

合金 15-10, Ac₂ 上より焼入れ、 $\alpha + \gamma$ ($\times 650$ -過硫酸アンモニウム)

寫眞第 15 圖 (乙)

合金 15-10, Ar₂ 下より焼入れ、多い部- α , 残り- δ, δ の中に γ (中間色) が残つて居る。 $(\times 650$ -過硫酸アンモニウム)

寫眞第 16 圖

合金 7.5-25, Ar₂ 下より焼入れ、共析($\alpha + \gamma'$) と過剰の α, γ' 中に一箇所相 β (1 番濃い) が残つて居る ($\times 650$ -過硫酸アンモニウム)

寫眞第 17 圖

合金 26.5-5, 710°C より焼入れ、圓味を帯びた部分-トルース状の β , 残り-トルース状 γ ($\times 250$ -鹽化鐵)

寫眞第 18 圖 (甲)

合金 20.2-10.5, Ar₁ 途中より焼入れ、相 β より共析 ($\alpha + \gamma$) の析出中、 β 中の圓い部も相 γ ($\times 650$ -鹽化鐵)

寫眞第 18 圖 (乙)

合金 22.5-8, Ar₁ 途中より焼入れ、 $\beta + \gamma$ より共析 ($\alpha + \gamma$) の析出中 ($\times 250$ -鹽化鐵)

寫眞第 19 圖

合金 25.3-5, 710°C より焼入れ、 β の結晶粒 ($\times 100$ -鹽化鐵)

寫眞第 20 圖

合金 20-5, 710°C より焼入れ、マルテン状の β と α ($\times 250$ -鹽化鐵)

寫眞第 21 圖

合金 24-10, 550°C より焼入れ、小さい粒状- α , 白色の地- γ' , 中間色の地- γ ($\times 250$ -鹽化鐵)

寫眞第 22 圖 (甲)

合金 24-10, Ar₁₋₂ 途中より焼入れ、小粒子状- α, γ と共析状に共存する白色- δ , 共析 ($\alpha + \delta$) に侵蝕される部- γ , 残りの部分- γ' ($\times 400$ -鹽化鐵)

寫眞第 22 圖 (乙)

合金 26.3-9, Ar 途中より焼入れ、 γ' (白色) と γ (中間色) と共存せる組織から新に α (黒い點) 及び δ (γ 中に生じた粒子) を生じつゝある組織 ($\times 250$ -鹽化鐵)

寫眞第 23 圖

合金 35-0.5, Ac 上より焼入れ、棒状 (黒及白)- ϵ , 塊状 (中間色及白)- η , 地- γ , ($\times 100$ -鹽化鐵)

アルミニウム及びアルミニウム合金の新防蝕法

(日本鐵鋼協會 第 9 回講演大會講演)

田 崎 正 浩*

第 1. 緒 言

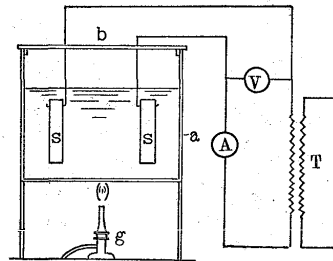
本研究は元々ヂュラルミンの防蝕を目的として研究を初めたるものなり。ヂュラルミンの防蝕法としては著者は曩に防蝕塗料としてアルミニウム粉末を含む銀色ペイントが最も有效なることを研究して爾來水上飛行機には専ら之を使用せり。ヂュラルミンの表面酸化による防蝕法としてクローム酸鹽のアルカリ性溶液中にて煮る方法を考案せるも其後クローム酸、萘酸等の水溶液中にて陽極酸化をする方法が發明せられ現在専ら之等の陽極酸化法が用ひられて居ることは周知のことなり。

著者は昭和 5 年に硝酸加里及硝酸曹達の混合熔融液中にて極酸化を行ふ方法を發明して防蝕効果の大なるものを作りたるを以て茲に其方法を發表し廣く利用せられんことを希望するものなり。

第 2. 極酸化の方法

ヂュラルミンの熱処理用恒溫槽に使用せられ居る硝酸加里及硝酸曹達の當量混合融液をヂュラルミンの極酸化には 500°C に又アルミニウムの極酸化には約 230°C に保ち極

第 1 圖



酸化を行はんとするものを兩極とし交流を通ず。

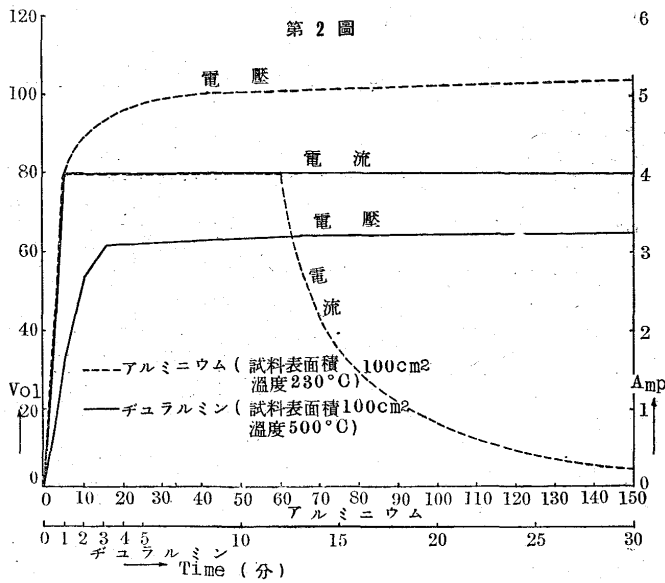
1. 装置:—第 1 圖に示す如きものにして a は鐵槽、b は硝酸加里及硝酸曹達の當量混合物、g は瓦斯バーナー、s は酸化を施すべき品物、T は變壓器を示す。

2. 溫度:—熔融槽の溫度はヂュラルミンを處理する場合は 500°C \pm 10°C アルミニウムの場合は 220°C \sim 250°C とす。ヂュラルミンの場合は極酸化を行ひたる後に直に水中に焼入れを行ひ即ち熱處理を兼ねるを以て上記溫度を正確に保つ必要あり。

3. 電流及電壓:—電流は普通使用する周波數の交流を用ふ。電壓と電流密度は本方法の製品の良否に及す影響大にして各種の實驗結果より其最も適當なるものを第 2 圖に示す。

電壓及電流は極酸化時間が割合短時間にて済む關係上最初急速に上昇せしむ。其後ヂュラルミンの場合は 65 ヴオルトの電壓にて 100 cm² につき 4 アンペアの電流密度を 30 分保つ。アルミニウムの場合は電壓を 100 ヴオルト近

* 廣海軍工廠



くまで上昇せしめ1時間保つ。此場合電流は漸次通過せざる様になる。それより何れの場合も水中に焼入れをなしよく洗滌する。

4. 作業上注意を要する事項：—

(イ) 硝酸加里及硝酸曹達の混合槽は瓦斯火を以て加熱液化せしめ規定温度に達したるとき品物に電流を通ず。電流を通ずれば熔融槽の温度上昇するを以て瓦斯火を小さくして温度の調整を行ふを要す。

(ロ) 極酸化中は極より旺に酸素を発生し之が熔融液の飛沫を伴ふを以て蓋を以て槽を覆ひ其逸散を防ぐを要す。

(ハ) 極酸化中は品物と槽壁と接觸せざる様注意を要す

5. 直流に依る陽極酸化：—交流の代りに直流を使用するときは陽極のみ酸化膜を生じ、陰極にアルミニウムを使用すれば陰極はアルカリ金属に依りて腐蝕せられ又鐵を使用しても同様腐蝕せらるゝを以て直流の使用は面白からず。

第3. 電解熔融液の化學變化

1. 極酸化に伴ふ化學變化：—硝酸アルカリ融液を電解するときは陽極に NO_3^- イオンを、陰極に金属イオンを集む。融液に交流を通ずるとき或瞬間一方の陽極に集る NO_3^- イオンは陽極よりイオン化して出るアルミニウムと結合して硝酸アルミニウムを形成せんとするも硝酸アルミニウムは此温度にては分解温度以上なるを以て生成することを得ずして酸化アルミニウムを作る。同時に硝酸イオンは亜硝酸イオンに還元される。而して次の瞬間に同一極が陰極となりたる時集るアルカリ、イオンと亜硝酸鹽を作る。

(イ) 亜硝酸アルカリの生成量 表面積 100cm^2 のデュラルミン2枚を兩極として交流を以て第2圖に基き處理

せる結果として生成する亜硝酸アルカリの量を測定せり。處理液は 900gr の $KNO_3 + NaNO_3$ 當量混合液にして18.28%の既成亜硝酸アルカリを含有す。

第1表

處理回数	測定値%	増加量%	KNO ₃ + NaNO ₂ 生成量	
			1回平均%gr	gr/m ²
1回 30分	18.57	0.29	0.32%	144.0
2回	18.91	0.34		
3回	19.22	0.31		

即ち 1m^2 の防蝕作業に對し 144gr の亜硝酸アルカリを生成し、之は 170gr の硝石に相當す。

(ロ) 酸化アルカリの生成 陽極より發生する過剰の酸素瓦斯に少量の酸化窒素を伴ふため融液はアルカリ金属過剰となる、其量は 1m^2 の防蝕作業に對し約 10gr を生ず。

(ハ) 酸化膜に結合せる酸素の量 極酸化の時間を30分として其間に生成する酸化膜の量によつて化合酸素量を測定し、又其厚さの増加をマイクロメーターに依り測定したる結果は次の如し。

表面積 66cm^2 のデュラルミン2枚を兩極として交流を通じ第2圖により30分極酸化を行へり。

第2表

面積	處理前	處理後	酸化量	
			O ₂ gr	Al ₂ O ₃ として gr
132cm^2	25.4550 gr	25.6025 gr	0.1475 gr	0.3135 gr
1m^2	—	—	11.2"	23.7"
厚さ	1.04mm	1.07mm	0.03mm	

第4. 硝酸アルカリ融液中の不純物の酸化膜生成に及ぼす影響

電解作業に依り亜硝酸アルカリ及酸化アルカリを生ずるが之等不純物の増加が酸化膜生成に如何なる影響を有するかを實驗せしに次の如し。硝酸アルカリ融液 1kg 中に 100cm^2 のデュラルミン2枚を兩極とし交流を通じ亜硝酸アルカリを添加しつゝ生成せる酸化膜の良否を檢查せるに次表の如し。即ち亜硝酸アルカリの量70%に及ぶ時は満足なる酸化膜を生ぜず、50%までは良き酸化膜を作ることを得

第3表

KNO ₃ / NaNO ₂ 濃度	0%	10	15	25	40	50	60	70	
									膜の檢定
膜の檢定	標準	良	良	良	良	良	良	膜稍薄し	不良

第5. 電解液の消耗實例

電解液は電解中發生する瓦斯に伴はれて飛沫として逸散し又品物に附着して消耗するが故に適當に補充するを要す又電解によりて硝酸アルカリは亜硝酸アルカリ及酸化アルカリに變り漸次硝酸鹽の含量を減少す。今 2kg の硝酸アル

カリ融液中にて 200 cm² のデュラルミン板を 30 分酸化して其 50 回毎に (0.5 m² 毎に) 亜硝酸アルカリ及酸化アルカリの生成量を測定せるに次表の如し。

第 4 表

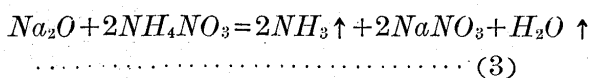
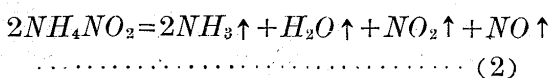
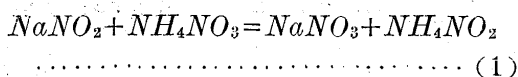
處理量	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	全補 充量	1m ² に對し 不純物 補充量
KNO ₂ + NaNO ₂ 濃度	6.3	8.3	10.6	12.4	13.7	563gr	72.0gr
%							
K ₂ O + Na ₂ O	—	0.31	—	—	1.13	9.12gr	225gr
%							

表中補充量とあるは飛散其他による電解液其ものゝ消耗に對し硝酸加里及硝酸曹達の當量を補充せし量なり。尙硝酸アルカリは加熱により分解しても消耗すると考へらるゝが硝酸加里の分解は 400°C 硝酸曹達のそれは 380°C 亜硝酸加里は 350°C 亜硝酸曹達は 320°C にて分解を初むるも、之等の混合物は比較的安定にして硝酸加里及硝酸曹達の當量混合物は 500°C に於て殆んど分解を起さず。

第 6. 電解液の回復法

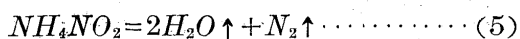
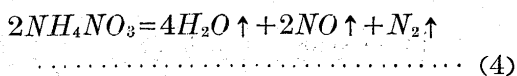
硝酸アルカリの乾式電解に於ては前記の如く亜硝酸鹽を生ずるが之が回復には單に酸素瓦斯の補給によつて逆反應を起さしむることによるを得ず。故に適當なる他の方法により之が回復法を施すを要し、各種の實驗の結果次に示す如く硝酸アムモニウムを添加することにより最も簡單且有效に其目的を達することを得たり。

即ち



硝酸アムモニウムは其熔融點 158°C にして 210°C に於て分解す。故に之が添加温度は最も低温に於て行ひ殆んど防蝕液の共融點に於てなすを要し、若し之を高温に於て行はゞ甚しく其效力を減少す。

即ち



の如く分解し液面に於て烈しく黄色の焔を發しつゝ分解す硝酸アムモニウムの添加は低温に於ても (1) 式及 (2) 式に依る烈しき反應を起すを以て攪拌しつゝ極く少量づゝ徐

々に加ふるを要す。

次に種々の温度に於ける硝酸アムモニウムの添加量を見る結果次の如し。

各種の濃度の不純物を含む 2 kg の防蝕液に對し NH₄NO₃ を添加せり。尙 NH₄NO₃ の 80 gr は理論上 KNO₂ + NaNO₂ 含量の 77 gr を置換回復す。

第 8 表

液温度	NaNO ₂ + KNO ₂ 含有量	NH ₄ NO ₃ 添加量	理論上の回復點 (即不純物 の殘量)	實測不純物
260°C	137.1 gr	50 gr	88.9 gr	111.8 gr
250	112.2	250	0	8.0
240	69.3	70	0	24.3
230	24.3	23	0	9.5
165	650.0	190	445.0	446.0
165	446.0	100	350.0	351.0
165	351.0	195	163.0	165.0

上表の如く低温にては理論的計算通りに回復することを得べし。

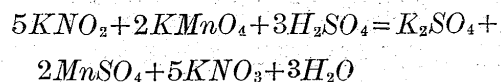
尙回復作業に就て特に注意を要することは低温に於て NH₄NO₃ を添加する場合理論的計算量より過剰の NH₄NO₃ を加へざることなり、低温に於て之等過剰の NH₄NO₃ は分解せずして其儘硝石槽中に熔解するものにして後に硝石槽の温度を上昇せしむるときは一時に分解反應を起し沸騰して液を槽外に放出する危険あり。

又防蝕液の共融點は 218°C なるも不純物の含有量の増加と共に低下するため上表の如く更に低温に於て NH₄NO₃ を添加することを得。

第 7. 不純物測定法

1. 亜硝酸アルカリの定量 :— 試料約 1 gr を秤量し之をビーカー中に約 100 cc の蒸留水に溶解し弱酸性となし 1/10 規定過マンガン酸カリウム液を以て滴定し最後に強酸性となすべし。1/10 規定過マンガン酸カリウムの 1 cc は 0.0193 gr の亜硝酸アルカリ (1/2 KNO₂ + 1/2 NaNO₂) に相當す。

其化學反應式は

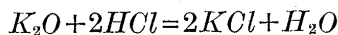


其他各種の方法あるも上記の方法最も簡便なり。

2. 酸化アルカリの定量 :— 酸化アルカリは亜硝酸鹽の生成に伴ひ僅に生成するものなる故に實地に於ては測定の要なきも之を記すれば次の如し。

試料約 1 gr を前記の如くビーカー中に溶解しフェノールフタレインを指示薬として 1/10 規定鹽酸溶液を以て滴定す。1/10 規定鹽酸の 1 cc は 0.00395 gr の酸化アルカリ (1/2 K₂O + 1/2 Na₂O) に相當す。

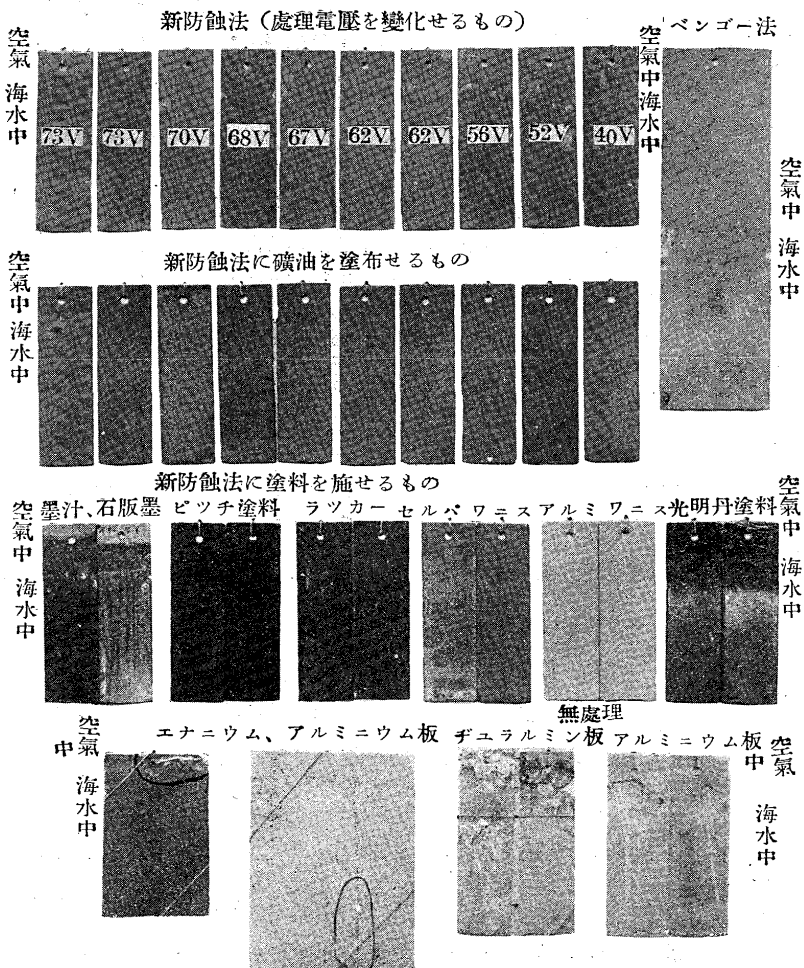
其化學反應式は



第 8. 海水腐蝕試験

本試験に於ては極酸化法と抗蝕性比較のためベンゴ-法の處理を施せるもの、クロ-ム酸水溶液に珪酸ゾルを加へたる液にて數時間陽極酸化を行ひたるもの(エナニウム)、無處理デュラルミン及アルミニウム、極酸化を施せるものに礦油又は塗料を塗布せるもの等を同時に海水に試料の一部が空氣中にある如く浸漬し6ヶ月放置せり。其結果は第3圖の寫眞に示す通りにして從來のベンゴ-法に由るものは水線に於て相當大きく腐蝕し下部に點蝕を生ぜり。極酸化法に由れるものにありては水線に小點蝕を生ぜるも餘り進展せず。之に礦油を塗布せるものは二三の點蝕を生ぜるものある外腐蝕せず。又各種塗料を施せるものは水線に小點蝕を生じたる墨汁及石版用墨を塗布せるものを除き全く腐蝕せず。圖に於て腐蝕せる如く見ゆるも之は塗料膜の變質に依る色澤の變化に依るものにして金屬の腐蝕にあらず。

第 3 圖 デュラルミン 海水腐蝕試験 (六ヶ月間浸漬)



尙エナニウム鍍は膜の下部に大きく腐蝕を起せり。無處理のデュラルミン及アルミニウム鍍にありては水線に於て腐蝕の孔を生じて切斷する程度迄腐蝕せり。

即ち極酸化法はベンゴ-法に比し優劣なき防蝕性を有することを確めたり。

第 9. 抗張試験

デュラルミンは極酸化により其表面を酸化せる結果として少しく抗張力を減少するも、概して著しき影響なきことは實驗の示す所なり。

第 9 表

1mm厚デュラルミン鍍の抗張試験

試片の種類	抗張力 kg/mm ²	降伏點 kg/mm ²	伸度 %	摘 要
原 鍍	42.9	29.7	21.0	更めて熱處理をなさず
原鍍を更めて熱處理	39.4	23.2	18.9	
20分極酸化	37.5	22.1	17.8	處理後沸湯中に4時間煮て後直に供試す
	30分	37.8	22.3	
	40分	38.5	22.8	
	60分	38.0	22.8	
*30分	40.9	25.9	19.6	同上1日放置後供試す
			16.8	處理後9日放置

第 10 表

0.5mm厚デュラルミン鍍抗張試験

試片の種類	抗張力 kg/mm ²	降伏點 kg/mm ²	伸度 %	摘 要
原 鍍	39.8	26.4	15.2	更めて熱處理をなさず
原鍍を更めて熱處理	35.8	21.8	12.8	
20分極酸化	35.2	22.1	13.9	處理後沸湯中に4時間煮て後直に供試す
	30分	34.7	12.2	
	40分	33.7	11.8	
	60分	33.4	21.8	
*原鍍を更めて熱處理	39.0	24.4	18.5	處理後9日間放置後供試す
*30分極酸化	38.7	24.9	17.0	

上表に於ける試験片は何れも同一鍍より切出したるものにして、各數値は2~4枚の平均値を示すものなり。表中*印を附したるものはエーゼンゲの充分行はれたるものにして其抗張力の減少極めて少量なり。尙厚鍍に於ては殆んど影響なきものと思ふ。

第 10. 極酸化法の費用

極酸化法は熱處理作業と防蝕作業を同時に行ふものなるを以て從來の二段的作業即ちベンゴ-法及熱處理作業の費用の約1/2内外に行て施行することを得べし。

今新舊作業に就て比較すれば

1. ベンゴ-法防蝕作業: 一例としてベンゴ-法電解槽の容量を9瓩とし、之に3%即ち270

kgの無水クローム酸を溶解す。此の溶液の有効期間約1年未滿にして新しき液と取替ふ。防蝕作業は處理液溫度40°Cに蒸氣を以て加熱しつゝ鐵槽を陰極、品物を陽極となして毎 ft^2 約2アムペアの電流密度、約40ヴォルトの電壓のもとに60分間陽極酸化を行ひ1日約4回毎回平均170アムペアの電流を要すとす。即ち1日の處理量平均約340 ft^2 (32 m^2)にして尙無水クローム酸の補充は3ヶ月間に於て30kgを要す之に作業人員2名を附す。

2. 熱處理作業：— 硝石熱處理槽の一例とし約0.5噸の硝石を瓦斯火を以て加熱し500°C恒溫を終日持續すとす、其瓦斯量毎日約250 m^3 を要し硝石の補充量は1ヶ月約2罐(40kg)なり。尙作業人員2名を附す。

3. 極酸化法：— 上記熱處理槽を2倍容量、即ち硝石1噸容量に改造し、例へば幅25cm、深さ1m、長さ2mの硝石槽となし、單極100 cm^2 に付き4アムペアの電流密度65ヴォルトの電壓のもとに品物を兩極として交流を通じ約20~30分處理す。

作業量は毎回8 m^2 、1日約8回即ち64 m^2 となりベンゴ-法の2倍の作業をなすこととす。

之に要する電流は悉く融液加熱用として兼用せらる。故に電力1kwを毎秒238.7カロリーの熱量とすれば兩極2 m^2 の品物は4amp \times 65volt \times 1/2hour \times 1,000=13kwh即ち238.7cal \times 3,600秒 \times 13kwh=11,171K.calの熱量に相當し、極酸化法1日作業量64 m^2 では416kwh, 357,476K.calとなり、石炭瓦斯1リットルの發熱量を4,020calとすれば約89 m^3 の瓦斯量に相當す。

瓦斯の硝石槽の外部的加熱の効率を50%とし、電氣の内部的加熱の効率を100%とすれば416kwhは178 m^3 の瓦斯量に相當す。

故に1噸の單なる熱處理槽の加熱に500 m^3 の瓦斯を消費するものとし、1日8時間作業に於て最初の1時間を以て500°Cの溫度に上昇せしむるに約6割(300 m^3)を爾後7時間の恒溫を保持するに残り4割(200 m^3)を要すと看做せば上記極酸化電力416kwh,の熱量により殆んど保温用瓦斯量を節約し得べし。

融液の補充及矯正は極酸化面積1 m^2 に對し硝石0.225kg硝安0.076kgを要し、作業人員を2名とす。

以上の費用の概算を第11表に示し各々比較せり。尙之等關係藥品其他の單價を示せば次の如し。

無水クローム酸	1kg	1740
硝酸加里	"	357

硝酸曹達	"	346
硝酸アムモニウム	"	350
電力	1kwh	026
石炭瓦斯	1 m^3	082
人件費附屬費共	1人	5500

第 11 表

費用 種目	ベンゴ-法作業 1日分 32 m^2		熱處理作業1日 分		極酸化作業1日 分 64 m^2	
	數量	金額	數量	金額	數量	金額
防蝕電力	27.2 kwh	71	—	—	416 kwh	1082
加熱瓦斯	9 噸の液を 40°C に加 熱する瓦斯 量 300 m^3	24.60	0.5 噸の硝 石加熱の瓦 斯量 250 m^3	20.50	1 噸の硝石 加熱瓦斯量 322 m^3	26.40
藥品 の消 費及 補充	液の交替に 依る無水ク ローム酸消 費用 1日割 當 0.9kg	1.55	硝石補充 1 日分		硝石補充 1 日分	14.4kg 5.06
	補充量 1日 分 0.4kg	58	2kg	70	硝安補充	4.8kg 1.68
人件費	2人	11.00	2人	11.00	2人	11.00
計	小 計	38.44	小 計	32.20	小 計	54.96
	70.64				32 m^2 の極 酸化費に換 算すれば	

第 11. 結 論

1. 本研究に於ては熱處理用硝石槽中にてデュラルミンは500°Cアルミニウムは230°Cに於て交流を通じ、表面を酸化することによる新防蝕法を完成す。然して本法は次の特徴を有す。

(イ) 酸化膜の性質優秀にしてベンゴ-法に比し塗料の附着力最も優れ從來の之が缺點を改善せること。

(ロ) 極酸化用電流は悉く處理液の効率大なる内部加熱に使用され従て槽の加熱費を軽減する量は極酸化による硝石の消費を償て餘りあること。

(ハ) 熱處理作業と同溫に於て同一時間内に極酸化を行ひ上述の如き電流の効果により極酸化は純然たる熱處理作業の副産物として行はるゝこと。

即ち熱處理費用内に於て極酸化をなし得る故にベンゴ-防蝕法だけの場所と費用と時間を節約し得ること。

(ニ) 極酸化法は其操作簡便にして無毒なること。

(ホ) 設備としては硝石槽を適當の大きさに改善しベンゴ-法の發電機の代りに安價なる變壓器を備ふれば足ること

2. 極酸化を施したる物の腐蝕試験結果は防蝕性優秀にしてベンゴ-法に比し遜色なく、又其機械的試験結果は抗張力の減少僅かにして無視し得る程度に過ぎず、此點はベンゴ-法と雖も同様なること。(終)