

The Forms of Electrodeposits from $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ Baths at Moderate Temperatures

The Electrodeposition of Aluminium from Aluminium Chloride
Baths (Part1)

Katsuhisa Itoh
Tatsuo Ishikawa
Rinzo Midorikawa

住友軽金属工業株式会社

The Forms of Electrodeposits from AlCl_3 -NaCl Baths at Moderate Temperatures*

The Electrodeposition of Aluminium from Aluminium Chloride Baths (Part 1)

by Katsuhisa Itoh**, Tatsuo Ishikawa*** and Rinzo Midorikawa****

This investigation was undertaken to explore the possibilities of the industrial application of the electrolysis of aluminium chloride baths in a moderate temperature range. Cathodic polarization characteristics and the forms of deposits in the nearly equimolar region of AlCl_3 -NaCl baths were studied potentiostatically and coulombstatically.

The results obtained are as follows:

- (1) A pre-wave appears in the cathodic polarization curves obtained in the baths containing more than 50 mole % AlCl_3 at 400°-505°C.
- (2) In the case of aluminium cathode, dendritic deposits are mainly formed by the electrolysis in the potential range where the pre-wave appears, whereas powdery ones are formed exclusively by the electrolysis at less noble potentials. In any way, smooth deposits suitable for electrowinning or electroplating of aluminium are not obtained at 400°-505°C.
- (3) In the case of copper cathode, the smooth deposits are formed to some extent in the same temperature range; however, continued electrolysis results in the formation of irregular deposits.
- (4) At temperatures higher than 574°C, molten Al-Cu alloys are formed directly in the case of copper cathode.
- (5) At temperatures from 610°C to the melting point of aluminium, aluminium chloride in the baths can not be maintained at concentrations higher than 50 mole %, and minute globules or dendrites or partially molten dendrites are formed in the case of aluminium or tungsten cathode. The smooth deposits are not formed.
- (6) It seems reasonable to assume that the dendrites, formed on aluminium cathode at 400°-505°C, result from primary deposition, whereas the powders result secondarily from the reaction of primarily deposited sodium with aluminium-containing ions in the bath.

1. Introduction

A molten mixture of aluminium chloride and sodium chloride was used as an electrolyte for the first electrowinning of aluminium in the

middle of the 19th century by Bunsen and Deville, independently^{1),2)}. Since that time, aluminium chloride-alkali metal chloride baths have been used, because of their low-melting points, as media of any types of electrolysis of aluminium: electrowinning^{3)~13)}, electrorefining^{14)~18)}, and electroplating^{19)~34)}. In recent years, they have also been studied as reaction media and as electrolytes of secondary batteries or fuel cells^{35)~37)}.

It has been said that the electrolytic production of aluminium from the aluminium chloride bath has the following advantages over the conventional Hall-Héroult process in which aluminium

*A part of this work was presented in the form of preprint at the 5th Annual Symposium on Fused Salt Chemistry of the Electrochemical Society of Japan, held in Sapporo, Hokkaido, August 24-25, 1971.

**Research Department

***Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Professor, Dr. Eng.

****Faculty of Engineering, Hokkaido Technical University, Professor, Dr. Eng.

oxide, produced from bauxite ores, is reduced electrolytically:

- (i) Chlorine is produced as a valuable by-product without any consumption of carbon anode^{5),11)}.
- (ii) Harmful gases are less released in the atmosphere.
- (iii) Corrosion problems of the furnace materials are not so significant⁵⁾.
- (iv) Aluminous minerals other than bauxite can be used as a raw material⁹⁾.
- (v) The purity of primary aluminium is good⁵⁾.
- (vi) Current efficiency is good^{5),6)}.
- (vii) Raw materials can be obtained cheaply and easily⁵⁾.

On the other hand, the shortcomings described earlier are as follows:

- (i) There is a marked tendency for the aluminium deposit to be dendritic even under the conditions of low current densities and/or agitation^{4),14),16)~19),22)~25)}.
- (ii) Carbon or graphite anode is disintegrated by swelling at temperatures lower than 400°C⁷⁾.
- (iii) The specific electric conductivity of the bath is small^{7),16)}.
- (iv) The evaporation loss of aluminium chloride is great^{2),7)} and the electrolysis under pressure to avoid the loss is costly and troublesome.
- (v) The handling and storage of aluminium chloride is rather difficult⁵⁾.

Among these shortcomings, the dendrite formation is one of the most difficult problems to solve. The electrolysis must be undertaken below a current density of 10 mA/cm² to suppress the dendrite. Such a low current density, leading to low productivity, seems to be an industrial bottleneck of the electrolytic production of aluminium from the chloride bath at low temperatures.

Recently, the electrolytic production of aluminium above its melting point from the chloride bath has also been tried to avoid these difficulties³⁸⁾. Little is known so far, however, about the electrodeposition of aluminium at moderate temperatures from 400°C to the vicinity of the melting point of aluminium^{5),9)~11)}. The aim of the present investigation is to classify the forms of electrodeposits from the chloride baths and to explore the possibilities of the industrial application of the aluminium chloride electrolysis. Measurements of polarization characteristics were made and po-

tentiostatic electrolysis was carried out in AlCl₃-NaCl baths. The forms of electrodeposits obtained were correlated to electrolysis conditions: bath temperature, bath composition, cathodic potential, and electric quantity to which special attention was paid in this study.

2. Experimental

2.1 Experimental apparatus

Fig. 1 shows the experimental apparatus used in this investigation. A container of a bath was a recrystallized alumina crucible which was held in a retort of opaque quartz glass by use of quartz wool. In order to avoid excessive condensation of the evaporated components of the bath, a ground-glass joint with a water jacket in the first series of experiments was replaced later by a Teflon seal without cooling. All experiments were carried out under an atmosphere of argon or nitrogen purified through columns of active copper and anhydrous

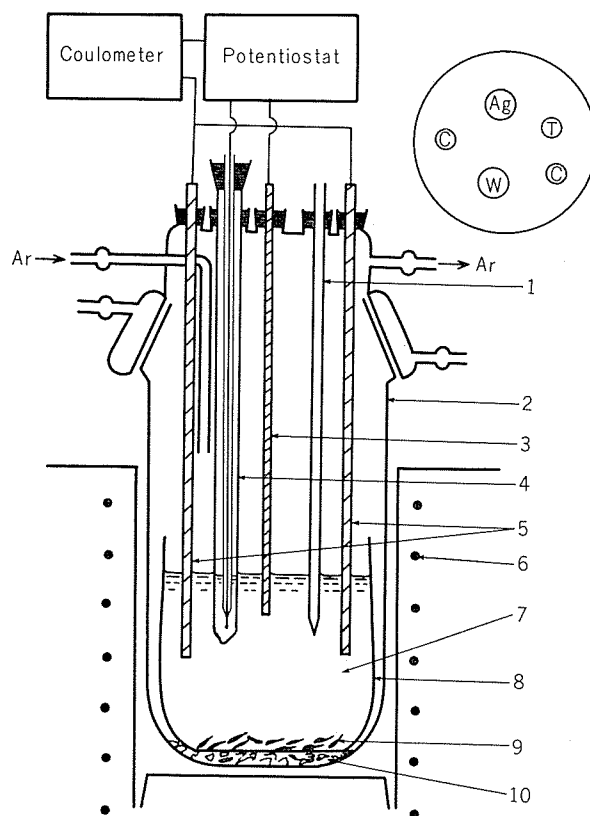


Fig. 1 Experimental apparatus and assembly of the electrolysis cell.

- 1, thermocouple sheath; 2, quartz cell; 3, working electrode; 4, Ag reference electrode; 5, Al counter electrodes; 6, electric furnace; 7, AlCl₃-NaCl bath; 8, alumina crucible; 9, Al turnings; 10, quartz wool.

magnesium perchlorate. The bath was heated in an electric resistant furnace; the bath temperature was maintained constant within 3°C by an electronic temperature controller.

2.2 Electrolytic bath

The phase diagram of the system AlCl_3 -NaCl^{15),39),40)} used in this study is shown in Fig. 2. It indicates that the first crystallization temperature of the system rises up abruptly when the concentration of aluminium chloride is less than 50 mole %. It is also known that the vapor pressure of the system increases steeply with an increase in the concentration of aluminium chloride^{39),41)}. As a compromise, the baths of nearly equimolar compositions were used in this investigation. The accurate content of the aluminium chloride in the bath was determined by frequent sampling of the bath and the chelate titration of aluminium in the usual manner.

The materials used were as follows: commercial aluminium chloride was purified according to the

procedure described earlier by one of the authors¹⁶⁾; reagent grade sodium chloride was dried in a dry oven at about 130°C for a long time. A mixed salt of purified aluminium chloride and sodium chloride was heated to about 400°C with aluminium turnings before the experiment in order to remove impurities. During the experiment, high purity aluminium turnings were also placed in the bath for further purification. The weight of the bath used in each run was about 90 g.

2.3 Measurements of cathodic polarization characteristics

High purity aluminium wires with the diameter of 3mm were used as working electrode in the first series of experiments. They were polished to #800 of a silicon carbide abrasive paper, degreased with methanol, and immersed partially in the bath to make the immersion surface of about 1cm^2 . But under certain conditions where large dendrites were formed at the interface of the immersion, the reproducibility of the measurements was poor. Tungsten wires with the diameter of 3mm, sealed in heat resistant glass and immersed perfectly in the bath, were also used to avoid this anomaly after the same surface pretreatment as in the case of aluminium.

The Ag/AgCl (0.1 mole fraction) in LiCl-KCl (eutectic melt) electrode was used as the reference electrode*, stability of which had been well confirmed in the moderate temperature range in the literature⁴²⁾. Two high purity aluminium wires with the diameter of 5mm, between which the working electrode was set, were used as counter electrode. Distances between each electrode were about 2cm.

After the working electrode had been stood for about ten minutes following the immersion in order to stabilize the potential, polarization characteristics were measured. The working electrode was polarized by steps of 10-20 mV manually and the current value was read after about 30 seconds. In the potential range where current rose up rapidly the potential was changed by steps of 50-100 mV, and the current value was read within 10 seconds.

2.4 Potentiostatic experimental electrolysis

The same reference and counter electrodes as in the measurements of the cathodic polarization

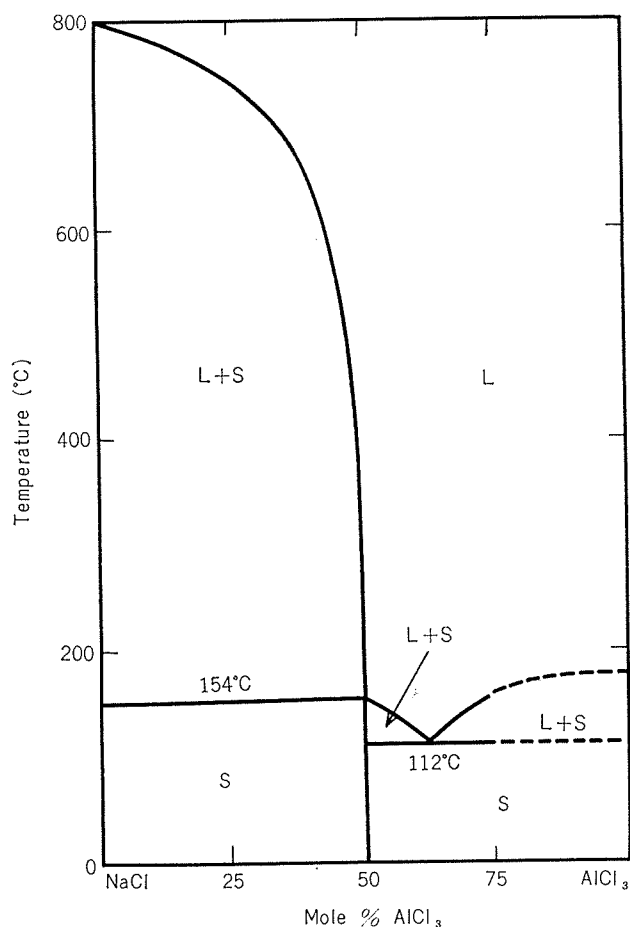


Fig. 2 Phase diagram for the system AlCl_3 -NaCl (data from Kendall et al., Midorikawa, and Fischer et al.).

*All the potentials hereinafter are reported with respect to this Ag reference electrode.

characteristics were used in the electrolysis. As cathode, the same aluminium wires as the working electrode in the polarization measurements were used most frequently.

Other materials were also used: aluminium wires, electropolished in a solution of perchloric acid and acetic anhydride or etched with a hot caustic soda solution or dissolved anodically in the molten salt bath; copper plates (10mm×30mm×0.5mm), polished with abrasive papers or washed with an ammoniacal solution; tungsten wires, polished in the same way as described above.

Potentiostatic electrolysis was performed using a potentiostat and an electronic coulometer with a relay which was set previously at a desired value of electric quantity.

Methanol was used for the removal of entrained salts from the cathode. Preliminary experiments revealed that removal with water or ethyl ether was not appropriate to observe the cathode surface. The electrodeposits were observed with a binocular microscope at a magnification of 16 or 40 and then classified.

3. Results

3.1 Cathodic polarization characteristics

3.1.1 Cathodic polarization characteristics at 400°C

Typical polarization curves vary with the bath composition as shown in Fig. 3.

At the equimolar composition, the current rose up rapidly when the potential was shifted toward the less noble than about -1.0 V. The reproducibility of the measurements was extremely good at this composition, regardless of the cathode materials, i. e., aluminium or tungsten. Current densities were saturated at about 1A/cm² when the potential was shifted toward the less noble than about -1.3V. The cathode surface was covered with spongy aggregates which consisted of occluded salts and fine powders of aluminium.

When the aluminium chloride concentration was increased, the equilibrium electrode potential of aluminium shifted in the noble direction, and a pre-wave appeared in the polarization curve prior to the steep rise of the current. The critical potential where the pre-wave changed to the steep rise did not depend on the bath composition and was in fair agreement with the stay-potential, E_s , which was observed instantaneously after the

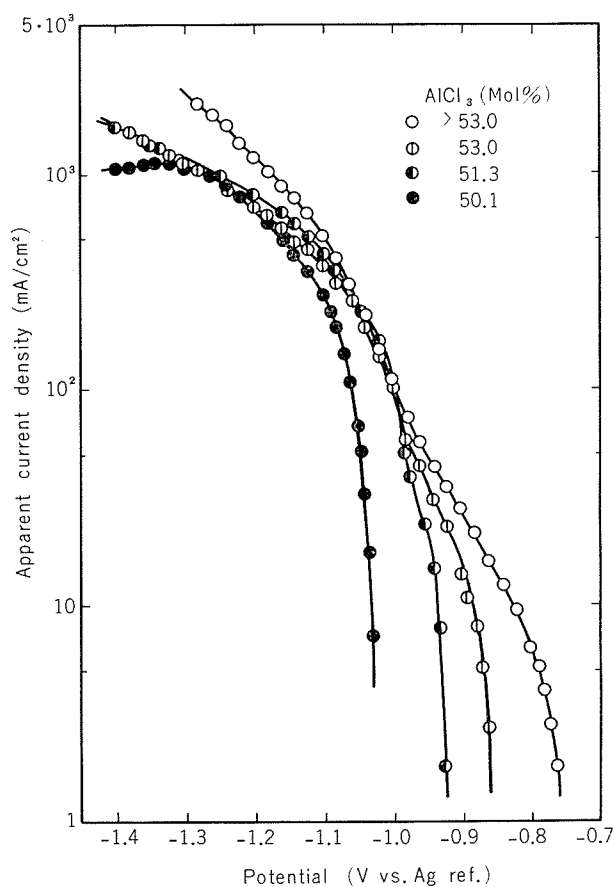


Fig. 3 Typical cathodic polarization curves obtained in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ baths at 400°C (working electrode: Al, W).

interruption of the polarizing current. The reproducibility of the measurements was poor in this composition range. The current rose up abruptly in some cases, particularly with aluminium cathode, when large dendrites were formed at the interface of the immersion.

3.1.2 Cathodic polarization characteristics at 505°C

Typical polarization curves vary with the bath composition as shown in Fig. 4. The dependence of the polarization characteristics on the bath composition was substantially the same as in the case of 400°C.

At the concentrations of less than 50 mole % AlCl_3 , the current dropped rather abruptly when the working electrode was polarized toward the potential less noble than -1.1 V. The reproducibility of the measurements was not good and the surface of the working electrode was covered with crystalline salts.

3.1.3 Cathodic polarization characteristics at 575°-665°C

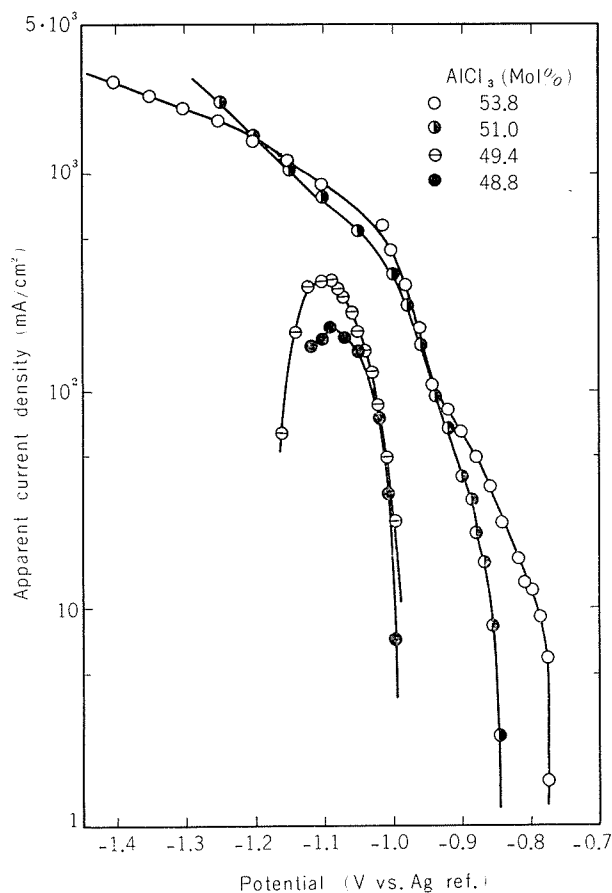


Fig. 4 Typical cathodic polarization curves obtained in AlCl_3 -NaCl baths at 505°C (working electrode: Al, W).

Fig. 5 shows typical polarization curves. In this temperature range, vaporization of the bath components was violent and aluminium chloride could not be maintained at concentrations higher than 50 mole %. The presence of the pre-wave on the cathodic polarization curves was not obvious.

3.2 Potentiostatic electrolysis

3.2.1 Electrolysis with aluminium cathode at 400°C

Table 1 gives some examples of the potentiostatic electrolysis carried out on the basis of the results of the polarization measurements.

The forms of electrodeposits changed distinctly at a critical bath composition. When the concentration of aluminium chloride in the bath was higher than 50 mole %, dendrites were formed as well as fine crystals by the electrolysis at the potential nobler than E_r even at the electric quantities of 7-10 C/cm² (Fig. 6). The larger the electric quantity, the larger the number and size of the dendrites (Fig. 7). In this composition range, fine grey powders were formed by the electrolysis at the

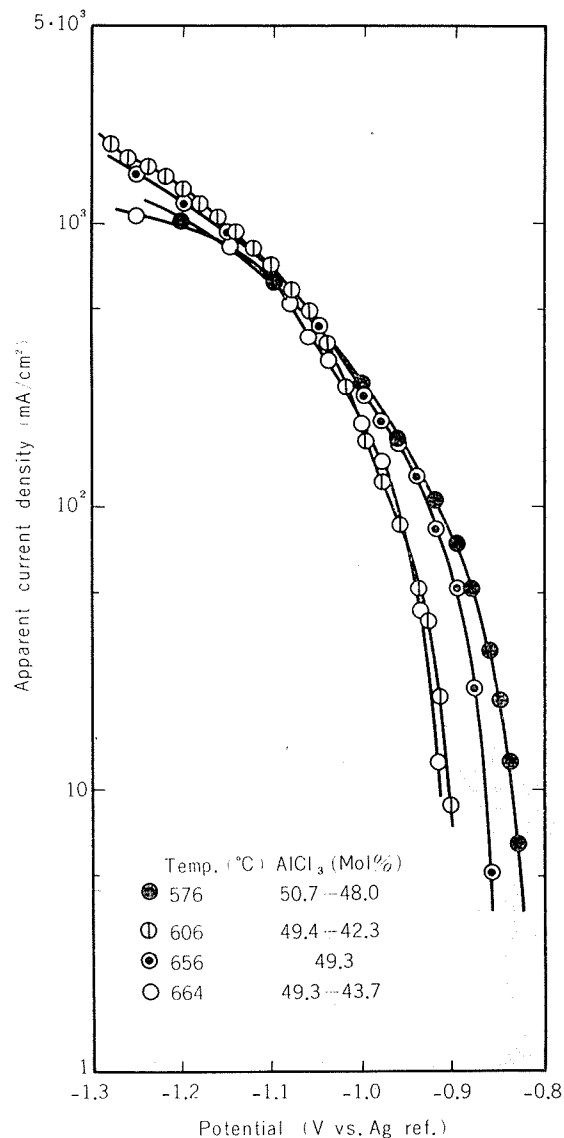


Fig. 5 Typical cathodic polarization curves obtained in AlCl_3 -NaCl baths at higher temperatures (working electrode: Al, W).

potential less noble than E_r and dendrites were also formed at large electric quantities.

On the other hand, when the concentration of aluminium chloride in the bath was about 50 mole % or less, only fine powders were formed, regardless of the cathodic potential and the electric quantity (Fig. 8). The mass of the powdery deposits contained entrapped salts and appeared to be spongy when the potential of the cathode was still less noble and/or the electric quantity was still larger.

Two types of dendrites were formed: 2-dimensional leaf-like dendrites (false-dendrites⁴³) did not make a certain angle between their stems and side arms (Fig. 9), whereas 3-dimensional dendrites

Table 1 Typical electrolysis with aluminium cathode at 400°C

Run No.	Bath composition (AlCl ₃ mol%)	E* (-V)	Q** (C/cm ²)	CD*** (mA/cm ²)	SP****	Form of deposit*****
G-17	53.0up	0.790	52	0.7- 19	P	C + D
G- 8	53.0up	0.835	7.7	1.2- 3.3	P	C + d
F-10	51.4	0.917	80	13- 48	EP	C + D
G- 3	53.0up	0.928	374	12- 81	P	C + D
J- 7	51.3	0.930	25	6.3- 11	E	C + d
G-15	52.9	0.947	9.4	20- 25	P	C + d
F- 5	51.4	1.077	13.3	200-206	EP	P + d
G- 9	53.0up	1.104	37	333-356	P	P + d + D
G-22	52.9	1.198	7.5		P	P
B-11	49.4	1.005	20	17- 37	P	P
C- 2	50.1	1.023	9.3	5.1- 19	P	P
C- 4	50.1	1.025	41	6.9- 20	P	P
C-19	50.4	1.116	54	324-392	P	P
C-21	50.4	1.221	10	728	P	P

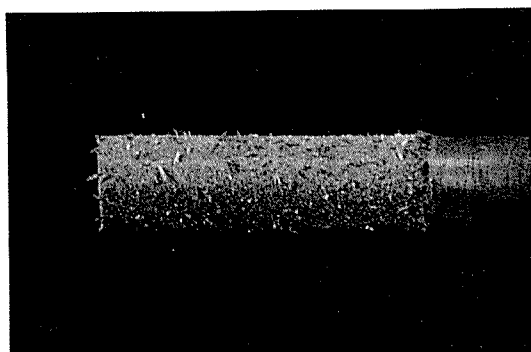
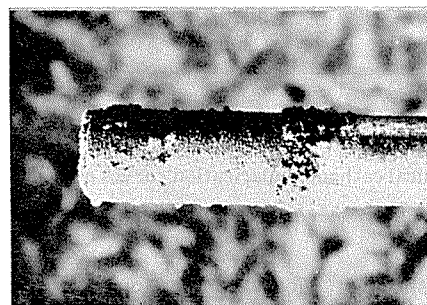
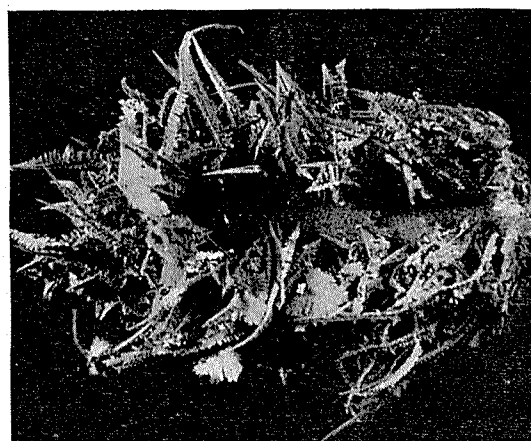
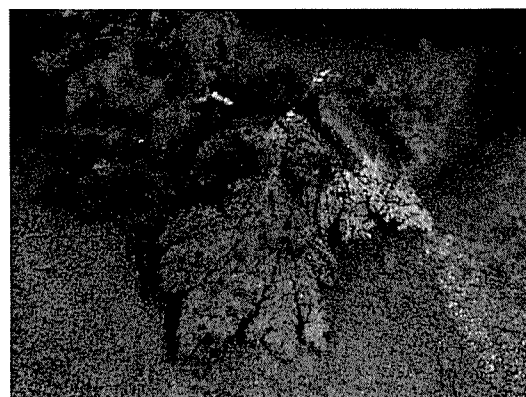
* Cathodic potential

** Electric quantity per unit area

*** Cathodic current density

**** Surface pretreatment, P : polishing, E : etching, EP : electropolishing

***** C : small crystal, D : dendrite, d : small dendrite, P : powder

**Fig. 6** Appearance of electrodeposits (×4). Electrolysis condition: G-15 in Table-1.**Fig. 8** Appearance of electrodeposits (×4). Electrolysis condition: C-2 in Table 1.**Fig. 7** Appearance of electrodeposits (×4). Electrolysis condition: G-3 in Table 1.**Fig. 9** Typical 2-dimensional leaf-like dendrites (×16). Electrolysis condition: F-10 in Table 1.

made an angle of 90° between them (Fig.10). The former were less obtained by the electrolysis both at relatively noble potentials and small

electric quantities. The conditions of forming the two types of dendrites, however, have not been studied further in detail.

Table 2 Typical electrolysis with aluminium cathode at 505°C

Run No.	Bath composition (AlCl_3 mol%)	E* (-V)	Q** (C/cm ²)	CD*** (mA/cm ²)	SP****	Form of deposit*****
H-16	52.9-53.8	0.840	9.4	2.9- 9.5	P	C
F-17	50.5-51.4	0.950	454	51-140	EP	D
I-19	52.9-53.8	1.050	102	306-612	P	C + d
I-20	53.8	1.150	103	681-897	P	C + d
D- 4	48.8	1.001	6.5	38- 43	P	P
B- 4	49.4	1.010	28	39- 56	P	P
D-16	48.8	1.095	84	7.6-168	P	P
D- 5	48.8	1.181	6.4	192-318up	P	P

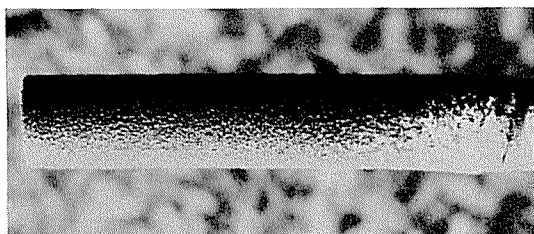
* Cathodic potential

** Electric quantity per unit area

*** Cathodic current density

**** Surface pretreatment. P : polishing, EP : electropolishing

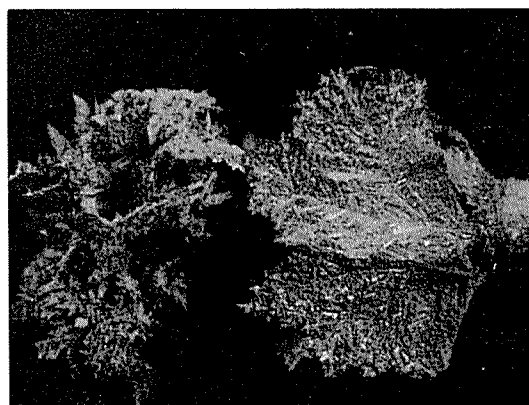
***** C : small crystal, D : dendrite, d : small dendrite, P : powder

**Fig. 10** Typical 3-dimensional dendrites ($\times 16$). Electrolysis condition : G-17 in Table 1.**Fig. 11** Appearance of electrodeposits ($\times 4$). Electrolysis condition : D-5 in Table 2.

The influence of surface pretreatment of the cathode on the forms of deposits was not observed.

3.2.2 Electrolysis with aluminium cathode at 505°C

The results of typical electrolysis are given in Table 2. Only powdery deposits were formed by the electrolysis of baths containing less than 50 mole % AlCl_3 (Fig.11), just like the case of 400°C. When the concentration of aluminium chloride in the bath exceeded 50 mole %, dendrites were

**Fig. 12** Appearance of electrodeposits including large dendrites at immersion interface ($\times 4$). Electrolysis condition : F-17 in Table 2.

also formed at large electric quantities. In some cases, enormous 2-dimensional dendrites were formed at the interface of the immersion (Fig. 12).

3.2.3 Electrolysis with aluminium cathode at 610°C

The results of typical electrolysis are given in Table 3.

At this temperature, minute globules were formed at the electric quantity of less than 20 C/cm² when the potential of the cathode was as noble as -0.9 to -0.95 V (Fig. 13). When the electrolysis was continued to larger electric quantities or performed at less noble potentials, small dendrites were mainly formed (Fig. 14). The dendrites obtained at this temperature (Fig. 15)* were 3-dimensional, and much smaller and more complicated than those obtained at lower temperatures.

No 2-dimensional leaf-like dendrites were observed.

Table 3 Typical electrolysis with aluminium cathode at 610°C

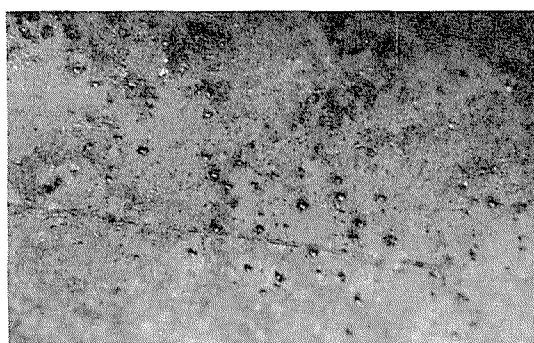
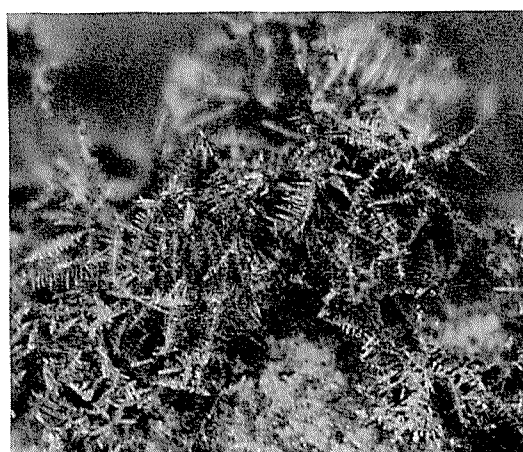
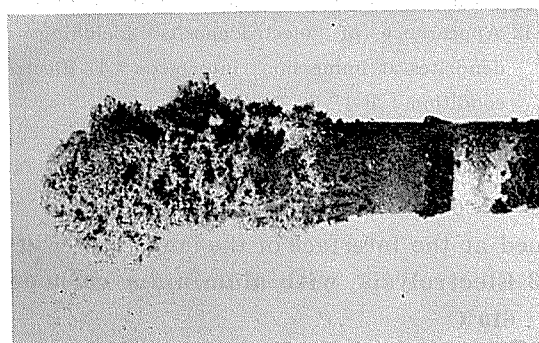
Run No.	Bath composition (AlCl ₃ mol%)	E* (-V)	Q** (C/cm ²)	CD*** (mA/cm ²)	Form of deposit****
F-21	43.7	0.917	81	7.1- 28	G + d
F-26	43.7	0.923	33		G + d
E-13	42.3-49.4	0.949	8	18- 22	G
B- 8	49.4	0.990	14	69- 81	G
E- 4	42.3-49.4	1.088	44	322-548	G + d
E- 2	42.3-49.4	1.160	104	292-490	G + d
F-28	43.7	1.211	6.5	548	P

* Cathodic potential

** Electric quantity per unit area

*** Cathodic current density

**** G : minute globule, d : small dendrite, P : powder

**Fig. 13** Minute globules (×16). Electrolysis condition : E-13 in Table 3.**Fig. 15** Small dendrites and minute globules (×16). Electrolysis condition : E-4 in Table 3.**Fig. 14** Appearance of electrodeposits (×4). Electrolysis condition : E-2 in Table 3.**Fig. 16** Small roundish dendrites (×16). Electrolysis condition : H-7 in Table 4.

3.2.4 Electrolysis with aluminium or tungsten cathode at temperatures close to the melting point of aluminium

The results of typical electrolysis are given in Table 4.

In the case of aluminium cathode, both the minute globules and small roundish dendrites were formed (Fig. 16).

In the case of tungsten cathode, the small roundish dendrites were also formed, but their

substrate was the aluminium layer molten partially (Fig. 17).

3.2.5 Electrolysis with copper cathode

Table 5 gives some examples of the electrolysis. Regardless of the cathodic potential, smooth layers were formed to some extent at 400°-505°C by the electrolysis of the baths containing more

Table 4 Typical electrolysis at temperatures close to the m.p. of aluminium

Run No.	Bath temp. (°C)	Bath composition (AlCl_3 mol%)	E* (-V)	Q** (C/cm ²)	CD*** (mA/cm ²)	Bathode	Form of deposit****
H- 6	652	43.7-49.3	0.900	10.1	22- 44	Al	G
H- 4	665	43.7-49.3	0.940	8.9	9- 18up	Al	G
H- 7	652	43.7-49.3	1.000	92	118- 192	Al	G + dr
JW- 3	665	45.9-48.0	1.000	130	182- 270	W	M + dr
H- 1	665	43.7-49.3	1.200	86	560- 630	Al	G + dr
JW- 1	663	45.9-48.0	1.200	568	796-1500	W	M + dr

* Cathodic potential

** Electric quantity per unit area

*** Cathodic current density

**** G : minute globule, dr : small roundish dendrite, M : molten metal

Table 5 Typical electrolysis with copper cathode

Run No.	Bath temp. (°C)	Bath composition (AlCl_3 mol%)	E* (-V)	Q** (C/cm ²)	CD*** (mA/cm ²)	SP****	Form of deposit*****
K C- 9	400	53.9	0.950	19	17- 20	E	S + d
J C- 2	400	51.3	0.950	107	54-178	E	S + D + C***** + P*****
K C- 5	400	51.6	1.050	9.5	38	EP	S + d + P*****
K C-10	400	53.9	1.150	19	113-145	E	S + P
J C- 5	450	50.7-51.3	0.980	31.5	47-170	E	S + D
J C- 6	505	50.7-51.3	0.900	104	24- 55up	E	S + D
I C- 1	505	52.9-53.8	0.950	104	60-243	P	S + C + d
I C- 4	505	52.9-53.8*****	0.950	151	48- 85	P	S + C + d
I C- 2	505	52.9-53.8	1.000	546	68-414up	P	S + C + P
I C- 3	505	52.9-53.8*****	1.000	567	105-211	P	S + C + d
J C- 8	574	48.0	0.890	69	9.6-109up	E	Molten alloy
J C- 9	574	48.0	1.100	204	299-432	E	Molten alloy
H C- 1	664	43.7-49.3	1.200	659	441-552	P	Molten alloy

* Cathodic potential

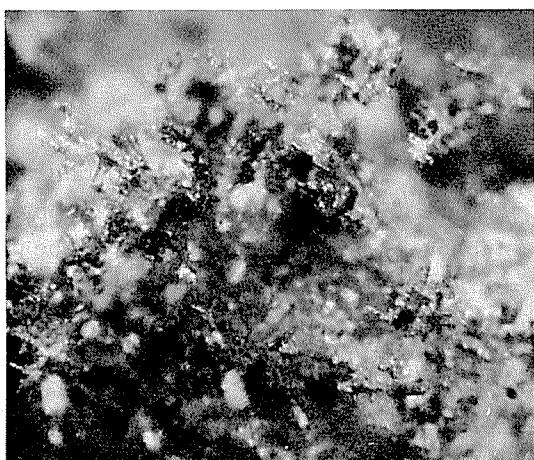
** Electric quantity per unit area

*** Cathodic current density

**** Surface pretreatment, E: etching, EP: electropolishing, P: polishing

***** S : smooth deposit, d : small dendrite, D : dendrite, C : small granule, P : powder

***** Little amount

***** Bath contains 3g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **Fig. 17** Small roundish dendrites on tungsten cathode($\times 16$).

Electrolysis condition : JW-1 in Table 4.

than 50 mole % AlCl_3 . Even at a electric quantity as small as 10 C/cm², however, dendrites, small grains, and fine powders were also formed on them (Fig. 18 and 19). Most of the dendrites were leaf-like. The nobler the potential of the cathode, the more crystalline and shiny the smooth layers, whereas the baser the former, the more non-crystalline and greyish the latter. The greyish layers exfoliated rather easily on exposure to air.

At temperatures above 574°C, the deposits obtained were supposed to have been melting in the baths (Fig. 20 and 21).

The formation of irregular deposits was not prevented by the addition of a cobalt salt to the bath (cf. Table 5).

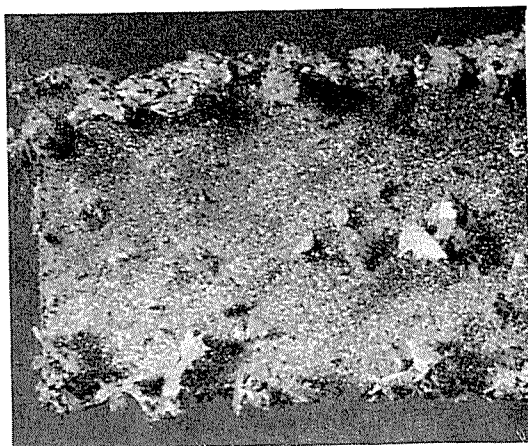


Fig. 18 Appearance of cathode after electrolysis ($\times 4$).
Electrolysis condition : JC-6 in Table 5.

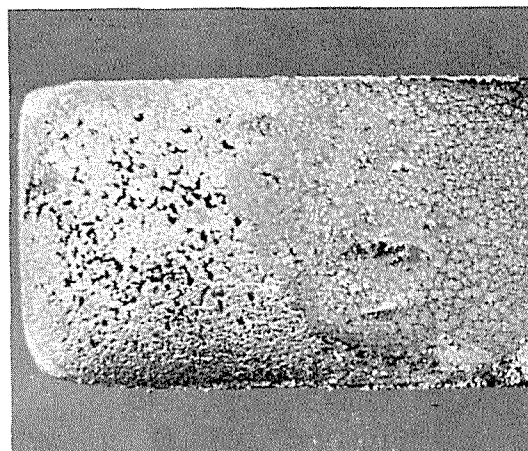


Fig. 20 Appearance of cathode after electrolysis ($\times 4$).
Electrolysis condition : JC-9 in Table 5.

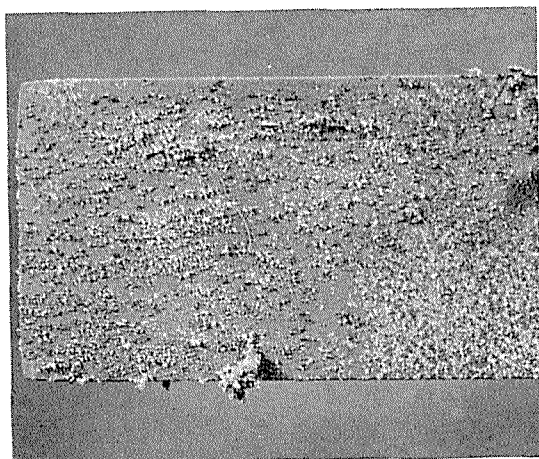


Fig. 19 Appearance of cathode after electrolysis ($\times 4$). Most of the irregular deposits fell off. Electrolysis condition : IC-2 in Table 5.

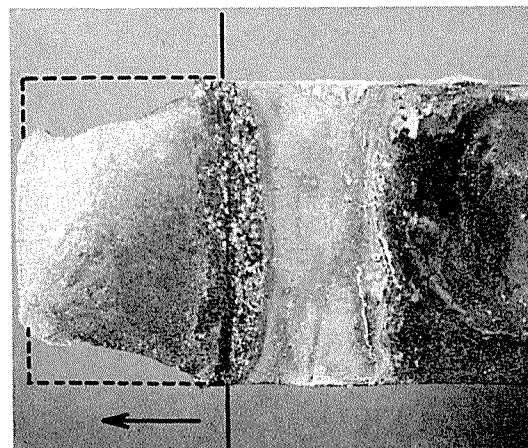


Fig. 21 Appearance of partially immersed cathode after electrolysis ($\times 4$). Electrolysis condition : HC-1 in Table 5.

3.3 Examination of the electrodeposits on the copper cathode by electron probe micro-analysis (EPMA)

The cross sections of the typical cathode shown in Table 5 were examined by EPMA. The smooth layers obtained at 400°C were found to be composed of aluminium alone. On the other hand, the smooth layers obtained at 505°C were mostly composed of Al-Cu alloys. An alloy layer with the thickness of about 20μ was also detected on the copper cathode electrolyzed at 574°C . The columnar structure of an alloy was observed on the alloy layer, and hence it suggests the molten state of the deposits during electrolysis.

4. Discussion

4.1 Interpretation of the cathodic polarization characteristics

The cathodic polarization curves obtained at $400^{\circ}\text{--}505^{\circ}\text{C}$ showed that when the concentration of aluminium chloride in the bath exceeds 50 mole %, the equilibrium potential of aluminium shifts toward the noble and there appears a pre-wave before the steep rise of current.

The critical potential where the current rises up steeply has been confirmed to be constant and in fair agreement with the stay-potential observed instantaneously after the interruption of the polarizing current. In this connection, the previous study by Sato et al.⁴⁴⁾ has revealed that a well-defined limiting current is present in the noble potential region of cathodic polarization curves and that a critical potential where the current shifts toward the steep rise is consistent with the potential of a plateau in potential decay curves

measured after the cathode had been polarized toward the less noble potential. The critical potential described above is identified by them as the co-deposition potential of alkali metal with aluminium. Their measurements were made, however, in the baths with much higher concentrations of aluminium chloride (50-60 mole %) at low temperatures.

In our experiments, although some difficulties due to relatively high temperature make the results rather equivocal, it can be said at least that the polarization characteristics of the bath at 400°-505°C are the same as in the case of the low-melting baths.

The drop of the current, observed in the baths containing less than about 49 mole % AlCl_3 , may be attributed to the coverage of the cathode with precipitated salts. The phenomenon is very similar to the passivation effect at cathodic currents observed by other investigators in sweep voltammograms obtained in low-melting baths³⁷⁾. It also shows that much attention must be paid to the maintenance of bath composition if the electrolysis at moderate temperatures may be applied to industry.

4.2 Forms of deposits of aluminium

4.2.1 Electrolysis with aluminium cathode

The electrodeposition of aluminium on aluminium cathode from aluminium chloride baths has been reported only descriptively by a few investigators^{9), 11), 14), 17, 20)}. According to Plotnikov et al.¹⁴⁾ and Midorikawa¹⁷⁾, the aluminium deposited on aluminium is inclined to be dendritic even at current densities as small as 1-10 mA/cm² at low temperatures. On the other hand, Gorubunova et al.²⁰⁾ reported that if the precautions were taken for protecting a bath from moisture and cathode was dissolved anodically in the bath before electrolysis, a smooth deposit with the maximum thickness of 150 μ was obtained at the current density of 2mA/cm². They also observed that a deposit became more compact and fine with a decrease in current density and bath temperature. They reported, however, that the optimum bath composition was equimolar $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$, which is not consistent at all with the results published previously by any other investigators^{14), 18), 19), 21), 22), 24), 25), 27), 36)}.

Good et al.⁹⁾ obtained a thin initial film of

smooth aluminium on the cathode at 400°C at current densities as high as 160-3840 mA/cm²; however, continued deposition also took the form of feathery dendrites.

Newalkar et al.¹¹⁾ obtained bright shiny crystals at 350°-450°C and slightly blackish deposits at 500°C in the batch type electrolysis experiments at the current density of 200 mA/cm².

It may be concluded from the results of the present experiments and those obtained by most of the other investigators that an increase in bath temperature does not prevent the formation of dendrites to a great extent even in the baths containing more than 50 mole % AlCl_3 .

In this investigation, a critical bath composition and cathodic potential were observed where the forms of deposits on aluminium changed markedly. Fig. 22 and 23 show the incidence of powdery deposits on aluminium cathode at 400°-505°C as a function of cathodic potential and electric quantity. As the powdery deposits were obtained only by the electrolysis at potentials less noble than -1.0V(E_r), it seems reasonable to conclude that the mechanism of the electrodeposition of aluminium changes at E_r .

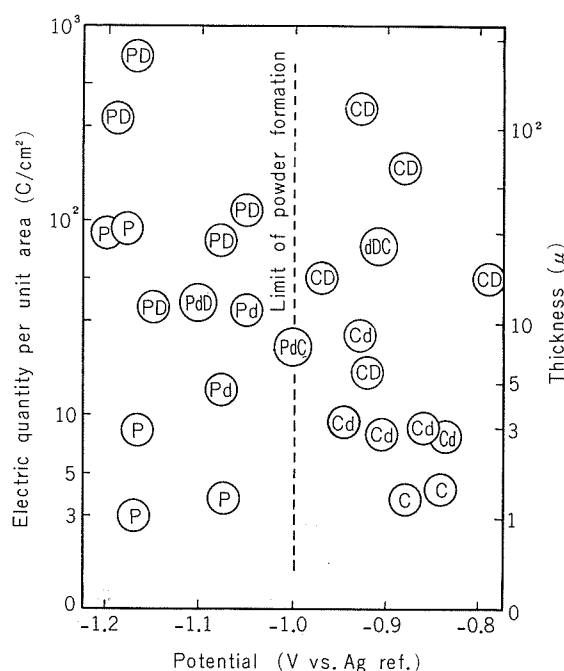


Fig. 22 Forms of electrodeposits as a function of cathodic potential and electric quantity (bath composition : AlCl_3 51.0-53.9mol% - NaCl 49.0-46.0 mol%; bath temperature: 400 $\pm$ 5°C). C, small crystal; D, dendrite; d, small dendrite; P, powder. Hypothetical thickness of deposit as a layer is also plotted as the right-hand ordinate.

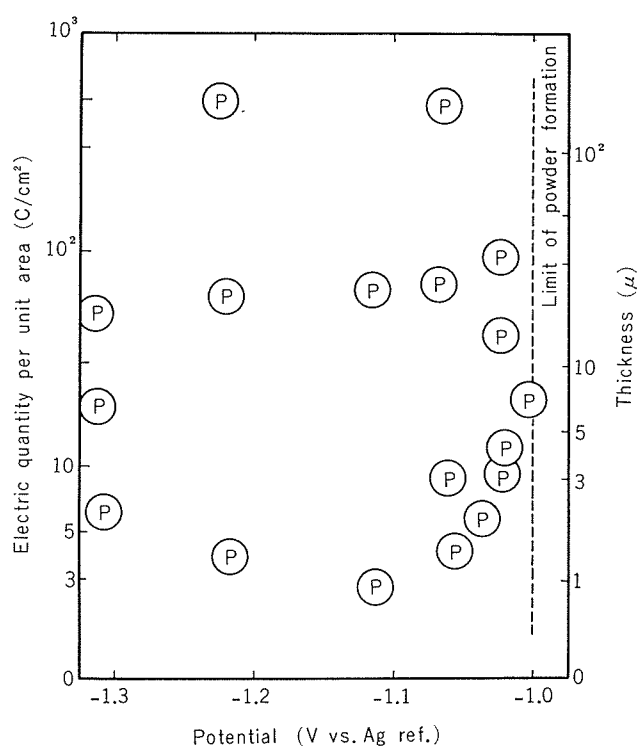


Fig. 23 Incidence of powders as a function of cathodic potential and electric quantity (bath composition : AlCl_3 49.4–50.4 mol%– NaCl 50.6–49.6 mol%; bath temperature: $400 \pm 5^\circ\text{C}$). P, powder. Hypothetical thickness of deposit as a layer is also plotted as the right-hand ordinate.

In a series of studies on the mechanism of the electrodeposition of uranium, zirconium, thorium, titanium, and cerium from chloride baths, Bockris et al.^{45)–49)} have previously described that these metals are produced by means of either of the two deposition: dendrites appear from primary deposition; powders appear from secondary deposition which occurs in a bath containing a relatively high concentration of alkali metal chloride. They have pointed out certain critical facts upon which discussion of the mechanism of forming powdery or dendritic deposits of these metals may be based:

(i) A change over from the formation of fine powders to large dendrites takes place at a small change of condition, e. g. of concentration etc. There is no continuity of particle size between the two forms of deposits.

(ii) The co-deposition of alkali metal has been established during the electrodeposition of these metals in a similar baths.

(iii) If the deposition of these metals are primary, a polarographic limiting current is observable.

In the experiments of the electrowinning of

beryllium, uranium, and chromium from chloride baths, Kuroda et al.^{50),51)} have obtained the results supporting the mechanism proposed by Bockris et al.

The present investigation also reveals the following facts:

(i) There is a critical bath composition concerning the change of the forms of aluminium deposits.

(ii) A pre-wave appears in cathodic polarization curves of the aluminium chloride baths if the dendrites are formed.

According to Sato⁵²⁾, the spongy mass of the deposits, obtained from low-melting aluminium chloride baths by the electrolysis at extraordinary large current densities, reacts violently with water and emits sparks. Apparently this suggests the presence of the co-deposited alkali metal.

Since all critical facts upon which the Bockris mechanism is based are observable, as described above, in the electrolysis of the aluminium chloride baths at low and moderate temperatures (at least $400^\circ\text{--}505^\circ\text{C}$), it seems still more reasonable to think that the dendrites obtained in the present investigation arise from primary deposition and the powders arise from secondary deposition by the reaction of primarily electrodeposited sodium with aluminium-containing ions, the presence of which in the baths is highly probable. Concerning ions from which aluminium electrodeposits primarily and forms dendritic deposits, it is assumed that they are mainly Al_2Cl_7^- in our case, because only the ionic fraction of the Al_2Cl_7^- increases abruptly when the concentration of aluminium chloride in a bath exceeds 50 mole % in the case of the low-melting AlCl_3 - NaCl baths⁵³⁾.

At 610°C and temperatures close to the melting point of aluminium, the forms of deposits obtained are different from those obtained at lower temperatures. One form of them, i. e., minute globule is nearly the same as the small shiny globule described by Fink et al.⁵⁾ on nickel crucible cathode at 630°C at the current density of 100 mA/cm^2 , but the mechanism of the electrodeposition at higher temperatures remains ambiguous.

4.2.2. Electrolysis with copper cathode

The phase diagram of the Al-Cu system shows the lowest eutectic point at a temperature of 548°C and the composition of 67.0 wt % Al. This ex-

plains very well the experimental fact that molten Al-Cu alloys are formed directly by the electrolysis of the aluminium chloride baths at temperatures higher than the eutectic point. This finding is of technical interest, because molten Al-Cu alloy is currently used as anode in the commercial process of the electrorefining of aluminium and has been recommended for using as a bipolar electrode in a new refining process (cf. the patents in the reference³⁸⁾).

5. Conclusions

Measurements of cathodic polarization characteristics have been made and potentiostatic electrolysis has been carried out in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ baths in the moderate temperature range from 400°C to the vicinity of the melting point of aluminium. The forms of electrodeposits obtained have been discussed in terms of experimental conditions.

The main results obtained are as follows:

(1) A pre-wave arises in the cathodic polarization curves at $400^\circ\text{-}505^\circ\text{C}$, when the bath contains more than 50 mole % AlCl_3 .

(2) In the same temperature range as described above, dendritic deposits are produced on aluminium cathode predominantly when the bath is electrolyzed potentiostatically in the region of the cathodic potential where the pre-wave appears, whereas powdery ones are produced exclusively by the electrolysis at less noble potentials. Smooth deposits are in any event not formed on aluminium. The smooth deposits are formed on copper to some extent, but also not to a great extent.

(3) The dendrites, obtained on aluminium cathode at $400^\circ\text{-}505^\circ\text{C}$, seem to arise from primary deposition, whereas the powders from secondary deposition by so-called galvanic displacement⁵⁴⁾.

(4) Molten Al-Cu alloys are formed by the electrolysis with copper cathode at temperatures somewhat higher than the lowest eutectic point of the Al-Cu binary system.

(5) The forms of deposits obtained at temperatures higher than 610°C are complicated. The mechanism of the electrodeposition at the high temperatures are not determined.

Acknowledgement: One of the authors (K.I.) wishes to thank Dr. T. Sato, Lecturer of Muroran Institute of Technology, for helpful advice and valuable discussions during this work.

Note: The work reported here was done in 1970-

1971 when one of the authors (K.I.) was with Faculty of Engineering, Hokkaido University as a graduate research student.

References

- 1) A. Minet (Trans. by L. Waldo): *The Production of Aluminum and its Industrial Use*, John Wiley & Sons, New York, (1914), 66.
- 2) J. D. Edwards, F. C. Frary and Z. Jeffries: *The Aluminum Industry*, 1, *Aluminum and its Production*, McGraw-Hill, New York, (1930), 11.
- 3) L. Wasilewski, A. Kaczorowski and A. Weber: *Przemysl Chemiczny*, **20** (1936), 214.
- 4) W. J. Kroll: *Trans. Electrochem. Soc.*, **87** (1945), 551
- 5) C. G. Fink and D. N. Solanki: *Trans. Electrochem. Soc.*, **91** (1947), 203.
- 6) J. L. Andrieux: *Rev. Mét.*, **45** (1948), 49
- 7) H. Grothe: *Erzmetall*, **3** (1950), 213.
- 8) E. G. Ramachandran: *Indian Min. J.*, Special Issue, (1957), 159.
- 9) P. C. Good, M. O. Butler and L. A. Yerkes: *U. S. Bur. Mines, Rep. Invest. No. 6785* (1966).
- 10) S. D. Newalkar and V. A. Altekar: *Chemical Processing & Engineering*, Nov., (1967), 130.
- 11) S. D. Newalkar and V. A. Altekar: *Trans. Indian Inst. Metals*, **20** (1967), 177.
- 12) F. Yamamoto, S. Masukawa and T. Mukaibo: Preprints for the 37th Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan, held in Tokyo, (1970), B-113 (in Japanese).
- 13) V. N. Storozhenko: *Poroshkovaya Met.*, **11-8** (1971), 1 (in Russian).
- 14) W. A. Plotnikow, F. S. Fortunatow and W. P. Mashowetz: *Z. Electrochem.*, **37** (1931), 83.
- 15) R. Midorikawa: *Denki Kagaku*, **23** (1955), 72 (in Japanese).
- 16) R. Midorikawa: *Denki Kagaku*, **23** (1955), 127; **23** (1955), 310; **23** (1955), 352; **24** (1956), 23; **24** (1956), 83; **24** (1956), 279; **24** (1956), 419; **24** (1956), 457 (in Japanese).
- 17) R. Midorikawa: *Denki Kagaku*, **24** (1956), 366 (in Japanese).
- 18) E. Herrmann: *Z. Metallkunde*, **53** (1962), 617.
- 19) W. A. Plotnikow and N. N. Graziansky: *Z. Elektrochem.*, **39** (1933), 62.
- 20) K. M. Gorbunova and Ts. A. Adzhemyan: *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **1** (1934), 564 (in Russian).
- 21) F. R. Collins: *Iron Age*, **169** (1957), 100.
- 22) K. Hisamatsu: *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **4** (1953), 95; *Seisan Kenkyu*, **5** (1953), 46 (in Japanese).
- 23) D. E. Couch, H. Shapiro and A. Brenner: *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958), 485.
- 24) T. Miyate: *Iwate Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*, **12** (1959), 1 (in Japanese).

- 25) D. E. Couch and J. H. Connor: J. Electrochem. Soc., **107** (1960), 272.
- 26) F. A. Lowenheim (Ed.): *Modern Electroplating*, **2**, John Wiley & Sons Inc., (1963), 55.
- 27) L. W. Austin, M. G. Vucich and E. J. Smith: Electrochem. Technol., **1** (1963), 267.
- 28) V. V. Kuz'movich, V. F. Makogon and Yu. K. Kazakov: Ukrain. Khim. Zhur., **34** (1968), 344 (in Russian).
- 29) Yu. K. Delimarskii, V. F. Makogon and V. V. Kuz'movich: Zashch. Metal., **4** (1968), 743 (in Russian).
- 30) T. Hayashi, H. Harisaki, T. Hatanaka and Y. Kuwa: Yoyuen, **11** (1968), 288; T. Hayashi, M. Uesugi and Y. Kuwa: Yoyuen, **13** (1970), 174 (in Japanese).
- 31) V. V. Kuz'movich, V. F. Makogon and Yu. B. Kazakov: Ukrain. Khim. Zhur., **35** (1969), 258 (in Russian).
- 32) Yu. K. Delimarskii and V. V. Kuz'movich: Ukrain. Khim. Zhur., **36** (1970), 776 (in Russian).
- 33) M. L. Nichani, V. A. Altekhar and A. S. Athavale: Trans. Indian Inst. Metals, Mar., (1971), 81.
- 34) R. C. Howie and D. W. Macmillan: J. Appl. Electrochem., **3** (1972), 217.
- 35) A. Kawana, S. Masukawa and T. Mukaibo: Preprints for the 37th Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan, held in Tokyo, (1970), C-79 (in Japanese).
- 36) B. S. Del Duca: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 405.
- 37) G. L. Holleck and J. Giner: J. Electrochem. Soc., **119** (1972), 1161.
- 38) K. Itoh: This Journal, **14** (1973), 230 (in Japanese).
- 39) J. Kendall, E. D. Crittenden and H. K. Miller: J. Amer. Chem. Soc., **45** (1923), 963.
- 40) W. Fischer and A. L. Simon: Z. Anorg. Chem., **306** (1960), 1.
- 41) T. Narita, T. Ishikawa and R. Midorikawa: Denki Kagaku, **36** (1968), 300 (in Japanese).
- 42) M. Takahashi: Denki Kagaku, **25** (1957), 432 (in Japanese).
- 43) G. Wranglén: Electrochim. Acta, **2** (1960), 130.
- 44) T. Sato, T. Ishikawa and R. Midorikawa: Denki Kagaku, **41** (1973), 446 (in Japanese).
- 45) J. O'M. Bockris, G. J. Hills, I. A. Menzies and L. Young: Nature, **178** (1956), 654.
- 46) I. A. Menzies, D. L. Hill, G. J. Hills, L. Young and J. O'M. Bockris: J. Electroanal. Chem., **1** (1959/1960), 161.
- 47) D. Inman, G. J. Hills, L. Young and J. O'M. Bockris: Trans. Faraday Soc., **55** (1959), 1904.
- 48) D. Inman, G. J. Hills, L. Young and J. O'M. Bockris: Ann. N. Y. Acad. Sci., **5** (1960), 803.
- 49) J. O'M. Bockris (Ed.): *Modern Aspects of Electrochemistry*, **3**, Butterworth, London, (1964), 224.
- 50) T. Kuroda and T. Suzuki: Denki Kagaku, **29** (1961), 476 (in Japanese).
- 51) T. Kuroda and O. Matsumoto: Denki Kagaku, **32** (1964), 105 (in Japanese).
- 52) T. Sato: Private communication, (1970).
- 53) T. Sato, T. Ishikawa and R. Midorikawa: Denki Kagaku, **41** (1973), 123 (in Japanese).
- 54) J. M. West: *Electrodeposition and Corrosion Processes*, D. van Nostrand Co., London, (1965), 62.

工業用純アルミニウムの溶接熱影響部の再結晶挙動 について

難	波	圭	三
福	井	利	安
杉	山	禎	彦

住友軽金属工業株式会社

工業用純アルミニウムの溶接熱影響部の再結晶挙動について

難波 圭三* 福井 利安* 杉山 禎彦*

The Recrystallization Behavior at Weld Heat-affected-zone of Commercially Pure Aluminum

by Keizo Namba,* Toshiyasu Fukui* and Yoshihiko Sugiyama*

This report presents the structural variations such as width of recrystallized zone and recrystallized grain size of heat-affected-zone of commercially pure aluminum welds and their influences on the tensile strength. Test pannels were made MIG welding process using 6 mm thick plate whose mechanical properties had been controlled by H_{1n} or H_{2n}-tempering.

Softening behavior at heat-affected-zone is occurred in accordance with ordinary recrystallization sequence, but the extraordinary grain growth are not observed. The width of recrystallized zone increases with an increase of cold rolling reduction (for H_{1n} series) and a decrease of pre-annealing temperature (for H_{2n} series) of base metal, while its grain size becomes finner reversely.

Softening curve obtained by hardness distribution at heat-affected-zone and peak temperature in weld heat cycle depends only on tempering conditions of base metals. The recrystallizing temperature shown in this curve is recognized to decrease with an increase of cold rolling reduction or a decrease of pre-annealing temperature of base metal.

The tensile strength of heat-affected-zone is under the severe influence of tempering conditions of base metal, that is, it increases with an increase of cold rolling reduction or a decrease of pre-annealing temperature. This fact seems to result mainly from the variation of grain size at heat affected zone described above.

So long as the base metals possess similar strength in spite of difference in tempering conditions of them, little difference is observed in the strength of heat-affected-zone. However, width and grain size of recrystallized zone are fairly influenced by tempering conditions.

1. 緒 言

アルミニウム合金溶接部の継手性能は溶接金属や溶融境界のみならず、熱影響部の性質に依存するところが多いのは周知のごとくで、この熱影響部の組織変化と機械的性質の関係をj知することは、非常に重要である。

アルミニウム合金の溶接熱影響部では、熱処理型合金の場合、析出物の再固溶、あるいは粗大化、非熱処理型合金の場合、加工組織の回復、ポリゴン化、再結晶あるいは結晶粒の粗大化などの組織変化が生じている。しかもこれらの変化は非常に短時間の熱サイクルをうけた結果であり、かつ局所的な領域に限られているという特殊性をもっている。アルミニウム合金の溶接熱影響部の挙動に関するこれまでの研究は、ほとんど Al-Mg-Si 系合金^{1),2)} および Al-Zn-Mg 系合金³⁾⁻⁷⁾ などの熱処理型合金に限られている。いっぽう、非熱処理型合金については、工業用純アルミニウムの結晶粗大化⁸⁾、Al-Mg 系の合金の軟化幅⁹⁾ などについて調べられているにすぎず、不明な点も多い。本研究は基礎的な観点より、溶接熱影響部での挙動を組織変化と

機械的性質の関連で、検討しようとするものである。まず本報では、工業用純アルミニウムの場合において、母材の調質状態と溶接熱影響部の組織変化や強度との関係などについて報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

本実験で用いた供試母材は主に工業用純アルミニウム (A1100) の 6 mm 板である。その調質状態は H_{1n} シリーズ (冷間加工度=0~80%) と H_{2n} シリーズ (焼鈍温度=0~500°C, ここで焼鈍温度 0°C とは便宜上、冷間加工のままを示すことにする。また焼鈍温度はふつう工業用純アルミニウムでは、350°C 程度であるが、ここでは参考までに 500°C まで行なった。) の 2 種類を採用した。参考までに、H_{1n} シリーズとは完全焼鈍材を冷間加工して所定の強度を得ようとする調質方法であり、H_{2n} シリーズとは冷間加工材を焼鈍して、所定の強度を得ようとするものである。

いっぽう溶加材としては、上記母材組成と同等の電極ワイヤ (A1100WY) 1.6mmφ を用いた。これらの化学成分を Table 1 に示す。

*研究部

Table 1 Chemical compositions of test materials

Materials	Chemical compositions (%)									Note
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Al	
Base metal	0.02	0.33	0.11	<0.01	0.01	0.02	<0.01	<0.01	R	A1100
Filler metal	0.01	0.24	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	R	A1100WY

2.2 実験方法

溶接入熱を 4000~10300 joule/cm/cm (単位長さ, 単位板厚当り) の範囲で変化させ MIG 法による bead-on-plate 溶接を行なってその溶接部から試料を採取した。

実験項目は光学顕微鏡による熱影響部の組織の観察, 再結晶粒度の測定, X線回折による再結晶の進行状態の観察, 硬さ分布による熱影響部(再結晶領域)の幅の算定, 熱電対による温度分布と軟化曲線の作成および熱影響部の引張強さの測定などである。そしてこれらの組織や機械的性質の変化と溶接入熱, 母材の冷間加工度および焼鈍温度の関係について検討した。なお再結晶粒度の測定は偏光顕微鏡を用い, 再結晶粒がもっとも粗大化と思われる溶接金属部に隣接した領域にて line-intercept 法で行なった。

3. 実験結果

3.1 熱影響部のミクロ組織の変化

本実験で得られた溶接熱影響部のミクロ組織の一例を Fig. 1 に示す。これは H_{1n} シリーズの冷間加工度80%の母材を 8210 joule/cm/cm で溶接したものである。そのときえられた硬さ分布も参考までに併記し, ミクロ組織の観察場所と対応させている。Fig. 1 の(a)では完全に圧延加工組織のままであるが, (b)になると一部圧延組織が残っているものの, 部分的には粒界移動も生じており, 局部的に再結晶しているところも認められ, 全体としてはポリゴン状態にあると思われる。硬さもこの付近で下降しはじめている。さらに(c)になると, ほとんど全面的に再結晶しており, 圧延加工組織はまったく認められない。(d)は組織的には(c)と大差がない。ただ(c)に比べて結晶粒がやや大きくなっている。しかしいわずの結晶粒粗大化には至っていない。硬さはすでに(c)付近で下降しおわり, その後溶接金属までほとんど変化せず一定のままである。なお Al-Fe-Si 系の化合物と思われる多数の晶出物が認められる。この分布状態には(a)から(d)のいずれにおいても変化がほとんどない。

以下の実験結果の内, 再結晶粒度は(d)部で測定したものを採用し, 熱影響部(再結晶領域)の幅は硬さ分布で硬度が下がり始める点から溶接金属までとした(図中のW)。したがってこの中には一部回復領域も含まれている。Fig. 2 は前述の Fig. 1 の試料の同じ場所をX線回折で調査した結果である。このうち(a)では不鮮明な回折線が得られ, また斑点はまったく生じておらず, この領域は典型的な圧延加工組織であることが認められる。(b)になるとそれがやや鮮明になるとともに, 局部的ではあるが斑点が生じはじ

め, 回復からポリゴン化領域に入っていることがわかる。ところが(c)になると全体的に均一な斑点が認められ, 回折線が斑点の集合で形成されるようになり, 完全な再結晶領域となっているようである。さらに(d)ではその傾向が顕著になってくるが, 結晶粒の粗大化には至っていないことが, これからも確認できる。

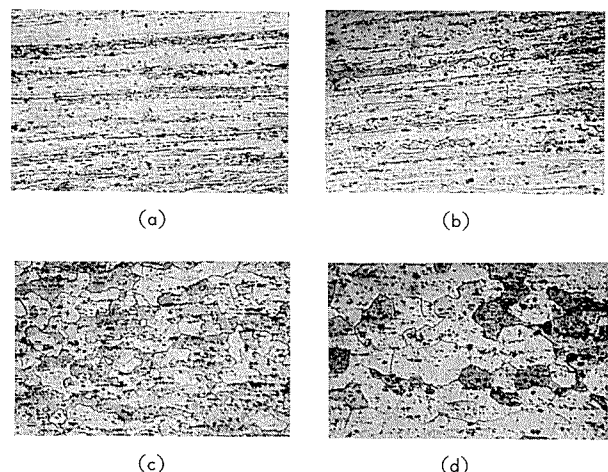
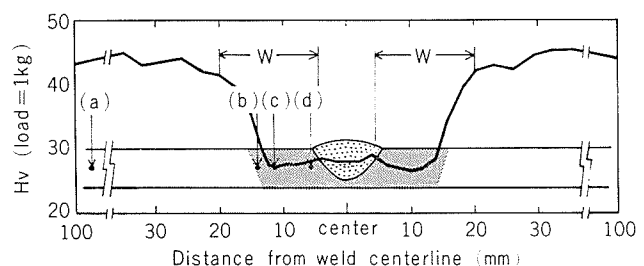


Fig. 1 Relationship between hardness distribution and micro-structures of weld heat-affected-zone produced under the heat input of 8210 joule/cm/cm with 80% cold rolled plate. ($\times 150 \times \frac{1}{2}$)

3.2 再結晶幅におよぼす溶接入熱および母材調質の影響

Fig. 3 に H_{1n} シリーズの母材を溶接した場合の再結晶領域の幅と溶接入熱の関係を示す。これより明らかなごとく, 再結晶幅が溶接入熱によっていちじるしく影響され, 溶接入熱の増加とともに広がっている。ただ溶接入熱が 8210 joule/cm/cm 以上では再結晶幅は増大せず, ほぼ一定となっている。この傾向は母材の冷間加工度を変化させても同様である。

Fig. 4 は H_{2n} シリーズの母材を用いた時の結果で, Fig. 3 と同様な傾向が認められ, また母材の焼鈍温度を変化させても, その傾向は変わっていない。

種々の入熱で溶接した試料の再結晶幅と母材の冷間加工

度の関係を示すと Fig. 5 のごとくなる。冷間加工度の増加とともに、再結晶幅が増加している。この場合、溶接入熱によってその増加の程度に少し差があるようで、溶接

入熱の増加とともに勾配がやや増している。

同様に Fig. 6 は再結晶幅と母材の焼鈍温度の関係を示

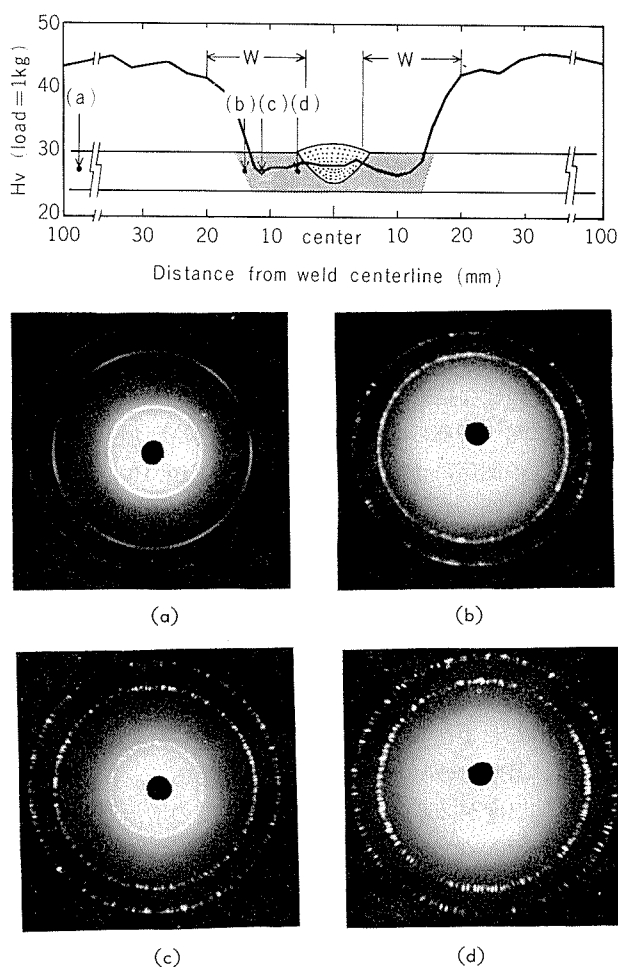


Fig. 2 Relationship between hardness distribution and X-ray-diffraction patterns of weld heat-affected-zone produced under the heat input of 8210 joule/cm/cm with 80% cold rolled plate.

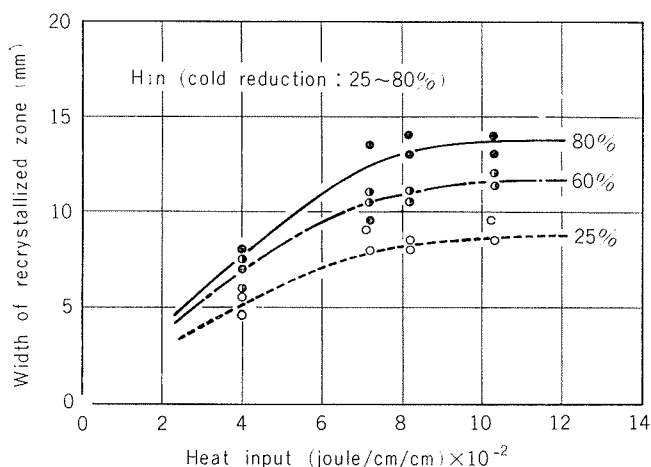


Fig. 3 Effect of heat input on width of recrystallized zone at weld heat-affected-zone produced with H_{1n} series base metals.

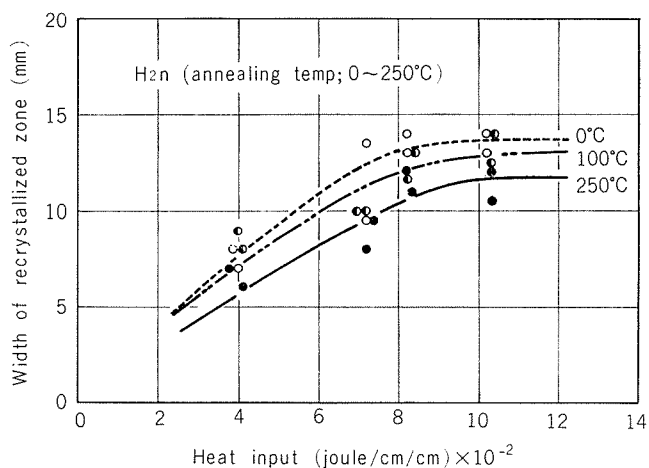


Fig. 4 Effect of heat input on width of recrystallized zone at weld heat-affected-zone produced with H_{2n} series base metals.

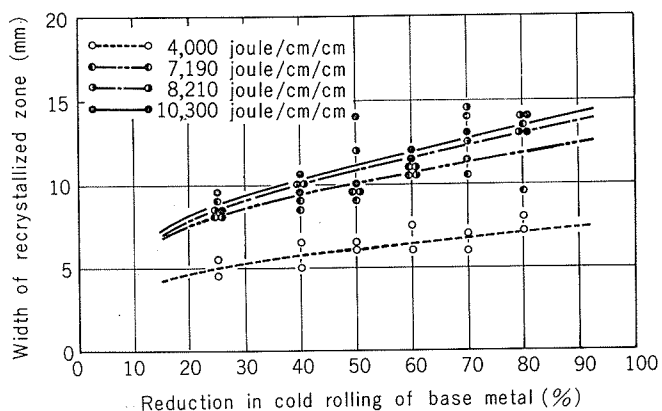


Fig. 5 Effect of cold reduction of base metal on width of recrystallized zone at weld heat-affected-zone.

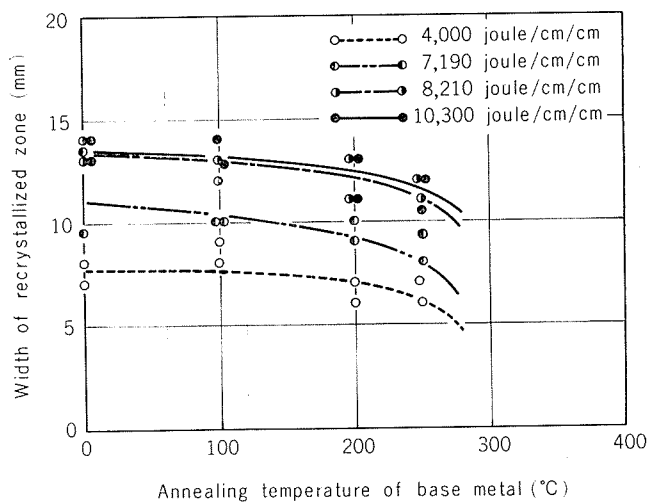


Fig. 6 Effect of pre-annealing temperature of base metal on width of recrystallized zone at weld heat-affected-zone.

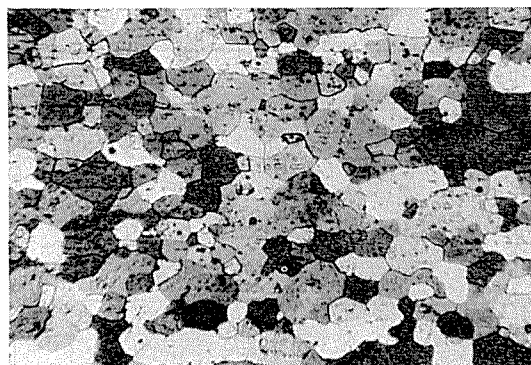
したものである。いずれの溶接入熱においても、母材の焼鈍温度の上昇とともに再結晶幅がやや減少する傾向が認められる。

3.3 再結晶粒度におよぼす溶接入熱および母材調質の影響

Fig. 7 は冷間加工度80%の母材を溶接入熱4,000および8210 joule/cm/cm で、それぞれ溶接した時の再結晶域の



4,000 joule/cm/cm (G.S.: 22-30 μ)



8,210 joule/cm/cm (G.S.: 30-40 μ)

Fig. 7 Effect of heat input on recrystallized grain size at weld heat-affected-zone produced with 80% cold rolled plate. ($\times 70$)

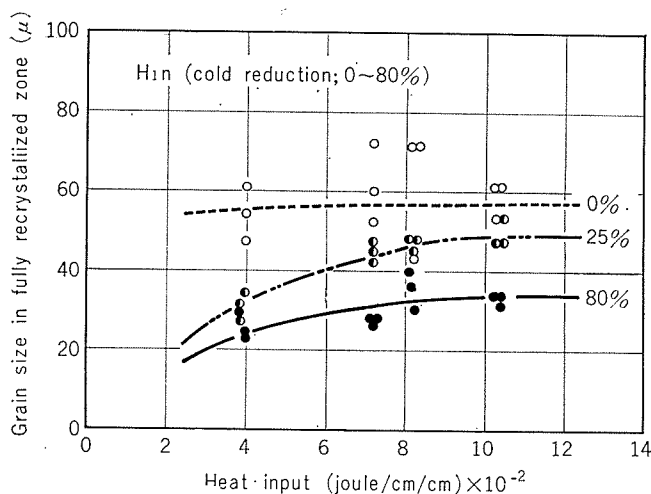


Fig. 8 Effect of heat input on recrystallized grain size at weld heat-affected-zone produced with H_{1n} series base metals.

顕微鏡組織を示す。溶接入熱の増加とともに再結晶粒度がやや増加していることがわかる。

Fig. 8 は H_{1n} シリーズの母材につき再結晶粒度におよぼす溶接入熱の影響を調べた結果である。母材の冷間加工度が0% (焼鈍のまま) の場合には、再結晶粒度は溶接入熱によらず、ほとんど一定値を示している。ところが冷間加工度を増していくと、溶接入熱の影響が認められ、溶接入熱の増加とともに再結晶粒度が増加する傾向がある。さらに加工度を増すと、また溶接入熱の影響は少なくなっていくようである。ただし、ここでもやはり溶接入熱 8210 joule/cm/cm 以上では再結晶粒度は増加せず、また結晶粒粗大化までには至っていないようである。

Fig. 9 は H_{2n} シリーズの場合であるが、定性的には Fig. 8 と同様な結果が得られている。

つぎに熱影響部の再結晶粒度と母材の冷間加工度および焼鈍温度の関係について調べた。まず Fig. 10 は母材の冷間加工度を25%および70%と変化させた時の再結晶粒度の変化を観察した結果である。冷間加工度の大きい方が再結晶粒が微細であるのがわかる。これらの関係を定量的に示すと Fig. 11 のごとくなる。両方の入熱条件とも、冷間加工度の増加とともに再結晶粒度が次第に小さくなっていく。

Fig. 12 および Fig. 13 は H_{2n} シリーズ系について母材の焼鈍温度との関係を検討した結果である。調質時の母材の焼鈍温度が 250°C 位までは焼鈍温度の増加とともに再結晶粒が大きくなっていく。300°C 以上になると、母材がすでに全面にわたって再結晶しており、したがって溶接を行っても組織にはほとんど変化が認められなくなる。また溶接入熱の影響もほとんどなくなってくる。

3.4 熱影響部の再結晶温度と溶接入熱および母材調質の関係

溶接熱サイクルによる熱影響部の温度分布を測定して溶

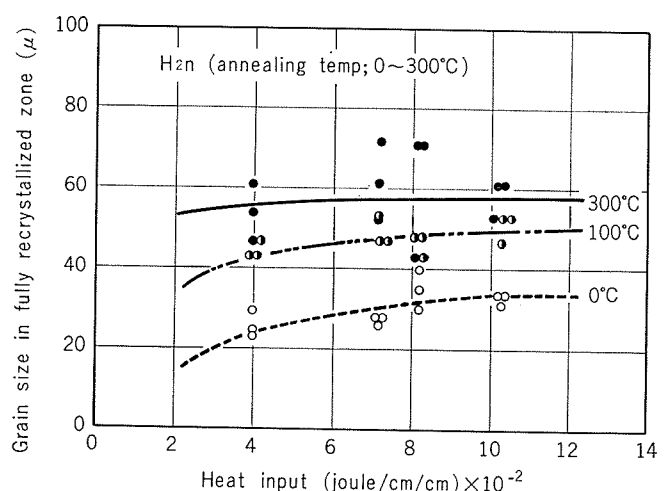
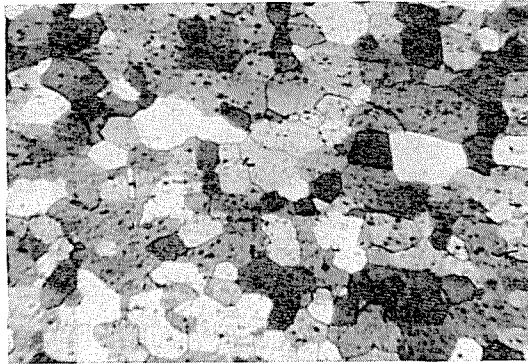


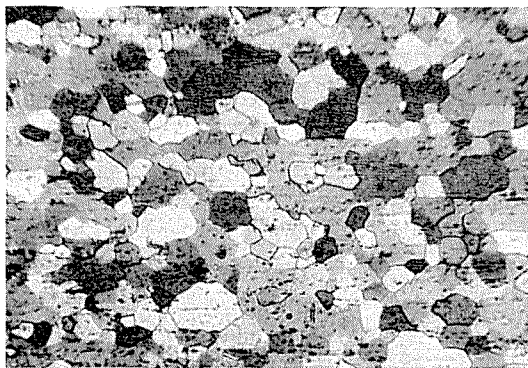
Fig. 9 Effect of heat input on recrystallized grain size at weld heat-affected-zone produced with H_{2n} series base metals.

接熱影響部の軟化曲線を作成し、これより再結晶温度を求め、先に示した再結晶幅や再結晶粒度と溶接入熱や母材の調質状態の関連性を確認した。

Fig. 14 は熱影響部の溶接熱サイクル測定結果の一例である。測定にはアルメル・クロメルの熱電対を用いた。このようにしてえられた熱サイクルでのピーク温度と溶接部中心からの距離との関係を求めると Fig. 15 のようになる。



25%(G.S.: 46-48 μ)



70%(G.S.: 34-40 μ)

Fig. 10 Effect of cold reduction of base metal on recrystallized grain size at weld heat-affected-zone produced under the heat input of 8210 joule/cm/cm. ($\times 70$)

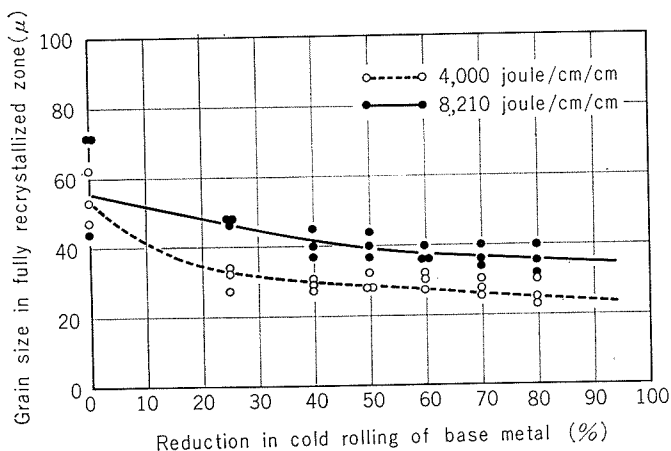
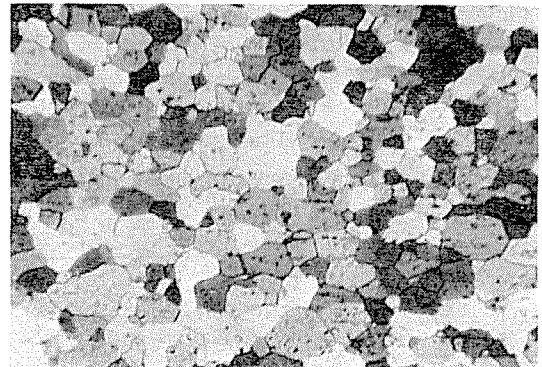
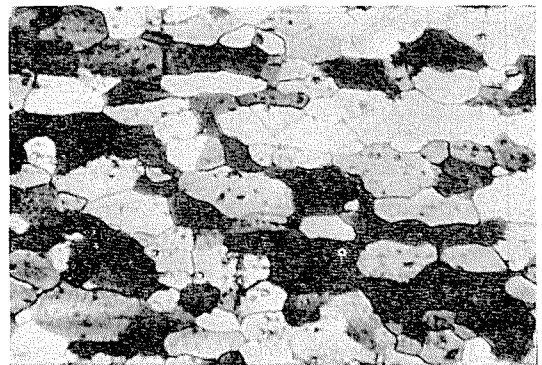


Fig. 11 Effect of cold reduction of base metal on recrystallized grain size at weld heat-affected-zone.

溶接入熱が 4210 joule/cm/cm から 8210 joule/cm/cm に増加するとともに各部のピーク温度が高くなっている。しかしさらに溶接入熱を 10300 joule/cm/cm に増しても 8210 joule/cm/cm のものとほとんど変わらない。この Fig. 15 と先に示した硬さ分布より、H_{1n} シリーズの母材



0°C (G.S.: 0-40 μ)



300°C (G.S.: 44-70 μ)

Fig. 12 Effect of pre-annealing temperature of base metal on recrystallized grain size at weld heat-affected-zone produced under the heat input of 8210 joule/cm/cm. ($\times 70$)

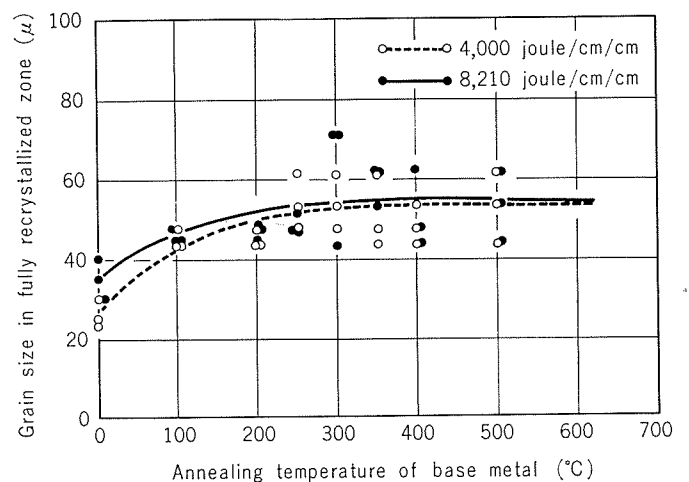


Fig. 13 Effect of pre-annealing temperature of base metal on recrystallized grain size at weld heat-affected-zone

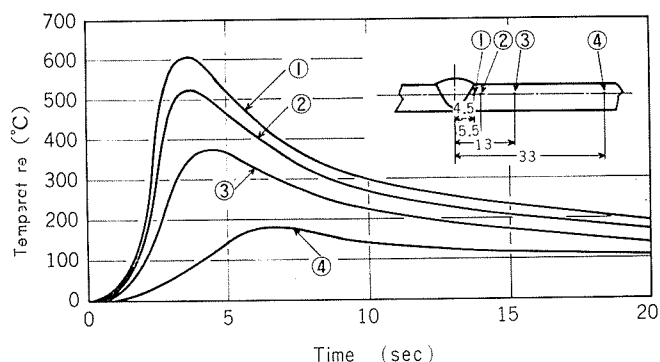


Fig. 14 Typical weld heat cycles produced under the heat input of 8210 joule/cm/cm.

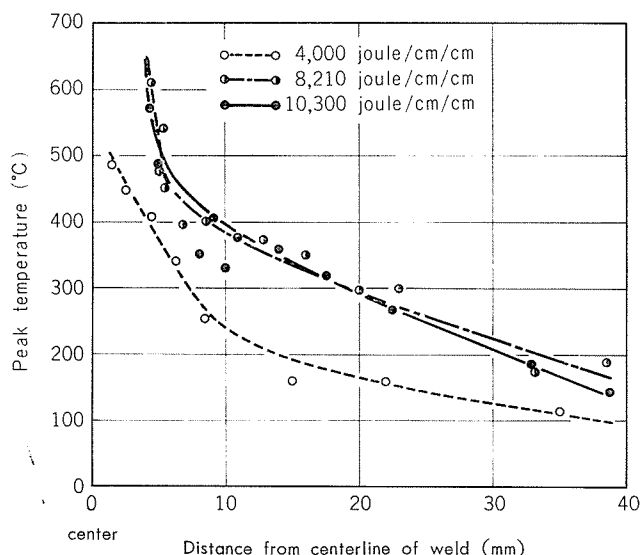


Fig. 15 Distribution of peak temperatures in heat cycles at weld heat-affected-zone, where under the heat inputs of 4000 and 8210 joule/cm/cm penetration of the weld is not observed to pass through the plate, while under that of 10300 joule/cm/cm it is observed to pass through the plate.

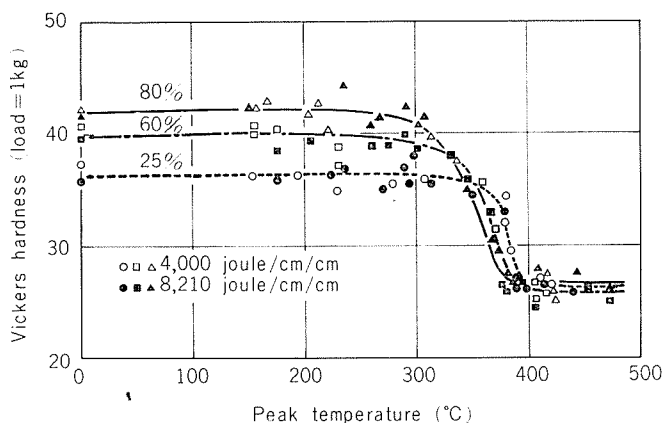


Fig. 16 Relationship between distribution of Vickers hardness at weld heat-affected-zone produced with H_{1n} series base metals and peak temperature in weld heat cycles.

の場合について熱影響部の軟化曲線を求めると、Fig. 16のごとくとなる。これより明らかごとく、熱影響部の硬さは調質時の母材の冷間加工度が同一なら、溶接入熱には無関係にピーク温度のみで整理でき、ピーク温度が300°C程度まではほとんど変わらないが、それをこえると急激に低下し400°C以上になると一定となっている。しかも冷間加工度の増加とともに、硬さが低下しはじめる温度（再結晶開始温度）が低くなる傾向が認められる。この温度をFig. 16より求めると、冷間加工度が25, 60および80%と増すにつれ、それぞれ370°C, 340°Cおよび310°Cと低くなっていく。

H_{2n} シリーズの母材を用いた場合も Fig. 16 と同様な傾向が得られ、調質時の焼鈍温度がそれぞれ100°C, 200°Cおよび250°Cの母材を用いた場合の再結晶開始温度はそれぞれ330°C, 340°Cおよび360°Cと増加することが認められた。

3.5 熱影響部の引張強さ

溶接熱影響部の引張強さを測定した結果を Fig. 17 に示す。これは H_{1n} シリーズの母材を4000~8210 joule/cm/cm で溶接し、熱影響部で破断を生ずるような引張試験片を用いて測定したものである。実線は母材の引張強さで、点線以下はそれを各入熱で溶接したときえられた熱影響部の引張強さを示す。熱影響部の引張強さは母材のそれに比べて低下しており、溶接入熱を増すとその低下はいちじるしくなっている。ただ、調質時の母材の冷間加工度の増加

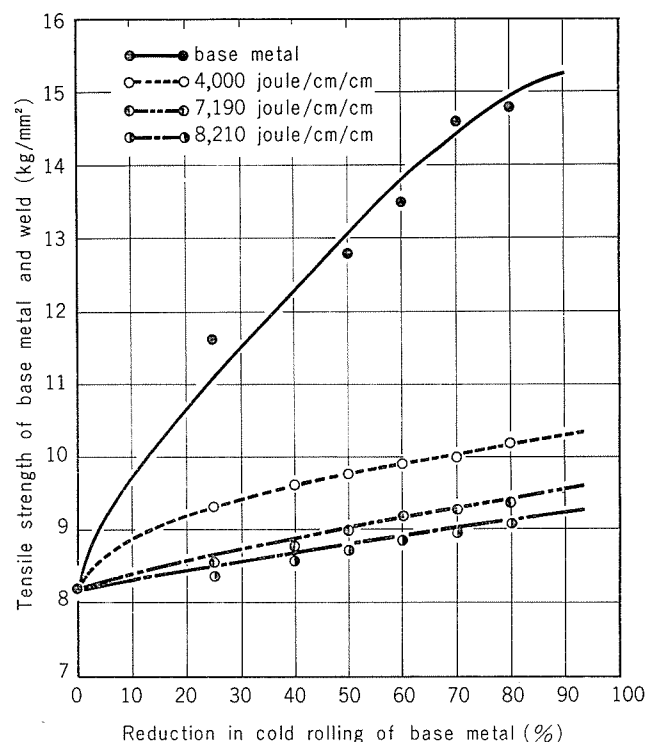


Fig. 17 Relationship between tensile strengthes of base metal and welds and cold reduction of base metal, where all the weld specimens ruptured at weld heat-affected-zones.

とともに、いずれの溶接入熱においてもその引張強さが高くなる傾向が認められる。

H_{2n} シリーズの母材を用いた場合の結果は Fig. 18 である。調質時の母材の焼鈍温度が300°Cまでのものは Fig. 17 と同様な傾向を示している。しかし300°C以上になると3.3にも述べたごとく、母材自身が溶接前にすでに軟化しているので、溶接熱影響をうけても熱影響部の強さは変化していない。すなわち、熱影響部の引張強さは調質時に軟化した母材と同程度になり一定値となっている。

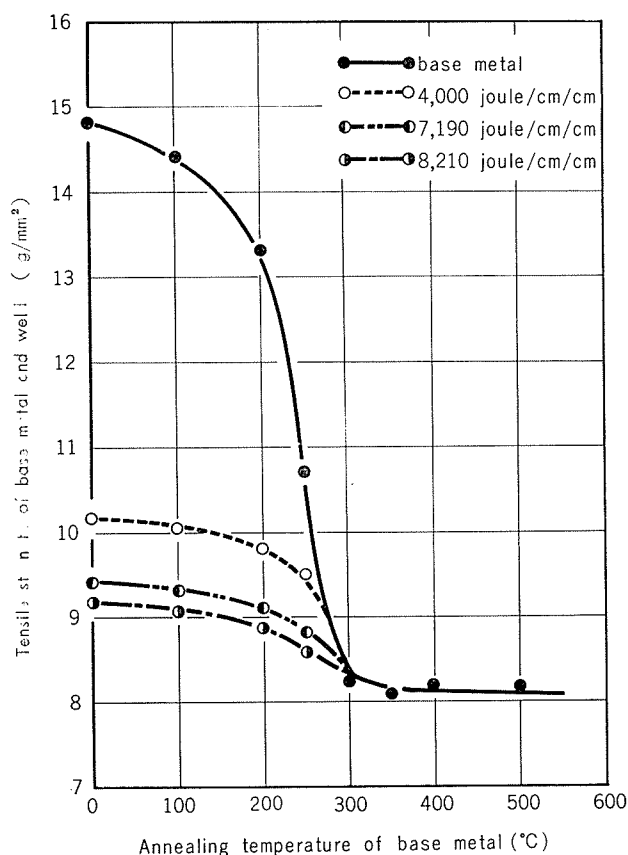


Fig. 18 Relationship between tensile strengths of base metal and welds and pre-annealing temperature of base metal, where all the weld specimens ruptured at weld heat-affected-zones.

4. 考 察

工業用純アルミニウムの溶接熱影響部の挙動については、溶接金属でのエピタキシャルな結晶成長におよぼす影響などの観点で、かなり詳細に報告されている。しかし、熱影響部自体の組織変化、あるいはその機械的性質との関係、さらには母体の調質状態の影響などについてはほとんど検討されていない。

本実験でえられた工業用純アルミニウムの溶接熱影響部の組織は Fig. 1 に示したごとく、原質部から溶接金属に近づくにつれ、圧延組織→回復→ポリゴン化→再結晶へと急な変化を示していることがわかる。しかも併記した硬さ分布とよい対応を示し、一般的な再結晶過程ととくに異な

るものではないようである。これは Fig. 2 に示したX線回折パターンからも確認できる。ただいゆる再結晶粒粗大化（二次再結晶）に至っていない。これは Fig. 14 のごとく溶接熱サイクルが非常に短時間であったことによるものと考えられる。

上記の硬さ分布から測定された再結晶幅と溶接入熱の関係は Fig. 3 および 4 に示したごとくである。これは Fig. 15 に示したピーク温度の分布状態と強い関連があると考えられる。とくに溶接入熱が 8210 joule/cm/cm 以上で再結晶幅が変化しなくなるのは、この入熱以上では溶込みが母材表面まで貫通するため、母材への入熱形態がそれ以下のものとは少し異なってきて Fig. 15 に示したごとくピーク温度の分布には変化がなくなる結果であろう。

Fig. 8 および 9 に示した再結晶粒度と溶接入熱の関係も同様な理由によるのではないかと考えられる。

いっぽう熱影響部の再結晶粒度と母材の調質状態の関係は Fig. 11 および 13 に示したとおりで、H_{1n} シリーズの場合、母材の冷間加工度の大きいほど再結晶粒が細かいのは、加工度の増加によって再結晶核の生成が容易になり、その数も増すためと考えられる。H_{2n} シリーズの母材の場合は焼鈍による加工歪の解放程度に起因するものと考えられる。ただし、300°C 以上で焼鈍を行なった母材ではすでに母材自身が再結晶を完了しており、溶接熱サイクル位では熱影響部の組織はほとんど影響されないであろう。

熱影響部の再結晶幅と母材の調質状態の関係は Fig. 5 および Fig. 6 に示した。H_{1n} シリーズの母材での再結晶幅の変化は、冷間加工度の増加によって歪エネルギーが増し、再結晶温度が低下する結果であり、H_{2n} シリーズでは、焼鈍による歪エネルギーの解放によるものと考えられる。冷間加工度の増加によって再結晶温度が低下することは周知のことであるが、本実験でも Fig. 16 に示した関係よりこのことが確認できる。ただし Fig. 16 の横軸はピーク温度のみであり、これより再結晶温度を検討するのは早計かもしれない。しかし溶接熱サイクルのサイクルの絶対値が非常に短かいこと、および溶接入熱を変えても高温域での保持時間にはそれほど差がないようにも考えられることなどから、Fig. 16 に示した軟化曲線より、再結晶温度にかなり近い値が得られると考えられる。溶接入熱に無関係に母材の加工度のみで、Fig. 16 の曲線が整理できたことから、上記のことが確認できる。熱影響部の引張強さは Fig. 17 および 18 に示したごとく、いずれの溶接入熱においても母材の調質による差をそのまま残している。これは熱影響部での再結晶の進行状況および再結晶粒の成長状況によっていると考えられる。

以上の結果を総合的に整理すると Fig. 19 のごとくなる。これは異なった調質法 (H_{1n}, H_{2n}) で得た同じ引張強さの母材を一定の溶接入熱 (8210 joule/cm/cm) で溶接したときえられた熱影響部の引張強さ、再結晶幅および再結晶粒度と母材の強度の関係を示したものである。

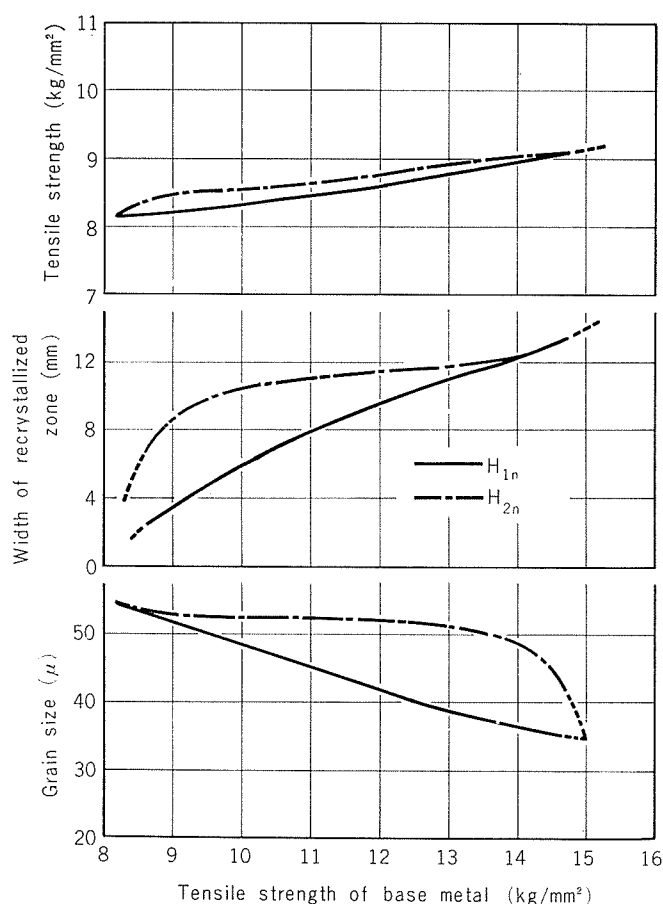


Fig. 19 Effect of temper conditions of base metal on various properties of weld heat-affected-zone.

これより明らかなごとく、母材の引張強さが同一なら調質状態に関係なく、ほぼ同様な熱影響部の引張強さが得られている。しかし、再結晶幅および再結晶粒度には差が生じており、 H_{2n} シリーズの母材の方がいずれもいちじるしく増加している。つまり母材の調質状態が異っても同一強度を有しているなら、溶接による引張強さの変化はほとんど差はないが、熱影響部での再結晶の幅は焼鈍によって所定の強度を得た母材 (H_{2n}) の方が広く、再結晶粒も大きくなることがわかる。

5. 結 言

本実験で明らかになったことを概括すると以下のとおりである

- 1) 工業用純アルミニウムの溶接熱影響部における軟化挙動は通常の再結晶挙動によっている。但し、結晶粒粗大化 (二次再結晶) には至らない。
- 2) 再結晶幅および再結晶粒度は溶接入熱とともに増加するが、それ以外に母材の調質状態にもいちじるしい影響をうけ、母材の冷間加工度の増加あるいは焼鈍温度の低下とともに、再結晶幅は増し、再結晶粒は微細化する。
- 3) 溶接熱サイクルでのピーク温度と硬さ分布によって得られた熱影響部の軟化曲線は母材の調質状態にのみ依存し、これより求めた再結晶温度は冷間加工度の増加あるいは焼鈍温度の低下とともにやや低下しているのが認められた。
- 4) 溶接熱影響部の引張強さも溶接入熱以外に母材の調質状態によって影響をうけ、冷間加工度の増加あるいは焼鈍温度の低下とともに少し増加する。
- 5) 母材の引張強さが同一なら調質方法による溶接影響部の引張強さにはほとんど差がない。しかし再結晶幅および再結晶粒度には差が生ずる。

文 献

- 1) W. L. Buch; Weld. J., **37** (1958), 361S
- 2) G. E. Metzger; Weld. J., **46** (1967), 457S
- 3) J. H. Rogerson.; British Weld. J., **11** (1964), 12
- 4) 杉山慎彦, 福井利安; 溶接学会誌, **35** (1966), 26
- 5) 水野政夫, 松村嘉高, 荻原明; 溶接学会誌, **39** (1970), 73
- 6) A. T. D'Annessa ; Weld. J., **44** (1965), 509S
- 7) R. A. Kesley ; Weld. J., **50** (1971), 507S
- 8) 井川博, 新成夫, 大重広明; 溶接学会誌, **42**(1973), 134
- 9) 尾崎秋男; 溶接学会誌, **34** (1965), 342

薄肉ロール・フォーミング製品のふちなみについて
ロール・フォーミングに関する基礎的研究(第3報)

木 村 紘

住友軽金属工業株式会社

薄肉ロール・フォーミング製品のふちなみについて*

ロール・フォーミングに関する基礎的研究(第3報)

木 村 紘**

The Edge Waves of Thin Wall Roll-formed Product Fundamental Study on Roll Forming Process(Rep. 3)

by Hiroshi Kimura

An experimental study was carried out on the edge waves observed on the roll forming of thin wall S-profile section by using a production-type roll forming machine and aluminum painted coils. The following are the results obtained.

(1) The height of edge waves of products is reduced to about 1/20 by installing forming shoes between forming roll stands.

(2) When edge waves exist on coils, the height of them is reduced to about 1/30 after roll forming using forming shoes.

(3) The height of edge waves of products is scattered in its value even if the same forming conditions are maintained.

This seems to be attributed to the eccentricity of forming rolls, the laxing of forming shoes, etc., but the range of scattering can be reduced to a certain extent if suitable adjustment of forming rolls and shoes is obtained.

1. はじめに

ロール・フォーミング加工は長手方向に一樣な断面を有する製品の製造方法として押出し加工、プレス曲げ加工などに対抗して最近注目を集めている。その理由はまず第一に本加工法によれば高能率の大量生産が可能であること、つぎに他の加工法では困難な薄肉断面の成形や塗装板、エンボス板、クラッド板などを用いた成形も比較的容易に実施しうることなどによる。

本加工法を用いる場合は上に述べた利点を十分発揮させるように留意すべきことはいうまでもないが、最近の傾向としてあらゆる加工法に共通していえることであるが、経済的な面からまた省資源の面から製品重量の軽減、すなわち断面の薄肉化がきびしく要求されるのが実情である。とくに素材としてアルミニウム・コイルを用いるロール・フォーミング製品においては素材費が高価なこともあって許されるかぎり断面を薄肉化しようという要求が強い。断面を薄肉化する場合、それによる製品の機能的な面の変化、たとえば強度の減少などを考慮する必要があるが加工の面からもそれ特有の問題が生ずる可能性があるので注意を要する。

断面を薄肉化した場合、ロール・フォーミング上で問題となるのは従来より多くの研究者、現場技術者が指摘して

いるように製品ふちなみの発生である¹⁾。しかし、現在までのところそれに関する研究はほとんどなされておらず、わずかな実験結果が散見されるに過ぎない^{2),3)}。

したがって、本報においては薄肉断面の一例としてS形断面材をとり上げ実生産規模において実験を実施した。このS形断面材はN空港ロビーの天井材として採用されているが、厚さが0.4mm、展開幅が144mmという寸法から予想されるように通常のロール・フォーミングでは製品ふちなみが発生する。いっぽう、一種の装飾品という用途から製品ふちなみは出来るだけおさえたい。そこでまず通常のロール・フォーミングによった場合はどれほどの製品ふちなみが生ずるかを調べ、つぎにそれをいかにしておさえるか、素材にふちなみがあるとそれがいかに製品ふちなみに影響するか、ロール調整によって製品ふちなみがいかに変化するかについて検討したので報告する。

2. 実験方法

実験に使用したロール・フォーミング・ラインの外観写真をFig.1に、概略図をFig.2に、諸元をTable1に示す。Fig.2において、アンコイラーにセットされたコイルはフォーミング・ロールで所定の形状に成形加工され、カット・オフ・マシンで自動切断される。

実験においては先に述べたようにFig.3に示す薄肉S形断面材を成形した。Fig.4に成形過程、すなわちロール・フラワを示す。実験に使用したロール・フォーミング・

*昭和47年度塑性加工春季講演会にて一部発表

**研究部

マシンは16段であるが、本実験ではそのうち10段のみを使用した。また、成形速度はおよそ 20m/min である。用いた素材はアルミニウム塗装コイルでその諸元を Table 2 に示す。以上の条件で実生産規模の実験を行なった。得られた製品の形状測定はふちなみとそりについて行なった。

測定方法の概略はつぎのようである。ふちなみ測定は板ふちの凹凸量を工具顕微鏡で測定し、得られたふちなみ曲線に Fig. 5 のように基準線を引き、 l をふちなみピッチ、 h をふちなみ高さとして定義した。ただし、工具顕微鏡の精度は 5μ である。そり測定は Fig. 6 のように $L=1,000\text{mm}$

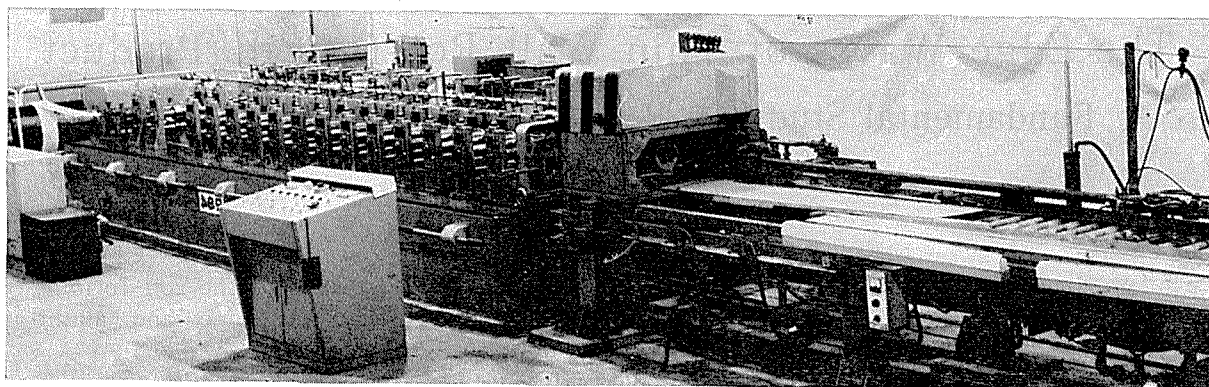


Fig. 1 Appearance of roll forming line.

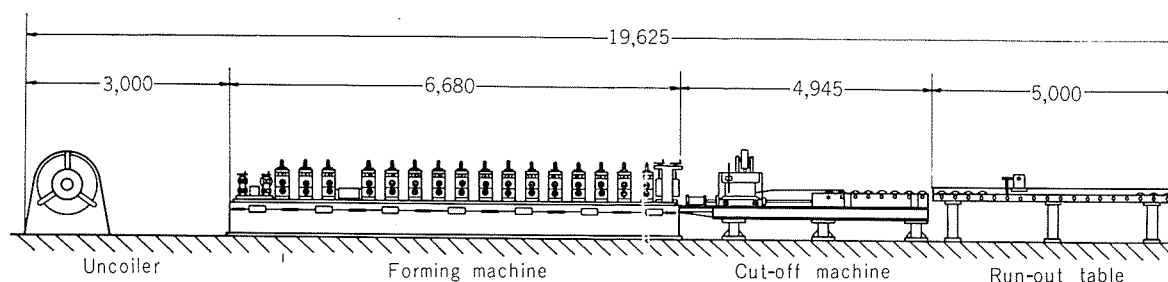


Fig. 2 Schematic illustration of roll forming line.

Table 1 Details of roll forming machine.

Number of forming stands	16 stands
Interval of forming stands(mm)	350
Diameter of roll shaft (mm)	40
Horse-power of drive motor(h. p.)	30
Forming speed (m/min)	10~90

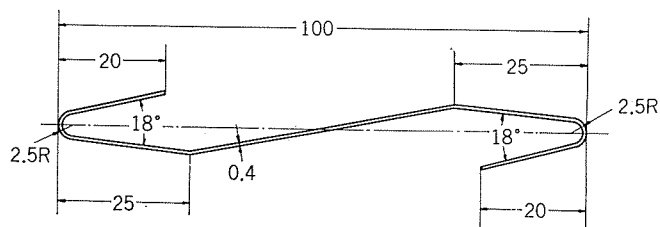


Fig. 3 Geometrical shape of product.

Table 2 Details of coil used in the experiment.

Material		A1050R-H18
Dimensions	Thickness (mm)	0.4
	Width (mm)	144
	Coil length (m)	about 400
Mechanical properties	Elongation (%)	4
	Proof stress, 0.2% offset (kg/mm ²)	16
	Tensile strength(kg/mm ²)	17

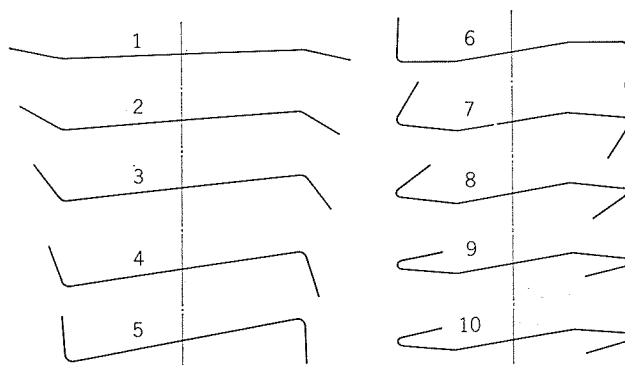


Fig. 4 Roll flower showing the roll forming process.

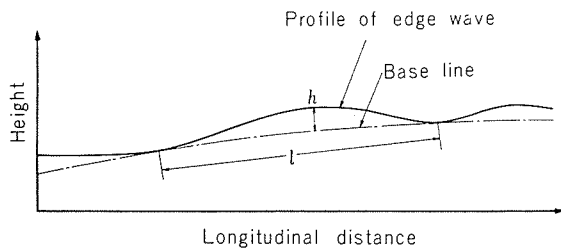


Fig. 5 Definition of edge wave height h and edge wave pitch L .

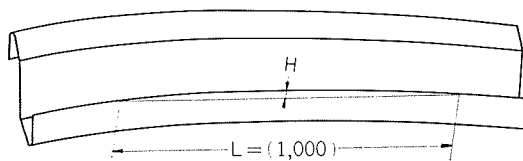


Fig. 6 Definition of longitudinal curvature of product H .

に対する H をダイヤル・ゲージで測定して H をそりと定義した。また、コイルのふちなみは定盤上にてダイヤル・ゲージで測定した。以上で用いたダイヤル・ゲージの精度は 10μ である。

3. 実験結果および考察

3.1 製品ふちなみ抑制方法

Fig. 4 に示す成形過程によって成形したところ、いかにロール調整しても製品ふちなみが発生した。この場合の製品ふちなみの測定結果の一例を Fig. 7(a) に示す。ただし、Fig. 7 においては Fig. 5 に示すふちなみ曲線のカーブした基準線を直線に書きなおしそれを横軸としてある。Fig. 7(a) によればふちなみ高さはおよそ 0.7mm 、ピッチはおよそ 70mm である。この大きさの製品ふちなみはその用途から考えると、とうてい許容できない。用途から考えてこの製品に対してはふちなみ高さ 0.1mm 以下、ピッチ 50mm 以上とすることが目標である。そこで、以下のように製品ふちなみ発生の原因を推定し、それに対する対策を実施した。まず、Fig. 4 に示す成形過程のどこにおいてふちなみが発生するかを調べた。それによるとふちなみはすでに第3段スタンドで発生しそれが後段に進むにつれて増大していくことがわかった。つぎに成形過程の前半の第1段～第6段スタンド間における素材の変形状態を観察した結果、ふちなみ発生の原因としてつぎの三つの原因が推定された。

(1) 第一の原因としては Fig. 8 に示すように素材板ふちがロール直前で急激にロール・フランジと接触することにより塑性曲げをうけ、それがロール通過後もふちなみとして残存することが判った。すなわち、素材とロール・フランジの接触状態を調べた結果、その接触状態は素材表面

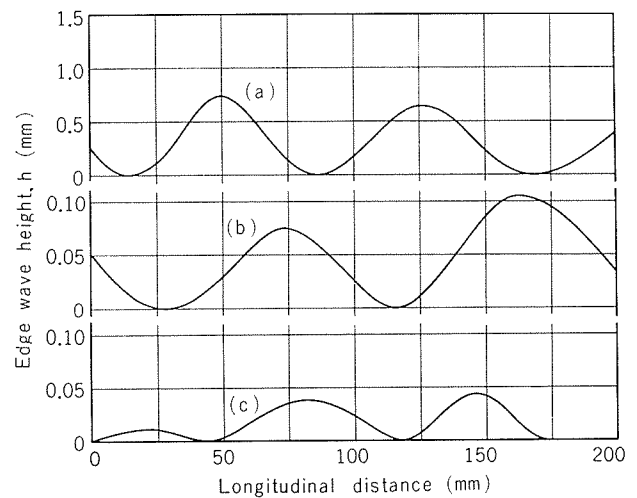


Fig. 7 Edge waves of products.

(a) without forming shoes.

(b) with Type B shoes.

(c) with Type A and Type B shoes.

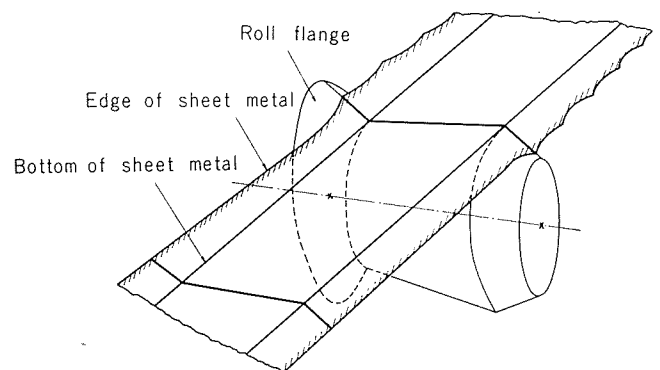


Fig. 8 Edge waves due to bending.

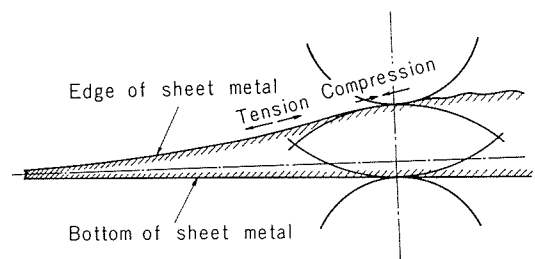


Fig. 9 Edge waves due to compression.

とロールの面接触というより素材板ふちとロールの線接触に近い状態であった。このことから、板ふちに大きな塑性曲げが与えられることが予想される。

(2) 第二の原因としては Fig. 9 に示すように (Fig. 9 は Fig. 8 を側面からみた図である。) スタンド間の前半の成形で長手方向に引張りをうけた板ふちがロール直前で急

激に圧縮をうけ、座屈によってふちなみが発生することが考えられる。もちろんこの場合(1)の曲げが作用するので曲げ座屈の状態となる。

(3) 第三の原因としては Fig.10 に示すようにロール・プロファイルが破線形状ならば製品ふちなみは生じないが、実線形状のため製品がねじれをうけることによってふちなみが発生することが考えられる。

以上の三つの原因は独立でなく互いに影響し合っふちなみが発生すると考えられる。また、成形過程の後半の第7段～第10段スタンドにおいても同様の原因で製品ふちなみが生じていると推察された。そこで、Fig.11 に示す二種類のタイプのシューをスタンド間に設置してスタンド間の素材の変形を拘束し、変形を均一に進行させることにより、板ふちに与えられるロール直前の急激な塑性曲げ、圧縮、ねじれを緩和するよう試みた。Fig.11 におけるタイプ A シューは成形過程の前半における第1段～第6段スタンド間で、タイプ B シューは成形過程の後半における第7段～第10段スタンド間で用いた。シューを用いると製品ふちなみは顕著に減少した。この場合の製品ふちなみの測定結果の一例を Fig.7(b), (c)に示す。ただし、Fig.7 (b) はタイプ B シューのみ用いた場合、Fig.7 (c) はタイプ A シュー、タイプ B シューを用いた場合である。Fig.7 (c) の場合、製品ふちなみは高さがおよそ 0.04mm に減少している。これはシューを用いない場合のおよそ 1/20 である。いっぽう、ふちなみピッチはおよそ 60mm でこれはシューのない場合とあまり変わらない。また、そりは 0.4mm/m 生じた。製品の用途から考えてこの程度の製品ふちなみ、そりは許容しうる。

3.2 素材ふちなみ、およびロール調整が製品ふちなみに与える影響

素材を広幅の元コイルよりスリッティングするときふちなみを生じやすい。しかもこの場合、スリッタの刃合わせの関係で通常ふちなみは片側のみに生じる。素材にふちなみがあるとそれが製品ふちなみ、そりとなって現われる。そこで、素材ふちなみと製品ふちなみ、そりの関係を調べた。実験結果の整理にあたって素材、製品の形状不良の程度を示すパラメータとして形状不良度 E という量を導入する。これは板ふち上の2点間の距離を板ふちの凹凸プロファイルにそって測った長さが直線距離に比してどれほど長いかなを示す比率であり(1)式で定義する。 E が大きいほど製品ふちなみ、そりが大きいことを示す。ただし、式の導出にあたっては Fig.12 に示すように実線の板ふち形状を破線で近似する。

$$E = \frac{L''}{L} - 1 = \frac{L'}{L} \cdot \frac{L''}{L'} - 1 \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 L 、 L' 、 L'' は Fig.12 を参照して

L : 直線長さ

L' : 一点鎖線長さ ($= \sqrt{L^2 + 4H^2}$)

L'' : 破線長さ ($= \sum \sqrt{l_i^2 + 4h_i^2}$)

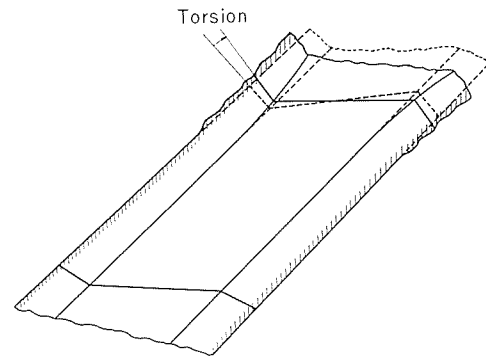


Fig. 10 Edge waves due to torsion.

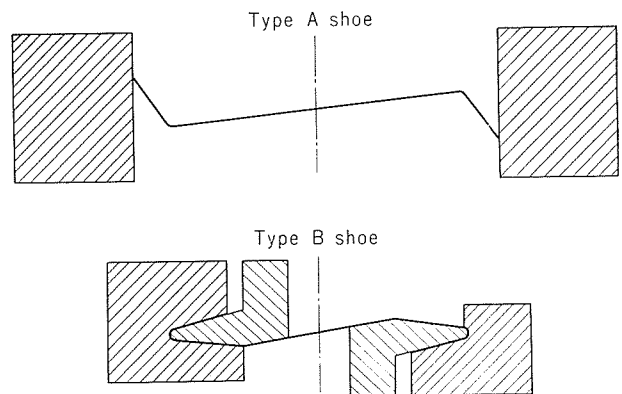


Fig. 11 Forming shoes.

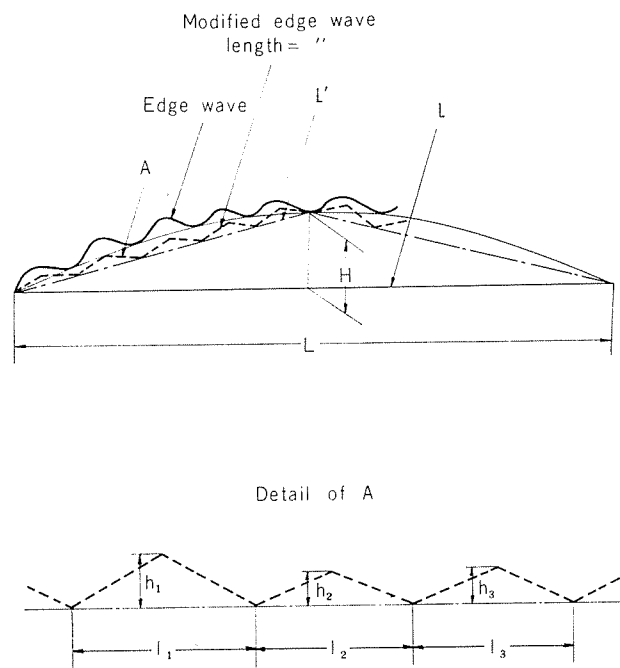


Fig. 12 Modified edge waves (broken line) for calculating the degree of shape inferiority E defined by equation (2).

(1)式を変形し, $\sqrt{L^2+4H^2}=L+2H^2/L$,

$\sqrt{l_i^2+4h_i^2}=l_i+2h_i^2/l_i$ の近似式を用い, 高次の微少量を省略すると,

$$E=\frac{2H^2}{L^2}+\frac{\sum \frac{2h_i^2}{l_i}}{\sum l_i} \dots \dots \dots (2)$$

ここで, H, l, h_i は Fig. 12 を参照。

ふちなみ, そりが生じている製品の形状不良度は(2)式そのものによって, ふちなみのみが生じている素材の形状不良度は(2)式において $H=0$ とすれば求められる。

実験はロール, シューの調整状態を変えて2回行なった。まず, ロール, シューの調整をある状態にしてふちなみの程度の異なる素材を成形し, 得られた製品のふちなみ, そりを測定した。結果の一例を Fig. 13(b) に示す。Fig. 13(a) にはあわせて素材ふちなみの測定結果を示す。ただし, この場合素材ふちなみは板ふちの片側のみに存在し, 製品ふちなみ, そりもそれと同じ側に生じた。なお, 反対側は省略できるほど小さい。ロール・フォーミング前後の素材と製品の形状不良度の関係を Fig. 14 に示す。ただし, 形状不良度の計算にあたっては, L は 1,000mm, $\sum l_i$ は製品の場合は原則として200mm, 素材の場合は 1,000mm とし, それに対する H, h の測定値を用いている。つぎに, ロール, シューを再調整して同様の実験を行なった。この場合は, 製品ふちなみは板ふちの両側に生じた。製品ふちなみ測定結果の一例を Fig. 13(c) に, ロール・フォーミング前後の素材と製品の形状不良度の関係を同じく前掲の Fig. 14 に示す。以上の実験結果から次のことが明らかである。

まず, 製品形状不良度は素材形状不良度の (1/2~1/100) である。すなわち, 素材の形状不良はロール・フォーミング中にかなり改善されている。たとえば, Fig. 13 の例では第2回調整の場合, ロール・フォーミングによりふちなみ高さはおよそ1/30に, ピッチはおよそ1/4になっている。これを形状不良度で比較すればおよそ1/10になっている。しかし, Fig. 14 から明らかのように素材ふちなみがある場合, それをロール・フォーミングすることによって完全に消滅させることはできない。また同一のロール, シューの調整, 同一の素材の場合でも製品の形状不良度, すなわち製品ふちなみ, そりはかなりの範囲をもってばらつくことがわかる。これは素材が薄いため, ロールの偏心, シューのゆりみ, その他の不安定要素が製品形状に敏感に影響するためと考えられる。とくに, 素材の形状不良度の増大とともにその不安定度は増大する。しかし, Fig. 14 から明らかのように, その不安定度はロール, シューの調整がよければかなり減少することが明らかである。ロール, シューの調整について第1回調整では製品ふちなみは片側に集中したが, 第2回調整では両側に分散され, しかもその値がかなり小さい。つまり, ロール, シューの調整によ

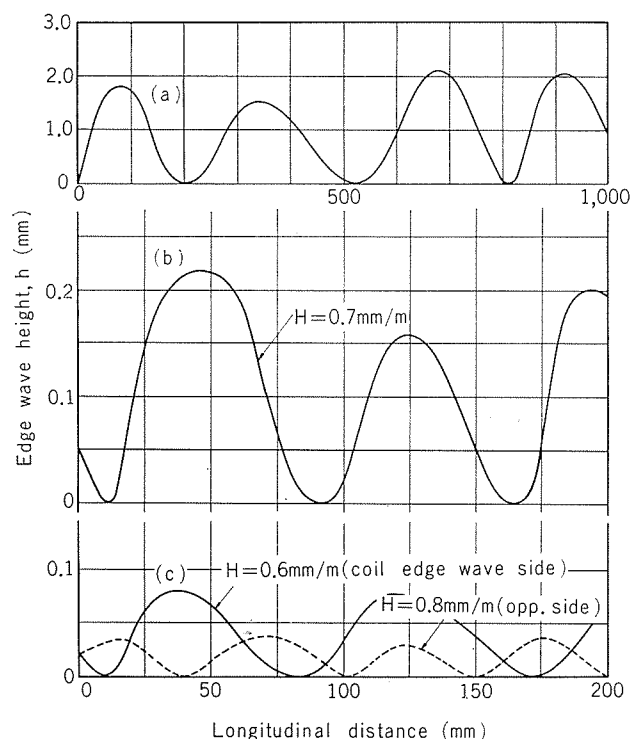


Fig. 13 Edge waves of coils and products.
(a) edge waves of coil.
(b) edge waves of product of 1st adjustment.
(c) edge waves of product of 2nd adjustment.

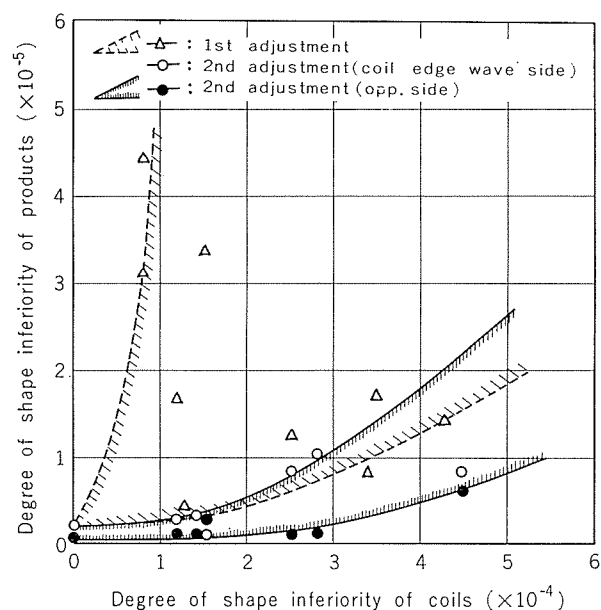


Fig. 14 Degree of shape inferiority of coils and products.
て製品ふちなみの発生状況がかなり変わってくることを示している。

なお, 参考のため述べれば, 製品としてはそり1mm/m以下, ふちなみ高さ0.1mm以下, ピッチ50mm以上を合格とした。これを形状不良度でいえば 1.0×10^{-5} 以下である。

4. 結 論

本報においては薄肉断面のロール・フォーミング加工で最も問題となる製品ふちなみの発生について実生産規模において検討した。実験結果の整理にあたって素材および製品の形状不良の程度を判定するパラメータとして形状不良度という量を導入した。これはそり、ふちなみが発生している板ふちについて、板ふち上の2点間の距離を板ふちの凹凸プロフィールにそって測った長さが直線距離に比してどれほど長いかを示す比率である。得られた結果を要約すると以下のようなものである。

(1) スタンド間にシュートをセットして素材のロール直前における急激な変形を緩和することは、製品ふちなみ抑制にきわめて有効である。本実験の場合、これによってふちなみ高さをおよそ1/20に減ずることができた。

(2) ふちなみのある素材をロール・フォーミングする場合、フォーミング前後の形状不良度を比較するとフォーミング後のそれはフォーミング前のその1/2~1/100に減少

する。このことから、素材の形状不良はロール・フォーミング中にロール、シュールによってかなり矯正されることが明らかである。しかし、完全に消滅させることは不可能である。

(3) ロール、シュールの調整を変えると製品ふちなみ、そりの発生状況、すなわちその発生場所、大きさは非常に変わる。

(4) ロール、シュールのセットを同じにしても製品ふちなみ、そりはかなりの範囲をもってばらつく。これはロールの偏心、シュールのゆるみなどによると考えられる。しかし、このばらつきはロール、シュールの調整がよいとかなり減少する。

文 献

- 1) たとえば、加藤健三：冷間ロール成形，日刊工業新聞社，東京，(1971)，33.
- 2) 馬場善祿：住友金属，15(1963)，91
- 3) 室田忠雄，神馬敬，近藤一郎，村上碩哉：第18回塑性加工連合講演会講演論文集，Nov.(1967)，317.

アルミニウムの孔食の径と深さにおよぼす水中の 各種イオンの影響

萩 原 理 樹

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

アルミニウムの孔食の径と深さにおよぼす水中の各種イオンの影響*

萩 原 理 樹**

Effects of Some Ions in Water on the Diameter and Depth of Pits Occurred on Aluminum

by Michiki Hagiwara

Effects of ions, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HCO_3^- and NO_3^- , on pitting corrosion of aluminum were studied by using artificially synthesized neutral water. The results obtained are as follows:

- (1) Both cations, Cu^{2+} and Fe^{2+} , increased the number of pits. However, the pit depth decreased as the Cu^{2+} content increased.
- (2) Cl^- ions showed an interaction with SO_4^{2-} and increased the number of pits. However, the amount of Cl^- had no effect on the pit shape.
- (3) When SiO_3^{2-} was below 60ppm, it markedly increased the number of pits. The ratio of the pit depth to the pit diameter decreased with an increase of the SiO_3^{2-} content.
- (4) SO_4^{2-} showed a remarkable inhibiting effect on pitting corrosion. Few pits were formed when the content of SO_4^{2-} was more than 60ppm. However, SO_4^{2-} less than 60ppm produced shallow and wide pits.
- (5) HCO_3^- or NO_3^- of 10 to 30ppm inhibited pitting corrosion unless more than 30ppm of Cl^- were present in the solution. However, the addition of more than 30ppm showed no inhibiting effect. The pit shape was not influenced by HCO_3^- and NO_3^- .

1. 緒 言

pH5~9 の中性領域の水によってアルミニウムに生じる孔食に関しては、これまで種々の角度から数多くの研究がなされており、以下の事実が一般に認められている。すなわち、i) マトリックスよりも貴なアルミニウム中の化合物たとえば FeAl_3 などはカソードとして作用する。ii) 水中の重金属イオンたとえば Cu^{2+} などはアルミニウム表面に晶出してカソードを形成し、腐食反応を加速させる。iii) アノードになる部分は酸化皮膜の欠陥部である。iv) 水中の酸素、重炭酸塩などはカソード復極剤として働く。v) 水中の Cl^- は孔食内部で酸性電解質を形成する。

以上の諸条件が満たされて発達する孔食は、Aziz の仮説¹⁾によれば、その形状を半球状と仮定した場合に、深さが時間の3乗根に比例するといわれ、実験事実とよく一致する²⁾ことも知られている。しかし、このような孔食の発達速度は水質によってかなり変化するものと思われ、佐藤ら³⁾は日本各地の水で実験した結果、3乗根よりむしろ4~5乗根に比例すると述べている。

孔食の研究を材料側因子からとりあげた例としては、

*軽金属, 23(1973), 471に一部発表

**住軽アルミニウム工業株式会社, 当時研究部

Richardson ら⁴⁾による酸化皮膜の欠陥の影響とか、Guminski ら⁵⁾あるいは堀部⁶⁾による金属間化合物の作用などがある。いっぽう、環境側因子としての水質との関連性を調査した例は非常に多い。たとえば、水の硬度、 Cu^{2+} および Cl^- との相互作用^{7), 8)}, SO_4^{2-} の影響⁹⁾, 孔食電位と各種イオンとの関係¹⁰⁾などがある。しかし、実際の水には各種のイオンが種々の量だけ含まれており、それらの間の相互作用が複雑なため、各イオンの作用を定量的に把握することは容易でなく、そのような例はあまり多くはない。

さらに、耐孔食性を判断するに際し、孔食の数および深さを測定するのが一般的であるが、実際にみられる孔食には半球状を呈さないものがきわめて多く、深さに対して径が著しく広がった孔食がしばしば認められる。

筆者はこのような孔食の形に着目し、各種イオンが孔食の径と深さにどのように作用するかを知るために、各種イオンが共存する中性の人工水を用いて、発生する孔食におよぼすそれぞれのイオンの影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

市販の99.5%純アルミニウム板(板厚1mm, H24材, 不純物…Fe 0.30%, Si 0.10%, Cu 0.01%, Zn 0.02%, Ti 0.01%)を幅30mm, 長さ50mmに端面切削し、直径

5 mm の孔をあけた試験片を供試材とした。試験片はリン酸-クロム酸混合溶液 (H_3PO_4 50ml/l + CrO_3 30g/l 水溶液) 中で10分間煮沸し、十分に水洗後、実験室内にて風乾後、24hr デシケーター中に保存して後、秤量して試験に供した。

2.2 液組成と実験方法

実験にとりあげたイオンは、 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HCO_3^- および NO_3^- の7種で、添加量は Cu^{2+} を 0.03~0.5ppm, Fe^{2+} を 0.05~0.5ppm, Cl^- を 0~300ppm とし、他の陰イオンはすべて 0~100ppm とし、各イオン量を種々組合わせて Table 1 に示す99種類の水溶液を作成した。液作成に際し、 Cu^{2+} と Fe^{2+} は塩化物を、陰イオンはすべてナトリウム塩を用いて添加し、ほう酸および水酸化ナトリウムを用いて溶液の pH を 7.0 ± 0.1 に調節した。液作成に用いた水はイオン交換水で、pH = 5.4, 電気伝導度 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。なお、pH 調節に用いたほう酸は試験範囲内で各イオンの作用にほとんど影響のないことを予備実験で確認した。実験は液静止状態の密閉系における浸漬試験を行い、液量は試験片1枚あたり 300ml で、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ にて30日間保持した。液温を 40°C に選定した理由は、この温度付近で腐食電流が最大になったという Godard 報告¹¹⁾ を参照したからである。また、代表的な溶液中におけるアルミニウムの孔食電位を求めるために、日亜計器製ポテンシオスタットを用い、電位送り速度 $0.5\text{V}/\text{hr}$ にてアノード分極曲線を求めた。

2.3 調査項目

浸漬後の試験片を前処理に用いたリン酸-クロム酸混合溶液にて脱膜処理 (30分煮沸後水洗) し、風乾後デシケーター中に 24hr 保持後秤量して腐食減量を求めた。

孔食については、肉眼で判別可能な孔食 (直径約 70μ 以上) の数とその深さおよび径を顕微鏡を用いて測定した。孔食径はその形が複雑なものも含めてすべて最大径と最小径を測定し、その平均値を採用した。溶液組成により発生した孔食数にかなり差がみられたが、孔食数の多いものでは任意に50個の孔食を選び測定した。得られた孔食の径と深さの間の相関ならびにその回帰直線を計算し、それらと各イオンとの関係を検討した。なお、発生した孔食数は1回の実験に用いた3枚の試験片についての総数を採用した。3回行なった実験結果のバラツキは少なく、再現性はきわめて良好であった。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 試験片の外観

Fig. 1 に No. 1~No. 8 溶液中に浸漬した試験片の外観を示す。溶液中の Cu^{2+} 量が少ない場合には光沢の低下もあまりなく、孔食も少なかったが、 Cu^{2+} 量が多いと表面全体が白っぽくなり、孔食も著しく多くなった。この傾向は共存する Cl^- 量が増すほど顕著であった。

Fig. 2 は溶液中の Fe^{2+} 量が試験片の外観に与える影

Table 1 Compositions of test solutions (ppm)

No.	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Cl^-	SiO_3^{2-}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
1~4	0.03	—	10~180	10	—	10	—
5~8	0.3	—	10~180	10	—	10	—
9~12	0.05	0.05	10~300	10	—	—	—
13~16	0.5	0.05	10~300	10	—	—	—
17~20	0.05	0.5	10~300	10	—	—	—
21~24	0.5	0.5	10~300	10	—	—	—
25~29	—	0.05	0~300	30	30	30	10
30~34	—	0.05	0~300	30	30	60	10
35~39	—	0.05	0~300	30	60	60	10
40~44	—	0.05	30	0~100	30	30	10
45~49	—	0.05	30	0~100	30	60	10
50~54	—	0.05	100	0~100	60	60	10
55~59	—	0.05	100	30	0~100	30	10
60~64	—	0.05	30	30	0~100	30	10
65~69	—	0.05	100	30	0~100	60	10
70~74	—	0.05	100	30	30	0~100	10
75~79	—	0.05	100	30	60	0~100	10
80~84	—	0.05	30	30	30	0~100	10
85~89	—	0.05	30	30	30	60	0~100
90~94	—	0.05	30	30	30	30	0~100
95~99	—	0.05	100	30	60	60	0~100

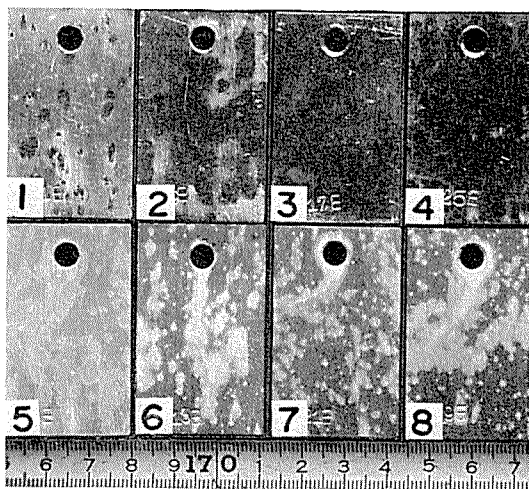


Fig. 1 Appearance of test specimens immersed in No. 1 to No. 8 test solutions for 30 days at 40°C

	Cu^{2+}	Cl^-	SiO_3^{2-}	HCO_3^-
No. 1	0.03	10	10	10
No. 2	0.03	30	10	10
No. 3	0.03	90	10	10
No. 4	0.03	180	10	10
No. 5	0.3	10	10	10
No. 6	0.3	30	10	10
No. 7	0.3	90	10	10
No. 8	0.3	180	10	10

響の1例を示したものであるが、 Fe^{2+} 量が増加しても外観はあまり変化しなかった。この場合、共存する Cl^- 量の増加によって孔食数が増加した。

各陰イオンの量が試験片の外観に与える影響の例をまとめて Fig. 3 に示す。溶液中の Cl^- 量が増加すると孔食が顕著になり、 SiO_3^{2-} 量10ppm以下では試験片表面に白い斑点が多数みられたが、孔食はほとんどなく、 SiO_3^{2-} 量が増すとわずかに白っぽくなり、孔食数も増加した。 SO_4^{2-} は30ppm までは外観上あまり変化はなかったが、60ppm 以上では褐色をおび、孔食数がきわめて少なかった。 HCO_3^- 量による試験片外観の変化はほとんどみられなかったが、 HCO_3^- 量30ppm で孔食数が少なかった。 NO_3^- は30ppm 以下ではあまり変化はなかったが、60ppm 以上では全体に白っぽさが増加した。光沢の低下ならびに変色の程度はいずれもそれほど著しいものでなく、変色したものでかなりの光沢が残存しており、表面が粗くなった様子はみられなかった。

3.2 孔食数

試験片に発生した孔食の数は溶液組成によって著しく異なり、共存イオン間の作用が明瞭でないため各イオンの作用を簡単にとらえることは困難であったが、測定結果から得られた傾向の概略を以下にまとめる。

溶液中に存在する陽イオンとしての Cu^{2+} および Fe^{2+} はともにその量が増すと孔食数が増加した。この傾向はと

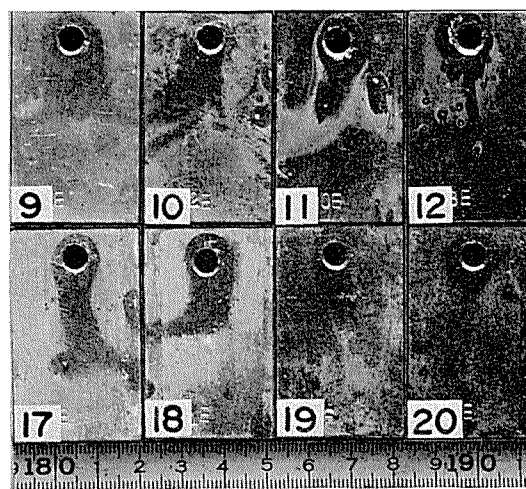


Fig. 2 Appearance of test specimens immersed in No. 9 to No. 12 and No. 17 to No. 20 test solutions for 30 days at 40°C

	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Cl^-	SiO_3^{2-}
No. 9	0.05	0.05	10	10
No. 10	0.05	0.05	30	10
No. 11	0.05	0.05	100	10
No. 12	0.05	0.05	300	10
No. 17	0.05	0.5	10	10
No. 18	0.05	0.5	30	10
No. 19	0.05	0.5	100	10
No. 20	0.05	0.5	300	10

くに Cu^{2+} において顕著であった。水中の Cu^{2+} はアルミニウム表面の Fe-rich の化合物上に晶出してカソードとしての効率を増すとの報告¹²⁾もあり、アルミニウムの孔食を増加させることはひろく知られているが、 Fe^{2+} の作用は必ずしもはっきりしていない。しかし、アルミニウム中の Fe-化合物が孔食の原因になることおよび Fe^{2+} がアルミニウム表面に晶出しようことを考えれば、程度の差こそあれ Cu^{2+} と同様に悪影響があることは十分予想される。

孔食数におよぼす Cl^- の影響は Fig. 4 にその1例を示す。 Cl^- 量の増加とともに孔食数が増す傾向を示し、とくに共存する SO_4^{2-} 量が多くて Cl^- 量が多い場合に孔食の増加が著しく、 Cl^- と SO_4^{2-} の相互作用があることが暗示された。孔食におよぼす Cl^- の作用としては、単に孔食内部における電解質の pH を低下させるだけとする説⁴⁾と酸化皮膜を破壊して pitting site を形成する作用もあるという説¹⁰⁾とが対立している。Fig. 4 の結果は Cl^- が孔食の発生に対して activator として作用することを示すものである。

SiO_3^{2-} 量と孔食数の関係は Fig. 5 に示すごとく SiO_3^{2-} 量が60ppm の場合に孔食数が最大になった。 SiO_3^{2-} は本来、金属表面に吸着して表面を保護する腐食抑制作用をもつ¹³⁾ものであるが、その保護作用が十分でない場合には結果として局部腐食を増大させることになり、 Cl^- が存在

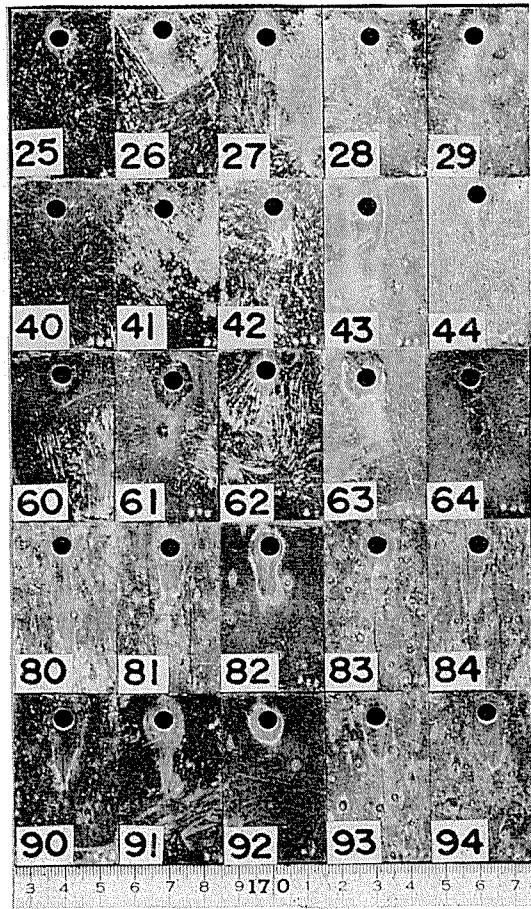


Fig. 3 Appearance of test specimens immersed in test solutions with different anion contents for 30 days at 40°C.

する水に微量の SiO_3^{2-} を添加すると確実に孔食が発生する¹⁴⁾ことが知られている。Fig. 5の結果は SiO_3^{2-} の腐食抑制作用が必ずしもはっきりせず、 SiO_3^{2-} 濃度で 60 ppm 付近で、むしろ腐食を助長することを示しているが、その理由は明らかでない。

Fig. 6 は孔食数におよぼす SO_4^{2-} の影響を示すもので、 SO_4^{2-} 量が 60ppm 以上に増すと孔食がほとんど発生しなくなることを示している。Lunev ら¹⁵⁾によれば、 SO_4^{2-} は微量添加の場合に腐食を増加させるが、量が増すと腐食を抑制するという。また、杉本ら¹⁶⁾は SO_4^{2-} がアノード分極を大きくして全面腐食を抑えるから、孔食抑制力は NO_3^- より劣ると報告している。Fig. 6の結果は SO_4^{2-} の顕著な孔食抑制作用を示し、その効果は後述するように NO_3^- よりすぐれていた。しかし、Fig. 4に示したように Cl^- 300ppm の場合に SO_4^{2-} が 60ppm でも孔食がきわめて多かった例もあり、共存イオン間の相互作用が複雑であることが感じられた。

HCO_3^- と NO_3^- の孔食数におよぼす影響は比較的良好に似ていた。それぞれの影響の例を Fig. 7 および Fig. 8 に

	Fe^{2+}	Cl^-	SiO_3^{2-}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
No. 25	0.05	0	30	30	30	10
No. 26	0.05	10	30	30	30	10
No. 27	0.05	30	30	30	30	10
No. 28	0.05	100	30	30	30	10
No. 29	0.05	300	30	30	30	10
No. 40	0.05	30	0	30	30	10
No. 41	0.05	30	10	30	30	10
No. 42	0.05	30	30	30	30	10
No. 43	0.05	30	60	30	30	10
No. 44	0.05	30	100	30	30	10
No. 60	0.05	30	30	0	30	10
No. 61	0.05	30	30	10	30	10
No. 62	0.05	30	30	30	30	10
No. 63	0.05	30	30	60	30	10
No. 64	0.05	30	30	100	30	10
No. 80	0.05	30	30	30	0	10
No. 81	0.05	30	30	30	10	10
No. 82	0.05	30	30	30	30	10
No. 83	0.05	30	30	30	60	10
No. 84	0.05	30	30	30	100	10
No. 90	0.05	30	30	30	30	0
No. 91	0.05	30	30	30	30	10
No. 92	0.05	30	30	30	30	30
No. 93	0.05	30	30	30	30	60
No. 94	0.05	30	30	30	30	100

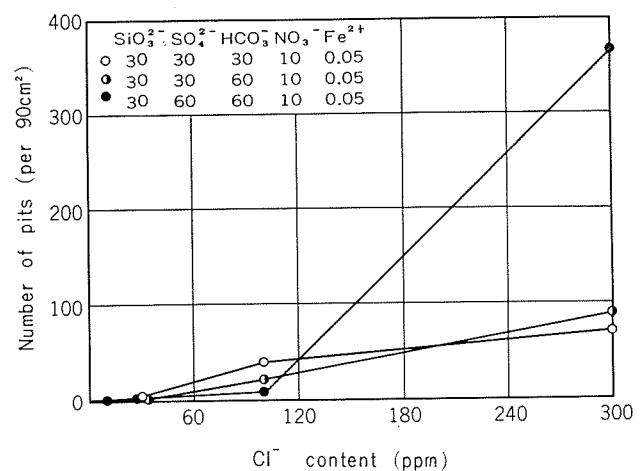


Fig. 4 Effects of Cl^- content in test solutions on the number of pits on aluminum specimens.

示す。共存する Cl^- 量によって孔食数が著しく異なり、 Cl^- 30ppm の場合には全体に孔食数が非常に多く、この場合 HCO_3^- では 30ppm、 NO_3^- では 10ppm において抑制作用が顕著で、孔食数は激減するが、 HCO_3^- 、 NO_3^- ともに量が増すと抑制作用はみられなくなった。また、共存 Cl^- 量 100ppm の場合には、 HCO_3^- 、 NO_3^- の量にかかわらず全体に孔食数はきわめて少なかった。 HCO_3^- および NO_3^- の孔食

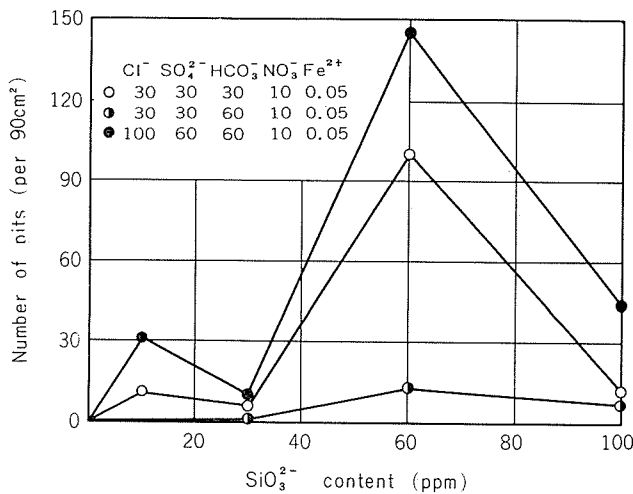


Fig. 5 Effects of SiO_3^{2-} content in test solutions on the number of pits on aluminum specimens.

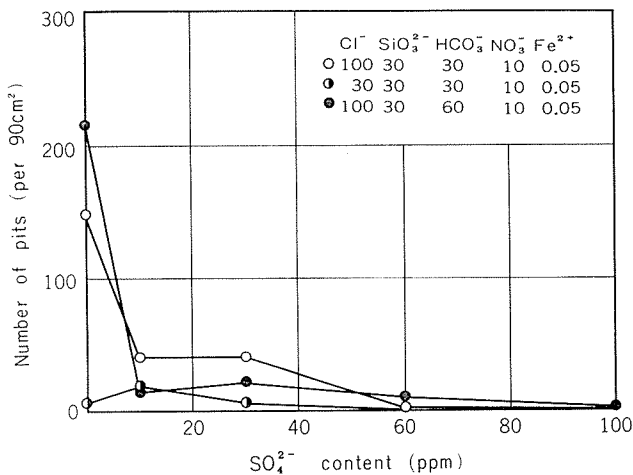


Fig. 6 Effects of SO_4^{2-} content in test solutions on the number of pits on aluminum specimens.

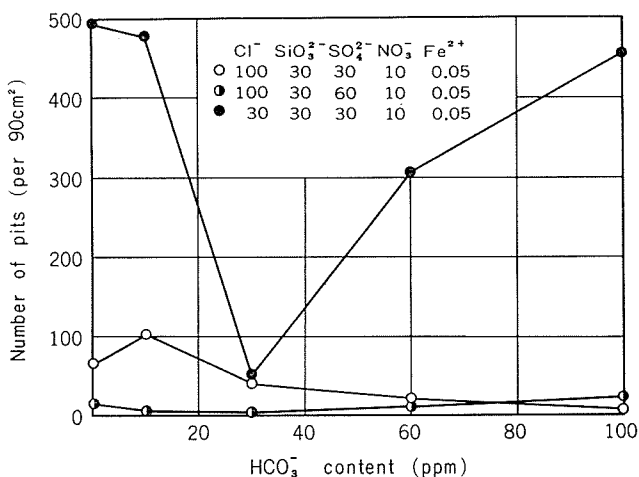


Fig. 7 Effects of HCO_3^- content in test solutions on the number of pits on aluminum specimens.

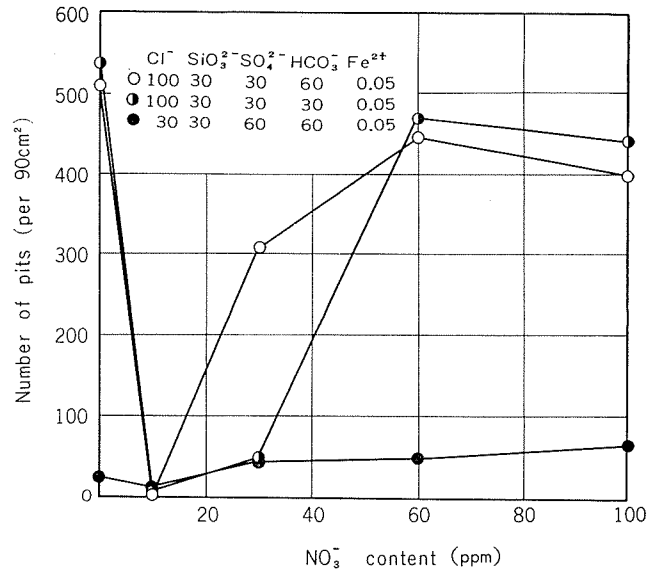


Fig. 8 Effects of NO_3^- content in test solutions on the number of pits on aluminum specimens.

におよぼす影響はあまり明らかにされていないが、 HCO_3^- 単独ではかなりの量(300ppm 以上)まで孔食を発生しないとの報告^{8),17)}がある反面、 Cu^{2+} 、 Cl^- が共存すると孔食が生じるともいわれており^{8),18), 19)}、共存する SO_4^{2-} との量比により孔食が生じたり生じなかったりするようである¹⁹⁾。いっぽう NO_3^- の作用については Böhni ら¹⁰⁾ が孔食電位の値をもとに、前述した杉本らの報告¹⁶⁾ と同様 NO_3^- の孔食抑制作用が SO_4^{2-} より大きいと述べている。しかしながら、本実験で得られた結果は Fig. 8 と Fig. 3 を比較してもわかるように SO_4^{2-} の孔食抑制の方が顕著であった。

3.3 孔食の径と深さの関係

試験片に発生した多数の孔食の径と深さの関係を求めた1例を Fig. 9 に示す。径と深さとの間にはきわめて高い相関が存在することがはっきり示され、孔食の程度を評価するには径か深さのいずれか片方を求めれば、その傾向をとらえることができるということが確認された。

Fig. 9 にみられる孔食の径と深さのバラツキと計算によって求めた回帰直線の勾配(径に対する深さの回帰係数… $x=ay+b$ における a)は与えられた溶液中に30日間浸漬したときに生じた孔食の形の傾向を示すものである。孔食が半球状で成長を続ければ、回帰係数は0.5になるはずであるが、実際の孔食は初期はともかくある程度成長したものではその径がきわめて複雑なものが多い。杉本ら²⁰⁾は孔食の径と深さの時間による変化を測定した結果、径の成長速度が深さの成長速度より大きく、アルミニウムでは広くて浅い孔食が生じやすいと報告している。

各溶液によって発生した孔食の径と深さの関係を調査すると、液組成によって孔食の径と深さのバラツキならびに

回帰係数が種々変化することがわかった。このような孔食の径と深さの関係におよぼす各種イオンの影響の典型的な例は以下のごとくである。

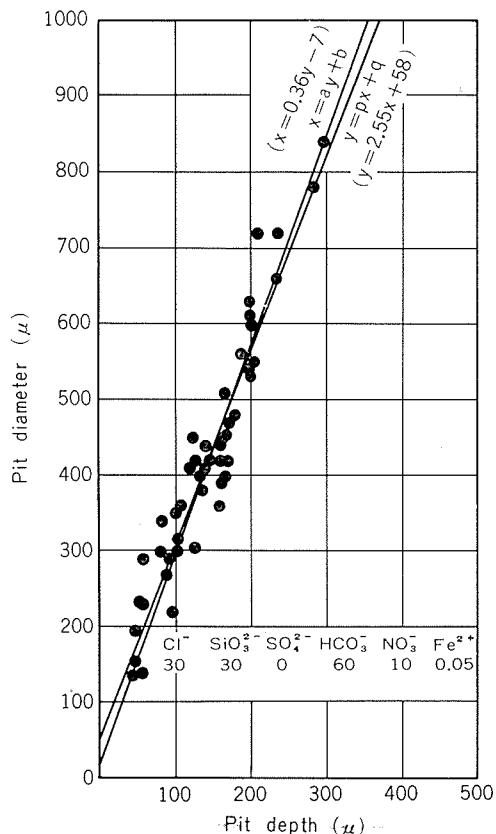


Fig. 9 Relation between pit diameter and depth, and regression lines.

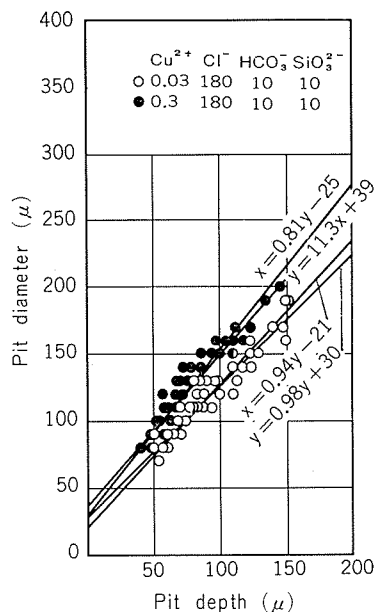


Fig. 10 Typical effects of Cu^{2+} in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

Fig. 10 は Cu^{2+} の影響の1例で、 Cu^{2+} 量が増加すると径に対する深さの回帰係数はわずかに減少したのみで、それほど大きな変化はないが、孔食の分布（径と深さのパラッキ）は明らかに図内左側（孔食が浅くなる方向）に移動していた。径に対する深さの回帰係数が減少することは径に対して深さの割合が減少することを意味し、 Cu^{2+} 量が増すと孔食としては径が広がって浅くなる傾向を示すことになる。 Cu^{2+} がアルミニウムの孔食にとってきわめて悪影響をもつことはよく知られているが、調査結果からは Cu^{2+} 量の増加は孔食数を増すが、発生した孔食はむしろ浅くなることが確認された。しかし、Fig. 10において径に対する深さの回帰係数はかなり高い値（0.81～0.94）を示し、この溶液中で生じた孔食が全体に半球状よりも深さの大なるものであることが示された。

Fe^{2+} 量による孔食の分布の変化の1例を Fig. 11 に示す。 Fe^{2+} 量が増加した場合、回帰係数はごくわずかに減少（0.24→0.19）するが、孔食の分布はほとんど変わらない。孔食の成長過程において Fe^{2+} はあまり関与しないものと思われる。Fig. 10 と 11 をくらべると Fig. 11 における回帰係数は非常に低い値を示し、孔食が全体に径が大きくて浅いものになっていることがわかる。両者の液組成の差は HCO_3^- および Fe^{2+} の有無と Cu^{2+} および Cl^- 量の差であり、上述の変化にどのイオンが作用したのかはよくわからない。

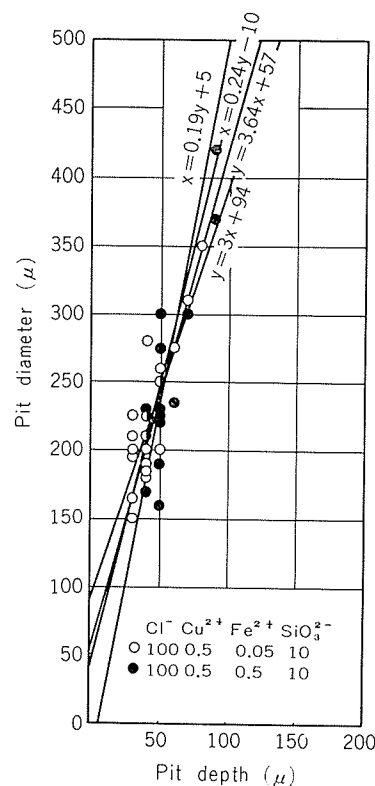


Fig. 11 Typical effects of Fe^{2+} in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

Fig. 12 に Cl^- 量を変えた場合の孔食の径と深さの関係の変化の 1 例を示す。 Cl^- 量が増加すると回帰係数はぐくわずに減少し (0.25→0.19), 孔食の分布は図内左下方 (孔食が浅く小さくなる方向) に移動した。孔食の形はあまり変わらずに, 全体として径が小さく浅くなる傾向, いいかえれば孔食の進行が遅くなる傾向を示すものといえる。

SiO_3^{2-} 量の影響の 1 例を Fig. 13 に示す。孔食の分布ならびに回帰直線の勾配は SiO_3^{2-} 量によって著しく変化した。すなわち, SiO_3^{2-} 量が増すと回帰係数はかなり減少し (0.46→0.31), 孔食の分布は図内右上方に移動した。 SiO_3^{2-} 量が増すと孔食は径も深さも大きくなるが, 深さの割に径の増加が著しいことを示すものである。

SO_4^{2-} 量が増加すると孔食数が著しく減少するため, 孔食の径と深さの関係におよぼす SO_4^{2-} 量の影響はあまり詳細にはとらえられなかったが, 微量 SO_4^{2-} の有無における結果の 1 例を Fig. 14 に示す。 SO_4^{2-} 量が 10ppm 存在しても, 存在しない場合とくらべて孔食の分布および回帰係数にはほとんど変化がみられず, 孔食成長過程に SO_4^{2-} はほとんど影響しないようである。

Fig. 15 は HCO_3^- 量による孔食の変化の 1 例を示すもので, HCO_3^- 量が増加しても回帰係数はほとんど変化しない (0.25→0.28) が, 発生した孔食の分布は図内右方向

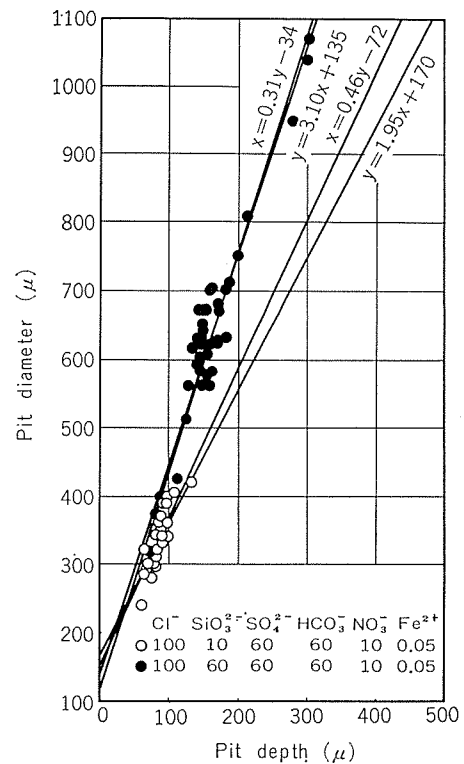


Fig. 13 Typical effects of SiO_3^{2-} in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

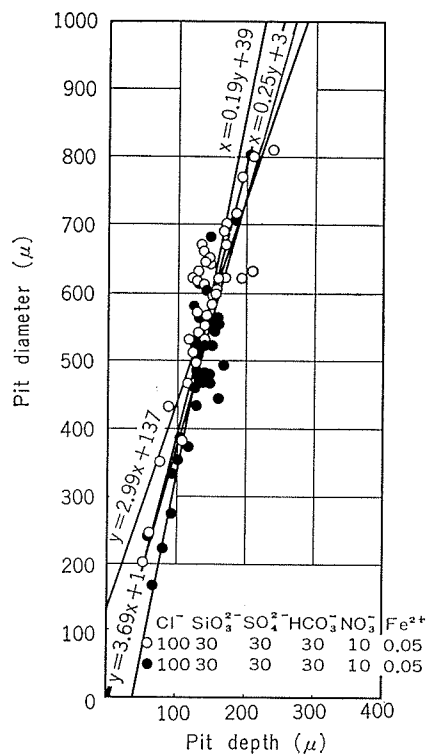


Fig. 12 Typical effects of Cl^- in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

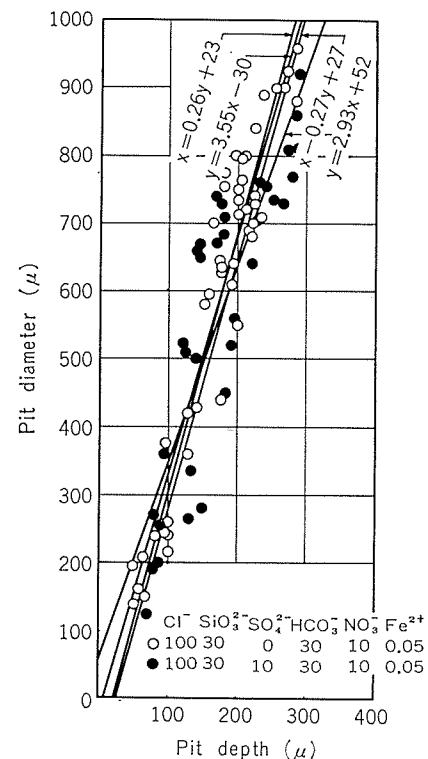


Fig. 14 Typical effects of SO_4^{2-} in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

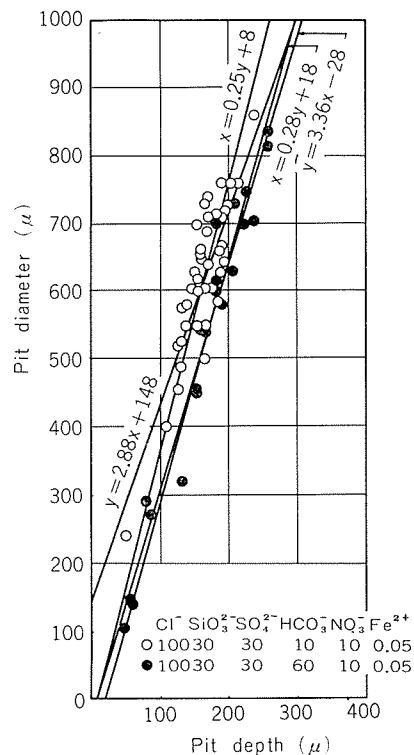


Fig. 15 Typical effects of HCO_3^- in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

(深さの増す方向)へ移動した。孔食の成長過程における作用の変化はわからないが、 HCO_3^- 量が増すと結果として径の割合に深さの大なる孔食ができるようである。

Fig. 16 は NO_3^- の有無による孔食の径と深さのパラッキの変化の 1 例で、 NO_3^- 量が 0 から 30ppm に増加しても分布ならびに回帰係数はほとんど変わらなかったが、Fig. 17 に示すように、他のイオンを変えずに NO_3^- 量を 60ppm から 100ppm に増すと分布はそれほど変わらずに回帰係数かなり増加する (0.25→0.35) 傾向がみられた。

いま仮に、孔食径 (y) の時間 (t) による変化を関数 $f(t)$ 、孔食深さ (x) の時間による変化を関数 $g(t)$ とすれば、実測された孔食径と深さはそれぞれ(1), (2)式で与えられる。

$$y_{30} = \int_0^{30} f(t) dt \dots \dots \dots (1)$$

$$x_{30} = \int_0^{30} g(t) dt \dots \dots \dots (2)$$

回帰直線 $x = ay + b$ における回帰係数 a は定数項を別に考えれば $\int g(t) dt / \int f(t) dt$ で表わされる。調査結果において回帰直線は原点を通らない。また、回帰係数が変わらずに孔食の分布だけ変化した例が少なからず認められた。これらの事実は回帰直線における定数項 b が問題になることを意味する。回帰係数が変化しなかったということは結果として $a = \text{constant}$ になったことを意味するもので、

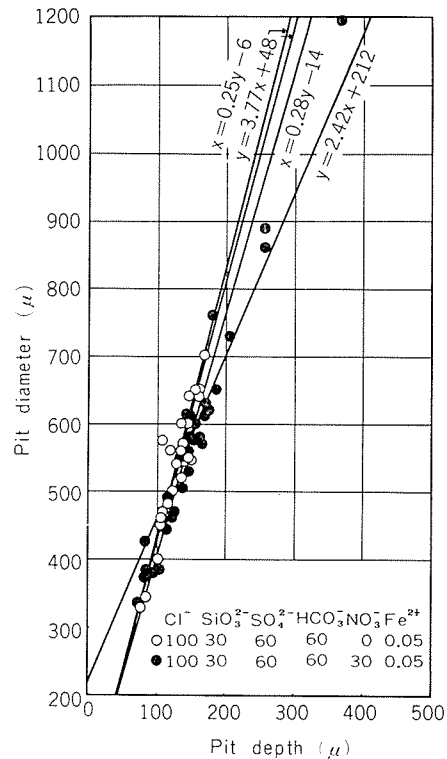


Fig. 16 Effects of NO_3^- with or without in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

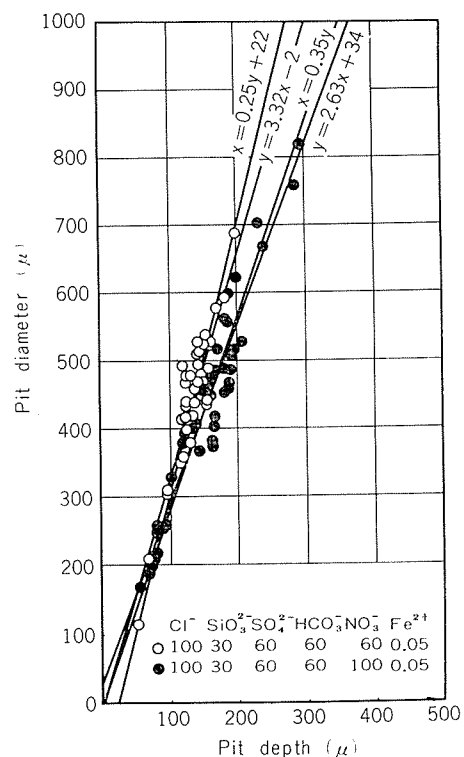


Fig. 17 Effects of NO_3^- in test solutions on the distributions of pit diameter and depth, and regression lines.

孔食の径方向と深さ方向への成長速度（それぞれ $f'(t)$, $g'(t)$ で表わされる）の比が一定ということとは別である。定数項 b が変化するということは結果として孔食が径に対して深くなるか浅くなるかを示すものである。回帰直線が原点を通らないことは、測定の対象とした孔食を30日間浸漬後に認められたある程度成長した孔食にのみ限定し、しかもそれらの孔食の成長過程における成長速度の変化を検討していないために生じてきたことかもしれないし、孔食発生初期段階における各イオンの作用の相違に起因するものかもしれない。このように各イオンの作用の詳細は不明であるが、Fig. 10~17 に示した傾向は各イオンの影響の典型的な例で、孔食におよぼすそれぞれのイオンの作用を明瞭に示したものである。

このような孔食の分布ならびに回帰係数におよぼす各イオンの影響はそのイオンの量に変化したり、共存イオンの量が変わった場合に傾向が一定にならない例も認められたので、各イオン量による回帰係数の変化を調べてみた。その1例として SiO_3^{2-} 量と回帰係数との関係を Fig. 18 に示す。 SiO_3^{2-} の孔食におよぼす影響は Fig. 13 に示したようにその量が増すと顕著な回帰係数の減少と孔食の粗大化がみられたが、Fig. 18 の結果は SiO_3^{2-} 量の増加が常に回帰係数の減少をもたらすものとは限らないことを示している。これは共存イオン量に起因するものと思われ、他のイオンの場合にも認められた。しかもその再現性がかなり良好であったこと（3回の実験における回帰係数のバラツキ ± 0.3 程度）から、共存イオンの影響がきわめて複雑であることが予想される。したがって、各イオンが孔食の形に与える影響は環境によって変化し、一概には論じられないが、およそその傾向を簡条書にまとめると、i) Cu^{2+} は孔食を浅くする。ii) Fe^{2+} は孔食の形にあまり影響しない。iii) Cl^- も形には影響がない。iv) SiO_3^{2-} は孔食を深く大きくし、径の割に深さを浅くする。v) SO_4^{2-} は孔食を浅く拡がったものにする。vi) HCO_3^- と NO_3^- は孔食の形にあまり顕著な影響を与えない。

3.4 最大孔食深さ

各溶液によって発生した孔食の最大深さにおよぼす溶液中のそれぞれのイオン量との関係を調査した。

陽イオンでは Cu^{2+} が増加すると最大孔食深さは減少する傾向がみられたのに対し、 Fe^{2+} はとくに深さには顕著な影響を示さなかった。

陰イオンのうち Cl^- 量に変化しても最大孔食深さにはほとんど影響がないことがわかった。Doyle らの実験では²¹⁾、50ppm までの塩素の添加は孔食数を増加させ、深さを減少させることが示されているが、塩素ガスの状態で添加された遊離塩素の作用であり、本実験における Cl^- とは傾向が異なるかもしれない。

SiO_3^{2-} と最大孔食深さの関係は Fig. 19 に示すように、

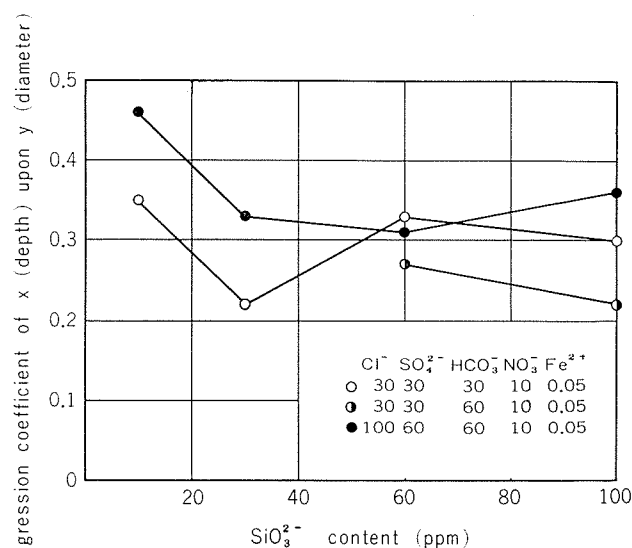


Fig. 18 Effects of SiO_3^{2-} content in test solutions on the regression coefficient of depth upon diameter.

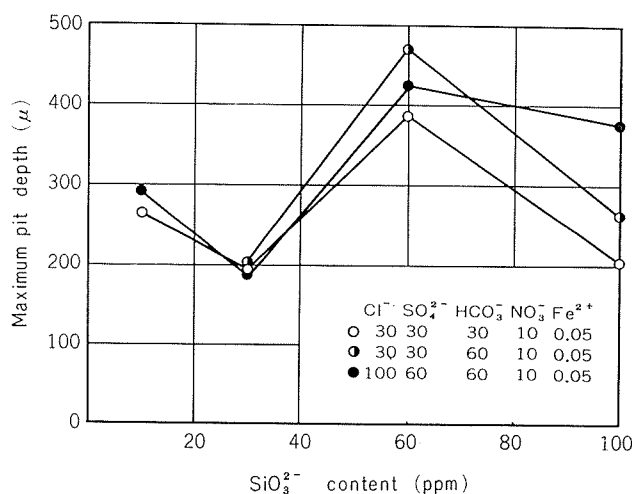


Fig. 19 Effects of SiO_3^{2-} content in test solutions on the maximum pit depth.

後述する重量損失の場合と同様 SiO_3^{2-} 60ppm において最大深さがもっとも大きくなっていた。この理由ははっきりしないが、 SiO_3^{2-} の passivator としての表面保護作用（アルミニウム表面への吸着能）が低下するか、 Cl^- その他の反応にあずかる物質の移動を妨げる作用が弱まるのかもしれない。

Fig. 20 は SO_4^{2-} 量と最大孔食深さとの関係で、 SO_4^{2-} 量 10ppm で深さが最大となり、以後 SO_4^{2-} 量の増加とともに深さが減少する傾向がみられた。この現象は SO_4^{2-} 量が少ない場合にはアノードの分極が減少して腐食が増大するが、量が多くなるとカソードの分極が増して腐食を抑制するという Lunev らの報告¹⁵⁾ とよく一致するものである。

HCO_3^- および NO_3^- 量の最大孔食深さにおよぼす影響は

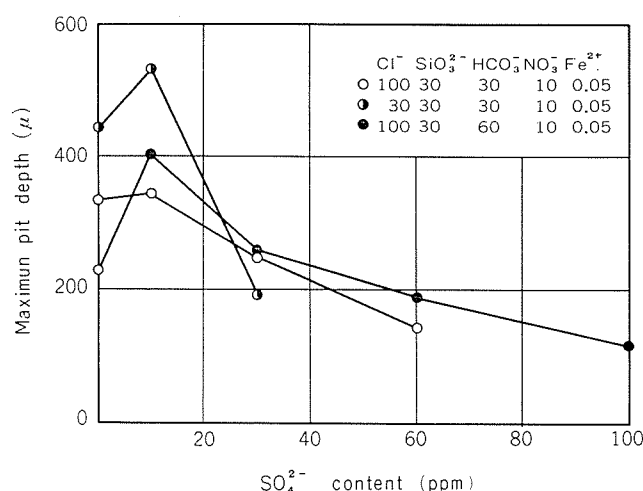


Fig. 20 Effects of SO_4^{2-} content in test solutions on the maximum pit depth.

共存イオン量によって現象が変化し、はっきりした傾向をとらえることができなかった。

3.5 重量損失

浸漬前後の重量測定から得られた試験片の重量損失におよぼす各イオンの影響はあまりはっきりしなかったものの、とくに明瞭な傾向を示したものととして Cu^{2+} と SiO_3^{2-} があつた。いずれも量が多いほど重量損失が増す傾向がみられたが、 SiO_3^{2-} は 60ppm において損失量が最大値を示した。前述したように発生した孔食数との関連が深いと思われるが、重量損失には皮膜生成の有無とくに脱膜処理によって除去できない酸化皮膜の生成も関連すると考えられ、必ずしも孔食数とは対応しなかった。

3.6 孔食電位

代表的な溶液中におけるアルミニウムのアノード分極曲線を測定した。電位送り速度を 0.5V/hr として、電流が急激に増大しはじめる折点の電位を孔食電位としてとらえ、これにおよぼす各イオンの影響を調査した。

Cl^- のアノード分極曲線におよぼす影響は Fig. 21 に示すごとくで、 Cl^- 量 0 の場合には電流は徐々に増加し、孔食電位に相当する急激な電流増加は認められなかった。 Cl^- 量が 10ppm 存在すると明らかに孔食電位は認められ、以後 Cl^- 量が増加するにつれて孔食電位は less noble 側に移動し、自然電位と孔食電位との差も減少した。このことは Cl^- 量の多いほど孔食が生じやすいことを意味し、Fig. 4 に示した傾向と一致する。

他のイオンがアルミニウムの孔食電位におよぼす影響は実験した範囲内では Cl^- の場合のように明確ではなく、共存イオンとの関連性が複雑で、はっきりした傾向はとらえられなかった。

以上、溶液中の各種イオン量と孔食の状況との関係についての実験結果をまとめたが、孔食の発生に対しては、activator としての Cl^- と passivator として働く SiO_3^{2-}

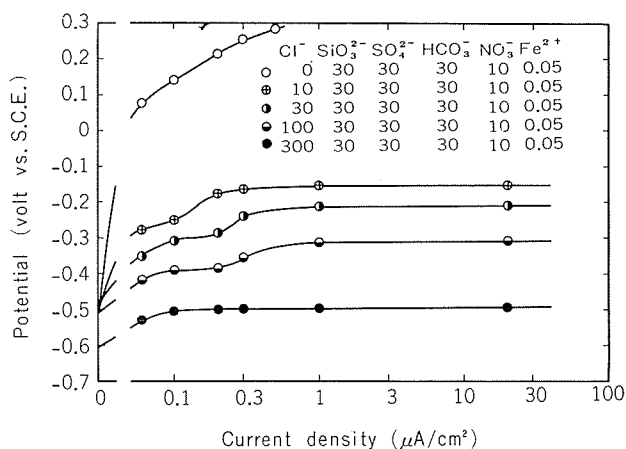


Fig. 21 Effects of Cl^- content in test solutions on the anodic polarization curves of aluminum in the solutions.

などが必要とされている¹⁴⁾。しかし、発生と成長とは区別して考えるべきで、現在一般に容認されている孔食成長のメカニズム²²⁾を考えた場合、直接反応にあずかるイオンは孔食内部の電解質を酸性にする Cl^- とカソード復極剤としての HCO_3^- およびカソードとして直接反応を助長する Cu^{2+} などがあげられ、抑制作用を有する陰イオン (SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- など) は直接反応には関与しないことになる。しかしながら、孔食が進行していく場合に、その周辺における酸化皮膜の状態あるいは Cl^- , HCO_3^- , 酸素などの孔食部への移動に対してこれら陰イオンの挙動はきわめて重大な影響をもつものと思われる。すなわち、passivator としてのこれらのイオンの孔食周辺部における酸化皮膜保護作用および activator となる Cl^- などの移動を妨げる作用の強さと腐食反応の強さとのかねあいが孔食成長速度を決定するものと思われる。

表面の酸化皮膜（あるいは不働態皮膜）の強さとそれが破壊されたときの修復の速さは孔食が深く進行するか否かを決定する大きな要因と思われる。ステンレス鋼と異なりアルミニウムにおいて比較的浅い孔食が生じるのはこの酸化皮膜の修復速度が遅いのではないと思われる。孔食の径をひろげる作用のあるイオン（たとえば SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} など）はアルミニウム表面に吸着して酸化皮膜の修復をおくらせ、結果として浅くひろがった孔食を生じるものと思われる。したがって、各イオンの作用を定量的に検討するためには、孔食のごく近傍におけるそれぞれのイオンの濃度が問題になる。しかし、孔食が成長しつつある段階でそれを確認する手段はまだない。本実験は溶液中の各イオンの濃度と孔食との関係を定量的にとらえることを目的としたものであるが、得られた結果から各イオンの作用を明解に論ずることは困難である。しかしながら、本実験結果がかなり再現性のあるものであったことから、本結果が水質判定の 1 資料として果たす役割は大きいものと期待している。

4. 結 言

各種イオンが共存する中性人工水によってアルミニウムに生じる孔食におよぼすそれぞれのイオンの影響を調査した結果、以下の事実を得た。

1. 陽イオンとしての Cu^{2+} と Fe^{2+} はともに孔食数を増加させるが、とくに Cu^{2+} が多い場合に生じた孔食は他のイオンとくらべて全体に浅くなった。
2. Cl^- は孔食数を増大させるが、共存する SO_4^{2-} との相互作用がみられた。 Cl^- 量の増加は孔食の形には影響を与えなかった。
3. SiO_3^{2-} はある程度まで (60ppm) の量の増加は孔食数を著しく増大させ、生じた孔食は径が大きく深いものになった。しかも、深さの割に径が大きく、孔食は拡がった形になった。
4. SO_4^{2-} は孔食抑制作用が顕著で、60ppm 以上になるとほとんど孔食が発生しなくなった。 SO_4^{2-} 量 30ppm 以下において生じた孔食は浅く、径の拡がったものであった。
5. HCO_3^- および NO_3^- は共存する Cl^- 量の影響をうけ、 Cl^- 量 30ppm では微量存在下 (10~30ppm) で顕著な孔食抑制作用がみられたが、量が多くなると抑制効果はみられなくなった。また、 Cl^- 量 100ppm では全体に孔食が少なかった。さらに、孔食の形に対しては両者ともほとんど影響がみられなかった。

文 献

- 1) P.M. Aziz: Corrosion, **9** (1953), March 85.
- 2) F.F. Booth, G. A. Murray and H.P. Godard: Brit. Corrosion J. **1** (1965), 80.
- 3) 佐藤健, 長谷川和泰, 磯部昌司: 第38回軽金属学会春期講演概要, (1970), 24.
- 4) J.A. Richardson and G. C. Wood: Corrosion Sci., **10**(1970), 313.
- 5) R. D. Guminski, P. G. Sheasby and H. J. Lamb: Trans. Inst. Metal Finishing, **46** (1968), 44.
- 6) 堀部欽也: 軽金属, **18** (1968), 579.
- 7) W. A. Bell and H. S. Campbell: Brit. Corrosion J., **1** (1965), 72.
- 8) L. C. Rowe and M. S. Walker: Corrosion, **17** (1961), 353.
- 9) H. P. Godard and E. G. Torrible: Corrosion Sci., **10**(1970), 135.
- 10) H. Böhm and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 906.
- 11) H. P. Godard: Can. J. Eng., Oct. (1960), 167.
- 12) G. A. W. Murray, H. J. Lamb and H. P. Godard: Brit. Corrosion J., **2** (1967), 216.
- 13) 伊豆山実: 金属化学, **5** (1968), 92.
- 14) 石田四郎: 軽金属, **18** (1968), 182.
- 15) A. F. Lunev and A. I. Lisaya: Zashch. Metall., **4** (1968), 458.
- 16) 杉本克久, 沢田可信, 森岡進: 金属学会誌, **30** (1966), 1153.
- 17) D. E. Davies: J. Appl. Chem., **9** (1959), 651.
- 18) O. Sverpa: Werkstoffe u. Korrosion, **9** (1958), 533.
- 19) 石田四郎, 中村潤, 大塚立躬, 入谷隆: 軽金属, **24** (1974), 135.
- 20) 杉本克久, 沢田可信, 森岡進: 金属学会誌, **32** (1968), 842.
- 21) D. P. Doyle and H. P. Godard: Oil in Canada, June (1962), 14.
- 22) W. K. Johnson: Brit. Corrosion J., **6** (1971), 202 Fig. 8 参照.

高圧給水加熱器キュプロニッケルおよびモネルメタル管 の応力腐食割れについて

佐 藤 史 郎
永 田 公 二

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

高圧給水加熱器キュプロニッケルおよびモネルメタル 管の応力腐食割れについて*

佐藤 史郎** 永田 公二***

Stress Corrosion Cracking of Cupronickel and Monel Metal Tubes in High Pressure Feed Water Heater

by Shiro Sato and Koji Nagata

Several instances have been experienced in which cupronickel and Monel metal tubes used for high pressure feed water heaters failed by stress corrosion cracking (S.C.C.). The investigations on these troubles in services have been made to clarify the conditions in which S.C.C. would occur. Moreover, an experimental study has been made to reproduce the phenomenon of these failures by using an autoclave in which the stressed and non-stressed specimens were exposed to pure water and steam at high temperature of 300 to 350°C. The results obtained were as follows.

- 1) Cupronickel suffered intergranular corrosion in degassed and oxygen bearing steam at 300 to 350°C. It was found in several runs of the tests that the intergranular corrosion was accelerated to the intergranular cracking by the applied tensile stress of 13.5kg/mm² and 18.5kg/mm² for 10% cupronickel and 30% cupronickel, respectively.
- 2) Intergranular cracking was affected considerably by the temperature of steam and the temper of specimens. Namely, the lower the steam temperature was, the lower the threshold stress of cracking was. In regard to the temper of specimens, cold worked specimens tended to rupture within test duration more readily than annealed specimens.
- 3) Monel metal was less liable to suffer the intergranular corrosion and was not easily failed under applied tensile stress up to 45kg/mm². Cracking of this metal was successfully reproduced under the experimental conditions of high pH adjusted by ammonium hydroxide with applied tensile stress above 35kg/mm². Microscopic observation revealed that ammonia in steam and water was effective to promote the intergranular attack of Monel metal.
- 4) The investigations on the failed Monel metal tubes by S.C.C. in service revealed that these tubes had high level of residual tensile stress which was caused by straightening and bending during tube manufacturing.
- 5) It is suggested that in order to avoid the danger of stress corrosion cracking the relief of residual stress is necessary not only for cupronickel tubes but also for Monel metal tubes served for high pressure feed water heaters of power plants.

1. はじめに

実用銅ニッケル合金であるキュプロニッケルおよびモネルメタルは高温における高強度と高温高圧の給水および蒸気に対するすぐれた耐食性とを有していることから、高温高圧の給水および蒸気を取扱う機器の材料として、とりわけ火力発電プラントの高圧給水加熱器管として広く使用されている。

しかしながら本機器において腐食に起因するいくつかの事故を経験してきた。このうち深刻な事態を招いたものとして、30%キュプロニッケルにおける剥離腐食とモネルメタルにおける応力腐食割れがあげられる。このうち前者については多くの詳細な検討がなされ^{1)~8)}、今日ではすでに解決されたものである。一方後者については、本合金が使用されはじめた昭和35年頃からそれらしき事故をいくつか経験した⁹⁾にもかかわらず漏洩件数が比較的少なかったことや事故管の取外しがやっかいであることもあって、事故管に関する詳細な調査は行なわれなかった。しかしながら最近に至っても特定のメーカーの管に限って応力腐食割れによると思われる漏洩事故が跡をたたず、むしろ使用年数の経過とともに事故件数が増加する傾向すらみられ、本現象の解明と対策が重要視されるに至った。

*5th I. C. M. C. (at Tokyo, 1972-5) に一部発表

伸銅技術研究会第13回大会(1973-11)に一部発表

伸銅技術研究会誌13(1974)に一部発表

Boshoku Gijutsu, 23(1974), 125に一部発表

**研究部 工学博士

***研究部

キュプロニッケルおよびモネルメタルの高温高圧給水および蒸気による応力腐食割れに関する内外の情報は比較的最近報告された2, 3のもの^{10)~15)}に限られている。これらの研究により従来本環境下では応力腐食割れ感受性がないとみなされていたこれらの合金も腐食環境と応力の組合せによって応力腐食割れを生じることが明らかになった。特にモネルメタルの応力腐食割れについては INCO 社の Rahoi ら¹²⁾により詳細な検討がなされ、腐食媒としての微量アンモニアの作用が指摘された。しかしながら割れ発生の際の臨界応力値として求められた50,000~100,000 psi という値は通常の製品に残存するとは考え難い高応力であり、この点の検討が残されている。筆者ら^{13), 14), 15)}は先に Cu-Zn-Al 系および Cu-Ni 系合金の高温高圧蒸気中での応力腐食割れ試験結果から、このような環境下で粒界腐食を呈する合金は付加応力の作用のもとで粒界割れを生じることが明らかになり、モネルメタルについてもこの関係が成立するであろうことを指摘したが、実験室で割れを再現するには至らなかった。

このような経過を経てモネルメタルの応力腐食割れ現象に対する認識も著しくすすみ、材料供給者側からの対策もとられるようになった¹²⁾が、実機での事故状況の調査や応力腐食割れ発生条件の検討については必ずしも十分とは云えず、これらの点を解明することは学術上重要なことと考えられた。本報は高圧給水加熱器管として使用されたキュプロニッケルおよびモネルメタルの事故例の解析結果とオートクレーブを用いた応力腐食割れテスト結果を報告したものである。

2. 火力発電プラント高圧給水加熱器管の応力腐食割れ事例

2.1 高圧給水加熱器管材料の変遷

我国の火力プラントにおける高圧給水加熱器管材料の変遷を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。30%キュプロニッケル管は主として昭和33年以前に建設されたタービン出力75 MW級のプラントに、モネルメタルは主として昭和39年以前に建設されたタービン出力125~250 MWのプラントに使用されている。加熱管の寸法は外径15.88mm、肉厚1.25~1.65mm、長さ15,000~26,000mmであり、曲げ半径30~650mmのU曲げ管として使用されている。その使用量は昭和48年度までにキュプロニッケル管は46プラント、約7万本、約700トンであり、モネルメタル管は84プラント、約15万本、約2100トンと推定される。なおモネルメタル管に関する弊社の納入実績は昭和38年~48年において、約4万本、約500トンである。

本機器管材料として昭和35年頃から鉄系材料が使用されるはじめ、昭和41年以降建設されたプラントでは鉄系材料の比率が高くなり、特にタービン出力375 MW以上の大容量プラントではモネルメタル管は完全に駆逐されるに至った。しかしピーク・ロード用の起動停止の多い小および中容量

プラントでは、今日でもモネルメタル管が一般に使用されている。

材料変遷の理由として、使用温度上昇に伴う高温高強度材料の要求、剥離腐食あるいは応力腐食割れ事故の防止、金属銅の溶出および付着に伴う事故防止および経済コストの低減化等があげられるが、モネルメタルが鉄系材料に取り替えられるに至った主な理由は後二者にあるものと考えられる。更に最近のプラントではボイラの防食上給水のpH値を高くする傾向にあり、この点でも相対的にモネルメタルは不利な条件にある。

2.2 30%キュプロニッケルの応力腐食割れ

本管の応力腐食割れ事例については著者の一人が報告した一例³⁾を知るのみである。本事故管はタービン出力66 MWのH発電所第1タービン第5給水加熱器(加熱蒸気温度373℃、給水出口温度210℃)に約5年間使用されたもの

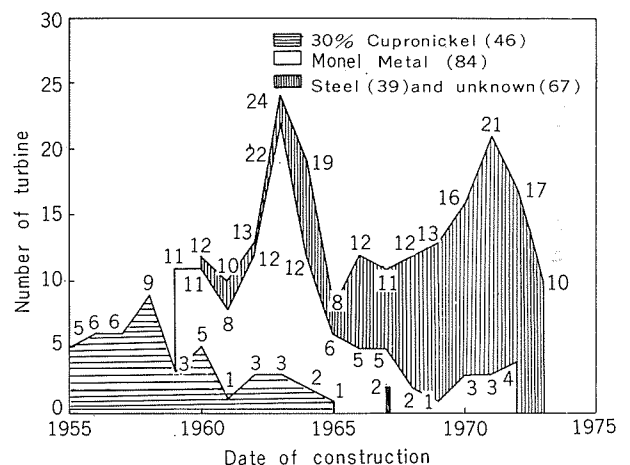


Fig. 1 Historical change of tube materials used for high pressure feed water heater at thermal power plants in Japan during 1955 to 1973.

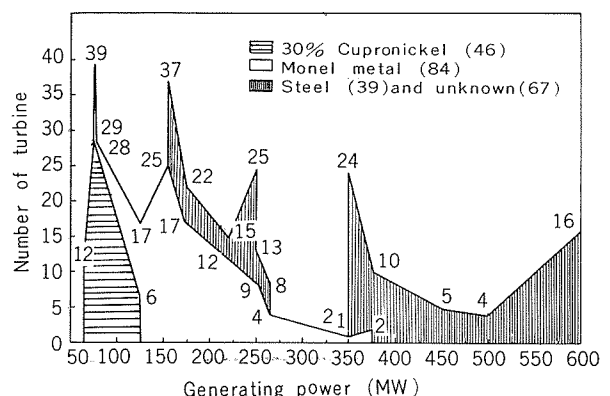


Fig. 2 Relation between tube materials used for high pressure feed water heater and generating power at thermal power plant constructed in Japan during 1955 to 1973.

であり、割れはU曲げ部の外腹において管長手方向に沿って管外面側より内面に向かって生じた粒界割れであった。材料に関する詳細な調査は実施しておらず細部は不明である。

2.3 10%キュプロニッケルの応力腐食割れ

本管の高圧給水加熱器管としての実績は、昭和30年以前に建設されたタービン出力 56MW 以下のプラントに使用されて多数の腐食事故を生じたアルミニウム黄銅管の代替品として使用された場合と、剝離腐食を生じた30%キュプロニッケルの代替品として使用された場合とがある程度で、使用量は僅かである。応力腐食割れ事故例は次の一例を知るのみである。

本事故管はタービン出力50MWの M 発電所第4タービン第5給水加熱器(加熱蒸気温度 353°C, 蒸気圧力17.9kg/cm²; 給水出口温度205°C, 給水圧力 100kg/cm²) に2~5年間使用されたもので、408本中14本に漏洩を生じた。なお加熱器管は20'×2'×4, 322' mmの直管であり、その調質は応力除去焼鈍材である。

漏洩管10本について漏洩原因の調査を実施したところ、このうち4本が割れによっており、残りは割れ部より噴出する高圧給水による潰食作用によるものであった。Table 1 に材料の調査結果を示す。割れは管中央部あるいは拡管

部拡管尻部において主として管長手方向に生じたものであり、前者においては外面側から、後者においては内面側より結晶粒界に沿って割れが進行しており典型的な応力腐食割れの形態を呈していた。割れを生じた管の機械的性質は健全管に比べて耐力、引張強さが高く、のびが低い傾向にあり、さらに 10~15kg/mm² 程度の残留応力が管外面側に存在していた。従って割れを生ぜしめた応力源は主として製管時の残留応力であり、さらにこれに拡管加工による応力が加わったものと考えられる。

2.4 モネルメタルの応力腐食割れ

モネルメタルの高圧給水加熱器管としての使用実績はすでに述べたように約15万本におよぶと推定される。そしてかなりの頻度で漏洩事故を生じていると言われているが、公表された報告書は未だない。今回以下に記す A および B 発電所の事例に接する機会を得たので、漏洩状況と事故材の特長を述べ、事故原因の解明を試みた。

2.4.1 A 発電所の事例

タービン出力156MW の発電機を3基有するA発電所の高圧給水加熱器管に使用されたモネルメタル管に漏洩事故が頻発した。本発電所における高圧給水加熱器管の仕様と設計温度を Table 2 に、漏洩事故の発生状況を Table 3

Table 1 Details of cracking of 10% Cupronickel tubes served for high pressure feed water heaters.

Number of tubes	Duration of operation	Details of Cracking			Mechanical properties of tubes				
		Cracks			Tensile properties			Residual stress	
		Portion	Initiation	Morphology*1	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	σ_B (kg/mm ²)	δ (%)	σ_0 (kg/mm ²)	σ_1 (kg/mm ²)
1	Jun. '55 ~ Nov. '59	Middle	Steam side	I. C.	N.D.	56.1	10	N.D.	N.D.
2	"	Expansion	Water side	I. C.	N.D.	48.5	16	N.D.	N.D.
3	Oct. '57 ~ Apr. '60	Middle	Steam side	I. C.	46.8	52.0	10	12~13	11~16
4	"	Middle	Steam side	I. C.	44.4	50.5	13	11~13	9~14
5	Jun '55 ~ Apr '60	None cracking			33.0 ~ 35.0	39.5 ~ 42.9	23 ~ 28	0	0

*1 I.C. : Intergranular cracking
N.D. Not detected

Table 2 Specification of Monel metal tubes and operating conditions in the design of high pressure feed water heaters at the A power plant.

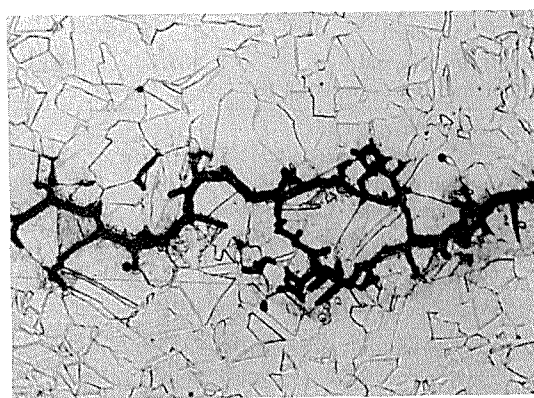
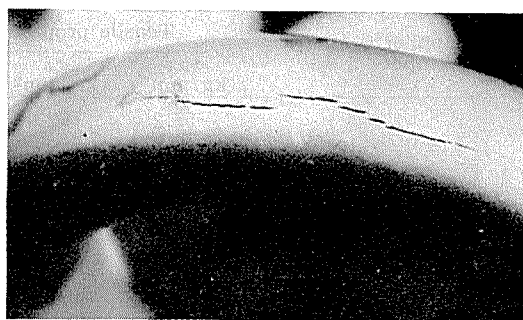
Heater tube	Size Number Material Temper	No of heater		
		5	6	7
		15.88φ×1.47' mm (U bend)		
		272		
		Monel metal		
		Stress relief (ASTM163-63)		
Conditions at shell side (Steam)	Pressure (kg/cm ²)	18	45	63
	Superheating temperature(°C)	444	372	423
	Saturated temperature(°C)	209	258	279
Conditions at tube side (Feed water)	Pressure (kg/cm ²)	210	210	210
	Temperature at inlet (°C)	170.6	197.1	241.9
	Temperature at outlet (°C)	197.1	241.9	264.6

に示す。

3基の機器の高圧給水加熱器に使用されたモネルメタル管の製造業者はA、BおよびC社と各々異なっているが、いずれの機器においても割れによる漏洩事故を生じている。漏洩部の形態は、割れによるもの(42本)と漏洩給水による潰食によると思われるもの(31本)に大別される。割れは最少曲げ半径39mmの曲げ部(15本)と拡管部(15本)に多く、C社材(3T)に限って直管部(12本)にも生じた。割れ発生までの時間は1~10年に及んでいる。但しC社材では1年内外で割れに至ったものが多い。

U曲げ部での割れは曲げ部内側(10本)および曲げ部外側(3本)において管長手方向に沿って管内面給水側を起点として生じた粒界割れであった。割れ部の状況をFig. 3に示す。C社材に限って生じた直管部分の割れの場合、割れの起点は管外面蒸気側であったが、割れ形態はFig. 3と同様粒界割れであった。いずれの管においても割れ部以外にも管内外面には結晶粒1~3個の軽微な粒界腐食がほぼ一様に存在した。

事故管について、割れを生じていない直管部分に関する材料調査を行なった。モネルメタル管の多くはASTM規格B163応力除去焼鈍管に準じて製造されたものである。本規格はJIS規格に比べ、のび値が20%以上、硬さがHRB 85~97と規定されている点で厳しいものである。事故管において化学成分はいずれも規格を満たすものであったが、機械的性質については何らかの点で規格を外れたものであ



×400

Fig. 3 Typical stress corrosion cracking of Monel metal tube served for high pressure feed waer heater of the A power plant showing intergranular cracking.

Table 3 Details of cracking of Monel metal tubes served for high pressure feed water heaters at the A power station.

No. of turbine	Supplier of tubes	Start of operation	Heater number of trouble	Date of leak	Number of leaked tubes	Number of cracked tubes	Portion of cracks	Initiation of cracks	Morphology of cracks *
1	A	Jan. '63	5B	Jan. '65 ~Dec. '67	30	4	U bend	Water	I.C.
				Jan. '73 ~Dec. '73	N.D.	7	Expansion	Water	N.D.
2	B	May '63	6A	Oct. '63	1	1	U bend	Water	I.C.
				Aug. '64 ~Apr. '65	5	2	Expansion	Water	T.C.
			5A	Apr. '64	6	3	U bend	Water	I.C.
						2	Expansion	Water	N.D.
				Mar. '69 ~Aug. '69	2	2	U bend	Water	I.C.
				Feb. '71 ~Jul. '71	11	1	U bend	Water	I.C.
3	C	Aug. '69	6A			3	Expansion	Water	T.C.
				Apr. '70 ~Jun. '70	—	2	Straight	Steam	I.C.
				Jan. '71 ~Dec. '72	—	3	Straight	N.D.	N.D.
			6B			2	U bend	Steam	I.C.
						1	Expansion	N.D.	N.D.
				May. '70 ~Jun. '70	8	2	Straight	N.D.	N.D.
				Feb. '71 ~Dec. '71	10	5	Straight	N.D.	N.D.

* I.C. : Intergranular cracking

T.C. : Transgranular cracking

N.D. : Not detected

Table 4 Mechanical properties of Monel metal tubes failed in high pressure feed water heaters at A power station.

Supplier of tubes		Tensile properties			Hardness H_{RB}	Residual stress*	
		$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	σ_B (kg/mm ²)	δ (%)		σ_θ (kg/mm ²)	σ_t (kg/mm ²)
Failed tubes	A	57.2	72.3	21	96.1~96.8	7.2~8.6	1.0~1.7
		55.6	68.7	21	94.4~94.8	11.6~14.5	0~0.5
		55.7	69.5	20	95.2~96.4	14.4~15.9	0.2~1.0
	B	55.6	71.7	23	93.5~95.2	8.9	2.9
		58.3	74.2	22	92.0~94.0	10.5	3.4
		58.4	75.4	24	93.0~95.3	7.8	2.2
	C	71.3	81.1	19.5	98.0~101	18.0~19.2	3.0~4.2
		67.6	79.0	19	97.0~98.0	12.2~13.4	4.5~6.0
		67.8	81.0	20	98.7~100	21.0~29.2	1.7~3.1
	ASTM standard for stress relieved Monel metal tubes (B163-66)	>38.7	>63.0	>20	85~97	0	0

* by Crampton method

$$\sigma_\theta = E \times t \times (D_2 - D_1) / (D_1 \times D_2), \quad \sigma_t = E \times t \times i / (l/2)^2$$

E : Young modulus (20,400 kg/mm²), t : Thickness of tubeD₁ : Outer diameter before slitting, D₂ : Outer diameter after slitting

l : Length of slit, i : Amount of spring out

った。機械的性質に関する結果を **Table 4** に示す。A および B 社製品には 10~15kg/mm² の円周方向残留応力が存在しており、C 社製品には 20kg/mm² 程度の円周方向残留応力が存在する上にのび値および硬さの点でも規格を外れていた。

以上の調査により割れ原因は高温高圧給水あるいは蒸気中で生じた粒界腐食部に、管に内在した製管時の残留応力（直管製造時の残留応力に曲げ加工による残留応力が相乗されたもの）が作用して生じた応力腐食割れであると考えられた。

2.4.2 B 発電所の事例

タービン出力250MWの発電機を8基有する B 発電所の高圧給水加熱器管に使用されたモネルメタル管にもかなりの頻度で漏洩事故が生じた。本発電所の高圧給水加熱器は1ユニットにつき第1ヒータ（No.6）~第3ヒータ（No.8）

の3基より成っており、設計運転条件は A 発電所の場合とほぼ同様である。加熱器管には1基当りモネルメタル SR 材 U 曲げ管（15.88 ϕ ×1.47 ϕ mm）が362本使用されている。管の供給業者は B、C および D 社である。第1~第8ユニットにおける漏洩事故発生状況を **Table 5** に示す。漏洩事故は B 社製品使用の4ユニット中3ユニット、C 社製品使用の1ユニット中1ユニットに生じており、D 社製品使用の3ユニットには皆無であった。また漏洩ヒータは給水温度が最も低くかつ管内外面圧力差の最も大きい第6ヒータに多く（9例中5例）、給水温度の最も高い第8ヒータには少い（9例中1例）傾向にあった。このような傾向は先に述べた A 発電所の場合にもみられた。

漏洩事故の詳細については 6T-6A ヒータの場合を除き明らかでない。6T-6A ヒータにおける漏洩事故発生の状況を **Table 6** に示す。本ヒータのモネルメタル管は B

Table 5 Details of leakage of Monel metal tubes served for high pressure feed water heaters at the B power plant.

No. of unit	Supplier of tubes	Start of operation	Total operating time until Aug. '72 (hours)	Heat number of trouble	Date of leakage	Number of tubes leaked
1	D	Dec. '64	59,350	—	None	0
2	B	Aug. '65	54,533	6A	Jan. '69~Oct. '69	6
3	B	Apr. '66	49,768	6A	May '72	1
4	D	Mar. '67	43,540	—	None	0
5	B	Oct. '67	39,488	—	None	0
6	B	Feb. '68	36,816	6A	Apr. '71~Aug. '72	18
				7A	Nov. '70	2
				7B	Dec. '70~Aug. '72	2
7	C	Oct. '70	16,816	6A	Apr. '72	4
				6B	Jun. '71	2
				7B	Jul. '72	4
				8B	Jul. '72	2
8	D	Feb. '71	12,101	—	None	0

Table 6 Details of leakage of Monel metal tubes served for 6A heater of No.6 Turbine at the B power plant.

Conditions of operation:					
Shell side	Temperature of saturated steam:		219°C		
	Pressure of steam		: 22kg/cm ²		
Tube side	Temperature of feed water		: 165~220°C		
	Pressure of feed water		: 211 kg/cm ²		
Date	Number of leaked tubes	Number of cracked tubes	Portion of cracks	Initiation of cracks	Morphology of cracks
Apr. '71	6	2	U bend	N.D.	N.D.
Nov. '71	3	1	U bend	N.D.	N.D.
Jun. '72	5	N.D.	—	—	—
Aug. '72	4	1	U bend	Water side	Transgranular

社製のものである。昭和47年8月に漏洩した4本についてのみ抜管調査した。4本中割れによるものは1本であった。割れ発生位置は最少曲げ半径30mmの曲げ部外側であり、管長手方向に沿って管内面側より進行していた。割れ部の断面ミクロ組織をFig.4に示す。割れ部の形態はA発電所の事例でみた粒界に沿う割れとは異なり、主として粒内を通るものであり、しかも多量に存在する粗大な非金属介在物を結ぶ形で割れが進行している(写真上)。しかし主割れ部から枝分れた部分には4~5結晶粒にわたる粒界腐食部も散見された(写真下)。事故管の機械的性質はTable4に示したものとほぼ同様であり、直管部には製管時の残留応力が存在した。また直管部分について偏平およ

び押広げ等の材料検査をおこなったところ、通常のモネルメタル管では生じない割れがみられた。これは非金属介在物による局所的な延性の低下によるものと考えられる。

なお本発電所において割れ事故を生じなかったD社製品の直管部について機械的性質を調べたところ、0.2%耐力53.6kg/mm²、引張強さ71.5kg/mm²、伸び23.5%、硬さHrB93.5であり、残留応力は2kg/mm²以下であった。

以上の調査から本発電所6T-6AヒータのB社材のU曲げ部の割れは応力腐食割れによるものであり、割れを生ぜしめに材料側の因子として、製管時の残留応力、曲げ加工による円周方向残留応力と粗大な非金属介在物による局所的な延性の低下とが考えられた。

2.4.3 割れ事例のまとめと考察

以上に述べたAおよびB発電所の事例および別途調査したC発電所の事例のうち、割れを生じた管(8例)と割れを生じなかった管(7例)の15例について、割れ発生状況と直管部に残存した円周方向残留応力についてTable7にまとめた。割れは試料No.5を除きいずれも最少曲げ材(30~40mm)の曲げ部45°位置に生じており、割れ方向はいずれも長手方向である。割れの起点は管内面給水側であることが多い。割れ形態はB社材のNo.7, 8を除きいずれも粒界破断型である。従って割れは一般的に言えば、直管部に10~15kg/mm²の円周方向残留応力を有する管を30~40mmの小さい半径で曲げた管の曲げ部45°位置の外腹又は内腹部において、管長手方向に沿って主として管内面給水側より結晶粒界に沿って生じたものであると云えよう。この例からいずれかの点ではずれたNo.5, 6, 7および8においては、すでに述べたように各々何らかの特異点を有している。即ちNo.5および6は割れの起点が管外面側であるが、これらの管ではその直管部に20~30kg/mm²という異常に大きい残留応力を有している。No.7および8では割れの進行経路が主として粒内であるが、これらの管には粗大な非金属介在物が多量に存在し、局所的な延性を欠く材料であった。

割れ発生までの時間と直管部の円周方向残留応力値との関係を求めるとFig.5のようであり、曲げ半径40mm材

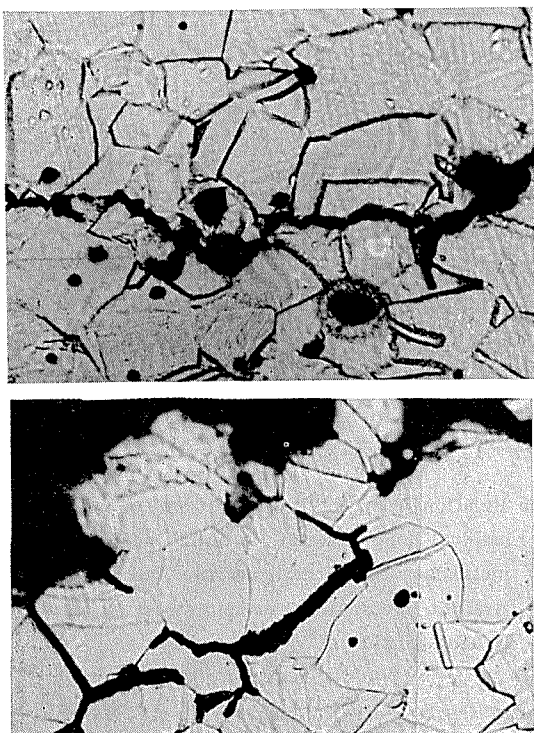


Fig. 4 Cross section of Monel metal tube served for high pressure feed water heater of the B power plant, showing that main cracking is transgranular type connecting nonmetallic inclusion (above) and subcracking separating from main cracking is intergranular type (below). (×400)

mm²(58~61kg/mm²), 引張強さが約2kg/mm²(73~75 kg/mm²), 硬さがHrB 約3 (95~98)上昇し, のびが約2% (22%)低下し, さらに11~18kg/mm²の円周方向の残留応力が生じた。これらの数値はTable 4に示した実機事故管の値にほぼ等しいものであり, 上述の推察を裏付けている。

次にU曲げ加工による加工硬化と残留応力の発生について若干考察した。U曲げ部での加工硬化の状況について, 曲げ半径40mm管における測定位置との関係をFig. 6に, 曲げ半径との関係をFig. 7に示す。曲げ位置BおよびDの位置で, また曲げ半径の小さいもの程加工硬化している。また曲げ部は通常楕円(楕円度±3%)となるが, 円周方向へのスプリングバックが生じ難いことを考慮すると今問題にしている円周方向の残留応力分布として, 定性的に言って, 長軸側の中心点即ちFig. 6のB点およびD点の内面側と, 短軸側の中心点即ちA点およびC点の外面側に引張応力が発生すると考えられる。Table 7にまとめた8本の割れ材のうちC社製品の2本を除いて, このような個所で割れを生じており, 上述の推察がほぼ妥当であることを裏付けている。

U曲げ管の応力値の測定に関し, X線による方法が河合らによって提示されている¹⁶⁾が, 測定面の彎曲やX線照射面積等にもとづく測定精度上の問題に加え表面層除去による応力値補正の問題があり, さらに測定位置が限られていることを考えると得られた結果が全体の真の姿を代表するものか否かはなほ疑問である。筆者らも河合らの行なった方法に準じ応力値の測定を試みた。測定条件をTable 8に示す。測定に供した試料は応力除去焼鈍材ならびに整

Table 8 Measurement of residual hoop stress of Monel

metal tube by X-ray diffraction method.	
Apparatus: Rigaku Denki Strain Flex 2902	
Conditions of measurement:	
Diffraction plane	(420)
Target	Cu
Filter	Ni
Voltage-current	30 kV—8mA
Divergence	0.35°
Irradiated area	2×3 mm
Time constant	16 sec
Scan speed	1 deg/min
Incidence angle	0°, 15°, 30°, 45°

直加工材(いずれも15.9×1.47mm)を曲げ半径40mmで曲げたものであり, 曲げ加工のままである。測定位置はFig. 6に示した曲げ部1—B位置の外表面および直管部である。残留応力の肉厚方向の分布を明らかにする目的で, 硝酸60%, 氷酢酸40%溶液にて所定の厚みを化学研磨によって溶解除去し, 外表面から0.5mmの位置までの応力分布を求めた。なお表面層の除去に伴う残留応力分布の変化については, 補正計算が困難であったので考慮しなかった。

円周方向残留応力の計算は次式によった¹⁷⁾。

$$\sigma_r = -K_1 \times \frac{\partial^2 \theta}{\partial \sin^2 \varphi}$$

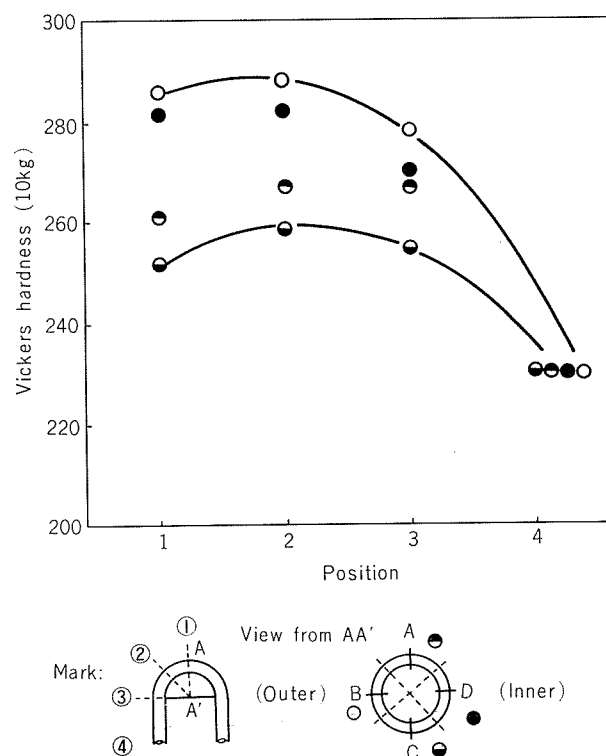


Fig. 6 Relation between Vickers hardness of cross section and U bend portion of 40mm radius

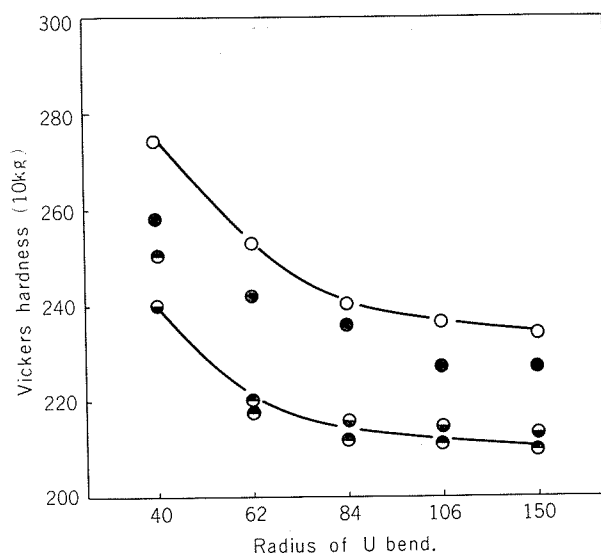


Fig. 7 Relation between Vickers hardness of cross section and U bend radius of 40 to 150 mm. Measured at portion ② shown in Fig. 6. Marks in this figure are same as those in Fig. 6.

ここで $K_1 = \frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0$ であり, $E = 18,000 \text{ kg/mm}^2$, $\nu = 0.33$, $2\theta_0 = 151.1^\circ$ を代入すると $K_1 = 31.4 \text{ kg/mm}^2$ と求められる。

応力除去焼鈍材の直管部分の残留応力分布をFig. 8に示す。測定した二個の試料における肉厚方向の応力分布はかなり異なっているが, 外表面に約10kg/mm²の圧縮応

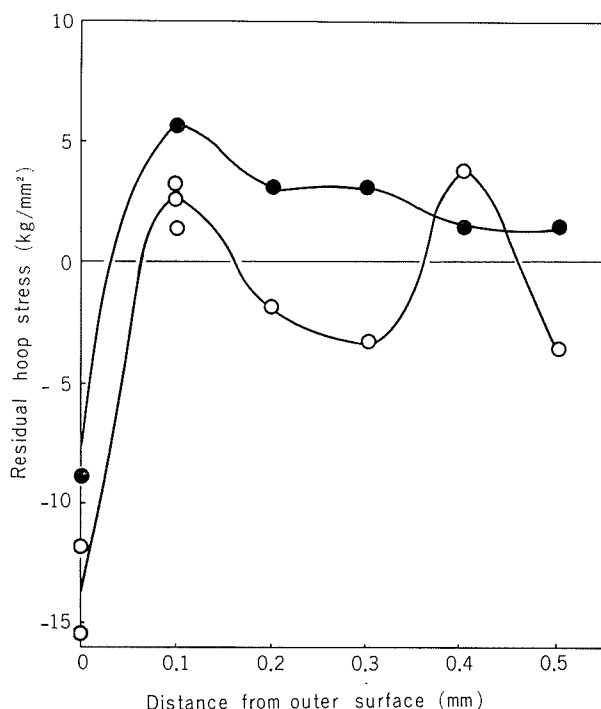


Fig. 8 Distribution of residual hoop stress at straight portion of stress relieved tubes measured by X-ray diffraction method.

力が存在し肉厚内部にすすむにつれて引張応力に転じている。引張応力の最大値はおよそ 5kg/mm^2 である。管外面側に圧縮応力が生じた原因として測定上の問題点を別にすれば、焼鈍時の冷却による熱応力が考えられる。

次に応力除去焼鈍材の U 曲げ部頂点における残留応力分布を Fig. 9 に示す(測定試料 3 個)。Fig. 8 に示した直管部での応力分布とはかなり様相を異にしている。即ち外表面の応力は $2\sim 3\text{kg/mm}^2$ の引張応力に変り、肉厚内部で約 9kg/mm^2 の最大引張応力値を示している。従って単純に言えば曲げ加工により最大引張応力値が約 4kg/mm^2 上昇したことになる。

次に整直加工材の直管部およびこれを曲げ加工した曲げ部の残留応力分布を Fig. 10 に示す。直管部の外表面における応力値はほぼ零であり、Fig. 8 に示した応力除去材直管部の状況と著しく異なっている。最大引張応力値は約 14kg/mm^2 である。U 曲げ部においては最大引張応力値が約 18kg/mm^2 まで上昇しており、本試料においても曲げ加工により約 4kg/mm^2 の引張応力の増加がみられる。

以上の測定により、モネルメタル管の応力分布は調質状態により著しく変わるが、表面から $0.1\sim 0.2\text{mm}$ の位置に最大引張応力値が存在すること、U 曲げ部の最大引張応力値は曲げ加工前の管の最大引張応力値より約 4kg/mm^2 大きいことおよび整直加工材の U 曲げ部には極めて大きい引張応力が存在することが明らかになった。また通常の応力除去焼鈍材の曲げ部にはさほど大きな引張応力は残存しないことも明らかになった。ただし曲げ部の残留応力値は上述の曲げ加工前の調質による以外に曲げ加工技術すな

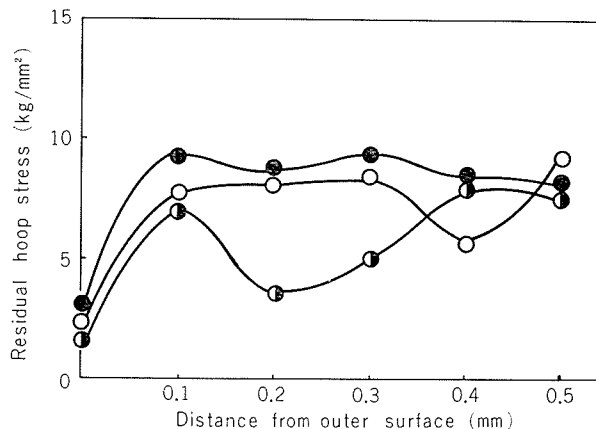


Fig. 9 Distribution of residual hoop stress at U bend portion of stress relieved tubes measured by X-ray diffraction method.

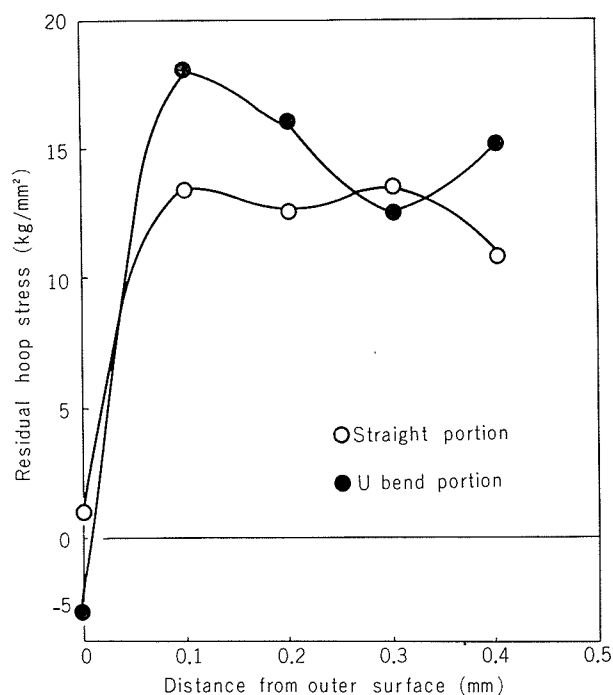


Fig. 10 Distribution of residual hoop stress at straight and U bend portion of straightening tube measured by X-ray diffraction method.

わち曲げ部の真円性にも依存するであろうことは容易に推察される。事故管の多くは曲げ部の橢円度が $\pm 10\%$ 程度と通常製品の $\pm 3\%$ に比べ著しく大きい。従って整直加工材を橢円度が大きくなるように曲げた場合には今回求めた以上の残留応力が生じるものと考えられる。

以上求めた材料製造に起因する残留応力以外に、運転条件下での管内外面圧力差にもとづく円周方向応力も無視できないものと考えられる。Table 2 に示した A 発電所における設計圧力条件と管寸法から円周方向応力値を次式に従い算出すると、高圧 1 段から 3 段にかけて、およそ 7.5 , 6.5 および 5.5kg/mm^2 である。これらの値は先に求めた管に内在する応力値に比べるとはるかに小さいものであるが、無視しうるものではない。

$$\sigma = \Delta P \times (D - 2t) / 2t$$

σ : Hoop stress (kg/mm²)

ΔP : Difference of pressure between outside and inside (kg/mm²)

D : Outer diameter of tube

t : Thickness of tube

一方応力腐食割れを生ぜしめる環境側因子については pH 値、温度あるいはアンモニアの濃縮等の影響が考えられる。しかし実機事故例において、割れが高圧 1 段に集中して生じている理由は明らかでない。即ち本合金の本環境中での応力腐食割れについて pH 値の影響があるとの報告¹²⁾があるが、高圧 1 段から 3 段にかけて給水 pH 値は 9 前後で大幅には変化していない。給水温度のちがいによる粒界腐食程度の差異が応力腐食割れ感受性に差異をもたらすことは十分考えられるが、この点についてはデータがない。さらに高温各段における圧力差にもとづく円周方向応力値のちがいは上述の如くせいぜい 1kg/mm² 程度であり、この点からも各段における事故率の差異を説明することは困難である。

3. オートクレーブテスト

3.1 試料調整ならびに実験方法

高純度地金を用いて実用キュプロニッケルおよびモネルメタルの組成となるよう配合し、高周波電気炉にて溶解後板状の金型に鋳込み、面削後熱間圧延と冷間圧延を加え所定の板厚とした。圧延板の圧延方向と直角な方向から全長 110mm、平行部巾 3mm、平行部長さ 20mm の小型引張試験片を採取した。焼鈍材（以下 O 材と称す）の場合には、0.5mm まで冷間圧延した後上述の引張試験片を採取し、非酸化性雰囲気中で 700℃30 分間の焼鈍を行なった。加工材（以下 H 材と称す）の場合には、0.55mm まで冷間圧延した後 700℃30 分間の焼鈍を行ない、さらに 0.5mm まで冷間圧延した板から引張試験片を採取した。

供試材の化学成分ならびに機械的性質を Table 9 に示す。

実験装置ならびに実験方法については前報¹⁵⁾と同様であり、概略を述べると次のようである。容量 5 l のステンレス鋼製オートクレーブ中に約 2 l の脱気あるいは酸素含有蒸留水を入れ、蒸気相あるいは液相に引張応力を付加した試験片を静置し、300～350℃の温度に昇温させに後試験を

開始した。試験時間は通常 500 時間であり、試験水の pH 値は 7 である。モネルメタルについては試験時間を 3,000 時間まで延長した場合があり、pH 値もアンモニア水によって 10 に調整した場合がある。

腐食試験後試験片をオートクレーブより取り出し、腐食形態および腐食深さを観察し、割れ発生に対する付加応力の影響を検討した。さらに腐食試験後室温で引張試験を行ない、腐食試験前後の機械的性質（引張強さ、のび、幅収縮率）の変化を求めた。

3.2 実験結果

3.2.1 10%キュプロニッケル

本合金について試験片調質、蒸気温度および含有酸素量等の組合せのもとで、同一条件の試験も含め合計 13 回の応力付加試験（付加応力値 2.7～27.0kg/mm²）を行なった。試験水の pH 値は 7、試験時間は 500 時間である。

試験後の試片の外観状況は蒸気中の酸素有無によって異なっており、脱気蒸気中の場合には腐食試験後も幾分金属光沢を有しており、一見腐食していないように見られた。一方酸素含有蒸気中の場合には黒褐色の剝離性スケールがほぼ一様に形成されていた。またこの断面は層状の全面腐食とそれに次ぐ粒界腐食を一様に呈しており、応力付加部においては粒界腐食の一部が深く進行している個所がみられた。さらに腐食試験後の機械的性質は、応力付加試料において著しく低下している場合があった。

試験結果を付加応力値と最大粒界腐食深さとの関係において整理し、Fig. 11, 12 および 13 に示した。

Fig. 11 は 300℃酸素含有蒸気中で実施した 2 回（O 材、H 材各 1 回ずつ）の試験結果である。H 材においては付加応力 8kg/mm² 以上で明瞭な粒界腐食の局所的な進行がみられるが、O 材では 23kg/mm² までの付加応力の範囲では、付加応力による明瞭な粒界腐食の加速現象はみられない。

Fig. 12 は 350℃脱気蒸気中で実施した 5 回（O 材：2 回、H 材：3 回）の試験結果を図示したものである。本条件下では粒界腐食の進行に対する付加応力の作用はさほど顕著でないが、H 材についての 1 回の試験を除き他の 4 回の試験において付加応力の影響が認められる。この場合の限界応力値は H 材では 13.5kg/mm²、O 材では 16kg/mm² 辺りにある。粒界腐食の加速された部分の断面ミクロ組織を Fig. 14 に示す。応力無付加状態で一様に生じた粒界腐食

Table 9 Chemical composition and mechanical properties of specimens served for autoclave tests.

Alloy mark	Chemical composition (wt.%)				Temper of specimen	Mechanical properties		
	Cu	Ni	Fe	Mn		$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	σ_B (kg/mm ²)	δ (%)
CNTF1	R	10.14	1.18	0.45	Annealed	9.0	32.8	35
					Cold rolled	27.0	33.5	16
CNTF3	R	30.53	0.60	0.66	Annealed	13.1	41.5	40
					Cold rolled	36.9	43.6	22
NCuT	30.50	R	1.28	0.96	Annealed	21.8	58.4	40
					Cold rolled	44.9	65.4	24

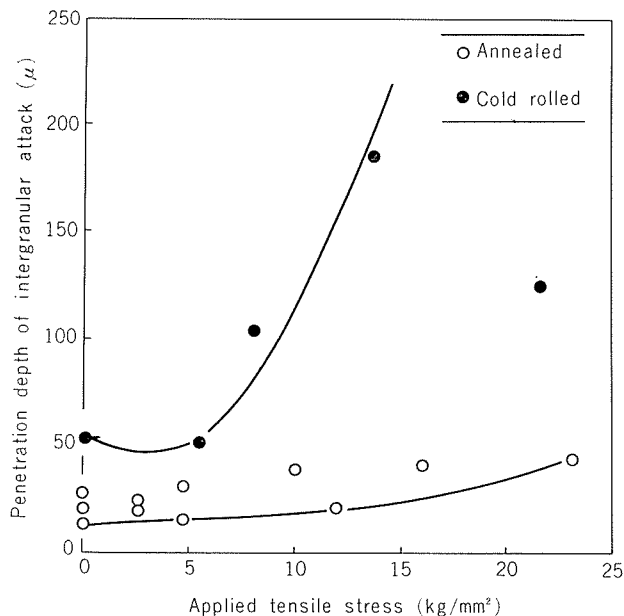


Fig. 11 The effect of applied tensile stress on the maximum penetration depth of intergranular attack of 10% cupronickel by exposure to oxygen bearing steam at 300°C for 500 hours.

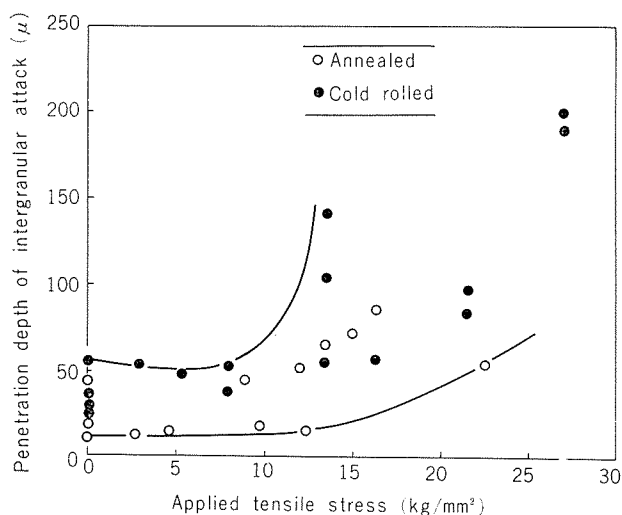


Fig. 12 The effect of applied tensile stress on the maximum penetration depth of intergranular attack of 10% cupronickel by exposure to degassed steam at 350°C for 500 hours.

の一部が、付加応力の作用によって局部的に深く進行している状況が明瞭にみられる。

Fig. 13 は350°C酸素含有蒸気中で実施した6回（O 材、H 材各3回ずつ）の試験結果である。応力無付加状態で生じた粒界腐食の深さが脱気条件下の値（Fig.12）よりかなり大きくなっている。そして本試験条件下では H 材についての1回の試験を除き他の5回の試験において、13.5 kg/mm² 程度以上の付加応力により粒界腐食の加速現象が明瞭にみられ、500時間以内に板厚を貫通する破断に至った試料がH材については6個、O 材については2個あった。

応力腐食割れ発生の限界応力値を求めることは同一試験

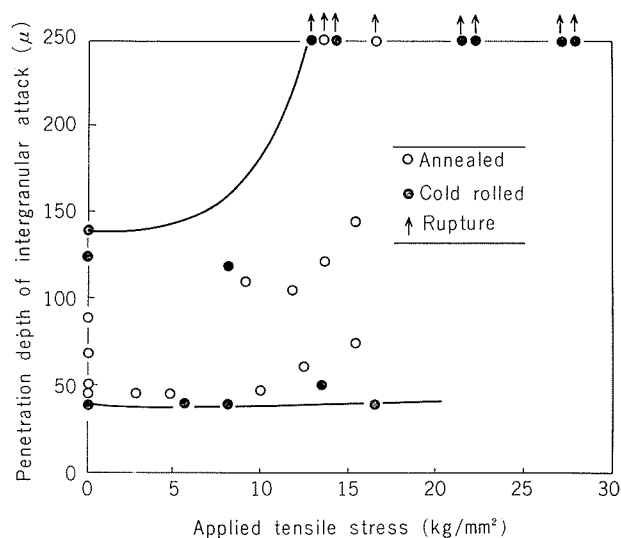


Fig. 13 The effect of applied tensile stress on the maximum penetration depth of intergranular attack of 10% cupronickel by exposure to oxygen bearing steam at 350°C for 500 hours.

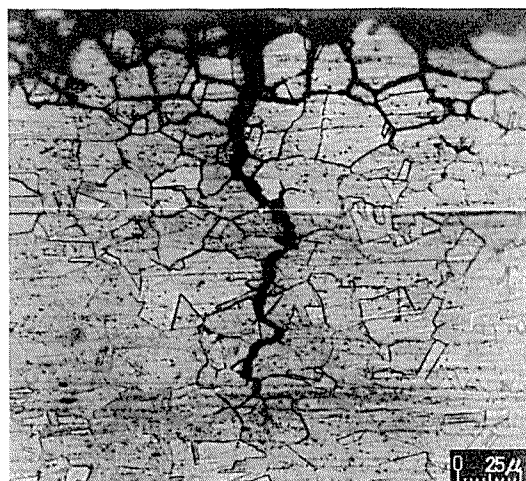


Fig. 14 Cross section of 10% cupronickel by exposure to degassed steam at 350°C for 500 hours under applied tensile stress of 13.5 kg/mm², showing the intergranular cracking by tensile stress.

条件下で繰り返し実施した場合の割れ再現性がよくないことや付加応力の増大とともに割れ感受性が必ずしも一様に増大していない点を考えると容易でないもののように考えられた。さらに試験の繰り返し数の不十分な点も考え併すと腐食環境や材料調質のちがいの割れ感受性に与える影響について評価することは容易でないと考えられた。

Fig 11~13に示した最大粒界腐食深さ測定結果と腐食試験後の機械的性質の低下状況をもとに、今回実施した13回の試験における応力腐食割れ発生の限界応力値を求め Table 10 に示した。この表には応力無付加部で生じた粒界腐食深さも併せて記した。応力加速作用のみられた10回の試験における限界応力値は、テストNo.7を別にすれば腐食環境（温度および溶存酸素量）や材料調質に関係なくほぼ 13.5kg/mm² と考えられた。すなわち材料調質につい

Table 10 Relation between the acceleration of intergranular attack of 10% cupronickel and the applied tensile stress under various test conditions.

No. of test	Test conditions			Depth of intergranular non applied tensile stress (μ)	Applied tensile stress (kg/mm ²)	
	Temper of specimens	Temperature	Oxygen		Non acceleration	Acceleration
1	Annealed	300°C	Yes	28	22.8	—
2		350°C	None	44	13.5	15.3
3				20	12.3	16.2
4				90	9.0	11.7
5				50	12.3	16.3
6				70	—	12.3
7	Cold rolled	300°C	Yes	52	5.4	8.1
8		350°C	None	56	—	13.5
9				35	8.1	13.5
10				29	16.2	—
11			Yes	25	—	13.5
12				139	8.1	13.5
13				142	16.2	—

では13.5kg/mm²以上の付加応力により、H材では18個の試験材中14個に、O材では12個中9個に加速作用が認められた。一方腐食環境のちがいは応力無付加状態で生じる粒界腐食深さに影響し、高温かつ溶存酸素量が多い程粒界腐食深さが深くなる。しかし応力無付加状態で生じる粒界腐食深さと付加応力による加速作用のみられる限界応力値との間には明瞭な関係はみられず、加速作用発生に対する臨界腐食深さが存在しているとは考えられなかった。

3.2.2 30%キュプロニッケル

3.7~32.1kg/mm²の応力付加下で500時間までの試験を15回くり返した。

試験後の試験片の外観状況は10%キュプロニッケルとはほぼ同様であったが、酸素含有蒸気中で試験した場合のスケー

ル付着量は10%キュプロニッケルの場合の約2倍であり、剝離腐食の程度が激しかった。

付加応力値と最大粒界腐食深さの関係を Fig. 15, 16および17に示す。

Fig. 15は300°C酸素含有蒸気中での試験結果であり、約11kg/mm²以上の付加応力値で板厚を貫通する割れに至る場合が生じている。

Fig. 16は350°C脱気蒸気中で実施した6回（焼鈍材、加工材各3回ずつ）の試験結果である。焼鈍材、加工材とも3回中1回に付加応力による加速作用が生じている。その場合の付加応力値は、前者については15.8kg/mm²、後者については18.5kg/mm²である。粒界腐食の加速された部分のミクロ組織を Fig. 18に示す。

Fig. 17は350°C酸素含有蒸気中で実施した6回（焼鈍材、

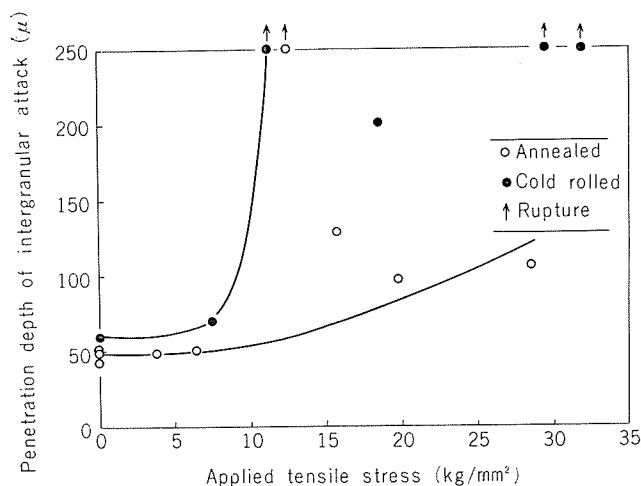


Fig. 15 The effect of applied tensile stress on the maximum penetration depth of intergranular attack of 30% cupronickel by exposure to oxygen bearing steam at 300°C for 500 hours.

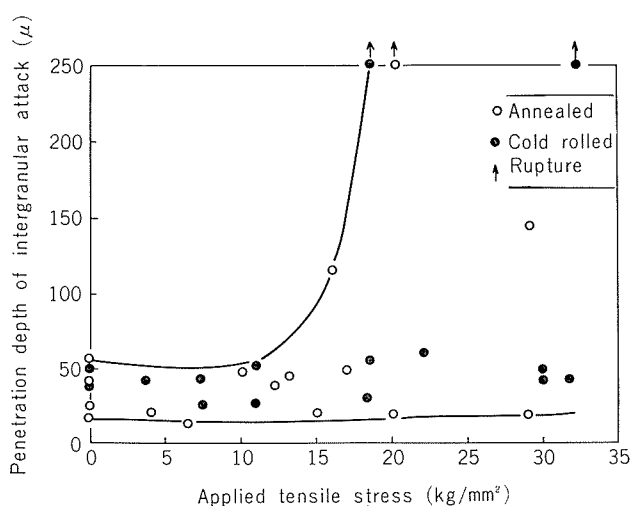


Fig. 16 The effect of applied tensile stress on the maximum penetration depth of intergranular attack of 30% cupronickel by exposure to degassed steam at 350°C for 500 hours.

加工材各3回ずつ)の試験結果である。焼鈍材では3回中1回、加工材では3回のすべてにおいて付加応力による加速作用が生じており、その場合の付加応力値は前者については20.5kg/mm²、後者については18.5kg/mm²であった。

10%キュプロニッケルの場合と同様、応力腐食割れ発生の限界応力値を Fig. 15~17 に示した最大腐食深さ測定結果と腐食試験後の機械的性質の低下状況から評価し、Table 11 に示した。今回実施した15回の試験のうち9回に応力加速作用がみられ、その場合の限界応力値は11.1~20.5kg/mm²にあって、蒸気温度が300°Cの場合には11.1~12.6kg/mm²、350°Cの場合には15.8~20.5kg/mm²で

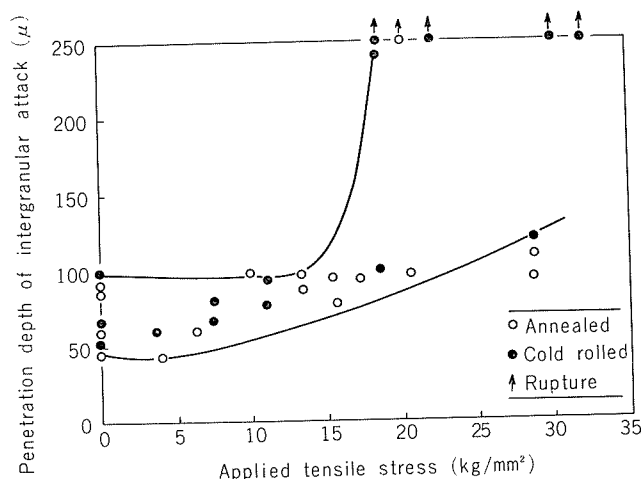


Fig. 17 The effect of applied tensile stress on the maximum depth of intergranular attack of 30% cupronickel by exposure to oxygen bearing steam at 350°C for 500 hours.



Fig. 18 Cross section of 30% cupronickel by exposure to degassed steam at 350°C for 500 hours under applied tensile stress of 18.5 kg/mm², showing the intergranular cracking by tensile stress.

Table 11 Relation between the acceleration of intergranular attack of 30% cupronickel and the applied tensile stress under various conditions.

No. of test	Test conditions			Depth of intergranular corrosion under non applied tensile stress (μ)	Applied tensile stress (kg/mm ²)	
	Temper of specimens	Temperature	Oxygen		Non acceleration	Acceleration
1	Annealed	300°C	Yes	24	—	12.6
2		350°C	None	43	17.0	—
3				55	—	15.8
4				18	28.7	—
5				98	17.0	—
6				92	15.8	20.5
7				84	28.7	—
8	Cold rolled	300°C	None	46	—	11.1
9		350°C	Yes	59	—	11.1
10			None	49	—	18.5
11				30	32.1	—
12				40	22.2	—
13			Yes	66	—	18.5
14				90	11.1	18.5
15				65	11.1	18.5

ともに必ずしも小さくなっていないこと等を考え併すと、ある程度の深さの粒界腐食を生ぜしめる環境であればもはや腐食作用の強弱は限界応力値に決定的な影響を与えるものでないと考えられる。

割れ発生限界応力値に対する材料調質の影響をみると、付加応力 18.5kg/mm^2 以上でH材では21個中14個に、O材では10個中6個に加速作用がみられ、限界応力値については材料調質の影響はさほどないものと考えられる。しかし試験時間内に破断に至ったものを比べるとH材では9個、O材では3個であり明らかにH材の方が割れ伝播の速度が大きいと考えられる。従って応力腐食割れ性についてはH材の方が鋭感であるといえよう。

3.2.3 モネルメタル

本合金の高温高圧水および蒸気による応力腐食割れをオートクレーブテストにより再現させることは、追って述べるように極めて困難であった。試験条件を適宜検討しながら以下に記すテスト1からテスト5までのオートクレーブテストを実施した。

テスト1：モネルメタルO材およびH材について 350°C 脱気ならびに酸素含有蒸気中 (O_2 : $40\sim 70\text{ppm}$) で応力無付加および $21\sim 32\text{kg/mm}^2$ の応力付加状態で、500時間までの試験を行なった。酸素含有中で試験した試片の表面には黒灰色の比較的密着性に富んだスケールが $20\sim 40\mu$ の厚さにわたって形成され、その下部に 5μ 程度の深さの粒界腐食が生じていた。一方脱気蒸気中で試験した試片の表面は幾分変色した程度であり、その下部に $5\sim 10\mu$ の粒界腐食が生じていた。しかしいずれの条件下で試験した場合も 32kg/mm^2 までの付加応力下では、粒界腐食の加速現象はみられなかった。

テスト2：付加応力値を 38kg/mm^2 まで大きくし、テスト1と同様の条件下で試験を行なったが、粒界腐食の加速現象はみられなかった。

テスト3：酸素含有蒸気中で試験時間を、3,000時間まで延長し、 32kg/mm^2 までの応力付加状態で試験した。試験時間の延長とともにスケール付着厚さは深くなり、3,000時間試験材では $60\sim 70\mu$ にまで達した。しかし粒界腐食深さは逆に浅くなり、3,000時間試験材にはほとんど生じていなかった。本試験においても付加応力の作用は認められなかった。

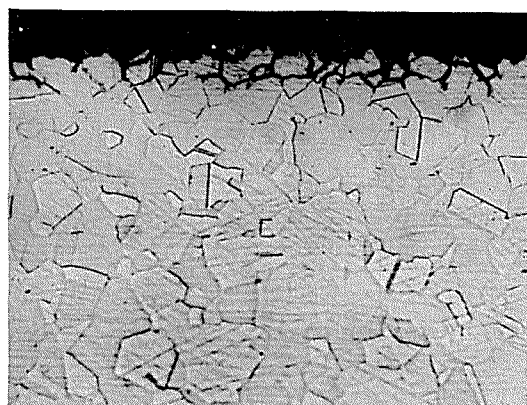
テスト1～テスト3における応力腐食試験片の代表的な断面ミクロ組織をFig. 19に示す。

以上述べたように本合金においては腐食の進行がキュプロニッケルに比べゆるやかである上、酸素を含有する環境中では層状の全面腐食が優先し粒界腐食が進行しがたいことが明らかとなった。

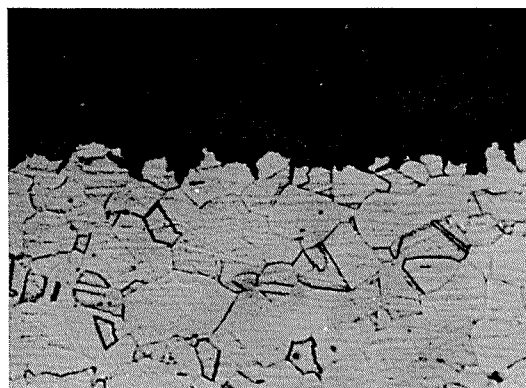
応力腐食割れ試験を成功させるためには、粒界腐食が生じやすい腐食環境を選びかつ高応力を付加することである。前者についてはキュプロニッケルについての試験結果も考えあわせると、比較的低温度でかつ低酸素濃度の環境中で

長時間にわたる試験を実施すること、材料側からは粗大な結晶粒径の試料を調整することであり、後者については 32kg/mm^2 以上の応力を付加することであると考えられたので以下の実験をおこなった。

テスト4：結晶粒径を0.02, 0.05および0.1mmに調整しその後10%の冷間加工を加え厚さ 0.35mm とし、さらに材料の延性を回復さす目的で 640°C で焼鈍し試験に供した。これらの試験片の室温での引張強さは66.1, 61.3および 57.6kg/mm^2 であり、のび値はいずれも25%であった。腐食環境としては 300°C の空気飽和蒸気 (O_2 : $6\sim 8\text{ppm}$)を選び、 $30\sim 45\text{kg/mm}^2$ の範囲で 5kg/mm^2 きざみで応力を付加し、3,000時間まで試験した。250時間経過毎にオートクレーブを解放し割れ発生状況を観察した。高応力付加装置の場合応力付加に使用したステンレス鋼製スプリングが破損する場合があります、そのつど新たに取替えて試験を継続した。いずれの試料とも試験期間内に割れを生じることにはなかった。試験終了後引張試験ならびに断面ミクロ組織観察をおこなった。結晶粒径 0.02mm および 0.05mm の試料では付加応力 45kg/mm^2 まで付加応力の影響はみられなかった。これらの試料においては粒界腐食の深さは $10\sim 15\mu$ であり、同程度の深さの層状腐食もみられた。結晶粒径 0.1mm の粗大結晶試料に限って付加応力 40kg/mm^2 以上ののび値ならびに幅収縮率が応力無付加試料の



degassed (1,000 hours)



Oxygen bearing (3,000 hours)

Fig. 19 Cross section of Monel metal by exposure to oxygen bearing and degassed steam at 350°C under applied tensile stress of 32 kg/mm^2 ($\times 400$)

約半分にまで低下していた。しかし粒界腐食の進行はさほど顕著なものではなく、20 μ 程度の深さにわたってほぼ均一に生じた粒界腐食の中に、希れに35 μ 程度の深さの部分が存在する程度のものであった。

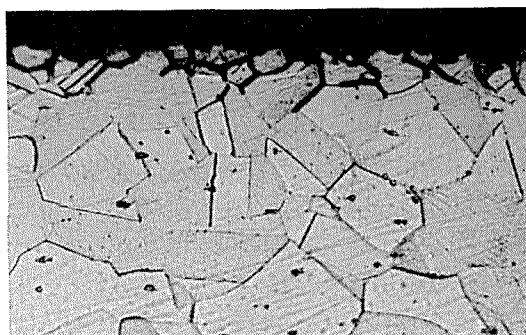
従って本合金では付加応力による粒界腐食の進行が結晶粒径にある程度依存しているものの、アルミニウム黄銅の場合¹⁵⁾ほどにはその依存度が大きくなく、単に結晶粒径を大きくすることによって現象を加速することは困難であることが判明した。

テスト5：蒸留水の pH 値をアンモニア水により 10に調整し 300°C の空気含有高温水および蒸気中で試験した。用いた試片はテスト4に用いたもののうち、結晶粒径0.05 mm のものである。付加した応力は 35, 40 および 45kg/mm²である。250時間毎にオートクレーブを解放し試験液を取替え1,200 時間まで試験した。同一条件下の試験を二度繰り返した。

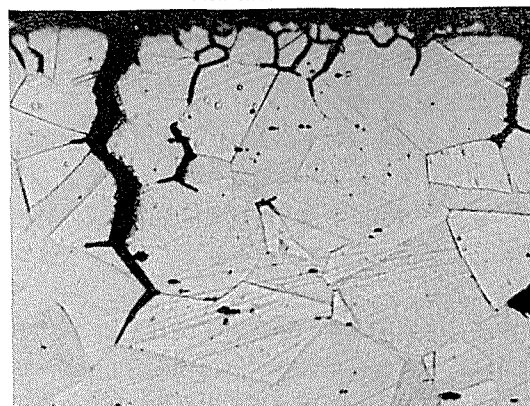
45kg/mm² 応力付加材のうち蒸気中で試験した一回の試験に限り250～500時間の範囲で板厚を貫通する割れを生じた。割れ部近傍ならびに応力無付加部の断面ミクロ組織を Fig. 20 に示す。応力無付加部で20 μ 程度の均一な深さの粒界腐食を生じており、応力付加部で板厚を貫通する割れ以外に80 μ 程度の深さの粒界割れ部が希れに存在した。

上記以外の試料においては1,200 時間以内に割れを生じたものはなかった。試験後の試験片の外観状況はテスト No.4 の試片と同様灰褐色に変色している程度であり、剝離性のスケールの形成はみられなかった。

腐食試験片の室温での引張試験結果ならびに粒界腐食測定結果を Table 12 に示す。腐食試験による機械的性質の



Non stressed section



Stressed section

Fig. 20 Cross section of Monel by exposure to oxygen bearing steam of pH 10 at 300°C for 1,200 hours under applied tensile stress of 45 kg/mm², showing the intergranular cracking by tensile stress. ($\times 400$)

低下と粒界腐食深さとの間により対応がみられない場合もあるが、蒸気中では付加応力 40kg/mm² 以上で、高温水中では付加応力 35kg/mm² 以上で応力腐食割れの兆候が

Table 12 Results of the autoclave tests on the Monel metal under following test conditions; temperature: 300°C, pH:10, dissolved oxygen: 6~8 ppm, test duration: 1,200 hours, grain size of specimen: 0.05 mm.

No. of test	Applied tensile stress (kg/mm ²)	Mechanical properties			Maximum depth of intergranular attack (μ)
		Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of width (%)	
1	Before test	59.4	18	65	—
	0	60.0	8	38	25
	35	63.4	10	25	25
	40	62.2	10	35	25
	45*1	62.2	10	40	75
	0	62.8	15	33	20
	35	44.1	3	23	75
	40	63.3	13	45	75
	45	60.4	10	26	75
	Before test	57.0	30	71	—
2	0	55.0	18	37	25
	35	48.1	8	14	25
	40	42.2	5	13	50
	45	46.3	5	15	3
	0	56.9	25	57	25
	35	56.0	25	46	50
	40	54.6	18	26	50
	45	56.0	15	42	50

*1 Specimen tested under this condition was ruptured within 500 hours. Then the test was carried out again under same condition until 700 hours without rupture. The data shown in this table is those of latter case.

みられた。後者においては付加応力 35kg/mm^2 の試料の方が、40あるいは 45kg/mm^2 応力付加試料より粒界腐食の局所的な進行が顕著であった。これは 40kg/mm^2 以上の応力付加試料では、応力付加に使用したステンレス鋼製スプリングが破損する場合が多く、試験時間が1,200時間よりかなり短くなっているためと考えられる。

pH 値を高くした本試験においてはじめてモネルメタルの応力腐食割れが再現できた。本試験液中での応力無付加部における腐食形態は 5μ 程度の浅い層状腐食の下部に 25μ 程度の粒界腐食が均一に生じているもので、pH 7 で試験したテスト No. 4 の腐食形態に比べ層状腐食 (pH 7 では $10\sim 15\mu$) が浅く、粒界腐食が若干深い程度にすぎなかった。従って pH 値の変化によって腐食形態が大幅に変わるとはいいい難いが、アンモニアを含む高 pH 中で粒界腐食が進行しやすくなるようであり、ある程度の深さに達した粒界腐食は引張応力の作用によって粒界割れへと発展する可能性を孕んでいることを考えあわせると高 pH で粒界腐食が進行しやすい傾向があることは極めて重要なことである。

3.3 考 察

1) 高温高圧給水および蒸気中での Cu-Ni 基合金の応力腐食割れは、本環境中で生じる粒界腐食が付加応力の作用によって加速され、粒界割れへと発展する現象であった。粒界割れの発生の難易は応力無付加状態で受ける粒界腐食深さに関係しているように考えられたが、実験結果を解析すると必ずしもそのようではなく、 25μ 程度の粒界腐食を呈するものでは付加応力による加速現象がみられた。

応力腐食割れ発生の臨界応力値を求めることが本実験の主たる目的であったが、腐食環境や材料の調質状態のちがによるのみならず、同一試験条件下でくり返した場合でも割れ発生の応力値にはバラッキがあり、割れ発生の臨界応力値を求めることは容易でないと思われた。

今回実施したキュプロニッケルに関する全試験について、付加応力値と割れ発生頻度をまとめ Fig. 21 に示した。こ

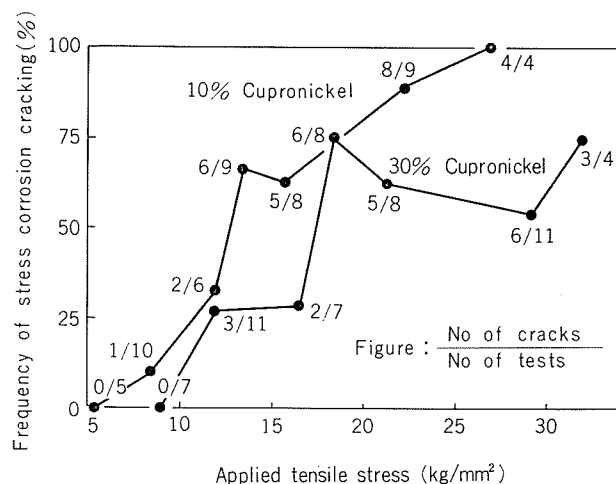


Fig. 21 Frequency of stress corrosion cracking of 10% cupronickel and 30% cupronickel exposed to high temperature steam of pH 7 at 30°C and 350°C for 500 hours.

の図において50%以上の確率で割れを生じる場合の応力値を仮りに臨界応力値とするならば、10%キュプロニッケルでは 13.5kg/mm^2 、30%キュプロニッケルでは 18.5kg/mm^2 が臨界応力値となる。これらの値は加工材の0.2%耐力の5割に相当する値である。また割れ発生下限応力値は10%キュプロニッケルでは約 8kg/mm^2 、30%キュプロニッケルでは約 11kg/mm^2 であり、かなり低い応力値で本現象が生じることがわかる。

上記臨界応力値は蒸気温度が 300°C と低い場合の方が小さくなる傾向がみられた。この点については 300°C およびそれ以下の温度での試験を行ない再確認する必要があるが、粒界腐食がある限度に達しかつきほど激しく進行しない温度条件下の方が、粒界腐食割れの伝播速度が大きくなる可能性があるものと考えられる。

一方モネルメタルの場合には pH 7 の高温高圧水および蒸気中では層状の全面腐食を主体とし、粒界腐食が $10\sim 15\mu$ までしか達せず、 45kg/mm^2 までの付加応力の範囲では付加応力による加速作用が生じなかった。pH 値をアンモニア溶液によって10にした場合に粒界腐食がやや進行し、 35kg/mm^2 以上の付加応力下で粒界腐食の局所的な進行がみられ、本環境下でのみ応力腐食割れ性を持つものといふ理解された。

2) 高温高圧給水および蒸気中でモネルメタルが腐食を受け難い理由は、合金元素として約1.5%添加されている Fe がスピネル構造の $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の安定な皮膜を形成することにあることを、すでに著者の一人が明らかにしている⁸⁾。またこのような Fe の効果は、10%および30%キュプロニッケルにおいてはさほど顕著でないという。これらの点について、今回も純二元 Cu-10%、30% および 70% Ni 合金を $250\sim 350^\circ\text{C}$ 脱気および酸素含有蒸気中で浸漬試験し確認した。即ち純二元合金においては Ni 量の増大とともに腐食量 (層状および粒界腐食) が増大すること、Fe を含む実用合金のうち10%および30%キュプロニッケルの腐食量は純二元合金と大差ないが、モネルメタルにおいては純二元合金より大幅に減少することである。

Cu-70% Ni 二元合金 (耐力 17.3kg/mm^2 、引張強さ 48.5kg/mm^2 、のび45%) について 350°C 酸素含有蒸気中で応力付加試験をおこなったところ、激しい粒界腐食を呈し、付加応力 10kg/mm^2 以上で Fig. 20 に示すような粒界腐食の加速現象がみられた。従ってモネルメタルが高温高圧給水あるいは蒸気中で応力腐食割れを生じ難いのは、実用合金に添加されている Fe の腐食抑制作用によるところが大であり、この抑制作用が存在しない場合には粒界腐食がある程度以上に達し、容易に付加応力の作用により粒界割れに至ることが確認された。

3) 火力発電プラント高圧給水加熱器に使用されるモネルメタル管の応力腐食割れに事例については第二章で詳述した。腐食割れは一般に使用後数万時間経過後主として最長曲げ半径管の曲げ部分に集中して生じるもので、割れ形

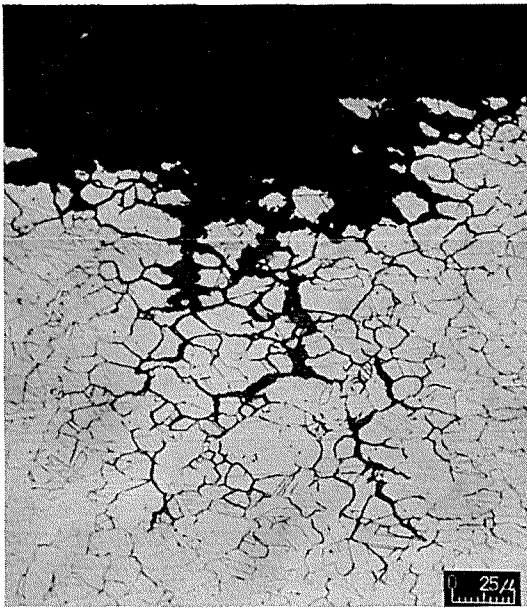


Fig. 22 Cross section of Cu-70% Ni binary alloy by exposure to oxygen bearing steam at 350°C for 500 hours under applied tensile stress of 20 kg/mm², showing the intergranular cracking by tensile stress.

態は管長手方向に沿う粒界割れであった。割れ管の残留応力値について検討した結果実機でモネルメタル管に割れを生ぜしめる応力値は 30kg/mm² 程度と推定された。

モネルメタルの割れに関するオートクレーブテスト結果と給水加熱器での割れ事例の関係について検討を加えてみた。

実機における割れ部の断面ミクロ組織はキュプロニッケルの場合も含め粒界腐食をわずかに伴う程度の専ら割れを主体とした粒界割れであり、一方 Fig. 14, 18 および 20 等にしたオートクレーブテストでの割れ部の形態は粒界腐食を主体とした割れであり、両者の様相はかなり異なったものである。このようなちがいは腐食作用の強さのちがいによるものであり、オートクレーブテストでは試験温度や含有酸素量等の点で腐食作用が強いものと考えられる。実機で数万時間を要する現象を数百時間程度で再現さす加速試験の場合に腐食作用を強くすることは避け難いことである。そして、現象自体に本質的なちがいはないものと考えられるが、試験結果の解釈に際しては細心の注意が必要であらう。

オートクレーブテストによれば、モネルメタルの蒸気中における応力腐食割れはアンモニアにより pH を 10 に調整したときのみ生じ、純水蒸気中では酸素の有無にかかわらず遂に生じることはなかった。一方発電プラントの給水は給水処理にもとづくアンモニア分を含んでおり、その pH は 9 前後である。したがって、給水の条件から、モネルメタル管の割れがアンモニア分を含む蒸気環境下における応力腐食割れであると解釈できないわけではない。

しかし、著者らはつぎのような理由で、モネルメタル給水加熱器管の応力腐食割れの腐食媒がアンモニア分を必須

の成分とする給水あるいは蒸気であり、アンモニアを含まない給水あるいは蒸気は腐食媒となり得ないことにについて、躊躇しないわけにはいかない。すなわち、すでにアルミニウム黄銅やキュプロニッケルでみてみたように、蒸気によって粒界腐食が生ずるときに引張応力が作用すれば、それが加速され割れに至りうることは、ほぼ一般的な現象とみなしてよいように思われる^{13), 14)}。そしてこの点について、モネルメタルが例外であるとする根拠はこれまでの調査や実験結果から見出せないように思われる。つまりモネルメタルはアンモニアを含まない純水あるいは蒸気中において、軽度であっても明らかに粒界腐食を受けており、その深さがある限度を越えれば、引張応力によって加速されるようになることは十分に可能性があるものとみられる。

アンモニアを含む蒸気と含まない蒸気の中で試験したときのモネルメタルの粒界腐食の進行程度を比較すれば、Table 13 に示すようであり、前者の方が後者より数倍大きいことがわかる。つまりモネルメタルにとって、蒸気中のアンモニアは粒界腐食を加速する作用があり、その結果としてモネルメタルの応力腐食割れを加速したものと考えられる。いい換えれば、アンモニアを含まない蒸気中においても、長時間経過すれば粒界腐食がある深さ以上にまで進行し、引張応力の作用によりそれが加速され、割れに至る可能性を持っていることは否定できない。

Table 13 Effect of ammonia to the depth of corrosion for Monel metal exposed to air bearing high temperature steam at 300°C.

Depth of corrosion (μ)	Layer	pH:7 3,000 hours	pH:10 1,200 hours
		10~15	5
	Inter-granular	10~15	20~25

一方材料の調質の点から割れ感受性を検討すると次のようであり、加工材の方が割れ感受性が大きいものと考えられた。即ちキュプロニッケルにおいては、試験時間以内に生じた貫通割れ発生数は、焼鈍材 5 に対し加工材 15 であり、応力腐食割れによる損傷程度は焼鈍材におけるよりも加工材における方が著しく大きいとみなされた。このことは給水加熱器のモネルメタル管（応力除去焼鈍材）の応力腐食割れ事故が管の硬度そのものが高く、さらに、曲げ加工によって硬度の上昇した部分（曲げ部分あるいは拡管部）に集中して生じていることから肯定されよう。

4. 総 括

実用 Cu-Ni 系合金であるキュプロニッケルおよびモネルメタルについて、実機事故例の解析と高温高圧給水および蒸気中での応力腐食割れ試験を行ない次の結果をえた。

(1) いずれの合金においても本環境中で粒界腐食を呈する場合には、引張応力の作用によって粒界割れへと進行する傾向がある。実機事故管に作用した引張応力は主として

製管時の整直加工に起因する残留応力と U 曲げ加工によって相乗的に付加された応力とによるものである。

(2) 粒界割れ発生の臨界応力値は10%キュプロニッケル、30%キュプロニッケルおよびモネルメタルについて各々13.5, 18.5 および 35kg/mm² と推定された。本臨界応力値は蒸気温度や pH 値等の環境因子に依存し、低温度、高 pH 値程低くなる傾向を示した。さらに材料調質の面からは、焼鈍材より加工材の方が応力腐食割れ感受性が大きいとみなされた。

(3) このうちモネルメタルはキュプロニッケルに比べ、一般蒸気中においては粒界腐食を呈し難い傾向があり、それだけ付加応力による加速現象は呈し難く、つぎの場合を除いて確認されなかった。すなわちアンモニア水により pH を10に調整した環境中でのみ応力腐食割れを生じた。しかし、モネルメタルの高温給水あるいは蒸気中における応力腐食割れにとって、アンモニアが必須のものと断定するだけの根拠は見出せなかった。

(4) モネルメタルにおいても、一般蒸気中で粒界腐食を呈することから、他の条件が満たされた場合には一般蒸気中でも応力腐食割れが生じる可能性は否定できないものと考えられた。モネルメタルの応力腐食割れに対するアンモニアの作用は、単に粒界腐食を加速する作用にあるにすぎないとみなされた。

(5) 給水加熱器管の応力腐食割れの対策として、その臨界応力値からみて、適切な応力除去焼鈍を施すことが有効であると考えられる。

謝辞：

本論文に掲載した事例はいくつかの電力会社から提起され、調査試料ならびに事故発生状況に関する資料を提供していただいたものである。ここに感謝の意を表するとともに今後の御鞭撻をお願いする次第である。また X 線による残留応力の測定は当研究部土田信部員に実施していただいたものである。厚く感謝致します。

文 献

- 1) D.T. Gilbert : Eng. Boiler House Rev., **74** (1959), Jan. 1
- 2) J.F. Wilkes : Mat. Protection, **1**(1962), May 18
- 3) G.J. Evans and H.G. Masterson : *1st I. C. M. C.*, London (1961), Butterworths, (1962), London, 619
- 4) J.E. Castle, J. H. Harrison and H. G. Masterson : *2nd I.C.M.C.*, N.Y.(1963), NACE(1966), Houston, 822
- 5) C. Moore and D. Bindley : *2nd I. C. M. C.*, N. Y. (1963), NACE (1966), Houston, 391
- 6) 浦田星, 川島夏樹, 浅井治 : 日立評論, 別**(37)**(1960), 80
- 7) 中沢栄 鬼村吉郎 : 新三菱重工技報, **4**(1962), 29
- 8) 佐藤史郎 : 本誌, **5**(1964), 290
- 9) 深井誠吉 : 住友軽金属工業株式会社内報告, (1964), June.
- 10) L.A. Heldt and G. K. Reichelt : *Annual Report to International Copper Research Association*, (INCRA project 140), 1969 Dec. 30
- 11) S.D. Reynolds, Jr and F. W. Pement : Power, (1971), Apr. 83.
- 12) D.W. Rahoi, R.C. Scarberry, J.C. Crum and P.E. Morris : ASME Publication(1972) Sep. Paper No72-Pwr-1
- 13) S. Sato and K. Nagata : *5th I. C. M. C.*, Tokyo (1972), Extended Abstracts 139.
- 14) S. Sato and K. Nagata : Bōshoku Gijutsu, **23**(1974), 125
- 15) 佐藤史郎, 永田公二 : 本誌, **15**(1974), 73
- 16) 河合健一, 滝沢与司夫 : 材料の機械的強度に関するシンポジウム(材料学会), 予稿集, (1973), Aug. 226
- 17) 日本材料学会編 : X線材料強度学基礎編・実験法編, (1973), 224, 東京, 養賢堂

クロムを含むAl-Zn-MgおよびAl-Zn-Mg-Cu合金の時効
特性と応力腐食割れにおよぼす鑄塊均質化熱処理の影響

馬 場 義 雄
高 島 章

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

クロムを含む Al-Zn-Mg および Al-Zn-Mg-Cu 合金 の時効特性と応力腐食割れにおよぼす鑄塊均質化熱処 理の影響*

馬場 義雄** 高島 章***

Effects of Homogenizing of Ingot on Aging Characteristic and Stress Corrosion Cracking of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu Alloys Containing Chromium

by Yoshio Baba and Akira Takashima

Effects of ingot homogenizing on aging characteristic, stress corrosion cracking and exfoliation corrosion of Al-6%Zn-1.8%Mg and Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu alloys containing less than 0.7%Cr was studied. The results obtained are as follows:

(1) Homogenizing of ingots above 400°C resulted in remarkable increase of the resistance to stress corrosion cracking and in decrease in the age hardening at high temperatures of the alloys with Cr, mainly because Cr-rich insoluble compounds of 0.03~0.2 μ in size were formed during homogenizing. Low temperature age hardening and exfoliation corrosion were not markedly influenced by homogenizing.

(2) Slow heating to 450°C and prolonged homogenizing of ingots facilitated the precipitation of the Cr-rich compounds. Heating above 500°C promoted resolution and coagulation of the Cr-rich compounds.

(3) It was concluded that homogenizing of ingots at 400°C to 500°C was necessary to obtain sufficient resistance to stress corrosion cracking and exfoliation corrosion and considerable age hardenability in the ternary or the quaternary alloy with 0.2%Cr without introducing giant Cr-rich compounds in practical casting.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 系および Al-Zn-Mg-Cu 系合金の応力腐食割れ防止に微量のクロム添加がきわめて有効であることはよく知られている。現在の工業的連続鑄造塊では、クロム添加量が多いと鑄造時にクロム系の巨大化合物が晶出するおそれがあるので、クロム量が0.15~0.25%程度に押えられている^{1) 2)}。しかしクロム量が0.5~0.6%以上にまで多くなると応力腐食割れに至る寿命は2けたぐらい大きくなるといわれており³⁾、また、クロム量が多くなると焼入焼もどしなどの時効特性にかなりの影響がみられるともいわれている⁴⁾。これらの諸性能はクロムが固溶状態で存在するときよりも微細な析出状態にあるときの方がより顕著に影響を受けるようであるが^{5)~8)}、あまりはっきりしたことはわかっていない。

本研究ではクロム量の異なる Al-6%Zn-1.8%Mg 合金および Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金鑄塊をいろいろ

な条件で均質化熱処理した場合の各合金元素の状態変化を詳しく観察するとともに、時効条件の異なる最終板の諸性能、たとえば強度、応力腐食割れ、剝離腐食などを調べ、クロム添加の効果が鑄塊均質化熱処理によりどのように影響されるかをみることを目的とした。

2. 実験方法

高純度アルミニウム地金をベースとして、Al-6%Zn-1.8%Mg 合金と Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金にそれぞれクロムを0.1, 0.2, 0.4, 0.7%添加して100mm厚×200mm幅×800mm長さの小型連鑄塊を作成した。各試料の化学成分分析結果を Table 1 に示す。各鑄塊は長さ方向に切断して16mm厚さのスライスとし、それぞれ350, 400, 450, 500, 550°C の塩浴炉あるいは空気炉 (昇温に要した時間は約6時間) 中で3~96hr 保持の均質化熱処理後水焼入れした。熱間圧延は、クロム系金属間化合物の析出を防ぐためできるだけ低い250°C 以下でおこない、実質的には温間加工とし、一方向に2mmまで圧延した。その後さらに1mm厚さまで冷間加工して最終の試験片とした。溶

*軽金属, 24 (1974), 216に一部発表

**研究部 工学博士

***研究部

Table 1 Chemical compositions(wt%) of Al-6% Zn-1.8% Mg and Al-6% Zn-1.8% Mg-1.5% Cu base alloys*

No. 1	6.05	1.81	—	—
No. 2	6.07	1.78	—	0.12
No. 3	6.09	1.76	—	0.22
No. 4	6.04	1.76	—	0.43
No. 5	6.15	1.78	—	0.70
No. 6	6.18	1.76	1.49	—
No. 7	6.00	1.81	1.48	0.12
No. 8	6.03	1.82	1.50	0.22
No. 9	5.98	1.82	1.48	0.42
No.10	6.00	1.78	1.47	0.73

*Fe<0.001% Si<0.004%

体化処理は 450°C×2hr 加熱後水冷し、人工時効処理は焼入直後、室温 7 日後ならびに室温 30 日後 150°C の油浴中でおこなった。本実験の T4 処理は水冷後室温時効 30 日、T6 処理は室温で 30 日間の予備時効後 150°C で 20hr の人工時効である。

均質化熱処理後の鋳塊組織を顕微鏡と EPMA で調査し、1mm 厚の試片については、時効処理後の引張特性、応力腐食割れ性、剝離腐食などを調べた。応力腐食割れ試験は平行部幅 25mm、長さ 180mm の試験片を 1 条件について 2～4 枚用い、その耐力(0.2%)の 75% に相当する引張応力を圧延方向に負荷せしめ、定荷重条件下で pH6.5 の 3.5% NaCl 溶液中で、10 分間浸漬、50 分間空气中乾そうを 1 サイクルとした交互浸漬法によって 30 日間おこなった。剝離腐食試験は、幅 30mm、長さ 50mm の試験片を用いて、氷酢酸を加えて pH3 に調節した 3.5% NaCl 溶液中で 150 日間おこなった。

3. 実験結果

3.1 時効特性

450°C から水焼入後 150°C で時効した Al-6%Zn-1.8% Mg 三元合金の耐力変化におよぼすクロム添加と鋳塊均質化熱処理の影響を Fig. 1 に示す。均質化熱処理は 450°C で 24hr 空気炉中で加熱したもので、以下とくにことわりない場合は空気炉中の加熱処理をいう。クロムを含まない基合金の時効挙動は均質化熱処理によりあまり差がみられないが、0.2%Cr 添加材ではこの処理をおこなうことにより時効硬化量が著しく低下してくる。この傾向はクロム量の増加とともにますます顕著になり、0.7%Cr 添加材では均質化熱処理の有無にかかわらずほとんど時効硬化しなくなる。Fig. 2 は Al-6%Zn-1.8% Mg-1.5% Cu 四元合金について同じく 150°C 時効における耐力変化におよぼすクロム添加と鋳塊均質化熱処理の影響をしらべた結果である。クロムあるいは均質化熱処理の影響する度合いが三元合金の場合にくらべて少し違うようであるがその傾向はほとんど変わらない。すなわち、0.2% 以上のクロムを添加した試料の時効硬化は均質化熱処理により著しく低下している。Fig. 3 は Al-6%Zn-1.8% Mg-0.4% Cr および Al-6%Zn

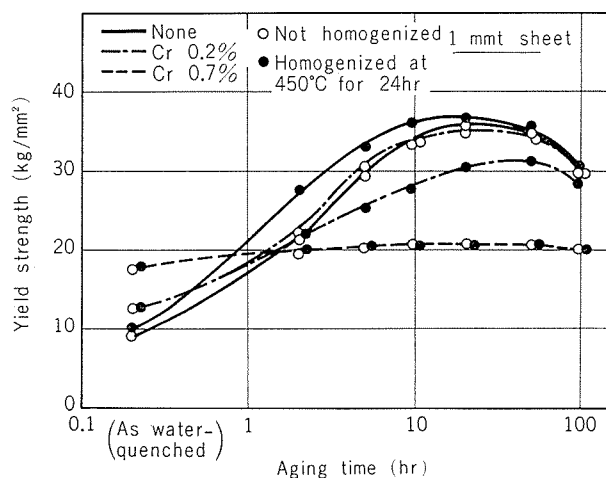


Fig. 1 Effects of chromium contents and homogenizing treatment on the yield strength of Al-6%Zn-1.8% Mg alloy, water quenched from 450°C and immediately aged at 150°C.

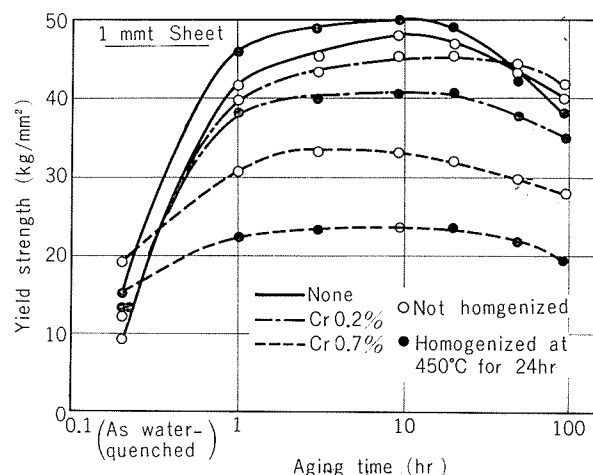


Fig. 2 Effects of chromium contents and homogenizing treatment on the yield strength of Al-6%Zn-1.8% Mg-1.5% Cu alloy, water quenched from 450°C and immediately aged at 150°C.

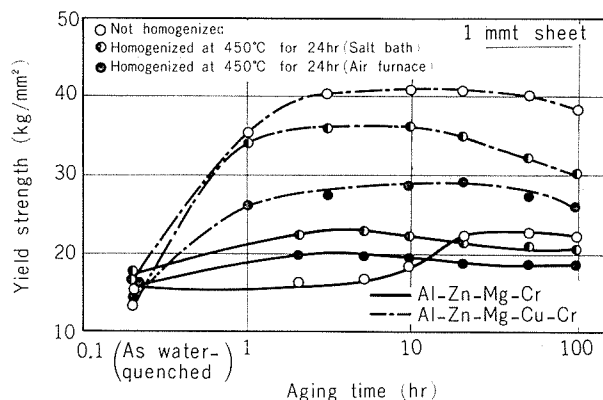


Fig. 3 Effects of homogenizing treatment and heating speed on the yield strength of Al-6%Zn-1.8% Mg-0.4% Cr and Al-6%Zn-1.8% Mg-1.5% Cu-0.4% Cr alloys, water quenched from 450°C and immediately aged at 150°C.

-1.8%Mg-1.5%Cu-0.4%Cr 合金について、450°Cから焼入れ後150°Cで時効した際の耐力変化におよぼす鋳塊均質化熱処理条件の影響を検討した結果である。両合金ともに、塩浴炉で急速加熱して均質化熱処理した場合よりも、空気炉で徐々に加熱した場合の方が時効硬化量がより少なくなっている。

以上の結果から Al-Zn-Mg 三元合金および Al-Zn-Mg-Cu 四元合金ともにクロム添加と450°Cでの鋳塊均質熱処理により時効硬化量が減少することが明らかにされたが、つぎにこの傾向が均質化熱処理温度を変えることによりどのように変化するかを検討した。

Fig. 4 はクロム量の異なる Al-6%Zn-1.8%Mg 合金について、450°Cから焼入れ後150°Cで時効して得られる極大耐力値と均質化熱処理温度の関係を調べた結果である。基合金および 0.1%Cr 添加材の極大耐力値は均質化熱処理温度にあまり関係なく 35kg/mm² 前後であるが、0.2%Cr 添加材では 450°C から 500°C にかけてこの値が 4~5kg/mm² 低下し極小値を示すようになる。0.4%Cr および 0.7%Cr 添加材は均質化熱処理を行わないものでも極大耐力値は 22~23kg/mm² と低く、450~500°C で均質化熱処理することによりさらに 3~4kg/mm² 低下するがこの値は均質化熱処理温度が550°Cになると回復する。Fig. 5 はクロム量の異なる Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金について、Fig. 4 と同様なことを調べた結果である。この場合、0.4%Cr および 0.7%Cr 添加材で均質化熱処理の影響がひじょうに顕著であり、均質化熱処理なしのものにくらべ 450°C の均質化熱処理材は約 10kg/mm² 極大耐力値が低下している。したがって均質化熱処理により影響を受けない基合金の極大耐力値約 50kg/mm² の半分ぐらいの値になっている。いっぽう、さらに均質化熱処理温度が高くなり、550°C にもなると再び均質化熱処理なしの値にまで回復している。

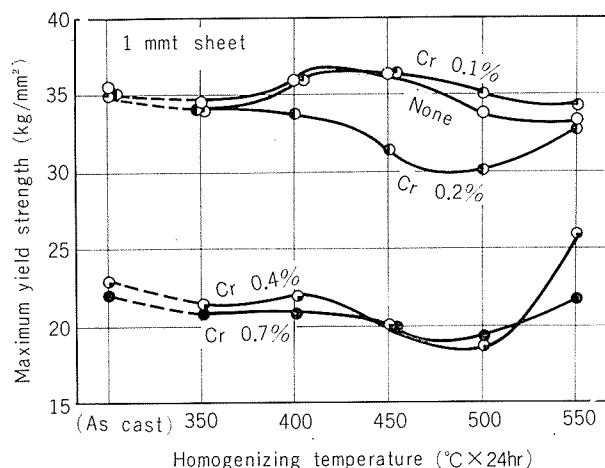


Fig. 4 Effects of chromium contents and homogenizing temperature on the maximum yield strength of Al-6%Zn-1.8%Mg alloy, water quenched from 450°C and immediately aged at 150°C.

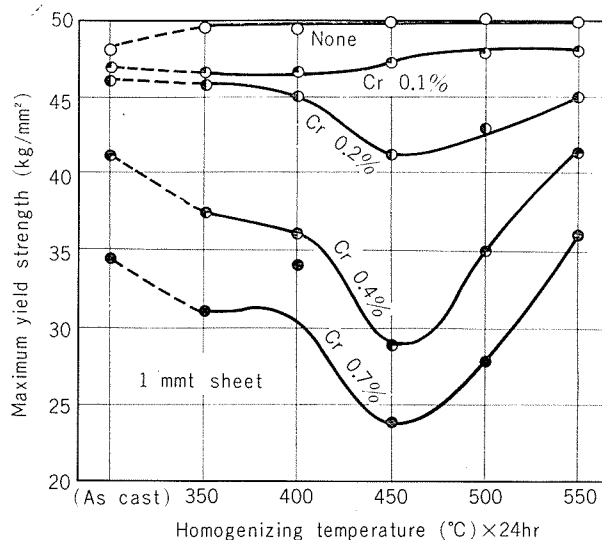


Fig. 5 Effects of chromium contents and homogenizing temperature on the maximum yield strength of Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu alloy, water quenched from 450°C and immediately aged at 150°C

これまでではすべて焼入れ直後 150°C で時効した結果について述べてきたが、Al-Zn-Mg 系合金のクロム添加による時効阻害効果が 100°C 以上の高温時効において顕著であり、低温時効においては少ないところから⁹⁾、室温時効後のものについて、クロム添加と均質化熱処理の影響を検討した。Fig. 6 はクロム量の異なる Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金について、450°C から焼入れ後室温で 7 日間の予備時効を行なった後 150°C で 20 時間の高温時効処理をして得られた極大耐力値と均質化熱処理温度の関係を調べた結果である。Fig. 5 の焼入れ直後 150°C で時効したものに比べ、クロム添加あるいはその後の均質化熱処理による時効阻害効果がかなり少なくなっているが傾向としては変わらない。すなわち、450°C 均熱処理の 0.7%Cr 添加材は、焼入れ直後高温時効で 24kg/mm² の極大耐力値しか示さなかったが、

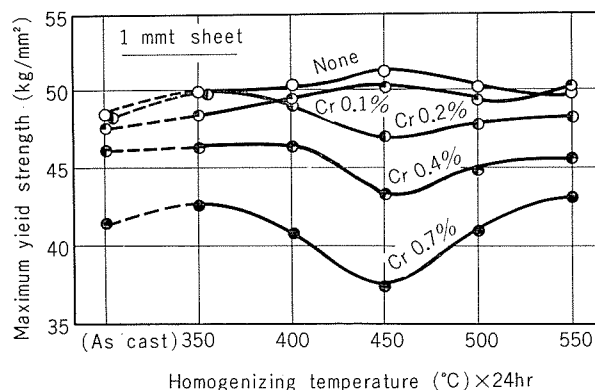


Fig. 6 Effects of chromium contents and homogenizing temperature on the maximum yield strength of Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu alloy, water quenched from 450°C and 7 days naturally aged and aged at 150°C for 20 hrs.

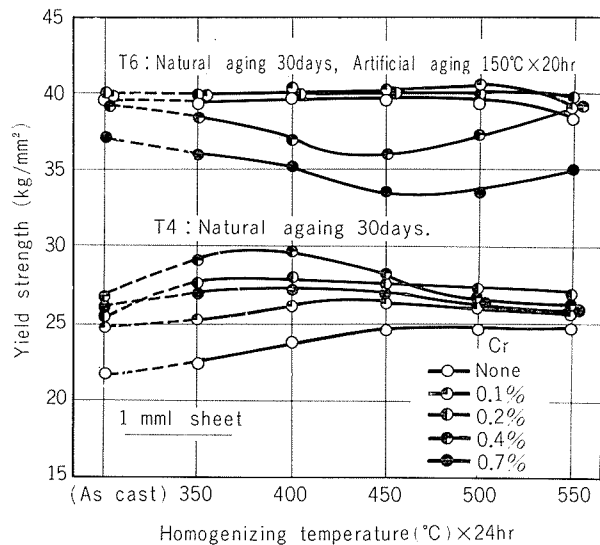


Fig. 7 Effects of chromium contents and homogenizing temperature on the yield strength of Al-6% Zn-1.8% Mg alloy, water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 days (T4) or aged at 150°C for 20 hrs after the natural aging (T6).

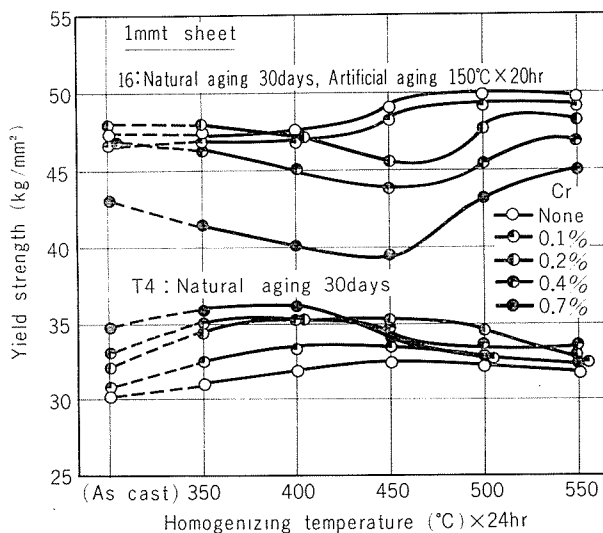


Fig. 8 Effects of chromium contents and homogenizing temperature on the yield strength of Al-6% Zn-1.8% Mg-1.5% Cu alloy, water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 days (T4) or aged at 150°C for 20hrs after the natural aging (T6).

7日間室温で予備時効後に高温時効したものでは 37kg/mm² の極大耐力値を示している。なお基合金の極大耐力値はいずれも変わらず約 50kg/mm² である。**Fig. 7** および **Fig. 8** はクロム量の異なる Al-6%Zn-1.8%Mg および Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金について、450°C から焼入後室温で30日間時効した T4 材料とその後さらに 150°C で20時間高温時効した T6 材料の耐力値と均質化熱処理温度の関係を調べた結果である。三元系および四元系合金ともに T4 処理ではクロム添加により耐力値がすぐれている。とくに 400°C の均質熱処理材にその傾向が強いよう

である。T6 処理は30日間の室温時効後 150°C ではほぼ時効硬化のピークと思われる20時間の焼もどしを行なったわけであるが、直後に高温時効したものに比べてクロム添加あるいはその後の均質化熱処理による時効阻害効果はかなり少なくなっている。三元系合金では、0.2%Cr を添加しても耐力値は均質化熱処理の有無にかかわらずほとんど低下していない。もっとも時効阻害効果が顕著である 0.7%Cr 添加材でも、その効果が直後高温時効材に比べて約1/3になっている。

3.2 応力腐食割れおよび剥離腐食

それぞれ2～4枚の試験片について、耐力値の75%の引張応力を負荷して応力腐食割れ試験を行ない、破断に至るまでの時間を測定して応力腐食割れ性を評価した。**Fig. 9** は Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Cr 合金の T4 材について、その破断時間におよぼす 450°C での均質化熱処理時間の影響を調べた結果である。均質熱処理時間が長くなると破断時間も長くなり24時間程度の加熱でかなりの改善効果が認められる。**Fig. 10** は Al-6%Zn-1.8%Mg および Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金の T4 材について、その平均破断時間におよぼすクロム添加と 450°C × 24hr の均質化熱処理の影響をしらべた結果である。三元系合金では 0.2%以上のクロムを添加し均質化熱処理を行なうことにより飛躍的に破断時間が長くなり均質化熱処理を行わない場合でも 0.4以上の Cr 添加により破断時間は飛躍的に長くなる。四元系合金の破断時間は三元系合金よりも長く、0.4

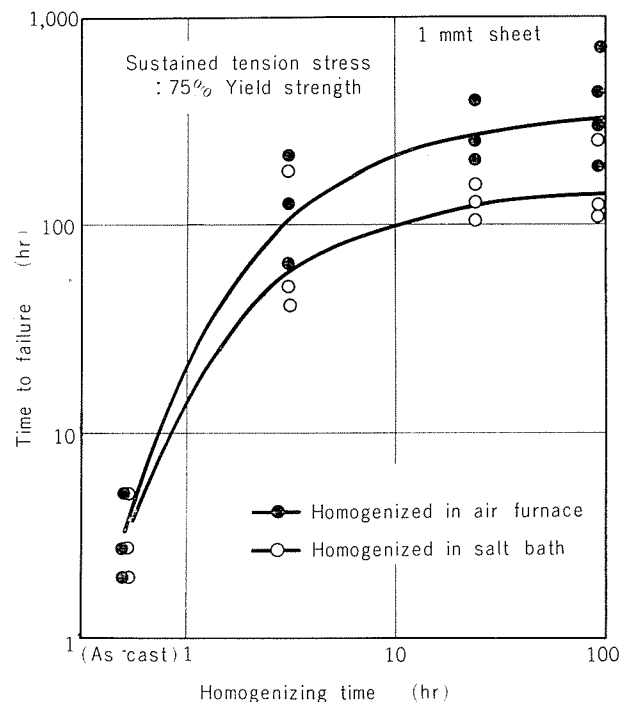


Fig. 9 Effects of homogenizing time and heating speed on the resistance to stress corrosion of Al-6% Zn-1.8% Mg-0.2% Cr alloy, water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 day (T4).

%以上のクロムを添加することにより均質化熱処理の有無にかかわらず30日間の試験ではまったく破断しなくなる。0.1~0.2%のCr添加でも均質化熱処理を行なうことにより破断時間は飛躍的に長くなる。以上の結果から、三元系、四元系合金ともに0.1%Crおよび0.2%Cr添加材で均質化熱処理の影響がかなり認められたので、それぞれの合金について、T4およびT6熱処理の応力腐食割れにおよぼす均質化熱処理温度の影響を調べ、その結果をFig. 11およびFig. 12に示した。0.1%Cr添加の三元合金の平均破断時間は、T4処理では比較的短いために均質化熱処理の効果がはっきりしないが、T6処理では明らかに450°C近傍の均質化熱処理により長くなる傾向があり、その温度がさらに高くなり550°Cにまでなると再び短くなっている。この傾向は0.2%Cr添加の三元合金において一層顕著になり、したがって微量のクロムを含む実用合金の耐応力腐食割れ性の改善には450~500°Cでの均質化熱処理は不可欠のものといえよう。一方、四元系合金については0.1%Crおよび0.2%Cr添加材ともT6処理すれば均質化熱処理温度に関係なく30日間の試験では破断しなくなって、均質化熱処理の効果がはっきりしないが、T4処理では400~450°Cでの均質化熱処理温度が500°C以上になると破断

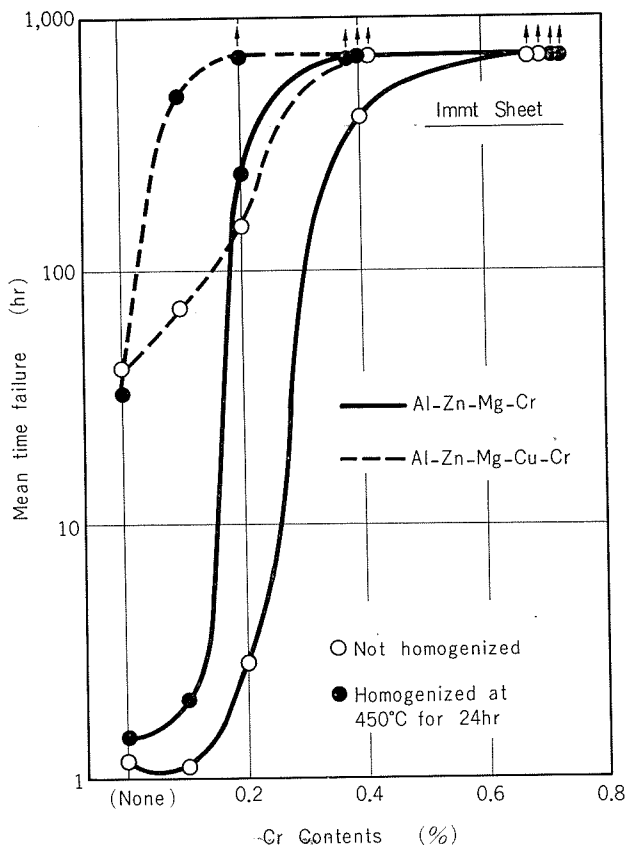


Fig. 10 Effects of chromium contents and homogenizing treatment on the resistance to stress corrosion of Al-6% Zn-1.8% Mg and Al-6% Zn-1.8% Mg-1.5% Cu alloys, water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 days (T4).

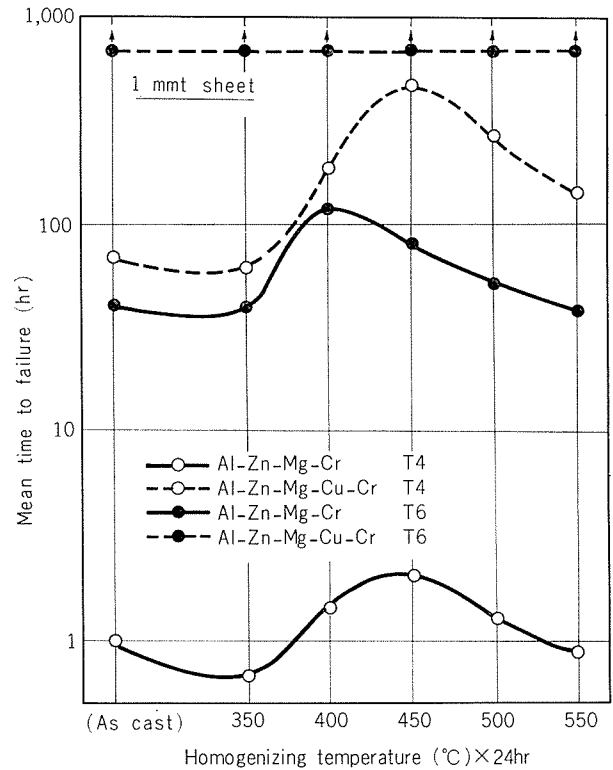


Fig. 11 Effects of homogenizing temperature on the resistance to stress corrosion of Al-6% Zn-1.8% Mg-0.1% Cr and Al-6% Zn-1.8% Mg-1.5% Cu-0.1% Cr alloys, water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 days (T4) or aged at 150°C for 20 hrs after the natural aging (T6).

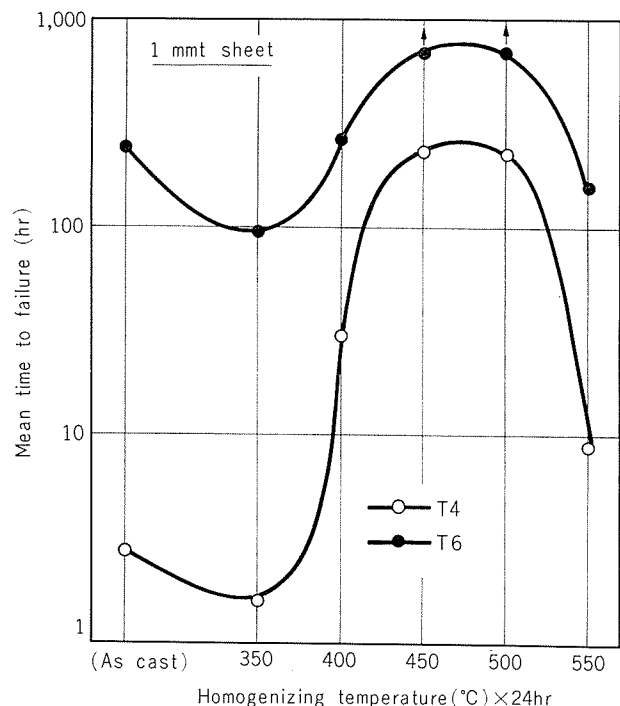


Fig. 12 Effects of homogenizing temperature on the resistance to stress corrosion of Al-6% Zn-1.8% Mg-0.2% Cr alloy, water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 days (T4) or aged at 150°C for 20 hrs the natural aging (T6).

Table 2 Effects of chromium contents and homogenizing temperature on the exfoliation corrosion of Al-6%Zn-1.8% Mg and Al-6% Zn-1.8% Mg-1.5% Cu alloys.

Alloys	Homo. temp.	Al-Zn-Mg					Al-Zn-Mg-Cu				
		None	Cr0.1%	Cr0.2%	Cr0.4%	Cr0.7%	None	Cr0.1%	Cr0.2%	Cr0.4%	Cr0.7%
T 4	As cast	○	○	◐	◑	◒	○	○	◐	◑	◒
	350°C	○	○	◐	◑	◒	○	○	○	◐	◑
	400°C	○	○	◐	◑	◒	○	○	○	◐	◑
	450°C	○	○	◐	◑	◒	○	○	◐	◑	◒
	500°C	○	○	◐	◑	◒	○	○	◐	◑	◒
	550°C	○	○	◐	◑	◒	○	○	○	◐	◑
T 6	As cast	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◐
	350°C	○	○	○	○	◐	○	○	○	○	◐
	400°C	○	○	○	○	◐	○	○	○	○	○
	450°C	○	○	○	○	◐	○	○	○	○	◐
	500°C	○	○	○	○	◐	○	○	○	○	○
	550°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ → ◐
Excellent poor

時間は短くなり 550°C では均質化処理なしのものとほとんど変わらなくなる。

剝離腐食は表面に対し、平行に進行する腐食であり、主として繊維状組織にみられる。腐食形態としては必ずしも結晶粒界にそって進行するのではなく粒内貫通が多い。**Table 2** に示したのは、クロム添加量ならびに鋳塊均質化熱処理温度が剝離腐食におよぼす影響を酸性食塩水溶液中で 10 日間おこなったときの結果である。これによると T 4 ではクロム量の増加にともなって剝離腐食が顕著になるが、T 6 ではそのような傾向はなく、Cr 0.7% 添加合金においてわずかに認められる程度である。均質化熱処理温度のおよぼす影響は、応力腐食割れの場合ほど明らかではないが、0.2%Cr 量の合金において 450°C 近傍で均質化熱処理を行なうことにより、剝離腐食がやや増大するようである。

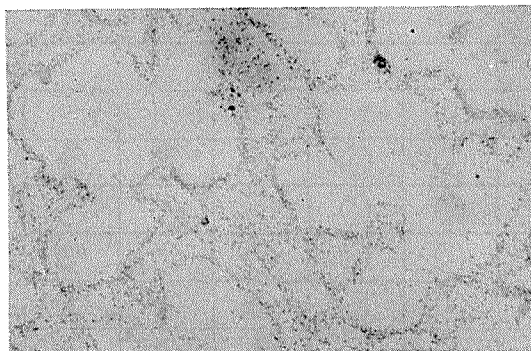
4. 考 察

以上の実験結果について、光学あるいは電子顕微鏡組織との関連性を主体に考察を進める。まず、鋳塊の代表的顕微鏡組織について検討してみると、塩浴中で均質化熱処理をおこなった場合には **Fig. 13** に示すように、昇温速度が早い場合、鋳造のままで亜鉛、マグネシウムあるいは銅原子が多く偏析している粒界近傍に主としてクロム系化合物の析出が起こっている。空気炉で 6hr かかつて昇温した場合には **Fig. 14** に示すように、クロム系化合物の全面均一析出がみられる。写真では示さなかったが Al-

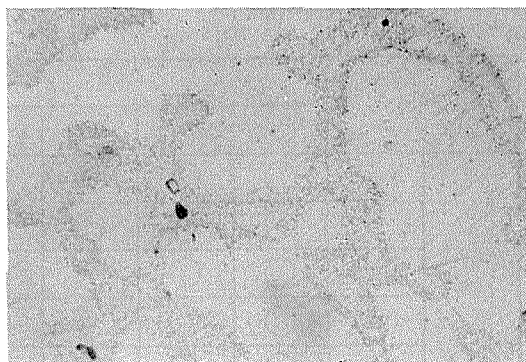
Zn-Mg 三元系よりも Al-Zn-Mg-Cu 四元系合金においてより多くの析出がみられ、0.1%Cr あるいは 0.2% Cr 添加材でとくにその差が顕著である。また、均質化熱処理温度が 400°C 以下では粒界偏析物の溶体化ならびに粒内でのクロム系化合物の析出が不十分であり、500°C 以上ではクロム系化合物の再固溶と凝集粗大化が進行するようである。いずれにせよ、高温時効阻害効果あるいは耐応力腐食割れ性改善をもたらす 450°C 前後の均質化熱処理はクロム系化合物の析出をもっとも助長するものであることが明らかである。このクロム系化合物の大きさは 0.03~0.2μm であり、鋳造凝固時に晶出した巨大化合物と違ってアルミニウム以外にマグネシウムと亜鉛の原子などが含まれているが^{10), 11)}結晶構造は不明である。

さて、このようなクロム系化合物の鋳塊均質化熱処理時における析出が時効特性にどのような影響をおよぼすかをみるために最終熱処理板の電顕直接観察を行なった。**Fig. 15** に 450°C から焼入れした直後に 150°C×20hr の高温時効を行なった Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Cr 合金の電顕組織におよぼす鋳塊均質化熱処理の影響を示す。均質化熱処理を行なわなかった材料では粒内に微細な中間相(η')の均一析出がみられるが、450°C で均質化熱処理した材料ではクロム系化合物の他にわずかに粗大な中間相あるいは平衡相(η)がみられるだけでほとんど硬化に寄与していないことが明らかである。均質化熱処理温度が 550°C になるとクロム系化合物の凝集粗大化とともに、また一部粒内で時効硬化に寄与すると思われる微細な中間相(η')の析出が

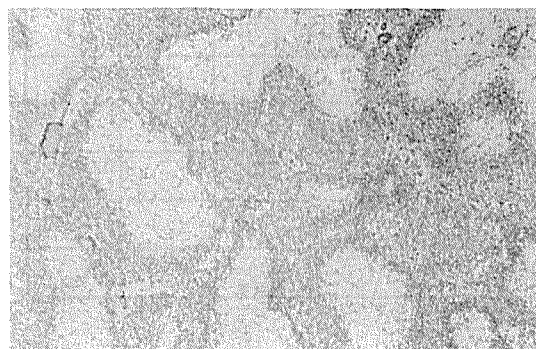
450°C × 24hrs.



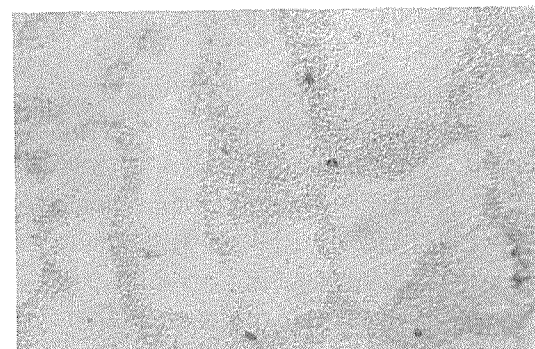
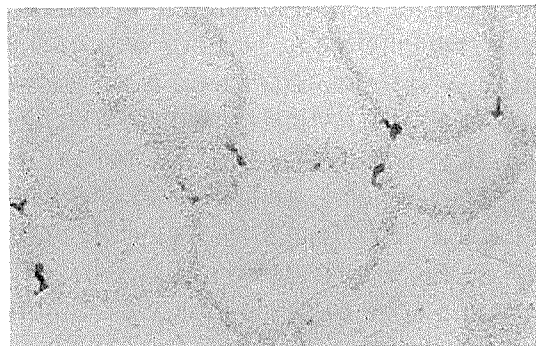
450°C × 96hrs.



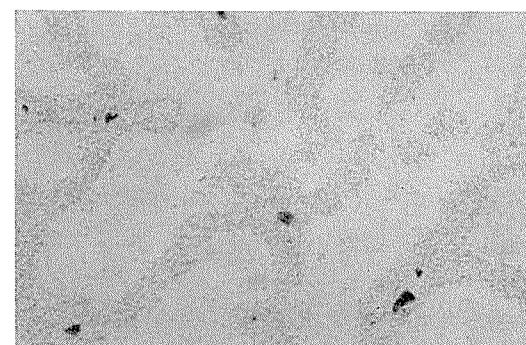
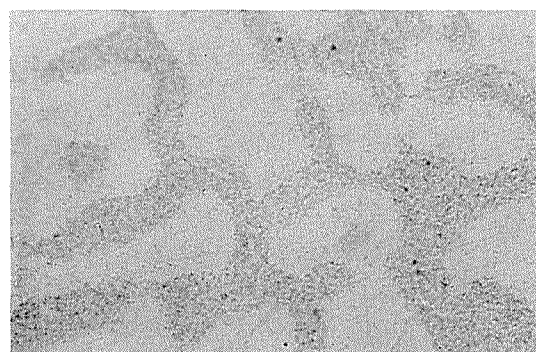
No. 4 Al-6% Zn-1.8% Mg-0.4% Cr alloy



No. 5 Al-6% Zn-1.8% Mg-0.7% Cr alloy.



No. 8 Al-6%Zn-1.8% Mg-1.5% Cu-0.2 Cr alloy.



No. 9 Al-6% Zr-1.8% Mg-1.5% Cu-0.4% Cr alloy.

Fig. 13 Microstructures of alloy No. 4, No. 5, No. 8 and No. 9 ingot homogenized at various time for 450°C in salt bath ($\times 400$).

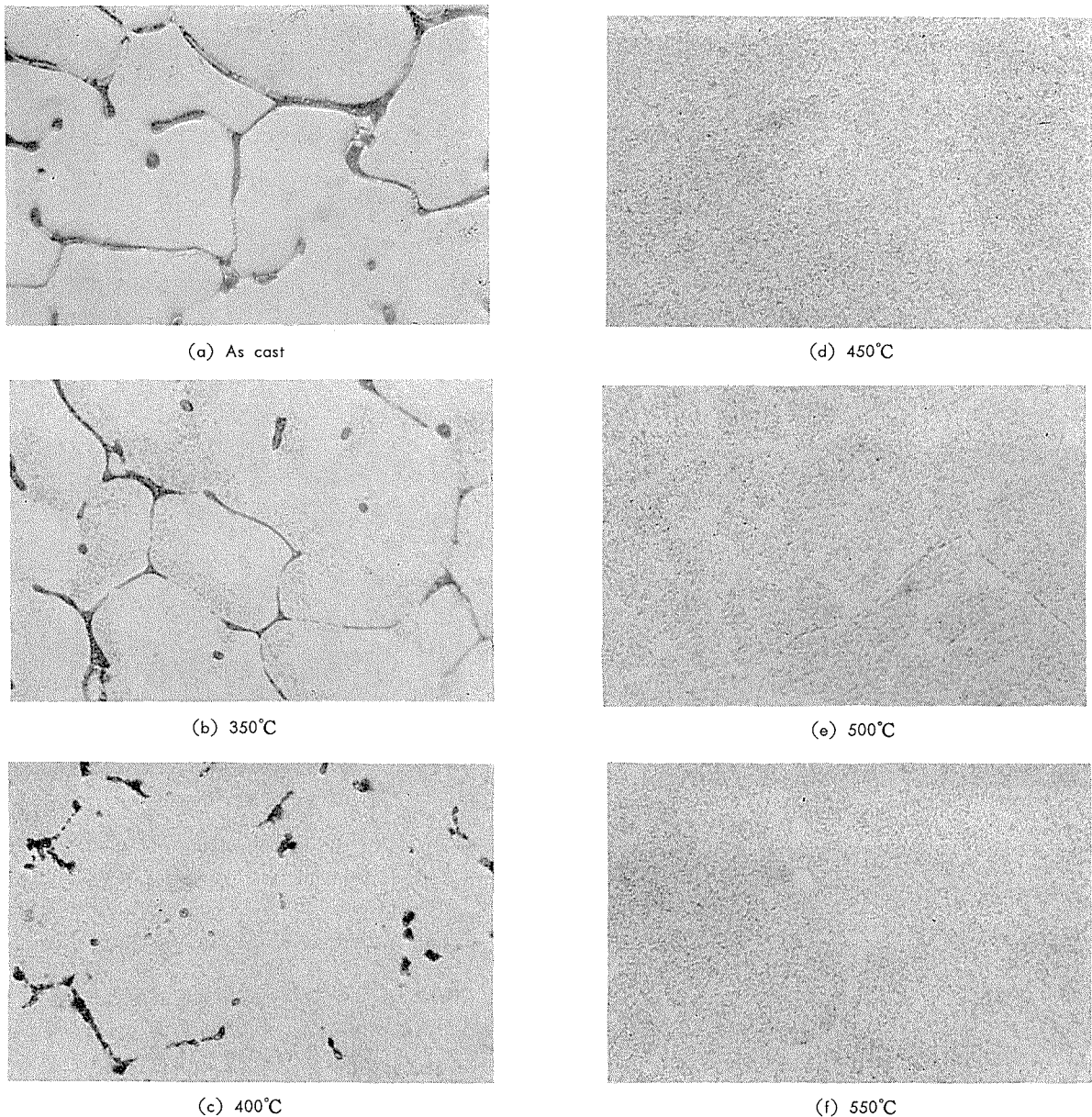
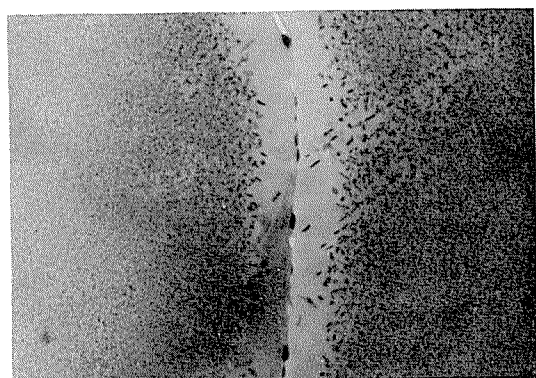


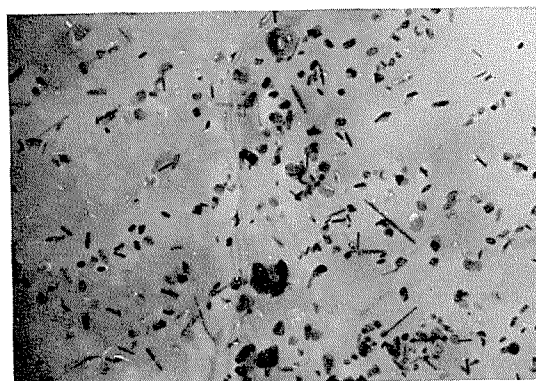
Fig. 14 Microstructures of alloy No. 8 ingot homogenized at various temperature for 24 hrs in air furnace ($\times 400$).

認められるようになる。クロム添加量が増すと均質化熱処理をしないものでもほとんど時効硬化を起こさないようになるが、これは Fig. 16 に示した 0.7%Cr 添加材の電顕観察結果からも明らかごとく、溶体化処理加熱時にクロム系化合物の析出が急速に起こり、均質化熱処理材とはほぼ同様な組織、すなわち微細な中間相がほとんどみられない組織になっているからである。クロム系化合物が全面に存在するとなぜこのような組織になりやすいかについては、以前著者の一人がかなり詳しく検討¹²⁾しているのをそれを参照願いたい。ただ、クロム添加量が多い場合、たとえば 0.7%Cr 添加材のように予備時効を十分に行なっても高温時効後の強度がかなり劣っている場合には、クロム系化合物

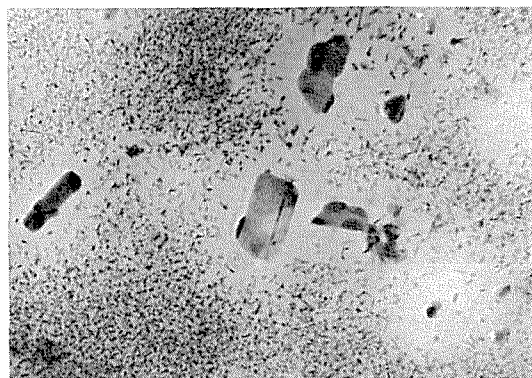
物にマグネシウム、亜鉛原子などが固溶されるためマトリックス中の溶質濃度がかなり減少するということも十分考慮されなければならないだろう¹¹⁾。Fig. 17 は 0.4%Cr 添加材の高温時効後の電顕組織におよぼす室温での予備時効の影響を調べた結果である。全面にクロム系化合物が存在していても、室温で予備時効を行なったものでは粒界あるいはクロム系化合物近傍での無析出帯 (precipitate free zone) を除いて微細な中間相の析出が認められるようになり、これが時効硬化能の回復につながっている。クロムを含む合金は高温時効が著しく抑制されるにもかかわらず、低温時効ではむしろ強度的にすぐれた結果が得られているが、これは Fig. 18 に示した Al-6%Zn-1.8%Mg-0.4%



Not homogenized



450°C×24hrs (air)

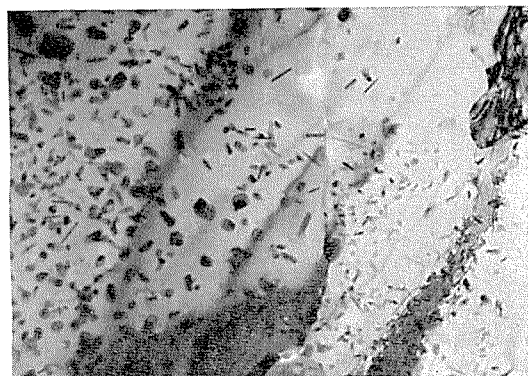


550°C×24hrs (air)

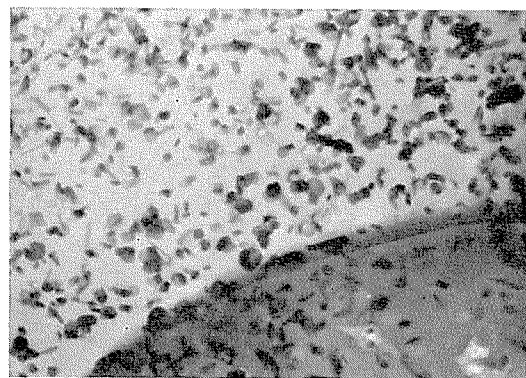
Fig. 15 Effect of the homogenizing of ingot on the thin foil electron microstructures of Al-6% Zn-1.8% Mg-0.2% Cr alloy, water quenched from 450°C and immediately aged at 150°C for 20hrs (×20000).

Cr 合金の板断面の顕微鏡組織および X 線回折結果からも明らかなように、再結晶粒の微細化と加工組織の残存にもとづくものであると思われる。

一方、耐応力腐食割れ性に関しては、クロム系化合物ができるだけ多く均一微細に析出している組織状態が好ましいようである。この場合なぜ耐応力腐食割れ性がよくなるかについて考えてみると、まず 0.03~0.2μm クロム系化合物(析出粒子)の存在は再結晶粒を微細にし、その結果割れ伝播経路を長くすると同時に、もっとも応力腐食割れ



Not homogenized

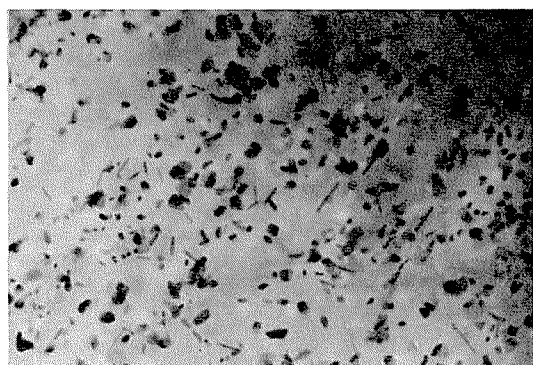


450°C×24 hrs (ir)

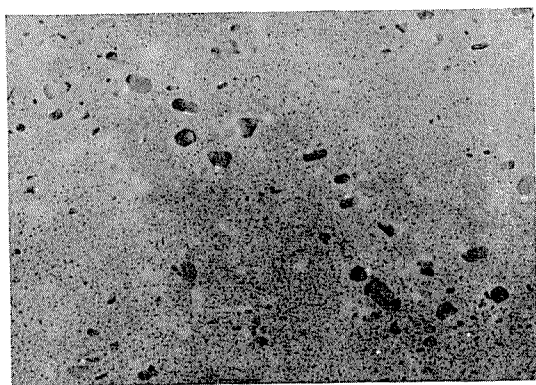
Fig. 16 Effect of the homogenizing of ingot on the thin foil electron microstructures of Al-6% Zn-1.8% Mg-0.7% Cr alloy, water quenched from 450°C and immediately aged at 150°C for 20hrs (×20000).

を起こしやすいといわれる大傾角粒界をできにくくしているようである。さらにこれらの不溶性化合物自体が全面に析出し、粒界とマトリックスとの電位差を少なくすることも考えられる。また粒内にあって析出物まわりのマトリックス界面で PFZ を形成するとともに、高温時効でマトリックスとコヒーレントでない中間相(η')あるいは平衡相(η)を析出させやすい。これらの組織は応力腐食割れがある特殊な結晶粒界でのみ集中して起こるのを分散防止する効果があると考えられる。この不溶性化合物自体の効果を確認する一実験として Al-6%Zn-1.8%Mg および Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金とこれにクロムを添加した合金鑄塊の応力腐食割れに対する均質化熱処理の影響を調べ、その結果を Fig. 19 に示した。応力腐食試験は鑄造のままあるいはそれを 450°C×24hr 均質化熱処理後、いったん 15×15×50mm 角棒に荒削りし、これを 450°C の塩浴炉で 2hr の溶体化処理後水焼入し 30 日間室温時効したものをさらに平行部径直 3 mm に削りだした試験片を用いて、これに 0.2% 耐力の 75% に相当する引張応力をかけて行なった。

この結果からまず注目すべきは、鑄塊の応力腐食割れ寿命はかなりばらつきが大きいにもかかわらず、Al-Zn-Mg



Not pre-aged



Pre-aged

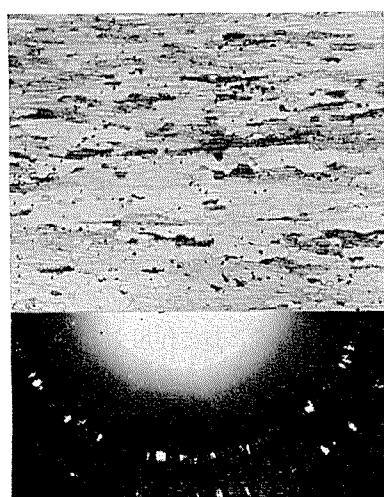
Fig. 17 Effect of pre-aging at 30°C for 7 days on the thin foil electron microstructure of Al-6% Zn-1.8% Mg-0.4 Cr alloy, water quenched and aged at 150°C for 20 hrs.

Ingot was homogenized at 450°C for 24 hrs in air furnace ($\times 20000$).

系, Al-Zn-Mg-Cu 系両合金ともにクロム添加の効果は 450°C で均質化熱処理を行なってはじめて現われるということである。均質化熱処理を行わずに 450°C $\times$ 2hr の溶体化処理だけでは、むしろクロムを 0.2%以上添加することにより、寿命が短くなる傾向を有している。クロム添加の有無にかかわらず0.2%耐力はほとんど変わらず、鋳塊の肉眼組織にも変化のみられないことから推察すると、粒内に全面にクロム系の不溶性化合物が析出することにより耐応力腐食割れ性が改善されると結論できよう。

このようなクロム添加の効果は、均質化熱処理を施した鋳塊ばかりでなく、その押出材についても顕著な効果が認められる。押出材は通常押出方向に長く伸ばされた繊維状組織を呈するので、応力負荷方向が異なると応力腐食割れの寿命も著しく変化し、特に肉厚方向と長手方向では極端な差が認められ、肉厚方向の耐応力腐食割れ性は、長手方向に比べて悪いとされている。これは押出材の場合、特に結晶粒の方向性に依存する割合が大きいからであろう。クロムの添加はたしかに長手方向の耐応力腐食割れ性を著しく改良するが、肉厚方向の耐応力腐食割れ性については長手方向ほどの効果はないとされている。逆にクロムなどの元素を添加することによって肉厚方向の耐応力腐食割れ性は劣化するとの報告もある¹⁵⁾。その理由としては、結晶粒の形状に全面的に依存するという説を支持し、クロムなどを添加することによって結晶粒が伸びて偏平になっており、その偏平面に垂直に応力が負荷されると粒界の貫通が簡単に起きて応力腐食割れが起こりやすくなると説明している。はたしてクロム系の不溶性化合物の存在は肉厚方向の応力腐食割れの改善に全然役立っていないのであろうか？

そこでこの確認をするため、Al-4.7%Zn-1.2%Mg 三



Not homogenized

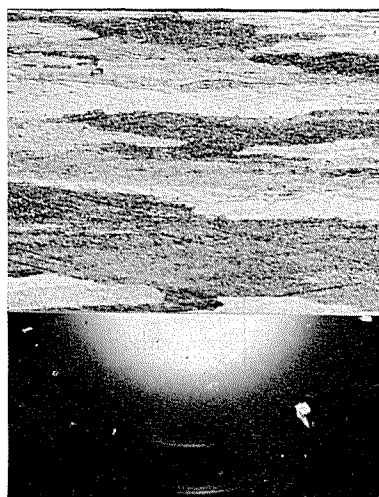
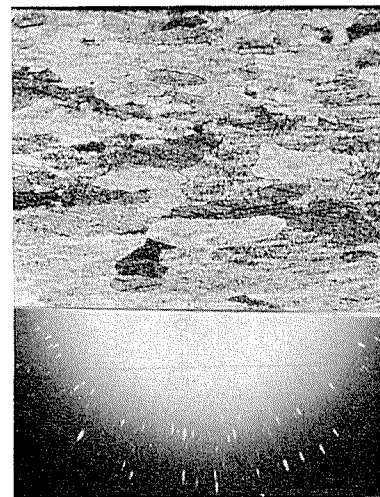
450°C $\times$ 24hrs (air)850°C $\times$ 24hrs (air)

Fig. 18 Effect of the homogenizing of ingot on the microstructures ($\times 100$) and X-ray diffraction patterns of Al-6% Zn-1.8% Mg-0.4% Cr alloy sheet water quenched from 450°C.

元合金に0.17%Crを添加した合金と添加しない合金を作り、鋳塊を465°Cで均質化熱処理を施して押出しあるいは圧延後、各試料の肉厚方向の応力腐食割れ試験をおこなった¹⁴⁾。その結果はFig. 20に示したように、クロムの添加はT4状態では肉厚方向の耐応力腐食割れ性を少しばかり低下せしめ、T6よりもじゃっかん過時効のT7状態では著しく改良するという相反する効果が認められた。これについては次のように推論できる。すなわちT4状態では均質化熱処理によって微細なクロム系化合物が析出するものの、Fig. 21に示した顕微鏡写真であきらかなように、応力腐食割れの進行経路に、クロムを含む合金とクロムを含まない合金とは大きな差が認められ、クロムを含む合金では応力腐食割れの進行を妨げるような形状の結晶粒が存在せず、クロムを含まない合金では応力腐食割れの進行を妨げるような形状の結晶粒が存在している。このため基質中に存在する微細なクロム系化合物の析出効果よりも結晶粒形状に支配される因子の方がはるかに大きいため、クロムを添加しても耐応力腐食割れ性の改良に対して逆効果をあたえるものと考えられる。一方、T7処理材ではその過時効処理によって、粒内に中間相(一部安定相)が析出するが、この際予め均質化熱処理を施したとき粒内全体に均一微細に析出せるクロム系化合物が、これら中間相ならびに安定

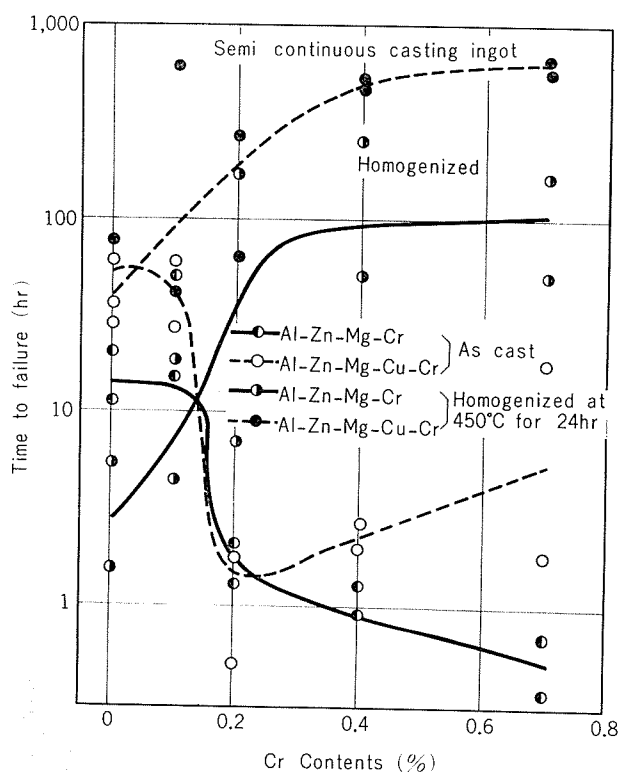


Fig. 19 Effects of chromium contents and homogenizing treatment on the resistance to stress corrosion cracking of Al-6% Zn-1.8% Mg and Al-6% Zn-1.8% Mg-1.5% Cu alloy ingots. Ingots were water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 days (T4).

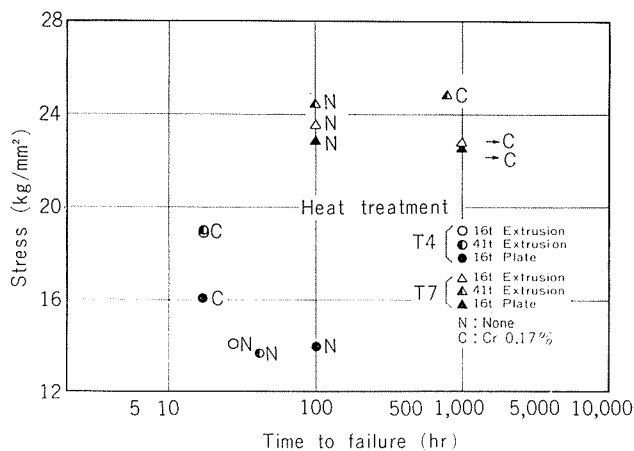


Fig. 20 Relative resistance to stress corrosion cracking in short-transverse direction of Al-4.7% Zn-1.2% Mg and Al-4.7% Zn-1.2% Mg-0.17% Cr alloys. Ingots were homogenized at 465°C for 8 hrs.

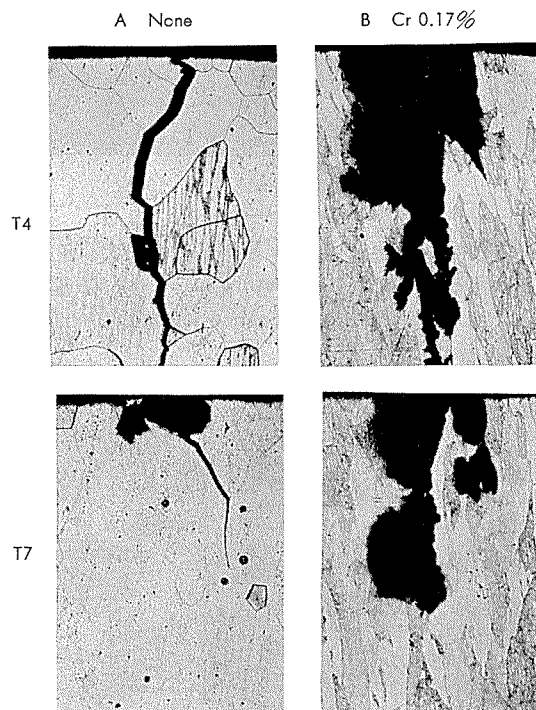


Fig. 21 Examples of typical failure showing the test specimens in Fig. 20 ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

相の析出をより促進せる効果要素として作用するため、応力腐食割れ防止に特に効果があると考えられているところの、粒内と粒界の電位的な差を少なくする方向へ作用し、結果的には応力腐食割れ防止に効果をもたらすものと考えられる。

このように応力腐食割れに対するクロム添加の効果は基質の析出状態いかにによって変化するものであり、一概に肉厚方向の耐応力腐食割れ性改良にクロム添加が効果的でない結論するには無理があることを本実験により確認し

たわけである。

剝離腐食については、たとえば E. Mattsson¹⁵⁾ らは Al-5%Zn-1.1%Mg 系合金について、剝離腐食におよぼす地金純度ならびに時効条件の影響をしらべ、商用純度では T 4 状態で起こる剝離腐食には α (Fe, M) Si 相の存在が大きく影響すると述べているが、本実験に用いた試料はいずれも高純度の地金を用いており、鉄、ケイ素の不純物はともに 0.01% 以下でひじょうに少ないことから、むしろ唯一の不溶性化合物であるクロム系化合物が同じような作用をしているものと考えられる。T 6 材ではクロム添加量の影響はあまりないが、これは高温時効処理によって基質に生ずる中間相 (η') および一部の安定相 (η) が陽極として均一に分配し電位の差を緩和するためであろうと考えられる。

5. 結 論

Al-6%Zn-1.8%Mg ならびに Al-6%Zn1.8%Mg-1.5%Cu 合金について、クロム添加と均質化熱処理が鋳塊ならびに加工材の強度、耐応力腐食割れ性などにおよぼす影響を調べた結果、つぎのことが明らかにされた。

(1)微量のクロムを含む合金の高温時効特性と耐応力腐食割れ性は、400°C 以上の鋳塊の均質化熱処理により著しく影響されるが、低温時効特性と剝離腐食はあまり影響されない。

(2)上記の高温時効の阻害効果と耐応力腐食割れ性の改善効果は、鋳塊の均質化熱処理により析出した大きさ 0.03~0.2 μ m のクロム系不溶性化合物の存在に帰することができ。

(3)このクロム系不溶性化合物の全面出均一析出は、鋳塊

を 450°C 前後でゆっくり加熱して十分な均質化熱処理を行なうことにより可能となる。500°C 以上の均質化熱処理はクロム系化合物の再固溶と凝集粗大化を助長する。

(4)時効硬化と剝離腐食に著しい悪影響をおよぼさず、また鋳造時に巨大化合物を晶出する恐れのないクロム量、すなわち 0.2% 程度を含む三元あるいは四元合金で、十分な耐応力腐食割れ性を得るためには 400~500°C の鋳塊の均質化熱処理が不可欠であると結論される。

参 考 文 献

- 1) K. E. Mann: Aluminium, **29** (1953), 497.
- 2) 馬場義雄, 寺井士郎: 日本金属学会誌, **28** (1964), 102
- 3) W. Gruhl, H. Cordier and D. Brungs: Metall, **26** (1972), 207.
- 4) 河内利平: 軽金属, **11** (1953), 25.
- 5) Y. Baba: Trans. J. I. M, **7** (1966), 224.
- 6) G. Bassi and J. J. Theler: Metallkunde, **60**(1969), 179.
- 7) G. Scharfand J. Eulitz: Aluminium, **49** (1973), 549.
- 8) E. J. Westerman, and M. C. Fetzer: J. Inst. Metals. **97** (1969)206.
- 9) Y. Baba: Trans. J. I. M, **11** (1970), 404.
- 10) L. F. Mondolfo: Metallurgical Rev, **16** (1971), 95.
- 11) 鈴木壽, 浅見重則, 管野幹宏: 軽金属, **23** (1973), 126.
- 12) 馬場義雄: 日本軽金属学会誌, **31** (1967), 910.
- 13) 平松剛毅, 筑田昌宏, 宮木美光, 平野正和: 軽金属, **23** (1973), 210.
- 14) 馬場義雄, 高島章: 軽金属学会, 第45回秋期大会 (1973年11月) 講演概要, 31.
- 15) E. Mattsson, L.O. Gullman, L. Knutsson, R. Sundberg and B. Thundal: Brit. Corrosion. J, **6** (1971), 73.

アルミニウム溶湯の真空脱ガス

広 沢 栄 一

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム溶湯の真空脱ガス*

広 沢 栄 一**

Vacuum Degassing of Molten Aluminum

by Eiichi Hirose

Theoretical studies were carried out on vacuum degassing, especially removing solute hydrogen from molten aluminum.

Degassing rate depends on conditions of the flow of molten metal, which forms a cylindrical stream in a vacuum chamber and breaks into fine droplets by inert gas bubble injection or atomizes by blowing of an inert gas stream.

In each case, degassing rate based on diffusion theory was computed using size and speed of molten metal. In case of a cylindrical stream flowing from the orifice of larger diameter, there exists turbulent flow, so the values of eddy diffusivity are required to calculate the degassing rate.

It is shown that the eddy diffusivity is proportional to the product of 7/8-th power of Reynolds number and the atomic diffusion coefficient of hydrogen in molten aluminum.

The computed values on degassing rate are in fair agreement with the experimental ones, but not completely.

Diffusion theory shows that the method attaining to higher degassing rate is either fine droplets method by gas injection or cylindrical stream method with turbulent flow from a orifice of 5mm diameter.

Taking into consideration of processing capacity for molten metal, cylindrical turbulent flow from a orifice of 1 inch diameter accompanied by inert gas injection, which compensate the lowering of degassing rate due to decrease of specific surface, is considered to be suitable under industrial scale.

1. 緒 言

アルミニウム溶湯の脱ガスは従来から塩素ガスを用いて行われており、水素量として $0.1\text{ml}/100\text{g}$ 程度まで脱ガス可能であり、鋳塊の品質上もコストの点からも実用上問題は起らなかった。しかし最近では公害の観点から塩素ガスの使用を極力抑えなければならず、塩素ガスを用いない脱ガス法を確立する必要性が生じて来た。

この要求に応える方法は種々考えられるが、その一つとして真空脱ガス法がある。この方法は鉄鋼業界では古くから行われており、流滴脱ガス法や RH 法など種々の真空脱ガス方式が採用されている¹⁾。アルミニウムについては数年前から Gjφsteen ら²⁾ が工業的規模で実験を行い、実用可能なことを示した。また Hellier ら³⁾ は溶湯を噴出させる際の大きさを変えるなどの実験を行い、溶湯表面積比を大きくすることが脱ガス率の向上になるとしている。

溶湯の脱ガスを効果的に行うには脱ガスの機構を明らかにすると共に、脱ガス率を定量的に把握する必要があるが、本論文では脱ガスに必要な真空度を明らかにし、ついで脱ガス率が真空容器内での溶湯の形状・大きさ・飛行距離などによりどのように変化するかを理論的に検討した。

2. 真 空 度

金属中に溶解しているガスは一般に Sieverts の法則に従っており、一定温度の溶湯中に含まれる原子状ガスの平衡濃度は溶湯の接する雰囲気中に含まれるガス分圧の平方根に比例することが知られている。すなわち溶湯中の水素の平衡溶解度を S ($\text{mlNTP}/100\text{g}$ 金属)、金属と接触している雰囲気中の水素分圧を $P_{H_2}(\text{mmHg})$ とすると

$$S = A \sqrt{P_{H_2}} \exp\left(-\frac{B}{2RT}\right) \quad (1)$$

と表わされる。ただし A , B は金属および合金の種類によって定まる定数、 R はガス定数、 T は絶対温度である。Ransley⁴⁾ によるとアルミニウム溶湯に対しては上式は

$$\log S = -\frac{2760}{T} + \frac{1}{2} \log P_{H_2} + 1.356 \quad (2)$$

である。

従って、例えば温度 750°C の溶湯中の水素量を実用上問題ないとされている $0.1\text{ml}/\text{gAl}$ 以下に脱ガスするためには(2)式より $P_{H_2} \leq 4.8\text{mmHg}$ 以下に真空雰囲気中の水素分圧を下げればよい。一般に真空処理では全圧を用いるので、上記の場合真空処理の排ガスがその40%を水素で占められていたとしても、処理圧力(全圧)は 10mmHg でよい。

3. 脱ガス機構と脱ガス率

水素濃度 c_0 の溶湯が真空容器内に流入した場合、溶湯

*軽金属学会昭和48年春期大会に一部発表

*研究部

表面は Sieverts の法則により雰囲気の水素分圧 P_{H_2} に応じた平衡水素濃度になるが、溶湯内部は直ちに平衡濃度にならぬため溶湯表面と内部との間には水素濃度差が生ずる。

従って脱ガス機構としては (i) 溶湯内での水素濃度勾配に基づく拡散、(ii) 溶湯—雰囲気境界での化学反応の有無、(iii) 雰囲気内での水素拡散の3段階に分けて考えられるが、真空脱ガスでは (ii) の溶湯—真空界面での反応は殆んど起らないと考えられ、また (iii) の真空雰囲気内での水素拡散は非常に速く、殆んど拡散抵抗をなさないから、脱ガスは (i) の溶湯内の水素拡散速度で決まると考えてよい。

脱ガスが拡散支配であるからには単位体積当りの表面積の大きいものが脱ガスに有利となるが、ここでは溶湯が真空容器内で液滴化した場合と、柱状に鉛直下方に流出する場合につき脱ガス率を求めることにする。

3.1 液滴化した場合

鉄の場合は溶鋼中に含まれるガス量が多いため、そのままでも溶鋼は真空容器内で飛散するが、アルミニウムの場合は溶湯を液滴化するにはアルゴンガスなど不活性ガスを注入する必要がある。

初期水素濃度 c_0 の液滴が真空中に曝された場合、表面の水素濃度は直ちに雰囲気の水素分圧に応じた平衡水素濃度 c_1 になるものとする。すなわち(1)式より

$$c_1 = k \sqrt{p_{H_2}} \quad (3)$$

かつ真空ポンプの排気能力が十分大きくて、脱ガス時間中溶湯表面は常に c_1 に保たれるものとする。

アルミ溶湯中の水素の原子拡散係数を $D(\text{cm}^2/\text{s})$ とすると、真空中に曝されてから t 時間後の水素濃度分布 $c(r, t)$ に関してつぎの式が成り立つ。ただし r は液滴を球状と考えたときの中心からの距離である。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial^2 (r \cdot c)}{\partial r^2} \quad (4)$$

(4)式をつぎの条件下で解くと

$$\text{初期条件 } t = 0 : c = c_0 (= \text{const.}) \quad (5)$$

$$\text{境界条件 } r = r_0 : c = c_1 (= \text{const.}) \quad (6)$$

濃度分布はつぎの式で示される

$$c(r, t) = c_1 + \frac{2r_0 (c_0 - c_1)}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{r_0} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r_0^2} \right) \quad (7)$$

従って全体の平均濃度 c_m は

$$\begin{aligned} c_m(r_0, t) &= \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_0^{r_0} c(r, t) 4\pi r^2 dr \\ &= c_1 + \frac{6(c_0 - c_1)}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r_0^2} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。脱ガス率 G は

$$G = 1 - \frac{c_m}{c_0} \quad (9)$$

から求めることができる。

(8), (9) 式より初期濃度 c_0 、平衡表面濃度 c_1 、液滴半径 r_0 、拡散係数 D が与えられれば、或る与えられた脱ガス時間に対する脱ガス率が求められる。

脱ガス時間は溶湯の飛行距離（容器の大きさ）と溶湯の速度から決る。一方溶湯の速度は大気圧と真空度の差とガス添加の方式により異なる。溶湯を液滴化するには細いパイプなどを用いて溶湯中に不活性ガスを注入する方式とガス気流中に溶湯を注入させる方式があるが、それぞれについて溶湯の速度を求めて見る。

(a) ガス注入方式

この方式は溶湯中に注入されたガスの気泡が真空中で急激に膨脹することにより溶湯を飛散させるもので、ガス添加量は比較的少量でよいが液滴は多少大きい傾向にある。

溶湯の速度は鉛直方向の速度 u と水平方向の速度 v を合成したものであるが、飛行時間に影響するのは鉛直方向成分のみである。Olsson ら⁵⁾によるとガス注入の場合、溶湯の鉛直方向の速度はガス膨脹の影響を殆んど受けないとしているので、この場合は単にオリフィスから真空中に流出する溶湯に等しい速度となる。湯溜めの溶湯高さを h 、大気圧を p_0 、真空圧力を p_v 、溶湯密度を ρ とすると、真空中に流出する溶湯の初速度 u_0 はつぎの式で与えられる。

$$u_0 = \sqrt{2gh + \frac{2(p_0 - p_v)}{\rho}} \quad (10)$$

一方、脱ガス時間（飛行時間） t と飛行距離 L との関係は

$$L = u_0 t + \frac{1}{2} g t^2 \quad (11)$$

である。(11)式より飛行時間を初速度と飛行距離で表すと

$$t = \frac{-u_0 + \sqrt{u_0^2 + 2gL}}{g} \quad (12)$$

$$= \frac{L}{u_0} - \frac{1}{2} \frac{g}{u_0} \left(\frac{L}{u_0} \right)^2 \quad (13)$$

となる。

(8), (9), (10), (12)または(13)式を用いて与えられた条件下（真空容器寸法、溶湯ヘッド、真空度）での脱ガス率が液滴径 r_0 を与えることにより求められる。

液滴径は溶湯中に発生する気泡密度と気泡サイズに関係するが、これらはガス流量やガス注入管の径にも依存するので測定値を採用するのが便利である。

(b) ガス吹込み方式

この方式はガス流により溶湯を吹きちぎって飛散させる方法で、霧吹き原理と同じであり、ガス量は多くなるが微粒子が得られる。この場合には微粒子の速度はガス流の速度にほぼ等しいと考えられる。ガスが真空中に流出する際の初速度 u_0 は真空との圧力差に基づく膨脹のエネルギーにより決まる。すなわち

$$\frac{u_0^2}{2} + \int_{p_g}^{p_v} \frac{dp}{\rho} = 0 \quad (14)$$

で与えられる。ただし p_v は真空圧力、 p_g はガス流の元

圧, p は膨脹中のガス圧, ρ はガス密度である。

ガスは真空中に流出すると急激に膨脹するから, 断熱膨脹するとして

$$p\rho^{-k} = \text{const} \quad (15)$$

ただし

$$k = c_p/c_v \quad (16)$$

が成立する。ここに c_p は定圧比熱, c_v は定積比熱である。

(15)式を用いると

$$\left\{ p_v \frac{dp}{\rho} = \frac{k}{k-1} \left(\frac{p_v}{\rho_v} - \frac{p_g}{\rho_g} \right) \right. \quad (17)$$

となり,

$$u_0^2 = 2 \frac{k}{k-1} \left(\frac{p_g}{\rho_g} - \frac{p_v}{\rho_v} \right) \quad (18)$$

が得られる。かんたんのため $p_v = 0$ とすると

$$u_0 = \sqrt{\frac{2k}{k-1} \frac{p_g}{\rho_g}} \quad (19)$$

となる。一方音速 a は

$$a = \sqrt{k \frac{p}{\rho}} \quad (20)$$

で与えられるから,

$$u_0 = \sqrt{\frac{2}{k-1}} \cdot a \quad (21)$$

となる。便宜上空気値を借用すると $k=1.4$, $a=340\text{m/sec}$ として

$$u_0 = 762 \text{ m/sec} \quad (22)$$

が得られる。

飛行時間 t は前と同様(12)または(13)式で与えられる。ガス吹付けにより噴霧化した溶湯微粒子の大きさはまず第一にガス流量と液体流量の比に左右されるが, その他の因子として気流の速度, 液体の気流への流入速度, 液体の密度, 粘性, 表面張力が関係しており, 棚沢ら⁶⁾により実験式も提出されているが, 脱ガス率算出用としては前と同様に測定値を利用するのが便利である。

3.2 柱状流の場合

溶湯をオリフィスから真空容器内に鉛直下方に流出させた場合, アルミニウムでは溶解ガス濃度が低いため鉄鋼とは異なり, 溶湯が分散せず柱状に流出する。流出速度は圧力差で決るが, オリフィス径が変るとレイノルズ数によって流れの状態が層流になったり, 乱流になったりする。層流と乱流では拡散機構が全く異なるので別々に取扱うことにする。

(a) 層流の場合

オリフィスの中心から鉛直下方に x 軸を取り, (r, x) の位置における濃度を $c(r, x)$, 流速を $u(r, x)$ とすると, 定常状態ではつぎの式が成り立つ。

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (23)$$

真空中に溶湯を流出させた場合には溶湯表面に雰囲気気

による摩擦が殆んど働かないから, 流れの速度 u は半径方向についてほぼ一定と考えてよい。また流れの拡がりもほとんど起らぬから, 連続の条件から流れの速度は流れの方向に沿っても一定と考えて差支えなく, オリフィスでの流出速度 u_0 に等しいと考えられる。すなわち

$$u(r, x) = u_0 \quad (24)$$

ただし u_0 は(10)式で与えられる。

また溶湯の初期濃度は c_0 , 真空雰囲気内では表面濃度は雰囲気気平衡濃度に等しいとすると, 境界条件は

$$x=0 : c=c_0 \quad (25)$$

$$r=r_0 : c=c_1 \quad (26)$$

である。ここで

$$t = \frac{x}{u_0} \quad (27)$$

とおくと, t は溶湯が x の距離を通過する時間である。

(23)式は(24)式を考慮すると固体流の定常拡散を表わすが, (23)式に(27)式を入れると円柱の非定常拡散と同じことになる。すなわち(23)式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (28)$$

となる。境界条件(25), (26)式は

$$t=0 : c=c_0 \quad (29)$$

$$r=0 : c=c_1 \quad (30)$$

となる。(23)式を(24), (25), (26)式の条件下で解くと濃度分布 $c(r, x)$ は

$$c(r, x) = c_1 + 2(c_0 - c_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(r \frac{\beta_n}{r_0}\right)}{\beta_n J_1(\beta_n)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D x}{r_0^2 u_0}\right) \quad (31)$$

従ってオリフィスから x の距離にある部分の平均濃度 c_m は

$$\begin{aligned} c_m(r_0, x) &= \frac{1}{\pi r_0^2} \int_0^{r_0} c(r, x) 2\pi r dr \\ &= c_1 + 4(c_0 - c_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D x}{r_0^2 u_0}\right) \end{aligned} \quad (32)$$

ただし β_n は0次のベッセル関数 $J_0(x)=0$ の n 番目の根である。($\beta_1=2,465$, $\beta_2=5,520$, $\beta_3=8,654$, ...))

(b) 乱流の場合

レイノルズ数が大きくなって乱流が生じてくると, x 軸に垂直方向にも速度成分 v が生じ, 定常状態では濃度に関しつぎの式が成り立つ。

$$\begin{aligned} u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial r} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \\ &\quad + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(-\overline{v'c'})) + \frac{\partial}{\partial x} (-\overline{u'c'}) \end{aligned} \quad (33)$$

ただし $'$ は拡散方向への変動分を示し, $-$ は時間平均を示す。

③式左辺第1項は軸流速度 u により運ばれる水素量であり、第2項は半径方向速度 v により運ばれる水素量である。右辺第1項は濃度勾配に基いて半径方向に拡散する水素量であり、第2項は同じく軸方向の拡散量である。右辺第3項は半径方向の速度変動分 v' により運ばれる水素量の時間的平均値を表わしており、左辺第2項の時間的な変動分に相当するものである。第4項は軸流方向の速度変動分 u' に基く量である。これら速度変動分に基く乱流拡散量は Prandtl や Karman の考えに従って濃度勾配に比例すると考え、その比例定数を乱流拡散係数(eddy diffusivity) E とすると

$$\overline{u'c'} = -E_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (34)$$

$$\overline{v'c'} = -E_r \frac{\partial c}{\partial r} \quad (35)$$

オリフィスから流出させた場合、 v は u に比べて極めて小さいため左辺第2項は第1項に比して無視することができる。また軸流方向の拡散は半径方向の拡散に比して小さいから無視すると、③式はつぎの式となる。

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r(D+E) \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (36)$$

軸流速度 u は半径方向についてほぼ一定と見做され、乱流拡散係数も x にも r にも依存しないと考えると、③式は層流の場合の②式において拡散係数 D の代りに通常の拡散係数 D と乱流拡散係数 E の和 ($D+E$) を置いたものに等しい。すなわち乱流の場合には原子拡散係数の外に乱流拡散係数を加えて考えればよい。後で示すように乱流拡散係数は原子拡散係数の数十倍から数百倍になるので、実際には乱流拡散係数のみを考えればよい。

従って乱流の場合の平均濃度 $c_m(r_0, L)$ は境界条件が②5、②6式の場合つぎの通りである。

$$c_m(r_0, L) = c_1 + 4(c_0 - c_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 EL}{r_0^2 \cdot u}\right) \quad (37)$$

溶湯が L の距離を動く時間はつぎの式で決まる。

$$t = \frac{L}{u} = \frac{L}{u_0} \quad (38)$$

③7および③3式よりオリフィス径と容器の大きさあるいは飛行時間が与えられた場合、乱流拡散係数の値を知れば平均濃度 c_m 従って脱ガス率が得られる。なおオリフィスでの溶湯の流出速度 u_0 は⑩式で示されている。

(c) 乱流拡散係数

流体の流れの状態はレイノルズ数 Re で決まる。オリフィスから真空中に流出する自由噴流はどの位のレイノルズ数で乱流になるかは明らかではないが、高速液流に関する報告⁷⁾ からしてレイノルズ数が $10^4 \sim 10^5$ のあたりで乱流になるものと思われる。乱流の場合の拡散係数 E の値は理論的には直接求め難いが、つぎのような考え方で推定することができる。すなわち動粘性係数 ν と原子拡散係数 D との

比であるシュミット数 (ν/D) が1と極めて大きく違う限り、境界条件が同じならば乱流域に関しては速度場と濃度場は相似の分布を示し、かつ乱流動粘性係数 ε と乱流拡散係数 E についてはつぎの式が成り立つと考えられる。

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{E}{D} \quad (39)$$

上記のことは熱伝達においてプラントル数が1に近いとき速度場と温度場が相似であるというレイノルズのアナロジーに基くものであるが、アルミニウム溶湯の場合シュミット数(無次元)は

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{1.26 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}}{5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}} = 2.52 \quad (40)$$

であるから③9式が十分成立する。従って乱流動粘性係数 ε がわかれば E が得られる。

液体金属の真空中の噴流に対する ε のデータはないので、滑かな管内の乱流に関する Reichardt の結果⁹⁾ を利用すると、流れの中心では

$$\varepsilon = 0.063 u^* r_0 \quad (41)$$

であるという。 u^* は速度の次元を持つ量で

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \quad (42)$$

で与えられる。 τ_0 は流体表面での半径方向速度勾配に基づく剪断応力である。 τ_0 は表面境界層内の速度分布が表面からの距離の1/2乗に比例するとするとつぎのように表わせる⁹⁾。

$$\tau_0 = 0.0232 \rho u_0^2 \cdot \left(\frac{\nu}{u_0 r_0} \right)^{1/4} \quad (43)$$

④3式より

$$u^* = 0.152 \left(\frac{\nu}{u_0 r_0} \right)^{1/8} u_0 = 0.166 Re^{-1/8} u_0 \quad (44)$$

が得られ、これを④1式に代入すると

$$\varepsilon = 0.00522 \times Re^{-1/8} u_0 d_0 \quad (45)$$

となる。さらに動粘性係数との比をとると

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = 0.00522 \times \frac{Re}{Re^{1/8}} \quad (46)$$

が得られる。従って③9と④6式からレイノルズ数が与えられれば乱流拡散係数は原子拡散係数の何倍であるかがわかる。

$Re^{1/8}$ は Re が $10^4 \sim 10^5$ の範囲ではそれ程変らないから ε/ν あるいは E/D はレイノルズ数にほぼ比例することがわかる。 $Re=10^5$ の場合には $\varepsilon/\nu=125$ が得られる。この大きさは各種のデータから見て妥当な値である。

(d) 遷移流での拡散係数

④6式は十分に発達した乱流状態における乱流動粘性係数と通常の動粘性係数の比率を与えるもので、レイノルズ数が 10^4 台で流れが層流から乱流への遷移状態にあるときには必ずしも適当ではない。

遷移状態での拡散係数の数式化は色々の説が可能であるが、ここでは簡便のため原子拡散係数 D と乱流拡散係数 E との相乗平均を用いる。このように考えてもオーダー的

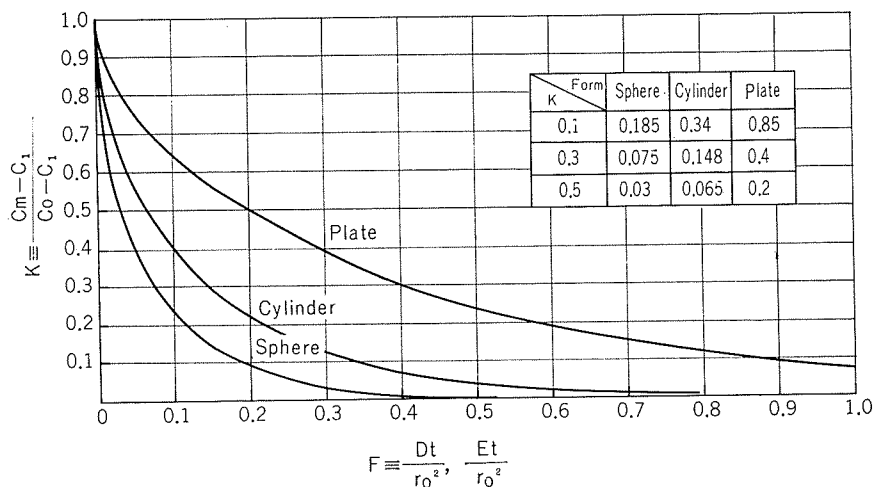


Fig. 1 Variation of mean concentration with degassing variable $F \equiv Dt/r_0^2$ or Et/r_0^2

に大きな誤まりを犯す恐れはない。よって遷移拡散係数を E' とすると

$$E' = \sqrt{D \cdot E} \quad (47)$$

で表わすことができる。

3.3 脱ガス変数と脱ガス率

溶湯形状が球あるいは円柱状のときの平均濃度を示す(8), (32)および(37)式は(27)あるいは(38)式を考慮すると、いずれも Dt/r_0^2 または Et/r_0^2 を単一変数とする指数関数で表わされる。 Dt/r_0^2 あるいは Et/r_0^2 は熱伝導の場合のフォーリエ数に相当する無次元数で、ここでは脱ガス変数として脱ガスの目安にすることができる。

Fig. 1 に溶湯の形状が球、円柱あるいは平板の場合の脱ガス変数 Dt/r_0^2 あるいは Et/r_0^2 と平均水素濃度 c_m の関係を示す。ただし縦軸は溶湯表面の平衡水素濃度 c_1 を基準にした初期濃度 $c_0 - c_1$ で正規化した値 K で示している。従って K と脱ガス率 G との関係はつぎの通りである。

$$G = 1 - \frac{c_m}{c_0} = (1 - K) \left(1 - \frac{c_1}{c_0} \right) \quad (48)$$

$$K = \frac{c_m - c_1}{c_0 - c_1} \quad (49)$$

Fig. 1 と溶湯の速度式(10)あるいは(22)式、さらに飛行時間式(12)または(27)式を用いて所定の脱ガス率を得るための飛行距離と溶湯の大きさを各形状の場合に対して求めることができる。

例えば溶湯が球状であれば平均濃度が初期濃度の10%以下になるためには脱ガス変数はFig. 1 からつぎの条件を満たすればよい。

$$Dt/r_0^2 \geq F_{(K=0.1)} = 0.185 \quad (50)$$

また溶湯が柱状で遷移流の場合は

$$Et/r_0^2 \geq F_{(K=0.1)} = 0.335 \quad (51)$$

さらに溶湯が柱状で乱流をなす場合は

$$Et/r_0^2 \geq F_{(K=0.1)} = 0.335 \quad (52)$$

を満足しなければならない。

例として 700°C の溶湯をメタル・ヘッド $h = 150\text{mm}$ 、真空度 1mmHg、飛行距離 1m の条件で真空処理する場合、所定の脱ガス率を満足するための溶湯の大きさを求める。ただしアルミニウム溶湯中の水素の原子拡散係数は Ransley らによると¹⁰⁾

$$D = 1.2 \times 10^5 \exp \left(-\frac{33,500}{RT} \right) \quad (53)$$

で与えられるから、700°Cの値として

$$D = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (54)$$

を採用する。

また真空タンク中の水素分圧は通常殆んどゼロに等しいから、

$$c_1 = 0 \quad (55)$$

と考えて差支えない。

(a) アルゴンガス注入の場合

溶湯の鉛直方向の飛散速度はガス膨張の影響を受けない⁵⁾ とすると、溶湯初速度 u_0 は(10)式から $u_0 = 9.5\text{m/s}$ が得られる。よって鉛直方向に 1m の飛行時間は(12)または(13)式より $t = 0.1\text{s}$ になる。従って脱ガス率 90% にするためには(50)式より

$$r_0 \leq \sqrt{\frac{D \cdot t}{0.185}} = 0.52 \text{ mm}$$

すなわち直径 1mmφ 以下の球にする必要がある。アルゴン注入でこの程度の流滴にすることは可能である。

(b) アルゴンガス吹付けの場合

溶湯を噴霧化した場合の飛散速度はガス流速に等しいとして(22)式より $u_0 = 762\text{m/s}$ とすると飛行時間は $t = 1.3 \times 10^{-3}\text{sec}$ である。90%脱ガスのためには(50)式より $r_0 \leq 60 \mu$ が得られる。すなわち直径 120 μ 以下の微粒子でなければならない。このためにはガス量を溶湯に比して多量流してやる必要があるが真空度の低下を来すため好ましくない。

(c) 柱状層流の場合

溶湯の流速は(10)式から $u_0 = 9.5\text{m/s}$ が得られる。脱ガス時間は $t = 0.1\text{s}$ になるから、脱ガス率90%のためには

$$r_0 \leq \sqrt{\frac{D \cdot t}{0.335}} = 0.4 \text{ mm}$$

となる。すなわち 0.8mmφ 以下のオリフィスから流出させてやる必要がある。このときのレイノルズ数はアルミニウム溶湯の動粘性係数を

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{2.9 \times 10^{-2}}{2.3} = 1.26 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

とすると、

$$Re = \frac{u_0 d}{\nu} = \frac{950 \times 0.08}{1.2 \times 10^{-2}} = 6 \times 10^3$$

となり、確かに層流として流れるであろうが、0.8φ のオリフィスは工作上からも、エロージョンの点からも問題がある。

(d) 柱状遷移流の場合

この場合も流速は(10)式から $u_0 = 9.5 \text{ m/s}$ となるから、 $t = 0.1 \text{ s}$ となり、脱ガス率90%のためには(51), (47), (46), (39)式より

$$r_0^2 \leq \frac{E' \cdot t}{0.335} = \frac{D \cdot t}{0.335} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} = 0.216 t \cdot D \cdot \sqrt{\frac{Re}{Re^{\frac{1}{8}}}}$$

Re は r_0 の関数だから、上式を r_0 に関して解くと

$$r_0^3 \leq \frac{0.216^2 \cdot t^2 \cdot D^2}{Re^{\frac{1}{8}}} \cdot \frac{2 \cdot u_0}{\nu} = 556 \times 10^{-6}$$

よって $r_0 = 0.82 \text{ mm}$ 、すなわちオリフィス径として 1.64 mmφ 以下の必要がある。このときのレイノルズ数は $Re = 1.24 \times 10^4$ である。

乱流の程度を E'/D で表わすと

$$\frac{E'}{D} = \sqrt{0.00522 \frac{Re}{Re^{\frac{1}{8}}}} = 4.46$$

である。

(e) 柱状乱流の場合

この場合も $u_0 = 9.5 \text{ m/s}$ 、 $t = 0.1 \text{ s}$ であるから、脱ガス率90%のためには(52), (46), (39)式を用いて

$$\begin{aligned} r_0^2 &= \frac{E \cdot t}{0.335} = \frac{D \cdot t}{0.335} \cdot \frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{0.00522}{0.335} \cdot \frac{D \cdot t \cdot Re}{Re^{\frac{1}{8}}} \\ &= \frac{0.00522}{0.335} \cdot \frac{Dt}{Re^{\frac{1}{8}}} \cdot \frac{u_0 2r_0}{\nu} \end{aligned}$$

となり、 $r_0 \leq 2.8 \text{ mm}$ が得られる。すなわちオリフィス径は 5.6mmφ 以下の必要がある。このときのレイノルズ数は $Re = 4.15 \times 10^4$ である。従って乱流率は

$$\frac{E}{D} = 0.00522 \frac{Re}{Re^{\frac{1}{8}}} = 57.2$$

である。以上の結果からオリフィス径が 5.6mmφ 以上のときは乱流率は大きくなっても脱ガス率が90%に達することはない。

以上(a), (b), (c), (d), (e)の結果を総合すると、1m の距離で90%の脱ガスを行うには工業的には(a)または(e)のアルゴンガス注入により溶湯を 1mmφ 以下の液滴に飛散させる方法か、5mmφ 程度のオリフィスより流れを乱流状態にして脱ガスさせる方法が適していると思われる。しかし

処理能力の点を考えると、オリフィス径を1インチ程度に大きくし、比表面積減少による脱ガス率の低下をアルゴンガス注入法の併用で補うのが工業的には適当かと思われる。

4. 実 験

小型真空装置による脱ガス実験を行い、理論計算との対比を試みた。使用した実験装置は Fig. 2 に示す通りで、内径 150mmφ、長さ 500mm の真空容器で、溶湯の流出状態を知るための観察窓がついている。溶湯としては純度 99.5% の工業用純アルミニウムを用いたが、予め水素ガスの吹込みを行って溶湯中の水素量を飽和させてから真空処理を行った。

溶湯流出型式としてはアルゴンガス注入による溶湯の液滴化、アルゴンガス気流による溶湯の微粒子化、さらにオリフィスから鉛直下方に流出させるの3種類につき検討した。オリフィスの径は 1.6, 3.0, 5.0, 10, 15, 19, 25 mm の7種類変化させて、実験を行った。

真空度は溶湯をオリフィスから流出させた場合は 0.4 mmHg を保ったが、アルゴンガスを添加した場合はガス流量によっては圧力が 60 mmHg まで低下した。

真空処理した溶湯は直ちに凝固させ、10φ×40l の試料を切り出し、真空溶融抽出法にて水素分析を行った。

テストの結果を計算値と対比させて Table 1 に示す。

実験値のバラッキが大きいため計算値との対比は十分ではないが、オリフィス径の小さい遷移領域についても、オリフィス径の大きい乱流領域についても、計算値は実験値

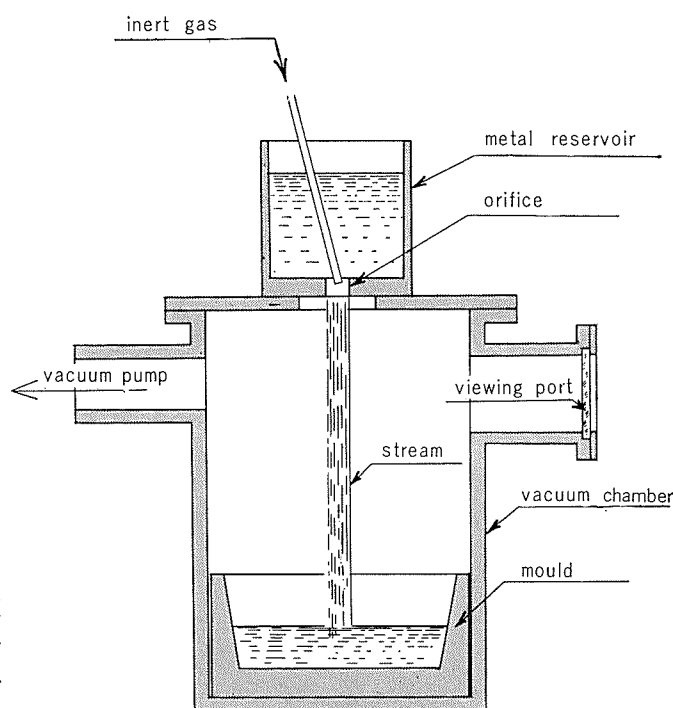


Fig. 2 Cross-section of pilot degasser.

Table 1 Comparison of theoretical calculations with experimental results. (Flight distance=500mm)

Conditions		Theoretical Calculations				Experimental results		
Type of metal flow	Diameter of orifice (mm)	Reynolds No. ($\times 10^4$)	Turbulent ratio for diffusion E/D	Fourier No. for degassing F	Degassing rate G (%)	Before (m/100g)	After (m/100g)	Degassing rate G (%)
Stream	1.6	1.22	4.4	0.174	74	0.56 0.64	0.37 0.19	34 70
"	3.0	2.28	5.8	0.064	50	0.52 0.53	0.30 0.13	42.3 75.5
"	5.0	3.8	54.2	0.217	80	0.63 0.45	0.35 0.15	44.4 66.7
"	10.0	7.6	98.0	0.10	59	0.32 0.33	0.25 0.14	18.9 51.4
"	15.0	11.4	139.0	0.0618	49	0.45 0.36	0.13 0.14	71.2 61.0
"	19.0	14.4	165.0	0.0475	43	0.33 0.40	0.20 0.18	39.4 55.0
"	25.0	19.0	217.0	0.0347	38	0.22 0.32	0.13 0.12	40.8 62.5
Spray	3.0 Ar injection ~1l/min.	$d_0=1.0\text{mm}$ (assumed)	1.0	0.1	76	0.47 0.53	0.23 0.33	51.0 38.0
"	3.0 Ar blowing 10l/min.	$d_0=0.2\text{mm}$ (assumed)	1.0	0.03	50	0.49 0.56	0.25 0.30	49.0 47.0

と大きな相違はない。このことは乱流域における乱流拡散係数の算出式として(39)および(40)式が妥当なことで、遷移領域での拡散係数を(47)式の如く相乗平均を用いることができることを意味する。

しかしながらさらに詳細に検討すると、計算値ではオリフィス径の大きくなるに従い、乱流率の増加以上に表面積/体積比率効果が大きく利いて脱ガス率がはっきり減るが、実験値ではこの減少傾向が必ずしも明瞭でない。この理由として考えられるのは溶湯の不安定破壊である。すなわち棚沢ら⁷⁾の液体微粒化の研究によるとレイノルズ数の増加に伴い柱状の流れに不安定が生じ、逐には溶湯の分散も生ずるという。その結果、乱流拡散係数の増加、更には溶湯表面積の増加により脱ガス率が上昇したとの推論も可能であるが、流れの分散の事実は確認していない。

ガス添加の場合についてガス吹込の場合は粒子サイズとして実測値の平均として $d_0=0.2\text{mm}$ を用いた計算値は実験値と合っているが、やはり微粒子の割には飛行時間が短いため高い脱ガス率は望めない。ガス吹込の場合は柱状流に比べて表面積が大きく、かつ飛行時間は殆んど変らないと考えられることから、高い脱ガス率が期待されたが、実験値は計算値よりかなり低い。この理由としては計算に用いた平均粒径が小さ過ぎたとも考えられるが、前述の鉛直方向の液滴速度がガス膨張の影響を受けないとしたことに問題があるのではないかと考えられる。すなわち実際には液滴は軸流方向にも或る程度加速され、そのため飛行時間が短縮して脱ガス率の低下を来したものと考えられる。

5. 結 言

アルミニウム溶湯の真空脱ガスについて理論的並びに実

験的検討を行い、つぎの結果が得られた。

(1) 脱ガス率は溶湯が液滴の場合も柱状流の場合も流体拡散理論に基いて定量的に算出可能で、かくして得られた値は実験値とほぼ対応する。

(2) 溶湯が柱状流出の場合、オリフィス径に従って流れが乱流状態になるが、この時の脱ガス率の計算に必要な乱流拡散係数はレイノルズ数と原子拡散係数とで表わすことができる。ただしオリフィス径の大きい場合脱ガス率の点で実験値との差が大きくなるので、乱流拡散係数の算定に改良の余地がある。

(3) ガス添加の場合についても溶湯粒子の大きさと粒子速度の算定には更に検討の必要がある。

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会特殊鋼部会編：鋼の真空溶解および真空脱ガスの進歩 (昭44年)
- 2) O. J. Gjosteen, A. Aarflot, T. Terum: TMS Selection Paper No. A71-39, Met. Soc. AIME
- 3) S. J. Hellier, G. H. J. Bennett: J. Vac. Sci. Techn., 7(1970) S154.
- 4) C. E. Ransley, H. Neufeld: J. Inst. Met., 74 (1948) 599
- 5) R. G. Olsson, E. T. Turkdogan: J. Iron & Steel Inst., Jan (1973) 1
- 6) 抜山四郎, 棚沢泰: 日本機械学会論文集, 5-18 (1939) 136
- 7) 棚沢泰, 豊田章一郎: 日本機械学会論文集, 20-92 (1954) 306
- 8) B. J. Brinkworth, P. C. Smith: Chem. Eng. Sci., 28(1973) 1847.
- 9) 一色尚文: 伝熱工学 p.76 東北出版 (昭和43年)
- 10) C. E. Ransley, D. E. J. Talbot: Z. Metallkde., 46 (1955) 328.

アルミニウム合金の間接押出

横 田 博 文
林 洋 正

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金の間接押出

横田 博文* 林 洋正*

The Indirect Extrusion of Aluminum Alloy

by Hirobumi Yokota, Hiromasa Hayashi

The indirect extrusion method was discovered about 100 years ago and it is known that it has a number of advantages over the direct extrusion. But it has not been established yet commercially because of the difficulty of the die-handling, the limitation of the hollow stem inner diameter, and the imperfections of the extruded material surface. However, in the last few years not a few extruders have installed the indirect extrusion press to research the capability of the operation for commercial use and we hear some of them have been successful in their industrial operation.

On the basis of the data from our research using the 300M.T. indirect press, we installed a 3000 M.T. indirect extrusion press from Japan Steel Works, Ltd. in July, 1973. Since September we have maintained full-operation in extruding Rod, Bar, and Shapes of hard alloy, making a great use of its advantages.

In this paper we describe its advantages and disadvantages, based on the results of our research; the low extruding force, the high extruding speed, the long billet, the uniformity of the metal flow, the uniformity of the structure and the close tolerances along the longitudinal direction, the limitation of the C.C.D. because of the inner diameter of the hollow stem, and the prevention of the imperfections on the extruded material surface. In addition, we show the clad bar extrusion as one of the applications of this method.

1. はじめに

間接押出は原理としてはすでに100年程前に明らかにされており、直接押出にくらべて種々の利点があることがおおむね判明している。しかしながら、押出工具取り扱い方法、あるいはホローステム内径の制限により押出製品の最大外接径があまり大きくとれない等の欠点があり、量産設備としての開発が著しく遅れていた。

しかしここ数年来、日本および米国のアルミメーカーで各種の間接押出機が導入研究され、工業的な量産設備としての成功例がいくつか報告されている^{1), 2), 3)}。

当社に於ても1971年より300t間接押出機での種々の実験を基礎にして、1973年7月に3000t間接押出機を日本製鋼所^(株)より導入し、同年9月より生産設備として完全なフル稼動に入り、その長所を充分に発揮して順調な稼動が続けている。

この機会に間接押出の諸特性を明らかにすると共に、当社の押出機も含めた間接押出の設備および特許の紹介を行ない、今後の間接押出の発展の一助としたい。

2. 間接押出の諸特性

2.1 原理

直接押出では押出中ダイ、コンテナを固定しディスクを介してステムにてビレットを押し出すのに対して、間接押出では、先端にダイを装填したホローステムを固定し、コンテナをビレットと共に移動させ押出を行なう。構造原理の比較図をFig.1に示す。すなわち、間接押出ではビレットとコンテナ間に相対速度が生じないことになる。従って、直接押出では大きな欠点となっている摩擦損失およびメタルフローの変動をなくすることができる。

2.2 押出力の比較

間接押出では、直接押出に比べてコンテナとビレット間の相対速度による摩擦損失がない為、同一押出条件にて最高押出圧力は30~50%程度低くなる。Fig.2に押出圧力とストローク線図の比較を示しTable 1にその際の押出条件を示す。

間接押出の押出条件については直接押出に比べて種々の相違があることがわかった。第一にメタルフローの均一性すなわち変形域の均一さからくる変形発熱量が直接押出のそれと全く異なること、第二にビレットコンテナが長くな

*技術部

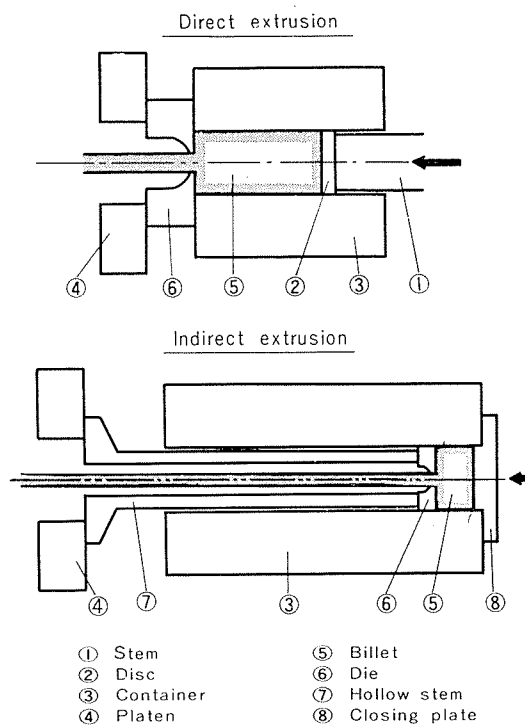


Fig. 1 Principle of direct and indirect extrusion.

直接押出および間接押出の原理

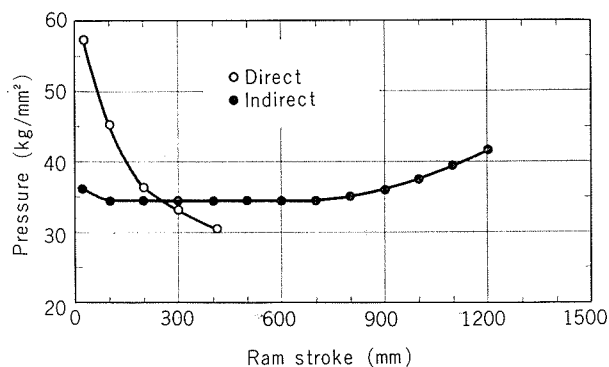


Fig. 2 Pressure curves for the extrusion by direct and indirect method.

直接押出および間接押出の圧力ストローク曲線

Table 1 Extrusion condition in Fig. 2.

Fig. 2 の押出条件

	Direct	Indirect
Alloy	2017	2017
Billet Diameter (inch ϕ)	8	9
Billet Length (mm)	490	1300
Extruded Size (mm ϕ)	47	50
Extrusion Ratio	20	22
Billet Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	460	460
Container Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	400	400
Extrusion Speed (m/min)	3	3
Butt Length (mm)	50	50

る為、押出時間が長くなりその間の押出温度条件の維持が困難なこと、第三にビレット表面あるいはコンテナ壁についたアルミカスが製品表面に流れ込みやすいこと等が直接押出にはみられなかった新たな現象であり、間接押出を利用するにあたっては、これらの点について充分な考慮を払った条件を設定することが必要である。

2.3 押出速度の比較

間接押出では、直接押出に比べて押出速度すなわち熱間割れ限界許容速度が高くとれる。一例を Table 2 に示すが、この原因としては、摩擦熱がないことおよび変形加工熱が直接押出のそれに比べて押出中一定であることから、押出中のビレット温度上昇が少ないことが考えられる。他の合金についても同様な傾向を示しており、直接押出に比べて、比較的高い押出速度が得られている。

Table 2 Comparison of maximum extrusion speed between direct and indirect extrusion.

直接押出と間接押出の最高押出速度の比較

	Direct	Indirect
Alloy	2017	2017
Billet Diameter (inch ϕ)	8	9
Billet Length (mm)	490	1300
Extruded Size (mm ϕ)	47	50
Extrusion Ratio	20	22
Billet Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	420	380
Container Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	400	350
Maximum Extrusion Speed (m/min)	3.5	10

2.4 最大ビレット長さ

直接押出ではコンテナとビレット間の摩擦損失の為に、ビレット長さは径長比1:3~4が実用上の限界である。これに対して間接押出ではホローステム限界長さまで使用可能である。ホローステムにかかる力としては、長手方向の軸圧縮応力および座屈応力、ステム製作精度と取付の偏心からくる曲げ応力等がある。さらに、ホローステム最大長さを決定するには長手方向の温度勾配が存在することも考慮する必要がある、それらを総合的に検討した結果、実用上の径長比は1:6~7程度となる。現在これ以上の径長比のホローステムの実績は存在しないと思われる。

2.5 メタルフロー

Fig. 3に半割りビレット使用したメタルフローの直接押出と間接押出の比較を示す。直接押出では、ビレットがコンテナ内を移動して押し出される為に大きく格子線が歪んでいるのに対し、間接押出では、ダイ近傍の変形領域に歪みがあるのみで残りの部分には歪みはない。すなわち間接押出では押出頭部から尾部にわたって押し出されるメタルの挙動が同じであることがわかる。

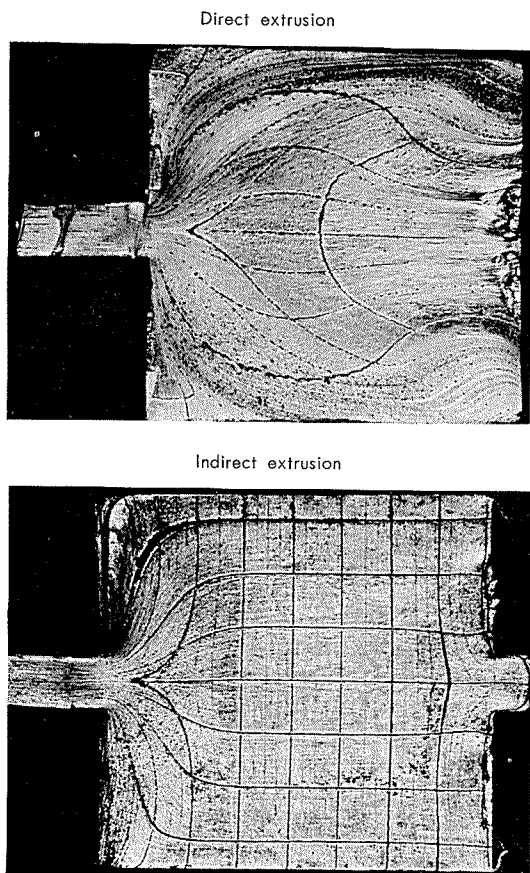


Fig. 3 Metal flow pattern in direct and indirect extrusion.

直接押出と間接押出のメタルフローの比較

2.6 押出材の組織

2.6.1 グレングロス（結晶粒粗大化）

直接押出で熱処理合金を押し出した場合、押出材後半においてグレングロスの発生が多くなり、きわめてロスが多いことが知られている。これに対して間接押出では、押出全長にわたってグレングロスの少くて均一な材料を押し出すことが可能である^{4),5)}。Fig. 4 にグレングロスの発生状況を示す。押出材最端頭部には表層部分にもグレングロスの発生はなく、中央部および最端尾部では表層より約 1.5 mm 程度の深さで発生している。特に中央部と最端尾部で深さが変化なくまた直接押出の場合に比べて浅いことは、高力材熱処理合金の押出には都合のよい押出方法であることを示している。

Extrusion condition in Fig. 4

Alloy		2017
Billet Diameter	(inch ϕ)	9
Billet Length	(mm)	1300
Extruded Size	(mm ϕ)	60
Extrusion Ratio		15
Billet Temperature	(°C)	380
Container Temperature	(°C)	350
Extruded Speed	(m/min)	10
Butt Length	(mm)	30

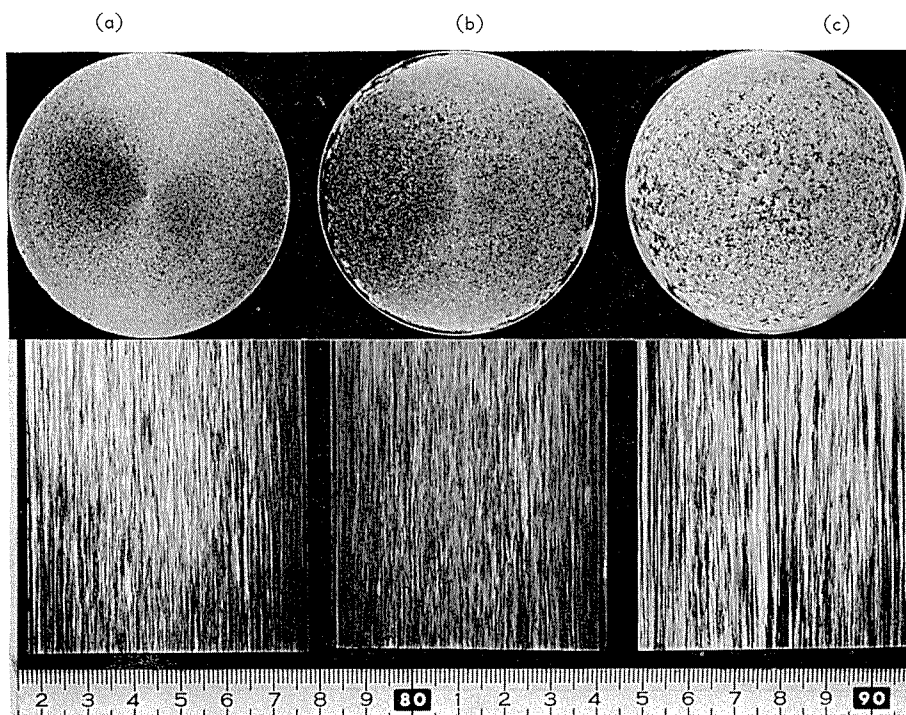


Fig. 4 Etched sections of the top (a), middle (b), and tail (c) of the indirect extruded bar showing grain growth after solution heat-treatment at 500°C for 2.5 hr.

500°C×2.5 hr 溶体化処理後の押出材頭 (a)中(b)尾 (c) の断面マクロ組織

2.6.2 押出材尾部欠陥

直接押出では、押出材尾部に発生する欠陥が製品に混入するのを防ぐ為に、ビレット長さのおよそ10%程度の未押し部を押し残りとして捨てている。一方間接押出ではそのメタルフローから、押出材尾部欠陥が発生するビレット長さが直接押出のそれに比べて短いことが考えられる。

Fig. 5(a) に押し残り長さ30mm, Fig. 5(b) に45mmの場合の押し残り部を半割りにしたマクロ写真を示す。押出条件については Fig. 4 と同じである。両者共に、従来直接押出にみられるような尾部欠陥は発生しておらず、押出材最端尾部も正常な組織のものが得られている。このことから、押し残りとしては30mm程度で充分であり、直接押出のそれに比べて大巾な歩留り向上が可能となる。

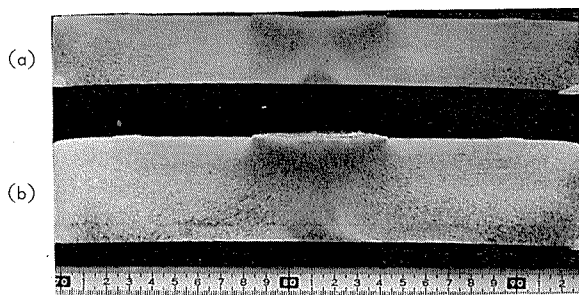


Fig. 5 Etched sections of the butt of which length is 30 mm (a) and 45 mm (b)

押し残りの半割りマクロ組織

2.7 押出材の寸法

間接押出では、直接押出に比べてメタルフローの均一なこと、押出力が比較的一定なこと、ダイスの拘束条件等か

ら、押出全長にわたって長手方向の寸法バラツキが少ない。Fig. 6 に寸法の長手方向に沿った変化の状況および押出条件を示す。型材の寸法公差に関しては間接押出のほうが直接押出に比べて有利であり、間接押出のもつ大きな特性のひとつであることが確認できた。

2.8 最大外接径

間接押出の機構上から押出品がホローステム内を通過する為、製品の最大外接径はこの内径によって制限される (Fig. 1 参照)。10"φ×2500 t 押出機の例をとると、直接押出の最大外接径はおよそ200φに対して間接押出では150φとなる。この欠点を補う方法として、ファイアブロック方式及びホローステムに一層高級な材料を使い最大許容圧縮応力を高くする等がある。前者は Texas Aluminum Co., Inc. で実用化され各国で特許となっている⁶⁾。後者については当社においてマレーシング鋼を使用し安定した生産を行なっている。

2.9 ビレット表面の流れ込み

間接押出ではそのフローの形態から、押出中にビレット表面層部が押出材表面に流れ込みやすいことが考えられる (Fig. 3 参照)。この為ダイとコンテナ間にクリアランスを設け適正量のシェルを残す必要がある^{2), 3), 7)}。Fig. 7 に一例を示す。シェル残しなしの押出材表面はカブリ現象がみられるのに対し、シェル残しした方は同現象はみられない。

このシェルの適正量については、押出対象となる合金、コンテナの径、押出条件、ビレットの表面状況及び偏析層の厚み等によって実験的に決定する必要がある。更に要求の程度によってビレットの外削あるいは毎サイクルコンテナ壁のクリーニングが必要となってくる。

Extrusion condition in Fig. 6

Alloy	6063
Billet Diameter (inch φ)	9
Billet Length (mm)	1300
Extrusion Ratio	292

Billet Temperature (°C)	450
Container Temperature (°C)	400
Extrusion Speed (m/min)	75
Butt Length (mm)	50

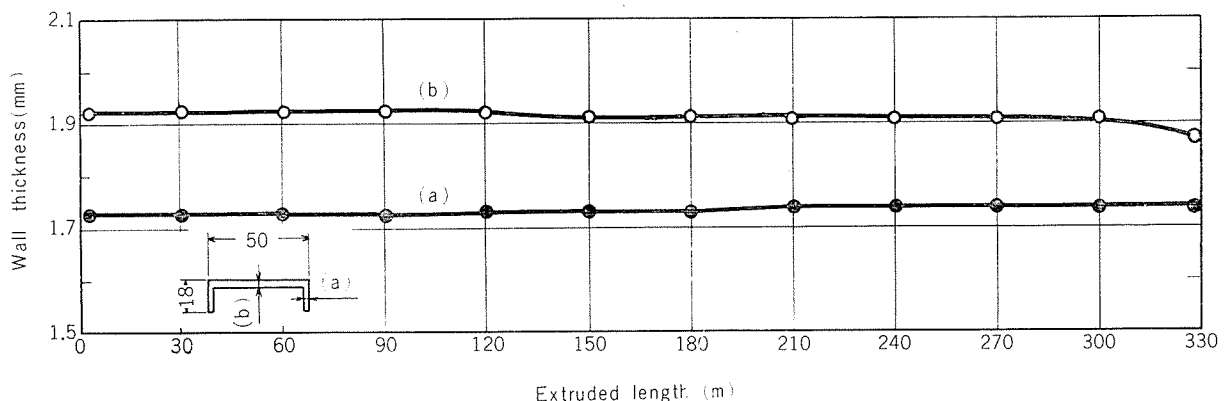


Fig. 6 Wall thickness of extruded shape by indirect method.
間接押出による型材の長手方向の肉厚変化

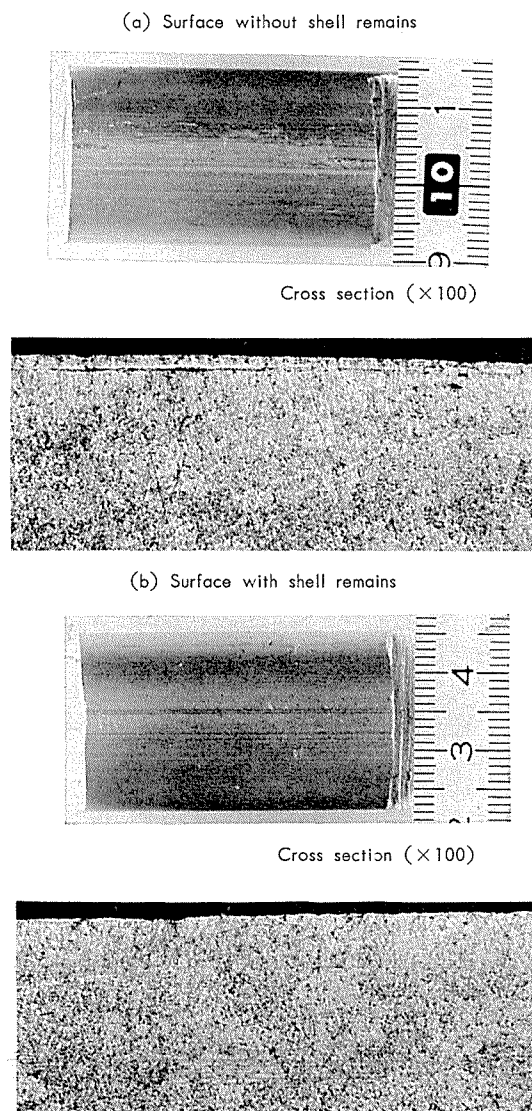


Fig. 7 Influence of clearance between die and container wall.
ダイとコンテナ壁の隙間の押出材表面に与える影響

3. 間接押出のクラッド材への応用

今まで述べたように、間接押出は直接押出に比べて種々の利点や特性を持っている。これらを利用して今までとはちがった押出材の開発が考えられるが、一例としてクラッド材の押し出しについて述べる。

Fig. 8に棒のクラッド材を押し出した場合のクラッド率分布の比較を示す。間接押出では押出頭部尾部のごくわずかな部分を除いてピレットのクラッド率がそのまま製品の

クラッド率に対応しているのに対して、直接押出のそれは、あらかじめピレットにメタルフローの挙動を考慮したテーパがついてあるにもかかわらず、押出材長手方向に沿って大巾に変化している。最近熱交換機用管として72Sと3Sのクラッド管が要求されているが、クラッド率の分布からくる歩留りの点できわめて有効な方法である。

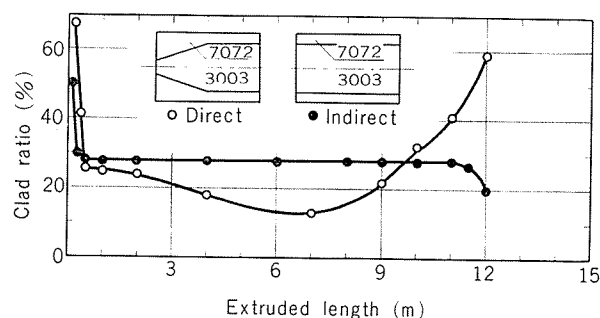


Fig. 8 Clad ratio curve in direct and indirect extrusion.
直接押出及び間接押出のクラッド率変化

4. あとがき

冒頭にも述べたように、ここ数年来間接押出方法が見直され、工業的な量産設備としての研究開発が活発になっている。当社においても昨年7月に実用機としての間接押出機を導入し順調な稼働を続けている。このような背景をもとに、本稿では今まで一般的に述べられている間接押出の諸特性について明かにした。間接押出は直接押出に比べて、本文中に述べたような種々のすぐれた特性を持っている。これらの特性を利用し効率の良い生産を行なうためには、プレス使用者側がそれらについての十分な研究と認識を持つことが必要と思われる。なお設備及び特許の紹介については誌面の都合上次の機会に譲ることとした。

本稿が、関係諸氏にとって今後の研究開発の一助となれば幸甚である。

文 献

- 1) R. Anderson: Light Metal Age, April, (1970), 23.
- 2) W. Ziegler, K. Siegert: Z. Metallkunde, **64** (1973), 224.
- 3) K. F. Ziehm: Light Metal Age, December, (1970), 6.
- 4) A. Biswas, F. J. Zilges: Aluminium, **49** (1973), 296.
- 5) A. Biswas, F. J. Zilges: Aluminium, **49** (1973), 352.
- 6) A. W. Mann: Deutsches Patentamt, **2156871**, 1972-6-22.
- 7) E. Petsch: Z. Metallkunde, **50** (1959), 629.

アルミニウムおよびアルミニウム合金中の 酸素分析方法(その2)

加 藤 栄
今 井 正 也

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

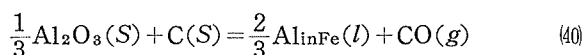
アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素分析方法

(その 2)*

加 藤 栄** 今 井 正 也**

3.1.4 酸化アルミニウムの炭素還元反応機構の速度論

Birks ら⁶⁵⁾は、さきにのべた Sloman ら⁶⁴⁾によって断定された真空融解法による酸化アルミニウムの炭素還元反応(式40)の詳細な機構および律速段階を速度論的に解明した。



$\Delta G^0_T = 89767 - 43.96T (1500 \sim 2200^\circ\text{K})$ (cal/mole of oxide)

図15は、定容測圧法による真空融解ガス分析装置を用い、分析温度 $1700 \pm 20^\circ\text{C}$ でアルミニウムキルド鋼試料 2.5g の酸素分析を行なって記録された抽出ガス量対時間の関係線である。図中沸騰段階は炭素飽和鉄浴中への試料の溶解後に始まり、そしてこの段階における発生ガス量は全抽出一酸化炭素量の約80%に達したという。

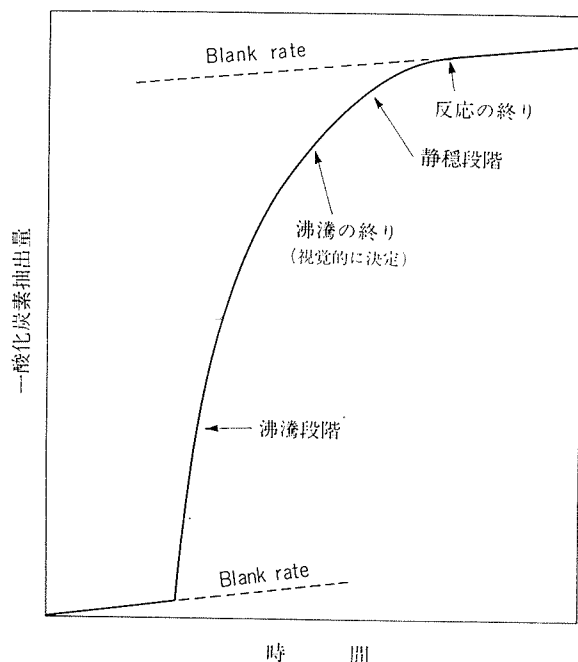


図15 炭素飽和鉄浴による酸化物の還元反応過程⁶⁵⁾

Birks ら⁶⁵⁾は式(40)に含まれる過程を、図16のように、5段階の反応よりなるものと考えた：

- (1) 黒鉛るつば壁から黒鉛の鉄浴中への溶解
- (2) 酸化アルミニウムの鉄浴中への溶解
- (3) 溶解した酸素と炭素がそれぞれ溶解位置(浴中)から反応位置(浴表面)へ拡散
- (4) 一酸化炭素分子を生成し鉄浴表面に吸着される反応
- (5) 吸着した一酸化炭素分子の真空中への脱着あるいは蒸発(沸騰段階では溶鉄/気泡界面および静穏段階では溶鉄/真空界面において)。

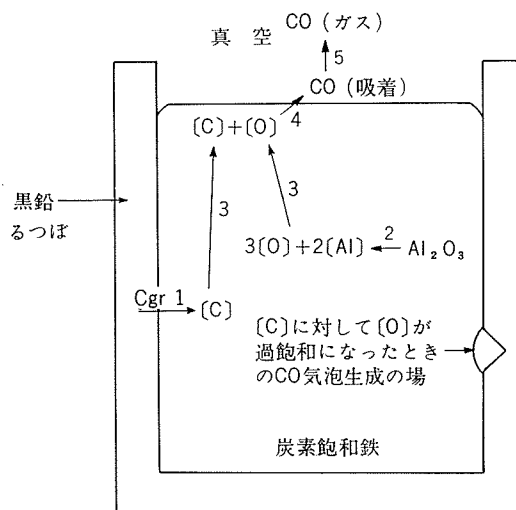


図16 1700°C における炭素飽和鉄浴による酸化物の還元反応機構⁶⁵⁾：

[]は溶鉄中溶液状態にあることを示す。

沸騰段階の反応速度は、一酸化炭素気泡の生成速度と気泡が浴中から浮上するときに起る反応に依存する。それゆえ、この段階の速度論についての予測は事実上不可能であるとした。しかし、静穏段階については次のように推論した：

第1段階；炭素の溶解については全段階を律速するために平衡に達していなければならない。それゆえ、炭素の溶解の driving force は一定となり、一定の反応速度が期待される。しかし観察されない。第3段階；溶鉄中炭素の拡散は非常に速い。しかし、酸素は拡散係数は非常に大きい濃度が低いために、溶鉄/真空界面における境界層を通しての酸素拡散が律速段階となり得る可能性がある。第

* (その 1) は本誌, 14(1973), 253.

**研究部

4 段階; 一酸化炭素生成反応は非常に速い, それゆえ近似的に一定の反応速度が期待される。しかし観察されない。第5段階; 浴表面から真空中への一酸化炭素分子の蒸発あるいは脱着が律速段階であるためには, Herz 式: $j = \alpha (P_{co} - P'_{co}) / (2\pi MRT)^{1/2}$, j は蒸発速度 ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), α は蒸発係数, P_{co} は浴と平衡にある一酸化炭素の分圧 ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$), P'_{co} は装置内雰囲気中の一酸化炭素の分圧 ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$), M は一酸化炭素の分子量 ($\text{g} \cdot \text{mole}^{-1}$), R はガス定数 ($\text{ergs} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), T は絶対温度 ($^\circ\text{K}$), の蒸発係数 α は ~ 1 でなければならない。実験による抽出速度約 $10^{-2} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ から $\alpha \sim 10^{-6}$ に評価されるので, この段階が律速であるとは考えられない。

しかし, 実験的に測定した試料が浴中に溶解して沸騰が終了してから反応が終了するまでの抽出速度が, 次の理論と一致した。この結果から第2段階が律速段階であることを明らかにした。

すなわち, 鉄浴中酸化アルミニウムの溶解速度はその全表面積に比例するものと仮定する:

$$\frac{dM}{dt} = -kA \quad (41)$$

ここに, M は酸化アルミニウムの全存在量 (mole), A はその表面積および k は比例定数である。

酸化アルミニウムを一樣な球形状と考えてその数を n , 密度を ρ とすると, 式(41) は次のように書き表わされる:

$$\frac{dM}{dt} = -k \left(\frac{36\pi n}{\rho^2} \right)^{1/3} M^{2/3} \quad (42)$$

また, 式(40)から酸化アルミニウム量 M は, それから発生する一酸化炭素量に比例した量となる。そこで, 各時間に発生した一酸化炭素量を V , そして反応終了時における全一酸化炭素量を V^+ とすると, $M = C(V^+ - V)$, C は定数, となる。かくして, 式(42)は次のように書き改めることができる。

$$\begin{aligned} \frac{d(V^+ - V)}{dt} &= -k \left(\frac{36\pi n}{\rho^2} \right)^{1/3} C^{2/3} (V^+ - V)^{2/3} \\ &= -k' (V^+ - V)^{2/3} \end{aligned} \quad (43)$$

この積分は次のようになる。

$$3(V^+ - V)^{1/3} = k' t + \text{constant} \quad (44)$$

2つの定数は, 次の境界条件を入れて求められる:

(i) $V = 0$, $t = 0$ (沸騰の終了した時点, 静置反応の始まり)

$$\text{constant} = 3V^{+1/3}$$

(ii) $V = V^+$, $t = t^+$ (反応の終了, blank rate の再開)

$$k' = \frac{3V^{+1/3}}{t^+}$$

これより, 式(44)は次のように整理される:

$$1 - \frac{V}{V^+} = \left(1 - \frac{t}{t^+} \right)^3 \quad (45)$$

実験結果は, $\log(1 - V/V^+) \text{ vs. } \log(1 - t/t^+)$ 関係図に

プロットされ, 原点を通る勾配3の理論直線上にみい出された。

Birke らは, この結果から炭素還元反応の全所要時間のほぼ1/2に達している静置反応時間を短縮してガス分析をよりよく遂行するために, この反応時間の間さらに昇温して反応速度を高めるのが有効であると結んでいる。

Vacher ら⁶⁶⁾によれば, $\text{C} + \text{FeO} = \text{Fe} + \text{CO}$ について, $K = P_{co} / [\text{O}]_{\text{Fe}} [\text{C}]_{\text{Fe}}$ であり, $[\text{O}]_{\text{Fe}} [\text{C}]_{\text{Fe}} = K = 2.5 \times 10^{-3}$ (1600°C) 以上でなければ浴中で一酸化炭素を発生したりあるいは沸騰しない。また, 脱炭反応に関して溶鉄中の酸化鉄/鉄界面における一酸化炭素気泡の生成速度を研究した Kaplan ら⁶⁷⁾の演算結果によれば, その界面は一酸化炭素気泡の生成の場とはなり得ない。

3.2 放射化分析法

放射化分析法の研究は, 装置や一般技術の進歩に加えて, 放射化に用いられる核反応の種類により(1) 14MeV 中性子法(2)荷電粒子法(陽子, 重陽子, α 粒子)(3)光核反応法(4)即発放射線法および(5)中性子法に範囲している。これらの研究の動向は Anal. Chem. の総説⁶⁸⁾や分析化学の進歩総説⁶⁹⁾からおおよそ知ることができる。

とりわけ, 金属中の酸素分析に関しては, Coleman ら⁷⁰⁾⁷¹⁾ 従来と異なった原理にもとづくいわゆる 14 MeV 速中性子法によってベリリウム⁷⁰⁾やその他金属中の酸素定量⁷¹⁾を行なったのに始まり, (n, p) 反応による放射化分析法が数多く行なわれまた主をなしてきているように思われる。この 14 MeV 速中性子による金属中酸素の放射化分析の進歩に関しては, 藤井⁷²⁾によりくわしく総説されているので参照されたい。その有利さによって, 14MeV 速中性子による金属中の酸素分析方法はすでに確立された方法であるように思われる⁷²⁾⁷³⁾

アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素の放射化分析法に関しても多くの研究がなされている。Albert ら⁷⁴⁾や Vialatte ら⁷⁵⁾⁷⁶⁾は $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ および $^{16}\text{O}(^3\text{He}, n)^{18}\text{Ne}(T_{1/2}=1.8\text{sec}) \xrightarrow{\beta^+} ^{18}\text{F}$ 反応により, そして Vialatte⁷⁶⁾と Deyris ら⁷⁷⁾は $<35 \text{ MeV}$ の α 粒子で $^{16}\text{O}(\alpha, 2n)^{18}\text{Ne} \xrightarrow{\beta^+} ^{18}\text{F}$, $^{16}\text{O}(\alpha, pn)^{18}\text{F}$, $^{16}\text{O}(\alpha, d)^{18}\text{F}$ 反応を起こさせ ^{18}F の β^+ の消滅 γ - γ 同時計数法により, それぞれアルミニウム中の酸素を定量した。Leonhardt⁷⁸⁾は $^6\text{Li}(n, \alpha)t$, $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ 反応によりアルミニウム箔等の表面酸素を定量した。藤井⁷⁹⁾, Espanol ら⁸⁰⁾および Sulzberger⁸¹⁾は 14MeV 速中性子による $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ 反応によりアルミニウムおよびアルミニウム合金中⁷⁹⁾の酸素を定量し, また Takada ら⁸²⁾はアルミニウム電解液中の酸化アルミニウムを定量した。いっぽう 14MeV 速中性子による酸素の放射化分析の感度が藤井⁸³⁾によって論じられ, またその系統的誤差が Vandecasteele ら⁸⁴⁾⁸⁵⁾によって研究された。

3.2.1 放射化分析法のプリンスipl

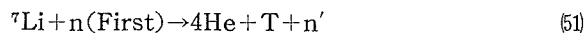
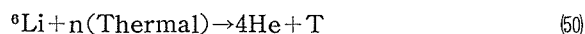
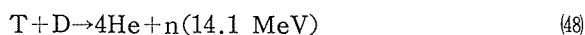
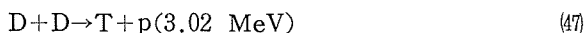
表11 酸素の放射化分析法における主な核反応と核種

ターゲット	存在比 (%)	核反応	断面積 (mb)	生成核種	半減期	壊変型とエネルギー (MeV)	文献
^{11}B	81	(n, p)	3.2	^{11}B	13.75s	$\beta^-11.5$	79)
		(n, α)	25	^8Li	0.87s	β^-13	79)
^{16}O	99.8	(n, p)	35	^{16}N	7.35s	$\beta^-10.3, \gamma 6\sim 7$	79)
		($^3\text{He}, \text{p}$)	—	^{18}F	110 m		75)
		($^3\text{He}, \text{n}$)	—	$^{18}\text{Ne} \rightarrow ^{18}\text{F}$	1.5S $\rightarrow$ 110m		75)
		(t, n)	112	^{18}F	112m	$\beta^+0.65, \gamma 0.51$	78)
^{19}F	100	(n, p)	135	^{19}O	29.4s	$\beta^-2.9, \gamma 0.20$	79)
		(n, α)	140	^{16}N	7.35s	$\beta^-10.3, \gamma 6\sim 7$	79)
		(n, 2n)	61	^{18}F	1.87h	$\beta^+0.65, \text{EC}^* (3\%)$	79)
^{27}Al	100	(n, p)	79	^{27}Mg	9.45m	$\beta^-1.75, \gamma 0.84, 1.02$	79)
		(n, α)	116	^{24}Na	15h	$\beta^-1.39, \gamma 1.37, 2.75$	79)
		(n, 2n)	82	$^{28\text{m}}\text{Al}$	6.7s	$\beta^+3.2$	79)
		($^3\text{He}, 2\alpha$)	—	^{22}Na	2.58y	$\beta^+0.54, \gamma 1.28, \text{EC}^* (11\%)$	75)

*EC: 軌道電子捕獲

放射化分析法は、加速された荷電粒子、中性子あるいは高エネルギーの電磁波などを用いて試料を照射し、試料中に人工放射性同位体を生成させ、その放射能の特性と強度とを実験的に定めることによって試料中の目的元素の定性または定量を行なうものである。

工業的見地から制御核融合炉に利用し得る主な反応は次のようである：⁸⁶⁾



発生するエネルギー E は反応の mass defect より Einstein の式を用いて求められる。式(48)の Td 反応については次のように与えられる：

$$E = (\text{amu}(^3\text{T} + ^2\text{D}) - \text{amu}(^4\text{He} + ^1\text{n}))C^2 = 17.6 \text{ MeV} \quad (52)$$

ここに、amu は原子質量単位および C は光速、である。

いま、アルミニウム試料がかような 14 MeV 速中性子束中におかれると中性子照射によって核反応を生ずることになる。定量成分として酸素およびフッ素に着目するとき、主要な核反応は次の3つである：

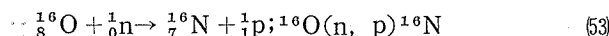


表11は、アルミニウム中の酸素の放射化分析にかかわる酸素の主な放射化反応および関連する二、三の元素の放射化反応を示したものである。

生成する放射性元素はそれぞれ固有な半減期と放射エネルギーを有する。放射性原子の数 N^* の増加速度は、照射時間を t として、一般に次式のように生成速度から壊変速度を引いたものとして表わされる⁸⁷⁾。

$$\frac{dN^*}{dt} = f\sigma N - \lambda N^* \quad (56)$$

ここに、 f は照射粒子束；中性子束をとれば ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)、 σ は核反応の放射化断面積 ($\text{cm}^2 \cdot \text{target atom}^{-1}$)；いま単位面積あたり N の核を含む薄層について f の中性子束で照射したとき放射性核種 N^* 個が生成するとすれば、 σ は次式によって定義される； $N^* = f\sigma N$ 、ゆえに σ は原子核反応を起こす確率を表わすことになる⁸⁷⁾、 N はターゲット原子の個数、および λ は壊変定数 (sec^{-1})、である。

式(56)を積分して次式を得る：

$$N^* = \frac{f\sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (57)$$

放射性元素の壊変は確率関数にしたがうから、

$$-\frac{dN^*}{dt} = \lambda N^* \quad (58)$$

$$N^* = N_0^* e^{-\lambda t} \quad (59)$$

ここに、 N_0^* は 0 時間における放射性原子の数、である。

これより、放射性元素の半減期すなわち $N^* = 1/2 N_0^*$ のときの時間 $T_{1/2}$ は、壊変定数 λ と次の関係で結ばれる：

$$\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}} (\text{sec}^{-1}) \quad (60)$$

ゆえに、 t 時間照射後の放射性原子 N^* によって示される放射能 A_t は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} A_t &= \lambda N^* = f\sigma N (1 - e^{-\lambda t}) \\ &= A_\infty (1 - e^{-\frac{0.693t}{T_{1/2}}}) \end{aligned} \quad (61)$$

式(61)において、 $f\sigma N$ は無限時間の放射化によって生ずる放射能すなわち飽和放射能 A_∞ と考えることができ、また活弧内は 0 ~ 1 の範囲で変る飽和係数を意味する。

また、放射化後 t' 時間における試料中の放射性原子にもとずく放射能 $A_{t'}$ は次式によって表わされる。

$$A_{t'} = A_t e^{-\lambda t'} = A_\infty e^{-\lambda t'} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (62)$$

いっぽう、放射化分析法の感度は多くのファクタによって影響される。いま感度を検出し得る元素の量で表わすと、式(61)は次のように書き改められる。

$$A_0 = \frac{A_i \cdot M}{N f \sigma (1 - e^{-\frac{0.693 t}{T_{1/2}}}) \theta} \quad (63)$$

ここに、 A_0 は自然の同位体組成による元素の g 数、 M は放射化される核種の属する元素すなわちもとめる元素の化学原子量、 θ は放射能を生ずる同位元素の該化学元素中の存在比、である。もとよりターゲット原子の数 N は Avogadro 数 6.02×10^{23} によって定数化される。

微量物質の検出には照射粒子流量 f を大きく、目標同位元素の存在比 θ が大きく、放射化断面積 σ が大きくそして生ずる放射性核種の半減期 $T_{1/2}$ が小であることが必要である。

絶対量を評価するためには、測定した計数速度から絶対放射能壊変速度を求めたのち、式(63)により計算しなければならない⁸⁷⁾。しかし、一般に化学的そして同位体分析の問題に放射化分析法を適用するにあたっては、試料と同一組成の標準試料に対して試料の計数速度を同一条件で測定し、これら 2 つの計数速度を比較することによって試料中の目的成分の含有量を評価することができる：

$$\frac{\text{試料中の成分 } x \text{ からの全放射能}}{\text{標準試料中の成分 } x \text{ からの全放射能}} = \frac{\text{試料中の成分 } x \text{ の質量}}{\text{標準試料中の成分 } x \text{ の質量}} \quad (64)$$

3.2.2 アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素の放射化分析

ここでは、感度的に数 ppm といわれ実用性の高い 14MeV 速中性子による $^{16}\text{O}(\text{n}, \text{p})^{16}\text{N}$ 反応による方法⁷¹⁾⁷⁹⁾、感度的には数 ppb といわれるが実用上いくらか問題が残されていると考えられる荷電粒子 ^3He による $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \text{p})^{18}\text{F}$ 、 $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \text{n})^{18}\text{Ne} \xrightarrow{\beta^+} ^{18}\text{F}$ 反応による方法⁷⁵⁾、および 2 次反応によるトリチウムを利用する $^{16}\text{O}(\text{t}, \text{n})^{18}\text{F}$ 反応による方法⁷⁸⁾ をとりあげた。

(1) 速中性子放射化分析法⁷⁹⁾

高純度アルミニウム、アルミニウム地金およびアルミニウム—マグネシウム合金中の酸素が速中性子放射化分析法により藤井ら⁷⁹⁾によって定量された。

(1.1) 装置

藤井ら⁷⁹⁾は、東芝製 14MeV 速中性子発生装置（出力 $\sim 10^{10} \text{ n} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）、東芝製シングルチャンネル γ 線スペクトロメータ（5"×5" 井戸型ヨウ化ナトリウム結晶付）、気送系—外径 22mm 内径 16mm のポリエチレン管、自動制御系として中性子照射を一定にする C—R 中性子モニタリング・システム、ターゲットアセンブリの感度 500~2000 counts/mg of oxygen 等の機能を備えた自動制御による放射化分析装置^{図17⁷²⁾}を用いた。C—R 中性子モニタリング・システムの採用により、加速器から発生する中性子出力の時間的変動による影響が除かれた。これは式(64)による化学

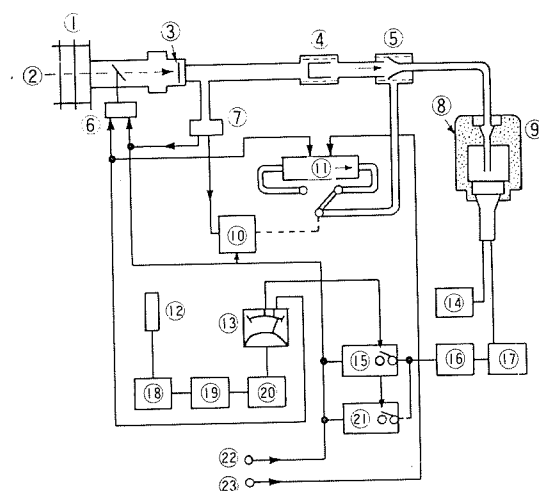


図17 自動中性子放射化分析装置の概要図⁷²⁾：

- ①加速管 ②重陽子ビーム ③トリチウム・ターゲット
- ④試料そう入口 ⑤エア・ブランチ ⑥重陽子ビーム・シャッター ⑦試料到着指示器 ⑧鉛-しゃへい ⑨ヨウ化ナトリウム検出器（5"×5"井戸型）⑩駆動モータ ⑪送風器 ⑫中性子検出器（プラスチック・シンチレータ）⑬メータ・リレー ⑭光電子増倍管 ⑮0~30秒用スケール ⑯波高分析器（6~10MeV, $\Delta E=4\text{MeV}$ ）⑰リニア・アンプ ⑱リニア・アンプおよび計数率計 ⑲積分回路 ⑳真空管電圧計 ㉑30~60秒用スケール ㉒リセット・ボタン ㉓スタート・ボタン

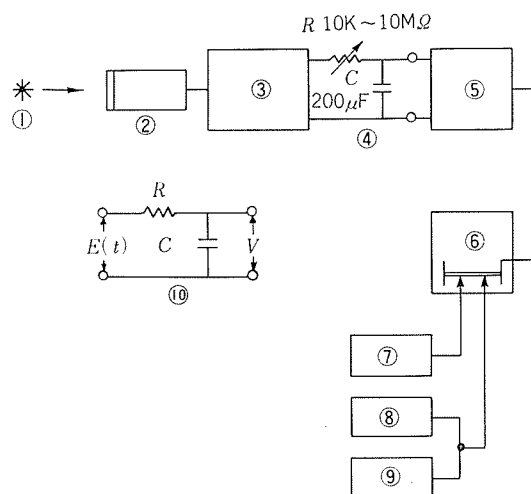


図18 C—R中性子モニタリング・システムの概要図⁷²⁾⁷³⁾

- ①中性子源 ②中性子検出器（プラスチック・シンチレータ）
- ③計数率計 ④C—R中性子モニタ ⑤真空管電圧計
- ⑥メータ・リレー ⑦スケール ⑧送風器
- ⑨中性子発生装置 ⑩C—R積分回路

的モニタ法を用いる代りに、中性子出力が一定となるようなこれと等価な電子回路によって置き換えられたものであり、加えて放射化分析装置の全自動化が可能になった。すなわち、^{図18⁷²⁾⁷³⁾}においてコンデンサ C の端子電圧 V の変

化速度 dV/dt は入力電圧を E_0 の抵抗を R とするとき次式によって与えられる。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{E_0}{CR} - \frac{V}{CR} \quad (65)$$

式(65)は式(56)に等価である。それゆえ次の関係がある：

$$E_0 = Kf_0, \quad K \text{ は比例定数}$$

$$CR = \frac{1}{\lambda} = \frac{T_{1/2}}{0.693}$$

端子電圧 V は放射性原子の数 N^* に比例する量を表わすから、このシステムによって試料の照射時に常に一定のコンデンサの端子電圧 V で計数器をスタートさせることにより、中性子流速がどのように変化しても一定量の酸素に関して一定の計数値が得られるという。

(1.2) ^{16}N 放射能の測定条件

^{16}N の γ 線は 6 MeV 以上の領域に 2 つの光電ピークを与える。図19⁸³⁾ は ^{16}N の γ 線スペクトルを示したものである。酸素以外の天然の元素から生成される放射性核種の γ 線はそのほとんどが 3 MeV 以下であるので、ディスクリミネータ・レベルを適当に選ぶことによって、試料中の酸素のみに起因する ^{16}N 放射能を選択的に測定できることを示している。

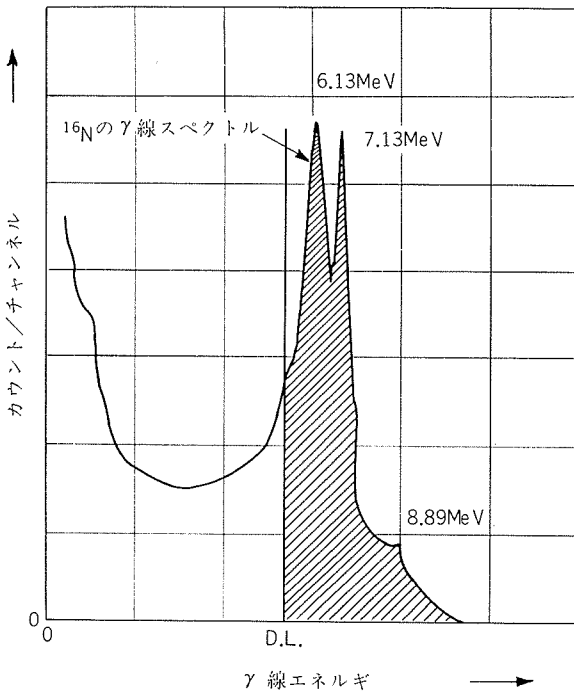


図19 ディスクリミネータ・レベル (D.L.) と有効計数値との関係⁸³⁾

金属アルミニウムは 14 MeV 速中性子照射により、表11に示したように、 (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$ 反応を生じて ^{27}Mg , ^{24}Na , ^{26}mAl を生ずる。また、不純分としてのホウ素は (n, p) , (n, α) 反応により ^{11}Be と ^8Li を生成し、フッ素は (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$ 反応によ

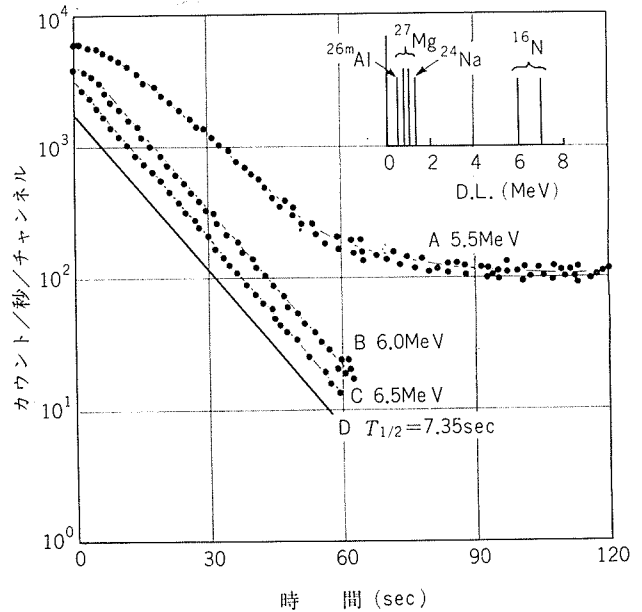


図20 照射したアルミニウム試料の 5.5, 6.0 および 6.5 MeV ディスクリミネータ・レベルにおける壊変曲線⁷⁹⁾

り ^{18}O , ^{16}N , ^{18}F を生成する。フッ素からの ^{16}N は ^{16}O (n, p) ^{16}N 反応によるそれと全く同一の核種であり酸素定量を妨害する。藤井ら⁷⁹⁾は、これら不純分についてはその含有量が微量であり影響を無視できるとして、 ^{26}mAl と ^{27}Mg からの放射線による妨害を適当なディスクリミネータ・レベルを選ぶことによって除去した。図20⁷⁹⁾はアルミニウム粉末の表面を酸化させて焼結された試料を中性子照射し、5.5, 6.0 および 6.5 MeV の各エネルギー・レベルで求められた壊変曲線である。図中曲線 A は ^{16}N ($T_{1/2} = 7.35\text{sec}$) 以外の核種の混入を示している、 ^{16}N による曲線 B, C およびそれに相当する D から 6.5 MeV のディスクリミネータ・レベルが採用された。藤井らはさらに 0~30秒に引き続く 30~60秒間の計数値を測定して、両者の差を ^{16}N にもとづく計数値とし、生ずるかも知れない妨害を除去した。

(1.3) 酸素の分析

あらかじめ化学分析法で定量された酸素 0.005~6% を含む試料を中性子照射し、酸素量または感度に比例した計数値が得られる範囲が求められた。この結果から ^{16}N の放射能が 10^4counts/30sec よりも小さくなるような中性子流速で試料の中性子照射が行なわれた。この条件では最大感度でもアルミニウムの誘導放射能そのものによる pile up はなく、かつ酸素にもとづく ^{16}N 放射能の直線性が失われない。

酸素の放射化分析は、整形したアルミニウム試料約 3g ($12\text{mm}\phi \times 10\text{mm}$) を表面洗浄処理：水酸化ナトリウム溶液 (5%) に 2 分間つけ、水洗し、塩酸 (1+2) に 2 分間つけ、水洗し、エタノールで洗浄、次にクロロホルムで

表12 アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素量⁷⁰⁾

試料	放射化分析法			ブロムメタノール法		不活性ガス融解法	
	O (%)	Al ₂ O ₃ として (%)	定量個数	Al ₂ O ₃ (%)	定量個数	Al ₂ O ₃ (%)	定量個数
普通アルミニウム	0.0015	0.0032	31	0.003	3		
地金	±0.00042	±0.0009		0.003			
				0.005			
E社製アルミニウム	0.0039		3				
	±0.0007						
高純度アルミニウム	0.0010	0.0022	46				
	±0.00036	±0.0008					
特殊アルミニウム*		1.63±0.03	4	0.01	1	0.168	3
		1.83±0.03				0.200	
		1.86±0.02				0.142	
		1.78±0.05					
Al-5% Mg合金:							
脱ガス処理前	0.0088±0.0008						
脱ガス処理後	0.0022±0.0004						
保持後 鑄込	0.0060±0.0010						
開始時							

*溶湯中に空気を吹き込みながら鑄込まれた試料

洗浄, 乾燥, したのち速中性子照射して実験された。

酸素含有率は次式によって計算された:

$$\text{酸素}(\%) = \frac{100K(n_1 - n_2 - BG)}{WT}$$

ここに, n_1 , n_2 は 0 ~ 30 秒, 30 ~ 60 秒間の計数値, BG はバックグラウンド計数値, K は感度 (mg of oxygen/count), W は試料はかりとり量 (g), T は黒鉛を基準にして求められたアルミニウム試料そのものによる中性子および γ 線の吸収に対する補正で透過率 (ストリップ方式では 1.01⁸³⁾, ラビット方式では 0.890), である。

検量線は黒鉛粉末 (分光分析用) とサッカローズ (JIS 試薬特級) を粉末としたものを混合し, ペレットに成型 (12mmφ×10mm l) したものをを用いて求められた。

(1.4) 酸素含有率と分析精度

表12は, 藤井ら⁷⁹⁾によるアルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素定量結果である。特殊アルミニウム試料については放射化分析法による結果が, ブロムメタノール法および不活性ガス融解法によるそれと比較して最も高い。藤井らは⁷⁹⁾ これをブロムメタノール法は全酸素量のうち γ -Al₂O₃ と α -Al₂O₃ の形態で存在すると考えられる酸素のみをとらえ, また不活性ガス融解法は比較的弱い結合の酸素のみを還元抽出し得たことによるためと考察している。

アルミニウム合金に関してもほとんどの合金元素から生成される放射性核種が放射する放射線のエネルギーは, ¹⁶N のそれと比較してはるかに低い。したがって, 容易に分離測定が可能であることから, それら合金元素による誘導放射能が測定系を pile up させない条件で, 金属アルミニウムに適用される分析方法をそのまま用いることができるという。

感度から求まる分析精度は, 計数の統計的変動のみによ

る計算結果として次のように報告されている:⁷⁹⁾

酸素量 (%)	相対誤差 (%)
0.1	±5
0.01	±10
0.002	±20
0.001	±40
0.0005	±60

(2) ³He による放射化分析法⁷⁵⁾

Vialatte ら⁷⁵⁾は, 高純度アルミニウム中の極微量酸素を定量するためにいろいろな放射化反応の感度, 妨害反応および操作上の誤差を比較した。これにもとづいて荷電粒子 ³He を用いる (³He, p), (³He, n) 反応による ¹⁸F ($T_{1/2}=110\text{min}$) 放射能を測定する分析方法を選定し, この放射化条件等を検討して極微量の酸素を定量した。

(2.1) 放射化条件

純度99.999%の高純アルミニウム (電気抵抗比 $R_{273^\circ\text{K}}/R_{4.2^\circ\text{K}}=2000$) と帯域溶融法によって精製された高純度アルミニウム ($R_{273^\circ\text{K}}/R_{4.2^\circ\text{K}}=35500$) がそれぞれ 15×15×2 mm に整形されて放射化された。放射化中 ³He 流束は3枚のマイカ箔を試料の前面においてモニタされた。

図21⁷⁵⁾は照射エネルギーの大きさに関してアルミニウム中の酸素量の定量結果におよぼす妨害反応の影響を示したものである。Vialatte ら⁷⁵⁾はこの結果から 8 ~ 12 MeV の間での放射化を選定した。このエネルギー・レベルで, フッ素およびナトリウムは ¹⁸F を生成する。12 MeV において 1 μg のフッ素とナトリウムは酸素 0.02 μg を与えるが, 供試料中のこれら元素の含有量が微量であることを確認してその影響を無視できるとした。

(2.2) 放射化後のエッチングと化学的分離

Vialatte ら⁷⁵⁾は照射後のエッチングをリン酸 (70%)

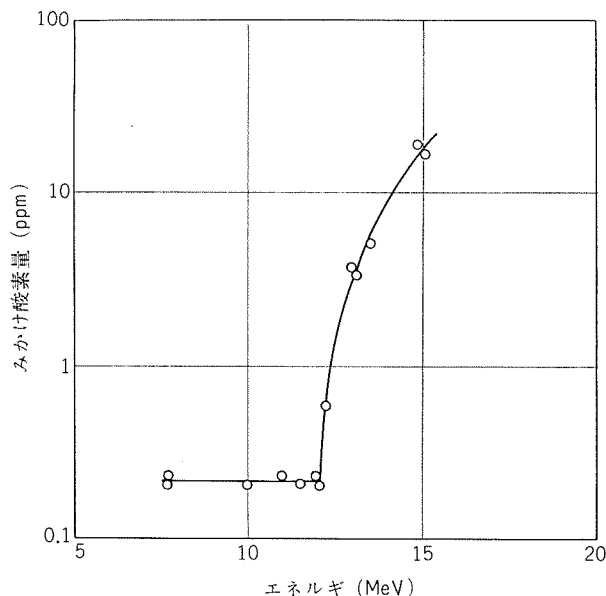


図21 アルミニウム中のみかけ酸素量によぼす照射エネルギーの影響⁷⁵⁾

と硫酸 (25%) および硝酸 (5%) で調整した溶液を用い、60°Cに加熱して行なった。表13⁷⁵⁾は、99.999%アルミニウムではエッチング厚さが15 μ m以上になるとき表面の影響がなくなったことを示している。

図22⁷⁵⁾は化学的分離を行なわないで測定して得られたアルミニウムから生成した²⁴Na と²⁷Mg の壊変曲線である。これらの核種の生成は γ 線スペクトル(²⁷Mgは0.84MeV、および²⁴Naは1.37 MeVに光電ピークを与える)によって同定された。さらに長時間の放射化では²⁷Al (³He, 2 α)²²Na 反応によって生成する²²Naの影響が大きく現われて¹⁸Fの検出を妨害する。しかし、このナトリウムは試料を6N塩酸に溶解したのち水とさせた五酸化アンチモンによって分離できるという。

(2.3) 測定

¹⁸Fによって放射された β^+ 消滅にもとづく γ 線は3 $\times$ 3in ヨウ化ナトリウム(TI)結晶付スペクトロメータによって計数された。

表13 みかけ酸素量によぼすエッチングの影響⁷⁵⁾

試料	エッチングして除去した厚さ (μ m)	照射後のエッチング*回数	酸素検出量 (ppm)
精製アルミニウム 99.999%	9.5		0.84 $\pm$ 0.07
	11		0.50 $\pm$ 0.05
	14		0.40 $\pm$ 0.04
	17		0.20 $\pm$ 0.02
	20		0.24 $\pm$ 0.02
	51		0.23 $\pm$ 0.02
帯域精製アルミニウム		1	0.2
		3	$\leq$ 0.05

*新しいエッチング溶液を用いた。

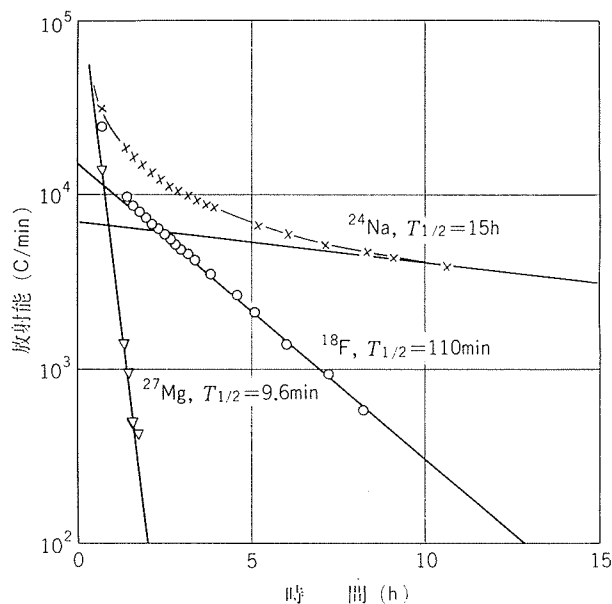


図22 ³Heで照射した純アルミニウム試料の壊変曲線⁷⁵⁾

(2.4) 酸素含有量と分析精度

表14⁷⁵⁾は Vialatte らによって定量された高純度アルミニウムの酸素含有量を示したものである。

²⁴Na 放射能測定の統計的変動の2倍が¹⁸F 検出限界としてとられている。2 μ A の強度の³He の流束で30分間照射して0.05 μ gO/gAl の検出限界を得たという⁷⁵⁾⁷⁶⁾。帯域溶融して精製された高純度アルミニウム中の酸素含有量はこの検出限界に読みとられる。

表14 アルミニウム中の酸素量⁷⁵⁾

試料	エッチング後のエネルギー (MeV)	照射時間 (min)	化学分離	酸素検出量 (μ g/g)
精製アルミニウム 99.999%	11.8	20	化学分離なし	0.23 $\pm$ 0.02
	11.8	20	Na を水とさせた Sb ₂ O ₅ で除去	0.19 $\pm$ 0.02
	11.5	35	H ₂ SiF ₆ を水蒸気蒸留	0.23 $\pm$ 0.02
	11.1	20	化学分離なし	0.20 $\pm$ 0.02
	10.7	20	Na を水とさせた Sb ₂ O ₅ で除去	0.23 $\pm$ 0.02
	10.0	20	化学分離なし	0.20 $\pm$ 0.02
	8.2	15		0.21 $\pm$ 0.02
	8.2	15		0.23 $\pm$ 0.02
帯域精製アルミニウム	12.0	20	化学分離なし	$\leq$ 0.04
	11.6	15		$\leq$ 0.04
	11.4	60		$\leq$ 0.05

(3) トリチウムによる放射化分析法⁷⁸⁾

Leonhardt⁷⁸⁾ は、光沢のある各種実用金属箔を2~3ヶ月通常の室内空気にさらして箔表面に形成された酸化層の厚さを、⁶Li (n, α) t, ¹⁶O (t, n) ¹⁸F 反応による¹⁸F (T_{1/2}=112min) 放射能を測定する放射化分析法によって求めた。

(3.1) 放射化条件

供試金属箔はポリスチロールとフッ化リチウム（重量比 1 : 1）からつくられた環によって両面皮覆された。このようにしてつくられた 3～5 枚の金属箔と 4～6 枚の環からなる照射試料が石英製アンブル中に移され、排気された。Leonhardt⁷⁸⁾はこれを Rossendorfer 研究用原子炉中で $3 \times 10^{12} \sim 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の熱中性子束によって 3～10 時間照射したのち、金属箔中および表面に生成した ^{18}F を化学的に遊離させて測定した。酸素量は酸素量の標準としてまた中性子束のモニタとして同時に照射された標準銅によって修正された ^{18}F 放射能から求められた。

(3.2) 化学的分離・測定

照射されたアルミニウム箔は少量の塩化第二水銀を加えて過塩素酸に溶解され、フッ化ナトリウム溶液を適量加えたのちフッ素蒸留フラスコに移して $3\text{gH}_2\text{O}/\text{min}$ で約 20 分間水蒸気蒸留された。蒸留液に硝酸鉛一塩化アンモニウム溶液 $[(20.5\text{g}+3.3\text{g})/\text{l}]$ を加えて中和し、生じた PbClF 沈殿をろ紙によりこしわけ、その ^{18}F 放射能が 0.51MeV においてシンチレーションカウンタ（ヨウ化ナトリウム結晶）により測定された。

金、ニッケル、鉄および銅箔では、照射後フッ化水素酸 1 と硝酸 4 の割合の混酸に溶解し、水酸化物として分離したのち、ろ液中フッ素をフッ化カルシウムとして沈殿させ、遠心分離し、 100°C で乾燥し、以下アルミニウム箔と同じ水蒸気蒸留操作から続けて ^{18}F 放射能が測定された。

測定後の PbClF 沈殿を容量分析して確認されたフッ化物の化学収量は、 $\sim 5\text{mmol}$ フッ化物で平均 60% であったという。

(3.3) $^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{t}$, $^{16}\text{O}(\text{t}, \text{n})^{18}\text{F}$ 反応の全放射化断面積

Leonhardt⁷⁸⁾は、単位重量の酸素に対して発生する ^{18}F 放射能をあらかじめ計算することができるために、 $^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{t}$, $^{16}\text{O}(\text{t}, \text{n})^{18}\text{F}$ 反応の全放射化断面積を定義することが有効であるとした。すなわち：

i 同質系

表面および内部におけるトリチウム損失が無視できるような、例へば 1.5mg の炭酸リチウム球に相当する体積 V の物体を次のような強度 Q (trit. sec^{-1}) を有するトリチウム源として考察する：

$$Q = {}^1N_{\text{Li}} \cdot V \cdot \phi \cdot \sigma_{\text{Li}} \quad (66)$$

ここに、 ${}^1N_{\text{Li}}$ は単位体積中のリチウム原子の数、 ϕ は中性子束および σ_{Li} は反応 $^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{t}$ の放射化断面積、である。

生成される ^{18}F 放射能 A はトリチウム源強度から次のように求まる：

$$A = Q \cdot \bar{\eta} \cdot W \quad (67)$$

ここに、 $\bar{\eta}$ は ^{16}O と反応して消滅するトリチウムの確率 η でここでは全発生トリチウムエネルギーに対する平均および W は生成係数(式(61)参照)、である。

表15 制動関数⁷⁸⁾

トリチウムエネルギー (MeV)	制動関数 (a/R)	放射化断面積 (mb)
2.74	0	650*
2.70	0.0235	500
2.55	0.104	255*
2.40	0.195	170*
2.25	0.260	144
2.10	0.336	124
1.95	0.407	98
1.80	0.477	85
1.65	0.537	78
1.50	0.598	60
1.35	0.648	34
1.20	0.699	20
1.05	0.745	12.8
0.90	0.779	9.5
0.75	0.814	8.0
0.60	0.850	7.1
0.45	0.885	6.2
0.30	0.925	5.5
0.15	0.960	—
0.0	1.000	—

*外挿または内挿値

η はトリチウムの飛程 R および ^{16}O との反応に対する平均自由行路 $({}^1N_0 \bar{\sigma})^{-1}$ と次のように結ばれる：

$$\eta = R \cdot {}^1N_0 \cdot \bar{\sigma} \quad (68)$$

ここに、 1N_0 は単位体積中の酸素原子数および $\bar{\sigma}$ は $^{16}\text{O}(\text{t}, \text{n})^{18}\text{F}$ 反応の全トリチウムエネルギーについて平均された放射化断面積、である。

また、放射能方程式から：

$$A = {}^1N_0 \cdot V \cdot \sigma g \cdot \phi \cdot W \quad (69)$$

ここに、 σg は全放射化断面積、である。

式(66), (67)および(68)から、全放射化断面積 σg は次のように書き表わされる：

$$\sigma g = {}^1N_{\text{Li}} \cdot \sigma_{\text{Li}} \cdot R \cdot \bar{\sigma} \quad (70)$$

いま、 $\bar{\sigma}$ を計算するために、全トリチウムエネルギーの代りに、全トリチウム制動距離 a に関して平均をとることができる。それゆえ、統一的な制動関数 a/R でとりあつていくことができ(表15⁷⁸⁾)、すべての物質に対する平均値は等しい：

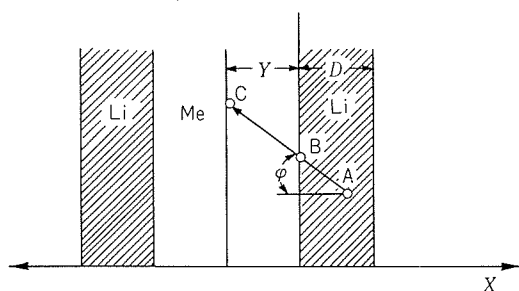
$$\bar{\sigma} = \frac{1}{R} \int_0^R \sigma(a) da = \int_0^1 \sigma \left(\frac{a}{R} \right) d \left(\frac{a}{R} \right) = 112\text{mb} \quad (71)$$

ii 異質系

図23⁷⁸⁾において、リチウム箔中 A においてトリチウムが生じ、金属箔 Me 中の B に移り、そして C で ^{16}O 核と反応するものと仮定する。リチウム箔中に生じたトリチウムの過半はもっぱら金属箔の方向へ飛ぶと考え、トリチウム源の強度は次の値を有する：

$$Q = \frac{1}{2} {}^1N_{\text{Li}} \cdot \sigma_{\text{Li}} \cdot \phi \cdot F \cdot D \quad (72)$$

ここに、 D はリチウム箔の厚さ、 F はその面積、である。もとより、厚さは面積に比較して非常に小さい。

図23 異質系の放射化反応図⁷⁸⁾

式(68)にならって,

$$\bar{\eta} = R_{Me} \cdot {}^1N_0 \cdot \bar{\sigma} \quad (73)$$

ここに, R_{Me} は金属中におけるトリチウムの飛程, である。

また, 体積 $F \cdot R_{Me}$ の金属中において放射化されて発生する ${}^{18}\text{F}$ 放射能は次式に等しい:

$${}^1A \cdot F \cdot R_{Me} = \bar{\eta} \cdot Q \cdot W \quad (74)$$

ここに, 1A は単位体積中の ${}^{18}\text{F}$ 放射能, である。

それゆえ, 全放射化断面積は式(70)の導関数にならって与えられる:

$$\sigma g = {}^1N_{Li} \cdot \sigma_{Li} \cdot \frac{D}{2} \cdot \bar{\sigma} \quad (75)$$

そこで, 金属表面 ($y=0$) で反応するトリチウムについて平均値 $\bar{\sigma}$ を導く必要がある。リチウム箔の断面の深さ x から放射される全トリチウムは, その軌道と表面法線がなす角 φ にしたがってさまざまな制動距離 $x/\cos\varphi$ を進む。それゆえ, 規定の深さ x に対する平均値 $\bar{\sigma}(x)$ は次式によって与えられる:

$$\bar{\sigma}(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sigma \left(\frac{x}{\cos\varphi} \right) d\varphi \quad (76)$$

ゆえに, 厚さ D に至るまでのすべての深さ x にわたっての平均値 $\bar{\sigma}(D)$ は次式によって与えられる:

$$\bar{\sigma}(D) = \frac{2}{\pi D} \int_0^D \int_0^{\pi/2} \sigma \left(\frac{x}{\cos\varphi} \right) dx d\varphi \quad (77)$$

この積分を解くために変数 $x/R_{Li} = n$ を用いると, D ($y=0$) における全放射化断面積は次のように与えられる:

$$\sigma g(D) = {}^1N_{Li} \cdot R_{Li} \cdot \sigma_{Li} \int_0^{D/R_{Li}} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\pi} \sigma \left(\frac{n}{\cos\varphi} \right) dnd\varphi \quad (78)$$

Leonhardt⁷⁸⁾ は式(78)を数値積分して表16⁷⁸⁾ の結果を得た。表中第2列欄は $n = x/R_{Li}$ の関数として φ についての積分であり, そして第3列欄は $n = D/R_{Li}$ の関数として x についての積分である。これらの値は全放射化断面積がリチウム層の厚さ D について $D/R_{Li} = 0.6$ まで増加しているが0.7~1.0で一定となることから, 層が厚くなると非生産的であることを示している。

金属 Me の内部 ($y > 0$) における放射化については, 深さ y において最小制動距離は $y/\cos\varphi$ である, すなわち

表16 変数の関数としての積分値⁷⁸⁾

n	変数 x (mb)	D (mb)	y (mb)
0.0	325	0	35.0
0.05	145.7	10.4	24.6
0.1	90.5	16.1	18.9
0.2	56.2	23.0	12.0
0.3	39.3	27.7	7.3
0.4	25.6	30.9	4.11
0.5	17.1	33.0	2.01
0.6	8.4	34.3	0.75
0.7	2.7	34.8	0.24
0.8	0.88	35.0	0.07
0.9	0.29	35.0	0.02
1.0	0	35.0	0.00

式(78)において積分下限は y/R_{Me} になる。かくして, リチウム層の厚さが $D = R_{Li}$ で, 金属中いろいろな深さ y に関する全放射化断面積を次のように与えた:

$$\sigma g(y) = {}^1N_{Li} \cdot R_{Li} \cdot \sigma_{Li} \int_{y/R_{Me}}^1 \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\pi} \sigma \left(\frac{n}{\cos\varphi} \right) dnd\varphi \quad (79)$$

表16中第4列欄はこの積分値を示したものである。金属の内部に関する全放射化断面積は, 深さ y とともに指数的に減ずることおよび飛程にしたがって零に等しくなることがわかる。

Leonhardt⁷⁸⁾ はこれらの関数を実験的に確認して表17⁷⁸⁾ のように示した。表17は, 4.9μ のアルミニウム箔4枚を重ねて一方の面のフッ化リチウム-ポリスチロール箔からのトリチウムによって放射化した結果および 5.9μ のニッケル箔8枚を重ねて両面からのトリチウムによって放射化した結果を示したものである。表中第2列欄はアルミニウムおよびニッケル箔について零効果, 化学収量および放

表17 アルミニウムおよびニッケル箔の表面酸素層から生じた ${}^{18}\text{F}$ 放射能と全放射化断面積 σg の計算値の相対性⁷⁸⁾

金属箔と重ね数	放射能 (Ipm)	σg (mb)	商 (mb/Ipm)
Al	1	633	0.154
	2	218	0.073
	3	102	0.036
	4	57.3	0.015
平均値			3.0×10^{-4}
Ni	1*	2.24×10^5	0.119
	2	2.19×10^4	0.0136
	2'	2.11×10^4	0.0136
	3	3.87×10^2	2.7×10^{-4}
	3'	3.52×10^2	2.7×10^{-4}
	4	<56	0
4'		<64	0
平均値			6.5×10^{-7}

*箔1' は失われた。

射能の壊変を補正した表面酸素層から生じた ^{18}F 放射能を、および第3列欄は式(79)にしたがって計算された全放射化断面積 σg を示している。 ^{18}F 放射能が照射方向の金属箔の厚さにもなって強く減少すること、およびその相対的な減少が計算値を通して正しく再現されていることがわかる。

(3.4) アルミニウム箔表面の酸素量

室内空気中で少なくとも1年間貯蔵されたアルミニウム箔(35 μ)等が供試(1 $\times$ 5cm, 全表面積10cm²)され、ベンゼン抽出して洗浄したのち、その放射化分析結果が表18⁷⁸⁾のように示された。アルミニウム、ニッケルおよび鉄箔に関しては、ほぼ金属そのものの絶対的酸素皮覆を与えている。

表18 室内空気中で1年間貯蔵されたアルミニウム、ニッケル、鉄、銅および白金箔表面の酸素量⁷⁸⁾

金属	特 性	酸素皮覆*1 ($\mu\text{gO}/\text{cm}^2$)	あらさ 係 数	厚さ*2 ($\text{\AA}$)
Al	圧延した箔35 μ	4.9 $\pm$ 0.9	2.5	106
	圧延した箔をNaOHで腐食し、次にHNO ₃ で洗浄	3.2 $\pm$ 0.5	1.5	115
Ni	圧延した箔20 μ	1.3 $\pm$ 0.1	2	45
	圧延した箔3 μ	1.4 $\pm$ 0.1	1.5	66
	古い薄板100 μ	9.8 $\pm$ 0.25	3	266
Fe	圧延した箔 18 μ	7.5 $\pm$ 1.1	2	264
Cu	圧延した箔19 μ	2.9 $\pm$ 0.3	2	211
Pt	圧延した箔17 μ	1.4 $\pm$ 0.1	2	40

*1 n=3~6 の平均値と標準偏差

*2 換算係数: Al₂O₃ 54.3, NiO 69.4, Fe₂O₃ 70, Cu₂O 145.1, Pt₂O₃ 56.8 $\text{\AA}/\mu\text{gO}/\text{cm}^2$

この放射化分析法の定量下限は、 ^{18}F 一から値を基準として約0.1 $\mu\text{gO}/\text{cm}^2$ 幾何学的表面すなわち単分子酸素層の略1/3に相当し、これはまた空気中2~3時間後の状態の金属表面に相当しているという。

3.2.3 放射化分析法の精度におよぼすファクタ

藤井⁸³⁾によれば、14MeV 速中性子による酸素の放射化分析法の感度を決定する因子のうち微量酸素の定量に大きく影響する精度を向上させるために重要な条件の一つは、試料照射位置の再現性であったという。

最近、Vandecasteele ら⁸⁴⁾⁸⁵⁾は14MeV 速中性子による酸素の放射化分析における系統的誤差を論じた: 中性子および γ 線の減衰効果に関しては、適切な中性子断面積値を2つの異なった方法で決定するとともにこの減衰過程を非弾性散乱断面積によってうまく説明した。そして6MeVにおける全 γ 線減衰係数は、もし ^{16}N γ 線が4.5~6.5MeVの間だけ開いたスリットで計数されるならば、補正をするのに適切であったとのべている⁸⁴⁾。また、 ^{16}O (n, p) ^{16}N 反応により固体試料中の酸素を定量するための一般的な標準方法として、試料対標準比較法およびBF₃モニタリング法の2つの中性子束モニタリング・システムを考慮した。これらのシステムについて、試料および標準中の平均速中性子束、速中性子しやへい、速中性子散乱、

速中性子吸収、 ^{16}N γ 線の吸収および試料と標準の計数効率を考慮し、そして得られた補正ファクタにおよぼすターゲット直径の影響を論じ、達成可能な全正確さは γ 線吸収係数の非常に高い金属を除いておよそ1%であると報告している⁸⁵⁾。これらに関する Vandecasteele ら⁸⁴⁾⁸⁵⁾の理論的とりあつかいは、その内容が ^{16}O (n, p) ^{16}N 反応に限定されるために、くわしくは他の機会にゆずることにしてここでは概要をのべるにとどめた。それゆえ、詳細はそれぞれの原報⁸⁴⁾⁸⁵⁾を参照されたい。

3.2.4 放射線障害の予防

これら放射化分析法の発展は、もとより中性子等をしやへいする設備等万全の放射線障害予防対策のうえに展開されるべきものであることは多言を要しまい。

文 献

- 65) N. Birks and D. Booth: J. Iron and Steel Inst., **204** (1966), 340.
- 66) H. C. Vacher and F. H. Hamilton: Trans. AIMME, **95** (1931), 124; St. u. E., **51** (1931), 1033.
- 67) R. S. Kaplan and W. O. Philbrook: Metallurgical Transaction, **3** (1972), 483.
- 68) W. S. Lyon, E. Ricci and H. H. Ross: Anal. Chem., **44** (1972), 438R.
- 69) 齊藤信房, 小山睦夫, 鈴木信男, 工藤 列, 森川尚威, 戸村健兜, 中西 孝, 氏平祐輔: 分析化学進歩総説, **22**(1973), 83R; 戸村健兜: 放射化分析, 92 R.
- 70) R. F. Coleman and J. L. Rerkin: Analyst, **84** (1959), 233.
- 71) R. F. Coleman: Analyst, **87** (1962), 590.
- 72) 藤井 勲: 分析化学, **16** (1967), 56.
- 73) Isao Fujii, Katsuhiko Miyoshi, Haruo Muto and Yutaka Maeda: TOSHIBA REVIEW, Autumn (1963).
- 74) Ph. Albert, M. Deyris and G. Revel: Compt. Rend., Ser. C, **262** (1966), 1774.
- 75) B. Vialatte and G. Revel: Anal. Chem., **44** (1972), 1077.
- 76) B. Vialatte: C. R. Acad. Sc. Paris, T275 (1972), Série C-1407.
- 77) M. Deyris and Ph. Albert: Compt. Rend., Ser. C, **262** (1966), 1975.
- 78) W. Leonhardt: Anal. Chim. Acta, **32** (1965), 355.
- 79) 藤井 勲, 高田紘一, 武藤治夫: 分析化学, **15** (1966), 1239.
- 80) C. E. Espanol et al: Talanta, **17** (1970), 653.
- 81) R. Sulzberger: Erzmetall, **3** (1971), 123.
- 82) K. Takada, I. Fujii, M. Ishihara and H. Muto: Anal. Chim. Acta, **55** (1971), 19.
- 83) 藤井 勲: 分析化学, **13** (1964), 1054.
- 84) C. Vandecasteele, R. Van. Grieken, R. Gijbels and A. Speecke: Anal. Chim. Acta, **64** (1973), 187.
- 85) C. Vandecasteele, R. Van. Grieken, R. Gijbels and A. Speecke: Anal. Chim. Acta, **65** (1973), 1.
- 86) 日本化学会編: 化学便覧, 応用編, 改訂2版, 丸善, 東京 (1973), 1471.
- 87) G. E. Boyd: Anal. Chem., **21** (1949), 335.