研 究

Al および Al 合金の沸騰水による変色に関する研究(第1報)

播本寛光*・山崎良夫*・高橋 透*・深尾 武*

Study on the Blackening of Aluminum and its Alloy by Boiling Water (1)

Hiromitsu HARIMOTO*, Yoshio YAMASAKI*, Toru TAKAHASHI* and Takeshi FUKAO*

The surface of commercially pure aluminum and aluminum alloy were darkened to dark gray or brownish dark gray by boiling well-water with a pH of 6.8, but in distilled water the surface color remained in light gray.

Surface oxide layer, naturally formed in room atmosphere, does not prevent the darkening. Blackening occurs in neutral or alkaline water.

In distilled water containing magnesium, calcium, sodium, or iron salt, aluminum was not darkened, but in some cases the degree of the luster decreased. The mutual action of the salts may play an important role in darkening.

Blackening seems to be caused by adsorption of some substances contained in water.

1. 緒 言

Al 製容器で水道水または井水を煮沸させるとき、容器の内壁が黒く変色する場合がある。この変色現象は、ことに食器の場合には有害か否かが問題となり、たとえそれが有害でなくとも非常に外観を損うことは、美観を生命とする Al 製品にとって重大な障害となる。この防止法としては Al 表面にある程度以上の厚さの酸化物質層、または boehmite 層をつくる方法が一般に認められているが、変色に対してはまだ十分な説明がない。したがってこの変色現象を検討する目的で実験を行った。

2. 従 来 の 研 究

Al 製容器で水道水または井水を煮沸するとき、その水が弱アルカリ性を帯びてきた場合 10~50 min で黒色皮膜が生成される。Czochralski¹⁾によればまず Al 地金中の Fe-Al 化合物がアルカリ水に溶解し、次いでふたたび Fe が Al 表面に沈殿するためとしている。佐々木・鮫島²⁾両氏は Al が水道水中で変化するのは HCO_3^- ion によるもので、沸騰水によって NaHCO_3 または $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ が加水分解し、これが Al と作用して $\text{Al}(\text{OH})_3$ または $\text{Al}(\text{ONa})_2$ が生ずるためとしている。J. Fischer および W. Geller³⁾は純度の異なった Al 試料を Lantawerke の水道水 (pH=8.5, 硬度=5) で 10 hr 煮沸し、99.99%

品位の Al は変色しないが 99.75, 99.45 および 99.0% 品位の Al はいずれも黒変色するのを認めた。99.99% Al はアルカリおよび酸化剤の存在で黒くなり、99.85% 以上の純度の Al は熱処理 (500°C) によって変色しなくなる。少量の不純物については Mg, Zn および Si は変色に影響しないが、Ce, Cu, Cr, Mn, Ni および Ti は変色を促進すると述べ、変色は微視的に腐食された表面の光学的效果に帰している。Altenphol⁴⁾は 99.45% Al が水道水 (pH=7.36) で変色することを認め、boehmite 層中に含まれた Al の微粒子のために黒くなるとしている。この防止には沸騰蒸留水または加熱した弱アルカリ性水に浸せきし、無色 boehmite 層をつくることをすすめている。わが国では国本氏⁵⁾ および潮田氏⁶⁾の研究発表がある。

3. 実 験 方 法

試料は 2S (硬質材) で Fe 0.48%, Si 0.12%, Cu 0.05%, 残部 Al の化学組成を持っている。10×30 mm (厚さ 1 mm) の大きさの試片をベンゼンおよびアルコールで脱脂し、10% NaOH 水溶液に 5 min 浸せき (30°C)、水洗後 300 cc の沸騰状態の井水または蒸留水中に浸せきした。1 hr 後試片を取出し、水洗乾燥したのちその色調を“色の標準”(日本色彩研究所)標準色表と比較測定した。“色の標準”の規定する明度と反射率および分類色名との関係は第1表に示される。

使用した井水(堺市・大府大工学部構内)の化学分析

* 大阪府立大学工学部(堺市百舌鳥東之町)
Osaka Prefectural University, Faculty of Eng.

第1表 明度・反射率および分類色名の関係

明 度	反射率%	分 類 色 名
10	2.40	black
11	3.79	grayish black
12	5.78	dark gray
13	8.52	"
14	12.25	gray
15	17.26	"
16	24.0	"
17	33.0	light gray
18	45.5	"
19	63.0	grayish white
20	87.9	white

結果は第2表に示す。

4. 実験結果

試片の変色程度は前述のように標準色票を基準として等色法によって測定した。一般に沸騰水に浸せきした結果試片は無彩色ではなく、これを表示するには(色相)―(明度)―(彩度)で行うべきであるが、彩度は普通1以下でほとんど無彩色に近いから明度のみで比較した。したがって種々の色名を示した場合もすべて彩度1以下の場合であり、特に彩度に変化のあった場合のみその三属性の度合を併記した。

4-1 生地表面状態の影響

変色現象は表面の状態が大いに関係するものと考えられる。生地表面状態を左右する因子としてまずNaOH水溶液による洗浄時間を変化させ変色におよぼす影響を調べた。洗浄時間を18minまで変化させた結果は第1図に示されているように、蒸留水中では変色せず井水中ではdark grayに変色するが、洗浄時間の影響はほとんど認められない。

第1図 NaOH洗浄時間の影響

第2図 常温放置時間の影響

第3図 浸せき時間の影響

第4図 浸せき温度の影響

第2表 井水分析結果

外 観	無色透明 沈殿物なし	KMnO ₄ 消費量(mg/l)	1.64
臭 気	な し	蒸発残りかす (")	130
pH	6.8	Fe (")	0.67
NH ₄ -N (mg/l)	0.03	Ca (")	8.49
NO ₂ -N (")	0.022	Mg (")	4.27
NO ₃ -N (")	0.003	P (")	1.50
Cl (")	25.4	Si (")	24.6
		総 硬 度	1.9

第3表 水量と浸せき量の関係 (1) (連続処理の場合)

回 数	明 度	回 数	明 度
第 1 回	12.5	第 6 回	14.5
" 2 "	13.3	" 7 "	16.3
" 3 "	13.5	" 8 "	16.7
" 4 "	13.3	" 9 "	16.7
" 5 "	13.5	" 10 "	17.0

次に NaOH 洗浄後空气中に放置して酸化皮膜の影響を求めた。結果は第2図に示され、常温で0~100hr 空气中に放置しても変色を妨げない。国本氏⁵⁾の研究によれば 200°C×2hr, 300°C×1hr の加熱で変色は起らなくなる。したがって変色防止にはある程度以上の厚さの皮膜 (Altenphol によれば 0.15 μ) が必要と考えられる。

4-2 煮沸時間の影響

10% NaOH 水溶液による洗浄時間を5minに一定し、水洗後ただちに沸騰井水または蒸留水に浸せきした。浸せき時間と変色の進行状態の関係は第3図に示される。蒸留水の場合は浸せきによって光沢の減少が観察されるのみで変色は起らないが、井水浸せきでは10min前後から変色がみられ50minで明度=12~13のdark grayになる。

4-3 浸せき温度の影響

浸せき水温を40~100°Cに変化させた結果は第4図に示される。蒸留水の場合はほとんど変化がない。井水の場合の変化はいちじるしく、100°Cではdark grayであるが、80~90°Cではbrownish grayとなり、70°C以下ではほとんど変色しない。しかし70°Cでも長時間浸せきするとわずかに変色する(明度=15~16)。

4-4 水量と浸せき量との関係

沸騰井水による変色の状態を求める実験の一つとして水量と浸せき試片数の関係を求めた。第3表は井水300ccを採り、これを取換えることなく新しい試片を1hrずつ浸せきする操作を繰返した場合の変色程度である。

5回まではいずれもdark grayでほとんど変化を認め難いが、6回以後はしだいに変色の程度が少なくなり

第4表 水量と浸せき量の関係 (2) (同時処理の場合)

浸せき試片数	明 度	浸せき試片数	明 度
1	12.3	5	14
2	12.0	10	14
3	12.7	20	15.6
4	13	40	16.5

第5表 各種 Al 合金の沸騰井水による変色

Al 合金	変 色 状 態 (明度)
99.99% Al	light gray (17.5)
99.3% Al	dark gray (12)
3 S	dark bluish gray (13)
17 S	dark purplish gray (12.8)
24 S	" (13.2)
52 S	" (13)
56 S	gray (15.5)
61 S	dark gray (12.7)

10回目はまったく変色が認められなかった。

次に、井水 300 cc づつを採りこれに同時に多数の試料を浸せきした場合の変色状態は第4表のようになる。1~4枚で dark gray, 5~10枚で gray, さらに試片数を増すと brownish gray ないし light brownish gray となった。

第3, 4表の結果, すなわち連続処理の場合では10枚目で変色が認められなくなるに拘らず, 同量の水に40枚の試片を同時に浸せきした場合にわずかながらも変色が認められることから, 変色の一因子として水中に存在する物質の Al 表面への吸着が考えられる。

4-5 各種 Al 合金の変色

種々の Al 合金を沸騰井水に浸せきした結果は第5表に示される。99.99% Al を除いていずれの Al 合金も dark gray ないし gray に変色した。

4-6 井水中の夾雑物の影響

井水のような天然水には多種多様の物質が溶け込んでいる。まず気体として O_2 , N_2 , CO_2 の他に CH_4 , H_2S , HCl , SO_2 および SO_3 が含まれる。塩類溶質としては Na, K, Ca, Mg, Al および Fe などの塩化物, 硫酸塩および炭酸塩がある。これらの物質のうち Ca, Mg, Fe および Al などは水の硬度をたかめ, (i) CO_2 , HCl , H_2S ; (ii) $CaCO_3$, $MgCO_3$, K_2CO_3 , $KHCO_3$, $NaCO_3$ などの物質は水の pH に関係し, (i) を多く含むものは酸性を呈し, (ii) を多量に含むものはアルカリ性を示す。したがって純水に上述のような気体または塩類を添加して, 井水または水道水によるような変色現象が再現されれば変色機構の証明に

第6表 井水煮沸の影響

処 理 条 件	変 色 状 態 (明度)
常温より浸せき 沸騰後 1 hr 保持	dark gray (12)
沸騰直後浸せき 1 hr 保持	purplish dark gray (13)
" 30min 後 "	" (12.8)
" 60 " " "	" (13.3)
" 120 " " "	" (13.5)

有力な手段が得られることになる。しかし含有される物質の多種多様に加えて溶質相互の関係もあり種々の困難を伴う。以下に煮沸によってガスを駆逐した場合, 数種の塩を蒸留水に加えた場合の結果を述べる。

4-6-1 井水煮沸の影響

井水を煮沸すると O_2 , N_2 , CO_2 などのガスは駆逐されるが, その水に Al を浸せきした場合と常温より井水に浸せきし, 水とともに加熱し沸騰後 1 hr 保った場合の比較は第6表に示される。井水を煮沸した後に Al を浸せきするとわずかに紫がかり, かつ明度のごくわずかに増加する傾向がみられたが, いずれも dark gray であり変化はない。すなわち井水に含まれるガスは変色に対してあまり影響がないと考えられる。

4-6-2 pH 変化の影響

蒸留水 pH=5.2 および井水 pH=6.8 に NaOH または CH_3COOH を加えて pH を 3.5 ないし 9.2 に変化させた場合の結果は第5図の通りである。蒸留水に NaOH を加えると CH_3COOH を加えた場合に比べいちじるしく光沢が減少するが色の変化はすくない。井水に NaOH を加えても変色に差はないが CH_3COOH を加えて酸性にすると変色しなくなる。したがって試料表面に生成される黒色を呈する物質は酸性溶液に可溶性であり, 中性およびアルカリ性に不溶性となって表面に蓄積するものと考えられる。

第5図 pH の影響

第6図 $MgCO_3$ 添加の影響

第7図 $MgSO_4$ 添加の影響

第8図 $CaCO_3$ 添加の影響

第9図 CaSO_4 添加の影響 第10図 NaCl 添加の影響 第11図 NaHCO_3 添加の影響

高くなる。

MgSO_4 : 0.0005~0.1%の添加は第7図のように蒸留水に添加してもまったく変化なく、井水の場合は0.05%以上添加で変色程度はすくなくなった。

CaCO_3 : 第8図に示されるように蒸留水に添加しても light gray で変色はなかったが、光沢はいちじるしく減少した。井水の場合は brownish dark gray となり変化はすくない。

CaSO_4 : 0.0005~0.1% 添加の影響は第9図のごとく蒸留水の場合まったく変化なく、井水の場合は添加量の増加につれて dark gray から gray に変化した。

以上の Mg および Ca 塩においては CaCO_3 添加の場合に光沢の減少がみられただけで、これらの塩類は普通井水に含まれるような濃度でかつ単独では変色に影響しない。

NaCl : 結果は第10図に示され蒸留水の場合は変色はないが光沢がかなり減少した。井水の場合は添加量を増すとともに変色程度は dark gray から light gray に減少した。

NaHCO_3 : 蒸留水に添加した場合 0.002% 以下ではまったく変化はないが、さらに添加量を増すと光沢を失い、色は light olive gray から 0.3% 添加で grayish yellow green (9-17.2-2) となった。井水の場合はやはり添加量の増加とともに変色程度は少なくなった。しかしいずれの場合も 0.1% 以上添加すると点食ないし全面腐食がみられた。これは NaHCO_3 が加水分解し NaOH を生ずるためと考

えられる。

以上2種の Na 塩についても 0.01% 以下の低濃度では変色にまったく影響しない。

Fe 塩 : Fe 分として 0.0005~0.1% 添加した結果では FeSO_4 , FeCO_3 および $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ のいずれも明度 17~18 の範囲内で変色はみられなかった。

さらに前の水量一処理量の実験において連続処理12枚ですでに変色せず light bluish gray (18-17-1)の色を示したものに對し、この水をピーカー中で 24 hr 放置した後ふたたび浸せき処理を繰返すと dark gray (明度=13.5) に変色するのがみられた。蒸留水を 24 hr ピーカー中で放置した後 Al を浸せきすると light brownish gray (3-16.5-0.8) でわずかながら変色を起した。この結果から容器壁から溶け込んだアルカリケイ酸塩が変色に対してかなり重要な役割をなすものと考えられる。

以上の結果からこれら塩類はそれぞれ単独では変色にはほとんど影響がなく、塩類相互の作用が効果を持つと考えられる。量的関係の記録はないが蒸留水に $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を添加し、さらに H_2S , CO_2 , H_2SO_4 などを追加した場合茶色ないし黒色に変色したという報告がある⁹⁾。

4-7 黒色生成物

以上のごとく Al は沸騰井水中に浸せきすると黒く変色するが、その際の表面の状態を電子回折法によって調べた結果は写真1~4に示される。井水およびそれに塩を加えて dark gray ないし brownish dark gray に変

写真1 (溶液 : 井水
色 : dark gray) 写真2 (溶液 : 井水+NaOH (pH8.8)
色 : dark gray) 写真3 (溶液 : 井水+0.0003% MgCO_3)
色 : brownish gray 写真4 (溶液 : 蒸留水
色 : light gray)

色を起した試片からは明瞭な回折像は得られず、その表面は amorphous な状態かあるいは非常に微細な結晶質の状態にあると考えられる。これに反して沸騰蒸留水に浸せきした試料は明らかに boehmite の生成を示している。沸騰水中での boehmite 生成は Harrington, Nelson⁷⁾; Bryan⁸⁾ および Hart⁹⁾ らが認めており、その構造については $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\gamma\text{-AlO(OH)}$ とする2説がある。

5. 結 論

沸騰水による Al の変色現象を確認しその機構を探る目的で実験を行った。結果を要約すると次のようになる。

Al および Al 合金は井水中でいずれも gray ないし dark gray に変色する。しかしこの井水をいったん蒸留するともはや変色することはない。常温空气中で Al 表面に生成される酸化膜は変色を妨げない。変色は約 70°C 付近より起り、その程度は温度の上昇するほどいちじるしくなる。沸騰井水中では 10 min 前後より変色し、40~50 min である黒さに到達する。

変色は井水中に含まれる物質の Al 表面への吸着によって起ると考えられる。一定量の井水に新しい試片を浸せきする操作を繰返すと遂に変色しなくなるが同時に浸せきする試片数を非常に増しても変色がみられる。

また変色は中性またはアルカリ性の範囲で起る。変色

を起す井水も酸または塩の添加により酸性となると変色しない。

蒸留水に Mg, Ca, Na, Fe など数種の塩をそれぞれ単独に加えても変色は起らない。変色は塩類相互の作用が重要な影響を持つと考えられる。

終りに臨み御指導を賜った阪大教授多賀谷正義博士に感謝する。なお試料作製ならびに実験遂行に御援助を賜った大阪アルミ製作所・昭和アルミ製作所および大同軽金属の各社に感謝する。(1958. 1. 28 受理)

文 献

- (1) J. Czocharlski, Z. Metallk., **12**, 430 (1920)
- (2) 佐々木恒孝, 鮫島実三郎, 日本化学会誌, **56**, 1353 (昭10)
- (3) J. Fischer and W. Geller, Z. Metallk., **30**, 192 (1938)
- (4) Altenphol, Aluminium, **29**, 361 (1953); **31**, 10 (1955)
- (5) 国本, 池田, 西邑, 軽金属, No. 7, 59 (1953); No. 8, 64 (1953)
- (6) 潮田, 吉村, 伊藤, 原田, 軽金属, No. 13, 67 (1954)
- (7) Harrington and Nelson, AIME; 7 (1940) T. P. 1158
- (8) J. M. Bryan, J. Soc. Chem. Ind., (London) **69**, 169 (1950)
- (9) R. K. Hart, Trans. Faraday Soc., **50**, 269 (1954)

光 輝 焼 入 油 に つ い て (第2報)

焼入油による鋼材表面の変色の原因について

多賀谷正義*・田村今男*

On Bright Quenching Oil

(2) Causes of Tarnish of Steel Surface by Quenching Oil during Bright Quenching.

Masayoshi TAGAYA*, Imao TAMURA*

The surfaces of steels (Cr-Mo-carburized steel) quenched into several kinds of oil in argon gas atmosphere were studied by electron diffraction method. In many cases, oxide in the form of Fe_3O_4 or $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ is found on the surface of steel specimens quenched into oil. FeS is, however, found in case of 90-turbine oil containing 1%-dibenzyl-disulfide. On the other hand, the diffraction pattern could not be taken on account of adhesion or scorching of organic matters in oil to steel specimen. After all, the causes of tarnish or discoloration of steel surface may be scorching of organic matters or formation of oxide or sulfide. Oxide is produced owing to the existence of oxygen dissolved or combined in oil. If sulfur is present in oil, oxidation is so much accelerated that steel surface is tarnished even if oxygen is too little to act as the cause of tarnish. The effect of sulfur changes according to the chemical activity of sulfur compounds. Thus, sulfide is produced under the existence of the active compounds like dibenzyl-disulfide.

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田町) Osaka University, Faculty of Eng.