるものと考えられる。ケイ酸カリウムも $KAl(SO_4)_2$ と共存することによって変色をやや強めた。 $MgCO_3$, $NaHCO_3$, K_2SO_4 などの塩を他の塩と共存させた場合には変色はみられなかった。

3-3 Al 中の不純物の影響

第 5 表 沸騰井水および蒸留水による変色

合金種別	試水	井 水	蒸 留 水
T-1		暗 い 灰	灰
T-2		暗 い 紫 味 灰	灰
T-3		暗 い 紫 味 灰	灰
T-4		暗 い 灰	灰

第 6 表 各種塩溶液による変色

合金種別	塩 添加量(%)	$NaHCO_3$		$MgCO_3$		$CaCO_3$	
		0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01
T-1		灰	灰	灰	明 る い 灰	灰	灰
T-2		灰	灰	灰	灰 白	灰	灰
T-3		灰	灰	灰	灰 白	灰	灰
T-4		灰	灰	灰	明 る い 灰	灰	明 る い 灰

合金種別	塩 添加量(%)	$MgSO_4$		$CaSO_4$		$KAl(SO_4)_2$	
		0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01
T-1		灰	灰	灰	灰	灰	灰
T-2		灰	灰	灰	灰	灰	灰
T-3		灰	灰	灰	灰	灰	灰
T-4		灰	灰	灰	灰	灰	灰

合金種別	塩 添加量(%)	ケイ酸ナトリウム(水ガラス)		メタ・ケイ酸ナトリウム		ケイ酸カリウム	
		0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01
T-1		明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	茶 灰	明 る い 灰	明 る い 灰
T-2		明 る い 灰	明 る い 灰	灰	茶 灰	明 る い 灰	明 る い 灰
T-3		灰	明 る い 灰	灰	茶 灰	灰	明 る い 灰
T-4		茶 灰	灰	茶 灰	茶 灰	灰	茶 灰

以上いろいろの塩を 組み合わせ 比較したが、比較的 いちじるしい変色を 起させた メタ・ケイ酸ナトリウム $KAl(SO_4)_2$ 水溶液を用いて、前報りの Al-Fe, Al-Si 合金と比較した結果は第 8 表に示される。前にも述べたように、Al 中の不純物の相違によって最も強い変色を生じさせる液組成に若干の差がみられるため一概にいえない点もあり、Al 中の Fe, Si, Ti についてその変色に及ぼす影響の程度の差または順位を決めることは困難であるが、井水および他の溶液による変色をあわせ考えると、Al 中の Cu が変色を最も促進させることは明白である。またここでも Ti はその含有量が少ないとき青白い変色を生じさせる傾向がみられる。

4. 総 括

沸騰水による Al の変色機構を解く手掛りを得るための一手段として Cu または Ti を含む Al 合金の変色を調べた。結果は次のように要約できる。

1. 沸騰井水によっていずれの合金も変色を起す。この場合青または紫味を帯びることがあるが、Cu または Ti 量と関連づけることはむずかしい。
2. Al 中の Cu の存在は変色をいちじるしく促進する。
3. Al 中の Ti も変色を起させるが、その影響は Cu はどいちじるしくない。ケイ酸塩を含む水によって Ti

第 7 表 2 種の塩を含む溶液による変色

合金種別	添加塩名 原 液	MgCO ₃	CaCO ₃	NaHCO ₃	K ₂ SO ₄	KAl(SO ₄) ₂	ケイ酸カリウム
T-1	0.001% ケイ酸ナトリウム (水 ガ ラ ス)	明るい青味灰	明 る い 灰	明るい青味灰	灰	灰	灰
T-2		明るい青味灰	明 る い 灰	明 る い 灰	灰	灰	灰
T-3		明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	灰	灰	茶 灰
T-4		明 る い 灰(70) 茶 灰(30)	灰 (70) 茶 灰(30)	明 る い 灰(60) 茶 灰(40)	茶 灰	茶 灰	茶 灰
T-1	0.01 % メタ・ケイ酸ナトリウム	明 る い 灰	明 る い 灰	灰	灰	茶 灰	明 る い 灰
T-2		明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	灰	灰	明 る い 灰
T-3		明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	灰	茶 灰	明 る い 灰
T-4		明 る い 灰(90) 茶 灰(10)	明 る い 灰	明 る い 灰	茶 灰	茶 灰	茶 灰(80) 灰 (20)
T-1	0.01 % ケイ酸カリウム	明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 青味灰	
T-2		明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	灰	明 る い 灰	
T-3		明 る い 灰	明 る い 灰	明 る い 灰	灰	灰	
T-4		明 る い 灰	灰	明 る い 灰	灰	茶 灰	

含有量の少ない試片は青白くなる傾向を特に強く示す。しかし Ti 量が増加すると変色は茶灰色となる。

4. ケイ酸塩を含む水は Al に変色を起させる。

5. ケイ酸塩による変色は NaHCO₃, CaCO₃, K₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, KAl(SO₄)₂ などの添加によって強められる場合がある。その条件はケイ酸塩および Al 中の不純物の種類によって異なる。

終りにのぞみご指導を賜った阪大教授多賀谷正義博士に感謝する。なお試料作成ならびに実験遂行にご協力をいただいた大阪アルミ製作所、昭和アルミ工業および大同軽金属の各社に感謝する。なお本研究費の一部は軽金属奨学会の研究奨励金によった。

(本協会第18 (1958年11月)・19 (1959年6月) 回講演大会に発表。)

文 献

(1) R. A. Harrington and H. R. Nelson, AIMME., 7 (1940) T. P. 1158 ; J. M. Bryan, J. Soc. Chem. Ind. (London) 69, 169 (1950) ; R. K. Hart, Trans. Faraday Soc., 50, 269 (1954)

第 8 表 Al 中の不純物の影響

合金種別	色 調	合金種別	FeまたはSi%	色 調
C-1	茶 灰	F-1	0.15	灰
C-2	茶 灰	F-2	0.21	灰
C-3	暗 い 灰	F-3	0.67	暗 い 茶 灰
C-4	暗 い 茶 灰	F-4	1.01	灰 味 黄 茶
T-1	明るい青味灰	S-1	0.09	灰
T-2	明るい青味灰	S-2	0.27	灰
T-3	灰	S-3	0.51	茶 灰
T-4	茶 灰	S-4	0.90	暗い茶灰(60) 茶 灰(40)

注 1. 合金種別のうち F 記号は Fe, S 記号は Si を添加したもの
2. 試験液組成: メタ・ケイ酸ナトリウム: 0.01%, KAl(SO₄)₂: 0.01%

(2) 久松, 電気化学, 27, 184 (1959)
(3) M. E. Straumanis and Y. N. Wang, J. Electrochem. Soc., 102, 304 (1955); Straumanis, ibid., 105, 284 (1958); 岡本, 永山, 電気化学, 25, 247 (1957)
(4) 著者, 本誌, 9, 422 (1958)
(5) 日本色彩研究所, 色の標準 (1954, 日本色彩社)

会 告

日本学術会議第 5 期会員候補者推薦について

日本学術会議会員候補者として本会には下記のように推薦者を決定いたしました。

永 井 彰 一 郎 (全国区 第 5 部 応用化学)