

ケイ素—アルミニウム青銅の組織と
Bending Characteristics との関連性について

水野桂一

Some Bending Characteristics of Silicon-
Aluminium Bronze.

by Keiichi Mizuno

住友軽金属工業株式会社 研究部

論文

ケイ素-アルミニウム青銅の組織と Bending Characteristics との関連性について

水野桂一*

Some Bending Characteristics of Silicon-Aluminium Bronze

by Keiichi Mizuno

To obtain a certain definite value of mechanical properties and good flattening and bending characteristics of silicon-aluminium-bronze containing 2% Si and 7% Al, heat treatment and other working procedures were employed on rod materials.

Following results were obtained:

1. Good flattening and bending characteristics are not easily obtainable on extruded or annealed materials after extrusion. It is thought that, this is due to the fact of preferred orientation of extruded rods.
2. These properties could not be obtained by quench and temper treatments, but, good results except mechanical strength, were obtained when extruded specimen was heated to the temperature of β -range in order to absorb decomposed β . It was cooled gradually down to about 570°C, and later, cooled to the room temperature in the air. The secondary α -phase is greatly refined by this procedure, and κ -phase is dispersed.
3. The method of treatment by which best result was showed, was obtained by cold working and annealing after hot forging or extrusion.

The brittle κ -phase is encircled with recrystallized fine α -phase in the microstructure.

1. 緒言

アルミニウム青銅に少量のケイ素が添加されるとアルミニウムの銅に対する溶解度が大きく減少し、2%Si添加のものは6%Alで既に固溶限に達する。そして、通常のアルミニウム青銅と異り、脆い κ -相が多量に現れて来るため切削性は可成り改善される。しかし、この組成の合金では3元共析の如き複雑な変態が行われるため加工法、熱処理

等によって組織及び機械的性質は微妙に変化し、圧潰性および曲げ性がそれに伴なって大きく変動する。本研究は2%Siおよび7%Alを含有するアルミニウム青銅に関するもので、航空機部品のフィッティング用材料として特に要求される適度の強度と共に圧潰及び曲げに対する抵抗力を有する状態を得るべき加工方法と熱処理方法を見出すことを目的として行ったものである。なお、Fig. 1にF. H. WilsonによるCu-Al-Si合金の銅側の平衡状態図を示した。

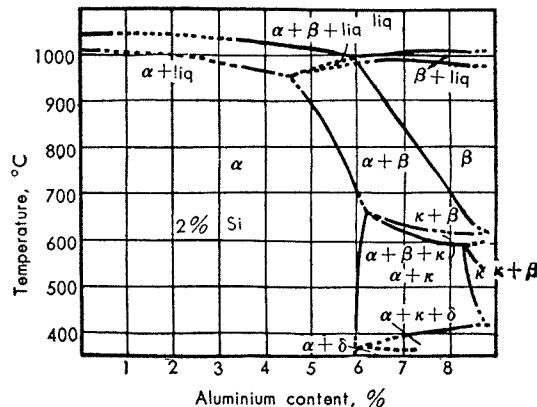
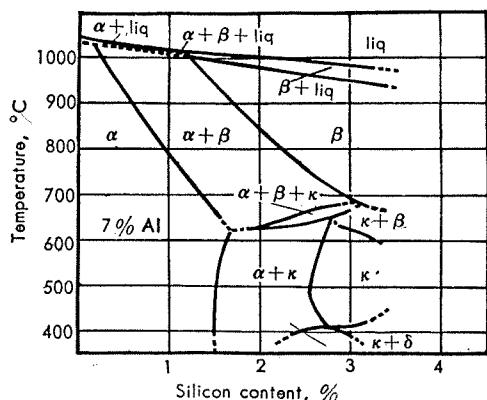


Fig. 1 Copper rich corner of the copper-aluminium-silicon diagram after F. H. Wilson.

* 研究部

2. 実験結果

2.1 試料及び実験方法

電気分解銅に 2%Si および 7%Al を添加せる試料を高周波電気炉で溶解し、750°C～850°C で棒材に押出加工して用いた。曲げ性および圧潰性に対して試片の寸度的な要素が大きな影響力を有するため、試料は実際の現場的規模の寸度のものを用い、曲げ試験は巻付式冷間曲げ試験機による 120° の曲げ($R=t$)と、圧潰試験は米国 A N 規格に従って、試料の中心部を同心円状にくり抜いた円筒状の試片を用いた。なお曲げ性に影響を及ぼすものとしては、(i) 成分組成、(ii) 最終の加工及び熱処理状態、(iii) 途中の加工方法、(iv) 結晶粒度及び組織、(v) 曲げの速度、(vi) 潤滑、(vii) 表面の仕上程度、(viii) 寸度、等の要素が考えられるが、本実験では(ii)、(iii)、(iv) の項目につき検討し、他の要素は一定にした。

2.2 押出加工材の強度と圧潰性および曲げ性

Table 1 に示す各成分の試料を 750°C 及び 850°C で熱間押出を行い、各試料の機械的性質を測定し Table 2 に示した。押出頭部と尾部では機械的性質に大きな差異が現

充分伸びのある材料にもかゝわらず上記目的にかなう材質は得難い。Photo. 1 は 13mmφ 及び 43mmφ の試料の周縁部及び中心部の顕微鏡組織を、Photo. 2 は 26mmφ から 48mmφ の棒の押出頭部と尾部の顕微鏡組織を示した。

又 120° 曲げでは 13mmφ の試料は 600°C 以下の処理で合格する数が多いが、43mmφ ではこれらの軟化処理によって改善されない。耐圧潰性を保ち、しかも上述の如き強度不足を改善する目的で各種の熱処理を施した結果を Table 4 に示した。この結果少くとも 700°C 以上の焼入処理が附隨した場合強度は増大するが伸びが不足し、又耐

Table 1 Chemical compositions of alloys.

No.	Chemical composition, %				
	Cu	Si	Al	Fe	Pb
1	Bal.	2.02	7.20	0.02	Tr.
2	〃	2.00	7.10	0.01	〃
3	〃	1.98	7.15	0.02	〃
4	〃	1.90	7.16	0.01	〃
5	〃	2.07	7.10	〃	〃
6	〃	2.00	7.20	〃	〃
7	〃	1.98	7.18	〃	〃
8	〃	2.01	7.16	〃	〃

Table 2 Mechanical properties, flattening and bending characteristics of extruded materials.

No.	Size, φ mm	Temper-ature, °C	Position of speci-men	Yield strength, kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elong-ation, %	Flatt-en-ing test *₂	Bend-ing test *₁	No.	Size φ, mm	Temper-ature, °C	Position of speci-men	Yield strength, kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elong-ation, %	Flatte-n-ing test *₂	Bend-ing test *₂
1	13	750	a*₃	34.2	61.6	38	●	○	4	43	850	a*₃	20.4	54.9	36	○	●
〃	〃	〃	〃	35.2	70.4	33	5	26	〃	b*₄	29.5	63.6	38	●	●
〃	〃	〃	b*₄	35.0	74.6	15	●	●	6	33	〃	a	22.6	58.2	44	●	●
2	〃	850	a	30.2	63.5	33	7	50	〃	b	34.7	67.3	34	●	○
〃	〃	〃	〃	30.7	64.3	35	●	○	8	84	〃	a	22.4	57.7	40	●	●
〃	〃	〃	b	34.2	68.9	33	●	○	〃	〃	〃	b	33.7	66.1	27	●	●
〃	〃	〃	〃	36.2	68.3	35	〃	〃	〃	b	21.0	55.6	39	○	●
3	43	750	a	24.8	58.7	〃	○	●	〃	〃	〃	a	30.1	56.8	34	○	●
〃	〃	〃	b	29.3	64.3	36	●	●	〃	〃	〃	b	33.7	64.4	40	○	●

*₁ Bending test, $R=t$, 120°

*₂ Flattening test, subjected to AN 181 spec. in U.S.A.

*₃a; head of rod.

*₄; tail of rod

○; no cracked

●; cracked

◐; cracked partially

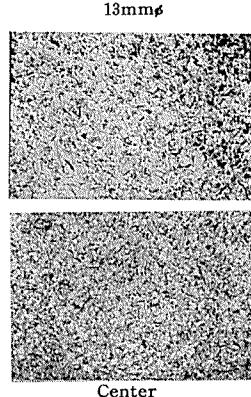
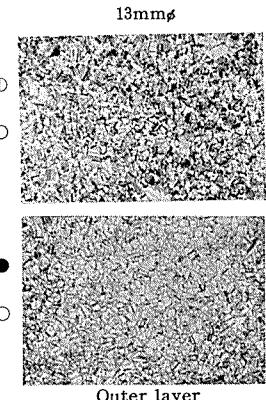
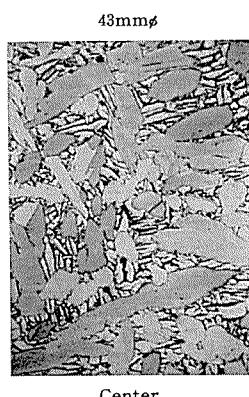
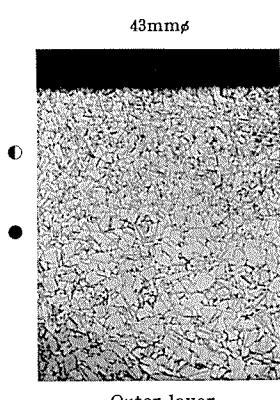


Photo. 1 Micro-structures of extruded rods, extruded at 850°C. ×50

われ、又扁平試験の結果は一部の試料が押出し頭部で満足されるに過ぎなく、尾部では全数大きな亀裂を生ずるのがみられた。又これを満足したものでも要求される強度に満たない。又 120° 曲げ試験では、比較的小さな 26mmφ のものまでは合格するものが多い。しかし、それ以上の寸度のものでは亀裂がみられる。即ちかゝる押出加工のまゝでは

圧潰性及び耐曲げ性は全く望めなくなる。即ち、アルミニウム青銅本来の変態を利用した熱処理では耐圧潰および曲げ性には効果の望めない事が判った。

Photo. 3 には 13mmφ の棒について 250°C より 900°C まで各種熱処理をほどこした場合の顕微鏡組織を示した。

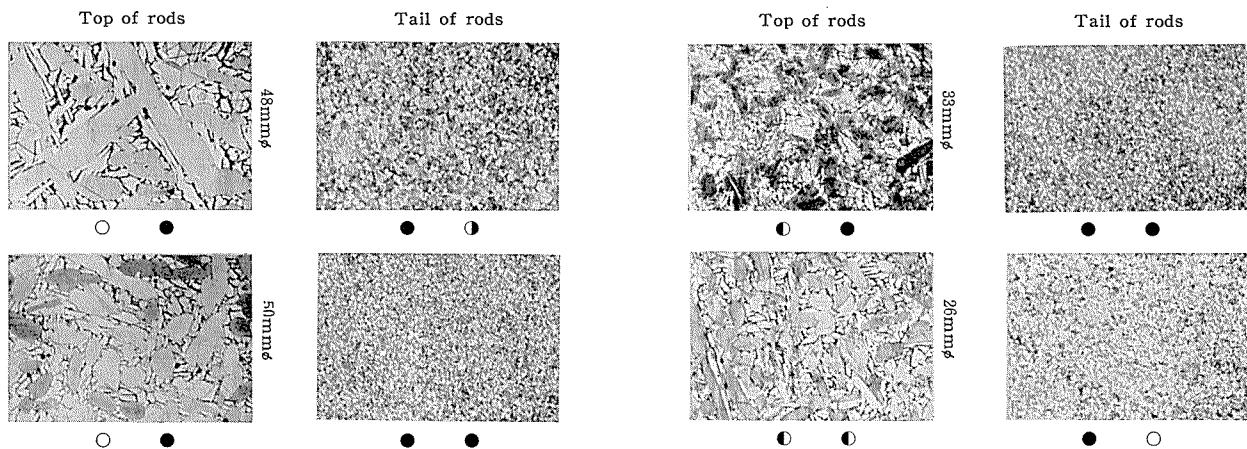
Photo. 2 Micro-structures of extruded rods. $\times 50$

Table 3 Mechanical properties, bending and flattening characteristics of extruded materials after annealing.

Extrusion temperature °C	Heat treatment	Diameter, mm	Yield strength, kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Flattening test	Bending test	Extrusion temperature °C	Heat treatment	Diameter, mm	Yield strength, kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Flattening test	Bending test
750	as extrude	13	35.0	68.3	34	●	○	750	600°C×1 hr. Fur. cool	13	33.7	67.9	32	○	○
850	"	"	34.5	68.0	36	○	○	850	"	"	29.7	63.4	33	○	○
750	250°C×1 hr. air cool	"	33.6	67.7	35	●	○	750	700°C×1 hr. Fur. cool	"	29.1	63.4	33	○	●
850	"	"	26.1	60.9	33	○	○	850	"	"	25.4	58.6	39	○	●
750	370°C×1 hr. air cool	"	33.9	66.2	28	○	○	750	750°C×1 hr. Fur. cool	"	26.3	61.9	38	○	●
850	"	"	27.1	65.2	29	○	●	850	"	"	24.1	58.7	40	●	●
750	480°C×1 hr. air cool	"	34.5	66.3	26	○	○	750	600°C×1 hr. Fur. cool	43	26.0	59.2	36	○	●
850	"	"	33.6	68.8	33	○	○	850	"	"	26.1	60.1	36	○	●
750	570°C×1 hr. air cool	"	34.8	68.3	32	○	○	750	650°C×1 hr. Fur. cool	"	22.1	51.7	32	○	●
850	"	"	26.7	62.2	38	○	○	850	"	"	24.2	57.3	36	○	●
750	600°C×1 hr	"	28.1	63.6	35	●	●	750	750°C×1 hr. Fur. cool	"	23.6	55.8	34	○	●
850	"	"	33.2	66.5	33	●	●	850	"	"	23.8	55.8	35	○	●

2・3 热処理による組織および機械的性質の変化と圧潰性 および曲げ性

次に Si-Al-青銅の熱処理による機械的性質と組織の変化について検討した。Table 3 は押出加工による残留応力除去の目的で低温に加熱した場合の結果を示した。13

次に曲げ性に禍いする様な濃度の不均一があればその除去、又押出加工後の冷却途上に於いて分解せる β を再び吸収させ、Secondary の α を出来るだけ微細化させる目的で、押出材を $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ に加熱し、 $\beta \rightarrow \beta'$ の変化を阻止すべく変態点直下の約 570°C まで除冷し、こゝから空冷さ

Table 4 Mechanical properties, bending and flattening characteristics of extruded materials after quench and temper treatment.

Diameter, mm	Heat treatment	Yield strength, kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Flattening test	Bending test	Diameter, mm	Heat treatment	Yield strength, kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Flattening test	Bending test
13	600°C×2 hr. W.Q.	28.1	63.6	35	○	○	13	900°C×2 hr. W.Q.	41.1	74.3	14	●	●
"	"	33.2	66.5	33	○	●	"	900°C×2 hr. Fur. cool	20.7	46.2	18	○	●
"	700°C×2 hr. W.Q.	34.2	70.9	14	●	●	"	"	20.4	44.1	17	●	●
"	"	29.7	65.8	17	●	●	"	700°C×2 hr. W.Q. →300°C×2 hr.	42.7	74.4	10	●	●
"	800°C×2 hr. W.Q.	43.8	78.0	6	●	●	"	"	39.0	71.2	10	●	●
"	"	45.4	83.2	7	●	●	"	900°C×2 hr. W.Q. →500°C×2 hr. Fur. cool	40.8	68.9	8	●	●
"	900°C×2 hr. W.Q.	36.1	73.1	13	●	●	"	"	35.9	66.0	14	●	●

$\text{mm}\phi$ の棒材では圧潰試験で完全に合格するものは 750°C に加熱空冷せるものに 2, 3 見られるだけで、しかもこの場合機械的性質は、はるかに不足する。又 $43\text{mm}\phi$ の場合は殆んどが圧潰試験に合格するがそのいずれも強度は低い。

せた結果を Photo. 4 に示した。この方法によれば、結晶粒が比較的均等になり、しかも κ -相と思われる相が可成り分散する。結晶粒が最も小さい 800°C 处理のものより耐潰性および耐曲げ性が改善される事を示している。

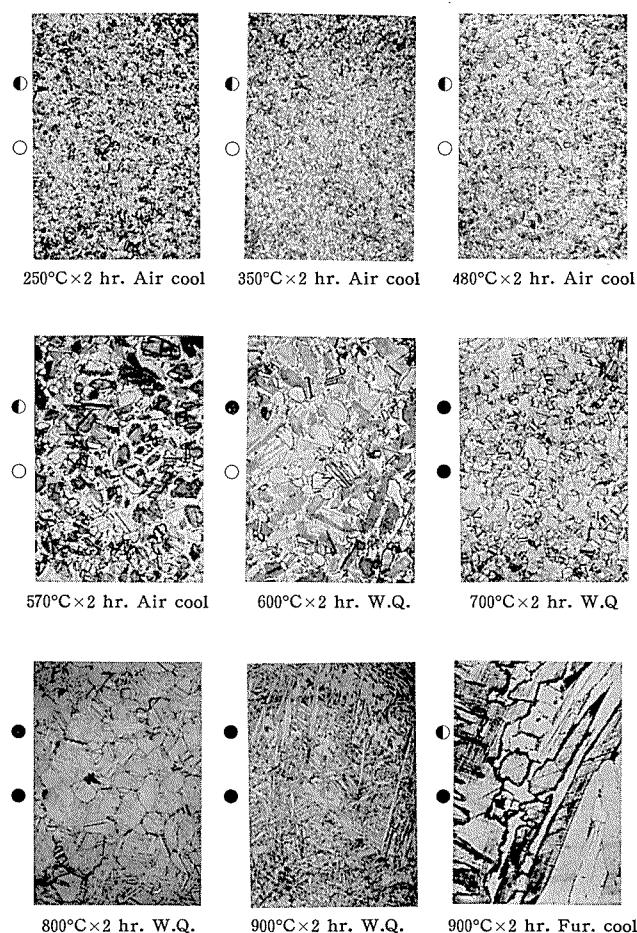


Photo. 3 Change of micro-structures of 13 mm dia rods after heat treatment. $\times 50$

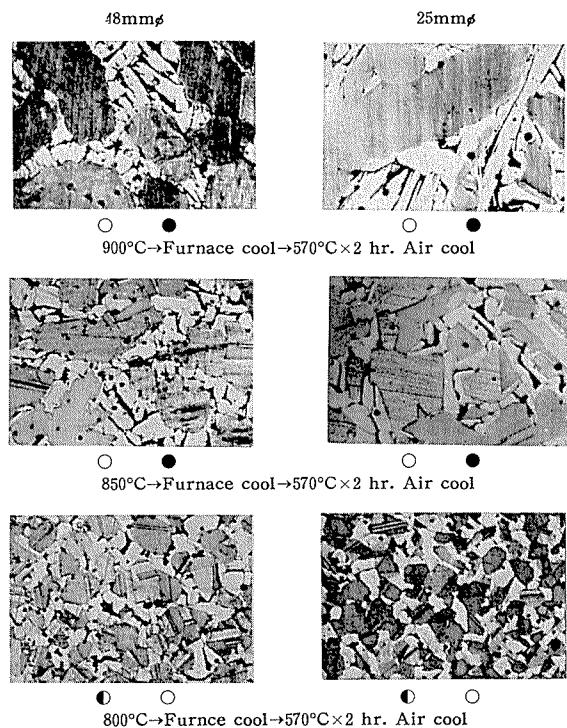


Photo. 4 Micro-structures of rods, that were cooled by air after cooling from β -range temperature to 570°C in furnace.

2・4 加工方法の検討

押出頭部は可成り巨大結晶粒のまゝ鍛錬されずに出でてくるため、前述の如く強度が不足し、機械的性質も位置によって可成り異ってくる。結晶粒と機械的性質を均等にするため押出し後冷間抽伸加工を加えた結果を Table 5 に示す。

Table 5 Mechanical properties, bending and flattening characteristics of cold drawn materials after annealing.

Extrusion temperature, °C	Heat treatment	Cold-reduction, %	Heat treatment	Yield strength, kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Flattening test	Bending test
750	As extrude	12	570°C×2 hr. Air cool	34.0	67.8	38	○	○
750	"	"	"	33.3	67.4	38	○	○
850	"	"	"	34.7	65.8	36	●	○
850	"	"	"	34.0	64.2	40	●	○
750	800°C×2 hr. Fur. cool	"	"	33.0	64.6	36	○	○
750	"	"	"	32.5	65.5	"	○	○
850	"	"	"	32.0	65.5	"	○	○
850	"	"	"	33.0	66.6	"	○	○
750	"	15	"	32.5	67.5	35	○	○
750	"	"	"	33.0	68.1	36	○	○
850	"	"	"	33.0	68.7	"	○	○
850	"	"	"	33.0	68.3	"	○	○

Table 6 Some results of cold rolled materials after heat treatment.

Diameter mm	Extrusion temperature, °C	Heat treatment	Bending 1st	Cold reduction, %	Heat treatment	Bending 2nd
24.0	850°C	570°C×2 hr. Air cool	●	15	570°C×2 hr. Air cool	○
26.8	"	"	●	10	"	○
30.0	"	"	●	15	"	○
32.1	"	"	●	10	"	○
33.0	"	"	●	15	"	○
48.0	"	"	●	"	"	●
"	"	800°C×30 min. Fur. cool → 570°C×2 hr. air cool	●	"	"	○
"	"	850°C×30 min. Fur. cool → 570°C×2 hr. air cool	●	"	"	●
"	"	900°C×30 min. Fur. cool → 570°C×2 hr. air cool	●	"	"	●

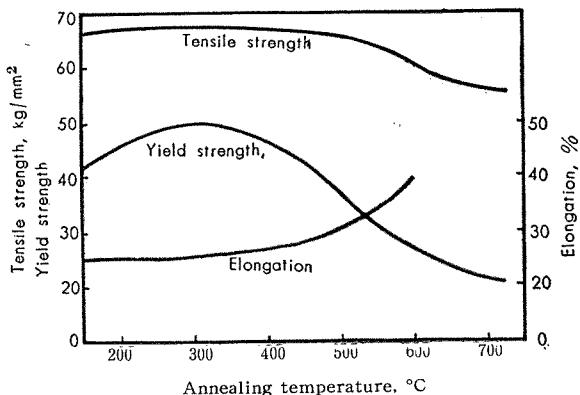


Fig. 2 Annealing curve of cold drawn rod, 15% cold reduction.

この場合、抽伸後の軟化処理温度は Fig. 2 の軟化曲線により決めた。Table 2 の値に比較して、これらは可成り均等な性能を示し、耐圧潰性および耐曲げ性が改善される。然し、棒材の径が $13\text{mm}\phi$ 以上の大径になると芯部まで効果を及ぼす如き抽伸加工は困難で、表面層のみにとどまるためこの方法も効果が望めなくなる。そこで冷間加工の影響を更に確かめるために大径の棒材で曲げ試験に不良であったものを再び冷間圧延し、軟化処理後曲げ性を調べた。この結果を Table 6 に示した。Photo. 5 には $13\text{mm}\phi$ の棒材について 15% の冷間抽伸率を加えた後、軟化処理を行

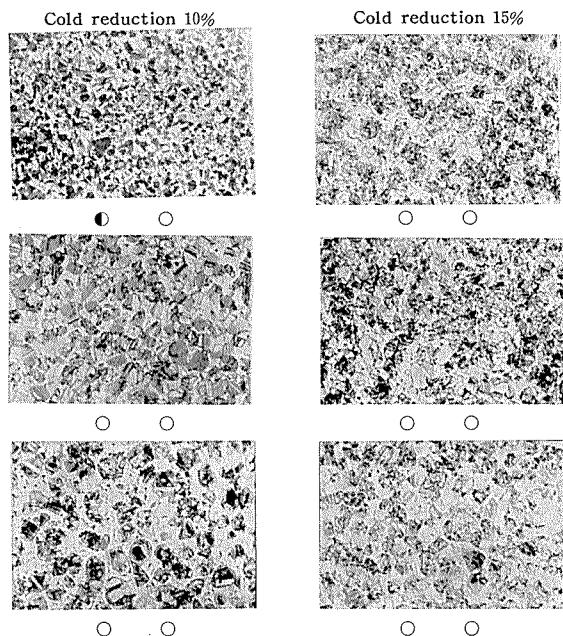
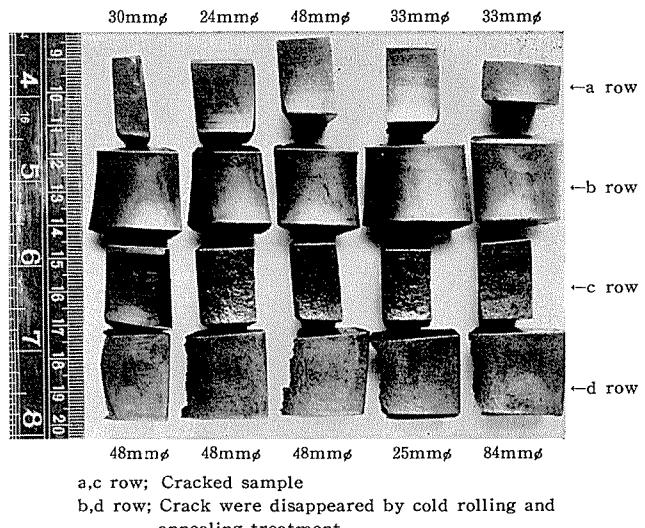


Photo. 5 Micro-structure of 13 mm dia. cold drawn rods after annealing at 570°C .



b,d row; Crack were disappeared by cold rolling and annealing treatment.

Photo. 6 Bending parts of specimens.

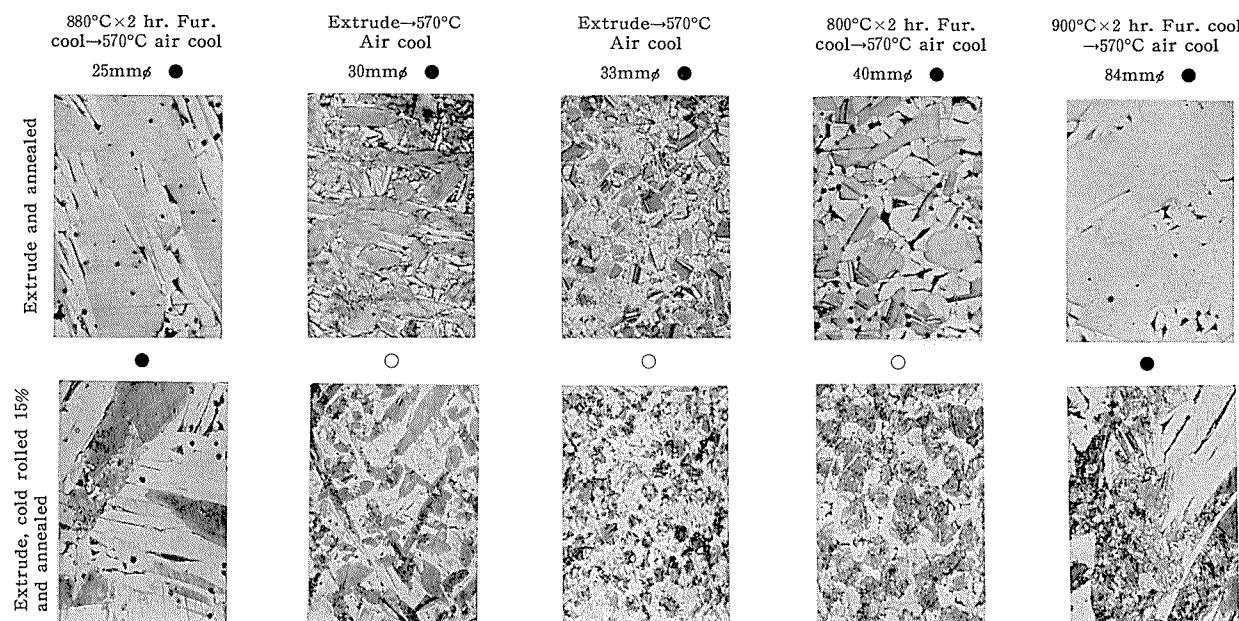
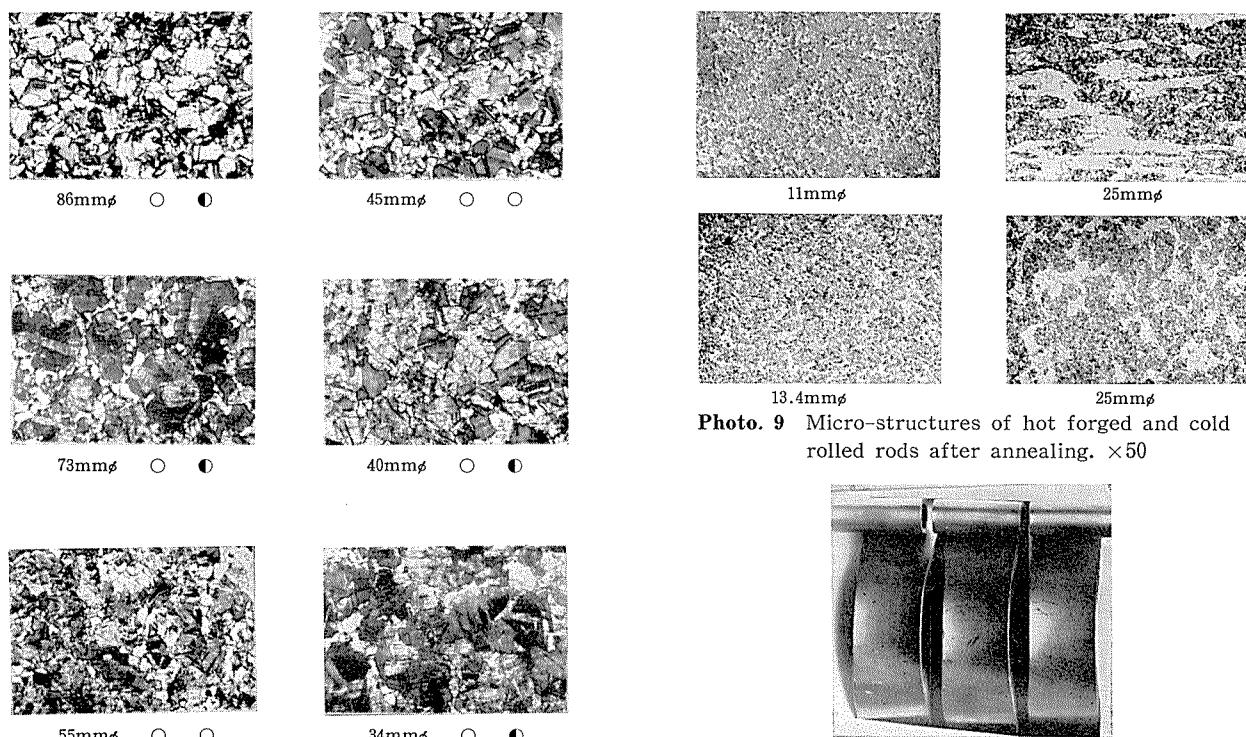
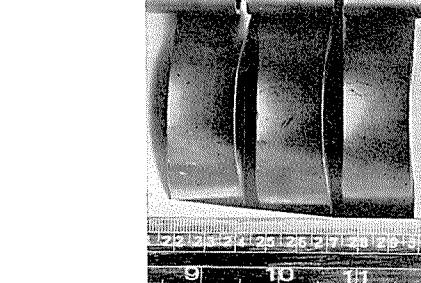
ったものを示す。又 Photo. 7 には更に大径の試料につき冷間圧延を行い同種の効果をこころみたものの組織を示す。 $33\text{mm}\phi$ のものまでは、冷間加工によって上記の曲げ性が得られる事を確認したが、押出し後高温に加熱した結晶粒の巨大なものと、 $48\sim 84\text{mm}\phi$ の如き大径のものでは再び割れをみた。かくの如く或限度以上の結晶粒度を有するものでは曲げ性は得られない。Photo. 6 はこれら試料の曲げ試験材の曲り部の外観を示した。押出材では大径になると頭部と中心部は極めて大結晶になり、尾部及び周縁部と可成り異り不均一になるため、この点を防ぐ意味で熱間鍛造を行いその効果を調べた。 $\frac{1}{4}$ ton ハンマーにより 850°C で鍛造した結果を Table 7 に示した。なお、用いた試料のうち小径のものは押出棒、大径のものは鋳造のまゝの鋳塊を使用した。この結果に示されている如くに押出材に比較し確かに耐曲げ性が改善される。又扁平試験では殆んどすべてが良結果を示したが、Table 3 に示した値に比して、これらは押出頭部の強度より高いが尾部よりはなお僅か低い値のものが多い。しかして、本 Al-Si- 青銅の冷間加工にも限度があり高度の加工率は加えられぬので鍛造と冷間圧延の組合せについて試験した。このときの機械的性質及び圧潰、曲げ試験の結果を Table 8 に示した。強度、耐圧潰性および曲げ性いずれも以上の各種方法に較べて最も良好な成果が得られた。Photo. 8 には鍛造材の組織を、Photo. 9 には鍛造後冷間圧延せる棒の組織を、Photo. 10 には耐圧潰、曲げ試験材の外観を示した。

Table 7 Mechanical properties, bending and flattening characteristics of hot forged rods.

Diameter before forging, mm	Forged diameter mm	Heat treatment	Yield strength, kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Flattening test	Bending test
120	86	$570^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr.}$ →Air cool	26.3	58.5	33	○	●
"	73	"	28.0	58.4	"	○	●
80	55	"	23.0	56.7	47	○	○
"	45	"	28.1	58.6	44	○	○
"	"	"	31.8	62.4	37	○	●
"	"	"	27.6	59.3	40	○	●
45	35	"	27.0	50.0	37	○	●
"	30	"	26.7	59.2	"	○	○
"	25	"	31.9	60.6	35	○	○

Table 8 Mechanical properties, bending and flattening characteristics of hot forged and cold rolled materials after annealing.

Diameter before forging, mm	Forged diameter, mm	Heat treatment	Cold rolled diameter, mm	Cold reduction, %	Heat treatment	Yield strength, kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Flattening test	Bending test
80	45	570°C×2 hr. →Air cool	43	8.7	570°C×2 hr. Air cool	○	○
〃	〃	〃	〃	〃	〃	●	○
60	〃	〃	40	21	〃	29.7	61.3	39	○	○
50	35	〃	30	26.5	〃	30.1	60.7	34	○	○
〃	30	〃	27.5	16	〃	29.7	60.3	44	○	○
〃	〃	〃	25	30.6	〃	29.1	60.6	41	○	○
〃	32	〃	〃	39	〃	34.7	64.0	34	○	○
16	...	〃	13.4	30	〃	40.7	71.7	28	○	○

**Photo. 7** Micro-structures of extruded sample and cold rolled it after extrusion. $\times 50$ **Photo. 8** Micro-structures of hot forged rods after annealing. $\times 50$ **Photo. 10** Test pieces of flattening and bending test.

2・5 組織と耐圧潰性および耐曲げ性について

各種の加工法及び熱処理法を検討した結果、耐圧潰性および耐曲げ性についての組織的な点から観察すると、或限度以上の大きな結晶粒の場合及び不均一な粒度のときは全く望まれないが、Photo. 1, 2, に示すごとく、可成り微細なしかも揃った結晶粒のときでも良結果が望まれないものが多い。 $\beta \rightarrow \beta'$ を伴う様な焼入処理によっては更に目的にかなうものはなくなる。耐圧潰性のみを満足させるものは可成り大きな結晶粒度を示すものがみられるが、その場合は強度が全く低いときで、曲げ性もそれに伴わない。耐圧潰性と耐曲げ性を同時に満足する最も良い状態は、鍛造後試料の芯部までとく様な冷間加工を加えた場合で、このときの組織は Photo. 9 に示すごとく、変態点以下の温度で焼鈍した場合 α 相は可成り微細に再結晶し、 κ -相は

その温度で軟化されないが、押出材等にみられるものに較べ細かく分散し、一見再結晶により微細化された α 相でつゝまれているかの如き分布をしている。Photo. 11 はこれらを X-線的に調べ各処理による顕微鏡組織と対応した結果を示す。押出材は焼鈍後も可成り判つきりした撰択方位を有する事が示されている。又鍛造材はこの傾向が殆んど消失しているが、比較的結晶粒度が大きい。鍛造後冷間加工をしたもののは、焼鈍後かかる撰択方位は全く認めず、前述の諸結果と照らし合せて、これらが耐曲げ性および耐圧潰性に対して大きな影響を持つ事が知れる。Photo. 12 には各種処理により現われる相について X-線的に確めた結果を示した。これは、可成り脆いはずの κ -相が多量に存在しても、処理の方法によっては上記の如き不難な状態の得られる事を示すものである。

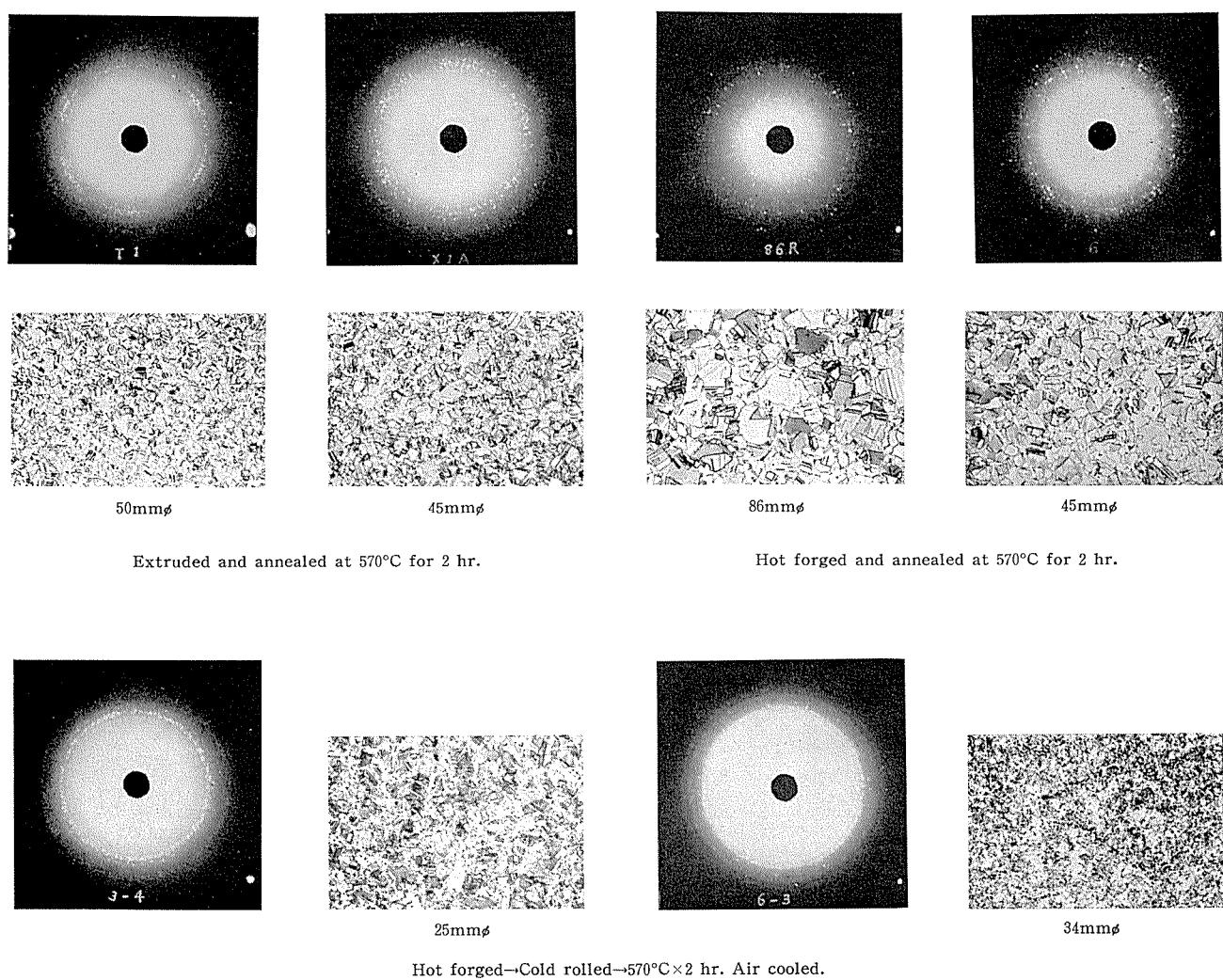


Photo. 11 X-Ray diffraction patterns and micro-structures of extruded, forged and cold rolled after forging samples.

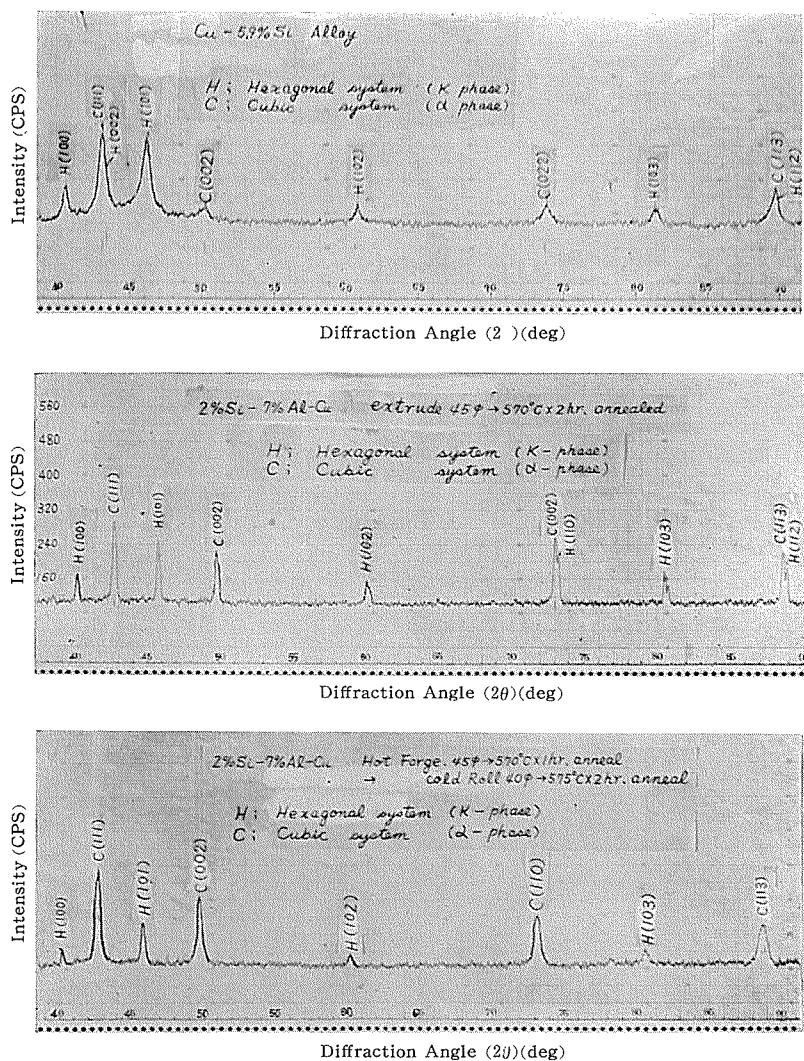


Fig. 3 Results of X-Ray analysis.

3. 総括

7%Al および 2%Si を含むアルミニウム青銅の棒材について一定の機械的性質と特に、耐圧潰性および耐曲げ性を持たすべき加工方法及び熱処理方法を現場的な規模で検討した。主な結果は次の如くである。

1. 押出加工のまゝでは小径の棒 (15~20mmφ) では強度及び耐曲げ性は或程度得られるが、大径になると耐曲げ性及び押出頭部の強度は得難い。耐圧潰性は耐曲げ性とは逆に大径でしかも押出頭部の如くあまり加工されていない低強度の部分で得られる。X-線的に調べた結果、押出加工でその後の軟化処理を行っても撰択方位が残る事に起因する事と考えられる。

2. 約 650°C 以上の焼入処理では β が Martensitic 変態を起し始め、要求される伸びが不足し、又この傾向は高温になるほど β が増加するので大になる。又高温よりの除冷では可成り伸びを出し得るが、強度が不足する。従って約 600°C 以上に温度を上昇せしめる処理は不利となり、脆いはずの κ -相を出さなくてはならぬ事になる。

3. 鍛造加工によれば、押出加工に較べ、強度と耐圧潰性は可成り改善されるが、比較的結晶は大きく、充分な耐曲げ性は望めない。

4. この材質で、強度、耐圧潰性及び耐曲げ性を同時に得る唯一の方法は、小径のものは冷間抽伸、大型のものでは冷間圧延によるほかはない。即ちこれらを充分満足したもの X-線的に又顕微鏡的に検討した結果、12~15%の冷間加工及びその後の軟化処理によって、材料は撰択方位を持たず、 α -相は可なり細かく再結晶して、脆い κ -相を取巻く様に存在する。

文 献

- (1) F.H. Wilson: Trans. AIME 175 (1948) 262
- (2) M.L. Thelin, R.O. Abbott: Wire and Wire Products 30 (1955) 763.

只見川水系沼沢沼発電所変圧器油冷却器用
アルブラック管の腐蝕割れに関する研究

下 平 三 郎 佐 藤 武 明

Study on Corrosion Cracking of Albrac Pipes in the
Cooler for Transformer Oil at the Numazawanuma
Power Station in the Tadami River Water System.

by Saburo Shimodaira and Takeaki Sato

住友軽金属工業株式会社 研究部

只見川水系沼沢沼発電所変圧器油冷却器用アル ブラツク管の腐食割れに関する研究

下平三郎* 佐藤武明**

Study on Corrosion Cracking of Albrac Pipes in the Cooler for Transformer Oil at the Numazawanuma Power Station in the Tadami River Water System

by Saburo Shimodaira and Takeaki Sato

Albrac—a kind of aluminum brass—pipes in the cooler for transformer oil have been suffered from corrosion cracking at the Numazawanuma Power Station for recent several years. Underground water and the Tadami River water are alternately used as cooling water. The static stress-corrosion test on Albrac pipes was carried out using underground water, cooling water for transformer oil and the Tadami River water at the Numazawanuma Power Station. The following conclusions were obtained from the results of the test.

- (1) The cracking of Albrac pipes in the cooler is due to stress-corrosion in cooling water.
- (2) The stress in stress-corrosion cracking is originated by fixing process of pipes in the cooler.
- (3) A corrosive substance in cooling water may be sulphur.
- (4) Stress-corrosion cracking of Albrac pipes in the cooler will occur at an applied stress of 2 Kg/mm² in two years.
- (5) Albrac pipes were suffered from general corrosion by underground water, but they were almost in passive state in river water. Stress-corrosion cracking were scarcely occurred in either underground or river water. Nevertheless, stress-corrosion cracking were easily occurred in cooling water that consists of underground and river water.
- (6) The form of cracks in Albrac pipes are perfectly identical in both case of practical use and experiment. All cracks start from pitting and they are transcrystalline.

1. 緒 言

1.1 沼沢沼発電所

沼沢沼発電所は福島県大沼郡金山村大栗山野尻にありその位置は阿賀野川水系只見川の中流部に位し会津若松より約50kmの地点にある。只見川水系の発電能力はおよそ220

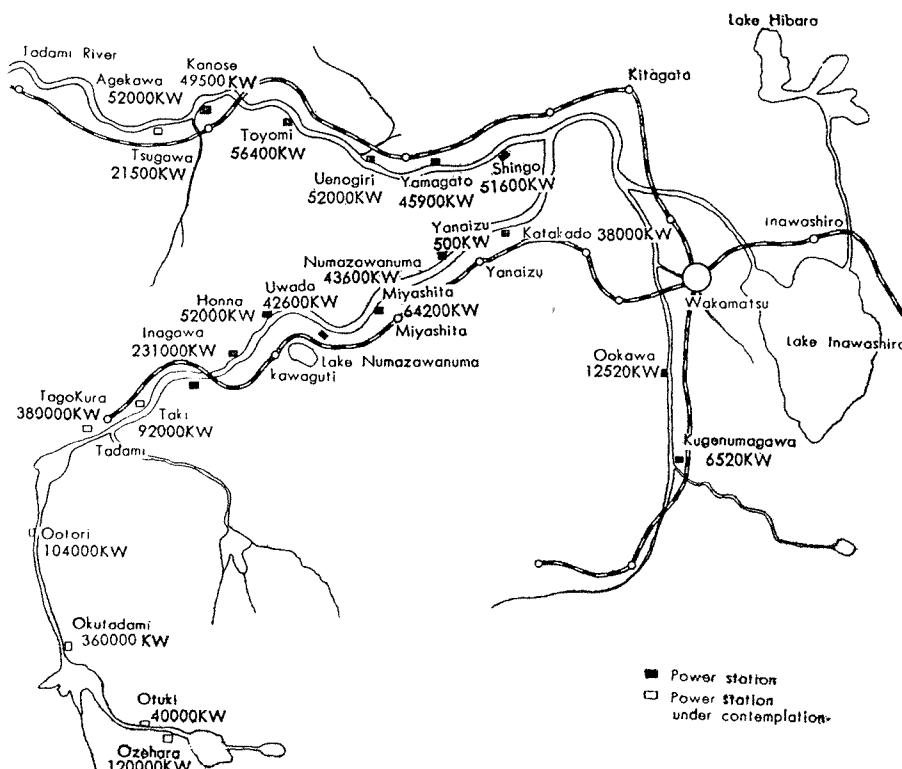


Fig. 1 (a) Distribution of power stations in the Tadami River water system.

* 東北大金属材料研究所教授 理学博士

** 東北大金属材料研究所金属表面化学研究室

万KWと云われすでに十数の発電所が建設され一連のダム式発電所がFig. 1に示すように存在する。これらの中で

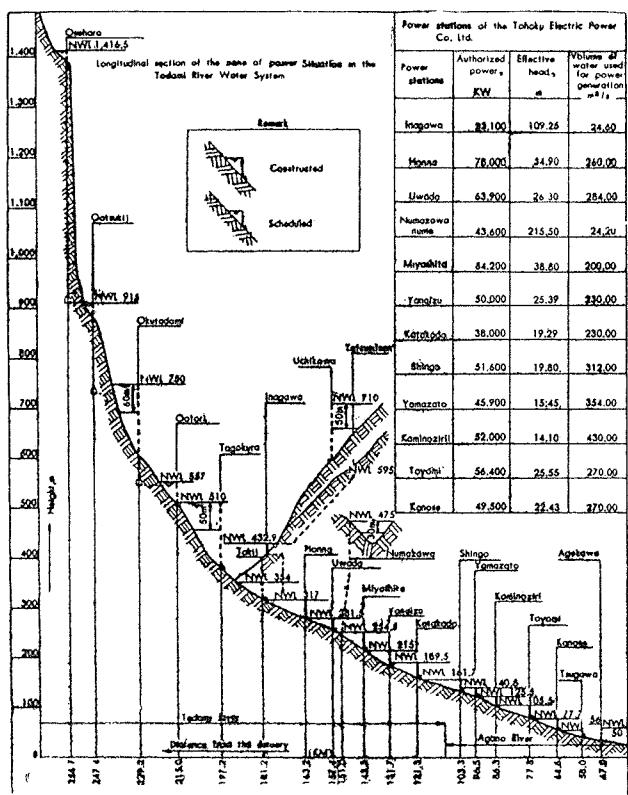


Fig. 1 (b) Power stations in the Tadami River Water system.⁽¹⁾

沼沢沼発電所は唯一一つ特異な存在すなわち世界屈指の揚水式発電所である。本発電所附近の地理ならびに地形はFig. 2 および Photo. 1 に示すようである。只見川の水をポンプによって揚水し上部貯水池として使用している沼沢沼は只見川の右岸から約 1 km の距離にある水深 95m、周囲約 8 km のカルデラ湖である。本発電所の設備の概要是Table 1 に示すようである。

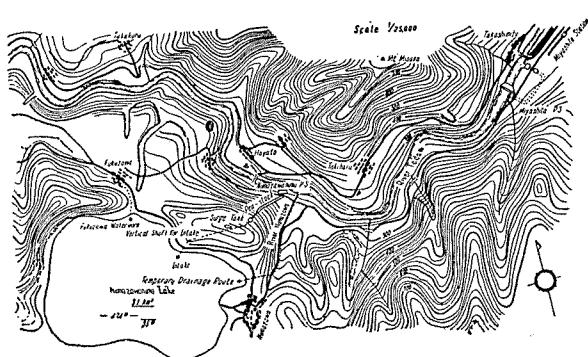


Fig. 2 Map showing the Numazawanuma Power Station and its neighbourhood⁽¹⁾



Photo. 1 General View of Numazawanuma Power Station.
Numazawanuma Lake and Tadami River.⁽¹⁾

Table 1. Principal point of the Numazawanuma Power Station.⁽¹⁾

(1) Names of the River and Lake contributing the water.
The Tadami River and the Numazawanuma Lake in the Agano River Water System.

(2) Location.

- a. Intake (at generating time) also outlet (at pumping time)
Aza-Nagakubo, Oaza Okuriyama, Numazawa Village, Ohnuma Gun, Fukushima Prefecture.
- b. Discharge outlet (at generating time) also section inlet (pumping time) Aza-Nojiri, Oaza Okuriyama, Numazawa Village, Ohnuma Gun, Fukushima Prefecture.

(3) Volume of water used for power generation and volume of pumped water.

- a. Volume of water used for power generation

Maximum	24.2 m ³ /sec.
Average during winter	10.08 "
- b. Volume of pumped water

Maximum	17.6 m ³ /sec.
Minimum	13.9 "
Average	15.8 "

(4) Effective head and pumping head

- a. Effective head (Generating time)

Maximum	215.20m
Average during winter	203.75"
- b. Pumping head

Maximum	226.20m
Minimum	194.80"

(5) Generating capacity and power for pumping

- a. Generating capacity

Maximum	43600KW.
---------	----------
- b. Power for pumping water

Maximum	40200KW.
---------	----------

(6) Annual generating output and electric power for pumping up

- a. Annual generating output
Numazawanuma Power Station alone (1 cycle) 40802 MWH.
Additions from down stream power station (1 cycle)
Total. 32731 MWH.
73533 MWH.
- b. Annual power consumption for pumping up. (1 cycle)
52816 MWH.

(7) The main machines.

- a. Turbine.

Type	Horizontal Shaft Single Wheel, Double Flow Vortex Type Francis Turbine.
No. of sets.	2
Capacity for each unit	2100 KW.
Effective head	215.5 m—200m—183.5m
Discharge	12.18 c.m.s—11.60 c.m.s—11.20 c.m.s
Design Criterion Value.	
- b. Generator (Motor)

Type.	Horizontal shaft, Rotating Field Enclosed, Wind Passage Circulation Type
3 Phase, A.C. Synchronous generator (Motor)	
Frequency	50 cycle.
Capacity for each set.	23000 KVA.
No. of sets.	2.
- c. Pump.

Type.	Horizontal Shaft Double Suction 3 Stage Turbine Pump.
No. of Sets.	2.
Maximum brake horsepower	21000 KW.
Head.	226m—211m—194.8m
Pumping water amount.	6.95 c.m.s—7.90 c.m.s—8.85 c.m.
Regulation.	500 r.p.m.
Design Criterion Value.	

d. Transformer.	3 Phase Core Type.
Type.	
No. of Sets.	2.
Capacity for each set.	23000 KVA.
Primary voltage.	11000 V.
Secondary voltage	147000, 154000, 161000, 168000V
Cooling method.	Forced oil ventilation, water cooled.

揚水運転はポンプの特性上吸上げ高さを押込みとしなければならないので水面下に機械がすえつけられている。Photo 2 に示すように発電所建屋の大半は水面下に没している。

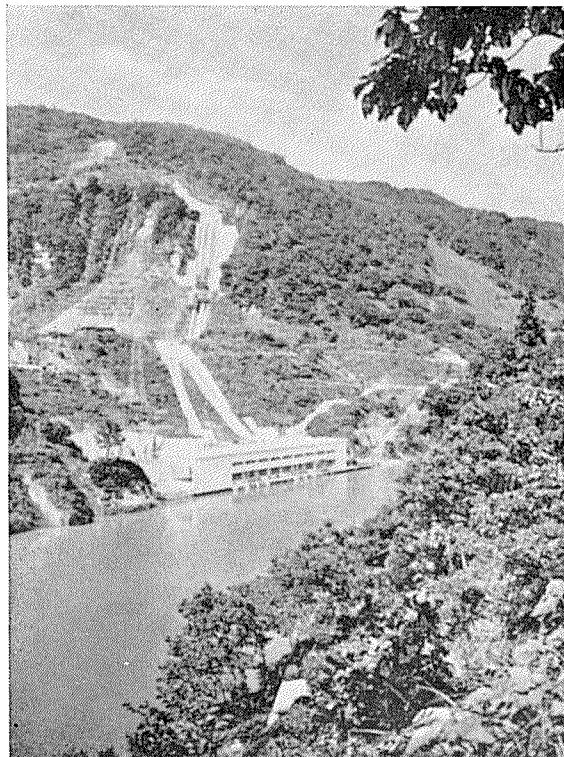


Photo. 2 Numazawa Power Station⁽¹⁾

1・2 冷却器の構造および冷却管の材質

変圧器は Table 1 に示したように 2 台である。変圧器油の冷却は水冷式で冷却器の構造は Fig. 3 に示すようである。

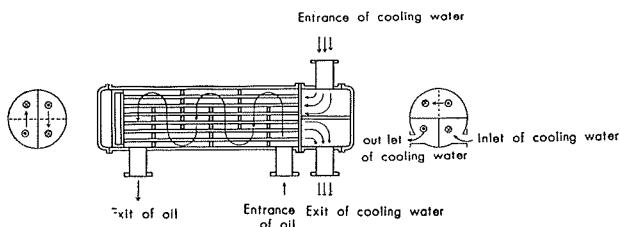
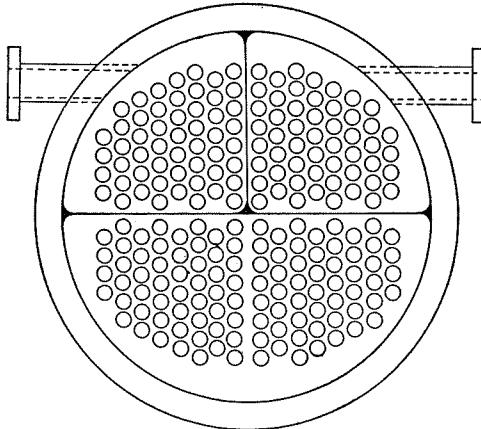


Fig. 3 (a) Longitudinal section of the cooler. (schematic)
1 個の冷却器に冷却管としてアルブラック管が 212 本づつ使用され、管の両端は鋳鉄製の円形厚板に固定されている。管の長さは 105cm で冷却水はこの距離を 2 往復して排出される。冷却器内に 5 枚の隔離板があるために油の大部分は冷却管にほぼ直角に衝突しながらねじれ廻って流れる。変圧器 1 台に対して冷却器は 2 個を上段と下段につみ重ねたような形式に組立て 1 組として 2 個を並列に通水して使用している。これは冷却器の占める床面積を節約するためである。

Fig. 3 (b) External appearance of the end of the cooler.



冷却器に使用されているアルブラック管の寸法、組成および機械的性質は Table 2 のようである。

Table 2 Chemical composition, mechanical properties and size of Albrac pipe.

a. Chemical composition (standard value)					
Cu% 76.0~80.0 Al% 1.5~3.0 Si% 0.2~0.5 As% 0.02~0.08 Sb% 0.01~0.08 Zn% Bal.					
b. Mechanical properties.					
Tensile strength. 45.0~50.0kg/mm ²	Elongation >43%	Hardness(B.H.N.) Center of pipe 120~140	End of pipe. 100~115		
c. Size.					
Length 1050mm	Outsid diamete 16.4mm	Thickness 1.2mm			

1・3 冷却用水

冷却器の設置場所は発電機、揚水ポンプならびに変圧器と同一床面上にあり只見川の水面より約 6 m 低いので川水を冷却用水として使用する場合には排水ポンプを使用しなければならない不便がある。発電所のある右岸は沼沢沼に近いために地下漏水が多いので変圧器油冷却器の冷却用水の大半はこの地下漏水を利用し不足分は只見川水で補なっている。発電機ベアリング油冷却器の冷却用水は只見川水のみを使用している。本発電所の変圧器油冷却器は地下水と川水とを混用している点が他の発電所と異なっている。さらにもう一つ特異な点は本発電所の在る只見川の右岸一帯はイオウの鉱区であって発電所の上流約 1.5km の右岸にイオウ精錬所がありその廃液が只見川に放出されていることである。本発電所用水の化学分析の結果は Table 3 に示す

Table 3. Waters neigbour the power station.

Place.	PH	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	S	SO ₄ ²⁻
Numazawanuma Lake	6.9	Non.	Non.	7.09 ppm	Non.	Trace
Underground water tank (Cooling water)	6.8	Non.	Non.	7.09 //	Trace	25.5ppm
Sulphur—Refinery	5.0	0.01 ppm	0.1 ppm	9.62 //	Trace	148.3ppm
Tadami River	7.2	Non.	Non.	10.63 //	Non.	Trace
Underground water*	7.1	Non.	Non.	7.09 //	Non.	24.6ppm
Katakado Power Station.	6.7	Non.	Non.	10.63 //	Non.	Trace

*It is not used as cooling water.

ようであって精錬所廃水ならびに地下水にはイオウがふくまれている。純銀板(寸法 30×20×1 mm)を夏季 4 日間水中

ならびに泥中に置いてイオウを検出した結果によれば(i)本発電所附近の只見川の泥の中では発電所の上流でも下流でも銀板はすべて黒色に変色した。黒変の程度は精錬所廃液流出口附近が特にはなはだしかった。(ii)本発電所の上流の上田発電所ならびに下流の片門発電所では泥中でも黒変しなかった。(iii)底に触れないように水中にぶらさげて置いた銀板は精錬所廃液流出口附近では黒変したがそれ以外の場所ではほとんど変色しなかった。(iv)地下水および沼沢沼の水中ではほとんど変色しなかった。地下水では沈でん物が附着した部分はうすく黒変した。(v)黒変した銀板からはイオウがあきらかに検出された。これらの結果によれば地下水あるいは川水に溶解しているイオウ分はきわめて微量であるが本発電所附近の只見川底の沈でん物は相当にイオウ分をふくんでいるようである。

1・4 冷却器の使用法

変圧器油冷却器の冷却用水として地下水のみでは不足することがあるのでその場合には只見川の水を使用している。地下水と川水の使用割合はたとえば次のようにある。

昭和32年10月から昭和33年9月までの8,592時間

地下 水	55%
川 水	34
地下 水と川水の 混合水	9
通水しない時間	2

冷却器における水温と油温の例は次のようである。

昭和32年10月 #1 冷却器、無負荷運転時、冷却器2個を併用

冷 却 器	水温、°C		油温、°C	
	入口	出口	入口	出口
上段冷却器	12.0	16.0	27.0	24.5
下段冷却器	12.0	13.0	27.0	25.0

冷却器1個のみ使用、負荷運転時

冷 却 器	水温、°C		油温、°C	
	入口	出口	入口	出口
#1 冷却器	21.0	26.0 (只見川水)	53.5	50.5
#2 冷却器	11.0	16.0 (地下水)	48	45

昭和32年9月 2個の冷却器を併用した場合と1個のみを使用した場合における冷却器の入口と出口における油および水の温度差

冷却器	2個併用		1個のみ使用	
	油温差、°C	水温差、°C	油温差、°C	水温差、°C
#1 冷却器	2.8	5.0	2.5	7.0
#2 冷却器	3.0	4.5	4.0	6.5
屋内気温	26~29		26~29	
外気温	17~24		16~23	

本冷却器の設計値は冷却器1個あたり次のようにある。

油温、°C	水温、°C	循環油量	450ℓ/min.
入口	出口	入口	出口
70	60	25	30
		冷却水量	350ℓ/min.
		水の流速	0.7m/sec

本発電所では発電とポンプ揚水が1日数回交代に行なわ

れるために諸設備の使用状態の急変がはなはだしくこのことは冷却器においても同様である。

1・5 冷却管の割れ発生の経過

本発電所は昭和26年12月に発電を始めたが冷却管の割れは#1冷却器では29年1月に#2冷却器では28年9月に始めて発見された。その後割れは続発したために29年9月に4個の冷却器の冷却管を全部新品にとりかえた。この更新後における冷却管の割れ発生の様子はFig.4に示すようである。また割れが始めて発生するまでの期間は次のようである。

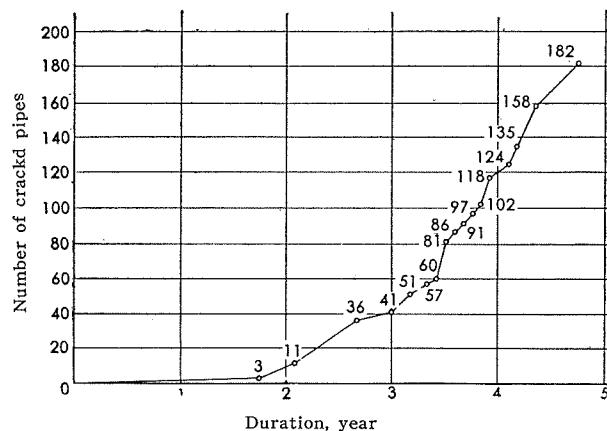


Fig. 4 Relation between number of cracked pipes and duration in the cooler.

冷却器 使用開始時期 始め割れが発生するまでの期間

A	31年11月	2.1年
B	32年6月	2.6
C	31年11月	2.1
D	31年6月	1.8
平均 2.2		

冷却器に使用されているアルブラック管は冷却器1個につき212本、総数 $212 \times 4 = 848$ 本であるが使用開始後4.8年間に182本が割れた。したがって全体の約22%がすでに割れることになる。実際にはこの割れは約3年間におきたものであるから現在では毎月平均約5本づつ割れている形勢である。

1・6 冷却管における応力および腐食の発生の原因

冷却管の割れの原因としては応力腐食割れあるいは腐食疲労割れが考えられるがこの場合はおそらく両者の重疊したものでその主力は応力腐食であろう。冷却管にくりかえし応力のおきる原因としては次のことが考えられる。変圧器油を循環させるためにポンプを使用しているので冷却管に働く油圧はある程度周期的に変化するであろうし、また冷却器にはFig.3に示したような隔離板があって油はねぢり廻って流れるので冷却管に及ぼす圧力は管の場所によって反対になり管は一種の横振動をおこすであろう。さらに本発電所では発電機の他に大きい揚水ポンプが運転されるので床面の振動が大きくなりしたがって冷却管の振動も大きいかもしれない。しかし冷却管そのものの振動は測定

できないが冷却器の外部の振動をめんみつに測定した結果では発電時揚水時共に数 μ 以下であった。この程度の振動はどの発電所の冷却器でも普通にみられるところである。もしこゝにあげたような振動によって腐食疲労割れがおきるものならば他の発電所でも必ず冷却管の割れがおきているはずである。疲労割れの寿命は腐食媒の影響をうけるが終局割れることにおいてはいづれの腐食媒でも同じである。

応力腐食割れでは応力の存在と特定の腐食媒の存在が必要である。冷却管における応力としては管を製作した際の残留応力、エキスパンディングの行程によって管を冷却器に固定する際に生ずる残留応力、冷却器使用中に油温と水温との差によって生ずる熱的応力および冷却用水を地下水と川水とで切換える際の水温の差による熱的衝撃応力などが考えられる。これらの中で最も大きい応力はエキスパンディング工程における残留応力と冷却用水切換時の熱的衝撃応力であろう。エキスパンディングによって生ずる残留応力は管によって張力となるものと圧力となるものがあるが実測の結果によれば張力が $2 \sim 3 \text{ kg/mm}^2$ 程度に達するものも少なくないようである。冷却用水の温度差による熱的応力は管が完全に伸び縮みできないように固定されると仮定すれば管にかかる力は断面積が 0.56 cm^2 、ヤング弾性率が $11 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ 、線膨脹係数が $20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、温度変化が 10°C のとき約 126 kg になるはづである。実際には管の固定板は全体として伸縮できるように製作されているので熱的応力はこの数値よりはるかに小さいがあるいは瞬間的には数 kg/mm^2 の応力が実際に発生する管もあるかもしれない。銅合金の応力腐食割れでは従来の経験によれば腐食媒はアンモニアおよびアンセニア化合物あるいはアミン化合物に限られているようである。本発電所用水では化学分析によつてはアンモニアは検出されていない。もちろん沈でん物中には有機物がふくまれるのでそれが腐敗して局所的にアンモニアが発生することは充分ありえることである。先に述べた地下水中のイオウが応力腐食割れの原因になりえるか否かについては容易に断定できないが銅がイオウにきわめて腐食されやすいことはよく知られた事実である。また湧出直後の地下水は含有するガスの種類と分量の関係から銅合金を腐食する作用が強い場合がある。

2. 実験方法

実際の腐食問題の解決には必ず現場実験を行なう必要がある。発電所現場における腐食疲労の実験あるいは熱的応力腐食の実験は困難であるのでまづ普通の静的応力腐食の実験を行なうこととした。応力腐食割れの実験では応力の大きさと腐食媒の濃度が指定されなければならないが本問題では腐食性的本質が不明であるために実験室的研究は問題の正体を見失ない誤った結論におちいるおそれがある。それでわれわれは発電所用水と冷却管用アルブラック管をそのまま使用して応力の大きさと割れ発生の関係をしらべる実験を行なった。また一方では5種類の銅合金管を使用して実際の冷却器を製作しこれを現場で変圧器油の冷却に

使用して合金の種類による割れ発生の差をしらべることにした。この実験用冷却器は使用開始後2年半を経たにすぎず結論がえられるまでになお今後3年を要する予定である。

2.1 試 料

実験に使用したアルブラック管の組成および寸法はTable 4に示すようである。このアルブラック管は市販品を短かく切断したものである。

Table 4. Chemical composition and size of tested Albrac pipe.

a. Chemical composition							
Cu%	Fe%	Pb%	As%	Sb%	Al%	Si%	Zn%
78.11	0.02	Trace.	0.05	0.01	2.00	0.22	Bal.
b. Size							
Length	Outside diameter	Thickness	Substantial sectional area.				
550mm	16.4mm	1.2mm	56.7mm ² .				

2.2 装 置

装置は Photo. 3 に示すようなもので引張りの外力はスプリングによって加えるように製作した。スプリングによ

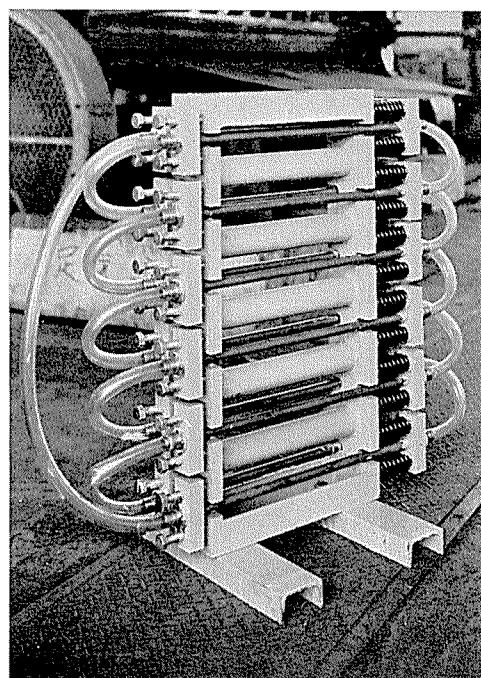


Photo. 3 View of stress-corrosion cracking testing apparatus.

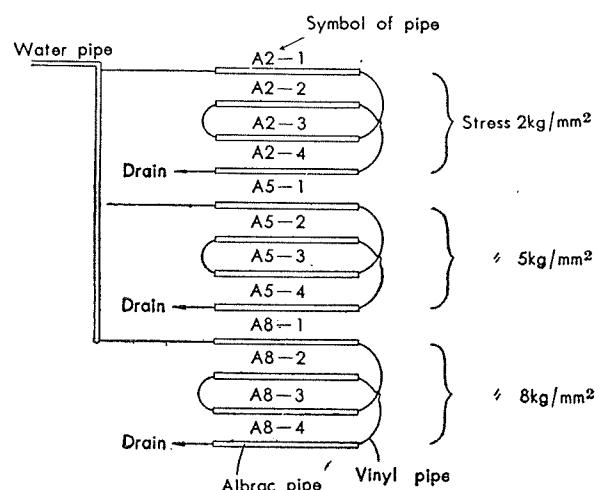


Fig. 5 Connection of testing Albrac pipes.

る力の大きさは1個づつ測定して調整した。加えた引張りの外力の大きさは2, 5および8 kg/mm²の3段階である。同一応力で管4本づつを試験した。管と管はビニール管でFig.5のように連結しその間に水を通した。管内の水の流速は平均1 m/secである。

2·3 用 水

発電機ペアリング油冷却器は冷却管にアルブラック管を冷却用水に只見川の水を使用しているが昭和26年使用開始以来全く事故がおきていない。変圧器油冷却器では地下水と只見川の水とを混用している。それで試験用水として(A)地下水、(B)変圧器油冷却水 および (C) 只見川の水を使用することにした。試験用水の系統図はFig. 6 のようである。図でⒶ、ⒷおよびⒸで示してあるのが応力腐食試験装置の設置場所である。Ⓑに設置されたアルブラック管は通水に関する限り実際の冷却器のアルブラック管とほとんど同一条件の下にある。

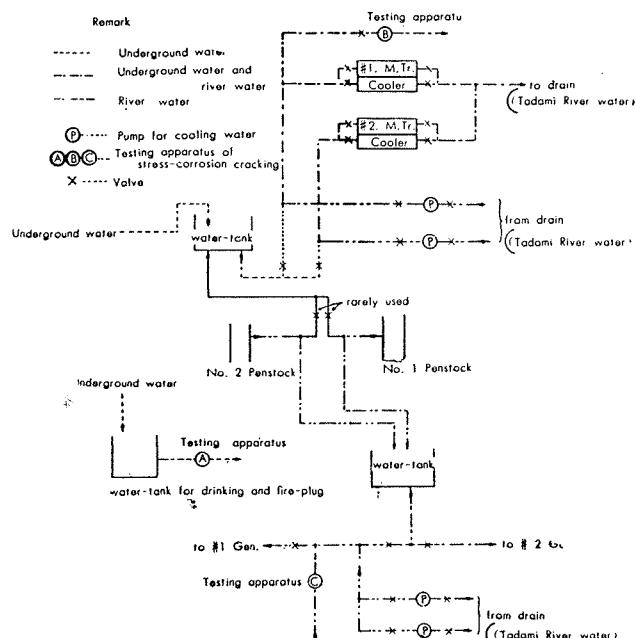


Fig. 6 Distribution of cooling water.

2・4 装置の管理と割れ発生の検査

試験装置は毎日割れ発生の有無、流速、水温、気温などを点検し通水時間を記録した。同一試験条件にあるアルブラック管は4本であるから1年経過後に2本を、2年経過後に残りの2本を装置からとりはずして管をたてに切断し腐食状態ならびに割れ発生の状態を立体顕微鏡によって検査した。

3. 実験結果と考察

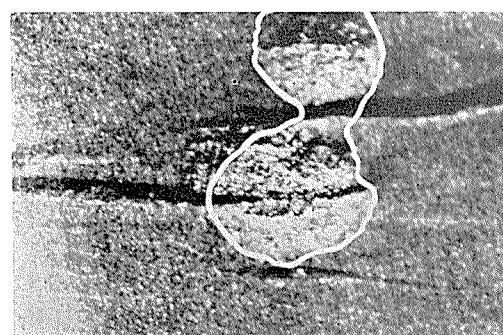
3・1 1年経過後における割れ発生状態

昭和32年10月5日に通水を始め33年9月27日に各応力において水の入口(例えばA 2-1)と出口(例えばA 2-4)に相当するアルブラック管をとりはづして検査した。この間の通水時間はTable 5に示すようである。

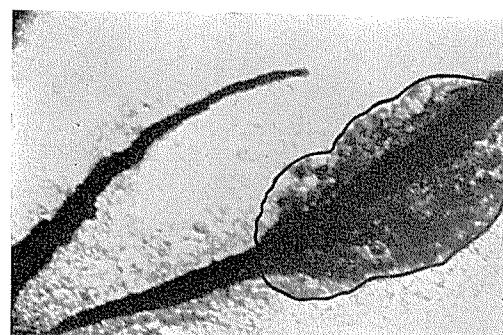
Table 5. Duration of flow in the testing pipes for one year. Mean flow velocity of water in pipe is about 1 m/sec.

Symbol of testing apparatus.	Situation testing apparatus.	Duration of flow, hr.
A	Fire plug.	Underground water 8592
B	#1. Cooler for transformer oil.	Underground water 4680 Tadami River water 2972 Mixed water 836 Total 8488
C	Cooler for bearing oil of generator.	Tadami River water 7060 Lake water 1532 Total 8592

地下水のみを通水した A では全面腐食をこおむってがま肌になりその中に微小な孔食が多数発生していた。割れの発生は応力 8 kg/mm^2 に至るまで全く認められなかった。地下水と川水を混合して使用した B すなわち変圧器油冷却用水を通水した管は面全体としては A よりはるかにきれいで少数の微小な孔食が存在するにすぎないが割れは外的応力 5 kg/mm^2 の B 5-1 および B 5-4 に無数、外的応力 8 kg/mm^2 の B 8-1 に約 120、B 8-4 に約 110 発生していた。これらの割れはほとんど全部が Photo 4 に示す



Tested pipe



Cooler pipe
Applied stress 8 kg/mm^2 . Area encircled with
line is pit.

Photo. 4 Pit and cracks in a tested and cooler pipe. $\times 55/1.4$

ようく孔食から発達していた。すなわちこの場合アルブラック管の応力腐食割れは孔食の発生と密接な関係があるようである。割れは管の外側まで達したものはないが穂で軽く程度の打撃でも容易に外側まで割れた。只見川の水と沼沢沼の水（これはほとんど只見川の水である）を通水したCでは管の面はBよりさらにきれいで孔食の発生も少なかった。割れは外的応力 8 kg/mm^2 の C 8-1, 1 本

だけに約30発生した。以上は倍率60の立体顕微鏡で観察した結果であるが割れの深さなどについての差をみるために引張強さを測定した。アルブラック管そのものの形状から見かけの巾12mm、平行部分の長さ120mmの試験片を作り引張試験した。試験片は横断面が彎曲しているので測定値そのものはあまり意味がないが相対的な差をしらべるには差支えない。結果はTable 6に示すように顕微鏡的の観

Table 6. Apparent tensile strength of tested Albrac pipes
Duration of stress-corrosion test is one year. Size of test piece; length of parallel part is 120 mm, breadth (length of chord in the section of test piece) is 12 mm.

Symbol of specimen.	Total tensile strength, Ton.	Remarks.
0-1	0.790	Blank test.
0-2	0.780	
0-3	0.732	
0-4	0.700	
0-5	0.692	
0-6	0.770	
Mean	0.774	
A2-1	0.840	Stress 2kg/mm ²
"	0.809	
A2-4	0.835	
"	0.686	
Mean	0.793	
A5-1	0.894	Stress 5kg/mm ²
"	0.860	
A5-4	0.760	
"	0.795	
Mean	0.830	
A8-1	0.863	Stress 8kg/mm ²
"	0.818	
A8-4	0.839	
"	0.839	
Mean	0.840	
B2-1	0.720	Stress 2kg/mm ²
"	0.750	
B2-4	0.670	
"	0.784	
Mean	0.731	
B5-1	0.780	Stress 5kg/mm ²
"	0.570	
B5-4	0.809	
"	0.720	
Mean	0.720	
B8-1	0.500	Stress 8kg/mm ²
"	0.700	
B8-4	0.560	
"	0.628	
Mean	0.597	
C2-1	0.800	Stress 2kg/mm ²
"	0.785	
C2-4	0.850	
"	0.845	
Mean	0.820	
C5-1	0.790	Stress 5kg/mm ²
"	0.732	
C5-4	0.800	
"	0.730	
Mean	0.763	
C8-1	0.874	Stress 8kg/mm ²
"	0.800	
C8-4	0.834	
"	0.892	
Mean	0.850	

Symbol Water
A Underground water
B Cooling water for transformer oil
C Tadami River water.

察結果とよく一致している。地下水のみでは全面腐食をこおむるにもかゝわらず引張強さはほとんど変化しない。変圧器油冷却用水では応力が大きいほど引張強さが低下し割れが深くなることを示している。川水のみではほぼ地下水と同程度であるが割れを発生したC8-1では割れが管の長手方向に一列（おそらく水平に設置した管の底部）に列んで発生していたので引張試験片には割れのない部分が使われた。

3・2 2年経過後における割れ発生状態

昭和34年10月5日に残りのアルブラック管を全部とりはづして検査した。通水時間はTable 7に示すようである。

Table 7. Duration of flow in the testing pipes for two years.
Mean flow velocity of water in pipe is about 1 m/sec.

Symbol of testing apparatus	Situation of testing apparatus.	Duration of flow, hr.
A	Fire plug. (Underground water)	17352
B	#1 Cooler for transformer oil. (Underground water and Tadami River water)	15984
C	Cooler for bearing oil of generator (Tadami River water)	15239

腐食形態ならびに管の面の状態は1年経過後とほぼ同様である。しかし割れ発生の領域は1年経過後より拡がり、地下水のみの場合でも外的応力8kg/mm²のA8-3に割れが5認められた。また変圧器油冷却用水では外的応力2kg/mm²でも割れが発生しB2-2に3、B2-3に多数の割れが認められた。外的応力5kg/mm²、8kg/mm²では実に多数の割れが発生した。川水のみでは1年経過後と同様に外的応力8kg/mm²のみで割れが発生しC8-5に割れが5認められた。検査本数に対する割れ発生の本数の比をTable 8に示す。この実験は試験した管の数が少ないので結果の信頼度は高くないが水質による相対的な差

Table 8. Stress-corrosion failure of Albrac pipes.

$$r = \frac{\text{Number of cracked pipes}}{\text{Total number of tested pipes}}$$

Symbol of testing apparatus.	Stress kg/mm ²	r	
		after 1 year	after 2 years
A (Underground water)	2	0/2	0/2
	5	0/2	0/2
	8	0/2	1/2
B (Underground water and Tadami River Water)	2	0/2	2/2
	5	2/2	2/2
	8	2/2	2/2
C(Tadami River Water)	2	0/2	0/2
	5	0/2	0/2
	8	1/2	1/2

異はある程度信用できるであろう。2年間の応力腐食試験によって判明した最も重要な結果は現在変圧器油の冷却に使用している水ではアルブラック管は外的応力2kg/mm²程度でも約2年経過すれば割れ始めるということである。

3・3 水質と応力腐食割れの関係

アルブラック管は地下水によって全面腐食をこおむり川水によってほとんど腐食されない。いわば地下水では活性

態であり川水では受動態である。両者共に応力腐食割れを発生し難い。しかるにこの両者を交互にあるいは混合して使用する変圧器油冷却用水では応力腐食割れが発生しやすくなる。この現象は現象論的には次のように説明できる。普通の金属および合金は電解質水溶液中では水溶液に対する電位が変化するにつれて活性態から受動態にあるいは受動態から活性態に変化する。孔食および腐食割れは活性態領域に近接した受動態領域において発生するものである。活性態領域ならびに完全な受動態領域では孔食および応力腐食割れはほとんど発生しない。変圧器油冷却用水はアルブラック管を不完全な受動態領域におく作用を有するものと考えられる。もしこの理論が正しければ海水に対してひろく使用されているアルブラック管は海水と川水とを混合して使用する場合にはよくないことが予想される。孔食と応力腐食割れとは本質的には直接の関係はないが発生する電位領域が同じであるためにたまたま同時にあらわれることもあるのである。孔食と応力腐食割れでは発生の原因ならびに発達の機構が異なるように思われる。金属材料の耐食性は材質と腐食媒との相対的関係によって定まる性質であるから材質のみあるいは腐食媒のみから腐食の問題を云々することは危険なことであるがいづれにせよ応力腐食割れは耐食性が良好であると云われる状態でおきやすい現象である。

3・4 応力と割れの発生、割れの形態、応力と孔食

従来の実験的経験によれば金属材料が応力腐食割れによって破断するまでの時間の対数と応力の大きさとはある範囲で直線関係にあることが知られている。この事実は応力腐食割れにおける割れの進展が電気化学腐食反応によるものであるとすれば容易に説明できる。応力によって金属内の転位が移動するとき何らかの原因例えば結晶粒界、析出物などによって移動を阻止されて転位が堆積すればそこには大きな応力が発生する。この応力によって微視的領域における電気化学的金属溶解反応の活性化エネルギーが低下する。応力にもとづく活性化エネルギーの変化を E_s volt、応力がないときの金属溶解電流を I_0 、応力があるときの金属溶解電流を I として逆反応を無視すれば $I = I_0 \exp(-\alpha E_s F / RT)$ の関係となりたから $\log I = \log I_0 - \alpha E_s F / RT$ である。こゝに α はアノード反応における転位係数、 F は Faraday 定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。活性化エネルギーの低下 E_s は近似的に応力 S に比例するものとすればアノード電流 I は侵食の速さをあらわすから $1/I$ はほぼ破断までの寿命 t に比例するので上式から $\log t = -a S + b$ の関係がえられる。こゝに a, b は応力以外の項が一定のとき定まる定数である。本実験の結果では破断までの寿命はわからぬが普通のエキスパンディングの工程による残留応力でも 2~3 年経過すれば変圧器油冷却用水では割れが始まると断定してよいであろう。また本実験の結果は冷却管の割れの原因として何らかの振動あるいは熱的衝撃を考慮しなくてもよいことを示すものである。従来の研究によ

れば応力にもとづく電位変化はきわめて小さいがこれらの実験で測定された電位は分極電極の巨視的領域の電位であって転位の堆積した微視的領域の電位そのものではない。

応力腐食割れにおける割れの進展については種々の機構が提出されているがいづれも未だ臆説の域を脱していないようである。しかし電気防食法 (cathodic protection) によって割れの進行が停止する場合には割れの進展は電気化学腐食によるものと考えられる。本問題の冷却管のように割れの発生に長時間を要し進行がおそい場合には腐食によって割れ目が進展し応力はこれを助長するにすぎないものと考えてよからう。例えは銅において割れ目の巾を 100~1000 原子程度と仮定すれば長さ 10cm、深さ 10cm の板状の割れが 1 年間に生ずる場合銅の溶解電流は平均 $0.4 \mu A$ 以下である。腐食媒が金属を分極させない性質をもつならばこの程度の腐食電流が流れることに不合理な点は少しもない。

実際の冷却管における割れと本実験における割れとは形態が全く同様であって割れは管の長手方向に直角に走りその大部分が結晶粒を貫通している。本実験における割れの一例を Photo 5 に示す。アルブラック程度の亜鉛量では



Photo. 5 Typical stress-corrosion crack in Albrac pipe tested in cooling water of transformer oil for two years.

Cu-Zn 合金の応力腐食割れは通常結晶粒界割れであるがアルブラックではアルミニウムを 2% ふくむので粒内割れがあらわれるであろう。T.E. Klement の研究によればアルミニウムプロンズはアンモニア蒸気中でアルミニウムが 2% の附近が最も割れやすくアルミニウム 2~5% では粒界割れと粒内割れが混在する。したがって本問題のアルブラック管が粒内割れであるから腐食疲労割れではないかという考えは根拠が薄弱である。

孔食の発生についてはわれわれは孔食が受動態領域で発生しやすいということ以外その発生機構について何らの理論ももっていない。孔食が受動態皮膜の欠陥部から発生しその欠陥は地金の構造欠陥と密接な関係をもつならば応力が大きいほど孔食を発生しやすいはずである。本実験では外力を加えないアルブラック管について実験しなかったので比較できないが外力を加えたものでは応力の大きさと孔食の発生とはあまり関係がないようである。孔食の発生に

対しては腐食媒の影響の方が大きくあらわれたが割れは大部分が孔食から発生しているから応力と孔食とが無関係でないことはあきらかである。

3・5 アルブラックの耐食性

地下から湧出して間もない水に対するアルブラック、燐脱酸銅および 0.43% As 入り銅の耐食性をしらべた結果は Table 9 に示すようである。試験片は冷却管と同一寸法の管を長さ 5 cm に切断しこれを 3 種類交互にビニール管で連結して 1 本の管を作りこれに通水した。この試験結果では密度の差を無視すればこの地下水に対してアルブラック管は銅管の 1.4 倍の耐食性を有する。しかし応力腐食割れにおいては耐食性のよいものほど割れやすくまた機械的性質がよいものほど割れやすいという原則を常に考慮して材質の選定を行なうべきである。

Table 9. Corrosion of Albrac, Deoxidized copper and Arsenical copper by flowing underground water for one year.

a. Duration of test.			
Underground water	3780 hr.		
Tadami River water	912		
Total	4692		
Flow velocity of water 1~2 m/sec.			
b. Total corrosion weight loss.			
Total area is about 24 cm ²			
No. of test piece	Total corrosion weight loss, g		
	Arsenical copper	Deoxidized copper	Albrac
1	0.1150	0.1033	0.047
2	0.1024	0.0902	0.0696
3	0.1085	0.1254	0.0640
4	0.1251	0.1181	0.0864
5	0.1265	0.0782	0.0944
Mean	0.1155	0.1030	0.0772

4. まとめ

只見川水系沼沢沼発電所変圧器油冷却器におけるアルブラック管の腐食割れの原因を明らかにしその対策を確立するため応力腐食割れに関する現場実験を行ない次の結果を得た。

- (1) 冷却器におけるアルブラック冷却管の割れは応力腐食によるものである。
- (2) アルブラック冷却管における応力は管を冷却器に固定し組立てる工程において発生する残留応力が主である。
- (3) 冷却用水中の腐食性物質はよくわからないがおそらくイオウであろう。
- (4) 現在使用中の冷却用水では応力 2 kg/mm²程度でも 2 年経過後には割れが始まる。
- (5) アルブラック管は地下水には全面腐食をこおむり只見川水ではほとんど受動態を保ち共に応力腐食割れは生じ難い。しかるに地下水と只見川水を交互にあるいは混合して使用する冷却用水では応力腐食割れがおきやすくなる。

(6) 冷却器冷却管における割れと応力腐食実験において発生する割れとは全く同一の形態を有しいづれも微小な孔食から発生し結晶粒内割れである。

おわりに本実験の実行について終始御援助と御協力をいたいた住友軽金属工業株式会社、東北電力株式会社ならびに東京芝浦電気株式会社に対して深く感謝する。

文 献

- (1) 沼沢沼発電所概要 東北電力会津電力事務所
From the Original Planning to Operation of the Numazawa-numa Pumped—Storage Power Station.
(March, 1955)
Tōhoku Electric Power Co., Inc.
- (2) J.F. Klement, R.E. Maersch and P.A. Tully: Corrosion, 15(1959) 295t.

銅合金の疲労強度に及ぼす環境の
影響についての一実験

深井誠吉 竹内勝治

An Experimental Study on the Effects of
Environment on the Fatigue Strength
of Some Copper Alloys.

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

銅合金の疲労強度に及ぼす環境の影響についての一実験

深井 誠吉* 竹内 勝治**

An Experimental Study on the Effects of Environments on the Fatigue Strength of Some Copper Alloys

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

It has been shown in the previous papers by the authors that the fatigue strength of copper alloys at 10^7 cycles does not always increase with the degree of cold-drawing reduction. Those results show that the fatigue strength of tough-pitch copper increases with the degree of reduction, but in the cases of red brass, albrac alloy and cartridge brass, the fatigue strength increases with the degree of reduction of cold-drawing up to 30, 20 and 5 per cent, respectively, and then decreases with increasing degree of reduction. The low-temperature annealing treatment (stress-relief) after cold-drawing is effective for raising the fatigue strength of brasses but the lowering of fatigue strength mentioned above is not observed.

The authors considered that the reduction of fatigue strength of cold-drawn brasses might be related to an atmospheric corrosion-fatigue, or the fatigue due to the well-known season-cracking.

In this paper, fatigue tests have been performed on annealed and cold-drawn tough-pitch coppers, red brasses, cartridge brasses, and muntz metal in spindle oil in order to isolate air and in water, and those fatigue strengths are compared with those in air. All tests were carried out using the rotating-beam fatigue testing machine from 10^4 cycles to 2×10^7 cycles.

The fatigue strengths of annealed or cold-drawn tough-pitch coppers in water show higher values than those in spindle oil owing to the cooling-effect of water, and both fatigue strengths show higher value than those in air. The annealed red brass tends to have the same fatigue behaviour as tough-pitch coppers, but in the cases of cold-drawn specimens, the fatigue strength in spindle oil shows higher value than those in other media. In the cases of annealed or cold-drawn cartridge brasses and annealed muntz metal, the fatigue strengths in spindle oil show higher values than those in air and those in water show lower values than those in air. The cold-drawn cartridge brass coated with acid-proof paint shows the same fatigue behaviour in air as in spindle oil. Those results are shown in Fig. 6 and Table 4.

As the material which was annealed at the low-temperature shows the higher fatigue strength in spindle oil than that in air, authors considered the fatigue strengths of cold-drawn cartridge brass in spindle oil increase with the increasing degree of cold-drawing owing to isolated air as well as in the cases of the stress-relieved materials, but the test results obtained as shown in Fig. 7, are not concided with the above consideration. Further studies should be made to confirm the atmospheric corrosion-fatigue phenomenon.

1. 緒 言

通常行われている疲労試験は厳密にいえば腐食疲労であり、大気中におけるガスが疲労強度に影響を及ぼしている。すなわち、真空中における疲労強度は大気中における値よりも高く、また、窒素その他のガスなども疲労強度に影響する。⁽¹⁾⁽²⁾ 最近の研究では酸素が疲労破壊の割れの進行に重要な役割りをなしているようである。⁽³⁾⁽⁴⁾

* 研究部 工学博士

**研究部

著者らはかって銅合金の疲労強度（繰返し数 10^7 ）に及ぼす抽伸加工の影響を検討した。⁽⁵⁾⁽⁶⁾ その結果によると、純銅の疲労強度は抽伸度の増加に伴って焼鈍材の値よりも向上するが、丹銅は抽伸度30%、アルブラック合金は20%、7:3 黄銅は5%附近に疲労強度の最高値を示す抽伸度があり、抽伸度がさらに増加すると疲労強度は逆に低下した。疲労強度の低下は抽伸加工で生じた引張残留応力が影響を及ぼしているようであり、低温焼鈍処理して残留応力を除去すると疲労強度は低下しない。しかし、疲労強度が引張残留応力の影響のみによって低下したとみなすのは疑わし

く、また、過度の抽伸加工のために疲労強度が低下したとしてもその抽伸度は比較的小さすぎるようである。黄銅は引張残留応力があると大気中で応力腐食によって割れることが知られているので、大気中における腐食媒が疲労強度に及ぼす影響も考えねばならない。

本報はこの点を検討するために残留応力を除去した純銅、丹銅、7:3黄銅および6:4黄銅各焼鈍材と残留応力のある各抽伸材について大気中並びに大気と絶縁するためにスピンドル油中で疲労試験を行った。また、高応力で疲労試験^{(1),(7)}を行うと発熱があるので、後者の場合は冷却効果が現われる恐れがあるから水中における疲労試験も比較のために行った。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は純銅、丹銅、7:3黄銅および6:4黄銅であり、その代表的化学成分は Table 1 に示す。供試材は 15.7~

Table 1 Typical chemical compositions.

Material	Chemical composition, %				
	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
Copper *	99.93	Tr	Tr	—	—
Red brass	90.01	0.03	〃	—	Bal.
Cartridge brass	69.87	0.01	〃	—	〃
Muntz metal	60.14	0.02	0.01	0.01	〃

* Oxygen contained <0.04%

19.2mm ϕ の焼鈍または抽伸材であり、最終処理並びに機械的性質は Table 2 に示す。なお、焼鈍材は抽伸度 30% (7:3黄銅および6:4黄銅) または 36% (純銅および丹銅) の加工を施したのち焼鈍したものであり、また、7:3黄銅は残留応力除去の影響を検討するために抽伸度 30% 加工後 260°C × 2 h の低温焼鈍を施したものも試験に供した。

各供試材は後述する疲労試験片に成形したのち、試験片の掘みの部分についてロックウェルカタサを測定し、硬度の比較的揃っているもののみを試験に供した。各試験片間の硬度数の散ばりは Table 2 の右端に示す。なお、7:3黄銅抽伸材は大気中に放置すると応力腐食割れをおこす恐れ

Table 2 Mechanical properties of specimens.

Material	Dia. of Specimen mm	Final treatment	Mechanical properties							
			Elastic limit, kg/mm ²	Yield strength, (0.2% offset) kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	True breaking stress, kg/mm ²	Elongation, %	Reduction of area, %	Brinell hardness number 10/1000/30	Rockwell hardness number of fatigue specimens
Copper	17.6 〃	600°C × 0.5h, Annealed Cold drawn, 36%	1.9 15.2	4.8 34.2	23.5 35.6	87.3 72.0	57 17	78 68	48 99	F34.0 ± 1.0 F35.5 ± 0.5
Red brass	16.0 18.0 16.0	600°C × 2h, Annealed Cold drawn, 15% 〃, 36%	3.9 12.6 14.5	7.3 30.7 36.6	27.0 32.9 39.4	130.9 98.0 —	55 22 19	84 78 79	54 95 105	F52.1 ± 0.5 B49.5 ± 1.5 B57.5 ± 1.2
Cartridge brass	16.9 19.2 17.9 18.0(A) 17.9(B) 16.9 15.7	550°C × 2h, Annealed After 30% cold drawn, 260°C × 2h, annealed Cold drawn, 10% 〃, 20% 〃, 〃 〃, 30% 〃, 40%	7.8 22.2 8.1 13.4 11.9 — 30.6 17.4 18.1	9.7 43.2 20.7 31.2 30.9 — 38.7 40.3 45.0	32.7 46.7 34.0 39.3 38.2 — 103.4 115.3 116.3	— 114.5 108.3 111.0 112.3 — 42 24 18	72 27 62 46 75 — 77 71 18	80 71 78 75 72 — 77 71 68	58 117 80 99 97 — 103 120 140	F61.5 ± 1.5 B82.0 ± 1.5 B49.0 ± 1.0 B62.0 ± 2.0 B62.0 ± 1.5 B63.0 ± 1.0 B74.5 ± 1.5 B77.0 ± 1.0
Muntz metal	16.7	600°C × 2h, Annealed	13.3	14.1	41.2	—	51	71	75	F75.5 ± 1.5

(A). Specimen of fatigue test in caster oil. (B). Specimen coated with acid-proof paint.

があるので試験実施までスピンドル油中に保管した。

2.2 実験方法

疲労試験は小野式疲労試験機 (1,700 rpm) を用い、実験は繰返回数 10⁷ の疲労強度を測定した。試験片は平行部の直径 10mm ϕ の標準寸法のものであり、平行部の仕上はエメリーリング紙 #60 仕上とした。

試験片を試験する順序は乱数表によって定めた。試験片は試験開始前にアセトンまたはアルコールで平行部を拭き、清浄にして試験に供した。

油中並びに水中における疲労試験は著者らがかつて腐食疲労試験に用いた装置を小野式疲労試験機に取りつけて行い、試験片にかかる流量は 200~250cc/mn とした。前者は市販のスピンドル油 #30 番を用い、後者は水道水を用いた。なお、比較のために 7:3 黄銅抽伸度 20% 材について耐酸塗料 ミラバラック #1300番 (日本ペイント株式会社製) を試験片平行部に塗布した場合並びにヒマシ油をスピンドル油のかわりに用いた場合も試験した。

3. 実験結果および考察

各供試材の S-N 曲線は材質別に Fig. 1 ~ 5 に示し、各繰返回数における疲労強度は Table 3 に示す。Fig. 6 は各試材の大気中における疲労強度を 100 とした場合における他の疲労強度を百分率をもって示す。以下得られた結果について検討するとつきのようである。(疲労強度はとくに断わらない限り繰返回数 10⁷ の値を用いる)

(1) 焼鈍材の油中における疲労強度は大気中と同程度か、もしくはそれよりも高い。すなわち、純銅並びに丹銅の疲労強度は大気中の値の 99.0% または 99.1% を示し、7:3 黄銅のそれは大気中の値と一致した。6:4 黄銅の疲労強度は大気中の値の 105.4% を示す。繰返回数 10⁶ の場合、各試材の油中における疲労強度は丹銅を除けば大気中よりも高いが、その差は 2.4~5.2% である。丹銅は繰返回数 10⁵ においても 1% 程低い。

焼鈍した純銅および丹銅の水中における疲労強度は大気

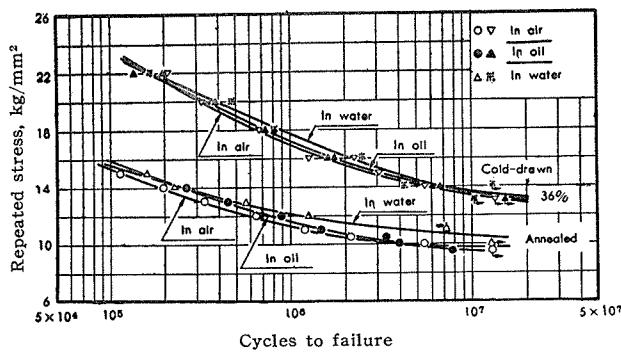


Fig. 1 S-N curves of tough-pitch coppers.

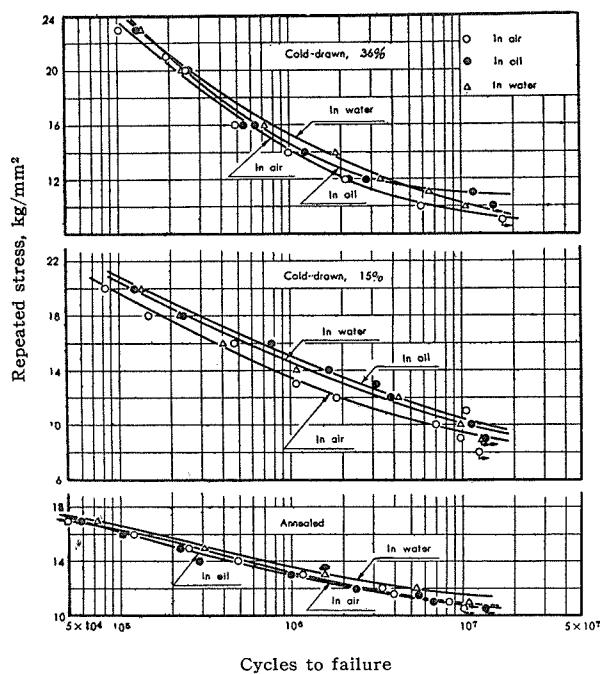


Fig. 2 S-N curves of red brasses.

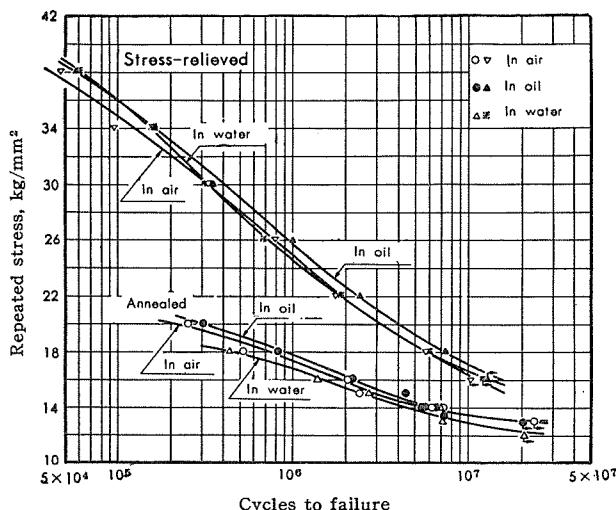


Fig. 3 S-N curves of annealed or stress-relieved cartridge brasses.

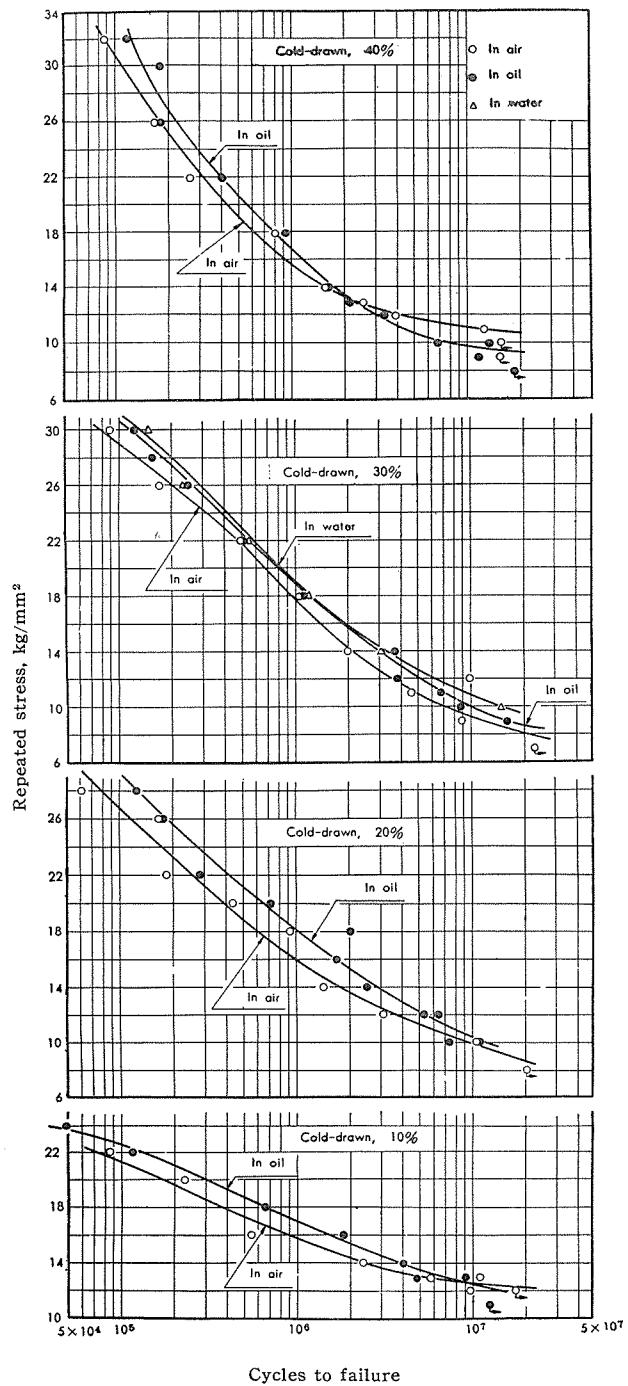


Fig. 4 S-N curves of cold-drawn cartridge brasses.

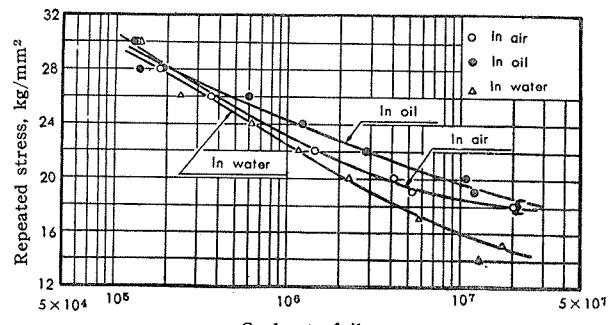


Fig. 5. S-N curves of annealed muntz metal.

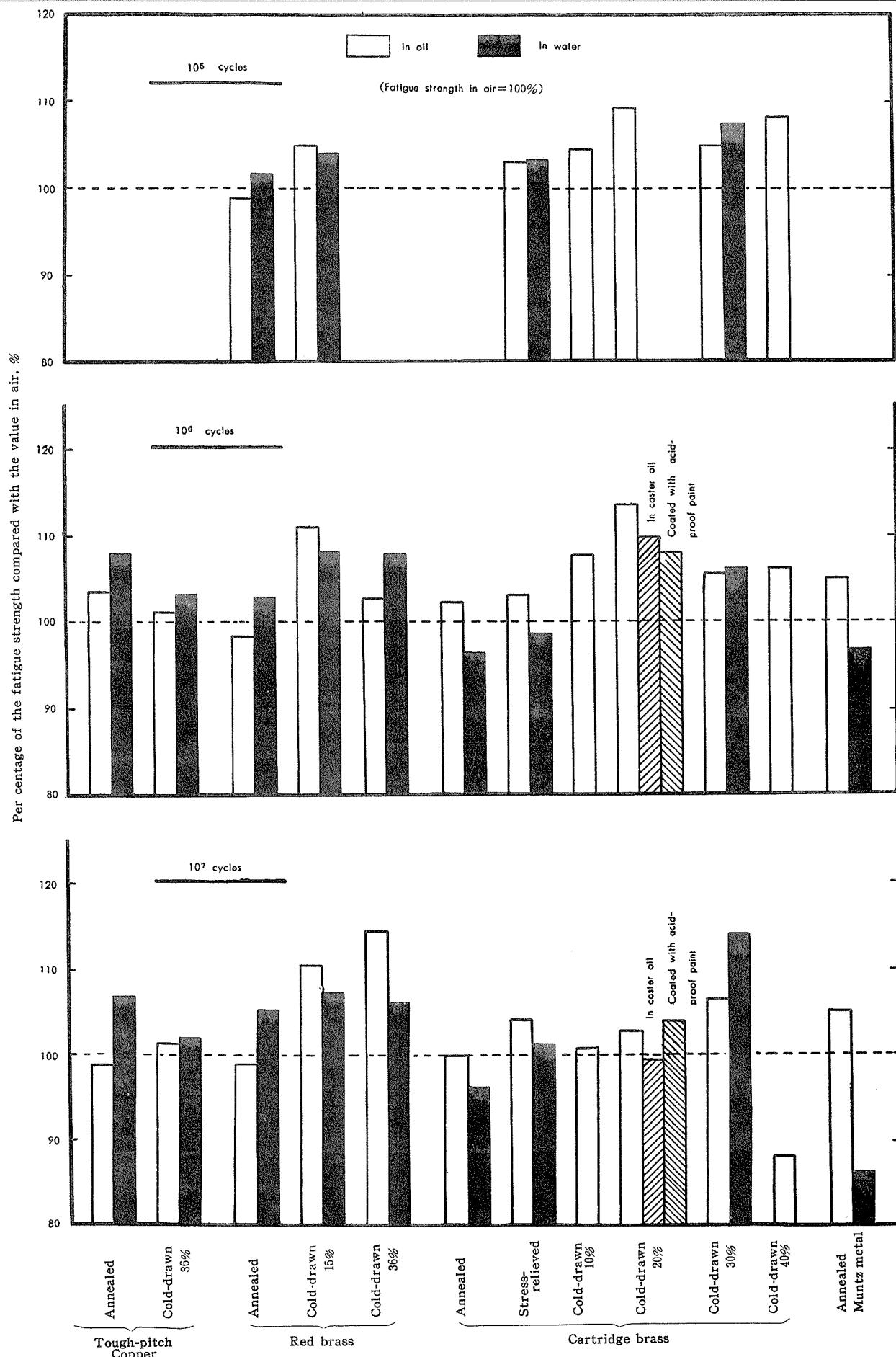


Fig. 6 Summary of fatigue tests.

Table 3 Fatigue strengths of specimens.

Material	Treatment	Environment	Fatigue strength, kg/mm ²			Ratio*		
			10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
Copper	Annealed,	Air	15.3	11.3	9.8	100	100	100
		Spindle oil	—	11.7	9.6	—	103.6	99.0
		Water	—	12.2	10.5	—	108.0	107.1
	Cold drawn, 36%	Air	—	17.0	13.3	—	100	100
		Spindle oil	—	17.2	13.5	—	101.2	101.5
		Water	—	17.6	13.6	—	103.5	102.2
Red brass	Annealed	Air	16.3	13.2	10.9	100	100	100
		Spindle oil	16.1	13.0	10.8	98.5	99.1	
		Water	16.6	13.6	11.5	101.9	103.1	105.5
	Cold drawn, 15%	Air	19.6	13.5	9.3	100	100	100
		Spindle oil	20.6	15.0	10.3	105.1	111.1	110.7
		Water	20.4	14.6	10.0	104.1	108.2	107.5
	Cold drawn, 36%	Air	—	14.1	9.5	—	100	100
		Spindle oil	—	14.5	10.9	—	102.8	114.6
		Water	—	15.2	10.1	—	107.8	106.3
Cartridge brass	Annealed	Air	—	17.3	13.4	—	100	100
		Spindle oil	—	17.7	13.4	—	102.4	“
		Water	—	16.7	12.9	—	96.5	96.3
	Stress relieved	Air	34.7	24.8	16.3	100	100	100
		Spindle oil	35.8	25.6	17.0	103.2	103.2	104.3
		Water	35.9	24.5	16.5	103.5	98.8	101.3
	Cold drawn, 10%	Air	21.5	15.8	12.4	100	100	100
		Spindle oil	22.5	17.0	12.5	104.6	107.6	100.8
	Cold drawn, 20%	Air	26.6	16.0	10.0	100	100	100
		Spindle oil	29.1	18.1	10.3	109.4	113.1	103.0
Muntz metal	Cold drawn, 30%	Air	29.0	17.9	9.3	100	100	100
		Spindle oil	30.4	18.8	9.9	104.8	105.1	106.4
		Water	31.1	19.0	10.6	107.3	106.2	113.9
	Cold drawn, 40%	Air	30.8	15.7	11.1	100	100	100
		Spindle oil	33.4	16.7	9.8	108.4	106.4	88.3
	Cold drawn, 20% (Specimen A)	Air	28.0	18.6	12.8	100	100	100
		Caster oil	—	20.4	12.7	—	109.6	99.2
Cold drawn, 20% (Specimen B)	Air (without coated the acid-proof paint)	27.6	17.1	9.8	100	100	100	
	Air (with coated the acid-proof paint)	—	18.5	10.2	—	108.2	104.1	
Muntz metal	Annealed	Air	—	23.1	18.5	—	100	100
		Spindle oil	—	24.3	19.5	—	105.2	105.4
		Water	—	22.4	16.0	—	97.0	86.5

* Fatigue strength in air=100

中並びに油中の値よりも高く、それぞれ大気中の107.1%および105.5%の値を示す。7:3黄銅並びに6:4黄銅(焼鈍材)は水中の方が大気中よりも低い疲労強度を示し、大気中の値のそれより96.3%および86.5%に相当する。

(2) 抽伸材の油中における疲労強度は一般に大気中よりも高い傾向がある。すなわち、純銅の疲労強度は大気中よりも僅かながら高く、丹銅のそれは大気中の値の110.7%(抽伸度15%)および114.6%(抽伸度36%)を示す。7:3黄銅抽伸材の油中における疲労強度は抽伸度30%まで大気中よりも高く、しかも、その差は抽伸度の増加に伴って僅かながら大きくなる傾向が見られるが、抽伸度40%材は逆に油中の方が大気中よりも低い値(大気中の88.3%)を示した。

純銅抽伸材の水中における疲労強度は大気中並びに油中よりも高く、大気中の値の102.2%を示す。丹銅抽伸材のそれは大気中よりも高いが油中よりも低く、大気中の値

の107.5%(抽伸度15%)および106.3%(抽伸度36%)を示す。7:3黄銅は抽伸度30%材についてのみ水中の疲労強度を測定したが、大気中の値の113.9%を示して油中よりも高い。

(3) 以上の実験結果を要約するとTable 4に示すようになる。純銅の水中並びに油中における疲労強度は大気中の値よりも高く、その傾向は焼鈍材、抽伸材とともに同様である。しかも、水中の疲労強度が油中の値よりも高いことは発熱に対する冷却作用のためかも知れない。

Table 4 Comparison of fatigue strength.

Treatment	Environment	Tough pitch copper	Red brass	Cartridge brass	Muntz metal
		Oil	E (or H)	L (or E)	E (or H)
Annealed	Water	H	H	L	L
	Ratio*	<1.0	<1.0	>1.0	>1.0
	oil	E or H	H	(Except 40% cold-drawn specimen)	—
Cold-drawn	Water	H	H	(Tested only 30% cold-drawn specimen)	—
	Ratio	<1.0	>1.0	<1.0	—

*Ratio=Fatigue strength in oil/Fatigue strength in water

E: Approx. equal fatigue strength compared with that in air

H: Higher fatigue strength than that in air

L: Lower fatigue strength than that in air

丹銅焼鈍材は純銅と同じ傾向をもつ。丹銅抽伸材は大気中より水中並びに油中の方が高い疲労強度を示し、しかも、油中の方が水中よりも高い。丹銅抽伸材は応力腐食に比較的鈍感であるが、油中並びに水中の疲労強度が大気中よりも高いことは大気中と絶縁した効果が現われたか、また、水中の疲労強度が油中の値よりも低いことは水による腐食の影響が若干現われたのかとも考えられる。

7:3黄銅並びに6:4黄銅の場合、油中における疲労強度は焼鈍材、抽伸材とともに大気中の値よりも明らかに高い傾向があり、水中における疲労強度は7:3黄銅30%抽伸材の如く大気中の値よりも高い1例があるが、その他は一般に大気中の値よりも低い。かつて、著者らが3%食塩水中で行った腐食疲労試験結果と比較検討すると、水中における試験は腐食の影響が現われたものと考えられる。また、大気中の疲労強度はFig.7に示すように抽伸度の増加に伴って次第に低下しており、大気中における腐食媒が疲労強度に影響を及ぼすためか正常な値を示さないようである。⁽⁹⁾この傾向はFig.7の右に示す従来までの実験結果とよく一致している。抽伸材を低温焼鈍処理すると、疲労強度は鎖線で示すように抽伸度の増加に伴って向上し、静的強度の高いものは疲労強度も高い。本報の実験結果によると、30%抽伸加工後260°Cで低温焼鈍処理した残留応力除去材は油中の疲労強度が大気中よりも4.3%ほど高いので、各抽伸材の油中における疲労強度は、Fig.7の鎖線より上になるのではないかと考えていたが、各実験結果は点線で示す

よう、鎖線のような傾向がみられなかった。試験片が試験前に応力腐食を既に受けているためか、あるいは残留応力の影響が極めて大きいためかとも考えられる。応力腐食をおこしやすい7:3 黄銅、6:4 黄銅についてはさらに検討する必要があり、更めて実験を行う予定である。

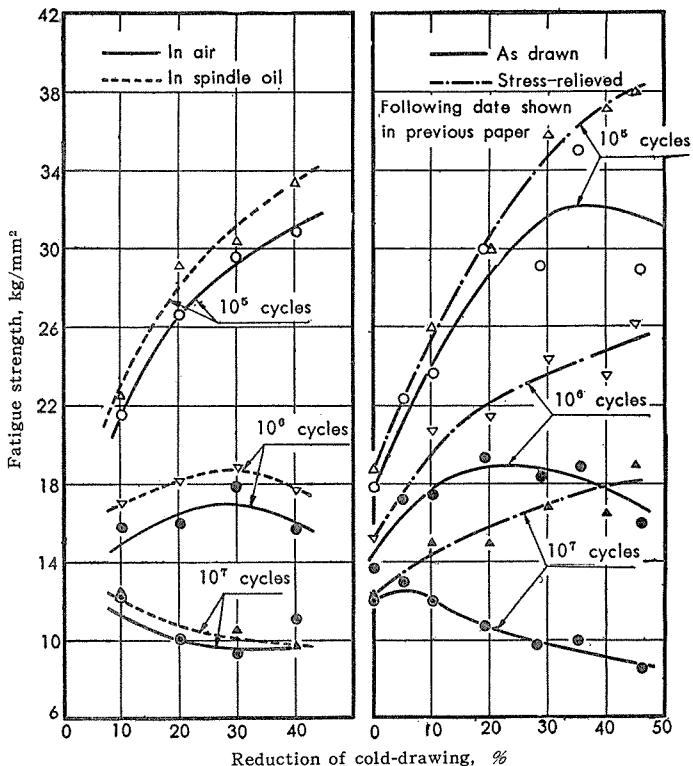


Fig. 7 Relations between fatigue strength and reduction per centage of cold-drawing of cartridge brass.

(4) なお、Fig. 8 は20% 抽伸した7:3 黄銅を大気中並びにヒマシ油中で試験した場合のS-N曲線を示し、Fig. 9 は同様に耐酸塗料を塗布した場合のS-N曲線を示す。前者はスピンドル油よりもヒマシ油の方が粘度が高いために大気との絶縁がより充分になるのではないかと考えていたが、試験結果はスピンドル油中とほぼ同様であった。後者は塗料の被膜が繰返応力をどの程度耐えるかが問題となるが、その傾向もスピンドル油中と同様であった。

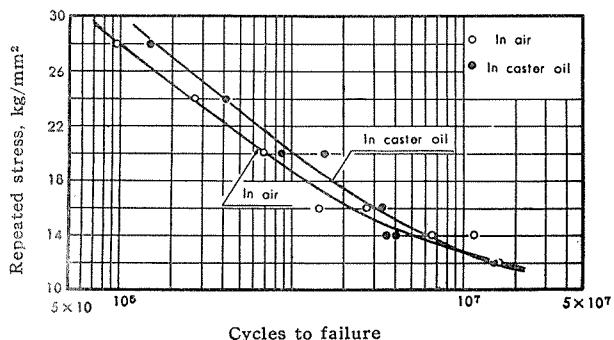


Fig. 8 S-N curves of 20 per cent cold-drawn cartridge brass.

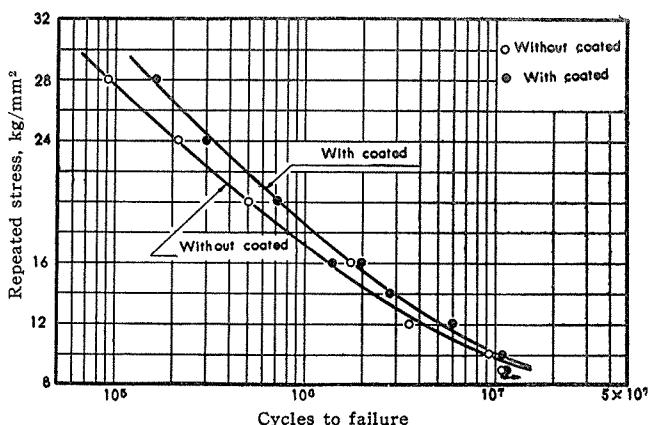


Fig. 9 S-N curves of 20 per cent cold-drawn cartridge brass coated with and without the acid-proof paint.

4. 結 語

純銅、丹銅、7:3 黄銅および6:4 黄銅各焼鈍並びに抽伸材について大気中、スピンドル油中および水中における疲労強度を比較検討し、つきの結果を得た。

- (1) 純銅の水中並びに油中における疲労強度は大気中の値よりも高く、その傾向は焼鈍材、抽伸材とも同様である。
- (2) 丹銅焼鈍材は純銅と同じ傾向をもつが、抽伸材は油中の方が水中よりも疲労強度が高い。
- (3) 7:3 黄銅並びに6:4 黄銅の油中における疲労強度は焼鈍材、抽伸材とともに大気中の値より高い傾向があり、水中における疲労強度は大気中よりも低い。
- (4) しかし、本実験の目的である大気による腐食作用が、抽伸材の疲労強度に及ぼす影響を明らかにするには更に詳しい実験が必要であろう。

文 献

- (1) H.J. Gough, D.G. Sopwith: J. Inst. Metals, 49(1932), 93
- (2) H.J. Gough, D.G. Sopwith: J. Inst. Metals, 56(1935), 55
- (3) H.J. Gough, D.G. Sopwith: J. Inst. Metals, 72(1946), 145
- (4) N.J. Wadsworth: Internal Stress and Fatigue in Metals, Elsvier Publishing Co. (1959), 382
- (5) 竹内: 日本国金属学会誌, 20(1956), 666
- (6) 竹内: 日本国金属学会誌, 21(1957), 375
- (7) 五十嵐, 深井: 日本国機械学会論文集, 5(昭14), 20, I-3
- (8) 竹内: 軽金属, No. 19 (1955), 110
- (9) 竹内: 日本国金属学会誌, 22 (1958), 132

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析法 (第1報)
スズ, 鉄, クローム, ニッケル, ケイ素, バナジウムおよび
窒素の定量について

橋 本 鹿 雄 加 藤 栄

Methods for Analysis of Zirconium and Its Alloy (Rep. 1)

Determinations of Tin, Iron, Chromium,
Nickel, Silicon, Vanadium and Nitrogen.

by Shikao Hashimoto and Sakae Kato

論文

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析法（第1報）

スズ、鉄、クローム、ニッケル、ケイ素、バナジウム、および
窒素の定量方法について

橋本鹿雄* 加藤栄*

Methods for Analysis of Zirconium and its Alloys (Rep. 1)

Determination of Tin, Iron, Chromium, Nickel,
Silicon, Vanadium, and Nitrogen

by Shikao Hashimoto and Sakae Kato

Soon after the start of the Zirconium Metallurgy Program, the need for chemical and spectrographic methods of analysis for impurities in zirconium metal became evident. For the purpose of developing reliable chemical method of analysis, zirconium and zirconium alloys analytical programs were organized. As a result of operative effort, methods are now available for the quantitative determination of tin, iron, chromium, nickel, silicon, vanadium, and nitrogen found in zirconium and its alloys.

1. Tin: The procedure is based on the direct reduction of tin, in sulfuric-hydrochloric-fluoboric acids solution, with aluminium in presence of titanous ions and subsequent titration of tin with standard potassium iodate solution. No interference from elements found in zirconium and its alloys can be overcome. The method is accurate over the range of 0.005 to 10% of tin, and is rapid.
2. Iron: After dissolution in sulfuric-fluoboric acids, iron in zirconium and its alloys is converted to complex with ammonium thiocyanate in presence of ammonium persulfate, and the amounts are directly best determined by photometric measurement at 480m μ . Beer's law holds to 0.6mg iron per 100ml.
3. Chromium: Chromium is oxidized with ammonium persulfate in presence of silver nitrate and permanganate in sulfuric-fluoboric acids solution. After reduction of permanganate with hydrochloric acid, the chromium is determined either photometrically with diphenylcarbazide or by providing an excess of ferrous ammonium sulfate and back-titrating with standard potassium permanganate. The range of 0.001 to 10% of chromium is covered by these two methods.
4. Nickel: After dissolution in sulfuric-nitric-fluoboric acids, the mixture of bromine and persulfate is added. Then citric acid and excess ammonium hydroxide are added, followed by dimethylglyoxime. The color is developed and read at 440m μ . Extraction method is more useful. Dimethylglyoxime complex is extracted with chloroform, and removed by shaking with dilute hydrochloric acid, then followed by the same procedure as in direct one. Beer's law holds to 0.5mg nickel per 100ml.
5. Silicon: After dissolution in measured volume of hydrofluoric acid, boric acid is added, followed by ammonium molybdate. The molybdate-blue color is developed by adding tartaric acid and reducing solution prepared by dissolving sodium sulfite, sodium bisulfite, and 1-amino-2 naphthol-4-sulfonic acid in water. The color is read at 815m μ or at 660m μ . Beer's law holds to 0.15mg silicon per 100ml at 815m μ , 0.40mg silicon per 100ml at 660m μ , respectively.
6. Vanadium: The method depends upon the intensive yellow color developed in concentrated sulfuric acid solution containing vanadium when nitric acid is added, and the solution is fumed. The color is read at 410m μ and vanadium may be determined by this method. Beer's law holds to 3.5 mg vanadium per 100ml.
7. Nitrogen: Nitrogen in zirconium and its alloys is rapidly determined by steam distillation as ammonia after solution in hydrofluoric acid or mineral acids containing hydrofluoric acid and subsequent titration of excess sulfuric acid with standard sodium hydroxide solution. Nitrogen in amounts between 0.0005 and 0.2% is precisely determined by careful analytical control.

*研究部

1. 緒 言

ジルコニウムは週期律表のIV属Bに属し、その物理化学的性質は同族のチタンと近似している。

このジルコニウムは原子炉用材料としての重要性から製錬を始めとしてそれに関する多くの研究がなされているが、一環としての分析化学においてもその不純成分および合金成分の定量に関して、化学分析法、分光分析法、および放射化分析法などの多くの研究がなされている。

筆者等は、かねてからチタンおよびチタン合金の分析方法⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾の検討を重ねてきたが、さらに当所における原子炉用材料としてのジルコニウムおよびジルコニウム合金の研究の一環として、その成分および不純分の分析方法の検討を重ねてきた。その1部として、スズ、鉄、クローム、ニッケル、ケイ素、バナジウム、および窒素の定量方法について報告する。

2. スズの定量方法

2・1 序

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のスズの定量法に関する文献は、比較的に数少い。⁽⁵⁾ D.F. Wood と R.T. Clark のアルミニウムを用いて還元後ヨウ素酸カリウム標準溶液を用いて滴定する方法と、J.T. Porter のポーラログラフ法が主なものとしてあげられるが、種々の問題がある。

筆者は、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のスズを迅速正確に定量するために、好結果を得ている「チタン合金中のスズの定量方法」を参考にして諸条件をくわしく検討した。⁽³⁾

2・2 実験経過

2・2・1 主な試薬

標準スズ溶液：純度99.9%以上の金属スズ1gを硫酸15mlに加熱溶解し、約5分間白煙を発生させたのち放冷する。塩酸(1+2) 200mlを加えて加温後1000mlメスフラスコにこしきける。室温に冷却後塩酸(1+2)で正しく1000mlとする。この溶液1mlは、スズ1mgを含む。

ホウツ酸：ホウ酸100gをツ化水素酸(46%)250mlに溶解する。

チタン：スズを含まない削り片。

アルミニウム：スズを含まない純度99.5%程度のもので、厚さ約1mm、巾約3mm、長さ約10mmの削り片。三塩化アンチモン溶液(1%)：三塩化アンチモン1gを塩酸(1+5)100mlに溶解する。

大理石：粒

デン粉指示薬：可溶性デン粉1gを水100mlに加温溶解する。

ヨウ素酸カリウム標準溶液(0.01N)：ヨウ素酸カリウム0.3567gとヨウ化カリウム30gを水酸化ナトリウム溶液(2%)100mlに溶解し、水を加えて正しく1000mlとす

る。この溶液のスズ相当量は、標準スズ溶液の一定量を分取して「2・3 分析方法」にしたがって決定する。

2・2・2 操作のあらましと還元剤の選定

予備実験結果を参考にして立案したつぎの操作にしたがって、諸条件を検討した。

「試料1gとチタン0.4gを三角フラスコにはかりとり硫酸(1+1)10ml、水50mlとホウツ酸10mlを加えて加熱溶解後、塩酸50mlと三塩化アンチモン溶液2滴を加え水で200mlにうすめる。アルミニウム2gを加え時計ザラでおおって加熱溶解する。溶解後約1分間煮沸して熱板上より下ろし、ただちに大理石粒約5gを加え流水中に移して20°C以下に冷却する。再び大理石粒約2gとデン粉指示薬5mlを加えて、ヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定する。」

標準スズ溶液の一定量を分取して調製した合成試料を用い、上記の操作にしたがってスズを定量した。還元剤にアルミニウム2gまたは鉄粉5gを加えて操作した結果、いずれを用いても良好な結果を得ることができた。しかし、アルミニウムを用いるときには80°C附近で加熱することによって容易に操作でき、またこれらの酸化電位を比較するときアルミニウムを還元剤に用いるのがより適切である。

以後の実験は、アルミニウムを還元剤に用いる。

2・2・3 硫酸、ホウツ酸、および塩酸濃度

試料の迅速溶解と併せてスズの定量に与える各酸濃度の影響を検討した結果の1例をTable 1に示した。

Table 1 Influences of concentration of acids on the reduction of tin by aluminium turnings.

Concentrations of acids, ml/200ml Sulfuric acid	Fluoboric acid	Hydrochloric acid	Tin	
			Added, mg	Found, mg
0	10	50	10.0	10.0 ^a
5				10.0 ^a
10				9.9 ^a
15				9.8 ^a
20				9.2 ^a
5	5	50	10.0	9.9 ^a
	15			10.0 ^a
	20			10.0 ^a
	25			9.9 ^a
	30			9.8 ^a
5	10	20	10.0	10.0 ^a
		30		9.9 ^a
		40		9.9 ^a
		60		10.0 ^a
		70		9.7 ^a
		80		8.9 ^a
		100		8.3 ^a

硫酸(1+1)0~20ml、ホウツ酸5~20ml、塩酸20~60mlの範囲で良好な結果が得られた。しかし、硫酸、ホウツ酸、または塩酸のいずれか1つでも上記の濃度を越えるときには、定量値が低くなるので注意しなければならない。

以上の結果により、硫酸(1+1)10mlとホウツ酸10mlで溶解し、ツ化アルミニウム沈デンの生成を防止するためにも還元時の塩酸添加量は50mlとして操作する。

2・2・4 チタンの添加効果と還元操作

ジルコニウム 1g に標準スズ溶液の一定量とチタンの種種量を添加して調製した合成試料を用い、「2・2・2」の操作にしたがってスズを定量した。また他の一連の溶液は、常に炭酸ガス気流中で操作してスズを定量した。

Table 2 Effect of green fluoride complex of titanium on the reduction and the determination of tin.

Titanium Present, g	Tin Added, mg			
	10.0 30.0		10.0 30.0	
	Tin Found, mg			
*		**		
0	9.1 ^b 9.4 ^a			
0.005	9.6 ^a			
0.01	9.4 ^a			
0.03	9.8 ^a			
0.05	10.0 ^a			
0.1	10.0 ^a	29.9 ^a	8.8 ^a	25.1 ^a
0.2	9.9 ^a		9.9 ^a	29.1 ^a
0.3	10.0 ^a	30.0 ^a	10.0 ^a	29.9 ^a
0.4	10.0 ^a		10.0 ^a	30.0 ^a
0.5	9.9 ^a	30.0 ^a	10.0 ^a	30.0 ^a

* Reduction and titration were effected in a flask fitted with delivery tubes leading into a sodium bicarbonate solution

** An atmosphere of carbon dioxide was maintained by adding few marble chips at the following paragraph: when aluminium has completely dissolved, and then additionally just before titration

実験結果の一例を Table 2 に示した。0.3g 以上のチタンを添加して操作するときには、大理石添加による簡易法で効果的に定量することができた。また、常時炭酸ガス気流中で操作するときにも0.1g以上のチタンを添加するときは良好な結果を与えたが、チタン添加量がそれ以下のときは著しく低い定量値であった。

このチタンの添加効果は、その緑色フッ化物錯塩が、空気酸化または試薬中の溶存酸素によるスズの酸化を防止することによるものと推察される。⁽³⁾

以後の実験は、チタン0.4gを加えて大理石添加による簡易法とする。

2・2・5 還元剤の使用量とスズの操作範囲

標準スズ溶液の各種液量を添加して調製した合成試料を用いて、還元剤量とスズの操作範囲を検討した。

Table 3 Effect of amounts of aluminium turnings.

Aluminium turnings Added, g	Tin Added, mg		
	10.0 30.0		50.0
	Tin Found, mg		
0.1	0.4 ^a	2.6 ^a	10.5 ^a
0.3	5.7 ^a	5.9 ^a	25.8 ^a
0.5	9.1 ^a	19.3 ^a	34.4 ^a
0.7	9.9 ^a	23.8 ^a	42.4 ^a
1.0	10.0 ^a	30.0 ^a	48.8 ^a
1.5	10.0 ^a	30.0 ^a	50.1 ^a
2.0	10.0 ^a	30.0 ^a	49.9 ^a
3.0	9.9 ^a	30.0 ^a	50.1 ^a

実験結果の一例を Table 3 に示した。約2gのアルミニウムを加えて80°C附近で加熱することによって、少くともスズ50mgまで完全に還元して定量できることがわかつ

た。

以後の実験は、アルミニウムの使用量を2gとし、この条件でのスズの操作範囲を50mg以下とする。

2・2・6 滴定時の液温

滴定時の液温の影響を検討した結果、20°C以下の液温で滴定するときには一定した良好な結果が得られたが、液温が高くなると高い結果を与えるので注意しなければならない。

2・2・7 諸元素の影響

諸元素の影響を検討した結果を Table 4 にまとめた。

Table 4 Amounts of many elements not interfering with iodimetric titration of tin.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/200ml	
		3 grams	(As reducing agent)
Aluminium	Aluminium turnings	3 grams	(As reducing agent)
Cadmium	CdSO ₄	10	
Calcium	CaCl ₂	10	
Chromium	Cr ₂ (SO ₄) ₂	30	
Cobalt	CoSO ₄	30	
Copper	CuSO ₄	30	
Iron	Iron powder	8 grams	(As reducing agent)
Lead	PbCl ₂	3	
Magnesium	MgCl ₂	10	
Manganese	MnSO ₄	30	
Molybdenum	Na ₂ M ₆ O ₄	30	
Nickel	NiSO ₄	30	
Silicon	Na ₂ SiO ₃	10	
Titanium	H ₂ TiF ₆	500	
Tungsten	Na ₂ WO ₄	10	
Vanadium	Na ₄ V ₂ O ₇	30	
Zinc	ZnSO ₄	3	
Zirconium (Hafnium)	H ₂ ZrF ₆	5 grams	

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中に含まれる範囲の諸元素量にもとづく影響は認めなかった。

2・2・8 少量のスズの定量条件

少量のスズを定量するために、試料採取量を増加して検討した。比較のために、カドミウムを共沈剤として硫化水素分離後「2・2・2」の操作にしたがって定量した結果とともに Table 5 にまとめた。

Table 5 Determination of small amounts of tin.

Zirconium Present, g	Added, %	Tin Found, %		Procedure
		5	3	
5	0.005	0.005 ^b		By direct procedure
5	0.015	0.014 ^b		
3	0.030	0.031 ^b		
3	0.060	0.060 ^b		
5	0.005	0.004 ^b		By hydrogen sulfide separation procedure
5	0.015	0.014 ^b		
3	0.030	0.030 ^b		
3	0.060	0.061 ^b		

Table 5 で明らかなように、繁雑な分離操作をすることなく 0.005% Sn まで直接法によって迅速正確に定量することができた。

2・3 分析方法

(a) 試料 1g とチタン 0.4g を三角フラスコ (容量 500ml) にはかりとり、水 50ml、硫酸 (1+1) 10ml とホウフッ酸 (a) 10ml を加えて加熱溶解する。

(a) 塩酸 50ml と三塩化アンチモン溶液 (1%) 2 滴を加え

て水で200mlにうすめる。

アルミニウム削り片2gを加え、時計ザラでおおい約80°Cで加熱溶解する。

完全に溶解したら約1分間煮沸して熱板上より下ろし、ただちに大理石粒約5gを加え流水中に移して20°C以下に冷却する。

再び大理石粒約2gとデン粉指示薬5mlを加えてヨウ素酸カリウム標準溶液^(a)で滴定し、同様に操作して得た空試験値を差引いたのち、試料のスズ含有率を算出する。

[注] (a) 試料採取量、酸使用量、および滴定に用いるヨウ素酸カリウム標準溶液の濃度は、次表に準ずる。

スズ含有率、% 0.005~0.05 0.03~0.10 0.1~2.0 2~5.0 5~10	試料採取量、g 5 3 1 1 0.5	酸使用量、ml			KIO ₃ 標準溶液濃度、N 0.005 0.005 0.01 0.02 0.02
		硫酸(1+1) 20 15 10 10 10	ホウフツ酸 20 15 10 10 10	塩酸 60 60 50 50 50	
0.005~0.05	5	20	20	60	0.005
0.03~0.10	3	15	15	60	0.005
0.1~2.0	1	10	10	50	0.01
2~5.0	1	10	10	50	0.02
5~10	0.5	10	10	50	0.02

2・4 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中のスズを定量した結果の1例をTable 6に示した。

Table 6 Iodimetric determination of tin in zirconium and its alloys.

Sample	Tin Added, %	Average Tin Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
Zircaloy-3	0.005	0.005	5.4	5
	0.050	0.050	1.2	5
	0.50	0.50	0.7	5
	1.00	1.00	0.7	5
	3.00	3.01	0.4	5
	5.00	5.00	0.2	5
	0.25	0.25	0.7	5
	0.85	0.85	0.6	5
Zircaloy-2	1.51	1.51	0.4	5
	3.55	3.55	0.3	5

2・5 結言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のスズを分離することなく、チタンを添加してホウフツ酸に溶解後塩酸酸性でアルミニウムを加えて還元し、大理石添加による簡易法でヨウ素酸カリウム標準溶液を用いて滴定する分析方法を確立して良好な結果を得た。

3. 鉄の定量方法

3・1 序

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄の定量についてはE.B. Read⁽⁸⁾およびYu. A. Chernikhov, B. M. Dobkina⁽⁹⁾等が、O—フェナンスロリン、スルホサルチル酸、およびチオシャン法などについて種々検討している。

ジルコニウムの鉄含有率は比較的に高いので、一般的な方法で定量することができる。

筆者は、チオシャン法のホウフツ酸溶液の適用をくわしく検討して分析方法を確立し、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄を迅速正確に定量して良好な結果を得た。

3・2 実験経過

3・2・1 主な装置と試薬

日立分光光電度計EPB-A型、10mmセル

標準鉄溶液：純鉄0.5000gを正しくはかりとり、硫酸(1+4)50mlを加えて加熱溶解する。冷却後水を加えて正しく1000mlとする。この溶液を分取してうすめ、25γFe/ml、および50γFe/mlの各標準溶液を調製する。

フツ化水素酸(1+2)

ホウ酸：固体

過硫酸アンモニウム溶液(5%)：使用のつど新らしく調製する。

チオシャン酸アンモニウム溶液(20%)

3・2・2 操作のあらましと測定波長の選定

(1)(10) 予備実験結果と文献を参考にして立案したつぎの操作にしたがって諸条件を検討した。

「試料1gを硫酸(1+1)8mlとフツ化水素酸(1+2)10mlに加熱溶解後、水30mlとホウ酸3gを加えて溶解する。過酸化水素水(3%)数滴を加えて加熱し約3分間しづかに煮沸する。流水中に移して冷却後100mlメスフラスコに移す。過硫酸アンモニウム溶液(5%)5mlを加えてふりまぜたのち、チオシャン酸アンモニウム溶液(20%)を正しく20ml加え、水で定容としふりまして発色させる。」

標準鉄溶液の各種液量を添加して調製した純溶液と合成試料を用いて、上記の操作にしたがって発色させて波長400~600mμにおける透光率を測定した結果、チオシャン酸鉄錯イオンは波長480mμ附近に最高の吸光を示す山状曲線を与えた。また、この波長附近ではジルコニウムおよび空試験による吸光を無視することができた。

以後の実験は、480mμを測定主波長とする。

3・2・3 発色時の酸濃度と試料の溶解

チオシャン酸鉄錯イオンの発色におよぼす酸濃度の影響を検討した結果、0.5~3N硫酸溶液において一定した吸光度を与えた。また、この硫酸溶液においてフツ化水素酸(1+2)は12mlまで、ホウ酸は3gまで許容できた。

ホウ酸の溶解度は、3gが最高と考えられる。

なお、硝酸は0.08Nが許容濃度であって、これを越えるときにはチオシャン酸を酸化して吸光度を高くし定量的な結果を与えるなかった。

ジルコニウムおよびジルコニウム合金試料を完全に溶解するため硫酸とフツ化水素酸を用いて溶解後の酸化方法を検討した結果、過酸化水素水(3%)を滴加して加熱することによって完全に溶解できることがわかった。

以上の結果により、試料1gを硫酸(1+1)8mlとフツ化水素酸(1+2)10mlに溶解後ホウ酸3gを加え、過酸化水素水(3%)を滴加して約3分間しづかに煮沸する。

3・2・4 チオシャン酸アンモニウムとその添加量

ホウフツ酸溶液でチオシャン酸カリウムを発色剤に用い

るときには、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、 NH_4BF_4 に比較して著しく溶解度の小さいテトラフルオロホウ酸カリウム、 KBF_4 が沈殿して操作できなかったので、チオシャン酸アンモニウムを発色剤に選んだ。⁽¹¹⁾

F.P. Treadwell によれば、チオシャン酸鉄錯塩を形成する反応は極めて鋭敏であるが、必ずしも信頼できるものではない。⁽¹²⁾

その後の研究では赤色が FeCNS^{+2} によることを示して、この反応を利用する鉄の吸光光度法では大過剰のチオシャン酸を用いることが望ましく、この条件にしたがえば鉄の濃度のかなり広い範囲にわたって Beer の法則が成り立つことを述べている。しかし、この法則の成立は疑問である。⁽¹³⁾

また、E.B.Sandell はその後の研究を総合して、 Fe^{+3} と CNS^- の反応では $\text{Fe}(\text{CNS})_n^{3-n}$ ($n=1 \sim 6$) まで生じることを認めているが、なお適当な条件において吸光光度定量が可能であることを述べている。⁽¹⁰⁾

最近この反応を利用した鉄の吸光光度法が数多く発表されているが、いずれもチオシャン酸濃度が重要な条件となっているので、チオシャン酸アンモニウム溶液の添加量について検討した。

実験の結果、20%溶液 30ml の添加量までは、添加量の増加と共に吸光度もまた増加して一定した吸光度に達しなかったので、吸光度の増加率の小さくなるチオシャン酸アンモニウム溶液 (20%) 20ml を添加量とした。この添加量のときには、0.6mgFe/100ml まで吸光光度法を適用できた。

3・2・5 過硫酸アンモニウム溶液の添加量

チオシャン酸鉄錯イオンの安定剤として過硫酸アンモニウム溶液の添加量を検討した結果、5%溶液 10ml までは何等の影響も認めなかった。しかし、上記の添加量を越えるときには、時間の経過と共にチオシャン酸が酸化されて硫黄が解離し操作ができなくなった。⁽¹⁾

3・2・6 液温の影響と安定性

発色時の液温を種々変化して液温の影響と安定性を検討した。なお安定剤として過硫酸アンモニウム溶液 (5%) 5ml を添加して操作した。

実験の結果、5~25°C の液温で操作するときは発色した錯塩が一定した吸光度を示し、少くとも 1 時間は安定であった。液温が 30°C を越えるときには、過硫酸アンモニウムの酸化作用によって安定性が著しく悪くなりこれらの液温では操作できなかった。

3・2・7 諸元素の影響

諸元素の共存による影響を検討した結果を Table 7 に示した。諸元素のうち、 Cu^{+2} と Mo^{+6} は、 Fe^{+3} と同様にそれらのチオシャン酸錯イオンを形成して妨害したが、 Cu^{+2} は 0.5mg また Mo^{+6} は 0.3mg まで許容することができた。

Table 7 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of iron.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml
Aluminum	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10
Cadmium	CdSO_4	1
Calcium	CaCl_2	5
Chromium	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	5 (Maximum amount permissible)
Cobalt	CoSO_4	1 (Maximum amount permissible)
Copper	CuSO_4	0.5 (Maximum amount permissible)
Lead	PbCl_2	1
Magnesium	MgSO_4	5
Manganese	MnSO_4	10
Molybdenum	Na_2MoO_4	0.3 (Maximum amount permissible)
Nickel	NiSO_4	10
Silicon	Na_2SiO_3	10
Tin	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	50
Titanium	H_2TiF_6	50
Tungsten	Na_2WO_4	1
Vanadium	$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	10
Zinc	ZnSO_4	10
Zirconium (Hafnium)	H_2ZrF_6	1000

その他の諸元素の許容量は、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄を定量するのに有効であった。

なお、 Ti^{+4} が共存するときには、「3・2・3」でのべた過酸化水素処理によって過チタン酸に酸化されるが、フツ化水素酸溶液においては煮沸することによって容易に分解で⁽¹⁴⁾きるので全く影響を与えない。

3・2・8 検量線

標準鉄溶液の各種液量を添加して調製した純溶液と鉄含有量微量のジルコニウム 1g に標準鉄溶液の各種液量を添加して調製した合成試料を用い、「3・3分析方法」にしたがって操作して作成したのが Fig. 1 に示した検量線である。

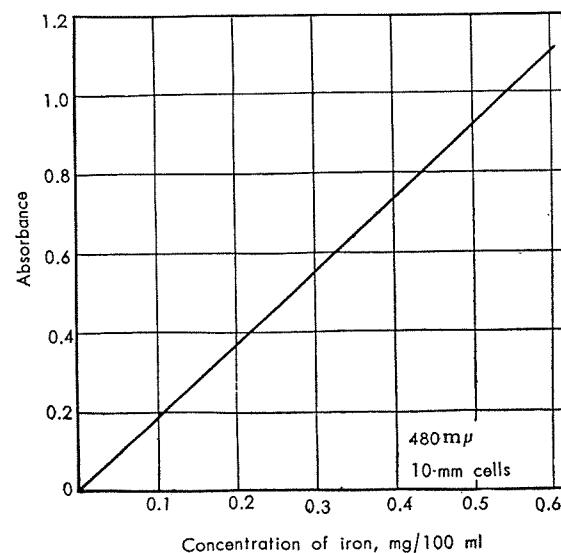


Fig. 1 Calibration curve for iron.

測定範囲は、波長 480mμ 10mm セルを用いて、 ≤ 0.6 mgFe/100ml であった。

3・3 分析方法

試料 1g をビーカーにはかりとり、硫酸 (1+1) 8ml とフツ化水素酸 (1+2) 10ml を加えて加温溶解後、水 30ml とホウ酸 3g を加えて溶解する。^(a)

過酸化水素水（3%）数滴を加えて加熱し約3分間しづかに煮沸したのち、流水中に移して冷却する。

(b) 100ml メスフラスコに移し、過硫酸アンモニウム溶液（5%）5ml を加えふりまぜたのちチオシャン酸アンモニウム溶液（20%）20ml を正しく加え、水で定容としよくふりまぜて発色させる。

(c) 主波長 $480\text{m}\mu$ で吸光度を測定し、空試験値を差引いたのち、検量線より試料の鉄含有率を求める。

[注] (a) 試料採取量、フツ化水素酸使用量とホウ酸添加量は、次表に準ずる。

鉄含有率, %	試料採取量, g	フツ化水素酸 (1+2)使用量, ml	ホウ酸添加量, g
≤ 0.06	1	10	3
0.04~0.12	0.5	7	2
0.08~0.24	0.25	5	1.5
0.20~0.60	0.10	3	1

(b) このときの溶液の液温は、5~25°Cとする。

(c) 発色後1時間は安定である。

(d) 鉄含有量が少ないとときは、20mmセルを用いて測定するのがよい。

(e) 測定範囲は、10mmセルを用いて $\leq 0.6\text{mgFe}/100\text{ml}$ である。

検量線は、「3・2・8」を参考にして本文操作にしたがつて作成する。

3・4 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中の鉄を定量した結果の1例を Table 8 に示した。

Table 8 Spectrophotometric determination of iron in zirconium and its alloys.

Sample	Iron Added, %	Average Iron Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
Zirconium	0.005	0.006	8.2	5
	0.010	0.011	4.1	5
	0.030	0.030	3.3	5
	0.050	0.049	1.7	5
	0.070	0.071	1.8	5
	0.10	0.10	1.2	5
	0.30	0.31	1.6	5
	0.50	0.51	1.1	5
	a	0.020	3.8	5
	b	0.066	1.8	5
Zircaloy-2	c	0.11	1.3	5
Zircaloy-3		0.15	1.3	5
Zircaloy-3		0.25	1.1	5

3・5 結 言

ホウフツ酸溶液でチオシャン酸アンモニウムを用いる鉄の吸光光度法の諸条件をくわしく検討して分析方法を確立し、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄の定量に適用して良好な結果を得た。

4. クロームの定量方法

4・1 序

ジルコニウム中の微量のクロームの定量には、E.B.Sandell,⁽¹⁰⁾ E.B.Read,⁽⁸⁾ および C.J.Rodden 等によるジフェニ

ルカルバジッドを用いる方法が、またジルコニウム合金中の少量のクロームの定量には、W.F.Holbook⁽¹⁵⁾ による容量法があるが操作上にかなりの問題が認められる。

筆者は先に「チタン合金中のクロームの定量法」において、ジフェニルカルバジッドを用いる吸光光度法と容量法の諸条件をくわしく検討して分析方法を確立し好結果を得ている。そこでその適用をくわしく検討した結果、若干の改良を加えることによってジルコニウムおよびジルコニウム合金中のクロームの定量に応用でき良好な結果を得たので、つぎにその分析方法を述べる。

4・2 分析方法

4・2・1 ジフェニルカルバジッドを用いる吸光光度法

A. 主な装置と試薬

日立分光光電光度計 EPU-2型、10mmセル

標準クローム溶液：重クローム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2828g を正しくはかりとり、水に溶解して正しく1000ml とする。この溶液 1ml は、クローム 0.10mg を含む。この標準溶液の一定量を分取してうすめ、5γCr/ml, 10γCr/ml の各標準溶液を調製する。

ホウフツ酸：ホウ酸 50g をフツ化水素酸 (46%) 100ml に溶解する。

ジフェニルカルバジッド溶液 (0.5%)：ジフェニルカルバジッド 0.50g をエチルアルコール (95%) 100ml に溶解する。本試薬は、密栓したカッ色ビンに保存し、3週ごとに新らしく調製する。

B. 操作

(a) 試料 1g をビーカーにはかりとり、硫酸 (1+4) 20ml とホウフツ酸 4ml を加えて加熱溶解する。水を加えて約 70ml にうすめ、硝酸銀溶液 (1%) 2ml と過硫酸アンモニウム溶液 (10%) 10ml を加えて約 2 分間しづかに煮沸する。つぎに過マンガン酸カリウム溶液 (3%) を滴加して微紅色となってから過剰に 2 滴加え、引続いて約 3 分間煮沸する。

(b) 塩酸 (1+3) 2 ml を加えて約 10 分間煮沸したのち、室温に冷却して 100ml メスフラスコに移し水で標線までうすめてよくませる。

(c) しばらく静置したのち、20ml を別の 100ml メスフラスコに分取し、水を加えて約 80ml にうすめる。20°C 以下に冷却し、ジフェニルカルバジッド溶液 (0.50%) 5 ml を加え、水で標線までうすめてよくふりまぜて発色させる。

(d) 5 分後より 60 分以内に主波長 $540\text{m}\mu$ 10mm セルを用いて吸光度を測定し、空試験値を差引いたのち、検量線よりクローム含有率を求める。

[注] (a) クローム含有率 1%以下の試料。

(b) このとき過マンガン酸の呈色が認められたときには、この操作を省略する。

(c) このとき過硫酸アンモニウムと過マンガン酸を完全に分解しなければならない。過マンガニ酸の分解が不完全なときには、さらに塩酸を滴加してこの操作を繰返す。

(d) 分取量は、次表に準ずる。

クローム含有率、%	原液量、ml	分取量、ml	酸濃度補正 5N 硫酸添加量、ml
≤0.10	100	20	0
0.05~0.20	250	25	2
0.10~0.40	500	25	3
0.20~1.00	500	10	4

(e) 諸元素の許容量は、Table 9 に示したようである。

Table 9 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of chromium.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml
Aluminium	AlCl ₃	100
Cadmium	CdSO ₄	5
Calcium	CaCl ₂	5
Cobalt	CoSO ₄	5
Copper	CuSO ₄	1
Iron	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1 (Maximum amount permissible)
Lead	Pb(NO ₃) ₂	1
Magnesium	MgSO ₄	10
Manganese	MnSO ₄	100
Molybdenum	Mg ₂ MoO ₄	3 (Maximum amount permissible)
Nickel	NiSO ₄	100
Silicon	Na ₂ SiO ₃	10
Tin	Sn(SO ₄) ₂	5
Titanium	H ₂ TiF ₆	200
Tungsten	Na ₂ WO ₄	10
Vanadium	Na ₄ V ₂ O ₇	1 (Maximum amount permissible)
Zinc	ZnSO ₄	10
Zirconium (Hafnium)	H ₂ ZrF ₆	200

(f) 測定範囲は、≤0.20mgCr/100ml である。

クローム含有量微量のジルコニウム 1 g をとり、標準クローム溶液の各種液量を添加したのち、本文操作にしたがって操作して作成した検量線を Fig. 2 に示した。

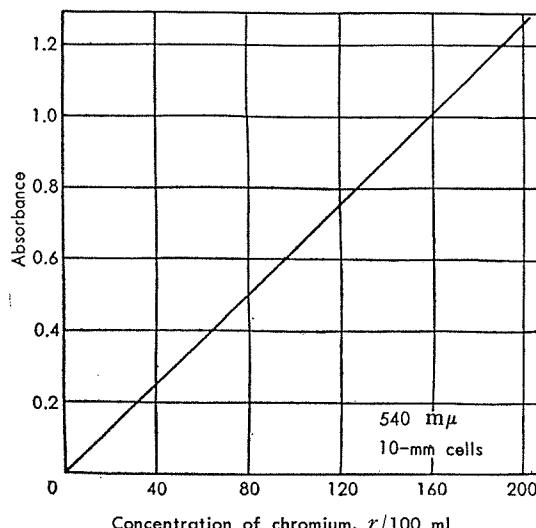


Fig. 2 Calibration curve for chromium.

C. 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中のクロームを定量した結果の 1 例を Table 10 に示した。

Table 10 Spectrophotometric determination of chromium in zirconium and its alloys.

Sample	Chromium Added, %	Average Chromium Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
Zirconium	0.005	0.005	11.0	5
	0.010	0.010	3.3	5
	0.030	0.030	3.1	5
	0.050	0.051	3.0	5
	0.10	0.10	3.0	5
	0.30	0.31	3.4	5
	0.50	0.49	4.2	5
	0.003	0.003	11.8	5
	(a)	0.011	3.3	5
	(b)	0.028	3.1	5
Zircaloy-2	(a)	0.098	3.0	5
	(b)	0.13	2.7	5

4.2.2 容量法

A. 主な試薬

ホウツ酸：ホウ酸 50g をフツ化水素酸(46%)100ml に溶解する。

硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液(0.02N)：過マンガニ酸カリウム標準溶液を用いて標定する。

過マンガニ酸カリウム標準溶液(0.02N)：シウウ酸ナトリウム標準溶液を用いて標定する。

B. 操作

(a) 試料 1g を三角フラスコ(容量 500ml) にはかりとり、水 50ml、硫酸(1+1) 10ml とホウツ酸 5ml を加えて加熱溶解したのち、硝酸(1+1) 2 滴を加える。

温水約 80ml と硝酸銀溶液(1%) 5ml を加え、加熱して煮沸し始めたときに過硫酸アンモニウム溶液(25%) 15ml を加えて約 5 分間しづかに煮沸する。

つぎに塩酸(1+2)を滴加してもはや塩化銀の生成が認められなくなつてから過剰に 3ml 加え、引続いて約 10 分間煮沸する。

流水に移して冷却し、150ml にうすめたのち、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の過剰量を加えてクロームを還元し、過剰の第一鉄を過マンガニ酸カリウム標準溶液で滴定する。硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の所要量から試料のクローム含有率を求める。

[注] (a) 試料採取量は、次表に準ずる。

クローム含有率、%	試料採取量、g	備考
0.03~0.3	2	試料採取量 2g のときには、硫酸(1+1) 15ml とホウツ酸 8ml を加えて溶解する。
0.3~1.0	1	

(b) 試料中にマンガニンが存在していないときには、過マンガニ酸カリウム溶液(3%) 約 1ml を添加する。

(c) 過マンガニ酸の分解が困難なときには、さらに約 3ml を加えて 10 分間煮沸する。

(d) ジルコニウムおよびジルコニウム合金中に含まれる範囲の諸元素による影響は認めなかった。

C. 応用実験

合成試料およびジルコニウム合金中のクロームを定量し

た結果の1例を Table 11 に示した。

Table 11 Determination of chromium in zircaloys.

Sample	Chromium Added, %	Average Chromium Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
Zircaloy-3	0.05	0.05	3.5	5
	0.10	0.10	2.3	5
	0.30	0.30	1.1	5
	0.50	0.51	0.8	5
	(a)	0.02	3.5	5
	(b)	0.03	2.7	5
Zircaloy-2	(a)	0.07	2.1	5
	(b)	0.11	2.1	5
	(c)	0.15	1.7	5

4・3 結 言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のクロームを定量するために、ジフェニルカルバジッドを用いる吸光光度法と第一鉄・過マンガン酸による容量法の2方法について検討して分析方法を確立し良好な結果を得た。

5. ニッケルの定量方法

5・1 序

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のニッケルは、その多くがニッケルジメチルグリオキシム錯塩を利用する吸光光度法で定量されている。詳細は知ることができないが、E.B. Read, W.F. Holbrook, および Yu.A. Chernikhov, B.M. Dobkina 等の方法が、その主なものとしてあげられる。

筆者は、代表的なジメチルグリオキシムを用いる直接および抽出吸光光度法の各諸条件をくわしく検討してその適用を試みた。実験の結果分析方法を確立し、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のニッケルを定量して良好な結果を得た。

5・2 実験経過

5・2・1 直接吸光光度法

A. 諸 条 件

(1) 主な装置と試薬

日立分光光電度計 EPU-2型, 10mm セル

島津ガラス電極pH計 GU-1型

標準ニッケル溶液：コバルト含有量微量の純度 99.9% 以上の金属ニッケル 0.5g をはかりとり、硝酸 (1+1) 20ml に加熱溶解する。放冷後正しく 1000 ml とする。この溶液のニッケル含有量は、一定量を分取してジメチルグリオキシム重量法にしたがって決定する。つぎにこの溶液の適当量を分取してうすめ、10γNi/ml, および 50γNi/ml の各標準溶液を調製する。

ホウフツ酸：ホウ酸 50g をフツ化水素酸 (1+2) 300ml に溶解する。

クエン酸溶液 (20%)

酸化剤溶液：飽和臭素水 100ml と過硫酸アンモニウム溶液 (10%) 100ml を混和する。この溶液は冷所に保存し、2週ごとに新らしく調製する。

ジメチルグリオキシム溶液 (1%)：ジメチルグリオキシ

ム 1g をメチルアルコール 100ml に溶解する。

(2) 操作のあらましと透光率曲線

予備実験結果と文献を参考にして立案したつぎの操作にしたがって、諸条件を検討した。

「試料 1g をビーカーにはかりとり、硫酸 (1+1) 5ml, 硝酸 (1+1) 5ml とホウフツ酸 10ml を加えて加熱溶解する。室温に冷却後 100ml メスフラスコに移す。クエン酸溶液 (20%) 15ml, 鮑和臭素水 5ml と過硫酸アンモニウム溶液 (10%) 5ml の各々を加えたのち、アンモニア水を臭素の色が消えるまで加えさらに 10ml を過剰に加える。20°C の液温でジメチルグリオキシム溶液 2ml を加え、水で定容としみりませて発色させる。」

標準ニッケル溶液の各種液量を添加して調製した純溶液と合成試料を用い、上記の操作にしたがって発色させたのち、波長 380 ~ 600mμ における透光率を測定して作成した透光率曲線を Fig. 3 に示した。

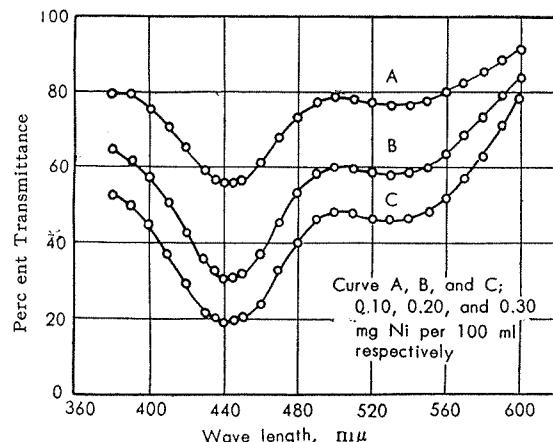


Fig. 3 Transmittancy curves of nickellic dimethylglyoxime solution.

ニッケルジメチルグリオキシム錯塩の最高の吸光は、440mμ にあり、この波長における吸光度とニッケル量との関係は Beer の法則を満足した。また、この波長附近では、ジルコニウムおよび試薬にもとづく吸光を無視することができた。

以上の結果により、440mμ を測定主波長とする。

(3) ホウフツ化アンモニウム塩の影響

試料の迅速溶解に用いるホウフツ酸の影響を検討した結果、ホウフツ酸 15ml によって生成する範囲までのホウフツ化アンモニウム塩の共存による影響は全く認めなかつた。またホウ酸は、8 g まで影響を認めなかつた。

以上の結果により、試料 1g についてホウフツ酸 10ml を加えて溶解する。

(4) 臭素水と過硫酸アンモニウムを用いる酸化操作

Feigl によれば、ニッケルジメチルグリオキシムの発色は、4 倍のニッケルとジメチルグリオキシムの反応にもとづくものである。その他、ジメチルグリオキシムが酸化されてニッケルと反応し発色するという説もあるが、その呈色の色合と強度は酸化時のニッケル溶液の酸濃度によって

(10) 影響を受けるといわれている。

そこで酸化時の酸濃度を種々変化して酸化操作を検討した結果、0.5~5N 硫酸、0.3~3N 硝酸または塩酸のいづれの溶液でも、飽和臭素水を加えて酸化することにより一定な吸光度を得た。この場合飽和臭素水は、0.5~10ml のいづれの使用量でもよいことがわかった。

発色したニッケルジメチルグリオキシム錯塩は安定性に乏しく、その吸光度測定にかなりの時間的配慮が必要なことは、筆者もすでに経験したことである。^{(10) (17)}

そこで各種の酸化剤を用いる酸化操作を検討した結果、飽和臭素水と過硫酸アンモニウムを併用することによって、効果的に酸化できると共にニッケルジメチルグリオキシム錯塩の安定性を著しく高めることができた。なお、過硫酸アンモニウムは、0.1~1g のいづれの使用量でもよいことがわかった。

以上の結果にもとづいて、「(1)」でのべた酸化剤溶液を調製しその添加量を10mlとした。

(5) 発色時のクエン酸濃度とアンモニヤ濃度

発色時のクエン酸濃度とアンモニヤ濃度の影響を検討した結果、クエン酸は4gまで全く影響を認めなかった。また、アンモニヤ水の添加量が臭素の色の消えた点より過剰に2~20mlのとき、安定した最高の吸光度を与えた。なお、最終溶液のpHは、8.0~9.5であった。

以上の結果にもとづいて選定したのが、「(2)」でのべたクエン酸溶液とアンモニヤ水の添加量である。

(6) ジメチルグリオキシム溶液の添加量

ジメチルグリオキシム溶液の添加量について検討した結果をFig. 4に示した。ニッケル量に対してジメチルグリ

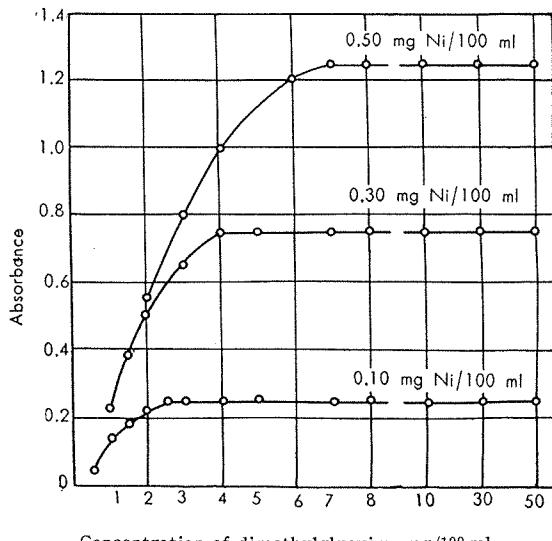


Fig. 4 Relation between nickel and dimethylglyoxime concentrations.

オキシムの添加量がモル比率で1:≥7を満足させるとときの発色は、一定な吸光度を与えた。

以上の結果から、ジメチルグリオキシム溶液(1%)の添加量は2mlとした。これは、少くともニッケル2mg

を完全に発色させることができる。

(7) 液温の影響と安定性

発色時の液温を5~45°Cの各種に変化して液温の影響と安定性を検討した。

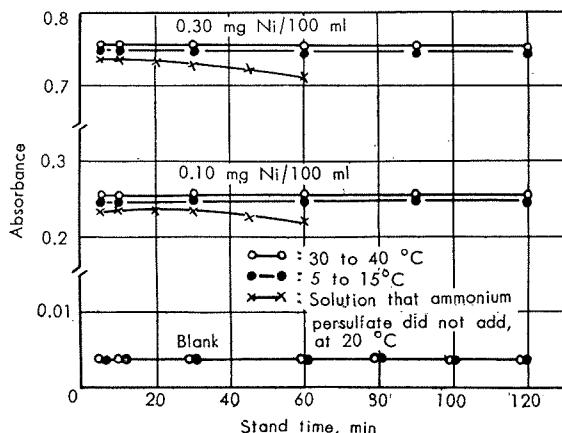


Fig. 5 Influence of temperature, and effect of ammonium persulfate on the stability of colored complex.

結果の1例をFig. 5に示した。呈色は少くとも2時間安定であったが、発色時の液温の差異によって極くわづかであるが吸光度に差が認められるので、高度な精度が必要なときには一定液温で操作すればよい。

比較のために、過硫酸アンモニウムを添加しないで操作した溶液の液温20°Cにおける発色経過をFig. 5に併記した。

(8) 諸元素の影響

諸元素の共存による影響を検討した結果をTable 12にまとめた。諸元素のうちV⁺⁴は10mg、Cu⁺²は1mgまで許容できたが、この濃度を越えるときにはニッケルジメチルグリオキシム錯塩を退色させて妨害した。Cr⁺³、Fe⁺³、Mn⁺²はそれぞれ1mgまで、またそれらのクエン酸錯塩による吸光を補正すると各々10mgまで許容できた。ただし、Mn⁺²は時間の経過と共にそのクエン酸錯塩の不安定性によって吸光度の増加が認められるので、測定時間を限定する必要があった。Co⁺²はCu⁺²と同様にジメチルグリオキシムと反応して妨害するが、0.2mgまでまた吸光度の補正をするときには10mgの各濃度まで許容できた。

(9) 試料の溶解法と検量線

試料の溶解法を検討した結果、硫酸(1+1)5ml、硝酸(1+1)5mlとホウツク酸10mlを用いることにより、ジルコニウムまたはジルコニウム合金1gを迅速完全に溶解することができた。

標準ニッケル溶液の各種液量を添加して調製した純溶液と合成試料を用い、「B分析方法」にしたがって操作して吸光度を測定し、Fig. 6に示した検量線を作成した。主波長440mμ 10mmセルを用いて0.5mgNi/100mlまでBeerの法則にしたがった。

B. 分析方法（備考1）

(a) 試料1gをビーカーにはかりとり、硫酸(1+1)5ml、

Table 12 Amounts of many elements not interfering with extraction and spectrophotometric determination of nickel.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml	
		S*	E*
Aluminium	AlCl ₃	100	100
Cadmium	CdCl ₂	10	10
Calcium	CaCl ₂	10	10
Chromium	Cr ₂ (SO ₄) ₃	1 **	10
Cobalt	Co(NO ₃) ₂	0.2 **	10
Copper	Cu(NO ₃) ₂	1 **	10
Iron	FeCl ₃	1 **	10
Lead	Pb(NO ₃) ₂	1	1
Magnesium	MgCl ₂	10	10
Manganese	MnSO ₄	1 **	10
Molybdenum	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	100	100
Silicon	Na ₂ SiO ₃	5	5
Tin	SnCl ₂	100	100
Titanium	H ₂ TiF ₆	500	500
Tungsten	(NH ₄) ₂ WO ₄	10	10
Vanadium	(VO ₂)Cl ₄	10	10
Zinc	ZnSO ₄	10	10
Zirconium (Hafnium)	H ₂ ZrF ₆	1000	1000
Boric acid		8 grams	8 grams
Citric acid		4 grams	4 grams
Hydrofluoric acid, 1 to 2		15 ml	15 ml
Tartaric acid		4 grams	4 grams

* Amounts that did not interfere the extraction, E, and the spectrophotometric determination, S, of nickel

** Maximum amount permissible

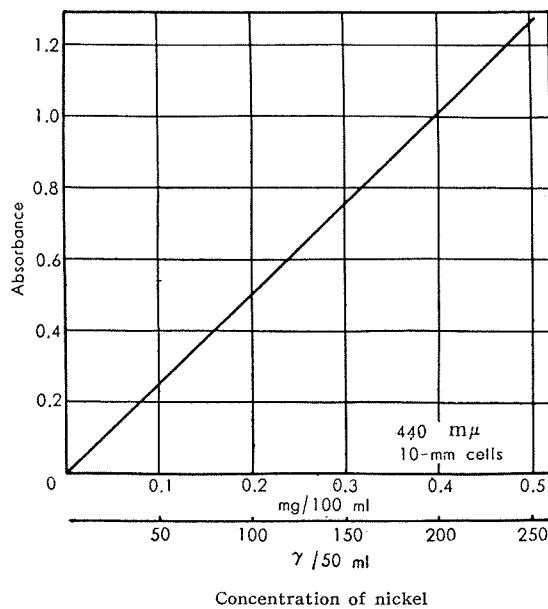


Fig. 6 Calibration curve for nickel.

(a) 硝酸(1+1)5mlとホウツ酸10mlを加えて加熱溶解する。

室温に冷却後100mlメスフラスコえ移す。

(b) クエン酸溶液(20%)15mlと酸化剤溶液10mlを加えたのち、ふりまぜながらアンモニヤ水を臭素の色が消えるまで加えさらに10mlを過剰に加える。

流水中に移して冷却後ジメチルグリオキシム溶液(1%)2mlを加え、水で定容としよくふりまぜて発色させる。

(c) 溶液の1部を吸収セルにとり、主波長440mμで吸光度を測定し、空試験値を差引いたのち、検量線より試料のニッケル含有率を求める。

（備考1）試料のニッケル含有率が低いとき、またはクローム、鉄、マンガン、銅、およびコバルトなどを含有するときには、「5・2・2抽出法」を適用するのがよい。

〔注〕(a) 試料採取量、溶解に用いるホウツ酸使用量、およびクエン酸溶液添加量は、次表に準ずる。

ニッケル含有率、%	試料採取量、g	ホウツ酸使用量、ml	クエン酸添加量、ml
≤0.05	1	10	15
0.05~0.10	0.5	8	10
0.1~0.20	0.25	5	5
0.2~0.5	0.10	5	3

(b) 「A, (7)」を参照。

(c) 測定範囲は、波長440mμ 10mmセルを用いて≤0.5mgNi/100mlである。

検量線は、「A, (9)」を参考にして本文操作にしたがって作成する。

5・2・2 抽出吸光度法

A. 諸条件

(1) 主な装置と試薬

混合指示薬：メチルレッド0.2gとプロムチモールブルー0.2gをアルコール100mlに溶解する。

クロロホルム

ジメチルグリオキシム混合溶液：クエン酸溶液(20%)30ml、アンモニヤ水50mlとジメチルグリオキシム溶液(1%)6mlを混和し、水で150mlにうすめる。

その他は、「5・2・1のA, (1)」に準ずる。

(2) 操作のあらましと抽出時のpH

予備実験結果と文献を参考にして「5・2・1のB分析方法」に抽出操作を補足して立案したつぎの操作にしたがって諸条件を検討した。

「試料1gをビーカーにはかりとり、硫酸(1+1)5ml、硝酸(1+1)5mlとホウツ酸10mlを加えて加熱溶解したのち室温に冷却する。クエン酸溶液(20%)15mlと混合指示薬2滴を加え、アンモニヤ水で中和し過剰に10mlを加えて、20°C以下に冷却後分液ロートに移す。ジメチルグリオキシム溶液(1%)2mlとクロロホルム5mlを加えて抽出する。分離したクロロホルム層を別の分液ロートに分離し、再びクロロホルム5mlを加えて抽出を繰返す。クロロホルムを入れた分液ロートに0.5N塩酸15mlを加えて逆抽出する。塩酸溶液を50mlメスフラスコにこしあげ約10mlの水で洗浄する。酸化剤溶液5mlを加えてふりまぜたのち、ジメチルグリオキシム混合溶液を加えて標線までうすめてよくふりまぜて発色させる。」

標準ニッケル溶液を添加して調製した純溶液と合成試料を用い、上記の操作のうち抽出時のpHを種々変化してその影響を検討した。結果はFig. 7に示したように、pH=8.0~9.5の溶液におけるニッケルジメチルグリオキシムの抽出率は、ほぼ100%であった。

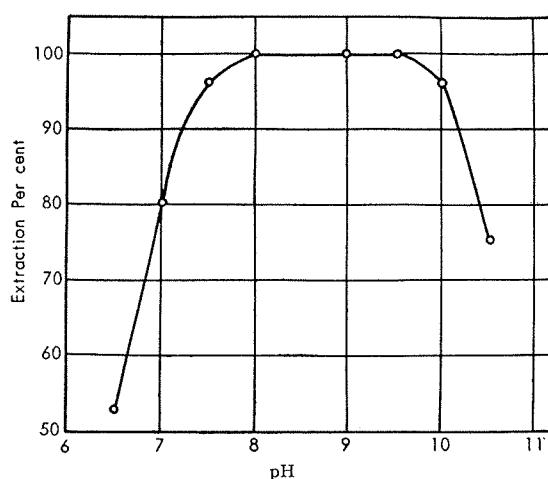


Fig. 7 Effect of pH on extraction of nickel dimethylglyoxime by chloroform.

(3) クロロホルムに対するニッケルジメチルグリオキシムの溶解度と抽出時の液温

標準ニッケル溶液の各種液量を添加して調製した純溶液を用いて、ニッケルジメチルグリオキシムの抽出量を検討した。実験の結果 15°C においてクロロホルムに対するニッケルジメチルグリオキシムの溶解度は、約 $30\gamma\text{Ni}/\text{ml}$ であった。この濃度をこえるときには、ニッケルジメチルグリオキシム沈殿としてクロロホルムと水溶液の両層に分散した。

また、抽出時の液温について検討した結果、 20°C 以下 の液温で操作するのが最も良好であった。液温が高くなると、水溶液に対するクロロホルムの溶解度と分散の度合が大きくなつて、抽出が不完全となるので注意しなければならない。

(4) 水溶液量とクロロホルム量、および抽出時間

抽出時の液量とクロロホルム使用量を各種に変化して検討した結果、液量 $80\sim200\text{ml}$ のいづれのときもクロロホルムに対するニッケルジメチルグリオキシムの溶解度以内では、クロロホルム各 5 ml を用いる2回の抽出によりニッケルジメチルグリオキシムの抽出率はほぼ 100% であった。

また、抽出時間について検討した結果、約30秒間はげしく振とうすればよいことがわかった。

(5) 逆抽出

各種濃度の塩酸を用いて逆抽出操作を検討した結果、 0.5 N 塩酸 10 ml を用いて約30秒間はげしく振とうすることにより、少くともニッケル 200γ まで完全に逆抽出して定量できることがわかった。

(6) 諸元素および諸塩類の影響

諸元素および諸塩類の共存による影響を検討した結果を Table 12 に併記した。それらの許容量は、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量のニッケルは勿論のこと、比較的に多量のクローム、鉄、マンガン、銅、およびユバ ルトなどを含む試料中のニッケルを定量するのに有効であった。

(7) 吸光光度法の諸条件と検量線

吸光光度法の諸条件は「5・2・1」の諸結果を適用できるので、こゝでは発色操作を簡易にするために使用する試薬の混合調製を検討した結果、「(1)」でのべたジメチルグリオキシム混合溶液を調製して操作を簡易にすることができた。

標準ニッケル溶液の各種液量を添加して調製した純溶液と合成試料を用い、「B分析方法」にしたがつて操作して検量線を作成した。これを Fig. 6 に併記した。

B. 分析方法

(a) 試料 1 g をビーカーにはかりとり、硫酸($1+1$) 5 ml , 硝酸($1+1$) 5 ml とホウツ酸 10 ml を加えて加熱溶解する。

室温に冷却し、クエン酸溶液(20%) 15 ml と混合指示薬(b) 2滴を加えてアンモニヤ水で中和し過剰に 10 ml を加える。

20°C 以下に冷却後分液ロート(容量 250 ml)に移し、水を加えて約 80 ml にうすめる。

ジメチルグリオキシム溶液(1%) 2 ml とクロロホルム 10 ml を加えて、約30秒間はげしく振として抽出する。静置して分層し、クロロホルム層を別の分液ロート(容量 100 ml)に分離する。

再び試料溶液に新らしいクロロホルム 5 ml を加えて抽出を繰返し、分離したクロロホルム層は前のものと合せる。

クロロホルム層を移した分液ロートに 0.5 N 塩酸 15 ml を加えて、約30秒間はげしく振とうして逆抽出し、静置して分層したクロロホルムをとり除く。

溶液は小型ロ紙を用いて 50 ml メスフラスコにこしわけ、約 10 ml の水でロ紙を洗浄する。

室温で、酸化剤溶液 5 ml を加えてふりまぜたのち、ジメチルグリオキシム混合溶液を加えて標線までうすめよくふりまぜて発色させる。

溶液の一部を吸収セルにとり、主波長 $440\text{ m}\mu$ で吸光度を測定し、空試験値を差引いたのち、検量線から試料のニッケル含有率を求める。

〔注〕(a) 試料採取量、ホウツ酸使用量、クエン酸添加量などは、次表に準ずる。

ニッケル含有率、%	試料採取量、g	ホウツ酸使用量、ml	クエン酸添加量、ml
≥ 0.02	1	10	15
0.02~0.05	0.5	8	10
0.05~0.10	0.25	5	5
0.1~0.25	0.10	5	3

(b) このときの溶液のpHは、 $8.5\sim9.5$ とする。

(c) 少量のクロロホルムが残留する程度に分離する。

(d) 測定範囲は、 10 mm セルを用いて $\leq 0.25\text{ mg Ni}/50\text{ ml}$ である。

検量線は、「A, (7)」を参考にして本文操作にしたが

って作成する。

5・3 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中のニッケルを定量した結果の一例を Table 13 に示した。

Table 13 Spectrophotometric determination of nickel in zirconium and its alloys.

Sample	Nickel Added, %	Average Nickel Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
Zirconium	0.0010	0.0011	16.6	5
	0.0030	0.0032	8.2	5
	0.0050	0.0052	5.0	5
	0.010	0.010	3.0	5
	0.030	0.030	2.4	5
	0.050	0.051	2.1	5
	0.10	0.10	2.9	5
	0.30	0.30	2.4	5
	0.50	0.51	1.5	5
		0.0041	8.3	5
	(a)	0.013	2.7	5
	(b)	0.017	2.7	5
Zircaloy-3	(a)	0.051	2.4	5
	(b)	0.072	2.7	5
Zircaloy-2	(a)	0.051	2.4	5
	(b)	0.072	2.7	5

5・4 結 言

ジメチルグリオキシムを用いるニッケルの直接および抽出吸光度法の各諸条件をくわしく検討して分析方法を確立した。本分析方法を適用することによって、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のニッケルを迅速正確に定量することができた。

6. ケイ素の定量方法

6・1 序

ジルコニウム中のケイ素の定量法には、その含有率が低いことから吸光度法を適用するのが適切である。

定量法に関しては、E.B. Read のモリブデン青法が主なものとしてあげられるが、詳細を知ることができない。

筆者は、好結果を得ている「チタン合金中のケイ素の定量方法」⁽³⁾を参考にして検討した結果、ジルコニウムは pH, 1.3~0.5 のホウツ酸溶液で加熱または煮沸しても全く加水分解することなく安定であって、ジルコニウムを分離することなく操作できことがわかった。また、その諸条件は「チタン合金中のケイ素の定量方法」の諸条件に若干の改良をすることによって適用でき、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のケイ素の定量方法を確立して良好な結果を得ることができたので、つぎにその分析方法を述べる。

6・2 分析方法

6・2・1 主な装置と試薬

日立分光光電度計 EPU-2 型, 10mm セル

島津ガラス電極pH計 GU-1 型

標準ケイ素溶液：ケイ酸ナトリウム 3g と水酸化ナトリウム 4g をニッケルルツボにとり、加熱して融解する。水を加えて加熱溶解後室温に冷却し正しく 1000ml とする。一定量を分取し重量法によってケイ素含有量を決定する。

この溶液を分取してうすめ、5γSi/ml, 10γSi/ml, 50γSi/ml の各標準溶液を調製する。

フツ化水素酸(1+2)

ホウ酸：固体

モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)

酒石酸溶液(20%)

還元試薬：無水重亜硫酸ナトリウム 30g, 亜硫酸ナトリウム 1g、および 1-アミノ-2-ナフトール-4-ースルホン酸 0.5g を、約 170ml の水に 50°C 以下で加温溶解する。冷却後水で 200ml にうすめてこしわける。調製後析出する結晶は何等妨害しない。この試薬は、少くとも 10 日ごとに新らしく調製する。

試薬はすべて特級品を用い、調製後はポリエチレン容器に保存する。

6・2・2 操作

(a) 試料 1g をポリエチレンビーカーにはかりとり、水 50ml とフツ化水素酸(1+2) 10ml を加えて湯浴上で加温溶解する。

ホウ酸 5g を加えて溶解したのち、過マンガン酸カリウム溶液(3%)を滴加して微紅色とし、引続いて約 5 分間加温したのち室温に冷却する。

(d) この溶液にモリブデン酸アンモニウム溶液(10%) 5ml を加え、よくふりまぜて発色させる。15 分後酒石酸溶液(20%) 5ml と還元試薬 3ml を加えて還元したのち、100ml メスフラスコに移し水で標線までうすめてよくふりまぜる。

15 分後この溶液の 1 部を 10mm セルにとり、主波長 810 mμ で吸光度を測定し、空試験値を差引いたのち、検量線から試料のケイ素含有率を決定する。

[注] (a) 試料採取量、フツ化水素酸使用量、ホウ酸添加量、測定主波長などは、次表に準ずる。

ケイ素含有率, %	試料採取量, g	フツ化水素酸(1+2)使用量, ml	ホウ酸添加量, g	測定主波長, mμ
≤0.015	1	10	5	810
≤0.04	1	10	5	660
0.01~0.03	0.5	8	4	810
0.02~0.08	0.5	8	4	660
0.03~0.15	0.1	5	2.5	810
0.08~0.40	0.1	5	2.5	660

(b) 試料片上の液層が、10mm 以上になるようにして溶解する。

(c) 10~30°C の液温に冷却する。

(d) このときの溶液の pH は、0.6~1.2 とする。

(e) 発色が濃厚すぎるとには、水で 10 倍までうすめて測定することができる。なお、希釀は還元 5 分後に行なう。

(f) 測定主波長に 660mμ を用いることもできる。

〔注〕(a) を参照。

(g) 諸元素の許容量を Table 14 に示した。

Table 14 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of silicon.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml
Aluminium	AlCl_3	10
Cadmium	CdCl_2	10
Calcium	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
Chromium	H_2CrO_4	10 (Maximum amount Permissible at the wave length 660 m μ)
Cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
Copper	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 (Maximum amount Permissible at the wave length 810 m μ)
Iron	FeCl_3	30
Lead	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5
Magnesium	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3
Manganese	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
Molybdenum	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
Phosphorus	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.1 (Maximum amount permissible)
Tin	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
Titanium	H_2TiF_6	15
Tungsten	Na_2WO_4	10
Vanadium	$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	5 (Maximum amount permissible)
Zinc	ZnSO_4	5
Zirconium (Hafnium)	H_2ZrF_6	1000

(h) 測定範囲は、10mmセル波長810m μ を用いて $\leq 0.15\text{mgSi}/100\text{ml}$ 、また波長660m μ を用いて $\leq 0.4\text{mgSi}/100\text{ml}$ である。

ケイ素含有量微量のジルコニウム1gをはかりとり、標準ケイ素溶液の各種液量を添加したのち、本文操作にしたがって作成した検量線をFig. 8に示した。

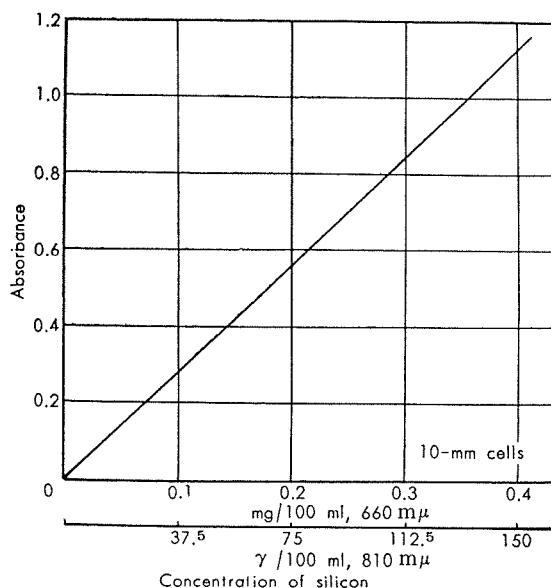


Fig. 8 Calibration curve for silicon.

6・3 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中のケイ素を定量した結果の1例をTable 15に示した。

6・4 結 言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のケイ素を定量するため、モリブデン青法による吸光光度法の適用を検討して分析方法を確立し良好な結果を得た。

7. バナジウムの定量方法

7・1 序

Table 15 Spectrophotometric determination of silicon in zirconium and its alloys.

Sample	Silicon Added, %	Average Silicon Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
Zirconium	0.001	0.001	35.7	5
	0.003	0.003	21.3	5
	0.005	0.006	12.1	5
	0.010	0.009	7.5	5
	0.030	0.031	3.9	5
	0.050	0.051	3.1	5
	0.10	0.10	2.1	5
	0.30	0.31	3.2	5
	0.002		23.5	5
	(a)	0.003*		3
Zircaloy-2		0.009	7.5	5
	(b)	0.007*		3
		0.018	6.3	5
Zircaloy-3	(c)	0.018*		3
		0.004	16.7	5
		0.003*		3
Zircaloy-3		0.006	7.3	5
		0.006*		3

* Results obtained by gravimetric determination

(8)

ジルコニウム中の微量バナジウムをE.B. Readは、濃硫酸溶液で塩素酸カリウムを加えて加熱し発煙させ黄色に発色させて定量している。

筆者は、硫酸溶液に硝酸を加えて加熱し、発煙させて生じた黄色を利用するバナジウムの吸光光度法を、「チタン(4)合金中のバナジウムの定量方法」でくわしく検討して分析方法を確立し好結果を得ている。

この方法をジルコニウムおよびジルコニウム合金中のバナジウムの定量に適用するため検討した結果、良好な結果を得ることができたので、つぎに分析方法をのべる。

7・2 分析方法

7・2・1 主な装置と試薬

日立分光光電度計 EPU-2型、10mmセル
標準バナジウム溶液：500°Cで30分間焼成した五酸化バナジウム V_2O_5 を正しく0.8926gはかりとり、水酸化ナトリウム溶液(10%)を加えて加熱溶解したのちその5mlを過剰に加える。室温に冷却後水を加えて正しく1000mlとする。この溶液1mlは、バナジウム0.5mgを含む。

この溶液の一定量を分取してうすめ、0.10mgV/ml、0.25mgV/mlの各標準溶液を調製する。

フッ化水素酸(46%)

7・2・2 操作

(a) 試料0.25gを白金ザラにはかりとり、硫酸(1+1)30mlとフッ化水素酸2mlを加えて加熱溶解する。硝酸3mlを加え引き続き加熱して硫酸白煙を約2分間発生させる。

熱板上より下ろし、しばらく放冷したのち流水中に移して冷却する。

25mlメスフラスコに移し入れ、硫酸を用いて標線までうすめてしづかにまぜる。

(b) 30分以内に主波長410m μ で吸光度を測定し、空試験値(c)を差引いたのち、検量線から試料のバナジウム含有率を求める。

[注] (a) 試料採取量と測定波長は、次表に準ずる。

バナジウム含有率, %	試料採取量, g	測定波長, $m\mu$
≤0.35	0.25	410
0.3~0.70	0.125	
0.6~3.5	0.025	
≤0.60	0.25	430
0.5~1.20	0.125	
1.0~6.0	0.025	

(b) 諸元素の許容量を Table 16 に示した。

Table 16 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of vanadium.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/25ml
Aluminium	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	250
Cadmium	CdSO_4	5
Calcium	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.5
Chromium	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10
Cobalt	CoSO_4	10
Copper	CuSO_4	10
Iron	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.5 (Maximum amount permissible) at the wave length 410 $m\mu$ 1.5 (Maximum amount permissible) at the wave length 430 $m\mu$
Lead	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1
Magnesium	MgSO_4	10
Manganese	MnSO_4	10
Molybdenum	Na_2MoO_4	10
Nickel	NiSO_4	10
Phosphorus	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.5
Tin	SnSO_4	10
Titanium	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	250
Tungsten	Na_2WO_4	7
Zinc	ZnSO_4	5
Zirconium (Hafnium)	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	250

(c) 測定範囲は、10mm セル波長 410 $m\mu$ を用いて $\leq 3.5 \text{ mg V}/100\text{ml}$ 、また 430 $m\mu$ を用いて $\leq 6 \text{ mg V}/100\text{ml}$ である。

バナジウム含有量微量のジルコニウム 0.25g をはかりとり標準バナジウム溶液の各種液量を添加したのち、本文操作にしたがって作成した検量線を Fig. 9 に示した。

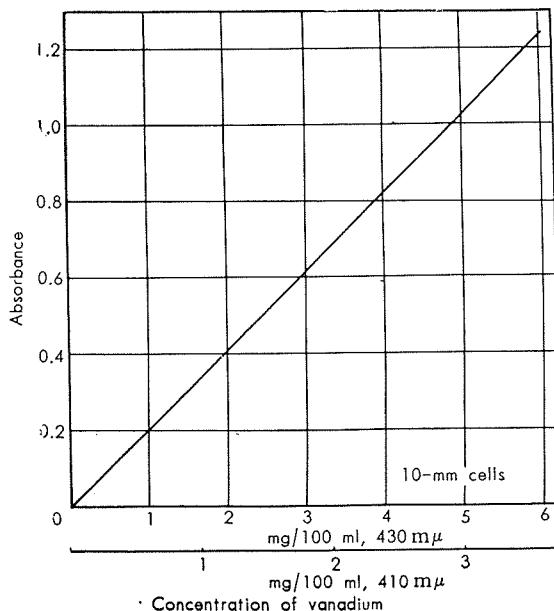


Fig. 9 Calibration curve for vanadium.

7・3 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中のバナジウムを定量した結果の1例を Table 17 に示した。

Table 17 Spectrophotometric determination of vanadium in zirconium and its alloys.

Sample	Vanadium Added, %	Average Vanadium Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
	0.01	0.01	18.5	5
	0.03	0.03	10.0	5
	0.05	0.05	7.3	5
	0.10	0.10	4.7	5
	0.30	0.31	1.7	5
	0.50	0.50	0.8	5
Zr-0.03%V		0.03	7.3	5
Zr-0.05%V		0.05	7.1	5

7・4 結言

濃硫酸溶液において生ずる黄色を利用するバナジウムの吸光光度法を、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のバナジウムの定量に適用して良好な結果を得た。

8. 窒素の定量方法

8・1 序

窒素はジルコニウムの耐食性に重大な影響を与えることから、その定量に関しては最も適切である Kjeldahl 法について種々検討されている。⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾

筆者は、この方法を「チタン分析方法 窒素の定量方法」の審議のときにくわしく検討したが、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の窒素もこの水蒸気蒸留法を適用することによって迅速正確に定量できることがわかった。⁽¹⁸⁾

8・2 実験経過

8・2・1 主な装置と試薬

分解装置、水蒸気蒸留装置：「JIS H1601、チタン分析方法 窒素の定量方法」に記載の装置に準ずる。⁽¹⁸⁾

標準塩化アンモニウム溶液：塩化アンモニウム 0.1910 g を正しくはかりとり、水に溶解して 1000ml メスフラスコに移し定容とする。この溶液 1 ml は窒素 50 γ を含む。

フツ化水素酸 (46%)

水酸化ナトリウム溶液 (50%)

混合指示薬：プロムクレゾールグリーン 0.075g とメチルレッド 0.05g をメチルアルコール 100ml に溶解してカッ色ピンに保存する。

N/100硫酸標準溶液：この溶液の力値は、混合指示薬を用いて N/100 水酸化ナトリウム標準溶液で標定する。

N/100水酸化ナトリウム標準溶液：この溶液の力値は、フェノールフタレンを指示薬として N/100 スルファミン酸標準溶液を用いて標定する。

N/100スルファミン酸標準溶液：スルファミン酸、 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ を正しく 0.1942g はかりとり、水に溶解して正しく 200ml とする。

8・2・2 試料の溶解条件

試料を迅速完全に溶解することを目的とし、併せて溶解

時における窒素の損失の程度を確認するために溶解条件を検討した。

Table 18 Dissolution of sample.

Sample Taken, g	Solvent composition				Average Nitrogen Found, %	Standard deviation, %	Number of determination
	Water, ml	Hydro-chloric acid (1 to 1), ml	Sulfuric acid (1 to 5), ml	Hydro-fluoric acid (46%), ml			
3	120	30		5	0.0191	0.00026	5
3	120	30		5	0.0188*	0.00025	5
3	200	50		5	0.0188		3
3	100	70		5	0.0186		3
3		100		5	0.0190		3
3	120		30	5	0.0188	0.00023	5
3	120		30	5	0.0186*	0.00026	5
3	200		50	5	0.0193		3
3	100		70	5	0.0186		3
3			100	5	0.0188		3
3	150			7	0.0188	0.00024	5
3	150			7	0.0188*	0.00027	5
3	250			10	0.0188		3
3	300			15	0.0193		3

* Dissolution of sample was effected in a decomposition flask

実験結果の1例を Table 18 に示した。ジルコニウムまたはジルコニウム合金試料 5g までを、硫酸(1+5)30~100ml または塩酸(1+1)30~100ml とフッ化水素酸 3~8ml で、またはフッ化水素酸 3~10ml のみでも加熱溶解することができて、溶解時の液量は 100~300ml のいづれでも操作できることがわかった。

この場合、分解フラスコまたは三角フラスコのいづれを用いて溶解するときも、窒素の定量値はよく一致した。

なお、窒化度の高い窒化チタンなど特殊な試料の溶解には、それが窒化された条件によって加水分解速度の異なることが認められているので、このような試料の溶解法については別途検討しなければならない。

8・2・3 試料溶液量と蒸留液量、蒸留速度

試料溶液量と蒸留液量の関係を、ジルコニウム試料 5g に標準塩化アンモニウム溶液を添加して調製した合成試料を用いて検討した結果、試料溶液量 150~500ml のいづれの場合も蒸留液 100ml を補集することによって少くとも窒素 1mg までを 0.5~2N 水酸化ナトリウム溶液からアンモニヤとして完全に蒸留して定量できることがわかった。

この場合、10~20ml/min の蒸留速度で操作できた。しかし、5~7ml/min のときには、アンモニヤの蒸留が不完全であった。

8・2・4 諸元素の影響

アンモニヤの蒸留におよぼす諸元素の影響を検討した結果、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中に含まれる範囲の諸元素による影響は認めなかった。

8・2・5 指示薬の選定と滴定精度

中和容量分析には、一般に色染または混合指示薬が用いられる。色染指示薬を用いる場合には、その指示薬恒数の大小によって (i) 液量の少ないこと (ii) 液温の低いこと (iii) 指示薬濃度を終点液量に対して一定にすること (iv) 共存電解質の過大をさけることなどの諸点に一そうの注意をする必要がある。さらに色染指示薬は、単一では鋭敏で

なくほぼ pH 単位 2 にわたって変色するのが多くて、希薄溶液の滴定に用いることは困難である。⁽²⁰⁾

筆者は、希薄溶液の滴定に用いることができて感度の高い混合指示薬を選び、Pieters がアンモニヤ滴定用として好適であるとのべたメチルレッドとメチレンブルー、およびメチルレッドとプロムクレゾールグリーン混合指示薬について検討した。

調製を各種に変化して分光光度的に検討した結果、「8・2・1」でのべたメチルレッド・プロムクレゾールグリーン混合指示薬を調製した。この指示薬を検液量 200ml に対して 0.5~1ml の割合で加えて滴定するとき、N/100 水酸化ナトリウム標準溶液±0.05ml の最大滴定誤差以内で終点を明白に決定することができた。これは窒素として±0.007 mg に相当するので、試料採取量を多くして操作するときには滴定誤差を無視することができる。

また、0.1% メチレンブルー溶液と 0.03% メチルレッド溶液を 15:100 の容量比で混合した指示薬も、同様に良好な結果を与えた。

8・3 分析方法

(a) 試料を三角フラスコ(容量300ml)にはかりとり、硫酸とフッ化水素酸を加えて加熱溶解し、溶解後冷却する。

蒸留フラスコ (A) に水酸化ナトリウム溶液(50%)を入れ、受器 (E) には N/100 硫酸標準溶液を正しく 20ml 入れて冷却ジャグ (B) の先端が液面に入るようする。

ロート (C) から試料溶液を流し入れたのち、水を加えて液量を約300mlとする。

水蒸気発生フラスコ (D) を加熱して水蒸気を送り、約 15ml/min の流量で蒸留する。

受器フラスコ中の全液量が約120ml になったら、受器フラスコを下げて冷却ジャグの先端を液面からはなし、約 2 分間蒸留を続ける。

受器フラスコを取出し、混合指示薬 10滴を加えて N/100 水酸化ナトリウム標準溶液を用いて滴定する。

全操作を通して得た空試験値を差引いたのち、試料の窒素含有率を求める。

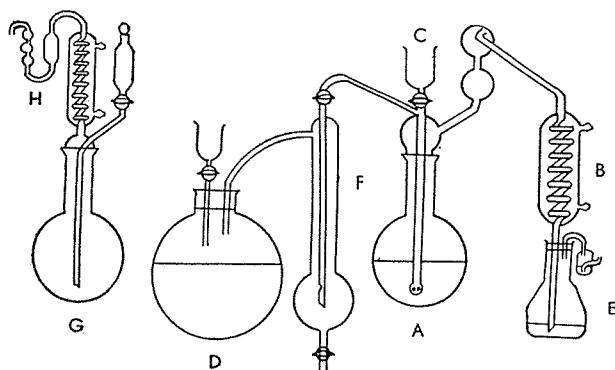
〔注〕 (a) 操作を明確にするために、分解および蒸留装置の略図を Fig. 10 に示した。

(b) 試料採取量、溶解に用いる酸使用量、および水酸化ナトリウム溶液使用量は、次表に準ずる。

窒素含有率, %	試料採取量, g	溶解に用いる水と酸量			水酸化ナトリウム溶液(50%)添加量, ml
		水, ml	硫酸(1+5)または 塩酸(1+1), ml	フッ化水素酸(46%), ml	
<0.01	5	80	50	6~7	50
0.01~0.05	3	80	30	4~5	35
≥0.05	≤1	80	10	2~3	20

(c) 外気の影響があるときは、分解フラスコを用いるのがよい。

(d) 不溶解残渣を認めたときには、精製石綿を用いてこしきわけて分解フラスコ (G) に移し、硫酸銅 1g と硫酸



A—750 ml distillation flask
 B—Condenser tube
 C—Funnel connected to flask A
 D—Two-liters round-bottom flask, about two-thirds full with water containing 5 ml of sulfuric acid and a few glass beads
 E—500 ml Erlenmeyer flask
 F—Steam trap
 G—500 ml decomposition flask
 H—Hydrochloric acid cutoff

Fig. 10 Distillation apparatus.

カリウム10gおよび硫酸15mlを加えて加熱して水分を蒸発させたのち、装置をつなぎ200～250°Cで約15分間加熱して分解する。冷却後水を加えてうすめ、水酸化ナトリウム溶液(50%)100mlを加えて以下本文操作に準じて窒素を定量する。

- (e) 窒素含有率0.1%以上の試料には、25ml加える。
- (f) 10～20ml/minの蒸留速度で蒸留する。
- (g) 液量200mlに対して0.5～1mlの割合で加える。
- (h) 0.05mlの液量を正しく読みとることができるべき用いて、輝緑色の終点まで滴定する。

8・4 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中の窒素を定量した結果の1例をTable 19に示した。

Table 19 Determination of nitrogen in zirconium and its alloys.

Sample	Nitrogen Added, %	Average Nitrogen Found, %	Coefficient of variation, %	Number of determination
Zirconium	0.0005	0.0005	16.1	5
	0.0010	0.0010	11.2	5
	0.0050	0.0049	2.3	5
	0.010	0.010	1.9	5
	0.050	0.050	0.7	5
	0.100	0.101	0.6	5
	0.200	0.201	0.5	5
	(a)	0.0007	11.8	5
	(b)	0.0011	11.2	5
	(c)	0.022	1.5	5
Zircaloy-2	(d)	0.027	1.1	5
		0.0017	5.7	5
Zircaloy-3		0.0021	5.3	5

8・5 結 言

水蒸気蒸留法を適用してジルコニウムおよびジルコニウム合金中の窒素を定量し良好な結果を得た。

9. 総 括

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のスズ、鉄、ク

ローム、ニッケル、ケイ素、バナジウム、および窒素を定量するために、それぞれの諸条件をくわしく検討した結果分析方法を確立して良好な結果を得た。

文 献

- (1) 橋本・沢田：日本金属学会誌 **18**(1954), 417
- (2) 橋本・加藤：日本金属学会誌 **20**(1956), 216
- (3) 橋本・加藤：住友金属 **11**(1959), 65
- (4) 橋本・加藤：住友金属 **11**(1959), 147
- (5) G. H. Farrah and M. L. Moss: Anal. Chem., **31** (1959), 713
- (6) D.F. Wood and R. T. Clark: Analyst, **82** (1957), 624
- (7) J.T. Porter: Anal. Chem., **30**(1958), 484
- (8) E.B. Read: *Analytical Chemistry of Zirconium*; Lustman and Kerze: *Natl. Nuclear Energy Ser., Dev. VII-4 "Metallurgy of Zirconium"*, (1955), 687
- (9) Yu. A. Chernikhov and B. M. Dobkina: Zavod. Lab., **22-9**(1956), 1019; Anal. Abst., **4**(1957), 1498
- (10) E.B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 2nd Ed., (1950)
- (11) 日本化学会編：化学便覧 丸善 (1958)
- (12) F.P. Treadwell and W. T. Hall: *Analytical Chemistry, Vol. 1 Qualitative Analysis* 9th. Ed. (1937)
- (13) J. T. Wood and M. G. Mellon: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13** (1941), 551
- (14) M. Codell, C. Clemency, and G. Norwitz: Anal. Chem., **25** (1953), 1440
- (15) C.J. Rodden, Editor: *Natl. Nuclear Energy Ser., Dev. VIII, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project"* Vol. 1 (1950)
- (16) W.F. Holbrook: *Zirconium, Its Production and Properties*, Bulletin 561-141 Bureau of Mines (1956)
- (17) 橋本・沢田・加藤：住友金属 **7** (1955), 234
- (18) JIS H1601, チタン分析方法 (1957)
- (19) 中井・色川：チタニウム **1** (1953), 137
- (20) 吉村：pHの理論と測定法 丸善(1948)
- (21) H.A.J. Pieters: Chem. Weekbl., **32** (1935), 539; 加藤：分析化学 **1** (1952), 167

アルミニウム波板の海岸地方における耐候試験について

寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

On the Behaviour of Aluminium Corrugated Sheet
Exposed to the Seacoast Atmosphere since 1950.

by Shiro Terai and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社

論文

アルミニウム波板の海岸地方における 耐候試験について

寺井士郎* 馬場義雄*

On the Behaviour of Aluminium Corrugated Sheet Exposed to the Seacoast Atmosphere since 1950

by Shiro Terai and Yoshio Baba

We have kept on inspecting the weathering resistance of aluminium corrugated sheet and its accessories for 10 years.

The specimens were taken from the roofings or sidings of following building, plants and installations:

1. Roofing of Koshien Baseball Field in Hyogo Prefecture.
2. Roofing of No. 3 Machining Shop at Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. in Wakayama Prefecture.
3. Roofing and siding of Nagoya Works, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. in Aichi Prefecture.

The results obtained were as follows:

- (1) The above installations are situated in Central Japan along the seashore. As you know, Japan has higher humidity and heavier rainfall than other foreign countries such as U.S.A., however the results of weathering attack obtained by the inspected specimens showed the same as those presented by the foreign countries, in other words, the average depth of attack was about 0.02mm.
- (2) There are many more factors for corrosion other than geographic locations, namely, it is prone to be more corrosive in lapping zone of aluminium corrugated sheet over other materials or accessories, than the exposed area.
Difference of these results are due to the capillary phenomena caused by gaps of lapping zone.
- (3) The atmosphere in and around the shops should be inspected before using the roofings for manufacturing shops, especially in the location where chlorine gas, water vapor and dust of heavy metals occur.
- (4) The duralumin type alloys used for roofings are generally more corrosive than the aluminium, and so using of the former alloys should be avoided even though they are strong. The alloys of Al-Mg or Al-Mg₂Si are desirable materials for such a purpose.

1. 緒 言

建築用アルミニウムの特徴の一つとして、耐候性のよいことがあげられる。耐候性の試験方法として実験室的に行なう方法もあるが、最も具体的かつ実際に則した方法は、建築構造物と同様の条件下で試験片によって行なうか、或は初期条件の明確な建築物の一部を一定年月を経過した後で取りはずし、初期の状態との変化を検討することである。

建築構造物と同様の条件下で試験片によって行なった例としては、ASTM⁽¹⁾で1931年以来行なわれている各種アルミニウム耐候試験があり、建築構造物自体による調査とし

ては、1897年に建築された伊国ローマの San Gioacchino 寺院の屋根板は、98.28%純度のアルミニウムであるにもかかわらず、50年間の大気暴露後の調査結果では、食孔の深さが 0.05 ~ 0.15mm 程度であるといった例、或は、ALCOA⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾が New Kensington, Point Judith 等において、1100合金、3003合金等を使用した建築物の一部によって腐食進行の程度を調査した例等がある。我が国では、軽金属協会の材料委員会で日本各地（16箇所）の野天に同一試料を置き、1955年12月1日より将来50年間にわたる耐候性試験を実施中であり、弊社においても実験の一端をなっている。

我々は、弊社において製造した建築用アルミニウム材料

*研究部

の経年変化を検討する目的で、調査を行なっているが、本報告はその1部として、1950年以降の建造物の中、比較的海岸に近い地方の代表として、甲子園球場メインスタンドに使用したアルミニウム波板施工による屋根板の1部、同様に、住友金属工業株式会社、和歌山製造所第3機械工場屋根板の1部、弊社の2、3製造工場の屋根板の1部の耐候性について検討した結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験片を採取した建造物の位置

試験片を採取した建造物の位置は前述の如く、甲子園球場、住友金属工業株式会社和歌山製造所第3機械工場、および住友軽金属工業株式会社の鋳造、製板、管棒各工場でこれらの存在場所の略図をFig. 1に示した。図によつて明らかなる様に、上述の3つの建造物の位置はいずれも海岸地域で、特に住友金属工業株式会社和歌山製造所は海岸より、500m程度の距離にあり、今回比較検討を行なった建造物の位置としては最も海岸に近い。

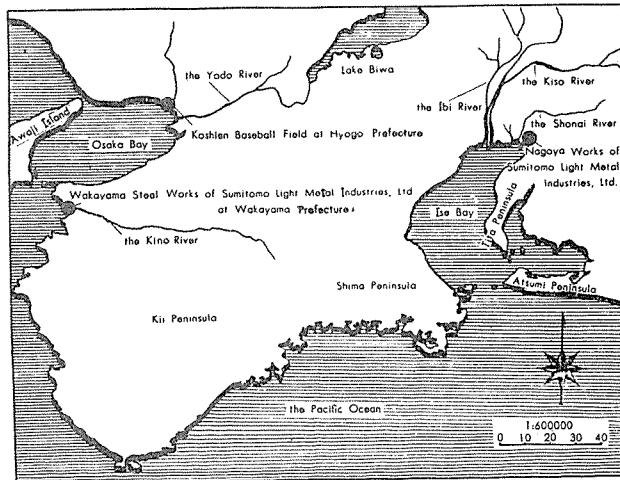


Fig. 1 The location of exposure test of aluminium roofing.

2.2 試材

試材は屋根板用、場所によっては側壁用の表面処理をしていないアルミニウム波板(0.5mm × 850 × 1850 波巾76mm)とその保持具(押え板、ボルト、ナット、止め釘等)でこれら試材の分析結果をTable 1に示した。

Table 1に示した如く、波板の純度は99.5% Alを主体にしているが、弊社に使用したものは99.3% Al程度のもの及び比較用としてNDC(雜ジュラルミンクラッド)*板を選んだ。

* 戰後 NDC の材料が、余剰生産されたことがあり、比較的強度も強く且つ耐食試験後の引張強さが、皮板の電食的な保護作用によって可成り強いとの報告⁽⁶⁾もあり、一応 NDC の様な材料を屋根板に使用した場合使用に耐えるか否かを試験する目的である。

Table 1 Chemical compositions of testing materials.

Location	Testing materials	Compositions, %									Alloy
		Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Al	
K	Corrugated sheet	0.025	0.20	0.17	Tr	Tr	0.004	Tr	Tr	99.60	1060
	Anchor plate	3.98	0.30	0.30	0.42	0.46	0.13	Tr	0.01	R	2017
	Anchor screw	0.23	0.15	0.64	0.95	0.01	0.02	0.25	0.01	R	6061
	Anchor bolt	0.26	0.20	0.70	0.98	0.01	0.03	0.24	0.01	R	6061
W	Corrugated sheet	0.0024	0.23	0.18	0.011	0.004	0.007	Tr	0.01	99.53	1050
	Washer	0.033	0.20	0.20	0.02	0.005	0.003	0.007	0.008	99.52	1050
	Nail	0.042	0.32	1.17	0.61	0.45	0.024	0.002	Tr	R	X102
N	Corrugated sheet	0.077	0.28	0.29	0.01	Tr	0.005	Tr	0.01	99.31	1030
	Corrugated clad-sheet	4.05	0.57	0.64	0.37	0.67	0.38	Tr	0.01	R	NDC

K: Koshien Baseball Field.

W: Sumitomo Metal Industries Ltd. Wakayama Steel Works.

N: Sumitomo Light Metal Industries Ltd. Nagoya Works.

2.3 波板取付方法

各地で波板を取付けた建家の外観写真をPhoto. 1～Photo. 3にその波板取付図をFig. 2～Fig. 4に示した。

甲子園屋根はFig. 2に示す如く波板の下に当て木を用いてかなり念入りに取付けを行なっているが、和歌山工場の波板の取付けはFig. 3に示す如くゴム製ワッシャー、アルミニウム製ワッシャーを重ねて釘打ちしたのみできわめて簡単である。

2.4 試験期間

試験期間は甲子園波板が1951年10月～1959年3月和歌山波板が1951年9月～1959年7月、弊社波板が1950年4月～1958年12月である。

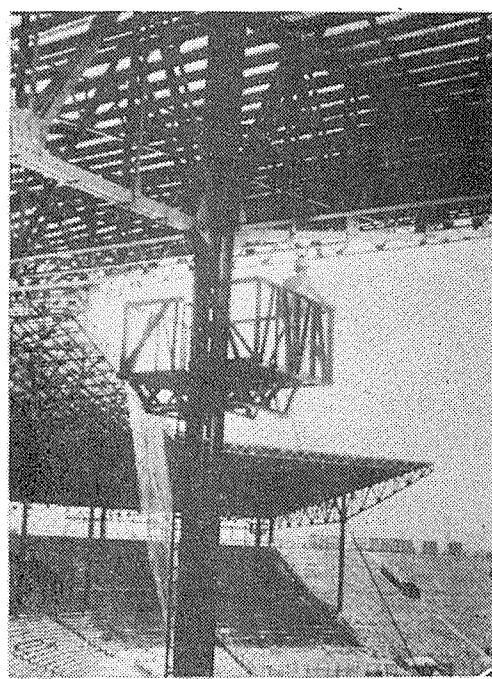


Photo. 1 General view of the main stand at Koshien Baseball Field.

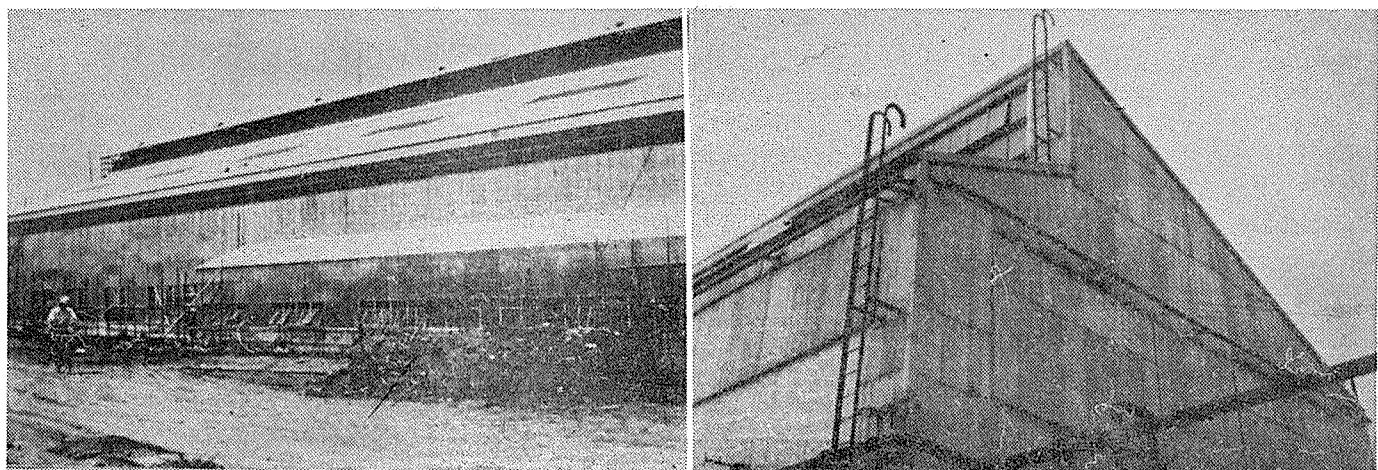


Photo. 2 General view of the No. 3 machining shop at Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd..

Photo. 3 General view of the manufacturing shop at Sumitomo-Light Metal Industries, Ltd..

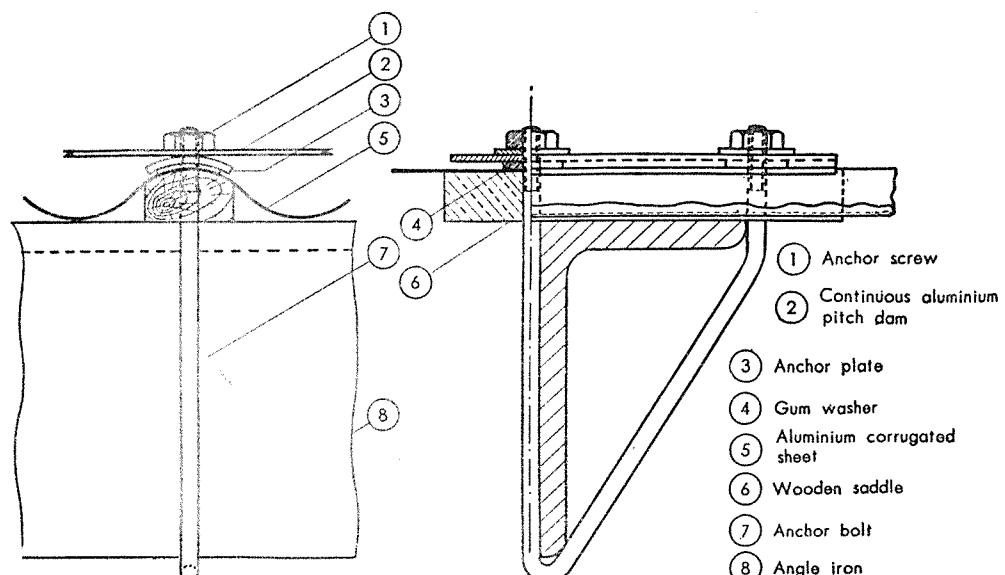


Fig. 2 Detailed drawings of the roofing of aluminium corrugated sheet at Koshien Baseball Field.

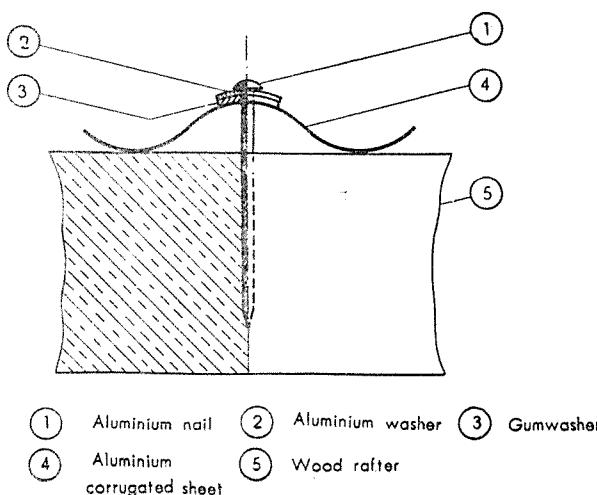


Fig. 3 Detailed drawings of the roofing of aluminum corrugated Sheet at Sumitomo Metal Ind., Ltd. Wakayama Works (Wakayama Prefecture).

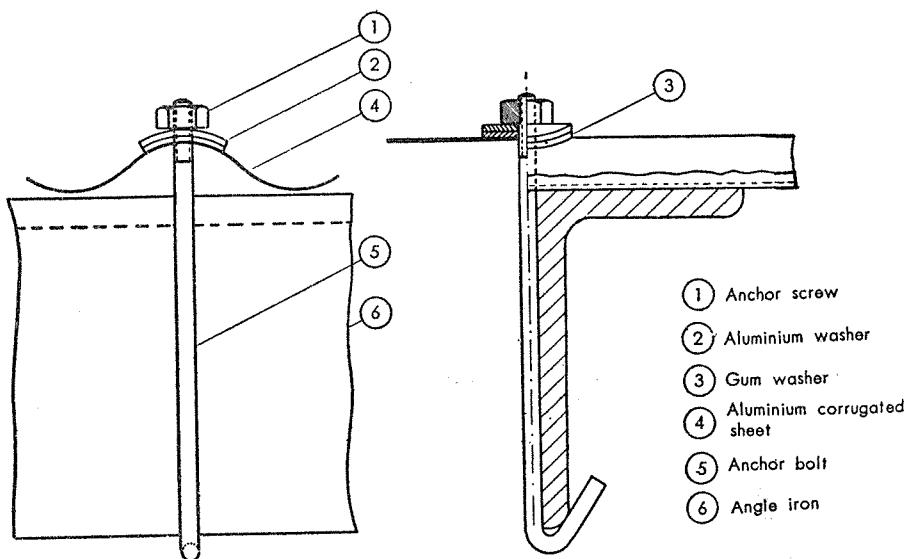


Fig. 4 Detailed drawings of the roofing of aluminium corrugated sheet at
Sumitomo Light Metal Ind., Ltd. (Aichi Prefecture).

2.5 試験事項

屋根板及び板の一部を取りはずして得た波板及びその保持具について次の項目順に調査を行なった。

- (1) 外観腐食状況；波板及びその保持具の外観及び腐食状況を肉眼により観察した。
- (2) 腐食孔断面組織；腐食孔断面の顕微鏡組織を観察し、腐食形態を調査した。
- (3) 腐食孔の大きさ；腐食孔断面組織から腐食孔の口径、深さをはかり、腐食深さ mm/month を算定した。
- (4) 引張強さ及び伸び；各波板は、後述する如く板の重合部の腐食の程度が、重合部以外の場所（以後普通部と称す）に比較して腐食の程度の大きいものと小さいものとがあるのでこの両者より引張試験片を採取し両者の引張強さ及び伸びの比較を行なった。

3. 試験結果

試験場所別にアルミニウム波板及びその保持具の経年変化の結果を報告する。

3.1 甲子園球場メインスタンド屋根板

3.1.1 波板について

(1) 外観腐食状況

波板各部の外観腐食状況を Photo. 4～Photo. 9 に示した。波板の大部分を占める普通部の表面（大気暴露面）は黒くなつて、金属光沢は消失しているが腐食の程度は少ない様である。裏面は表面に比してやゝ光沢がある。波板裏面の当て木との接触部及び波板同志の重合部で、波板の縦方向はかなりの腐食を受けているが、横方向の腐食は少ない。これは後述する住友金属工業株式会社和歌山工場の場合とは逆である。尚波板表面の押え板で覆われた部分は殆んど腐食していなかった。

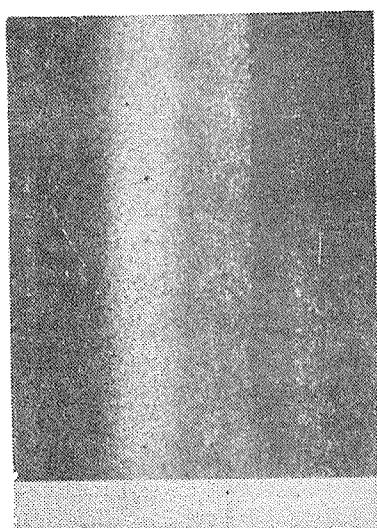


Photo. 4 Appearance of aluminium corrugated sheet used for roofing of main stand at Koshien Baseball Field. Weatherside.



Photo. 5 Same as photo 4, but unweatherside.

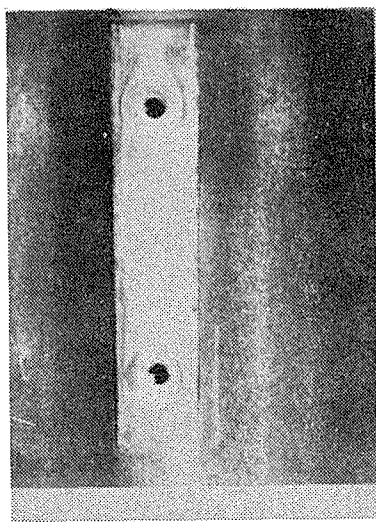


Photo. 6 Portion of aluminium corrugated sheet covered with the anchor plate. Weatherside.

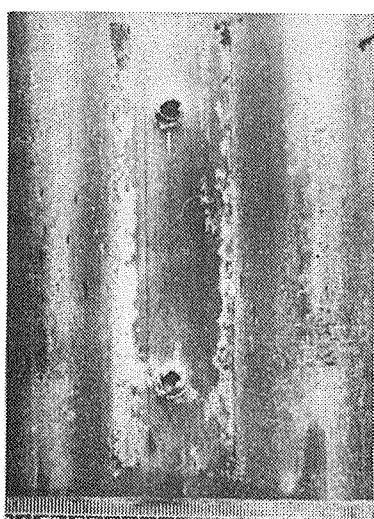


Photo. 7 Portion of aluminium corrugated sheet contact with wooden saddle. Unweatherside.

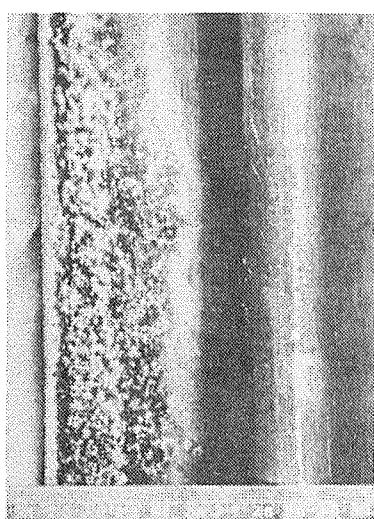


Photo. 8 Longitudinal overlapping zone of aluminium corrugated sheet with the other one. Remarkable corrosion attacks are appeared in overlapping zone. Unweatherside.

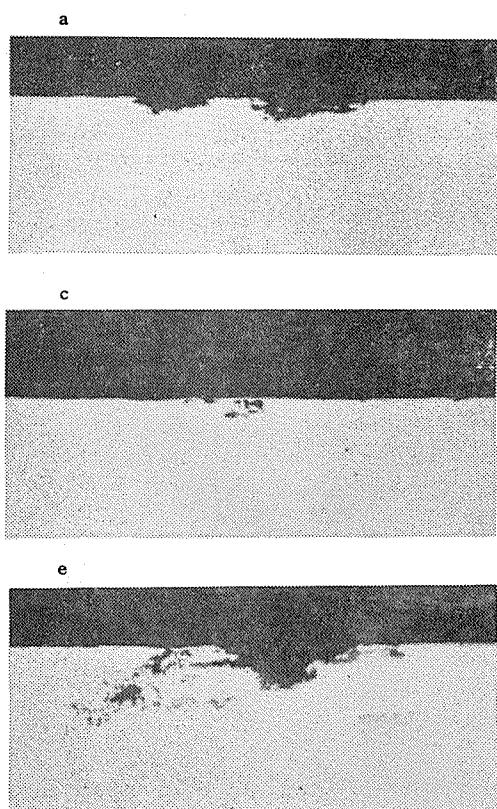


Photo. 9 Transverse overlapping zone of aluminium corrugated sheet with the other one. Corrosion attacks are not appeared in overlapping zone but the interface is remarkably corroded. Unweatherside.

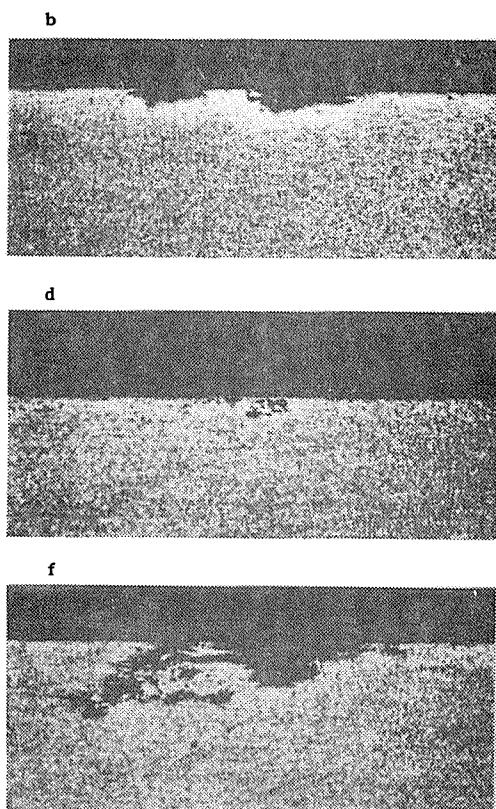
(2) 腐食孔の断面組織

波板表面、裏面及び当て木との接触部の各腐食部の代表

的断面組織を Photo. 10 に示した。いずれも点食の腐食形態を示している。



a Weatherside, non etched
c Unweatherside, non etched
e Overlapping zone, non etched



b Same as a, but afteretched
d Same as c, but after etched
f Same as e, but after etched

Photo. 10 Mictrophotos of cross sections of the aluminium corrugated sheet used for the roofing of main stand at Koshien Baseball Field. ×100

(3) 腐食孔の大きさ

波板各部の腐食孔の口径と深さ及び1ヶ月当りの深さを対応してTable 2に示した。外観腐食状況と同様、普通

(4) 引張強さ及び伸び

2枚の波板（試料No.1, No.2）の普通部からFig. 5の如く試片を取り引張試験を行なった結果をTable 3に

Table 2 Results of microscopic examination of aluminium corrugated sheet exposed for 89 months as Koshien Baseball Field.

Observed face	Microscopic examination	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average	Maximum
Normal weatherside	Diameter of attack, mm	0.10	0.12	0.03	0.03	0.03	0.13	0.12	0.06	0.10	0.05	0.07	0.13
	Depth of attack, mm	0.05	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.05
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	56.2	22.5	11.2	11.2	22.5	22.5	11.2	11.2	22.5	11.2	22.5	56.2
Normal unweatherside	Diameter of attack, mm	0.10	0.12	0.06	0.08	0.06	0.10	0.07	0.11	0.06	0.05	0.08	0.12
	Depth of attack, mm	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	33.7	33.7	11.2	22.5	11.2	22.5	11.2	22.5	11.2	11.2	22.5	33.7
Longitudinal overlapping zone	Diameter of attack, mm	0.32	0.32	0.30	0.62	0.30	0.50	0.32	0.20	0.60	0.20	0.36	0.62
	Depth of attack, mm	0.07	0.08	0.03	0.06	0.15	0.17	0.05	0.05	0.05	0.10	0.08	0.17
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	78.7	89.9	33.7	67.4	169	191	56.2	56.2	56.2	112	89.9	191
Surface contacted with wooden saddle	Diameter of attack, mm	0.18	0.70	0.38	0.22	0.22	—	—	—	—	—	0.34	0.70
	Depth of attack, mm	0.05	0.12	0.10	0.10	0.05	—	—	—	—	—	0.08	0.12
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	56.2	135	112	112	56.2	—	—	—	—	—	89.9	135

部の腐食程度はきわめて少なく、腐食孔の平均深さは0.02mm位であるが、波板同志の縦方向の重合部及び当て木との接触部の腐食孔の深さは最大0.17mmにも達している。

示した。これに依れば、普通部では、経年変化後の引張強さは、縦板、横板共に約3%程減少している。

Table 3 Tensile properties of aluminium corrugated sheet after 89 months exposure at Koshien Baseball Field.

Sample	No. 1		No. 2	
Tensile properties	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation %	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation %
IL*	19.4	4	19.4	4
L ₁	18.7	3	18.6	4
L ₂	18.9	3	19.0	4
L ₃	18.9	3	19.0	4
L ₄	18.6	3	19.8	4
L ₅	18.7	2	17.9	1
L ₆	18.9	4	18.8	3
L ₇	18.5	4	19.0	4
L ₈	18.8	4	18.8	5
L ₉	19.1	4	19.1	4
Average, LA	18.8	3.5	18.9	4
Average change in tensile strength, %	-3.1	—	-2.6	—
IT**	20.2	3	20.3	3
T ₁	19.8	3	19.5	2
T ₂	19.5	2	19.7	3
T ₃	19.5	2	20.0	3
T ₄	19.3	3	19.5	2
Average, TA	19.5	2.5	19.7	2.5
Average change in tensile strength, %	-3.3	—	-3.0	—

* IL: Initial average tensile properties (Longitudinal)

** IT: Initial average tensile properties (Transverse)

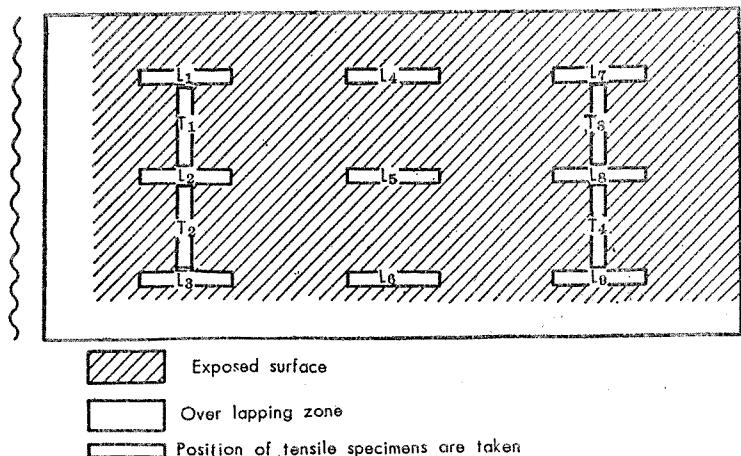


Fig. 5 Position of tensile specimens are taken from aluminium corrugated sheet used for the roofing of main stand at Koshien Baseball Field.

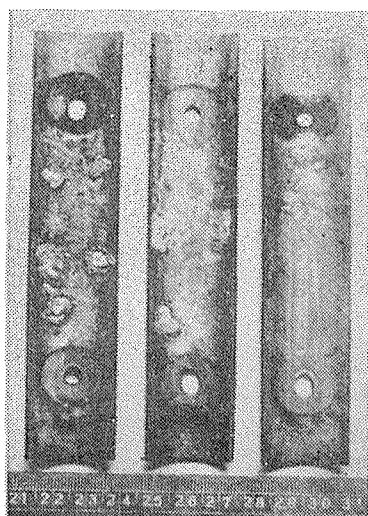
3・1・2 取付保持具について

(1) 外観腐食状況

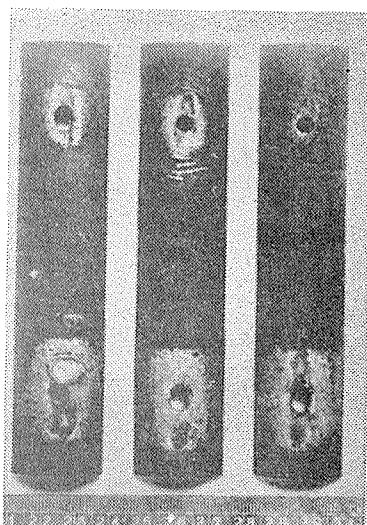
押え板及びナットの外観腐食状況をPhoto. 11～Photo. 13に示した。押え板裏面の腐食が相当著しい。

Photo. 11

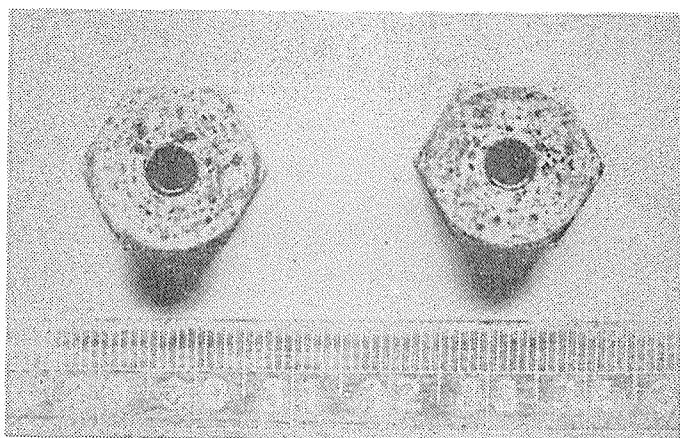
Appearance of overlapping portion of 2017 anchor plate. Corrosion attacks are appeared partially.

**Photo. 12**

Same as Photo. 11, but weatherside.

**Photo. 13**

Appearance of 6061-T4 anchor screw after 89 months exposure.



(2) 腐食孔断面組織

押え板表裏、ナット及びボルトの代表的腐食孔断面組織を Photo. 14, Photo. 15 に示した。これによると押え板表面及びナットの腐食は点食形態を示し、押え板裏面は著しい層状腐食と点食形態を示し、ボルトは粒界腐食形態を示した。

Photo. 14 Microphotos of cross section of the 2017 anchor plate after 89 months exposure at Koshien Baseball Field.

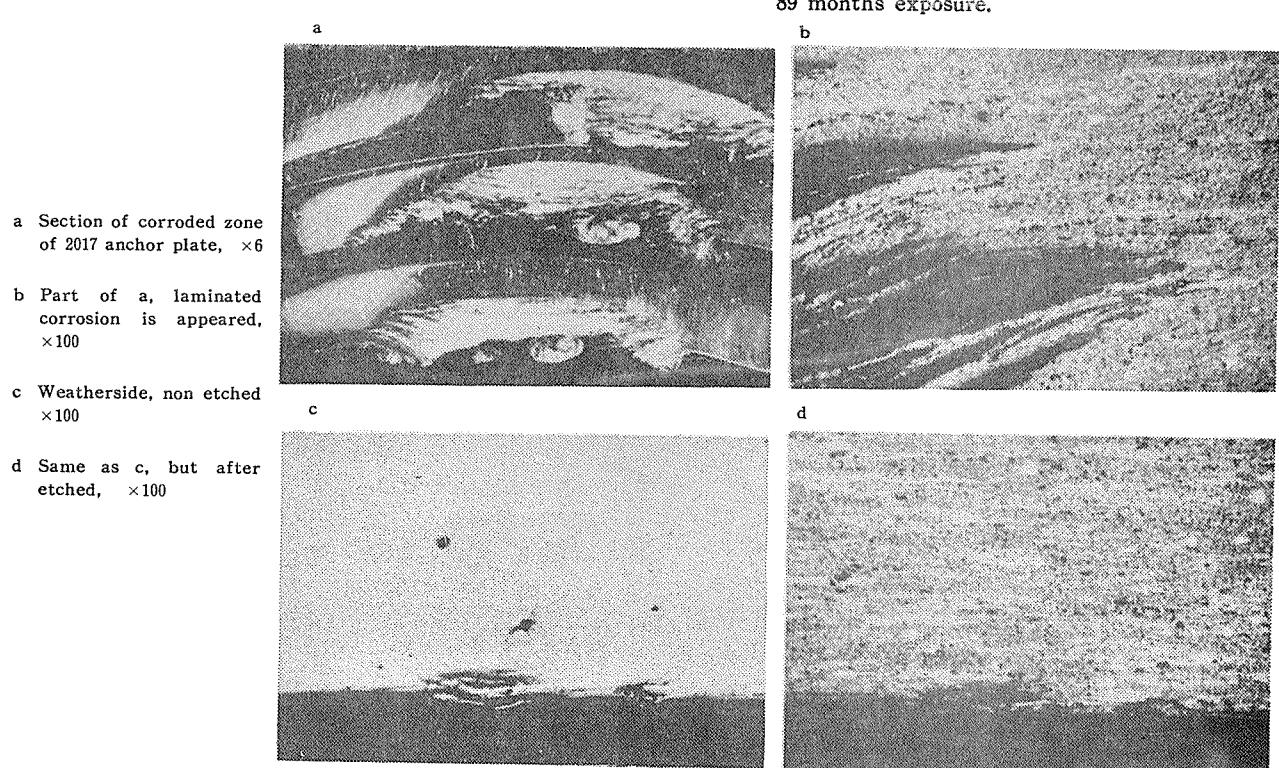
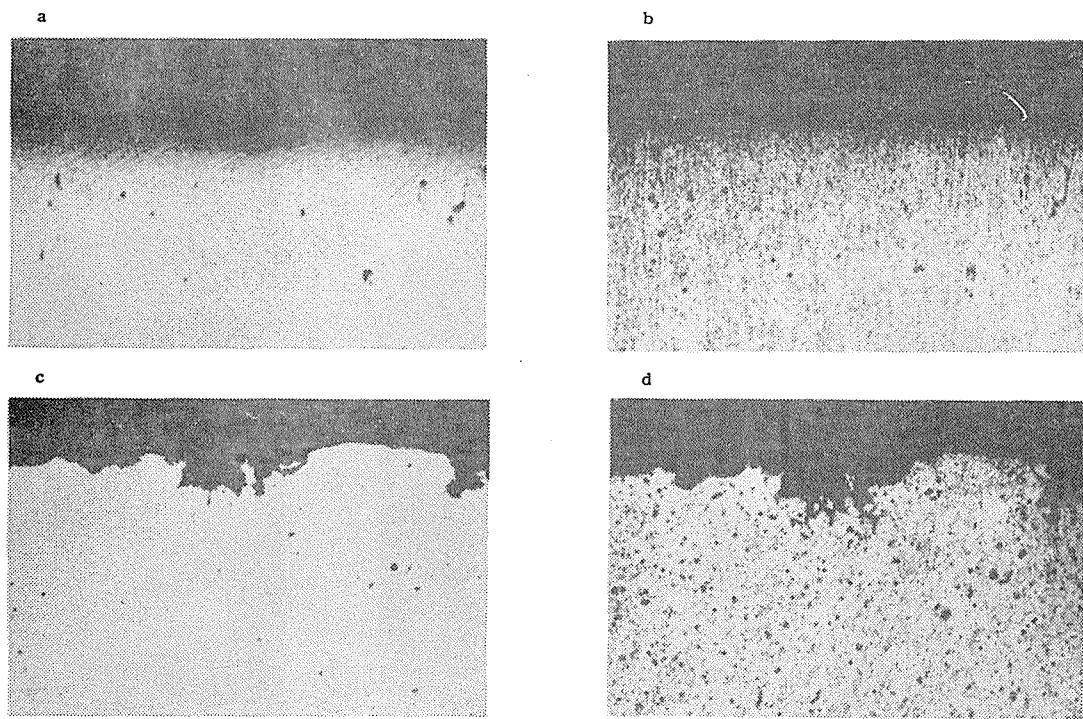


Photo. 13 Appearance of 6061-T4 anchor screw after 89 months exposure.

Photo. 15 Microphotos of cross section of the accessories of aluminium corrugated sheet, after 89 months exposure. $\times 100$



a Anchor nuts, non etched
c Anchor bolt, non etched

b Same as b, but after etched
d Same as c, but after etched

(3) 腐食孔の大きさ

取付保持具各部の腐食孔の口径と深さ及び1ヶ月当りの深さを対比してTable 4に示した。外観腐食状況と同様

いずれも点食孔の深さは0.03mm程度であるが、押え板裏面の層状腐食部の深さは平均して0.5mm以上であり、ボルトの粒界腐食孔も最大深さ0.3mmに達している。

Table 4 Results of microscopic examination of accessories of aluminium corrugated sheet exposed for 89 months at Koshien Baseball Field.

Ovserved face	Microscopic examination	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average	Maximum
Weatherside of anchor plate	Diameter of attack, mm	0.10	0.40	0.18	0.22	0.30	0.40	0.44	0.28	0.20	0.40	0.29	0.44
	Depth of attack, mm	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	22.5	22.5	22.5	44.9	44.9	44.9	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	44.9
Unweatherside of anchor plate (Pitting corrosion)	Diameter of attack, mm	0.03	0.12	0.20	0.22	0.02	—	—	—	—	—	0.11	0.22
	Depth of attack, mm	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	—	—	—	—	—	0.02	0.03
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	11.2	11.2	33.7	33.7	11.2	—	—	—	—	—	22.5	33.7
Unweatherside of anchor plate (laminated corrosion)	Diameter of attack, mm	7.00	10.00	5.00	7.00	4.00	—	—	—	—	—	6.6	—
	Depth of attack, mm	0.50	0.50	>0.50	>0.50	>0.50	—	—	—	—	—	>0.50	—
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	562	562	> 562	> 562	> 562	—	—	—	—	—	> 562	—
Anchor screw	Diameter of attack, mm	0.01	0.02	0.01	0.005	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
	Depth of attack, mm	0.01	0.02	0.08	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.02	0.05	0.03	0.08
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	11.2	22.5	89.9	22.5	56.2	22.5	56.2	22.5	22.5	56.2	33.7	89.9
Anchor bolt	Diameter of attack, mm	0.15	0.18	0.18	0.10	0.10	0.12	0.20	0.15	0.13	0.07	0.13	0.18
	Depth of attack, mm	0.10	0.30	0.25	0.13	0.07	0.17	0.04	0.04	0.07	0.05	0.12	0.30
	Penetration, mm $\times 10^{-5}$ per month	112	337	281	146	786	191	44.9	44.9	78.0	56.2	135	337

3・2 住友金属工業株式会社和歌山製造所機械工場屋根板

(1) 外観腐食状況

波板各部及びその保持具の外観腐食状況を Photo. 16~Photo. 20 に示した。普通部の表面(大気暴露面)は全体に薄い褐色になっているが、点食以外の所は金属光沢がある。普通部表面及び縦方向の重合部の1部は尚金属光沢が

釘は殆んど腐食されていなかった。尚アルミニウム製ワッシャーの腐食状況は波板と殆んど変わらない。

(2) 腐食孔断面組織

波板表面、裏面及び横方向の重合部の代表的な断面組織を Photo. 21 に示した。表面及び重合部の腐食孔は一般

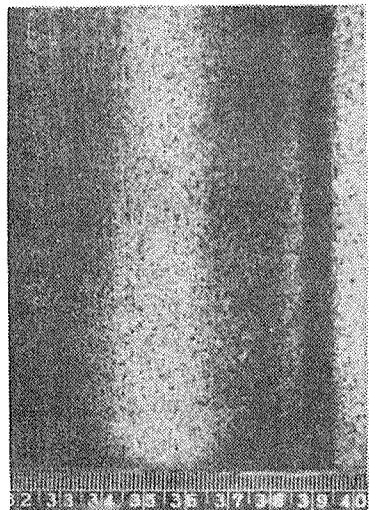


Photo. 16 Appearance of aluminium corrugated sheet used for roofing of No. 3 machining shop at Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. Weatherside.

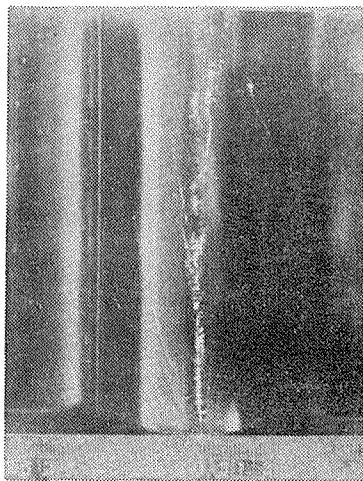


Photo. 17 Same as photo. 16, but unweathered side.

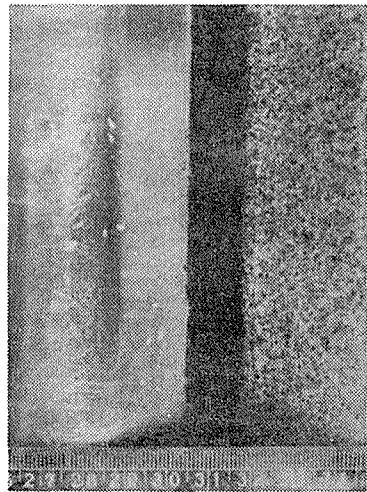
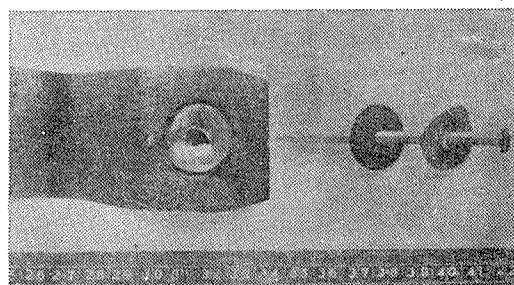


Photo. 18 Longitudinal overlapping zone of aluminium corrugated sheet. Weatherside. Corrosion attacks are not appeared in overlapping zone but the interface is remarkably corroded.



Photo. 19 Transverse overlapping zone of aluminium corrugated sheet. Weatherside. Remarkable corrosion attacks are appeared in overlapping zone.



Corrugated sheet Anchor nail, gum washer
and aluminium washer

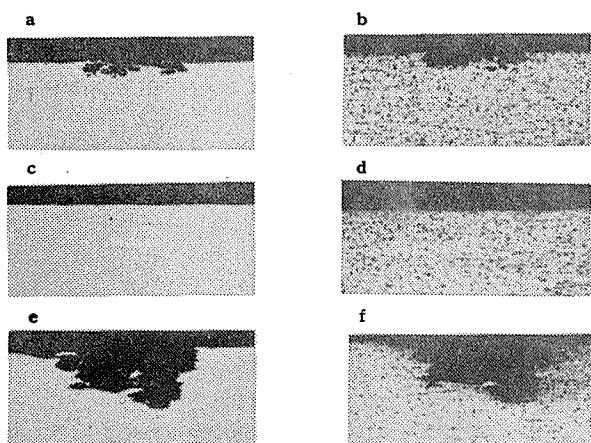
Photo. 20 Part of corrugated sheet and its accessories.

あり腐食の傾向は非常に僅少であるが、波板同志の横方向の重合部はかなり著しく腐食されていた。波板の止め釘の部分即ちゴム製ワッシャーで押えられていた部分及び止め

的な点食を示しているが、裏面には全然腐食孔は認められなかった。

(3) 腐食孔の大きさ

波板各部の腐食孔の口径と深さ及び1ヶ月当たりの深さを対比して Table 5 に示した。外観腐食状況と同様、普通



a Weatherside, non etched
b Same as a but after etched
c Unweatherside, non etched
d Same as c but after etched
e Overlapping zone, non etched
f Same as e but after etched

Photo. 21 Microphotos of cross section of the aluminium corrugated sheet used for the roofing of No. 3 machining shop at Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.. $\times 50$

(4) 引張強さ及び伸び

3枚の波板（試料 No. 1, No. 2, No. 3）から Fig. 6 の如く試片を採り引張試験を行なった結果を Table 6 に

Table 5 Results of microscopic examination of aluminium corrugated sheet exposed for 94 months at Sumitomo Metal Industries, Ltd. Wayayama Steel Works.

Ovserved face	Microscopic examination	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average	Maximum
Normal weatherside (Sample No. 1)	Diameter of attack, mm	0.10	0.05	0.05	0.07	0.07	0.03	0.05	0.05	0.15	0.11	0.07	0.15
	Depth of attack, mm	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.04	0.02	0.02	0.04
	Penetration, mm $\times 10^{-6}$ per month	31.9	21.3	10.6	21.3	10.6	21.3	10.6	21.3	42.6	21.3	21.3	42.6
Normal weatherside (Sample No. 2)	Diameter of attack, mm	0.08	0.10	0.10	0.13	0.20	0.07	0.10	0.04	0.09	0.06	0.09	0.20
	Depth of attack, mm	0.01	0.03	0.01	0.03	0.06	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.06
	Penetration, mm $\times 10^{-6}$ per month	10.6	31.9	10.6	31.9	63.8	21.3	10.6	10.6	21.3	10.6	21.3	63.8
Normal weatherside (Sample No. 3)	Diameter of attack, mm	0.20	0.13	0.05	0.07	0.25	0.10	0.04	0.03	0.23	0.06	0.11	0.25
	Depth of attack, mm	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.06	0.02	0.02	0.06
	Penetration, mm $\times 10^{-6}$ per month	31.9	31.9	10.6	21.3	42.6	21.3	21.3	10.6	63.8	21.3	21.3	63.8
Transverse overlapping zone	Diameter of attack, mm	0.63	0.38	0.52	0.35	0.30	—	—	—	—	—	0.44	0.63
	Depth of attack, mm	0.10	0.15	0.10	0.11	0.09	—	—	—	—	—	0.11	0.15
	Penetration, mm $\times 10^{-6}$ per month	106	160	106	117	95.8	—	—	—	—	—	117	160

部の腐食孔の深さは平均して 0.02mm程度であるが、横方向の重合部の腐食程度は最大深さ 0.15mmに達しているものもある。

示した。これによれば普通の腐食程度の所では経年変化後は、引張強さで若干（全然腐食していない部分に比して 3~4%減）低下している様に思われる。

Fig. 6 Position of tensile specimens are taken from aluminium corrugated sheet used for the roofing of No. 3 machining shop at Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries,Ltd..

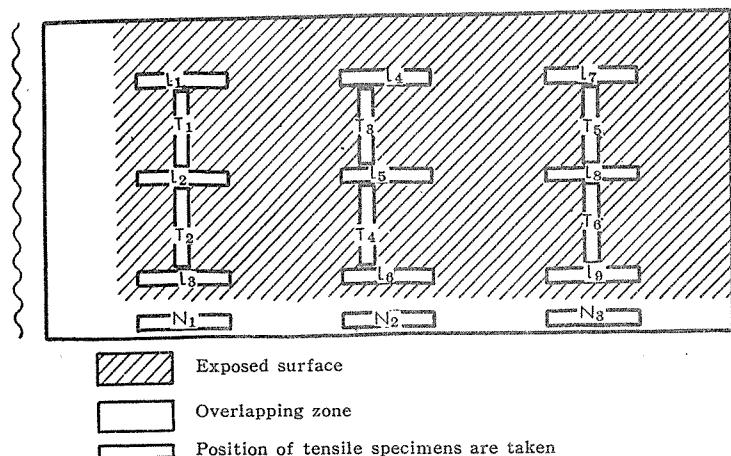


Table 6 Tensile properties of aluminium corrugated sheet exposed for 94 months at Sumitomo Metal Industries, Ltd. Wakayama Steel Works.

Sample	No. 1		No. 2		No. 3	
Tensile properties	Tensile strength kg/mm ²	Elongation, %	Tensile strength kg/mm ²	Elongation, %	Tensile strength kg/mm ²	Elongation, %
N ₁	18.9	6	18.7	5	19.9	5
N ₂	19.2	4	18.6	2	19.8	4
N ₃	19.1	4	19.0	3	19.8	5
Average, NA	19.1	5	18.8	3	19.8	5
T ₁	19.2	4	19.1	2	19.2	2
T ₂	19.1	4	19.2	3	19.5	4
T ₃	19.0	3	19.2	3	19.6	3
T ₄	19.0	3	19.2	4	20.0	3
T ₅	19.2	2	19.1	3	19.5	2
T ₆	19.1	3	19.1	2	19.6	4
Average, TA	19.1	3	19.2	3	19.6	3.5
L ₁	19.0	3	18.5	4	18.9	3
L ₂	18.7	4	18.7	3	18.7	3
L ₃	18.3	3	18.8	4	18.8	4
L ₄	18.5	6	18.6	4	18.8	4
L ₅	18.4	4	18.6	4	18.7	4
L ₆	18.4	4	17.8	4	18.8	4
L ₇	18.7	3	18.4	2	19.2	3
L ₈	18.4	8	18.5	3	18.9	3
L ₉	18.8	2	18.5	5	18.9	3
Average, LA	18.6	4	18.5	4	18.9	3.5
NA-LA × 100%	-2.6	—	-1.6	—	-4.5	—

3・3 住友軽金属工業株式会社の製造工場建家

設置年月日の若干異なるアルミニウム及び比較用としてのNDC波板を弊社各製造工場において使用して来た屋根板及び壁板の1部を取りはずしてその腐食状況を調査した

Table 7 Summary of examination results of aluminium corrugated sheet exposed since 1950 at Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. Nagoya Works.

Sample	Location of establishment	Date of establishment	Appearance*		Microscopic examination				Tensile properties	
			Weather-side	Uweather-side	Type of corrosion	Diameter of attack, mm	Depth of attack, mm	Penetration mm × 10 ⁻⁵ per month	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %
No. 1	Casting shop of copper (roofing)	1950. 9	2	1	Laminated + Pitting	0.94	0.10	122	15.4	2
No. 2	〃 (siding)	1952. 12	2	1	Pitting	0.41	0.13	262	12.8	2
No. 3	Manufacturing shop of tube and bar (roofing)	1950. 7	2	1	Laminated + Pitting	1.2	0.11	109	17.0	2
No. 4	〃 (siding)	1952. 7	2	1	Pitting	0.24	0.07	91	18.3	3
No. 5	〃 (roofing)	1951. 10	2	1	Pitting	0.22	0.05	60	22.9	2
No. 6	Manufacturing shop of sheet (roofing)	1950. 4	2	3	Pitting	0.45	0.11	104	18.5	3
No. 7	〃 (siding)	1950. 7	2	3	Pitting	0.12	0.03	30	19.3	3
No. 8	〃 (roofing)	1951. 4	2	2	Pitting	0.22	0.07	76	23.5	2

*Appearance: 1 All over the surfaces are remarkably corroded and discolored.

2 Surface is partially corroded and discolored.

3 Corrosion attacks are not appeared in all over the surfaces.

代表的な結果を Table 7 に総括した。

(1) 外観腐食状況

鋳造工場、管棒工場、製板工場の順に腐食が著しく、特に鋳造、管棒工場の波板裏面の腐食は著しかった。比較用のNDC(試料No. 5, No. 8)は外観的にはアルミニウム

波板よりも腐食が著しい様である。

(2) 腐食孔断面組織

殆んどの腐食孔が点食であるが、試料No. 1(裏面)及び銅合金縦押出上に設置された試料No. 3(表面)に若干層状腐食が認められた。Photo. 22にNDC試料No. 5, No. 8の腐食孔断面組織を示した。これからもかわる如く或程度の腐食では皮板より内部へは進行しない様である。

(3) 腐食孔の大きさ

Table 7に示した腐食孔の口径、深さ及び1ヶ月当りの深さは各試料で表面裏面をとわず腐食程度の著しい腐食孔5ヶを選んで測定した値の平均である。

外観腐食状況と同様に、鋳造、管棒、製板工場の順に、

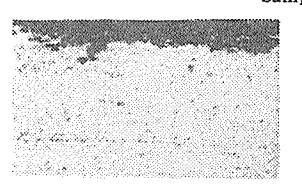
Sample No. 5



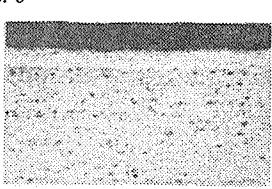
Corroded zone



Non corroded zone



Corroded zone



Non corroded zone

Photo. 22 Micrographic structure of the NDC after about 10 years exposure at Nagoya Works, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. ×50

4. 考 察

アルミニウム自体の大気腐食傾向はASTM或はALCOAでの50年にわたる実験の結果、海岸、田園、工場地帯で若干差はあるが、いずれも点食形態である。今ALCOAにおいて種々のアルミニウムの海岸地帯及び工場地帯に於ける経年変化の調査結果を、点食の深さを縦軸に、経年数を横軸にとってFig. 7, Fig. 8に示した。

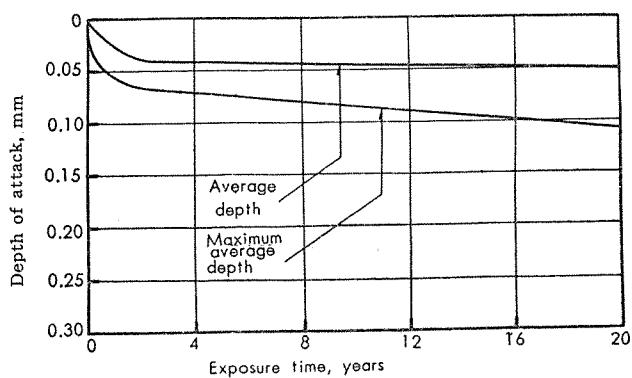


Fig. 7 Resistance of aluminium and its alloy to weathering at seacoast. Tested and inspected by ALCOA. Alloys of test specimens: 1100, 3003, 3004 and 6063.

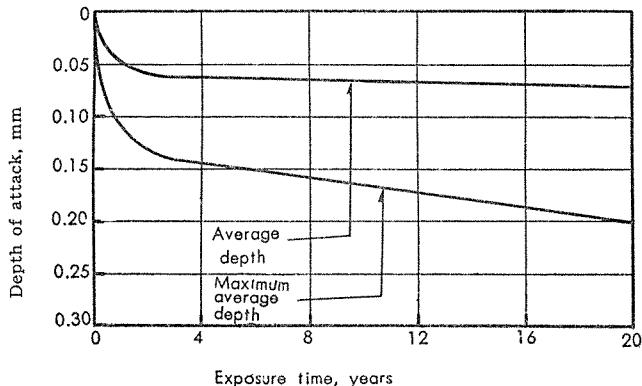


Fig. 8 Resistance of aluminium and its alloys to weathering at industrial atmosphere. Tested and inspected by ALCOA. Alloys of test specimens; 1100, 3003, 3004, and 6063.

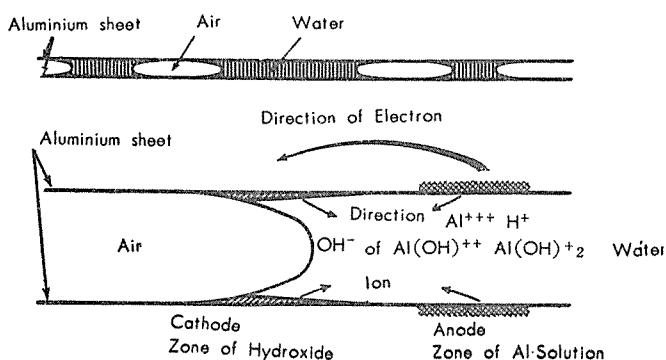


Fig. 9 Mechanism of corrosion in overlap portion of aluminium corrugated sheet by the capillary phenomenon.

これによる最初の5年間は腐食は可成り進行するが、この期間が過ぎれば徐々にしか進行しない。今回の我々の試験結果と比較してみると、点食の深さは甲子園、和歌山では平均0.02mmであり弊社に於ける最高値は0.13mmとALCOAのデーターとは似た様な結果を示している。

波板同志の重合部は腐食が著しい場合とそうでないものがある。この原因は波板施工方法と大いに関係がある様に思われる。即ち重合部は板と板との密着の程度、或は雨水の流れる方向によって次の3つに分類される。

- (a) 重合が完全で毛細管現象を起さない場合。
- (b) 重合部の間隙に毛細管現象を起す場合。
- (c) 重合部の間隙が(a), (b)の場合よりも大きく毛細管現象を起さない場合。

の3つの重合が考えられる。この中で(a)の場合には、板が完全に重合しそもその間に水分等の入り込む余地がないため、重合部は腐食を受けにくく、施工当時のまゝ残っているであろう。この場合は、板と板との界面にむしろ水分のはけの悪いところが出来このため界面が腐食を受け易くなると思われる。(b)の場合には、重合部においてFig. 9に示す如く、毛細管現象によって吸い込まれた水分が、水蒸気で飽和した空気に接しており、この空気と水との界面においてこの図に示す様な腐食過程が進行する様に思われる⁽⁷⁾。

即ち、Cohenは、水の溜った部分でアルミニウムは Al^{+++} , $\text{Al}(\text{OH})^{++}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ 等のイオンとなっ溶けて出し、このイオンは水と空気との界面で水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ となって沈着して腐食生成物を形成するのであろうとしているが、今回の調査の結果においても、Cohenの行なった実験の結果と同様な腐食形態を示しているものが見受けられた。(c)の場合は、重合部には水分は勿論入り込む、しかし、入り込んだ水が、直ちに流出出来る様な状態であれば、(b)項の如き腐食は来たさず、直接大気に暴露する事もないため普通部より腐食の進行は少いものと考えられる。以上述べた如く、今回の調査の結果では、重合部においては、普通部の大気暴露面より腐食程度の大きいものと小さいものの2種があったが、いずれにしても、重合部の間隙は(a)の場合の如く完全に密着させる事が望ましく、重合部を合成樹脂系の塗料で密封するのも1つの方法であろう。

更に甲子園球場波板の場合、2017合金を押え板として接触させている部分があるが、電位は2017合金が-0.67 Volts, 99.5%Alは-0.83 Voltsで電位の差からは、押え板の方がおかされない傾向にあるべきであり、前述のCohenの実験結果においても、2017合金に相当するAl-Cu-Mg合金を、99%Alと重合させた場合、99%Alが腐食を受けた例があるが、今回の調査結果では逆に2017合金押え板の腐食が著しい。

この事実は、Cohenの報告にある様な電食的な作用によらず、一般的な腐食が進行し、2017合金が腐食されたものと考えざるを得ない。

又、木材との接触部においては、1般に腐食の傾向が普通部より多いが、この原因の1つとして、木材との接触部に水分の残溜が、金属対金属の接触部よりも多く、その為部分的な腐食が進行したものと考えられる。

NDC の様な材料は本来屋根板として使用さるべき性質のものではないが、皮板材であるため、腐食の傾向は一応皮板の部分で防止されているように思われる。しかし皮板の腐食が或程度進行すると急激な点食を起す傾向があり、例え強度的な面を考慮するとも使用はさけるべきである。

尚、アルミニウムを工場建築用屋根板として使用する場合、工場内部の雰囲気が問題となることで、特に熱間作業を行なう様な場所、重金属の微粉が舞上る様な場所、蒸気および塩素ガスの発生を伴う様な場所では、外部からの、大気による腐食よりも、内部よりのこれらの腐食環境によるものの方が大きい。したがって工場内の雰囲気を検討し場合によっては、裏面に防錆塗料を塗装することが望ましい。

以上述べて来た様に、建築用材としてのアルミニウムは、表面処理を行なっていない場合で、しかも我が国の如き多湿、多雨な環境においても、すでに米国等の比較的降雨が少く、かつ湿度の低い国で行なった耐候試験結果と略々大差なく、充分耐食的であると云えよう。尚これらの建築の当初は、アルミニウム波板建築における経験の少い時期であった為今日の建築施工法からみれば改良を要する点が種々認められた。

5. 結 言

アルミニウム屋根板等アルミニウム建築材料の長期にわたる、耐候試験の目的で、1950年より建造したアルミニウム建築の中、比較的海岸に近い地方の代表として、甲子園球場メインスタンド、住友金属工業株式会社和歌山製造所の第3機械工場、および弊社工場における2、3の製造工場等を選び、それぞれに使用したアルミニウム波板の耐候性を検討した。その結果

(1) これらの3地方におけるアルミニウム波板の耐候性は

殆んど差のないこと。即ち、約10年間における腐食は、いずれも点食の形態を示しており、腐食孔の平均深さは0.02mm、最大0.13mm程度であり、この結果は、米国における調査の結果とも大差がなく、充分今後の使用に耐え得る事を確認した。

- (2) 波板と波板の重合部、或は当木との接触部は大気暴露面より腐食の程度が多い様である。これは毛細管現象によって吸着した水分によるものと考えられる。これに対しては、重合部はアラルダイト系の接着樹脂で密着させるか、或は出来るだけ重合部の少い長呪波板施工が望ましい。
- (3) 工場等の屋根板として使用する場合には、工場内の雰囲気に注意する必要がある。今回の調査の結果では熔解炉の上方、特に銅熔解炉等の重金属の微粉の発生する場所、或は熱間作業で特に水蒸気の発生を伴う場所では、波板は相当はげしくおかされ、耐候性より寧ろこの点に細心の注意をする必要がある。

本報告は、弊社製造のアルミニウム建築材の経年変化及び耐候性調査の1部として実施したもので、更に今後一定期間毎に調査を続ける方針である。

今回の調査に賛同され種々御協力を頂いた、阪神電気鉄道株式会社殿ならびに住友金属工業株式会社殿に厚く御礼申し上げる次第である。

文 献

- (1) E. H. Dix, R. B. Mears: **Symposium on Atmospheric exposure Test on Non-ferrous Metals.** ASTM, (1946)
- (2) E. Hugony, G. Luft: **Revue de L'aluminium No. 242** (1957) 379
- (3) C. Panseri: **J. Inst. Metals, 63** (1938) 15
- (4) C. Panseri, A. Gragnani: **Congres International de L'aluminium-Paris** (1954)
- (5) Aluminum Company of America: **ALCOA Aluminium in Architecture.** (1955)
- (6) 河内利平 住友金属: **4** (1952) 289
- (7) H.M. Cohen: **Aluminium 35** (1959) 4

アルミニウム及アルミニウム合金における
拡散に関する研究

網 谷 俊 男

Study on the Diffusion in Aluminium
and Aluminium Alloys.

by Toshio Amitani

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

アルミニウム及びアルミニウム合金に 於ける拡散に関する研究*

網 谷 傑 男**

Study on the Diffusion in Aluminium and Aluminium Alloys

by Toshio Amitani

It seems that the diffusion of metallic elements in aluminium is affected by impurities and very small quantities of other elements contained in it.

Experiments have been carried out for the research on the effect of impurities and other elements, such as chromium and manganese contained in aluminium, on the diffusing characteristics of copper, magnesium and zinc.

The results obtained were as follows:

1. Diffusion velocity of magnesium and zinc in commercial-purity aluminium was higher than those in high-purity aluminium. It seems that diffusion of magnesium and zinc is accelerated by small quantities of iron and silicon contained in commercial-purity aluminium.
2. Diffusion of magnesium and zinc in aluminium was depressed by adding small quantities of chromium; on the other hand, that of copper in aluminium was not depressed by chromium, but by manganese.
3. To make research into the effect on the diffusing characteristics of commercial aluminium alloy (for example 75S Clad Sheet), experiments have been carried out on the diffusion of magnesium and zinc in 72S alloy.

1. 緒 言

銅、マグネシウムおよび亜鉛の様に固溶される元素を含有するアルミニウム合金に於てその中に成分濃度の不均一が存在する時含有元素は拡散して均一化が起らうとする。この様な金属に於ける拡散現象については系統的に古くから研究されて来たが、就中アルミニウムに於ける拡散に関しては Brick, Phillips, Fehle, Bungardt, Bollerath, Beewald 等の報告がある。⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ 最近では Clare ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ がアルミニウム合金の含有元素の拡散状態を比較的高温に於いて詳細に調査し発表して居る。従来迄のこれらの研究ではアルミニウムに於ける他の元素の単独の拡散現象は良く捉えているがアルミニウムに当然微量ではあるが含有されて居る不純物の及ぼす影響とか、予め添加された第三元素が拡散速度に及ぼす影響については殆んど明らかでない。

本研究はカントメーター(A.R.L. Quantometer)の表面薄層部分を極めて迅速正確に分析する性能を利用して、水酸化ナトリウム溶液の化学的切削によって順次切削されたアルミニウム表面を分析し、その値から拡散の状態を捉えた。又従来あまり良く調査されていない拡散が行われるアルミニウム側に含まれる金属不純物の影響について研究し、あわせて微量のクロームおよびマンガンが銅、亜鉛およびマグネシウムの拡散速度に及ぼす影響についても調査した。以下これらについて詳述する。

2. 実験方法

2.1 試 料

拡散が行われるアルミニウム側は鉄及び硅素を不純物として0.01~0.03%程度含有する所謂高純度アルミニウム、鉄および硅素を0.1~0.5%程度含む商業純度のアルミニウムを用いた。又この外に高純度ではあるがマンガンおよびクロームを各々約1%含有するものと実用合金として使用される皮板72Sを用いた。これらの成分を有するアルミニウム又はアルミニウム合金を熔解、圧延加工して0.5mmの板に仕上げ、これらの板材に任意の量の銅、マグネシウムおよび亜鉛を含有する8mmのアルミニウム合金板を圧延する事によって圧着し1.7mmの板に仕上げた。即ち1.6mmのAl-Cu, Al-Mg および Al-Zn 合金に0.1mmの種々純度のアルミニウムが接着した板が完成された事になる。試料の1例を Photo. 1 に断面写真として示した。又 Table. 1 に用いた試料の分析値を示した。

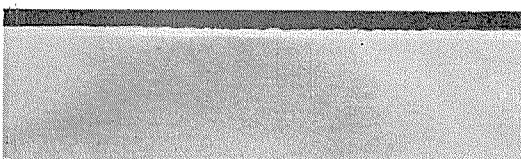


Photo. 1 The aspect of aluminium surface after spark.
Infringed about 10~30 micron. ×40

2.2 予備実験

アルミニウムに於ける銅、マグネシウムおよび亜鉛の拡散は温度の上昇と共にその速度を著しく増す。カントメ

* 昭和33年10月第43回日本金属学会に発表

** 研究部

Table 1 Chemical composition of specimens.

	Chemical composition, %							
	Cu	Mg	Zn	Cr	Mn	Fe	Si	Al
1	Inside	4.12	—	—	—	—	—	99.99 used
	Outside	—	—	—	—	0.44	0.15	2S used
2	Inside	4.12	—	—	—	—	—	99.99 used
	Outside	—	—	—	—	0.01	0.03	〃
3	Inside	4.12	—	—	—	—	—	〃
	Outside	—	—	—	0.98	—	—	〃
4	Inside	—	2.61	5.65	—	—	—	〃
	Outside	—	—	—	—	0.44	0.15	2S 〃
5	Inside	—	2.61	5.65	—	—	—	99.99 used
	Outside	—	—	—	—	0.01	0.03	〃
6	Inside	—	2.61	5.65	—	—	—	〃
	Outside	—	—	—	0.98	—	—	〃
7	Inside	—	2.61	5.65	—	—	—	〃
	Outside	—	—	—	—	1.06	—	〃
75SC	Inside	1.5	2.5	5.5	0.3	0.2	Fe+Si<0.7	75S used
	Outside	—	—	1.0	—	—	—	72S used

ーターでその拡散量を分析する際試料と炭素電極間に約20秒電弧を発生させるがこの熱によって試料の温度が上る。この温度上昇によって拡散が進むと真の拡散状況を捉える事が出来なくなるので試料に於ける温度上昇の程度を測定した。Fig. 1にその測定方法を示した。上図の方法で測定した結果は20秒間電弧をとばした後で表面から1.16mmの深さの所で約63°であった。又下図の場合は22秒で最高温度78°であった。これらの結果から試料の表面からごく近傍に於て測定の際もたいてい温度は上昇せず測定間に拡散が進行してもごく僅かで無視出来るものと考えられる。電弧によって削り採られる表面の厚みは、即これが分析される薄層の厚みであるが、Photo. 1 から観察して0.03mm以下と思われる。

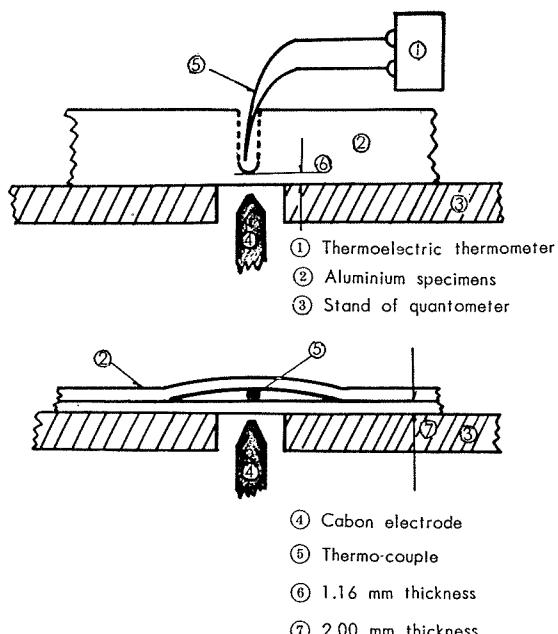


Fig. 1 The aspect of preparatory experiment.

3. 実験結果

3.1 アルミニウム及びアルミニウム合金に於けるマグネシウムの拡散

Fig. 2にマグネシウムの商業純度アルミニウム、高純度アルミニウム、及びAl-0.98%Cr合金に於ける拡散の状況を示した。縦軸は表面から0.03mm境界面から約0.1mm附近のマグネシウムの濃度を示し、横軸は各温度で保った時間が示してある。温度は拡散に最も大きく影響する因子であり又時間と共に拡散量は増大する。500°、5 hr以上でAl-Cr合金を除いて大体拡散は完了し濃度は均一化する。何れの温度時間に於ても鉄および硅素を含む商業純度アルミニウムに於ける拡散速度が最も大で高純度アルミニウムにおける拡散がこれにつき Al-Cr合金に於ける拡散が最も遅い。即ち微量の鉄、硅素クロームはマグネシウムの拡散に少なからず影響する事が解った。

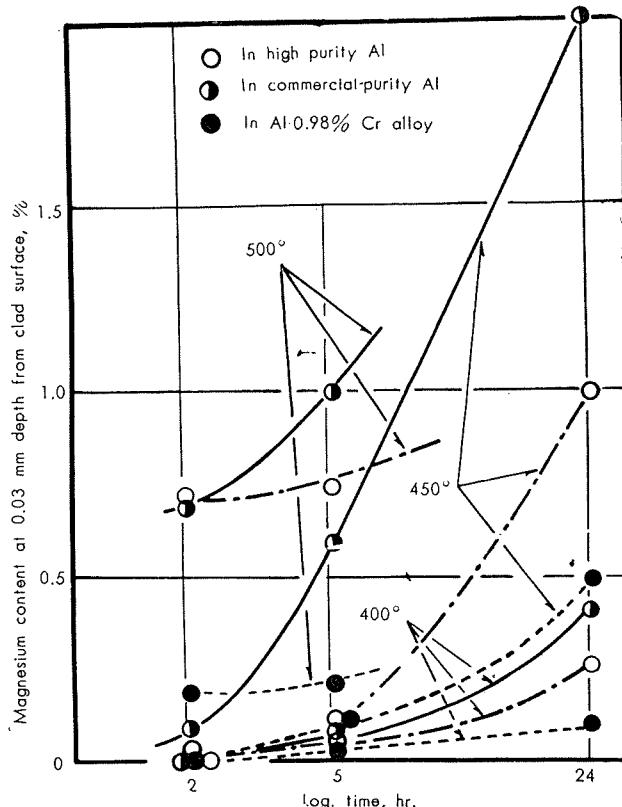


Fig. 2 Diffusion of magnesium in various aluminium alloys at 400°~500°.

3.2 アルミニウム及びアルミニウム合金に於ける亜鉛の拡散

Fig. 3に亜鉛の拡散の状況をマグネシウムの場合と同様な方法で示した。亜鉛の拡散の様子はマグネシウムの場合と非常に良く似ている事が解る。即不純物を含む商業純度アルミニウムに於て最も速くAl-Cr合金に於て最も遅い。

3.3 アルミニウム及びアルミニウム合金に於ける銅の拡散

Fig. 4に高純度アルミニウム、商業純度アルミニウム、Al-Cr および Al-Mn 合金に於ける銅の拡散の状況を示した。銅がマグネシウムや亜鉛の場合と異なる点は比較的 Al-Cr 合金に於ける拡散が速い事である。即商業純度アルミニウム、Al-Cr、合金、高純アルミニウム、Al-Mn 合金に於ける順で商業純度アルミニウムに於て最も拡散速

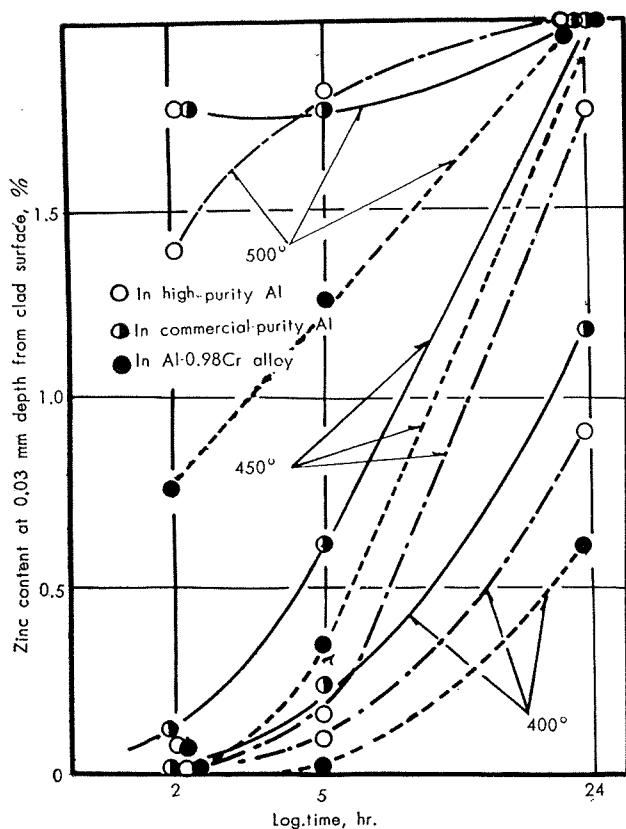


Fig. 3 Diffusion of zinc in various aluminium alloys at 400°~500°.

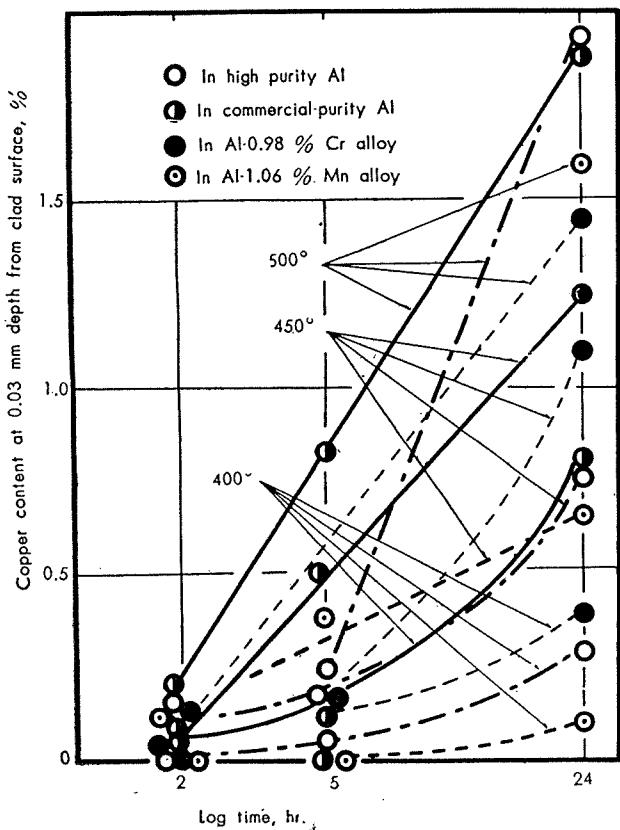


Fig. 4 Diffusion of copper in various aluminium alloys at 400°~500°.

度の早い事はマグネシウム亜鉛と変り無い。

4. 考 察

Fig. 2~Fig. 4 に示された値を用いてマグネシウム、亜鉛および銅のアルミニウム及びアルミニウム合金に於ける拡散恒数を求めた。即ち境界面を通じての相互拡散として Fick の第 2 法則から

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

これに Gass の誤差積分を代入して x : 境界面からの距離

$$c = \frac{C}{2} [1 - \Psi(\xi)] \quad (2) \quad c : x \text{ 点に於ける拡散元素の濃度}$$

$$\xi = \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \quad (3) \quad t : 拡散が行われた時間$$

$$\frac{C}{2} = C_0 \quad (4) \quad D : 拡散恒数$$

$$(2), (3), (4), \text{ から} \quad C : t=0 \text{ の時の濃度}$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \varphi \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \quad (5) \quad C_0 : \text{境界面の濃度}$$

(5) 式に於て C , C_0 , x , t , は Fig. 2~4 に於て求められて居るのでそのまま代入し更に拡散恒数算出表を用いて D の値を求める。⁽⁶⁾

Fig. 5 ~ Fig. 7 にかくして求められた拡散恒数の値を示した。マグネシウムと亜鉛はアルミニウム及びアルミニウム合金に於て良く似た拡散の状態を示すが銅はこれらに比較して拡散恒数の値が小さい事が解る。一般に商業純度ア

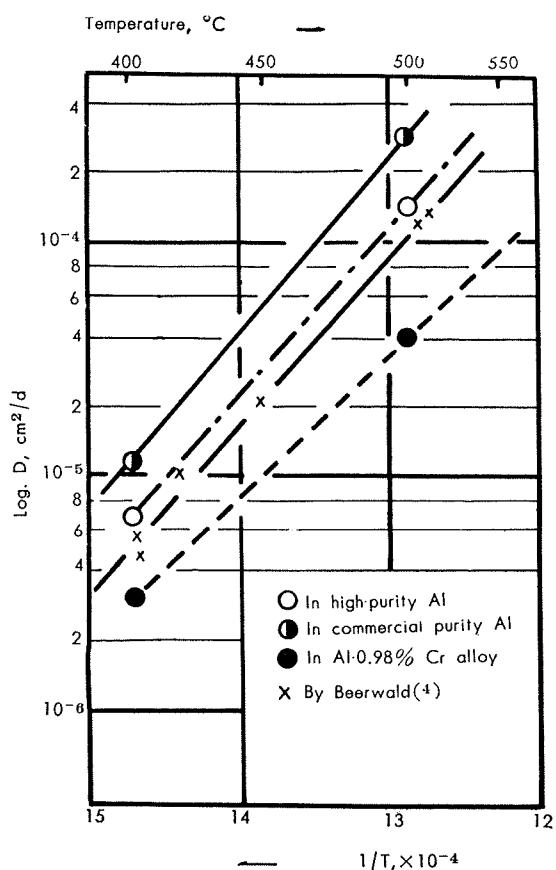


Fig. 5 Diffusion of magnesium in various aluminium alloys.

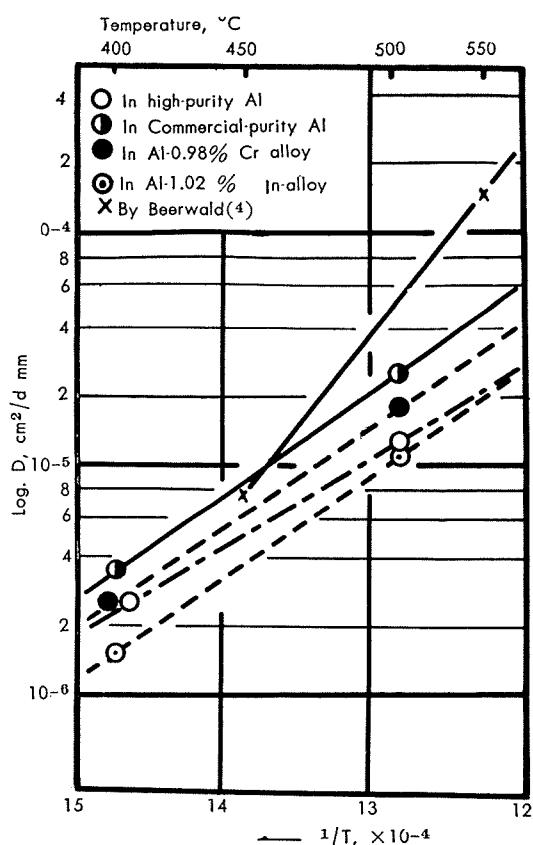


Fig. 6 Diffusion of copper in various aluminium alloys.

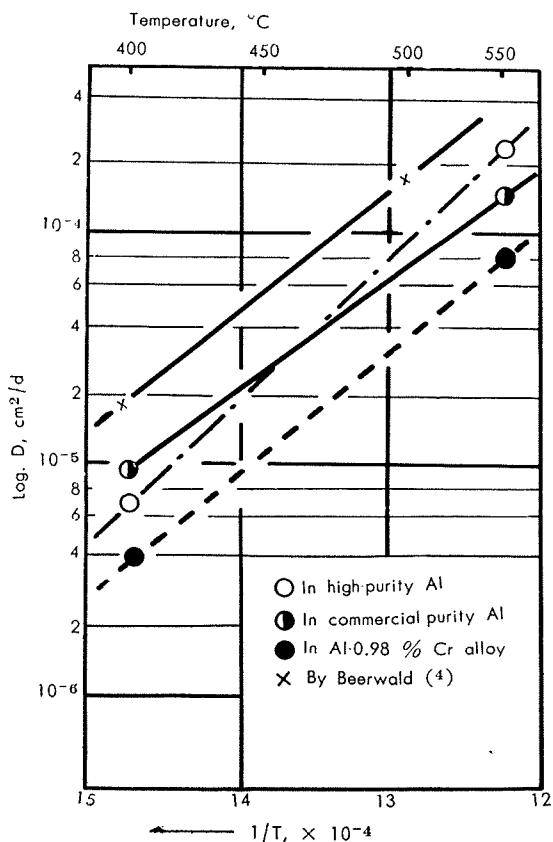


Fig. 7 Diffusion of zinc in various aluminium alloys.

ルミニウムに於ける拡散恒数は高純に於けるそれよりも大きい。銅の場合を除いて Al-Cr 合金に於ける拡散恒数はその値が小さい事が解る。

5. 実用合金に於ける拡散

航空機材料として用いられる 75SC 材はその応力腐食割れと腐食防止の為表面に 72S 合金が重ね圧着されている。この合金は熱処理合金であるのでどうしても高温に一定時間保持されるがこの際 72S 中に含有される銅、マグネシウムおよび亜鉛の様な元素は 72S に対して拡散が起る。この際保持時間が長いと 72S 中の拡散が非常に進んで合せ板としての効果を失なう。この様な実用的見地から 72S の含有元素の 72S に於ける拡散の状況を調査した。拡散を行わせる温度を 420° と 460° に決めたのはこの合金の焼鈍温度と焼入温度に合わせた為である。

5・1 72S に於けるマグネシウムの拡散

Fig. 8 ~ Fig. 9 に 75S に含有されるマグネシウムが時間と共に 72S に於て拡散して行く状態が示してある。拡散時間が無いものでも 72S の半分の厚みの所迄マグネシウムが既に拡散して居るのはこの合金板を製造する工程中の加熱の際に拡散したものと考える。

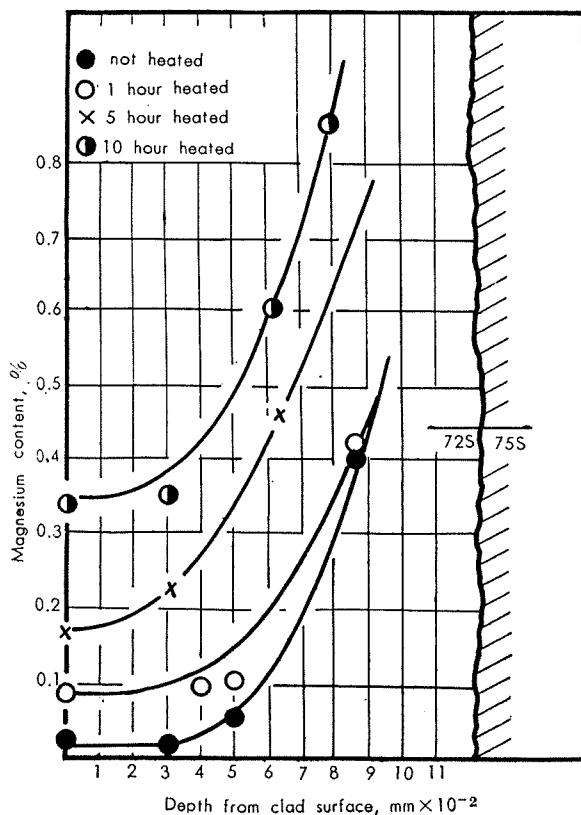


Fig. 8 Diffusion of magnesium in 72S clad from 75S core at 420°.

5・2 72S に於ける銅の拡散

Fig. 10 ~ Fig. 11 に 72S に於ける銅の拡散の状況を示す。焼鈍温度の 420° では 24 時間の長期に於てもそれ程銅は拡散しないが焼入温度の 465° では 24 時間の加熱で殆んど銅が

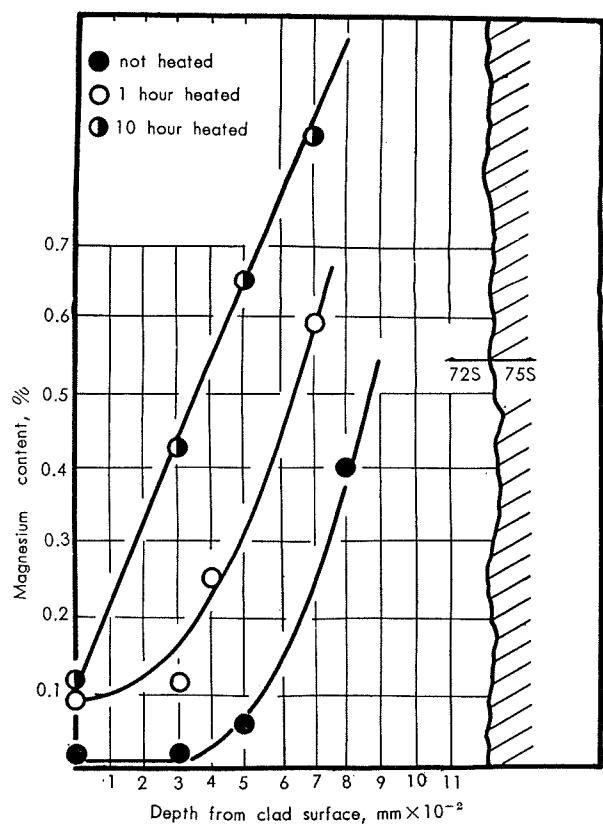


Fig. 9 Diffusion of magnesium in 72S clad from 75S core at 465°C.

均一化され表面で約0.5%の値を示す。この事は焼入の際この合金をその温度に長時間保つ事は危険である事を意味する。

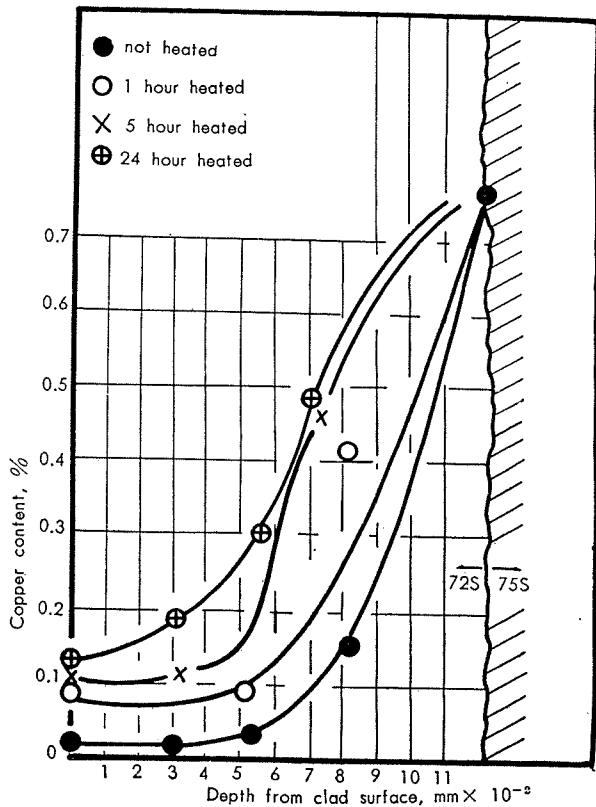


Fig. 10 Diffusion of copper in 72S clad from 75S core at 420°C.

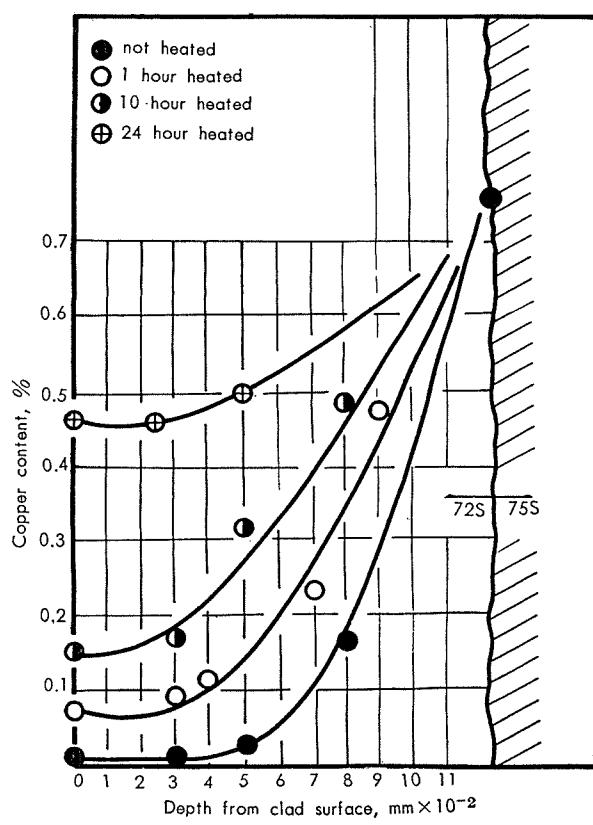


Fig. 11 Diffusion of copper in 72S clad from 75S at 465°.

5・3 72Sに於ける亜鉛の拡散

この場合はマグネシウムおよび銅の場合と異なって予め72S中に亜鉛が1%含有せられている所に75Sの亜鉛が拡

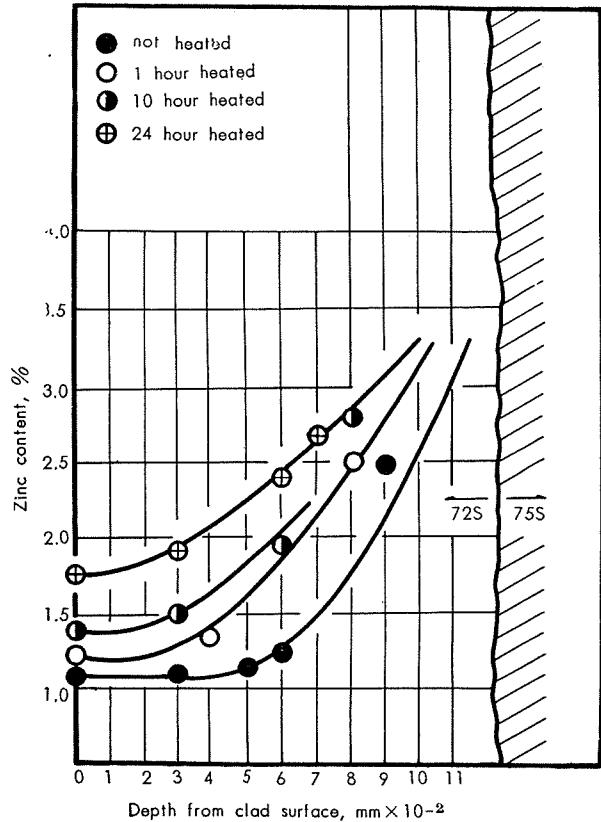


Fig. 12 Diffusion of zinc in 72S clad from 75S at 420°.

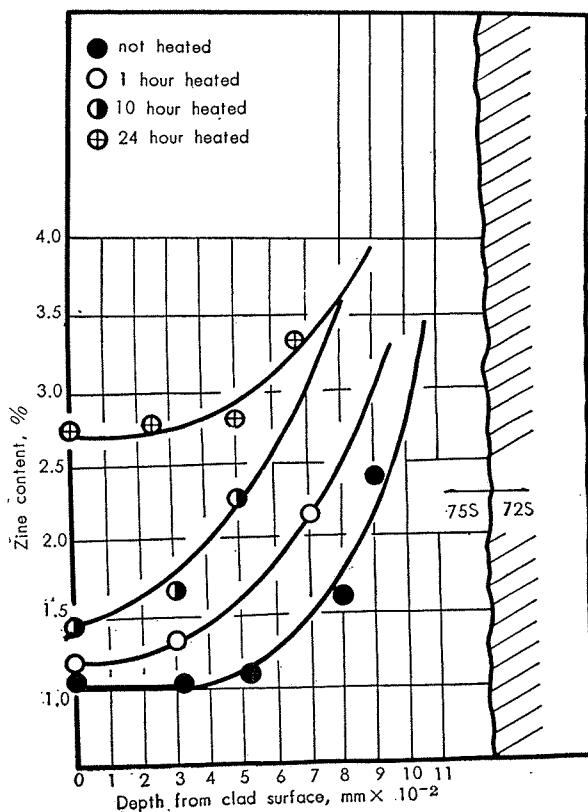


Fig. 13 Diffusion of zinc in 72S clad from 75S at 465°.

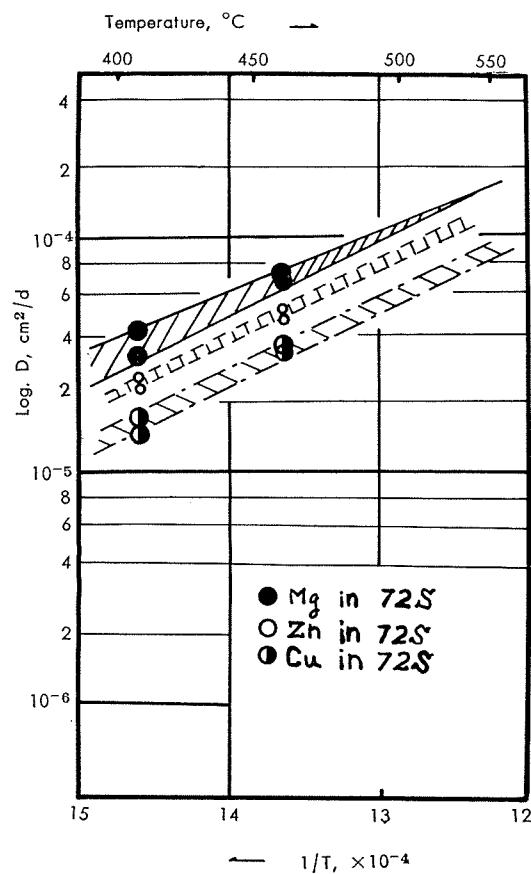


Fig. 14 Diffusion of Mg, Cu and Zn in 72S clad from 75S at various temperatures.

散する状態である。これも焼入温度に長時間保つ事は危険である。Fig. 12～Fig. 13 にその状態を示した。

5・4 72S に於ける各元素の拡散恒数

Fig. 8～Fig. 13 の結果を用いて 4. の(5)式に従い 72S に於ける銅、マグネシウムおよび亜鉛の拡散恒数を計算して Fig. 14 に示した。この図から解る様に 72S に於てはマグネシウムが最も拡散し易く亜鉛、銅の順になっている。

6. 結 言

アルミニウム及びアルミニウム合金に於けるマグネシウム、亜鉛および銅の拡散の状態を調査して次の事が解った。

(1) マグネシウム、亜鉛および銅何れもその拡散速度は高純アルミニウムに於けるよりも商業純度アルミニウムに於ける方が速い様である。この事は微量の鉄および硅素の両者又は何れかこれら元素の拡散を促進すると考えられる。

(2) マグネシウムおよび亜鉛のアルミニウムに於ける拡散は微量のクロームの添加によって妨げられる。これに反して銅のアルミニウムに於ける拡散はクロームによっては妨げられないがマンガンが効果がある。

(3) 実用合金として 75S と 72S の合板の 72S に於ける銅、マグネシウムおよび亜鉛の拡散を調査した所銅の拡散速度がマグネシウムおよび亜鉛に比較して最も遅い事が解った又この合金の焼入温度、焼純温度に於ける拡散状況を調査した結果焼入温度 465° 近傍では拡散が比較的盛んであるのでなるべく短時間の処理が望ましい事が明らかになった。

本研究に関して分析面に終始有益な助言と助力を与えた橋本技師および沢田研究員に対して謝意を表する。

文 献

- (1) R. M. Brick & A. Phillips: Trans. A.I.M.E. Tech. Publ. (1937) 781.
- (2) H. R. Freche: Trans. A.I.M.E. Tech. Publ. (1936) 714.
- (3) W. Bungardt, & F. Bollerath: Z. Metallkde 30 (1938) 377.
- (4) A. Beerwald: Z. Elektrochem. 45 (1939).
- (5) J.W.H. Clare: Metallurgia 57 (1958) 273.
- (6) W. Seith: Diffusion in Metallen (1955) 8, 293.

R-2

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 1, No. 2, APR., 1960

アルミニウムおよびその合金の加工技術：

アルミニウムおよびその合金のアルゴン・アーク溶接 (1)

小林藤次郎

住友軽金属工業株式会社研究部

技術資料

アルミニウムおよびその合金の加工技術：

アルミニウムおよびその合金のアルゴン・アーク溶接(1)

小林藤次郎*

本文はアルミニウムおよびその（合金）加工に関する最近の技術を解説する目的で執筆したが、単に加工技術と称しても、その内容には、成形、切削、ビョウ接、溶接、あるいは表面処理等多種多様の加工方法があるので、ここでは、まず溶接についてのべ、以下機会あるごとに他に加工技術について紹介することにした。

1. 緒言

わが国において鉄鋼に対する溶接技術がすこぶる進歩普及しているのに比べて、アルミニウムの溶接技術は、はるかに劣り、かつ一般的でない。これは鋼材の広い使用範囲に対して、アルミニウムの用途がごく限られた部門に長い間沈潜していた結果であった。すなわち、この国のアルミニウムは、昭和になって国産化され、しかもその用途は小さくして作られた家庭器物のようなごくわずかなものを除いて大半が航空機材料として、その加工技術と共に限られた部所に結集され、鋼材のように早くから広く工業的に利用されなかつたからである。しかし戦後諸般の事情が変り、アルミニウムもようやく本来の諸性質が広く各種の工業に受入れられ、しかも自由に利用出来るようになった結果、今日では化学工業、建築、車輛あるいは造船等にいちじるしく需要が増大した。したがって、その加工技術の進歩と共に必然的に溶接の問題が広く要求されたが、遺憾ながら鋼材に比べ、また欧米諸外国に比べてその技術の劣つていたことは止むをえない。

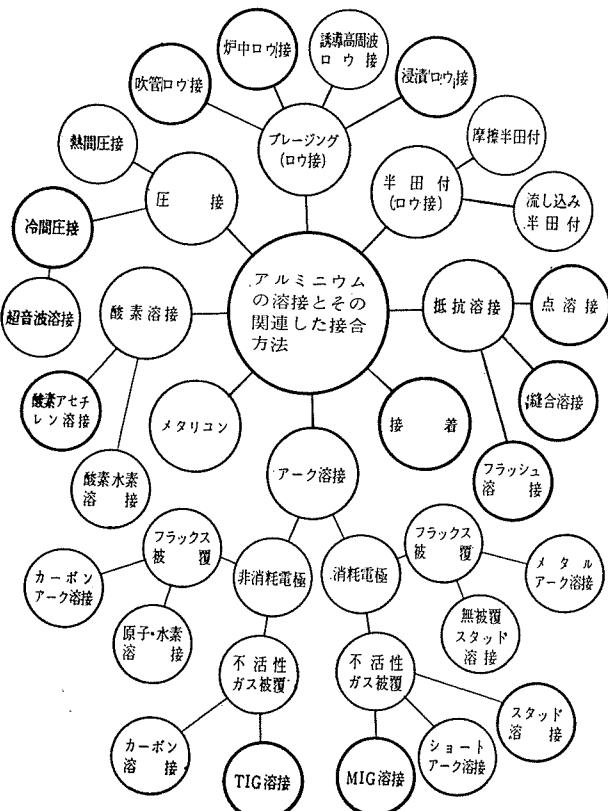
今日でも「アルミニウムは溶接できるのか」との質問をよく受ける。それほどアルミニウムの溶接技術は普及していない。もちろんこれにはアルミニウムが上述のように工業用材としての経験に乏しく、溶接性の認識に欠けていたことも1つの原因として挙げられるが、本質的には他の工業用金属材料にくらべ、アルミニウムは酸化し易く、しかも熱伝導のよいことなどがその溶接作業を困難にしている理由でもあった。欧米でも、アルミニウムの溶接は鋼材の溶接に遅れて発達し、第1次大戦以前仏人オダムによって行われたのが世界で最初といわれ、1910年頃はまだ困難視されていたことがある。

米国溶接協会 (The American Welding Society) の溶接の定義に従えば「溶接とは可塑的に、あるいは塑性状態と溶融状態において圧力や打撃を与えるか、または圧力や打撃を与えることなしに、溶融状態で金属を局部的に直接結合すること」といわれる。第1の方法は鍛接で、特にアルミニウムの場合は、最近発達しつつある冷間溶接 (Cold Welding) がある。第2の方法は、点溶接 (Spot

Welding), 縫合溶接 (Seam Welding), 突合せ溶接 (Butt Flush Welding) および衝撃溶接 (Percussion Welding) のような抵抗 (加圧) 溶接である。第3の方法は、現在最も使われている溶融接合 (Fusion-Welding) すなわち融接で、今日一般にいわれる溶接である。なおこの融接には加熱の方法によって、ガス溶接とアーク溶接が挙げられる。

これらの方法は、いずれも鋼材における溶接技術と同様にアルミニウムにも行われるが、ただアルミニウムは融点が低いのにかかわらず溶融熱を多量に要し、しかも非常に酸化し易く、その酸化物 (Al_2O_3) の融点がまたはなはだ高いこと、あるいは熱伝導がいちじるしく高いため、鋼材にくらべ溶接部の温度上昇が遅いこと等から鉄鋼の溶接とはおのずから異なる技術が要求される。

第1図 溶接 (接合) の種類



* 日本アルミニウム工業株式会社技術部長 工学博士

最近、アルミニウムの接合方法として、溶接同様普及しつつあるものに、ロウ付がある。低温溶接(Eutectic-Welding)としてわが国に紹介されている方法もその一つであるが、真鍮ロウや銀ロウのような硬ロウに相当するアルミニウム特有のロウ接(Brazing)で溶接に類似するが、溶接とはやや違い、また軟ロウに相当する半田付(Soldering)も行はれる。

戦後15年を経てわが国のアルミニウムおよびその合金の溶接技術はいちじるしく進歩し、今日では往年の姿を一変した感がある。これらの結合方法を一括分類すると第1図のように示されるが、ここでは現在もっとも一般的に普及しているアルゴンガスアーク溶接について述べる。

2. アルゴンアーク溶接の展望

一般に不活性な単原子分子であるアルゴンやヘリウムのような非酸化性の雰囲気中で炭素や金属の電極と被溶接物(以後母材という)との間にアークを作りその熱によって行う溶接を不活性ガスアーク溶接(Inert Gas Welding)といわれる。

溶接にアークを使う方法が発見された当時、すでにその雰囲気を不活発なガスで覆うことが考えられ1890年に米国で、炭酸ガスを利用したことがある。また1920年には比較的高電流でも消耗しない電極としてタングステンが米国で使われた。その後 G.E. 社の H. Hobard と P. Devers が種々のガスを使ってアーク溶接を研究し、前者はヘリウム後者はアルゴンで溶接部をおおうとタングステン電極の消耗が少なく、良好な雰囲気を生ずることをそれぞれ独立して発見した。そしてこれを基礎にして1930年フラックスを使わず不活性ガス雰囲気中でタングステン、炭素あるいはその他の耐熱性電極により諸金属をアーク溶接する広範でしかも基礎的な特許を得た。しかし以後余り実用されず、1940年に至つて Northrup Aircraft 社の R. Meredith がマグネシウム合金で作った航空部品の組立にこの溶接を使って成功したのが端緒となって、1944年に初めて実用性のある特許⁽¹⁾となった。この間 Linde Air Products 社はノースラップ社からその技術を導入し、さらに組織的な研究⁽²⁾を行った。このようにその基礎的発明から実用化に至るまで約十年を経ているが、その理由の1つは高純度の不活性ガスを経済的に得られなかつたことが上げねれる。しかし第2次世界大戦はこの困難を克服し、工業的に高純度ガスの生産を開始して前記両者の協力でこの溶接技術を確立したといわれる。戦後このすぐれた特質はさらに実用化され、タングステンアーク溶接として全世界の溶接界に今日のような普及をもたらした。

一方これと平行してタングステン電極の代りに溶接棒 자체を電極とし、これを逐次送給して溶接を継続するメタルアーク溶接が1948年 Air Reduction Sales 社により完成された。⁽³⁾これは手動ガンの先端に自働的に電極となる心線

が送られる方式で、その後リンデ社で全自動式に改められた。これらの方法は最初アルミニウムに応用されたが、以後ステンレス鋼、アルミニウム青銅あるいは炭素鋼など各種の合金の溶接に次第に利用されるようになって来た。

今日ではヘリウムよりアルゴンの方がその物理的性質やアークの安定な理由で一般に利用されるが、その発生経過からたとえアルゴンを使った場合でもタングステンを電極としたものに対してヘリアークあるいはヘリウエルドという名称が使われる。わが国では初めこれを単に不活性ガスアーク溶接と呼称したが、その後この溶接方法が広範に発展分科化するおよび総括的にはアルゴンアーク溶接というようになった。英国ではこれを Argonac と呼称する。

現在では上に述べたタングステンを電極とし溶接棒を使い、あるいは使わずにアルゴン雰囲気中で溶接する非消耗電極式(Nonconsumable)のタングステンアークとアルゴン雰囲気中で普通のアーク溶接のように溶接棒を電極とするが、その供給を自働的に行う消耗電極式(Consumable)のメタルアークとに大別される。わが国ではその頭文字をとって前者を TIG Weld (Tungsten Inert Gas Shielded Arc Weld) 後者を MIG Weld (Metallic Inert Gas Shielded Arc Weld) ということが多い。しかしメーカーのリンデ社は前者を Heliarc、後者を Shielded Inert Gas Metal Arc Process のはじめの頭文字5つを採って SIGMA という商品名を与え、エアコ社では前者を Heliweld、後者を Aircomatic と呼称する。

3. アルゴンアークの概要

アルゴンアーク溶接におけるアルゴンはガス溶接の酸素、アセチレンや、原子水素アーク溶接における水素などと全然趣きを異にし、一般には熱現象(融接)に関係しない。中性または還元性の CO, H_2 あるいは N_2 などはいづれも2原子分子であるから高温のアーク中多量の熱を吸収して熱解離し、これが溶接部で再び分子化するため熱を放出して非常な高温となり、熱の集中性良く溶接部の溶込みを大きくする。〔最近のアルゴンガス(含水素)切断はこの性質を利用している〕。したがって熱解離を起きない場合に比較して電気的には入力が増大しアーク電圧が高くなり、アークが不安定になりやすい。しかも分子状では中性でも原子状では母材と反応する場合が多くなり、高温雰囲気で母材に対して完全に中性無害なガスは元素の周期律表中の不活性ガス以外はない。アルゴンアーク溶接のすぐれた特長の1つがこれである。したがってアルゴン量は本質的には溶接速度の相違、板厚の大小などに無関係なく単に酸化防止の保護、シャペイ範囲ということできまり量的に大きい変動はない。

現在アルミニウムおよびその合金の溶接にはヘリウムよりアルゴンが主として使われる。20°Cにおけるヘリウムの密度($0.1664 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$)はアルゴン($1.6626 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$)に較べ小さく約1/10で、空気($1.205 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$)に対し

て約1/7であるが、アルゴンは空気の約1.4倍である。したがって下向き溶接での被覆作用はヘリウムはもちろん空気よりも良好である。高温でそれ程の差がないとしてもアルゴンの被覆力の良いことは写真1のシュリーレン写真によって明らかに識別できる。⁽²⁾ したがってガスの純度にも関係するが溶接部の酸化や気泡発生の防止に対してヘリウムはアル

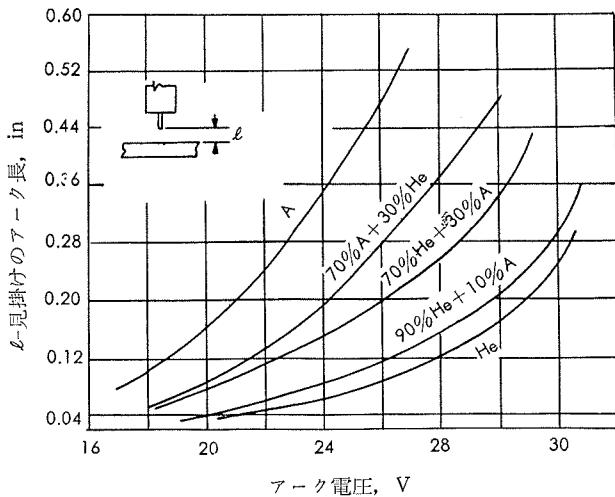


上図のヘリウムが急速に上昇しているに対し
下図のアルゴンは母材の表面をよく被覆する

写真1 不活性ガスのシュリーレン写真

ゴンより多量に必要である。これを電気的にみると第2図のように、一定のアーク長に対してアーク電圧に著しい相違がある。これはヘリウムがアルゴンより熱容量や熱伝導度が大きいためアークの周囲から熱を奪いアークを維持するためより多量のエネルギーを要し、電流を一定とすれば電圧を増す以外に方法がないからである。またアークが不安定でアーク音が高く、スパッタリングも激しいため溶接電源の開路電圧を高くする。しかしその反面ヘリウムはアルゴンよりアークエネルギーが大きいため溶込みが深くいきおい溶接速度が速くなる。したがって厚板の溶接に適するがアルゴンはその逆となる。しかしアルゴンはアーク長が変動してもアーク電圧の変化が少なく熱量の供給も少ないので溶接の調節が容易となり、また後記する酸化膜に対する清浄作用も質量の大きいアルゴンが優れている。さらにその経済性を考えると高純度のヘリウムは現在すべて輸入をまたねばならず生産地の米国東海岸から入手すれば相当高価なものとなるのに対し、アルゴンは空気中より酸素、窒素などを採る時の副産物として得られ、国内でも容易に

入手できるからはるかに経済的である。



第2図 アーク電圧と見掛けのアーク長
コンシューマブルアーク法, 180A

4. アルゴンガス

使用するアルゴンガスの純度は一般に99.9%以上といわれているが、99.8%はもちろん99.5%でも溶接できないことはない。JIS (K1105—1958) では99.9%以上の純度のものを一般溶接用アルゴンガスとして規定しており、米国規格 (Mil-A-4144—1951) では99.8%以上の純度と規定している。ただし米軍規格は購買規格である。これらの規格値を第1表に示した。しかし実際の純度は99.99%以上といわれ、その分析例を第2表に示した。試料1はエアコ社のガスで、試料2は国産のガスである。しかしアルゴンが如何に清浄でも空気を捲込み、または母材の汚れが溶接中に種々の障害を生ずることは避けられない。このような障害を避けるには溶接時に個々の注意が必要となり、母材とノズルの距離やガス量は特に注意を要す。

第1表 アルゴンガスの規格

組成	JIS K 1105—1958	MIL-A 4144—1951
純度 (体積%)	99.9 以上	99.8 以上
酸素 (〃)	0.002 以下	0.005 以下
水素 (〃)	0.01 〃	0.01 〃
水分 (mg/l)	0.02 〃	0.02 〃 *
窒素 (体積%)	0.1 〃	0.2 〃

註 * または露点-65°F 以下

第2表 アルゴンガスの分析例

組成	試料1	試料2
純度	99.995 以上	99.00 以上
酸素	0.0003	0.001 以下
水素	—	0.001 〃
水分	—	0.001 〃
窒素	0.0025	0.007 〃
炭化水素 (炭酸ガスとして)	0.0003	—
二酸化炭素	0.0001	—

アルゴンガスを通すホースは漏れなく良く接続することは当然であるが、アセチレンガスなどに使用した古いホースを流用することは禁物で不純物はそれ自身の特有な影響を溶接部に与える。不純物としては、水素、窒素、空気、

水、水蒸気および油氣などが挙げられる。

水素——水素は溶接物に気泡を生じ、水素含有量の増加と共にその気泡は増加する。

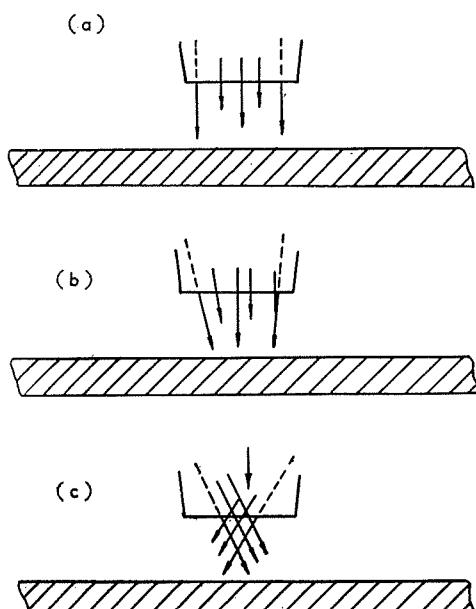
窒素——窒素は高温でアルミニウムと反応し窒化物を作る。特に直流電源を使用し、母材が正極となる直流正極性の場合はビード面は褐色となり、健全な溶接が出来ない。

空気——アルゴン中に0.01~0.02%の空気を含有すると溶接部の両端に酸化物や窒化物からなる褐色のスケールが来る。これは溶接時に溶融池の中で浮び、凝固時にはビードの縁に集結する、またアーケークに動搖を生じその含有量が多くなると、アーケークの保持が困難となる。そして溶融が不十分となりビードの下に割れを残すようになる。

水蒸気——水蒸気は空気と同様に溶接部の周縁にスケールを作り、ビードに気泡を生成する。このスケールと気泡は水蒸気の多くなる程増加する。したがってこの溶接ではたとえ新しい設備を使用する時でもホースやパイプラインの中に残っている空気と水分を完全に除去することが必要である。

油氣——アルゴンガス中に油脂の蒸氣があると溶接部の表面に浮遊物を生成する。したがってすべてを溶接機器でガスに接触する部分には油やグリースの使用を避けることが必要である。アセチレンや他のカスに使用した古いホースの使用はもちろんあるが、母材あるいは溶加材の表面に油脂分の附着していることは絶対に禁物で十分に脱脂、乾燥した状態で使用する。

高速度に溶接する場合や多少風のある中で溶接する場合、溶接部をアルゴンで完全に覆うことが困難になるので母材とノズル（カップ）先端との距離を調整し、またアルゴン量を増加する。この場合無駄にガスを使わず経済的なガス量を決めることが必要であるが、ホースや調整器などの接触を完全にし、ガスの流れに伴いこれらの隙間から



第3図 ガスカップの内形状によるアルゴン流の変化

空気を吸入しないように注意する必要がある。またガスカップの先端より出るガスは第3図の(a)や(b)のようにカップの内面に導かれ平行若しくは母材面で切った截頭円錐状に放出されるが、(c)のようにカップの内面の傾斜が強く（円錐の頂角が大きいと）母材とカップの先端との間に円錐の頂点が来るのでガスはクロスし、乱流を起して空気を混入しがちとなる。したがってこのようなカップを知らずに使用すると健全なピードが出来ない、そして必要以上に多量のアルゴンを使うようになる。また逆にガスが発散するような形状も空気こそ吸引しないが無駄にガスを放出するから望ましくない。市販品にしろ自家製品にしてもカップの内面の形状はその先端からガスが放出するまでに少なくとも10mm以上円筒状の一様な断面をもったものでガスを先端まで導くようにすることが望ましい。

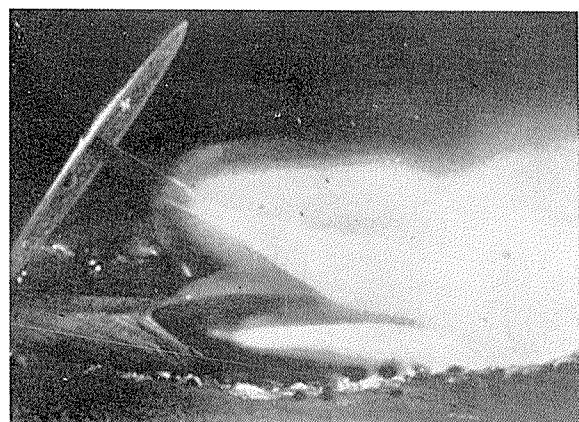
このようにアルゴンとヘリウムはそれぞれ特長があるから一般に諸金属に対していずれとするかは目的に応じて決定され、両者の長所をとつて混合ガスを使用することが米国で行われているが、わが国では当分望めない。しかしアルミニウムやマグネシウムではその表面に強固な酸化皮膜があり、これを破壊する清浄作用の勝れたアルゴンの方が望ましい。この意味でも本文ではアルゴンを使用した場合について述べる。

5. 溶接特性

アルミニウムおよびその合金に対するこの溶接の特長をあげると次のようにになる。

(1) 溶接中酸化、窒化がないため酸化物、窒化物などの巻込みなく、溶接部の組成変化も少ない。しかしアルゴンで比較的急冷するため冷却中も酸化せず光沢あるビードが得られる。

(2) 清浄作用があるためフラックスを使わず、したがってガスの発生なく溶接後フラックスの遺存による腐食がないから洗滌処理が不要である。ガス溶接ではこのフラックスを残さないよう、また洗滌して除去しやすいところに溶接継手の位置を考慮する必要があり、突合せ継手を主に採



アーケークが最短距離を通らない

写真2 アークステフェネス

用して重ね縫手はほとんど行わないのが常識である。しかしこの溶接ではその懸念なく構造上の自由性が増し設計が容易となる。

(3) 溶接速度が速いため溶接部の強度、韌性高く、母材に与える熱影響の範囲がせまくて熱変形によるヒズミもない。

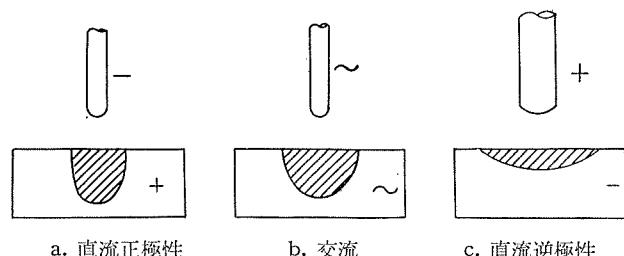
(4) 一般のアーク溶接ではアークが母材と電極の最短距離に発生し必ずしも電極の向く方向にアークを持続しないが、この場合のアークは写真2のようにトーチを傾けるとその方向に指向し、電極の向きにアークが固執する指向性 (Stiffness) が電流に比例して強くなる。A. Muller や W.Green はこの現象を電流の磁気作用とし、計算から電極と母材の間に等磁気力線図を描いて説明しているが、むしろガスの噴出方向にアークが流されると簡単に考える者もある。このようなアークの特性は隅肉などの溶接で溶接部外にアークが短絡しないため円滑な作業が行える特長がある。⁽⁶⁾

(5) 溶接作業は扱いやすいトーチやガンによって行うため、ガス溶接よりむしろ簡単であり、特殊な技能を必要としない。経験によればアルミニウムを酸素アセチレンで溶接する熟練者はアルゴンのボンベ約2本（約12m³）を消費するまでに健全な溶接部を作れるようになる。

6. 電源の極性—TIG溶接の特性

アルゴンアーク溶接の電源は普通のアーク溶接の電源と同様3種類ある。

直流正極性：これは電極を負極に、母材を正極とした場合である。この場合負極から飛出した電子はアークの流れの形で電極から母材に向い正極を打撃するため母材は電極に較べて多量の熱を発生し急速に溶融する。この際離したガスの陽イオンは比較的遅速で負極に向いそこで発生熱は少ないから、タンクステンのような電極を使えば消耗はほとんどなく、細径の電極で高電流密度まで使うことが出来る。この際熱の70%は母材で、30%が電極で発生するといわれる。したがって第4図(a)のように母材の溶込みが深く幅のせまいビードとなり溶接速度も速くすることが出来る（逆極性の場合の2倍）からこの種の極性は厚物に適するが、酸化膜の除去作用を伴わないから、アルミニウムおよびその合金やマグネシウムおよびその合金には一般に使わない。

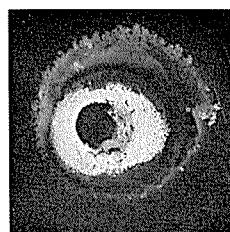


第4図 極性と溶込みの関係

直流逆極性：正極性と逆に電極を正、母材を負極とした場合である。電子は母材から電極に流れ電極の先端は著しく加熱され、タンクステンなどの高融点金属で比較的電流密度を小さくしても電極は過熱され、制限電流を越えるとその先端は球状となり消耗して、溶接部を汚すことが多い。この場合電極の電流容量は正極性の約1/9に減少し直径の太いものが必要となる。したがって第4図(c)のように比較的幅広のビードとなり溶込みは浅く薄物の溶接に適す。この極性はアルミニウムその他マグネシウム、ベリリウム銅等）のように溶接を防害する酸化膜が存在してもこれを破壊し、溶接できる固有の性質が現われる。普通これを清浄作用 (Cleaning Action) といい、アルミニウムの溶接には見逃せない重要な性質である。その機構として諸説が上げられ、電離したガスの陽イオンが陰極降下の電圧に加速され負極の母材表面に吸引衝突する結果いわゆる陽イオンの Bonbardment を生じ、あたかもサンドブラストしたように表面の酸化膜が破壊される。この現象はヘリウムでは余り著しくなく、原子量の約10倍重いアルゴン⁽⁷⁾でよく認められるということで一般に支持されている。また Cathode Spattering といわれる現象で、母材の表面から電極に向って電子が放出される時、表面の酸化物を破壊するという提言もある。さらにガスイオン同様金属イオンが酸化膜を破壊する説、あるいは酸化膜の電解が行われるという説、など諸説まちまちである。いずれにしてもこの極性でアルゴンを使って溶接すると写真3のようにビードに接した両側（写真は片側を示し、滑らかな白色にみえる幅0.5~1.0mm位の帯状）に光沢あるアルミニウムの部分とその外側にサンドブラストを行ったようにみえる白色の肌荒れ部分（写真で薄黒い部分）が出来る。また溶接中その溶融池の進行方向の端にも認められ、母材が溶融する直前にアークを消して溶融池のできるところを観察すれば写真4のようにそ



写真3 ビード側の縁辺に残ったクリーニング作用と肌荒れ、×5

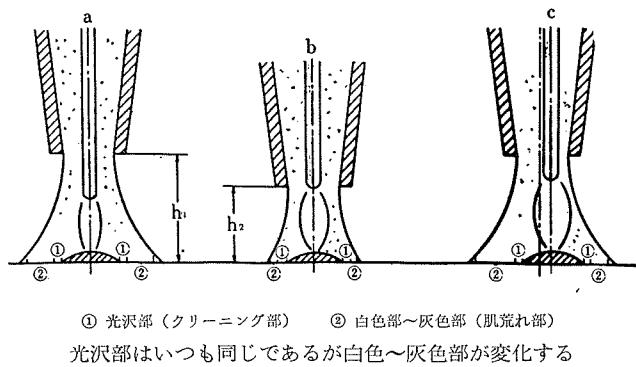


中央の黒い部分はクリーニング作用により現れた光沢のあるアルミニウム

写真4 板面がアークで溶融する直前のアーク跡、×2

の中央は光輝（黒色）部分で占められ、それを囲んで白色域の発生が認められる。

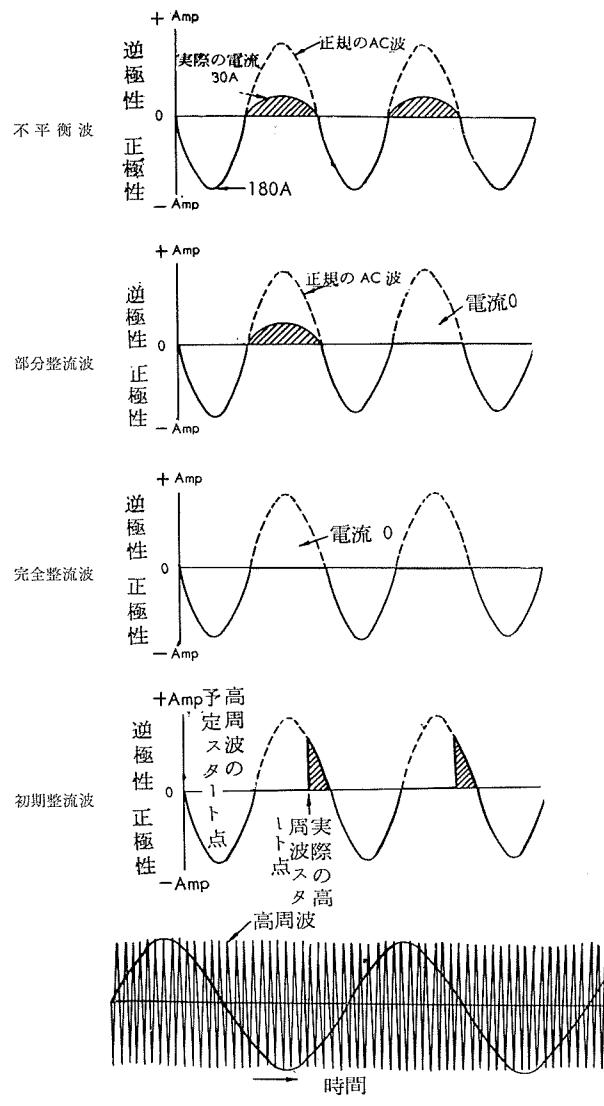
簡単な実験によってこれを観察すると第5図(a)のようにビードとこの肌荒れゾーンの間で盛上っているビードのスソに光沢ある細い部分がビードと平行に走り、その外側に肌荒れゾーンがやはりビードと平行にある。もちろんビードの左右対称にある。この肌荒れゾーンは清浄作用の2次的作用によって生じたものと思われるが溶接中アルゴンガスの流量を減らすと狭くなり、ガスカップの先端を母材に近づけると(b)のように狭くなる。またタンクステン電極をカップの中心から偏心させると(c)のように偏心側のゾーンは狭く反対側が広くなる。もちろんアーケを点弧しないでアルゴンガスだけ吹かせても母材の表面にはなんら変化を認めないからこのクリーニング作用は帶電したアルゴンガスの粒子が母材に作用する反応であることは明らかである。⁽¹⁰⁾ アルミニウムをノーフラックスで溶接しても健全な溶接の出来るのはこの清浄作用のあるため溶加材を電極とするMIG溶接はこの極性を使用する。



第5図 クリーニング作用域の変移

交流: 交流では直流正極性と逆極性が電流の半波ごとに行われるそれぞれの特性が交互に現われる。すなわち正極性時は母材を強く加熱し、逆極性時に酸化膜を溶接可能な程度に破壊して第4図(b)に示したようにビードの幅、溶込みが両極性の中間となり、タンクステンの消耗も著しくない。しかしタンクステンとアルミニウムでは電子放射能が著しく違うため正極性の半波期間に陰極降下が小さくアーケ電流が大きく、逆極性の半波期間は大きい陰極降下を必要としてアーケ電流は小さい。このように両者の電圧降下に伴い電流はそれに応じた波形となって完全な交流に直流が重畠した不平衡形となる。したがってこの直流分で変圧器の鉄心は磁気的に偏磁され1次側に大きい電流が流れるから、もし普通の溶接機をタンクステンアーケ(TIG)溶接用に使用する時はその溶接機の最大電流の約70%以下で使用しないと変圧器を焼損することがある。⁽¹¹⁾ また両極性の変換時、正極性から逆極性に移る時電流は零となりそれから電流の小さい半波が続き、極端な場合逆極性時の半波が出ないで完全な整流状態となってクリーニング作用も起らぬ溶接が出来ないことがある。そのため開路電圧を高

圧とすることも考えられるが、安全上60~100Vに止め、アーケの安定とスタートしやすくなる目的で高周波(100KC~2MC, 3000~4000V)を重畠する。しかし高周波を重畠してもタイミングが悪いと不完全半波となってやはりアーケは断続する。この不平衡型に対して2次側に抵抗やコンデンサーを直列に入れ直流を除去した平衡型のものもあるが、コンデンサーを数多く使用するため設備的に高価となり、若干の不balanceを残したものが多い。これらの関係を示すと第6図となる。高周波によれば電極を母材に接近



第6図 交流波形の整流状況
平衡したアーケ溶接機による平衡波

するだけで点弧（ノータッチスタート）するが不平衡型は溶接中もアーケの断続を防ぐため高周波を流す必要がある、平衡型はスタート時だけで溶接中は高周波を流さない。したがって後者には常時高周波を与えるために生ずる電波障害（附近のラジオやテレビの音や画面を乱す）の問題がなく、さらにビードが均一で溶込みも大きいという報告もある。⁽⁶⁾ 結局アルミニウムおよびその合金のTIG溶接には高周波を重畠した平衡型か不平衡型の交流(A.C.H.Fといふ)

式が一般に使われる。

以上のように極性により種々の性質がちがうので母材の種類によってその極性を変えることになる。第3表に材料別の極性を表示した。

第3表 材料の種類による極性とガスの適否
(TIG溶接)

材 料	交 流 (A-C-H-F)	直 流		適當なガス
		正極性	逆 極 性	
アルミニウム展伸材	優	不可	良 (2.3mm以上不可)	A
アルミニウム鋳物	優	不可	不可	A
マグネシウム展伸材	優	不可	良 (3.2mm以上不可)	A, He
マグネシウム鋳物	優	不可	良	A, He
ステンレス鋼	良 (0.8~3.2mm不可)	優	不可	A, He
低炭素鋼	良 (0.8~3.2mm不可)	優	不可	A, He
高炭素鋼	良	優	不可	A, He
鉄	良	優	不可	A, He
無酸素銅	不可	優	不可	A, He
黄銅(70~30)	良	優	不可	A
モネル	良	優	不可	A, He
銅	良	良	不可	A, He

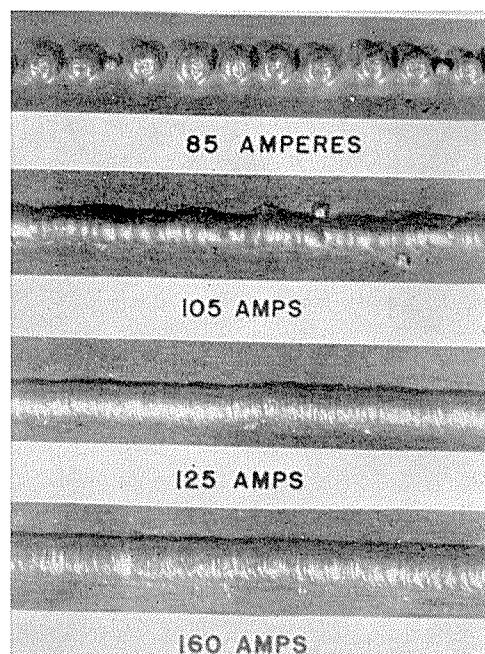
7. アルゴンメタルアーク(MIG)の特性

一般に裸棒による鋼材の普通のアーク溶接は溶着した金属成分の不均一と、アークの不安定のため初期では余り好ましい方法でなかった。その原因は空気中の酸素、窒素と溶湯が反応して溶着金属に問題を残し、アークの不安定は電極から母材へ移行する金属粒子が大きくなり比較的長時間ショートするためであった。しかしこの欠点は外界とシャーナー断するフラックスをもつ被覆電極棒の出現により改善され、良質の溶着金属が得られるばかりでなく、被覆フラックス中に安定剤を取り入れてアークの安定をはかることに成功したことから現在のアーク溶接の発展を導いた。

アルゴンメタルアーク溶接では外界とのシャーナー断にアルゴンを使い、しかもこれがガス溶接のフラックスの役目を果し、電極棒は裸のアルミニウムおよびその合金であるからアークの安定はこの溶接方法の基本的特質である。普通直流逆極性を使用してアークの発生と共に溶着金属は電極となる心線の先端から細粒となって母材に移行するが電流密度が小さいとアークは不規則に揺動し、粒子は肉眼でも観察されるほど大きく健全な溶接はできない。しかし電流密度がある程度大きくなると急激に細粒の飛沫に変り一定時間における融滴数は増加し、アークが安定化して健全な溶接が行える。この細粒に変る最小電流密度は普通の被覆棒を使うアーク電流(50~80A、溶接棒は3/32"径使用、以下同)

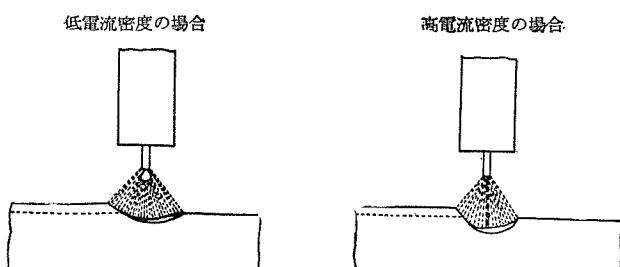
じ) はもちろんタングステンアーク (150~400A) に比べても大きい電流 (200~400A) が必要である。

すなわち第7図のように低電流密度では電極先端に溶融球ができる、これが次第に大きくなり重力で母材の溶融池に落ちこれを断続する。この間溶球が電極先端で不規則に運動するため母材には大きいクレータが出来る。これに対し高電流密度の場合は溶融金属の細粒が電極の先端からクレータの中心に逐次発射され、クレータは前者よりはるかに小さくなる。高速カメラで撮影した写真によれば電極の心線は逐次連続して溶融、細粒の飛沫となって母材に移行することを示している。電流密度が溶融金属の移行に大きく影響することは写真5の母材の表面に出来たビードの写真で説明される。85A (電流密度27000A/in²) ではアークが不安定で断続的にビード面に大球の溶融金属が溶着し、各球の溶着ごとにアークが切れて再スタートを必要としたが105A (34000A/in²) ではほとんど連続し溶球は小さいがいぜんアーケークは不安定でビード幅も均一でない。しかし125A (40000A/in²) でアーケークは安定しビードも連続し、さらに160A (52000A/in²) ではアーケークが全く安定してビードも均一となる。



アルゴンガス、心線 1/16" 径およびアーケーク速度 15in/min

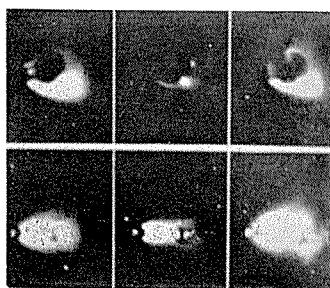
写真5 溶着金属の電流密度による影響



第7図 電流密度の金属移行におよぼす影響

この写真では電流密度の増加に伴う溶融金属の細粒になる点が明かでないが、一般に健全な溶接を行うには、40000~70000A/in² の高電流密度を必要とする。しかし電流密度が過大になるとアンダーカットを生じまたビード面を汚すため上の範囲が適当とされている。このように高電流密度で使用すると種々な姿勢で溶接ができる、上向き溶接も容易である。一般に心線の端部で溶融したものは表面張力で心線上の粘着するから母材への移行は一度蒸発したもののが

母材上に凝固するか、あるいはある程度大きくなつてから重力で落下移行する理解されるが Muller 等はこの場合高電流密度による強力な電磁作用でアーケの Stiffness が溶融粒子を電極から pinch off して母材に向つて引きつけ、極端な例では 500A で 150 ダインあり、重力を無視して上向



左に逆極性、右は正極性
写真6-1 溶融金属の移行



写真6-2 正極性時の溶融金属の挙動

融粒子が心線の先端で球状に成長し、その形状から母材と反対方向に押し返されていることや、また一つの球がシールドガスの外に飛出していることからも判断される。すなわち正極性では溶融粒子が心線から離れても母材の陽極反(13)撮作用で溶融池から遠くに押され満足な溶接ができない。これらのことからもアルゴンメタルアーク溶接 (MIG) では逆極性が使われるわけである。溶融金属は飛散りや蒸発(6)などで若干失われ残りが溶着するが、第4表にその1例を示すようにアルゴン中では約98%の効率を示し、母材に移行した溶着金属の化学成分は心線とほとんど変わらず移行中の損失がない。この中でチタニウムのような反応しやすい成分でもよく移行し、ほとんど変わることは他のアーケ溶接では得られない特長である。したがって母材と溶着金属との化学成分の相違による熱処理性の問題、化学工業、船舶などに使われるタンク類の溶接部の腐食の問題、また高温で使用する溶接構造物の熱膨脹の問題なども一般のアーケ溶接に比べてはるかに少なくなる。

次にアルゴン量を一定とした時電極の移動速度が遅いと、第8図(a)のようにガスの噴射形状はアーケや溶融池の周囲を完全に覆い、その速度が増加するにしたがってガスは空気の抵抗によって移動方向と反対に押され(b)、さらに高速となれば移動方向と反対の後方に引張られた形状となり(c)、アーケの先端が母材面で空気中に露出する。写真7は

第4表 電極と溶着金属の化学成分の比較

合金の種類	成分	化 学 成 分 , %												
		C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Ti	Pb	Sn	Al	Cu
アルミニウム合金 4043														
心 線	...	0.02	4.57	95.37	0.05	0.40
溶 着 金 属	...	0.03	4.45	95.35	0.10	0.43
ステンレス鋼 タイプ 321														
心 線	0.079	1.43	0.58	0.061	0.019	10.52	18.58	...	0.95
溶 着 金 属	0.085	1.44	0.63	0.012	0.016	10.52	18.78	...	0.85
銅、1% Mn														
心 線	0.13	1.13	0.16	0.016	0.022	0.18
溶 着 金 属	0.09	1.07	0.18	0.017	0.023	0.19
ニッケル No.61														
心 線	0.04	...	0.59	0.005	...	95.08	2.32	0.90	...	0.57
溶 着 金 屬	0.04	...	0.62	0.005	...	95.24	2.36	0.96	...	0.63
リン青銅														
心 線	3.66	5.24	...	Bal	0.05	
溶 着 金 屬	3.57	4.97	...	Bal	0.04	

きにも飛び、さらにアルゴンの高速噴射のエネルギーが溶(6)融粒子を加速すると述べている。またこのような粒子移行の状況を正極性の場合と比較すると写真6-1となり、両者の違いが明らかである。これも高速写真で逆極性ではアーケ中を細球が移行するのに対し、正極性では大粒が心線の先端から自主的に滴下していない。この状況は写真6-2の溶

前掲 Muller 等の実験結果を示した写真であるが、電極の移動速度が 12in/min の場合、アルゴン流量が 20ft³/hr では溶着金属の大部分がスパッターするだけでシールドは無効果であるが、30ft³/hr にすると前より良好となり、50ft³/hr でほぼ完全なシールドが得られる。しかし移動速度を前の約 2 倍 (25in/min) にすると 30ft³/hr でも好

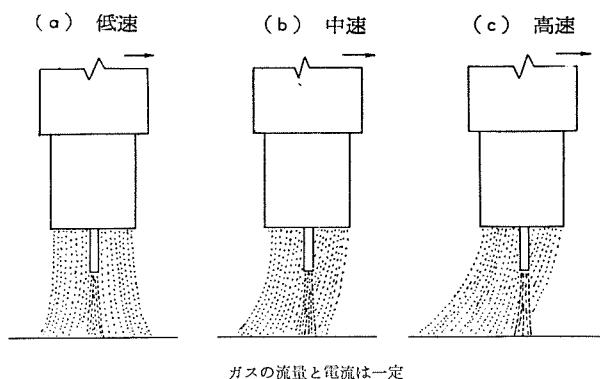
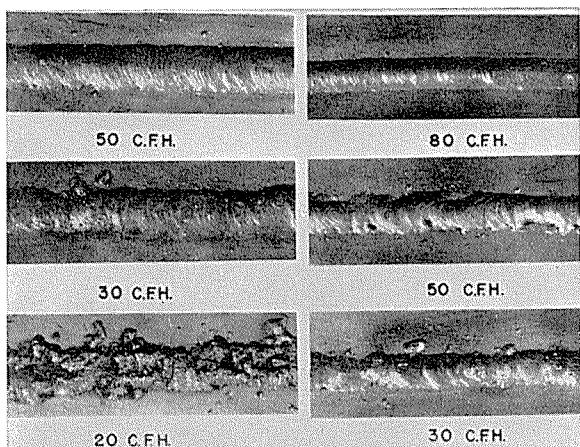


写真8 図 溶接速度のガスシールドにおよぼす影響

ましくなく、 $80\text{ft}^3/\text{hr}$ で有効なシールドが得られる。これをX線で観察してもシールドが不完全な場合は溶接部が多孔性を示し完全にシールドしたものは健全である。したがってアルゴン量は前記したようにアーケをシールドするだけでは十分でなく、実際は溶接速度に伴う空気抵抗に打勝つ流量が必要となり、また溶接姿勢や周囲の条件で種々変るため個々の場合について予め試験して良好な条件を見出すことが必要となる。



—アルゴン、心線 4043,3/32" 経、28V-220A
左=12 in/min, 右=25 in/min—

写真7 アークの移動速度とビードの状況

一般にアーケ電圧はアーケ長にはほぼ比例し、電極心線の消耗率（溶融速度）は電圧の増加によって減少し電流の増加と共に増加する。この関係はいずれもほとんど直線的に変化するからこの特性は自動的にアーケを制御することになる。たとえば写真8のような直流溶接機の電圧電流特性のものを使うと電圧が少しでも変われば電流も変化する。この特性に心線の消耗率をプロットすると比較的狭い範囲に消耗率の広い範囲が収まり、心線の供給が一定である限り何等かの原因でアーケ長が短くなるとアーケ電圧が低下し、電流が増加するため心線の消耗率は直ちに増大してアーケ長は恢復し、はじめの溶接条件に戻る。もちろんこの溶接では供給速度すなわち溶融速度が速いことが根本条件である。このようにアーケ電圧の自動調整装置を使わなくてもアーケおよび電源の各特性によって自己制御するた

め、たとえ手動操作の場合でも電気的には自動溶接が行われるのでこれを半自動溶接と呼称する。これに対し特殊な設備を装着し心線を溶接方向と直角に自動的に多少反覆移動するようなウィーピングを与えて相当厚肉のものる溶接する全自動溶接装置もある。

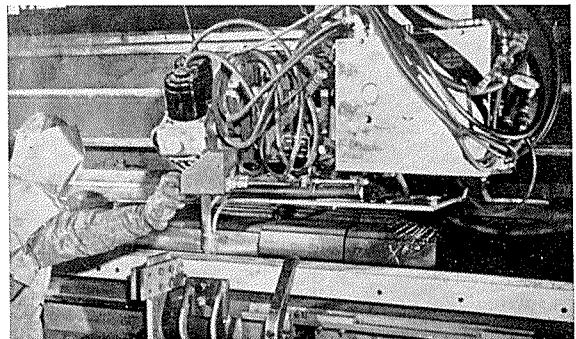


写真8 全自動ミグ溶接装置による作業の状況

一般に心線の供給速度と消耗率が完全に一致すれば、常に一定長のアーケを維持できるが、単に一定速度で心線を供給しても電気的あるいは機械的原因でその平衡が破れれば母材とショートもしくはアーケが切れる。これを防ぐため従来のアーケ溶接ではアーケ電圧の自動制御装置が使われた。すなわち供給速度を一定に保って溶融速度を加減するという方法であるが実用的には困難視されていたので、その方法がこれで初めて実現したわけである。これがMIG

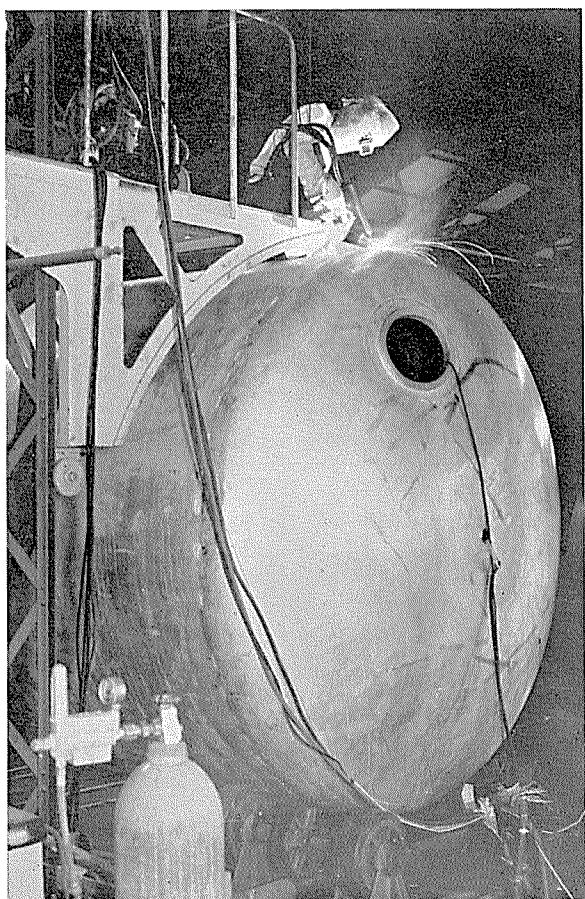


写真9 MIGによるビールタンクの溶接作業

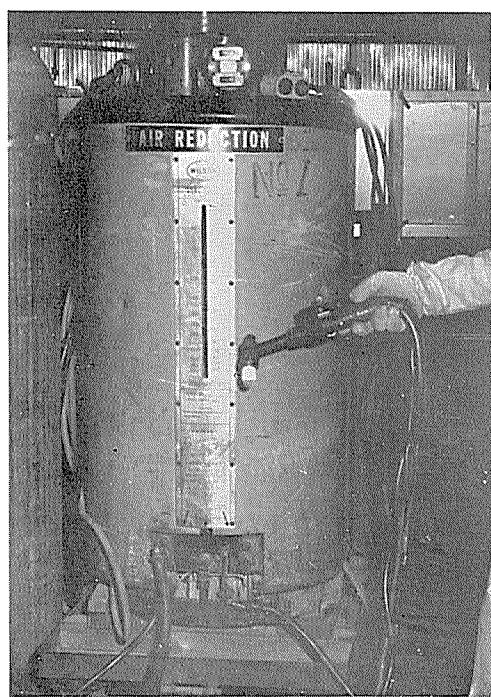
溶接の特長である。最近はさらに好ましい定電圧特性あるいは上昇特性をもつ電源がこの溶接に使われている。写真9は厚さ6mmの純度99.7%のアルミニウム板を使ってビール貯蔵槽(272hl)を半自動式に溶接している状況を示したが、アーケークの下でタンクを静かに回転するだけで健全な溶接が行える。この場合溶接線がガンの真下に正しくあればローラに乗せたタンクの溶接線から一定距離に固定した溶接ガンは一度スタートすれば一周するまで連続して溶接し、溶接士はその進行状況を監視するだけでよい。

8. アルゴンアーク溶接装置

各種装置の中で最も一般化しているものを次に挙げる。

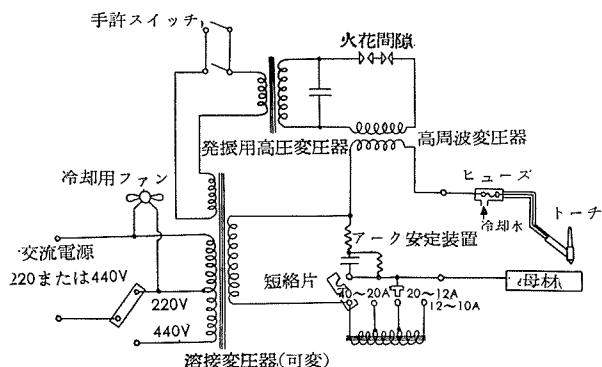
8.1 TIG溶接の手動装置

アルミニウムおよびその合金の溶接用として現在最も普及している溶接装置で溶接機、トーチおよび制御装置から構成される。



29KVA, 220V, 400A, Airco 社製バンブルビー

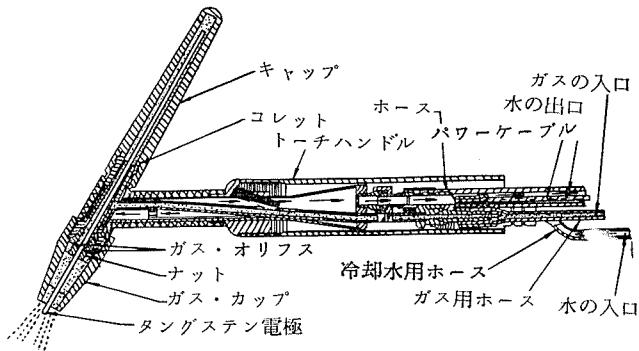
写真10 TIG溶接機とトーチ



第9図 不平衡型TIG溶接機の結線図

溶接機： 電源は高周波発生装置を備えた交流変圧器で普通2次側に直列抵抗を入れるが、平衡型では1A当り $100\mu F$ の小型コンデンサーを多数挿入する。電流の調節は変圧器の固定した2次コイルに対し1次コイルを移動するか、2次側に挿入したリアクタンスを調整する方法などがあり、リモートコントロールができる。容量は15~50KVAの範囲で電源電圧200~220V 溶接電流は最大300~500Aのものが多く、開路端子電圧は70~80Vである。写真10は米国エアコ社平衡型溶接機の外観とそのトーチ(HW-4型自重約450g)をまた第9図にその基本的な結線図を示す。

トーチ： トーチはタングステン電極を保持し、アルゴンを溶接部に供給するもので、これを手に持ちながら溶接をおこなう。形状は電流容量により大小様々なものがあり、第10図にその代表的な構造を示した。トーチの柄とタングステンキヤップは電気的に絶縁を必要とするためプラスチック製であるが、柄の尾端からアルゴン冷却用水および溶接電流を通すケーブル用のビニールパイプが3本出ている。トーチは手で操作するためできるだけ軽量なのが望ましく、排水はケーブル用のパイプを併用するため断面の比較的小さいケーブルが使われる。これらのパイプは長さ3~4mのものが多く、ケーブルを入れたパイプの他端はコネクターに接続し、ここで太い電線と冷却水に分離する。ガスパイプは流量計、減圧弁および圧力計を経てアルゴン



第10図 TIG溶接のトーチの構造

ポンベに連絡される。トーチ先端のガスカップは耐熱性を必要とするためセラミック製のものが多く、時にはこの部分を水冷した金属性のものを使用する。セラミック製のものは破損し易く、また使用中次第に焼損するので品質の良好なものを選び、とくに高周波に対する絶縁性が必要である。このカップは溶接電流に応じて内口径の違うものを取換えるが、その取付はネジによる。これを正しく締付けると、内部を流れるアルゴンに吸引されて、隙間から外部の空気を取り入れ、健全な溶接部が得られない。またカップの内面に導かれたガスは溶接部に噴出するから、その乱流を防ぐためにカップは先端から少くとも10mm位内面を円筒状に平行させるか、多少先端が開口する程度とし、ガスが平行に流出するようにその形状を予め吟味することが必要である。

電極材としては純タングステン、トリウムタングステンおよびジルコニウムタングステンなどがあり、後ものほど好ましい。現在では多く純タングステンを使用する。しかし純タングステンは後の者にくらべて動作温度が高いのでスペッタリングによる消耗が多く、また母材に触れて電極のコンタミネーションを生じ、これを除去するため先端を時々研磨するので比較的消耗が多い欠点がある。トリウムやジルコニウムを含むタングステン合金は動作温度が比較的低くても電子放射能が大きいため同径でもトーチの電流容量が大きくなり、コンタミネーションのおそれがある。これを分類すると次のようになる。

(1) 純タングステン——交流溶接ではアークが安定しコンタミネーションが少なく、先端は常にきれいな半球状を作る。

(2) トリウムタングステン——アークを容易にスタートし、AC, DC いずれでもコンタミネーションが少ない。それ自身溶けにくく溶接中母材にタッチしても母材を汚ない。またトリウムの添加により電流容量が大きく、母材にねばりつくことや、凝固する傾向が少ない。

(3) デルコニウムタングステン——母材がタングステンによる汚れを絶対にきらうような場合に適し、先端の半球状の保持により AC 溶接の優秀性とコンタミネーションに対する抵抗が大きい。これらの電極の外周仕上げは引抜きのままのものとセンターレスグラインダーで仕上げたものとがあるが、使用上の優劣は決めがたい。しかし適当なグレンサイズで全長均一な直径をもち、表面を十分洗滌したもののが好ましい。このタングステン電極はガスの噴出孔をもったコレットチャックによって固定する。トーチの構造上長さが約50mm位になるとチャックの締代が少く、使

いにくいので出来るだけ長いもの（75mm以上）が経済的である。その意味でタングステンキャップは長くしてある。第18図のガスカップの中央に光って見えるのがタングステン電極の先端で、カップの先端から電極径の約 0.5~1 倍突出した状態で使用する。電極は溶接電流によってその直径を変え 0.6~6 mm の範囲で 7~8 種類ある。タングステンの直径とガスカップの口径を組合せた諸例が示されている。（後出）。

制御装置：ポンベ中のアルゴンの圧力は最高 150 気圧は気圧 (15°C) で、約 6.5m³ (15°C) 充填してある。使用時の圧力は 1 気圧以下であるから、普通のガス溶接用減圧弁を使わず一般には特殊な 2 段減圧弁により使用圧力を調整する。そのため写真11の圧力調整器を使用し、これには使用中のガス量を直接読取る流量計 (l/min か ft³/h が取付けてある。

溶接の開始前予めガスを流し、終了時にガスを停止するガスセーバーがあり、手動もしくは電気的に操作する。元来タングステンの先端はアークが切れても暫く白熱状態にあるため、アークの停止と同時にアルゴンの供給を絶つとすぐ酸化し、タングステンを消耗する原因となるばかりでなく、つぎの溶接時に母材の表面に飛散して溶接部のコンタミネーションの原因となる。そのためアークの停止後タングステンが酸化しない温度までアルゴンを放出させることが必要で、タイマーとソレノイドバルブを組合せアークの停止と同時に電極の直径や電流値により 0~60 秒の範囲に自動的に作動するガスセーバーが使われる。

冷却水についてもソレノイドバルブによって溶接開始とともに通水し、中止によって停止する制御装置があり、また断水や水量不足の場合にトーチの過熱やケーブルの温度上昇を避ける目的でリレーを使って溶接回路を開き作業を継続出来ないようにする保護装置もある。

この溶接機でアルミニウムを溶接する場合、溶接可能な最小の肉厚は経験的には 0.6mm 位まで出来るが、実際の作業としては約 1.2mm である。しかし肉厚の最大はパス回数を増せばいくらでも厚いものが出来その限界というものはないが、作業能率が悪く不経済となるから肉厚ものの溶接はつぎの MIG 溶接を使用する。

8・2 TIG溶接の自動装置

手溶接にたいして機械溶接ともいい、トーチを台車に乗せて溶接部の上を静かに走らせる。またこの逆にトーチを固定し母材を移動させることがある。前者は直線状の継手に、後者は円状の継手に適用する例である。溶加材（溶接棒）は独立した装置で、これも自動的に送給するがトーチと母材の相対速度は電気的に関連していないため、両者を同調させるのに予備試験を行い送給条件を決めておく必要がある。しかし溶加材を使わず溶接するような場合、たとえば端部の合せ溶接や板製パイプの溶接などには極めて高能率を発揮する。写真12はこの目的で作られたエアコ社製の自動ヘリウェルドヘッドと呼ばれる装置である。電源は

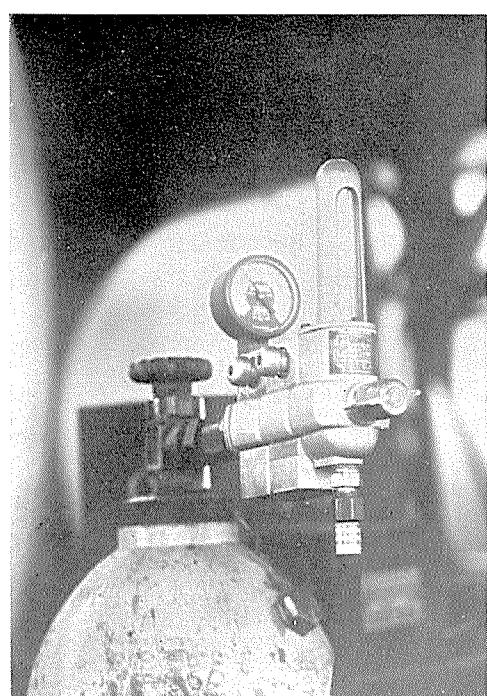


写真11 アルゴンアーク溶接用のガス圧力調整器と流量計

TIG溶接のものもを使用する。

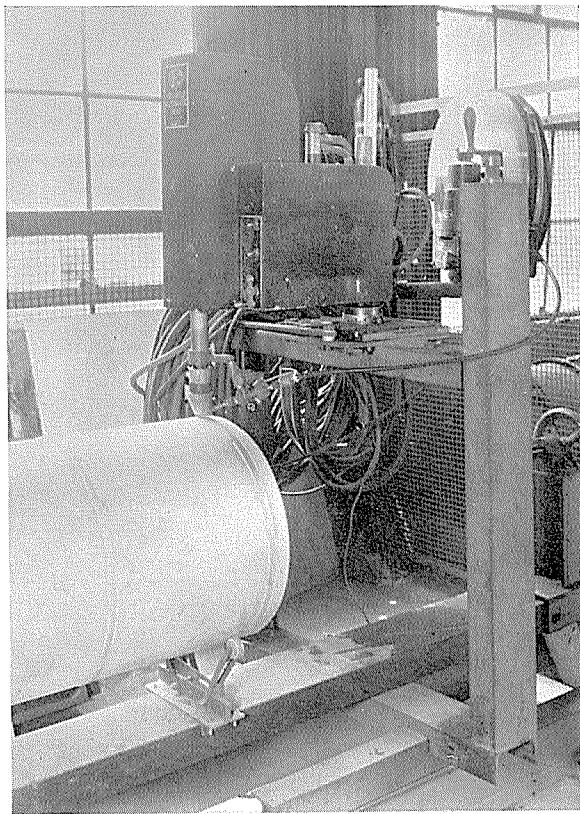
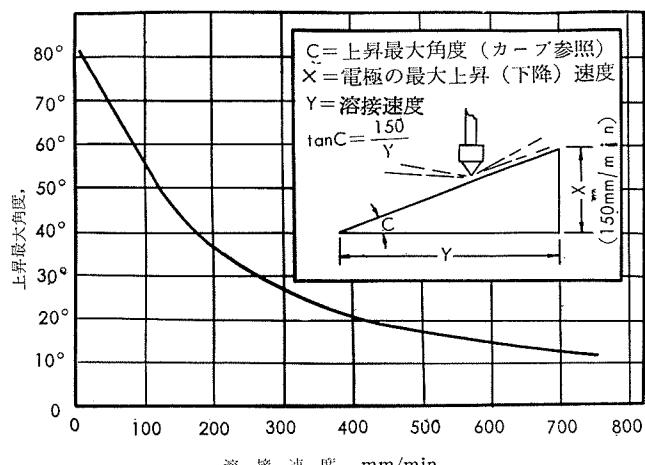


写真12 自動TIG溶接装置

またこのトーチは自動的に上、下に移動する。これはアーケ長の変動によるアーケ電圧の変化をサイラトロンを使って直流モーターを精細に動作し、即時トーチを上下しアーケ長をつねに一定とする電極制御方式をもつ装置である。このようなものでは溶接速度が余り大きいとトーチの上下動作がそれにともなわないという限界がある。その1例を第11図に示したが、トーチの最大上昇（或は下降）距離は140mm、その速度は最大250mm/minである。写真12で溶加材は線をリールに巻いて自動的に交流モーターで

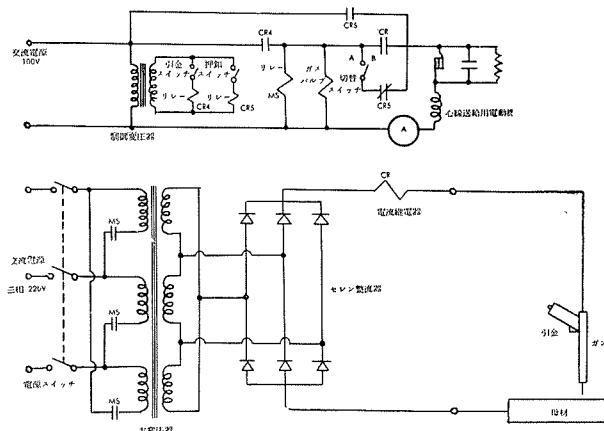


第11図 自動TIG溶接装置の溶接速度と最大上昇(下降)限

溶接部に送る機構である。この装置によると、上の限界までオートツある母材に対し自動的に溶接が出来る。

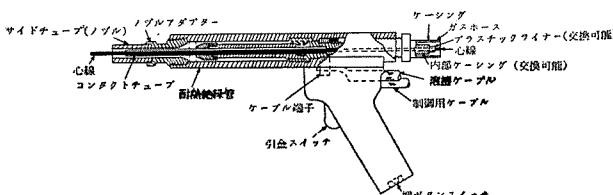
8・3 半自動MIG溶接装置

この方法はタンゲステン電極のかわりに溶加材を線状（心線という）にして定速度でガンに供給する。この心線の先端と母材の間にアーケを発生させ、その熱で電極自体の先端が溶融、細粒の飛沫となって母材に逐次移行しながら周囲から噴出するアルゴン雰囲気中で溶接を行う方法である。したがって下向はもちろん横あるいは上向溶接が可能である。この操作を示す結線図の1例を第12図に示した。これは定電圧特性をもつCP型溶接機を使用し、主要な構成はつきの3種に大別される。



第12図 半自動MIG溶接装置の結線図

ガン：ガンはピストル型でメーカーにより多少違うがエアコマティクガン（自動約800g）の概要を第13図に示した。この引金を引けばまずガスがノズル先端から流れ、心線の先を母材にタッチすればアーケを発生、溶接電流が流れ同時に心線供給用整流子モーターが回転して定速度で心線を繰り出しアーケ長を絶えず一定に保持しながら溶接が行われる。溶接休止時に手元の押ボタンを押せば心線だけが送



第13図 半自動MIG溶接用ガンの内部構造

られ、その先端の位置を調節できる。ヘリアーケのトーチと同様ガスの尾端に溶接電流の流すケーブルと電源、ガスおよびモータの開閉をおこなう制御用リード線が連結され、ガスと心線の通るケーシングはゴムホースに包まれ、内部のライナで移動する心線と接触する部分は全部ナイロン製とし、アルミニウム線がこれに接触して表面を傷つけないよう考慮している。しかしアルミニウム以外の硬い心線の場合は金属製のケーシング（含ライナ）に換えることが出来る。このライナは心線を曲折なく直線としてガ

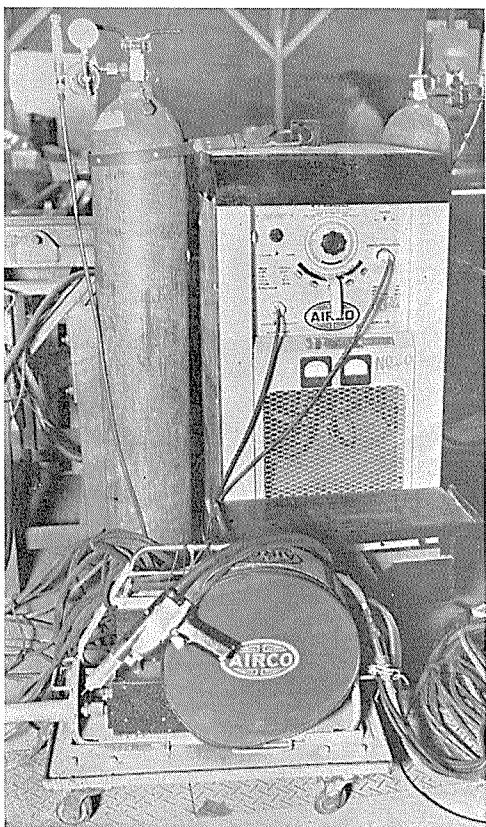
ンに供給するガイドであるが、同時にケーシング内の間隙をとおしてアルゴンの輸送管をかねている。ケーシングの長さは一般に3~4mで一方はガンに他端は制御装置に連結され冷却水は容量の大きいもの以外使わない。

その容量は型式の大小に応じ最大電流300~500Aのものがある。心線は直径1.91, 1.58および2.38mmのものを使い、コンタクトチューブは心線の径に応じて取りかえる。これを使用している状況を写真13に示す。



写真13 半自動MIG溶接の作業状況

心線供給装置：これは心線用リールを持ち溶接機とガンのあいだにあって、ガスの開閉をつかさどるソレノイドバルブ



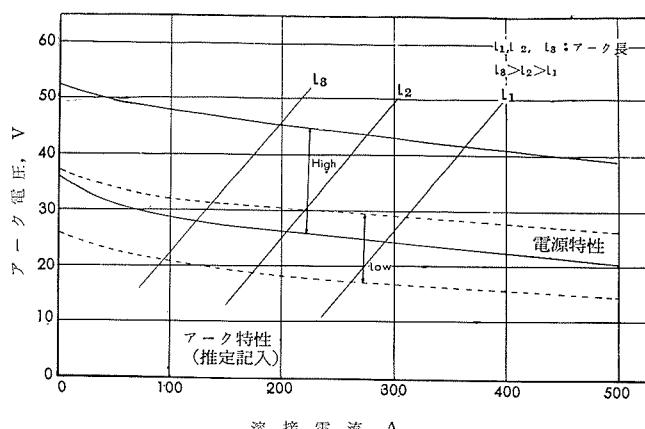
30KVA, 500A. エアコ社製

写真14 半自動MIG溶接装置

ルプと心線を一定速度でケーシングに送り出す整流子モータに駆動されるロールがあり、その速度を調整することができる。写真14の前部にこの制御装置を示してある。

電源：電源はアルミニウムの場合直流逆極性として使用する。従来は垂下特性（電流の増加にたいして電圧が低下する）をもつ直流発電機を使用していたが、最近は入力電源として220V、3相交流変圧器とセレン整流器を組合せた定電圧特性（電流の変化に対して電圧がほとんど変わらない）をもつ第27図に示したCP型電源の溶接機（1例、26KVA、500A）が多く使われる。この方がその本質的特長以外に作業中モーターの噪音にわずらわされることなく、しかも保持が簡単である。電源電圧はタップの切替（HighとLowに）またその範囲の細い調整はダイヤルにより行う。

溶接電流は心線の送給速度を変えることにより調整する。すなわち任意の速度に対してアーク電圧を一定とするには電流が送給速度に等しい溶融速度を与えるような値に移行し、送給を速くすれば電流は増加する。この方式によればアーク電圧はほとんど一定に維持され、burn backがない。その理由は電流が増して溶融速度が増加し、あるいは心線の遅れや供給不足でその出方が遅れると時間の経過と共にアーク長が急に伸び、従来の垂下特性電源では電圧が上昇してガンのガイドチューブ（一般には銅製）に心線が溶着するが、CP方式では無負荷電圧が低いためそこまで心線が溶けない内にアークが消えるからである。スタートは心線の先で母材をスクランチするだけで数千アンペアの電流が瞬時に流れ、極めて容易にアークを発生し、もし誤って心線の先端が母材に接触、溶着した場合でもこの大電流で心線を溶断しきッティングが避けられる。しかし定電圧直流溶接機の電源特性の実例（CP-500型）にアーク特性の傾向を記入した第14図に示されるように両特性は交叉するので電流によりアーク長は変化し、たとえ定電圧でもアーク長は一定でない。



第14図 定電圧直流アーク溶接機(CP型)の電源特性とアーク特性

尚このMIG溶接は、TIG溶接で行えるような薄板には

不適当で、最低約3mmとされている。しかし厚い方には期限なく高速度で溶接が行えるので溶接費が著しく低下する特長がある。最近Short Arc溶接と呼称し、MIG溶接と同じ方式ではあるが、MIG溶接より低電圧、低電流(14~20V, 30~125A)で細い心線(0.7~1.2mm ϕ)を使用し、各種金属(アルミニウム、炭素鋼、ステンレス鋼、銅)の薄物(0.75~2.5mmt、アルミニウムは最小1mmt)を高速度(2500mm/min)で手動あるいは自動で溶接する新方式が米国で開発され、すでに実用しているが、わが国⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ではまだ余り知られていない。

(つづく)

文 献

- (1) B.E. Rossi: **Welding Eng.**, (1954), 160, Mc Graw Hill.,
- (2) H.E. Rockefeller: **Welding J.**, **30** (1951), 711.
- (3) W.H. Wooding: **Welding J.**, **32** (1953), 299.

- (4) W.H. Wooding: **Welding J.**, **32** (1953), 407.
- (5) 小林: 溶接界 **5**(953), 1, 18.
- (6) A. Muller, W.J. Green and G.R. Rothschild: **Welding J.**, **30** (1951), 717.
- (7) H.T. Herbst: **Welding J.**, **29** (1948), 600.
- (8) G.I. Gibson and G.R. Rothschild: **Welding J.**, **29** (1948), 496-S.
- (9) B.E. Rossi: **Welding Eng.**, (1954), 169.
- (10) 小林: 溶接界 **6** (1954), 11, 694.
- (11) R.W. Tuthill: **Welding J.**, **29** (1948), 785.
- (12) R.H. Gillette and R.T. Breymeyer: **Welding J.**, **30** (1951), 146-S
- (13) W.H. Wooding: **Welding J.**, **32** (1953), 407.
- (14) T. McElrath: **Welding J.**, **38** (1959), 28.
- (15) Union Carbide Metalworking Bulletin **10** (1959), Dec. No. 4, 7.

R - 3

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 1, No. 2, APR., 1960

チタニウムのアルゴン・アーク溶接について

鈴木 喬二郎

住友軽金属工業株式会社

チタニウムのアルゴン・アーク溶接について

鈴木脩二郎*

1. 緒言

チタニウム及びその合金は、新しい金属材料であるが、軽くて強く、耐熱性をもっており、特に耐食性が優れている等、幾つかの長所を併せ有しているので、最近吾が国に於いては、航空機構造材としてよりは寧ろ卓越した耐食性及び種々の物理的特性を利用して、石油工業、化学工業、電機器工業、精密機器工業等に、急速に実用化され、今や高級ステンレス鋼に代って重要な地位を占める様になって来た。

しかし、チタニウムは、新しい金属材料であるため、これが広範囲に利用されるにつれて、種々設計加工上に問題があり、特に溶接加工に於いては、従来使用されている金属材料と異り、2, 3 の点については注意すべき問題があり、一般に、直ちに使用されにくいと云ふことがあるので、先づ、チタニウムの溶接について、今迄に実験した結果及び実際例等より以下にチタニウムのアルゴン・アーク溶接法について記した。

2. チタニウムの溶接法

チタニウム及びチタニウム合金の溶接法としては、アルゴン・アークによる溶融溶接、スポット溶接、シーム溶接、フラッシュバット溶接等の抵抗溶接法がある。本文では、現在最もチタニウムの溶接に実用されているアルゴン・アーク溶接について述べる。

チタニウムのアルゴン・アーク溶接には、直流、正極性のタングステン電極を用いる非消耗電極溶接法 (TIG) ** 法と、チタニウムを消耗電極とするシグマ (Sigma) *** 溶接法がある。(一般には MIG**** 法と云われている。)

3. アルゴンアーク溶接法

3.1 試料

ここに使用したチタニウムは、第1表に示すごとき標準成分、標準機械的性質を有するもので今日、吾国に於いて

第1表 試 料

種 分	成 分, %						抗張力, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %		
	合金成分		不 純 物								
	Al	Mn	N	O	C	H	Fe				
ST-40	—	—	0.007	0.03	0.01	0.005	0.02	R	35	22	40
ST-60	—	—	0.02	0.12	0.02	0.007	0.2	R	50	37	30
ST-A90	2	2	0.01	0.06	0.01	0.005	0.02	R	73	60	22

註. 伸びは JIS5 号試片による値。

*研究部

** TIG: Tungsten arc Inert Gas shielded welding.

*** Sigma: Shielded Inert Gas Metal arc welding.

****MIG: Metal arc Inert Gas shielded welding.

広く実用的に使用されているものである。その他、一般に溶接可能な実用合金には、Ti-2%Al-2%Mn 合金、Ti-5%Al-2.5%Sn 合金及び Ti-6%Al-4%V 合金がある。

3.2 溶接上の問題点

チタニウム及び 2, 3 のチタニウム合金は、溶接性は極めて良好で、その溶接方法は不銹鋼と同じ方法が採用されているが不銹鋼の場合と異なる下記のような問題点を有している。

(1) チタニウムは、酸素、窒素等のガスとの親和力が強く、650°C 以上の高温に於いては、酸素、窒素を吸収して脆化し、又水素を吸収して耐衝撃性を低下すると共に、時期割れを起すような性質を持っているので、その溶接に際しては、これらの雰囲気と溶接部を遮断する必要がある。このためアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスによって、十分その溶融部を覆い、外部からチタニウムにとって有害なガスが入らない様にしなければならない。

(2) 溶融状態にあるチタニウムは、耐火物や、炭素等あらゆる材料と激しく反応し、これらの不純物は、チタニウムの韌性を害するから、溶接する所は十分清浄にしておかねばならない。

又上記(1)で述べた窒素、酸素及び水素等悪い影響を与える気体を、夫々、0.5%, 0.75%, 1.5%, 2.5% 及び 5% 混ぜたアルゴンを封入した、写真1 及び写真2 の如き函の中で、突合せ電弧溶接して溶接部中央断面のビッカースカタサを測定した結果、第1図に示す如く窒素、酸素の混入したアルゴン中で溶接したものは、混入量の増加と共に著しく硬度が高くなる。水素を混入したアルゴン中で溶接したものは、硬化は余り甚だしくないが、別に顕微鏡組織を調査した結果によれば、写真3 に見る如く、水素化チタニウムの針状晶がみられ、水素含有量は、第2図に示す如く衝撃性に大なる影響を与える。

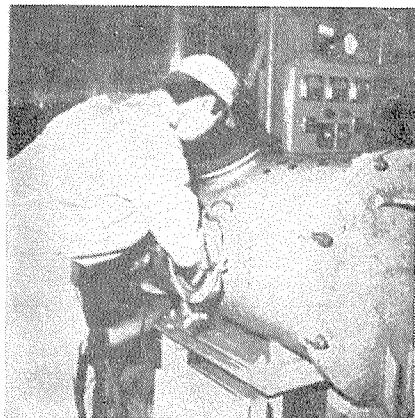


写真1 溶接函

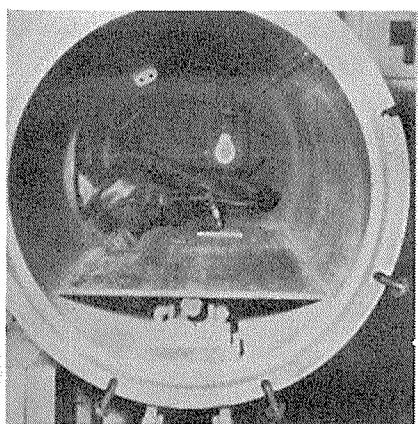
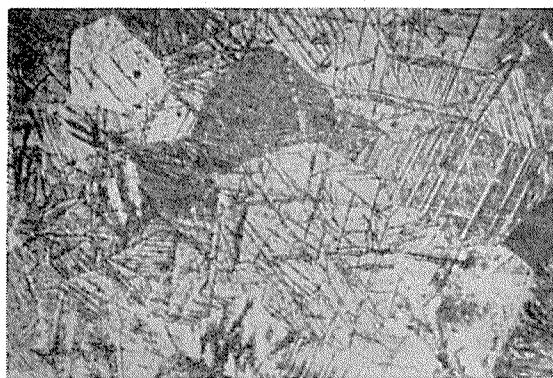
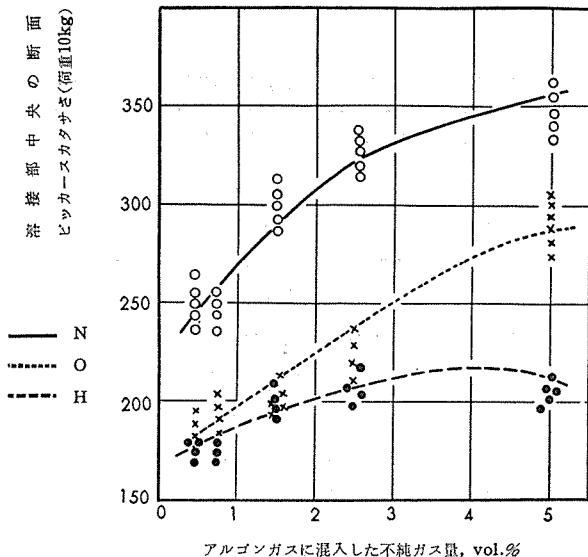


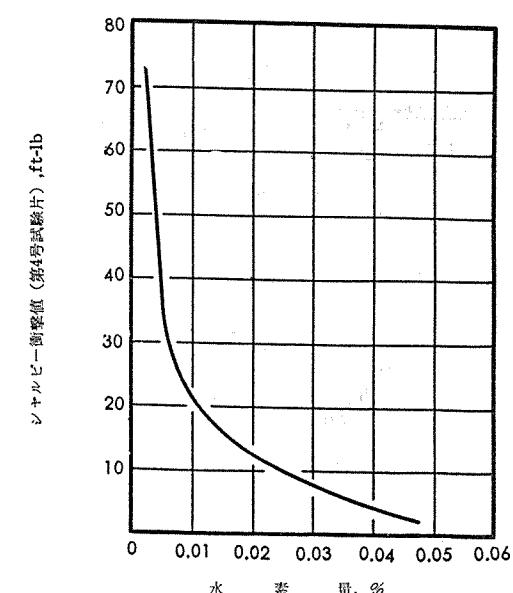
写真2 溶接函内部

写真3 チタニウム水素化物 ($\times 100$)

それ故に、溶接部の性能は、雰囲気からの汚染に非常に敏感であるから、アルゴンの様な不活性ガスを充分使用する必要がある。



第1図 不純ガス混入の影響 [試料: ST-60]



第2図 耐衝撃性に及ぼす水素の影響

3・3 溶接条件

主として突合せ接手についての標準溶接条件を決めた

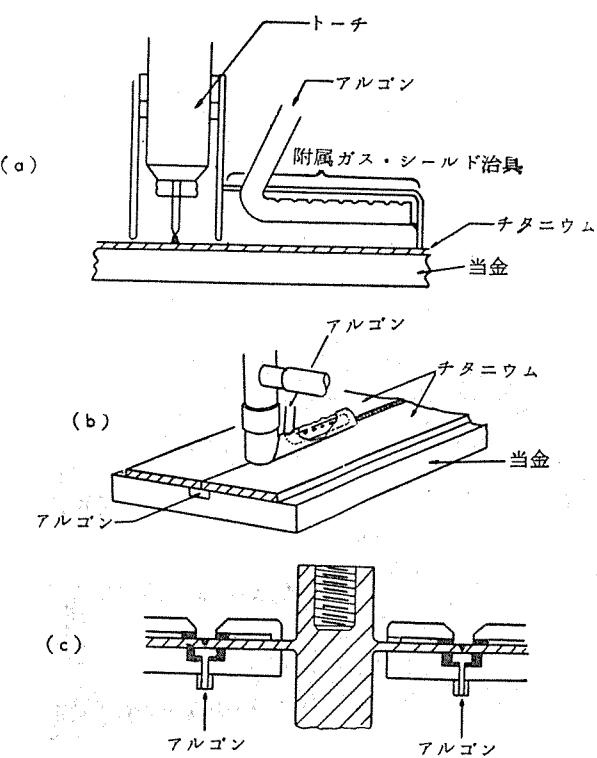
(1) ガス被覆

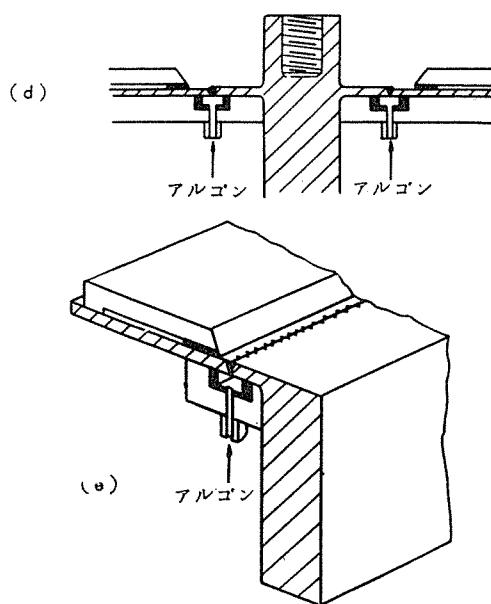
(i) 不活性ガス

高純度(99.99以上)のアルゴン又はヘリウムを用いて行うのが望ましいが吾が国では、市販のアルゴン(99.9以上)を使用して溶接が行われている。

(ii) 被覆方法

ノズルからアルゴンを溶融部分に流すと共に、第3図(a)～(d)に示す様なガス・シールド治具を用いる必要がある。これは上記2でのべた如く、溶接部が脆化することを防止するためである。

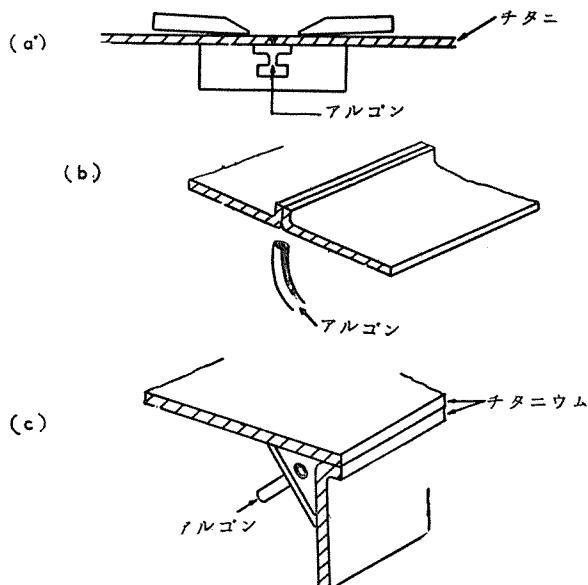




第3図 ガス・シールド治具

又、溶接部裏面にも第4図の如き適當な治具を用いてアルゴンを流すことが必要である。

完全に大気と遮断して行うには、写真4および写真5の



第4図 裏側のアルゴン被覆法

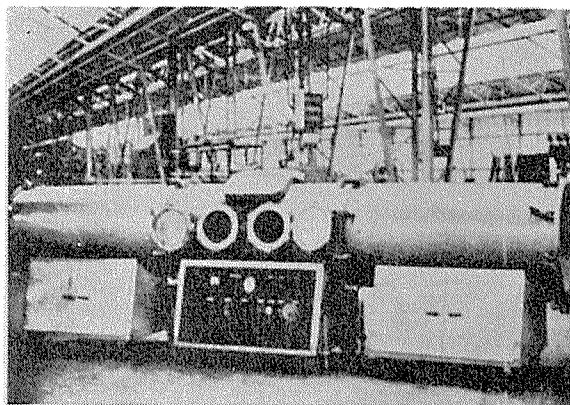


写真4 チタニウム函型溶接機

様な溶接函の中で行えば、特別の治具を作る必要なく、大気中で行うより良好な溶接を行う事が出来る。

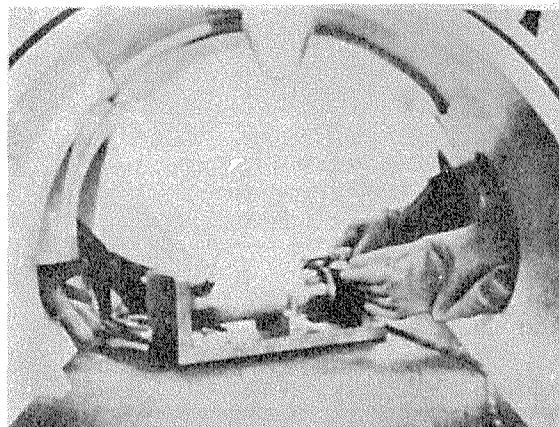
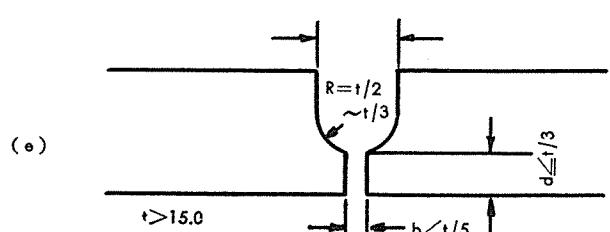
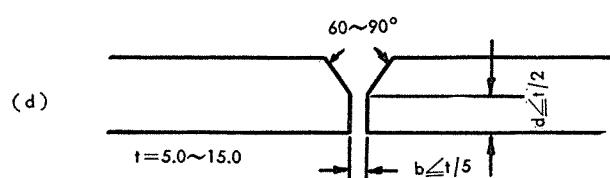
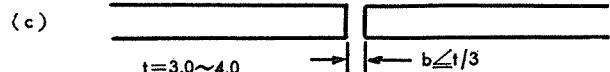
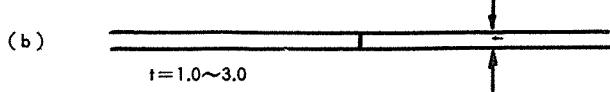
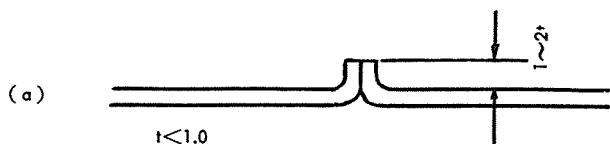


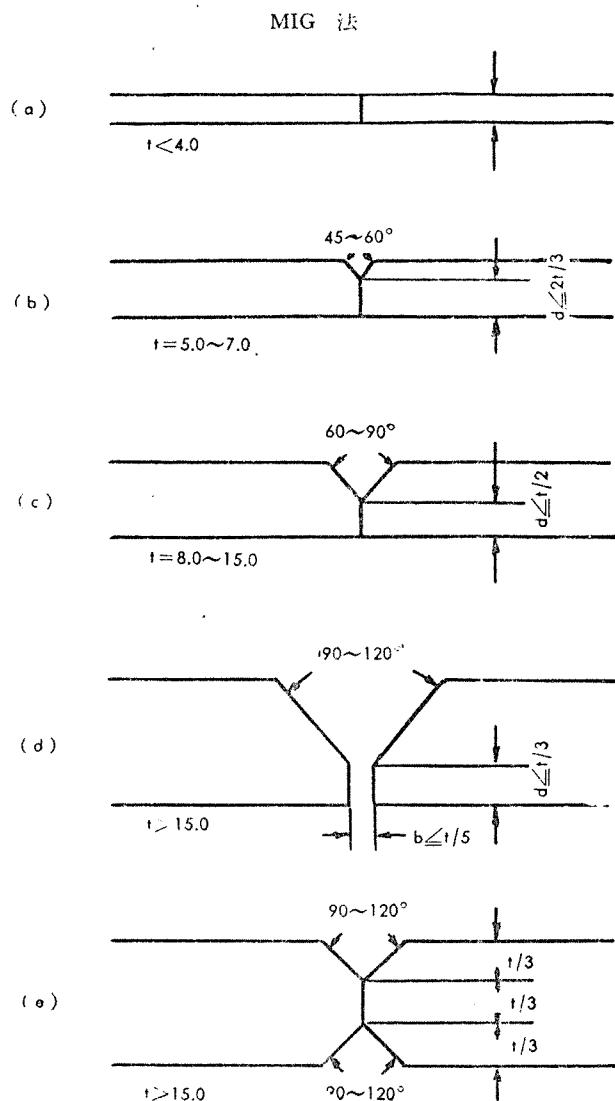
写真5 チタニウム函型溶接機の内部

(2) 開先の形状

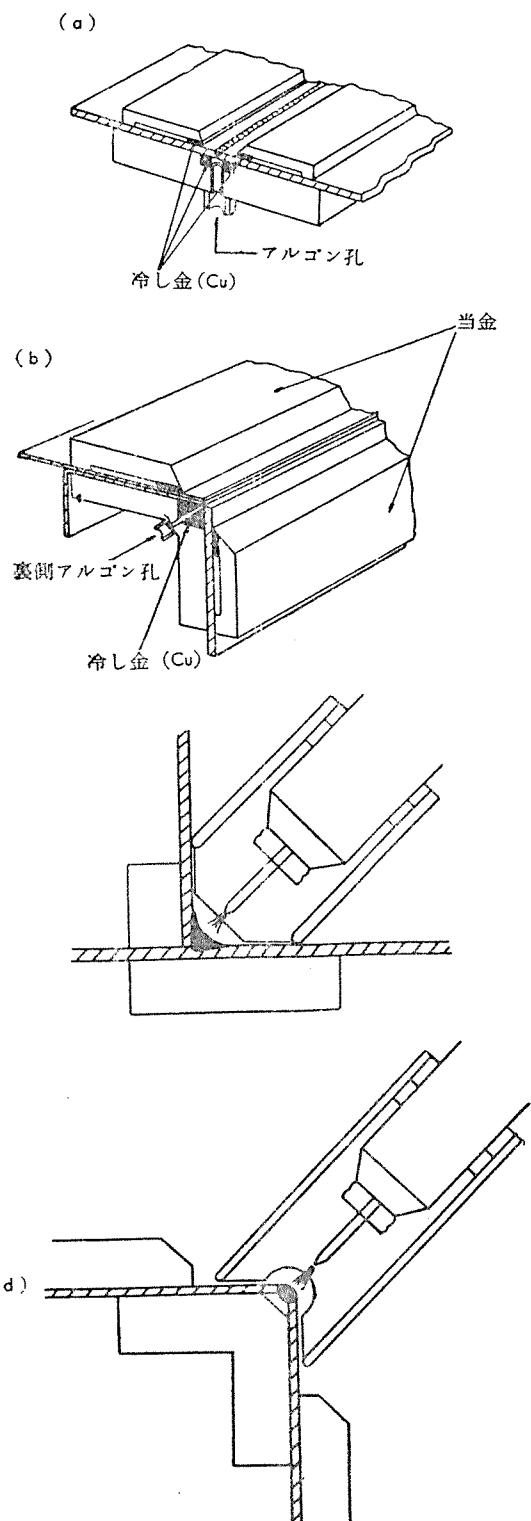
開先の形状寸法は、大気による汚染防止を目的として、出来るだけ層数を少くするのが良く、第5図にTIG法、MIG法の標準を示した。

TIG 法





第5図 開先の形状



第6図 当金の使用例

(3) 当 金

一般に当金は、歪防止の目的及び溶接裏面の溶け込みを良くするために用いられるが、チタニウムの溶接の場合は、チタニウムの熱伝導度が小さいから銅の様な熱伝導の良い金属を裏当金に用いれば、溶接部が大気より汚染されることを防ぐ効果がある。(第6図参照)

(4) 清 净

母材の溶接部は、溶接前にペンキ、油脂、スケール、塵芥等を完全に除去しておかねばならぬ。

当然、作業も塵芥の少ない所で行うことが望ましい。

(5) 桿 着 棒

桿着棒は、共金を用い上記(4)と同じく清浄なものを用るべきであり、一度高温に加熱されて着色した部分は、ペンチ等で切断して新しい所を使用する様に注意すべきである。

(6) タングステン電極

トリウム(Th)入りタングステン電極(2%Th-W)を使用するのが望ましいが、溶接技術によっても十分タングステンの汚染を防ぐことが出来る。

(7) 総 括

上記した様な諸点を十分考慮し、ST-60の厚さの異なる試料について、TIG法及びMIG法で、突合せ方式、桿着棒

の径、電流、溶接速度、アルゴン流量等、種々条件を変えて、多数の溶接部の表裏ビードの外観及び断面の熔け込み状況を調べ、又一部の試料については、機械的性質の測定、X線

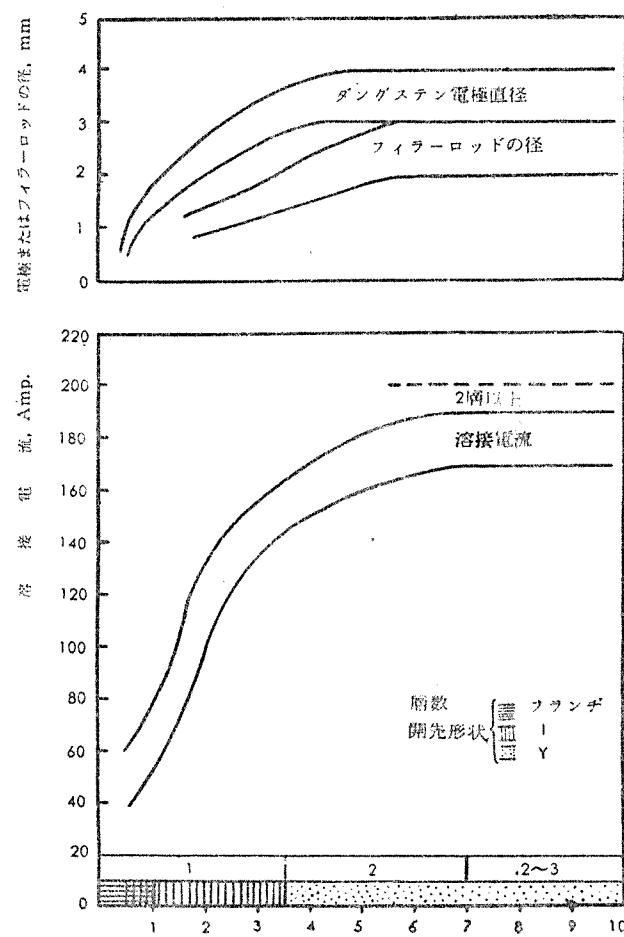
透過による内部欠陥の有無の検定等を行って、標準溶接条件を求めた結果、第2表、第3表及び第7図、第8図に示す条件で施工を行うことが望ましいことが判った。

第2表 適当な溶接条件 (TIG法)

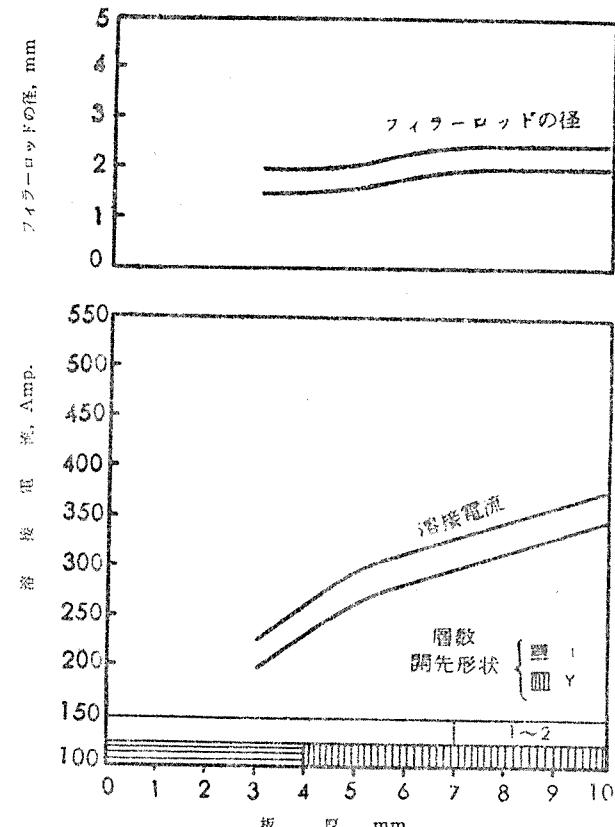
条件 板厚, mm	タングステン 電極直徑, mm	Filler rod径, mm	溶接電流, Amp.	溶接速度, mm/min.	開先形状		層 数	アルゴンガス流量, l/min.
					記号	図示		
0.5	< 1	0~1	40~60	300~350	フランデ	△	1	6~9
1.0	1~2.0	0~1	50~80	300~350	I	H	1	6~9
1.5	1.5~2.0	0~1	70~100	250~300	I	H	1	6~9
2.0	2.0~2.5	1~1.5	100~140	200~250	I	H	1	8~12
3.0	2.5~3.0	1~1.5	140~170	150~200	I	H	1	10~15
4.0	3.0~3.5	1.5~2.0	150~170	100~150	Y	Y	1~2	10~15
5.0	3.0~4.0	2.0~3.0	160~180	100~120	Y	Y	1~2	10~15
7.0	3.0~4.0	2.0~3.0	1層目 170~190 2層目以上 190	90~100	Y	Y	2~3	12~20
10.0	3.0~4.0	2.0~3.0	1層目 170~190 2層目以上 190	70~90	U	U	3~4	12~20

第3表 適当な溶接条件 (MIG法)

条件 板厚, mm	Filler rod径, mm	溶接電流, Amp.	溶接速度, mm/min.	Filler rod 送り速度, mm/min.	開先形状		層 数	アルゴンガス 流量, l/min.
					記号	図示		
3.0	1.5~2.0	200~230	500~600	5000~6000	I	H	1	10~25
4.0	1.5~2.0	230~260	500~600	5000~6000	I	H	1	10~25
5.0	1.5~2.0	270~300	500~600	5000~6000	Y	Y	1	10~25
7.0	2.0~2.5	300~330	500~600	6000~7000	Y	Y	1~2	10~25
10.0	2.0~2.5	350~380	450~500	6000~7000	Y	Y	1~2	15~30

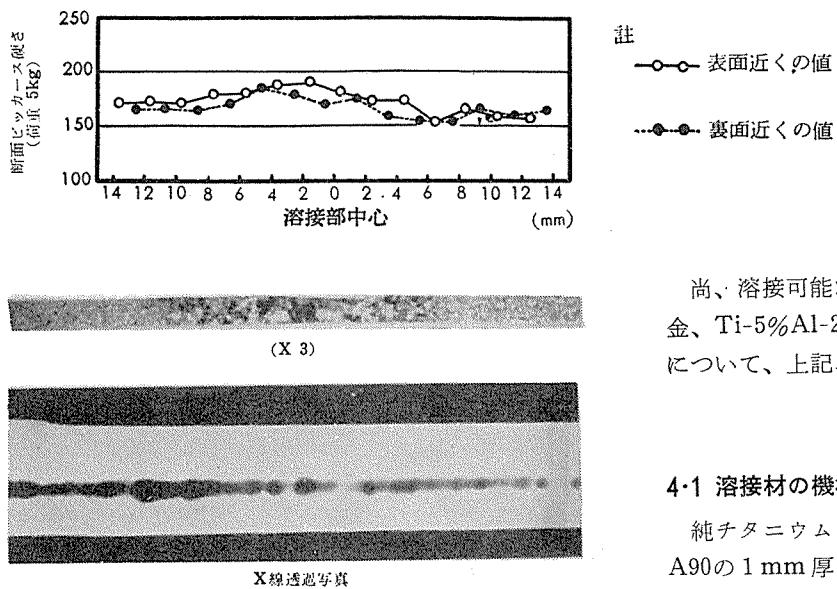


第7図 適当な溶接条件 (TIG法)



第8図 適当な溶接条件 (MIG法)

1例として、1.5%厚さのST-60板の溶接結果を示せば第9図の如くである。



第9図 TIG法によるST-60板(1.5mm)
溶接材の調査結果例

尚、溶接可能なチタニウム合金 (Ti-2%Al-2%Mn合金、Ti-5%Al-25.5%Sn合金、Ti-6%Al-4%V合金)について、上記、諸条件が標準条件として適用できる。

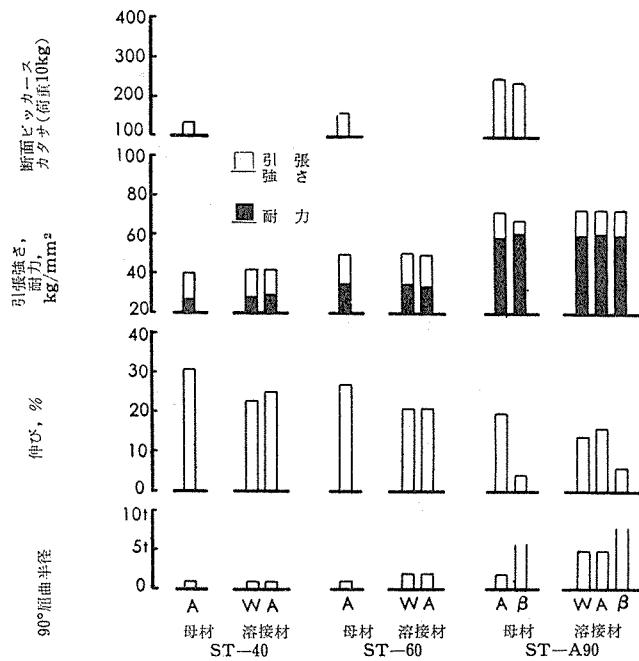
4. 溶接部の性能

4.1 溶接材の機械的性質と組織

純チタニウム ST-40, ST-60 及びチタニウム合金 ST-A90の1mm厚さの板について、第4表に示す溶接条件で溶接を行い、その機械的性質及び組織を調査した結果、第10図、第11図及び写真6に示す結果を得た。

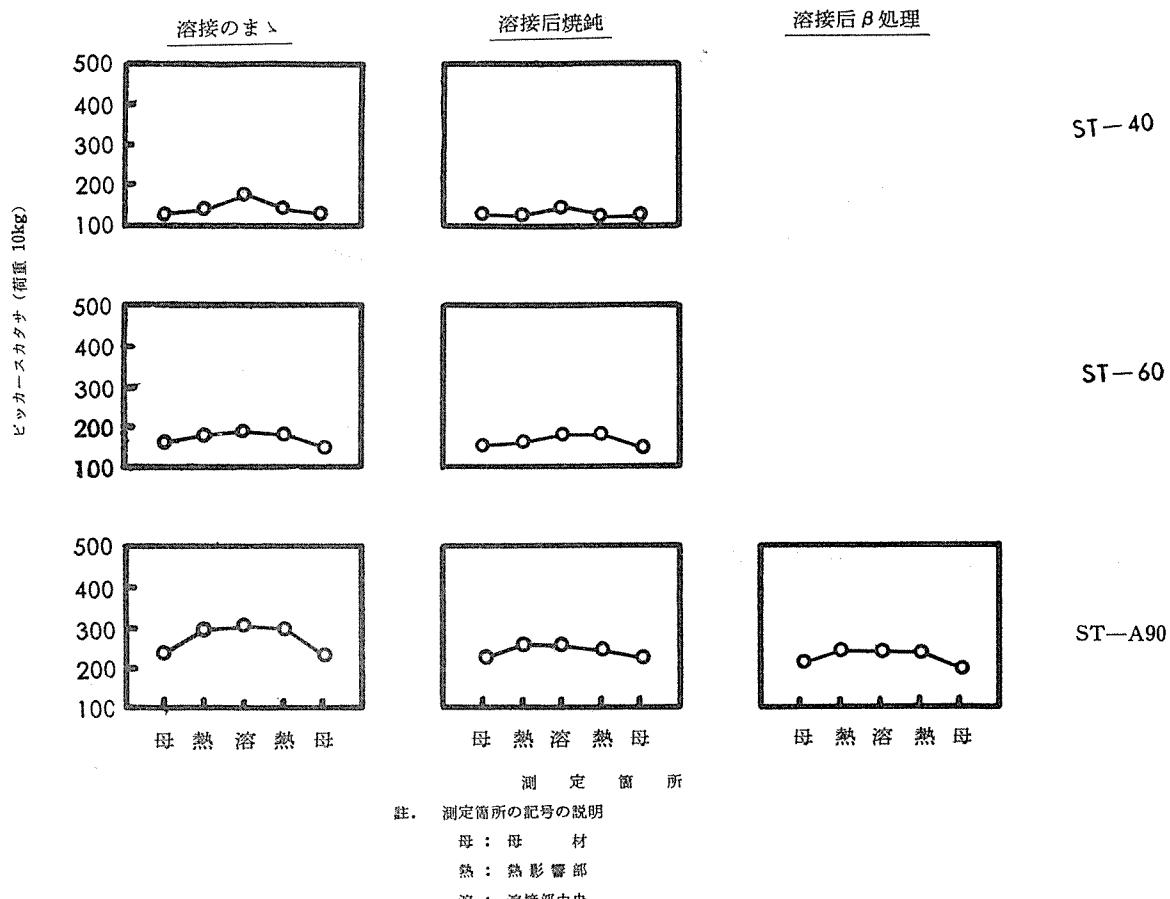
第4表 試料の溶接条件

板厚, mm	タンクステン 電極直径, mm	フライヤー ロッド	溶接電流, Amp.	電圧, V	溶接速度, mm/min.	開先 形状	層 数	アルゴン流量, 1/min		
								トーチ	After flow	裏面
1.0	1.6	使用せず	60	15	約300	I	1	7	10	10

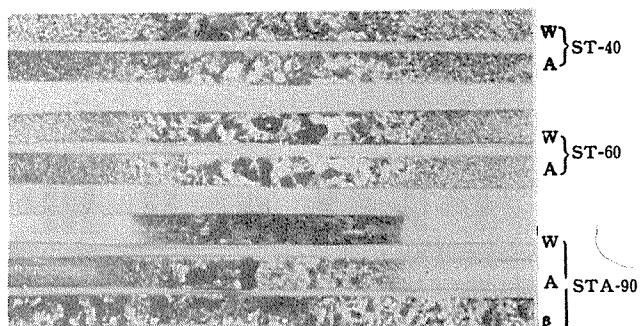


註. (i) A: 烧純材 (700°C × 15分, 空冷)
W: 溶接のまま。
β: β処理 (950°C × 15分, 500°C迄徐冷 (200°C/hr.)
その後空冷)
(ii) 溶接材はすべて母材で切削した。
(iii) 上屈曲半径が標示以上であることを示す。

第10図 母材及び溶接材の熱処理に伴う機械的性質の変化



第11図 溶接材の断面の硬度分布



註. W : 溶接のまゝ。
A : 焼純 (700°15 分空冷)
B : β 処理 (950°×15分500°C迄徐冷 (200°C/hr.) その後空冷)

写真 6 溶接材断面の組織. [\times 約3.5]

一般に、溶接部は高温状態に曝されているので溶着部は僅かながら酸素、窒素、水素を吸収しているから、引張強さは、母材より幾分高目の値を示し、伸び率は低下している。

溶接後の完全焼純材は、溶接材に比較して僅か伸び率は向上しているが、実際の工事に於いては、大きい物体を爐に入れることも困難であり、又、チタニウムを焼純温度に加熱すれば、スケールが付き、その除去が容易でないから、溶接施工に於いては、特に行う必要はない。構造上応力

が集中していると思われる部分の接合に於いては、400°C位迄ガス・トーチで加熱して歪取り焼純を行ふ程度でよい。

合金の β 処理は、第10図に示す様に伸び率、屈曲値より考えれば韌性を低下させるだけであるから有効な処理ではない。

溶接部分の組織は、写真7に示す如く溶着部より熱影響部にかけて、結晶粒が粗大化しており、熱処理によつても変化しない。

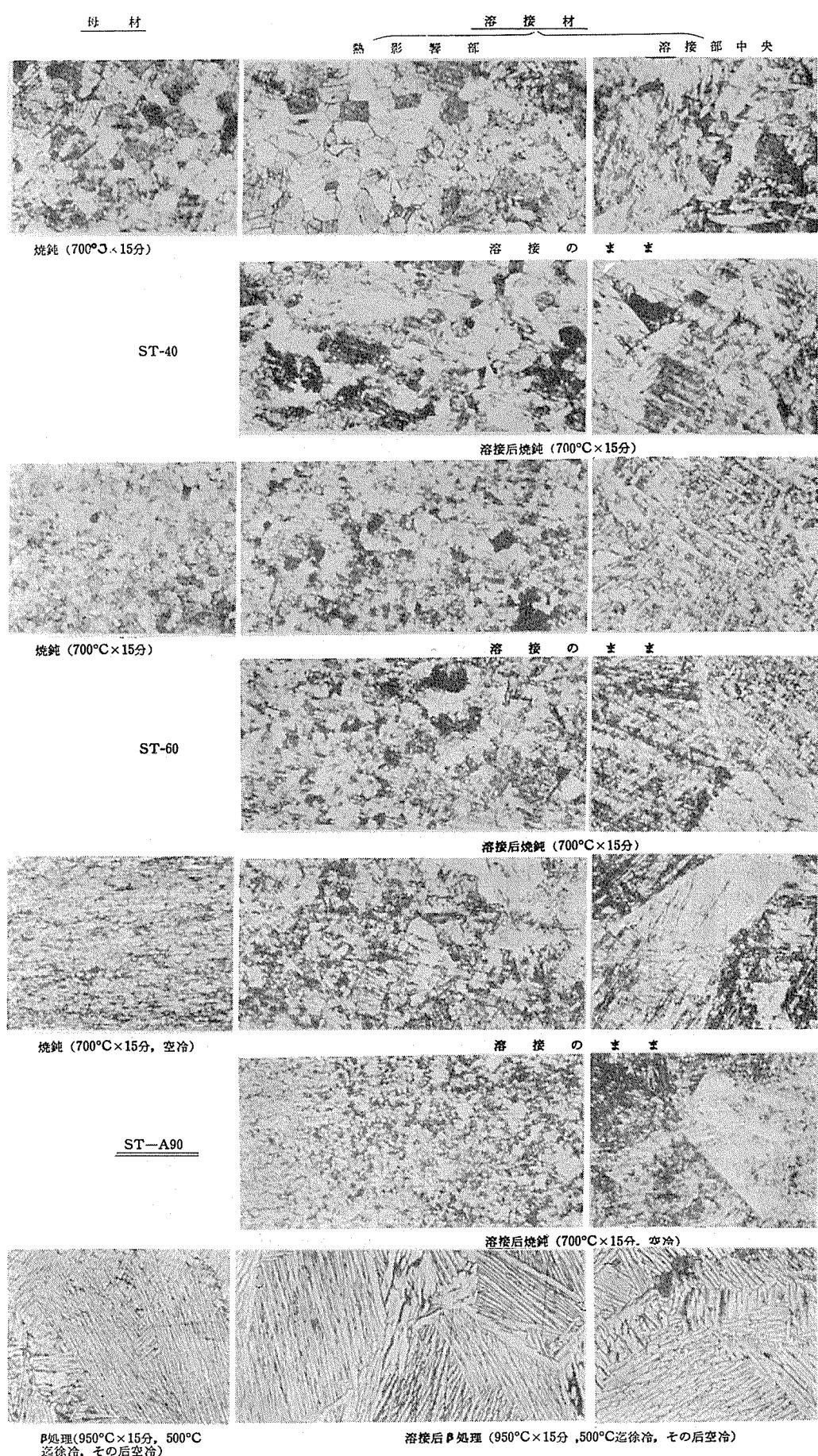
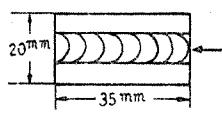


写真7 母材及び溶接材の顕微鏡組織〔何れも断面, ×100〕

第5表 溶接材の耐食試験

項目	条件
板	ST-60 焼鉄洗浄板, 1mm × 20mm × 35mm
試	1mm ST-60 焼鉄洗浄板を突合せアルゴン・アーク溶接 (Filler使用せず) したもの。
溶接板	
溶接管	外径31mm、内厚1.6mmのST-60溶接管を長さ10mmに切断したもの。
腐食液の量	100cc
腐食液の温度	常温、液の容器を流水中に置き23~27°Cに保持した。
浸漬期間	14日(2週間)

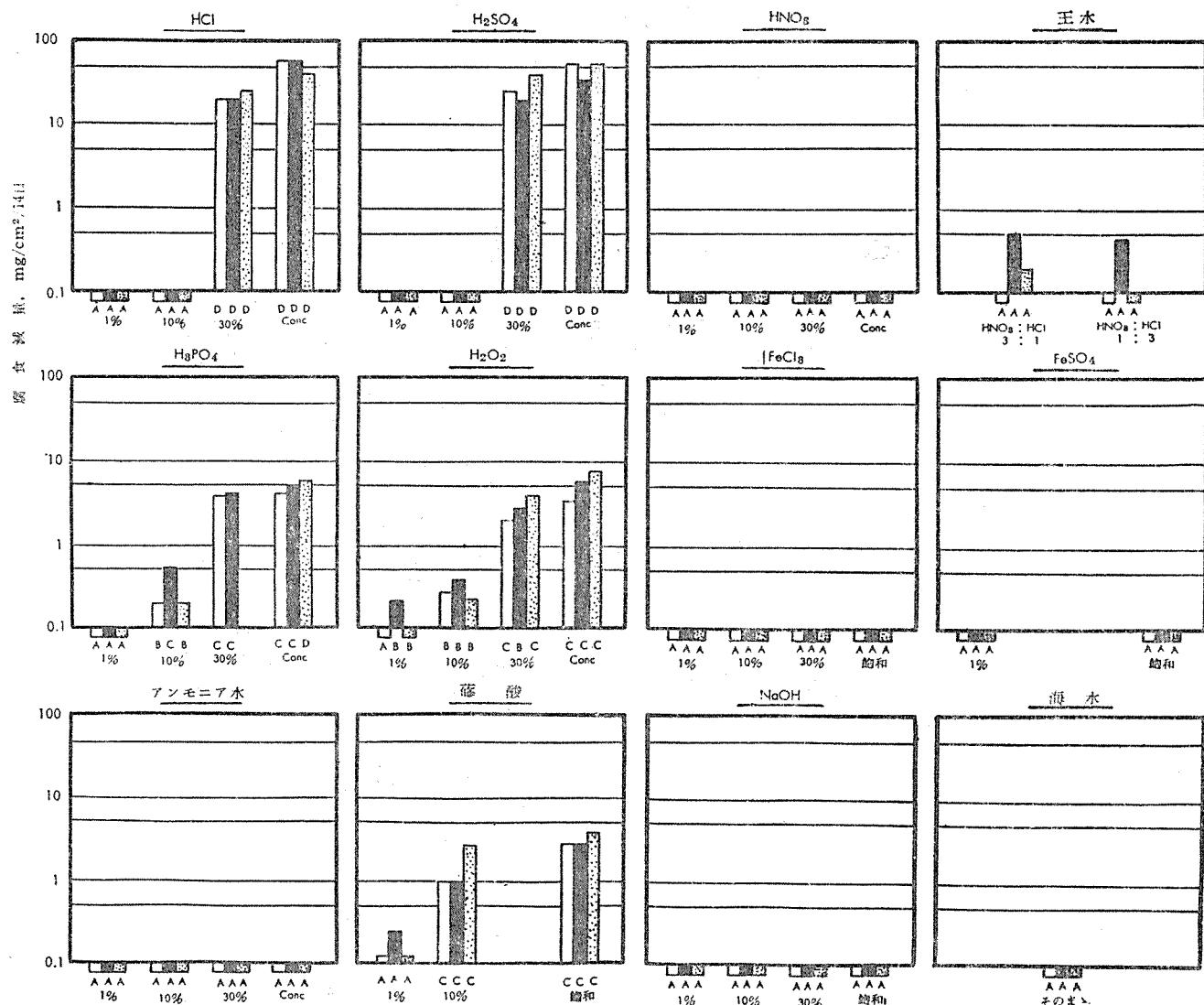
4・2 溶接材の耐食性

一般にチタニウムの溶接部の耐食性は、母材のそれと殆ど変わらない。第5表及び第12図にST-60のチタニウム板とその溶接部及びST-60溶接管の耐食性試験を行つた結果を示した。

5. 溶接部の検査法

実際の施行に当つて、溶接物が欠陥のない健全な溶接性をもつてゐるかどうかを知るために、一般に溶接構造材に行われている各種の非破壊試験を行ふ必要がある。

しかし、鉄鋼などに適用されている各種の破壊試験をチタニウムの場合に実施することは、チタニウムが他の一般金属材料に比べて未だ高価であるから、これを行うことは



註、図の説明

(1) □ : 板

■ : 溶接板

□ : 溶接管

(2) 0.1の線より下に示したものは減量がそれ以下であることを示す。

(3) 各図の下に記したA.B.C.Dは浸漬後の試料の表面状況。

即ち、

A : 表面光輝殆んど変化せず、腐食のあと殆んど認められぬもの

B : 表面に稍々曇りを生じたもの

C : 表面が相当変色したもの

D : 著しく腐食された状態になったもの

(4) 標示濃度は重量%

第12図 溶接材の耐食試験結果

困難である。

現在、チタニウムの検査法として現場的に応用されている非破壊検査法は、外観検査、圧力検査、漏洩試験、滲透試験、X線透過検査、超音波探傷検査等であるが、最も簡単で相当確かに溶接部の性質が判る方法は、溶接部の変色の程度によって判定することである。

即ち(1)溶接部が、純銀の様な色を呈している場合、その溶接部は十分な韌性を有している。(2)光沢のある麦色から薄青の変色をしている場合は約400°C位まで、溶接部が十分アルゴン・ガスで覆われ冷やされた結果を示し、一般に良好な韌性を有している。(3)暗青色や灰色或は、光沢のない白味がかったスケールが溶接部に附着する様な溶接部は韌性が幾分劣化している。(4)アルゴン・ガスの被覆が非常に不十分で、黄色い粉が溶接部に附着している様な場合、溶接部は脆化しておりその溶接は不安全である。

6. 結 び

以上チタニウムのアルゴン・アーク溶接法について大要を記した。

チタニウムは新しい金属であり、一般に広く普及していないから、その溶接、加工が難しいと云う印象を与えていられる面もあるが、その性質を十分知って、上述の様な基本的方法を行えば、決して普通鋼や不鏽鋼の場合と変わらない様に、溶接加工が行えることがお判りになったことと思う次第である。

本文が今后各方面に広くチタニウムが実用されるための一助となれば幸いである。

R-4

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 1, No. 2, APR., 1960

キュウプロ・ニツケルの常温並びに高温に
おける機械的性質について

深井誠吉 竹内勝治

住友軽金属工業株式会社研究部

技術資料

キュウプロ・ニッケルの常温並びに高温における機械的性質について

深井誠吉* 竹内勝治**

火力発電所その他における熱交換器、たとえば、タービン用ボイラーの給水加熱管の材質は10年前まではアルブラック合金またはアドミラリティ黄銅で十分であったが、近頃、しだいに高温高圧化するに従ってキュウプロ・ニッケル系の材質に移り、さらにニッケル-銅合金（商品名モネル）も使用されるようになった。したがって、これらの材料の高温強度を明確にする必要があり、すでに機会ある度に発表してきたが、茲にキュウプロ・ニッケルに関する資料を一括表示して参考に供する次第である。

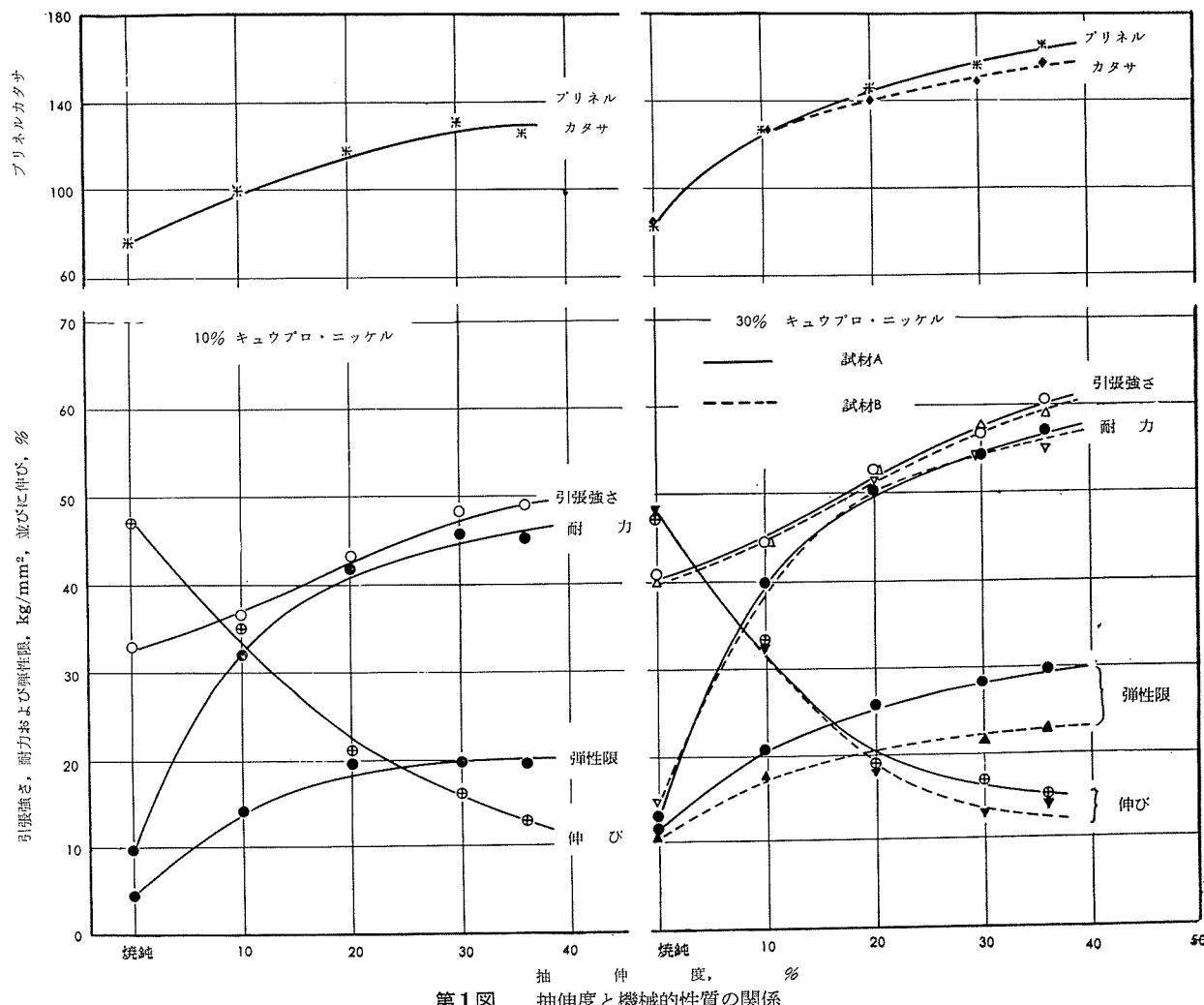
1. 抽伸加工と引張強さ、硬さおよび疲労強度の関係

第1表に示す10%および30%キュウプロ・ニッケル焼鈍棒の抽伸加工後の機械的性質を抽伸度との関係において第1図に示し、疲労曲線並びに疲労強度を第2図～第

5図に示す。（疲労試験は小野式疲労試験機による。とくに断わらない限り以下も同様である）。

第1表 化学成分および機械的性質

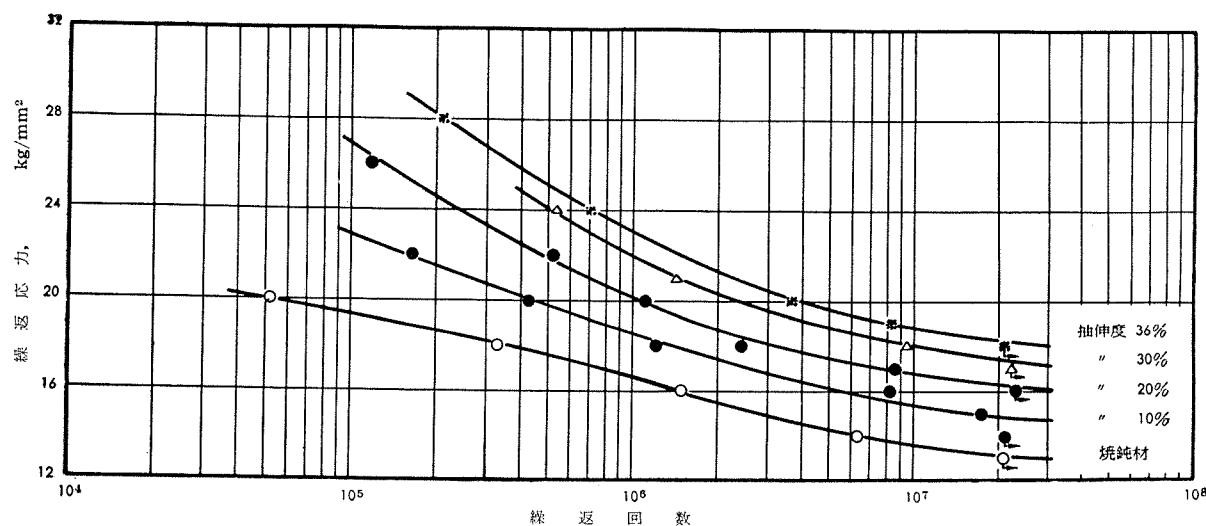
材質	化 学 成 分, %						焼 鈍 温 度, °C	試 材 の 尺 法, mmφ	機 械 的 性 質					結 晶 粒 度, mm		
	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu			弾性限, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ロックウェルカタサ	ブリネルカタサ(10/1000/30)		
10%キュウプロ・ニッケル	10.56	1.14	0.11	痕跡	—	残	—	20	4.3	9.7	32.8	47	F64	76	0.025～0.035	
30%キュウプロ・ニッケル	A	31.04	0.17	0.39	(跡)	0.03	残	—	20	11.8	13.1	40.6	47	F76	82	0.035～0.045
	B	30.84	0.54	0.45	〃	0.35	〃	650	〃	10.4	14.6	39.8	48	B39	83	—



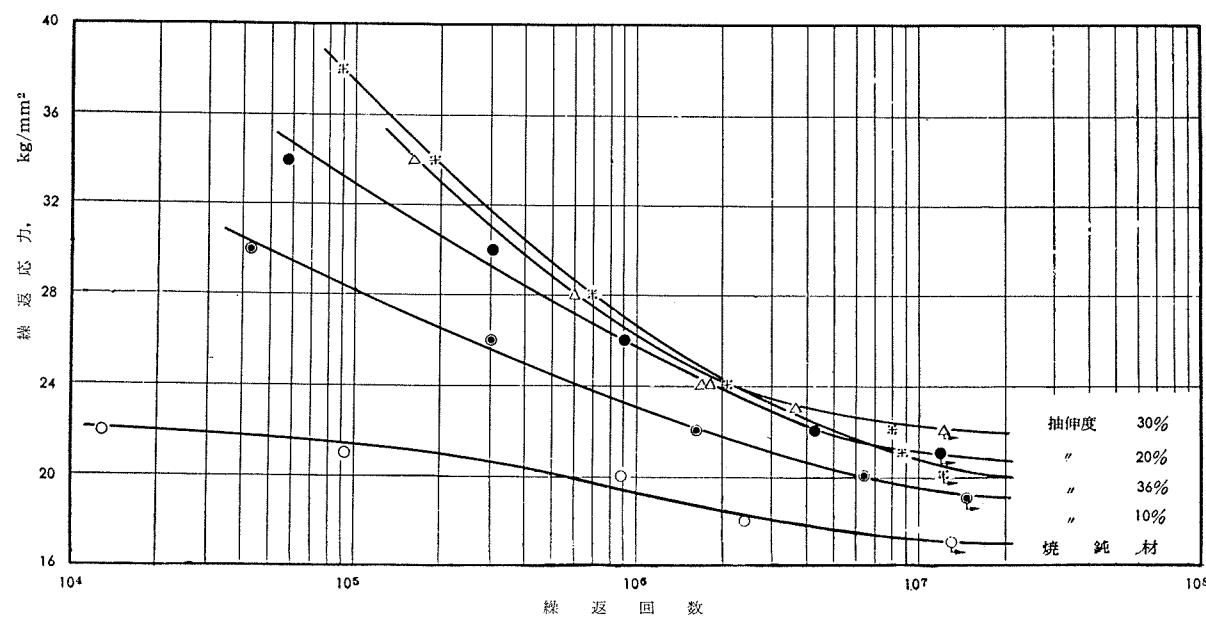
第1図 抽伸度と機械的性質の関係

*研究部 工学博士

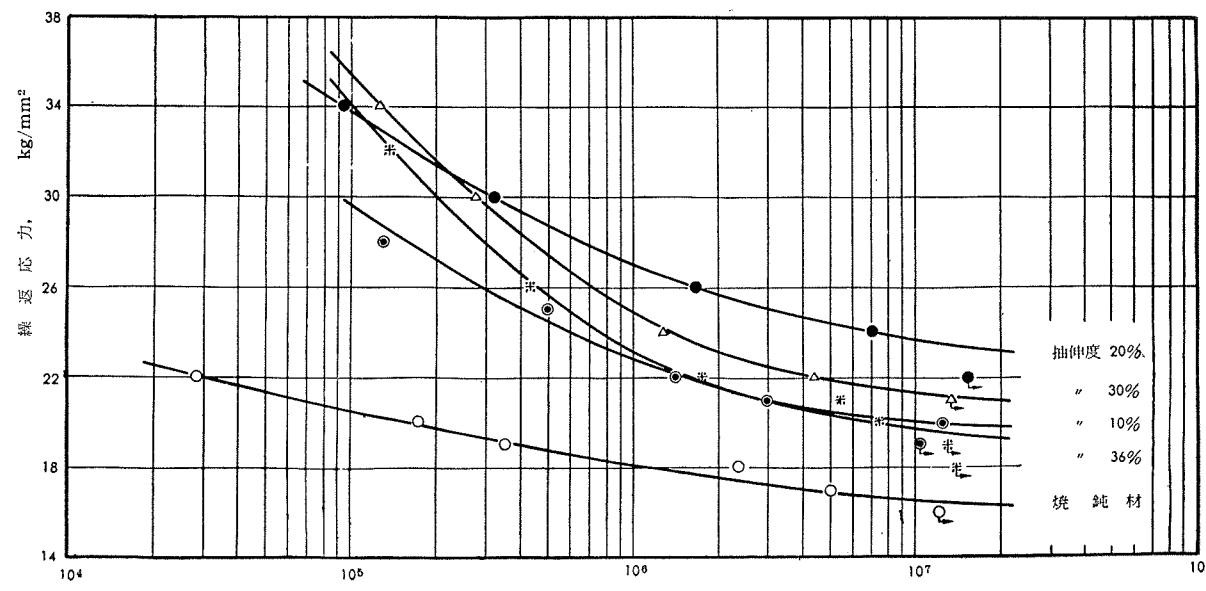
**研究部



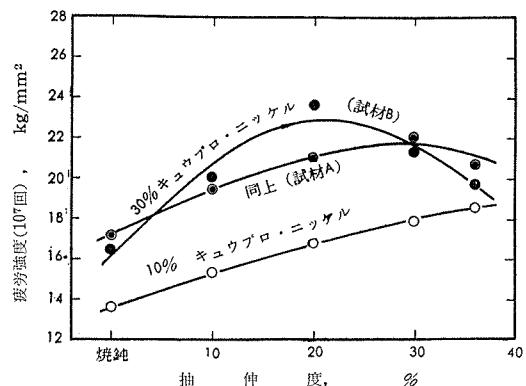
第2図 10%キュウプロ・ニッケルのS-N曲線



第3図 30%キュウプロ・ニッケル試材AのS-N曲線



第4図 30%キュウプロ・ニッケル試材BのS-N曲線



第5図 抽伸度と疲労強度の関係

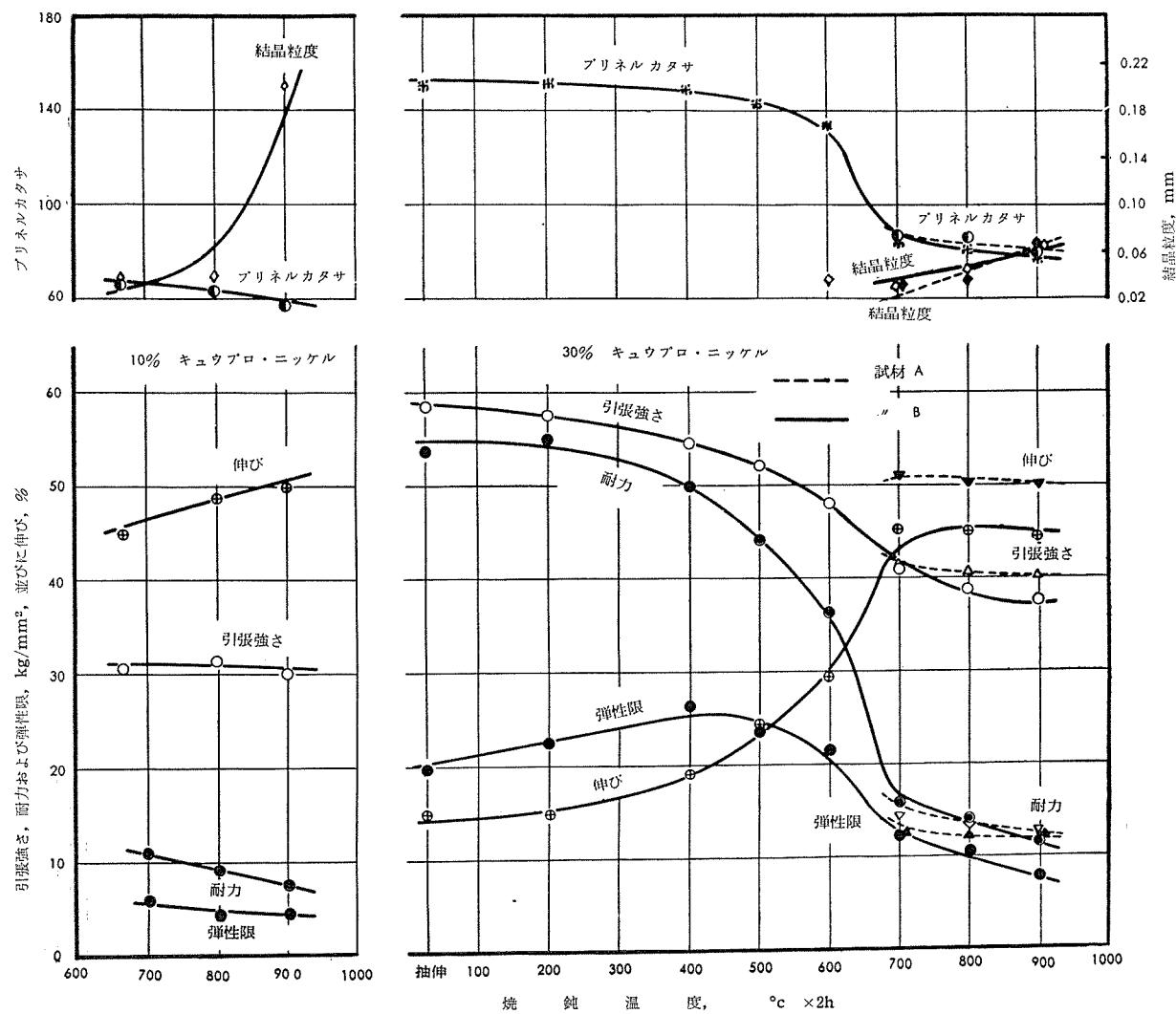
2. 焼鈍処理温度と引張強さ、硬さおよび疲労強度の関係

第2表に示す10%および30%キュウプロ・ニッケル抽伸度30%棒(16.7mm ϕ)を700~900°Cで2h焼鈍した(ただし、30%キュウプロ・ニッケル試材Bは200~900°C×2h)。

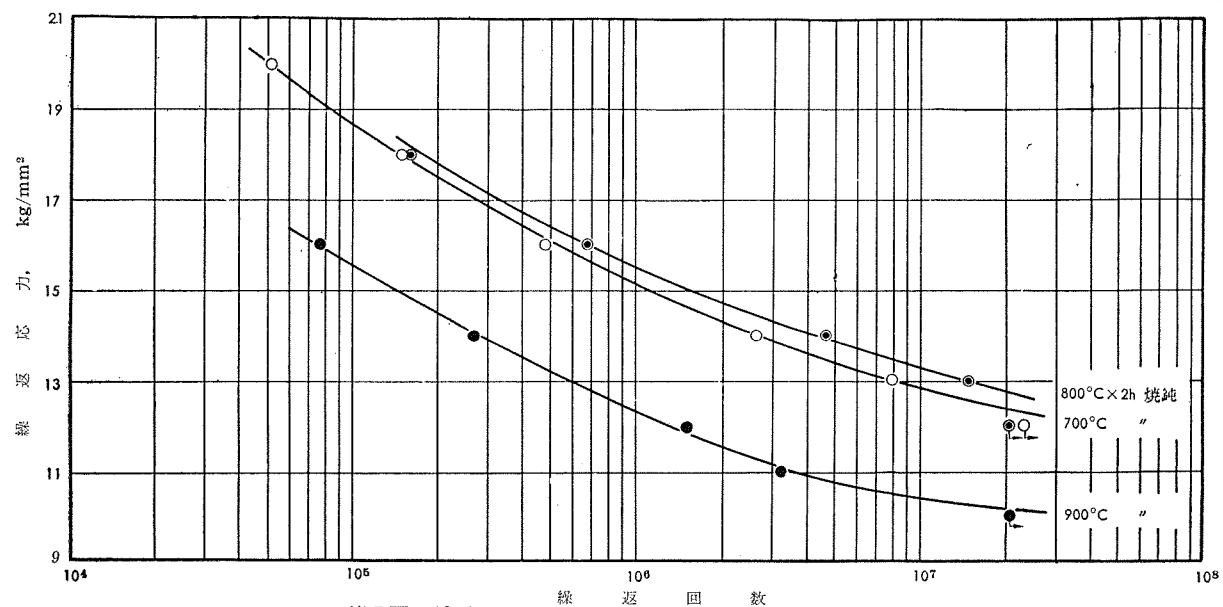
第6図は引張性質、硬さ、結晶粒度を焼鈍温度との関係において示し、疲労曲線並びに疲労強度を第7図~第10図に示す。

第2表 化学成分

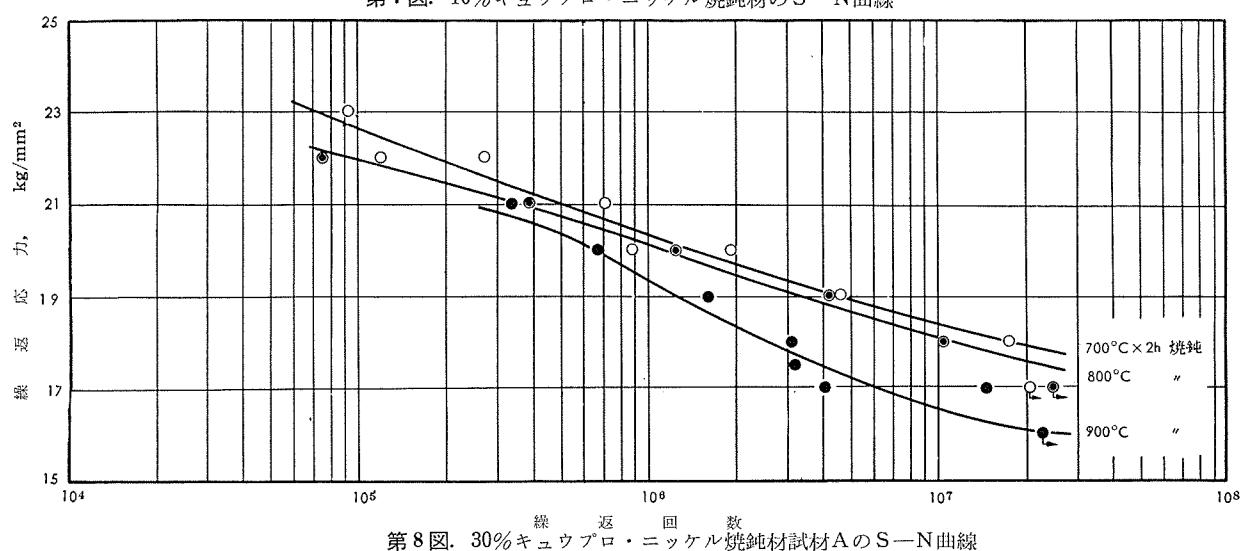
材 質	化 學 成 分 , %					
	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu
10%キュウプロ・ニッケル	10.17	1.20	0.20	痕跡	0.04	残
30%キュウプロ ニッケル	A	31.04	0.17	0.39	痕跡	0.03
	B	30.84	0.54	0.45	ク	0.35



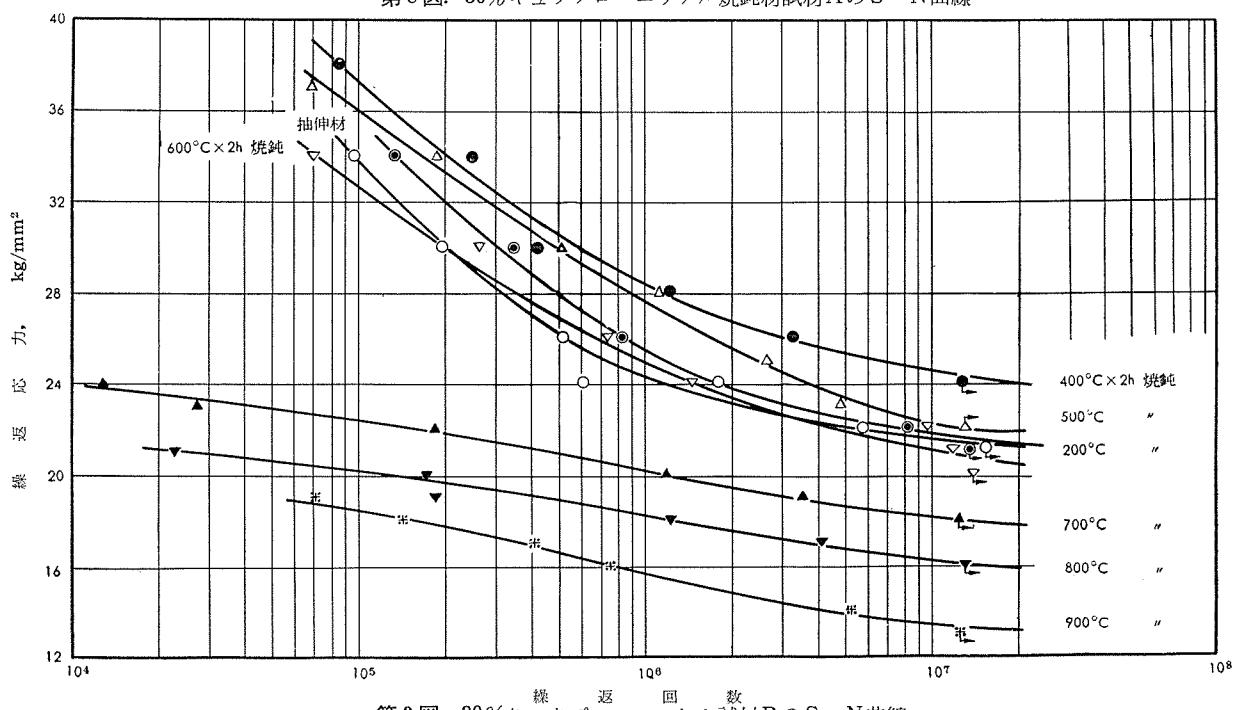
第6図 焼鈍温度と機械的性質および結晶粒度の関係



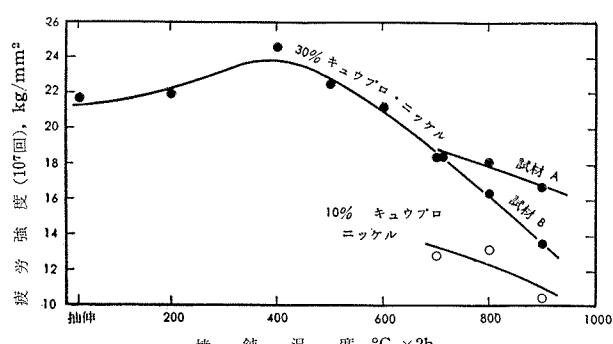
第7図 10%キュウプロ・ニッケル焼純材のS-N曲線



第8図 30%キュウプロ・ニッケル焼純材試材AのS-N曲線



第9図 30%キュウプロ・ニッケル試材BのS-N曲線



第10図. 焼鈍温度と疲労強度の関係

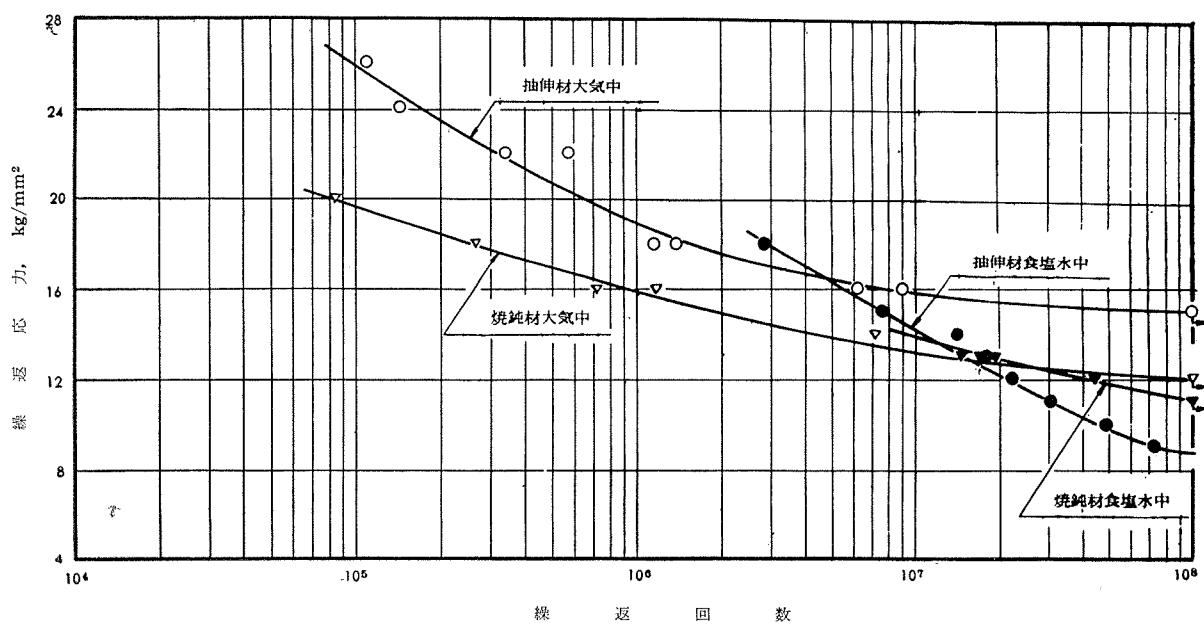
3. 3%食塩水に対する疲労強度

第3表に示す10%、20%および30%キュウプロ・ニッケル各焼鈍並びに抽伸棒(18~20mmφ)の大気中および3%食塩水中(流量300~350cc/mn)における疲労曲線を第11図~第13図に示し、繰り返数 10^8 の疲労強度並びに疲労強度の減少率は第14図に示す。

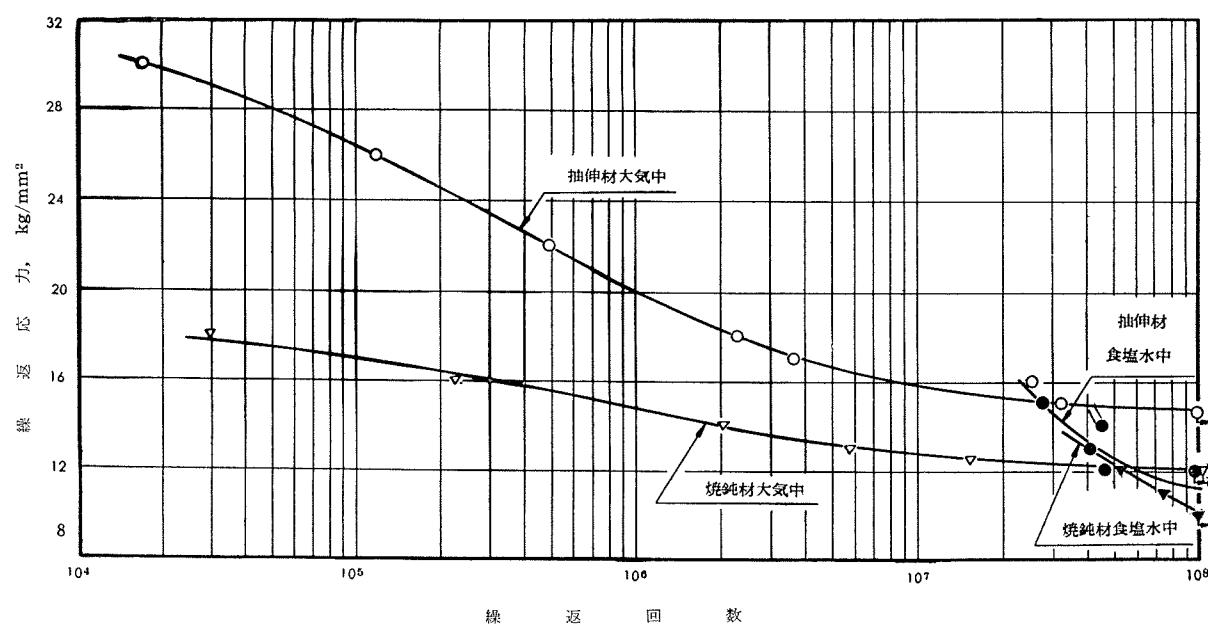
第3表. 化学成分および機械的性質

材 質	化 学 成 分 %						抽 伸 度, % または 焼 鈍 温 度, °c × 2h	彈 性 限, kg/mm²	耐 力, kg/mm²	引張強さ, kg/mm²	伸 び, %	ブリネル カタサ (10/1000/30)	結 晶 粒 度, mm	
	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu								
10%キュウプロ・ニッケル	10.93	1.12	0.04	痕跡	—	残	焼 鈍 650	6.6	14.0	31.5	46	73	0.04~0.045	
							抽 伸 度 30	—	44.0	48.7	16	130	0.039	
20%キュウプロ・ニッケル	20.18	0.01	痕跡	痕跡	—	残	焼 鈍 650	5.5	10.8	30.3	49	68	0.045	
							抽 伸 度 30	—	41.5	43.9	13	122	0.052	
	A	31.04	0.17	0.39	痕跡	0.03	残	焼 鈍 700	12.6	15.1	41.0	49	87	0.025
30%キュウプロ・ニッケル	B	30.84	0.54	0.45	〃	0.35	〃	(工場 焼鈍)	10.9	27.8	42.4	35	107	—
	C	30.29	0.12	0.12	〃	—	〃	抽 伸 度 25	—	44.9	48.9	21	144	0.056

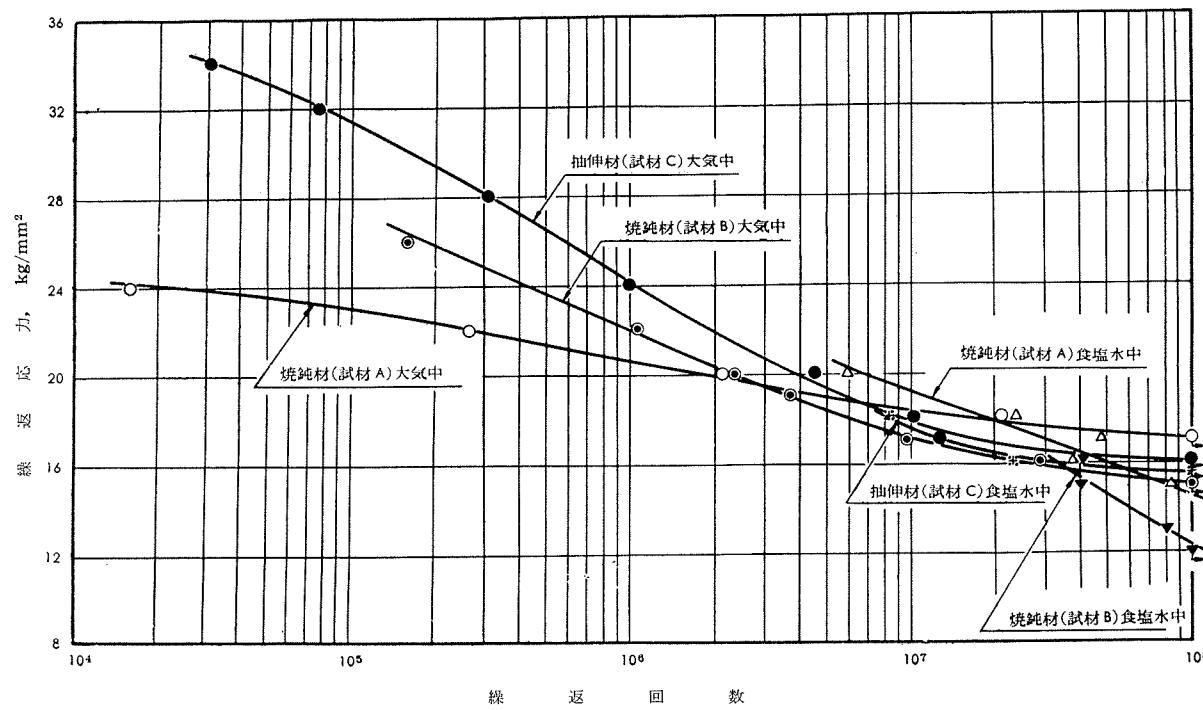
A) 抽伸材の結晶粒度は抽伸加工前の結晶粒度を示す。



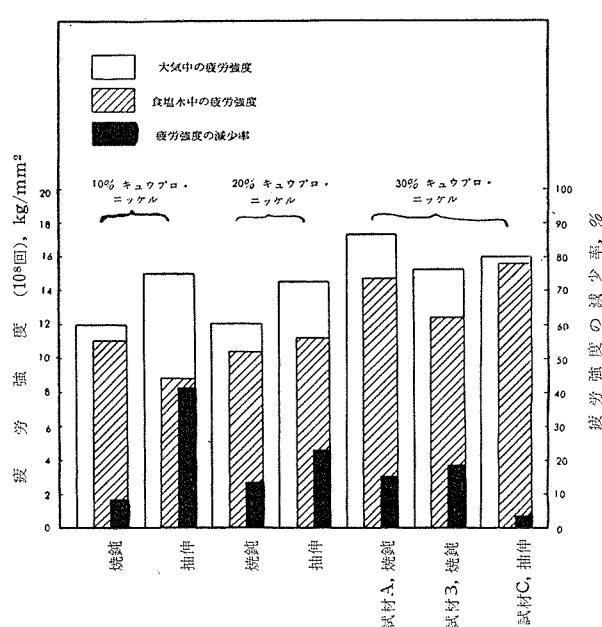
第11図. 10%キュウプロ・ニッケルのS-N曲線



第12図. 20%キュウプロ・ニッケルのS—N曲線



第13図. 30%キュウプロ・ニッケルのS—N曲線



第14図. 3%食塩水中における萬食疲労強度および疲労強度の減少率

4. 高温における管の引張強さ

第4表に示す10%、20%および30%キュウプロ・ニッケル管(外径19mm ϕ ×肉厚1.2mm)を常温及至500°Cに30mn保持したのち引張試験を行った結果は第15図～第17図に示す。

第4表. 化学成分および機械的性質

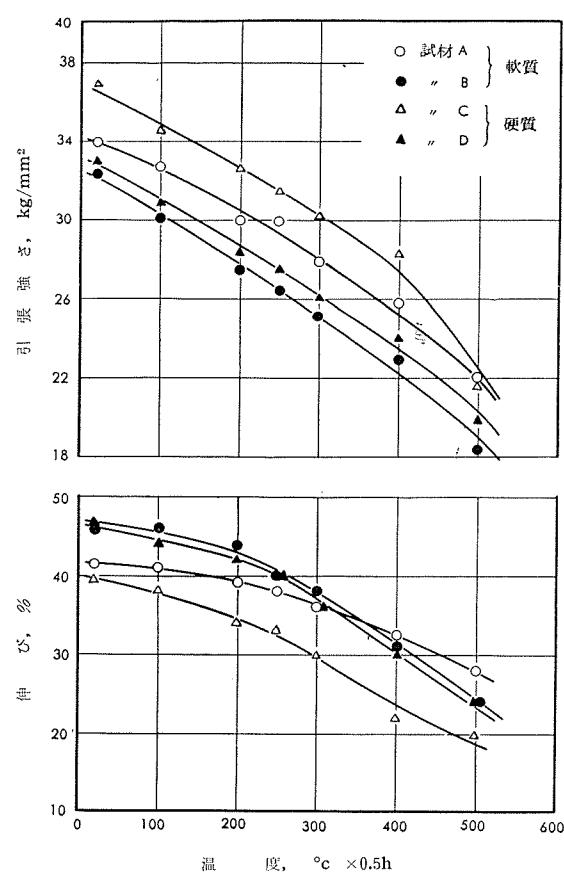
材 質	マーク	化 学 成 分, %						機 械 的 的 性 質				C) 結 晶 品 度, mm
		Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸 び, %	B) ロックウェル カタナ	
10%キュウプロ・ニッケル	軟質	(規格)	(9.0~11.0)	(0.5~2.0)	(<1.0)	(<0.05)	(<1.0)	(残)	(一)	(>28)	(>30)	(一)
		A	10.32	1.33	0.26	痕跡	0.50	残	15.8	34.9	42	F 78
		B	9.90	1.13	0.27	〃	0.66	〃	12.6	32.3	46	F 62
		C	10.19	1.63	0.30	痕跡	0.74	残	19.4	37.1	40	F 85
	硬質	D	9.93	1.12	0.27	〃	0.50	〃	15.0	33.1	47	F 73
		(規格)	(19.0~23.0)	(<1.0)	(<1.0)	(<0.05)	(<1.0)	(残)	(一)	(>32)	(>30)	(一)
		A	20.22	0.76	0.29	痕跡	0.51	残	16.3	33.3	45	F 80
		B	20.56	0.75	0.30	〃	0.32	〃	15.4	38.2	46	〃 0.015
20%キュウプロ・ニッケル	軟質	C	19.69	0.16	0.36	〃	0.33	〃	14.8	36.0	47	F 76
		D	19.37	0.21	0.34	〃	0.44	〃	14.4	35.3	48	〃 0.015 ~0.02
		(規格)	(29.0~33.0)	(0.4~1.0)	(<1.0)	(<0.05)	(<1.0)	(残)	(一)	(>36)	(>30)	(一)
		A	30.60	0.61	0.36	痕跡	0.29	残	17.5	41.8	45	F 87
	軟質	B	30.59	0.63	0.35	〃	0.30	〃	17.2	41.9	44	F 86
												<0.01 0.01

註 A) Light drawn材

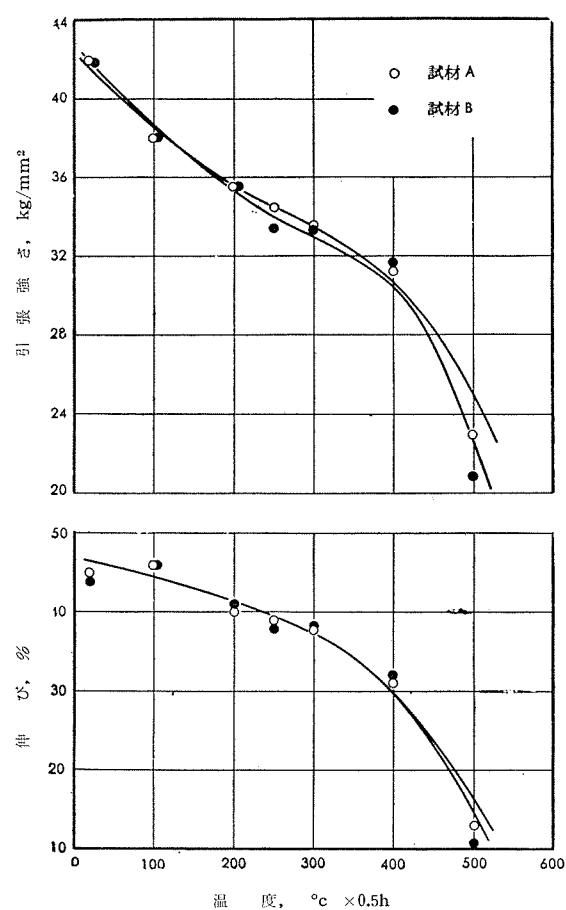
B) 管内面についての測定値

C) ASTM B-111 では 0.010~0.045 mm である。

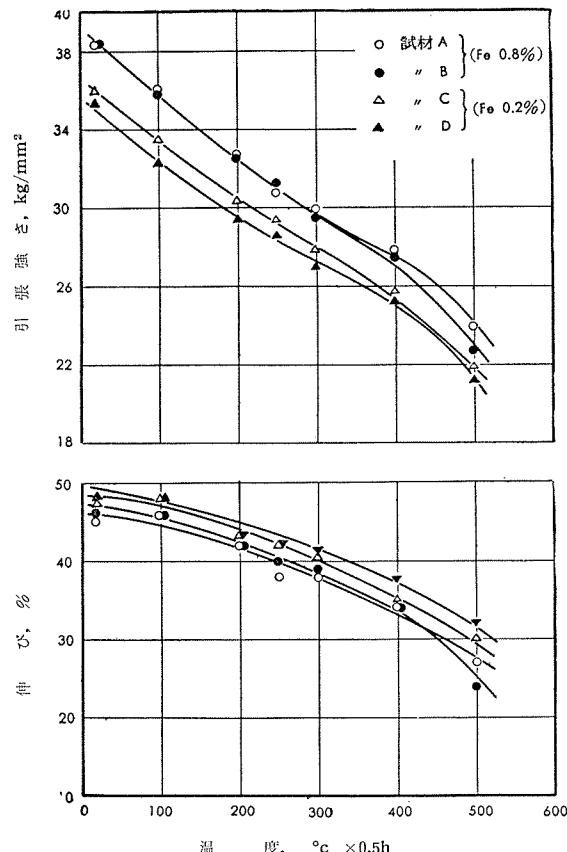
(規格) は JIS H3632 を示す。



第15図 10%キュウプロ・ニッケル管の高温における機械的性質



第17図 30%キュウプロ・ニッケル管の高温における機械的性質



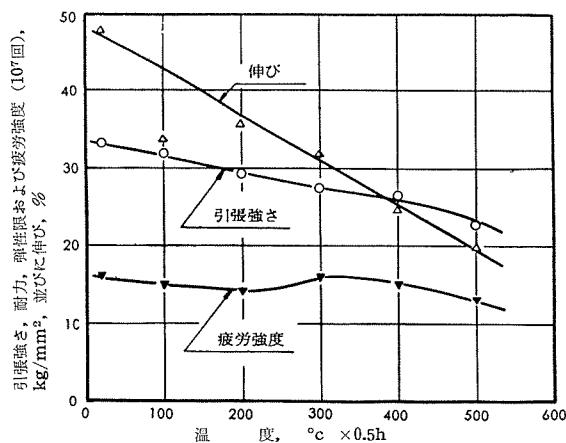
第16図 20%キュウプロ・ニッケル管の高温における機械的性質

5. 高温における棒の引張強さ

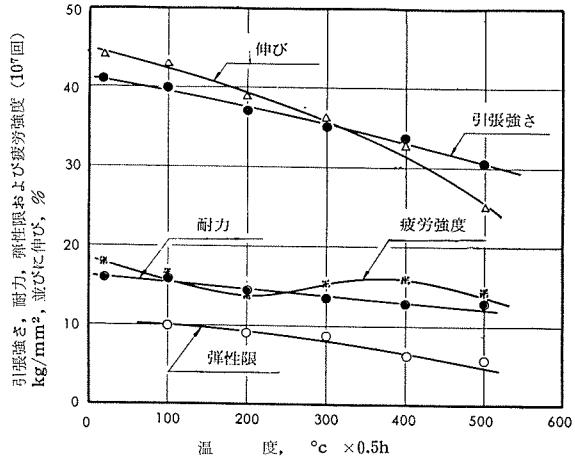
第5表に示す10%、20%および30%キュウプロ・ニッケル棒(16.7mmΦ)を常温及至500°Cに30mn保持したのち引張試験を行った結果は第18図～第21図に示す。また、第6表に示す10%キュウプロ・ニッケル棒をいろいろと熱処理条件を変えて同様な試験を行った結果を第22図に示す。

第5表. 化学成分および機械的性質

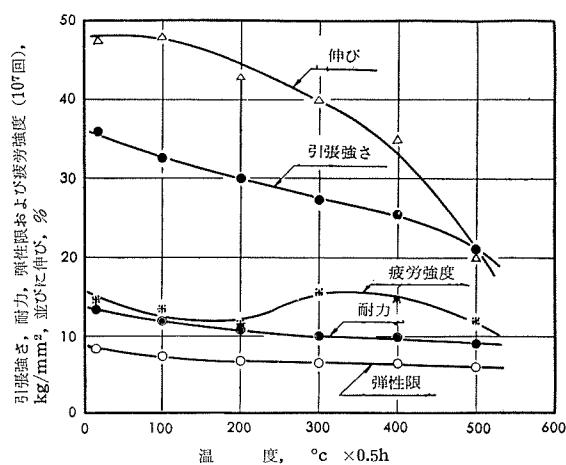
材 質	化 学 成 分, %					焼 鈍 温 度, $^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$	機 械 的 性 質				結 晶 粒 度, mm			
	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	彈性限, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %				
10%キュウプロ・ニッケル	10.80	1.01	0.24	痕跡	0.08	残	720	8.6	13.3	33.3	48	76	0.02 ~0.025	
20%キュウプロ・ニッケル	A	20.53	0.70	0.28	痕跡	0.72	残	750	8.4	13.3	36.1	48	75	0.05
	B	20.18	0.01	痕跡	〃	—	〃	4.2	9.3	29.2	44	61	0.045	
30%キュウプロ・ニッケル	30.21	0.58	0.59	痕跡	0.69	残	700	—	15.8	41.1	44	86	0.03	



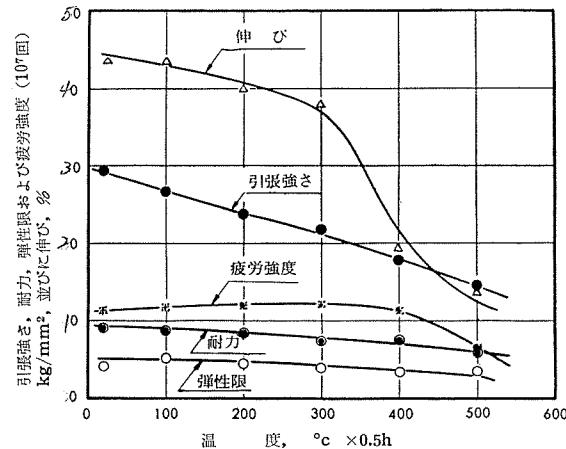
第18図. 10%キュウプロ・ニッケル棒の高温における機械的性質



第21図. 30%キュウプロ・ニッケル棒の高温における機械的性質

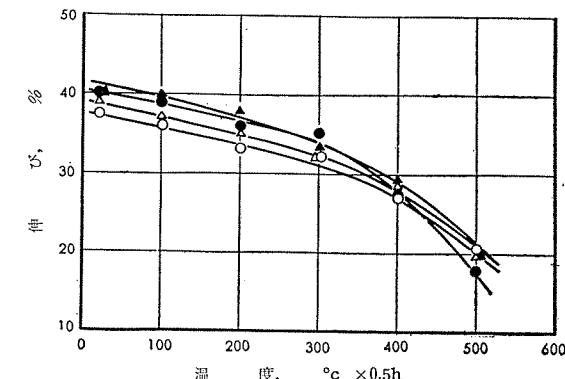
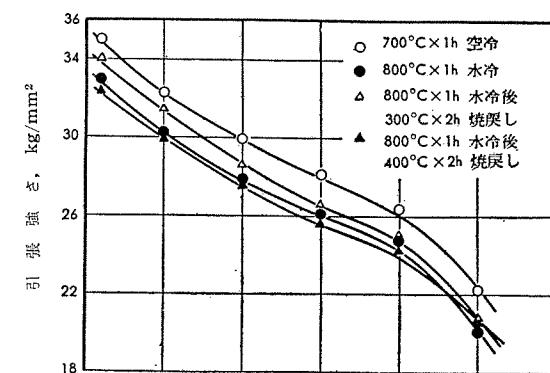


第19図. 20%キュウプロ・ニッケル棒試材Aの高温における機械的性質



第20図. 20%キュウプロ・ニッケル棒試材Bの高温における機械的性質

材 質	化 学 成 分, %					
	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu
10%キュウプロ・ニッケル	10.13	1.20	0.25	痕跡	0.05	残



第22図. 10%キュウプロ・ニッケル棒の高温における機械的性質

6. 高温における疲労強度

前述した各材質（第5表参照）の高温における疲労曲線を第23図～第26図に示し、疲労強度並びに疲労強度の減少率を温度との関係において第27図～第28図に示す。なお、疲労試験は写真1に示す高温用小野式疲労試験機（繰返速度1,700rpm）を用いて試験した。

第7表は5および6項の実験結果の総括である。

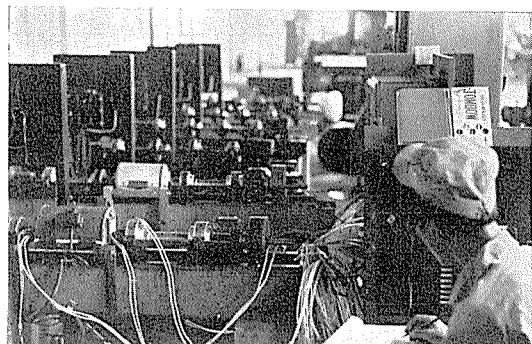


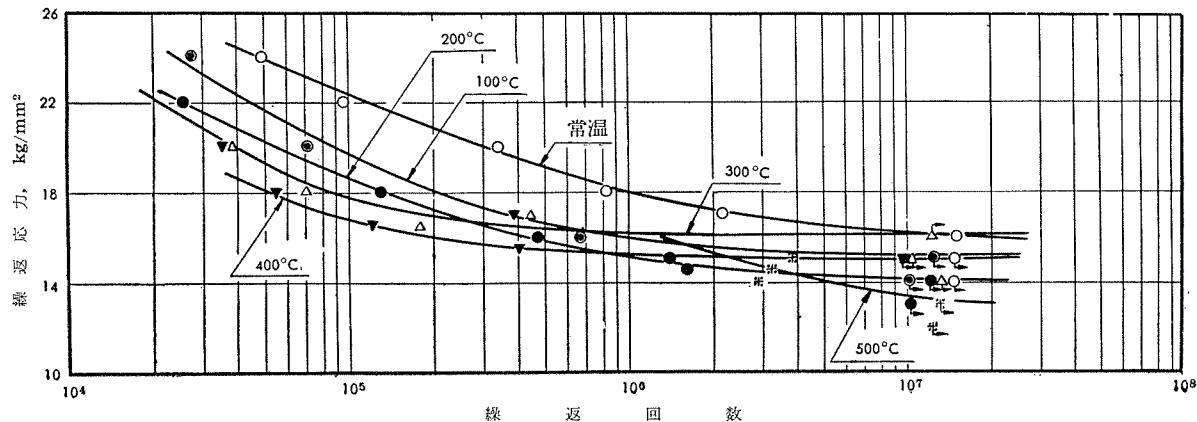
写真1. 高温用小野式疲労試験機

第7表 高温における引張性質、疲労強度および疲労強度の減少率

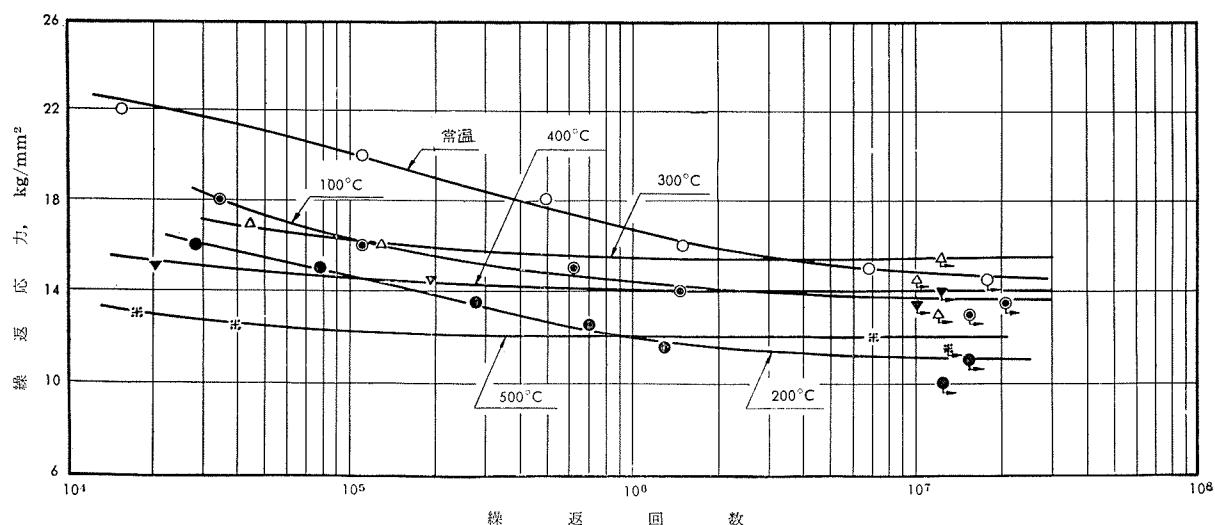
材 質	試験 温 度, °C	彈性限, kg/mm ²	耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸 び, %	疲 労 強 度, kg/mm ²			疲 労 強 度 の 減 少 率, %		
						10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
10%キュウプロ・ニッケル	常温	8.6	13.3	33.3	48	22.4	17.9	16.1	0	0	0
	100	—	—	32.0	34	19.6	15.8	15.1	12.5	11.7	6.2
	200	—	—	29.3	36	18.5	15.0	14.1	17.4	16.2	12.4
	300	—	—	27.5	32	17.7	16.2	16.0	20.9	9.5	0.6
	400	—	—	26.3	25	16.8	15.2	15.0	25.0	15.1	6.8
	500	—	—	22.8	20	—	—	13.3	—	—	17.4
20%キュウプロ・ニッケル (試材A)	常温	8.4	13.3	36.1	48	20.3	16.7	14.8	0	0	0
	100	7.4	11.8	32.8	〃	16.3	14.4	13.7	19.7	13.8	7.4
	200	6.8	10.7	29.9	43	14.5	11.9	11.1	28.6	28.7	25.0
	300	6.5	10.0	27.2	40	16.2	15.5	15.5	20.2	7.2	—4.8
	400	6.7	9.7	25.4	35	14.6	14.1	14.0	28.1	15.5	5.4
	500	6.1	9.1	20.9	20	12.2	12.0	11.9	39.9	28.1	19.6
20%キュウプロ・ニッケル (試材B)	常温	4.2	9.3	29.2	44	16.2	13.5	11.2	0	0	0
	100	5.2	8.8	26.4	〃	14.8	13.0	12.1	8.6	3.7	-8.0
	200	4.5	8.4	23.8	40	14.3	12.2	11.5	11.7	9.7	-2.6
	300	4.0	7.5	21.8	38	13.9	12.7	12.2	14.2	5.9	-8.8
	400	3.6	6.8	17.8	20	13.0	12.0	11.5	19.7	11.1	-2.6
	500	3.7	6.1	14.5	14	9.2	7.2	5.5	43.2	46.7	50.9
30%キュウプロ・ニッケル	常温	—	15.8	41.1	44	23.2	19.4	18.1	0	0	0
	100	10.0	15.7	39.9	43	21.2	18.5	16.3	8.6	4.6	9.9
	200	9.1	14.1	37.1	39	18.9	15.8	14.1	18.5	18.6	22.1
	300	8.8	13.4	34.9	36	21.5	15.6	15.5	7.3	19.6	14.3
	400	6.4	12.9	33.3	33	17.3	16.5	16.1	25.4	14.9	11.0
	500	5.7	〃	30.4	25	16.0	15.0	14.4	31.0	22.7	20.4

* 疲労強度の減少率=常温の疲労強度-高温の疲労強度/常温の疲労強度×100

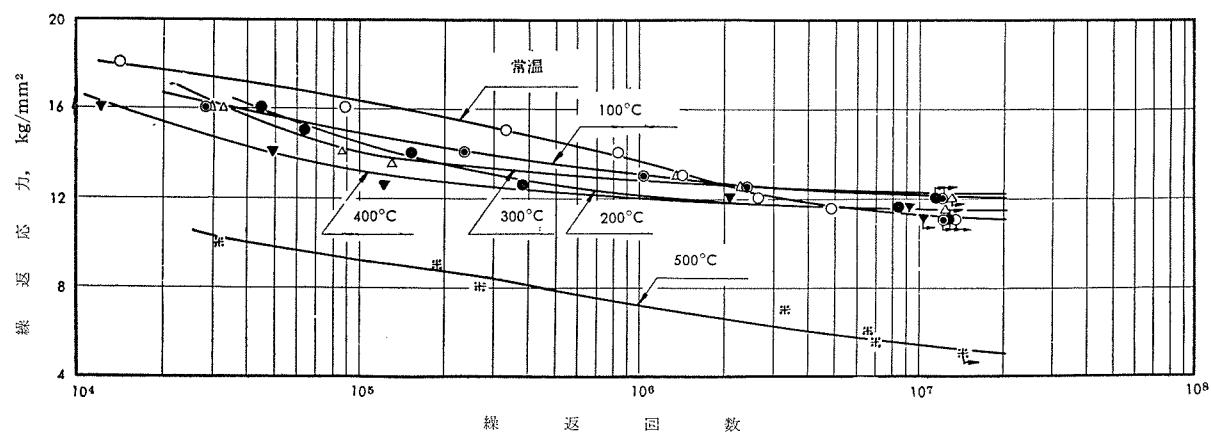
* 弾性限は参考値



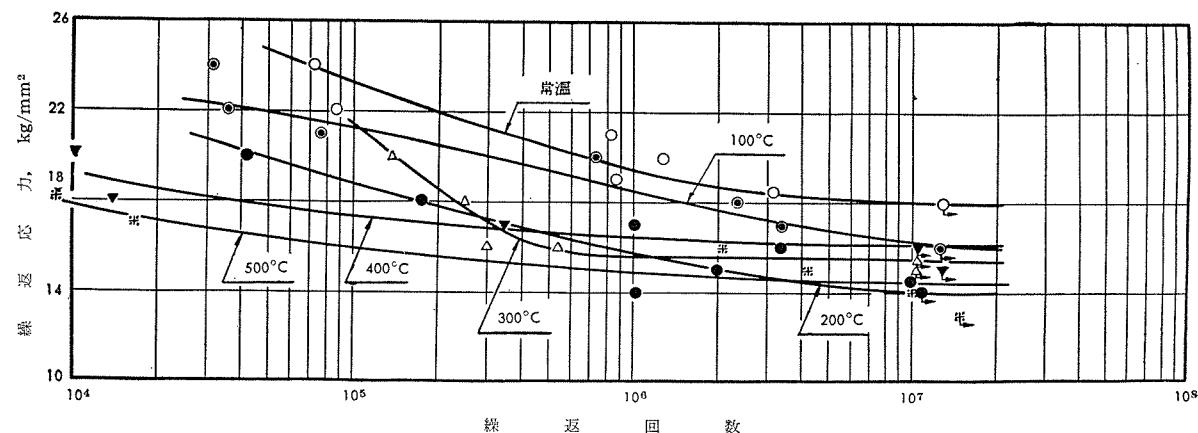
第23図. 10%キュウプロ・ニッケルのS-N曲線



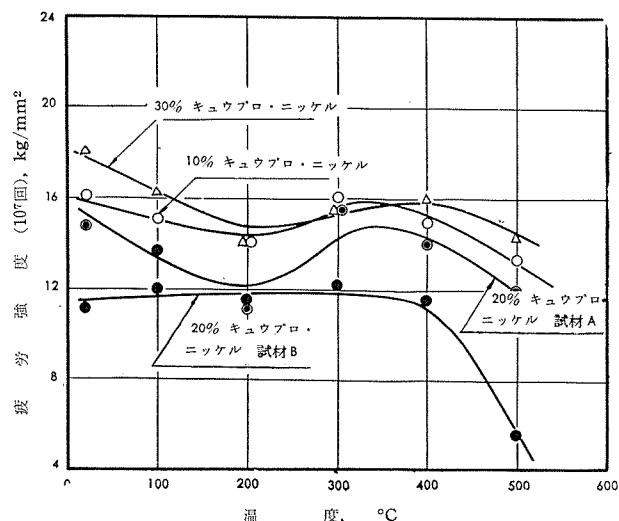
第24図. 20%キュウプロ・ニッケル試材AのS-N曲線



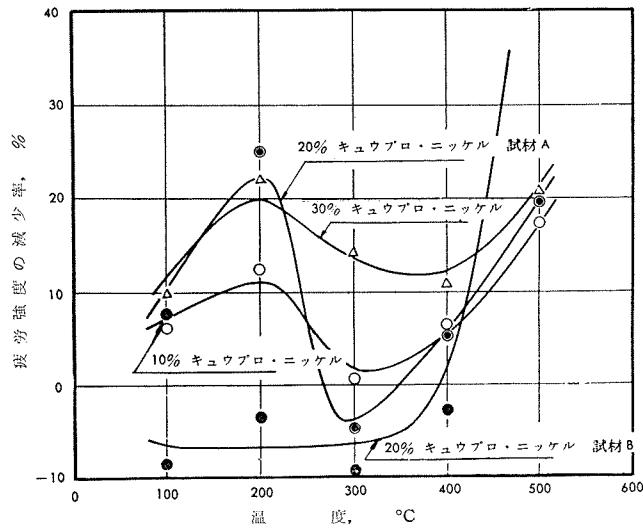
第25図. 20%キュウプロ・ニッケル試材BのS-N曲線



第26図. 30%キュウプロ・ニッケルのS-N曲線



第27図 高温疲労強度と温度の関係



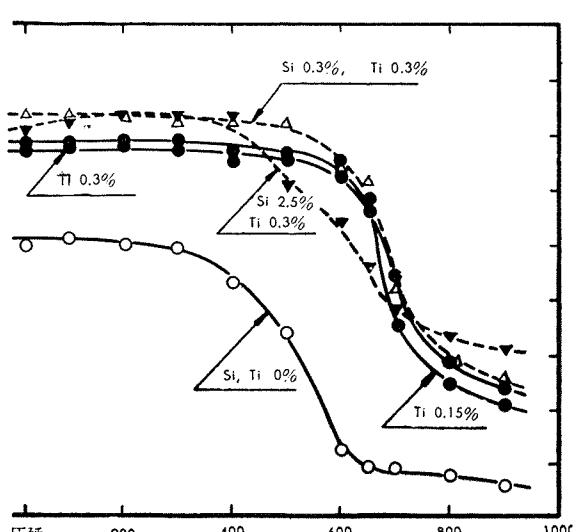
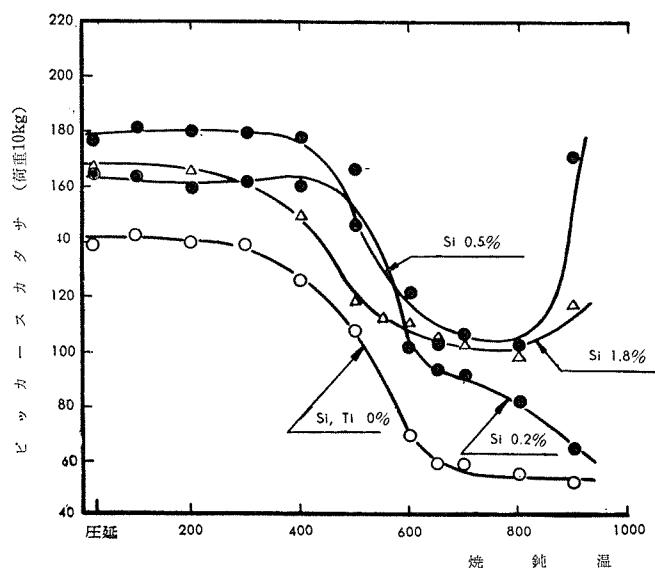
第28図 疲労強度の減少率と温度の関係

7. ケイ素およびチタニウム添加の影響

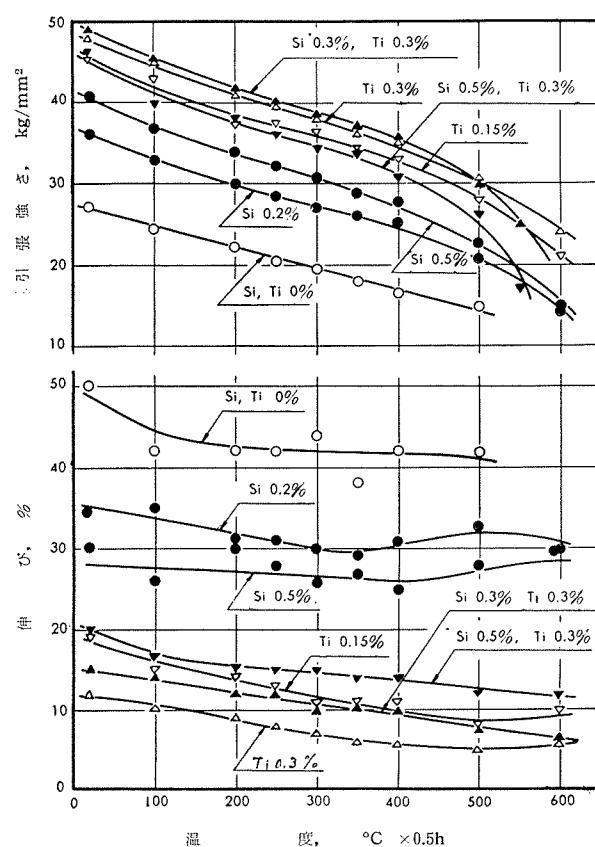
10%キュウプロ・ニッケルの機械的性質を向上させるには小量のケイ素またはチタニウムを添加すると極めて効果がある。第8表は化学成分を示し、第29図に軟化曲線を、第30図は700°C焼鈍板(厚さ1mm板)を常温及至600°Cに30mn保持したのち引張試験を行った結果を示す。また、第9表に示す試材(厚さ3mm板)のS-N曲線を第31図～第32図に示し、その結果は第10表に示す(疲労試験はシンク型振動疲労試験機による)。

第8表 化学成分

添 加 量	化 学 成 分 , %						
	Ni	Si	Ti	Fe	Mn	Pb	Cu
Si, Ti, 0%	10.50	痕跡	—	0.03	痕跡	痕跡	残
Si, 0.2%	9.71	0.21	—	0.22	0.65	〃	〃
Si, 0.5%	10.09	0.51	—	0.05	0.66	〃	〃
Si, 1.8%	10.46	1.76	—	0.09	0.22	〃	〃
Ti, 0.15%	10.14	0.01	0.15	0.13	0.50	〃	〃
Ti, 0.5%	9.81	0.03	0.30	0.05	0.52	〃	〃
Si 0.3%, Ti 0.3%	10.32	0.28	0.25	0.07	0.49	〃	〃
Si 0.5%, Ti 0.3%	10.00	0.54	0.27	0.19	0.60	〃	〃



第29図 10%キュウプロ・ニッケルにケイ素並びにチタニウム添加の影響



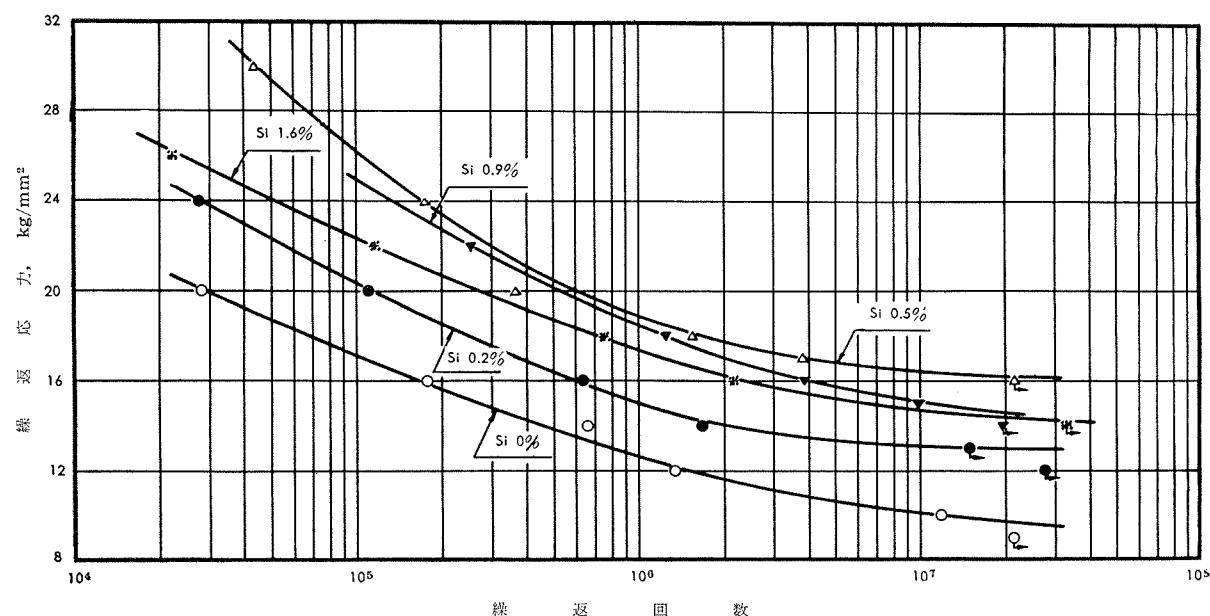
第30図 10% キュウプロ・ニッケルにケイ素またはチタニウムを添加した試材の高温における機械的性質

第9表 化学成分および機械的性質

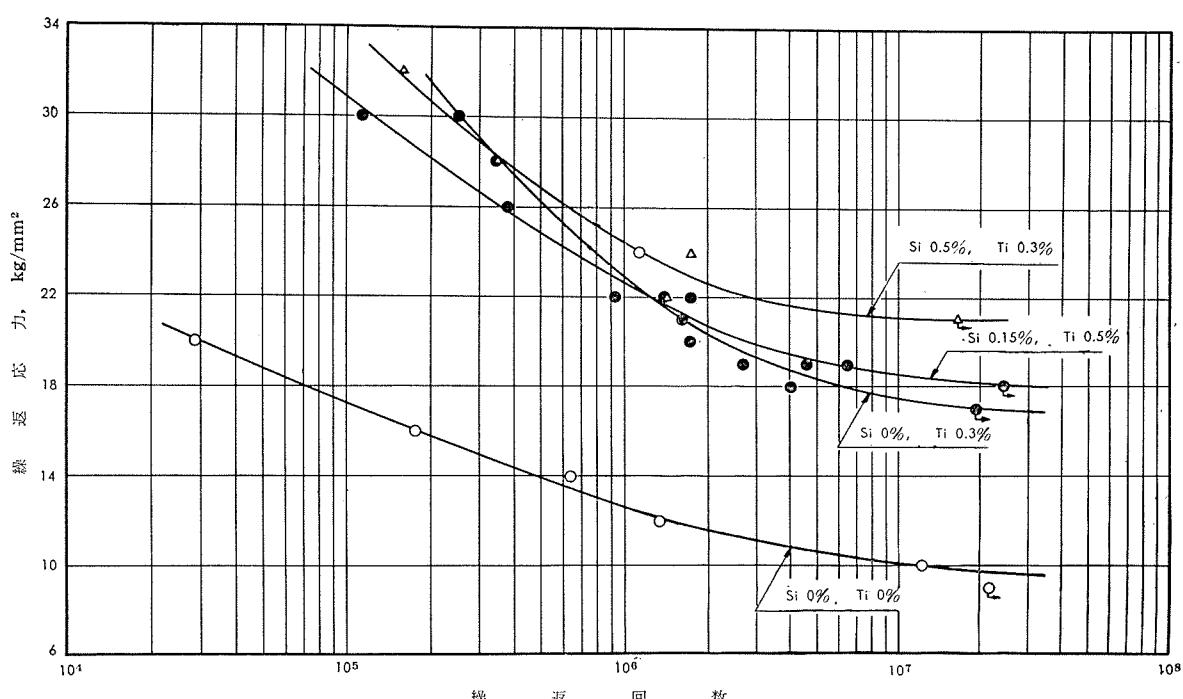
添加量	化 学 成 分, %							焼鍊温度, °C × 1h	機 械 的 性 質		
	Ni	Si	Ti	Fe	Mn	Pb	Cu		耐力 kg/mm²	引張強さ kg/mm²	伸び %
Si, Ti, 0%	10.00	痕跡	—	0.16	0.48	痕跡	残	670	7.8	27.5	48
Si, 0.2%	9.49	0.23	—	0.22	0.66	〃	〃	〃	16.1	36.2	39
Si, 0.5%	10.07	0.50	—	0.15	0.67	〃	〃	〃	28.0	46.2	23
Si, 0.9%	10.55	0.93	—	0.02	—	〃	〃	〃	23.5	44.5	25
Si, 1.6%	10.62	1.56	—	0.04	—	〃	〃	〃	22.5	41.0	29
Ti, 0.3%	10.06	0.03	0.30	0.04	0.61	〃	〃	38.7	49.7	17	
Si 0.15%, Ti 0.5%	10.14	0.13	0.45	0.08	0.57	〃	〃	〃	46.3	56.2	13
Si 0.5%, Ti 0.3%	10.12	0.54	0.22	0.20	0.57	〃	〃	〃	35.4	49.3	18

第10表 疲労強度および疲労強度の増加率

添 加 量	疲 労 強 度 , kg/mm²			疲 労 強 度 の 増 加 率 , %		
	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
Si, Ti, 0%	17.1	12.7	10.1	0	0	0
Si, 0.2%	20.4	15.0	13.2	19.3	18.1	30.7
Si, 0.5%	26.1	18.9	16.4	52.6	18.8	62.4
Si, 0.9%	24.8	18.5	15.0	45.0	45.7	48.6
Si, 1.6%	22.3	17.3	14.7	30.4	36.2	45.6
Ti, 0.3%	—	23.0	17.5	—	81.2	73.2
Si 0.15%, Ti 0.5%	30.9	22.7	18.7	80.8	78.7	85.2
Si 0.5%, Ti 0.3%	—	24.5	21.1	—	92.8	108.9



第31図. 10%キュウプロ・ニッケルにケイ素を添加した試材のS-N曲線



第32図. 10%キュウプロ・ニッケルにチタニウムおよびケイ素を添加した試材のS-N曲線

追実記の結

果述干実験結果の1部は下記の論文または資料に発表した。

- 1). 当社技術資料, 热交換器用銅合金管の材料強度に関する二、三の) 験 昭和32年12月)

- 2). 竹内勝治, キュウプロ・ニッケル系銅合金の耐疲労性について
材料試験, 7, 52, 39 (昭和33年1月)
- 3). 深井誠吉, 銅合金およびチタニウム合金の高温度における静的、
動的強さについて, 材料試験, 8, 66, 255 (昭和34年3月)

R-5

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 1, No. 2, APR., 1960

熱交換器用銅合金管材の腐食形態について（その2）

大津武通

住友軽金属工業株式会社研究部

熱交換器用銅合金管材の腐食形態について（その2）

大津武通*

3・9 管の振動による点食

本節以下に述べる腐食事故例は主として応力下の腐食現象であり、本節は腐食が主となった場合の例である。管が

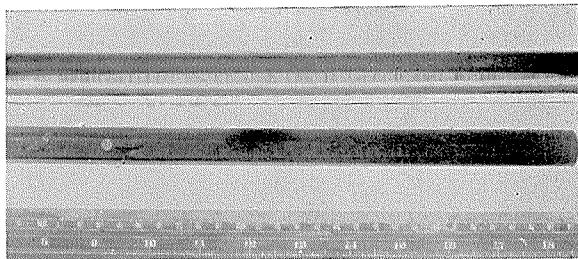


写真 30 管の振動の為に擦れあって薄くなつた復水器管の外観

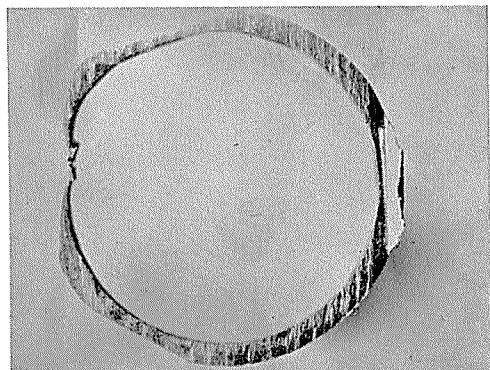


写真 31 写真 30 の管の断面

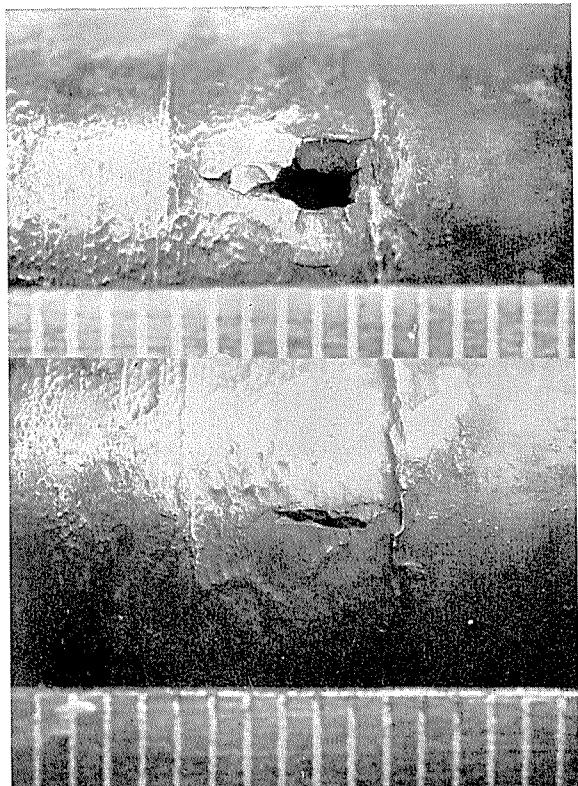


写真 32 管の振動により支持板に当つて破れた復水器管

外部振動源により直接振動を来たしたり、或いは共振現象により振動を来たすことは往々認められるが、激しい場合には写真30及び31に示す如く、管同志が擦れ合って紙の如く薄くなるとか、写真32に示す如く支持板にあたり管がつぶれるとか、いろいろの場合が認められている。

然し本節の腐食現象は振動により上例の如く管外面に擦

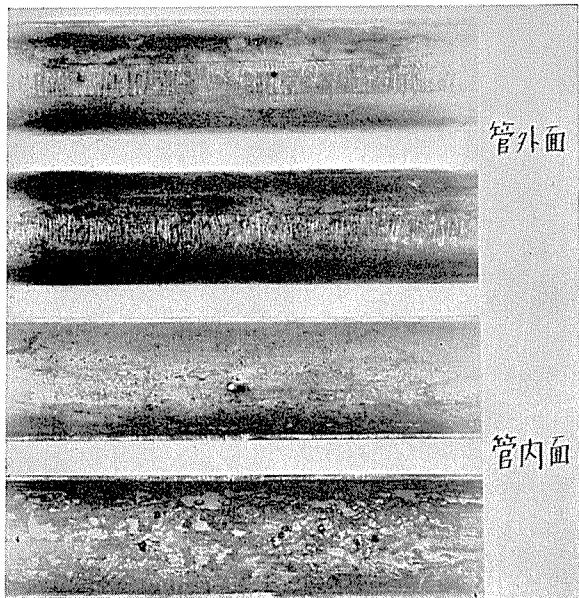


写真 33 管の振動により擦れ疵の生じた処の腐食孔及び管内面の点食

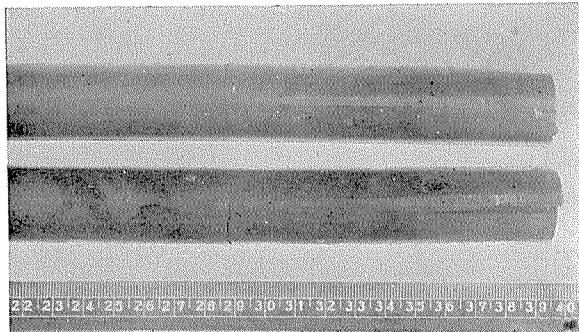


写真 34 管の振動による擦れ疵と腐食疲労割れ（管外面状況）

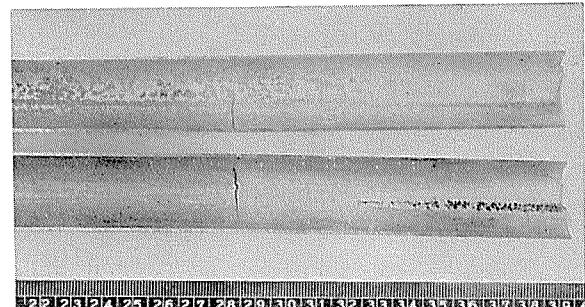


写真 35 写真34に示す管の管外面擦れ疵に対応した管内面に生じた点食と管の腐食疲労割れ（管内面状況）

*研究部

れ疵の生じた部分の内面にのみ点食が生ずる場合である。例えば写真33に示すもの、或いは写真34及び35に示すもの等がその典型例である。特に写真35の中央には次節に述べる疲労割れが認められるが、右側には管外面の摺れ疵に対応する部分のみに点食が認められる。これらの管は何れも火力発電所の復水器管に認められたものであり、使用開始後約1ヶ年以内に生じた。このような点食発生に対する説明は今のところなされていないが、管の振動接触の繰返しにより保護被膜がキャビテーションエロージョンと類似現象によって点状に破壊されて局部電池腐食をきたし点食となると考えられる。この種腐食は管の振動を防げば当然防止が出来ると考えられるが、腐食機構の解明は今后の研究課題と考える。

3・10 腐食疲労割れ

前節にもふれた如き管の振動等による繰返し応力と腐食とが作用して生ずる腐食疲労割れもかなり多く認められる事故である。写真36に示す如く管内面に管軸に直角に微細な割れが多数生じ、その内比較的大なるものが貫通する。

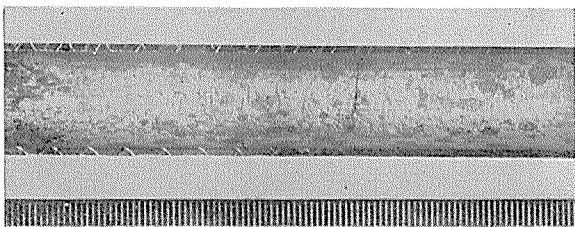


写真 36 管の振動により生じた腐食疲労割れ

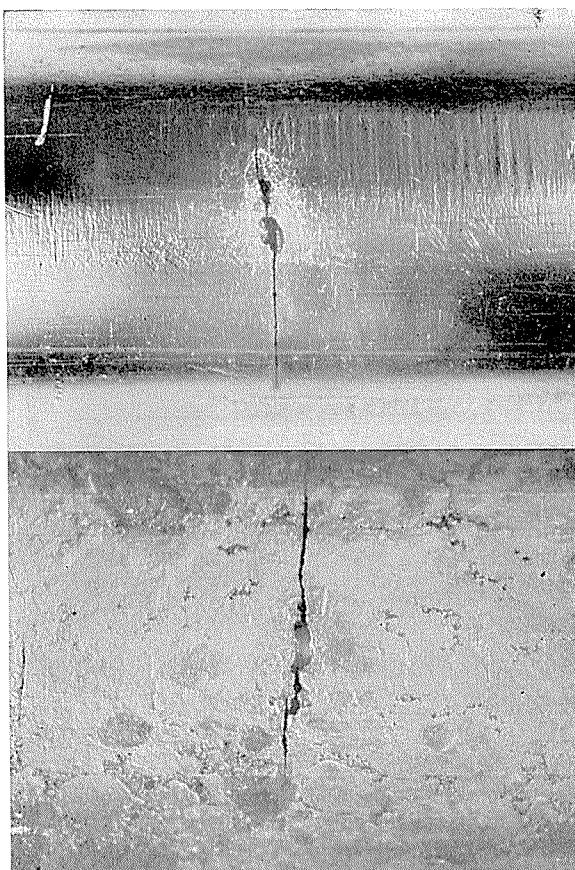


写真 37 腐食疲労割れを生じた管の内外面の状況

この場合に写真37、或いは写真34及び35に示すものの如く管の振動により管同志が摺れ合った事が摺れ疵により明瞭にわかるものもあるが、摺れ疵や当り疵等が認め難く振動が生じていた事が明らかでないが、割れの形状、或いは割れの発生状況等からみて腐食疲労割れと認められる場合も多い。尚腐食疲労割れの形状をみると多くの場合に割れの基点となつたのではないかと考えられる点食形態の腐食孔が認められる。例えば写真38は腐食疲労割れの生じた管内面を拡大して示してあるが、点食と割れとの関係が明らか

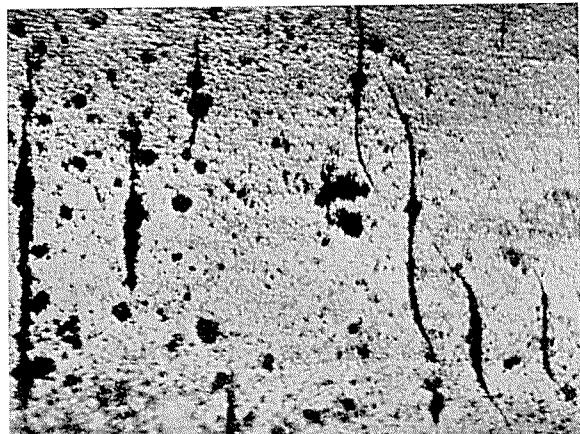


写真 38 腐食疲労割れを生じた管の内面状況

に認められる。然し逆に微細割れの中央に点食型の腐食孔が生じたとも考えられるものもあるので、この間の関係は明らかにする必要がある。

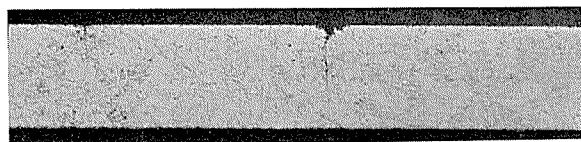


写真 39 腐食疲労割れを生じた管の断面状況，×10

又この種の割れの特徴は写真39に示す管の断面から判る様に肉厚に対して直角に割れが発達し、割れは結晶粒内を貫通して直線的に進行することである。尚この腐食疲労割れは使用後比較的短期間に割れが発生し、更に同一状況下の管が引続いて割れる為に注意を要する。

腐食疲労割れに対する応力と腐食因子との量的関係及び腐食被膜、腐食媒との関係等は今后解明を要する研究課題である。

3・11 応力腐蝕割れ

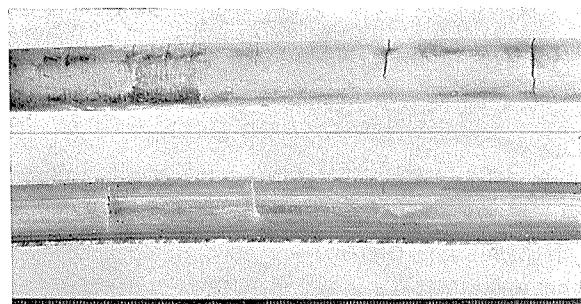


写真 40 7:3黄銅管の製管時の残留内応力により生じた応力腐蝕割れ

前節と異なり、主として静的な応力と腐食作用とが働いて生ずる応力腐食割れも事故例の1つとなっている。写真40は製管の際の抽伸加工による残留応力を除去する為の低温焼鈍を行わずに使用した7:3黄銅管の短期間に生じた応力腐食割れ(時季割れ)の例である。写真41に断面を示してあるが、割れは結晶粒界を走って生じており、前節の腐食疲労割れと異なっている。尚応力腐食割れは多くの場合に結晶粒界割れであるが、合金の種類や腐食媒の濃度等によっては粒内貫通割れとなる場合もある。写真41に示す例の如きものは通常製管最終工程に於て応力除去の低温焼鈍が行われるので正規製品には認められない。

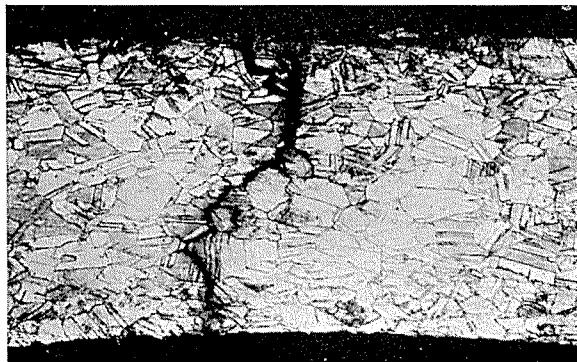


写真40 写真40の管の断面状況 ×50

然し低温焼鈍により製管による応力を除去した管でも熱交換器に組立てて使用する際に応力を与えた為に応力腐食を来す場合がある。この様な附加的応力を生ぜしめる危険性のあるのは拡管接合の不注意と熱交換器組立作業等であり、管の局部的変形特に曲げ等は危険である。拡管作業の場合は通常管板内でのみ管を拡げて接合するのであるが、たまたま不注意に管板外迄拡げた場合に拡管外に於て、所謂「から拡げ加工」が行われて異常に大きな残留応力を生じ使用中その部分で破断することがある。写真42は65:35黄

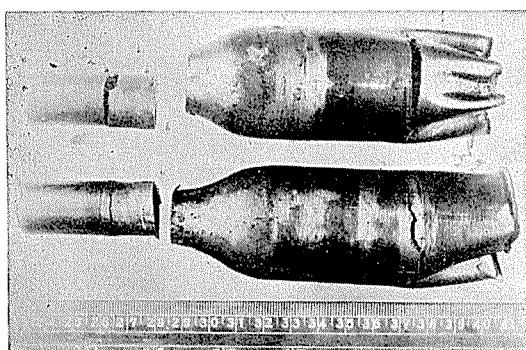


写真42 Over expandingによる65:35黄銅空気冷却器管の応力腐食割れ (両管端のみ示す)

銅ペルマウス空気冷却器管に認められた例であるが両管端共に管板をはずれた過度の拡管部分から円周方向に応力腐食割れが生じた例である。

次に熱交換器組立てに際して生じた応力による応力腐食割れの例は写真43に示す如きものがある。これはアルブラック油冷却器管の例であるが、管端軟化部に組立ての際の

引張応力が集中し管の局部腐食孔をノッチとして応力腐食

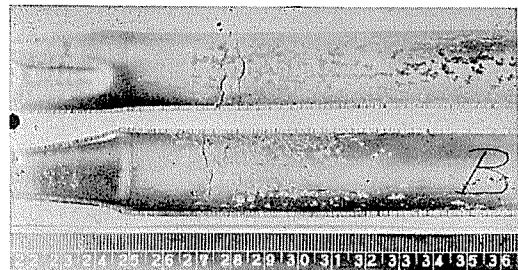


写真43 空気冷却器組立に際して管に軸方向の引張応力を与えた為に使用中管端軟化部に応力腐食割れを生じた管

割れを来たしたものである。この様な管の軸方向に引張応力が加わって応力腐食割れを来たした例として写真44に示

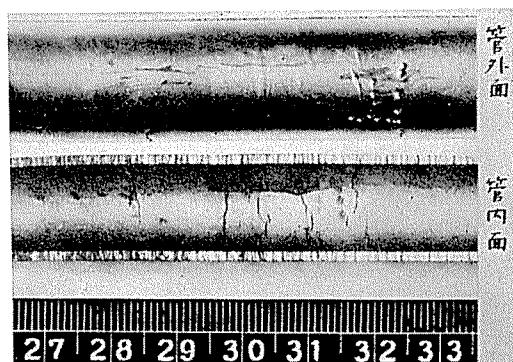


写真44 热交換器組立に際して管に引張応力が残り、使用中に応力腐食割れを生じたアルブラック変圧器油冷却器管

す場合は管内面の割れに対応する管外面が伸びて necking (局部断面収縮) を生じている。これはアルブラック変圧器油冷却器管の例である。この様な熱交換器組立に際しての応力発生は、次の2つの場合が考えられる。即ち1つは油冷却器等の比較的小型熱交換器の場合であるが、初めに拡管された管は拡管で最初は圧縮応力を受けているが順次他の管の拡管につれて管板間距離の僅かな変動に伴い引張応力を受ける場合が多い。又時によつては最後の組立に際して管板は平行が強制されたり歪みを強制されたりして管板間距離が變ることもある。特に管板間距離が短い場合には長い場合に比して同一伸びの変化によつても管にかかる応力が大きくなる。

例えば1mの管板距離で拡管固定する場合にその距離が2mm伸びると管は0.2%伸びることになり、かなりの大きさの応力がかゝったことになる。然し5mの管に於ては同じ2mmの管板距離の伸びは管には僅か0.04%の伸びを与えるにすぎず応力も少い。先の写真43及び44の例も管が比較的短い場合である。

第2の場合は逆に大きな熱交換器に於て多くの管が取付けられる場合に、いくつかのブロックに別けて拡管されることが多いが、管の拡管により管板孔は僅か拡がり管板に残る応力が集合して遂には管板を外方に膨ませること

がある。この場合その変形は管板中央に於て大きい為に中心部に先に拡管された管はかなり大きな引張応力を軸方向に受けることがある。この様な場合には管板外周より始り中央を最終に拡管する様にして防がねばならない。

これらの2つの拡管組立に際して働く応力による応力腐食例は何れも先に写真43及び44に示した如く管の円周方向の割れとなる。又かかる応力が作用する危険性の大なる場合には、管端軟化を施して一部が軟い管より、全長均一に軟質にした管の方が働く応力を均一に受ける点で優れないと云われている。管端軟化に於ては両端の比較的軟い部分に応力集中を来たして割れの危険性が増すことが考えられ、写真43の如く管端軟化部に割れの生ずることがある。これらの応力腐食割れについては古くより時季割れとして知られておりかなり多くの研究をみているので、現象自体や腐食因子及び応力等についてかなり明瞭になっているが、腐食因子と応力と破断時間との間の定量的関係及びその機構等については充分明らかと考え難い。然し実際には耐応力腐食性の大なる合金の使用等が可能であるとの低温焼鉄による内応力除去やその他の注意により応力腐食は比較的容易に防止出来る。

3・12 高温高圧下に於ける腐食

高温高圧下の熱交換器管に認められる腐食現象が近年明らかになりつつある。例えば高圧給水加熱器管に於て高温高圧水又は蒸気による特殊な粒界腐食がある。写真45に示す高圧給水加熱器アルブラック管の拡管末端部に於ける割

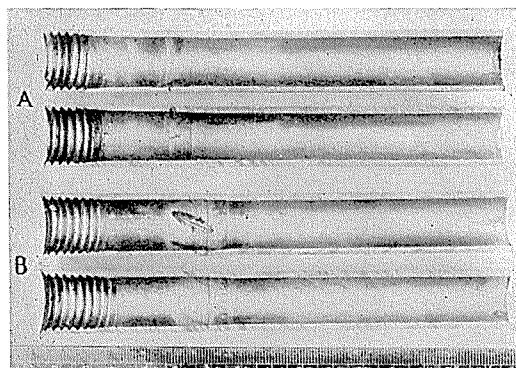


写真45 拡管加工による残留応力に因る高圧給水加熱器アルブラック管の粒界腐食割れ

れもその1例である。拡管用エキスパンダーのロール加工の加工方向にそった管軸に斜めの割れが生じておりその断面は写真46に示す如く結晶粒界を走る一種の脱亜鉛型腐食となっている。この場合には防食アミンの分解アンモニアが腐食媒と認められている。又写真47に示すものは同じ使用状況下に認められる結晶粒界を主とする脱亜鉛型腐食である。かかる特有の腐食現象については著者が調べている処であるがアルブラック等の黄銅系合金に限らずキュプロニッケル合金に於ても認められており、合金成分等によって腐食の形態が異なる。その腐食機構については液相に於けるイオン濃淡に基く選択腐食と考える可きか、或は高圧水又は高圧蒸気による選択酸化と考える可きか、近く明ら

かにしたいと考えている。

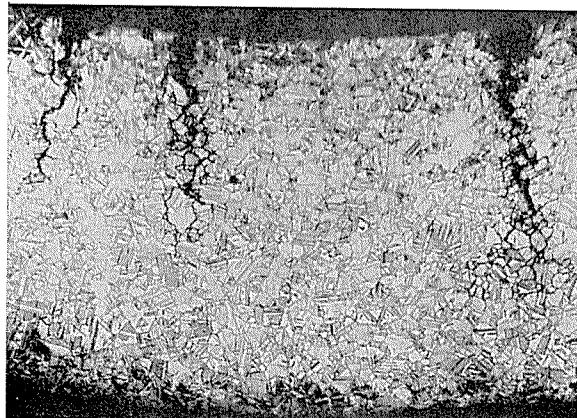


写真46 写真45の管の割れ部の断面組織，×25

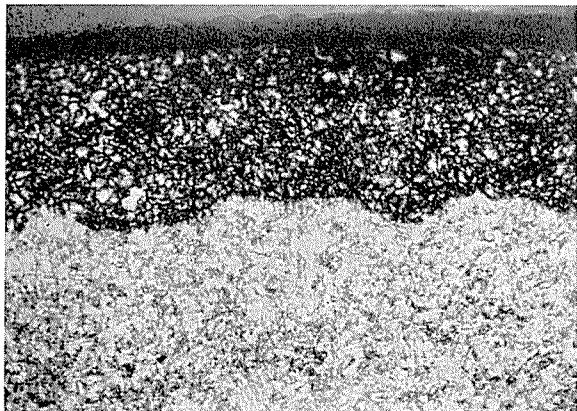


写真47 高圧給水加熱器アルブラック管の高溫高圧蒸気による粒界腐食，×75

4. 銅及び銅合金熱交換器管の腐食事故発度並びに対策

前項迄に明らかにした銅及び銅合金熱交換器管の腐食現状に対して経験例よりその発生発度を述べると共に、当面の対策及び今后の研究課題に関して述べる。

4・1 腐食事故発度

従来の経験例よりみると腐食事故の大小による被害の程度に基づき問題化するか、しないかの差異が生ずる傾向が認められるので、材料研究者の判断する発度が必ずしも一般的傾向と一致するという断定は下しかねるが、論旨を進めるために従来の経験に従いまとめる次の順となる。

- (1) 潰食（特に異物沈着下の局部潰食）
- (2) 脱亜鉛腐食
- (3) 腐食疲労割れ
- (4) 応力腐食割れ

先ず潰食、特に異物沈着部の局部潰食が現在の熱交換器用銅合金管の事故大半を占めている。ついでは長年月使用による脱亜鉛腐食が残り事故の過半を占め、腐食疲労割れと応力腐食割れとがたまに認められる。尚実例にて示した前述4種以外の腐食はかなり稀である。但し近年都市港湾及び都市河川は工業廃水或は都市下水による汚染が著しく、

これらの水を冷却水とする熱交換器管に特殊腐食が問題化しつゝある。

4・2 腐食事故対策

既述の実例各項に於ても触れたが、まとめて考えると先ず脱亜鉛腐食に対しては古く G. D. Bengough 等によりヒ素の、更に N.W. Mitchel によりアンチモンの、又 C.A. Gleason により磷の脱亜鉛防止効果が見出されて、現実にはこれらの研究に従い抑制元素を 0.02~0.06% 程度添加することにより完全に本腐食は防止出来る。従って過去に於ける抑制元素を添加せざる合金を使用せるもの以外には、この種の腐食は生じていない。

次に潰食に対しては腐食環境としての乱流化の原因を除けば根本的に解決出来るわけであるが、その原因が設計、工作の不備とか、使用上の制約により必ずしも簡単に解決し得ない場合が多い。従って本質的に耐潰食性に富む材料の選択使用が必要である。

腐食疲労割れに対しては振動等の繰返し応力源の除去により解決されるわけだが、設計、工作及び使用上の制約により、優れた耐疲労性材料を要望する向きもあり、かゝる面に於ける材料研究も必要である。然し腐食疲労に於ては応力を低下せしめざるかぎり、材料の腐食疲労耐食性には本質的に著しい向上が望めない。従って腐食因子の面からの腐食制禦により解決を求めるのも今后の研究課題と考える。

応力腐食に対しては低温焼鈍の如き方法による残留応力の除去と耐応力腐食性材料の選択使用により問題の解決は得られる。然し現実には熱交換器組立に際しての工作上よりの作用応力がある為に、かゝる加工、工作法の面の研究と腐食因子制禦の研究が必要と考える。管材料の耐応力腐食性はかなり明らかであり、又極めて大なる耐食性材料も知られている。

冷却水の汚染による異常腐食と高温高圧下の腐食問題は近年の問題であり、現在各種の研究により明らかになりつつあるので、今后の研究の進歩が望まれる。

以上の如く今日の銅及び銅合金熱交換器管に於て材料面の問題点は耐潰食性材料、耐腐食疲労性材料及び耐応力腐食性材料とに焦点が絞られて来る。然し同時に根本となる各現象の機構の解明と腐食因子としての化学作用面の制禦による防食技術の研究も大いに進められる可きものと考える。

5. 結語

耐食性の優れた銅及び銅合金熱交換器管に於ても、工学の進歩に伴い腐食環境の激化等により極く限られた比率の腐食事故は避けられない。これらの腐食事故の防止が緊急の問題であり、その一助にと腐食の現状を調べ、その分類を実例で示し、その対策及び問題点について述べた。更にかゝる調査に基いて今后の研究により腐食問題の解決をはかりたいと考える次第である。