P
58
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

アルミニウム焼ナマシ板の諸性能におよぼす急速加熱の影響

寺井士郎　馬場義雄

住友軽金属工業株式会社研究部

論　文

アルミニウム焼ナマシ板の諸性能におよぼす急速加熱の影響

寺井士郎*　馬場義雄**

Effect of the Flash Annealing on the Various Characteristics of the Annealed Aluminium Sheets

by Shiro Terai and Yoshio Baba

The practical desirability of fine grain is related to the needs of sheet producers and users. It is well known that the high rates of heating has been in favor of employing to secure a fine grain-size on recrystallization. Experiments were carried out to study on the effect of the temperature of furnace, the maximum heated temperature of test specimens and the rate of heating on the grain-size on recrystallization or the tensile-, deep-drawing- and bending-characteristics of 99.9, 99.8 and 99.2 per cent purity aluminium sheets of the thickness of 0.5, 1.0, 1.2 and 2.0mm flash-annealed at the rates of heating of 6.1 to 0.6 °C/sec.

The obtained results were as follows:

(1) Both the derement of the purity of aluminium and the increment of the thickness of the sheet decreased the rate of heating for the test specimens. The effect of the former was smaller than the latter.

(2) Generally a fine grain on recrystallization was obtained with the higher temperature of furnace and the highest possible rate of heating, but with the highest temperature of furnace, a coarsening of grain of high purity aluminium occurred during cooling.

(3) The "orange-peel phenomena" associated with coarse grain of 99.9% purity aluminium sheet annealed at the lower rate of heating were observed remarkably. In the sheets of 99.2% purity aluminium these phenomena were not observed, but the crack was happened to the sheets recrystallized partially or only on the surface by annealing at the lower temperature of the test specimens on bending test.

(4) Earing of non-recrystallized sheets of various purity aluminium appeared at 45° to the rolling direction by deep-drawing and after the specimens had fully recrystallized, earing of 99.9% aluminium sheet of grain-size more than 0.045-0.50mm appeared at 90° but earing of 99.8% and 99.2% aluminium sheet of grain-size less than 0.040-0.045mm and 0.030mm appeared still at 45°.

(5) The sheets of finer grain-size could be produced by the flash annealing than that annealed at the normal method, but it should come into question to secure the uniformity of various charaeteristics of annealed sheet and the constant annealed state.

1. 緒　　言

アルミニウム焼ナマシ板を深絞り、曲ゲ加工などの成形加工する際に問題となる肌アレ現象は、焼ナマシ板の粗大結晶粒によるものであって、この結晶粒度を支配するものとして、素材の成分、加工工程即ち、熱間圧延温度および最終加工度等が考えられるが、焼ナマシ条件、例えば、最高加熱温度、保持時間および加熱速度は主要な因子である。

素材の成分に関しては、アルミニウム中の不純物である鉄の含有量が高く、ケイ素の含有量が低い程、再結晶粒は細く、又熱間圧延温度が高い程、結晶粒が細いといったことが、Phillips 等[1)2)]によって十分に研究されている。加熱速度の影響については、非常に高純のアルミニウムでは急速加熱した方が粗大な結晶粒が得られるという珍らしい現象[3)]を除いては、一般に、加熱速度の速い程結晶粒度が細かいことがよく知られている。

従って、急速加熱による微細結晶粒板の製造方法に関して、所謂 "Flash annealing furnace" 等が従来からも考案されており[4)~7)]、近年、我国でも、器物用アルミニウム板の焼ナマシにこの種の炉が使用される様になった。この種の炉は、かなりの高温空気雰囲気中を比較的短時間に試料を

*研究部　工学博士
**研究部

通過せしめることにより焼ナマシを行なうもので、この場合、アルミニウムの純度、板厚および炉温等により焼ナマシ効果がかなり異ってくる。

本実験では、板厚の異なった 2, 3 の純アルミニウムについて、Flash annealing 程度の急速加熱を行なった場合、試験片の最高加熱温度ならびに炉温および加熱速度が焼ナマシ板の再結晶粒度の調整に如何なる役割りを果し、又この様に調整された再結晶粒度が引張リ深絞リおよび曲ゲ性等の各種諸性能に如何なる影響をおよぼすかを調査した。

2. 実験方法

2·1 試料作成

使用したアルミニウムは純度 99.9%、99.8% および 99.2% のもので分析結果を Table 1 に示した。これら3種の半連続鋳塊を 500°C で 250mm から 6 mm まで熱間圧延後、更に、冷間圧延を行い最終2.0、1.2、1.0 および 0.5mm の板を作成した。但し 99.2% アルミニウムのみ 540°C で3時間の鋳塊予備加熱を行なった。試験片は、各板厚につき 85×200mm の大キサで、圧延方向に平行および直角方向に所要枚数だけ採取した。

Table 1 Chemical composition of test specimens.

Al	Chemical composition, %							
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti
99.9%	0.002	0.058	0.014	0.002	Tr	Tr	0.007	0.005
99 8%	0.003	0.091	0.063	0.003	0.006	Tr	0.007	0.006
99.2%	0.031	0.56	0.16	0.004	0.17	Tr	0.019	0.006

2·2 実験装置

実験に使用した炉は、試験片加熱用および補助用共に円筒形の実験用電気炉で、内径 125mmϕ の炉芯管に 2 mmϕ のニクロム線を捲き、その上を石綿で厚サ 90～110mm に被覆したものである。温度測定は、試験片、炉温共に北辰製の電子管式自動平衡帯形計器を使用した。尚、試験片の温度を感じやすくするために、アルメルクロメル熱電対の接合部の先端を平に潰し、ガラス繊維のテープと蝶番で、試験片の一隅にはりつけた。又試験片と炉および試料受皿の直接の接触をさけるためにアルミニウム製の支持台をもうけ、試験片の3隅を支持した。これらを図式的に Fig. 1 に示した。

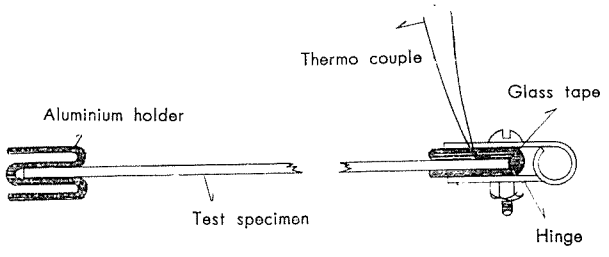


Fig. 1 Schema of apparatus for measuring of the temperature of test specimen.

2·3 試験方法

炉温を 400～540°C で 20°C 段階に保持した炉の中に上記試験片を装入し、試験片が所定の温度（340、350、360、380 および 400°C）に達した後速やかに炉より取出し空冷した。尚、その際に炉温の低下を防ぐために、別に設けた試験炉と同温度の補助用の炉に被せておいた蓋を試験片挿入後試験炉に設置した。この場合、試験片の出し入れに伴う温度低下は 10°C 前後であった。

上記の方法で、400～540°C の指定炉温度に対する試験片の昇温状況を記録し、所定の試験片温度から空冷した試料について、顕微鏡組織による再結晶粒度測定ならびに、引張リ、深絞リ、曲ゲ試験等を行なった。引張リは JIS 5 号試験片、深絞リはユニカルダイスで絞リ率 $\left(\frac{\text{ブランク径}-\text{ポンチ径}}{\text{ブランク径}}\times 100\%\right)$、57.2%、曲ゲは曲ゲ率径 R＝0、180° の条件で試験した。

3. 実験結果

最初に、99.2% アルミニウムの 0.5mm 厚板の加熱曲線を Fig. 2 に示した。これによると、試験片の温度が400°C

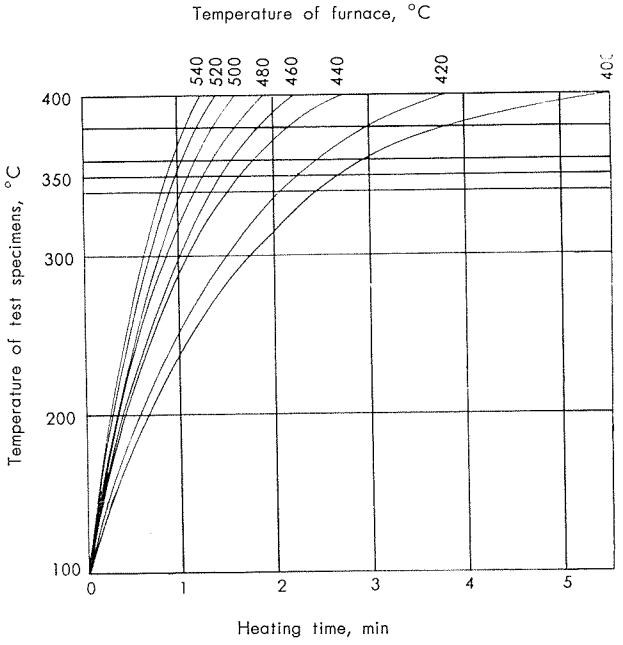


Fig. 2 Heating curve of 99.2% aluminium sheet (0.5mm).

に達するまでの時間は、炉温が 540°C の場合は1分15秒であり、炉温が 400°C の場合は5分30秒である。即ち平均昇温速度（400/ 試験片の温度が400°C に達するまでの時間）は 5.3°C/sec から 1.2°C/sec の間である。Fig. 3 は 99.8% アルミニウムの 0.5mm 厚板の加熱曲線であるが、99.2% アルミニウムに比較して若干昇温が速い。即ち試験片の温度が 400°C に達するまでの時間は、炉温が 540°C の場合は1分5秒であり、炉温が400°C の場合は

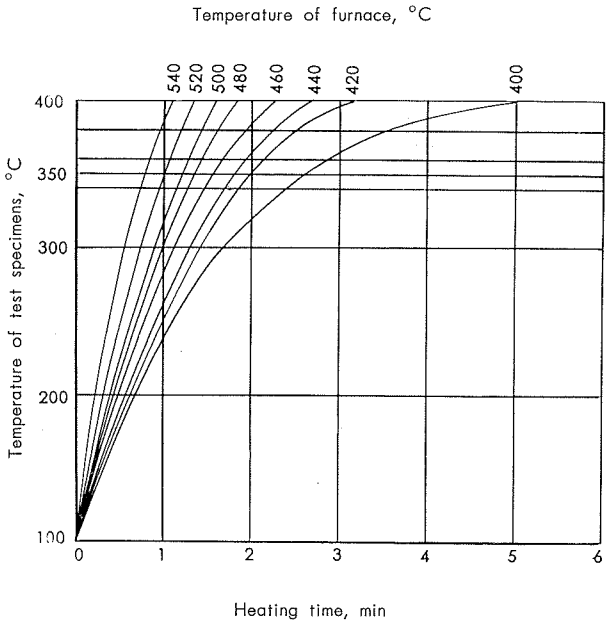


Fig. 3 Heating curve of 99.8% aluminium sheet (0.5 mm).

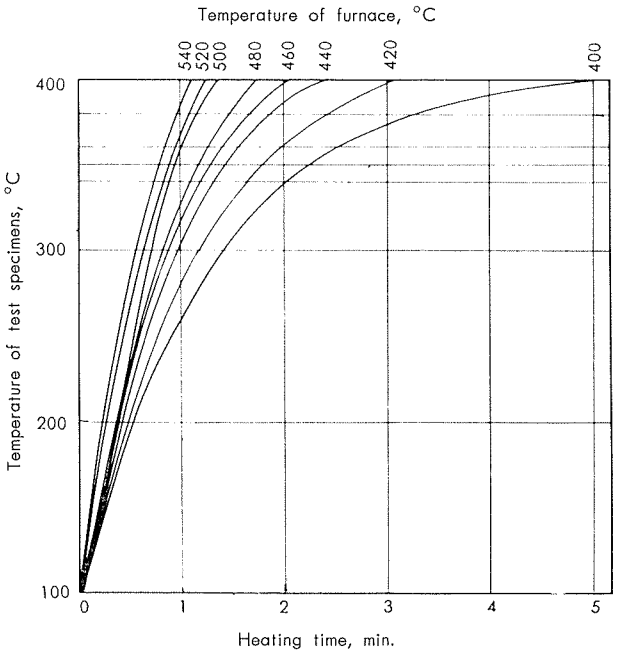


Fig. 4 Heating curve of 99.9% aluminium sheet (0.5 mm).

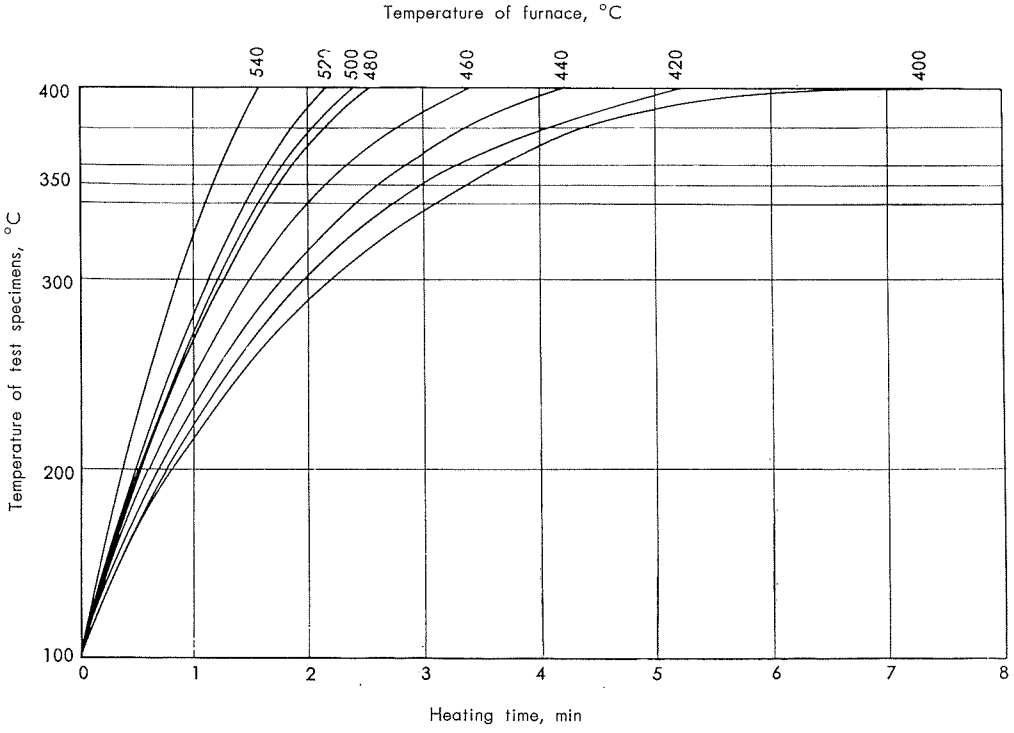


Fig. 5 Heating curve of 99.9% aluminium sheet (1 mm).

5分である。即ち平均昇温速度は 6.1°C/sec から 1.3°C/sec の間である。Fig. 4 に 99.9% アルミニウムの 0.5mm 厚板の加熱曲線を示したが 99.8% アルミニウムの場合とほぼ同様である。次に 99.9% アルミニウムについて、板厚が 1 mm および 2 m の加熱曲線を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。板厚が厚くなると昇温速度は急激に低下し、試験片の温度が 400°C に達する平均昇温速度は 1 mm 板で 4.2～0.9°C/sec、2 mm 板で 2.5～0.6°C/sec になる。

以上のの加熱曲線に沿って、340°C～400°C まで加熱した 99.9% アルミニウム板について、炉温と結晶粒度の関係を Fig. 7 に示した。0.5mm 厚板は焼ナマシ条件の如何にかかわらず再結晶は完了しており、試験片温度が 340～360°C のものは、炉温が 500°C 前後で結晶粒度が最小である。試験片温度が 380～400°C のものは結晶粒の成長が著しく、炉温の如何にかかわらず 0.07～0.08mm である。板厚が 1 mm のものは、試験片温度が 340～350°C では、Photo. 1 および後述の機械的性質からも明らかな如く部分的にしか再結晶を行なっておらない。但し、この場

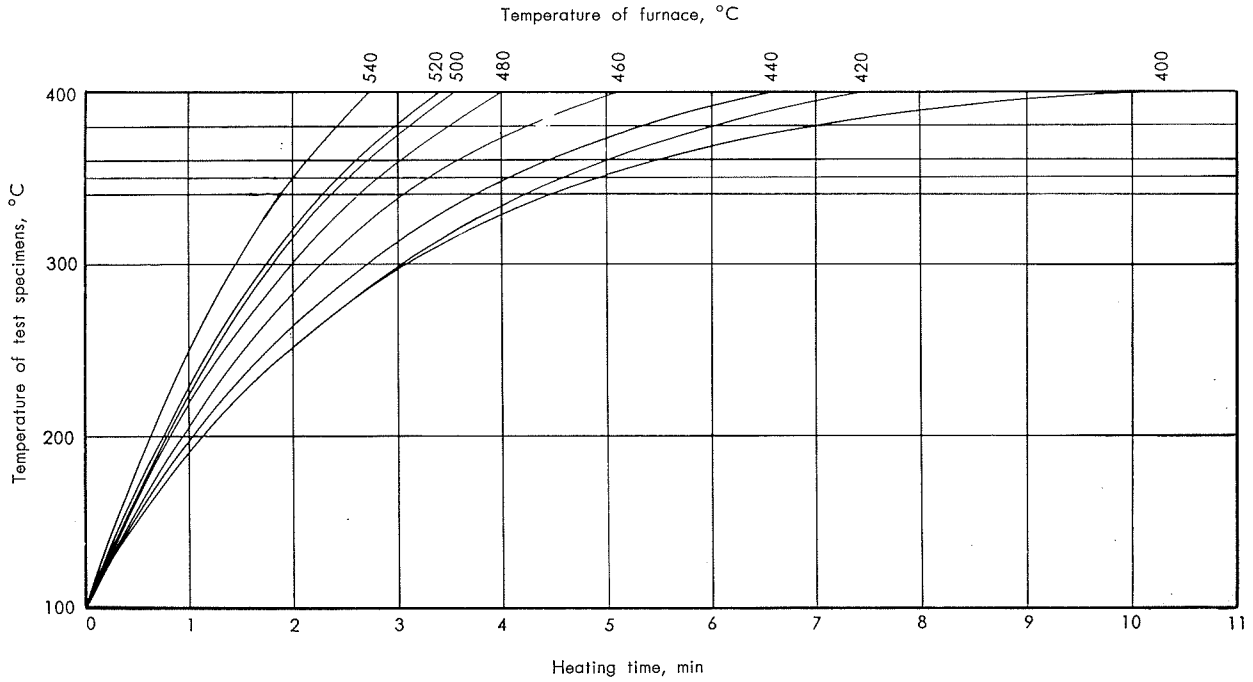


Fig. 6 Heating curve of 99.9 % aluminium sheet (2 mm).

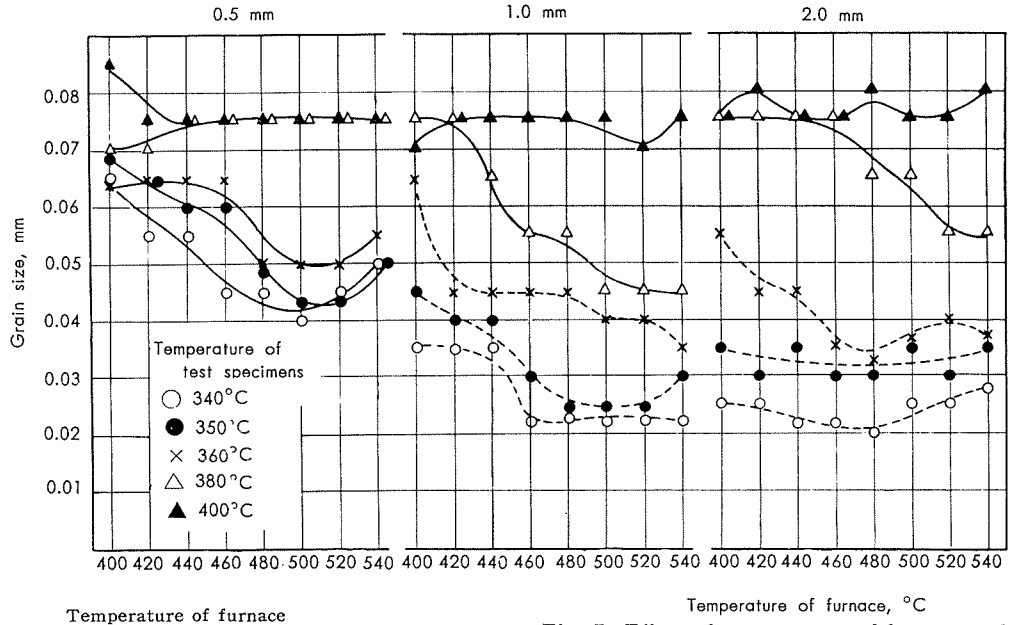


Fig. 7 Effect of temperature of furnace and test specimens on the grain size of 99.9% aluminium sheet.

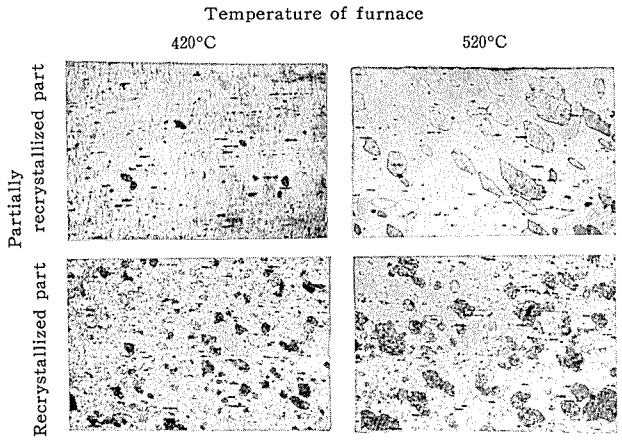


Photo. 1 Microstructure of 99.9% aluminium sheet (1.0mm) rapid heated up to 340°C. ×100×½

合も再結晶した粒については、炉温が 500°C 前後のものは 400°C 近傍のものに比して大キサはかなり細い。試験片温度が 360°C～380°C のものは炉温の如何にかかわらず結晶粒が 0.07～0.08mm に粗大化している。板厚が 2 mm の場合は 1 mm と傾向は殆んど同じである。

Photo. 2 は、99.9% アルミニウム 0.5mm 厚板の曲ゲ試験後の曲ゲ部分の拡大写真である。いずれも肌アレが著しく、ヨコ板を、炉温 500°C、試験片温度 340～350°C で焼ナマシした場合のみ比較的肌アレの少いものが得られた。1 mm および 2 mm 厚板の曲ゲ試験成績を Photo. 3 および Photo. 4 に示したが、タテ板、ヨコ板共に試験片

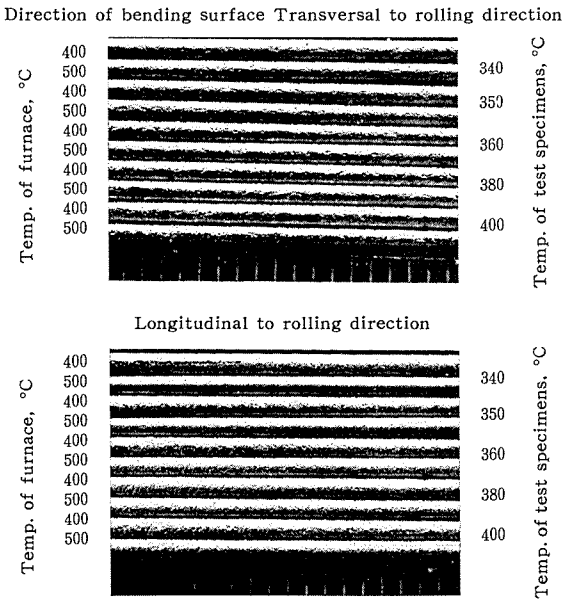


Photo. 2　Bending test of 99.9% Al sheets (0.5mm R=0, 180°).

温度が 360°C 以上のものは肌アレを起こしており、試験片温度が 360°C でも、炉温の低い場合は肌アレの傾向が強い。Photo. 5 は 99.9% アルミニウム 1 m 厚板の深絞試験後の肌アレ見本である。

Fig. 8 ～Fig. 12 には、99.9% アルミニウムの 1 mm 厚板について、各温度に焼ナマシした際の、炉温ならびに結晶粒度と引張性能および深絞り性能との関係を示した。試験片温度が 340°C では、再結晶途上であり、いずれも軟化半硬質の状態にあり、深絞りに際しては圧延方向に 45° 方向の耳を有している。試験片温度が 350°C の場合、炉温が 400°C のもののみ完全に再結晶を完了しており、引張強サ：7 kg/mm²、耐力：3 kg/mm²、で 90° 方向の耳を有している。試験片温度が 360°C では炉温が 480°C 以下のものは完全に焼ナマシされており、深絞りに際して 90° 方向の耳を示すが、炉温が特に低いものには、かなりの肌アレ現象が認められる。炉温が 500°C 以上のものは焼ナマシが不完全であり、耳は依然 45° 方向を示しているが、高サは 2.5mm 前後で 340°C のものに比較して低下している。試験片温度が 380°C～400°C のものは炉温の如何にかかわらず、完全に焼ナマシされており、結晶粒度

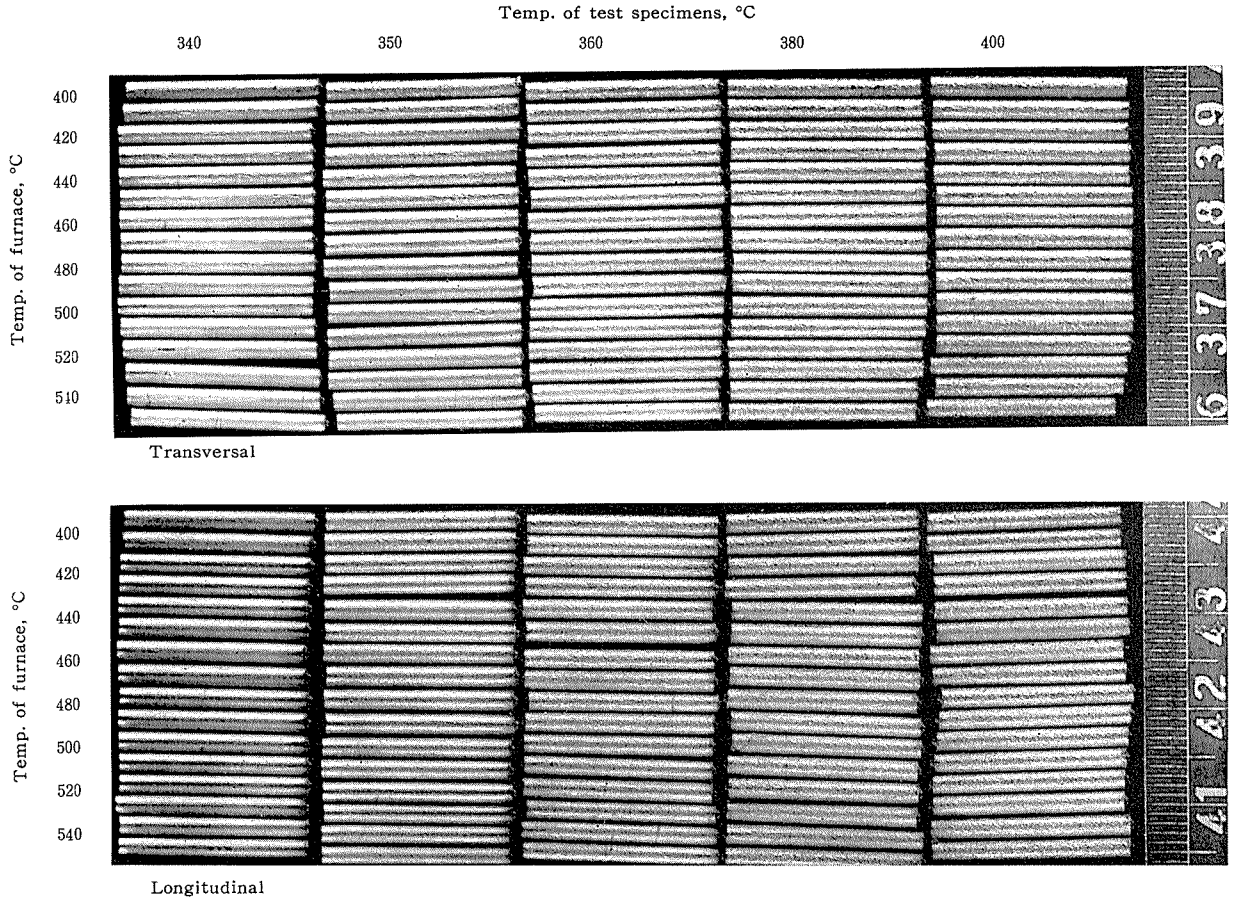


Photo. 3　Bending test of 99.9% Al sheets (1mm, R=0, 180°).

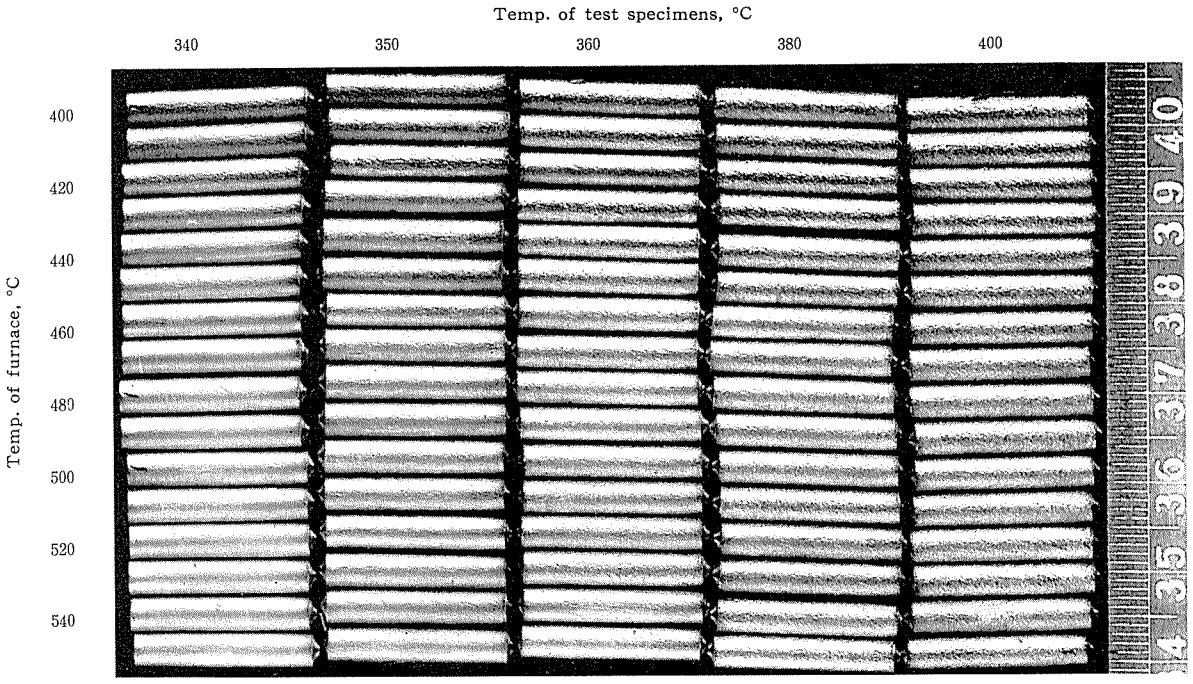


Photo. 4 Bending test of 99.9% Al sheets (2mm, R=0, 180°) Transversal

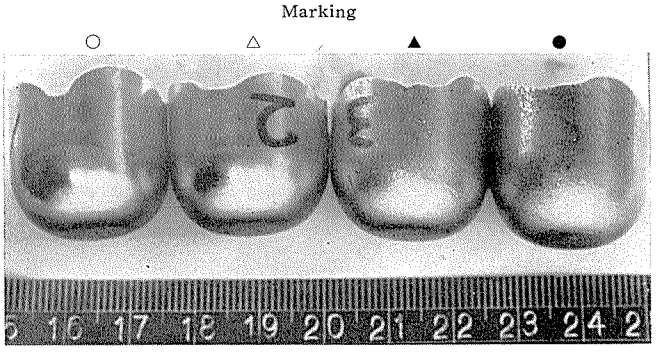


Photo. 5 Earing cups of 99.9% Al sheet (1mm).

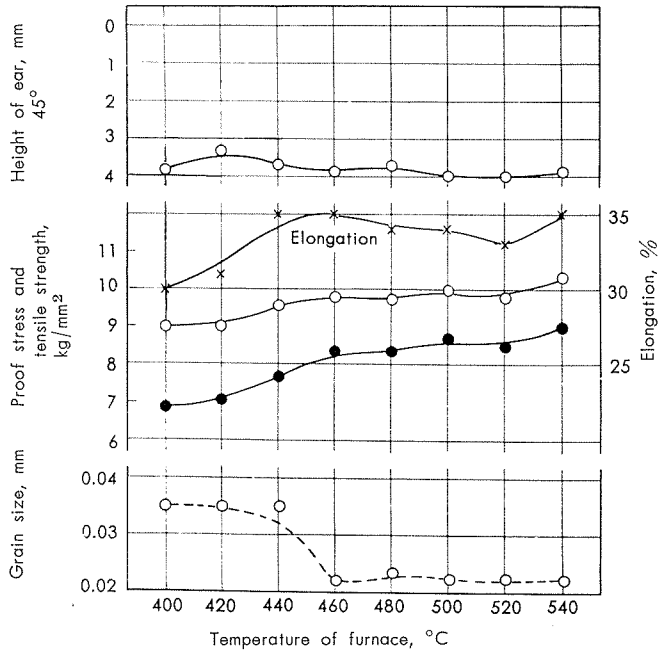


Fig. 8 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.9% aluminium sheet (1 mm) rapid heated up to 340°C.

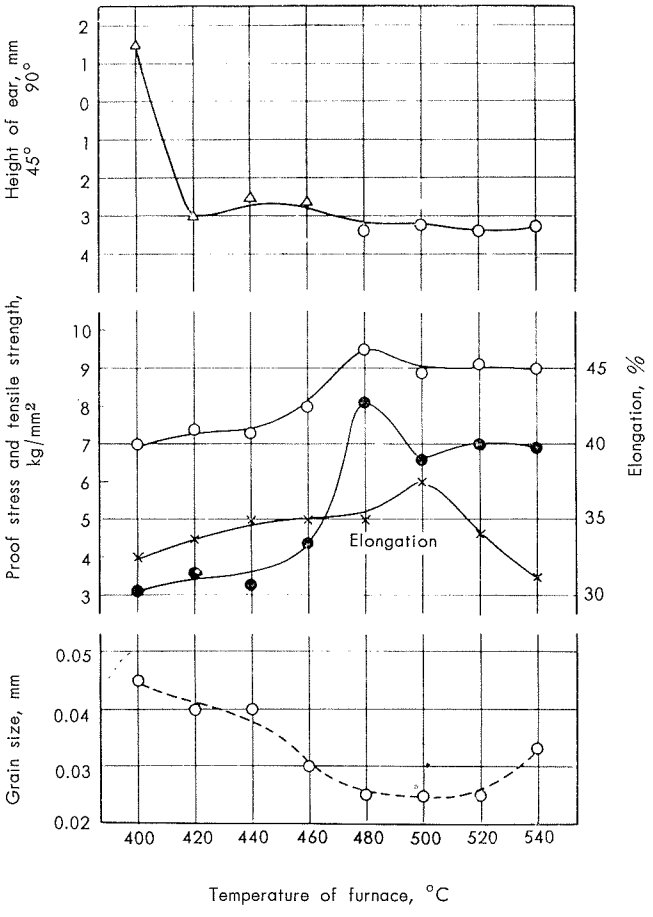


Fig. 9 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.9% aluminium sheet (1 mm) rapid heated up to 350°C.

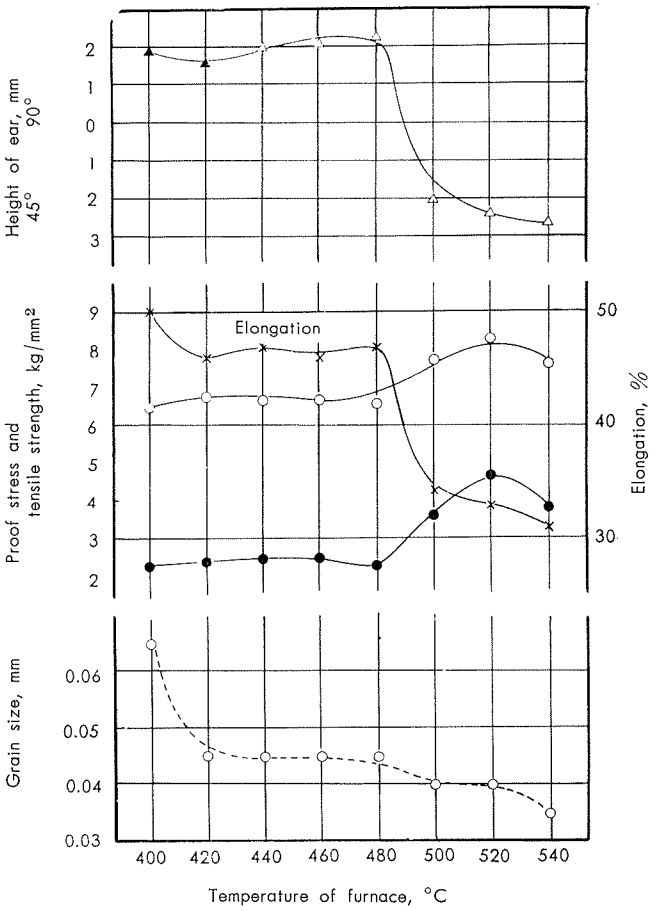


Fig. 10 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.9 % aluminium sheet (1 mm) rapid heated up to 360°C.

は 0.04～0.08mm の範囲で異なっているが強度的には差が認められない。耳の方向はいずれも圧延方向に 90° 方向であり、深絞り後のカップは著しい肌アレ現象を呈している。

Fig. 13 は 99.2%アルミニウム板について、340～400°C まで急速加熱した際の、炉温と結晶粒度の関係を示したものである。板厚が 0.5mm のものでも試験片温度が 340～360°C の場合、Photo. 6 の顕微鏡組織および後述の機械的性質からも明らかな如く、再結晶は完全ではなく、板厚が 1 mm および 2 mm のものもほぼ同様の傾向を示している。又 99.2% アルミニウムでは、試験片温度 400°C

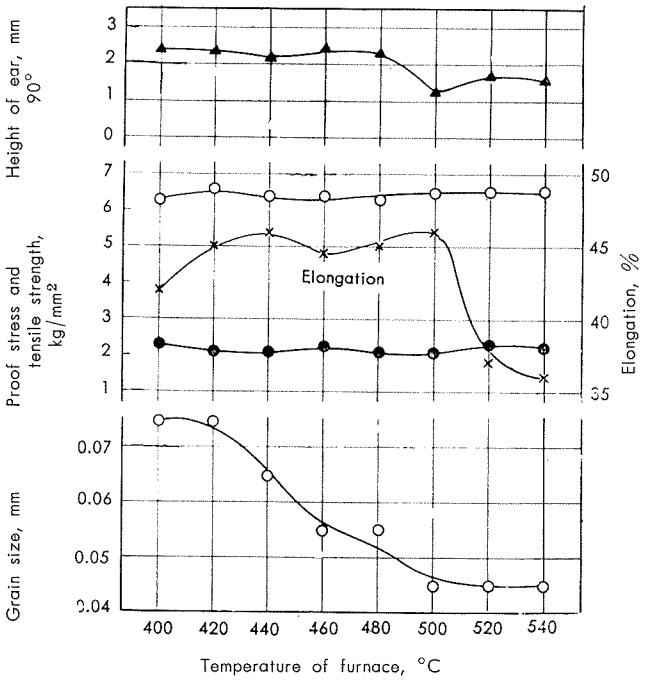


Fig. 11 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.9% aluminium sheet (1 mm) rapid heated up to 380°C

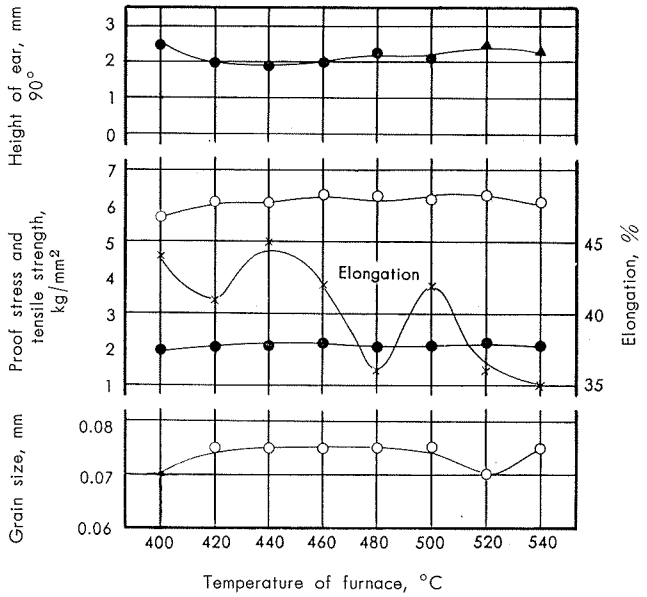


Fig. 12 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.9% aluminium sheet (1 mm) rapid heated up to 400°C.

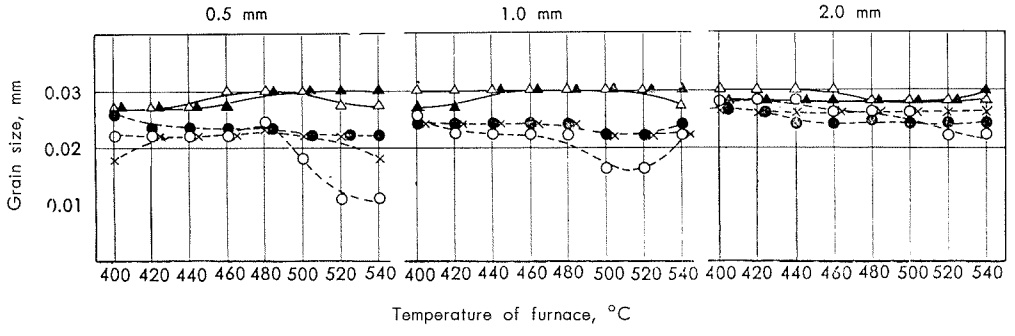


Fig. 13 Effect of temperature of furnace and test specimens on the grain size of 99.2% aluminium.

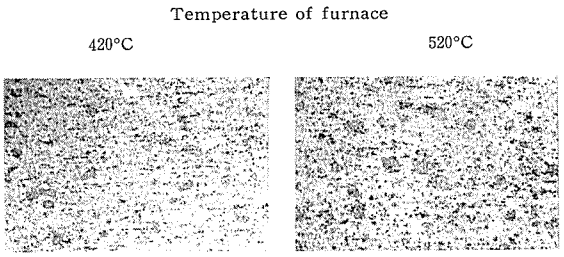


Photo. 6 Microstructure of 99.2% aluminium sheet (0.5mm) rapid heated up to 340°C. ×100×½

で十分に再結晶せしめたものでも再結晶粒はいずれも0.03mm 以下である。

Photo. 7 は、99.2% アルミニウム 0.5mm 厚のタテおよびヨコ板の曲ゲ部分の拡大写真である。試験片温度が低く、炉温の高い場合は、焼ナマシが不完全なために小ワレの発生する傾向が強い。Photo. 8 および Photo. 9 にそれぞれ 1 mm および 2 mm 厚板の曲ゲ試験成績を示したが、0.5mm 厚板の場合と同様、肌アレの心配はないが、試験片温度が低く、炉温の高い場合は、ワレの発生する傾向が強い。Photo. 10 は 99.2% アルミニウム 1 mmおよび 0.5mm 厚板の深絞試験後の肌アレ見本である。99.2% アルミニウムの場合いずれも実用上問題とされる程度にまで肌アレしたものはない。

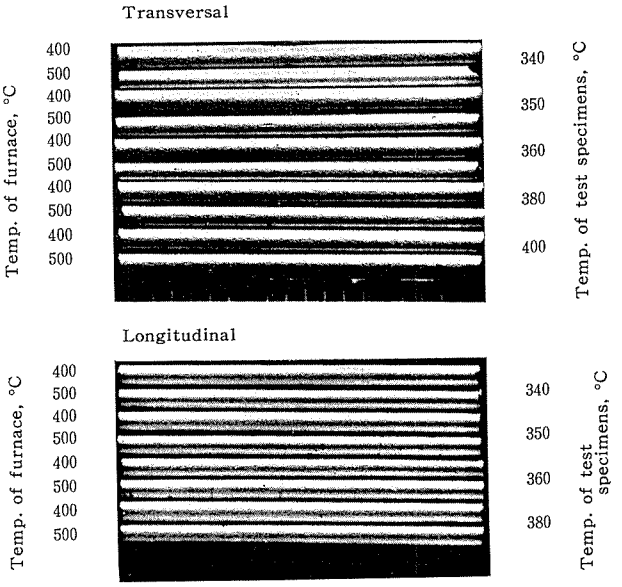
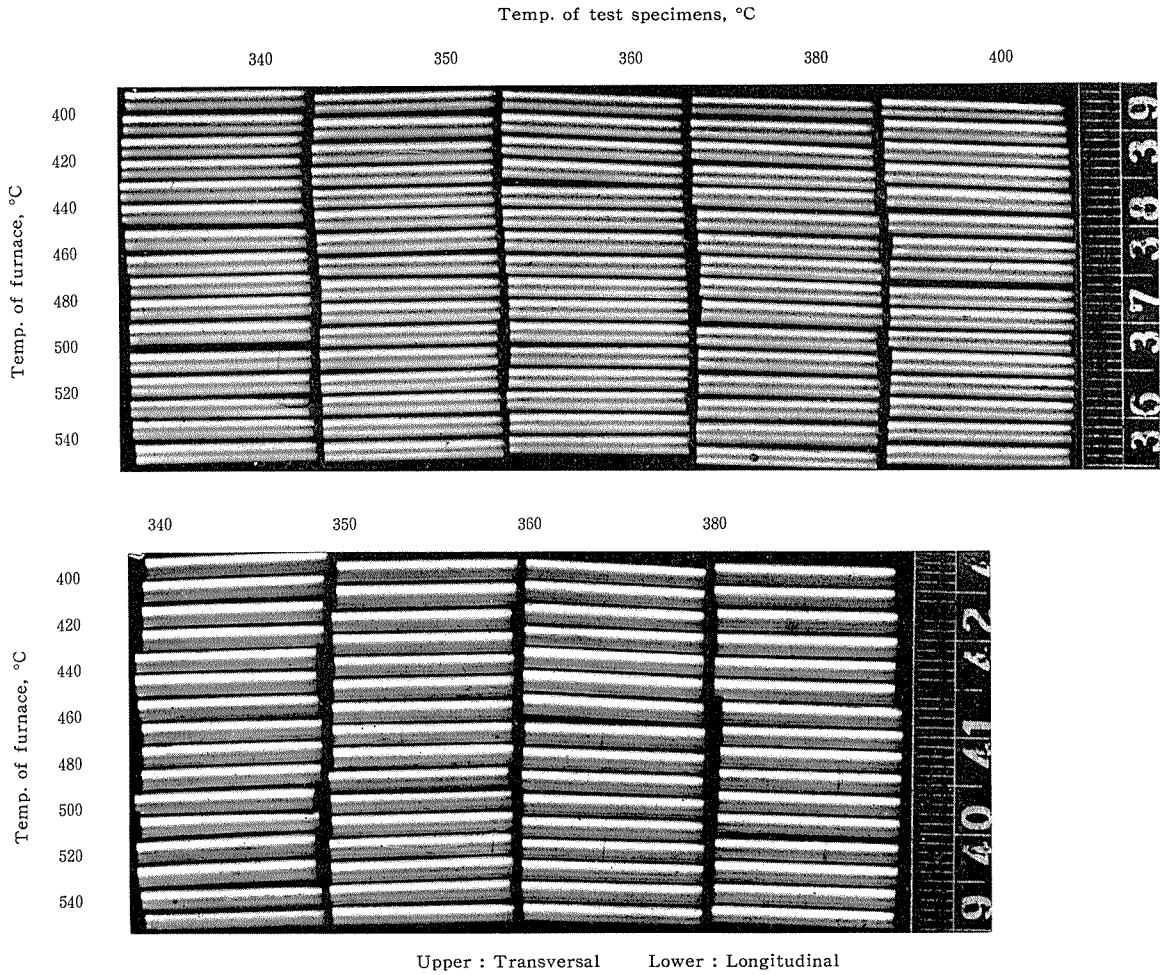
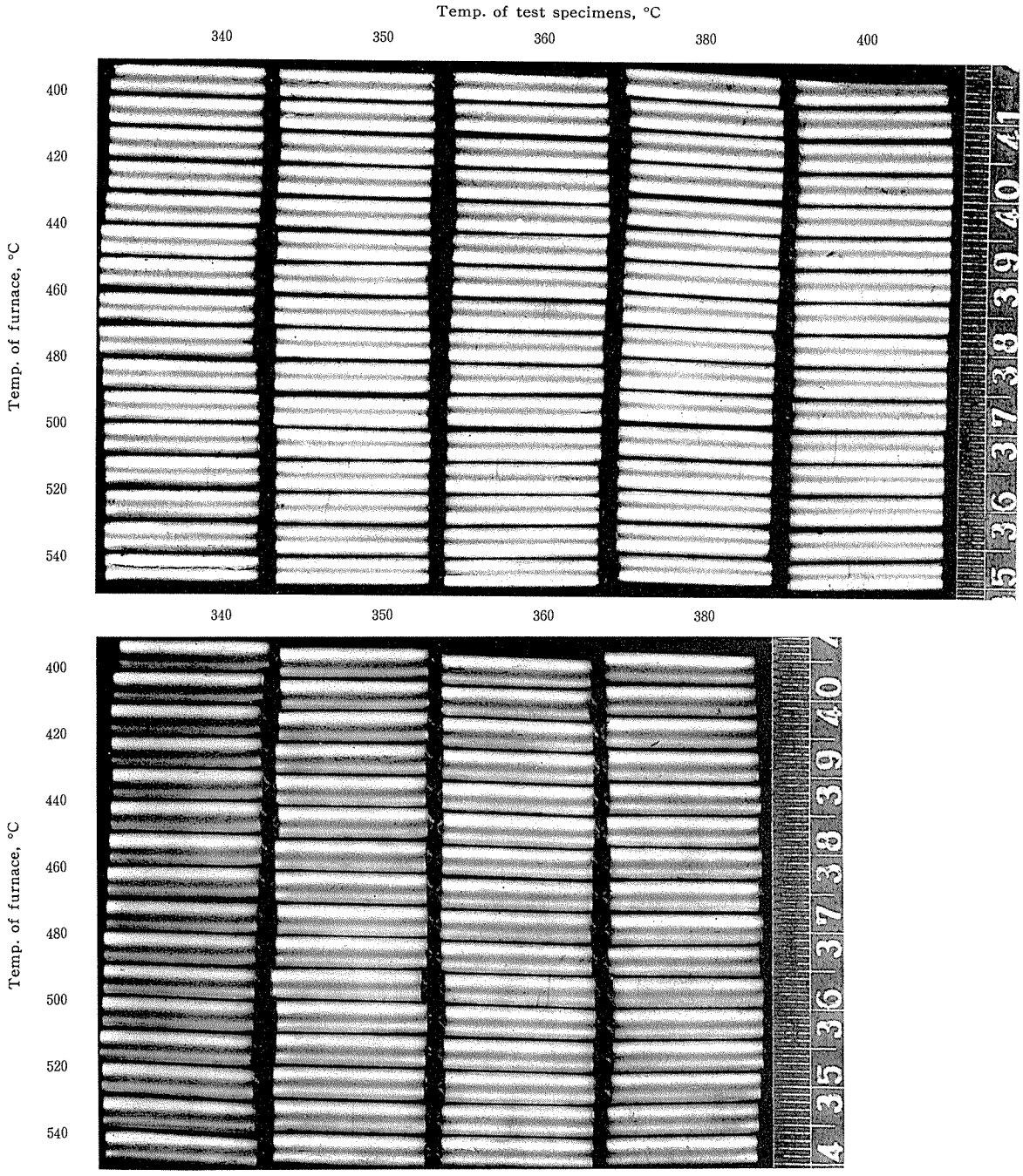


Photo. 7 Bending test of 99.2% Al sheets (0.5mm, R=0, 180°).



Upper : Transversal　　Lower : Longitudinal

Photo. 8 Bending test of 99.2% Al sheets (1mm, R=0, 180°).



Upper : Transversal　　Lower : Longitudinal

Photo. 9　Bending test of 99.2% Al sheets (2mm, R=0, 180°).

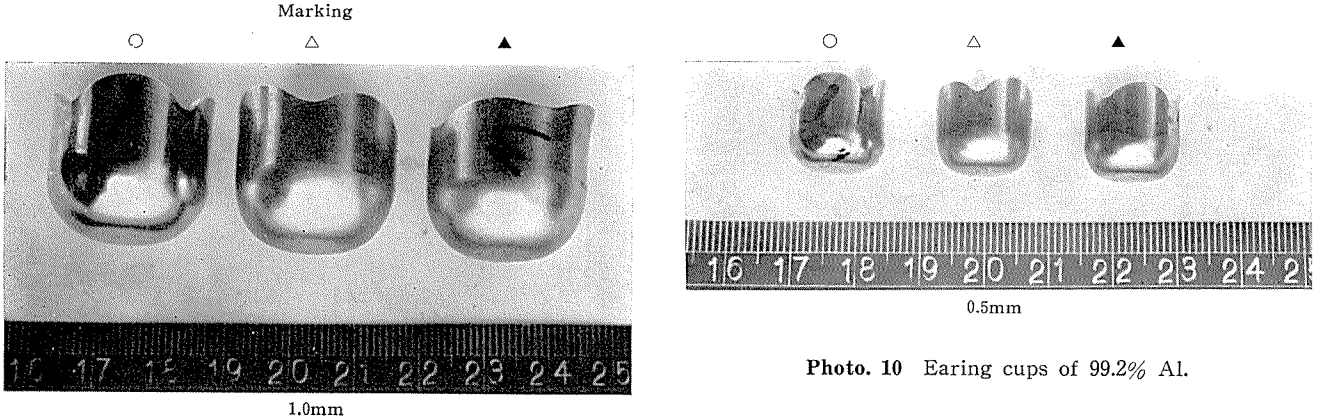


Photo. 10　Earing cups of 99.2% Al.

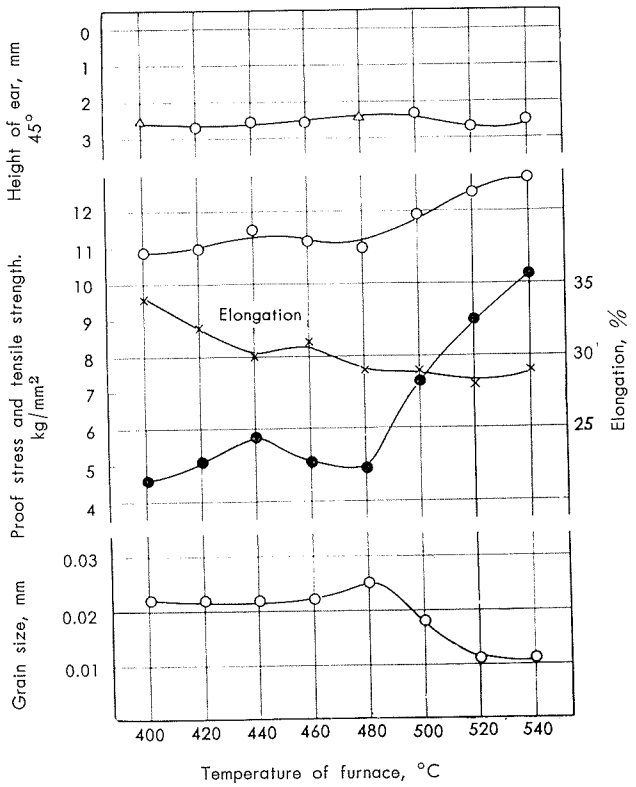


Fig. 14 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.2% aluminium sheet (0.5 mm) rapid heated up to 340°C.

Fig. 14～Fig. 16 は、99.2% アルミニウムの 0.5mm 厚板について、各温度に焼ナマシした際の炉温ならびに結晶粒度と引張性能および深絞リ性能との関係を示した。試験片温度が 340°C では、焼ナマシが不完全であり、炉温が 500°C 以上の場合特にこの傾向が強い。深絞りの耳の発生は圧延方向に 45° の方向であり、高サは炉温に関係なく

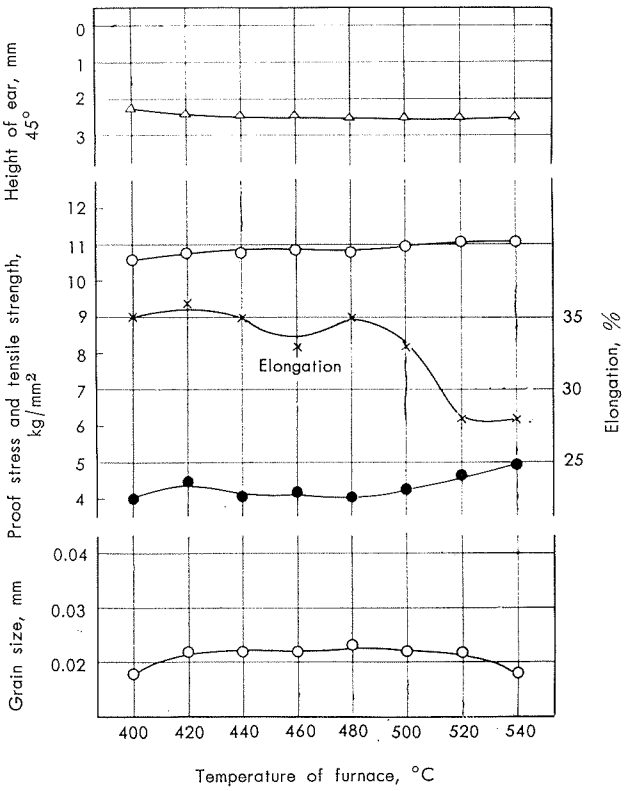


Fig. 15 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical porperties of 99.2% aluminium sheet (0.5 mm) rapid heated up to 360°C.

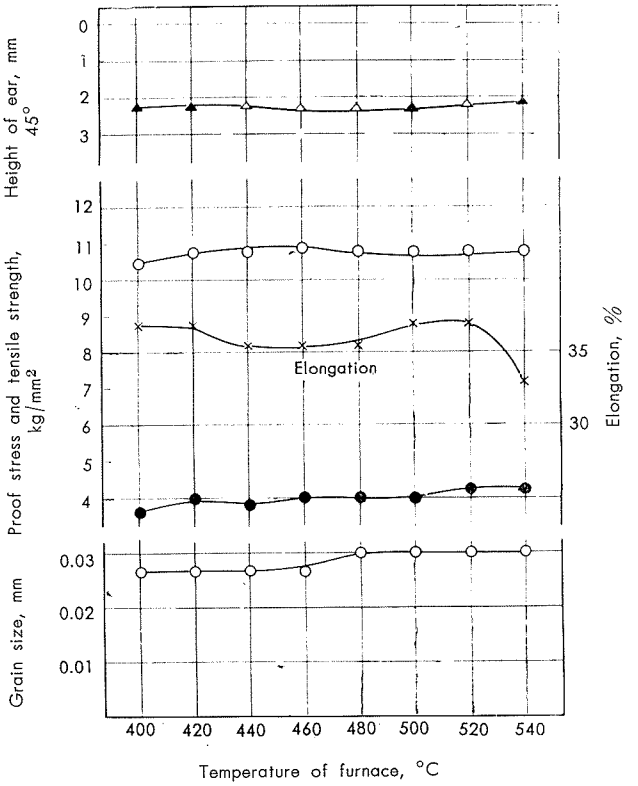


Fig. 16 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.2% aluminium sheet (0.5 mm) rapid heated up to 400°C.

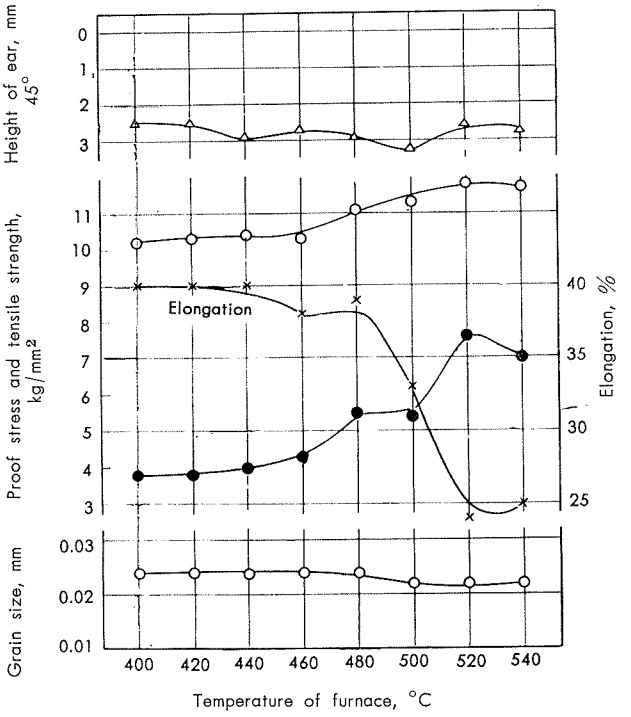


Fig. 17 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.2% aluminium sheet (1 mm) rapid heated up to 360°C.

1.5mm 前後である。試験片温度が 360°C では、ほぼ完全に焼ナマシされており、又 400°C では完全に焼ナマシされ、結晶粒度は 0.03mm にまで成長するが、耳の方向はいずれも 45° 方向であり。炉温による差は認められない。

99.2% アルミニウム 1 mm 厚板について、0.5mm 厚板と同様な調査を行なった結果を Fig. 17～Fig. 19 に示した。板厚が異なることによる若干の温度のずれがあるが、傾向は 0.5mm の場合と同様である。尚、99.2% アルミニウムでは 99.9% アルミニウムとは異り、完全に再結晶したものでも常に圧延方向に 45° 方向の耳を示していたが、耳の高サは試験片温度上昇に伴って低下する傾向を示した。

Photo. 11 は 99.8% アルミニウム 1 mm および 0.5mm 厚板の深絞試験後の肌アレ見本である。

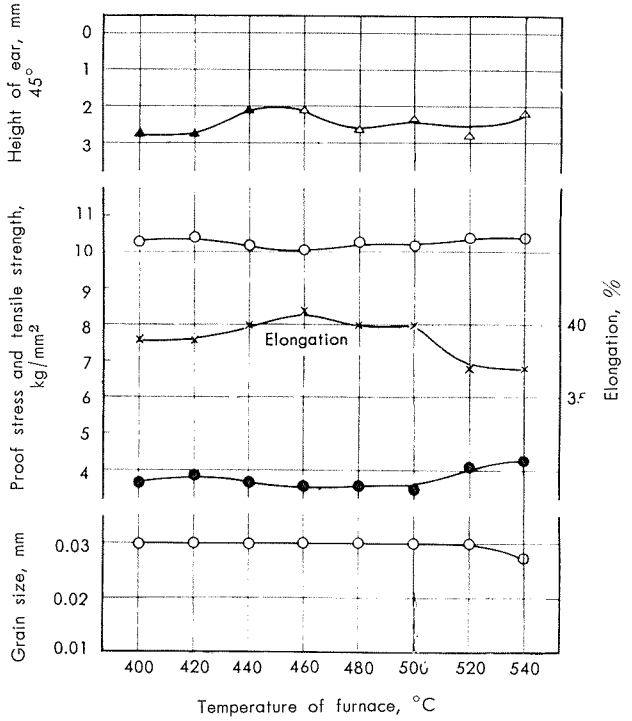


Fig. 18 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.2 aluminium sheet (1 mm) rapid heated up to 380°C.

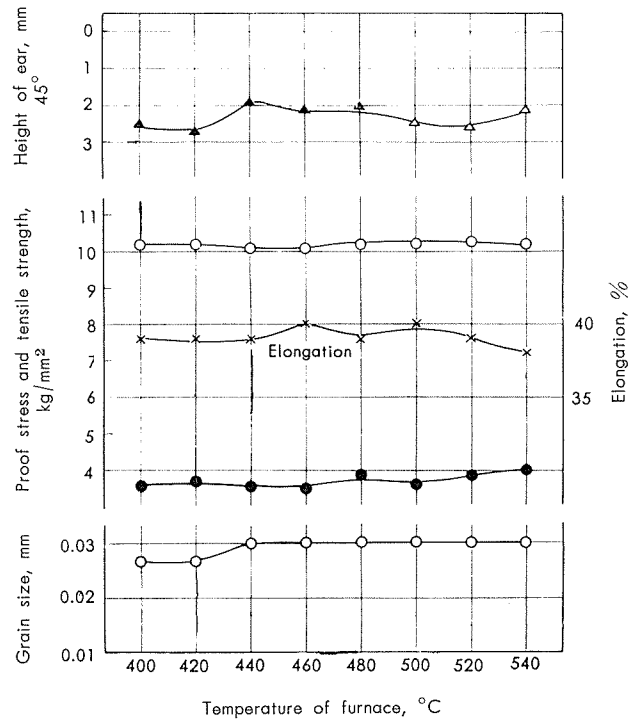


Fig. 19 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.2% alminium sheet (1 mm) rapid heated up to 400°C.

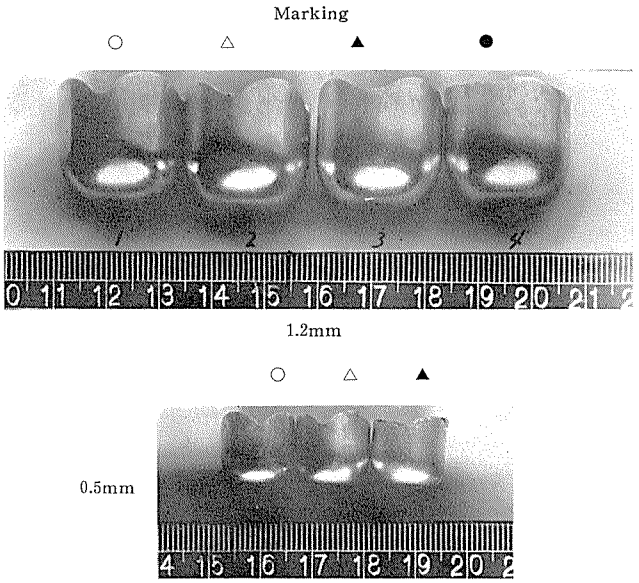


Photo. 11 Earing cups of 99.8% Al.

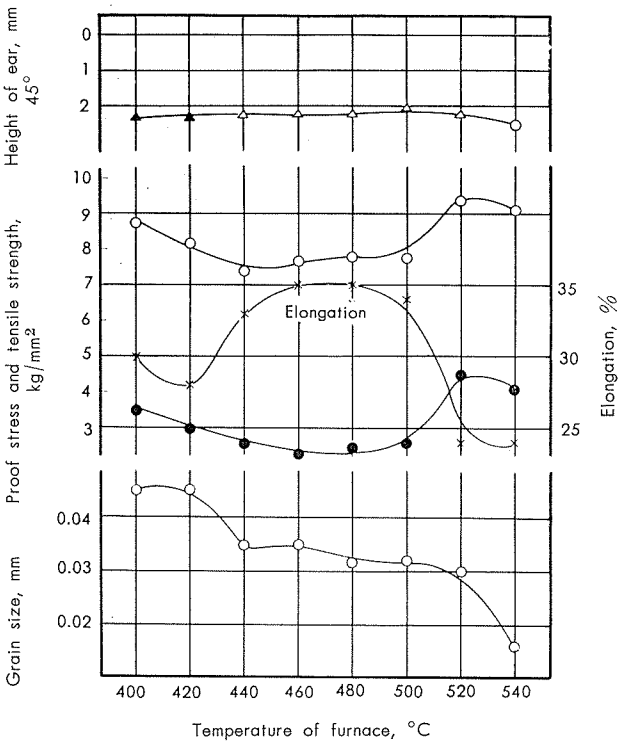


Fig. 20 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.8% aluminium sheet (0.5 mm) rapid heated up to 380°C.

Fig. 20 および Fig. 21 に 99.8% アルミニウムの 0.5mm 厚板を 380°C に急速加熱した際の、炉温ならびに結晶粒度と引張性能および深絞リ性能との関係を示した。試験片温度が 380°C の場合、炉温が 520～540°C のものは、試験片温度が 380°C の場合炉温が 520～540°C のものは、まだ完全には焼ナマシされていない。試験片温度が 400°C では、完全に焼ナマシされており、炉温が低い程

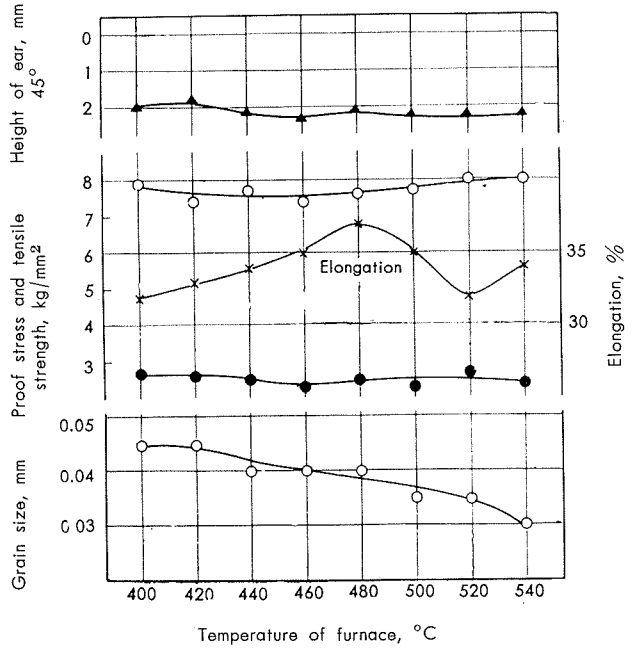


Fig. 21 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.8% aluminium sheet (0.5 mm) rapid heated up to 400°C.

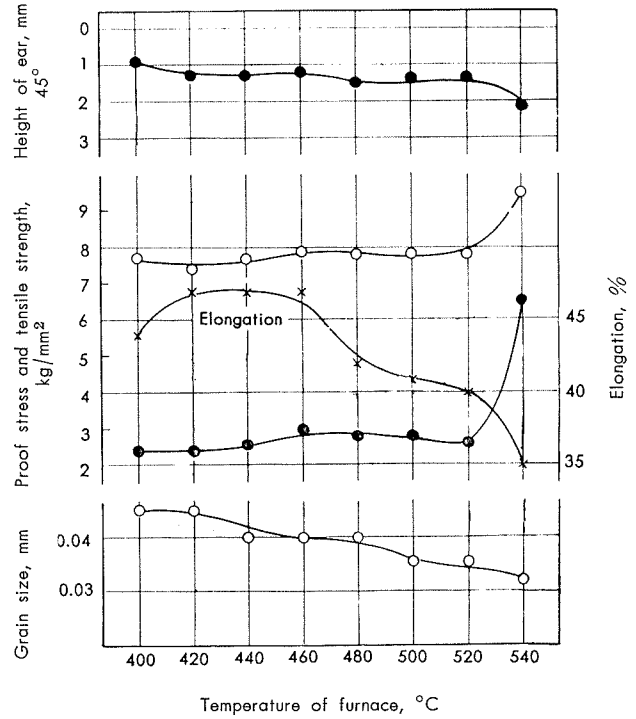


Fig. 22 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.8% aluminium sheet (1.2 mm) rapid heated up to 400°C.

結晶粒度は大きいが引張性能は変らない。耳の発生はいずれも圧廷方向に 45° の方向であるが、肌アレの徴候が認められる。又炉温が低い程、耳の高サガ若干低下する傾向を示している。

Fig. 22 は 99.8% アルミニウム 1.2mm 厚板を 400°C まで急速加熱した際の炉温ならびに結晶粒度と引張性能および深絞リ性能との関係を示したものである。炉温が 450°C のもの以外は完全に焼ナマシされており、結晶粒の大キサおよび深絞リ耳の発生方向は 0.5mm 厚板の場合と同様である。ただ、1.2mm 厚板では 0.5mm 厚板に比して耳の高サが低いが肌アレの程度がわずかに著しい。

4. 考　　察

Fig. 23 および Fig. 24 は、99.9% および 99.2% アルミニウム 1 mm 厚板について、炉温を 420°C と 520°C に設置して焼ナマシした際の試験片の温度と結晶粒度ならびに機械的性質との関係を総括したものである。特に高純のアルミニウムでは、炉温の低い場合、完全に焼ナマシを

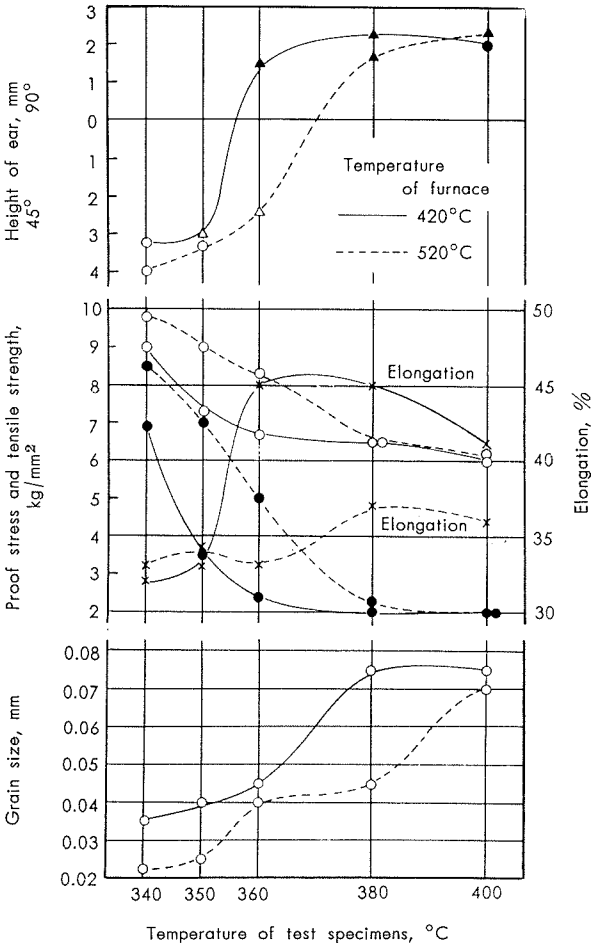


Fig. 23 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.9% aluminium sheet (1.0 mm) rapid heated up to various temperature.

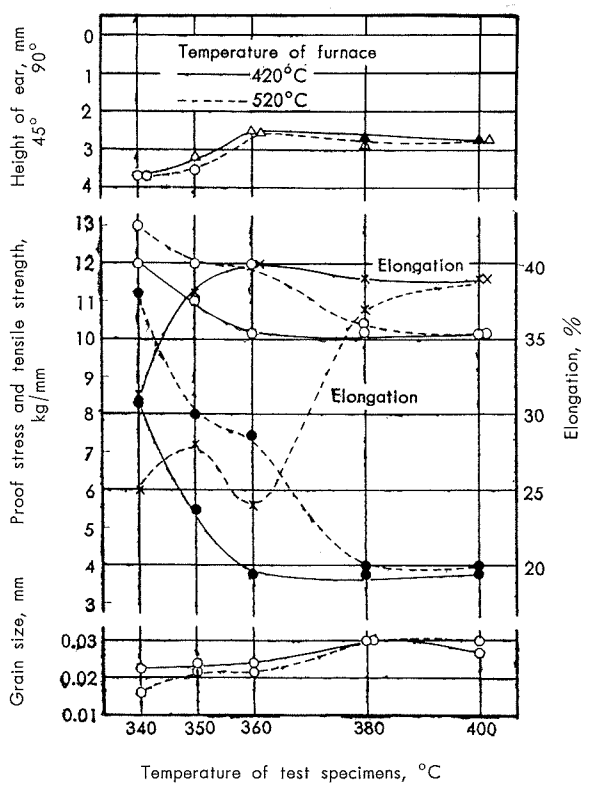


Fig. 24 Effect of the temperature of furnace on the grain size and mechanical properties of 99.2% aluminium sheet (1.0 mm) rapid heated up to various temperature.

行おうとすれば結晶粒の粗大化はさけられないが、炉温の高い場合は、比較較的微細な結晶粒でしかも完全に焼ナマシ出来る温度範囲（380°C 前後）が存在する。この様にFlash annealingによって焼ナマシされた板の諸性能を通常の Batch type の焼ナマシ板と比較すると、99.9% アルミニウムについては、1 mm 厚板を 360°C で 30分間焼ナマシした場合、結晶粒度は 0.1mm 以上に粗大化して肌アレが著しい。又比較的純度の高い 99.8% アルミニウムについても傾向は同じである。一方、結晶粒の成長を抑制する鉄不純物を多く含有している 99.2% アルミニウムについては、通常の方法でも、特に結晶粒度が粗大化して肌アレすることは殆んどない。

以上、結晶粒微細化にかなりの効果を有する Flash annealing も、未だ焼ナマシの均一性については問題がある。即ち、板厚、板の表面状況あるいは板の中央と端でかなり焼ナマシ条件が異なってくる。又材料自身の熱伝導率（99.9%Al 0.56C.G.S, 99.2%Al 0.52C.G.S.）も焼ナマシに影響を与えている。

尚、Flash annealing の今後の課題として、現在の空気炉における加熱速度が 5～6°C/sec であるのに比し、塩浴炉加熱は 60°C/sec、誘導加熱は 50°C/sec とほぼ 10倍にも達する。従って、一層微細な結晶粒度を得ようとする場合、或はコンベアーシステムの炉を使用する場合には炉の長サの減少をはかる目的からも、このようなより高度な加熱速度を有する方法の利用が考えられてもよいのではないか。又純アルミニウムのみならず、アルミニウム合金あるいは時効性合金にも Flash annealing を利用することが考えられる。

5. 結　　言

板厚の異なった 99.9%、99.8% および 99.2% 純度のアルミニウム板について、Flash annealing 程度の急速加熱（6.1～0.6°C/sec）を行い、炉温、試験片の最高加熱温度および加熱速度が焼ナマシ板の再結晶粒度ならびに引張り、深絞り、曲ゲ等の各種諸性能に如何なる影響をおよぼすかを調査した結果

(1) 炉温一定でもアルミニウムの純度が悪いと試験片の昇温は遅い。又当然、板厚の厚いものは昇温が遅い、純度よりもこの影響の方が大きい。

(2) 一般に炉温が高い程、即ち加熱速度大なる程、再結晶粒は細かいが、あまり炉温が高かすぎると、高純のアルミニウムでは、冷却中に結晶粒が粗大化する傾向がある。

(3) 99.9% アルミニウムは、加熱速度の遅い場合、結晶粒の粗大化による肌アレ現象が著しい。99.2% アルミニウムは肌アレ現象は殆んど認められないが一方試験片温度が低い場合は、部分的あるいは板の表面のみしか再結晶を起していない為に、曲ゲ加工でワレが発生する恐れがある。

(4) アルミニウムの純度の如何にかかわらず再結晶が完全に行なわれなかったものは、深絞り試験で圧延方向に 45° 方向の耳を発生したが、完全に再結晶を完了したものでは、99.9% アルミニウムのみ 90° 方向の耳を発生し、99.8% および 99.2% アルミニウムでは依然 45° 方向の耳を発生した。この時の結晶粒度は、それぞれ 99.9% Al が 0.045～0.05mm 以上、99.8%Al が 0.045 mm 以下、99.2%Al は 0.030mm 以下であった。

(5) Flash annealing は通常の焼ナマシに比較して微細な結晶粒の板を製造しうるが、尚焼ナマシされた板の諸性能の均一性および焼ナマシ条件のバラツキは問題となろう。

文　　献

1) H.W.L. Phillips: J. Inst. Metals, **68** (1942) 47.
2) F. Kasz and P.C. Varley: J. Inst. Metals, **76** (1949-50), 407.
3) D. Altenpohl: Aluminium, **33** (1957), 306.
4) Editor: Sheet Metal Ind., **26** (1949), 206.
5) Editor: Sheet Metal Ind., **27** (1949), 19.
6) W.J. Thomas and W.A. Fowler: J. Inst. Metals, **75** (1948-49), 921.
7) R.T. Staples: J. Inst. Metals, **80** (1951-52), 323.

P
59
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

アルミニウムおよびその合金鋳塊の微細化法の工業的応用に関する研究

寺　井　士　郎

住友軽金属工業株式会社研究部

論　文

アルミニウムおよびその合金鋳塊の微細化法の工業的応用に関する研究

寺　井　士　郎*

Study on Industrial Application of the Grain Refining of the Cast Structure of Aluminium and Its Alloys.

by Shiro Terai

On this report, the grain refining of the cast structure of 99.8%, 99.3%pure aluminium, 2014, 4043, 6151, 6063 and 7075 alloy ingot weightening 500kg～1000kg by already described method was studied.

1. On grain refining of the cast structure, by controlling the composition or addition of grain refiner the following results were obtained
   a) Effect of ratio of iron to silicon on the cast structure of 99.8% pure alominium coincided with that of laboratory method, ratio of iron to silicon about 2 refined the cast structure of 99.8% pure aluminium markedly.
   b) Only 0.05% titanium addition refined the grain size of 99.3% pure aluminium, 2014, 4043, 6151, 6063 and 7075 alloy ingot markedly.
2. On grain refining of the cast structure by controlling the casting condition, the following results were obtained.
   a) Lowering the casting temperature to 665°C refined cast structure of 99.3% pure aluminium markedly but there was much technical difficulty in practical pouring method.
   b) Lowering the casting speed refined cast structure of 99.3% pure aluminium.
3. Effect of the grain refining on the soundness of ingot were studied on 6061 and 5052 alloy ingot, and as the result, the 0.07% titanium addition refined the cast structure markedly and gave better soundness than that of without titanium.
4. About the effect of grain refining of cast structure by small addition of titanium on the properties of worked material, the following results were obtained.
   a) On extruded structure of the duralumin type alloys, the cast structure with refined grain size gave the refined structure after extrusion. Because, the recrystalization temperature of the duralumin type alloy was rised by the extrusion effects and heating to 500°C did not always recrystalized the duralumin type extrusions, and so there was much relationships among the cast structure and the extruded one.
   b) The surface streaking of 99.3% pure aluminium after anodizing were reduced by grain refining the cast structure by small addition of titanium.

1. 緒　　言

著者はすでに、実験室的な規模において、アルミニウムおよびその合金の鋳造組織を支配すると考えられる因子の中、化学成分、溶解条件および鋳造条件について調査し、アルミニウムおよびその合金の鋳造組織を微細化するに必要と思われる諸条件を検討した。[1)]

またさらにアルミニウムおよびその合金の鋳造組織の微細化に良好な効果を与えるチタニウムの添加によって鋳造組織を微細化した鋳塊と、粗大な鋳造組織を有する鋳塊とについて、実験室的な規模[2)]において、鋳塊表面のワレ、鋳造性および加工後の組織におよぼす影響について検討を加え、鋳造組織を微細化した鋳塊が、粗大な鋳塊にくらべ、鋳塊自体の健全性および鍛造加工性が良好であること、加工後の組織におよぼす影響、特に板材を陽極酸化皮膜処理をした場合にしばしば発生する表面模様の防止に良好な効果を与えることを明らかにした。

現在、アルミニウムおよびその合金の鋳塊の工業的製造には殆んど連続鋳造法**(Continuous casting) あるいは

---

*　研究部　工学博士

**　連続鋳造法：溶湯を連続的に短い水冷鋳型中に鋳造し鋳型の下で直接水をかけることによって凝固させつつ鋳塊を鋳型の下のロールで下していく鋳造方法で、所定の長サに達したら、鋳造を中止することなくカッターで切断する。

半連続鋳造法***(Semi continuous casting) が採用されている。また鋳塊の重量においても 400kg 程度のものから 1500kg におよぶものがある。まず上述の実験室的な鋳塊の微細化方法をそのまま工業的生産に採用できるかどうかを確めるために、純度 99.8% および 99.3% のアルミニウム地金、ならびに 2014 合金（JIS 高力アルミニウム合金第1種）**** 4043 合金（Al-5%Si 合金)、6151 合金（JIS 耐食アルミニウム合金第6種）6061 合金（JIS 耐食アルミニウム合金第4種)、6063 合金（JIS 耐食アルミニウム合金第5種）および 7075 合金（JIS 高力アルミニウム合金第6種）について、アルミニウム試料は圧延用鋳塊について、化学成分、合金元素の添加法および鋳造条件の調整により、合金試料は押出加工用鋳塊についてチタニウム添加により、それぞれ鋳塊の鋳造組織の微細化の効果を調べた。チタニウムを添加元素として特に選んだのは次の様な理由によるものである。

① 微量の添加で鋳造組織を著しく微細化する。

② アルミニウムおよびその合金に添加し易いこと。すなわち Al-2%Ti 中間合金を使用すればほとんど100%近い歩留りで添加することが出来、作業の安定性が多いこと。

③ 現在チタニウムは、微量の添加でアルミニウムおよびその合金の鋳造組織を微細化するのに効果がある元素群の中では、比較的入手し易くまた価格も安い。

ついで、微細な鋳造組織を有する鋳塊の性質を確めるために、主としてチタニウム添加によって微細化した鋳塊とチタニウムを添加しなかった鋳塊の鋳塊自体の健全性を、圧延用鋳塊としては 5052 合金（JIS 耐食アルミニウム合金第2種)*、押出用鋳塊としては 6061 合金をそれぞれ使用し、超音波探傷法あるいは滲透液試験法によって調べた。

さらに、鋳塊を加工した場合鋳造組織の微細化が製品におよぼす影響を検討するために、純度 99.3% のアルミニウム地金とそれにチタニウムを 0.05%添加した圧延用鋳塊を加工した最終製品について、陽極酸化皮膜処理した場合に発生する表面模様に重点をおいて検討し、またすでに述べた 6151 合金および 6063 合金の押出加工材について鋳塊の鋳造組織が加工組織におよぼす影響を調べた。

以下、これらの実験の詳細についてのべる。

*** 半（準）連続鋳造法：鋳塊が所定の長さになった時に一旦鋳造を中止して鋳塊の引上げる方法を半連続鋳造法、または準連続鋳造法と言う。

2. 半連続鋳造法による鋳塊の鋳造組織の微細化に関する研究

2·1 研究方針

緒言にのべたごとく、すでに報告した実験室的な研究はいずれもチル金型によって鋳造した 200 g 乃至 2kg の鋳塊における結果である。したがって工業的規模によって鋳造した半連続鋳造法による鋳塊の微細化に、上述の実験室的なチル金型によって鋳造した鋳塊の微細化法を適応できるかどうかを検討する必要がある。

そこで実験室的研究の結果チル金型による鋳塊の微細化法として、化学成分によるものと、鋳造条件の調整によるものとが特に有効であったので、これらの条件より次の諸条件を選んで半連続鋳造法による鋳塊の鋳造組織の微細化の研究を行なった。

1. 化学成分による鋳造組織の微細化法として
   a) 純度 99.8%アルミニウム地金に不純物として含有されている鉄 / ケイ素の比率を変化させる方法。
   b) 極く微量の添加で鋳造組織を微細化する元素チタニウムを 0.05～0.1% 添加する方法
2. 鋳造条件の調整による鋳造組織の微細化法として
   a) 低鋳造温度で鋳造する方法
   b) 低鋳造速度で鋳造する方法

圧延用鋳塊としては主として純度 99.3%のアルミニウム地金および 7075 合金の鋳塊を用いて上記の 1—a)、1—b)、2—a)、および2—b) について、押出用鋳塊としては、2014 合金、4043 合金、6151 合金、6061 合金および 6063 合金の鋳塊を用いて上記の 1—b) の方法について、それぞれ実験を行なった。

2·2 実験材料

実験材料としてアルミニウム地金は 99.9%、99.8%、99.5% および 99.3%を使用した。銅、ケイ素、マンガン、鉄、クロームおよびチタニウムは中間合金で添加し、それぞれ Al-50%Cu 合金、Al-13%Si 合金、Al-6%Mn 合金、Al-10%Fe 合金、Al-4%Cr 合金および Al-2%Ti 合

*

Specification		Alloy (A.A.)	Chemical composition, %								
			Cu	Si	Ee	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
JIS H4104	A2P1	5052	<0.10	Fe+Si	<0.45	2.2～2.8	0.15～0.35	<0.10	—		R

****

Specification		Alloy (A.A.)	Chemical composition, %								
			Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
JIS H4164 H4105	A3B1	2014	3. 9～ 5.0	0. 5～ 1.2	<1.0	0. 4～ 1.2	0. 2～ 0.8	<0.10	<0.25	<0.15	Bal.
	A3B6	7075	1. 2～ 2.0	<0.5	<0.7	<0.30	2. 1～ 2.9	0.18～ 0.40	5. 1～ 6.1	<0.20	Bal.
JIS H4163	A2B4	6061	0.15～ 0.40	0. 4～ 0.8	<0.70	<0.15	0. 8～ 1.2	0.15～ 0.35	<0.20	—	Bal.
	A2B5	6063	<0.10	0. 2～ 0.6	<0.35	<0.10	0.45～ 0.85	<0.10	<0.10	—	Bal.
	A2B6	6151	<0.35	0. 6～ 1.2	<1.0	<0.20	0.45～ 0.8	0.15～ 0.35	<0.25	<0.15	Bal.
—	—	4043	<0.30	4. 5～ 7.5	<0.80	<0.05	<0.005	—	<0.10	<0.20	Bal.

Table 1 Chemical composition of the test specimens used in experiment 2.

Metals or alloys	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
99.9% Al	0.004	0.031	0.022	None	None	None	None	0.004	99.93
99.8% Al	0.002	0.134	0.054	Tr	Tr	None	Tr	0.006	99.80
99.5% Al	0.007	0.251	0.148	0.030	0.007	None	Te	0.009	99.54
99.3% Al	0.005	0.46	0.15	0.020	0.01	None	0.01	0.006	99.33
Al-50%Cu	50.4	0.003	0.001	Tr	Tr	Tr	Tr	0.0001	Bal.
Al-13%Si	0.002	0.002	13.6	Tr	Tr	Tr	Tr	0.0001	Bal.
Al-10%Fe	0.004	9.8	0.005	Tr	Tr	Tr	Tr	0.005	Bal.
Al- 6%Mn	0.004	0.003	0.002	Tr	5.8	Tr	Tr	0.006	Bal.
Al- 4%Cr	0.004	0.001	0.003	Tr	Trace	Tr	3.75	0.005	Bal.
Al- 2%Ti	0.001	0.003	0.002	Tr	Tr	Tr	Tr	2.10	Bal.
99.99%Zn	Tr	0.002	0.002	Nonle	None	None	9.999	None	None
99.99%Mg	None	0.002	0.002	9.999	Trace	None	Tr	None	Tr

Table 2 Chemical composition of 99.8% pure aluminium.

Marks	Chemical composition, %									Ratio of Fe/Si
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Al	
1	0.003	0.097	0.074	0.003	0.002	Tr	0.011	0.006	99.804	1.3
2	0.005	0.112	0.048	0.003	0.002	Tr	0.011	0.006	99.814	2.3
3	0.002	0.122	0.030	0.003	0.002	Tr	0.10	0.006	99.825	4.0

金を、マグネシウムおよび亜鉛は中間合金を用いず直接添加して実験用材料を溶製した。Table 1 に化学成分を示した。

2·3 実験方法および装置

2·3·1 成分の調整あるいは合金元素添加による方法

a) 圧延用鋳塊

成分の調整による方法とは、すでに述べた如く鉄/ケイ素の比を0.9～2にしてアルミニウムの鋳塊の鋳造組織を微細にする方法である。純度 99.8%のアルミニウムに対しては純度のの関係でチタニウム添加による微細化法を適用できない場合があるので、Table 2 に示したごとく純度 99.9% アルミニウムに Al-10%Fe 合金、Al-13% Si 合金を使用して鉄/ケイ素の比率を変えた純度 99.8% アルミニウムを試料に用い、低周波誘導加熱炉（AJAX 製 500kg 溶解）にて溶解した溶湯を半連続鋳造法により Table 3 に示した溶解条件ならびに鋳造条件で、断面の寸法 110×400mm の 300kg 鋳塊に鋳造した。鋳造組織は全鋳塊にわたって調査することとが困難であるので Fig. 1 に示した位置より試験片を採取し肉眼組織を検出した。

合金元素添加による微細化法とは、極めて微量の添加でアルミニウム鋳塊の鋳造組織を微細化せしめる元素の添加による方法である。純度 99.3%程度のアルミニウムについては、純度の点からチタニウム添加が可能であるので純度 99.3% アルミニウムに、チタニウムを Table 4 に示したごとく、0.05% および 0.1% 添加した鋳塊の鋳造組織の微細化をチタニウムを添加していない鋳塊と比較検討した。

Table 3 Melting and casting condition of 99.8% pure aluminium.

Condition			99.8% Al
Melting	Weight of metal,	kg	500
	Melting temp,	°C	710
	Temperature of fluxing,	°C	720
	Amount of fluxing, % of moltom metal		0.4
Casting	Cating temperature.	°C	670
	Dimension of mold,	mm	110×400
	Amount of cooling water,	l/min	150
	Casting speed,	mm/min	70

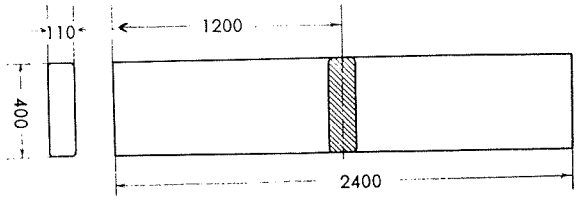


Fig. 1 Position of specimen for confirming casting structure of 110×400mm ingot cast with 99.8% pure aluminium.

Table 4 Chemical composition of 99.3% pure aluminium ingot with or without titanium.

Specimen		Chemical composition, %								
Mark	Additional percentage of titanium	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
0	0	0.005	0.48	0.13	0.020	0.01	None	0.01	0.002	99.34
1	0.05	0.005	0.48	0.14	0.020	0.01	None	0.01	0.057	Bal.
2	0.10	0.005	0.48	0.14	0.020	0.01	None	0.01	0.092	Bal.

Table 5 に示した溶解条件ならびに鋳造条件で低周波誘導加熱炉（AJAX 製 500kg 溶解）にて溶解した溶湯を半連続鋳造法により断面の寸法 110mm×400mm の 300kg 鋳塊に鋳造した。

Table 5 Melting or casting condition of 99.3% pure aluminium specimen.

Condition			99.3% Al with or without titanium
Melting	Weight of metal,	kg	500
	Melting temperature,	°C	710
	Temprature of fluxing,	°C	720
	Amount of fluxing,	%	0.4
Casting	Casting temperature,	°C	675
	Dimension of mold,	mm	110×400
	Amount of cooling water,	l/min	150
	Casting speed,	mm/min	55

Table 6 に化学成分を示したごとく 7075 合金とそれにチタニウムを 0.1%添加した合金とについて、Table 7 に示した溶解条件ならびに鋳造条件で上述の低周波誘導加熱炉により 500Kg 溶解し、半連続鋳造法により断面寸法 180×600mm の 500kg 鋳塊に鋳造した。

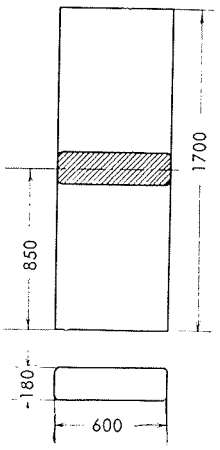


Fig. 2 Position of specimen for confirming casting structure of 180×600mm ingot cast with 7075 alloy.

b) 押出加工用鋳塊

押出加工用鋳塊については上述の純度 99.3%のアルミニウムおよび 7075 合金について実施した様に、チタニウム添加による微細化法について検討した。試料はチタニウムを 0.07% 添加しまたはしない 2014 合金、4043 合金、6151 合金および 6063 合金で Table 8 にそれぞれの化学成分を示した。

Table 6 Chemical composition of 7075 alloy test samples.

Specimen		Chemical composition, %								
Mark	Additional percentage of titanium	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
1	0	1.20	0.20	0.08	2.32	Tr	0.25	5.7	0.01	Bal.
2	0.1	1.20	0.20	0.08	2.34	Tr	0.25	5.7	0.09	Bal.

Table 7 Melting or casting condition of 7075 alloy specimen.

Condition			7075 with or without titanium
Melting	Weight of metal,	kg	1,000
	Melting temperature,	°C	710
	Temperature of fluxing,	°C	720
	Amount of fluxing,	%	0.4
Casting	Casting temp.,	°C	675
	Diemension of mold,	mm	180×600
	Amount of cooling water,	l/min	150
	Casting speed,	mm/min	55

鋳造組織の調査は純度 99.% のアルミニウムにおいては上述の純度 99.8% と同じであり、7075 合金に対しては Fig. 2 に示した断面について調査した。

この場合には Table 9 に示した溶解条件および鋳造条件で上述の低周波誘導加熱炉によって 500kg を溶解し断面の寸法 200mm ϕ の鋳塊に鋳造した。鋳造組織検出の断面を Fig. 3 に示した。本実験の鋳造温度はすべて湯口直下の温度をアルメルークロメル熱電対により測定した。

2・3・2 鋳造条件の調整による方法

鋳造条件の調整による鋳塊の鋳造組織の微細化法の検討はいずれも圧延用鋳塊について行なった。

鋳造温度低下による鋳造組織の微細化の実験には純度 99.3% のアルミニウムを試料とした。化学成分は Table 5 に示したものと同一である。鋳造温度は 665°C および 680C に変化させた。詳細を Table 10 に示した。

Table 8 Chemical composition of 2014, 4043, 6151 and 6063 alloy with or without titanium.

Alloy	Additional percentage of titanium	Chemical composition, %								
		Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
2014	0	4.28	0.23	0.77	0.39	0.83	Tr	0.03	0.01	Bal.
	0.07	4.26	0.24	0.81	0.42	0.81	Tr	0.03	0.07	Bal.
4043	0	0.03	0.37	4.80	0.003	0.003	0.006	0.018	0.01	Bal.
	0.07	0.04	0.39	4.94	0.006	0.006	0.006	0.019	0.075	Bal.
6151	0	0.03	0.28	0.98	0.56	0.01	0.25	0.01	0.01	Bal.
	0.07	0.04	0.30	0.99	0.48	0.01	0.25	0.01	0.08	Bal.
6063	0	0.01	0.17	0.39	0.58	0.01	Tr	0.01	0.01	Bal.
	0.07	0.01	0.12	0.42	0.68	Tr	Tr	0.01	0.08	Bal.

Table 9 Melting and casting condition of sample ingots, their chemical composition were showed in Fig. 9.

Condition \ Sample ingot			2014 alloy with or without titanium	4043 alloy yith or without titanium	6151 alloy with or without titanium	6063 alloy with or without titanium
Melting	Weight of ingot,	kg	500	500	500	500
	Melting temperature,	°C	710	710	710	710
	Fluxing temperature,	°C	720	720	720	720
	Amount of fluxing,	%	0.4	0.4	0.4	0.4
Casting	Casting temperature,	°C	675	675	675	675
	Dimension of mold,	mm	200φ	200φ	200φ	200φ
	Amount of cooling water,	l/min	175	175	175	165
	Casting spped,	mm/min	65	70	60	70

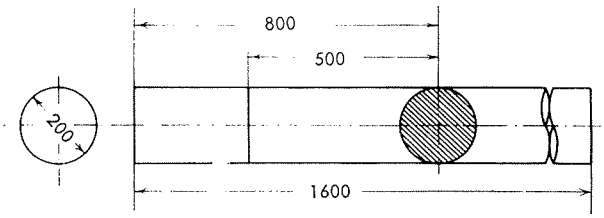


Fig. 3 Position of specimens for confirming cast structure were taken.

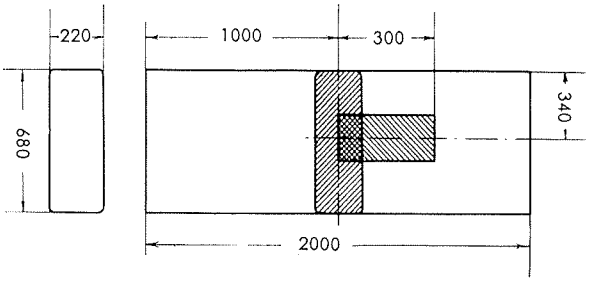


Fig. 4 Position of specimens were taken from 220×680 ingot.

Table 10 Melting and casting condition of 99.3% pure aluminium testing for casting structure by controlling casting temperature.

Condition			High casting temperature	Low casting temperature
Melting	Weight of ingot,	kg	10,000	10,000
	Melting temperature,	°C	715	715
	Fluxing temperature,	°C	720	720
	Amount of fluxing,	%	0.4	0.4
Casting	Casting temperature,	°C	680	665
	Dimension of mold,	mm	220×680	220×680
	Amount of cooling water,	l/min	350	300
	Casting speed,	mm/min	70	70

鋳造速度の変化による影響に関する実験は、上述と同じ純度の 99.3% アルミニウムを使用し、鋳造温度は 675° C に一定して、鋳造速度を 60mm/min および 110mm/min にかえて行った。鋳造条件を Table 11 に示した。

Table 11 Melting and casting condition of 99.3% pure aluminium testing for casting structure by controlling casting speed.

Condition			High casting speed	Medium casting speed	Low casting speed
Molting	Weight of ingot,	kg	10,000	10,000	10,000
	Melting temperature,	°C	710	710	710
	Fluxing temperature,	°C	720	720	720
	Amount of fluxing,	%	0.4	0.4	0.4
Casting	Casting temperature,	°C	675	675	675
	Dimension of mold,	mm	220×680	220×680	220×680
	Amount of cooling water,	l/min	350	320	300
	Casting speed,	mm/min	110	80	60

上述の鋳塊は、10㌧ 溶解の反射炉によって溶解し、断面寸法 220×680mm の鋳型に鋳造した。鋳塊の鋳造組織の検討は Fig. 4 に示した位置によって行なった。

2·4 実験結果および考察

2·4·1 成分の調整あるいは添加による微細化法

a) 圧延用鋳塊

鉄/ケイ素の比率を 1.3、2.3 および 4 に変えた純度 99.8%のアルミニウム鋳塊の断面組織の実例を Photo. 1 に示した。同一純度のアルミニウムにおいても鉄/ケイ素の比率を変えることによって鋳造組織は変化している。

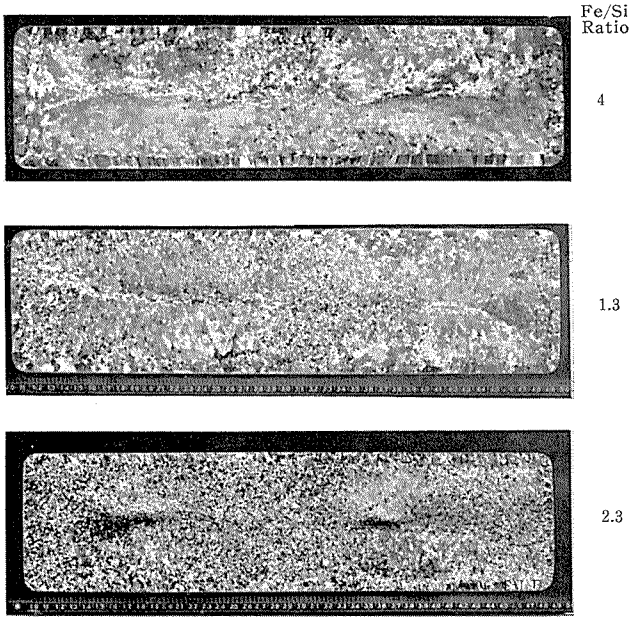


Photo. 1 Effect of Fe/Si ratio on the cast structure of the 99.8 pure aluminium ingot for rolling. ×1/3

実験しに鉄/ケイ素の比率範囲では2,3のものが最も均一かつ微細な鋳造組織を示している。つぎに、純度99.3%のアルミニウムに、チタニウムを添加した場合の鋳造組織を Photo. 2 に示した。チタニウムを添加していない鋳塊より添加したものは均一かつ微細化されており、鋳塊表面の柱状晶の発達も殆んど認められない。純度99.3% のアルミニウムにおいては、本実験の結果では0.05% チタニウム添加によっても十分な微細効果を示している。7075 合金鋳塊の場合もチタニウム 0.1% の添加は、Photo. 3 に示すように鋳造組織を均一微細にすることが認められた。

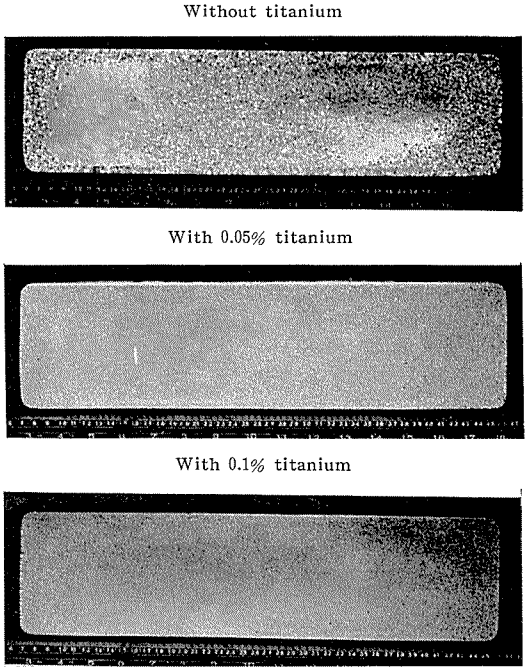


Photo. 2 Effect of titanium addition on the cast structure of 99.3% pure aluminium ingot fo rolling. ×1/3

b)　押出加工用鋳塊

押出加工用鋳塊として、2014 合金、4043 合金、6151 合金および 6063 合金の鋳造組織におよぼす、チタニウム0.07% 添加の結果を Photo. 4～7示した。Photo. 4 は 2014 合金鋳塊についての実例で、垂直断面には羽毛状晶が認められるチタニウム 0.07%を添加した試料の鋳造組織は均一かつ微細で羽毛状晶は認められなかった。Photo. 5 は 4043 合金鋳塊についての実例で、この合金の鋳造組織は比較的微細であるが不均一性が多い。チタニウム 0.07%添加した鋳塊の鋳造組織は均一かつ微細である。Photo. 6 は 6151 合金についての実例でこの系合金の鋳造組織は比較的粗大であるが、0.07% のチタニウムの添加によって均一かつ微細な鋳造組織を示している。Photo. 7 に 6063 合金鋳塊における実例を示した。この合金の鋳造組織も比較的微細であるが、0.07% のチタニウム添加により更に微細な鋳造組織が得られた。

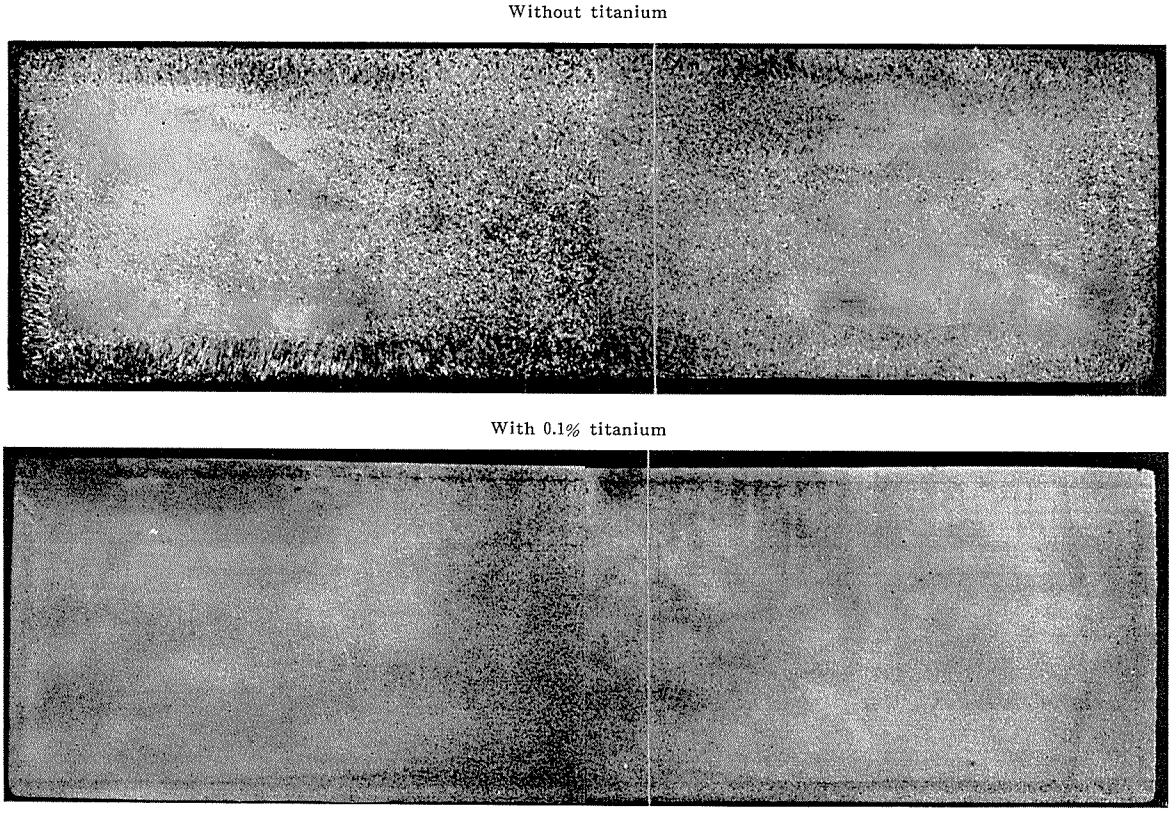
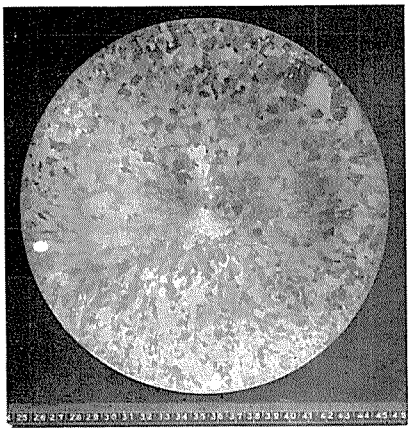


Photo. 3 Effect of titanium addition on the cast structure of 7075 alloy ingot for rolling. ×1/2

Without titanium



With 0.07% titanium

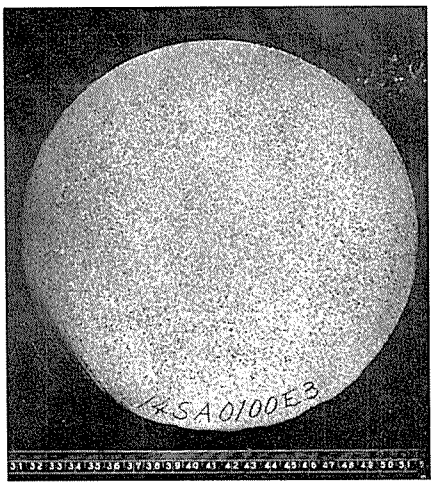
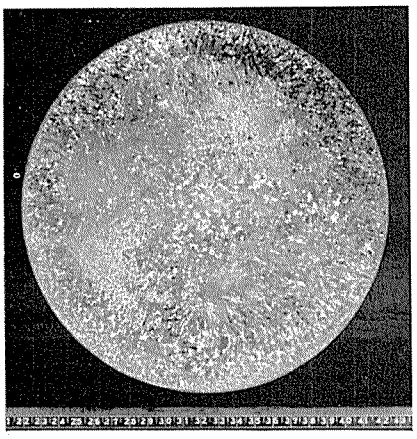


Photo. 4 Effect of titanium addition on the east structure of 2014 alloy ingot for extrusion. ×1/3

Without titanium



With 0.07% titanium

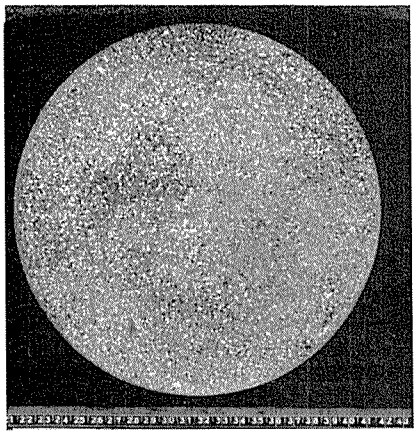
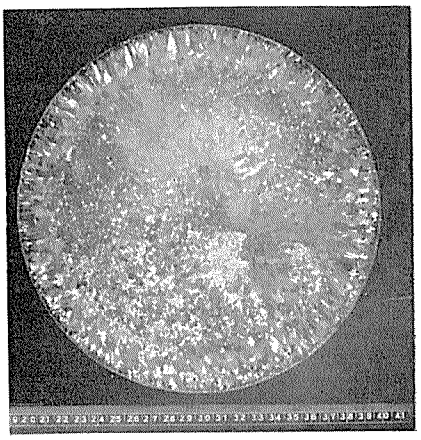


Photo. 5 Effect of titanium addition on the cast structure of 4043 alloy ingot for extrusion. ×1/2

Without titanium



With 0.07% titanium

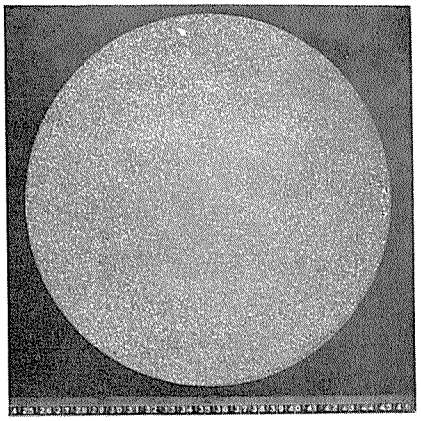
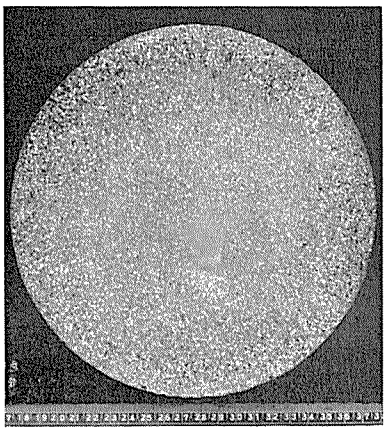


Photo. 6 Effect of titanium addition on the cast structure of 6151 alloy ingot for extrusion. ×1/2

Without titanium



With 0.07% titanium

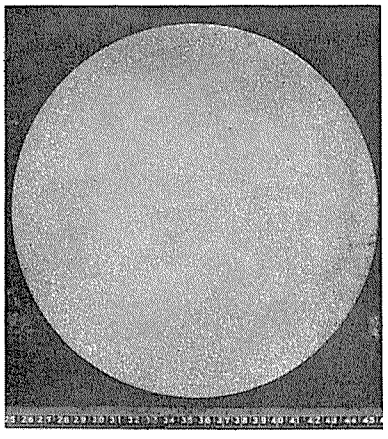


Photo. 7 Effect of titanium addition on the cast structure of 6063 allny ingot for extrusion. ×1/2

2·4·2　鋳造条件の調整による方法

Photo 8 に純度 99.3% のアルミニウムを 665°C および 680°C で鋳造した場合の実例を示しました。同一純度のアルミニウムにおいても、鋳造温度を低下させる事によって均一微細な鋳造組織を得ることができる。

Photo. 9 に鋳造速度 60mm/min および 110mm/min にて鋳造した純度 99.3% のアルミニウム鋳塊の鋳造組織を示した。同一純度のアルミニウムにおいても鋳造速度の低下によってその組織は著しく変化する。

以上実験の結果、工業的規模の半連続鋳造法によるアルミニウムおよびその合金鋳塊の鋳造組織の微細化は実験室的なチル鋳塊によって得られた結果とほぼ一致することを認めた。

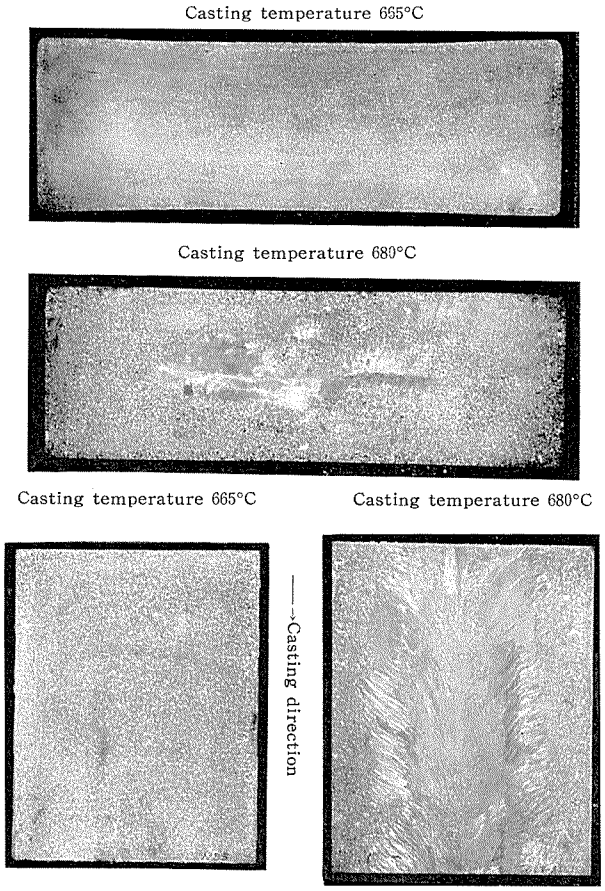


Photo. 8　Effect of casting temperature on the cast structure of 99.3% pure aluminiumingotforrelling. ×⅓

2·5　2節の総括

本節においては工業的規模において、半連続鋳造法により鋳造した純度 99.8% および 99.3% のアルミニウムおよび 2,3 のアルミニウム合金について、すでに報告した研究的な実験結果によって得られた方法により、鋳塊の鋳造組織の微細化が可能であるか否かについて検討を行い、次に述べることが認められに。

1.　純度 99.8%の様な比較的純度の高いアルミニウムにおいては、微細化に有効な添加元素の添加が純度の関係でできない場合があるが、この場合においては、鉄 / ケイ素の比率を変えることによって比較的微細な鋳塊を得ることができる。

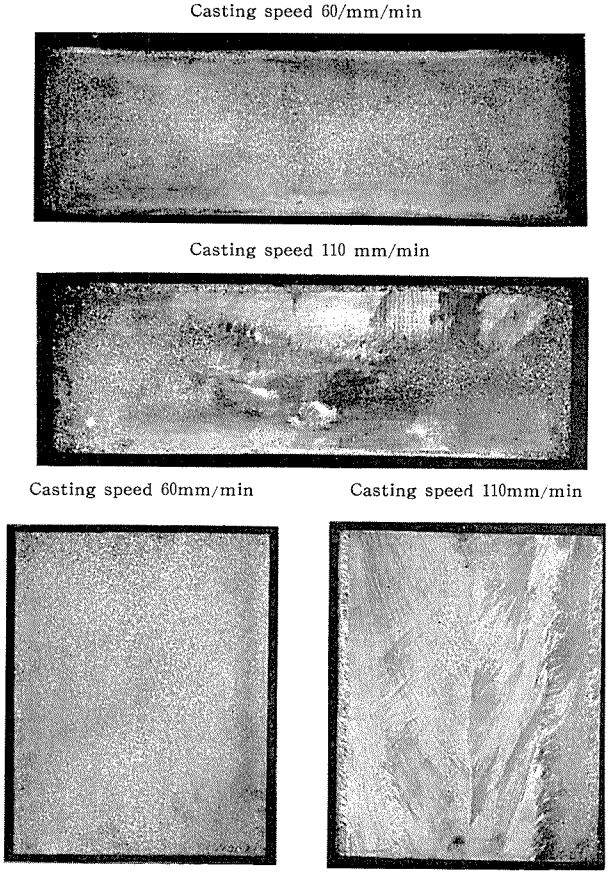


Photo. 9　Effect of easting speed on the cast structure of 99.3% pure aluminium ingot for rolling.

2.　微量の添加でアルミニウムの鋳造組織を微細化する元素としてチタニウムを選びこれを 0.05%～0.1% の範囲で純度 99.3% アルミニウムおよび 2014 合金、4043 合金、6061合金、6063 合金および 7075 合金に添加して鋳造組織の微細化を検討したが、いずれもチタニウムの添加によって微細な微細な鋳造組織を得ることができた。

3.　鋳造条件の調整は、純度 99.3% のアルミニウム鋳塊の鋳造組織を微細化する傾向が強い。すなわち、665°C 程度の極めて低い鋳造温度で鋳造した場合、均一かつ微細な鋳造組織を得るがこの温度での鋳造は工業的な鋳造法とは云えない。工業的には 675°C 程度が最適である。鋳造速度はできるだけ低い方が均一かつ微細な鋳造組織を得やすい。

3.　鋳造組織を微細化した鋳塊の健全性

3·1　研究方針

本節においては、微細な組織を有する鋳塊の性質として、特に鋳塊の健全性の問題をとり上げた。

材料として選んだものは、5052 合金および 6061 合金である。5052合金は主としてマグネシウムを 2.5% 含有する

合金であり鋳塊中に比較的欠陥を生じ易く、また 6061 合金は主としてケイ化マグネシウム (Mg_2Si) を 1.6% 程度含有する合金で鋳塊のワレを発生し易い。そこで、鋳塊の鋳造組織を微細化することによって、鋳塊自体の健全性が改善され得るものかどうか、この点についてすでに2節のべた鋳塊の微細化法の中、微量のチタニウムの添加による方法によって微細化したものとそうでない試料について検討した。

3·2 実験材料

実験材料としては Table 2 にのべた地金および中間合金の中、5052 合金には純度 99.5% のアルミニウム地金、純度 99.99% のマグネシウム地金および Al-4%Cr、Al-2%Ti 中間合金を用い、6061 合金には純度 99.5% のアルミニウム地金、純度 99.99% のマグネシウム地金および Al-50%Cu、Al-13%Si、Al-4%Cr、Al-2%Ti 中間合金を用いた。

3·3 実験方法および装置

上に述べた実験材料により Table 12に示した溶解条件および鋳造条件によって、Table 13 に示した化学成分を有するチタニウムを添加しない試料およびチタニウムを添加した試料をそれぞれ 52S 合金鋳塊については断面の寸法 190mm×680mm の圧延用鋳塊に、61S 合金鋳塊については 175 ϕmm の押出用鋳塊に鋳造した。

Table 12 Melting and casting condition of test ingots for testing the effect of grain refining on the soundness of ingot.

Condition		5052 alloy with or without titanium	6061 alloy with or without titanium.
Melting	Weight of ingot, kg	10,000	500
	Melting temperature, °C	710	710
	Temperature of fluxing, °C	720	720
	Amount of fluxing, %	0.4	0.4
Casting	Casting temperature, °C	675	675
	Dimension of mold, mm	190×680	175ϕ
	Amount of cooling water, l/min	300	165
	Casting speed, mm/min	70	70

鋳塊の健全性を検討する方法としては、種々の方法があるが、本実験においては主として超音波探傷法を採用し、場合によっては浸透液試験法を採用した。超音波探傷機は東京計器株式会社製 UR 型を使用した。測定にあたっては、2,25MC、19mm ϕ の探傷子を使用し、字振II型感度標準試験片の標準欠陥 (V45) よりの反射がブラウン管上で30mmの高サになる様に調節し、圧延用鋳塊の場合は厚み方向より、押出加工用鋳塊の場合は軸方向より超音波を入射し欠陥部よりの反射波高の中、最大ものを1mmの単位で測定した。超音波探傷試験片の採取位置を Fig. 5 に示した。すなわち、圧延用鋳塊の場合は 680mm×750mm、押出用鋳塊の場合は 175ϕmm×1000mm である。Fig. 6 に示した如く圧延用鋳塊の場合は、20mm の間隔で互に直交する罫書線を入れこの交点に探傷子を密着させて測定を行い、押出用鋳塊の場合は、鋳塊の水平断面の中心および中心より 20mm、40mm、60mm の同心円を画き 20mm の同心円に対しては4ケ所、40mm の同心円に対しては8ケ所、60mm の同心円に対しては16ケ所の測定を行なった。

尚超音波の入射は一面が完了した後、それと反対の面からも測定した。

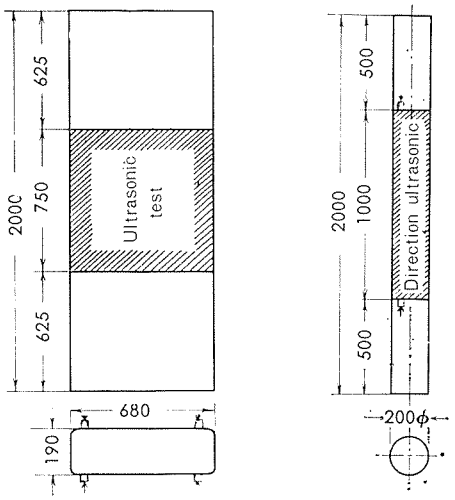


Fig. 5 Position of specimen for ultra sonic test were taken.

3·4 実験結果および考察

Fig. 7—1、2、3、4、にチタニウムを添加していない 5052 合金とチタニウムを 0.07% 添加した 5052 合金の鋳塊の超音波探傷の結果を示した。

チタニウムを添加した鋳塊には、ブラウン管上の欠陥反射パルスの高サが、鋳造組織の粗大な鋳塊の欠陥反射パルスの高サに比較して小さく、チタニウムを添加していない

Table 13 Chemical composition of the 5052 and 6061 alloy specimen.

Alloy	Additional percentage of titanium	Chemical composition, %							
		Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti
5052	0	0.01	0.21	0.06	2.53	0.005	0.25	0.02	0.006
	0.07	0.01	0.21	0,06	2.54	0.005	0.25	0.02	0.07
6061	0	0.27	0.26	0.61	1.20	0.007	0.25	0.02	0.01
	0.1	0.27	0.26	0.61	1.10	0.007	0.25	0.02	0.12

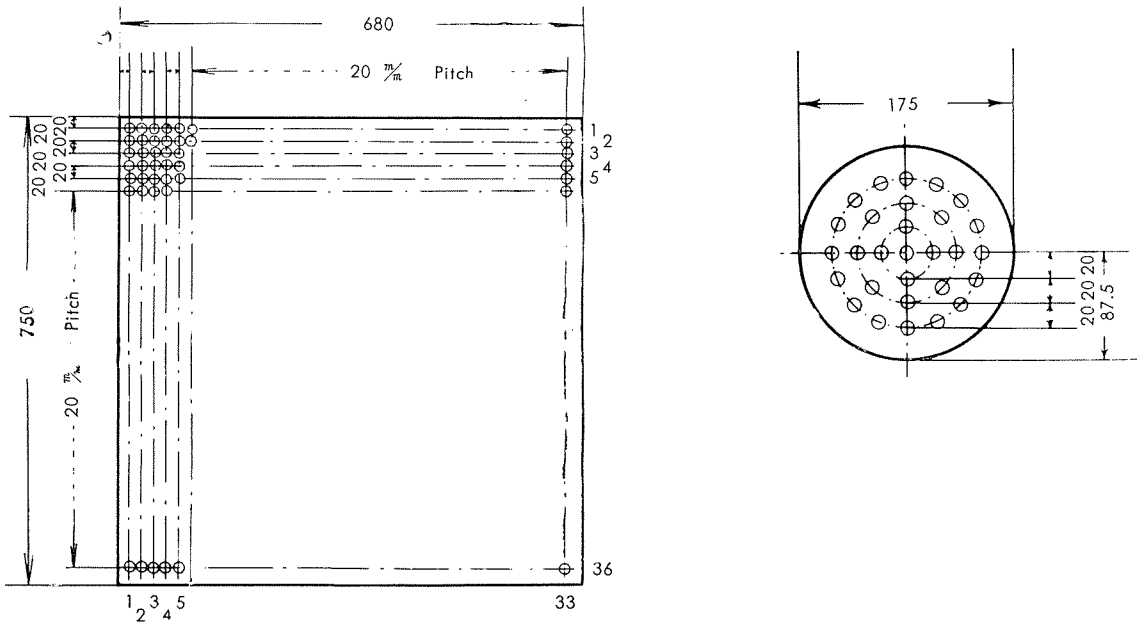


Fig. 6 Position of ultra sonic test.

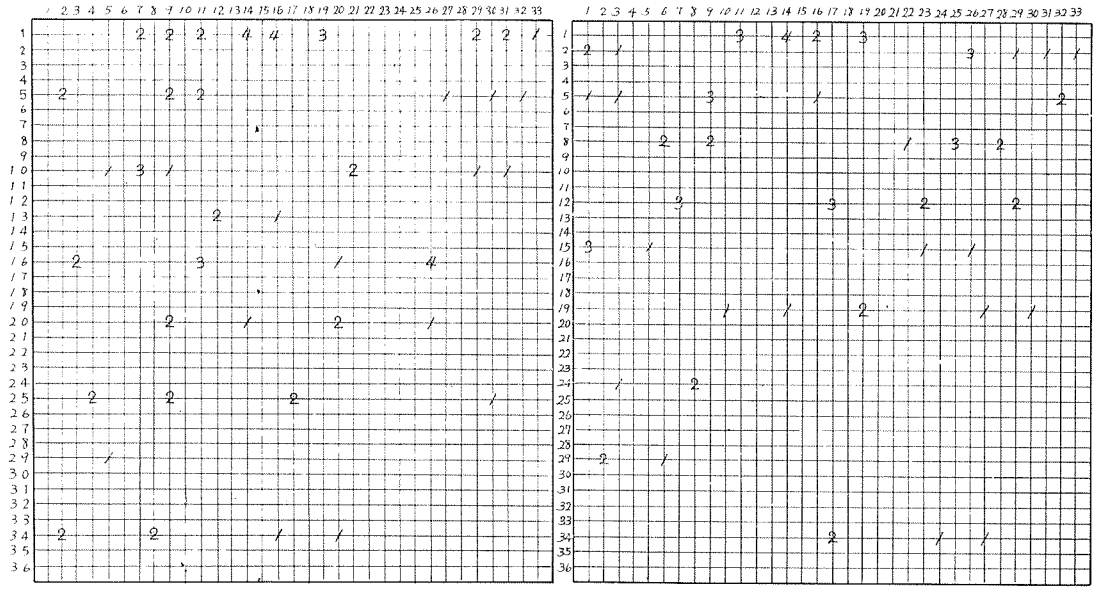


Fig. 7-1 (Right) Results of ultra sonic test for 5052 alloy ingot with coarse structure.

Fig. 7-2 (Left) Same as Fig 7-1, but oposite direction.

鋳塊よりも健全性はすぐれている。

Table 14 に示したチタニウムを添加していない 6061 合金とチタニウムを 0.12% 添加した 6061 合金鋳塊の超音波探傷の結果によると、6061 系合金において、チタニウム添加を行なった試料は行っていない試料に比較して健全性が良好であることが解った。

まず 5052 合金について鋳塊の断面の肉眼組織を検討してみた結果を Photo.10 に示したが明らかにチタニウムを添加したものは、鋳造組織は微細であり、かつ欠陥反射パルスが 1 mm および 2 mm の部分においても欠陥は認

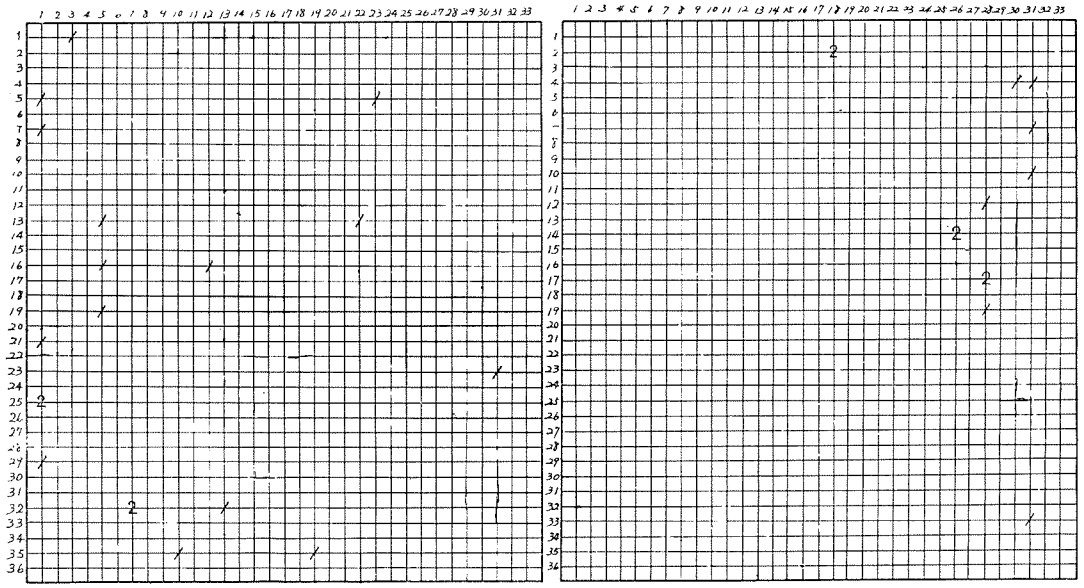


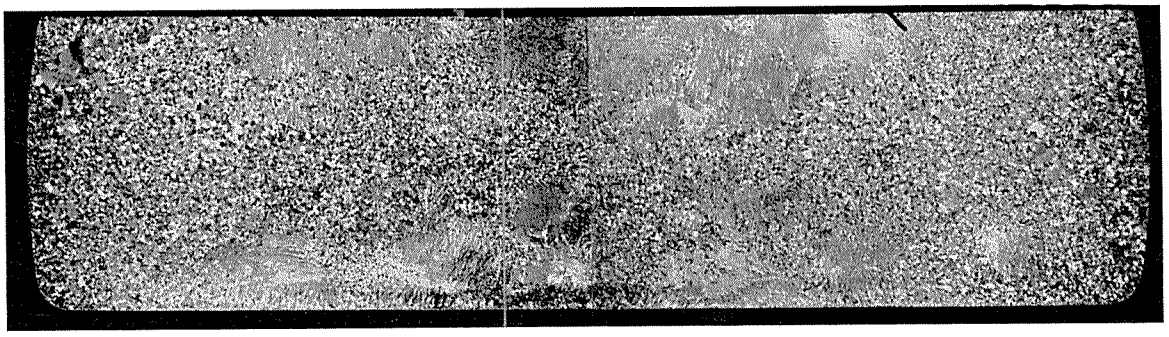
Fig. 7-3 (Right) Results of ultrasonic test for 5052 alloy ingot with fine cast structure refining by 0.07% titanium addition.

Fig. 7-4 (Left) Same as Fig 7-3, but oposite direction.

められなかったが、チタニウムを添加していない鋳塊の欠陥部分の断面を注意して切削したところ、Photo.11 に示す様な引ケ巣の様な欠陥が発生しているのを確認した。

さらに、6061 合金について、チタニウムを添加していない材料の欠陥反射パルスの認められる部分を更に超音波探傷により位置を決定し注意して切削した結果、Photo.12 に示すごとき引ケ巣の発生が認められた。チタニウムを 0.1% 添加した試料は鋳造組織も微細でその様な欠陥は認められなかった。

Without titanium



With 0.07% titanium

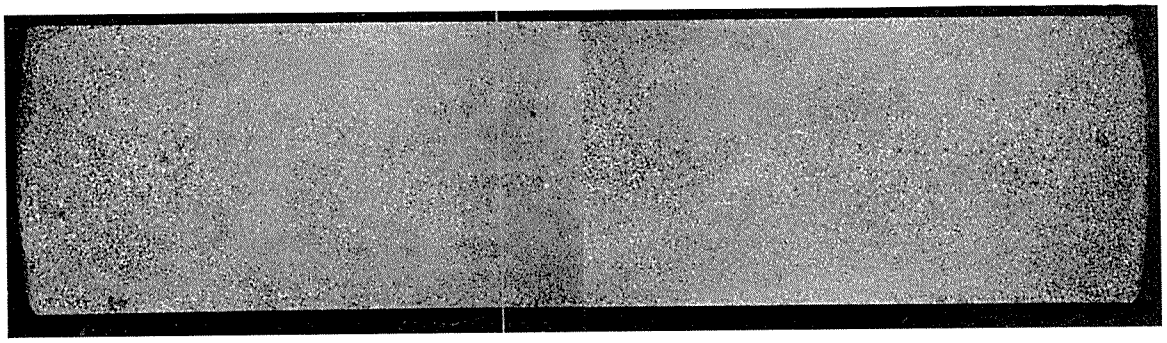


Photo. 10 Effect of titanium addition on the cast structure of 5052 alloy ingot for rolling. ×1/2.3

Table 14 Effect of titanium addition (0.12%) on the results of ultrasonic test.
Figures show the height of puls.

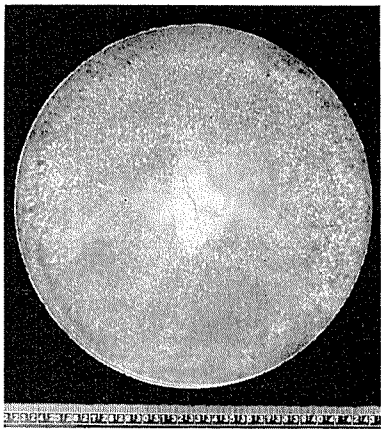
Testing position showed on Fig.5	Nominal cast structure		Refined cast structure with 0.12% titanium	
	1. Direction of ultrasonic wave	2. Direction of ultrasonic wave	1. Direction of ultrasonic wave	2. Direction of ultrasonic wave
1 (center)	15	15	0	0
2	2	1	1	1
3	3	2	2	2
4	2	3	1	1
5	3	1	3	1
6	4	0	1	2
7	5	2	0	3
8	2	3	1	4
9	3	4	0	0
10	4	3	1	1
11	5	6	1	2
12	2	1	0	3
13	3	4	1	4
14	3	3	2	0
15	2	2	0	1
16	1	1	1	2
17	0	0	2	0
18	1	1	3	1
19	2	1	0	2
20	3	2	1	1
21	4	3	2	2
22	2	2	0	0
23	0	0	1	1
24	1	1	1	1
25	0	1	1	1
26	1	3	2	1
27	2	0	1	0
28	1	1	2	2
29	0	1	3	1

* Direction of ultrasonic wave (1.2) is oposite each other.

Photo. 11 The one of the examples of defect caused in 5052 alloy ingot detected by ultra sonic test.×10

以上の結果によって、鋳造組織の微細化を行うことは、鋳塊に発生する引ケ巣等の欠陥を分散させる様な効果を有しており、この様な欠陥の分散については、Cibula Ruddle 3) も認めている。したがって鋳造組織を微細化することによる健全性の向上は、凝固の際に、結晶粒界に集合し易いこれら欠陥が、鋳造組織が微細であることによって、肉眼で明瞭に認められる程度の欠陥が、分散される様なことが原因であると推定しても大した誤りとは思われない。

Without titanium



With 0.07% titanium

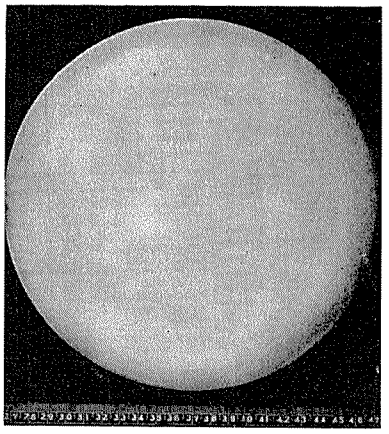


Photo. 12 The one of the examplos of defect caused in 6061 alloy ingot detected by ultra sonic test. ×1/2

3·5 3節の総括

本節は、鋳造組織の微細化による鋳塊の健全性を検討するため、チタニウムを添加しない 5052 合金ならびにチタニウムを 0.07% 添加した 5052 合金の断面寸法 190mm ×680mm 圧延用鋳塊とチタニウムを添加しない 61S 合金ならびにチタニウムを 0.12% 添加した 6061 合金の 175 ϕmm 押出用鋳塊について調べた結果、同一鋳造条件の試料においても、チタニウムを 0.07～0.12% 添加せる鋳造組織の微細な鋳塊の健全性は、チタニウムを含まない粗大な鋳造組織を有する鋳塊のそれよりも優れている事を明らかにした。

4. 微細化した鋳造組織を有する鋳塊の塑性加工後の製品の品質に関する研究

4·1 研究方針

すでに報告した研究室的実験の結果では、鋳塊の鋳造組

織の微細化が塑性加工後の製品の品質におよぼす効果として次のことが認められた。

1. 熱間圧延製品の肉眼組織は加工度 77% までは加工中再結晶することが少く、鋳塊の鋳造組織と加工製品との関連性が大きい。
2. 冷間加工製品については、鋳造組織と加工製品の関連性は、冷間加工焼鈍後再結晶させたものでは、再結晶直後の結晶の大イサには関連性が少い。純度 99.3%アルミニウムにおいては鋳塊の鋳造組織の微細化により顕微鏡組織が均一化され、したがって加工製品に陽極酸化皮膜処理を施した場合に、鋳塊の顕微鏡組織の不均一性が問題となって発生する表面模様は、鋳塊の鋳造組織を微細化することにより減少する。

したがって、熱間加工のままで使用される製品の組織と、鋳塊の鋳造組織は（熱間加工中再結晶をともなわない場合には）その関連性が大きいものと考えられる。押出加工製品は熱間加工のままで使用されることが圧延材よりも多くしかも加工中再結晶を起し難いと考えられるので、工業的応用には微量のチタニウム添加によって微細化した、2014 合金の 500kg 鋳塊について押出加工後の組織と鋳造組織との関連性を調べた。また圧延加工材については、純度 99.3% のアルミニウム 500kg 鋳塊、およびチタニウムを 0.05% 添加した 500kg の鋳塊を材料として、圧延加工後に陽極酸化皮膜処理によって発生する表面模様と鋳塊の鋳造組織との関係を調べた。

4·2 実験材料

実験材料は、前節に述べた材料と同様である。

4·3 実験方法および表置

押出用鋳塊としては、2014 合金およびチタニウムをそれに 0.07% を添加したものを選んだ。

圧延用鋳塊としては Table 15 に化学成分を示した純度 99.3% のアルミニウムおよびそれにチタニウムを 0.05% 添加したもので、その鋳造条件を Table 16 に示した。

Table 15 Chemical compositin of 99.3% pure aluminium specimen with or without titanium.

Additional percentage of titanium	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
0	0.005	0.46	0.15	0.020	0.01	Tr	0.01	0.006	99.33
0.05	0.005	0.48	0.14	0.020	0.01	Tr	0.01	0.05	99.28

加工方法ならびに製品の性質の検討には、押出用鋳塊に対しては、Fig. 8 に示す位置より 200mmφ×500mmℓ の押出用ビレットを採用した。表面切削を行わず、横型水圧押出機（独シュレーマン製 1000T）によって、Table 17 に示した条件によって、直径 90mm φ の棒に押出した。押出棒の肉眼組織の検討には、90mm φ に押出した 14S 棒は、Fig. 9 に示す位置より試料を採取し、押出しのまま

Table 16 Melting and casting condition of 99.3% pure aluminium specimens.

Condition			99.3% Al with or without 0.05% titanium
Melting	Weight of ingot,	kg	1,000
	Melting temperature,	°C	710
	Fluxing temperature,	°C	710
	Amount of fluxing,	%	0.4
Casting	Casting temperature,	°C	690
	Dimension of mold,	mm	240×640
	Amount of cooling water.	l/min	390
	Casting speed,	mm/min	54

の状態および 430°C で 60mm 角および 40mm 角に鋳造（小松製作所 60HP を使用）したものについて 500°C で 2 時間溶体化処理を行い水冷した後、組織の検討を行なった。

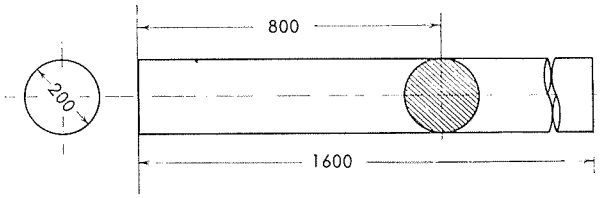


Fig. 8 Position of srecimens for confirming cast structure were taken.

Table 17 Extruding condition of 2014 alloy with or without titanium.

Condition		2014 alloy with or without titanium
Dimension of billet,	mm	200φ×500ℓ
Scarpping of surface.		Did not
Extruding temperature, °C	Container	350
	Specimen	420
Dimension of extrusion,	mm	90φ×1
Extruding speed	m/min	8

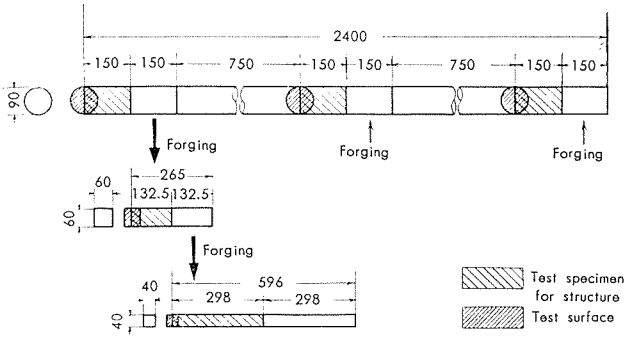


Fig. 9 Position of specimens for confirming macro structure of 2014 alloy extruded bar (90mmφ.)

圧延用鋳塊に対しては、Fig. 10 に示す位置より、圧延用鋳塊を切断し、520°C で 16 時間保持後 280°C まで炉中冷却して均質化処理を行い、鋳塊表面を旋盤で 10mm 切削後、500°C で可逆式 2 段熱間圧延機（米国 UNITED

ENGINEERING 社製）によって 6 mm の厚サまで圧延した。6 mm 圧延后、途中較化処理は行なわずに四段冷間圧延機（米国 UNITED ENGINEERING 社製）によって 1 mm に冷間圧延した。Table 18 に圧延の詳細を示す。

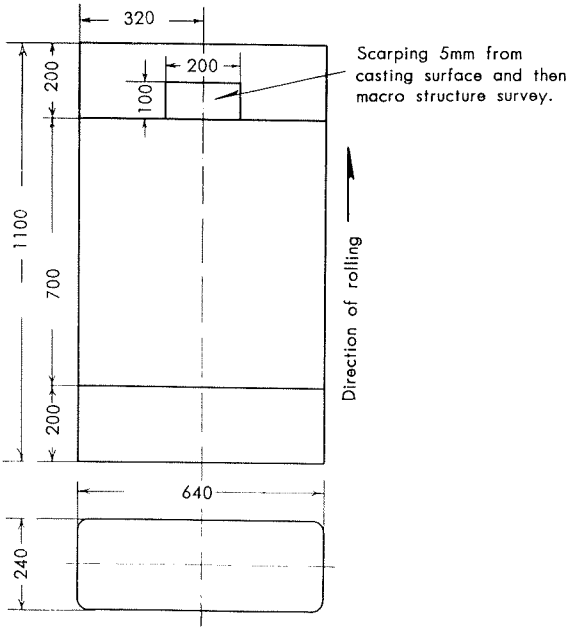


Fig. 10 Position of rolling specimen of 99.3% pure aluminium ingot were taken.

Table 18 Rolling condition of 99.3% pure alloy specimens.

Condition			99.3% Al with or without 0.05% titanium
Hot rolling	Dimension of ingot	mm	240×640
	Scarpping of surface.	mm	10
	Preheating,	°C	520(×16Hrs)
	Rolling temperature, °C Start		500
	Rolling temperature, °C End		300
	Dimension of rolled sheet,	mm	6t×670
Cold rolling	Dimension of rolled sheet,	mm	1t×670

試料採取の位置は、鋳塊の鋳造組織の検出は、Fig. 10 に示す位置より採取し、特に鋳塊の鋳造組織の変化の著しい部分においては、顕微鏡によって、化合物の析出の分散状態の検討を行った。

陽極酸化皮膜処理后の表面模様の検討には、Fig. 11 に示すごとく 6 mm の熱間加工終了板の圧延先端より約 1500mm を切断し、圧延方向に直角方向の中心線を中心として巾 100mm の試料を採取してそたを長サ方向に 6 等分に切断後、すでに報告した装置および方法で陽極酸化皮膜処理を行い、その状態をスケッチし更に、60°C の 5 %苛性ソーダ水溶液で洗滌し表面皮膜を除いた後冷間圧延を実施し、冷間圧延後、再び圧延方向に直角方向の中心線を中心として、巾 100mm の試料を採取し、陽極酸化皮膜処理後、表面模様の発生を検討した。尚参考として、上述の押出加工材、圧延移について、製品の機械的性質をも検討した。

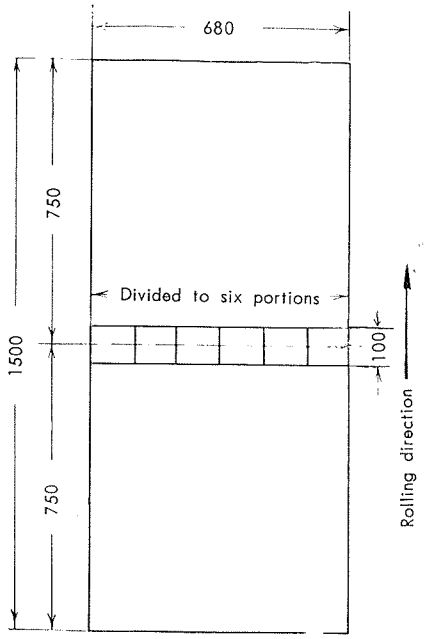


Fig. 11 Position of test specimens for anodizing quality were taken.

4·4 実験結果および考察

4·4·1 押出加工製品の性質

チタニウムを含有しない 14S 合金の 90mm φ 押出棒、チタニウムを 0.07% 含有した 14S 合金の 90mm φ 押出棒の肉眼組織を Photo. 13 に示した。

チタニウムを含有しない試料は、Photo. 14 に示す如き羽毛状組織（Feather crystal）の発生の鋳塊の際に認めたもので、200mmφ より 90mmφ、すなわち加工度*79% 程度では破壊されるに至っていない。これに対しチタニウム 0.07% を添加した場合の 14S 合金の肉眼組織は極めて微細であり、押出棒の先端における組織も微細である。この様な組織を有する試料の押出先端、後端および中央部より押出方向に平行および直角の面より顕微鏡試料を採取し検討した結果を Photo. 15 に示した。Photo. 15 において先端は鋳造組織のままであり、後端は加工組織に変化しているが、再結晶組織にはなっていない。チタニウムを添加していない 2014 合金の 90mm φ 押出棒を 600mm 角棒に鍛造した場合とチタニウムを 0.07 添加した 2014 合金の 90mm φ 押出棒を 60mm 角棒に鍛造した場合の 1 例を

* 加工度は、押出棒については、最初の断面積をDとして押出後の断面積をdとした場合、D−d／D×100% で表わし、板の場合、最初の板厚をTとして圧延後の板厚をtとした場合、T−t／T×100%で表わした。

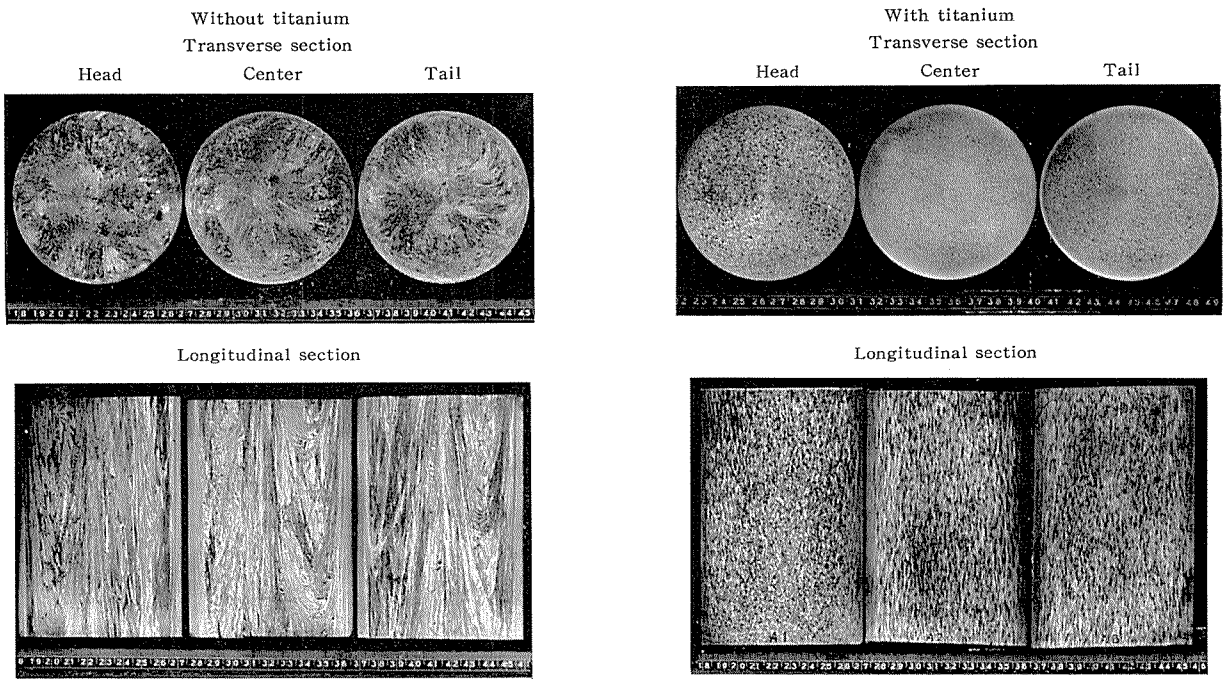


Photo. 13 Effect of 0.07% titanium addition on the macro structure of the 2014 alloy extruded bar. ×1/2

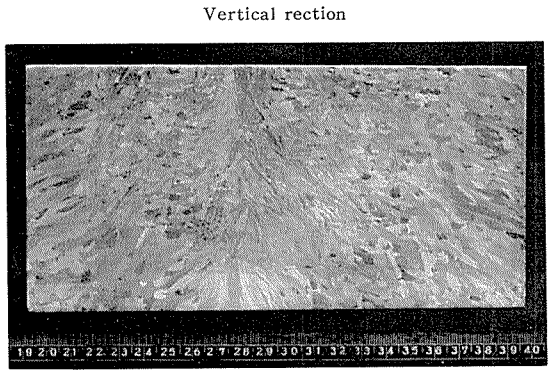


Photo. 14 Fieder crystals of 2014 alloy ingot for extrusion. ×2/3

Photo. 16 に示した。この場合の鋳塊からの、加工度は約 92% であるがチタニウムを含まない 2014 は尚鋳造組織に認められた羽毛状組織が残っている。この場合もチタニウムを添加したものは、均一かつ微細な組織を示している。それぞれの鍛造材の押出時先端に位置していた部分と、後端に位置していた部分の顕微鏡組織を Photo. 17 に示した。Photo. 18 にはチタニウムを添加していない 2014 合金およびチタニウムを 0.07% 添加した 2014 合金の 90mm ϕ 押出棒を 40mm 角棒に鍛造した断面組織の 1 例を示した。この場合の鋳塊よりの加工度は 95% である。この場合には、若干チタニウムを添加していない材料の肉眼組織は、押出方向に直角な断面に対してはチタニウムを添加した材料に比較して粗大であるが、押出方向に平行な断面においては大差は認められない。これら各試料の顕微鏡組織を Photo. 19 に示した。

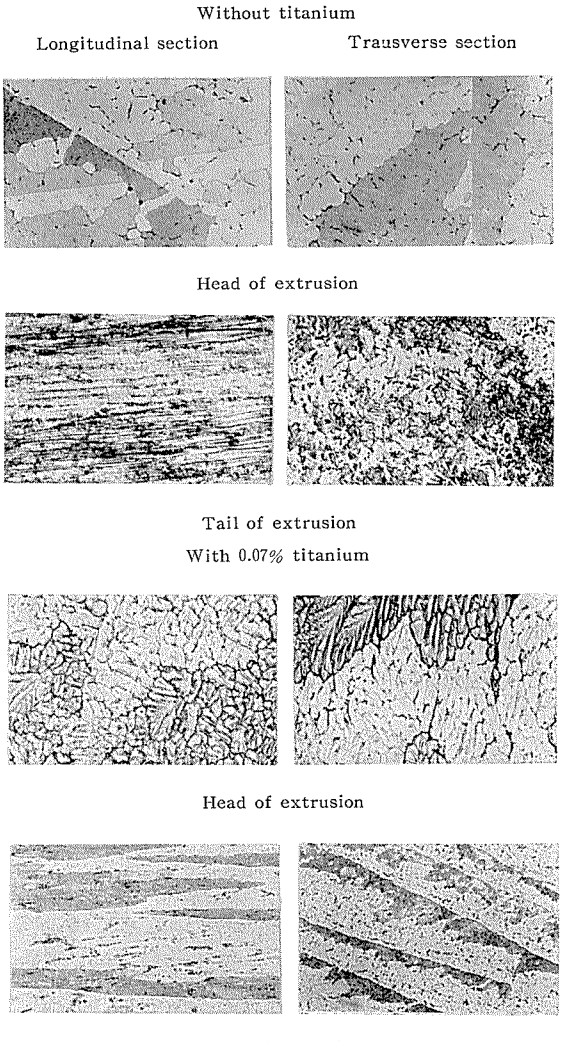
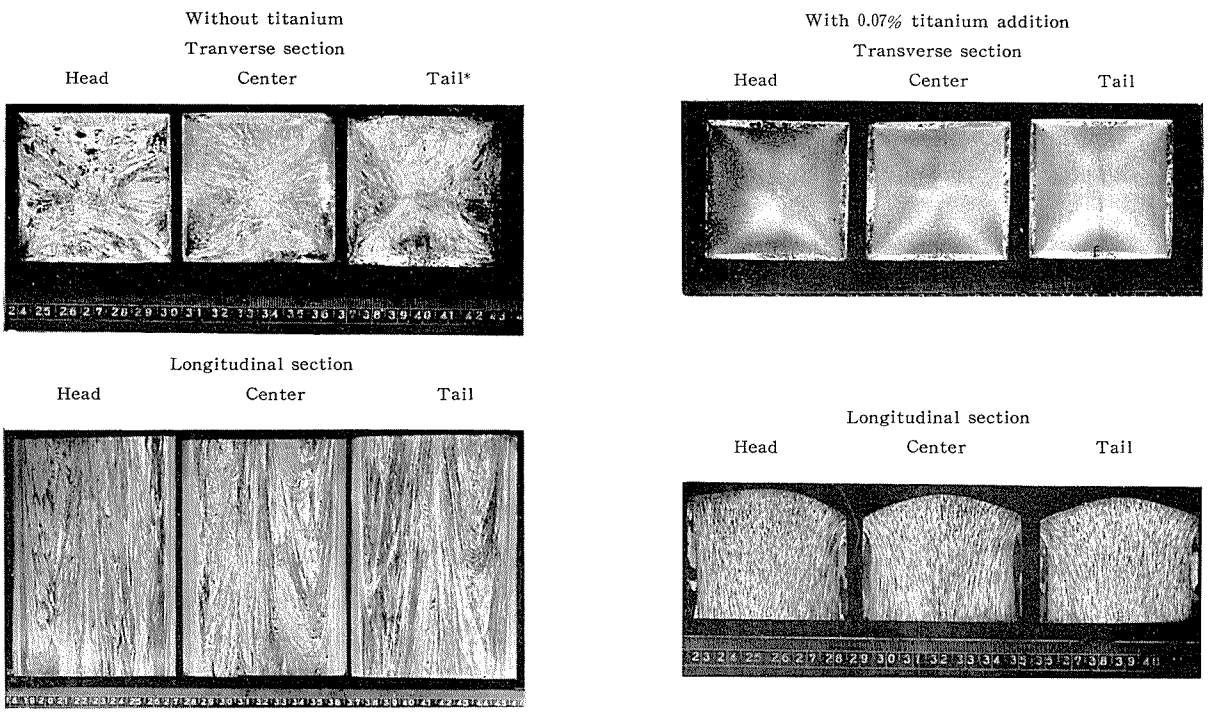


Photo. 15 Micro structure of 2014 alloy extruded bar. ×100



*Position as extrusion

Photo. 16 Effect of titanium addition on the micro structure of the 2014 alloy 60mm square forged bar.

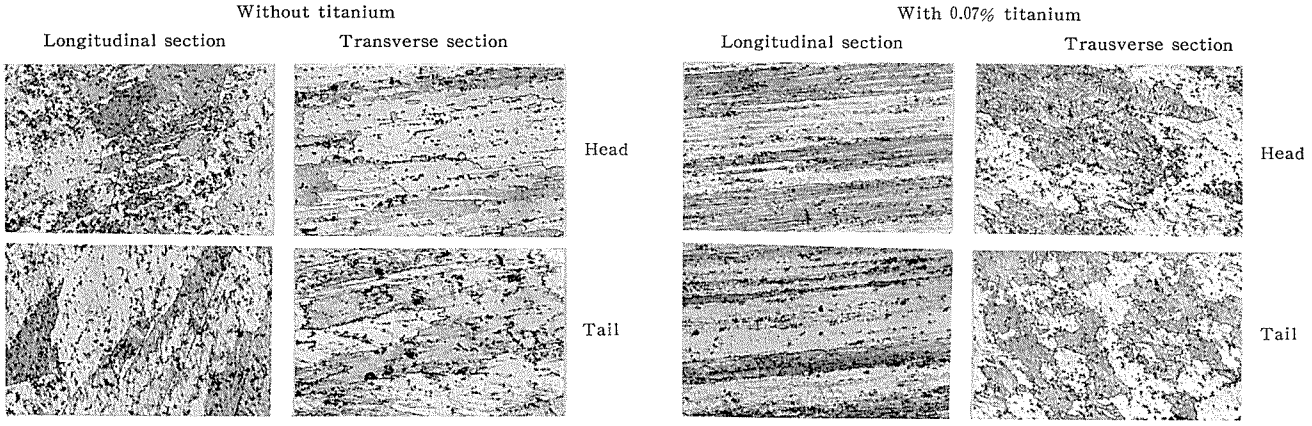


Photo. 17 Micro structure of 2014 alloy 60mm square forged bar. ×100

以上の14S合金押出棒において、60mm角棒、および40mm角棒についてX線回折により中心部の再結晶の有無を検討した結果を Photo. 20 に示したが、60mm角棒においては、いずれの試料も再結晶していないが、40mm角棒は再結晶が明らかに認められた。

したがって、鋳造組織と加工後の組織との関係がある程度認められるのは、再結晶が起っていない場合であり、再結晶の進行とともに鋳造組織との関係は減少するものであろう。しかし、押出しままでは単に鋳造組織が押出方向に変形しているにすぎない場合があり、熱処理をしても完全に再結晶することが少いジュラルミン系の材料では、微細な鋳造組織を有する鋳塊の使用が望ましいと考えられる。

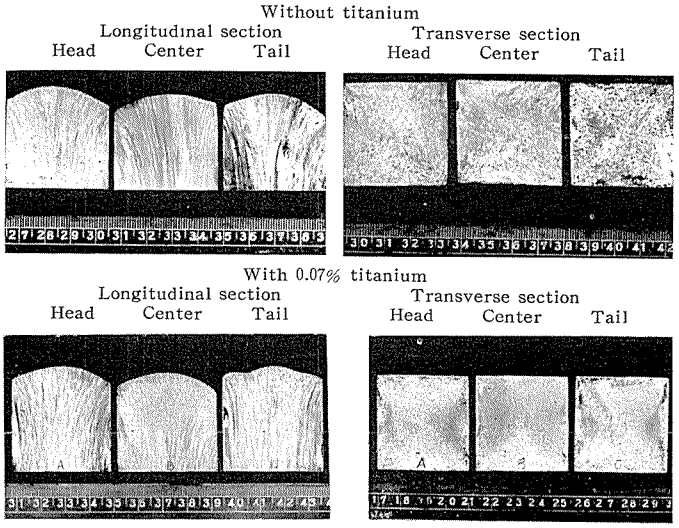


Photo. 18 Effect of titanium addition on the micro structure of the 2014 40mm square forged bar.

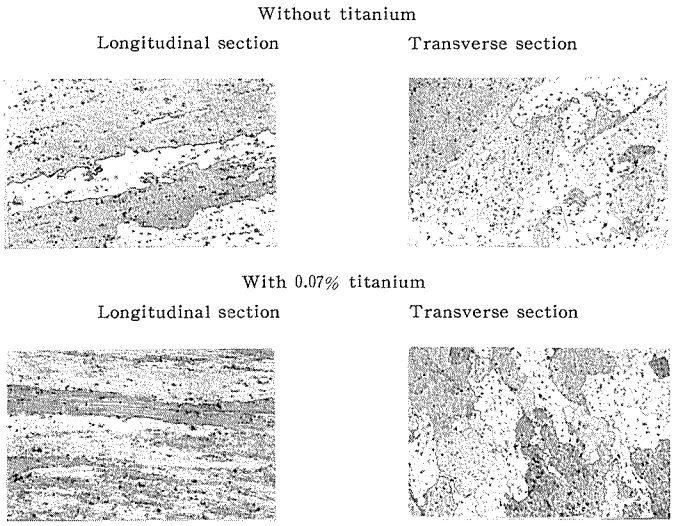
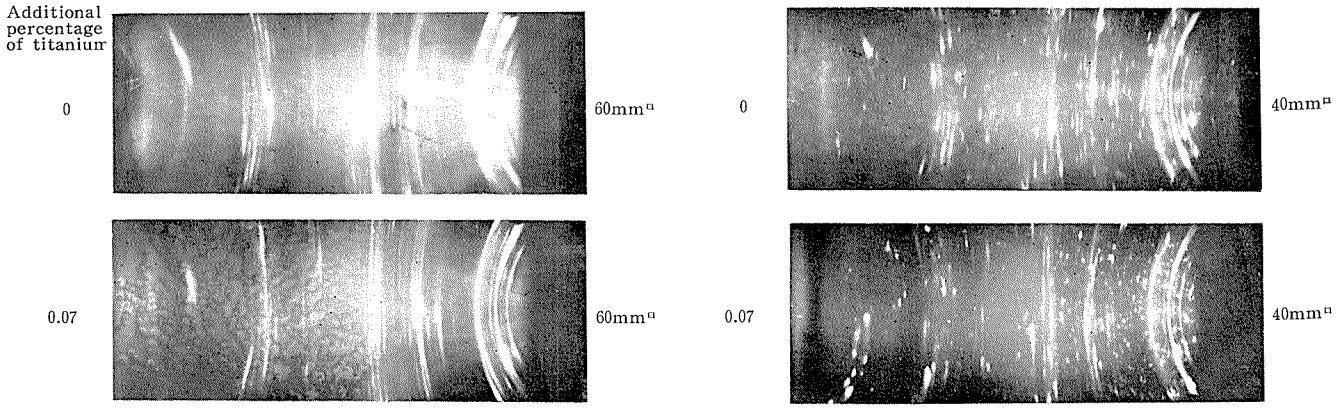


Photo. 19 Micro structure oft he 2014 40mm square forged bar. ×100

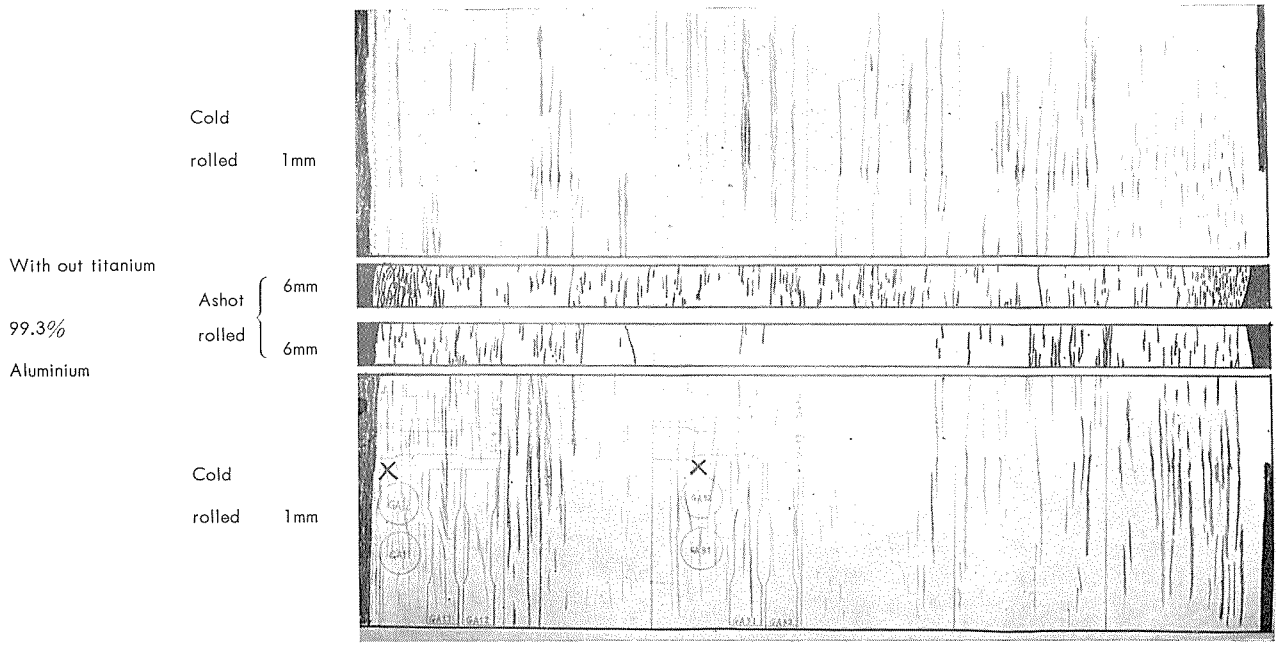
4·4·2 圧延加工製品を陽極酸化皮膜処理した場合に現われる。表面模様との関係

Fig. 12 は、チタニウムを添加していない純度 99.3% のアルミニウムおよびチタニウムを添加し微細な組織を有する鋳塊を 6 mm に熱間圧延した場合と 1 mm に冷間圧延した場合に得られた板を陽極酸化皮膜処理した時の結果である。又、Photo. 21 はそれぞれの熱間終了 6 mm 板の端部および中央部における陽極酸化皮膜処理後に現われた表面模様の実例である。チタニウムを添加した鋳塊を加工した板は、模様が細かく均一に現われているが、チタニウムを添加していない。鋳塊を加工した板においては、模様の長サが長く、また巾が広い。Photo. 22 はそれぞれの材料をさらに 1 mm に冷間圧延し焼鈍した板の端部および中央部における陽極酸化皮膜処理後に現われた表面模様



Schedule of forgeing : 203mφ ingot→90mmφ extruded→60mm□ forged→500°C×2Hr heat→water
↓
40mm□forged→ 〃 〃 quenched

Photo. 20 X ray diffraction patarn of the 2014 alloy forged bar.



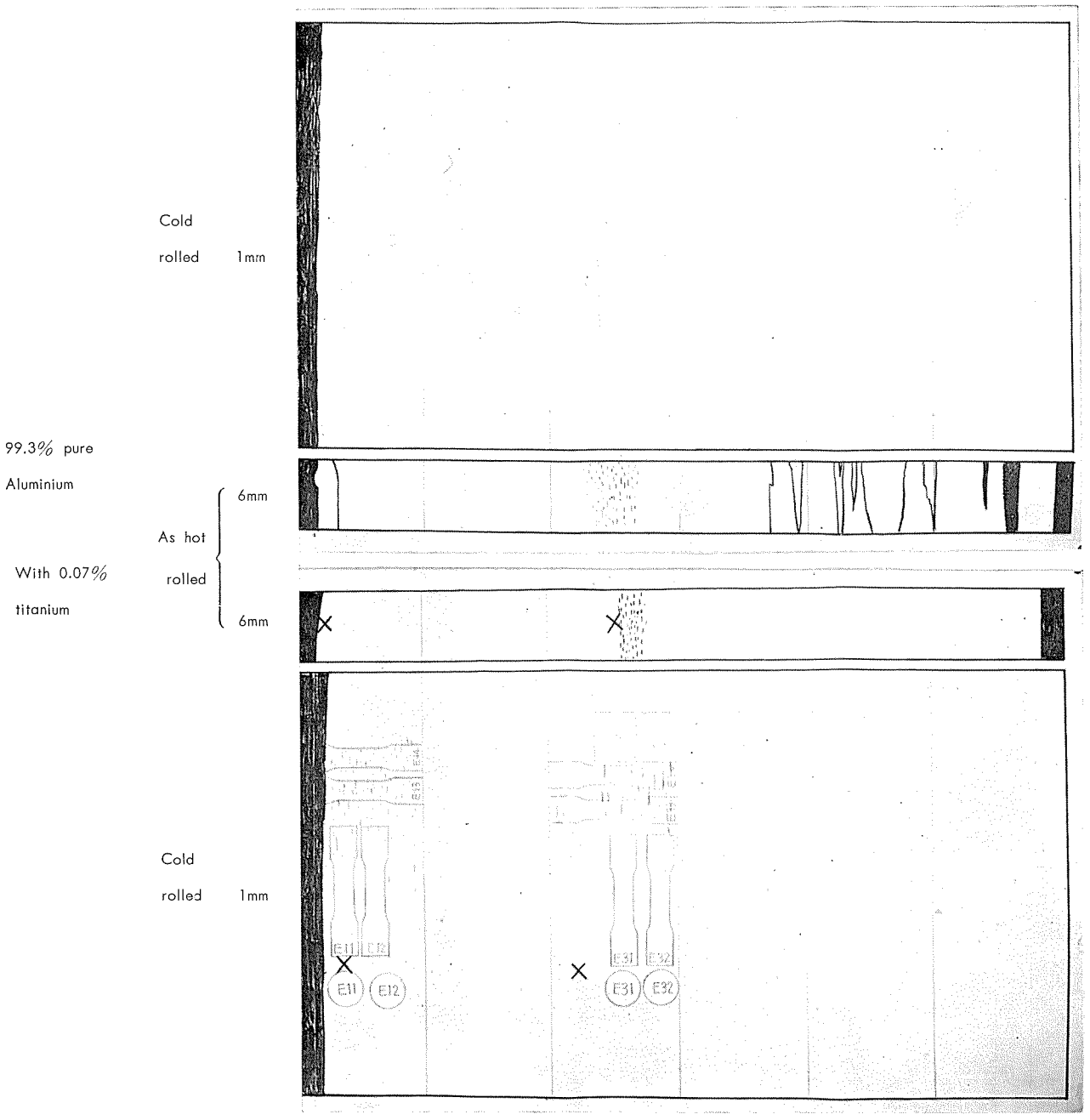


Fig. 12 Effect of titanium 0.05% addition on the surface streaking of 99.3% pure aluminium after anodized.

の実例である。1 mm 冷間圧延板においても明らかにチタニウムを添加していない鋳塊を圧延した板の方が、模様発生の傾向が多い。

そこで、Fig. 11 に示した部分の鋳塊の組織を検討した。Photo. 23 に、チタニウムを添加していない鋳塊、およびチタニウム 0.05% を添加した鋳塊の例を示した。その各々を比較してみると、チタニウムを添加していない試料はチタニウムを添加した試料に比較して鋳造組織の不均一性が強い。又、肉眼組織の不均一な部分の顕微鏡組織を検討した結果、それぞれの写真の下に示した様に、鉄およびケイ素の化合物と考えられる析出物の析出状況が不均一な部分が多い。チタニウムを添加した試料は鉄およびケイ素と考えられる析出物の析出状況に若干の不均一性があっても上述の試料の析出物の析出の状態に比較し均一性は優れている。

Photo. 24 に上述の試料の熱間加工終了の 6 mm 板および 1 mm 板の化合特の析出の状態を示した。明らかにチタニウムを添加した試料の方が析出物の分散の程度が均一である。

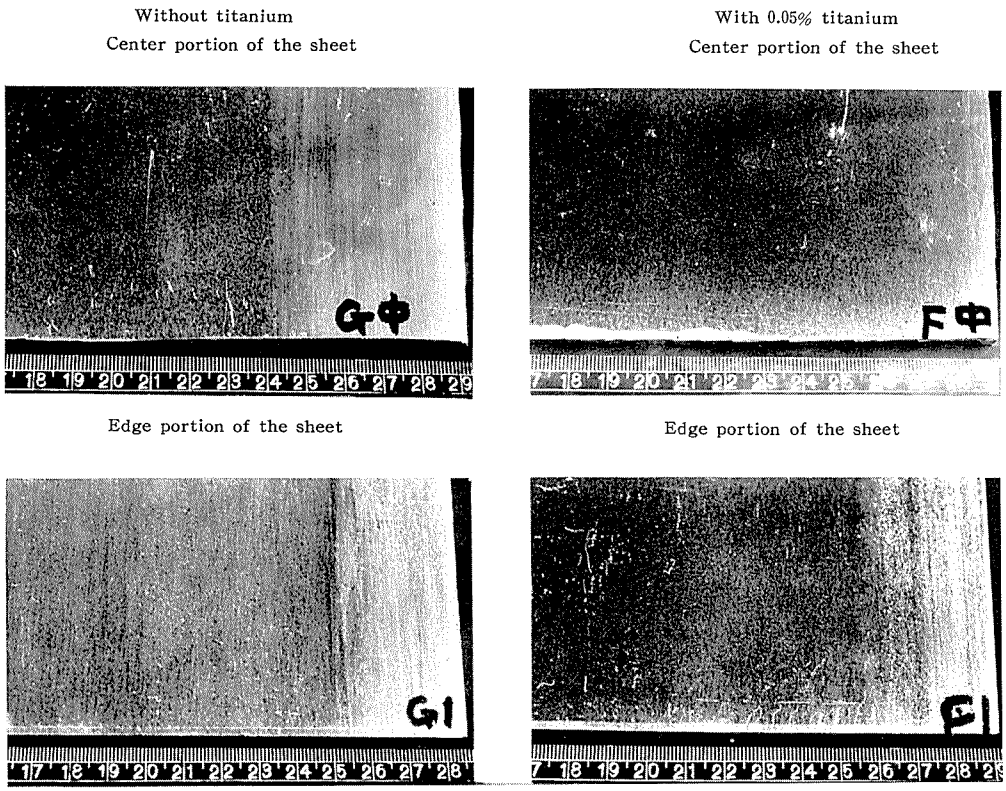


Photo. 21 Effect of 0.05% titanium addition on the surface steaking of the 99.3% aluminium hot rolled theet (6mm thick) after anodized.

以上述べたごとく純度99.3%アルミニウムにチタニウムを添加したもの、あるいは添加しないものの圧延加工材の陽極酸化皮膜処理した場合に現われる表面模様についてはすでに報告した結果とほぼ同一の結果が得られた。

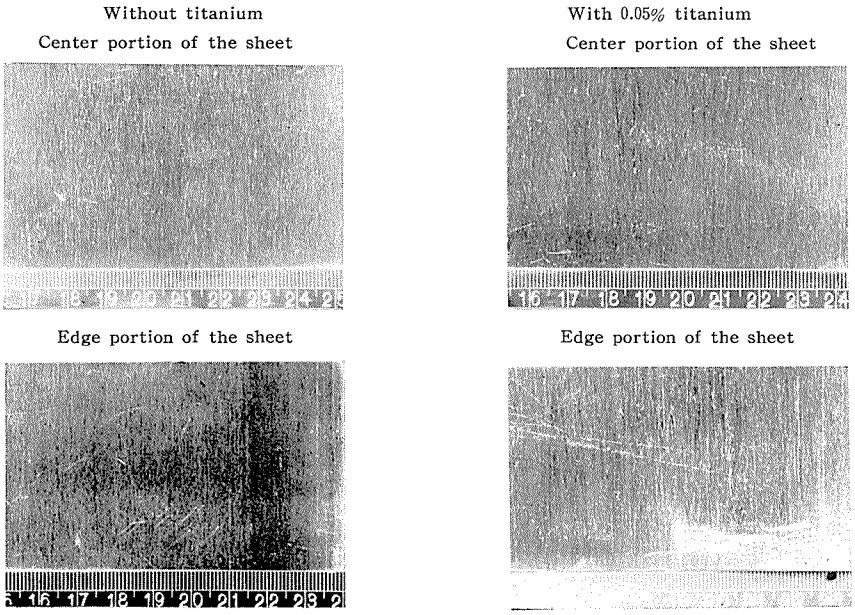


Photo. 22 Effect of titanium 0.05% addition on the surface streaking of the 99.3% aluminium cold rolled sheet (1mm thickness) after anodized.

4·5　4節の総括

本節においては、微量のチタニウム添加により、鋳塊の鋳造組織を微細化した場合、その微細化が塑性加工後の製品におよぼす影響について、押出材には2014合金を使用し、主として加工後の組織におよぼす影響について検討を加え、圧延材には、純度99.3%のアルミニウムおよびそれにチタニウムを0.05%添加した材料について最終製品を陽極酸化皮膜処理した場合におよぼす影響について検討を加えた。その結果、次のことが認められた。

1. 2014合金押出加工材は、熱間加工を主体とするものであり、かつ押出後の熱処理によっても、再結晶し難いため、鋳造組織はそのまま加工組織に変形する傾向が強く、鋳造組織を微細化することによって、最終製品の肉眼組織の均一なものを得やすい。
2. アルミニウム圧延板を陽極酸化皮膜処理した場合にしばしば認められる表面模様の発生は、鋳造組織の顕微鏡

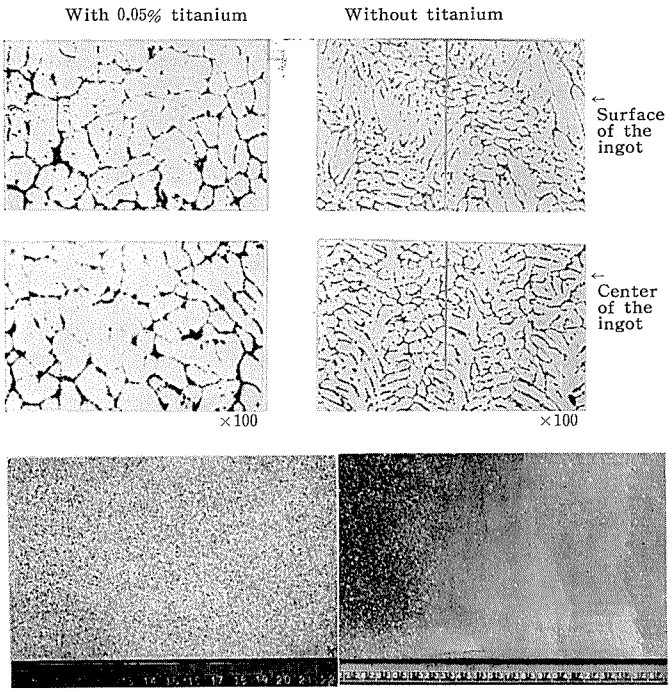


Photo. 23 Effect of the titanium addition on the casting structure of the 99.3% pure aluminium ingot.

的な鉄およびケイ素の化合物の顕微鏡的な偏析に起因すると云われているが、この顕微鏡的な偏析は必ずしも鋳造組織の肉眼組織と直接関係はないが、半連続鋳造の如く鋳造組織の肉眼組織が、方向性の強い傾向を有する場合、顕微鏡組織的偏析も方向性のある如き外観を示すことが認められた。

微量チタニウムを添加することによって鋳造組織の方向性が消失した場合、顕微鏡組織的偏析の方向性も又、減少することは可能であり、従って、陽極酸化皮膜処理後の模様の発生は減少すると考えられる。この点からも鋳造組織を微細化したものが、微細化していないものに比較し優れていることが考えられる。

5, 総　　括

本報においては、純度 99.8%、99.3% のアルミニウム、ならびに 2014 合金、4043S 合金、6151 合金、6063 合金および 7075 合金鋳塊の工業的製造において、すでに報告した研究室的な実験結果が適応されるかどうかについて、半連続鋳造法による 500kg～1000kg 程度の鋳塊について

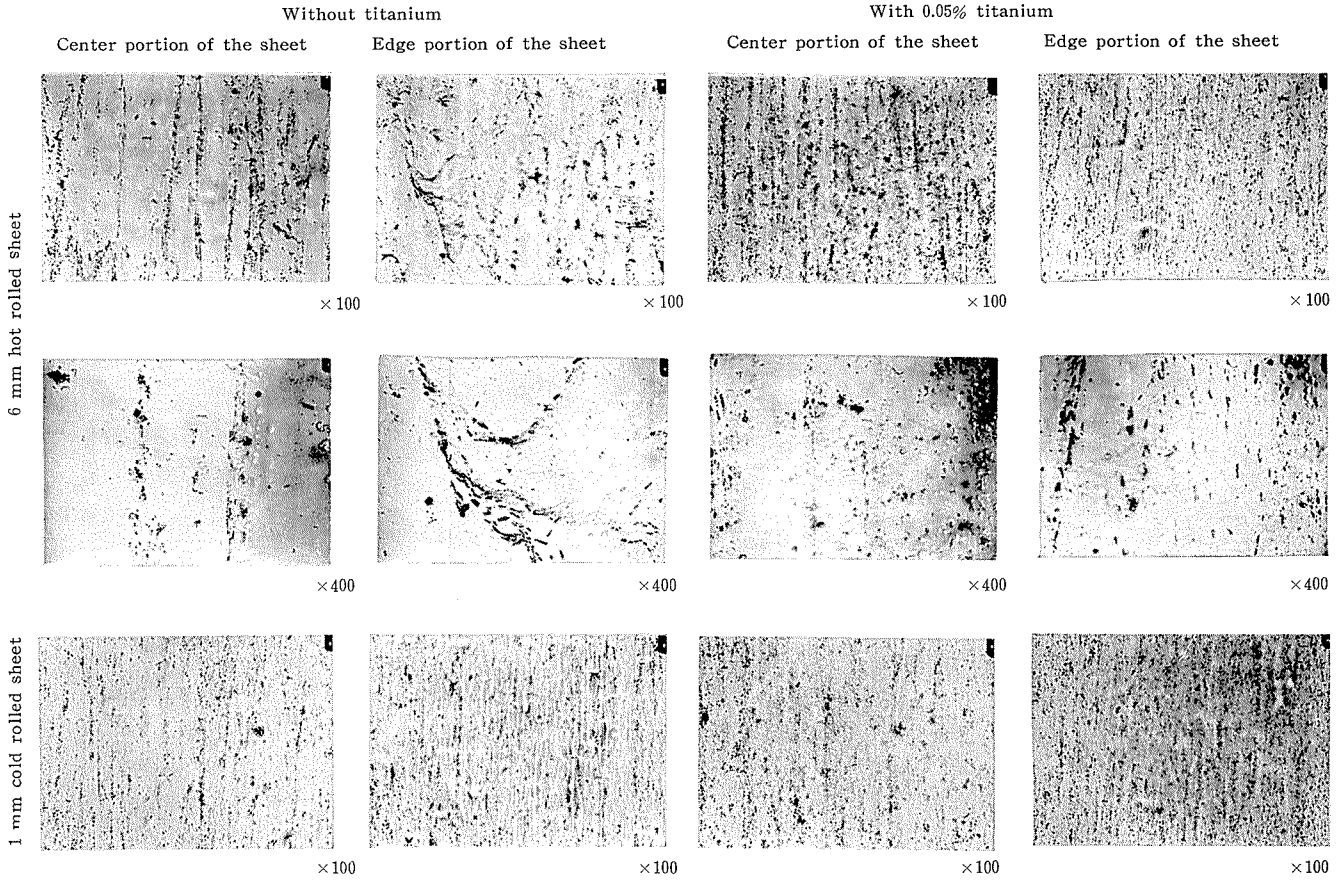


Photo. 24 Effect of the titanium addition on the micro structure of the hot or cold rolled 99.3% Pure aluminium sheet.

検討した。実験結果を総括すれば次の如くである。

1. 鋳造組織の微細化法について次のことが認められた。
   a　純度 99.8% のアルミニウムにおいては不純物として含有する鉄およびケイ素の比率の変化による鋳造組織におよぼす影響について検討したが、研究室的な実験の結果とよく一致した結果を示し、鉄およびケイ素の比率が1程度のものが比較的微細な組織を与えた。
   b　純度 99.3% のアルミニウム、2014 合金、4043 合金、6151 合金、6063 合金および 7075 合金の圧延用あるいは押出用鋳塊について微量チタニウム添加による鋳造組織の微細化を検討したがいずれも微細な鋳造組織が得られることが認められた。尚チタニウム添加量は 0.05% で効果があることが認められる。
2. 鋳造条件の調整による方法について次のことが認められた。
   a　鋳造温度を、低くすることは、非常に微細な組織を得るが、実際の鋳造は 665°C 程度の低温では困難であり、工業的には 675°C 程度の温度が必要でありこの点で工業的ではなかった。
   b　鋳造速度を低くすることによっても微細な鋳造組織を得ることができた。
3. 鋳塊自体の健全性の改善には、6061 合金および 5052 合金鋳塊について、0.07% のチタニウム添加による効果について検討した。鋳造組織の微細なものは、鋳塊の健全性をも改良していることが解った。
4. 加工後の製品に対する影響については次のことが認められた。
   a　ジュラルミン系合金の押出材については、鋳造組織の微細なものが、加工後の肉眼組織も微細である。この原因は、ジュラルミン系合金は、押出特性によって再結晶温度が上昇しそのため通常の 500°C 前後の熱処理によっては再結晶がおこり難い場合が多く、鋳造組織が加工されたにすぎないからである。工業的に、均一な組織を有する押出材を得る一つの方法として十分考慮する必要があろう
   b　純度 99.3% のアルミニウムを陽極酸化皮膜処理を行なった場合に発生する模様は、鋳造組織を微細化した鋳塊を圧延した板の方が、微細化していない粗大な鋳造組織を有する鋳塊を圧延した板より減少し、改善されることが解った。

文　献

1) 寺井士郎：住友軽金属技報，3 (1962)，18.
2) 寺井士郎：住友軽金属技報，3 (1962)，94.
3) R.W.Ruddle, A. Cibula: J. Inst. Metals, 85 (1956-57), 265.

P
60
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

東京電力株式会社新東京火力発電所における モデルコンデンサーによる復水器管の腐食試験

（第 2 報）

大津武通　大川　睦

住友軽金属工業株式会社研究部

論　文

東京電力株式会社新東京火力発電所における モデルコンデンサーによる復水器管の腐食試験

（第 2 報）

大津武通*　大川　睦**

Corrosion Testing on Condenser Tubes by Model Condenser at Shin-Tokyo Power Station

(Rep. 2)

by Takemichi Ōtsu and Mutsumi Ōkawa

In order to investigate the countermeasure for the trouble of corrosion on the condenser tubes by the polluted brackish water at Sumida River near Tokyo Bay, the corrosion test of the condenser tubes has been carried out using model condenser at Shin-Tokyo Power Station. In the present investigation the test results obtained from September 1960 until march 1961 are reported.

Following results were obtained:

1) Pollution of the brackish water due to NH_3, S^{--} and organic substance was prominent, especially in summer.

2) Each tubes of Albrac, 90-10 cupronickel, Nickel-Copper Alloy, 18-8 stainless steel and 18-8-Mo stainless steel suffered severe pitting type corrosion, and 70-30 cupronickel tubes were free from pitting corrosion but suffered slight general corrosion.

3) Therefore, it was concluded that 70-30 cupronickel may be the most suitable alloy among the known condenser tube alloys, when polluted brackish water is used for cooling water.

4) When the slimy scale deposited on the inside surface of tube were removed by brush-cleanings every half a month, the rate of corrosion were somewhat decreased.

5) When brush-cleanings were done on the Albrac tubes, the pitting corrosion occured during summer and did not occur during winter either for the tubes which were tested since semmer or for the tubes which were tested since winter. But when brush-cleanings were not done, pitting corrosion occured even in winter.

6) By backwashing every day, slimy scale on inside surface of tube was somewhat eliminated, but corrosion was not suppressed.

7) The scale on inside surface of tube mainly consisted of Cu, Fe, S and organic substances.

本研究は東京電力㈱と住友軽金属㈱との協力による“新東京火力発電所のモデルコンデンサーに於る復水器管実地腐食試験第 2 期試験第 1 報（昭和36年 2 月）、第 2 期試験第 2 報（昭和37年 3 月）”を基としてまとめたものである。

原報告は東京電力㈱新東京火力発電所技術課・渡辺、斉藤、下田、住友軽金属㈱研究部・大津、大川により原案が作られ、東京電力㈱火力部および新東京火力発電所の関係者の検討を経て作成されたものである。

*研究部　工学博士　**研究部

1. 緒　　言

東京都隅田川河口の汚染河海水に依る復水器管の異常腐食問題を解決するために、昭和34年 8 月に新東京火力発電所内にモデルコンデンサーを設置して復水器管の腐食試験を開始し、昭和35年 8 月までの 1 年間に亘る第 1 期試験では、第 1 報[1]に報告したごとく、復水器用各種銅合金管の耐食性比較、冷却水流速の腐食におよぼす影響確認、管内面掃除の防食効果の確認、管と管板の溶接接合の耐食性確認、および汚染水腐食因子の分析等を目的とし、種々の有意義な試験結果を得ることが出来た。

これに引続き、昭和35年 9 月から昭和36年 3 月までの 6 ケ月間に亘って第 2 期試験を実施したので、本報はその結果を報告する。

第2期試験では、第1期試験に引続いてアルブラック、30%キュプロニッケル、10%キュプロニッケル、ニッケル銅合金（モネル相当品）、不銹鋼等の各種材質管の耐食性および管内面掃除の防食効果の確認と、腐食に対する管使用開始季節の影響を確認することの他、新たに逆洗、連続塩素注入、ボールクリーニング等の復水器運転上の防食対策の効果をも明らかにすることを目的としたが、都合により、塩素注入とボールクリーニングの試験は実施することが出来なかった。

2. 試験材および試験方法

2·1 試験材

第1期試験ではアルブラック管、軟質アルブラック管、30%キュプロニッケル管、10%キュプロニッケル管、アルミニウム黄銅管、アルミニウム青銅管の耐食性を調べたので、今期試験ではアルブラック管、30%キュプロニッケル管、10%キュプロニッケル管の他、ニッケル銅合金管と2種類のステンレス鋼管の耐食性についても調査をした。

試験管の寸法はいずれも外径25mm×肉厚1mm×長サ2mであり、各材質管の化学成分、機械的性質および肉厚測定値はTable 1に示すごとくである。

このうち、第2期試験開始時から新しく使用した管はアルブラック管と30%キュプロニッケル管の一部のみで、大半は第1期試験の初め若しくは途中から継続して使用したものであって、その内訳は次の通りである。

アルブラック管：
- 昭和34年8月試験開始（試験期間18ケ月） 6本
- 昭和35年2月試験開始（試験期間12ケ月） 2本
- 昭和35年9月試験開始（試験期間6ケ月） 6本

30%キュプロニッケル管：
- 昭和34年8月試験開始（試験期間18ケ月） 8本
- 昭和35年2月試験開始（試験期間12ケ月） 2本
- 昭和35年9月試験開始（試験期間6ケ月） 6本

10%キュプロニッケル管：
- 昭和34年8月試験開始（試験期間18ケ月） 2本

ニッケル銅合金管：
- 昭和35年5月試験開始（試験期間9ケ月） 4本

18—8ステンレス鋼管：
- 昭和35年5月試験開始（試験期間9ケ月） 2本

18—8—Moステンレス鋼管：
- 昭和35年5月試験開始（試験期間9ケ月） 2本

なお、ステンレス鋼管4本は住友金属工業㈱で製作し、他は全部当社で製作したものである。

2·2 試験装置

モデルコンデンサーは昭和34年8月に東京電力㈱新東京火力発電所内冷却水取水路の傍に設置されたものであり、

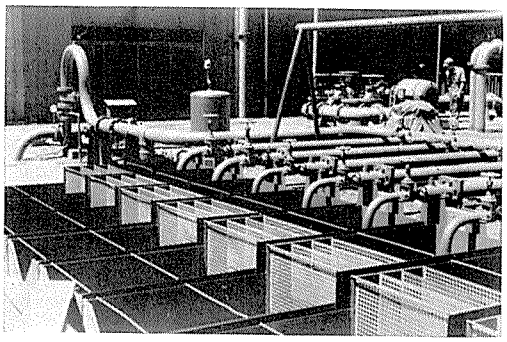


Photo. 1 General view of the model condenser.

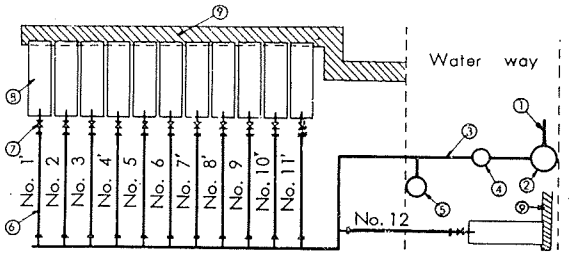


Fig. 1 Schematic diagram of the model condennser.

① Pipe of water inlet
② Pump
③ Water pipe
④ Strainer
⑤ Surge tank
⑥ Test tubes (Four tubes are set in each No.)
⑦ Valve
⑧ Triangle to measure water flow
⑨ Drain

Table 1 Chemical compositions, mechanical properties and wallthicknesses of tubes.

Mark	Material	Chemical compositions, %													Mechanical properties		Thickness of tube wall, mm
		Cu	Al	As	Si	Sb	Fe	Pb	Zn	Ni	Mn	C	Cr	Mo	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	
1	Albrac	78.03	0.03	0.05	0.26	0.01	0.02	Tr	R	—	—	—	—	—	45.8	58	1.02 1.02
2	30% cupronickel	R	—	—	—	—	0.57	Tr	—	30.56	0.26	—	—	—	40.7	47	1.02 1.02
6	10% cupronickel	R	—	—	—	—	1.25	Tr	—	10.27	0.53	—	—	—	34.9	41	1.02 1.03
7	Nickel-Copper Alloy (Stress relieved)	R	Tr	—	0.34	—	1.17	—	—	65.43	0.90	0.02	—	—	64.3	24	1.02 1.03
8	18-8 stainless steel	0.08	—	—	0.52	—	R	0.03	—	9.81	1.52	0.07	18.30	—	59.4	64	—
9	18-8-Mo stainless steel	0.22	—	—	0.59	—	R	0.03	—	14.18	1.45	0.05	16.80	2.21	54.9	66	—

詳細は第1報に述べたので省略する。概略だけを述べると、Photo 1 および Fig. 1 に示すごとく、12個の流路（以下分配口と呼ぶ）を持ち、各分配口に4本ずつの試験管が装入されるようになっている。試験は試験管の内面側に冷却水を通すだけで、外面側の加熱は行なわない。

今期試験には分配口 No.4′ に逆洗装置を取付けた。なお、分配口 No.の右肩に′を附けたのは、第1期試験開始以后に試験管の取替えを行なったことを表わすものである。

2·3 試験方法

No. 5 を除く11個の分配口を使って、Table 2 に示すごとき条件で試験を行なった。分配口No.1′、No.4′、No.8′、No.10′ の試験管は今期試験開始時新しく装入した管であり、他は第1期試験の初め若しくは途中から装入してあった管である（これらの管の試験条件は第1期と同じである）。

このうち、分配口 No.7′ のアルブラック管と30%キュプロニッケル管は冬季（昭和35年2月15日）に試験が開始されたものであり、夏季（8月および9月）から開始された場合との比較試料となる。

第1期試験と同様、定期的管内面掃除の防食効果をみるために、各分配口の同一材質管2本のうち、1本は半月置きにナイロンブラシと清水に依る内面掃除を実施し、他の1本は掃除を行なわなかった。（以下前者を掃除管、後者を非掃除管と呼ぶ。また記号は前者をA、後者をBとする）。

また、新管を装入した分配口 No.4′ で、次のごとく冷却水逆洗試験を実施した。

10月1日～10月15日（15日間）：1日置きに1時間ずつ逆洗。10月15日～11月1日（16日間）：毎日7時間ずつ逆洗。11月15日～12月12日（27日間）：毎日3時間ずつ逆洗。12月14日～3月2日（78日間）：毎日30分間ずつ逆洗。

管内面へのスケール附着量におよぼす逆洗の影響を調べるために、上記各期間の最終日（定期掃除を行なう日）に、分配口 No.4′ と逆洗を行なわない分配口 No.8′ の掃除管の内面附着スケール（掃除で除去する分）を採取して、乾燥后の重量測定を行なった。なお、最后の期間即ち12月13日～3月2日の78日間は、分配口 No.4′ と No.8′ の試験管だけ半月毎の管内面掃除を実施しなかった。これは、冷却水汚濁度の低い冬期中のため、半月毎にスケールを採っているとその量が極めて少なく、測定誤差のために逆洗効果の判定がむつかしいと考えたからである。

新管を装入した分配口（No.1′、No.4′、No.8′、No.10′）はいずれも冷却水流速を2m/secにする予定であったが、No.10′ は調整用バルブが大きい都合で 3m/sec となり、また No.1′ は前期から使用していた測定目盛盤（1m/sec用）の取換えが遅れたため、11月17日までの2ケ月間1m/sec で運転し、以后 2m/sec に変更した。

試験途中の試験管内面状況については、半月毎の定期掃除の時に肉眼で覗いて検査するとともに、3ケ月毎に管内検査器を用いて検査した。試験終了后は試験管を抜取って詳細な破壊調査を行なった。但し、分配口 No.3、No.7′、No.8′ の試験管だけは、長期試験を実施するために、今期は破壊調査を行なわなかった。

Table 2 Testing conditions for various tubes.

Set	Sample (tube)			Testing condition			Test period	
	Material	Mark	Numbers	Method of joint to tube plate	Velocity of water, m/sec	Cleaning of inside surface	Beginning	Ending
No. 1′	Albrac	1	2	Expanding a)	1.0/2.0 e)	One of the tube is cleaned every half a month and the other is not cleaned.	Sep. 1960	Mar. 1961
	30% cupronickel	2	2					
No. 2	Albrac	1	2	〃 a)	1.5	Same as above	Aug. 1959	〃
	30% cupronickel	2	2					
No. 3	Albrac	1	2	〃 a)	2.0	Same as above	〃	—
	30% cupronickel	2	2					
No. 4′	Albrac	1	2	〃 a)	2.0	Same as above but backwashed.	Sep. 1960	Mar. 1961
	30% cupronickel	2	2					
No. 6	30% cupronickel	2	2	Welding b)	2.0	One of the tube is cleaned every half a month and the other is not cleaned.	Aug. 1959	〃
	10% cupronickel	6	2					
No. 7′	Albrac	1	2	Expanding a)	2.0	Same as above	Feb. 1960	—
	30% cupronickel	2	2					
No. 8′	Albrac	1	2	〃 a)	2.0	Same as above	Sep. 1960	—
	30% cupronickel	2	2					
No. 9	Albrac	1	2	〃 a)	2.5	Same as above	Aug. 1959	Mar. 1961
	30% cupronickel	2	2					
No.10′	Albrac	1	2	〃 a)	3.0	Same as above	Sep. 1960	〃
	30% cupronickel	2	2					
No.11′	Nickel-Copper Alloy	7	4	〃 c)	2.0	Same as above	May 1960	〃
No.12	18-8 stainless steel	8	2	Welding d)	2.0	Same as above	〃	〃
	18-8-Mo stainless steel	9	2					

a) Tube plate is naval brass　b) Tube plate is 30% cupronickel
c) Tube plate is Nickel-Copper Alloy　d) Tube plate is carbon steel
e) Velocity of water 1 m/sec during from Sep. 13, 1960 to Oct. 17, 1960 and 2 m/sec during from Oct. 17, 1960 to Mar. 2, 1961.

3. 運転状況

3·1 運転経過

昭和35年8月19日に第1期試験を終った后約4週間の準備期間を置いて、同年9月13日から第2期試験の運転を開始した。その后試験終了までの約9ヶ月間の運転経過はTable 3 に示すごとくである。途中で運転が休止されたのは、半月置きの定期掃除のため8回と、停電、空気洩れ、電源その他の修理等のため9回であり、いずれも数時間乃至2日余の短い休止時間である。

第2期試験に於ける運転時間は3,794時間55分であるが、第1期試験中の運転時間をも含めると次の如くである。分配口 No.2、No.3、No.6、No.9 (昭和34年8月開始) : 11,259 時間50分。分配口 No.7′ (昭和35年2月開始) : 7,279時間00分。分配口No.11′ (昭和35年5月開始) : 5,709時間20分。分配口 No.12 (昭和35年5月開始) : 5,594時間55分。分配口No.1′、No.4′、No.8′、No.10′ (第2期試験のみ) : 3,794時間55分。

3·2 流 速

運転期間中毎日6回ずつ測定した冷却水流速 (管内流速) の平均値は Table 4 に示す如くであり、各分配口とも殆んど目標値に近い流速で試験された。

運転中の流速調整は半月毎の定期掃除後の起動直后に行ない、その他の間には特に大きな流速変化を生じた場合を除いては行なわなかった。

なお、サージタンクに於ける冷却水の圧力は大体 1～1.2kg/cm² であった。

Table 4 Average of the velocity of water, during test periods.

Set	Velocity of water, m/sec	Set	Velocity of water, m/sec
No. 1′	1.02 a) 2.04 b)	No. 7′	2.02
No. 2	1.50	No. 8′	2.00
No. 3	1.99	No. 9	2.64
No. 4′	2.02	No. 10′	2.96
No. 5	—	No. 11′	1.80
No. 6	2.00	No. 12	1.99

a) Sep. 13, 1960～Oct. 17, 1960
b) Oct. 17, 1960～Mar. 2, 1961

Table 3 Operation conditions of the model condenser for the second period.

	Date	Time when start	Time when stop	Times operated, h. min	Times unoperated, h. min	Note	Total times of operation, h. min
1960	Aug. 19				845.50	End of the first period	7,464.55*
	Sep. 13	16:00		336.20			336.20
	Sep. 28		14:00		1.30	Repair of switchboard	
	〃	15:30		65.15			401.35
	Oct. 1		8:45		8.15	Periodical cleaning (1st)	
	〃	17:00		327.50			729.25
	Oct. 15		8:50		8.30	Periodical cleaning (2nd)	
	〃	16:20		256.40			986.05
	Oct. 26		9:00		4.40	Repair of pipe-line	
	〃	13:40		10.20			996.25
	Oct. 27		9:00		4.30		
	〃	13:30		115.30			1,111.55
	Nov. 1		9:00		7.30	Periodical cleaning (3rd)	
	〃	16:30		102.30			1,214.25
	Nov. 5		23:00		34.00	Repair of water way	
	N ov. 7	9:00		5.00			1,219.25
	〃		14:00		0.10	Electric failure	
	〃	14:10		47.20			1,266.45
	Nov. 9		13:30		25.00	Constraction of clorination epuiqment	
	Nov. 10	14:30		114.30			1,381.15
	Nov. 15		9:00		7.20	Periodical cleaning (4th)	
	〃	16:20		496.40			1,877.55
	Dec. 6		9:00		5.00	Repair of pump	
	〃	14:00		139.00			2,016.55
	Dec. 12		9:00		55.30	Periodical cleaning (5th)	
	Dec. 14	16:30		784.20			2,801.15
1961	Jan. 16		8:50		6.40	Periodical cleaning (6th)	
	〃	15:30		54.05			2,855.20
	Jan. 18		21:35		11.45		
	Jan. 19	9:20		53.40			2,909.00
	Jan. 21		15:00		67.15		
	Jan. 24	10:15		190.35			3,099.35
	Feb. 1		8:50		6.20	Periodical cleaning (7th)	
	〃	15:10		318.50			3,418.25
	Feb. 14		22:00		18.30	Periodical cleaning (8th)	
	Feb. 15	16:30		376.30			3,794.55
	Mar. 2		9:00			Periodical cleaning (9th)	

* Total times for the first period test.

3·3 水　温

水温は No.11′ 分配口の水が試験管から流量測定槽へ流出した部分で毎日6回測定した。各月に於る最低、最高ならびに平均値を Table 5 に示す。

Table 5 Temperature of water in the model Condenser.

Temp., °C / Month	Lowest	Highest	Average
Sep. 1960	21.5	24.0	22.6
Oct.	16.0	21.0	18.7
Nov.	13.0	16.0	14.6
Dec.	8.4	12.5	10.8
Jan. 1961	6.0	8.7	6.9
Feb.	5.7	6.5	6.1

3·4 水の外観状況

第1期試験の終り頃（35年6月頃以降）に認められた冷却水の黒濁と硫化水素様の悪臭は第2期試験に入っても1ケ月位依然として続いたが、10月中旬頃から次第に減じて来て、11月以降には第1期試験に於る11月～5月頃と同様かなり澄んだ状態で悪臭も殆んど感じられなかった。

ストレーナーにたまる塵芥は半月毎の定期掃除の際に毎回掃除を行なったが、輪ゴム、ビニール片（牛乳瓶の覆）、セロファン紙、野菜屑、木片等主として都市下水に由来すると思われる塵芥が大部分で、その量や種類は全期間を通じて殆んど変らず、第1期試験時ともほぼ同じであった。

4. 水　質　試　験

4·1 試験方法

分配口 No.11′ の試験管前方（冷却水入口側）水胴に取付けてある air 抜き用コックから、毎週1回ずつ冷却水を採取して、水質試験を行なった。毎週実施した試験項目は、電気伝導度、pH、アンモニウムイオン、イオウイオン、酸素要求量、溶存酸素の6項目で、この他に濁度、塩素イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオンの5項目の試験を1ケ月置きに実施した。試験方法は第1期試験の場合と同様、主として JIS・K・0101 に従った。

4·2 試験結果

試験結果を Table 6 に示す。

塩素イオン濃度が1.2～1.6% 程度であらから、淡水と海水の混合率は海水約 60～80% 程度であろうと推定される。季節的には、塩素イオン、電気伝導度ともに冬季高く夏季低い傾向がみられるので、夏季は冬季よりも淡水の混合率が高いとも考えられる。

濁度は夏季高く冬季低く、その比率は約2～3倍になる。電気伝導度が逆の傾向を示していることから、濁度成分についてはコロイド質または有機質のものの存在が考えられる。只、その割には酸素消費量が幾分少く溶存酸素量が幾分多い嫌いがあるようにも思われるが、これは、今期試験中にはモデルコンデンサー揚水ポンプシャフトの傷みから幾らか air を吸入する傾向があったので、その影響によるものと思われる。しかし、清浄な水に較べると溶存酸素は低い。

なお、特殊イオンとして、アンモニアイオンおよび微量ではあるがイオウイオンの存在が確認された。これらは測定誤差その他に多少問題があるので、季節的変化等については本試験結果だけでは考察し難い。

5. 試験中の管内面状況の検査

5·1 検査方法

半月毎の定期掃除、管内面掃除を実施する前に、各管の冷却水入口側管端から管内部を肉眼で覗き込んで内面状況を検査した。

また、第2期試験開始后3ケ月目の12月12日と、試験終了時の3月2日に、大船光学製21粍管内検査器を用いて、管内面状況の検査を行なった。この検査は2回とも、定期掃除管の管内面掃除を実施した直后に行なった。

Table 6 Chemical analysis of water used in the model Condenser.

Items \ Date	Aug. 27 1960	Sep. 29	Oct. 22	Dec. 1	Dec. 8	Dec. 16	Dec. 22	Dec. 27	Jan. 5 1961	Jan. 12	Jan. 19	Jan. 26	Feb. 2	Feb. 9	Feb. 16	Feb. 23	Mar. 2	Mar. 9	Mar. 16	Mar. 23	Mar. 31
Time	13:30	13:15	13:00	14:00	14:00	14:00	14:00	13:30	13:20	13:30	13:30	13:30	13:30	13:30	13:40	14:00	14:00	14:00	14:00	14:00	14:00
Tide	Ebb	Flood	Ebb	Flood	Ebb	Flood	Ebb	Flood	Ebb	Flood	Ebb	F→E	E→F	F→E	Ebb	F→E	E→F	Ebb	E→F	Ebb	E→F
Electrical Conductivity, ×100 μʊ/cm²	397	415	495	490	495	590	590	525	560	536	515	525	510	515	509	528	472	462	525	470	468
pH	7.30	7.55	7.60	7.45	7.50	7.40	7.30	7.65	7.55	7.75	7.50	7.80	7.60	7.50	7.40	7.75	7.65	7.85	7.50	7.35	7.50
Turbidity, deg.	33	23	15	—	—	—	—	10	—	—	—	14	—	—	—	12	—	—	—	—	17
Evaporation residue, %	3.77	3.11	3.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl^-, %	1.27	1.24	1.26	—	—	—	—	1.33	—	—	—	1.30	—	—	—	1.35	—	—	—	—	1.57
NH_4^+, ppm	1.2	1.4	2.7	3.2	3.9	1.6	2.4	1.6	0.7	1.2	2.0	2.0	2.5	4.6	3.2	4.4	4.4	1.2	3.2	3.0	5.3
NO_3^-, ppm	0.40	0.07	0.67	—	—	—	—	0.69	—	—	—	0.64	—	—	—	0.25	—	—	—	—	0.66
NO_2^-, ppm	0.05	tr	0.11	—	—	—	—	0.02	—	—	—	0.05	—	—	—	0.02	—	—	—	—	0.02
S^{--}, ppm	0.03	0.03	tr	0.03	0.05	0.06	0.02	0.01	—	0.03	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	0.02	tr	tr
SO_4^{--}, %	0.17	0.16	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Oxygen demand, ppm	6.0	5.4	5.1	3.8	4.6	3.6	6.9	4.0	4.9	4.6	6.2	6.0	4.5	6.2	4.9	4.3	5.8	4.2	3.7	5.4	6.7
Dissolved Oxygen, ppm	—	—	—	1.47	3.75	1.7	2.2	3.2	4.0	6.1	5.6	5.1	3.3	3.6	4.0	5.3	—	5.0	2.5	1.2	1.4

なお、管内面スケール附着量に及ぼす逆洗の影響を見るために行なった分配口 No.4′ と No.8′ の掃除管のスケール秤量結果をも、本章に併せて報告する。

5·2 検査結果

検査結果の概要を Table 7 に示す。×はスライム状のスケールが厚く附着しており、＋は同様のスケールが薄く附着していることを示し、－はスライム状スケールの附着が殆んど無いと云えるほど極めて少なかったことを示している。また。○は管内面に点食の存在が認められ、△は軽微な全面腐食型の肌荒れが認められたことを示す。

なお、試験管記号に於る末尾のAは掃除管（半月毎に掃除されている管）であることを示し、Bは非掃除管であることを示す。また、末尾から2桁目の 1、2、6、7、8、9 はいずれも材質を表わすものであり、No. 数字は試験分配口の記号を採ったものである（Table 1 参照）。

Table 7 に示したことをも含めて、検査結果の要点を列

Table 7 Result of examination of inside-surface of tubes.

Start of corrosion test	Tube		Date: 1960 Oct. 1 E	Oct. 15 E	Dec. 1 E	Dec. 15 E	Sept. 12 E	Sept. 12 S	1961 Jan. 16 E	Feb. 1 E	Feb. 15 E	Mar. 2 E	Mar. 2 S
Aug. 17 1959	No. 2	1 A	⊕	⊕	⊖	⊖	⊖	○	⊖	⊖	⊕	⊖	○
		1 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		2 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	No. 3	1 A	⊕	⊕	⊖	⊖	⊖	○	⊖	⊖	⊖	⊖	○
		1 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		2 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	No. 9	1 A	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖	○	⊖	⊖	⊖	⊖	○
		1 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		2 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	No. 6	2 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		2 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		6 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		6 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Feb. 15 1960	No. 7′	1 A	⊕	⊕	⊖	⊖	⊖	○	⊖	⊖	⊖	⊖	○
		1 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		2 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
May 16 1960	No. 11′	7 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		7 B	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		7 A′	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		7 B′	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
May 27 1960	No. 12	8 A	＋	－	－	－	－	○	－	－	－	－	○
		8 B	×	×	＋	＋	＋	×	＋	＋	＋	＋	×
		9 A	＋	－	－	－	－	○	－	－	－	－	○
		9 B	×	×	＋	＋	＋	×	＋	＋	＋	＋	＋
Sep. 13 1960	No. 1′	1 A	＋	⊕	－	⊖	－	○	－	－	－	⊖	○
		1 B	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		2 B	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	No. 4′	1 A	＋	－	－	－	－	○	－	－	－	＋	○
		1 B	＋	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	－	－	－	－	△	－	－	－	＋	△
		2 B	＋	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	No. 8′	1 A	＋	⊕	⊖	⊖	⊖	○	⊖	⊖	⊕	＋	○
		1 B	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	＋	－	－	－	△	－	－	＋	＋	△
		2 B	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	No. 10′	1 A	＋	－	⊖	⊖	⊖	○	⊖	⊖	⊖	⊖	○
		1 B	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2 A	＋	－	－	－	－	△	－	－	－	－	△
		2 B	＋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

※ E: Peep with the naked eye from tube-end.
S: By bore-scope. (After cleaning for tubes A)
○ There are pitting corrosions on the inside surface.
△ Slight general-Corrasion are found all over the inside surface.
× There is the thick slime-like scale covering the inside surface.
＋ There is the thin slime-like scale.
－ There is a little slime-like scale.

記すると以下の如くである。

(1) 掃除管（A管）へのスケール附着状況：

a) いずれの管も、最初の半月目（10月1日）には第1期終り頃と同程度のやや厚い附着スケールが認められたが、次の半月目（10月15日）には比較的薄く、更に11月以降には極めて少量ずつの附着しか認められなかった。

b) しかし、12月中旬以降管内面掃除を実施しなかった分配口 No.4′ と No.8′ の管は、終盤頃他の管より附着量が多くなって来た。なお、その増加量は No.4′ よりも No.8′ の管の方が幾らか顕著であった。

c) 附着スケールの色は、最初の半月目（10月1日）には第1期試験終盤当時と同様黒褐色を呈していたが、それ以后は第1期試験の冬季に認められたのと同様の黄褐色に変って来た。

(2) 非掃除管（B管）のスケール附着状況：

a) 第1期試験から継続している試験管は、いずれもスライム状のスケールが第1期終り頃と同程度に厚く附着しており、その量は全期間を通じてあまり変らなかったが、1月～3月にかけて若干減少したようにも見受けられた。

b) 今期新しく装入した管の附着スケールは、最初の半月目には割合に薄かったが、1ケ月目以降は第1期からの試験管とほぼ同等の附着量となった。

c) 最初の半月目にはスケールの表面が黒褐色を呈していたが、その后は黄褐色に変った。

d) いずれの管も、管端近傍約150mmの範囲はスケールの附着量が極めて少なかった。

e) どの管も、スケールが厚く着いているために、管の腐食状況は判らなかった。

(3) 掃除管（A管）の腐食状況：

a) 第1期の初期から既に点食を生じていたアルブラック管（No.2—1A、No.3—1A、No.9—1A）は今期の検査でも引続き点食の存在が認められた。

12月12日の管内検査器に依る検査結果では、これらの管の点食は7ケ月前の5月16日に検査した時よりも約2倍位に数が増えており、また侵食深さも進行していることが確認された。しかし、その后の3月2日の検査では、12月以降の点食の増加は全く認められず、侵食深さにも大きな変化はないように認められた。

b) 第1期試験の冬季（2月16日）から試験が開始され、3ケ月目の5月16日まで点食の発生が認められなかったアルブラック管（No.7′—1A）も、今期試験では最初から点食の存在が認められ、12月12日の検査器に依る観察では、点食の数および深さともに、前述の第1期初期からの試験管には及ばないが、后述の今期新装入管よりは著しかった。おそらくこの点食は第1期試験の終盤（6月頃以降）から今期初期へかけての夏を中心とした期間に発生および進行したものと推定される。

今期12月12日以降には点食の増加は全く認められなかった。

c) 今期新装入したアルブラック管4本（No.1′—1A、No.4′—1A、No.8′—1A、No.10′—1A）は、半月目（10月1日）の肉視検査では点食が認められなかったが、1ケ月目乃至1ケ月半頃からNo.1′—1A、No.8′—1A、No.10′—1A の3本に点食の存在が肉視に依って認められた。更に12月12日の管内検査器に依る検査では、No.4′—1Aをも含む全管に既に点食の存在することが確認された。

12月12日の検査器による検査では、No.8′—1AとNo.10′—1A の点食は、第1期試験に於ける3ケ月目のアルブラック管に認められた点食とほぼ同程度の浸食深さ（約0.1mm）で、数はそれより若干多かった。初期に流速の遅かった No.1′—1A は点食の数がかなり多かったが、いずれも微細で深さも比較的浅いようであった。このため肉視検査では点食の存在がしばしば見落されている。また、逆洗を実施しているNo.4′—1Aは、点食が非常に少なく、その上微細で深さもかなり浅かった。そのため肉視検査では検出され得ず、いつ頃発生したものかは判り難いが、おそらく他の3本と同様1ケ月半頃には既に発生していたものであろう考えられる。

試験終了時（3月2日）の管内検査器での検査に依ると、No.1′—1A と No.10′—1A は12月以降点食の増加が全く認められなかったが、No.4′—1A と No.8′—1A はその期間中にも点食がかなり増加したことが認められた。これは後者の2本が12月中旬以降一度も内面掃除されなかったことと関係があるものと思われる。なお、この期間に新しく増加した点食は No.4′—1A よりも No.8′—1A のものの方が比較的大きかった。

d) アルブラック管の点食部以外の面は、いずれも光沢のある黒乃至茶褐色の平滑な被膜によって被われていた。なお、いずれの管も管端近傍約150mmの範囲には点食の存在が認められなかった。

e) 30%キュプロニッケル管は、肉視検査ではいずれも腐食の存在を見出すことが出来なかったが、管内検査器に依る検査ではいずれの管も、全面一様に軽微な全面腐食型の肌荒れが認められた。なお、アルブラック管に認められる如き内面被膜の存在は認められず、全面金属肌を露出していた。

f) ニッケル銅合金管も肉視検査では腐食が認められないが、検査器に依る検査では、30%キュプロニッケル管と同様全面的な軽い肌荒れが認められた。しかし、30%キュプロニッケル管と若干異なって、金属肌が露出したところと黒褐色の極く薄い被膜様スケールに被われたところがまだら状に存在し、また所々に微細な点食らしきものも認められたが、これは殆んど凹んでおらず点食かどうかは確認し難かった。

g) 第1期試験で既に点食が発生していたステンレス鋼管（No.12—8A、No.12—9A）は、今期の管内検査でも引き続き点食の存在が認められた。この点食は比較的微細であるために肉視検査では殆んど見出されていないが、アルブラック管の点食と異なって、針孔状にかなり深く進行していることが検査器に依って認められた。

5·3 内面附着スケール秤量結果

No.4′—1A、No.4′—2A（ともに逆洗実施管）ならびにNo.8′—1A、No.8′—2A（ともに逆洗しない管）の4本について、内面掃除で取ったスケールを乾燥して秤量した結果をまとめると Table 8 に示す如くである。

この結果では、10月15日のアルブラック管と12月12日の30%キュプロニッケル管の例外を除けば、材質別に見て、いずれも逆洗管（No.4′）の方が非逆洗管（No.8′）よりもスケールの量が幾らか少い。

6. 抜取管の調査（非鉄管）

6·1 調査管および調査方法

昭和36年3月2日に運運停止し、掃除及び管内検査を行なった后、通水を行なわず約2ケ月半置いた5月20日に分配口No.3、No.7′、No. 8′ を除く全試験管を抜取って破壊調査に供した。調査管の詳細は Table 9 に示す如くであ

Table 8 Weight of scale on inside of tubes.

Metarial \ Tube \ Date		Oct. 1, 1960	Oct. 15	Nov. 1	Dec. 12	Mar. 2. 1961
Albrac	No. 4′-1A (Backwashed)	4.15 g	1.937 g	0.572 g	0.263 g	0.48 g
	No. 8′-1A (Unbackwashed)	4.29	0.611	0.911	0.612	0.66
30% cupro-nickel	No. 4′-2A (Backwashed)	3.71	0.656	0.751	0.964	0.13
	No. 8′-2A (Unbackwashed)	3.01	0.801	1.074	0.532	0.38
Period of deposit of scale on the inside surface of tube		From Sep. 13 to Oct. 1 (18 days)	From Oct. 1 to Oct. 15 (15 days)	From Oct. 15 to Nov. 1 (16 days)	From Nov. 15 to Dec. 12 (27 days)	From Dec. 14 to Mar. 2 (78 days)
Time and frequency of backwashing for No. 4′-1A and No. 4′-2A		Backwashing did not done	One hour every other day	Seven hours every day	Three hours every day	Half an ohur every day

Table 9 Tubes inspected.

Mark	Material	Testing condition			Note	Tested period	
		Joint to tube plate	Velocity of water, m/sec	Periodic cleaning of inside surface			
No. 2—1A	Albrac	Expand	1.5	Done	—		
No. 2—1B	〃	〃	〃	No	—		
No. 2—2A	30% cupronickel	〃	〃	Done	—		
No. 2—2B	〃	〃	〃	No	—		
No. 6—2A	〃	Weld	2.0	Done	—	Aug. 1959	h. min
No. 6—2B	〃	〃	〃	No	—	~Mar. 1961	11,259.50
No. 6—6A	10% cupronickel	〃	〃	Done	—	(18 months)	
No. 6—6B	〃	〃	〃	No	—		
No. 9—1A	Albrac	Expand	2.5	Done	—		
No. 9—1B	〃	〃	〃	No	—		
No. 9—2A	30% cupronickel	〃	〃	Done	—		
No. 9—2B	〃	〃	〃	No	—		
No. 11′—7A	Nickel-Copper Alloy	〃	2.0	Done	—	May 1960	h. min
No. 11′—7B	〃	〃	〃	No	—	~Mar. 1961	5,709.20
No. 11′—7A′	〃	〃	〃	Done	—	(9 months)	
No. 11′—7B′	〃	〃	〃	No	—		
No. 12—8A	18—8 stainless steel	Weld	〃	Done	—		
No. 12—8B	〃	〃	〃	No	—	Same as	h. min
No. 12—9A	18—8—Mo stainless steel	〃	〃	Done	—	above	5,594.55
No. 12—9B	〃	〃	〃	No	—		
No. 1′—1A	Albrac	Expand	1.0/2.0 ※	Done	—		
No. 1′—2A	30% cupronickel	〃	〃 ※	〃	—		
No. 4′—1A	Albrac	〃	2.0	〃	Backwashed		
No. 4′—1B	〃	〃	〃	No	〃		
No. 4′—2A	30% cupronickel	〃	〃	Done	〃	Sep. 1960	h. min
No. 4′—2B	〃	〃	〃	No	〃	~Mar. 1961	3,794.55
No. 10′—1A	Albrac	〃	3.0	Done	—	(6 months)	
No. 10′—1B	〃	〃	〃	No	—		
No. 10′—2A	30% cupronickel	〃	〃	Done	—		
No. 10′—2B	〃	〃	〃	No	—		

※ Velocity of water 1m/sec during from Sep. 13 to Nov. 17 and 2m/sec during from Nov. 17 to Mar. 2.

る。このうち、No.12の4本（ステンレス鋼管）は住友金属工業㈱へ依頼して調査を行なったので、この4本の調査については次章で述べることとし、本章ではこれを除く26本の管の調査結果について述べる。

なお、これらの調査管の他に、No.1′—1B と No.1′—2Bの2本をも同時に抜取ったが、これは熱貫流率に関する別途試験に転用したために、本調査は実施しなかった。

調査方法は第1期試験[1]に於ける抜取管調査方法と全く同じである。

6·2 内面状況（洗浄前）

抜取后鋸で縦割りした后の各管の内面状況を、定期掃除管と非掃除管に分けて観察した結果次の如くであった。

(1) 非掃除管（B管）：

Photo. 2 に例示する如く非掃除管12本はいずれも黄褐色のスライム状スケールが厚く附いていて、これがまだら状にハクリしていた。

スケールの附着厚さは No.10′ の 1B と 2B（流速 3mm/sec）が他の管よりも比較的薄く、また No.4′ の 1Bと 2B（逆洗管）も若干薄いように見受けられた。また総体的にみて、アルブラック管（No.2—1B、No.9—1B、No.4′—1B、No.10′—1B）のスケールは同一試験条件の30%キュプロニッケル管（No.2—2B、No.6—2B、No.9—2B、No.4′—2B、No.10′—2B）、10%キュプロニッケル管（No.6—6B）およびニッケル銅合金管（No.11′—7B、7B′）のスケールに比べてやや厚いようにも感じられた。

附着スケールがまだらにハクリしているのは、いずれも抜取后の縦割り切断等による機械的衝撃によってハクリしたものである。ハクリ面積は、アルブラック管と10%キュプロニッケル管は30～50%程度であったが、30%キュプロニッケル管とニッケル銅合金管はかなり広く60～80%程度であった。またハクリした部分の状況をみると、30%キュプロニッケル、10%キュプロニッケル及びニッケル銅合金管はハクリ部の大半が地金を露出しており他の部分も褐色のスケールが極く薄く残っている程度であったが、アルブラック管は黄褐色スケールがハクリした跡にも尚且つ黒褐色、白緑色等のスケールが不均一な厚さで残存していた。またアルブラック管の白緑色スケールの附いている部分はかなり凹んだ所が多かった。

なお、全管とも管端約 150mm の範囲は附着スケールが極めて薄かった。

(2) 掃除管（A管）：

掃除管の抜取切断后の内面は、試験終了時に掃除を行なった儘の状態なので、Photo. 3 に例示する如く、スライム状のスケールは附着していなかった。

アルブラック管（No.2—1A、No.9—1A、No.1′—1A、No.4′—1A、No.10′—1A）はいずれも管端近傍を除いた部分に多数の点食が認められ、その中には白緑色及び黄褐色のスケールが附いていた。点食部以外の面は管内検査器で観察されたのと同様黒乃至茶褐色の平滑な被膜が覆っており、更に No.2—1A と No.9—1A には薄い黒色のスケールがまだらに固着しているのが認められた。

30%キュプロニッケル管（No.2—2A、No.6—2A、No.9—2A、No.1′—2A、No.4′—2A、No.10′—2A）はいずれも、全面に軽い肌荒れのある地肌を露出していたが、その色は管内検査器で認められた金属色とは異なり、淡い黒褐色を呈していた。これは抜取りまでの2ヶ月余りの期間中に湿気と空気によって変色したものと思われる。

10%キュプロニッケル管（No.6—6A）とニッケル銅合金管（No.11′—7A、7A′）も30%キュプロニッケル管とよく似ていたが、肌荒れがやや激しく、またまだら状に黒褐色の薄い被膜状スケールが附いていた。また、その被膜が点々と小さな斑点状にハクリした所もかなり認められたが、その部分が点食状に凹んでいる様子は認められなかった。（管内検査器で点食らしく見えたのはこの部分と思われる）。

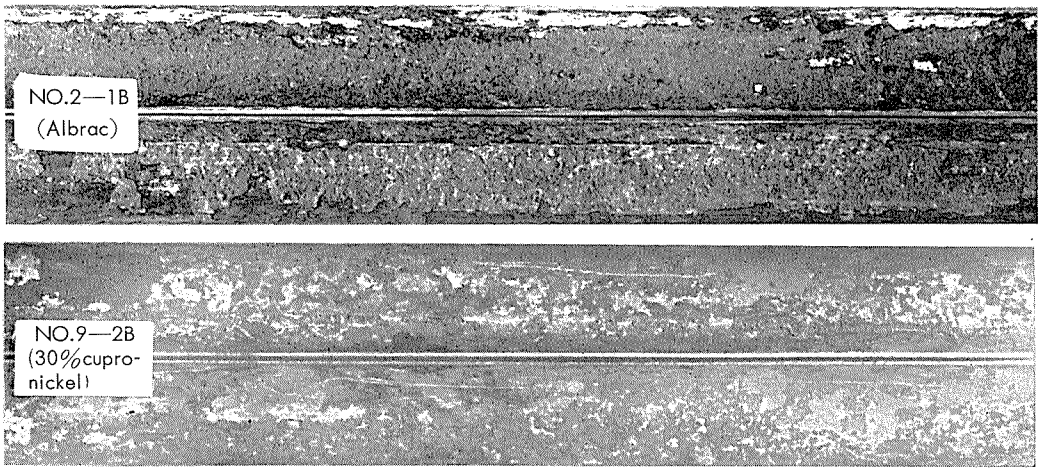


Photo. 2 Inside of uncleaned tubes.

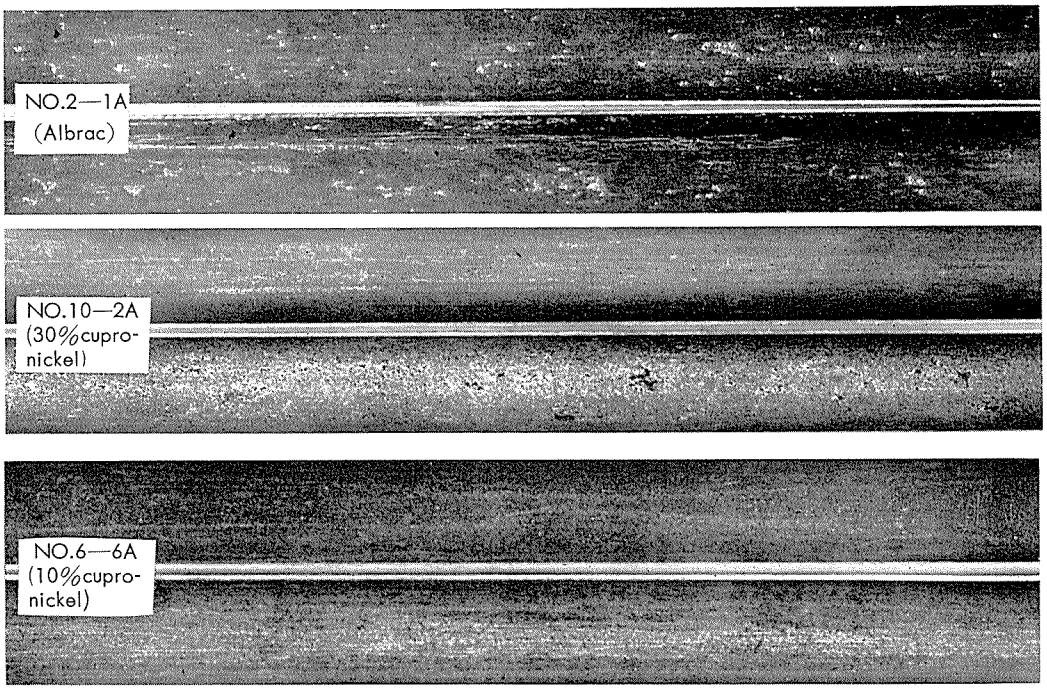


Photo. 3 Inside of periodicaly cleaned tubes.

6·3 内面状況（水洗后）

管の内面をブラシでこすり、更に水洗した后の状況は次の如くであった。

(1) 非掃除管（B管）：

アルブラック管（No.2—1B、No.9—1B、No.4′—1B、No.10′—1B）は、ブラッシングによって附着スケールの大半が除去され、Photo. 4 に例示するごとく、黄褐色及び黒褐色のスライム状スケールが完全に除去されないで固着残存した部分、白緑色または緑褐色等のスケールが固着した部分、および黒乃至茶褐色の薄い被膜に覆われた平滑な部分がまだら状に入混った状態となった。なお、白緑色のスケールが附いた部分は比較的凹んだ所であり、また管端近傍は殆んど被膜に覆われた平滑な状態であった。

Photo. 4 Inside surface of tubes, as brushed.

30%キュプロニッケル管(No.2—2B、No.6—2B、No.9—2B、No.4′—2B、No.10′—2B) はブラッシングによって附着スケールが殆んど完全に除去されて Photo. 4 に例示する如く、地金色乃至淡褐色の地肌が現われた。

10%キュプロニッケル管 (No.6—6B) とニッケル銅合金管 (No.11′—7B、7B′) もスライム状スケールはブラッシングによって完全に除去されて、地肌と黒褐色の薄い被膜とのまだら面が現われ、更に管端近傍約 100mm の範囲を除く全域にかなり大型の点食か多数現われた。

(2) 掃除管 (A管)：

掃除管の方は洗浄前に比してアルブラック管点食内の黄褐色スケールがやや減少し、30%キュプロニッケル管等の地肌の色 (淡黒褐色) がやや薄くなった程度で殆んど洗浄前の状態と変らなかった。

6·4 内面状況 (酸洗后)

酸洗いによって残存スケールおよび被膜を完全に除去した后の状況を Photo. 5 および Photo. 6 に示す。

(1) アルブラック管：

アルブラック管は全管とも管端近傍約 70mm を除く全域に多数の点食が認められた。

掃除管(A)の方は点食が1個づつまたは少数づつ集まったものが分散して生じていたが、非掃除管(B)の方は多数の点食が寄集って部分的な全面腐食のような状態を形成している所がかなり多い。また、同一試験期間の掃除管に比し、非掃除管の方が若干腐食深サも深いように見受けられ、また同一掃除条件では34年8月装填管 (No.2—1、No.9—1) より35年8月装填管 (No.1′—1、No.4′—1、No.10′—1) の方が比較的腐食が浅いように認められた。特に No.4′—1A (逆洗、掃除管) は他より点食が比較的少数でしかも浅いように認められた。

肉眼観察によって各管の腐食面積を推定した結果は Table 10 の如くである。

(2) 30%キュプロニッケル管：

30%キュプロニッケル管は、全管とも点食等の局部腐食は認められず、概して平滑な面をしていたが、全域に亘って全面均一型の腐食による軽い肌荒れを生じていた。

掃除管に比し、非掃除管の方が全般的に肌荒れが激しく、また同一掃除条件下では34年8月装填管よりも35年9月装填管の方が僅かに肌荒れが軽かった。

溶接取付管 (No.6—2A、2B) の溶接部およびその近傍には別段異常な腐食は認められなかった。

(3) 10%キュプロニッケル管：

掃除管 (No.6—6A) の方は、34年8月装填の 30%キュプロニッケル非掃除管と同程度の全面肌荒れが認められたのみであるが、非掃除管 (No.6—6B) は上記と同程度の全面肌荒れとともに管端部約 70mm を除く全域に多数の点食が認められ、その腐食深サはアルブラック管の点食よりも深いように見受けられた。推定腐食面積は Table 10 に示す如くである。

なお、管端の溶接部及びその近傍には別段異常な腐食は認められなかった。

(4) ニッケル銅合金管：

10%キュプロニッケル管と同様、掃除管 (No.11′—7A、7A′) は比較的肌荒れの著しい全面腐食のみであったが非掃除管 (No.11′—7B、7B′) の方は全面腐食とともに管端約 70mm を除く全域にかなり大型で深そうな点食が多数認められた。推定腐食面積は Table10 に示す如くである。

6·5 断面状況及び腐食深サ

(1) 腐食断面：

各管の最も深そうな腐食部分3ヶ所を選び、その最深部断面を研磨し、夫々の最深腐食深サを測定した。

腐食部断面の状況を Photo. 7 に示す。いずれの管も、

Table 10 Area of corrosion.

Testing Period	Material	Velocity of water, m/sec	Periodically cleaned tube			Uncleaned tube		
			Mark	Pitting (%)	General corrosion (%)	Mark	Pitting (%)	General corrosion (%)
6 months	Albrac	1.0/2.0	No. 1′—1A	About 30	0	—	0	0
		2.0	No. 4′—1A	About 20	0	No. 4′—1B	About 55	0
		3.0	No. 10′—1A	About 25	0	No. 10′—1B	About 55	0
	30% cupronickel	1.0/2.0	No. 1′—2A	0	100	—	0	0
		2.0	No. 4′—2A	0	100	No. 4′—2B	0	100
		3.0	No. 10′—2A	0	100	No. 10′—2B	0	100
9 months	Nickel-Copper Alloy	2.0	No. 11′—7A	0	100	No. 11′—7B	About 35	100
		2.0	No. 11′—7A′	0	100	No. 11′—7B′	About 35	100
18 months	Albrac	1.5	No. 2—1A	About 35	0	No. 2—1B	About 65	0
		2.5	No. 9—1A	About 35	0	No. 9—1B	About 70	0
	30% cupronickel	1.5	No. 2—2A	0	100	No. 2—2B	0	100
		2.0	No. 6—2A	0	100	No. 6—2B	0	100
		2.5	No. 9—2A	0	100	No. 9—2B	0	100
	10% cupronickel	2.0	No. 6—6A	0	100	No. 6—6B	About 30	100

Testing period	Material	Velocity of water, m/sec	Periodically cleaned tubes
6months	Albrac	1.0 ↓ 2.0	NO. 1′—1A
		2.0	NO. 4′—1A
		3.0	NO. 10′—1A
	30% cupro-nickel	1.0 ↓ 2.0	NO. 1′—2A
		2.0	NO. 4′—2A
		3.0	NO. 10′—2A
9months	Nickel -Copper Alloy	2.0	NO. 11′—7A′
		2.0	NO. 11′—7A
18months	Albrac	1.5	NO. 2—1A
		2.5	NO. 9—1A
	30% cupro-nickel	1.5	NO. 2—2A
		2.0	NO. 6—2A
		2.5	NO. 9—2A
	10%cupro-nickel	2.0	NO. 6—6A

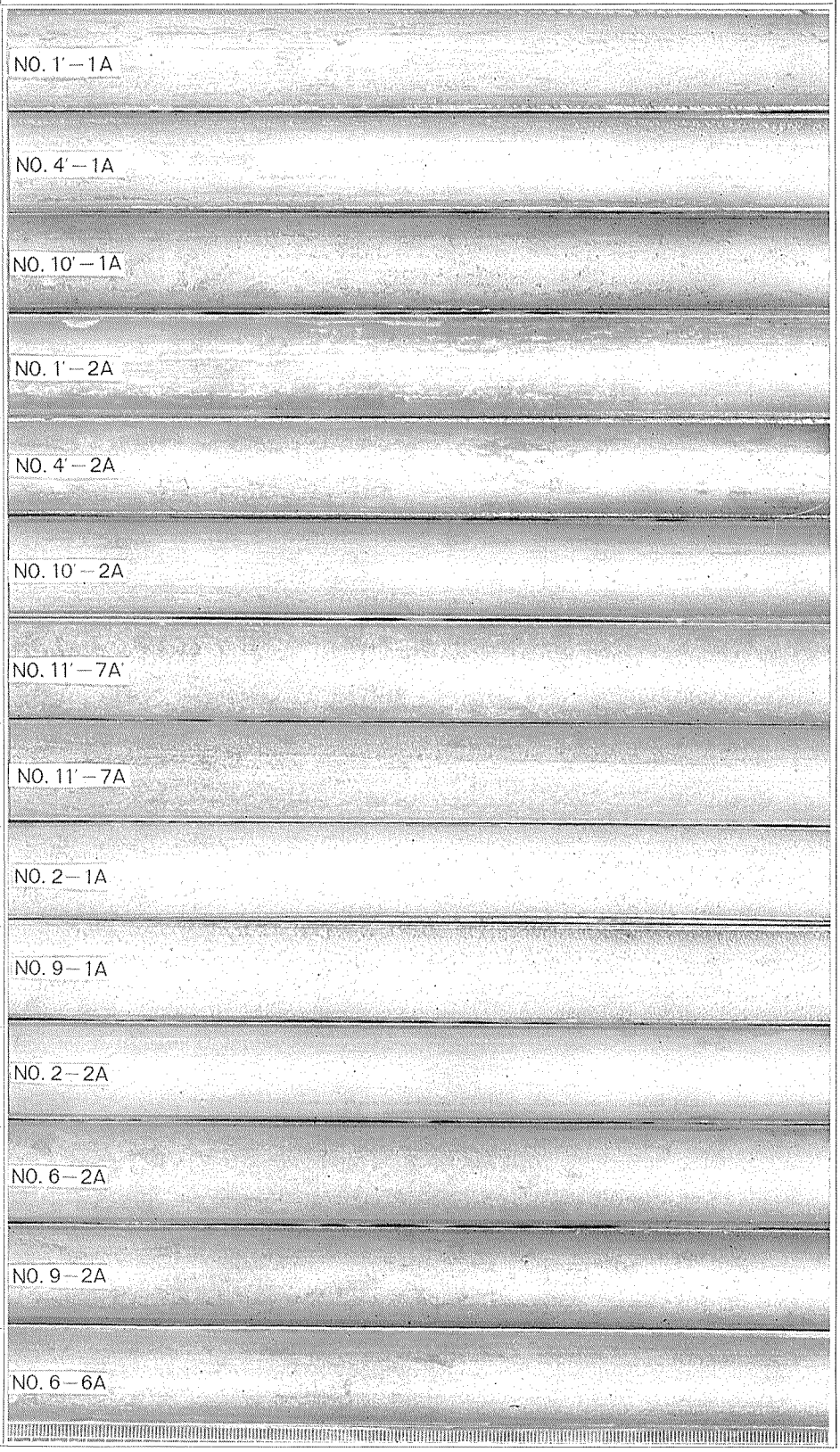


Photo. 5 Corrosion of tubes. (As cleaned by sulfuric acid solution)

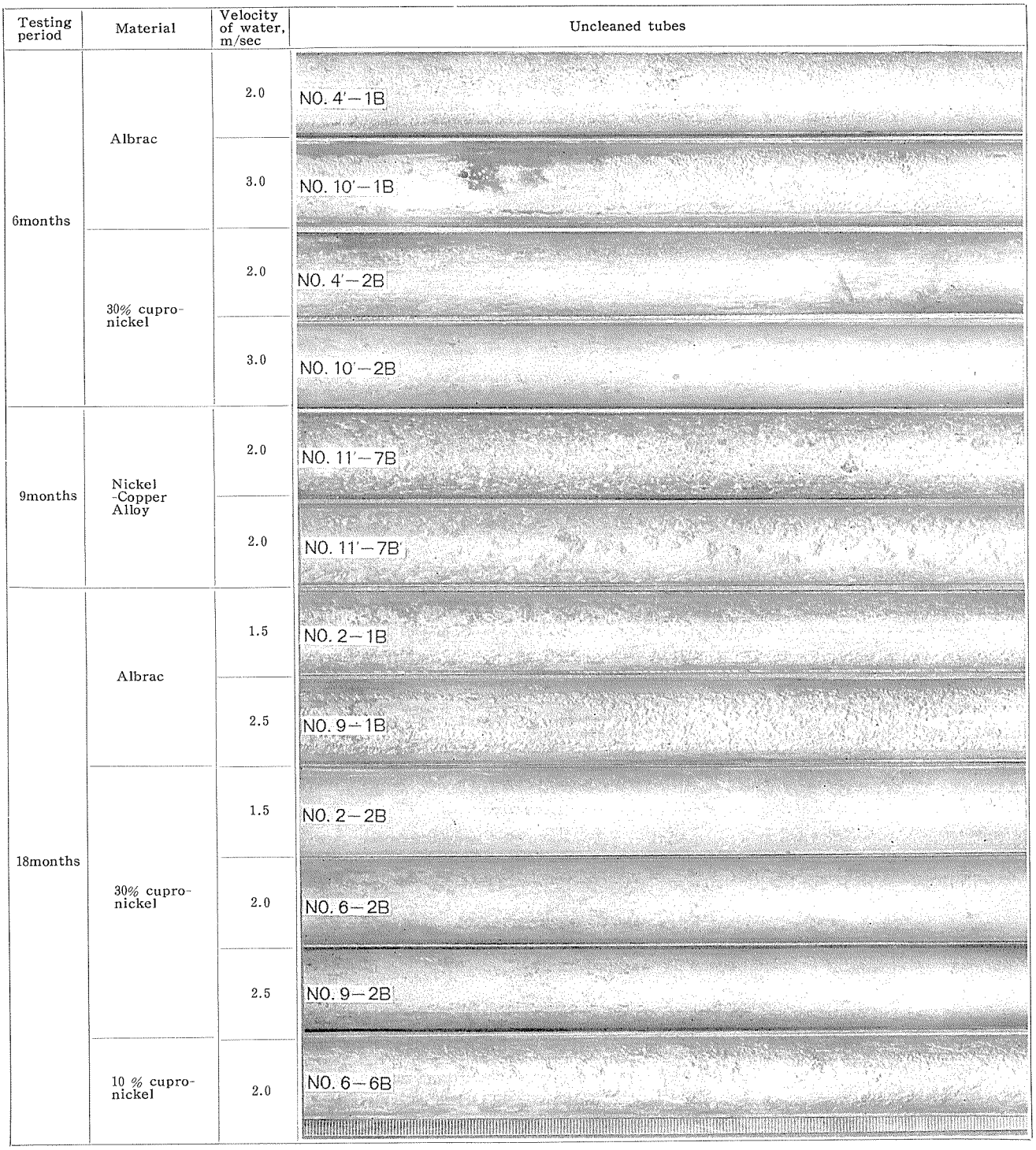


Photo. 6 Corrosion of tubes. (As cleaned by sulfuric acid solution)

点食または全面腐食による内面側の凹凸が認められるのみで、脱亜鉛、亀裂または顕著な粒界腐食等の選択的な内部腐食は認められないが、腐食面に於いては極く僅かに粒界腐食の傾向が認められた。

各試片の最深腐食深サの測定値は Table 11 に示す如くであった。同表の右側に示した棒グラフは、各管毎の最深腐食深さを図示したものである。この結果から、次のことが認められる。

a)　掃除以外の同一試験条件下では、掃除管よりも非掃除管の方が腐食深サが深い。

特に10%キュプロニッケル管とニッケル銅合金管はその差が極めて顕著である。

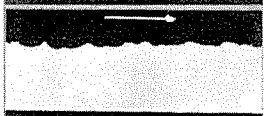
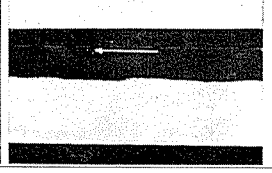
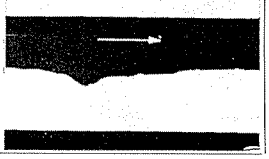
Testing period	Material	Velocity of water, m/sec	Mark	Periodically cleaned (A)	Uncleaned (B)
6 months	Albrac	1.0 ↓ 2.0	No.1′—1		
		2.0	No.4′—1		
		3.0	No.10′—1		
	30% cupronickel	1.0 ↓ 2.0	No.1′—2		
		2.0	No.4′—2		
		3.0	No.10′—2		
9 months	Nickel-Copper Alloy	2.0	No.11′—7		
		2.0	No.11′—7′		
18 months	Albrac	1.5	No.2—1		
		2.5	Mo.9—1		
	30% cupronickel	1.5	No.2—2		
		2.0	No.6—2		
		2.5	No.9—2		
	10% cupronickel	2.0	No.6—6		

Photo. 7 Cross section of corroded tubes. ×20×46/100

Table 11 Depth of corrosion.

Testing Period	Material	Velocity of water, m/sec	Periodically cleaned tube		Uncleaned tube		Depth of corrosion, mm
			Mark	Depth of Corrosion, mm	Mark	Depth of Corrosion, mm	
6 months (From Sep. 1960 to Mar. 1961)	Albrac	1.0 ↓ 2.0	No. 1′—1A	0.18 0.18 0.17	—	— — —	
		2.0	No. 4′—1A	0.14 0.13 0.13	No. 4′—1B	0.20 0.18 0.16	
		3.0	No. 10′—1A	0.20 0.18 0.17	No. 10′—1B	0.22 0.21 0.19	
	30% cupronickel	1.0 ↓ 2.0	No. 1′—2A	0.07 0.06 0.05	—	— — —	
		2.0	No. 4′—2A	0.07 0.06 0.06	No. 4′—2B	0.11 0.11 0.08	
		3.0	No. 10′—2A	0.08 0.06 0.06	No. 10′—2B	0.11 0.11 0.09	
9 months (From May 1960 to Mar. 1961)	Nickel-Copper Alloy	2.0	No. 11′—7A	0.09 0.08 0.07	No. 11′—7B	0.37 0.36 0.34	
		2.0	No. 11′—7A′	0.09 0.07 0.07	No. 11′—7B′	0.40 0.37 0.36	
18 months (From Aug. 1960 to Mar. 1961)	Albrac	1.5	No. 2—1A	0.24 0.22 0.20	No. 2—1B	0.27 0.26 0.24	
		2 5	No. 9—1A	0.27 0.26 0.25	No. 9—1B	0.34 0.33 0.27	
	30% cupronickel	1.5	No. 2—2A	0.12 0.11 0.08	No. 2—2B	0.14 0.13 0.13	
		2.0	No. 6—2A	0.13 0.11 0.09	No. 6—2B	0.14 0.13 0.12	
		2.5	No. 9—2A	0.13 0.11 0.09	No. 9—2B	0.16 0.15 0.13	
	10% cupronikel	2.0	No. 6—6A	0.15 0.14 0.12	No. 6—6B	0.40 0.39 0.37	

b) 材質の点では、30%キュプロニッケル管が掃除管、非掃除管とも最も腐食が浅い。10%キュプロニッケル管は、掃除管の方は30%キュプロニッケル管より僅かに深い程度でアルブラック管より浅いが、非掃除管の方は非常に深くアルブラック管よりも深い。ニッケル銅合金管は他と試験期間が異なるので比較し難いが、一応期間差を考慮して同一期間に於ける腐食深サを推定的に比較してみると、掃除管は30%キュプロニッケル管と同程度の如く推定されるが、非掃除管の方は極めて深く10%キュプロニッケル管の非掃除管よりも更に深いように推定される。

c) アルブラックの掃除管に関しては、逆洗管が他より幾らか腐食深さが浅いように認められるが、アルブラック非掃除管及び30%キュプロニッケル管に関しては、逆洗管と他との差は不明瞭である。

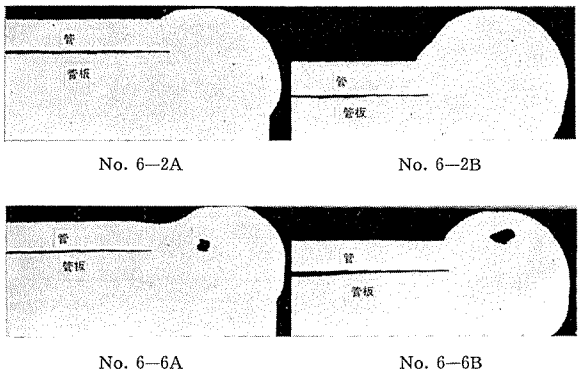
(2) 溶接部断面：

溶接取付管（No.6—2A、2B、6A、6B）の管端溶接部の断面状況は Photo. 8 に示す如くである。いずれの管も、溶接部及びその隣傍の管内面や管板表面に、明瞭な腐食の存在は認められない。

6·6 内面スケールの化学成分

抜取って切断した后ブラシでこすり取った非掃除管の内面スケールについて化学分析を行ない Table12 に示す結果を得た。

第1期における抜取管内面スケールの分析結果同様、い



No. 6—2A No. 6—2B

No. 6—6A No. 6—6B

Photo. 8 Cross section of welded part. ×5

食が発生し、30%キュプロニッケル管は全面均一型の腐食を生じた。また、10%キュプロニッケル管とニッケル銅合金管は、掃除管に全面均一型の腐食だけが生じたが、非掃除管には全面型の腐食と点食の両方が生じた。

4） アルブラック管の点食は、掃除管の方は比較的分散して生じ、非掃除管の方は多数密集して生じる傾向が認められた。従って腐食面積は非掃除管の方が大きい。

5） いずれの材質に於いても、同一試験条件下では非掃除管よりも掃除管の方が腐食深サが浅かった。

6） 材質的には、掃除管、非掃除管ともに30%キュプロニッケル管が最も腐食深サが浅かった。10%キュプロニ

Table 12 Chemical analysis of scale formed on the inside surface of tubes.

	Testing period	6 months				9 months		18 months					
Tube	Material	Albrac		30% cupronickel		Nickel-Copper Alboy		Albroc		10% cupronickel	30% cupronickel		
	Velocity of water, m/sec	2.0	3.0	2.0	3.0	2.0	2.0	1.5	2.5	2.0	1.5	2.0	2.5
	Mark	No.4′—1B	No.10′—1B	No.4′—2B	No.10′—2B	No.11′—7B	No.11′—7B	No.2—1B	No.9—1B	No.6—6B	No.2—2B	No.6—2B	No.9—2B
Chemical composition, %	Cu	23.98	30·32	25.76	34.76	20.38	18.16	23.48	36.62	33.40	19.64	31.18	31.90
	Fe	12.20	10.35	12.78	4.60	8.33	7.80	11.75	6.90	6.53	12.20	10.53	10.75
	Zn	0.95	2.15	0.30	4.90	0.30	0.35	0.30	0.30	0.60	0.35	0.35	0.20
	Al	2.99	1.40	0.48	1.80	0.85	0.61	1.98	1.83	0.69	0.79	0.21	0.19
	Si	1.91	2.02	1.32	5.21	2.14	2.47	3.56	2.39	5.76	3.21	1.06	1.22
	Ni	Tr	1.45	3.21	0.63	14.53	17.50	Tr	Tr	1.77	2.74	3.62	4.57
	Ca	1.14	0.71	0.82	0.82	0.61	0.64	1.07	0.87	0.83	0.86	1.00	1.07
	Mg	0.51	0.25	2.44	0.34	0.43	0.46	0.59	0.25	0.35	0.58	0.32	0.34
	SO_4^{2-}	2.51	3.15	2.24	3.16	2.63	2.32	2.47	2.49	2.47	2.25	2.58	2.37
	Total S	2.99	5.15	2.45	6.65	4.88	4.04	2.74	6.63	4.04	2.29	3.77	5.42
	Sulfide, as S	2.15	4.09	1.68	5.59	4.00	3.26	1.91	5.79	3.22	1.54	2.91	4.63
	Moisture	8.85	6.00	7.24	5.86	6.06	6.34	7.12	4.63	5.19	8.04	5.69	5.27
	Ignition loss	26.93	22.47	28.91	21.11	26.14	28.43	34.64	20.34	24·23	31.87	30.63	24.05

ずれの管のスケールも、管の主成分たる Cu、Zn、Ni 等がかなり多く、腐食生成物が多いことを示しており、また、灼熱減量も多く、スライム等の有機物質や硫化物が多いことも推定出来る。硫黄分も非常に多く検出されている。

6·7 調査結果の総括

以上の抜取管調査結果をまとめると次の如くである。

1） 掃除管は抜取り前に掃除されたためスライム状のスケールは殆んど附着していなかったが、非掃除管はいずれもスライム状のスケールがかなり厚く附着していた。そのスケールの附着厚サは、前期試験で認められたのと同様流速の速い管（3m/sec）が比較的薄い傾向が認められ、また、いずれの管も乱流の影響があると考えられる管端近傍は極めて薄かった。また、逆洗を実施した管は他より附着スケールがやや薄いように認められた。

2） 前期試験で認められたと同様、アルブラック管は試験中に生じた内面被膜が密着性に富んでおり、30%キュプロニッケル管のそれは密着性に乏しい傾向が認められた。また、10%キュプロニッケル管とニッケル銅合金管の被膜も比較的密着性が弱いようである。

3） アルブラック管は掃除管も非掃除管も点食型の腐ッケル管は、掃除管の場合には30%キュプロニッケル管よりやや深い程度でアルブラック管よりもかなり浅かったが、非掃除管の場合には深い点食を生じるために、アルブラック管よりも深かった。また、ニッケル銅合金管の腐食深サも、掃除管の場合には30%キュプロニッケル管と同程度と推定されるが、非掃除管の場合には顕著な点食が生じるため、10%キュプロニッケル管の非掃除管の場合よりも更に腐食が深くなるようであった。

7） 逆洗を実施したアルブラック管は、掃除管の場合には逆洗しなかったものに比し腐食面積も腐食深サもやや小さい傾向が認められたが、非掃除管の場合には他のものとの差は明瞭でなかった。

8） アルブラック管、10%キュプロニッケル管およびニッケル銅合金管の点食は、乱流の影響で附着スケールの少なかった管端近傍には生じておらず、また、30%キュプロニッケル及び10%キュプロニッケル管とニッケル銅合金管の全面腐食も管端近傍は比較的軽微なようであった。

9） 溶接取付管には、溶接の影響による特別な腐食は認められなかった。

10） 管内スケールを分析した結果、管の腐食生成物、スライム等の有機物質及び硫化物等がかなり多く含まれていることが推定され、また非常に多くの硫黄分が確認された。

7. 抜取管の調査（ステンレス鋼管）

7·1 調 査 管

調査管は前章の 6·1 で述べたステンレス鋼管4本（No.12—8A、No.12—8B、No.12—9A、No. 12—9B）である。

7·2 調査方法

(1) 肉眼調査：

管の夫々について試験の際の位置で上と下にわかれるように縦割り切断した後、そのままの状態と酸洗い（10%硫酸水溶液イビット使用）してスケールを除去した後に内面の腐食状況を観察した。

(2) 点食深サの調査：

他の非鉄に比べて不銹鋼管の点食は非常に細かいものであり切断した断面による深サ調査はむつかしいため、depth gauge で代表的に数ケ所宛測定した。

(3) 顕微鏡調査：

肉眼調査で各管の最も深そうなものを1ケ所（8A、8Bについては2ケ所）選び出してその断面を研磨し腐食状況などを顕微鏡的に調査した。

(4) 内面付着スケールの分析：

管内面スケールをこすって採取したスケールについて分光分析を行った。付着スケールが極く少量のため、化学分析はおこなうことが出来なかった。

7·3 肉眼、顕微鏡および点食深サ調査結果

縦割り切断后の内面状況、酸洗后の腐食部代表状況および腐食部断面組織をそれぞれ Photo.9、Photo.10 および Photo.11 に示す。各管の調査結果は次のごとくである。

(1) No.12—8A管（18—8ステンレス鋼、掃除管）：

内面スケーは全体に鉄サビ色と云うような明るいうす茶色を呈しており、所々斑点状に色が少し濃くなった部分が見られる。しかし付着は極く薄く、斑点状の部分も付着が多いと云うことでなく単に色が変っているだけである。酸洗後では、腐食は総べて点食でその数は特に多いと云うほどではないが全長に亘って点々と存在する。出口側 100 mm 位の範囲が少し多いめに出ている。また点食は上記斑点部に多く出ており（中には無いものも少しはあるが）、1個の場合また数個集って出ている場合がある。斑点部以外の部分にも点食はあるが少ない。点食の大きさは極く小さなもので、大きくても直径 0.5～0.7mm で、大部分は直径 0.3mm 以下である。深さは Table13 に示すように、代表的に測定した結果 0.05～0.30mm 程度の範囲で中央部、出口側付近に深めのものが見られる。点食部の顕微鏡組織状況は Photo.11 のような状況である。

(2) No.12—8B 管（18—8ステンレス鋼、非掃除管）：

内面のスケールは No.12—8A 管と同様に鉄サビ色のものが薄く付着している。斑点状は入口側、出口側付近に多

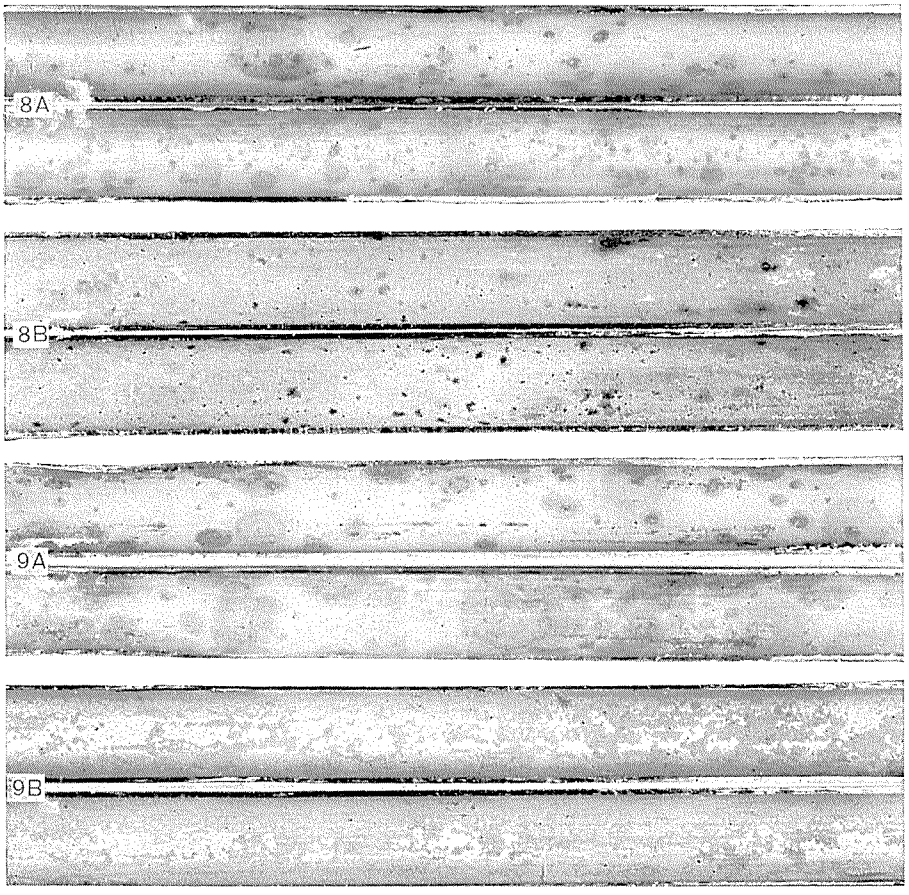


Photo. 9 Inside of tubes.

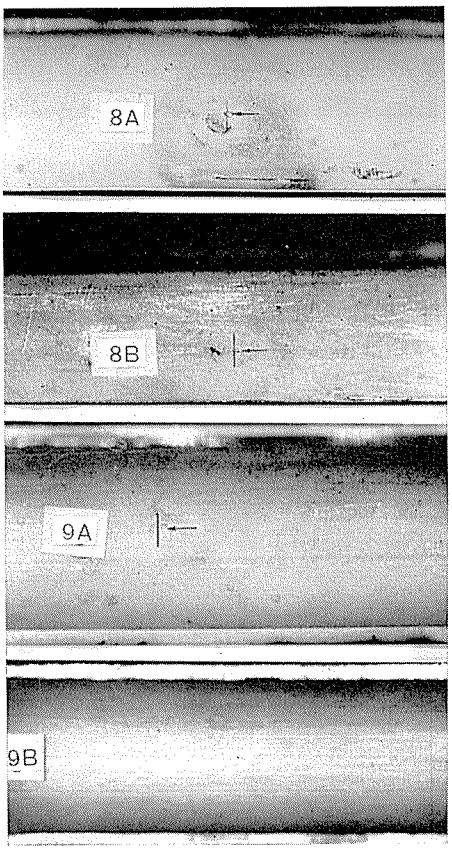


Photo. 10 Inside surface of tubes cleaned by sulfuric acid solution.

く、また範囲も広いものではなく比較的小さな斑点になっている。色は No.12—8A 管の斑点に比べて少し濃く茶褐色を呈して、僅かに盛り上っているように認められた。スケールの付着量としては No.12—8A 管（掃除管）と特に差はなく、強いて云えば極く僅かに厚いようであるが、はっきり云えるほどの差はない。

酸洗後では、斑点部は普通部に比べて少しスケールが落ちにくく、また、点食はほとんどこの斑点部に発生している。点食の大きさは No.12—8A 管と同様、ほぼ直径 0.3 mm 程度のものが大部分で、なかに 0.5～0.7mm のものもある。深さは大体 0.2mm 以下である。点食発生位置としては入口、出口付近が多いめで中央部では少ない。点食の数は No.12—8A 管よりも少なく深さも少し浅いと云う状況である。

(3) No.12—9A 管（18—8MO ステンレス鋼、掃除管）：

内面のスケールは鉄サビ色であるが、No.12—8B 管よりも色が薄く、少し白に近い。また、スケールの付着も No.12—8A 管および No.12—8B 管よりも少ないようである。斑点は中央部に多く、入口、出口付近は全般的に色は濃いめである（やや茶褐色）。酸洗後では、点食は殆んどなく僅かに中央部付近に 9～10 個所位と入口より 50 mm の所に1ヶ所、出口側 100～150mm の所に2ヶ所程度で非常に少ない。大きさは直径 0.3～0.5mm 深さは 0.05～0.15mm 程度である。

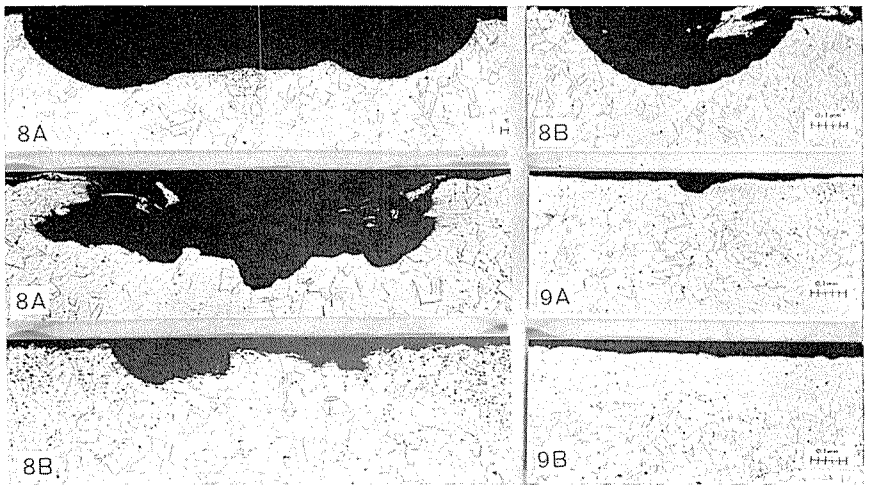


Photo. 11 Cross section of corroded tubes.

Table 13 Depth of corrosion, mm

8A	Inlet	0.05	0.06	0.07	0.08	0.08	0.10	0.12	0.12	0.12	0.17	0.18	—	—	—
	Center	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.12	0.14	0.15	0.16	0.17	0.17	0.17	0.25	0.30
	Outlet	0.08	0.09	0.12	0.16	0.17	0.26	0.27	—	—	—	—	—	—	—
8B	Inlet	0.07	0.07	0.10	0.10	0.11	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—
	Center	0.06	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Outlet	0.05	0.06	0.07	0.09	0.09	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—
9A	Inlet	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Center	0.06	0.09	0.10	0.12	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Outlet	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(4) No.12—9B 管（18—8MO ステンレス鋼、非掃除管）：

内面スケールは全面に鉄サビのような明るい薄茶色で、No.12—9A 管よりも少し多いめに付着しているが、斑点状の変色部は見られない。(スケールのはがれた部分が多いが、取扱い時に衝撃を与えるとばらばらと軽く剝離する程度の付着の仕方であり、未経験のため切断第1回目でこのようになってしまった。他の管については、このため充分

注意して切断をおこなった。）酸洗後点食を調べたが殆んど見当らなかった。

7·4 管内面スケールの分析

各管夫々の管内面の付着スケールをかき集めて見たが、化学分析をおこない得るほどのものが採取出来ず、止むを得ず分光分析により存在する元素の定性（若干スペクトル線の強弱によりその程度を示して見た。）を、おこなったに過ぎないが、その結果を参考までに Table14 に示す。この結果特に取り上げて論ずる程のものではない。

Table 14 Result of spectral analysis on scale formed on the tubes.

No.	Locality	K	Na	Ca	Mg	Al	Zn	Cu	Si	Co
8A	Inlet	S	Tr	+	+	Tr	−	+	S	Tr
	Center	S	Tr	+	+	Tr	−	+	S	Tr
	Outlet	S	Tr	S	S	Tr	−	+	S	Tr
8B	Inlet	S	+	S	S	+	−	+	S	Tr
	Center	S	+	S	S	+	−	+	S	+
	Outlet	S	+	S	S	+	−	+	S	+
9A	Inlet	S	Tr	S	+	Tr	−	+	S	Tr
	Center	S	Tr	+	+	Tr	−	+	S	Tr
	Outlet	S	Tr	+	+	Tr	−	+	S	Tr
9B	Inlet	S	+	S	S	+	−	+	S	Tr
	Center	S	+	S	S	+	−	+	S	Tr
	Outlet	S	Tr	+	+	Tr	−	+	S	Tr

7·5 調査結果の総括

1）　内面付着スケールはほぼ鉄サビ状とも云うべき、明るいうす茶色が全面に付着し、一部斑点状に少し色の濃い茶褐色になった部分がある。スケールの付着は、極く薄く少ないが、強いて云うなれば 18—8 ステンレス鋼管が 18—8—Mo ステンレス鋼管より僅かに多く、また掃除管と非掃除管では非掃除管の方が多いめのように感じられた。しかし全般的に付着スケールは極く少なく、少しの衝撃でも軽く剝離する。

2）　腐食の状況としては、酸洗後の管内面は試験前の元々の内面状況と殆んど変らず全面腐食的なものは起っていない。腐食はすべて点食である。点食は大きさとしては大きいもので直径約 0.5～0.7mm 、大部分は直径 0.3mm 程度の小さいものである。また、深さは depth gauge で代表的に測定した結果 0.05～0.3mm 程度であった。

3）　管材質ならびに試験条件（掃除の有無）による点食状況の相異としては、個数・大きさならびに深さとも、18—8—MO ステンレス鋼管の方が、18—8 ステンレス鋼管に比べて少なく、また、非掃除管の方が掃除管より少ないと云う結果が出ており、18—8MO ステンレス鋼管の非掃除管には点食は殆んど見られなかった。

8. 第二期試験のまとめ並びに考察

今期試験に於ては、第1期試験に引継いてアルブラック、30%キュプロニッケル、10%キュプロニッケル、ニッケル銅合金、不銹鋼等の管材耐食性の確認と、管使用開始季節の腐食に及ぼす影響確認の他、新たに逆洗効果の確認をも目的とした試験を実施し、前述の如き諸結果を得た。

以下にこれらの結果をまとめ考察を行う。

1）　冷却水の水質分析により、今期試験中も前期と同様硫酸塩還元性バクテリヤの繁殖に適した異常汚染が認められ、硫化物およびアンモニア等の存在が確認された。

また、水の汚濁状況及び水路汚損状況等からみて、前期と同様、冬季よりも夏季に汚染が著しい傾向が認められた。

2）　今期夏期より新しく使用開始したアルブラック管は、前期試験で認められたと同様、初期3ヶ月即ち水の汚染が著しい期間に多数の点食が発生し、その侵食深サがかなり進行したが、秋季から春季にかけて水の汚染度の減退と共に点食の増加は停止し、進行度もかなり減少することが認められた。

3）　前期の夏季から使用して既に点食が生じ、冬季に新しい点食の増加をみなかったアルブラック管も、今期の夏季になって再び点食の増加と進行が認められ冬季には再びその増加が停止した。

また、前期の冬季から使用開始し3ヶ月たっても点食の発生をみなかったアルブラック管も、夏季になってから点食が発生し、その后冬季には増加がみられなかった。

4）　上記 2)、3）の結果から、管の使用開始季節の如何にかかわらず、汚染度の低い冬季には点食が発生し難く、汚染度の高い夏季に点食を生じることが明らかとなった。

このことから、夏季汚染水の腐食作用は、アルブラック管の内面に形成される初期の被膜のみならず、半年以上も経過した防食被膜をも点状に破壊する極めて激しいものであることが判る。

従って、使用開始季節の統制に依る腐食防止効果は殆んど期待出来ない。

しかし、点食の発生程度及び進行速度等については、分配口 No.3（S34 年8月装填）、No.7′（S35年2月装填）、No.8′（S35 年8月装填）の試験管を用いて続行される長期試験の結果が出ないと判らない。

5）　前期試験で認められたと同様、半月毎の管内掃除を実施することにより点食の発生及び進行が抑制される傾向が認められ、また冷却水の乱流に依りスケール沈着が殆んどない管端部には点食が生じないことが認められた。

これらの事実は管内面沈着スケールが腐食に対して支配的因子となっていることを示すものと考えられる。

6）　30%キュプロニッケル管は、前期試験に於けると同様、点食の生成が認められず全面均一型の腐食が生じた。

この合金も通常の腐食還境下ではアルブラックと同様被膜型の耐食合金であるが、汚染水下に於ては表面被膜が全面的に被壊されて単に合金地肌自体による耐食性しか示していないものと考えられる。この合金管の内面被膜がハクリ性に富んでいることは破壊検査時のブラッシングに際し

ても明らかに認められている。

7） 前期の試験では、30%キュプロニッケル管の腐食進行に対する定期的管内掃除の効果が確認出来なかったが、今期の試験では、半月毎の管内掃除を行うことにより腐食進行が幾らか抑制される傾向が確認された。

また沈着スケールが殆んどない管端部は腐食が軽微であることも認められた。

これらの事実は、30%キュプロニッル管に生じる全面型の腐食に対しても、沈着スケールが支配的因子となっていることを示すものと考えられる。

8）10%キュプロニッケル管およびニッケル銅合金管の内面被膜もかなりハクリ性に富んでいるが、30%キュプロニッケルの被膜に較べると幾分固着性がある様に認められた。

これらの合金管に於ては、定期的管内掃除を行なった管は30%キュプロニッケル管と同様の全面型腐食のみを生じたが、非掃除管は全面型腐食と共に多数の点食をも生じ、掃除による腐食抑制効果が極めて大きいことが判った。

このように掃除の有無に依って腐食形態が異なることは、沈着スケルの影響の他に、内面被膜の固着性にも関係があるのではないかと思われる。

即ち、これらの被膜は或る程度の固着性を持つために非掃除管では被膜破壊が或る程度不均一となるが、掃除を行うことに依って機械的に全面的な破壊が促されるのではないかと考えられる。

9） 定期的な管内掃除と共に逆洗を実施した管と逆洗しな管との内面に沈着するスケールを、掃除の際に採取秤量した結果、逆洗管の方が非逆洗管よりも沈着スケール量が幾らか少ない傾向が認められた。

また、定期的管内掃除を実施しない管に於いても、逆洗管の方が非逆洗管より沈着スケールがやや少い傾向が肉眼観察によって認められた。

これらの結果から、逆洗の実施は管内沈着スケールの量を若干減少せしめる傾向があるように認められる。しかし、この結果はスケール沈着の少ない秋、冬季だけの実験で得られたものであり、スケール沈着の著しい夏季に於ての効果は不明である。

10） 逆洗管のうち、定期的管内掃除を行ったアルブラック管だけは非逆洗管より腐食が若干軽いような傾向が認められたがアルブラック非掃除管及び30%キュプロニッケル管には腐食に対する逆洗の影響は認められなかった。これは、非掃除管の場合には沈着スケールの絶対量が非常に多いため逆洗に依ってその量が僅かばかり減少しても腐食には殆んど影響しないが、定期掃除管の場合は沈着スケールの絶対量が少いために逆洗に依るスケール量の減少が腐食度に影響をもたらしているものと思われる。

11） 逆洗試験のために12月～3月の冬季約3ケ月間掃除を行なわなかったアルブラック管は、その間に点食の増加が認められた。

この事実は、沈着スケールが或る程度多くなると冬季でも点食が発生することを示すものと思われる。このことは逆洗管より非逆洗管の方が点食増加度合の著しかったことからも肯定出来る。

前述2)～4)に記した如く冬季に点食発生が停止したのは、冷却水汚染度の低下と半月毎の掃除実施との両効果に依って管内沈着スケールが極めて少ない状態に保たれた結果と考えられる。

また、このことから逆に考えると、夏季冬季にかかわらず、何らかの方法で管内へのスライム質スケールの沈着を完全に防止することが出来れば、汚染水異常腐食は防げるのではないかとも考えられる。

12） 現用耐食復水器管材料の汚染水腐食に対する耐食性は、今期の試験に於ても30%キュプロニッケル管が最も優れており、アルブラック管が幾分劣ることが判った。10%キュプロニッケル管とニッケル銅合金管は、半月毎に掃除を行うと30%キュプロニッケル管とほぼ同等の耐食性を示すが、掃除を行なわないとアルブラック管よりも劣る傾向が認められ、現状の実用面では好ましい材料とは云えないようである。

なお、30%キュプロニッケルでも完全な耐食性とは云えないので、更に適当な防食法およびより高度の耐食合金の探究が必要であると思われる。

13） 30%キュプロニッケル管および10%キュプロニッケル管の，管板への溶接取付けは、管の腐食に何らの影響も及ばさず、溶接部自体の耐食性も拡管の場合と殆んど変らないことが認められた。

14） 不銹鋼の場合には、18—8—Mo 不銹鋼が比較的すぐれているが、針状点食を生じる傾向があり、実用性は検討の余地が多い。

9. 結　び

既報の第1期試験に引続き、9ケ月間に亘る第2期試験を実施し、腐食因子としての硫化物の存在、沈着スライム質スケールの悪影響、管内掃除の腐食抑制効果等を再確認すると共に、アルブラック管、キュプロニッケル管、ニッケル銅合金管、ステンレス鋼管等の汚染水に対する耐食性を明らかにし、現在に於る実用復水器管材料としては30%キュプロニッケル管が最も良好であることを再認した。

また、管使用開始季節の統制による防食効果は殆んど期待できないこと、逆洗の実施は沈着スケールを若干減少せしめるが防食に対する期待は極めて薄いこと等を明らかにした。

なお、30%キュプロニッケルでも軽い全面均一型の腐食を受け、完全な耐食材とは云えないので、更に適当な防食法および新しい耐食材料の開発等の諸研究を行なうことが必要である。　—以上—

文　献

1） 大津武通、大川睦：住友軽金属技報，2(1961)，11.

P
61
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

汚染水による復水器管の腐食について（第1報）

名古屋港近辺河海水の水質*

田　中　礼　次

住友軽金属工業株式会社

論　文

汚染水による復水器管の腐食について　(第1報)
名古屋港近辺河海水の水質*

田　中　礼　次**

Corrosion of Condenser Tube with Polluted Water
(Rep. 1)
Characteristics of Sea and River Water near the Nagoya Harbor

by Reizi Tanaka

In recent years canal and river running in large cities have a tendency to be polluted violently with town sewage and industrial drainage, and heat exchanger tubes of power stations and ships which used these canal and river water or harbors sea water for cooling have been failed by severe corrosion.

As a part of investigation concerned with this corrosion problem characteristics of sea and river water near the Nagoya harbor have been examined, and the experiments have led to the following conclusion.

(1) Many organic substance are mixed to canal and river water, and dissolved oxygen decrease by putrefaction and decomposition. By the way, suitable condition for multiplication of anaerobic sulfate reducing bacteria is provided. Then the pollution of sea and river water can be indicated by decrease of dissolved oxygen, increase of chemical oxygen demand and ammonium ion, detection of hydrogen sulfide occasionally, and have influence to decrease of pH value.

(2) Sea and river water near the Nagoya harbor have been suffering severe pollution, especially Horikawa canal from Uchidabashi to the east of Sumitomo Light Metals Co. and the lower reachs of Yamazaki river have been contaminated heavily.

(3) The experiments show that have a trend to higher contamination from spring to summer at four seasons, while atomospheric condition such as rain, ebb and flow has affected seriously.

In Horikawa canal system which suffered heavy contamination, dissolved oxygen is reduced almost zero from spring to summer, and can be detected hydrogen sulfide when water temperature is over 15°C.

(4) Sulfate reducing bacteria is cultivated, and confirmed it is detected in polluted sea and river water and corresponding to sporovibrio desulfricans.

(5) Analysis of mud in the sea and river bed show high contents of L.O.I. and sulfide in polluted region especially summer than spring, and M.P.N. of sulfate reducing bacteria is much higher than sea and river water.

1, 緒　　言

近年大都市を貫流する河川は都市下水や工業廃水によって著しく汚染される傾向にあり、これらの河川水とくに河口の水またはその混入する港湾海水を冷却水とする火力発電所や船舶の熱交換器管に著しい腐食が生じるようになってきた。

これらの河川水には都市下水より多量の有機物質が混入し、この有機物質の腐敗分解によって溶存酸素の著しい減少がみられる。有機物質の存在と溶存酸素の減少は嫌気性硫酸塩還元性バクテリヤの繁殖をきたし、バクテリヤの代謝作用によって生じた硫化水素や有機イオウ化合物[1~3]により激しい腐食性を示すにいたる。この汚染冷却水による熱交換器管の腐食問題は英米においても重要な問題としてとりあげられており、また本邦においても東京、大阪、名古屋など大都市周辺の火力発電所で、ここ数年来現実の問題としてその対策が求められている。

---

* 第5回防食技術研究討論会 (Nov. 1961) および工業用水40号[18]、に一部発表

** 研究部

筆者は本研究の一環として、本問題の解決を得る手がかりとするため、名古屋港および東京港近辺の河海水水質を調査し、腐食因子の追求に努めてきたが、本報においては名古屋港近辺の水質調査結果について述べたい。

2, 腐食概況と腐食例

最近の英国の状況はGilbert[4)5)]の報告に詳細に述べられている。米国においては Los Angeles 港[6)]その他においてこの種の腐食が生じていると云はれる。本邦においては、東京電力新東京火力発電所、品川火力発電所、関西電力大阪発電所、木津川発電所、堺発電所、中部電力新名古屋火力発電所、名古屋火力発電所などにおいて同類の腐食を生じており、なほ今後この種の腐食を生じる火力発電所は増加の兆がみられる。

Fig. 1～3 は2～3の火力発電所における復水器管汚染水腐食の進行状況を示す。孔食の最大深サから腐食速度をとってみると隅田川下流S発電所においては、初期の昭和32年夏までは0.06mm/year であったが、その後冷却水の汚染が激しくなるにつれて 0.2mm/year から昭和35年以降は 0.4 mm/year と、清浄な海水にはみられない激しい腐食を来している。目黒川下流に近いS発電所においては、昭和34年12月から、昭和35年6月にかけて冬季～春季には殆んど腐食を認めなかったが、その後12月までに0.8mm/yearに達する腐食が生じ、夏季に腐食が進行することを示している。ただしその後の腐食進行状況よりみると、別の要因もあったようで、寧ろ浚渫工事により汚泥をまきちらしたことが原因とみるべきかも知れない。名古屋港内S発電所においても、初期の 0.2mm/year から 0.4mm/year えと年々の腐食速度の漸増がみられる。

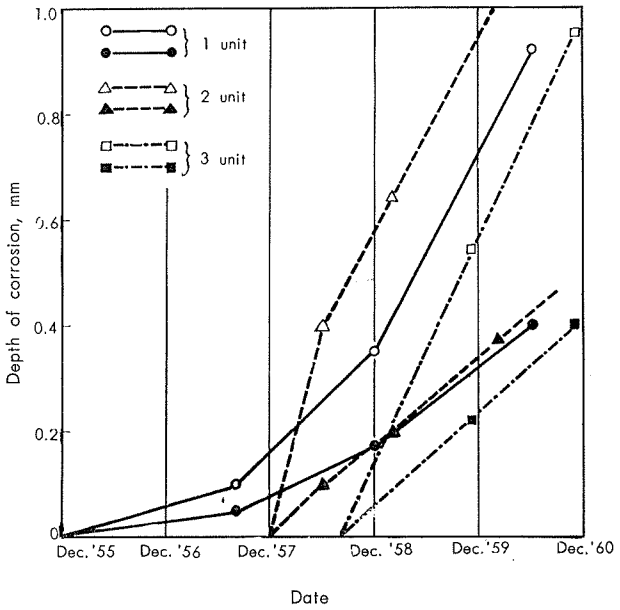


Fig. 1 Corrosion of S power slation condenser tube situated at the estuary of river Sumida.

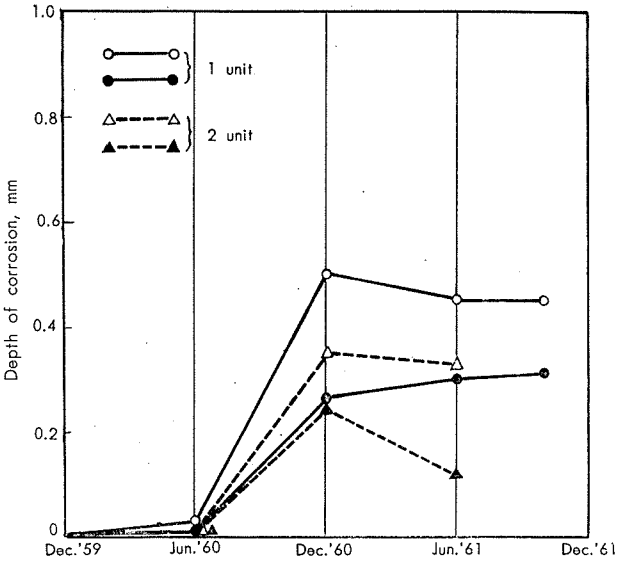


Fig. 2 Corrosion of S power station condenser tube situated at the estuary of river Meguro.

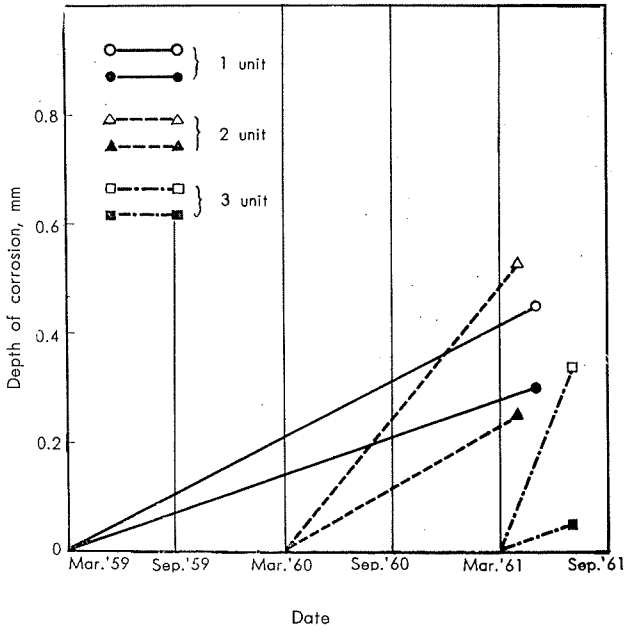


Fig. 3 Corrosion of S power station condenser tube situated on the Nagoya harbor.

これらの調査より推察できることは、冷却水の都市下水汚染の進行とともに年々腐食速度の増してきたこと、腐食は夏季を中心として春から秋にかけて進行することなどであり、また浚渫などによる汚泥の影響も大きいように思はれる。

この種の汚染水による腐食例として中部地区某新鋭火力において復水器管として使用されたアルブラックを示す。

Photo 1は2年3ケ月使用された管の内面状況であって、管内面は点々と白緑色の部分の混った褐色スライム状

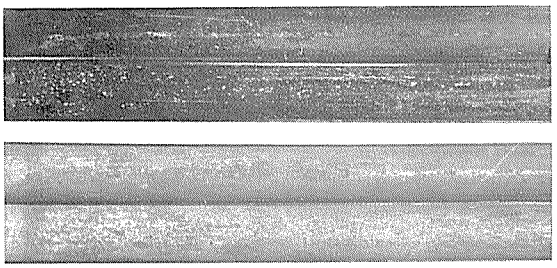
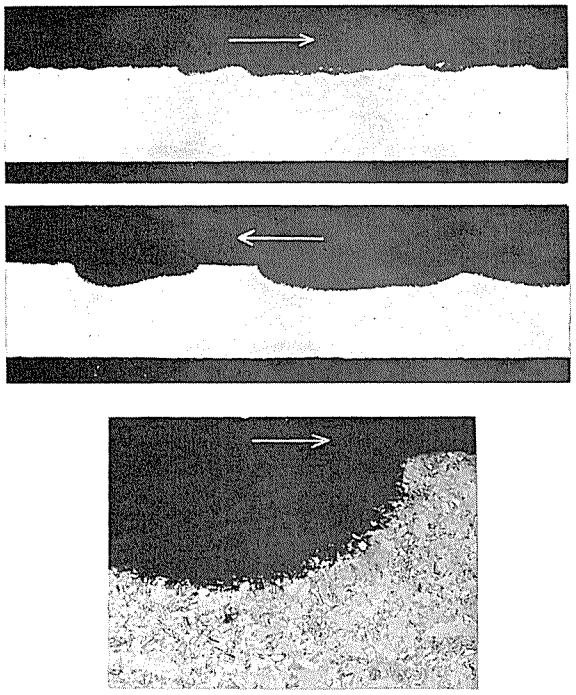


Photo. 1 Inner surface of Albrac tube, which used at S power station, Nagoya, for 2 years and 3months.



×100×1/2, etching

×20×1/2

Photo. 2 Cross section of corroded Alarac tube, which used same as Photo 1.

のスケールにおおわれ、洗浄によってスケールを除去したあとは孔食の密集した痘痕状の腐食が認められる。Photo 2は上記2年3ヶ月使用された管の断面状況を示し、腐食の激しい部分は 0.3～0.5mm の腐食深サとなっている。

これらの汚染水による腐食型態として共通する点は、層状の全面腐食と異り痘痕状の密集した点食を生じ、断面からみると粒界侵食型の腐食になっていることである。

3. 名古屋港近辺河海水の水質調査

汚染冷却水による熱交換器管の異常な腐食が生じるにいたり、この問題の解決を得る手がかりとするため昭和35年8月より、名古屋港近辺12ヶ所を選び四季の水質調査を行ってきた。

3·1 調査時期および採水位置

Table 1 に調査を行った年月日、干満潮時刻、天候などを示す。また採水位置は Fig. 4 に示す12ヶ所であって、水深により1ヶ所から2ケまたは3ケの試料をとり、合計27ケの試料を採取した。

Table 1 Date of sampling.

Time	Date	High tide	Ebb tide	Weather
1st	Aug. 8, 1960	6-21, 19-17	0-28, 12-47	Fine sometimes cloudy
	Aug. 9, 1960	7- 4, 19-53	1-7, 13-25	Fine
2nd	Nov. 30, 1960	4-14, 16-0	10-2, 22-31	Cloudy sometimes drizzle
3rd	Feb. 13, 1961	5-10, 16-27	10-51, 23-10	Fine
4th	May. 11, 1961	3-36, 15-57	9-50, 22-0	Cloudy sometimes drizzle
5th	Aug. 8, 1961	3-31, 16-59	10-14, 22-36	Fine
6th	Nov. 21, 1961	5-11, 17-9	11-11, 23-27	Cloudy sometimes fine
7th*	Feb. 13, 1962	0-42, 12-6	5-34, 19-45	Fine

*Test of 5 position

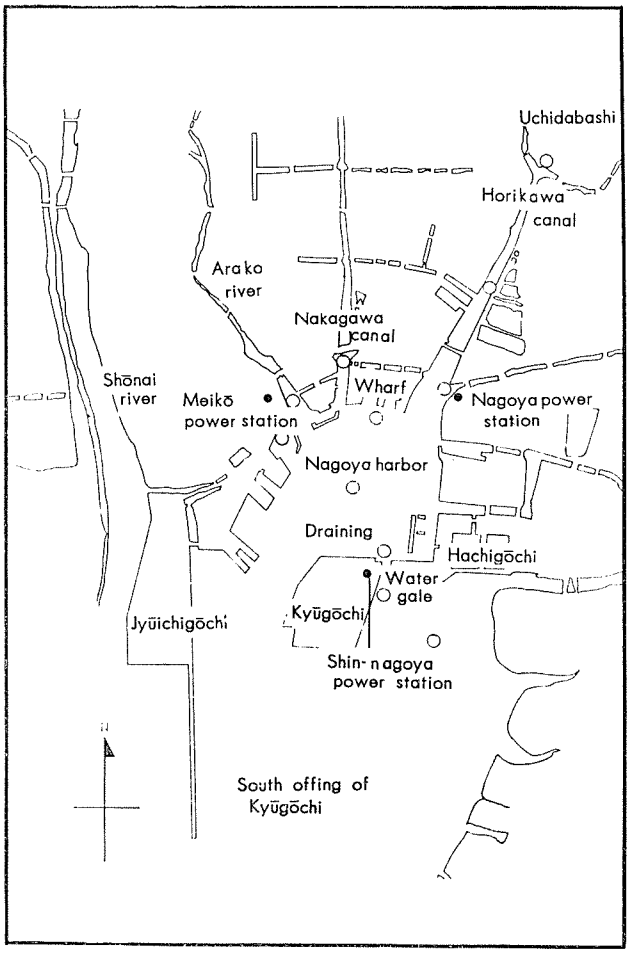


Fig. 4 Test position near the Nagoya harbor.

3·2 試 験 方 法

水質試験は主として JIS 工業用水試験方法[7]に準じて行い、下水試験法[8]を参考とした。ただしpHは堀場製pHメーターを、比電導度は柳本製電気伝導度測定装置を用いて測定し、強熱減量および強熱残分は蒸発残留物を求めた試

料を 500°C に1h加熱して求めた。

また塩素要求量は関電法により、塩素標準溶液添加後5分において、1 ppm の塩素を残留するときの添加量から1 ppm を差引いた値で表示した。

3·3 試 験 結 果

調査の結果は Table 2～Table 7 に示す。これらの試験のうち、溶存酸素は試料採取後船上で直ちに分析した。

また Fig. 5～Fig. 9 はこれらの調査より重要とみられる pH、塩素イオン、溶存酸素、酸素消費量、アンモニウムイオンなど5項目につき、名港火力、新名古屋火力、名古屋火力および比較的汚染度の低い九号地南沖と汚染度の高い住友軽金属東の5水域を選び、季節的な変化を示したものである。

これらの調査によると名古屋港近辺の河海水は、かなり激しく汚染されていることが判る。とくに内田橋から住友軽金属東にかけて、堀河運河の汚染は著しいものであり、ついで山崎川の下流もかなり汚染されている。これに対し、中川運河の河口は比較的良好であり、また荒子川下流もかなりよい。前者は閘門により汚染源[9]の運河水が流入し難いためとみられ、また後者は人口の密集地区を貫流していないためとみられる。しかし、いづれにしても名古屋港近辺の全水域が汚染された状況にあり、とくに春から夏にかけての汚染は激しいものである。

これらの結果は潮の干満、降雨などの気象条件や下水、廃水の流入状況に大きく影響されるので、本調査のみから年間の水質を判断することは困難であるが、主な調査項目についてはつぎのことが云へる。

3·3·1 pH

代表例を Fig. 5 に示す。汚染度が比較的低いとみられる水域は pH 7.6～8.4程度になっており、清浄な海水の値に近い。これに対し、汚染された水は pH 7.5 またはそれ以下の値が多く、とくに汚染度の高い内田橋から住友軽金属東にかけては7に近い pH を示す機会が多くなっている。また概して表面水の pH が低い傾向がみられ、季節的には春から夏にかけて低い傾向が認められる。

3·3·2 塩 分　濃 度

塩素イオン、比電導度、蒸発残留物、強熱残分、硫酸イオンなどはそれぞれ関連があり、代表例として Fig. 6 に塩素イオンの変化を示した。

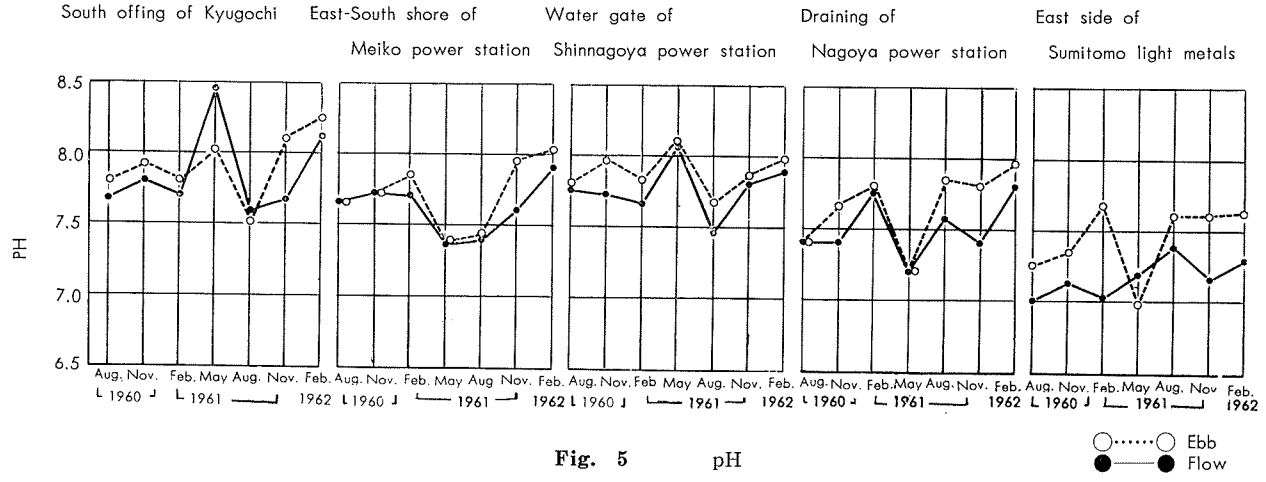


Fig. 5　pH

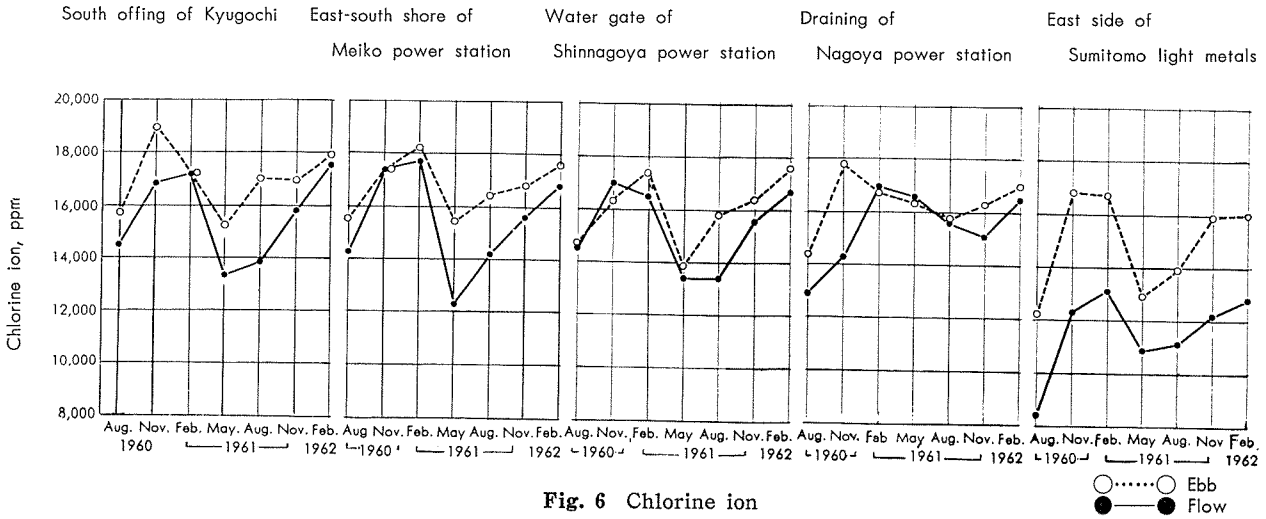


Fig. 6　Chlorine ion

Table 2　Water analysis on Aug. 1960.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	East of Meikō power station			East-south shore of Meikō power station		South offing of Kyūgōchi		South offing of Hachigōchi		Wategate of Shinnagoya power station		Draining of Shinnagoya power station	
	Depth, m	0.5	3	4.5	0.5	3.5	0.5	2	0.5	1.5	0.5	1	0.5	2
	Sampling time	Aug. 8	9^{10}～9^{40}		9^{50}～10^{10}		10^{40}～11^{00}		11^{20}～11^{40}		12^{00}～12^{20}		12^{40}～13^{00}	
Subject for examination	Temperature, °C	31.5	31.0	31.0	32.0	28.5	28.5	26.5	30.0	29.0	30.0	28.0	33.5	29.0
	pH	7.72	7.70	7.55	7.65	7.65	7.68	7.80	7.38	7.65	7.75	7.80	7.65	7.55
	Turbidity	10	6	45	8	7	6	5	6	7	11	9	12	12
	Relative conductivity, μʊ/cm	33,580	35,080	38,090	38,760	37,960	35,610	38,030	34,790	39,560	35,610	35,870	36,200	37,110
	Total solid, ppm	29,690	31,590	32,560	29,770	33,320	29,920	33,800	28,970	29,810	31,210	30,760	30,110	30,910
	Ignition remnants, ppm	18,420	20,850	—	21,250	25,000	20,220	20,950	10,220	18,150	15.840	11,700	17,970	19,820
	M-alkalinity, ppm	105	106	108	104	107	103	107	96	98	99	99	104	111
	Total hardness, ppm	5,010	5,200	5,510	4,920	5,390	5,000	5,420	4,940	5,000	5,080	5,140	5,110	5,420
	Oxygen demand, ppm	6.1	5.8	5.7	6.7	5.7	6.5	5.4	5.9	5.9	6.5	6.1	5.9	6.0
	Dissolved oxygen, ppm	2.8	—	—	2.5	—	2.3	—	—	—	3.8	—	—	—
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	14,250	15,030	15,810	14,170	15,510	14,480	15,650	14,210	14,430	14.510	14,730	14,780	15,000
	Ammonium ion, ppm	3.3	5.0	4.8	5.3	5.3	4.6	2.0	3.7	13.0	11.5	3.7	10.3	6.8
	Nitrous ion, ppm	0.1	Tr	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.1	0.1	Trace	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Trace
	Sulfide, ppm	0.1	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	1.0>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	0.7	1.7	2.8	1.1	1.1	1.0	2.0	1.5	2.1	0.9	0.8	0.7	1.3
	Ferric ion, ppm	0.4	0.4	1.3	0.2	0.3	0.6	0.4	1.0	0.4	0.8	1.5	1.4	1.8
	Sulfuric ion, ppm	2,016	2,167	2,247	1,969	2,156	2,031	2,131	2,002	2,041	2,028	2,072	2,068	2,079
	Calcium ion, ppm	314	340	267	254	343	307	329	166	307	257	257	257	312
	Magnesium ion, ppm	909	1,000	844	375	1,001	921	971	791	935	795	942	955	953
	Silica, ppm	50	66	84	30	34	30	54	52	52	60	86	68	86

	Sample No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Sampling condition	Position	South shore of centre walf			Centre of Nagoya harbor			South of gate Nakagawa canal		Draining of Nagoya power station		East side of Sumitomo light metals		Western of Uchidabashi	
	Depth, m	0.5	5	10	0.5	5	7	0.5	2	0.5	2	0.5	2.5	0.5	0.75
	Sampling time	Aug. 9	9^{00}～9^{30}		9^{40}～10^{10}			10^{30}～10^{60}		11^{10}～11^{40}		12^{00}～12^{20}		12^{40}～13^{00}	
Subject for examination	Temperature, °C	29.5	27.5	26.5	30.2	28.0	27.0	30.5	29.5	32.0	30.0	28.5	28.5	28.0	28.0
	pH	7.50	7.55	7.50	7.60	7,65	7.62	7.90	7.52	7.40	7.40	7.00	7.25	7.00	7.05
	Turbidity	5	5	8	6	4	4	5	6	10	8	19	23	38	50
	Relative conductivity, μʊ/cm	39,340	38,940	39,070	37,860	38,980	43,100	36,520	39,520	36,340	40,280	29,210	34,270	11,080	13,330
	Total solid, ppm	31,250	34,280	35,930	30,140	34,200	36,060	29,280	31,110	27,350	29,440	18,000	26,350	7,290	8,810
	Ignition remnants, ppm	22,240	23,200	20,830	17,810	26,160	25,350	22,040	20,560	14,120	18,310	7,570	10,090	5,290	5,240
	M-alkalinity, ppm	104	109	119	107	108	111	107	110	114	114	135	129	157	322
	Total hardness, ppm	4,920	5,550	5,670	4,800	5,550	5,670	4,730	5,040	4,480	4,970	2,930	4,270	1,200	1.430
	Oxygen demand, ppm	5.5	5.1	5.2	6.0	4.6	4.7	8.0	6.0	6.1	6.0	8.7	7.4	29.4	70.3
	Dissolved oxygen, ppm	0.9	—	—	0.9	—	—	3.9	—	0.5	—	—	—	0.02	—
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	2.0	0.1	1.9	23.9
	Chlorine ion, ppm	14,210	16,010	16,470	13,670	15,950	16,410	13,560	14,540	12,850	14,430	8,420	12,230	3,340	4,100
	Ammonium ion, ppm	7.3	3.6	6.1	10.0	4.2	4.8	5.9	6.5	12.8	9.0	9.4	5.1	11.0	16.4
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	Trace	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Trace	0.1	Trace	Trace
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.2
	Chlorine demand, ppm	1.6	1.6	1.2	1.3	1.1	1.0	1.3	1.3	1.8	2.0	5.2	1.9	7.2	5.5
	Ferric ion, ppm	Tr	0.1	0.2	Tr	0.1	0.1	Tr	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
	Sulfuric ion, ppm	1,941	2,279	2,284	1,943	2,224	2,281	1,902	2,029	1,722	1,778	1,195	1,511	468	470
	Calcium ion, ppm	329	357	347	283	359	357	319	323	243	293	169	229	91	109
	Magnesium ion, ppm	933	1,046	1,053	888	1,034	1,061	904	958	822	874	522	791	191	248
	Silica, ppm	8	4	24	6	2	4	2	6	8	10	8	—	22	32

Table 3 Water analysis on Nov. 1960.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	South of gate Nakagawa canal		East of Meikō power station		East-south shore of Meikō power station			South offing of Kyūgōchi		South offing of Hachigōchi		Water gate of Shinnagoya power station	
	Depth, m	0.5	2.5	0.5	4.0	0.5	1.5	3.0	0.5	3.5	0.5	2.5	0.5	4.0
	Temperature, °C	15.5	15.5	21.0	17.5	18.0	18.0	17.0	15.5	17.0	14.5	16.0	19.5	17.0
	Sampling time	9^{10}～9^{30}		9^{40}～10^{00}		10^{05}～10^{30}			10^{50}～11^{10}		11^{30}～11^{50}		11^{55}～12^{15}	
Subject for examination	pH	7.55	7.50	7.90	7.95	7.72	7.75	7.72	7.80	7.92	7.78	7.80	7.72	7.95
	Relative conductivity, $\mu\mho/cm^2$	44,520	45,220	48,800	49,040	48,250	47,530	49.000	45,280	50,000	44,110	44,640	50,660	48,900
	Total solid, ppm	33,000	34,560	34,830	36,560	34,460	35,970	35,740	34,710	37,970	33,510	35,480	35,200	35,350
	Ignition remnants, ppm	25,370	23,480	27,930	23,580	25,950	26,530	27,850	22,410	31,330	27,340	30,260	28,910	30,440
	M-alkalinity, ppm	118	118	116	117	115	115	115	114	117	114	116	116	118
	Total hardness, ppm	5,670	5,700	6,000	6,120	5,990	5,860	5,870	5,830	6,160	5,500	5,930	5,760	5,880
	Oxygen demand, ppm	2.9	2.4	2.2	1.8	1.9	2.0	1.8	1.7	2.3	1.8	1.6	2.0	2.2
	Dissolved oxygen, ppm	1.96	1.70	2.54	2.88	2.44	—	3.15	3.57	4.99	4.28	4.84	3.62	3.16
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	16,300	16,510	16,110	17,610	17,440	17,190	17,430	16,760	18,930	16,050	17,300	16,970	16,270
	Ammonium ion, ppm	0.5	0.7	Tr	Tr	0.2	1.0	0.2	0.2	Tr	1.4	1.3	1.0	0.5
	Mitrous ion, ppm	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
	Mitric ion. ppm	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.6	0.4	0.3	0.4
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	4.0	2.3	0.9	0.8	0.8	1.2	1.2	1.2	1.0	0.9	1.1	1.0	0.9
	Ferric ion, ppm	0.6	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Sulfuric ion, ppm	2,282	2,337	2,411	2,491	2,400	2,428	2,452	2,330	2,540	2,238	2,430	2,384	2,436
	Calcium ion, ppm	334.4	341.6	333.0	303.0	343.0	201.5	345.9	303.0	374.5	371.3	353.0	341.6	360.2
	Magnecium ion, ppm	1,066.7	1,091.1	1,043.1	1,159.7	1,096.4	1,035.5	1,129.1	1,073.2	1,205.1	1,041.8	1,140.9	1,102.9	1,046.6
	Silica, ppm	16	8	14	14	24	14	12	10	24	12	14	6	06

	Sample No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Sampling condition	Position	Draining of Shinnagoya power station		Centre of Nagoya harbor			South of center walf			Draining of Nagoya power station		East side of Sumitomo light metals		Western of Uchida bashi	
	Depth, m	0.5	4.0	0.5	4.0	9.0	0.5	4.0	10.0	0.5	2.5	0.5	2.0	0.5	2.0
	Temperature, °C	25.5	17.5	15.5	16.5	17.0	16.0	16.5	17.0	16.0	17.0	15.0	16.5	14.5	16.0
	Sampling time	12^{50}～13^{10}		13^{20}～13^{40}			13^{50}～14^{10}			14^{20}～14^{40}		15^{00}～15^{20}		15^{30}～16^{00}	
Subject for examination	pH	7.70	7.81	7.32	7.60	7.58	7.65	7.72	7.90	7.40	7.65	7.12	7.34	7.18	7.35
	Relative conductivity, $\mu\mho/cm^2$	49,240	49,780	50,890	52,720	55,710	45,820	47,410	48,040	39,200	42,200	34,670	45,000	22,354	42,101
	Total solid, ppm	34,370	34,930	29,960	33,250	37,060	35,630	36,030	36,680	28,920	37,380	24,370	36,910	14,630	30,120
	Ignition remnants, ppm	29,520	30,330	25,010	27,250	30,060	29,500	27,490	27,860	21,760	28,000	16,550	19,462	6,810	13,204
	M-alkalinity, ppm	116	115	111	113	115	112	115	115	114	114	115	113	135	120
	Total hardness, ppm	5,800	5,850	5,420	6,100	5,890	5,950	6,100	6,240	4,940	6,070	4,310	5,740	2,690	5,330
	Oxygen demand, ppm	2.5	2.1	2.4	2.2	1.6	1.9	2.0	2.1	5.6	2.0	7.6	2.6	15.9	6.2
	Dissolved oxygen, ppm	2.34	2.57	2.37	2.87	—	2.96	3.50	—	0.55	3.12	0.13	0.94	0.07	0.45
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.50	Tr	3.50	0.50
	Chlorine ion, ppm	16,890	17,730	15,670	17,900	16,650	16,540	17,950	18,110	14,340	17,840	12,260	16,780	7,510	15,190
	Ammonium ion, ppm	0.9	1.0	0.3	Tr	0.4	Tr	Tr	1.5	5.2	3.2	6.0	5.8	12.0	6.0
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.4	0.4	0.7	0.5	0.5	0.3	0.3	0.4	0.1	0.3	0.1	0.3	Tr	0.1
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.13	0.1>	1.33	0.14
	Chlorine demand, ppm	1.2	1.0	1.5	1.1	2.0	1.1	1.0	1.3	3.3	0.7	4.8	1.2	36.0	3.1
	Ferric ion, ppm	0.3	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.7	0.1	0.3	0.2	2.0	1.1
	Sulfuric ion, ppm	2,394	2,399	2,267	2,425	2,559	2,370	2,481	2,530	2,033	2,441	1,741	2,355	1,053	2,095
	Calcium ion, ppm	344.4	364.5	335.9	327.3	334.4	343.0	360.2	365.9	297.3	345.9	231.5	335.9	124.3	295.8
	Magnesium ion, ppm	1,115.2	1,134.4	923.8	1,047.0	1,123.5	1,070.6	1,111.7	1,123.0	901.1	1,076.7	742.1	1,087.2	462.6	954.4
	Silica, ppm	10	8	14	12	22	10	8	14	10	12	18	14	8	10

Table 4　Water analysis on Feb. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	South of gate Nakagawa canal		East of Meikō power station		East-south shore of Meikō power station			South offing of Kyūgōchi		South offing of Hachigōchi		Water gate of Shinnagoya power sation	
	Depth, m	0.5	2.5	0.5	3.0	0.5	3.0	5.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	3.0
	Temperature, °C	7.5	7.5	15.5	11.5	12.5	10.5	9.5	8.5	8.3	7.5	8.0	10.3	10.0
	Sampling time	$8^{40}\sim9^{00}$		$9^{15}\sim9^{27}$		$9^{30}\sim9^{52}$			$10^{18}\sim10^{31}$		$10^{56}\sim11^{06}$		$11^{10}\sim11^{21}$	
Subject for examination	pH	7.05	7.39	7.68	7.75	7.70	7.75	7.85	7.72	7.80	7.71	7.82	7.65	7.82
	Relative condnctivity, μʊ/cm	47,830	48,230	49,170	49,740	48,650	48,970	49,070	46,330	47,160	45,250	47,860	49,950	50,970
	Totalsolid, ppm	34,020	34,550	36,080	35,920	36,270	36,900	36,800	36,430	35,300	34,650	35,430	35,530	37,300
	Ignition remnants, ppm	28,770	29,150	30,730	30,300	30,670	30,100	30,900	29,400	30,170	27,980	32,160	28,530	30,460
	Ignition loss, ppm	5,250	5,400	5,350	5,620	5,600	6,800	5,900	7,030	5,130	6,670	3,270	7,000	6,840
	M-alkalinity, ppm	120	120	123	118	117	119	122	116	117	117	122	118	120
	Total hardness, ppm	5,780	5,860	6,050	6,110	6,050	6,090	6,220	5,960	6,030	5,750	5,980	5,810	5 950
	Oxygen demand, ppm	7.7	7.6	2.4	5.1	4.1	5.6	4.0	4.3	4.1	4.3	4.5	5.9	6.2
	Dissolved oxygen, ppm	3.44	4.48	5.66	6.27	5.79	6.10	6.20	6.24	6.48	6.23	6.82	4.35	5.68
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	16,720	17,100	17,590	17,680	17,650	18,110	18,170	17,100	17,190	16,310	17,160	16,530	17,430
	Ammnoium ion, ppm	4.4	3.2	1.6	1.5	1.5	1.8	1.2	2.2	2.3	4.1	2.6	4.0	2.5
	Nitrous ion, ppm	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	7.0	2.0	0.6	0.5	0.5	0.5	0.3	0.8	0.8	0.5	0.5	1.0	0.6
	Ferric ion, ppm	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	Sulfuric ion, ppm	2,388	2,452	2,518	2,502	2,502	2,518	2,554	2,440	2,439	2,315	2,469	2,374	2,445
	Calcium ion, ppm	388.7	418.8	381.6	453.1	278.7	447.3	424.5	413.0	431.6	400.2	417.3	410.2	438.8
	Magnesium ion, ppm	1,161.1	1,203.1	1,148.0	1,071.1	747.3	1,176.9	1,208.8	1,169.0	1,162.0	1,098.6	1,170.7	1,134.9	1,139.7
	Silica, ppm	Tr	10	Tr	6	Tr	Tr	6	4	8	12	10	12	6

	Sample No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Sampling condition	Position	Draining of Shinagoya power station		Centre of Nagoya harbor			South shore of centre walf			Draining of Nagoya power station		East side of Sumitomo light metals		Western of Uchidabashi	
	Depth, m	0.5	3.0	0.5	4.0	8.0	0.5	4.5	9.0	0.5	3.0	0.5	2.5	0.5	2.0
	Temperature °C	14.5	11.3	9.4	9.3	9.5	9.8	9.5	10.0	11.5	11.8	9.5	9.5	9.5	9.5
	Sampling time	$11^{25}\sim11^{36}$		$11^{44}\sim12^{04}$			$13^{07}\sim13^{23}$			$13^{28}\sim13^{39}$		$13^{47}\sim13^{57}$		$14^{06}\sim14^{20}$	
Subject for examination	pH	7.70	7.85	7.70	7.75	7,90	7.75	7.88	7.80	7.75	7.70	7.03	7.67	6.90	7.01
	Relative conductivity, μʊ/cm	50,340	50,970	49,510	50,510	51,550	49,690	51,170	52,320	49,430	48,950	39,760	50,110	30,220	36,350
	Total solid, ppm	34,800	39,070	34,360	35,970	37,180	35,600	36,050	37,530	34,900	35,650	27,660	38,260	20,000	24,650
	Ignition remnants, ppm	29,240	30,550	30,160	29,400	30,400	29,250	30,420	30,500	29,100	27,880	22,260	27,870	16,640	20,200
	Ignition loss, ppm	5,560	8,520	4,200	6,570	6,780	6,350	5,630	7,030	5,800	7,770	5,400	10,390	3,360	4,450
	M-alkalinity, ppm	117	120	120	121	122	118	121	120	122	119	116	120	120	122
	Total hardness, ppm	5,900	6,010	5,790	5,980	6,190	5,910	6,040	6,150	5,900	5,770	4,810	5,780	3,350	4,100
	Oxygen demand, ppm	6.7	6.3	6.2	5.7	4.9	6.3	5.3	4.8	6.9	6.7	11.7	6.7	14.6	16.4
	Dissolved oxygen, ppm	5.89	5.91	4.65	6.73	6.97	5.20	5.54	6.20	3.39	4.99	0.14	3.89	Tr	Tr
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	1.0	1.0
	Chlorine ion, ppm	16,800	17,760	17,380	18,030	17,160	17,590	17,980	17,980	17,020	16,670	13,130	16,670	9,560	6,430
	Ammonium ion, ppm	2.1	2.4	3.5	2.3	1.9	2.8	1.9	1.6	3.7	4.0	4.0	3.2	10.0	6.6
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	1.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.2
	Chlorine demand, ppm	1.0	0.7	0.4	0.8	0.9	1.0	0.6	0.4	0.9	0.8	6.5	1.5	12.0	8.3
	Ferric ion, ppm	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	1.0	0.4	2.3	2.5
	Sulfuric ion, ppm	2,438	2,503	2,280	2,428	2,548	2,440	2,518	2,521	2,412	2,361	1,838	2,358	1,375	1,691
	Calcium ion, ppm	420.2	438.8	395.9	410.2	418.8	421.6	444.5	377.7	348.8	360.2	285.9	360.2	204.4	265.9
	Magnesium ion, ppm	1,134.5	1,172.5	1,130.5	1,187.6	1,218.0	1,169.9	1,196.5	1,209.1	1,177.3	1,155.4	885.8	1,142.3	652.9	807.6
	Silica, ppm	4	8	14	6	18	10	8	Tr	Tr	4	22	6	28	40

Table 5 Water analysis on May. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	South of gate Nakagawa canal		East of Meikō power station		East-south shore of Meikō power station			South offing of Kyūgōchi		South offing of Hachigōchi		Water gate of Shinnagoya power station	
	Sampling time	9^{02}～9^{18}		9^{28}～9^{42}		9^{44}～10^{27}			10^{58}～11^{13}		11^{28}～11^{38}		11^{46}～11^{57}	
	Depth, m	0.5	2.5	0.5	3.5	0.5	2.5	5.0	0.5	10.0	0.5	2.0	0.5	4.0
	Temperature °C	19.5	18.5	22.5	19.5	21.5	20.5	17.5	20.5	17.5	21.0	19.3	21.5	20.2
Subject for examination	pH	7.35	7.42	7.53	7.58	7.36	7.50	7.38	8.45	8.04	8.30	8.10	8.05	8.10
	Relative conductivity, μʊ/cm	36,080	39,300	37,620	40,690	35,650	39,800	42,120	37,330	41,950	38,340	39,570	37,900	38,460
	Total solid, ppm	26,050	29,430	27,860	30,700	25,990	30,150	32,800	27,750	32,040	29,110	29,360	27,840	29,050
	Ignition remnants, ppm	21,950	24,530	23,300	25,430	22,440	24,350	26,730	22,150	25,580	23,150	23,960	23,110	24,500
	Ignition loss, ppm	4,100	4,900	4,560	5,270	3,550	5,800	6,070	5,600	6,460	5,960	5,400	4,730	4,550
	M-alkalinity, ppm	121	113	110	111	112	114	117	94	107	99	104	100	103
	Total hardness, ppm	4,270	4,760	4,550	4,670	4,210	4,800	5,200	4,490	5,200	4,630	4,800	4,560	4,820
	Oxygen demand, ppm	8.3	7.9	9.0	7.3	9.0	7.1	5.7	8.0	5.1	9.1	7.6	9.2	8.5
	Dissolved oxygen, ppm	0.38	0.61	1.52	2.49	0.51	1.98	1.57	8.78	5.02	9.03	6.24	6.89	4.14
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	12,690	14,110	13,520	14,600	12,340	14,250	15,430	13,310	15,160	13,680	14,140	13,440	13,870
	Ammonium ion, ppm	4.2	2.6	4.0	3.4	3.8	2.8	1.3	0.8	2.1	3.4	1.8	1.7	1.3
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	2.7	1.9	1.9	1.2	2.0	1.3	0.8	1.1	1.0	1.4	1.4	0.7	0.7
	Ferric ion, ppm	0.5	0.5	0.4	0.2	0.5	0.5	0.6	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Sulfuric ion, ppm	1,804	2,051	1,929	2,111	1,790	2,044	2,230	1,888	2,221	1,977	2,039	1,946	2,020
	Calcium ion, ppm	304.5	354.5	305.9	358.8	371.7	340.2	357.6	304.5	345.9	328.8	314,5	295.9	320.2
	Magnesium ion, ppm	939.6	958.8	916.0	968.0	849.5	964.0	1,055.8	895.9	960.1	928.2	983.7	917.7	942.2
	Silica, ppm	22	16	16	22	16	20	24	24	36	28	32	22	24

	Sample No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Sampling condition	Position	Draining of Shinnagoya power station		Centre of Nagoya harbor			South shore of centre walf			Draining of Nagoya power station		East side of Sumitomo light metals		Western of Uchidabashi	
	Sampling time	11^{59}～12^{16}		12^{22}～12^{48}			13^{07}～14^{30}			14^{40}～14^{49}		15^{09}～15^{16}		15^{26}～15^{40}	
	Depth, m	0.5	5.0	0.5	4.0	8.0	0.5	4.0	8.0	0.5	4.0	0.5	2.5	0.5	2.5
	Temperature, °C	25.0	18.5	20.5	19.0	17.0	20.5	19.5	16.5	22.5	21.0	20.5	20.0	20.5	19.5
Subject for examination	pH	7.75	7.62	7.70	7.15	7.60	7.25	7.27	7.60	7.20	7.20	7.19	6.98	7.00	6.90
	Relative conductivity, μʊ/cm	38,670	41,950	36,520	39,800	43,680	37,780	38,950	43,970	38,850	39,620	27,890	40,090	25,520	39,280
	Total solid, ppm	27,960	31,590	26,390	29,360	33,090	27,260	28,720	33,160	28,800	28,990	22,810	26,980	16,900	23,490
	Ignition remnants, ppm	23,480	25,730	23,140	24,250	30,210	22,940	24,210	27,620	23,530	24,930	18,720	21,970	13,200	19,650
	Ignition loss, ppm	3,480	5,860	3,250	5,010	2,880	4,320	4,510	5,540	5,270	4,060	4,090	5,010	3,700	3,840
	M-alkalinity, ppm	110	112	117	110	114	116	114	114	114	117	130	117	165	142
	Total hardness, ppm	4,820	5,190	4,210	4,240	5,240	4,470	4,230	5,420	4,690	4,630	3,640	4,290	2,600	3,640
	Oxygen demand, ppm	9.1	7.8	11.1	7.8	7.9	9.5	8.6	6.3	9.0	9.2	18.5	17.0	22.7	19.7
	Dissolved oxygen, ppm	4.86	3.04	2.61	3.72	0.88	1.20	2.00	1.45	0.59	0.73	Tr	Tr	Tr	0.23
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	1.75	Tr	6.06	6.05
	Chlorine ion, ppm	13,210	15,380	12,370	13,930	15,540	12,890	13,600	16,220	16,550	11,250	10,920	12,890	7,550	10,920
	Ammonium ion, ppm	2.7	1.4	3.0	2.1	1.2	3.8	3.4	1.2	3.8	3.0	5.9	4.7	7.8	6.6
	Nitrous ion, ppm	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	Tr	0.1	0.1	0.1
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.2	1.6	0.9
	Chlorine demand, ppm	0.8	0.6	2.3	1.2	0.9	1.9	1.4	0.8	1.4	1.9	6.4	10.2	9.6	4.6
	Ferric ion, ppm	0.5	0.2	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.2	0.4	0.5	0.9	1.4	1.7	1.9
	Sulfuric ion, ppm	1,969	2,213	1,829	2,053	2,323	1,903	2,045	2,311	2,000	2,058	1,552	1,839	1,123	1,569
	Calcium ion, ppm	330.2	360.2	275.9	324.5	377.4	267.3	307.4	361.5	304.5	300.2	261.6	288.8	178.7	248.7
	Magnesium ion, ppm	925.1	1,027.0	864.0	951.8	1,080.3	907.7	947.0	1.098.6	876.2	963.6	701.9	878.4	508,9	724.2
	Silica, ppm	24	38	18	22	12	16	26	12	20	16	16	16	30	40

Table 6 Water analysis on Aug. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	South of gate Nakagawa canal		East of Meikō power station		East-south shore of Meikō power station			South offing of Kyūgōchi		South offing of Hachigōchi		Water gate of Shinnagoya power station	
	Sampling time	9^{18}～9^{30}		9^{41}～9^{55}		9^{59}～10^{19}			10^{44}～11^{00}		11^{17}～11^{25}		11^{35}～11^{42}	
	Depth, m	0.5	2.5	0.5	3.0	0.5	2.5	5.0	0.5	4.5	0.5	2.5	0.5	5.0
	Temperature, °C	25.5	25.5	28.3	26.8	26.5	26.5	25.5	26.0	25.0	28.0	25.0	27.3	26.2
Subject for examination	pH	7.29	7.69	7.52	7.57	7.39	7.53	7.43	7.59	7.51	7.64	7.65	7.45	7.67
	Relative conductivity, μʊ/cm	45,530	45,470	46,640	48,450	43,960	50,180	46,890	38,950	50,020	43,910	51,270	48,520	49,860
	Total solid, ppm	32,120	33,810	35,390	35,560	31,090	35,410	36,280	27,630	34,040	25,480	34,330	27,630	33,080
	Ignition remnants, ppm	25,540	27,180	27,340	27,600	24,410	27,600	28,830	23,850	32,600	21,850	31,170	23,790	28,490
	Ignition loss, ppm	6,580	6,630	8,050	7,960	6,680	7,810	7,450	3,780	1,440	3,630	3,160	3,840	4,590
	M-alkalinity, ppm	118	129	114	118	115	116	118	111	114	102	115	109	115
	Total hardness, ppm	4,960	5,390	5,460	5,570	4,830	5,480	5,590	4,700	5770	4,190	5,680	4,560	5,350
	Oxygen demand, ppm	8.8	6.3	5.2	5.4	7.1	5.4	4.9	7.7	5.8	7.1	4.8	6.6	5.4
	Dissolved oxygen, ppm	Tr	0.49	1.07	1.83	0.10	1.76	0.56	2.79	3.33	3.69	2.13	2.6	0.70
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	14,920	15,010	16,170	16,520	14,210	16,200	16,440	13,810	16,980	12,310	16,740	13,420	15,760
	Ammonium ion, ppm	9.6	9.4	3.4	2.9	2.0	3.2	2.6	6.0	0.2	5.0	1.0	2.8	4.2
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	Tr	0.2	0.1	Tr	0.4	0.1	0.2	0.2
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0,1>	0.1>	0.1 >	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	6.0	1.9	2.1	3·4	2.4	2.0	2.2	3.5	2.5	4.1	3.8	5.6	5.2
	Ferric ion, ppm	0.3	0.2	Tr	0.3	0.3	0.1	0.2	0.4	0.5	0.2	0.3	0.4	0.2
	Sulfuric ion, ppm	2,111	2,322	2,289	2,368	1,971	2,206	2,372	2,005	2,482	1,760	2,459	1,860	2,033
	Calcium ion, ppm	321.6	357.3	363.0	370.1	325.9	368,7	368.7	311.6	421.6	293.0	364.4	301.6	360.2
	Magnesium ion, ppm	985.4	1,073.2	1,074.5	1,105.1	953.1	1,085.0	1,102.9	921.6	1,138.7	821.6	1,124.3	902.0	1,065.4
	Silica, ppm	4	8	Tr	6	4	Tr	4	8	20	6	12	10	6

	Sample No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Sampling condition	Position	Draining of Shinnagoya power station		Centre of Nagoya harbor			South shore of centre walf			Draining of Nagoya power station		East side of Sumitomo light metals		Western of Uchidabashi	
	Sampling time	11^{45}～11^{58}		12^{10}～12^{20}			13^{47}～14^{03}			14^{11}～14^{20}		14^{28}～14^{38}		14^{44}～14^{55}	
	Depth, m	0.5	8.0	0.5	4.0	8.0	0.5	5.0	10.0	0.5	3.0	0.5	2.0	0.5	2.0
	Temperature, °C	31.0	26.3	28.2	25.5	25.5	28.0	25.0	25.0	28.5	28.0	26.8	26.0	27.5	26.0
Subject for examination	pH	7.70	7.73	7.49	7.80	7.94	7.48	8.01	7.92	7.67	7.84	7.37	7.60	7.35	7.38
	Relative conductivity, μʊ/cm	48,770	54,530	44,080	47,680	53,050	47,330	55,540	53,940	50,770	51,290	37,510	43,960	30,890	40,730
	Total solid, ppm	32,500	36,130	35,440	36,130	36,470	31,970	36,930	39,980	32,390	33,940	23,510	29,630	13,740	26,220
	Ignition remnants, ppm	28,610	28,520	23,920	27,880	29,840	24,520	28,630	28,410	25,790	27,370	19,430	22,980	10,590	20,780
	Ignition loss, ppm	3,890	7,610	11,520	8,250	6,630	7,450	8,300	11,570	6,600	6,570	4,080	6,650	3,150	5,440
	M-alkalinity, ppm	113	117	115	113	117	114	116	114	111	111	127	118	146	134
	Total hardness, ppm	5,300	5,760	4,770	5,660	5,680	4,960	5,980	5,770	5,350	5,330	3,850	4,720	2,100	4,220
	Oxygen demand, ppm	5.0	5.4	7.3	5.2	5.7	7.1	6.6	5.1	5.4	5.7	10.4	8.2	20.8	22.8
	Dissolved oxygen, ppm	2.20	2.88	0.04	1.53	3.05	0.77	2.16	1.58	0.49	1.04	Tr	Tr	Tr	Tr
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	2.5	0.5	7.5	5.5
	Chlorine ion, ppm	15,700	16,930	14,430	17,010	17,090	11,690	17,280	16,930	15,570	15,650	11,200	13,860	6,060	12,390
	Ammonium ion, ppm	0.2	1.0	3.6	0.2	0.2	5.0	2.2	1.1	2.6	3.6	8.0	5.0	13.6	5.0
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr	0.1	◦Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	1.4	0.1	3.0	3.1
	Chlorine demand, ppm	4.6	2.4	1.8	2.7	2.2	1.2	2.2	3.6	2.3	2.5	2.0	1.3	5.0	2.0
	Ferric ion, ppm	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.6	0.4	0.3	0.5	0.6	0.7	0.4	0.1	0.9
	Sulfuric ion, ppm	2,162	2,470	2,027	2,436	2,445	2,124	2,520	2,405	2,223	2,218	1,579	1,987	884	1,740
	Calcium ion, ppm	361.6	383.0	321.6	370.2	374.5	335.9	388.7	355.9	340.1	341.6	240.1	295.4	142.9	270,1
	Magnesium ion, ppm	1,051.4	1,144.0	946.5	1,123.9	1,136.1	981.1	1,151.8	971.9	1,042.6	1,060.1	756.5	927.1	411.0	838.7
	Silica, ppm	4	4	16	12	4	8	4	4	6	8	12	20	20	23

Table 7 Water analysis on Nov. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	South of gate Nakagawa canal		East of Meikō power staion			East-south shore of Meikō power station		South offing of Kyūgōchi		South offing of Hachigōchi		Watergate of Shinnagoya power station	
	Depth, m	0.5	4.0	0.5	3.0	6.0	0.5	5.0	0.5	10.0	0.5	10.0	0.5	5.0
	Temperature, °C	17.7	18.0	21.2	20.0	18.5	18.5	18.5	18.0	17.4	17.7	17.7	17.8	18.0
	Sampling time	9^{00}～9^{15}		9^{25}～9^{40}			9^{44}～10^{01}		10^{26}～10^{37}		11^{32}～11^{40}		11^{48}～11^{52}	
Subject for examination	pH	7.54	7.90	7.89	7.92	8.10	7.60	7.95	7.66	8.10	7.78	8.00	7.80	7.86
	Relative conductivi μʊ/cm	42,840	45,940	45,060	45,650	46,830	42,540	45,870	42,990	46,240	42,400	45,650	42,620	44.830
	Total solid, ppm	31,600	35,220	37,930	34,170	37,710	32,630	36,500	34,070	35,480	32,500	36,570	32,980	34,480
	Ignition remnants, ppm	26,200	26,890	28,900	27,940	30,470	28,370	28,470	25,020	29,350	27 010	28,210	26,900	28,020
	Ifnition loss, ppm	5,400	8,330	9,030	6,230	7,240	4,260	8,030	9,050	6,130	5,490	8,360	6,080	6,460
	M-alkalinity, ppm	121	122	120	118	121	121	123	119	117	119	123	119	120
	Total hardness, ppm	5,250	5,650	5,620	5,670	5,410	5,340	5,720	5,330	5,780	5,260	5,640	5,400	5,590
	Oxygen demand, ppm	6.4	4.9	4.3	4.2	4.6	5.4	4.0	5.2	3.5	5.1	4.9	4.8	4.4
	Dissolved oxygen, ppm	0.27	1.34	2.39	2.41	3.06	1.00	2.45	1.03	4.20	2,15	3.35	2.29	2.56
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	15,690	16,830	16,500	16,720	17,150	15,580	16,800	15,750	16,940	15.530	16,720	15,610	16,420
	Ammonium ion, ppm	5.2	2.4	2.0	3.1	2.2	3.9	2.6	3.9	2.7	3.4	3.1	2.9	3.9
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	Tr	0.2	0.4	0.2	0.6	0.1	0.4	0.2	0.4	1.0	0.3	0.2	0.6
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	2.1	1.8	1.1	0.7	1.2	1.5	0.9	1.5	0.9	1.0	1.7	0.8	1.8
	Ferric ion, ppm	0.4	0.2	0.3	0.2	0.6	0.4	0.3	0.4	0.2	0.7	0.6	0.2	0.3
	Sulfuric ion, ppm	2,252	2,375	2,363	2,362	2,448	2,222	2,330	2,218	2,390	2,229	2,386	2,210	2,320
	Calcium ion, ppm	380.2	397.3	394.5	383.0	403.0	363.2	397.3	375.9	411.6	361,6	374.5	365.9	383.0
	Magnesium ion, ppm	1,056.2	1,121.3	1,130.4	1,125.2	1,159.3	1,058.8	1,149.2	1,067.5	1,153.6	1,053.1	1,132.2	1,074.5	1,112.9
	Silica. ppm	8	6	10	10	10	6	6	8	8	30	30	10	12

	Sample No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Sampling condition	Position	Draining of Shinnagoya power station		Centre of Nagoya harbor			South shore of centre walf			Draining of Nagoya power station		East side of Sumitomo light metals		Western of Uchidabashi	
	Depth, m	0.5	9.0	0.5	4.5	9.0	0.5	5.0	10.0	0.5	4.0	0.5	3.5	0.5	2.0
	Temperature, °C	22.0	18.7	17.9	18.0	18.0	17.8	18.0	18.0	18.8	18.8	17.5	17.8	16.5	16.5
	Sampling time	11^{55}～12^{03}		12^{11}～12^{28}			13^{42}～13^{55}			14^{02}～14^{12}		14^{20}～14^{28}		14^{38}～14^{48}	
Subject for examination	pH	7.90	8.02	7.55	7.81	7.90	7.70	7.86	8.00	7.40	7.70	7.16	7.60	7.10	7.19
	Relative conductivity, μʊ/cm	44,760	46,680	41,210	44,320	46,530	43,430	45,350	47,570	41,210	44,460	33,230	45,100	22,810	32,690
	Total solid, ppm	33,680	33,690	28,870	31,940	34,130	31,370	31,930	32,760	30,250	37,530	25,190	32,350	16,900	22,010
	Ignition remnants, ppm	28,100	28,270	24,100	26,860	28,610	26,570	26,890	27,670	25,850	31,080	20,800	26,310	13,950	17,960
	Ignition loss, ppm	5,580	5,420	4,770	5,080	5,520	4,800	5,040	5,090	4,400	6,450	4,390	6,040	2,950	4,050
	M-alkalinity, ppm	119	121	122	120	120	122	119	122	119	120	123	120	134	128
	Total hardness, ppm	5.580	5,780	5,260	5,540	5,760	5,370	5,720	5,830	5,170	5,590	4,290	5,460	2,840	3,820
	Oxygen demand, ppm	4.1	4.0	6.6	4.4	4.7	5.1	4.4	3.8	5.2	3.9	9.8	5.8	22.7	16.6
	Dissolved oxygen, ppm	3.37	3.33	0.44	2.54	3.10	1.31	2.79	2.09	0.34	2.34	Tr	1.32	Tr	Tr
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.8	0.3	4.8	3.0
	Chlorine ion, ppm	16,400	17,100	15,100	16,230	17,050	15,910	16.610	17,420	15,100	16,290	12,180	15,940	8,060	11,550
	Ammonium ion, ppm	2.4	2.1	4.7	3.9	2.2	4.0	2.9	1.9	4.3	3.2	7.6	3.7	17.1	11.2
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.3
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.3	0.3
	Chlorine demand, ppm	0.8	1.5	1.4	0.9	0.6	1.6	2.1	0.7	2.0	0.4	4.1	3.7	5.6	4.5
	Ferric ion, ppm	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.1	0.5	0.4	0.9	0.8	1.7	1.6
	Sulfuric ion, ppm	2,409	2,469	2,210	2,344	2,473	2,313	2,401	2,528	2,207	2,371	1,783	2,337	1,204	1,672
	Calcium ion, ppm	391.6	397.3	350.2	377.3	397.3	368.7	368.7	397.3	354.4	368.7	290.1	375.9	208.7	274.4
	Magnesium ion, ppm	1,130.9	1,169.8	1,033.9	1,113.0	1,162.3	1,075.0	1,120.0	1,178.9	1,023.9	1,119.5	823.8	1,084.1	548.6	763.5
	Silica, ppm	4	6	6	8	10	6	6	6	8	6	10	16	20	28

一般に塩分の濃度は水深の大きい部分に高く、また当然のこととして淡水の混入する河川水やその下流、ついで沿岸部に低い。これらの水域においては水深による差の大きい場合が多く、かつこの差は満潮時より干潮時に顕著である。季節的には降雨量のためか、春から夏にかけて低く、秋から冬にかけて高い傾向が認められる。

なほ塩分の濃度は水の汚染との関連はないが汚染源が概して河川からその河口にかけて存在することより、塩分の低下が汚染度の激化と密接な関連をもつ水域もある。

3·3·3 溶 存 酸 素

溶存酸素の高いことは、銅合金材料の腐食因子の一つでもあるが、所謂汚染水においては、低い値になることが特徴である。有機物質の分解過程において水中の溶存酸素を消費することはよく知られているが[10]、これが消失するかまたは著しく少くなると有機物質の腐敗分解を促進するとともに、栄養分としての有機物質の存在と相俟って、嫌気性硫酸塩還元バクテリヤの繁殖に適した条件を与えることになる。

調査の代表例を Fig. 7 に示したが、予想されたようにかなり低い機会が多く、清浄海水の6～10ppm に対し、5 ppm 以下を示すことが多い。とくに内田橋から住友軽金属東にかけての堀河運河、名古屋火力近辺に低い値を得ている。

内田橋においては四季を通じて溶存酸素が殆んど検出されておらず、汚染度のきわめて激しいことを示しているが、その他の水域からみると概して冬季にはかなり検出され、春から秋にかけて著しく低くなる傾向が認められる。これは水温の上昇とともに飽和溶解度の減少することも一因であるが、主因は有機物質の分解が激しくなることによるものとみられる。

これらの溶存酸素の減少傾向は、酸素消費量、アンモニウムイオンなどよりみた汚染度の高い水域に顕著であり、また水深によって浅い部分に汚染度が高い傾向ともよく一致している。

3·3·4 酸 素 消 費 量

過マンガン酸カリウム法による酸素消費量は、炭素質の有機物質その他の還元性物質の存在を示すもので、有機物質による都市下水汚染とは密接な関連がある。

これらの代表例は Fig. 8 に示し、既述の汚染水域のとくに表面水に高い傾向があり、また溶存酸素の減少とも関連がみられる。季節的な傾向は明らかでない点もあるが、汚染度の比較的低い水域は春から夏にかけて高く、また汚染度の高い水域は春に高いようである。前者は降雨量の増加が一因とみられ、また後者は冬季に蓄積された有機物質が、春の水温上昇に伴い盛に分解を始め、酸化され易い有機物質が多くなるためと推定される。

昭和35年11月の調査において、酸素消費量は全水域とも予想外に低い値を得ているが、この原因は10月頃の季節風に伴った大量の降雨や、異常な潮流により汚染物質が移動したためと考えている。

3·3·5 アンモニウムイオン

銅合金材料の腐食の観点からは、好ましくない成分の一つであるが、所謂汚染水に含まれる量はそれほど多くない。しかし清浄な海水中には殆んど含有されず、下水、腐水などをその主な発生源（例えば蛋白質の分解による）としているので[11]、汚染に対する一つの指標となる。

ただし場合によっては屎尿および肥料として使用されたものも含まれるので、環境衛生的な見地ほどこの項目を重視することもできない。

5水域の代表例は Fig. 9 に示したが、殆んど全水域が

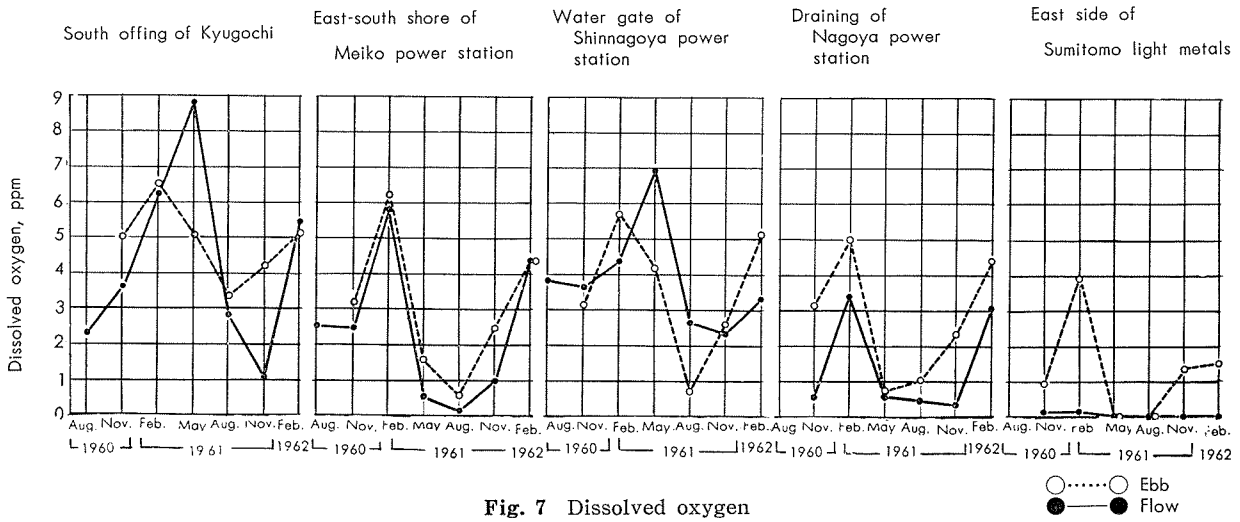


Fig. 7 Dissolved oxygen

アンモニウムイオンにより汚染されている。とくに汚染度の著しく高い内田橋近辺を始め、名古屋火力、住友軽金属東に高い。季節的な傾向は明らかでないが夏期に高い水域および高い機会が多く、また水深により浅い部分に高い。これらは酸素消費量の増加や溶存酸素の減少と同様な汚染の傾向が認められる。

3・3・6 イオウイオンおよび亜硫酸イオン

イオウイオンは銅合金材料を著しく腐食させるが、一般に微量であるか殆んど検出されていない水域が多い。四季を通じて硫化水素の存在を認めたのは内田橋近辺のみで、名古屋火力附近、住友軽金属東においては、季節的に春から秋にかけて微量が検出されている。

既述のように、硫化水素は硫酸塩還元性バクテリヤなどの代謝物質として生成するものであるが、重金属との結合、希釈による酸化分解を伴うので、検出される水域は限られてくる。しかしイオウイオンが殆んど検出されていない水域においても汚染水腐食は生じており、例えば新名古屋火力発電所[12]においては調査頻度を高くしても殆んど検出できないと云はれている。したがって本定量法により検出できない微量のイオンの作用、バクテリヤの直接作用[13]または硫化物から解離した微量のイオンなどが腐食に関与しているものと推定される。また発生した硫化水素は鉄などと結合して河海底に沈降しているので、酸性廃水によっても多量に発生する機会があるものとみられる。

なほイオウイオンは季節的には明らかに春から夏にかけて検出量および検出水域の増加が認められ、水温の上昇とともにバクテリヤの繁殖が盛になることを示している。

亜硫酸イオンは夏季に多く、内田橋近辺から住友軽金属

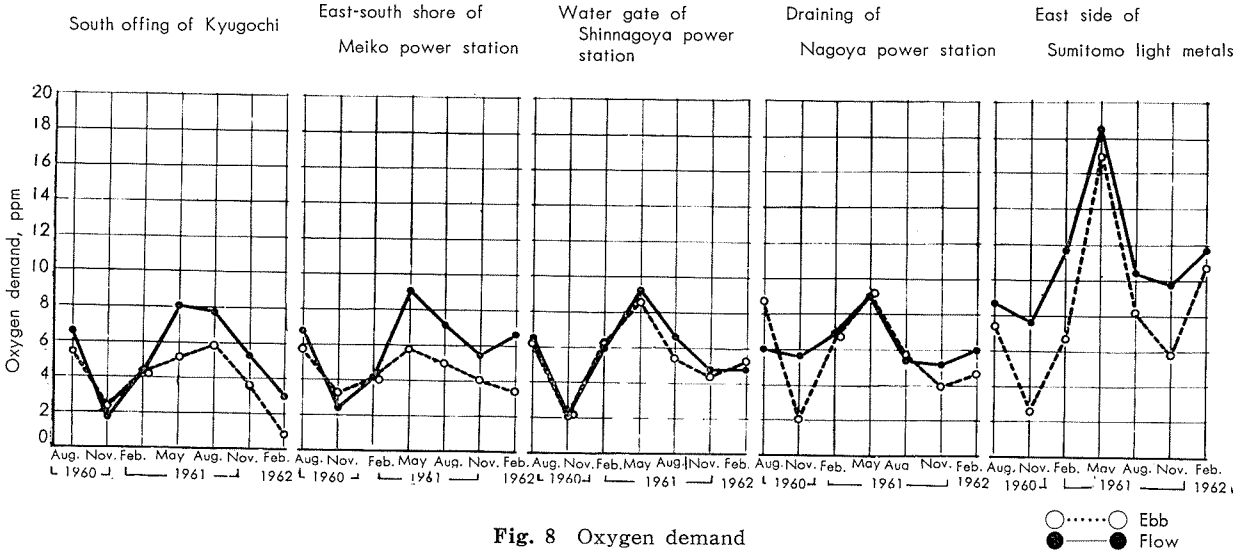


Fig. 8 Oxygen demand

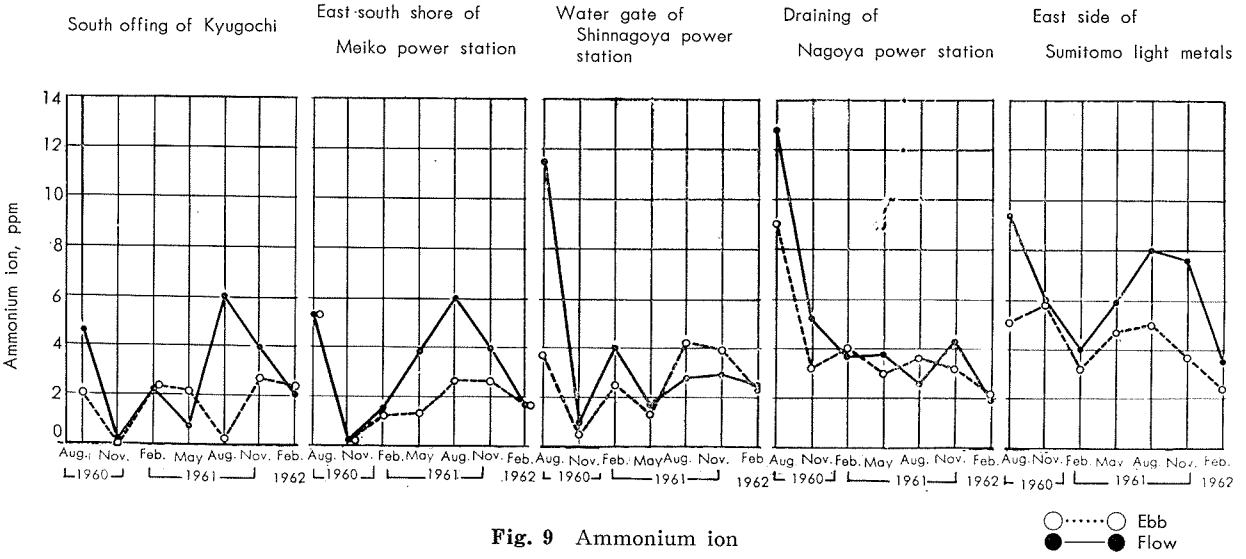


Fig. 9 Ammonium ion

東にかけて検出されている。しかし冬季には著しく少くなり、検出水域も内田橋近辺のみとなっている。即ち亜硫酸イオンは嫌気性条件下の有機物質の腐敗分解が激しく起る水域、季節に発生するものとみられる。

3·3·7 塩素要求量

酸素消費量と同様汚染度の高い河海水に、高い値を得ており、汚染に対する一つの指標となる。しかし酸素消費量と比較すると値が低く、再現性においても劣るようである。さらに操作の面倒な点からも不利であり、塩素注入量を決めることが目的でない限り、沃素消費量[14]の表示の方が優れている。

3·3·8 硬　　度

塩分の濃度とよく比例しており、またカルシウムとマグネシウムの比率も大きな差は認められない。したがって、カルシウムまたはマグネシウムを大量に含む工業廃水は、全調査期間、全水域を通じて殆んどなかったものと推定される。

3·3·9 そ の 他

鉄イオンは運河水ついで沿岸の浅い部分に多く、シリカにも同様の傾向が認められる。これらは季節的な傾向が殆んど認められないが、汚染度の高い水域にやや高い値を示す傾向がみられる。亜硝酸イオンおよび硝酸イオンは、各水域とも微量検出されたのみである。

4. 運河水の水質調査

当社南の堀川運河にはモデル復水器が設置され、汚染冷却水による各種熱交換器管の耐食性が研究されている。この運河水の汚染度は極めて高いものであるが、昭和35年10月以来、週1回、干潮および満潮時に採取し、調査してきた。

本調査は調査頻度の高いことと、干満潮のほか流動が緩慢であることより、汚染源あるいはこれに準ずる水域の汚染状況を年間の変化としてみるには好適な資料と考えられる。

4·1 水　　温

Fig. 10 に示すように最低水温は約7°Cであって、1～2月頃に得られており、7～8月が最高30°C程度を示している干満潮による温度差は少く、この水域の廃水による温度変化があまり大きくないことを示している。

4·2 比 電 導 度

比電導度よりみた塩分の濃度によると、本水域の海水の混合比率は大略60～90%程度である。季節的な傾向は明らかでないが、昭和36年には春から初夏にかけてやや低い。また6月下旬に著しく低い値を得たが、これは大量の降雨によるものである。干満潮によっては明らかに満潮時に高い傾向が認められる。

4·3 pH

Fig. 12 に示す。本水域の汚染度は高く、pH は通常7前後の値を示している。季節的な傾向は明らかでないが、秋にやや高くなる傾向が認められる。ただし9月初めの干潮時の高い pH は寧ろ廃水による一時的なものとみられる。

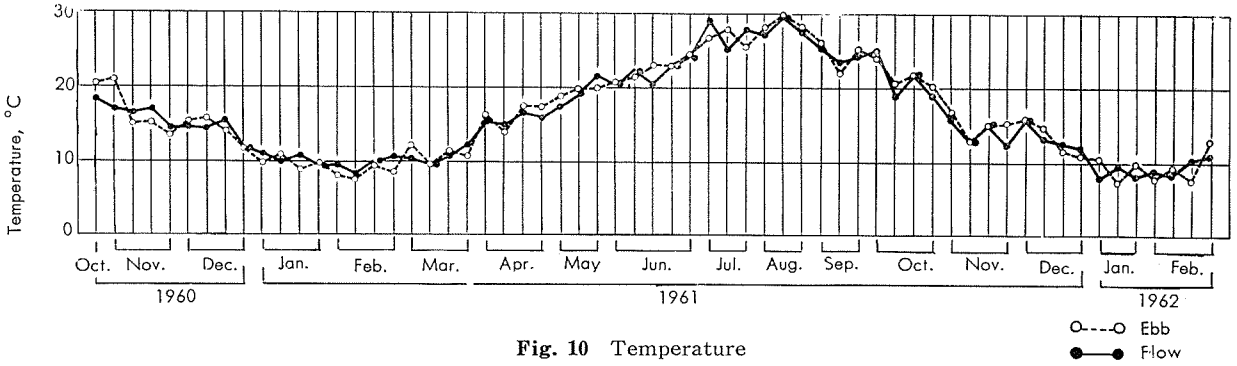


Fig. 10 Temperature

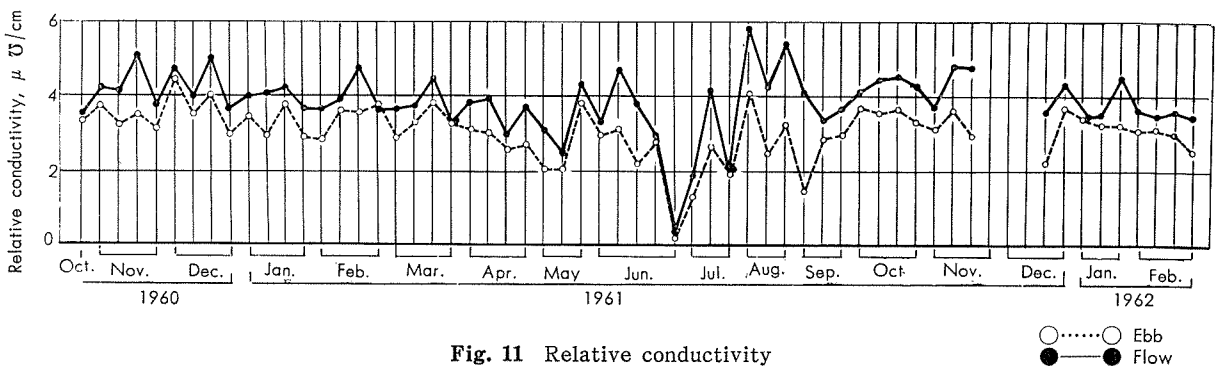


Fig. 11 Relative conductivity

4·4 酸素消費量

Fig. 13 に示す。干潮時の値をみると春から秋にかけて、水温の高い季節に高い傾向が認められる。また満潮時は春に高く、昭和36年の調査からみると冬季に汚染物質が蓄積されたように思はれる。干満潮によっては殆んどの値が干潮時に高く出ている。

4·5 溶存酸素

春から秋の初めにかけて殆んど検出されず、まれに満潮時に微量検出される程度である。Fig. 14 によると9月末より少量づつ検出されるようになり2～3月頃までこれが続いている。ただし昭和35年は12月頃まで殆んど検出されておらず、季節風による河底の汚染物質蓄積状況の変化などが要因となっているように思はれる。

4·6 アンモニウムイオン

昭和36年1～2月にやや高い値を得たが、これを除くと概して冬季に低く、春から秋にかけて高い機会が多い。また干潮時に通常高い値を得ているが、11月下旬のように満潮時に著しく高いこともある。

4·7 イオウイオン

Fig. 16 に示すようにイオウイオンを発生する季節はきわめて明瞭に出ており、4月初めから11月初めまでとなっている。これは硫酸塩還元性バクテリヤの繁殖が有機質の存在および溶存酸素の減少のほか、水温の上昇と密接な関連があるためとみられる。即ち溶存酸素の減少期間と比較すると1ヶ月～1.5ヶ月の遅れがみられ、水温によってはあきらかに15° C以上が硫化水素の発生時期と一致する。干満潮によっては明らかに干潮時に高い値を得ており、最高は7～8月の 1.8ppm ほどである。

上の調査の結果、汚染水の季節的な水質の変化の典型例を把握できたように思はれる。即ち汚染度は春から秋にかけて高いようであるが総合的には断定し難く、春から秋にかけて水温の上昇、溶存酸素の減少、イオウイオンの発生が顕著であり、腐食性の大きい水質になることは充分推察できる。

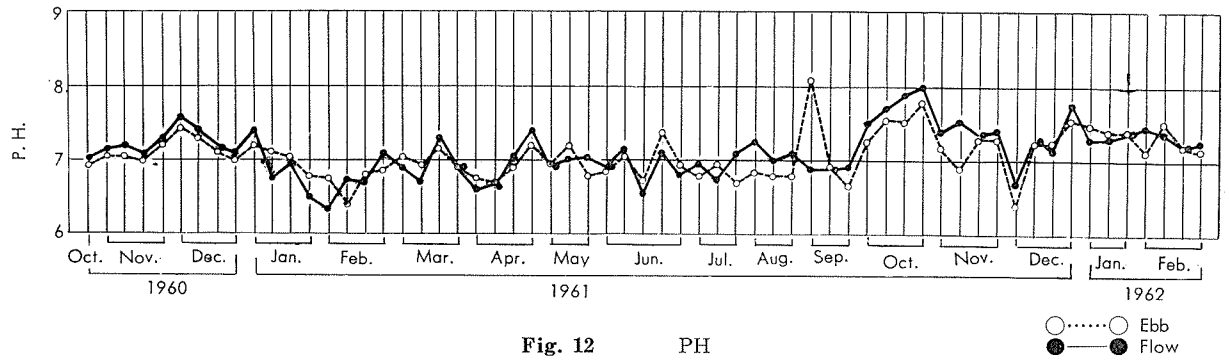


Fig. 12　PH

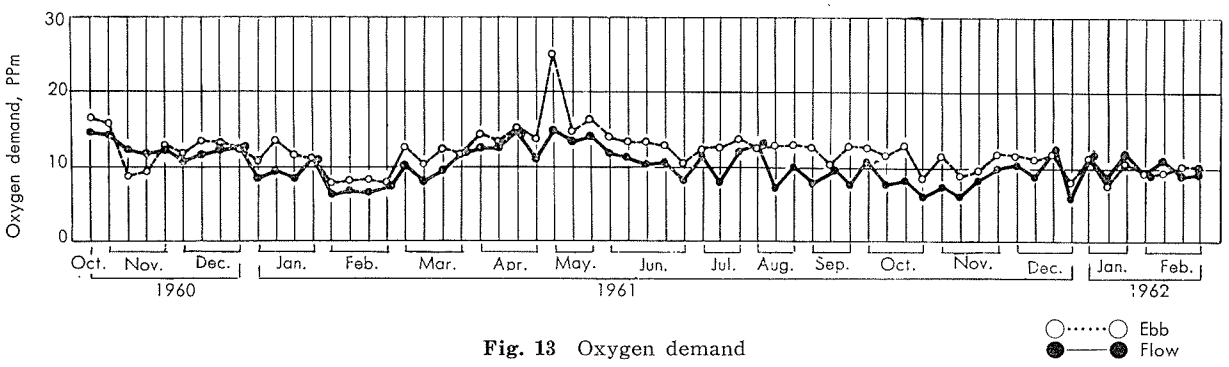


Fig. 13　Oxygen demand

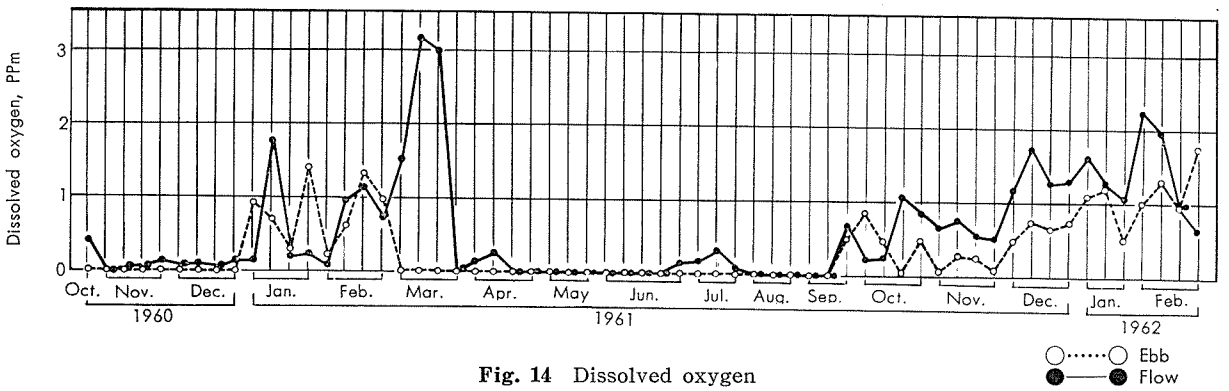


Fig. 14　Dissolved oxygen

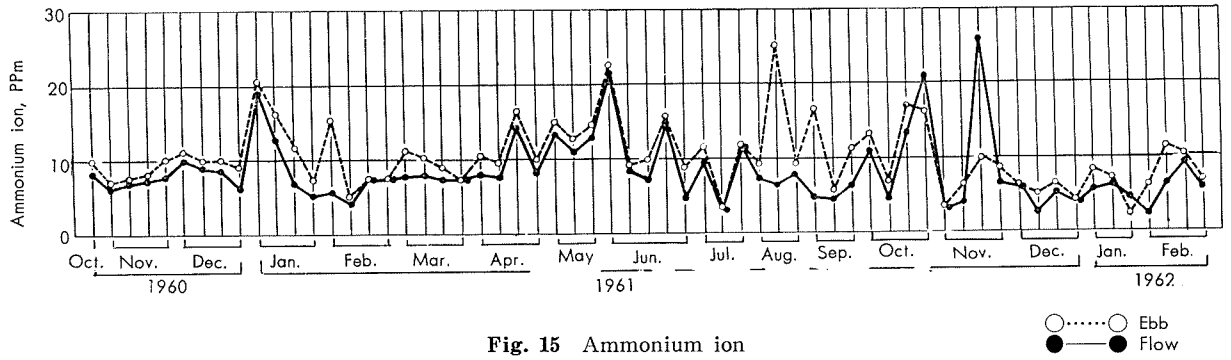


Fig. 15 Ammonium ion

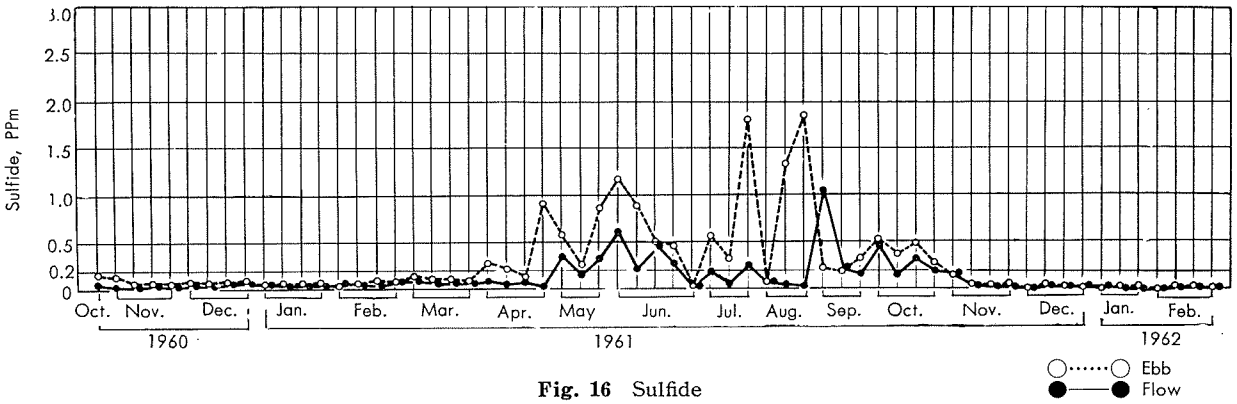


Fig. 16 Sulfide

5. 硫酸塩還元性バクテリヤの調査

汚染水腐食の機構は現在の処明らかではないが、硫酸塩還元性バクテリヤが直接または間接的に関与していることは充分考えられる。そこで採取した河海水から嫌気性培養[15]を行い、この種のバクテリヤの存在を確めてみた。

5·1 試 験 方 法

培養液はペプトン、乳酸ナトリウムなどにＢＯＤ試験で用いられている栄養物質を加えて調製した。この溶液はＡＳＴＭ法[16]と比較するとモール塩が多く、またペプトンが加えられており、著者の実験においては検出感度が高くなっている。

KH_2PO_4	0.5 g	水道水で1 ℓにうすめ、加熱殺菌する
NH_4Cl	1 g	
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2.5 g	
Mohl salt	0.2 g	
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.1 g	
Pepton	10 g	
Na-Lactate	6 g	

本液を褐色共栓瓶約70ccにとり、検液 0.1～0.5cc を加え、30°Cに14日間保持して培養した。

5·2 培 養 結 果

昭和36年11月および昭和37年5月浅い部分から採取した河海水を用いて培養を行い、発生した硫化水素を定量した結果の一例を Table 8 に示す。11月の調査においては一部に検出されない水域もあったが、5月の調査においては、全水域から検出されている。これらの硫化水素が検出されたものはいづれも硫化鉄の生成により黒濁が認められる。

つぎに培養したバクテリヤを暗視野法により撮影した例を Photo. 3 に示し、短い桿状菌と一部に少数の長い桿状菌が認められる。これらのバクテリヤはともに所謂硫酸塩還元性バクテリヤ[16]、Sporovibrio desulfricans とみられる。

Table 8 Detection of hydrogen sulfide with anaerobic culture.

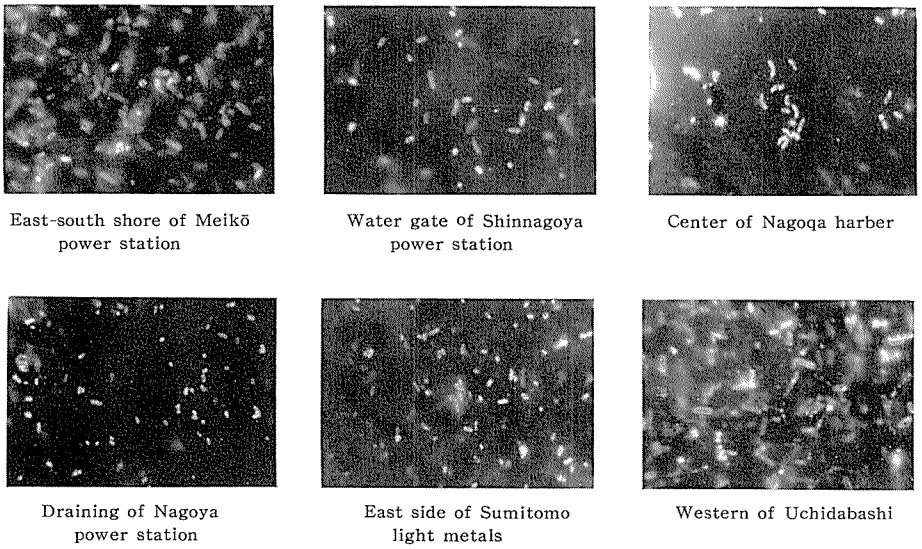
Sampling position	H_2S determined, ppm	
	Oct. 1961	May.1962
South offing of Kyūgōchi	0	6.9
East-South shore of Meikō power station	6.9	12.0
Water gate of Shinnagoya power station	0	13.7
Center of Nagoya harbor	42.9	20.6
Draining of Nagoya power station	20.6	82.4
East side of Sumitomo light metals	13.7	66.7

H_2S was determined with iodimetric method.

6. 河海底汚泥の調査

河海底の汚泥は河海水の汚染と密接な関連があり、またこれらの汚泥の一部はスライム質のスケールとして復水器管内に沈着し、汚染水腐食の一因ともなると云はれているので調査を行った。

Table 9 および Table 10 は汚泥の調査例であって、汚染水域においては汚泥中の LOI や硫化物の高くなっていることが明らかになった。即ち LOI や硫化物は内田橋



East-south shore of Meikō power station | Water gate of Shinnagoya power station | Center of Nagoqa harber

Draining of Nagoya power station | East side of Sumitomo light metals | Western of Uchidabashi

Photo. 3 Sulfate reducing bacteria near the Nagoya harbor detected with anaerobic culture, ×1000.

附近から住友軽金属にかけて高く、ついで名古屋火力近辺に高いが、これらの水域は河海水の汚染度の高いことと一致する。また5月と8月の調査結果を比較すると、LOIは汚染度の著しく高い水域と比較的低い水域を除き概して8月の値が高くなっている。硫化物は汚染度の比較的低い水域を除き夏季に著しく増加している。これらの結果からみると、春から夏にかけて冬期に蓄積された有機物質が激しく分解し、硫酸塩還元性バクテリヤの盛んに繁殖したことが覗はれる。

Table 11 は希釈培養法により、この種のバクテリヤの最確数（MPN）を求めたもので、河海水と比較すると汚泥中には40～100倍の菌数を示し、汚泥中のバクテリヤの繁殖の激しいことが判る。

Table 9 Analysis of mud in the sea and river bed (May. 11, 1961).

Sampling position	Composition, %								
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cl	SO_4	totals
South of gate Nakagawa canal	14.85	51.68	16.66	0.98	0.71	4.78	1.94	0.44	0.64
East shore of Meikō pwer station	9.56	60.08	17 60	1.56	0.85	4.06	1.30	0.34	0.57
East-south shore of Meikō power station	8.06	58.50	19.92	1.36	0.52	4.30	1.15	0.26	0.49
South offing of Kyūgōchi	9.98	72.08	6.78	1.50	1.63	4.44	1.71	0.31	0.67
South offing of Hachigōchi	11.78	55.86	17.72	1.40	1.23	4.78	2.11	0.37	0.58
Water gate of Shinnagoya power stalion	13.55	53.96	17.92	0.88	1.30	5.06	2.34	0.51	0.66
Draining of Shinnagoya power station	13.35	56.08	17.64	1.14	1.13	3.85	1.94	0.11	0.57
Center of Nagoya harbor	19.50	49.42	17.62	1.06	0.97	4.00	2.19	0.19	0.70
South shore of centre walf	10.32	59.06	16.52	1.40	0.54	4.30	1.23	0.25	0.57
Draining of Nagoya power station	26.04	42.04	16.66	1.00	1.19	4.30	3.87	0.21	0.78
East side of Sumitomo light metals	30.68	37.46	13.20	0.94	1.37	4.26	4.91	0.19	0.79
Western of Uchidabashi	31.85	45.12	10.72	1.20	1.15	1.14	3.50	0.44	0.93

Table 10 Analysis of mud in the sea and river bed (Aug. 8, 1961).

Sampling position	Composition, %								
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cl	SO_4	totals
South of gate Nakagawa canal	19.67	47.74	14.36	3.90	0.92	4.02	1.55	0.44	1.28
East shore of Meikō power station	14.12	47.04	16.70	2.98	0.70	4.65	2.90	0.49	1.05
East-south shore of Meikō power station	18.28	47.20	16.56	2.58	0.99	4.83	3.56	0.53	1.21
South offing of Kyūgōchi	10.06	54.50	16.98	3.28	0.83	4.23	1.73	0.44	0.56
South offing of Hachigōchi	11.37	52.94	15.48	2.24	0.83	4.41	2.13	0.33	0.69
Watergate of Shinnagoya power station	14.62	48.70	18.30	3.12	0.94	4.55	2.70	0.31	0.88
Draining of Shinnagoya power station	15.22	60.14	14.60	2.18	0.86	3.63	0.73	0.19	0.32
Draining of Nagoya power station	28.48	36.94	16.04	2.22	0.41	4.53	2.46	0.45	0.98
East side of Sumitomo light metals	27.31	40.34	14.80	3.04	1.05	4.80	2.98	0.49	1.83
Western of Uchida bashi	27.54	40.47	11.94	3.14	1.04	4.62	2.34	0.40	1.70

Table 11 The number of sulfate reducing bacteria in water and mud (Aug. 1961).

Sampling position	Sulfate reducing bacteria, MPN/c.c.	
	Sea and river water	Mud in bed
South offing of Kyūgōchi	160	16,000
East-south shore of Meikō power station	1,600	160,000
Water gate of Shinnagoya power station	920	79,000
Centre of Nagoya harbor	1,600	92,000
Draining of Nagoya power station	5,400	240,000
East side of Sumitomo light metals	9,200	540,000
Western of Uchidabashi	24,000	920,000

Caltivated for 10 days at 30°C with dilution method.

7, 結　　び

汚染冷却水による熱交換器管腐食問題解決の手がかりを得るため、主要な腐食因子となっている汚染水の水質を調査することとし、名古屋港近辺河海水の調査を行ってきた。これらの水質調査結果は、気象条件その他による影響が大きく、適確な判断は下し難いが、当社東の運河水の調査結果と合せて考察すると、年間の汚染傾向はほぼ把握できたものと考えられる。即ち名古屋港近辺の河海水は、有機物質によりかなり激しく汚染されていること、季節的には春から秋にかけて汚染度が高くなるようであるが、寧ろ腐食に対しては有機質の存在、水温の上昇、溶存酸素の減少、および硫化水素の発生などが因子とみれることなどを明らかにした。

これらの調査の結果、最も重要とみられる硫化水素は、一部の水域、季節を除き予想外に少く、殆んど検出できない程度の水域で腐食が生じることから、間接的ではあるが硫酸塩還元性バクテリヤの繁殖に適した条件の確認が必要とみられる。硫酸塩還元性バクテリヤは都市下水による汚染を受けた河海水から検出され Sporvibrio desulfricans であることを確めた。

またこれらの水質あるいは熱交換器管の腐食とも関連があるとみられる河海底汚泥の調査においては、LOI と硫化物の値が汚染水域において高く、またこの汚泥中に繁殖するバクテリヤ数は極めて多く、硫酸塩還元性細菌の温床ともなっていることを明らかにした。

都市周辺の河海水は都市下水や工場廃水によって年々、汚染度およびその規模が増加しているようであって、根本的には適当な立法措置および浄化設備が完備しない限り、改善できないものと考えられる。

文　　献

1) U.R. Evans : *Corrosion and oxidation of metals,* (1960), 478.
2) T·H. Rogers : J. nst. Met., **75** (1948-49), 19.
3) T.H. Rogers : Ibid, **76** (1949-50), 597.
4) P.T. Gilbert : J. Inst· Mar. Engrs, **66** (1954), 1.
5) P.T. Gilbert : Eng. and Boiler House Review, (1959) 12.
6) A.A. Todhunter : Power, Mar. (1956), 85.
7) JIS-0101 工業用水試験方法, (1960).
8) 水道協会:下水試験法, (1960).
9) 名古屋港管理組合報告, (1961).
10) 清浦雷作：化学と工業, **15**(1961), 77.
11) 小栗捨蔵：水, (1939), 工業用水, (1935).
12) 中部電力火力部技術課：化学月報, Nov. (1961).
13) 松田正美, 野中正浩：神戸製鋼, **12** (1962), 33.
14) 宇野源太：日本公衛誌, **8** (1961), 537.
15) 半谷高久：水質調査法, (1960), 丸善発行.
16) ASTM : *Manual on industrial water,* (1956), 201.
17) 大津武通, 大川睦：本誌 **2** (1961), 11.
18) 田中礼次：工業用水, 40号 (1962), 31.

P
62
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

汚染水による復水器管の腐食について（第2報）

東京港近辺河海水の水質*

田　中　礼　次

住友軽金属工業株式会社

論　文

汚染水による復水器管の腐食について（第2報）東京港近辺河海水の水質*

田　中　礼　次**

Corrosion of Condenser Tube with Polluted Water (Rep. 2) Characteristics of Sea and River Water near the Tokyo Harbor

By Reizi Tanaka

As a part of investigation concerned with corrosion of condenser tubes useing polluted water, characteristics of sea and river water near the Tokyo harbor have been examined.

In Tokyo, the corrosion ploblem has been occured at Shintokyo power station and Shinagawa power station, and the former has made the origin of such corrosion ploblem in our country on about 1947.

As the result of investigation, sea and river water near the Tokyo harbor has been suffering severe pollution, which is much higher than Nagoya harbor on contamination and scale of that too.

The experiments have led to the following conclusion.

(1) Sea and river water near the Tokyo harbor has been suffered pollution all over the region with town sewage, especially heavy pollution at the estuary of Sumida river and Meguro river.

(2) Pollution of sea and river water can be indicated by decrease of dissolved oxygen, increase of oxygen demand and detection of hydrogen sulfide occationally, and have influence to decrease of PH in polluted sea water, as same as Nagoya harbor.
In addition, nitrous ion canbe detected frequently at the heavily polluted region.

(3) Experiments show that high pollution comes out in season from spring to summer, however in some polluted regions dissolved oxygen is very low and can be detected trace sulfide even in winter.

(4) Analysis of mud in the sea and river bed show high contents of L.O.I. and sulfide in polluted region, and higher sulfide in summer than spring.
Sulfide in polluted regions are higher than Nagoya harbor.

(5) Sulfate reducing bacteria is cultivated in polluted region, which is sporovibrio desulfricans with short cell of large majority and a few long cell, and MPN of sulfate reducing bacteria is much higher in mud the river water. Moreover the base to decide pollution state has been prepared by the characteristics of with which occured the corrosion problem, and emphasized that cooling water of condenser tubes should be considered as a condition ofpower station establishment.

1. 緒　　言

第1報において名古屋港近辺河海水の水質調査結果を述べたが、本報は東京港近辺の状況を調査した結果について述べたい。

東京においては、東京電力新東京火力発電所および品川火力発電所において汚染冷却水による復水器管の腐食問題を生じており、圏内では千葉火力発電所においても類似の腐食の生じることが判り、今後益々増加の兆がみられる。とくに隅田川下派のS発電所においては昭和32年頃から、この種の腐食が生じており、本邦における汚染水腐食の端緒ともみられるものである。

2. 東京港近辺河海水の水質調査

現地調査に対し種々の難点があったが、幸にして東京電力新東京火力発電所および品川火力発電所の協力を得て、名古屋と同じ時期即ち昭和35年8月から開始し、採水場所は第1回目3ヶ所、第2回目10ヶ所、3回目以後は13ヶ所

* 第5回防食技術研究討論会(Nov. 1961)および工業用水[20]43号に一部発表、本調査の一部は東京電力株式会社品川火力発電所の委託研究費によるものである。

**研究部

とし、逐次調査範囲を拡げてきた。

2·1　調査時期および採水位置

Table 1 に調査を行った年月日、干満潮時刻、天候などを示し、採水位置は Fig. 1 の略図に示した。

Table 1　Date of sampling.

Time	Date	High tide	Ebb tide	Weather
1st	Aug. 22, 1960	17—58	11—56	Fine
2nd	Nov. 5, 1960	17—48	12— 2	Cloudy
3rd	Jan. 25, 1961	11—32	19—12	Fine
4th	Apr. 18, 1961	19—10	12—33	Fine
5th	Aug. 29, 1961	16—59	10—14	Fine sometimes cloudy
6th	Dec. 14, 1961	10—28	15—50	Fine then cloudy
7th	Feb. 26, 1962	8—41	15— 1	Snow then cloudy
8th	Apr. 23, 1962	19—47	13—07	Fine

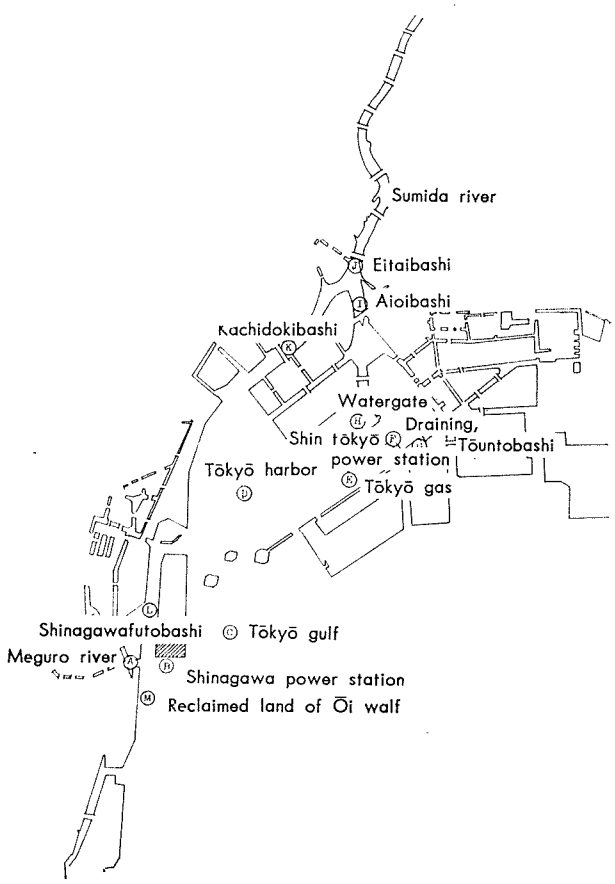


Fig. 1　Test position near the Tokyo harbor.

各回の採水位置はつぎのようである。

第1回　品川火力発電所取水口(B)、新東京火力発電所放水口(F)、および取水口(H)の3ヶ所から水深、採水方法などを変えて11ケの試料を採取した。

第2回　Fig. 1 のうち、東京湾(C)、品川埠頭橋北(L)、大井埠頭埋立地近辺(M)を除く10ヶ所から、水深を変えて18ケの試料を採取した。

第3回～第8回 Fig. 1 に示すA～Mの13ヶ所から、水深および一部採水時間を変えて31ケの試料を採取した。

2·2　試験方法

第1報と同様であって、主として JIS K-0101 工業用水試験方法[7]に準じて行った。

2·3　調査結果

調査の結果は Table 2～Table 9 に示した。これらの試験のうち、溶存酸素は採水後船上で直ちに分析し、また酸素消費量、アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、アルカリ度およびイオウイオンは現地（1～2回目は新東京火力発電所分析室、3～8回目は品川火力発電所分析室）で試験し、その他の項目は名古屋（当社研究部）で試験した。

これらの調査結果によると、東京港近辺の河海水は都市下水や工場廃水によって著しく汚染されており、汚染度においてもまた汚染規模においても名古屋港近辺より一層高度のものであることが明らかになった。

これらの結果は第1報にも述べたように、潮の干満、降雨などの気象条件や、下水、廃水などの流入状況に大きく左右されるものと思われるが、主な調査項目については、つぎのようなことが云える。

2·3·1　pH

代表例として品川火力発電所近辺5水域の季節的な変化を Fig. 2 に、また新東京火力発電所近辺5水域のものを、Fig. 3 に示した。これらの結果は第1報と同様汚染水域の pH が低く、7～7.5 の値を示すことが多い。

品川火力発電所近辺においてはとくに目黒川口の pH が四季を通じて低く、ついで品川埠頭橋北および大井埠頭埋立地近辺の pH 値が低い。また取水口においても、これらの水域の影響を受け、時にはかなり低い値を得ている。

新東京火力発電所近辺はいづれも港内または隅田川下流に属するため、全水域の pH が低く、中でも相生橋、永代橋などの隅田川下流、ついで発電所取水口の pH が低い。

また昭和36年4月の調査においては、全水域の pH が著しく低いものであったが翌年4月の調査において再現されておらず、異常な状態にあったものとみられる。

2·3·2　塩分の濃度

Fig. 2 および Fig. 3 には塩素イオンの定量値を以て表示した。これらの結果水深の大きい部分に高く、また河川や沿岸に近い水域に低い傾向のあるのは、名古屋港近辺と同様である。ただし Table 5 からみると昭和36年4月の調査では水深による差の殆んどないものや、水深の大きいものが低い結果も多く、この時期における塩分の濃度の値は各水域とも低い。これは調査に先立ち大量の降雨があって、異常な水流により不安定な状態にあったものと考えている。

季節的には秋から冬にかけて塩分の濃度が高いようであるが、昭和37年4月はかなり高い値を示した。これは春になって降雨量があまり増加しなかったためとみられる。

これらの塩分の濃度は、季節あるいは気象条件の影響が大きいが、汚染源が河口にあるかまたはこれに通じていることから、時には塩分の濃度の低下が海水の汚染と密接な関連をもっている。これについては次の取水口における調査結果を参照されたい。

2・3・3 溶存酸素

Table 2 Analysis of water on Aug. 1960.

	Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sampling condition	Position		Water gate of Shin tōkyō power station		Water gate of Shinagawa S.P.	Water gate of Shintōkyō power station				Draining of Shintōkyō power station			
	Depth (m)		0.5	3	0.1	0.5	2.5	5.5	5.5	0.2	1	3	3
	Sampling method		by sampling bottle			by pump			by sampling bottle	by pump			by sampling bottle
	Sampling time		Aug. 21 11^{00}～12^{00}		Aug.22 9^{15}	10^{00}～11^{00}				Aug. 22 11^{30}～12^{30}			
Subject for examination	Temperature	°C	—	—	—	23.5	23.2	23.0	23.2	29.0	29.5	27.5	28.0
	pH		7.35	7.30	7.22	7.35	7.32	7.40	7.50	7.36	7.30	7.40	7.55
	Turbidity		50	55	9.5	33	33	28	125	18	38	23	20
	Relative conductivity,	μʊ/cm	16,810	34,440	12,330	13,150	36,080	46,160	45,870	23,710	27,080	37,830	31,150
	Total solid,	ppm	11,160	21,140	8,220	8,680	26,000	35,040	35,350	17,210	20,970	28,070	22,330
	Ignition remnants,	〃	9,000	16,580	5,810	6,360	20,840	27,700	27,580	12,480	15,060	21,960	17,550
	M-alkalinity,	〃	70	90	64	63	96	116	114	93	93	100	90
	Total hardness,	〃	1,930	3,620	1,380	1,460	4,480	5,910	5,930	2,800	3,220	4,790	3,830
	Oxygen demand,	〃	6.1	6.1	4.7	4.8	5.2	4.9	4.5	5.0	4.7	4.8	4.3
	Dissolved oxygen,	〃	—	—	—	0.4	0.1	—	0.1	—	3.8	0.3	—
	Sulfite ion,	〃	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion,	〃	5,290	10,230	3,850	4,110	12,770	16,750	16,880	7,910	9,110	13,570	10,900
	Ammonium ion,	〃	0.9	2.0	1.3	1.0	2.0	1.2	1.4	1.5	1.3	2.0	1.3
	Nitrous ion,	〃	0.1	0.1	0.4	0.1	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion,	〃	1.6	0.8	2.9	2.8	1.1	0.4	0.2	1.6	1.5	0.6	1.2
	Sulfide,	〃	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chrorine demand,	〃	1.5	1.9	1.1	1.0	2.0	1.1	1.8	1.1	1.1	1.3	1.0
	Ferric ion,	〃	1.6	1.1	0.8	1.1	0.5	1.1	2.5	2.3	Tr	0.3	0.7
	Sulfuric ion,	〃	748	1.409	547	585	1,793	2,351	2,356	1,103	1.261	1,892	1.506
	Calcium ion,	〃	150	247	131	121	300	379	377	197	220	312	236
	Magnecium ion,	〃	343	666	234	251	823	1112	1,090	512	598	883	719
	Silica,	〃	46	38	24	40	28	40	58	36	32	60	28

Table 3 Water analysis on Nov. 1960.

	Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Sampling condition	Position		Low part of M-eguro river	Water gate of Shina-gawa power station		Centre of Tōkyō harbor		South-east of Tōkyō gas	Draining of Shintōkyō power station		Tōu-nto bashi	Water gate of Shintōkyō power station			Aioi bashi	Eitai basi	Ka-chi-doki bashi	Low part of M-eguro river	Wate rgate of Sh inaga wa	South-east of Tōkyō gas
	Depth (m)		0.5	0.5	4.0	0.5	5.0	0.5	0.5	2.5	0.5	0.5	2.5	4.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Sampling method		bottle		pump	bottle	pump	bottle	pottle	pump	bottle	bottle	pump		bottle	bottle	bottle	bottle	tbottle	bottle
	Sampling time		9^{10}	9^{30}～9^{50}		10^{20}～10^{35}		10^{55}	11^{45}～12^{00}		12^{10}	13^{20}～13^{50}			14^{05}	14^{13}	15^{10}	15^{40}	15^{50}	16^{10}
	Temperature °C		18.3	19.8	16.7	16.4	16.9	17.4	21.0	21.3	19.8	16.5	16.8	15.8	—	—	—	—	—	—
Subject for examination	pH		7.05	7.32	7.38	7.40	7.38	7.35	7.48	7.95	7.80	6.95	6.82	7.15	7.25	6.92	6.90	6.52	6.60	6.75
	Relative conductvity	μʊ/cm	24,370	35,620	45.470	36,100	44,300	41,850	39,760	43,530	43,750	34.040	38,280	41,450	26.440	16,360	32,000	39,910	40,590	40,950
	Total solid,	ppm	15,500	23,950	32,970	24,800	42,120	38,690	32,130	30,510	29,480	24,820	27,680	46,270	17,820	10,450	31,980	45,720	37,210	47,210
		〃	7,780	16,410	25,830	15,970	24.950	19,830	21,680	24,080	25,080	19,830	23,540	27,460	14,720	8,760	17,580	23,390	43,780	25,120
	M-alkalinity,	〃	126	105	102	92	102	100	102	100	104	92	94	103	82	70	92	101	101	98
	Total hardness,	〃	3,050	4,500	6,030	4,600	5,980	5,250	5,600	5,700	5,590	4,.90	5,180	6,050	3,530	2,210	4,160	5,170	5,280	5,490
	Oxygen demand,	〃	11.5	7.5	7.5	8.7	7.7	9.1	7.1	7.5	6.0	9.1	8.7	8.0	10.1	11.5	9.7	7.2	7.1	7.0
	Dissolved oxygen,	〃	0.28	1.67	3.68	2.31	2.94	—	2.47	2.36	2.34	1.72	2.59	2.32	—	—	—	—	—	—
	Sulfite ion,	〃	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion,	〃	76,50	11,940	16,530	2,680	17,650	13,980	14,970	15,410	14,670	11,940	13,750	16,380	8,900	5,870	10,870	13,920	14,390	14,540
	Ammonium ion,	〃	21.0	6.4	6.0	2.5	3.6	1.1	1.1	1.2	1.8	1.4	0.9	0.8	2.0	1.8	1.3	5.4	5.6	4.3
	Nitrous ion,	〃	0.1	0.4	0.2	0.5	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	0.9	1.4	0.5	0.3	0.3	0.3
	Nitric ion,	〃	Tr	1.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	0.6	0.4	0.5	1.0	0.8	0.5
	Sulfide,	〃	0.1	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand,	〃	1.4	1.2	1.0	2.3	1.3	1.6	1.3	1.5	1.3	2.1	1.7	1.4	1.6	3.3	2.3	1.1	1.1	1.6
	Ferric ion,	〃	0.3	0.7	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6	0.6	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3
	Sulfuric ion,	〃	1,067	1,606	2,278	1,702	2,220	1,911	2,137	2,173	2,108	1,695	1,988	2,323	1,268	1,583	1,550	1,965	1,984	2,040
	Calcium ion,	〃	130.1	203.0	251.5	121.5	247.3	187.2	192.9	320.1	315.9	247.3	305.9	378.7	194.4	121.5	244.4	297.3	295.8	314.4
	Magnecium iou,	〃	399.7	679.7	985.9	662.2	905.5	805.9	853.1	472.2	921.7	708.1	848.7	1026.5	524.6	275.2	694.5	867.9	901.1	926.0
	Silica,	〃	18	10	16	16	20	12	22	6	6	8	8	6	10	8	Tr	Tr	4	6

Table 4 Waater analysis on Jan. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Sampling condition	Position	North of Shinagawa-futō bashi		Low part of Meguro river		East of reclaimed Land of Ōi walf		Watergate of Shinagawa power station		Tōkyō gulf		Centre of Tōkyō harbor		South-east of Tōkyō gas	Draining of Shintōkyō power station		Tōun to bashi
	Depth, m	0.5	5.0	0.5	2.5	0.5	2.5	0.5	4.0	0.5	2.5	0.5	10.0	0.5	0.5	3.0	0.5
	Sampling time	10^{35}～11^{15}		11^{20}～12^{00}		12^{05}～12^{40}		12^{50}～13^{10}		13^{20}～13^{40}		13^{55}～14^{25}		14^{35}	14^{45}～14^{55}		15^{00}
	Temperature, °C	8.5	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	7.0	7.0	7.5	7.0	9.5	17.5	14.0	15.0
Subject for examination	pH	7.40	7.25	6.50	6.85	7.26	7.38	6.85	7.50	7.35	7.50	7.30	7.80	6.75	7.32	7.23	7.25
	Relative conductivity, μʊ/cm	37,860	46,860	23,970	43,280	42,850	45,890	34,830	46,840	41,760	46,650	45,290	48,760	45,340	46,540	45,780	47,410
	Total solid, ppm	25,460	33,510	15,640	33,460	33,140	35,160	29,900	36,970	36,450	36,800	36,100	37,070	33,900	33,700	34,100	33,980
	Ignition remnants, ppm	21,550	28,030	13,160	25,850	28,890	27,930	23,350	29,820	29,020	28,200	27,300	29,990	27,460	29,050	28,750	28,090
	Ignition loss, ppm	3,910	5,480	2,480	7,610	4,250	7,230	6,550	7,150	7,430	8,600	8,800	7,080	6,440	4,650	5,350	5,890
	M-alkalinity, ppm	130	122	113	121	123	121	124	121	123	122	126	121	116	122	121	120
	Total hardness, ppm	4,700	5,760	2,760	5,320	3,920	5,720	4,720	5,870	5,720	5,740	5,620	6,140	5,610	5,790	5,800	5,830
	Oxygen demand, ppm	9.9	6.9	14.6	10.1	9.5	7.9	9.7	6.9	7.3	6.7	7.0	6.2	7.9	6.6	7.1	6.9
	Dissolved oxyged, ppm	3.52	3.38	3.22	4.83	5.10	6.02	5.69	6.98	7.42	7.66	6.01	7.39	—	5.66	—	—
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	12,880	16,610	7,700	15,560	15,070	16,810	13,650	16,810	16,810	16,490	15,780	18,010	18,210	17,030	16,920	17,470
	Ammonium ion, ppm	8.8	1.8	6.8	3.2	3.7	1.9	6.4	1.6	1.7	1.6	2.0	0.8	0.8	2.0	1.9	1.9
	Nitrous ion, ppm	0.2	0.1	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	Tr	0.7	0.2	1.6	1.4	1.4	1.0	0.9	1.1	1.0	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	1.1	0.9	2.0	1.1	1.2	0.9	1.0	0.7	0.7	0.8	0.7	0.6	1.9	0.9	0.9	1.1
	Ferric ion, ppm	0.3	0.4	1.1	0.9	0.6	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	0.2
	Sulfuric ion, ppm	1,792	2,336	1,060	2,191	2,113	2,308	1,920	2,363	2,245	2,332	2,208	2,420	2,209	2,342	2,262	2,344
	Calcium ion, ppm	266.6	343.1	173.7	323.0	323.0	368.8	288.7	350.2	340.2	347.3	345.9	371.0	185.8	364.5	380.2	357.4
	Magnesium ion, ppm	878.4	1,123.9	536.4	1,079.8	1,041.3	1,143.5	925.6	1,151.4	1,130.0	1,164.1	1,119.1	1,225.7	618.1	1,145.7	1,151.8	1,161.5
	Silica, ppm	10	44	14	24	2	6	16	6	Tr	12	Tr	Tr	16	6	10	8

	Sample No.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Sampling condition	Position	Water gate of Shintōkyō power station		Aioi bashi	Eita ibashi	Kachidoki bashi	North of Shinagawa-futō bashi		Tōkyō gulf		Low part of Meguro river		East of reclaimed land of Ōi walf		Watergate of Shinagawa power station	
	Depth, m	0.5	5.0	0.5	0.5	0.5	0.5	4.5	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	3.5
	Sampling time	15^{20}～15^{35}		15^{45}	15^{50}	16^{00}	16^{20}～16^{40}		16^{50}～17^{05}		17^{15}～17^{30}		17^{35}～17^{55}		18^{00}～18^{20}	
	Temperature °C	8.5	8.5	8.0	8.0	8.0	10.0	8.5	8.5	8.0	8.0	8.5	9.5	9.0	8.5	7.5
Subject for examination	pH	7.20	7.40	6.75	6.80	6.85	6.70	7.37	7.03	7.20	6.05	6.35	7.10	7.15	6.60	7.70
	Relative conductivity, μʊ/cm	45,450	46,780	40,570	36,340	40,350	27,560	44,780	42,250	45,080	14,350	40,090	42,200	43,180	26,240	46,000
	Total solid, ppm	33,160	34,220	28,580	25,160	28,700	19,380	34,520	32,300	34,970	9,610	30,240	31,380	33,330	18,680	35,990
	Ignition remnants, ppm	27,750	28,220	24,080	20,540	23,830	15,800	28,400	26,910	28,870	7,650	25,640	25,870	27,920	15,250	30,360
	Ignition loss, ppm	5,410	6,000	4,500	4,620	4,870	3,580	6,120	5,390	6,100	1,960	4,600	5,510	5,410	3,430	5,630
	M-alkalinity, ppm	122	120	120	120	120	127	120	120	120	101	124	121	122	121	117
	Total hardness, ppm	5,610	5,820	4,920	4,310	4,840	3,330	5,790	5,464	5,770	1,658	5,150	5,300	5,460	3,200	5,950
	Oxygen demand, ppm	9.7	4.8	10.7	12.7	9.9	11.3	5.7	7.6	7.1	13.0	11.9	8.3	8.5	13.1	5.9
	Dissolved oxygen, ppm	4.83	—	—	—	—	3.45	6.10	6.41	7.15	3.32	1.84	5.12	4.59	3.49	7.67
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	16,240	16,870	14,190	12,500	14,080	9,470	16,840	15,890	16,920	4,610	14,740	15,450	15,910	9,010	17,220
	Ammonium ion, ppm	2.0	1.7	3.5	4.8	3.5	15.2	1.8	2.3	1.8	6.4	5.0	3.3	2.8	8.2	1.3
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1
	Nitric ion, ppm	0.7	0.8	1.2	0.2	0.3	0.8	0.6	1.0	0.8	1.7	1.3	1.0	0.8	2.6	0.3
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	1.1	—	1.9	2.2	1.8	1.7	0.9	0.9	1.1	4.5	1.4	1.1	1.1	2.0	0.8
	Ferric ion, ppm	0.6	0.4	1.0	1.1	0.2	0.6	0.2	0.1	0.3	0.2	0.4	0.4	0.3	0.6	0.2
	Sulfuric ion, ppm	2,262	2,344	1,902	1,672	1,950	1,320	2,250	2,170	2,310	640	2,020	2,100	2,160	1,270	2,300
	Calcium ion, ppm	327.3	351.6	314.5	285.9	295.9	214.4	365.1	350.2	348.8	114.4	298.1	325.1	333.1	195.1	358.8
	Magnesium ion, ppm	1,117.8	1,155.3	974.1	828.2	931.6	603.1	1,116.1	1,030.0	1,124.8	289.3	975.0	1,021.7	1,061.9	593.0	1,143.2
	Silica, ppm	4	4	2	6	18	8	Tr	10	10	18	14	6	4	8	6

Table 5 Analysis of water on Apr. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sampling condition	Position	North of Shinagawa-futō bashi		Low part of Meguro river		Eat of reclaimed land of Ōi walf		Water gate of Shinagawa power station		Tōkyō gulf		Centre of Tōkyō harbor		Kachi-doki bashi	Eitai bashi	Aioi bashi
	Sampling time	9^{20}～9^{41}		9^{45}～10^{06}		10^{10}～10^{27}		10^{32}～10^{55}		11^{06}～11^{21}		11^{37}～11^{52}		12^{58}～13^{07}	13^{16}～13^{25}	13^{32}～13^{39}
	Depth, m	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5	2.0	0.5	3.0	0.5	1.5	0.5	4.0	0.5	0.5	0.5
	Temperature, °C	14.5	13.5	13.0	13.5	15.0	14.0	14.5	12.0	14.0	13.0	14.5	12.0	14.0	13.0	14.5
Subject for examination	pH	6.90	6.85	6.90	6.55	6.90	6.90	6.85	6.50	6.82	6.75	6.85	6.70	6.72	6.85	6.85
	Relative conductivity, μʊ/cm	26,630	32,130	14,980	33,760	31,230	34,990	31,500	39,880	34,010	36,260	28,220	36,930	3,460	1,930	5,300
	Total solid, ppm	17,040	21,410	9,060	27,290	20,610	23,240	21,610	30,020	22,970	24,410	18,620	25,100	1,810	900	2,340
	Ignition remnants, ppm	15,480	17,780	7,490	23,670	17,070	19,540	18,780	25,600	20,490	20,190	15,800	21,070	1,760	710	1,910
	Ignition loss, ppm	1,560	3,630	1,570	3,620	3,540	3,700	2,830	4,420	2,480	4,220	2,820	4,030	50	190	430
	M-alkalinity, ppm	129	125	116	134	132	124	118	118	113	112	102	114	62	58	64
	Total hardness, ppm	2,830	3,550	1,450	3,690	3,390	3,810	3,490	4,930	3,760	3,900	3,110	4,190	420	290	480
	Oxygen demand, ppm	12.3	11.4	16.3	15.4	14.2	13.8	13.6	10.7	12.3	13.0	13.3	12.9	14.4	13.3	14.1
	Dissolved oxygen, ppm	Tr	Tr	Tr	0.08	Tr	Tr	0.08	2.47	0.02	1.94	Tr	1.84	0.02	Tr	1.01
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	8,450	10,790	4,340	11,210	10,310	11,570	10,500	14,910	11,440	12,080	9,420	12,430	930	390	1,220
	Ammonium ion, ppm	8.0	6.0	5.9	9.9	6.4	4.9	4.5	3.2	4.8	4.6	4.6	3.9	2.7	2.3	2.6
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	0.6	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	1.1	0.5	0.9
	Nitric ion, ppm	0.1	0.2	0.5	0.3	0.2	0.1	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2	0.5	0.7	3.8	1.0
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.3	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1>
	Chlorine demand, ppm	1.3	0.8	2.2	1.8	1.9	2.7	1.5	1.4	3.8	3.4	4.0	3.0	2.6	2.2	2.6
	Ferric ion, ppm	0.8	0.9	4.1	3.6	2.3	2.3	1.2	0.8	1.2	1.0	1.7	0.9	5.7	4.6	0.9
	Sulfuric ion, ppm	1,193	1,477	596	1,572	1,463	1,614	1,495	2,105	1,619	1,702	1,289	1,756	155	90	198
	Calcium ion, ppm	198.7	238.7	111.4	251.8	250.1	264.4	257.3	319.1	263.0	270.1	215.8	278.7	34.3	27.2	42.9
	Magnscium ion, ppm	564.6	714.5	298.9	751.3	680.4	773.9	204.9	998.1	729.4	821.1	623.1	856.5	62.9	36.9	83.9
	Silica, ppm	26	2	74	56	34	12	10	36	6	10	14	6	28	132	32

	Samlle No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Sampling condition	Position	Water gate of Shintōkyō power tation		Tōunto bashi	Draining of Shitōkyō power station		South-ast of tokyō gas	North of Shinagawɐfu tō bashi		Low part of Meguro river		East of reclaimed land of Ōi walf		Water gate of Shinagawa power station		Tōkyō gulf	
	Sampling time	13^{50}～14^{02}		14^{25}～14^{38}	14^{42}～14^{52}		15^{03}～15^{12}	15^{23}～15^{33}		15^{37}～16^{02}		16^{06}～16^{27}		16^{32}～16^{43}		16^{50}～17^{02}	
	Depth, m	0.5	5.0	0.5	0.5	3.0	0.5	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
	Temperature °C	14.0	13.0	15.0	17.0	17.5	16.5	15.0	15.5	15.5	14.5	15.0	14.5	15.0	15.0	16.0	16.5
Subject for examination	pH	6.87	6.70	6.68	6.85	6.57	6.67	6.55	6.65	6.65	6.65	6.62	6.42	6.85	6.80	6.77	6.73
	Relative conductivity, μʊ/cm	30,420	37,100	16,070	25,610	31,600	32,660	34,080	30,840	30,840	33,560	34,940	34,810	33,200	33,000	28,830	31,500
	Total solid, ppm	17,560	26,660	10,000	16,150	20,520	21,660	23,100	23,480	21,480	24,000	23,560	23,500	22,410	22,490	19,340	21,610
	Ignition remnants, ppm	14,630	21,560	8,220	13,520	17,190	18,620	18,840	19,240	16,810	17,930	18,790	19,090	18,370	18,150	15,280	17,400
	Ignition loss, ppm	2,930	5,100	1,780	2,630	3,330	3,040	4,260	4,240	4,670	6,070	4,770	4,410	4,040	4,340	4,060	4,210
	M-alkalinity, ppm	100	114	88	104	108	115	110	109	118	115	120	116	126	124	125	121
	Total hardness, ppm	3,120	4,010	1,610	2,740	3,410	3,560	3,920	3,760	3,350	3,650	3,780	3,810	3,680	3,610	3,090	3,490
	Oxygen demand, ppm	12.5	10.7	9.9	11.8	11.8	11.7	10.6	10.6	11.0	10.6	9.8	12.0	13.0	13.0	10.0	10.8
	Dissolved oxygen, ppm	0.28	0.04	0.35	Tr	Tr	0.58	0.75	0.84	0.31	0.33	0.90	1.18	Tr	0.51	0.17	0.10
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	8,720	12,330	4,850	8,190	10,210	10,440	11,440	11,460	10,390	10,630	11.390	11,540	10,850	10,710	9,260	10,600
	Ammonivm ion, ppm	3.6	3.1	3.1	3.9	3.6	3.7	4.1	4.2	6.4	6.2	5.4	5.0	7.4	6.9	8.5	7.3
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.1	2.3	0.2	0.3	0.8	0.3	0.2	0.3	0.3	0.5	0.7	0.3	0.4	0.1	0.1
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	2.7	2.1		2.8	2.7	2.9	2.6	2.2	2.1	2.0	2.4	1.9	2.5	2.7	1.9	2.4
	Ferric ion, ppm	1.8	1.2	2.4	1.8	1.7	1.5	0.8	0.9	1.5	0.9	1.0	1.1	2.1	1.8	1.5	1.4
	Sulfuric ion, ppm	1,240	1,803	681	1,160	1,430	1,547	1,585	1,672	1,487	1,537	1,642	1,661	1,568	1,548	1,324	1,481
	Calcium ion, ppm	205.8	285.9	177.3	190.1	234.4	278.7	250.1	248.7	237.3	271.6	257.3	258.7	251.6	244.4	220.1	263.0
	Magnecium ion, ppm	592.1	863.1	330.4	551.1	677.8	728.1	757.8	762.6	695.3	721.1	764.3	774.8	745.1	734.2	534.5	710.1
	Silca, ppm	36	10	82	12	28	12	26	Tr	14	18	14	18	32	10	8	10

Table 6 Water analysis on Aug. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sampling condition	Position	Tōkyō gulf		Water gate of Shinagawa power station		East of reclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shinagawa futō bashi		Cntre of Tōkyō harbor		Kachido-ki bashi	Eitai-bashi	Aioi-bashi
	Sampling time	9^{28}～9^{43}		9^{53}～10^{08}		10^{10}～10^{20}		10^{26}～10^{37}		10^{46}～10^{56}		11^{10}～11^{22}		11^{37}～11^{42}	11^{54}～12^{07}	13^{20}～13^{25}
	Depth, m	0.5	2.5	0.5	3.5	0.5	2.5	0.5	2.0	0.5	4.0	0.5	2.5	0.5	0.5	0.5
	Temperature, °C	25.5	25.8	25.8	25.7	26.2	25.7	25.5	25.8	26.7	25.8	25.8	24.3	25.7	26.0	26.2
Subject for examination	pH	7.20	7.41	7.31	7.36	6.85	7.10	6.96	6.98	7.08	7.14	7.34	7.54	7.15	7.05	6.98
	Relative conductivity, μʊ/cm	37,920	39,040	41,040	43,100	33,650	37,400	24,960	32,980	33,540	37,430	36,410	45,390	31,010	23,920	21,440
	Total solid, ppm	27,420	28,540	30,540	31,620	24,200	29,530	16,600	23,580	24,450	28,960	26,570	34,980	22,870	16,850	15,380
	Ignition remnants, ppm	21,840	22,140	24,200	24,650	21,280	23,560	12,970	18,510	19,130	22,930	20,490	27,110	18,070	13,110	11,600
	Ignition loss, ppm	5,580	6,400	6,340	6,970	2,920	5,970	3,630	5,070	5,320	6,030	6,080	7,870	4,800	3,740	3,780
	M-alkalinity, ppm	116	116	123	142	110	121	141	139	132	125	120	126	127	126	133
	Total hardness, ppm	4,200	4,450	4,700	4,790	4,040	4,600	2,690	3,670	4,430	4,190	4,190	5,440	3,530	2,590	2,320
	Oxygen demand, ppm	7.6	7.6	5.8	6.3	7.6	9.6	9.6	8.6	7.2	7.4	7.9	5.1	7.8	11.7	11.8
	Dissolved oxygen, ppm	5.74	4.03	2.34	2.20	Tr	2.76	Tr	Tr	0.10	1.66	1.91	Tr	Tr	Tr	Tr
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	12,530	13,130	13,980	14,530	10,940	13.680	7,730	10,640	11,160	13,400	12,350	16,370	10,310	7,590	6,770
	Ammonium ion, ppm	1.6	0.8	0.6	1.0	2.0	0.8	6.6	6.4	4.8	2.0	1.6	0.8	6.6	6.0	5.8
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	Tr	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.5	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1	0.3
	Chlorine demand, ppm	1.8	1.9	1.7	1.1	1.1	2.2	1.8	1.9	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.7	2.0
	Ferric ion, ppm	0.3	0.4	0.4	0.3	0.5	0.6	0.9	0.8	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5	0.7	0.6
	Sulfuric ion, ppm	1,695	1,811	1,957	2,006	1,547	1,891	1,082	1,470	1,546	1,844	1,718	2,265	1,444	1,085	950
	Calcium ion, ppm	276.7	291.9	303.6	330.5	279.3	317.6	207.8	262.7	281.9	307.1	289.5	381.7	254.6	198.5	176.3
	Magnesium ion, ppm	844.8	871.0	953.1	972.3	748.7	922.5	514.1	718.1	755.7	900.7	826.0	1,098.1	702.8	514.1	450.8
	Silica, ppm	10	24	14	12	16	8	18	20	10	12	12	8	30	22	34

	Sample No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Sampling condition	Position	Water gate of Shintōkyō power station		Tōunto bashi	Draining of Shintōkyō power statin		South-east of Tōkyō gas	Tōkyō gulf		Water gate of Shinagawa power station		East ofr eclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shinagawa-futō baihi	
	Sampling time	23^{38}～13^{43}		14^{08}～14^{18}	14^{19}～14^{29}		14^{33}～14^{34}	14^{56}～15^{06}		15^{12}～15^{20}		15^{32}～15^{46}		15^{51}～16^{02}		16^{10}～16^{26}	
	Depth, m	0.5	5.0	0.5	0.5	3.0	0.5	0.5	2.0	0.5	3.0	0.5	1.5	0.5	2.0	0.5	4.0
	Temperature, °C	25.6	24.8	26.5	32.5	31.5	29.8	26.0	26.0	26.5	25.5	26.8	26.3	26.3	26.5	29.0	25.5
Subject for examination	pH	7.10	7.50	7.22	7.24	7.30	7.27	7.28	7.29	7.16	7.30	7.10	7.20	7.02	7.11	7.26	7.22
	Relative conductivity, μʊ/cm	40,550	45,320	37.590	41,290	41,340	41,320	41,130	41,180	37,620	41,790	28,620	37,240	28,880	35,850	36,270	41,430
	Total solid, ppm	26,210	31,900	24,800	27,140	27,220	27,150	27,050	27,400	24,830	27,990	19,230	24,840	19,020	23.820	24,090	28,650
	Ignition remnants, ppm	21,250	25,570	19,270	22,720	22,160	22,320	22,000	22,180	20,300	23,550	15,740	20,416	15,520	19,720	19,960	23,640
	Ignition loss, ppm	4,960	6,330	5,530	4,420	5,060	4,830	5,050	5,220	4,530	4,440	3,490	4,430	3,500	4,100	4,130	5,010
	M-alkalinity, ppm	124	125	121	124	125	123	117	118	125	120	134	131	145	134	128	124
	Total hardness, ppm	4,080	5,020	3,730	4,430	4,430	4,321	4,340	4,340	3,030	4,800	3,180	4,080	3,100	3,890	3,980	4,590
	Oxygen demand, ppm	7.3	6.0	8.2	6.8	5.2	7.4	8.7	8.1	8.0	6.6	8.4	7.5	14.3	14.1	7.4	6.5
	Dissolved oxyged, ppm	0.07	0.17	3.01	0.78	0.97	1.52	5.62	5.49	Tr	0.70	Tr	Tr	Tr	1.50	0.30	Tr
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	12,280	14,880	11.180	13,270	13,320	13,380	12,970	12.990	11,950	13,710	9,270	12,090	9,050	11,490	11,570	13,710
	Ammonium ion, ppm	3.8	2.1	3.0	3.5	2.6	2.4	1.8	1.8	3.0	2.5	3.8	2.4	5.0	3.5	3.1	3.4
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	Tr	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	Tr	0.1	0.1	Tr	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demanp, ppm	1.1	1.1	1.3	1.0	1.0	1.1	1.8	1.8	1.0	1.1	1.0	2.0	1.4	1.1	1.0	1.9
	Ferric ion, ppm	0.5	Tr	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.1	0.6	0.3	1.0	1.1	0.1	0.2
	Sulfuric ion, ppm	1,691	2,034	1,546	1,816	1,842	1,818	1,792	1,788	1,634	1,881	1,275	1,661	1,253	1,576	1,620	1,887
	Calcium ion, ppm	289.5	340.9	258.7	298.7	294.4	298.7	294.4	297.3	274.4	305.8	228.7	267.3	214.4	268.7	268.7	308.9
	Magnesium ion, ppm	809.8	992.4	737.3	882.3	881.0	869.7	871.0	864.9	794.1	899.8	613.3	803.7	607.6	772.7	783.6	916.8
	Silica, ppm	12	20	16	16	12	12	10	14	12	18	22	14	16	30	10	12

Table 7 Water analysis on Dec. 1961.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sampling condition	Position	Tōkyō gulf		Water gate of Shinagawa power stalion		East of reclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shinagawa-futō bashi		Centre of Tōkyō harbor		Kachido-ki bashi	Eitai bashi	Aioi bashi
	Sampling time	9^{49}～10^{02}		10^{11}～10^{22}		10^{25}～10^{35}		10^{42}～10^{53}		11^{00}～11^{21}		11^{26}～11^{42}		11^{56}～12^{03}	12^{11}～12^{19}	13^{38}～13^{39}
	Depth, m	0.5	3.0	0.5	4.5	0.5	2.5	0.5	2.5	0.5	6.0	0.5	10.0	0.5	0.5	0.5
	Temperature, °C	10.5	10.8	11.7	12.0	13.5	11.7	14.8	12.5	14.8	12.5	11.5	12.3	12.0	11.5	11.5
Subject for examination	pH	7.50	7.60	7.51	7.68	7.45	7.63	7.15	7.25	7.35	7.55	7.47	7.90	7.50	7.38	7.42
	Relative conductivity, μʊ/cm	38,520	41,750	41,570	43,370	40,580	44,220	17,090	42,040	38,280	43,900	40,940	48,560	42,730	39,430	41,290
	Total solid, ppm	28,260	30,370	30,610	32,110	29,920	32,300	12,640	30,740	27,520	32,560	30,060	36,460	31,150	28.990	30,590
	Ignition remnants, ppm	23,870	25,600	25,440	26,270	25,400	27,320	10,660	25,020	22,620	27,010	24,960	29,450	25,560	24.560	25,460
	Ignition loss, ppm	4,390	4,770	5,170	5,840	4,520	4,980	1,980	5,720	4,900	5,460	5,100	7,010	5.590	4,430	5,130
	M-alkalinity, ppm	114	124	120	120	122	121	149	131	125	121	119	117	118	118	121
	Total hardness, ppm	4,710	5,140	5,090	5,300	5,070	5,480	2,570	5,100	4,590	5,380	5,040	5,820	5,290	5,090	5,060
	Oxygen demand, ppm	5.6	6.0	6.0	5.6	7.8	5.0	12.5	8.5	6.9	5.4	6.5	3.8	5.9	8.4	6.7
	Dissolved oxygen, ppm	2.95	2.40	0.48	1.37	0.27	1.54	0.37	Tr	0.37	0.06	1.15	4.06	0.84	0.07	0.25
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	14,080	15,380	15,110	15,710	14,760	16,220	6,200	15,410	13,260	15,870	14,950	17,340	15,710	14,380	14,950
	Ammonium ion, ppm	2.2	2.3	2.6	1.8	2.7	2.2	12.8	4.4	5.0	2.1	2.3	1.2	2.2	2.6	2.6
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.2	0.1	0.2	0,1	0.2	1.0	Tr	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.6	0.6	0.5	0.6	0,4	0.5	0.1	Tr	0.5	0.4	0.3	0.6	0.3	0.2	0.3
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	0.7	0.6	1.9	1.7	2.5	2.1	0.7	0.7	0.6	0.4	0.4	0.3	0.6	0.7	0.6
	Ferric ion, ppm	0.7	0.6	0.6	0.6	0.8	0.4	1.0	0.8	0.5	0.5	0.7	0.5	0.6	1.2	0.8
	Sulfuric ion, ppm	2,018	2,188	2,179	2,244	2,104	2,340	894	2,155	1,945	2,238	2,128	2,484	2,171	2,039	2,131
	Calcium ion, ppm	303.0	330.2	333.1	333.1	324.5	348.8	145.8	131.6	300.2	343.1	324.5	373.1	337.3	310.2	330.2
	Magnesium ion, ppm	932.6	1,027.8	1,012.5	1,057.9	983.7	1,089.8	422.0	1,005.1	902.4	1,061.4	999.4	1,155.8	1,024.3	940.9	1,008.1
	Silica, ppm	16	12	14	12	24	12	26	14	14	12	14	12	12	16	14

	Sample No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Sampling condition	Position	Water gate of Shintōkyō power station		Tōunto bashi	Draining of Shintōkyo power station		South-east of Tōkyō gas	Tōkyō gulf		Water gate of Shinagawa power station		East of reclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shinagawa-futō bashi	
	Sampling time	13^{45}～13^{55}		14^{14}～14^{18}	14^{22}～14^{33}		14^{38}～14^{42}	14^{59}～15^{00}		15^{14}～15^{24}		15^{28}～15^{35}		15^{40}～15^{49}		15^{54}～16^{04}	
	Depth, m	0.5	7.0	0.5	0.5	4.5	0.5	0.5	2.0	0.5	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	5.0
	Temperature, °C	11.9	12.3	15.7	18.5	18.0	14.8	11.2	11.2	15.5	12.0	13.2	13.0	12.0	12.5	14.0	12.3
Subject for examination	pH	7.45	7.68	7.48	7.65	7.62	7.50	7.60	7.65	7.45	7.67	7.30	7.50	7.05	7.15	7.50	7.62
	Relative conductivity, μʊ/cm	42,460	46,070	41,870	43,630	44,310	42,250	41,380	41,890	39,040	42,920	37,430	40,190	20,420	33,640	37,260	42,220
	Total solid, ppm	31,140	34.000	31,000	32,270	32,380	30,770	30,150	30,470	28,750	31,660	27,420	29,730	14,900	24,580	27,450	31,240
	Ignition remnants, ppm	25,600	28,680	25,160	26,880	26,430	26,160	25,870	26,200	25,310	26,880	22,750	25,460	12,680	20,480	22,550	26,780
	Ignition loss, ppm	5,540	5,320	5,840	5,390	5,950	4,610	4,280	4,270	3,440	4,780	4,670	4,270	2,220	4,100	4,900	4.460
	M-alkalinity, ppm	120	121	120	124	123	121	120	118	123	120	124	125	137	152	127	124
	Total hardness, ppm	5.150	5,620	5,220	5,350	5,350	5,120	4,890	5,110	4,770	5,270	4,560	4,990	2,580	4,270	4,400	5,190
	Oxygen demand, ppm	6.5	4.4	6.9	5.4	5.6	5.6	5.8	5.2	5.9	5.2	7.7	6.2	10.6	13.5	6.1	5.3
	Dissolved oxygen, ppm	0.34	1.95	1.21	0.91	0.90	3.05	2.07	1.85	0.41	1.69	0.24	0.14	0.24	Tr	0.26	0.42
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	15,520	16,740	15,160	15,820	16,250	15,540	15,220	15,440	14,210	15,600	13,700	14,570	7,500	12,340	13,560	15,410
	Ammonium ion, ppm	2.1	1.9	1.9	2.1	2.2	2.2	1.9	2.1	3.4	1.9	4.2	3.0	7.3	10.6	5.4	2.6
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr	0.2	0.1
	Nitric ion, ppm	0.3	0.4	0.4	0.3	0.6	0.3	0.7	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0.1	Tr	0.4	0.3
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	1.3	0.3	0.7	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.6	0.8	0.9	0.6	1.3	1.7	0.3	0.5
	Ferric ion, ppm	0.8	0.6	0.8	0.7	0.8	0.6	0.5	0.5	0.6	0.4	0.7	0.5	1.8	2.0	0.6	0.5
	Sulfuric ion, ppm	2,193	2,355	2,188	2,272	2,259	2,203	2.186	2,177	2,023	2,238	1,924	2,106	1,047	1,741	1,899	2,216
	Calcium ion, ppm	330.2	361.6	331.6	344.5	363.1	334.4	331.6	325.9	302.3	335.9	291.5	315.9	168.7	264.4	283.0	325.9
	Magnesium ion, ppm	1,012.5	1,115.2	1,029.1	1,056.2	1,054.0	1,023.4	1,025.6	1,021.2	951.4	1,059.7	907.7	986.3	497.1	818.1	900.2	1,036.5
	Silica, ppm	12	12	20	12	14	14	8	12	12	8	14	12	20	20	12	6

Table 8 Water analysis on Feb. 1962.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sampling condition	Position	Tokyo gulf		Water gate of Shinagawa power station		East of reclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shinafawa-futō bashi		Centre of Tōkyō harbor		Kachidoki bashi	Eitai bashi	Aioi bashi
	Sampling time	9^{50}～10^{00}		10^{06}～10^{15}		10^{17}～10^{24}		10^{35}～10^{40}		10^{47}～10^{55}		11^{06}～11^{16}		11^{31}～11^{40}	11^{52}～11^{58}	13^{25}～13^{29}
	Depth, m	0.5	2.5	0.5	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	5.0	0.5	9.0	0.5	0.5	0.5
	Temperature, °C	6.0	6.5	8.3	7.0	8.0	8.7	8.8	7.9	9.0	8.0	7.0	6.8	7.0	7.0	7.0
Subject for examination	pH	7.58	7.70	7.50	7.64	7.29	7.38	7.09	7.18	7.26	7.39	7.48	7.94	7.55	7.12	7.30
	Relative conductivity, μʊ/cm	40,240	42,290	40,900	43,020	40,570	41,240	23,540	36,420	39,290	41,240	41,930	45,780	40,570	39,290	39,920
	Oxygen demand, ppm	5.0	5.3	5.7	5.1	7.7	9.3	15.4	8.5	9.7	9.7	7.5	5.1	7.9	9.7	8.9
	Dissolved oxygen, ppm	2.44	2.70	0.92	3.06	0.23	0.42	1.58	Tr	0.11	Tr	1.47	5.48	1.31	0.16	0.76
	Chlorine ion, ppm	15,760	16,070	15,370	16,400	14,830	15,350	8,100	13,680	13,680	15,810	15,830	17,530	15,760	13,880	15,090
	Ammonium ion, ppm	1.6	2.6	4.4	2.8	2.4	5.3	8.6	6.0	5.8	4.8	2.2	2.0	2.0	5.2	4.4
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.9	0.2	0.1	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.9	1.1	0.6	0.4	0.6	0.3	0.7	0.2	0.5	0.6	0.5	0.3	0.4	0.3
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1
	Chlorine demand, ppm	1.3	1.7	1.7	1.0	1.8	1.5	1.7	1.7	1.1	1.4	1.9	1.9	1.5	2.2	1.6
	Turbidity	7.0	10.0	12.5	7.5	20.5	14.5	79.5	26.5	16.0	13.0	11.5	8.5	14.3	34.0	20.3

	Sample No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Sampling condition	Position	Water gate of Shintōkyo power station		Tōunto bashi	Draining of Shintōkyō power station		South-east of Tōkyō gas	Tōkyō gulf		Water gate of Shinagawa power station		East of reclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shnagawafu-tō bashi	
	Sampling time	13^{35}～13^{45}		14^{04}～14^{08}	14^{13}～14^{20}		14^{25}～14^{30}	14^{48}～14^{55}		15^{02}～15^{08}		15^{13}～15^{21}		15^{24}～15^{34}		15^{42}～15^{51}	
	Depth, m	0.5	7.5	0.5	0.5	4.0	0.5	0.5	2.0	0.5	3.0	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5	4.5
	Temperature, °C	7.0	7.4	8.0	15.8	13.2	12.8	7.0	7.0	11.2	12.3	10.2	10.0	8.5	10.5	9.5	7.9
Subject for examination	pH	7.38	7.64	7.40	7.46	7.51	7.33	7.39	7.50	7.44	7.61	7.22	7.25	6.90	7.10	7.34	7.38
	Relative conductivity, μʊ/cm	42,290	44,540	41,240	41,930	44,160	40,900	42,290	43,020	33,720	37,800	33,950	38,380	25,460	37,800	34,900	36,160
	Oxygen demand, ppm	7.3	6.3	6.8	5.9	5.7	6.3	5.5	5.9	5.9	5.0	7.7	6.9	22.1	13.6	6.1	4.7
	Dissolved oxygen, ppm	0.47	2.76	0.70	1.68	2.00	2.44	1.38	2.69	2.56	4.54	Tr	0.59	0.79	Tr	Tr	0.06
	Chlorine ion, ppm	15,910	17,120	15,780	16,120	16,120	15,960	15,860	15,760	15,680	16,660	14,320	14,940	8,330	14,370	12,980	15,810
	Ammonium ion, ppm	6.2	3.8	4.6	6.2	2.8	5.4	4.8	4.6	3.0	4.6	5.2	4.0	9.4	5.6	5.6	5.0
	Nitrous ion, ppm	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	0.1	0.1	0.4	Tr	0.2	Tr
	Nitric ion, ppm	0.6	0.2	0.5	0.5	0.6	0.7	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7	0.7	0.5	0.3	1.6	0.3
	Sulfide, ppm	0.1	0.1	0.1>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1>	0.1	0.1	0.1	0.1>	0.1	0.1	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	1.3	1.2	1.8	1.7	1.1	2.8	1.0	0.8	0.7	1.0	1.2	1.2	5.4	3.2	2.6	1.0
	Turbidity	14.3	9.7	15.5	12.0	12.7	15.8	9.7	9.5	17.5	10.7	28.5	21.7	151.0	62.8	22.0	8.4

Table 9 Water analysis on Apr. 1962.

	Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sampling condition	Position	Tōkyō gulf		Water gate of Shinagawa power station		East of reclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shinagawafutō bashi		Centre of Tōkyō harbor		Kachidoki bashi	Eitai bashi	Aioi bashi
	Sampling time	9^{40}～10^{01}		10^{10}～10^{21}		10^{26}～10^{35}		10^{42}～10^{49}		10^{58}～11^{07}		11^{19}～11^{28}		11^{46}～11^{50}	12^{02}～12^{10}	13^{24}～13^{29}
	Depth, m	0.5	2.0	0.5	3.0	0.5	1.5	0,5	1,5	0.5	3.5	0.5	9.0	0.5	0.5	0.5
	Temperature, °C	14.0	14.5	14.5	14.2	16.5	16.5	16,8	15,6	17.2	15.8	15.0	14.0	15.0	15.5	16.4
Subject for examination	pH	7.58	7.78	7.48	7.62	7.22	7.20	6.98	6.95	7.48	7.68	7.70	8.00	7.41	7.05	7.00
	Relative conductivity, μʊ/cm	42,770	43,180	35,360	40,830	33,270	34,550	19,200	27,720	33,330	39,070	38,090	40,830	29,820	24,820	23,760
	Oxygen demand, ppm	8.6	8.2	8.9	8.9	15.0	14.0	16.0	22.4	10.6	7.8	7.8	6.8	15.2	20.8	21.0
	Dissolved oxygen, ppm	5.63	4.62	1.74	4.00	Tr	0.30	Tr	Tr	0.25	0.94	3.83	4.29	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	15,770	15,710	13,920	16,610	13,180	13,790	6,920	10,870	13,432	15,890	15,380	16,890	11,330	8,900	8,540
	Ammonium ion, ppm	3.2	2.9	4.4	3.4	8.6	6.3	7.9	4.2	7.6	3.7	5.6	2.6	6.3	7.7	7.6
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	1.2	0.9	1.2	1.4	0.7	1.0	0.8	0.9	0.9	0.8	0·7	0.6	0.7	0.5	1.0
	Sulfide, ppm	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1	0.1>	0.1>	0.9	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.2
	Chlorine demand, ppm	1.0	0.9	2.0	2.3	2.4	3.4	3.5	4.2	2.1	1.0	1.1	0.8	1.3	4.6	6.3
	Turbidity	33.4	31.5	46.5	75.0	79.5	89.5	8.98	165.2	62.2	34.0	39.5	37.5	91.5	136.0	68.0

	Sample No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Sampling condition	Position	Water gate of Shintōkyō power station		Tōunto bashi	Draining of Shintōkyō power station		South-east of T ōkyō gas	Tōkyō gulf		Water gate of Shinagawa power station		East of reclaimed land of Ōi walf		Low part of Meguro river		North of Shinagawa-futō bashi	
	Sampling time	13^{38}～13^{48}		14^{05}～14^{10}	14^{15}～14^{22}		14^{28}～14^{32}	14^{51}～15^{01}		15^{09}～15^{15}		15^{19}～15^{28}		15^{32}～15^{40}		15^{49}～16^{02}	
	Depth, m	0.5	3.5	0.5	0.5	4.5	0.5	0.5	1.5	0.5	3.0	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5	4.0
	Temperature, °C	15.5	13.8	16.5	20.7	19.8	20.3	15.5	15.5	16.5	15.0	18.5	16.8	18.3	16.5	21.2	15.4
Subject for examination	pH	7.20	7.72	7.50	7.60	7.65	7.71	7.60	7.70	7.52	7.50	7.20	7.70	7.18	7.40	7.41	7.62
	Relative conductivity, μʊ/cm	34,080	41,580	34,340	38,090	38,410	37,150	37,770	37,770	36,260	37,770	31,040	37,150	29,620	36,550	34,340	38,410
	Oxygen demand, ppm	10.3	5.8	9.0	7.3	7.3	8.4	8.1	8.2	8.6	8.8	12.4	10.5	16.8	13.2	9.2	8.4
	Dissolved oxygen, ppm	Tr	3.04	1.28	2.29	2.24	4.01	8.17	6.42	3.04	2.69	0.33	6.03	1.75	2.41	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	13,060	17,020	13,830	15,770	15.730	15,180	15,410	14,870	14,550	14,890	12,020	15,070	11,250	14,420	13,560	15,410
	Ammonium ion, ppm	5.0	2.4	4.5	3.6	3.0	0.9	1.2	1.1	2.0	1.5	4.4	1.7	6.2	2.7	2.6	2.5
	Nitrous ion, ppm	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr	0.1	0.2	0.1
	Nitric ion, ppm	0.7	0.4	1.0	0.5	0.8	0.7	0.6	0.6	1.0	0.2	1.1	1.2	1.0	1.5	0.8	1.0
	Sulfide, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
	Chlorine demand, ppm	2.7	1.1	1.9	1.4	1.1	1.0	2.3	2.5	1.5	1.4	1.9	2.4	3.0	1.5	2.1	1.6
	Turbidity	59.5	39.5	56.5	43.5	45.1	52.0	43.6	43.5	72.0	79.5	93.3	95.2	147.6	104.0	65.0	42.7

Fig. 2 ①

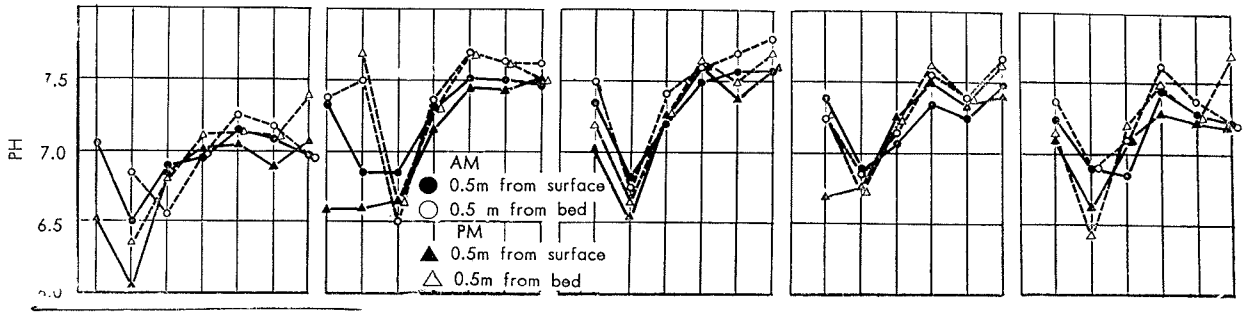


Fig. 2 ②

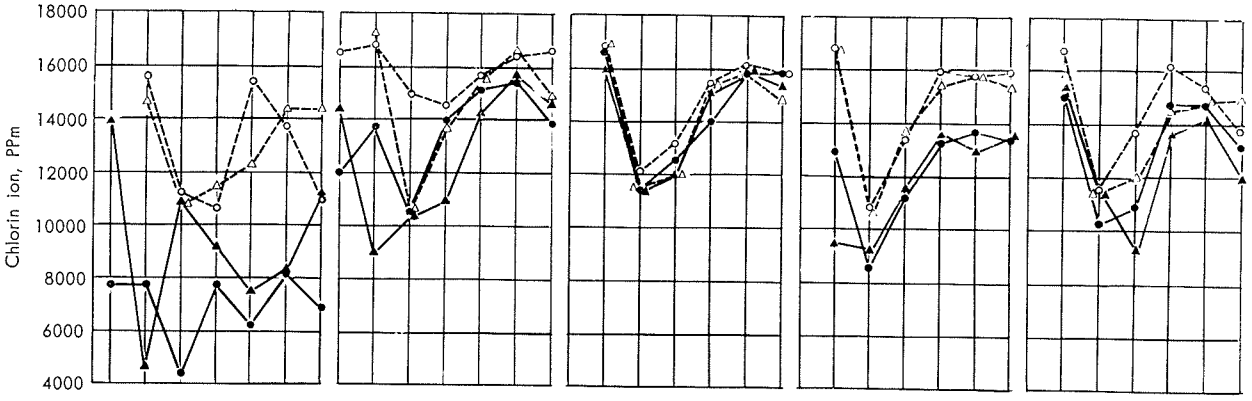


Fig. 2 ③

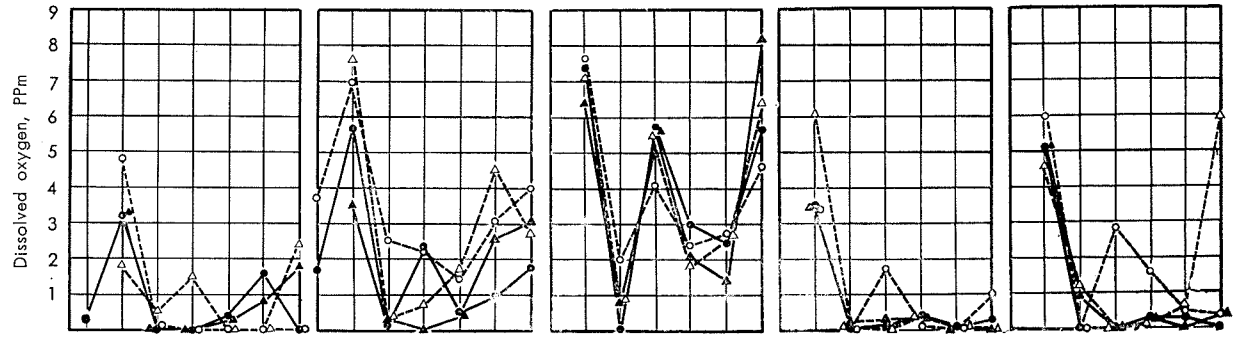


Fig. 2 ④

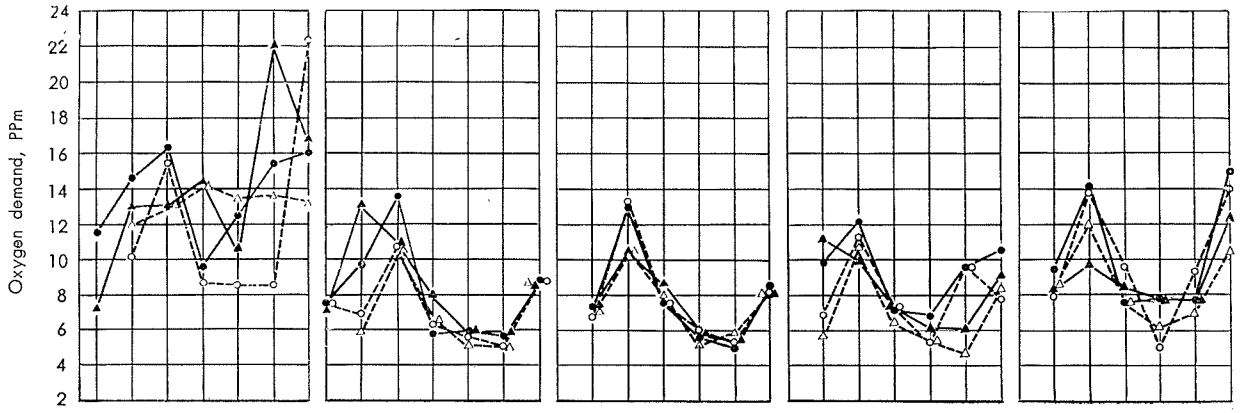


Fig. 2 ⑤

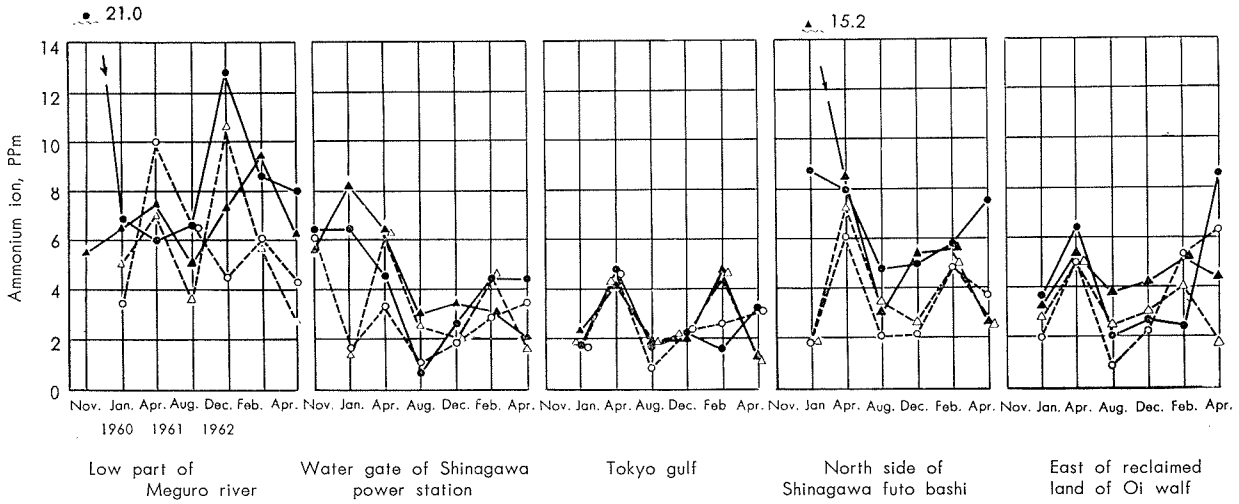


Fig. 2 The vicinity of S power station at the estuary of Meguro river.

Fig. 3 ①

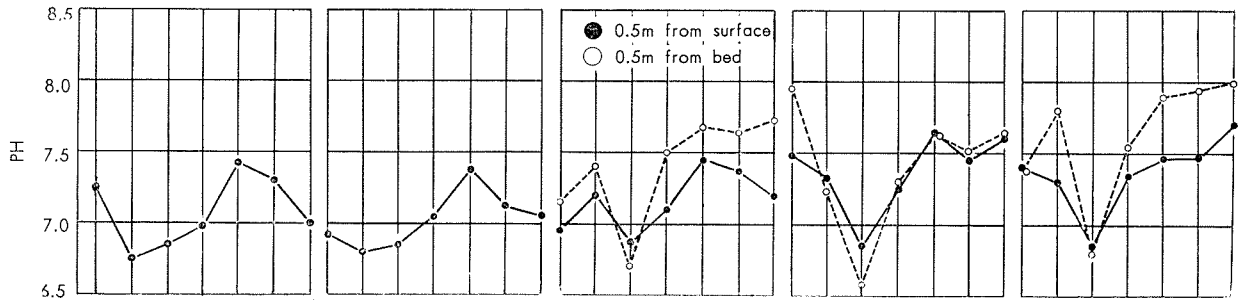


Fig. 3 ②

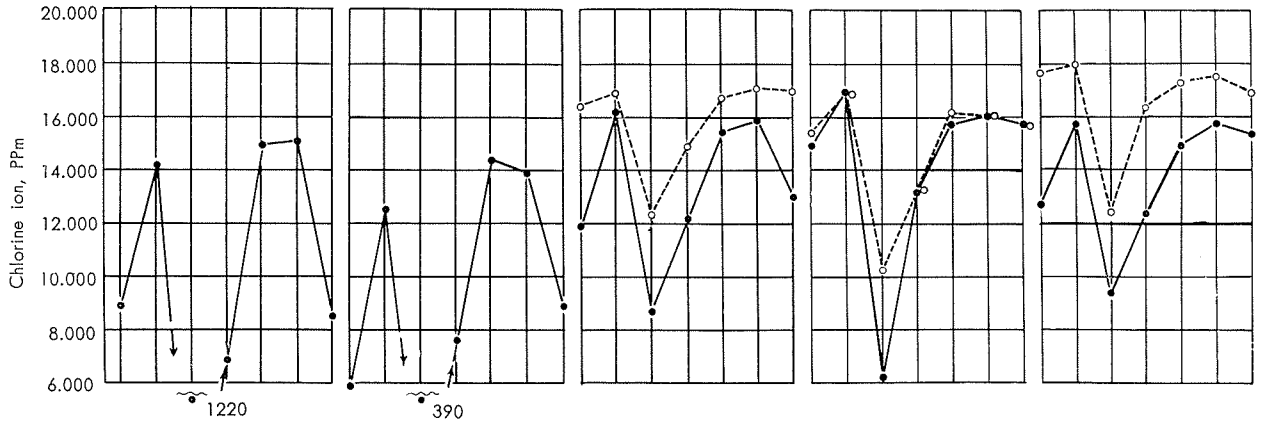


Fig. 3 ③

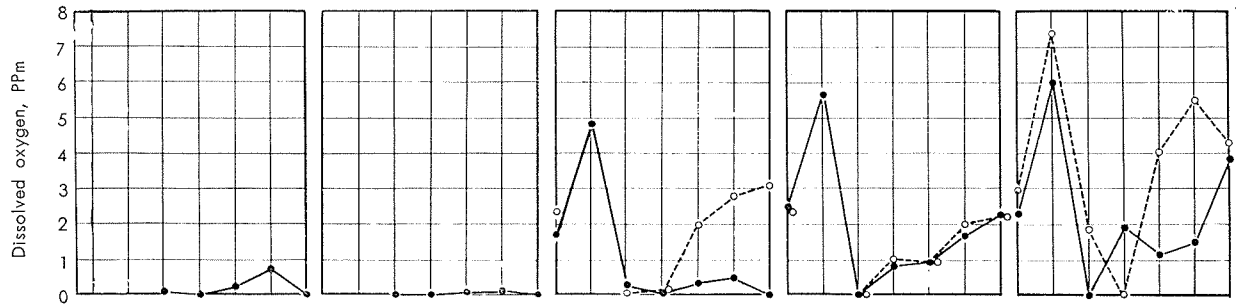


Fig. 3 ④

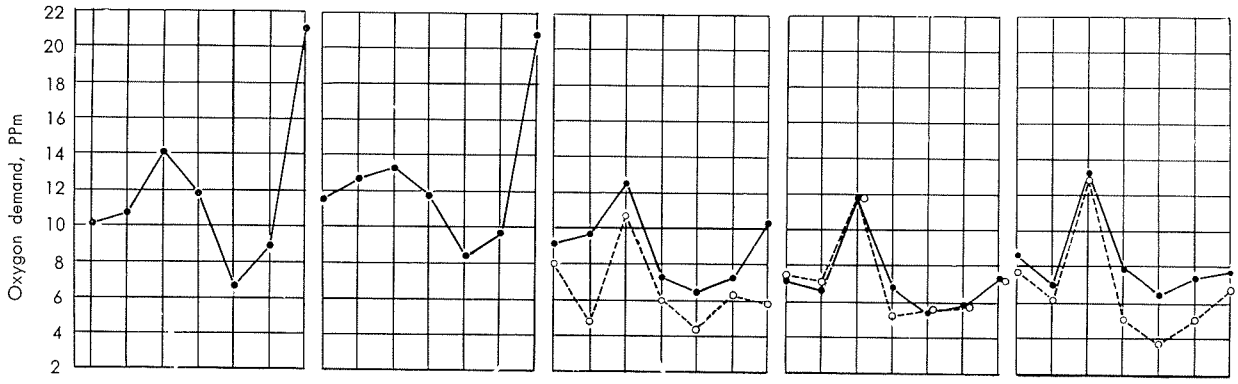


Fig. 3 ⑤

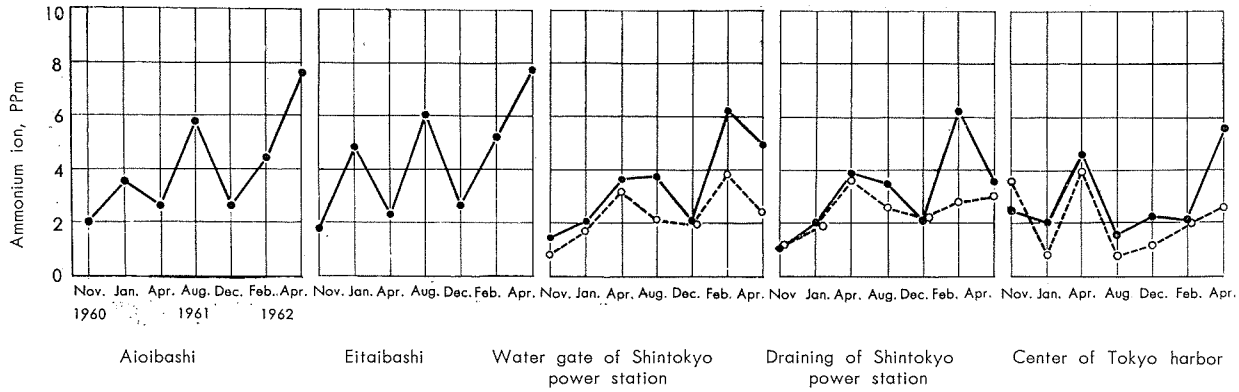


Fig. 3 The vicinity of S power station at the estuary of Sumida river.

第1報に述べたように溶存酸素は水の汚染と密接な関連があり、本調査においても冬季に高く、夏季に低い傾向、深い部分に高く表面水に低い傾向などがみられる。これは気象条件との関連もあって明瞭ではないが、汚染度が高いとみられる水域には殆んど検出されないか、微量になっているのが常である。

品川火力発電所附近は Fig. 2 に示すように目黒川口、品川埠頭橋北および大井埠頭埋立地近辺に殆んど検出されない機会が多く、これが発電所取水口の冷却水に影響しているようである。

昭和36年4月は全水域に低く、異常な汚染を受けていたものとみられるが、取水口においてはその後同年12月までかなり低い。また東京湾においてはこの4月に低いほか、常時かなりの量の溶存酸素が検出されているが、12月から昭和37年2月まではやや低い値を得ている。

新東京火力発電所附近は、Fig. 3 に示すように、相生橋、永代橋などにおいて殆んど検出されず、取水口においても表面水には昭和36年1月以降微量が検出されたに過ぎない。

2・3・4　酸素消費量

有機物質の存在を示すもので本項目も水の汚染との関連がきわめて大きいものである。清浄な海水では3～4 ppmまたはそれ以下とみられるが、東京港近辺は全水域が汚染によりかなり高い値を示している。

品川火力発電所近辺では Fig. 2 に示すように目黒川口が著しく高く、冬季においても 10ppm を超えることが多い。新東京火力発電所近辺では Fig. 3 に示すように相生橋および永代橋が著しく高い。

季節的な傾向は明らかでないが、春に最も高く、ついで夏に高いようである。これは冬季に蓄積された有機物質が水温の上昇とともに盛に分解を始め、還元され易い物質になるためと推定される。

また昭和36年4月の全水域に著しく高いのは、既述のように異常な状態であり、恐らく調査に先立って大量の降雨により、河底の汚染物質を多量に撒散らしたものと思われる。これに対し37年の4月は概して高い値にはなっているが、各水域による差は顕著であり、塩分の濃度からみても大量の降雨はなかったものとみられる。

2・3・5　アンモニウムイオン

Fig. 2 および Fig. 3 からみると、概して汚染度が高いとみられる水域に多く、また表面水に高い傾向を得ている。

目黒川下流と隅田川下流を比較すると前者が著しく高く、中でも目黒川口、品川埠頭橋北、ついで大井埠頭埋立地近辺に高く、これが品川火力発電所取水口に影響し、かなり高い時期がみられる。しかしこれらを除き、また新東京火力発電所近辺をみると、第1報の名古屋港近辺よりかなり低い水域の多いことが判る。目黒川下流およびその周辺の高い値は、品川埠頭橋北が屢々きわめて高くなることからみて屎尿処理場の影響も一因かとみられる。

いづれにしてもアンモニウムイオンは清浄な海水においては微量であり、有機物質による汚染の程度を知るには、有力な手段となるであろう。なほこれらの値は過去の調査からみると季節的な傾向が明らかでない。

2・3・6 イオウイオンおよび亜硫酸イオン

亜硫酸イオンはこれまで全水域とも検出されていないが、イオウイオンは汚染度の高い限られた水域にのみ検出されている。

イオウイオンは冬季においては殆んど検出されず、目黒川口あるいは隅田川下流とその影響を受けたとみられる一部の水域に、微量が検出されているに過ぎない。概して春から秋にかけて多く検出され、とくに夏には検出水域、検出量ともに増加の傾向が認められる。

本調査の範囲では、目黒川口における硫化水素の発生がきわめて顕著であり、また隅田川下流においては勝関橋、永代橋、相生橋など検出量は概して目黒川口より低いが、発生水域は広大である。

2・3・7 硝酸および亜硝酸イオン

名古屋港近辺と比較すると著しく高いようであるが、必ずしも全水域、全季節に亘るものではなく、あまり検出されなかった水域、季節が認められる。季節的な差は明らかでないが、降雨により塩分濃度の低くなった8月には低い水域が多い。

また昭和36年1月および4月の調査結果によると、汚染度の著しく高い水域例えば目黒川口には亜硝酸イオンの高い傾向が認められたが、上記のごとく汚染度の高い水域においても硝酸イオンの少い機会があり、亜硝酸イオンが検出されるとは限らない。即ち汚染水域における亜硝酸イオンの検出は恐らく硝酸イオンの存在により、これが還元されて生成したものとみられる訳で、アンモニヤなどの酸化によるごとき根拠は出ていない。

2・3・8 塩素要求量

酸素消費量と同様に汚染度の高い水に高い値の得られる傾向が認められる。これは本法が酸素消費量の別法ともみられるものであって当然のことではあるが、定量値からみると、第1報にも述べたように概して値が低く、試験温度その他の問題による再現性の劣ることから、汚染の対象としてし比較することは困難である。

2・3・9 硬　　度

硬度は塩分の濃度とよく比例しており、またカルシウムとマグネシウムの比率もほぼ一定であった。従って名古屋港近辺と同様、カルシウムなどを大量に含む廃水は殆んど無視してよいものと思われる。

2・3・10 鉄イオンおよびシリカ

鉄イオンは河水および沿岸部の海水に高く、また表面水に高い傾向があり、既して汚染度の高い水に多く検出されている。しかし季節的な関係は明らかでなく、また酸素消費量、溶存酸素、アンモニウムイオンなどからみた汚染度との関連も明らかでない。

シリカの量も鉄イオンと同様の傾向が認められるが、場合によっては採水時に浮遊した河海底の汚泥が混合したためとみられるものもある。

なほ一部に濁度を調べた結果を示したが、これも汚染度の高い水に高い傾向が認められる。

3. 火力発電所取水口における調査

東京港近辺の水質調査の結果、季節的な変化、気象条件などによる影響が大きく、水質の実態を把握するには、原則としてかなり回数を重ねる必要のあることが明らかになった。また品川火力発電所近辺の水質は1日に2回調査を行っているが、数時間の採水間隔をおくことにより同一の採水位置においてもかなり大きな差が認められる。

これらの点から実際に火力発電所取水口において短時間に水質がどのように変化しているかを明らかにするため、1.5h あるいは3h置に採水して調査した。

本結果からpH、塩素イオン、酸素消費量、アンモニウムイオンなどの項目を示したものが Fig. 4 である。これらの結果からきわめて明瞭なことは干潮前後に汚染度が最も高くなることである。即ち最初の新東京火力発電所における調査では、干潮近くの値をみるとpHはあまり変っていないが、酸素消費量およびアンモニウムイオンの増加がみられる。その後の6回の調査はいづれも品川火力発電所におけるものであるが、pH の低下が6回のうち5回で残りの1回は4回の全試験値が底いものであり、酸素消費量の増加が6回のうち1月を除く5回、アンモニウムイオンの増加が1月を除く5回となっており、干潮時刻前後の汚染度はその他の時刻と比較するときわめて激しい。また塩素イオンの濃度も干潮時刻前後に低下しており、この時刻に河口を通じて汚染度の高い水の大量に混入することが伺はれる。

これらの調査結果からみると、上記2つの火力発電所取水口における塩分濃度の低下は、汚染源が塩素イオンなどの低い河川の下流あるいは河口にあることから、直接水の汚染に関連していることが判る。しかしこれらの値は1日または2日のものであり、季節的な変化あるいは降雨の影響はさらに大きく、塩分濃度の値から汚染度を判定することはできない。

Fig. 4 ①

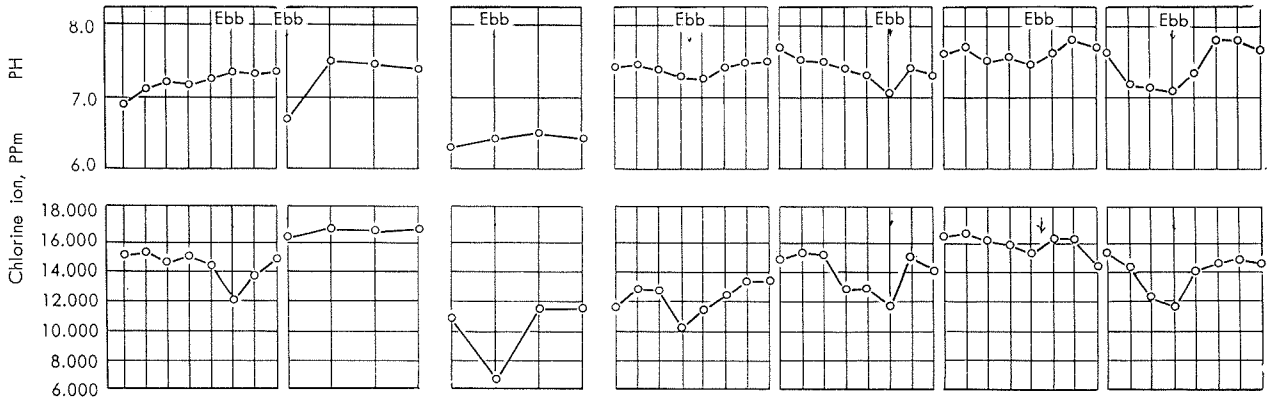


Fig. 4 ②

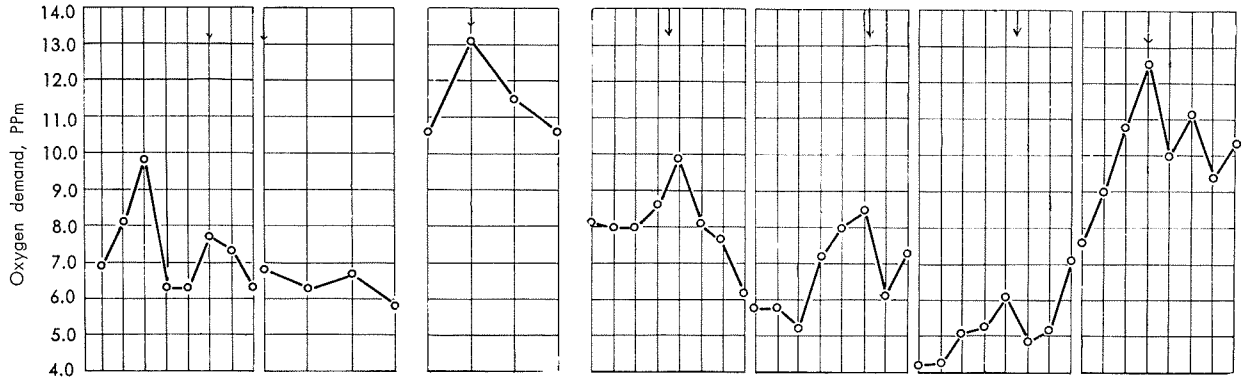


Fig. 4 ③

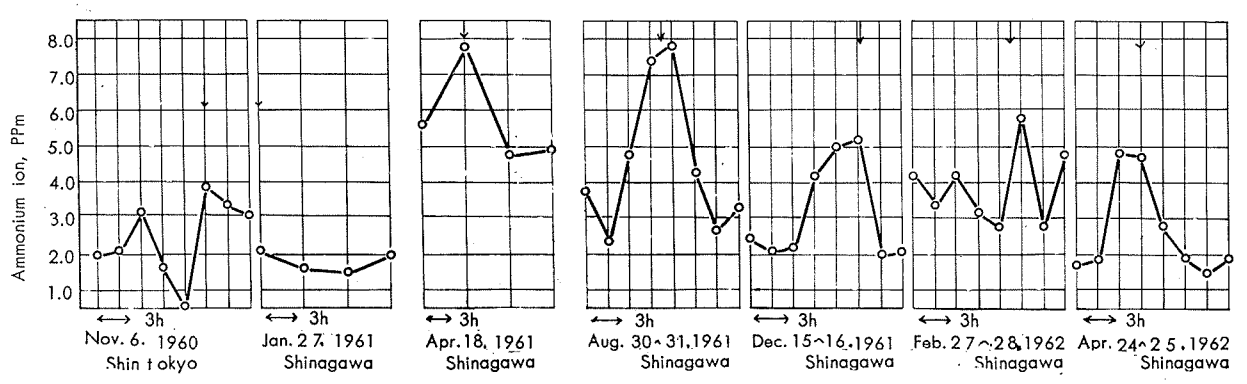


Fig. 4 Cooling water of power station at the water gate.

4. 河海底汚泥の調査

河海底汚泥の調査の一例を Table 10 および Table 11 に示す。本調査においても汚染水域から採取した汚泥中には、L.O.I. や硫化物が高くなっており、とくに硫化物は名古屋港近辺より一層高い。

硫化物やL.O.I. の最も高いのは目黒川口であって、隅田川下流を凌ぐものである。隅田川下流の永代橋では水速が大きいためか汚泥は少く、採取もかなり困難である。これに対しこれらの値が低いのは東京湾であって、本水域から採取した汚泥はシリカの比率が高い。

また4月と8月の調査結果を比較すると、硫化物、L.O.I. ともに8月にいたって一層高い値を示しており、春から夏にかけて硫酸塩還元バクテリヤが盛に繁殖したことを示している。硫化物の値は本調査の範囲では汚染水域においてSとして1～2%の値を示しているが、これらの河海底汚泥の主な組成が見掛の比重の高い砂であるため、冷却水とする海水中の浮遊性物質には、硫化物や有機物質の比率が一層高いものとみられる。

Table 10 Analysis of mud in the sea and river bed.

Sampling position	Composition, %								
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cl	SO_4	total S
Low part of Meguro river	29.43	35.56	16.08	1.89	1.10	7.09	0.77	0.60	1.09
Water gate of Shina gawa power station	15.11	48.03	15.28	1.36	0.63	6.80	1.23	0.41	1.35
Tōkyō gulf	6.24	60.64	14.97	1.88	0.61	6.28	0.48	0.27	0.37
North of Shinagawa futō bashi	18.32	47.50	14.34	1.54	0.99	6.39	1.40	0.54	1.32
East of reclaimed land of Ōi walf	16.46	50.01	15.40	1.46	0.80	6.36	1.21	0.43	1.30
Center of Tōkyō harbor	15.01	48.57	16.24	1.34	1.22	6.68	1.56	0.87	1.22
Aioibashi	16.09	49.50	16.58	1.36	0.63	7.75	0.17	0.64	1.20
Eitaibashi	13.20	54.61	15.98	1.57	1.03	6.86	0.17	0.48	1.10
Water gate of Shin tōkyo power station	17.37	43.94	16.52	2.24	1.88	7.18	0.72	0.76	0.97
Tōuntobashi	11.32	48.87	19.57	2.31	2.04	7.07	0.67	0.59	0.88
Draining of Shintō kyō power station	14.08	50.97	16.71	1.79	1.89	6.79	0.81	0.63	0.92
South-east of Tōkyō gas	15.54	47.98	16.18	1.71	1.74	5.83	1.03	0.60	0.84

Table 11 Aualysis of mud in the sea and river bed Aug. 29, 1961.

Sampling position	Composition, %								
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cl	SO_4	total S
Low part of Meguro river	31.56	33.06	13.80	2.56	1.78	6.48	2.16	0.43	2.27
Water gate of Shina gawa power station	27.06	43.58	11.00	1.92	2.35	5.86	2.16	0.52	1.61
Tōkyo gulf	19.00	43.44	14.80	1.44	2.66	5.89	3.40	0.62	1.25
North of Shinagawa futō bashi	24.18	41.58	14.48	1.72	2.24	4.23	2.59	0.34	1.72
East of reclaimed land of Ōi walf	22.80	40.30	12.90	2.26	2.70	6.09	1.82	0.30	1.64
Aioibashi	16.38	56.88	14.08	1.96	2.51	5.77	0.77	0.48	1.27
Eitaibashi	17.24	43.44	15.16	1.64	1.32	6.46	0.92	0.52	2.31
Tōuntobashi	17.12	57.18	12.10	1.74	2.39	7.26	1.81	0.46	1.57
Draining of Shintō kyoō power station	17.92	44.90	13.76	1.92	2.36	6.00	2.13	0.62	1.59
South-east of Tōkyō gas	17.04	45.64	13.70	2.02	2.46	6.00	2.64	0.52	1.58

5. 復水器管内面スケールの調査

Table12は各地火力発電所において使用された復水器管内面に沈着したスケールの分析例である。これらのスケールと腐食との関連は大きいものとみられるが、同時に復水器管としては熱貫流率の低下を招き発電効率を著しく低下させる。汚染水腐食を生じた管内のスケールは概して厚くスライム状に沈着したものが多く、30～50mg/cm²に達するものも珍しくない。[17)]

この種のスケールは主として鉄の酸化物、管の腐食生成物、および汚泥、海水中の成分を含むものであり、汚泥の含有率がかなり高いものもみられる。概してスケールの上層には鉄の酸化物が多く、下層には銅、亜鉛など管の腐食生成物が多い。また顕著な特徴として汚染水腐食の生じている火力発電所の復水器管には、硫化物の多いことが認められる。即ち清浄な海水を用いている例として瀬戸内海S発電所においては硫化物は殆んど検出されていないが、汚染水を冷却水としている名古屋港S発電所では0.4～2.5%、木津川O発電所では3.3～6.3%の硫化物（Sとしてが）検出されている。

Table 12 Analysis of scale in condenser tube.

Power station	Layer of scale	Composition, %							
		Cu	Zn	Al	Si	Fe	SO_4	Sulfide	LOI
S situated at estuary of river Sumida	outer	23.40 ～ 35.38	0.90 ～ 2.65	4.01 ～ 6.03	1.09 ～ 1.56	10.10 ～ 13.60	0.78 ～ 2.38	(asS) 1.36 ～ 5.33	21.21 ～ 27.47
	inner	13.80 ～ 45.30	10.00 ～ 13.40	7.99 ～ 8.84	0.68 ～ 0.82	1.30 ～ 2.10	3.66 ～ 4.36	2.15 ～ 3.42	10.30 ～ 14.61
O situated at estuary of river Kitu	outer	37.26 ～ 42.10	1.00 ～ 2.70	1.93 ～ 3.24	0.50 ～ 0.64	7.10 ～ 10.80	1.11 ～ 2.30	2.88 ～ 5.80	21.30 ～ 24.40
	inner	35.00 ～ 46.80	4.30 ～ 6.40	6.04 ～ 9.11	0.33 ～ 0.54	0.80 ～ 3.45	2.88 ～ 3.87	3.36 ～ 6.37	13.49 ～ 17.06
S situated at Nagoya harbor	—	11.08 ～ 34.56	2.00 ～ 4.40	11.43 ～ 5.74	1.83 ～ 1.25	5.84 ～ 2.95	1.33 ～ 3.37	0.43 ～ 2.53	29.38 ～ 34.51
S situated at the inland sea of Seto	—	15.26 ～ 18.64	7.25 ～ 3.60	6.09 ～ 5.19	3.71 ～ 4.04	8.08 ～ 9.90	1.66 ～ 1.07	0.08 ～ 0.15	25.15 ～ 25.95

これらの汚染水中で生じたスケールからは、Fig. 5 に示すようにX線的に CuS が検出されているが、無定型のためX線的には何ら検出されないことも多い。なお原油の蒸溜に際して生成する硫化物は αCu_2S であることが知られており[19)]、腐食機構も異にするものと思はれる。

また汚染水腐食を生じている管内スケールからは硫酸塩還元バクテリヤが検出されているが、この種のバクテリヤの検出された数は少く、例えば品川火力発電所の復水器管が1,200～5,400MPN/c.c.新名古屋火力発電所の復水器管が2,400程度であり、Rogers[2)] の云うように腐食ピット中に繁殖して腐食を進行させるとみるべき確証は得ていない。

6. 硫酸塩還元バクテリヤの調査

昭和36年4月および同年12月に採取した河海水を用い、嫌気性培養を行って、発生した硫化水素を沃度法で定量した。この結果 Table 13 に示す結果を得た。既述のように本培養試験における硫化水素の発生は、溶液の黒濁によっても定性的に知ることができる。

これらの培養したバクテリヤを暗視野法により撮影した結果の一例を Photo 1 に示し、名古屋港近辺と同様の桿状菌 Sporovibrio desulfricans を検出した。これらのバ

Table 13 Detection of hydrogen sulfide with anaerobic culture, (Aug. 29, 1961).

Samplied position	H_2S determined, ppm	Sampling position	H_2S determined, ppm
Low part of Meguro river	1.72	Tōunto bashi	37.9
Water gate of Shina gawa power sttaion	44.2	Aioibashi	45.8
Tōkyō gulf	15.5	Eitaibashi	44.7
South east of Tōkyō gas	37.9	North of Shinagawa futōbashi	39.6
Draining of Shintō kyō power station	32.7	East of reclaimed land of Ōi walf	50.7

Caltivated for a month at 30°C.

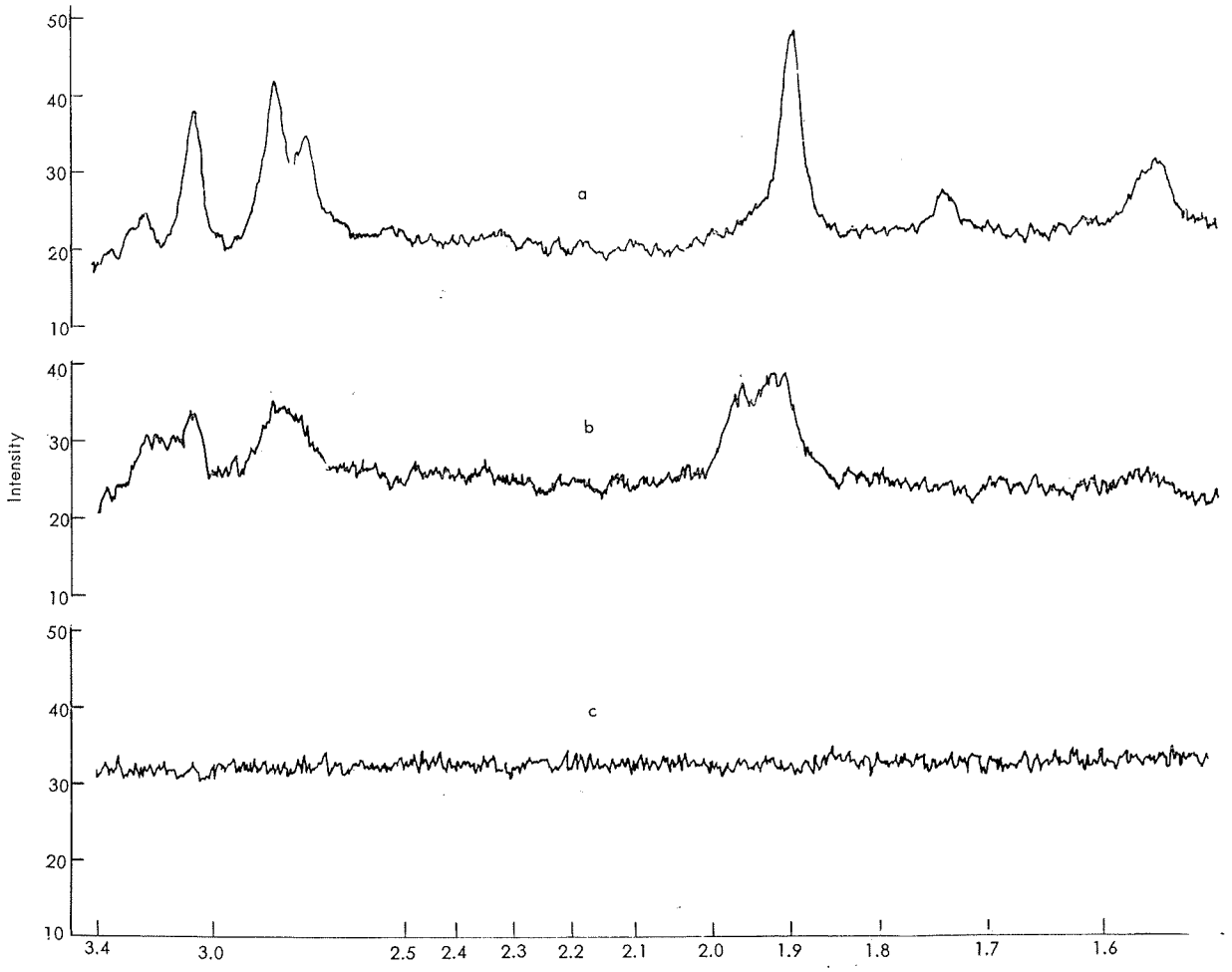
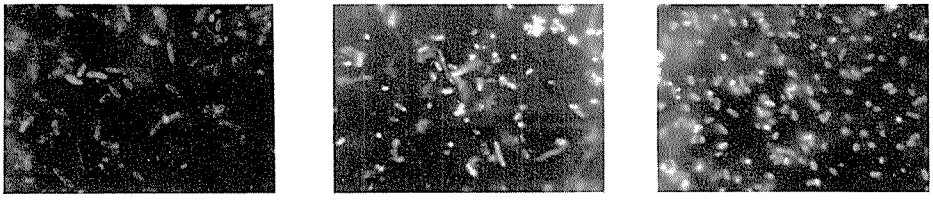
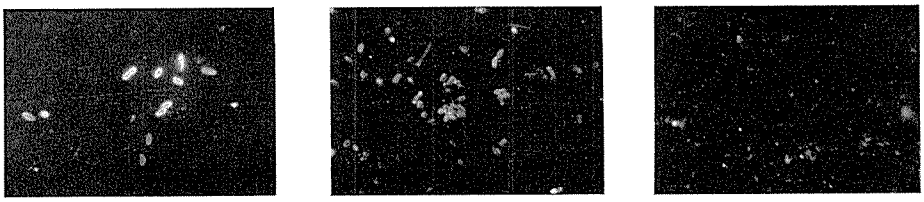


Fig. 5 X-ray analysis of scale on Aluminum brass tube.
a and b are in poluted water, while c is in normal sea water



Low part of Meguro river　　Water gate of Shinagawa power station　　North of Shinagawa futō bashi



Draining of Shintōkyō power station　　Aioibashi　　East of reclaimed land of Ōi walf

Photo. 1 Sulfate reducing bacteria near the Tōkyō harbor detected with ancerobic culture, ×1,000.

クテリヤは大多数の short cell を持ったものと、少数の long cellを持ったものから成っている。

次に河海底の汚泥からバクテリヤを培養した結果は、全調査試料ともきわめて容易に同種のバクテリヤを検出することができた。これらのバクテリヤの最確数を希釈培養法によって求めた結果 Table 14 に示し、河海水と比較すると汚泥中には菌数が著しく多く、名古屋港近辺と同様に汚泥中の硫酸塩還元バクテリヤの繁殖のきわめて盛なことが明らかになった。

なほ復水器管内の沈着スケールの菌数は既述のように、これらの汚泥と比較すると著しく低い。

Table 14 The number of sulfate reducing bacteria in water and mnd (Aug. 1961).

Sampling position	Sulfate reducing bacteria, MPN/cc	
	sea and river water	mud in bed
Low part of Meguro river	24,000	920,000
Water gate of Shinagawa power station	5,400	240,000
Tōkyō gulf	540	24,000
Centre of Tōkyō harbor	1,600	92,000
Tōuntobashi	5,400	350,000
North of Shinagawa futōbashi	16,000	790,000
East of reclaimed land of Ōi walf	9,200	540,000
Water gate of Shintōkyō power station	5,400	240,000

Caltivated for 10 days at 30°C with dilution method.

7. 汚染水因子と火力発電所の立地条件

火力発電所の立地条件としては本来送電条件、燃料の入手条件その他が考慮されるべきものであるが、汚染冷却水の問題を対象とした場合どのような調査が必要であるかを述べたい。

これまでの水質調査における各試験項目と腐食との関連は検討中であるが、腐食機構はかなり複雑であり、現在の処直接関連のある腐食因子は見出し難い。即ちイオウイオンは著しく腐食性が大であるが、火力発電所取水口においては殆んど検出されないことが多く、その他アンモニウムイオン、有機物質なども汚染水腐食に対応する腐食性を示す濃度に到っていない。しかし硫酸塩還元バクテリヤおよびその繁殖に適した条件、その結果として生成するイオウイオンおよびその有機、無機化合物を含む冷却水またはこれに浮遊する汚泥などが腐食に関与しているものと考えられる。

水質調査結果からみて、この種の腐食に関与する汚染対象項目および汚染の傾向は、酸素消費量およびアンモニウムイオンなどの高いこと、および溶存酸素の低いことによって表現される。またさらに汚染水は清浄な海水より pH が低く、時にはイオウイオンの検出されることが特徴である。

これらの項目について汚染水腐食の生じている各地火力発電所の水質をみると、Table 15 のようであり、清浄な海水とはかなり顕著な差がみられる。しかし繰返し述べたようにこれらの値は気象条件その他による影響が大であり、季節的な問題もあるので、適正な判断を下すには春から夏にかけて少くとも2回の調査が必要と考えられる。

またこの立地に際しての調査は、予定された取水口の位置のみでなく、その近辺の水質調査を実施すると大いに参考となり、これと関連して汚染源に関する知識、大略の地形、水流または潮流を把握することが重要である。時にはこれらの調査が取水口の最適位置を定めるのに役立ち、また近い将来冷却水の汚染度が高くなるかどうかの判定資料ともなる。

Table 15 The base of poluted sea water.

	Normal sea water	Polluted sea water
pH.	7.6~8.4	6.5~7.5
Dissolved oxygen, ppm	6~10	4>
Oxygen demand, 〃	2~3	5<
Ammonium ion, 〃	Tr	2<
Chlorine ion, 〃	18,000~22,000	—
Sulfide, 〃	None	Sometimes detectable

これらの調査から将来の汚染について予想することは、かなり困難であるが、予定された取水口の汚染度があまり高くないときも、近くに溶存酸素が殆んどなく、酸素消費量が 10ppm 以上あるかまたはイオウイオンの検出される水域があった場合は問題であって、潮流または水流の如何によっては汚染源が2～3 Km離れている場合も注意が必要である。一方 Table 15 に示す汚染規準は必然的に汚染水腐食を生じる環境ではなく、腐食の原因、機構などが明らかになった場合は、例えば浚渫工事などにより冷却水が汚濁された場合にのみ適用され、一般的にはさらに規準を緩めてよくなる可能性もある。

8. 結　　び

汚染冷却水による熱交換器管の腐食問題を解決するため、名古屋港近辺に引続き東京港近辺河海水の水質調査結果を述べた。本調査によると東京港近辺は、汚染度においてもまた汚染規模においても名古屋港近辺を凌ぐ激しいものであった。

これらの都市下水による汚染は春から夏にかけて、水温の上昇とともに有機物質の腐敗分解によって激しいものとなる。これは名古屋港近辺と同様である。また新東京火力発電所および品川火力発電所冷却水取水口の水質を調べ、1日のうちでも干潮時に著しく汚染度の高い水が混入していることを明らかにした。

都市下水汚染を受けた河海水から、硫酸塩還元バクテリ

ヤが検出され、また河海底の汚泥中には河海水と比較して著しく多数のバクテリヤが検出された。これに対し汚染水腐食を受けた復水器管内面スケールからもこの種のバクテリヤが検出されるが、菌数としては著しく低い。

復水器冷却水の汚染問題は、完全な対策が樹立されていない現在、火力発電所の立地条件の1つとしても考慮されるべきであり、この観点からこれまで汚染水腐食の生じている各地火力発電所冷却水の水質を参考にして、どのような調査が好ましいかを述べた。即ち都市下水などの有機物質による汚染は、溶存酸素の低下、酸素消費量およびアンモニウムイオンの増加をきたし、また pH の低下、時にはイオウイオンの検出を伴うものであって、これらの値につき腐食問題からみた判定規準を示した。

これら都市近辺の河海水は、現状では今後とも年々とその汚染度を増し、腐食問題を生じる範囲も増加するものと思われるが、汚染度の高い水域においては夏季あるいは渇水時に激しい汚臭を発散し、環境衛生的にも問題になるものと思われる。

最後に本研究の一部は東京電力品川火力発電所の委託研究費によるもので、現地調査においていろいろと御協力戴いた関係者に厚く感謝の意を表したい。

文　献

19) 佐藤史郎：本誌, 3(1962), 37.
20) 田中礼次：工業用水, 43号(1962), 19.

P
03
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

螢光X線による定量分析の研究（第1報）

沢田敏男　一柳昭成

住友軽金属工業株式会社研究部

論　文

螢光X線による定量分析の研究 (第1報)

沢田敏男* 一柳昭成*

On the Investigation of Quantitative Analytical Method with X-Ray Fluorescence (Rep. 1)

by Toshio Sawada and Akinari Ichiryu

In recent years, X-ray fluorescence analysis has attracted considerable interest because it seems to offer a high-sppeed technique which may replace some of the time-consuming wet chemical procedures currently used. With the Rigakudenki X-ray fluorescence spectrometer (X-ray tube : Machlett OEG-50), some basic problems in the X-ray spectrometry and applications to the determinations of arsenic and iron in the copper-arsenic alloy, and iron and manganese in the copper-nickel alloy were treated in this report.

First basic problem is what position of the sample surface is analyzed. The intensity of primary X-ray is found to be approximately uniform over the cross section of the X-ray beam. Therefore, the intensities of the positions on the sample surface at the same distance from the X-ray tube are the same as shown in photo. 1. But the nonuniformity of analytical-line intensity on the sample surface is demonstrated in the experiment with the small copper plate, the CuKα intensity of which is measured. If the size of copper plate is smaller, the analytical-line intensities may markedly vary at different points of sample surface. This phenomenon indicates that the atoms contributing to the analytical-line intensity locate at the different depths below the surface depending on the positions. From the above consideration, the importance of sample position should be concerned in the X-ray fluorescence analysis.

Second basic problem is what correlation exists between the intensity of X-ray fluorescence and the value of voltage or ampere used to generate primary X-ray. The solution of this problem is complicated, although there is a known relation between the intensity, Ic, of the primary characteristic X-ray and accelerating voltage, V ; $Ic=k(V-V_{EX})^n$, where V_{EX} is the critical excitation potential for the observed characteristic radiation, and k and n are empirical constants. According to the results of investigation with pure metal samples of titanium, copper, nickel and zirconium, there are similar relations as above, even if the mechanisms of exciting primary and fluorescent X-rays are different. The obtained equation is $I=bi(V-V_{EX})^m$ where V and i are applied voltage and ampere respectively, and b and m are empirical constants. The deviation from this equation is observed at the high intensity level, but the origin of this deviation should not only be due to coincidence losses of detector, scintillation counter, because the different behaviors may be found at CuKα intensity in copper-nickel alloy samples. (see Fig. 3-3)

A nondestructive analysis with the measurement of X-ray fluorescence intensity by fixed time method has been successfully applied to copper-arsenic mother alloy (content of arsenic : 10—15%). For arsenic, the overall calibration curve with AsKα becomes concave in consequence of absorption effect of copper element. This calibration curve, however, seems to be linear below 15%As and so the simple and rapid determination is possible through the estimation in the relative equation without any particular trouble. The standard deviation. σ_d, of the difference from the value obtained by chemical determination was $\pm$ 0.17%.

* 研究部

The determinations of small compositions; iron (<0.4%) in the copper arsenic alloy, and iron (0.5—1.4%) and manganese (0.2—1.4%) in the copper-nickel alloy; were made by the intensity ratio method without substracting background intensity. Each calibration curve is linear, and its gradient varies with the applied voltage and ampere. This variation is originated from the different effects of the voltage and ampere to the intensities of the fluorescent X-ray and background. The accuracies of these determinations were as follows; σ_d=0.008% for iron in the copper-arsenic alloy, and σ_d=0.027% for iron and σ_d=0.024 for manganese in the copper-nikel alloy.

1. 緒　　言

近年器機分析装置の発達はめざましく、分光光度計はもとより、直示天秤から直読式分光分析装置にいたるまで種々の装置が分析操作を迅速にし、かつ単純化して個人誤差を少くしている。ここにとりあげる螢光X線分析も原理は前世紀に発見されていたものであるが、工業分析として使用に耐える装置が完成したのはつい最近のことである。分析の迅速化を要求されている今日、種々の器機分析装置を駆使して、その任に答えなければならない。この目的のために螢光X線分析の研究を行い、その特質を摑み、現場分析に用いようとするものである。

螢光X線分析の特徴は定性、定量分析が非破壊的に種々の試料形態（金属状、粉末状、液状等）で可能であり、操作が簡単で、短時間に分析ができることである。この非破壊分析が可能であることは検量線、または螢光X線強度の補正用として使用する標準試料に消耗がなく、半永久的に用いることができ、現場分析として大きな利点である。

螢光X線分析の原理は、1次X線を試料に照射し、試料中の元素がそのエネルギーを吸収してその一部のエネルギーを螢光X線として放出する。この螢光X線の波長は元素によって規定されるものであるから、これを分光結晶によって分光し、検出器を移動させることによって定性分析ができる。また、その波長の強度によって含有率を求めることができるわけである。

螢光X線は、各々の元素のK、L……電子に起因するもので、その螢光X線強度は Kα、Kβ、Lα……の順に弱くなっている。原子番号の小さい程、それらの波長は長くなり、原子番号22の Ti 以下になると空気中の窒素や酸素による吸収が大きくなり、真空またはヘリウムや水素の低原子番号元素のガス中で測定しなければならない。TiKα について検出器の前に Dryer で熱風（約70°C）を吹きつけたところ強度は約2%高くなった。これは熱のために空気密度が疎になり、吸収効果が小さくなったことを示すものである。

一方、螢光X線を発生するためには原子番号が大になる程高い電圧をかける必要があり、K系列の励起には50KV で Eu (63) までである。従って原子番号の大きい元素の分析には、出力の高い装置を用いるか、L系列による螢光X線を使用しなければならない。

用いた装置は理学電機製の高圧発生装置D—3F型（60KV—60mA）に螢光X線用附属装置を組み合わせたもので、X線管球は Machlett OEG—50 タングステン対陰極、分光結晶はフッ化リチウム (2d=4.028Å)、X線の検出器はNaI (Tl) —シンチレーション・カウンターを使用した。この装置の概略図を Fig. 1 に示す。

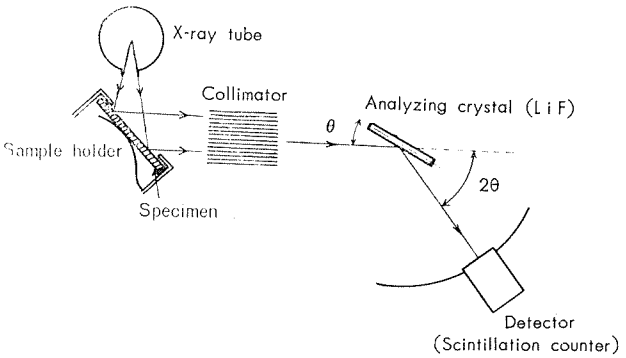


Fig. 1 Plane views of spectrometer. (Schematic)

2. 照 射 面 積

螢光X線分析は分光分析に比べて分析される面積が広く従って偏析についてあまり考慮する必要がないと考えられている。実際に分析される面積はどれ位かということについて調査した。

2·1 1次X線の照射強度分布

1次X線が試料にどのような強さで照射しているかについては、試料ホルダーにフィルムを装着し、X線を照射してその感光度をみるか、フィルムの代りにガラス板を入れて照射し、その黒化度を見て検討することができる。前者の方法で行った結果が Photo. 1 である。

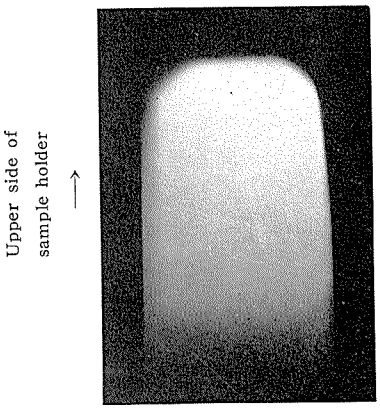
1次X線の走行方向に対し、試料面は45°の角度であるので、試料ホルダーの上部より下部の方が1次X線の照射強度は弱い。上部の方でX線管の開口窓によって遮えぎられる部分が存在する。横の強度関係は同程度とみなされる。

2·2 2次X線の検出され得る位置

2次X線強度の分布を調べるために、Collimator を出てくるX線をフィルムを用いて検討した。この結果は一応 Collimator の中心部の強度が高いようにも見受けられた

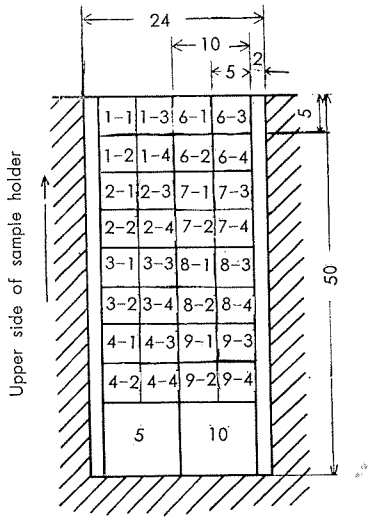
が、スリットの間隔や、スリット間の平行状態にも左右されることであり、断言できる結果は得られなかった。

アルミ板の上に純銅の板（10×10×0.75mm と 5×5×0.75mmの2枚使用）をセロテープで固定し、CuKα の強度を測定して分析される位置の関係を調べた。アルミ板による1次X線の反射が大きく、フッ化リチウムの分光結晶を用いると CuKα の 2θ：45.02° に対し、WLα_1 は 42.99°、WLα_2 は 43.33° とかなり近い位置にタングステンの特性X線があらわれるので、チャート記録方式で測定して CuKα の強度を求めた。試料ホルダーの開口面積は 24×50mmで、銅板を置いた位置番号を Fig. 2 に、測定結果を Table 1 に示した。なお、10mm の板では 20KV—5mA、5mm 板では 20KV—15mA で測定し、いずれも Ratemeter 128 に換算して示した。5mm 板は強度の強い No.1～4、6～9 についてのみ測定した。



X-ray film placed at the sample holder, opening of which is 24×50mm.

Photo. 1 Distribution of radiation intensity with the primary X-ray beam on the sample surface.



Sample holder

The size of opening of the sample holder is 24×50mm

Fig. 2 The position number on the sample surface for the investigation of analytical-line intensity.

Table 1 The distribution of analytical-line intensity* with a small copper plate.

Table 1-1 With 10×10mm copper plate.

No. 1	28.7	No. 6	118.1
2	27.6	7	124.1
3	21.4	8	78.3
4	7.3	9	28.4
5	0.2	10	0

Applied voltage : 20 KV
Amperage　5mA

Table 1-2 With smaller copper plate: 5×5mm

No. 1-1	0.2	No. 1-3	29.1	No. 6-1	76.6	No. 6-3	28.1
1-2	0.4	1-4	46.6	6-2	77.9	6-4	88.0
2-1	0.4	2-3	51.6	7-1	134.7	7-3	69.3
2-2	0.3	2-4	46.1	7-2	105.9	7-4	78.0
3-1	0.4	3-3	35.9	8-1	87.9	8-3	61.7
3-2	0.2	3-4	28.2	8-2	71.7	8-4	46.2
4-1	0.3	4-3	21.9	9-1	53.6	9-3	30.9
4-2	0.2	4-4	3.9	9-2	23.2	9-4	6.8

Applied voltage : 20 KV
Amperage : 15 mA

*The intensities of CuKα radiation are taken as the peak height in the recording method. In the above tables, intensities 100 is equal to 6400 cps.

この測定結果で注意しなければならないことは、アルミ板の銅板を固定したために、実際分析する試料面より 0.75 mm上部の位置での検討であることと、ゴニオメーターのセット等により、強度の分布状態は変化することである。しかし、この測定状態においては右上部の No.7—1の位置を中心にして分析されることを示し、強度分布の中心と中心点をはずれた位置とではかなり強度に差が生じることがわかる。銅板を小さくすればする程、強度差が大きくなることは前記の結果から明らかである。X線の侵透する深さは 0.004 インチ以下とされているが[1]、強度分布の中心点では試料内部の原子まで螢光X線の強度に関与し、他の位置では極く表面層のみ分析されることを示している。この意味において偏析等に注意する必要がある。なお、この現象に関して H.A. Liebhafsky ら[4]も記述している。

3. 螢光X線強度と電圧、電流の関係

近年、螢光X線分析装置では、1次X線による励起方式をとっている。従って加えた電圧は1次X線発生のためのもので、この電圧、電流と螢光X線強度との関係を検討した。1次X線の場合、その特性X線の強度 Ic と電圧Vとの間には

$$Ic=k\ (V-V_{EX})^n \qquad (1)$$

が成立する[2)3)]。但し V_{EX} はその特性X線を発生させるに必要な最低電圧、即ち吸収端に相当する電圧を示し、k、n

は定数である。2次X線の場合は、この1次の特性X線のほかに、連続X線も励起に関与するので、2次X線の強度は1次X線の波長の関数になり複雑な問題となる。しかし、2次X線の場合でも(1)式と類似の式が成り立つとされており[8)9)]、チタン、ニッケル、銅、ジルコニウムの金属を使用して、これらの関係を調べた。

3·1 測定条件

試料ホルダーにアルミ材のマスクをつけ、照射面積を20×14mmに限定した。この照射面積は試料が純金属で、しかもKαの強度を測定したため、電流値を高くすることができなかった。しかし、電圧調節の精度はあまり期待できないので、更に照射面積を狭くすることはしなかった。同様な意味で、計測方式は簡便な定時法（60秒）で行った。分光結晶はフッ化リチウム、検出器はシンチレーション・カウターを使用し、Base Line電圧は雑音の切れる5Vとした。バックグランドは検出器を動かすことなく、他の金属を用いて測定した。

3·2 測定結果

(1) 式と関連づけるために螢光X線強度の対数 log I と log（$V-V_{EX}$）の関係で結果をまとめると Fig. 3 になる。特に CuKα については、検出器の前にアルミ板をおいて螢光X線の強度を弱くした場合、更に銅—ニッケル合

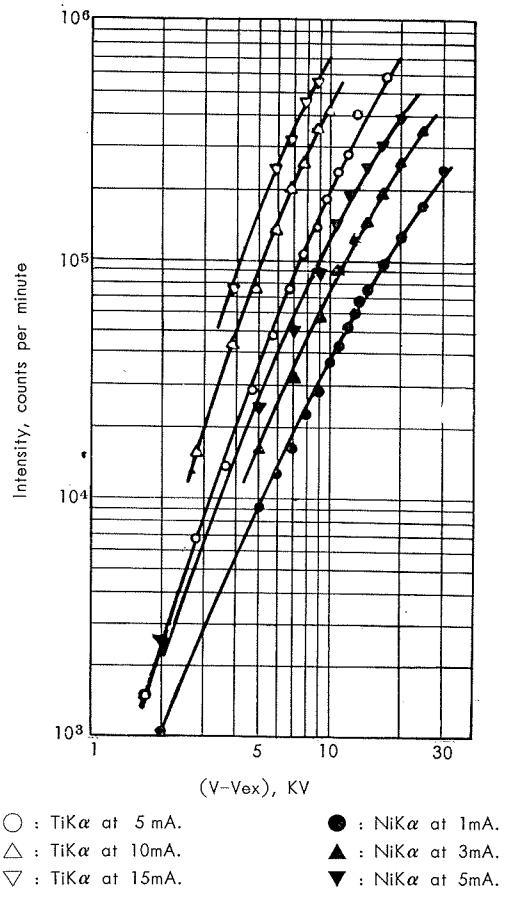


Fig. 3-1 Analytical-line intensities and applied voltages for TiKα and NiKα.

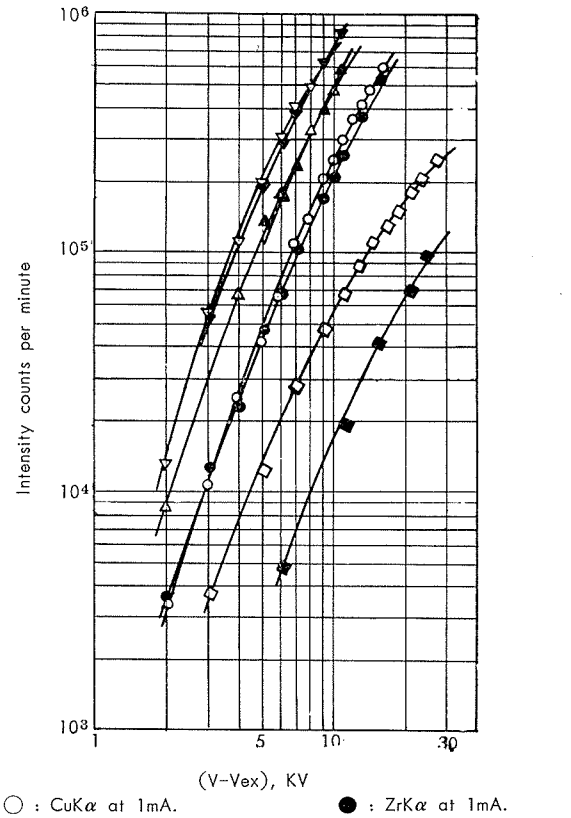


Fig. 3-2 Analytical-line intensities and applied voltages for CuKα and ZrKα.

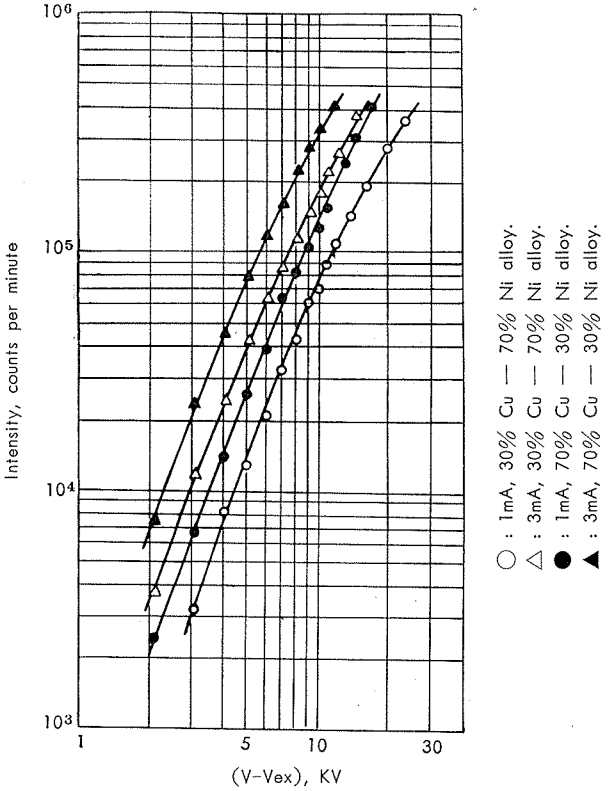


Fig. 3-3 Analytical-line intensities and applied voltages for CuKα in the copper-nickel alloys.

金の試料でCuKαについて測定した結果をも示した。

Fig. 3 から次のような成果が得られる。

i. V—V_{EX}が約10KVまでは、ほぼ $I=a(V-V_{EX})^m$ の関係式が成立する。

ii. mの値について比較すると

NiKα(3.0) >CuKα(2.5)、ZrKα(2.5)>TiKα(2.0)

の順になる。これはB.R. Banerjee[8]の結果より大きな値である。

iii. 電流を変化しても曲線はほぼ平行であるから、電流iはaにのみ関係する。

iv. TiKαについて5、10、15mAの時のaの値を求めると340、640、950cpmとなり、ほぼa=biの関係にある。但しbは比例定数。

v. 同じ電流値であれば、aの値は

ZrKα、CuKα>NiKα>TiKα

の順になる。ivの関係式がすべこの場合に正しいとすればbの比較になる。

vi. 検出器の前をアルミでマスクした場合、aは小さくなるが、mはあまり変化が認められない。

vii. log I～log (V—V_{EX}) のグラフで直線からはずれる点を正確に求めることは困難であるが、この曲線になる現象を検出器の数え落しのみに帰すことはできない。元素や電流によって折点は変化する。

viii. CuKαのmについて、純銅でも銅—ニッケル合金でも変化はない。

ix. 銅—ニッケル合金試料でのCuKαについて、直線性からはずれる点は銅の含有率によって異っている。

なお、Base Lineの電圧をかえることによってmの値が多少変化する。Base Line電圧をあげれば螢光X線までもいく分カットされ、aの値は小さくなるが、mの値は大きくなる傾向にあった。

3·3 考　察

連続X線について、厚い対陰極を用いた場合の1～2.8Åの波長λと強度1_λの関係はKulenkampffの式により

$$1_\lambda=\frac{AZ}{\lambda^2}\left[\frac{1}{\lambda_0}-\frac{1}{\lambda}\right]+\frac{BZ^2}{\lambda^2} \qquad (2)$$

であらわされ、第1項のみを用いて強度が最大になる波長λ_{max}は

$$\lambda_{max}=3\lambda_0/2 \qquad (3)$$

の関係で近似される[4]。但し、λ_0は電圧V（KV）で発生した連続X線の最短波長を示し、Duane—Huntの式により $hc/\lambda_0=Ve$ であり、$\lambda_0=12.393/V$ の関係にある。

$I=a(V-V_{EX})^m$ の成立する範囲と連続X線の λ_{max} との関係を考えてみる。K系列の吸収端に相当する波長λ_{EX}が丁度λ_{max}になる電圧Vc（単位KV）を求めると、TiKα 7.45 NiKα 12.50、CuKα 13.47、ZrKα 27.00となり、(Vc—V_{EX})はそれぞれ2.48、4.16、4.49、9.00となる。この数値は関係式の成立する約10KVの範囲と何ら関係がないことは興味がある。なお、12KV以上の電圧ではλ_0が1Å以下となり(2)式の適用範囲を越え、(3)式の近似が成立するかどうかは疑問である。しかし、上述の結論には異論のないところであろう。

次に(2)式において(3)式の近似式を導いたと同様、第2項を無視してλ_{EX}からλ_0までの全強度を求めてみる

$$I_{Total}=\int_{\lambda_{EX}}^{\lambda_0}\frac{AZ}{\lambda^2}\left[\frac{1}{\lambda_0}-\frac{1}{\lambda}\right]d\lambda$$
$$=D(V-V_{EX})^2 \qquad (4)$$

但し、Dは定数。(4)式は1次の連続X線で、励起に関与する全強度と電圧の関係を示したもので、求めた螢光X線強度と電圧の関係式に類似している。しかし、入射X線強度$I_0(\lambda)$と螢光X線強度Iとの関係は、この場合次式で与えられる[1]。

$$I=\int_{\lambda_{EX}}^{\lambda_0}\frac{\gamma\alpha I_0(\lambda)}{\mu e(\lambda)+\beta}\cdot d\lambda \qquad (5)$$

α、β、γは定数。μe(λ)は入射X線に対する質量吸収係数で波長の関数である。(5)式において対陰極からでる特性X線、即ちWL系列のみによる励起を考えれば、$I_0(\lambda)$に(1)式を適用することができ、$I=a(V-V_{EX})^m$ の関係が求められる。一方連続X線による励起は$I_0(\lambda)$に(2)式を代入して求めることができるが、この結果は複雑な関係式となり、種々の定数が不明であるから近似式を得ることはできない。

以上のように、螢光X線の強度と1次X線発生のための電圧との関係は複雑で、連続X線と対陰極の特性X線との両者による励起を考慮しなければならず、また合金試料の場合では$I=a(V-V_{EX})^m$の関係式からはずれる点が成分によって異なるので、試料中の元素による吸収、高揚効果をも考える必要がある。更に、検出器に至るまでの散乱、吸収等にも関係してくるであろう。このような複雑な現象でありながら、ある電圧までは$I=a(V-V_{EX})^m$の関係式が成り立ち、この式は1次の特性X線の強度と類似した形をしているわけである。

電流と強度の関係は、電流を変えても1次X線の波長変動はないので、(5)式において入射X線の各波長についての強度が電流値に比例していると考えれば容易に説明できる。

4. ヒ素銅合金中のヒ素および鉄の定量

中間合金であるヒ素銅（As：10～15%）についてヒ素の定量分析が要求されるが、銅と不純分である鉄を分析し、ヒ素を残として求める簡便な方法を採用している。しかし、ヒ素と銅の電解析出電位が接近しているため、定電位電解装置を使用しない限り、銅の定量には分離操作が必要である。従って、多量の試料を分析するには操作が繁雑で、しかも長時間を要することになる。中間合金の分析には、特に螢光X線分析が適していると考えられるので検討した。

銅、ヒ素および鉄についてK系列の螢光X線の波長と吸収端の関係を Fig. 4 に示す。

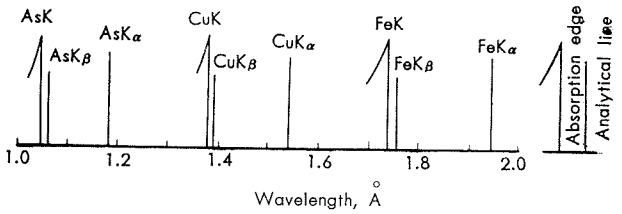


Fig. 4 Absorption edges and analytical lines of the elements in the copper - arsenic alloy.

ヒ素と銅の二元合金について螢光X線強度と含有率の関係を考えてみると、Fig. 4 により、AsKα は銅による吸収効果（absorption effect）がヒ素自身による自己吸収効果よりもはるかに大きく、従ってヒ素の全範囲にわたる検量線は凹なる曲線となるであろう。一方 CuKα については、鉄によく吸収されるが、ヒ素の吸収効果、および銅の自己吸収効果は小さい。（CuKα に対する質量吸収係数は、鉄324、銅52.7、ヒ素76.5である。）また、銅は AsKα による高揚効果（enhancement effect）を受けるので、銅の検量線は凸なる曲線になるであろう。この間の関係を亜ヒ酸と酸化銅の粉末を用いて検討したのが Fig. 5 である。金属試料とは強度が異なるが、大略の傾向は上述の如く曲線となることがわかる。

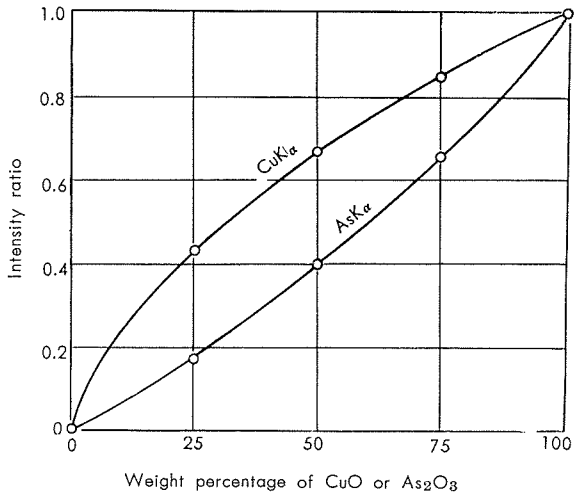


Fig. 5 Calibration curves for CuO and As_2O_3, using CuKα and AsKα respectively.

不純物の鉄については、含有率が0.4%以下で低いから共存元素の影響（この場合は吸収効果）は無視できるであろう。

As：15.48%、Fe：0.41%の金属試料について、25KV—10mA、Gain 32、Base Line 3V、Ratemeter 128、時定数 2, Gonio. 2°/min、チャート0.5cm/min. の送り速度で $2\theta=130°\sim20°$ まで測定したのが Fig. 6 である。

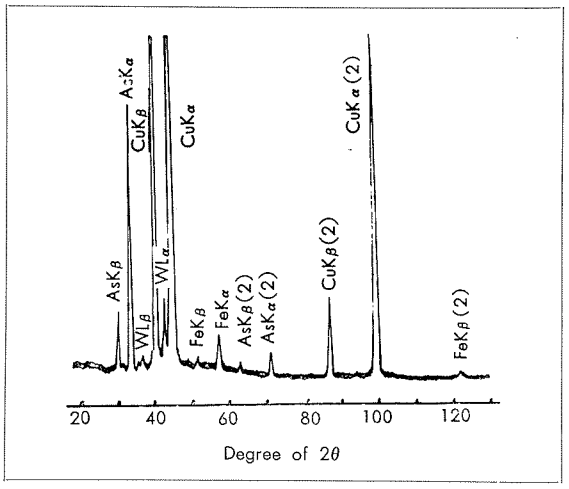


Fig. 6 Fluorescent X-ray spectra with copper-arsenic alloy.

なお装置は前章と同じである。銅、ヒ素および鉄の各螢光X線が認められる。

4·1　ヒ素銅合金中のヒ素の定量

4·1·1　試料および測定条件

試料は鋳造試料を用い、照射面をアルミ材で20×14mmに限定して測定した。試料表面は主として shaper 仕上げしたものを使ったが、4·3 に述べるように表面状態は左程問題にはならなかった。

電圧、電流と強度の関係については既でに第3章で述べたが、ヒ素銅試料の AsKα について特に電流と強度の関係を調べた。この結果は Fig. 7 に示すように、一定電圧に於ける電流と強度には比例関係のあることを確めた。但し、この関係は電圧、強度によってある電流値以下においてのみ成立すするものである。

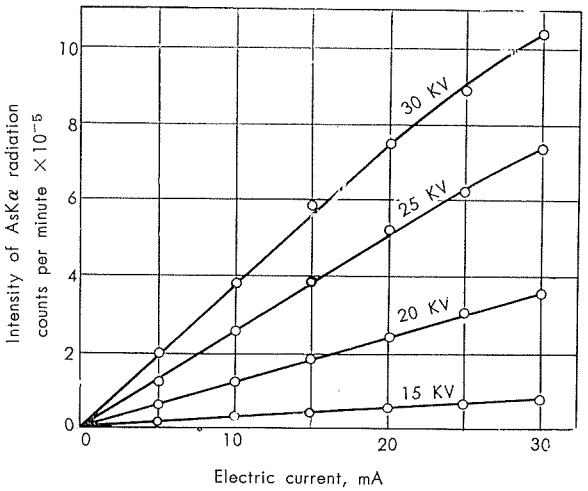


Fig. 7 Amperage effect on the intensity of AsKα radiation.

AsKα（$2\theta=33.98°$）の検出を妨害する元素に鉛（$PbL\alpha_1$：33.92°、$PbL\alpha_2$：34.25°）があるが、試料中の鉛は微量であって無視することができる。チャート記録法によって

2θ で 36° から 32° まで走査して測定したが、他に妨害する螢光X線はなく容易に AsKα の強度を求めることができた。そしてこの方法による検量線はヒ素15%以下で直線となることがわかった。

4·1·2　定量方法

強度の測定方式には、チャート記録方式、定時 (Fixed Time) 方式、定数 (Fixed Count) 方式の三通りあるが、日常分析には迅速で簡便な定時方式が適していると思われる。定時方式で測定して作成した検量線が Fig. 8 である。前述のように AsKα に妨害する螢光X線がないので、バックグランドは検出器を移動することなく、純銅板を使って求めることができる。

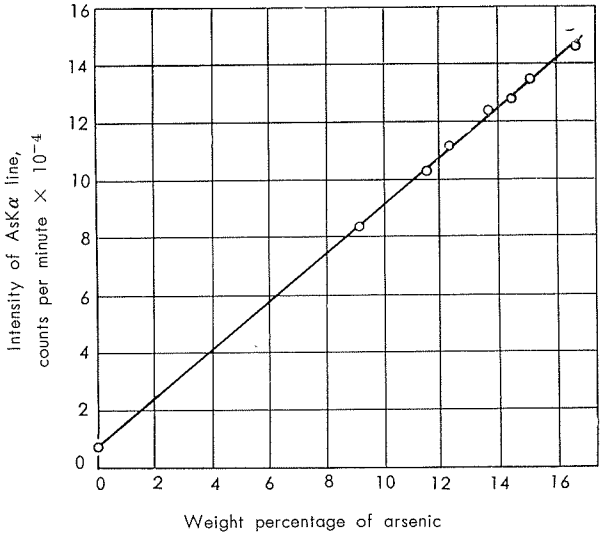


Fig. 8　Calibration curve for arsenic in the copper-arsenic alloy.

AsKα の強度 $I_{AsK\alpha}$ とヒ素の含有率 x との間に前述したように比例関係にあるから

$$I_{AsK\alpha}=kx \qquad (4-1)$$

定時方式で求める強度 I_p は Fig. 9 に示す関係で

$$I_p=I_{AsK\alpha}+I_B \qquad (4-2)$$

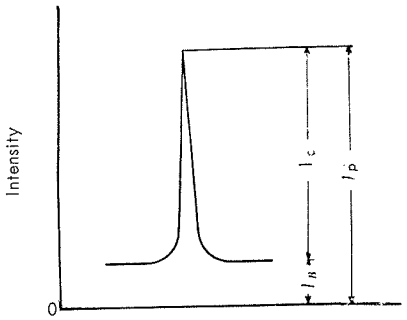
但し、I_B はバックグランドの強度を示す。標準試料 s と分析試料 n との強度比をとれば

$$\frac{I_{p,n}}{I_{p,s}}=\frac{I_{AsK\alpha,\,n}+I_B}{I_{AsK\alpha,\,s}+I_B} \qquad (4-3)$$

従って (4−1) の関係から次式によって含有率が求まる。

$$x_n=\frac{I_{p,n}-I_B}{I_{p,s}-I_B}\cdot x_s \qquad (4-4)$$

含有量は検量線を作図して求めることができるが、ここでは (4−4) 式で算出することにした。(4−4)式を cpm 単位で計算するのでは迅速性に欠け、また計算間違いのおそれもある。記録装置には2進法で8段のデカトロンがあり、それに接続した10進法の EIT が3本とりつけてある。従って 256 カウント毎に EIT にパルス1コを送るようにセットすれば、装置の不感時間からみて効率のよい計測数16



Ic : Characteristic intensity.
Ib : Background intensity.
Ip : Measured intensity.

Fig. 9　Characteristic and background intensities. (Schematic)

×10⁴cpm では EIT で1分間に約640コ数える。標準試料の計測数を 16×10⁴cpm で、バックグランドを 10⁴cpm と仮定して(4−4)式から求める精度は10〜15%ヒ素の試料で ±0.5% 以内になる。更にデカトロンの数値を 127.5 以下の時は切り捨て、以上の時は切り上げれば ±0.3% 以内におさまる。

以上が計算を簡略にした場合の精度で、X 線のゆらぎからくる精度は含有率によって異なるが、上述の場合で±0.3% 以内になる。従って簡略な計算方式で充分であることがわかる。

4·1·3　定量結果

チャート記録−検量線使用および定時方式 (60秒) −簡略計算の2方法で定量し比較した。これを Table 2 に示す。なお電圧、電流は25KV−10mAで行った。

記録式では化学分析値に対し正に偏った値を示し、検量線作成の誤差が問題となる。計算式ではその心配がなく、化学分析値との差は正負がある。化学分析値を真の値として差の標準編差を求めると±0.17% と良好な結果が得られた。

Table 2　Arsenic determination with AsKα radiation in the copper-arsenic alloy.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis with recording method	Difference*	X-ray analysis with fixed time method	Difference*
A	10.35%	10.39%	+0.04%	10.25%	−0.10%
B	13.56	13.69	+0.13	13.53	−0.03
C	15.01	15.37	+0.36	15.20	+0.19
D	11.36	11.42	+0.06	11.30	−0.01
E	14.56	14.84	+0.28	14.75	+0.19
F	12.04	12.25	+0.21	12.24	+0.20
G	12.73	13.04	+0.31	12.61	−0.12
H	12.86	13.14	+0.28	13.12	+0.26
I	16.04	16.36	+0.32	16.18	+0.14
J	12.37			12.39	+0.02
K	15.17			15.00	−0.17
L	12.28			12.01	−0.27
M	12.26			12.21	−0.05

* Difference refers to the result of chemical analysis.

4·2　ヒ素銅合金中の鉄の定量

4·2·1　定量条件

FeKα（分光結晶 LiF で $2\theta=57.49°$）は妨害する螢光X線がないので、ヒ素の場合と同様バックグランドは純銅板を使って求めることができる。鉄は照射面を限定するアルミ材中にも含まれており、この方法は検出器を移動して求めるよりも、より正確なバックグランドが得られる。

定量方法は鉄の含有量が少いため、バックグランドを差引くことなく、標準試料の螢光X線強度との比をとり、検量線より含有量を求めることにした。検量線を Fig. 10 に示す。

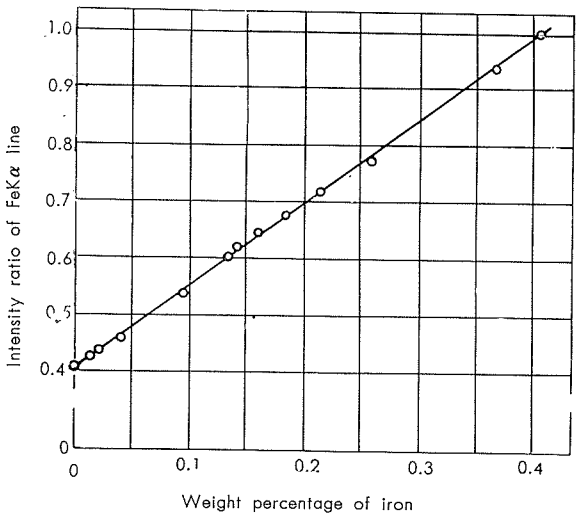


Fig. 10　Calibration curve for iron in the copper-arsenic alloy.

検量線からわかるように、 0.4% までは直線となるが、含有量が少いため検量線の勾配は小さい。従って精度をあげるためには（バックグランドの強度）/（標準試料の螢光X線強度）が最小になる条件を選ぶ必要がある。この強度比が電圧、電流によって変化する様子を Fig. 11 に示した。

電圧が低い場合、この強度比は電圧、電流によって大きく変動し、また大きな値となる。電圧が25KV以上になると電圧、電流による変動は少くなる。以上により検量線の勾配は電圧、電流によって変化することがわかる。この現象は Fe Kα とバックグランドにおよぼす電圧、電流の影響に差があるためと考えられる。

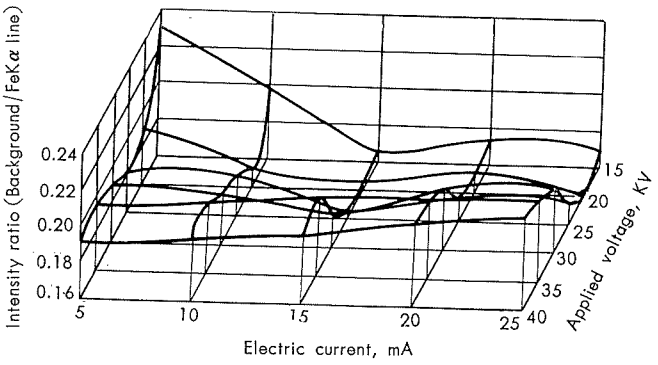


Fig. 11　Effect of applied voltage and amperage on the intensity ratio; background per FeKα line intensity.

測定条件として、35KV—15mA、Gain 32, Base Line 10Vを選び、ヒ素と同様定時法で EIT の数値のみ求めた。標準試料を分析試料6コおきに入れて強度の補正を行った。

4·2·2　定量結果

定量結果の一例を Table 3 に示す。26コの試料について化学分析値との差が正を示す平均が +0.005%、負の平均が −0.007%、差の標準偏差は ±0.008%であった。

Table 3　Iron determination with FeKα radiation in the copper-arsenic alloy.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis	Difference
A	0.026%	0.025%	−0.001%
B	0.026	0.025	−0.001
C	0.036	0.027	−0.009
D	0.040	0.041	+0.001
E	0.064	0.055	−0.009
F	0.104	0.097	−0.007
G	0.159	0.164	+0.005
H	0.039	0.030	−0.009
I	0.263	0.260	−0.003
J	0.212	0.215	+0.003
K	0.183	0.185	+0.002
L	0.015	0.017	+0.002

4·3　試料表面状態について

試料表面状態の螢光X線強度に及ぼす影響については、多くの文献があり、旋盤仕上でもサンドペーパー仕上げでも強度にはたいした影響はなく、再現性に少々影響することを既でに報告した。[6] 定量値としてどのような影響にあるかについて、ヒ素銅中のヒ素と鉄で検討した。シェーパー仕上げで定量した値を基準にして比較すると Table 4 である。これらの結果はいずれも定量誤差範囲にあり、仕上げ方法による誤差のないことを確認できた。

Table 4　Effect of surface preparation on the result of X-ray analysis.

Preparation method	Sample	As, %	Diffe-* rence	Fe,%	Diffe-* rence
Finished by shaper	S	9.90	—	0.027	—
	T	16.78	—	0.030	—
Polished by coarse sandpaper (AA120)	S	9.92	+0.02		
	T	16.69	−0.09		
Polished by fine sandpaper (AA240)	S	10.02	+0.12		
	T	16.74	−0.04		
Polished by extrimely fine sandpaper (AA400)	S	9.98	+0.08	0.030	+0.003
	T	16.72	−0.06	0.031	+0.001
Finished by lathe	S	9.94	+0.04	0.027	0
	T	16.67	−0.11	0.032	+0.002

* Difference from the value determined with shaper preparation.

5,　銅—ニッケル合金中の鉄およびマンガンの定量

銅—ニッケル合金についての螢光X線分析は既でに報告

したが[5)6)7)]、主としてチャート記録方式によって測定したものである。本報では定時方式で EIT のみによる強度読みによって簡略に求めた結果を記す。

5·1 測定条件

銅—ニッケル合金中の鉄、マンガンは既報[6)7)]のように銅およびニッケルの含有量に影響されることなく定量でき、キュプロニッケル、モネル合金のいずれも同一検量線から求めることができる。装置は前章と同じで、含有率の求め方は、ヒ素銅合金中の定量と同様、バックグランドを差引くことなく、標準試料に対する強度比を求め検量線より続みとった。試料表面は旋盤仕上げで、20×14mmに照射面を限定した。

鉄の測定条件は25KV—15mA、Gain 64、Base Line 15VでFeKα ($2\theta=57.49°$) を測定し検量線を Fig. 12 に示す。マンガンは25KV—25mA、Gain 64、Base Line 8V でMnKα($2\theta=62.95°$) を用い、検量線は Fig. 13 になる。Base Lineは(バックグランド)/(標準試料の螢光X線強度) が最小になるように選定した値であるが、数ボルトの差はあまり強度比に影響がなく、鉄とマンガンの Base Line の差は問題とするに足らない。

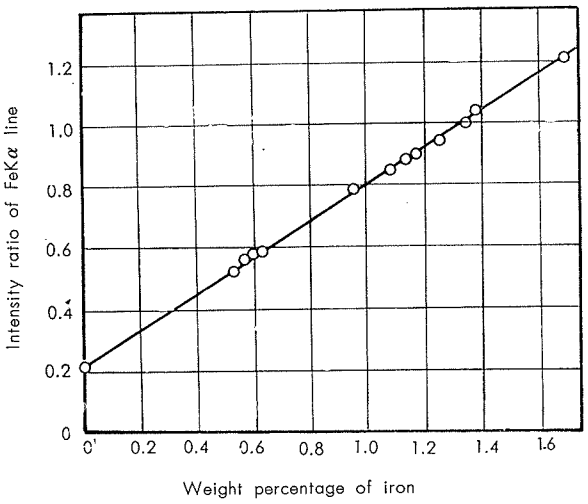


Fig. 12 Calibration curve for iron in the copper-nickel alloy.

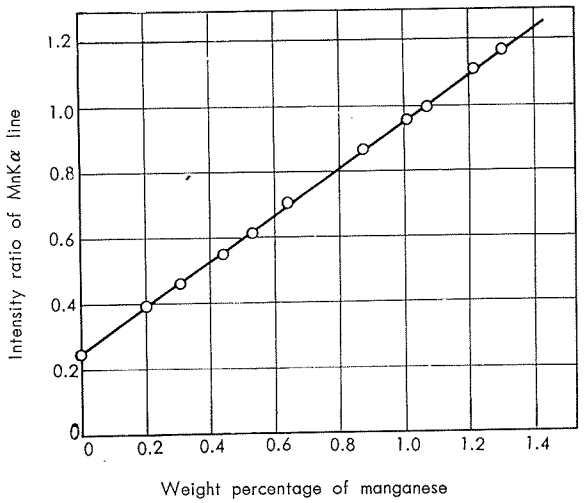


Fig. 13 Calibration curve for manganese in the copper-nickel alloy.

5·2 定量結果

鉄の定量結果の一例を Table 5 に示す。化学分析値との差の正の平均は +0.02%、負の平均は −0.03%、差の標準偏差は ±0.027%であった。

Table 5 Iron determination with FeKα radiation in the copper-nickel alloy.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis	Difference
A	0.94%	0.98%	+0.04%
B	1.16	1.13	−0.03
C	1.15	1.15	0
D	0.57	0.57	0
E	0.55	0.56	+0.01
F	0.53	0.52	−0.01
G	1.25	1.25	0
H	1.40	1.34	−0.06
I	1.31	1.32	+0.01
J	0.56	0.59	+0.03

マンガンについては Table 6 に示す。化学分析値との差の正の平均は +0.01%、負の平均は −0.02%、差の標準偏差は ±0.024%であった。

Table 6 Manganese determination with MnKα radiation in the copper-nickel alloy.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis	Difference
A	0.65%	0.64%	−0.01%
B	0.75	0.74	−0.01
C	1.39	1.33	−0.06
D	0.48	0.47	−0.01
E	0.44	0.45	+0.01
F	0.30	0.29	−0.01
G	0.20	0.21	+0.01
H	0.24	0.22	−0.02
I	0.63	0.64	+0.01
J	0.54	.52	−0.02

以上の結果は Integral 方式による測定であり、精度をあげるためには検量線の勾配を上げる必要がある。このために残された方法は Differential 方式で Pulse Height Analyzer の使用である。しかし FeKα、MnKα に妨害する他の螢光X線がないので、両方式による精度の差はなかった。

既報[6)7)]のチャート記録方式で検量線を回帰直線で求めて定量精度を推定した値と比較すると、本報の方法が、鉄についてはすぐれ、マンガンについて同じ結果を示している。勿論、日常分析においては、迅速でX線強度の径時変化の少い本法を採用するのが好ましい。

6. 総　　括

螢光X線分析について、分析される試料面でも位置によっては螢光X線強度に関与する割合が非常に異なり、その

意味において偏析等には注意する必要がある。螢光X線強度と1次X線発生のための電圧および電流との関係は複雑であるが、ある電圧までは $I=a(V-V_{EX})^m$ の関係式が成立する。また電流はaにのみ関係しa＝biの式が成立する。これらの関係式は電圧、電流のどの範囲において成立するかを規定することはできない。また検出器の数え落しのみから規定することもできなかった。

ヒ素銅合金中のヒ素および鉄、銅—ニッケル合金中の鉄およびマンガンの定量例について示した。いずれも定時法で測定し、EIT の読みを強度とする簡便な方法によった。ヒ素については計算法、鉄、マンガンについては強度比を求め検量線から含有率を読みとった。検量線の勾配には電圧、電流、Base Line 電圧が影響することを認めた。以上の定量例で化学分析値を真の値とみなして精度を求めた。その結果は、ヒ素銅合金でヒ素（含有率10～15%）は±0.17%、鉄（0.4%以下）は±0.008%、また銅—ニッケル合金については、鉄（0.5～1.4%）は±0.027%、マンガン（0.2～1.4%）は±0.024%が得られた。

本研究にあたって御懇切なる御指導を賜わった名古屋大学の武内教授および深沢博士に謝意を表します。

文　　献

1) H.J. Beattie, R.M. Brissey: Anal. Chem., **26** (1954), 980.
2) A. Jönssen: Z. Physik, **36** (1926), 426.
3) S.K. Allison: Phys. Rev., **32** (1928), 1.
4) H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow, P .D. Zemany: *X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry,* p. 100 and 235, *John Wiley and Sons, Inc.* (1960)
5) 深沢　力、武内次夫、一柳昭成：分析化学 **10** (1961), 1070.
6) 同上：分析化学 **10** (1961), 1077.
7) 同上：分析化学 **10** (1961), 1195.
8) B.R. Banerjee: J. of Applied Physics, **30** (1959), 249.
9) L.S. Birks: *X-ray Spectrochmical Analysis,* p. 7, *Interscience Publishers, Inc.* (1959).

P
64
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

アルミニウム板材の深絞り性

吉井康一

住友軽金属工業株式会社研究部

論　文

アルミニウム板材の深絞り性

吉井康一*

The Deep Drawing Capacity of Aluminium Sheet

By Koichi Yoshii

A way for improving productivity of sheet metal press-forming may be to put the right material in the right purpose.

In order to tender some informations for that, the author has attempted to classify variously tempered aluminium sheet based on the results by some fundamental formability tests. Erichsen cup test, K.W.I. bore expanding test and deep drawing cup test, a few sort of punches were used, have been carried out. Compared the annealing tempered sheet with rolling tempered one, following results were obtained.

(1) There is no difference between the bulgeability of them.
(2) As to deep-drawability, the annealing tempered sheet is better.
(3) As to bulging combined deep-drawability, the rolling tempered sheet is better.
(4) As for stretch-flangeability, the rolling tempered sheet is better.

And a few consideration was carried out for the connection between the results of tensile test and deep-drawability of them.

1. まえがき

軽金展材料のうちもっとも一般的な材料といえば、2Sまたは1100として知られている工業的純アルミニウム材であろう。アルミニウムの薄板材は一般家庭用品などの半消耗品の素材としてプレス加工、特に深絞り加工を受けることが多い。従来アルミニウム板材は深絞り用としては軟質材（完全焼なまし材）として用いられることが多かったが、製品の剛性、強度を向上させ、また素材の節減を計るために近年半硬質材を素材として使用することも行われるようになって来た。プレス加工技術の向上と共に今後この傾向がさらに強くなって来ることが考えられる。

半硬質材は工業的に製造する方法により2種に大別することができる。1つは最終工程で前段の圧延加工により加工硬化した材料を適当な条件での焼なましにより調質した材料であり、1つは前段で焼なました軟質材を適当な圧減率の圧延による加工硬化で調質した材料である。前者を焼なまし調質材、後者を圧延調質材と称する。製造履歴の違いから当然材料の諸性質は異なっており、ここで問題にする深絞り性ももちろん例外ではない。

ここでは最終工程で種々に調質したアルミニウム板材の深絞り性について実験室的に調査を行なった結果を報告するとともに、深絞り性の予知に必要な各種の基礎的な試験値と深絞り性との関連性について2、3の考察を行なった結果もあわせて報告する。

* 研究部

2. 実験材料

調質工程以前の製造条件やその化学成分を同一にするため、すべての実験材料は1個のインゴットから作った。したがって熱間圧延は同時に行なわれている。焼なまし調質材としては、板厚5mmの熱間圧延終了材をそのまま板厚1.0mmまで冷間圧延し、それを、それぞれ190°C、220°C、260°Cおよび350°Cの炉内で1時間焼なましした5種の材料を用いた。圧延調質材としては、板厚5mmの熱間圧延終了材をそのまま板厚1.1mm、1.3mm、1.5mm、1.7mmおよび2.0mmまで冷間圧延し、そこで350°C、1時間の焼なましを行なったのち、すべて板厚1.0mmに冷間圧延した5種の材料を用いた。(Fig. 1参照)。以上10種の材料の表面はすべて同程度の鏡面仕上（bright finish）となっている。材料の化学成分の分析値をTable 1に示す。各材料の機械的性質をTable 2に示す。以下各材料をFig 1に付記した記号で表わすことにする。板断面のミクロ組織をPhoto. 1に示した。

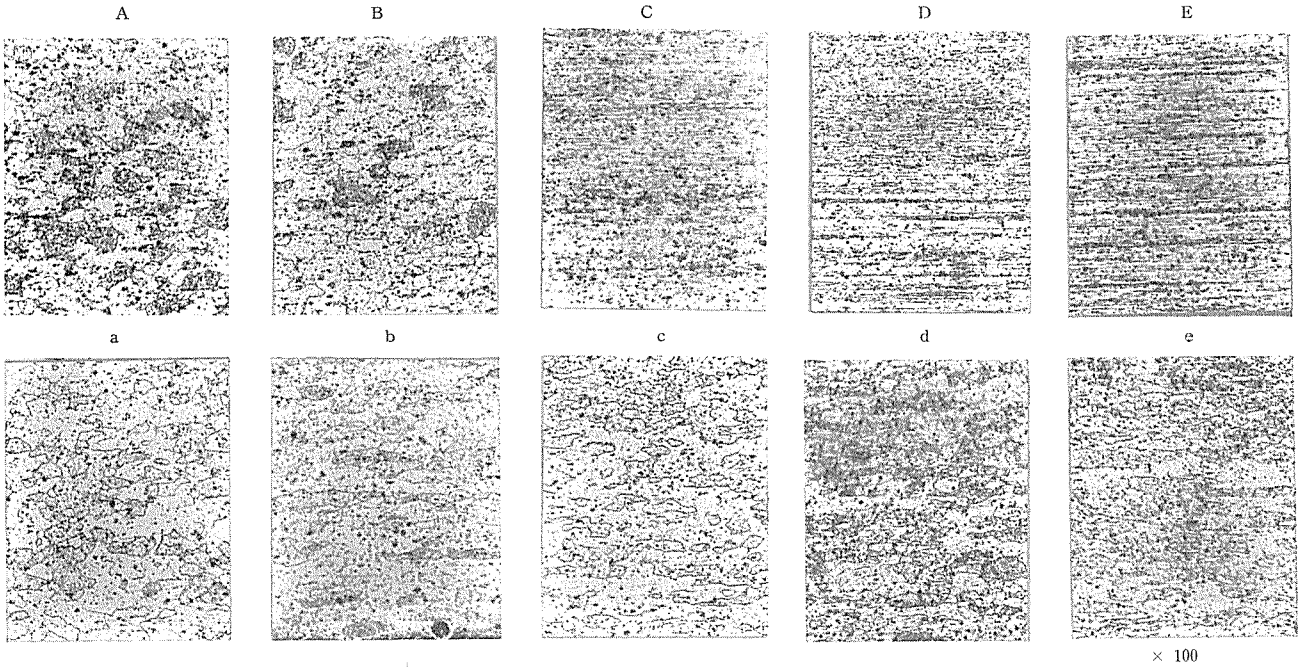
Table 1 Chemical composition of test specimens

	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Al
%	0.016	0.59	0.15	Tr.	0.014	0.012	Tr.	99.21

Table 2 Mechanical properties of specimens

	Tempering processes	Yield Strength, $\sigma 0.2$ kg/mm²	Tensil strength, σB kg/mm²	Elongation δ, %	Vicker's harness Hv (5 kg)	Enchsen value	Symbols
Annealing tempered sheet	350°C×1 hr.	2.5	9.2	46	22.6	11.8	A
	290×1	2.6	9.2	48	20.3	11.8	B
	260×1	9.6	11.0	32	31.6	9.4	C
	220×1	13.2	13.7	10	38.0	9.2	D
	190×1	14.8	16.2	6	46.0	8.5	E
Rolling tempered sheet	1.1t→1.0t	8.6	9.8	34	31.1	9.7	a
	1.3→1.0	11.1	11.6	12	37.5	9.0	b
	1.5→1.0	11.6	12.8	7	39.7	8.7	c
	1.7→1.0	12.4	13.4	6	42.7	7.8	d
	2.0→1.0	13.0	14.5	6	43.8	7.7	e

Photo. 1



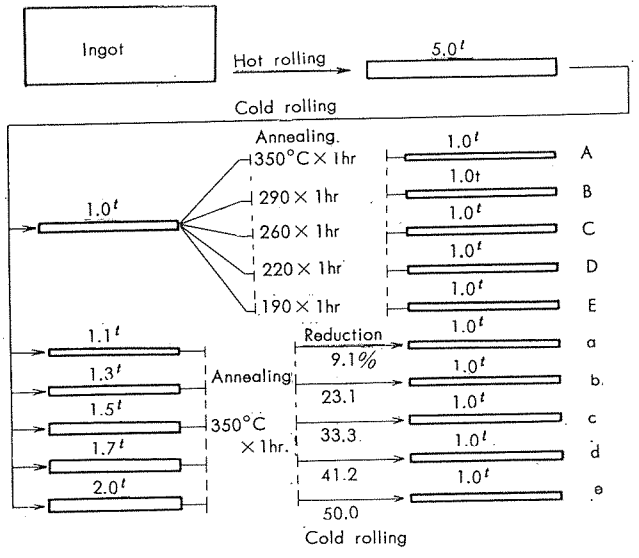


Fig. 1 Schematic diagram of making processes of specimens

3. 深絞り試験

3.1 試験工具と条件

深絞り試験はすべて Erichsen 社製の薄板試験機を用いたので、使用した工具の寸法は試験機に付属する工具の寸法にならっている (Table 3)。工具表面の仕上げは 0.5S 程度である。潤滑剤には市販のプレス油で水溶性の乳化油を用い、加工に際して素材両面に塗布した。しわ押え力はしわが発生しない最少圧力を原則として、経験的に Table 4 に示す値を用いた。

Table 3 Tool dimensions for the deep drawing test

	Diameter, mm	Profile radius, mm
Die	$2r_2=35.40$	rd=3.0
Punch	$2r_1=33.00$	rp=1.5 12.0 5.0, 16.5* 8.0,

* rp=16.5 means hemispherical punch.

Table 4 Blank holder force used for the tests

Blank holder force,	Specimens
200	A, B.
300	C, D, E, a, b, c, d, e.

3.2 限界絞り比

限界絞り比（L.D.R.）の決定には各直径の円板を5枚づつ0.5mmの間隔で用意し、絞りを行なってこのうち3枚以上破断することなく絞りこめた最大ブランク直径 D_{max} を求めた。限界絞り比はポンチ直径を d_1 として

$$L.D.R.=D_{max}/d_1$$

を用いた。

実験結果を縦軸に限界絞り比、横軸にポンチ頭部角半径ポンチ半径比 r_p/r_1 をとった Fig. 2、Fig. 3 にそれぞれ示した。

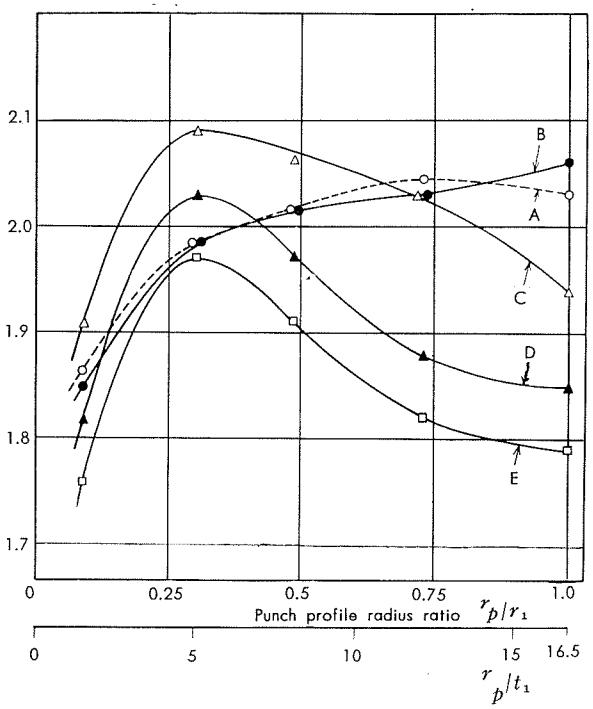


Fig. 2 L.D.R. (The limiting drawing ratio) of annealing tempered aluminium sheet.

3.3 深絞り性に対する考察

吉田によって〝プレス成形における素板における変形は、縮みフランジ変形、伸びフランジ変形ならびに曲ゲ変形の三つの主要な変形からなる〟との解釈が行なわれている[1]。そこで、ここではこの解釈にしたがって深絞り性を考察して見る。まずこの深絞り試験が行なわれたようなもっとも簡単な深絞り加工による素板の変形について上の区分を行なうと、ダイス平面上にある素材はダイス中心へ向かって移動すると同時に円周方向に圧縮変形を受けるから、ここは縮みフランジ変形部である。ダイス肩半径に接している素材は縮ミフランジ変形を受けると同時に曲ゲ変形が加わりここは縮ミフランジ変形と曲ゲ変形の複合変形部であ

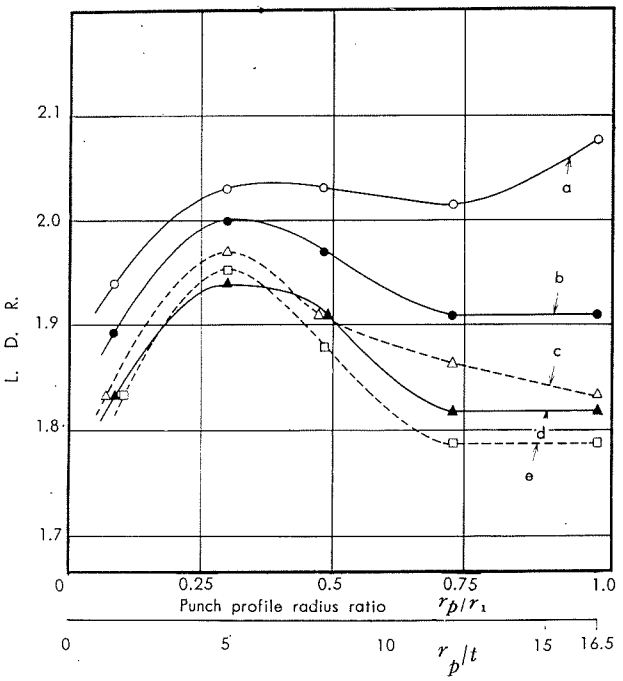


Fig. 3 L.D.R. of rolling tempered aluminium sheet

るといえる。素材のポンチ頭部接触面で、平頭に接する平面部では等2軸引張応力によって伸ビフランジ変形が起こり、ポンチ角半径に接している素材には主として伸ビフランジ変形と曲ゲ変形が同時になされる複合変形が起っていると考えることができる。

さらにこれらの変形部分を巨視的に考察するため、縮ミフランジ変形部と、縮ミフランジ曲ゲの複合変形部で〝絞り成形〟がなされ、伸ビフランジ変形部と伸ビフランジ曲ゲの複合変形部で〝張り出し成形〟がなされているとする。いわゆる深絞り性を上に区分した各成形部に対応する絞り成形性と張り出し成形性とに分けると合理的に考察を進めることができる。

一般に深絞り加工の限界となる現象には素材の破断としわ発生があるが、後者についてはここでは問題にしている簡単な軸対称形状の深絞り加工では素材の板厚が加工形状に比較して極端に薄くなく、かつ適当な加工条件をあたえれば一応直接的な限界とはなり得ないから、素材の破断による限界だけを問題にする。加工限界での素材の破断は縮ミフランジ変形部で起ることはまずない。また、ダイス肩半径を素材の板厚に対して適当に選べば、ダイス肩部や側壁部に破断が発生する以前にポンチ頭部の角に破断が発生して成形限が定まるのが普通である。この破断は張り出し成形部での破断と考えてよいであろう。

深絞り加工の限界を張り出し成形部での破断の発生に限定すると、深絞り性を決定する要素、すなわち絞り成形性と張り出し成形性の組み合わせについて一般的な考察ができる。素材と工具間の摩擦力などの付加的外力を度外視す

れば、絞り成形に要する成形力と張り出し成形に要する成形力とは釣り合って加工が行なわれて行くと考えられる。したがって深絞り加工限界は張り出し成形限の成形力と最大絞り成形力とがなんらかの関係で釣り合った状態ということができる。深絞り加工性が良い素材は単に絞り成形力が張り出し限界成形力に比較して小さい材料ということで十分であろう。ここで問題となるのは張り出し成形部での張り出し形状の効果である。剛体工具による深絞り加工の機構的な特徴から、ポンチ頭部に接している素材だけで全成形力を受け持ったため、球頭ポンチのように初期に接触部がわずかしかないような場合、張り出し成形力は張り出し成形部で局部的に発生する2軸引張応力のきさに比較して小さく、また逆に、十分な張り出し成形力を得るためには素材が局部的に大きな伸びフランジ変形、および伸びフランジ変形の強い伸びフランジ曲げの複合変形を受けることになる。平頭ポンチの場合は加工初期から接触部が十分あたえられ素材には比較的小さい伸びフランジ変形しか生じないが、一方曲げ変形の強い伸びフランジ曲げの複合変形を受けることになる。

各材料の深絞り性の試験結果はFig. 2およびFig. 3に表わされているが、これらをさらに一般的な形状の深絞り成形性に適用できる考察が以上の基礎的な考え方からなされる。10種の試料の限界絞り比のポンチ形状に対する特性を3種に大別することができる。すなわちAおよびBのように r_p/r_1 の減少にともなってL.D.R.の小さくなるものと、C、D、E、b、c、d、e、のように $r_p/r_1=0.3$ 付近でL.D.R. が最高値をとるものと、aのようにその中間的なものとである。

AおよびBは完全に焼なましされたいわゆる軟質材であるが、これらの材料の Fig. 2 にあらわれた特性からつぎのように結論することができる。すなわちAとBは伸びフランジ変形および伸びフランジ変形の多分に含まれた伸びフランジ曲げ複合変形に対する変形態が高く、球頭ポンチによる張り出し限界成形力がその絞り成形力と比較してa以外のほかの材料より高いが、曲げが多く含まれてくる複合変形に対する張り出し限界成形力が曲げ変形の割合の増加にしたがって減少する材料である。

つぎに半硬質のC、Dなどの材料は、$r_p/r_1=0.3$ 付近の平頭ポンチにおける張り出し限界成形力が最高であるという、軟質材とはまったく異なった特徴を持った材料である。$r_p/r_1>0.3$ では張り出し成形部での伸びフランジ変形の度合が強くなればなるほど張り出し限界成形力が小さくなる材料である。この7種の中ではそれぞれの張り出し限界成形力がその絞り成形力に比して焼なまし温度で高いほど、または圧減率の低いほど、要するに軟質材に近いほど大きくなっている。

最終圧減率が非常に小さいaは以上2種材の性質の特徴を合わせ持って球頭ポンチと平頭ポンチの1つとの2点でL.D.Rの最高値を持っている。1つの材料でこのように、変形の増加による張り出し限界成形力の減少効果と、曲げ変形の増加による張り出し限界成形力の減少効果が別々に表わされており複合変形の複合効果をある程度単純に考えてもさしつかえがない事実が示されたことは興味ある結果伸びフランジである。いずれの材料においてもポンチ角半径-板厚比 $r_p/t=5.0$ 以下の場合には曲げ変形の要素が著しく加わることにより深絞り性が劣化することは、従来知られている結果と一致している。

ところで焼ナマシ調質材と圧延調質材とは幾分異なった深絞り性を持っていることが予想されるのでここでは両材の深絞り性を比較して見る。

エリクセン試験は球頭ポンチによる張り出し成形の一種であり、試験値は限界までのポンチ高さ、すなわち素材の伸びフランジ曲げ複合変形に対する変形能を表わすものである。一般にエリクセン値と相関が高いと認められている伸びを基準にして両調質材のエリクセン値を比較すると (Fig. 4) ほぼ一つの曲線上に並び一軸引張応力による伸び変形限界と球頭ポンチによる伸びフランジ曲げ複合変形限界との関係には両調質材の違いがないことを示している。

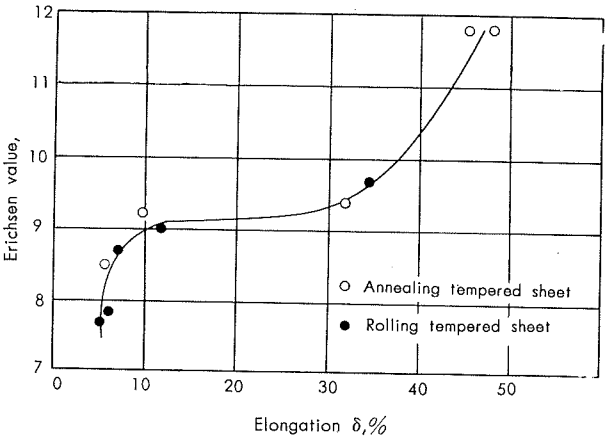


Fig. 4 Relation of Erichsen value to elongation δ%

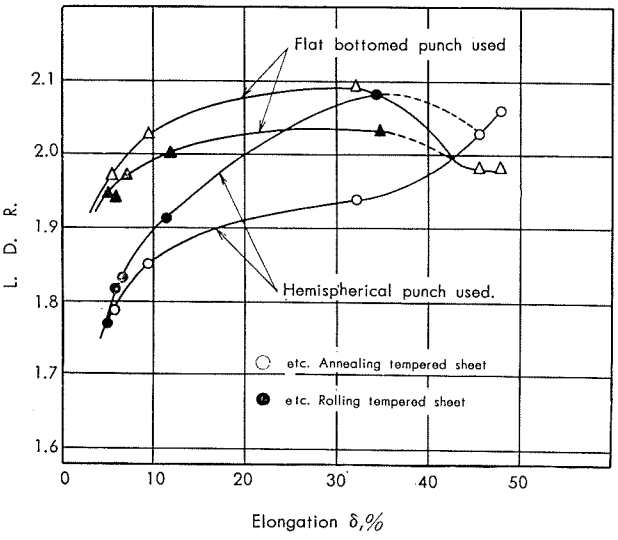


Fig. 5 Relation of L.D.R. to elongation δ%

しかしそこに絞り成形が加味されると両調質材の差異が認められて来る。Fig. 5 に示したように、伸ビδ%を基準にして平頭ポンチでの深絞り性と、球頭ポンチでの深絞り性をそれぞれ比較して見ると、球頭ポンチでの深絞り性は圧延調質材の方が良好であり、平頭ポンチでの深絞り性は焼なまし調質材の方が良好である。5号試験片の引張試験による伸ビδ%を基準として成形性を比較することには問題があるが、他のいくつかの機械的性質（例えばビッカースカタサ等）に対しても以上の傾向は保たれるから、以上の結果より半硬質材においては、圧延調質材は伸ビフランジ変形を含む割合の多い深絞り性にほかよりすぐれ、焼ナマシ調質材は曲ゲ変形の強い深絞り性にほかよりすぐれている。といえるのではなかろうか。Fig.2 および Fig. 3 の C、D、E などと b、c、d、e、などを比較した場合その特性曲線の定性的なわずかな差は $r_p/r_1=0.8$ 付近で焼なまし調質材C、D、Eがある勾配を持っているのに対して、圧延調質材 b、c、d、e は球頭ポンチによる L.D.R. とほとんど変わらない値を示しているところにある。この特性曲線の差異も上の結論を妥当とするならば簡単に説明が可能となるであろう。

3.4 異方性

深絞り試験を行なうことにより材料の塑性異方性（耳）についての資料が得られるが、アルミニウムの場合発生する耳の高サ、方向は化学成分が同じでも製造工程およびその条件により著しく異なるものである。したがってここでは10種の材料の耳の高サについての詳細な報告を行なうことはやめ、10種の試験材の異性方を知るための簡単な報告を行なっておく。

10種の材料はすべて板の圧延方向に 45° 方向の 4 個の耳を発生した。耳の高サは絞り限界付近の加工で急に大きくなる傾向があり、それぞれ絞り限界の異なる材料の耳の高サを同一絞り比の加工で計い異方性を比較することは当を得ないが、定性的な傾向を知る意味で Fig. 6 に耳の高サを比較しておく。2節で述べたような加工工程による焼ナマシ調質半硬材C、D、Eはほかに比して著しい異方性を持っていることがわかる。

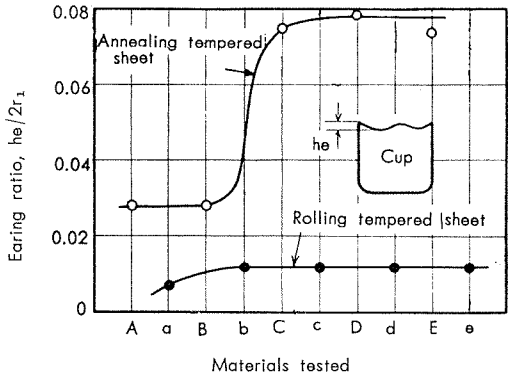


Fig. 6 Comparison of specimens earing

4. 引張試験値と深絞り性との関連性

ここでは表題について調査すべく特別に Fig. 7 のごとき試験片を作製して引張試験を行なった結果の一部を報告する。

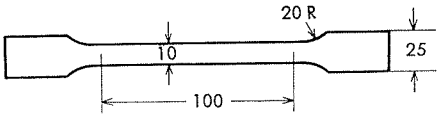


Fig. 7 Schema of the tensile test specimen

4.1 局部収縮

引張試験片の破断個所付近の変形を取り出して成形性に関連させる試みを行なったが、通常の引張試験値では認められないような、平頭ポンチによる深絞り性と高い相関を示す結果が得られた。Table 5 に示すごとく破断部を中央にした50mmの範囲の全伸ビe_tと破断後の伸ビ分布図を描いて破断部近傍の局部伸ビの影響の全く入らない一様のびe_uを求める。そして一応その差 e_t-e_u を局部収縮を表わす値として、各ポンチにおけるL、D、R、に対応させたところ Fig. 8 のような結果が得られた。全伸ビを計る寸法範囲を変えてもこの傾向はある程度たもたれるが、寸法範囲50mmで求めた全伸ビを使った場合がもっとも良い直線関係を示した。

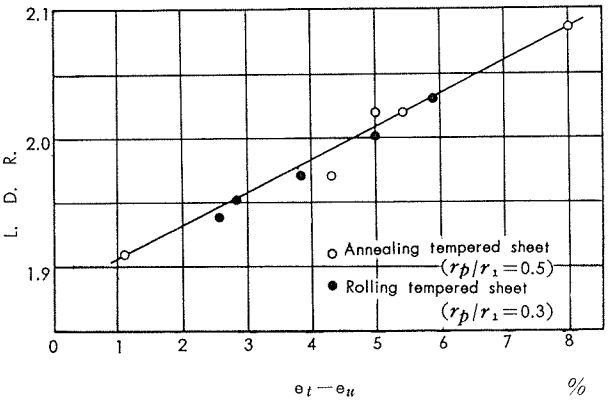


Fig. 8 Correlation of L.D.R. ande_t-e_u

局部収縮部の断面減少率を縮ミフランジ変形能とする、Vassel の触釈もあるが[2]、局部収縮を直接平頭ポンチによる深絞り性に結びつけて説明するにはある程度の飛躍が必要であり、ここでは実験事実の報告だけにとどめておく。

4.2 板幅—板厚ひずみ比

引張試験で適当な状態における板幅一板厚ひずみ比の値をプレス成形性に関連づけることは Lankford が初めて試みて以来[3]、軟鋼材においてはその意義がある程度認められているようである。

Fig. 7 に示す引張試験片を引張り破断後、一様伸ビの部分でこの値を求めた結果が Fig. 9 である。A および B の軟質材はともかく、ほかの半硬質材においては圧延方向に

Table 5 Measured elongation value

	Total elongation in range of 50mm e_t, %	Uniform elongation e_u, %	$e_t - e_u$, %		Totalelongation in range of 50 mm e_t %	Uniform elongation e_u %	$e_t - e_u$, %
A	35.1	30.1	5.0	a	23.3	17.4	5.9
B	38.7	33.3	5.4	b	8.9	3.9	5.0
C	22.2	14.2	8.0	c	6.4	2.6	3.8
D	4.9	0.6	4.4	d	4.4	1.8	2.6
E	1.8	0.7	1.1	e	4.5	1.7	2.8

平行および垂直の2方向の試験片による値の差があまりにも大きく、全体として深絞り性予知に期待できるところは皆無であった。

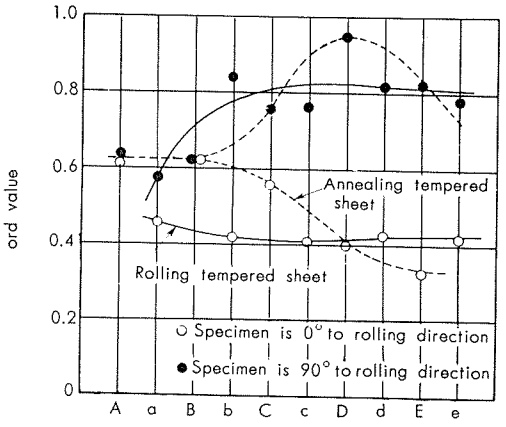


Fig. 9 Lankford values of fractured tesile specimens

5. 穴ヒロゲ試験

底穴のない深絞り加工には直接的な関係はないが、基礎的な深絞り性の検討の資料として、またバーリン加工などに対するアルミニウム板材の性能の資料として Erichsen 社製薄板試験機で行なった穴ヒロゲ試験の結果を Table 6 に示す。Fig. 11 は引張試験の伸びを基準にして穴ヒロゲ率を比較した図であるが、焼なまし調質材より圧延調質材のほうが明らかに穴ヒロゲ率が高く、圧延調質材のほうがほかより伸びフランジ成形性がすぐれていると考えられる。

穴ヒロゲ試験の限界は A、B、a、b 材は穴周辺からの亀裂により定まり、C、D、Ec、d、e 材は穴周辺よりわずか内側に入った部分のネッキングにより定まった。この現象は吉田により詳細に検討されている(4)。

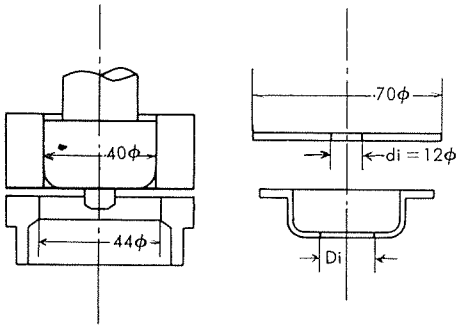


Fig. 10 K.W.I. bore expanding test

Table 6 Bore expanding ratio of specimens

	Di/di		Di/di
A	1.64	a	1.57
B	1.69	b	1.24
C	1.45	c	1.14
D	1.13	d	1.13
E	1.10	e	1.14

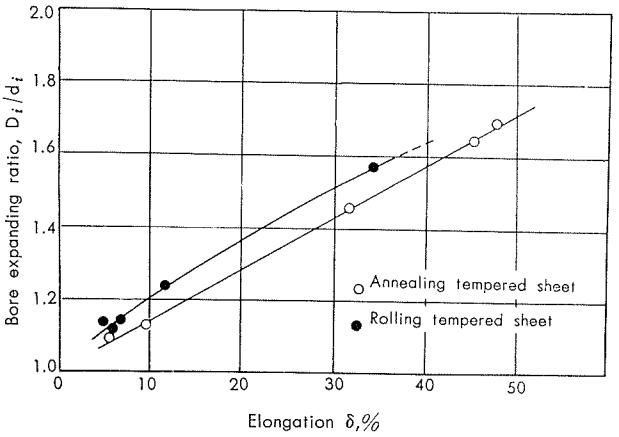


Fig. 11 Relation of bore expanding ratio D_i/d_i to elongation δ%

6. あ と が き

以上種々に調質した工業的アルミニウム板材の深絞り性について、実験室的な調査を行なった結果を報告した。プレス成形加工の生産性の向上の一手段として適正材料の使用による製造原価の軽減があげられるが、最終工程での調質条件の違いによりその深絞り性が著しく異なってくるアルミニウム板材においては、板の製造者および使用者のいづれにおいても、使用用途別による適確な材質の選択が特に大きな問題となってくる。たとえば最も簡単な円筒形状の深絞り加工においてさえも、調質条件の違いによる深絞り性の差異についての認識を得ておくことは必要である。このような意味で、この報告が多少ともお役に立つことがあるならば著者の望外の喜びである。

以上の研究にあたって、理化学研究所吉田清太研究員ならびに阿部邦雄研究員の懇切な御指導をいただいた。さらに実験は桐木正氏ならびに山下雄二氏の協力によった。合わせて深謝する。

文　献

1) K. Yoshida: Sci. I.P.C.R. No.1514, Vol. **57**(1959) 126.
2) C. R. Vassel: Sheet Metal Industries, **36** (1959) 543.
3) W.T. Lankford et al.: Trans. A.S.M.,**42** (1950) 1197.
4) 吉田清太：科学研究所報告、第34輯、第5号 295.

P
65
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

海水による復水器管の腐食に対する塩素処理の影響について

佐　藤　史　郎

住友軽金属工業株式会社

論　文

海水による復水器管の腐食に対する塩素処理の影響について

佐　藤　史　郎 *

Effect of Chlorination of Sea Water on the Corrosion of Condenser Tubes

By Shiro Sato

Investigation has been made on the effect of chlorination of sea water to the corrosion of condenser tubes. Three experiments were made. The 1st experiment was performed at Tanagawa Power Station of Kansai Electric Company on tube specimens of aluminium brass, Albrac (special aluminium brass), 90-10 cupronickel and 70-30 cupronickel during the period from June to November in 1961. In this experiment sea water was pumped up in the four head tank where the concentrate chlorinated water was injected to prepare the sea water containing the chlorine of 0, 1.0, 5 and 10 p.p.m and flowed in the test tubes in velocity 2 m/sec.

The jet impingement test was performed as the 2nd experiment on Albrac, 90-10 cupronickel and 70-30 cupronickel alloys. In this test the chlorinated (1.0 and 2.0 p.p.m. chlorine) and non chlorinated 3% NaCl solution containing 5 vol. % of air in jet velocity 5 m/sec was used.

The third experiment was conducted to charify the effect of chlorination during the jet test on the surface of Albrac using an electrochemical and electron diffraction technique.

The results obtained were as follows.

By the 1st experiment:

1) Chlorination promotes the corrosion but the corrosiveness of chlorinated sea water containing about 1 ppm of residual chlorine is not so severe as to cause trouble.

2) Inner surfaces of tubes exposed to non chlorinated sea water were covered with tight brown films which were expected to be protective films but the films formed on the surface of tubes exposed to chlorinated sea water were easily removed.

3) Chlorination has the effect to inhibit the deposit of greasy slime on the inner surface of tubes.

By the 2nd experiment:

1) Impingement attack is seriously promoted by the chlorination. For example the depth of corrosion pit by chlorinated solution (1 ppm) was deeper as eight times than that by non chlorinated solution.

2) Exposure of metallic surface was seen on specimens corroded by chlorinated solution.

By the 3rd experiment:

1) Under chlorinated condition, the electrode potential of specimen exposed for some hours to jet coincided with that of polished surface. This demonstrated that the chlorination broke down the protective film.

2) Polarization decreased drastically by chlorination.

3) Electron diffraction patterns obtained from the specimens exposed to the jet of chlorinated solution were that of metals. This fact denotes the destractive action of chlorine for the formation of protective film under the erosive condition. From these fact, it is concluded that the effect of chlorination on the corrosion of condenser tubes is closely related to the degree of erosive condition of the flow and that in case of chlorination, especially under erosive condition, precaution must be made to inject the chlorine as little as posible not to cause severe impingement attack.

* 研究部

1. 緒　　言

海水を冷却水に使用している復水器管には古くから銅合金管が用いられており、最初は多くの腐食の問題を有していたが、今日では、優れた合金が開発されてそのほとんどの問題が解決しているように思われる。

今日復水器管材料として最も多く使用され、優れた実績をあげている合金はアルミニウム黄銅系の合金、例えばアルブラックであり、戦後のわが国の火力発電所は大部分がこれを採用している。しかし、復水器管の腐食問題は完全に解決されているとは言えずなお問題点を有している。

その一つは比較的清浄な海水を冷却水に使用している火力発電所において海洋生物、特に貝殻が復水器管内に詰って、異常な腐食を生じ管の穿孔漏洩を生ぜしめる問題である。このような貝は主として冷却水路内において繁殖し、海水の流れと共に管内に運ばれてくるものであることが知られている。この貝殻を除去するためには、今日では塩素処理を行うことが広く普及しており、その一層有効な方法については、今日なお研究の段階にあるが、[(1)]塩素処理が現在のみならず将来においても、有効な手段であることはほぼ確実であると見られている。また塩素処理は管内面に生ずる slime をも減少させる効果を有しており、復水器管にとって、必要な伝熱性能を保持して行くためには、欠くべからざる手段として多く採用されているものである。

以上のごとく復水器の冷却水に海水を使用している限り、その運転上、塩素処理は必要欠くべからざる処理であるが塩素処理を行うことに対する懸念も全くないわけではない。すなわち、塩素処理によって、海水中に注入された塩素が復水器管の腐食に対し有害な作用を有しないかどうかと言うことは常に懸念されている問題である。しかし、この問題について、基礎的な検討を行った data はなく、わずかに間歇(かんけつ)的な 1 ppm 程度の注入塩素は無害らしいことが経験的に云々されているに過ぎない。

以上のような情勢から考えて、復水器管の腐食におよぼす注入塩素の影響を的確に求めておくことは安定した操業条件を知る上に必要なことであるので、関西電力株式会社と住友軽金属工業株式会社の共同研究として、まず多奈川発電所で海水を用いてアルミニウム黄銅、アルブラック、10%キュプロニッケルおよび30%キュプロニッケル管につき連続塩素注入下における通水腐食試験が昨年5月より11月にかけて行われた。

この結果は以下の報文において「2、多奈川発電所における通水腐食試験」において述べる。この試験の結果、塩素処理は管の腐食量を増大させているが 1 ppm 程度の塩素の注入は実用上、特に問題になるほど腐食量を増大させるものではないことがわかった。

しかし上記の試験の結果塩素処理が復水器管内面に形成されている被膜に対して害を与えるように見受けられる点もあり、ここに当然のこととして塩素の注入が復水器管の潰食に対して促進作用を有するものではないかと云う懸念が持たれた。

従って上記の試験が終了後、塩素処理が復水器管の潰食現象に与える影響をみるため、追加試験として塩素処理を行った3%食塩水によるジェット試験が行われた。

この試験の結果は以下の報文の「3、ジェット試験」において記述されている。この試験の結果、塩素処理を行った3%食塩水のジェットによる腐食量が著しく大きいことがわかりこのことから潰食を生じ易いような状況下において塩素処理は復水器管内面に生ずる被膜の形成を妨害し復水器管の潰食を促進せしめるらしいことがわかった。

上記の2つの実験の結果、塩素処理が復水器管材の表面被膜の形成を妨害する作用があることが推察されたので、その表面状況について確認するため塩素処理を行った3%食塩水によるジェット試験を行い、そのジェット衝撃面の表面状況について主として電気化学的な検討を加え、塩素の注入がジェット衝撃面における被膜を破壊し金属面を露出させる作用を有することを確めた。この実験の結果は「4、表面状況に関する実験」において記述されている。

これらの試験の結果をまとめて考察すればその詳細は「5、考察および結び」で記述したごとくであり、結論としては塩素処理はその塩素注入量が 1 ppm 程度であれば、特に大きく腐食を増大させる作用はないが管内面における被膜の形成を妨害したり、または形成されている被膜の保護作用を弱める働きがあり、そのために潰食が生じ易い状況下においては塩素の注入が潰食を促進する作用があるものと考えられた。塩素処理に際してはこの点について充分なる注意が必要ではないかと思われる。

2. 多奈川発電所における通水腐食試験

2.1 試料および実験方法

試料としては、今日復水器管材料として広く知られている下記4種の管材料を対象に選んだ。

A	アルミニウム黄銅	ASTM B-111
B	アルブラック	JIS BsTF
C	10%キュプロニッケル	JIS CNTF-1
D	30%キュプロニッケル	JIS CNTF-3

上記合金の下記寸法の管各12本を試験片とした。

内径……19.6mm、長さ……150mm、厚さ……1.3mm または 1.0mm（従って外径は不均一）

2.2 実 験 装 置

多奈川発電所復水器に使用している海水を使用すること

とし、装置は多奈川発電所復水器冷却水取水口附近に設置した。

装置は大別して (1)海水汲上げポンプ (2)塩素注入装置（クロリネーター） (3)ヘッドタンク (4)通水試験装置よりなる。

装置の概略図を Fig. 1 に示す。本試験装置は、海水汲上げポンプによって汲み上げた海水をヘッドタンクに入れそのヘッドでもって試料管内に海水を通し、試験を行うものである。

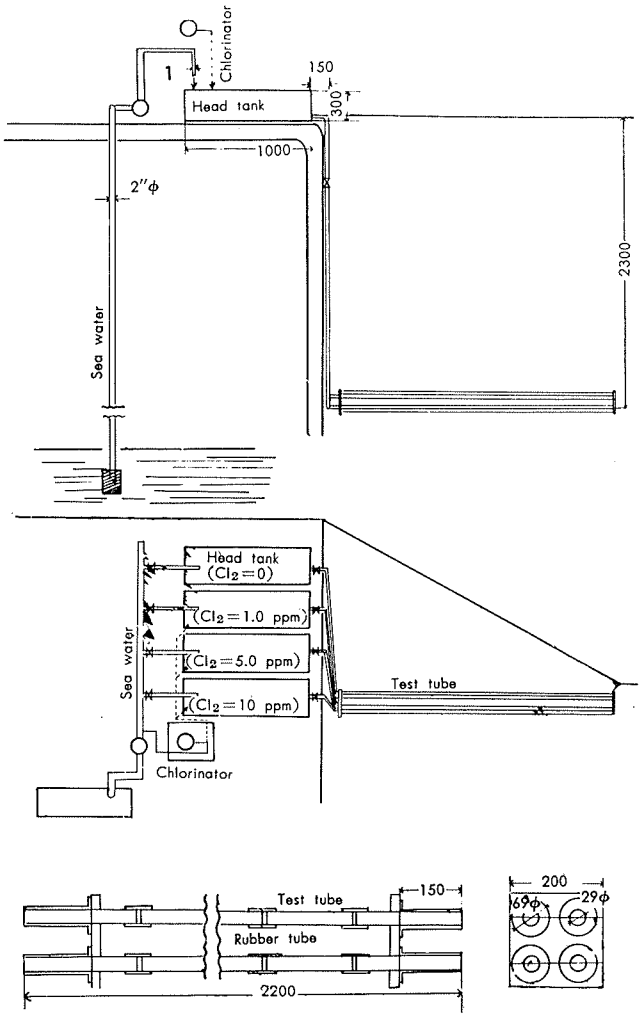


Fig. 1 Schematic diagram of corrosion test apparatus located at Tanagawa Power Station along the Osaka Bay.

ヘッドタンクは4基あって、それぞれに塩素水注入配管がなされていて、一定濃度の塩素水が希望量だけ注入し得るようになっている。各ヘッドタンクからはそれぞれ、1本の排水管があってそれを通して試料管内に通水が行なわれる。ヘッドタンクは常に余分の海水が注入されるようになっていて、余分の海水はヘッドタンクから over flow するようになっている。従ってヘッドタンクの水位は常に一定で変動することがない。

Photo. 1, 2, 3 参照

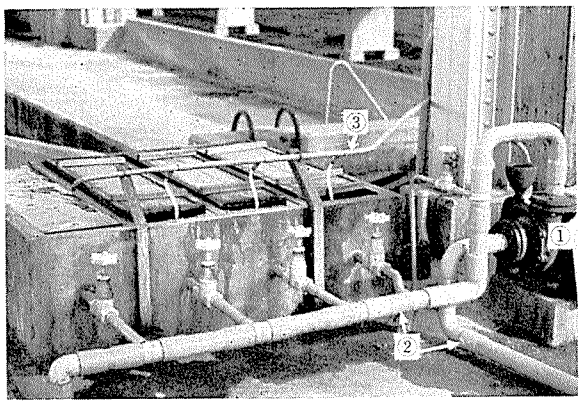


Photo. 1 Test apparatus.
① Pump
② Piping for sea water.
③ Piping for chlorine solution.

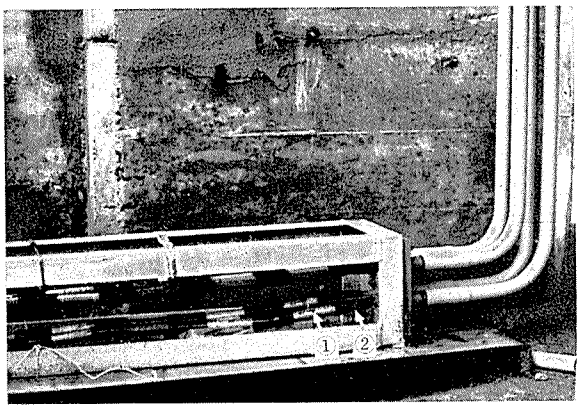


Photo. 2 Test tubes.
① Test tube.
② Gum tube.

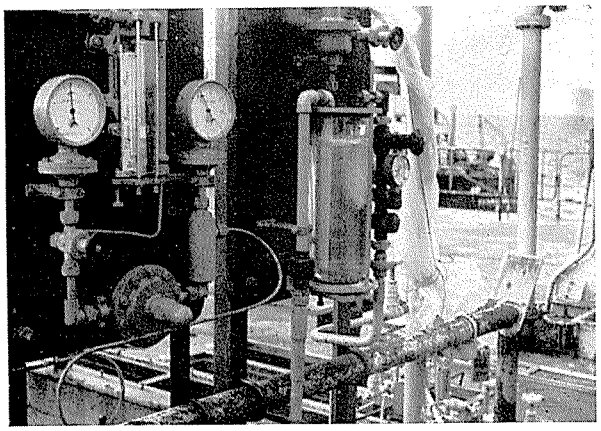


Photo. 3 Chlorinator.

2.3 実験条件

下記の実験条件に従って実験を行った。

1) 海水：多奈川発電所復水器冷却海水取水口より汲上げた海水を試験に用いた。海水の溶存酸素量はほぼ 7 ppm であった。当海水は完全なる清浄海水であると考えられる。

2)　管内流速：2m/sec になるように調節した。

3)　塩素量：0.0、1.0、5.0、10.0ppm とした。

2.4 実 験 方 法

A～Dの各合金の試料管各12コに1～12のマークを付し、管を酸洗滌し重量を測定後それぞれ Table 1 に示す順序で4列に配管し、各ヘッドタンクに連結した。

Table 1. Mark and arrangement of test tubes.

Chlorine, ppm	Arrangement of tubes, direction of flow →
0.0	A—10, B—10, C—10, D—10, A—11, B—11, C—11, D—11, A—12, B—12, C—12, D—12
1.0	A—7, B—7, C—7, D—7, A—8, B—8, C—8, D—8, A—9, B—9, C—9, D—9,
5.0	A—4, B—4, C—4, D—4, A—5, B—5, C—5, D—5, A—6, B—6, C—6, D—6
10.0	A—1, B—1, C—1, D—1, A—2, B—2, C—2, D—2, A—3, B—3, C—3, D—3

A: aluminium brass, B: Albrac, C: 90—10 cupronickel, D: 70—30 cupronickel

本試験装置は6月19日に運転を開始し、以後、7月24日、8月19日、9月26日、および10月24日に各管を外し各材質の管のうち－10、－7、－4および－1のマークの各管を除く管についてその都度、管内面付着スケールを水道水中でブラシを用いてこすって剝し、腐食減量を求めた。11月13日運転を停止し、翌11月14日に全管を取外しスケールを剝して腐食減量を求めた。同時に各材質の－10、－7、－4および－1の各管について、付着スケール量を次の方法で求めた。まず取外した管を 110°C で乾燥し重量を測定し、次に管内面附着物を除去してから重量を測定し、その差をもって管内面付着物量とした。秤量完了後、各試料管を縦割り、管内面腐食状況についても詳細に検討した。

2.5 実 験 の 結 果

2.5.1 運 転 概 況

36年6月19日より運転を開始し、約30日おきに試験管の内面観察および腐食量の測定を行った。すなわち、

1)　第1回調査（36. 7. 24）　運転日数　30日間

2)　第2回調査（36. 8. 19）　運転日数　27日間

3)　第3回調査（36. 9. 26）　運転日数　38日間

4)　第4回調査（36. 10. 24）　運転日数　28日間

5)　第5回調査（36. 11. 14）　運転日数　21日間

総運転日数は150日間でその間8日間運転を停止した。運転期間中はほぼ円滑に運転されたが9月26日後11月13日までの期間において一時的ではあるがポンプがつまりそのために揚水量が不足したり、空気が入ったり、また海水が管内に停滞した恐れがある。

2.5.2 管の腐食量測定結果

各月の秤量時に管の内面状況を肉眼で観察したところ塩素無注入の管の内面には薄茶色または灰褐色のぬるぬるした付着物がかなり厚く生じており、その下層には光沢のある薄褐色の被膜が存在していた。それに対して、塩素を注入した管の内面は黒褐色の一見したところ薄いスケールで覆われており、このスケールは比較的容易に剝離し、合金の地肌が露出し易かった。

各月における腐食量の途中測定結果および最終月における腐食量の測定結果を Table 2 に示す。Table 2 は各腐食量測定値を管の内表面積（1.96×3.14×15.0＝92.32cm²）で割り mg/cm² を求め、その値を30日間の腐食量に換算した値である。

まず各月における測定 data をみれば、全体的にみて10

Table 2. Result of corrosion test on some condenser tubes at Tanagawa Power Station by chlorinated sea water. mg/cm²· month

	Chlorine ppm / Mark	Test period	June 19 ～ July 24	July 24 ～ Aug. 19	Aug. 19 ～ Sep. 26	Sep. 26 *～ Oct. 24	Oct. 24 *～ Nov. 14	Mean
(A) Aluminium brass	10	0.0						0.43
	11	〃	1.78	1.40	0.33	0.21	0.30	0.80
	12	〃	2.42	1.45	0.20	0.27	0.78	1.02
	7	1.0						1.01
	8	〃	0.31	1.63	0.94	0.77	3.26	1.38
	9	〃	0.35	1.97	0.71	0.85	2.16	1.21
	4	5.0						8.36
	5	〃	0.86	1.43	1.92	31.39	2.90	1.01
	6	〃	1.00	0.87	1.29	22.12	1.94	5.44
	1	10.0						11.49
	2	〃	0.91	1.50	1.95	10.05	60.69	14.92
	3	〃	0.71	1.32	1.86	9.35	40.95	10.84
(B) Albrac	10	0.0						0.83
	11	〃	1.88	1.97	0.24	0.23	0.66	0.99
	12	〃	3.15	1.94	0.12	0.31	0.64	1.23
	7	1.0						1.00
	8	〃	0.36	1.82	0.91	0.87	2.12	1.22
	9	〃	0.31	1.40	0.85	0.99	2.13	1.12
	4	5.0						10.92
	5	〃	1.95	0.97	1.38	28.42	2.16	6.72
	6	〃	1.89	0.98	1.39	15.21	2.12	4.32
	1	10.0						11.73
	2	〃	0.77	1.40	1.94	9.86	63.74	15.54
	3	〃	0.88	1.62	1.96	9.36	40.35	10.84
(C) 90—10 cupronickel	10	0.0						1.52
	11	〃	5.20	1.58	0.39	0.13	0.34	1.53
	12	〃	5.67	0.90	0.17	0.26	0.26	1.45
	7	1.0						0.53
	8	〃	1.65	1.13	0.93	1.85	1.52	1.42
	9	〃	2.33	2.67	0.32	0.84	1.29	1.29
	4	5.0						11.63
	5	〃	1.70	1.99	1.85	28.02	3.47	7.41
	6	〃	1.59	1.69	2.94	13.48	3.65	4.67
	1	10.0						8.02
	2	〃	3.23	2.73	2.38	7.22	64.14	15.94
	3	〃	2.96	2.54	1.55	8.88	44.66	12.12
(D) 70—30 cupronickel	10	0.0						0.65
	11	〃	0.45	0.57	0.38	0.25	0.89	0.51
	12	〃	0.27	0.47	0.40	0.25	0.60	0.40
	7	1.0						0.87
	8	〃	1.38	2.02	1.17	0.73	2.34	1.53
	9	〃	1.61	1.87	0.87	0.40	2.49	1.43
	4	5.0						8.84
	5	〃	1.98	1.70	1.53	37.54	2.87	9.12
	6	〃	1.78	2.13	1.98	18.07	2.90	5.37
	1	10.0						9.08
	2	〃	2.30	3.37	3.46	7.90	52.40	11.89
	3	〃	2.67	4.83	5.13	8.81	44.91	13.27

* During the these periods from Sep. 26 to Oct. 24 and from Oct. 24 to Nov. 14 the pump stopped in some times by unexpected trouble and water containing high chlorine might flow or stagnate in tubes and cause the abnormal corrosion.

月 24日および 11 月 14 日における測定で塩素注入量が 5.0 ppm または 10.0ppm のものの腐食減量が他の測定値に比して甚だ大きく表われており、明らかに異常である。この期間はポンプの揚水能力が低下し、そのために過度に高い塩素濃度の海水が送り込まれていたことと試験管中に空気泡が混入していた恐れがあることから異常な腐食が生じていた懸念が持たれる。従ってこれらの data を除外し、考察すれば本測定値より次のことがわかる。

(1) 一般に腐食は、塩素注入量の増大とともに増大の傾向にあるようである。塩素注入量と各測定値の関係をグラフに図示してみれば Fig. 2 のようであり、バラッキが大であり、よく傾向はわかっていないが、各測定値についてその中央値 2 コの平均値を求め線で結んだ結果は塩素量の増大と共に腐食量が増大する傾向にあることを示している。

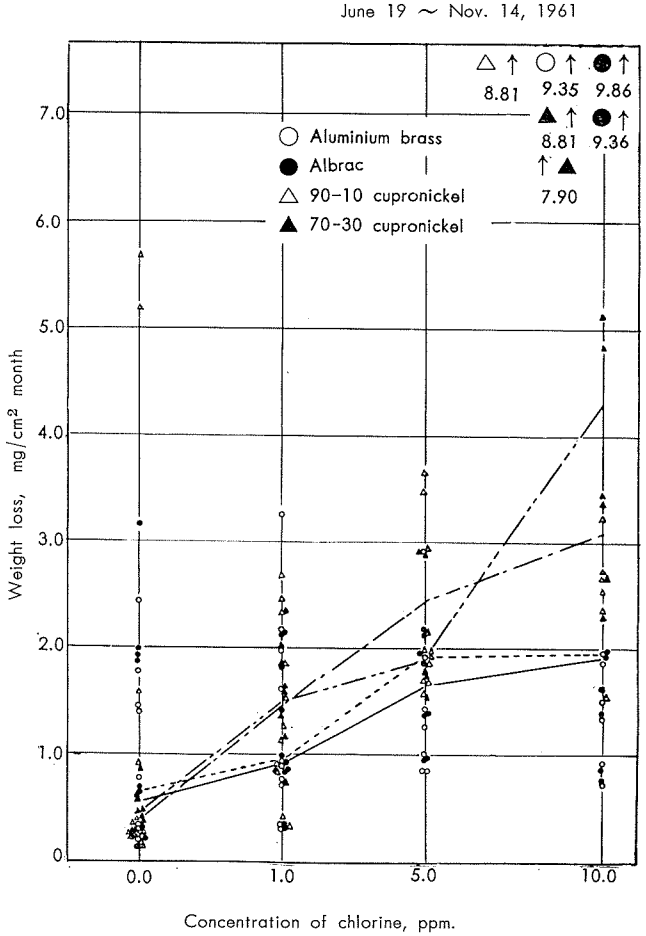


Fig. 2 Effect of concentration of chlorine on the corrosion of condenser tubes. The plotted lines shows the mean value of two medium value.

(2) 第 1 回目の測定（7 月24日）においては、30%キュプロニッケルを除く各管の塩素注入のない場合の腐食減量は 1.0ppm の塩素を注入した場合よりも大きく表われており、全体的な傾向と異っている。しかし、第 2 回以降の測定においては、32コの測定値のうち 6 例を除いて、いずれもそれに対応する塩素 1.0ppm の場合の腐食減量よりも小さく、1.0ppm の塩素の注入が無注入の場合よりも腐食を促進せしめるものであることを示している。

(3) 第 1 回の測定において、塩素無注入の管の減量が大きく、以後の測定においてかなり著しく低下していることは通水前の管が通水後の管と異って、いわゆる保護被膜が形成されておらず、従って保護されていなかったためではないかと思われる。しかし、塩素の注入が保護被膜の形成を助けたものとも考えられず、第 1 回目の測定において塩素 1 ppm 注入管の腐食減量が少ないことは説明がつかない。

(4) 重量減に表われた各試験片腐食減量の data から mm/year に換算した腐食率の data は中央値について塩素注入なき場合は 0.01mm/year 以下であり、塩素注入量が 10ppm に増大しても 0.06mm/year 以下程度であり全面腐食のみを想定した場合は特に問題にならない大きさである。

(5) 塩素注入量なしおよび 1.0ppm の試料管について実験開始後秤量しなかった管（途中でスケールを除去しなかった管）と毎月秤量した管（スケールをブラシで剝した管）の腐食減量を比較すれば、1 例を除いてすべて前者の方が小さく表われており、スケールを除去することはわずかではあるが腐食を促進しているようである。

2.5.3 管内面付着物量

各試料管の－1、－4、－7、および－10管についてその内面付着物量を測定した。このデータにおいて、塩素注入量が 5.0ppm と 10.0ppm のものは異常な腐食を受けていて緑色の腐食生成物が生じていたので除外し、塩素無注入のものと 1.0ppm 注入したものについて、その付着物量測定の結果を Table 3 に示す。30%キュプロニッケル管を除く各管の付着物量はいずれも塩素を注入していない管の方が大であって、塩素の注入が付着物（スライム）量を減少させる効果があることを示している。しかし、無注入のものでもその付着物量は極めて小さく 2.0mg/cm² である。ただ、この場合の付着物量は 110°C で乾燥後の data であるので、塩素無注入の管の内面に見られた寒天状のヌルヌルした付着物量を示すものではない。従って、110°C で乾燥せずに付着物量を求め得たとすれば、塩素無注入の管の内面付着物量は更に大きなものとなり、これに対する塩素の効果も一層明瞭になったのではないかと思われる。

Table 3. Result of determination on quantity of deposit on inner surface of tubes.

Conc. of chlorine, ppm	0.0	1.0
Alloy \ Mark	10	7
Aluminium brass	2.04 mg/cm²	0.64 mg/cm²
Albrac	2.01 mg/cm²	1.00 mg/cm²
90—10 cupronickel	1.11 mg/cm²	0.84 mg/cm²
70—30 cupronickel	1.10 mg/cm²	1.39 mg/cm²

2.5.4 管の腐食状況

最終秤量を行った後管を縦割りして内面状況特に腐食状況を観察した。

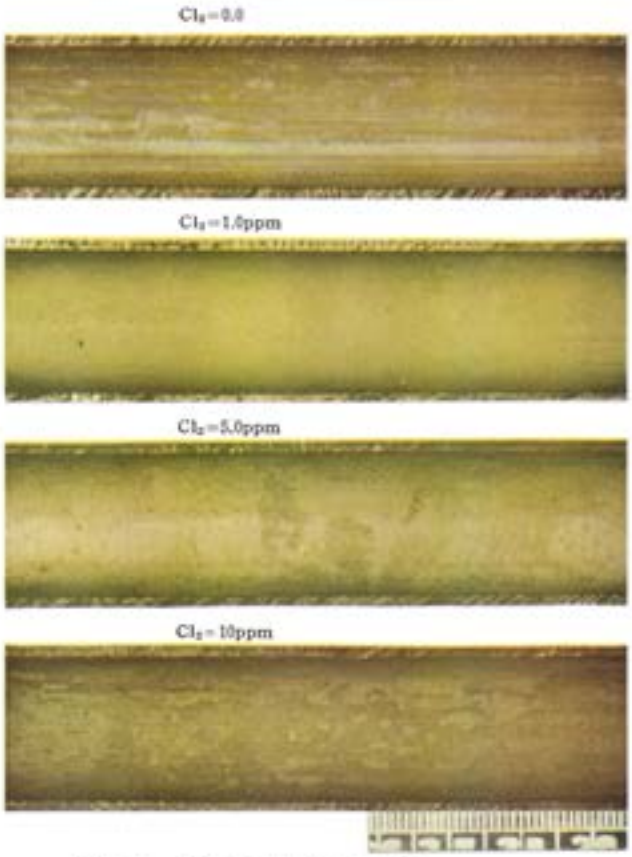


Photo. 4 Aluminium brass tubes.

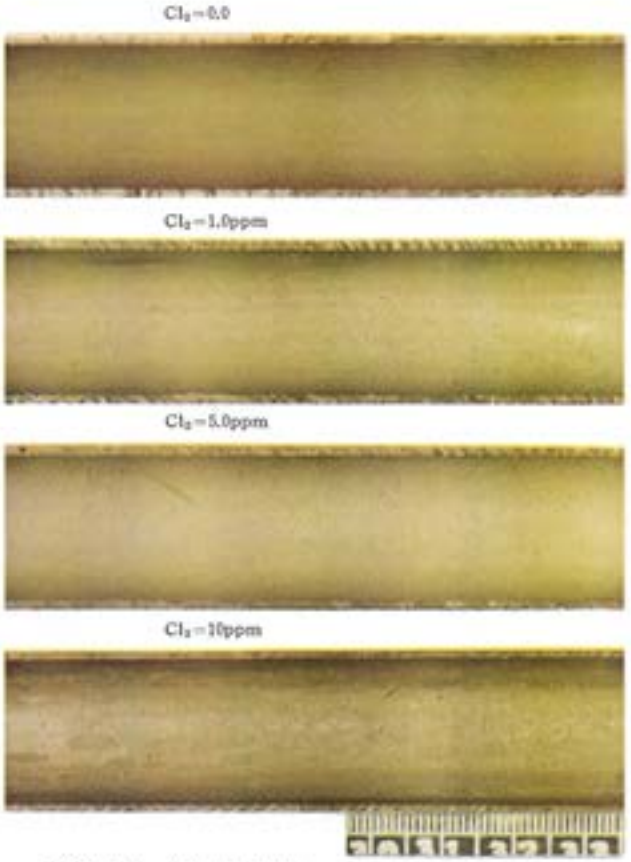


Photo. 5 Albrac tubes

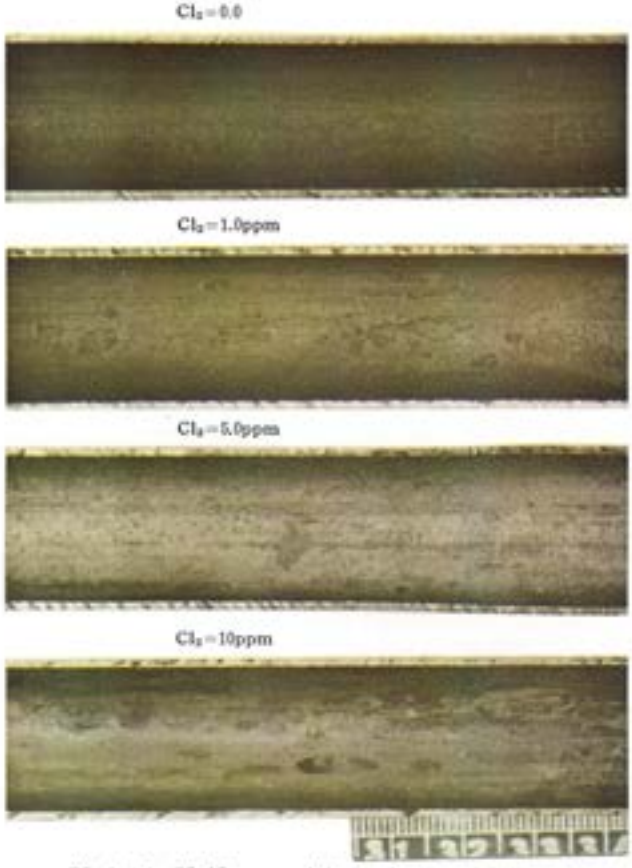


Photo. 6 90-10 cupronickel tubes

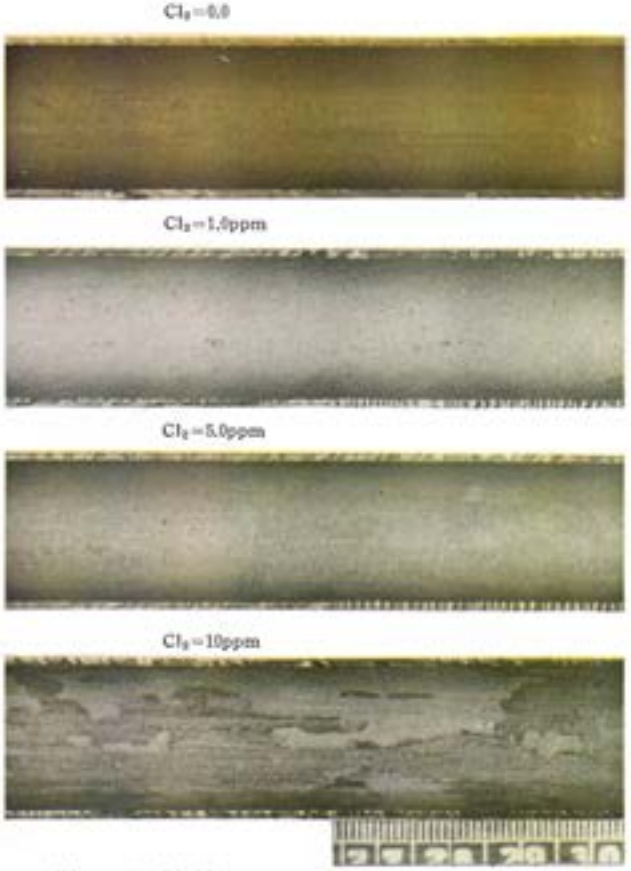


Photo. 7 70-30 cupronickel tubes

(1)アルミニウム黄銅管

各塩素注入量で試験した管の内面状況を Photo. 4 に示す。塩素無注入の管の内面は、褐色の光沢ある被膜で覆われており、極めて平滑であった。試験途中で秤量しなかった管、つまり毎月スケールを除去しなかった管の内面はやはり平滑であるが褐色のスケールはやや少なく黄褐色のスケールも見られた。このような黄褐色の光沢ある被膜は極めて緻密なものであり、いわゆる保護被膜と称せられるものの典型的なものと考えられる。この被膜はその色調からみて Fe を含むもののようであり、被膜形成に際し Fe が重要な働きをするという Gilbert[2] の見解を支持するもののようである。

塩素 1.0ppm を注入した管の内面は塩素無注入の管の内面とはかなり異っていて光沢のない黄銅色（地肌色）を呈していた。しかし、目立った腐食部は存在しないようであった。また入口端にも異常は見られなかった。

塩素を 5.0 または 10.0ppm 注入した管の内面は鈍い黄金色を呈していたが、軽い凹凸があり、ある程度の腐食を受けていた。その下面には部分的に金属銅状の付着物が見られ脱亜鉛腐食を受けている部分もあった。これらの異常な腐食部は試験中にポンプまたはタンクがつまり、通水量が不足した時に気泡を含む水が下面のみを緩く流れたり停滞した時に生じた腐食に主としてよるものと思われる。

(2)　アルブラック管

各塩素注入量で試験した管の内面状況を Photo. 5 に示す。

管内面の状況はアルミニウム黄銅管の状況とほとんど差がない。

(3)　10%キュプロニッケル管

各塩素注入量で試験した管の内面状況を Photo. 6 に示す。

塩素無注入の管の内面は鈍い光沢のある黒褐色の被膜で覆われていた。管内面はあまり腐食されていないようであったが、詳細にみればマダラになった腐食模様が見られた。塩素 1.0ppm を注入した管の内面は合金の地肌の色調が鈍く見られ、腐食部はほとんど見られなかった。

塩素 5.0ppm または 10.0ppm を注入した管の内面は赤紫色をしており、腐食による凹凸がかなり見られた。

(4)　30%キュプロニッケル管

各塩素注入量で試験した管の内面状況を Photo. 7 に示す。

塩素無注入の管の内面状況は、アルミニウム黄銅管やアルブラック管の内面の状況と類似しており、光沢のある褐色の被膜に覆われていて平滑であり、腐食の跡は見られなかった。

塩素 1.0ppm を注入した管の内面は地肌が露出していたが光沢は鈍かった。腐食部は見られなかった。

塩素が 5.0 または 10.0ppm 注入された管には褐色の付着物が局部的に薄く見られ、全域にわたって軽い凹凸があり、かなりの腐食が生じているように見受られた。

3. ジェット試験

3.1 試料および実験方法

3.1.1　試　　料

試料として下記の3種の合金を用いた。

1) アルブラック	JIS	BsTF-2
2) 10%キュプロニッケル	JIS	CNTF-1
3) 30%キュプロニッケル	JIS	CNTF-3

試験片として 25mm×70mm×1.2mm に成形した後、焼鈍しエメリー紙 #120 で研磨したものを用いた。

3.1.2　装　　置

英国非鉄金属研究協会式ジェット試験機を用いた。

3.1.3　試　験　方　法

まず所定量の塩素を注入した3%食塩水を水槽内に入れ、運転を開始すると同時に、別に調整した濃厚塩素水（1000ppm）を塩素消耗量に見合う量* だけ注入した。（*ブランク試験の結果 Fig. 3 のごとき塩素の消耗曲線を得た。）

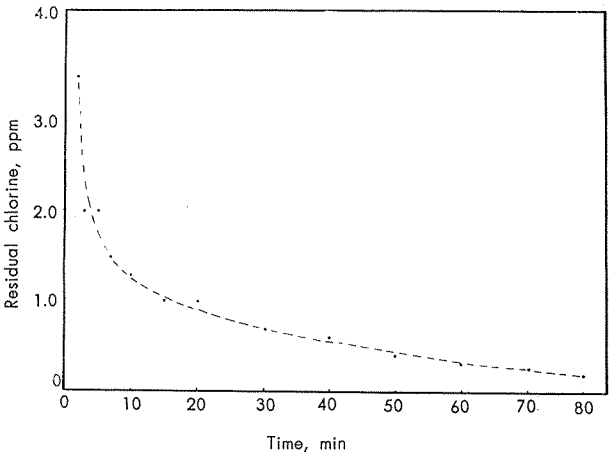


Fig. 3　Variation of chlorine concentration with time under jet test.

3.1.4　試　験　条　件

塩素注入量を（i）なし（ii）1.0ppm (iii) 2.0ppm の3種とし次の条件でそれぞれ試験を行った。なお、1回の試験における試験片の枚数は各種それぞれ 1～3 枚とした。

(i) 溶液：3.0% NaCl 溶液
(ii) Jet 流速：5.0m/sec
(iii) 空気混入量：5Vol%
(IV) 時間：100hr
(V) 液温：10～12°C

3.2 実験の結果

試験期間中、注入塩素量は目標値 1.0ppm または 2.0ppm に対し、ほぼ10%以内のバラツキに保つことができた。し

かし一時的にはかなり変動したこともあって実測値は 1.0 ppm 目標の場合で 0.5～2.0ppm、2.0ppm 目標の場合で 1.0～5.0ppm の範囲内のバラツキを示したこともあった。試験終了後、各試験片の表面状況を観察し、ついで重量変化量および潰食孔の深さを測定した。重量減少量および最大腐食深さの測定データを Table 4 に示し、その平均値を棒グラフで Fig. 4 に図示した。また、ジエット衝撃部近傍の垂直断面の形状を適当に拡大して Fig. 5 に示した。

Table 4. Result of jet impingement test by chlorinated salt water.

Residual chlorine / Dimension / No. / Alloy		0.0 p.p.m.		1.0 p.p.m.		2.0 p.p.m.	
		mg /cm² *	mm /100 Hr **	mg /cm² *	mm /100 Hr **	mg /cm² *	mm /100 Hr **
Albrac	1	1.81	0.013	13.41	0.102	28.49	0.275
	2	1.70	0.018	13.90	0.089	28.94	0.293
	3	—	—	—	—	27.89	0.300
	mean	1.76	0.016	13.66	0.096	28.86	0.289
90—10 cupronickel	1	0.80	0.025	12.59	0.053	32.04	0.162
	2	—	—	13.71	0.043	27.43	0.176
	3	—	—	—	—	28.43	0.173
	mean	0.80	0.025	13.15	0.048	29.31	0.171
70—30 cupronickel	1	0.25	0.005	10.31	0.038	20.74	0.145
	2	0.29	0.005	11.43	0.030	19.83	0.131
	3	—	—	—	—	24.62	0.127
	mean	0.27	0.005	10.87	0.034	21.74	0.134

* Calculated from data on weight loss and whole surface area of specimens.

** Maximum depth of pit at the jet impinging part.

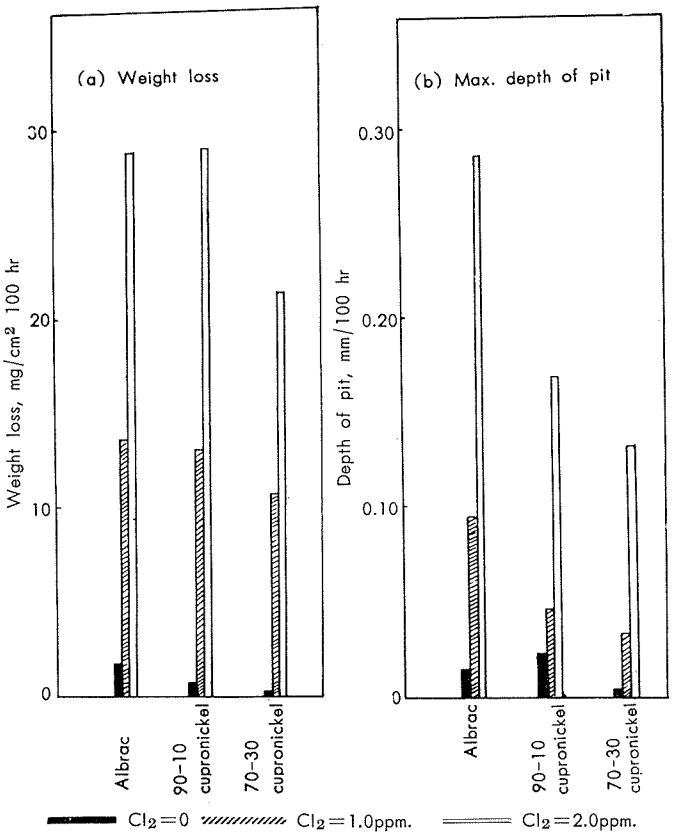
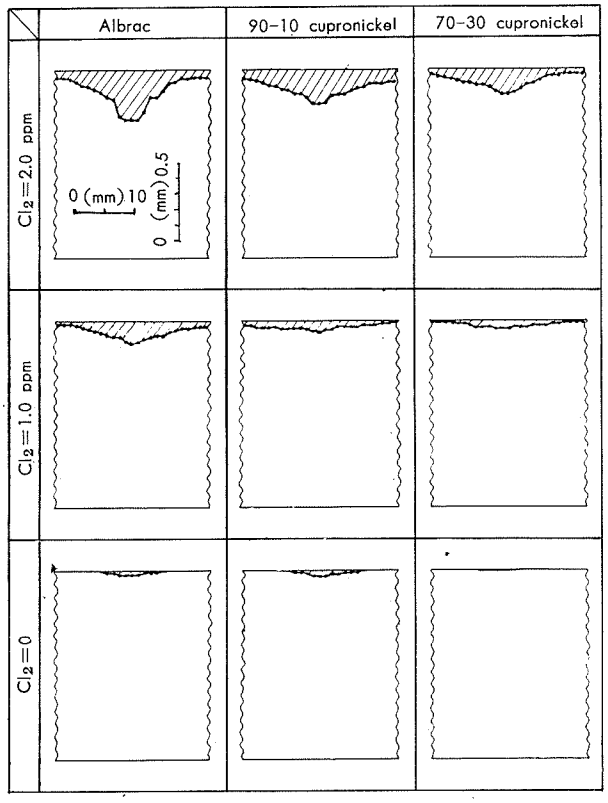


Fig. 4 Result of jet impingement test by chlorinated salt water.



Velocity : 5 m/sec, Air: 5 Vol. %
Duration of test : 100 hours.

Fig. 5 Cross sections of specimens corroded by jet impingement test using chlorinated salt solution.

3.2.1 アルブラック

塩素無注入で試験した試験片には軽い潰食痕が見られ、ジエット衝撃部を中心とする直経約 12mm の円内に明瞭な潰食痕が見られた。塩素を 1.0ppm または 2.0ppm 注入して試験した試験片には、ジエット衝撃部を中心とする円錐形状の深い潰食痕が見られ、試験片は全域にわたって金属光沢を呈していた。この状況はアルブラック管が inlet attack を受けて金属地肌を露出しているときの状況と極めてよく似ていた。腐食重量減少量および潰食痕の深さはともに塩素注入量の増大につれて増大しており、塩素無注入で試験した試験片の値を 1.0 とした場合、腐食重量減少量および潰食痕の深さは、塩素注入量 1.0ppm の場合でそれぞれ 8 および 6 であり塩素注入量 2.0ppm の場合でそれぞれ 16 および 18 であった。

3.2.2 10%キュプロニッケル

塩素無注入で試験した試験片はジエット衝撃部に軽い潰食痕が見られた。塩素を注入して試験した試験片は全域にわたり金属地肌を露出しており、ジエット衝撃部に深い潰食痕が生じていた。しかし、アルブラックよりも塩素を注入した場合の潰食痕の深さは浅かった。

3.2.3　30%キュプロニッケル

各試験片の状況は、10%キュプロニッケルのそれとよく類似していた。但し、塩素無注入の試験における試験片のジエット衝撃部は黒色の被膜に覆われていた。

4. 表面状況に関する実験

4.1 試料および実験方法

4.1.1　試　　料

アルブラック焼鈍材を用いた。電位および分極測定用の試験片にはアルブラックの 3 mmφ 円板にリード線をつけたものを合成樹脂に埋込み、これをエメリ紙で研磨して用いた。電子廻折用の試験片には 3 mmφ の円板を合成樹脂に埋込み、エメリ紙で研磨したものを用いた。この円板は容易に合成樹脂より取外すことが可能である。

4.1.2　装　　置

ジエット試験機は「3」と同様のものを用いた。電位および分極の測定は飽和カロメル電極を用いてポテンショメータにより行った。電子廻折は日立製作所製ED—A型を用いて反射法により行った。

4.1.3　試　験　方　法

塩素を注入しない場合と注入した場合（1.0ppm 目標）について「3」と同一条件下でジエット試験を行い、次の3項目の調査を行った。

(1)　ジエット衝撃時における自然電極電位の経時変化とそれに対する塩素の作用：試料円板の中心にジエットをあてて、塩素を注入した場合と注入しない場合について衝撃部の自然電極電位の経時変化をみる。

(2)　アルブラックの分極特性とそれに対する塩素の作用：2枚の試料円板の中心にジエットをあてつつ、塩素を注入した場合と注入しない場合について、両円板間に外部電源により電流を与え陰陽両分極を求める。

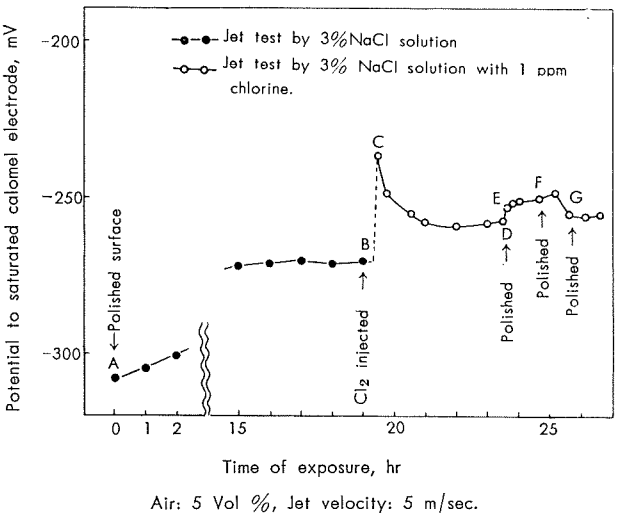
(3)　表面層の電子廻折的確認：塩素を注入した場合と注入しない場合におけるジエット衝撃面の電子廻折的確認を反射法により行う。

4.2 実験の結果

4.2.1　自然電極電位測定結果

測定結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 においてA点は研磨面を塩素無注入のジエットに曝した時の電位であり、B点は19時間経過した時の電位を示す。すなわち、ジエット試験を19時間続行した結果アルブラックの電位は −310mV（飽和カロメル電極に対し。以下同じ）より −270mV まで貴な方向に変化している。C点はB点の状態において 1 ppm の塩素を注入したことにより測定された電位を示す点であり、電位は急激に貴な方向にずれているように見える。その後電位はかなり急速に卑な方向に変化しC点より2時間後には −260mV を示し、ほぼ安定しD点に至っている。その後、D点、F点、



Air: 5 Vol %, Jet velocity: 5 m/sec.

Fig. 6　Changes in electrode potential on Albrac during jet test using 3% NaCl solution and chlorinated 3% NaCl solution.

G点において、試験片を取出し、エメリー紙で研磨を行ったが、電位の大巾な変化は見られず−250～−260mV のところで安定していた。以上の測定結果のうち、電位が塩素注入と同時に貴な方向に急激に変化していることは、塩素の注入により、液の酸化還元電位が急激に上昇したこと* によるもので試験片の表面の状態がその電位を貴な方向に変化させるように変化したものではないように思われる。（* 例えば白金極の電位は塩素注入前は +182mV、塩素注入後は +723mV である）従って、その頂点、C点の電位は塩素無注入時に形成された被膜が存在する状態における塩素注入時の電位に近い値を示すものであろうと考えられる。C点から後、電位は短時間で卑な電位に戻り、約 −260mV のところで安定し、その後、その面に対し研磨を行っても電位はあまり変化していない。このことはC点からD点に至る過程において塩素無注入時に形成されていた被膜が破壊され金属地肌の電位に達したものと考えられる。つまり、以上の結果は塩素の注入が被膜を破壊する作用があることを示すものと考えられる。

4.2.2　分極の測定結果

2時間のジエット衝撃後2つのジエット衝撃面間における陰陽両分極曲線を測定した結果、Fig. 7 のごとくであった。

Fig. 7 (a) は塩素無注入時における分極の測定結果であり、当然のこととして陰極支配型の分極曲線が得られた。Fig. 7 (b) は (a) よりも更に一桁下の微少電流密度の範囲における両極間の分極をその和で求めたものである。Fig. 7 (c) は塩素注入時の分極曲線を示すものであり、その分極が (a) に比して遙に小さくなっており、塩素の注入が分極、特に陰分極を著しく小さくしていること、すなわち、腐食を促進する可能性があることを示している。Fig. 7 (d) は塩素注入時の微少電流密度における両極間の分極を示すもので、(b) との比較から微少電流

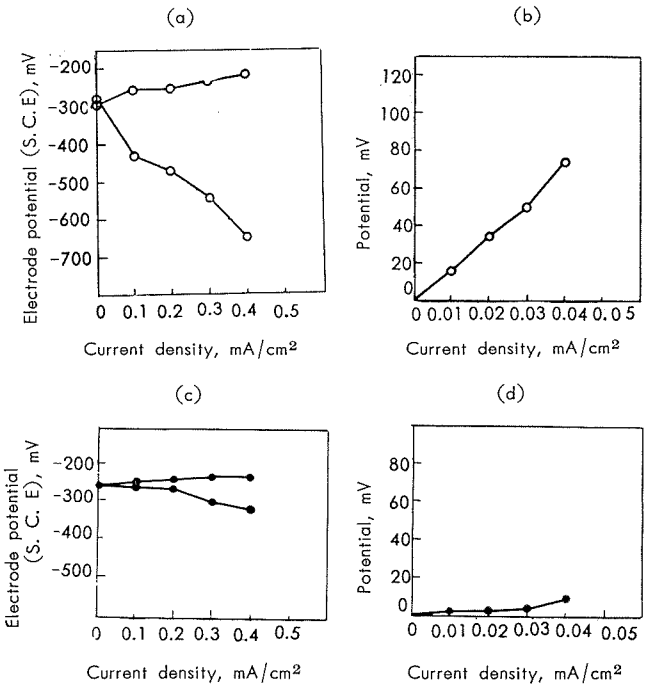


Fig. 7 Polarization curve of Albrac during jet test.
(a) and (b): No Chlorine.
(c) and (d): With 1 ppm chlorine.

密度においても塩素の存在は塩素が存在しない場合に比して分極を著しく小さくしているものであることがわかる。

4.3.2　電子廻折結果

塩素を注入した場合と、注入しない場合について、2時間のジエット衝撃後その試料面の電子廻折像を求めた。

塩素を注入しない試験片からは何らかの結晶質の物質の存在を示す廻折像を得ることはできなかったが塩素を注入して試験した試験片からは Photo. 8 にみるような金属面の電子廻折像を得た。このことから塩素を注入した場合、

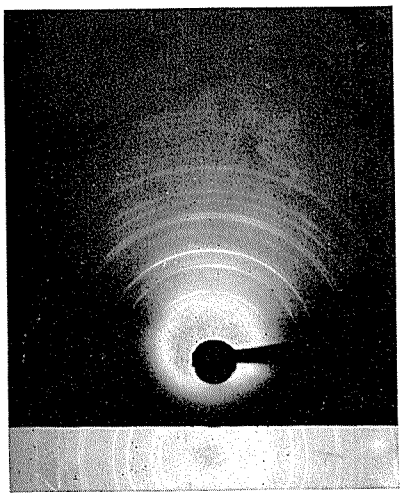


Photo. 8 Electron diffraction pattern obtained from surface of Albrac under jet impingement test by chlorinated salt solution, showing the exposure of metal surface.

ジエット衝撃部の金属面が露出されていることが確認された。但しこの廻折像には Cu_2O の廻折像も薄く含まれていた。この Cu_2O はジエット試験中に形成されていたものか、またはその後の操作の途中で生じたものかよくわからない。

5. 考察および結び

優れた復水器管材として広く知られている銅合金4種、アルミニウム黄銅、アルブラック、10%キュプロニッケル、および30%キュプロニッケルについて連続的な塩素注入のもとで行った上記の通水試験、上記合金のうちアルミニウム黄銅を除く合金3種について行ったジエット試験およびアルブラックについて行った表面状況に関する実験の結果を要約し考察を加えれば次のごとくになる。

通水試験の結果として

1)　塩素の注入は管の腐食を促進させる作用があるが1 ppm 程度の注入は実用上問題になる程腐食量を増大させることはないようである。

2)　キュプロニッケル管は塩素濃度が増加するとアルミニウム黄銅管よりもよく腐食する傾向がある。

3)　塩素無注入の管の内面には褐色の光沢ある緻密な被膜が見られ、塩素を注入した管の内面にはこのような被膜は存在しなかった。

4)　塩素処理は管内面付着物を減少せしめる効果がある。

ジエット試験の結果として

1)　塩素の注入は 1 ppm であっても腐食、特に潰食を著しく促進する。アルブラックを例にとれば 1.0ppm の塩素を注入した場合、その腐食重量減および潰食深さは塩素注入なき場合に対してそれぞれ6および8倍であった。

2)　塩素を注入して試験した試験片の表面状況は広い範囲にわたって完全に金属地肌を露出しており inlet attack を受けている復水器管の状況と極めてよく似ていた。

表面状況に関する実験の結果として

1)　1 ppm の塩素を注入した場合、ジエット衝撃面の自然電極電位は金属露出面の自然電極電位に等しく、塩素無注入時のごとく保護被膜は形成されない。また塩素無注入時に形成された保護被膜は塩素の注入により比較的容易に破壊される。

2)　塩素の注入は分極を著しく減少させる。

3)　塩素を注入した場合、ジエット衝撃面の金属地肌は露出されているものであることが電子廻折により確認された。

以上のごとく、通水試験の結果によれば腐食に対する注入塩素の作用は被膜の形成を妨害し腐食量をある程度増大させているが、特に顕著なものでなく、腐食量に表われた値からみれば、1.0ppm 程度の塩素の注入が実用上特に大きな影響を管に与えていることは考えられなかった。しかし、ジエット試験の結果によれば、塩素の注入は 1.0ppm

程度であっても被膜を破壊し著しく潰食の進行を助長していて、その影響はかなり大きなものと見なければならない。

このような、通水試験とジエット試験の結果からみた塩素処理の管材に対する影響の喰違いは、次のように考えれば一応の説明がつくように思われる。すなわち、塩素の存在が被膜の形成に対して妨害することはジエット試験においてもまた通水試験においても同様であると思われるが、ジエット試験時には塩素の作用によって被膜の形成を妨害されたりまた弱められたりしている試験片に空気泡を混入する食塩水がジエットとなって噴射されるため、塩素による被膜破壊作用と空気泡にる腐食、特に潰食促進作用、の両作用が相乗的に効果を発揮して、潰食現象を主体とする腐食が特に激しく進行したものであろう。これに対して通水試験では潰食現象を起すために必要な流速および空気泡の存在がなかったために、1 ppm 程度の注入塩素量ではジエット試験時ほど塩素注入の影響が表われなかったのではなかろうか。

以上の考えに従えば、復水器冷却海水に塩素処理を行うことは、注入量が 1.0ppm 程度であっても必ずしも管にとって無害であると断定できないものと考えられる。云うまでもなく、復水器管の中を流れる海水は管内面にとって一様に安定した条件をなすものではなく局部的に不安定な条件を形成していることが多い。このことは復水器の構造、ポンプの性能、冷却水の性質および運転条件等によって支配されるものである。例えば、入口端における激しい乱流化、デポジットによる局部的な乱流化等に加えて海水中に空気泡が含まれたり、また水室内や管内において気泡が遊離してきたような場合潰食を生む条件は容易に発生する。このような場合、塩素による被膜破壊作用のため潰食は著しく促進されることになろう。

すなわち、復水器管の腐食に対する塩素処理の影響はその使用時における状況、特に潰食を発生するための条件の有無と密接な関係があるものであろうと考えられる。

Photo. 9 はアルミニウム黄銅管を使用している某火力発電所の復水器管の入口部に見られた inlet attack の状況と中央部に見られた局部潰食部の状況を示すものである。このような潰食の発生原因についてはまだよくわかっていないが、当発電所の使用している海水が清浄な海水で特に問題のないものであると見られることとその海水には連続的な塩素処理が行なわれていること（注入量 1.7ppm、残留量 0.2ppm）からみて、塩素処理による潰食促進作用が他の潰食促進作用と相作用してこのような潰食を発生させたものではないかと考えられる。

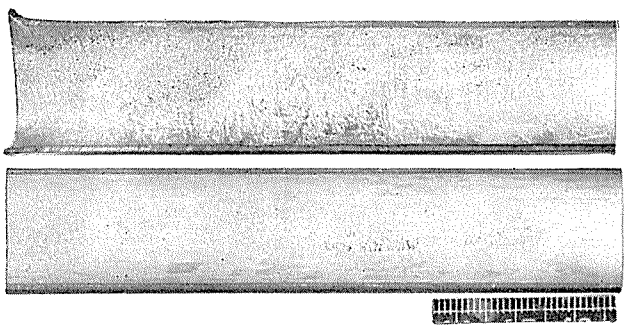


Photo. 9 Examples of inlet attack and local impingement attack of condenser tubes by sea water chlorinated continuously.

なお、本報告は連続的な塩素注入下において試験した結果に関するものであるが、今日、復水器冷却海水に行なわれている塩素処理は間歇注入によるものが多い。従って間歇的な塩素処理が復水器管の腐食に与える影響については、現場における塩素処理条件を考慮に入れて、更に検討する必要があろう。 以 上

文 献

1) たとえば、宮地、山路：多奈川発電所取水路付着動物防除についての調査報告，Ⅰ(1960)，Ⅱ(1961)，Ⅲ(1961).
2) P.T. Gilbert, Chemistry and Industry, July 11 (1959).

R-19
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 3 JUL., 1962

耐食アルミニウム合金1種および2種の機械的性質（データシート）

竹　内　勝　治
田　中　英　司

住友軽金属工業株式会社研究部

耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (1)

本質料は耐食アルミニウム合金1種の機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲ゲ試験内側半径およびエリクセン値などを測定した結果をまとめたものである。

各試材中、棒および熱間圧延上り板は大型鋳塊より製造したものであり、軟質板、冷間圧延板並びに安定化処理板は小型鋳塊（2kg）を研究部で圧延して製作したものである。各機械的性質の測定方法は主としてJIS規格によるものであり、疲労強度は小野式回転曲ゲまたはシエンク型振動疲労試験機を用いて測定した。各表における疲労強度以外の機械的性質は試験片各5本の平均値であり、各応力—伸ビ線図は1例を示した。なお、板材についてカタサを測定すると、試験の種別によっては厚サが充分でないため試験片の裏面に圧痕の影響が認められたのもある。それらは参考値として示した。

1. 棒

第1表 化学成分

材質	化学成分, %								
	Mg	Cr	Cu	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
(JIS H4163)	2.2~2.8	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45		<0.10	<0.10	—	残
試材, A	2.59	0.23	0.04	0.11	0.17	0.02	0.01	痕跡	残
試材, B	2.42	0.26	0.03	0 09	0.17	痕跡	0.01	0.01	残
試材, C	2.54	0.21	0.03	0.10	0.12	0.01	0.02	0.01	残

第2表 試材Aの引張性質

質別	寸法 mmφ	処理	引張性質[1] 弾性限, kg/mm²	耐力, kg/mm²	引張強サ, kg/mm²	真破断強サ, kg/mm²	伸ビ, %	絞リ, %
製出のまま	20	(JISH4163)	—	—	>18	—	—	—
		押出のまま	7.3	11.4	19.6	45.7	33	73
軟質	20	(JISH4163)	—	—	18~23	—	>20	—
		押出後 360°C 焼鈍	4.8	8.4	19.7	42.7	32	72
	17.5	24% 抽伸後 360°C 焼鈍	6.9	13.5	22.1	47.1	26	70
硬質	17.5	(JIS H4163)	—	—	>23	—	—	—
		24% 抽伸	11.3	22.7	25.1	47.8	17	66

1) JISZ2201, 4号試験片

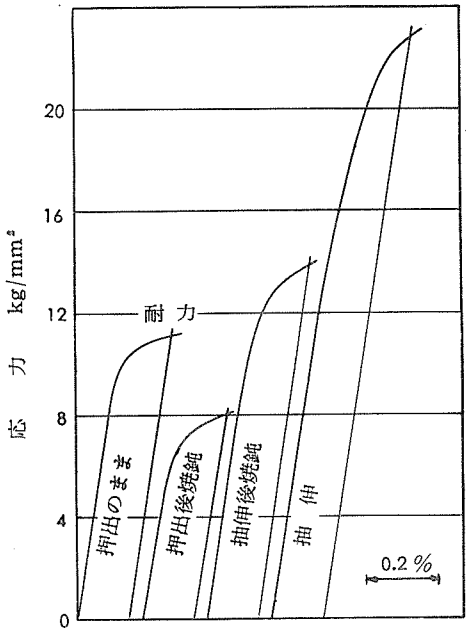
第3表 試材Aのカタサおよびセン断力

質別	処理	カタサ[1] ブリネル, 10/500/30	ビッカース, 10kg	ロックウエル, Bスケール	ロックウエル, Fスケール	ショア, (参考)	セン断力[2] (16 mmφ) kg/mm²
製出のまま	押出のまま	49	59	—	51	(11)	12.8
軟質	押出後 360°C 焼鈍	46	53	—	46	(10)	12·5
	24%抽伸後360°C 焼鈍	53	62	—	59	(12)	13.1
硬質	24% 抽伸	67	79	70	73	(15)	14.3

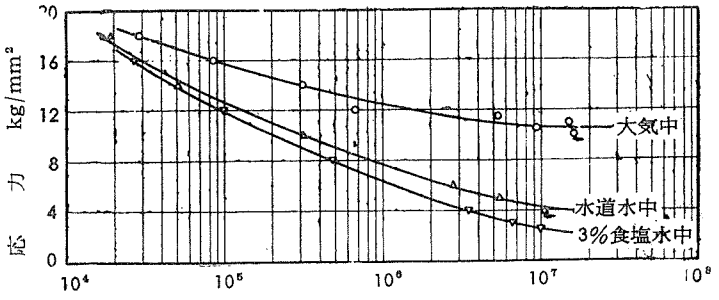
1) 断面のカタサを示す。
2) セン断ジグは JISH4167, 二面セン断ジグに準じるものを用いた。

(昭和37年7月) 住友軽金属工業株式会社 研究部 竹内勝治 田中英司

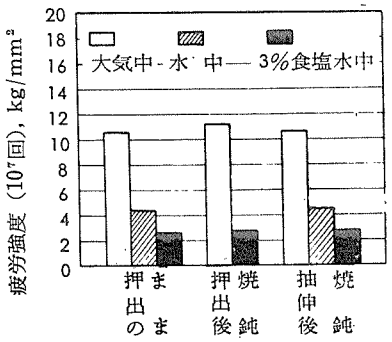
耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (2)



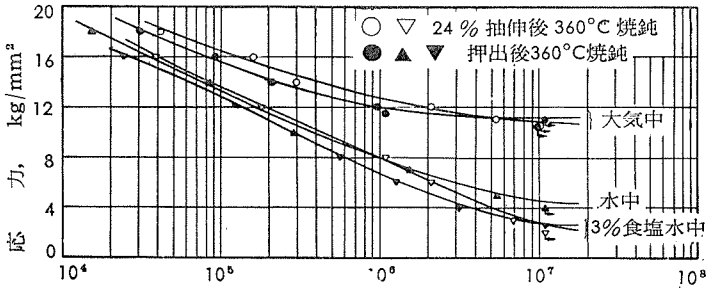
第1図 試材Aの応力一伸び線図



第2図 試材A（押出のまま）のS-N曲線



第4図 疲労強度の比較



第3図 試材A・(軟質）のS-N曲線

第4表 試材Aの疲労強度[1),2)]

質別	処理	大気中の疲労強度，kg/mm²			水中の疲労強度，[3)] kg/mm²			3%食塩水中の疲労強度，[4)] kg/mm²		
		10^5回	10^6回	10^7回	10^5回	10^6回	10^7回	10^5回	10^6回	10^7回
製出のまま	押出のまま	14.8 (—)	12.4 (—)	10.6 (—)	12.6 (14.9)	7.7 (37.9)	4.4 (58.5)	11.9 (19.6)	6.4 (48.4)	2.6 (75.5)
軟質	押出後 360°C 焼鈍	15.5 (—)	11.9 (—)	11.2 (—)	— (—)	— (—)	— (—)	13.6 (12.3)	7.9 (33.6)	2.8 (74.2)
	24%抽伸後 360°C 焼鈍	16.5 (—)	12.7 (—)	10.6 (—)	13.1 (20.6)	7.9 (37.8)	4.5 (57.6)	12.8 (22.4)	6.6 (48.0)	2.7 (74.5)

1) 小野式回転曲げ疲労試験機（1,700 rpm）による。
2) 試験片は 10 mmφ 標準試験片（D=15 mmφ, d=10 mmφ, R=15 mm）
3) 水道水，流量は 200～300cc/mn。
4) 3%人造食塩水（比重 1.02～1.03），流量は 200～300 cc/mn。
5) （ ）内の数値は大気中の疲労強度と比較した場合の減小率（%）を示す。

（昭和37年7月） 住友軽金属工業株式会社 研究部 竹内勝治 田中英司

耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (3)

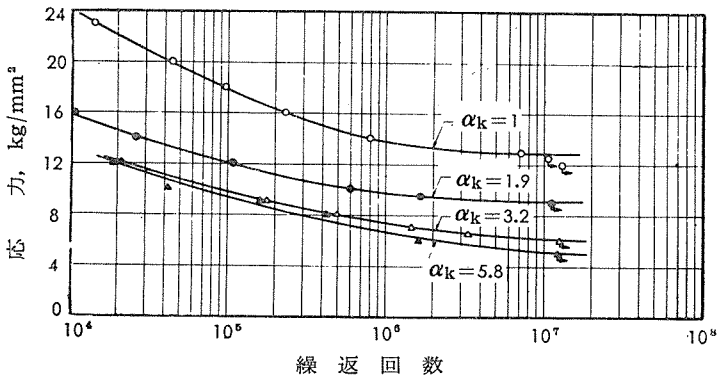
第 5 表　試材BおよびCの機械的性質

試材	質別	寸法, mmφ	処理	引張性質 弾性限, kg/mm²	耐力, kg/mm²	引張強サ, kg/mm²	真破断強サ, kg/mm²	伸び, %	絞り, %	ブリネルカタサ, 10/500/30	シャルピー衝撃値 (JIS3号), kg-m/cm
B	製出のまま	22	(JISH4163)	—	—	>18	—	—	—	—	—
			押出のまま	11.9	15.0	23.3	48.7	25	70	54	17.3
C	軟質	17	(JISH4163)	—	—	18~23	—	>20	—	—	—
			抽伸後380C焼鈍	5.6	7.4	19.7	48.4	34	74	44	—

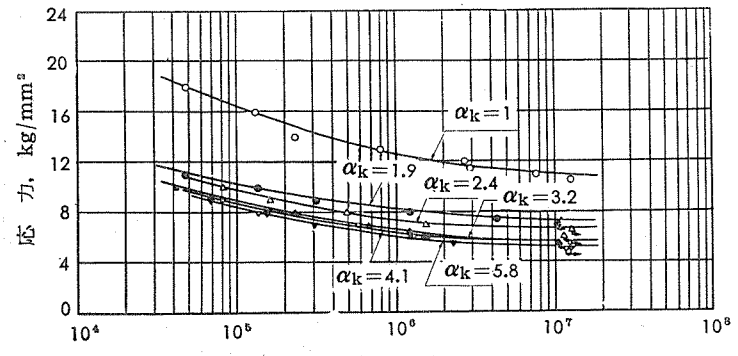
第 6 表　試材BおよびCの切欠疲労強度並びに切欠係数

切欠底の丸み, ρmm	形状係数, α_k	試材・B (押出のまま) 疲労強度,[1] kg/mm² 10⁵回	10⁶回	10⁷回	切欠係数 10⁵回	10⁶回	10⁷回	試材C (軟質) 疲労強度,[1] kg/mm² 10⁵回	10⁶回	10⁷回	切欠係数 10⁵回	10⁶回	10⁷回
∞	1 [2]	17.8	13.8	12.9	1	1	1	16.4	12.5	10.9	1	1	1
1	1.9[3]	12.0	9.7	9.1	1.48	1.42	1.42	10.2	8.2	7.1	1.61	1.52	1.54
0.5	2.4[4]	—	—	—	—	—	—	9.6	7.3	6.5	1.71	1.71	1.68
0.25	3.2[4]	9.9	7.4	6.2	1.80	1.87	2.08	8.9	6.5	5.5	1.84	1.92	1.98
0.125	4.1[4]	—	—	—	—	—	—	8.6	6.3	5.5	1.91	1.98	1.98
0.06	5.8[4]	9.4	6.7	5.2	1.89	2.06	2.48	8.4	6.1	5.1	1.95	2.05	2.14

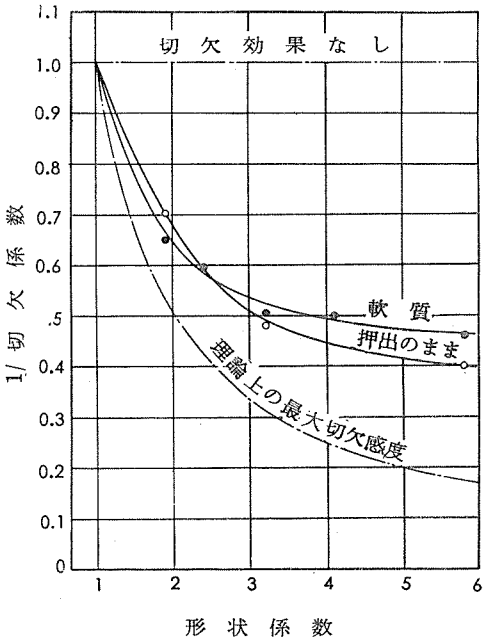
1) 小野式回転曲ゲ疲労試験機 (1,700 rpm) による。
2) 10mm φ 標準試験片
3) 半円型環状切欠試験片 (D=12 mm φ, d=10 mm φ, t=1 mm, 旋削加工のまま)
4) 60°-V型環状切欠試験片 (同上)



第5図　試材B (押出のまま) のS-N曲線



第6図　試材C (軟質) のS-N曲線



第7図　切欠感度の比較 (繰返回数10^7)

住友軽金属工業株式会社 研究部 竹内勝治 田中英司

耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (4)

2. 熱間圧延上り板 (厚サ 20mm)

第 7 表　化　学　成　分

材　質	化学成分, %								
	Mg	Cr	Cu	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
(JISH4104)	2.2~2.8	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45		<0.10	<0.10	—	残
試　材	2.43	0.24	0.02	0.09	0.26	0.01	0.01	痕　跡	残

第 8 表　熱間圧延上り板の引張性質並びに180°曲ゲ性質

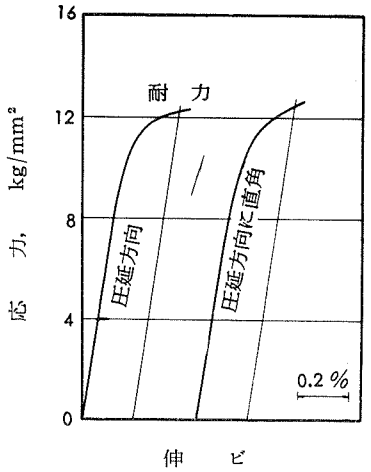
試験片採取方向	引張性質 1)						180°曲ゲ試験内側半径 2)
	弾性限, kg/mm²	耐力, kg/mm²	引張強サ, kg/mm²	真破断強サ, 3) kg/mm²	伸ビ, %	絞リ, %	
(JISH4104, 軟質, 厚サ6~12 mm)	(—)	(9)	(18~23)	(—)	(>18)	(—)	(—)
圧延方向	7.0	12.1	20.7	(34.3)	39	(56)	密着
圧延方向に直角	7.4	12.8	21.4	(37.1)	38	(55)	密着

1)　JISZ2201, 5号試験片
2)　JISZ2204, 4号試験片
3)　参考値

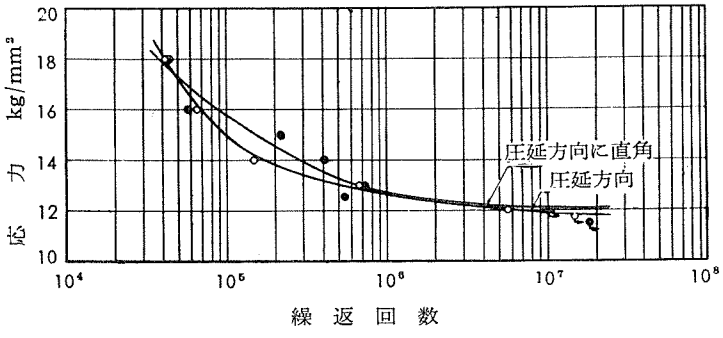
第 9 表　熱間圧延上り板のカタサ, 衝撃値並びに疲労強度

試験片採取方向	カタサ 1)						シャルピー衝撃値, kg-m/cm²		疲労強度, 2) kg/mm²		
	ブリネル, 10/500/30	ビッカース, 10kg	ロックウエル, Eスケール	ロックウエル, Fスケール	ロックウエル, Hスケール	ショア (参考)	3号試験片	4号試験片	10^5回	10^6回	10^7回
圧延方向	55	62	65	56	93	(12)	15.8	15.5	14.9	12.6	11.9
圧延方向に直角							15.8	15.7	15.7	12.7	12.1

1)　表面のカタサを示す。
2)　小野式回転曲ゲ疲労試験機 (1700 rpm) による。試験片は 10mm φ 標準試験片。



第 8 図　熱間圧延上り板の応力—伸ビ線図



第 9 図　熱間圧延上り板の S-N 曲線

(昭和37年7月)　住友軽金属工業株式会社　研究部　竹内勝治　田中英司

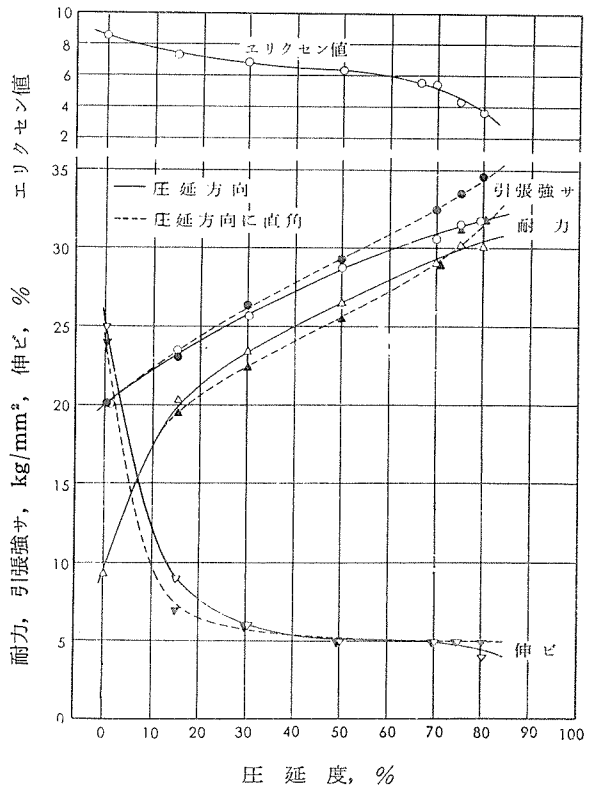
耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (5)

3. 板（軟質板，冷間圧延板，安定化処理板）

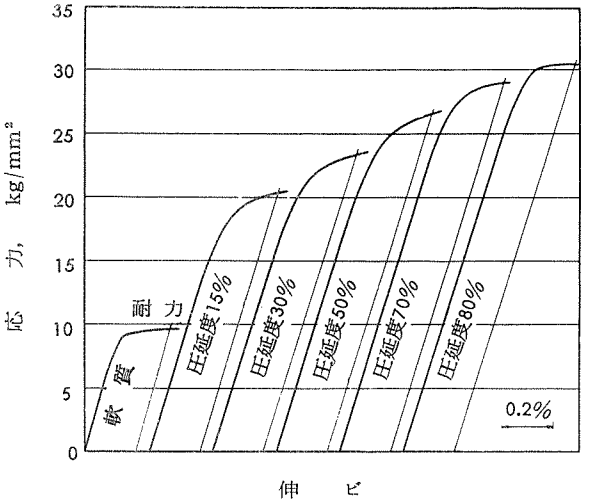
第 10 表　軟質[1] および冷間圧延板[1]（厚サ 1 mm）の引張性質，180°曲ゲ性質並びにエリクセン値

質別	圧延度，%	引張性質[2] 圧延方向 耐力，kg/mm²	引張強サ，kg/mm²	伸ビ，%	圧延方向に直角 耐力，kg/mm²	引張強サ，kg/mm²	伸ビ，%	180°曲ゲ試験 内側半径[3]	エリクセン値[4]
軟質	(JISH4104)	9	18～23	>18	—	—	—	厚サの1.5倍	—
	(焼鈍)	9.3	20.2	25	9.7	20.1	24	密着	8.6
圧延	(JISH4104, ½硬質)	21	>23	>4	—	—	—	厚サの1.5倍	—
	15	20.4	23.5	9	19.7	23.1	7	厚サの0.5倍	7.4
	30	23.5	25.7	6	22.4	26.5	6	厚サの1.5倍	6.9
	(JISH4104, 硬質)	26	<27	>3	—	—	—	—	—
	50	26.6	28.9	5	25.5	29.4	5	厚サの 3 倍	6.4
	70	29.2	30.6	5	29.1	32.6	5	厚サの3.5倍	5.5
	75	30.3	31.5	5	31.3	33.6	5	厚サの3 5倍	4.4
	80	30.2	31.8	4	31.9	34.7	5	厚サの3.5倍	3.7

1) 化学成分は第7表と同じ。
2) 試験片は FED. TEST. METHHOD STD. No.151のMethod 211, F2（平行部幅0·5″，標点距離2″）
3) JIS Z2204, 4号試験片（圧延方向）
4) JISB7777, 2号試験片



第10図　圧延度と機械的性質の関係



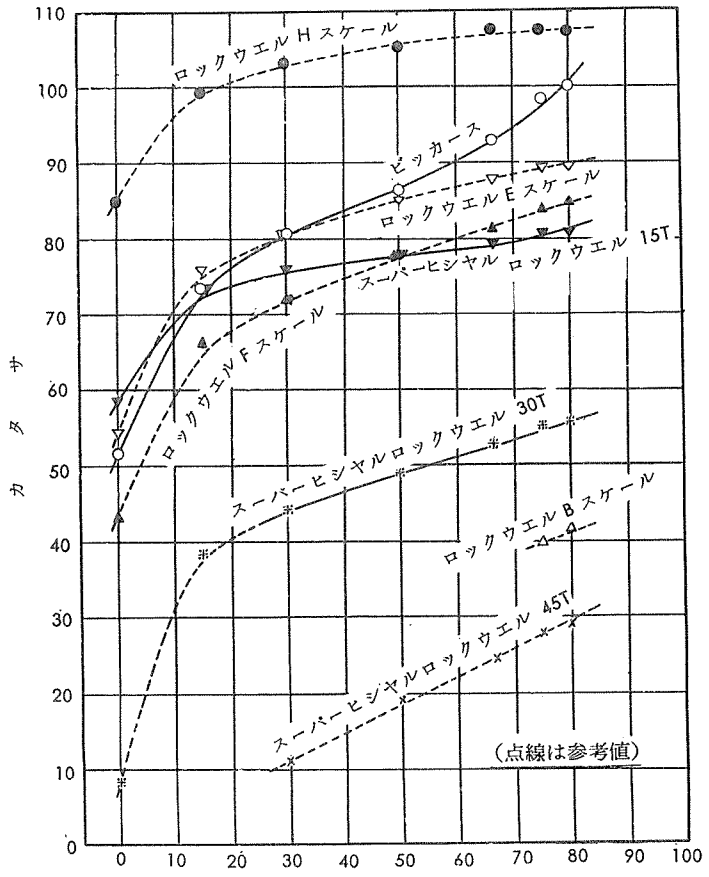
第11図　軟質および冷間圧延板の応力一伸ビ線図（圧延方向）

耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (6)

第 11 表　軟質および冷間圧延板（厚サ 1 mm）のカタサ

質別	圧延度, %	カタサ							
		ビッカース, 5 kg	ロックウエル[1]				スーパーヒシャルロックウエル		
			Bスケール	Eスケール	Fスケール	Hスケール	15Tスケール	30Tスケール	45Tスケール[1]
軟質	(焼鈍)	52	—	54	43	85	59	8[1]	—
圧延	15	73	—	75	66	99	73	38[1]	—
	30	80	—	80	72	103	76	44[1]	11
	50	86	—	85	78	105	78	49	19
	70	93	—	88	82	107	80	53	25
	75	98	40	89	84	107	81	55	28
	80	100	41	89	85	107	81	55	29

1) 参考値



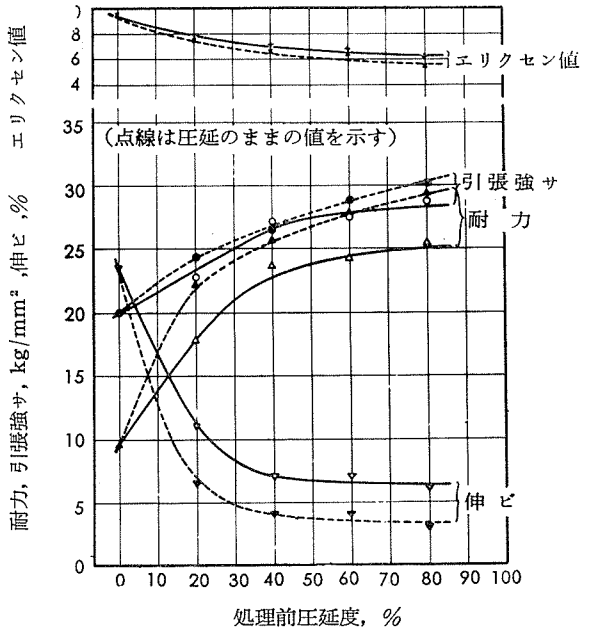
第12図　圧延度とカタサの関係

耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (7)

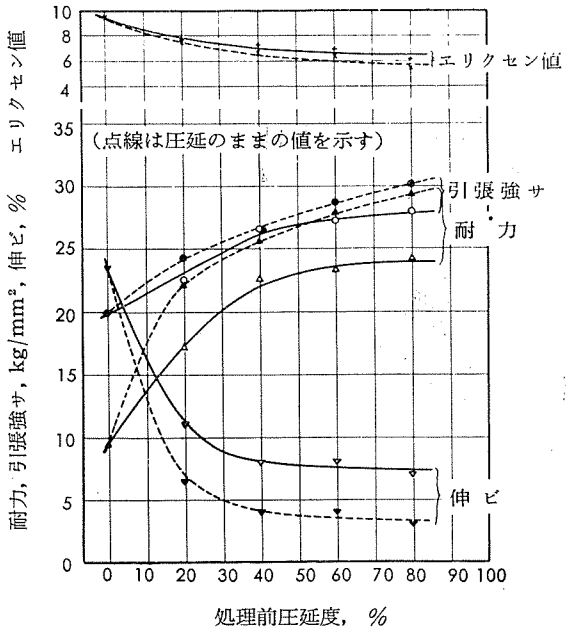
第12表 安定化処理板[1] (厚サ1㎜) の機械的性質

処理温度, °C×3h	処理前圧延度, %	質別	引張性質[2] 耐力, kg/mm²	引張強サ, kg/mm²	伸ビ, %	カタサ ビッカースカタサ, 5kg	ロックウエルFスケール[3]	スーパーヒシャルロックウエル, 30T スケール	180°曲ゲ試験 内側半径[2]	エリクセン値[2]
(焼鈍)	—	軟質	9.5	20.0	24	54	43	—	密着	9.5
125	20	H32	17.7	22.7	11	74	64	34	厚サの 1.5倍	7.7
	40	H34	23.6	27.1	7	81	71	43	厚サの 2.5倍	7.1
	60	H36	24.1	27.5	7	88	77	48	厚サの 3倍	6.8
	80	H38	25.4	28.7	6	93	81	51	厚サの 3倍	6.1
150	20	H32	17.2	22.6	11	73	63	31	厚サの 1.5倍	7.7
	40	H34	22.6	26.6	8	80	71	42	厚サの 2.5倍	7.3
	60	H36	23.2	27.3	8	87	76	46	厚サの 3倍	6.9
	80	H38	24.6	28.0	7	91	79	49	厚サの 3倍	6.1
175	20	H32	16.5	22.5	13	72	62	32	厚サの 1.5倍	7.9
	40	H34	20.1	24.7	8	79	70	40	厚サの 2.5倍	7.2
	60	H36	22.6	26.7	8	85	76	45	厚サの 2 5倍	7.0
	80	—	23.6	27.3	8	89	79	49	厚サの 2 5倍	6.2

1) 試験片は圧延方向に平行に採取した。
2) 各試験片の寸法は第10表と同じである。
3) 参考値
4) 安定化処理前の機械的性質は第13ないし15図および第17図に点線でそれぞれ示す。

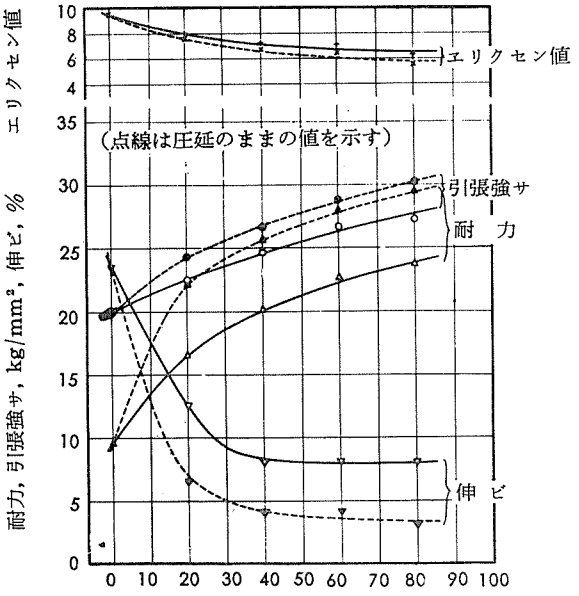


第13図 安定化処理前圧延度と機械的性質の関係
(安定化処理温度125°C×3h)

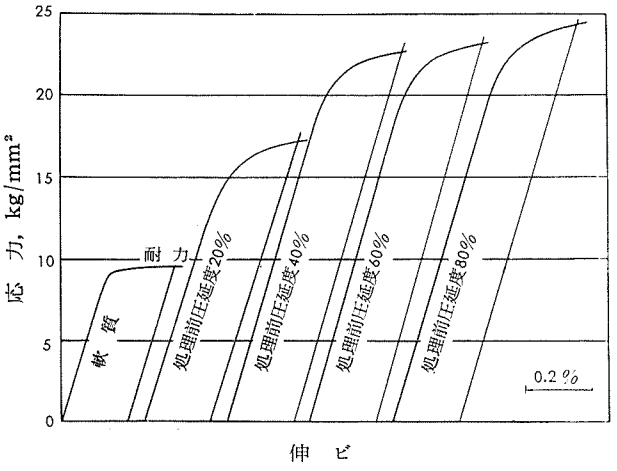


第14図 安定化処理前圧延度と機械的性質の関係
(安定化処理温度150°C×3h)

耐食アルミニウム合金1種の機械的性質 (8)



第15図 安定化処理前圧延度と機械的性質の関係
(安定化処理温度175℃×3h)

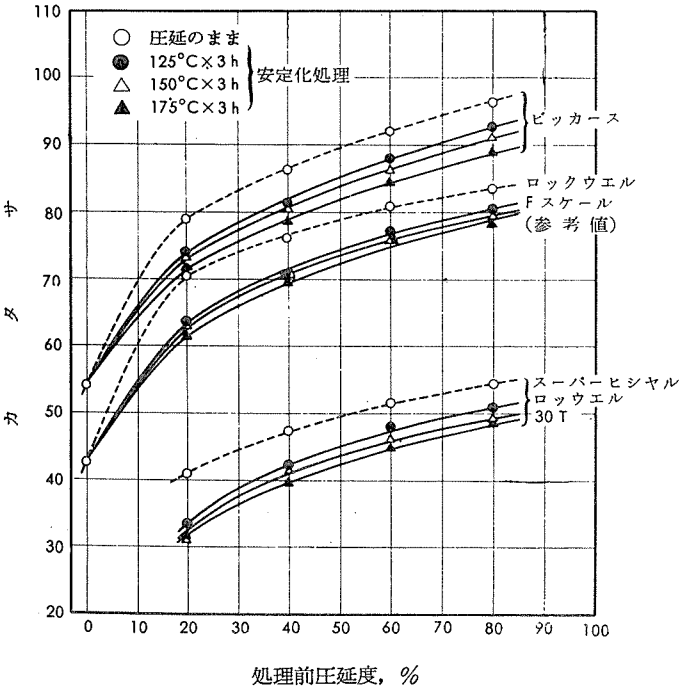


第16図 安定化処理板 (150°C×3h) の応力一伸ビ線図

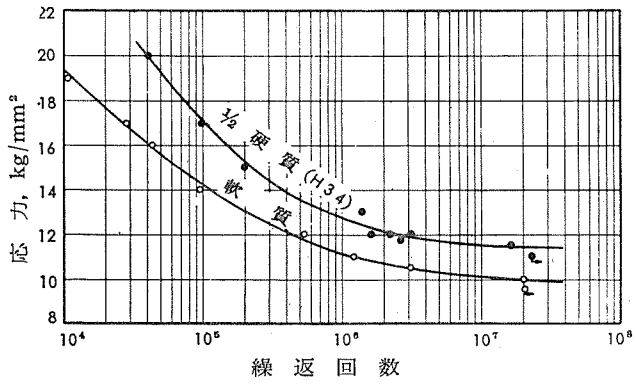
第13表 板材 (厚サ 4 mm) の疲労強度

質別	引張性質			疲労強度[1] kg/mm²		
	耐力，kg/mm²	引張強サ，kg/mm²	伸ビ，%	10^5回	10^6回	10^7回
軟質	—	19.3	31	14.2	11.1	10.1
1/2硬質(H34)	19.8	26.2	11	17.0	12.7	11.5

1) シエンク型振動疲労試験機 (3,500 cpm, 4kg-m) による。



第17図 安定化処理前圧延度とカタサの関係



第18図 板材 (厚サ 4mm) のS-N曲線

(昭和37年7月) 住友軽金属工業株式会社 研究部 竹内勝治 田中英司

耐食アルミニウム合金2種の機械的性質（1）

本資料は耐食アルミニウム合金2種の機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲ゲ試験内側半径およびエリクセン値などを測定した結果をまとめたものである。

各試材中、棒および熱間圧延上り板は大型鋳塊より製造したものであり、軟質板、冷間圧延板並びに安定化処理板は小型鋳塊（2kg）を研究部で圧延して製作したものである。各機械的性質の測定方法は主としてJIS規格によるものであり、疲労強度は小野式回転曲ゲまたはシエンク型振動疲労試験機を用いて測定した。各表における疲労強度以外の機械的性質は試験片各5本の平均値であり、各応力—伸ビ線図は1例を示した。なお板材についてカタサを測定すると試験の種別によっては厚サが充分でないため試験片の裏面に圧痕の影響が認められたものもある。それらは参考値として示した。

1. 棒

第1表　化　学　成　分

材　質	化学成分, %								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
(JISH4163)	4.5～5.6	0.05～0.20	0.05～0.20	<0.10	<0.30	<0.40	<0.10	—	残
試材, A	5.07	0.13	0.09	0.01	0.14	0.20	痕跡	—	残
試材, B	5.01	0.10	0.10	0.03	0.09	0.19	0.01	0.02	残
試材, C	4.91	0.08	0.08	0.05	0.14	0.20	0.05	0.01	残

第2表　試材Aの引張性質

質別	寸法 mmφ	処理	引張性質 1)					
			弾性限, kg/mm²	耐力, kg/mm²	引張強サ, kg/mm²	真破断強サ, kg/mm²	伸ビ, %	絞リ, %
製出のまま	20	(JISH4163)	—	—	>25	—	—	—
		押出のまま	9.7	13.8	28.7	49.3	30	54
軟質	20	(JISH4163)	—	—	25～33	—	>16	—
		押出後360°C焼鈍	8.3	11.5	28.7	51.4	33	56
	17.5	24%抽伸後焼鈍	12.8	13.3	31.5	52.3	32	50
(½硬質)	17.5	24%抽伸	16.2	28.3	36.7	51.5	16	45

1)　JISZ2201, 4号試験片

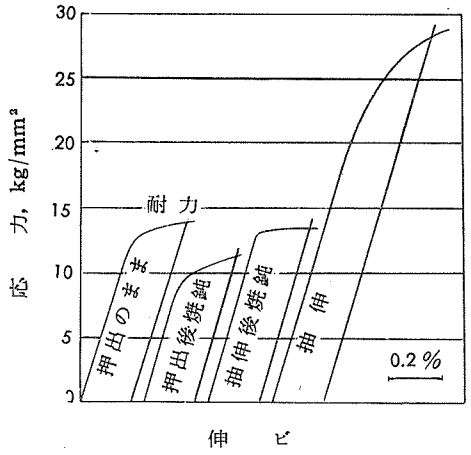
第3表　試材Aのカタサおよびセン断力

質別	処理	カタサ 1)					セン断力, 2) (13 mmφ) kg/mm²
		ブリネル, 10/500/30	ビッカス, 10kg	ロックウエル, Bスケール	ロックウエル, Fスケール	ショア (参考)	
製出のまま	押出のまま	66	74	17	70	(16)	16.5
軟質	押出後360°C焼鈍	64	70	15	67	(15)	16.4
	24%抽伸後360°C焼鈍	64	70	15	68	(15)	16.5
(½硬質)	24%抽伸	93	97	52	86	(24)	19.0

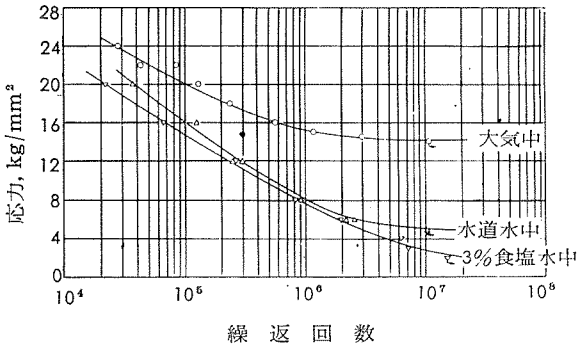
1)　断面のカタサを示す。
2)　セン断ジグはJISH4167, 二面セン断ジグに準じるものを用いた。

(昭和37年7月)　住友軽金属工業株式会社　研究部
竹内勝治
田中英司

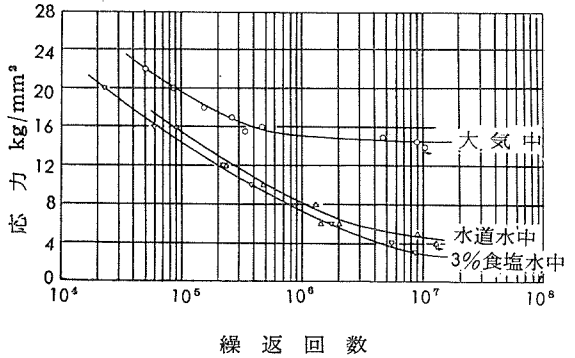
耐食アルミニウム合金2種の機械的性質（2）



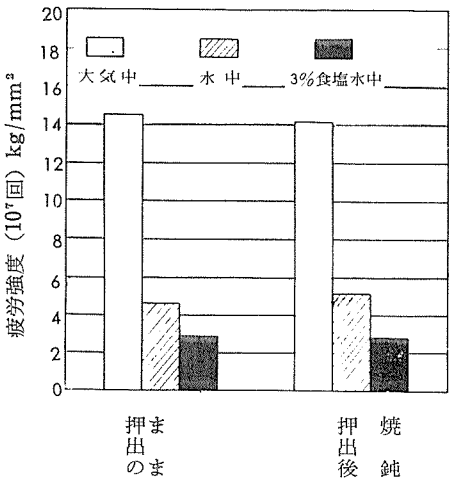
第1図　試材Aの応力—伸び線図



第2図　試材A（押出のまま）のS-N曲線



第3図　（押出後焼鈍）のS-N曲線



第4図　疲労強度の比較

第4表　試材Aの疲労強度[1),2)]

質別	処理	大気中の疲労強度，kg/mm²			水中の疲労強度[3)]，kg/mm²			3%食塩水中の疲労強度[4)]，kg/mm²		
		10^5回	10^6回	10^7回	10^5回	10^6回	10^7回	10^5回	10^6回	10^7回
製出のまま	押出のまま	19.5 (—)	15.1 (—)	14.5 (—)	15.3 (21.5)	8.2 (45.7)	4.6 (68.3)	14.3 (26.7)	7.4 (51.0)	2.9 (80.0)
軟質	押出後360°C焼鈍	20.1 (—)	15.3 (—)	14.2 (—)	16.1 (19.9)	8.2 (46.4)	5.1 (64.1)	14.8 (26.3)	7.7 (49.7)	2.8 (80.3)

1）　小野式回転曲げ疲労試験機（1,700 rpm）による。
2）　試験片は 10 mm φ 標準試験片(D=15 mm φ, d=10 mm φ, R=15 mm)
3）　水道水，流量は 200～200cc/mn。
4）　3%人造食塩水（比重 1.02～1.03），流量は 200～300cc/mn。
5）　（ ）内の数値は大気中の疲労強度と比較した場合の減少率（%）を示す。

（昭和37年7月）　住友軽金属工業株式会社　研究部　竹内勝治　田中英司

耐食アルミニウム合金2種の機械的性質（3）

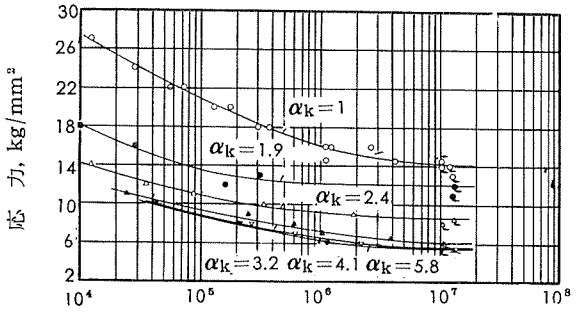
第 5 表　試材 B および C の機械的性質

試材	質別	寸法 mmφ	処理	引張性質 弾性限, kg/mm²	耐力, kg/mm²	引張強サ, kg/mm²	真破断強サ, kg/mm²	伸び, %	絞り, %	ブリネルカタサ, 10/500/30	シャルピー衝撃値 (JIS3号) kg-m/cm²
B	製出のまま	20	(JISH4163) 押出のまま	— 13.4	— 15.1	>25 28.7	— 55.3	— 31	— 58	— 64	— 9.2
C	軟質	18	(JISH4163) 抽伸後 380°C 焼鈍	— 9.2	— 12.0	25~33 27.9	— 55.3	>16 35	— 60	— 59	— —

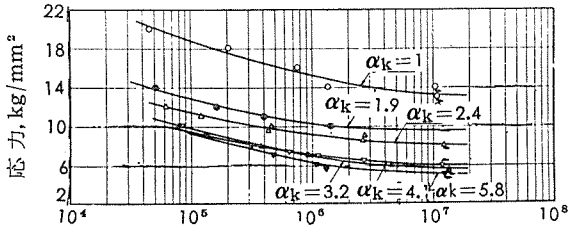
第 6 表　試材BおよびCの切欠疲労強度並びに切欠係数

切欠底の丸み, δ mm	形状係数, αk	試材 B (押出のまま) 疲労強度[1], kg/mm² 10⁵回	10⁶回	10⁷回	切欠係数 10⁵回	10⁶回	10⁷回	試材 C (軟質) 疲労強度[1], kg/mm² 10⁵回	10⁶回	10⁷回	切欠係数 10⁵回	10⁶回	10⁷回
∞	1[2]	21.0	16.1	14.2	1	1	1	18.8	15.2	13.4	1	1	1
1	1.9[3]	13.6	12.2	12.1	1.54	1.32	1.17	12.8	10.2	9.5	1.47	1.49	1.41
0.5	2.4[4]	10.9	9.2	8.7	1.93	1.75	1.63	11.4	9.2	8.0	1.65	1.65	1.68
0.25	3.2[4]	9.5	7.3	6.1	1.99	2.21	2.33	9.7	7.0	5.6	1.94	2.17	2.39
0.125	4.1[4]	9.0	6.6	5.6	2.33	2.44	2.54	9.4	7.2	6.0	2.00	2.11	2.23
0.06	5.8[4]	8.8	6.3	5.6	2.40	2.56	2.54	9.3	6.3	5.1	2.02	2.42	2.63

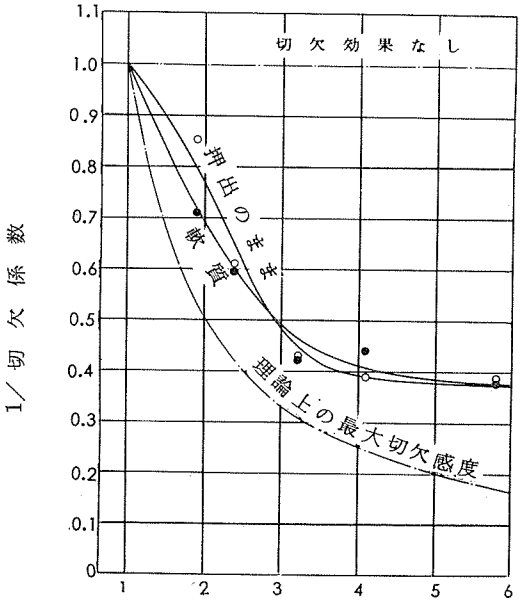
1）小野式回転曲ゲ疲労試験機（1,700 rpm）による。
2）10 mmφ 標準試験片
3）半円型環状切欠試験片（D=12 mmφ, d=10 mmφ, t=1 mm, 旋削加工のまま）
4）60°-V 型環状切欠試験片（同上）



第5図　試材BのS-N曲線



第6図　試材CのS-N曲線



第7図　切欠感度の比較（繰返回数10⁷）

（昭和37年7月）　住友軽金属工業株式会社　研究部　竹内勝治　田中英司

耐食アルミニウム合金2種の機械的性質（4）

2. 熱間圧延上り板（厚サ20mm）

第 7 表　化　学　成　分

材　　質	化学成分，%								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
(JISH4104)	4.5～5.6	0.05～0.20	0.05～0.20	<0.10	<0.30	<0.40	<0.10	—	残
試　　材	5.20	0.11	0.08	0.09	0.10	0.10	0.01	痕跡	残

第 8 表　熱間圧延上り板の引張性質並びに180°曲ゲ性質

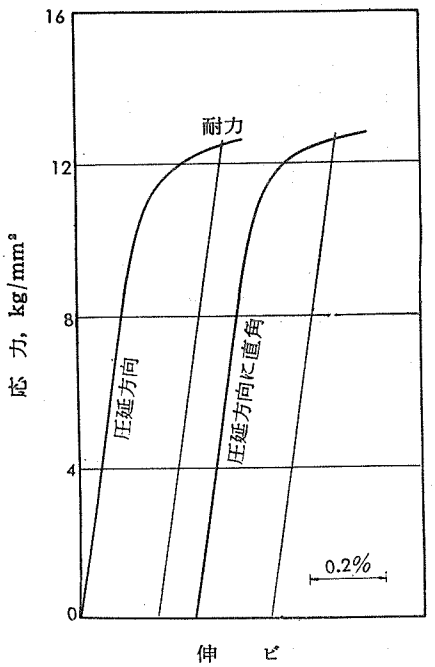
試験片採取方向	引張性質 1)						180° 曲ゲ試験
	弾性限，kg/mm²	耐力，kg/mm²	引張強サ，kk/mm²	真破断強サ，kg/mm²	伸ビ，%	絞リ，%	内側半径2)
(JISH4104，軟質，厚サ6～12mm)	(—)	(15)	(25～33)	(—)	(>18)	(—)	(—)
圧延方向	7.8	12.7	29.2	—	42	—	密着
圧延方向に直角	8.1	13.2	30.0	—	40	—	厚サの0.75倍

1）JISZ2201，5号試験片
2）JISZ2204，4号試験片

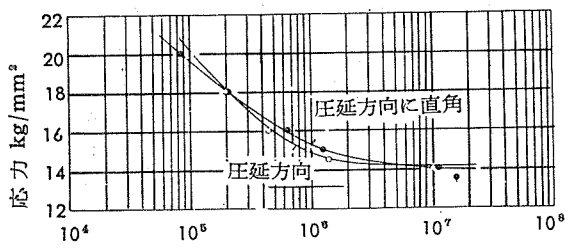
第 9 表　熱間圧延上り板のカタサ，衝撃値並びに疲労強度

試験片採取方向	カタサ 1)						シャルピー衝撃値，kg-m/cm²		疲労強度，2) kg/mm²		
	ブリネル，10/500/30	ビッカス，10kg	ロックウエル，Bスケール	ロックウエル，Fスケール	ロックウエル，Hスケール	ショア，(参考)	3号試験片	4号試験片	10^5回	10^6回	10^7回
圧延方向	66	71	13	67	97	(13)	13.1	9.5	20.2	14.9	14.2
圧延方向に直角							9.8	6.9	19.7	15.3	14.1

1）表面のカタサを示す。
2）小野式回転曲ゲ疲労試験機（1,700 rpm）による。試験片は 10 mmφ 標準試験片。



第 8 図　熱間圧延上り板の応力ー切伸ビ線図



第 9 図　熱間圧延上り板のS-N曲線

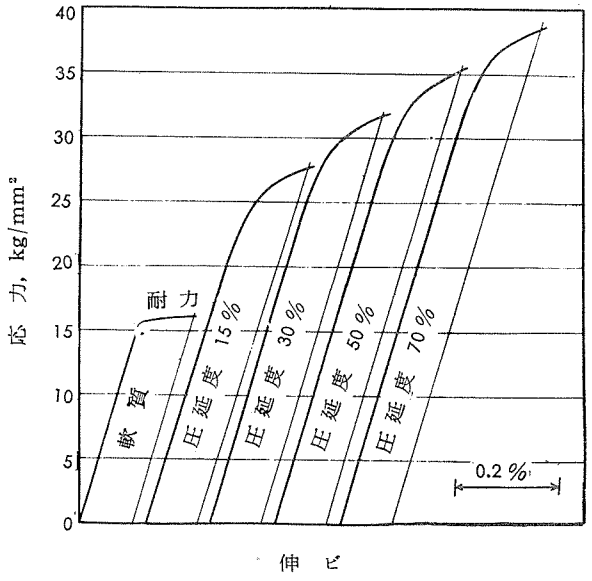
耐食アルミニウム合金2種の機械的性質（5）

3. 板 （軟質板，冷間圧延板，安定化処理板）

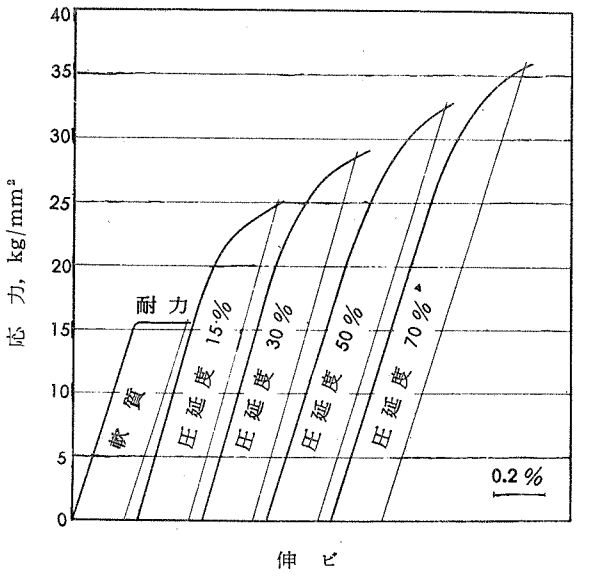
第 10 表　軟質[1]および冷間圧延板[1]（厚サ 1 mm）の引張性質，180°曲ゲ性質並びにエリクセン値

質別	圧延度，%	%引張性質[2] 圧延方向 耐力，kg/mm²	圧延方向 引張強サ，kg/mm²	圧延方向 伸ビ，%	圧延方向に直角 耐力，kg/mm²	圧延方向に直角 引張強サ，kg/mm²	圧延方向に直角 伸ビ，%	180°曲ゲ試験 内側半径[3]	エリクセン値[4]
軟質	(JISH4104)	15	25～33	>18	—	—	—	—	—
	(焼鈍)	16.0	30.7	25	15.9	29.9	28	厚サの1倍	8.9
圧延	(JISH4104)	35	>35	>3	—	—	—	—	—
	15	27.7	35.1	11	24.7	33.7	13	厚サの 1.5 倍	6.6
	30	31.6	38.4	9	28.7	37.9	11	厚サの 2.5 倍	6.0
	50	35.1	40.9	7	32.4	41.4	10	厚サの 3 倍	4.9
	70	38.2	43.4	6	35.9	44.4	9	厚サの 3.5 倍	3.5

1） 化学成分は第7表と同じ。
2） 試験片は．FED TEST. METHOD STD. No. 151 の Method 211, F2 （平行部幅 0.5″，標点距離 2″）
3） JISZ2204, 4号試験片（圧延方向）
4） JIS B7777, 2号試験片



第10図　軟質および冷間圧延板の応力一伸ビ線図（圧延方向）



第11図　軟質および冷間圧延板の応力一伸ビ線図（圧延方向に直角）

第 11 表　軟質および冷間圧延板（厚サ 1 mm）のカタサ

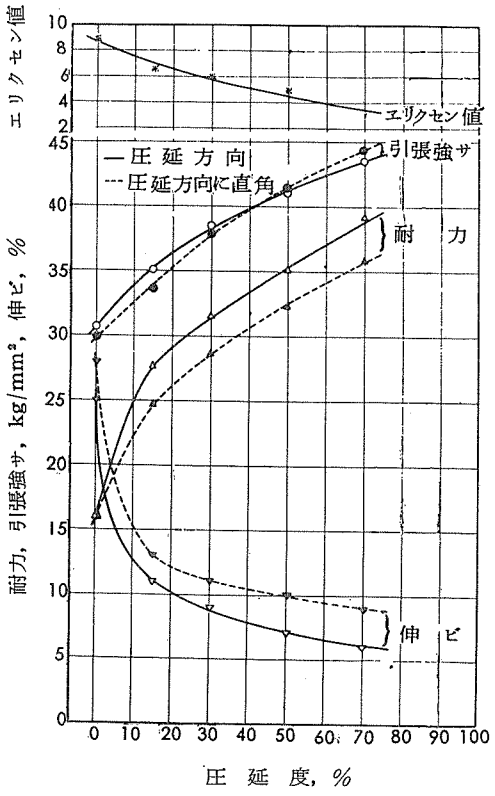
質別	圧延度，%	カタサ ビッカース，10kg	ロックウエル[1] Bスケール	Eスケール	Fスケール	Hスケール	スーパーヒシヤルロックウエル 15Tスケール	30Tスケール	45Tスケール[1]
軟質	(焼鈍)	71	12	72	68	96	71	35[1]	—
圧延	15	108	48	89	85	107	81	58[1]	32
	30	114	55	93	89	109	83	61	37
	50	123	61	95	93	111	85	65	43
	70	129	65	97	95	112	86	67	46

1） 参考値

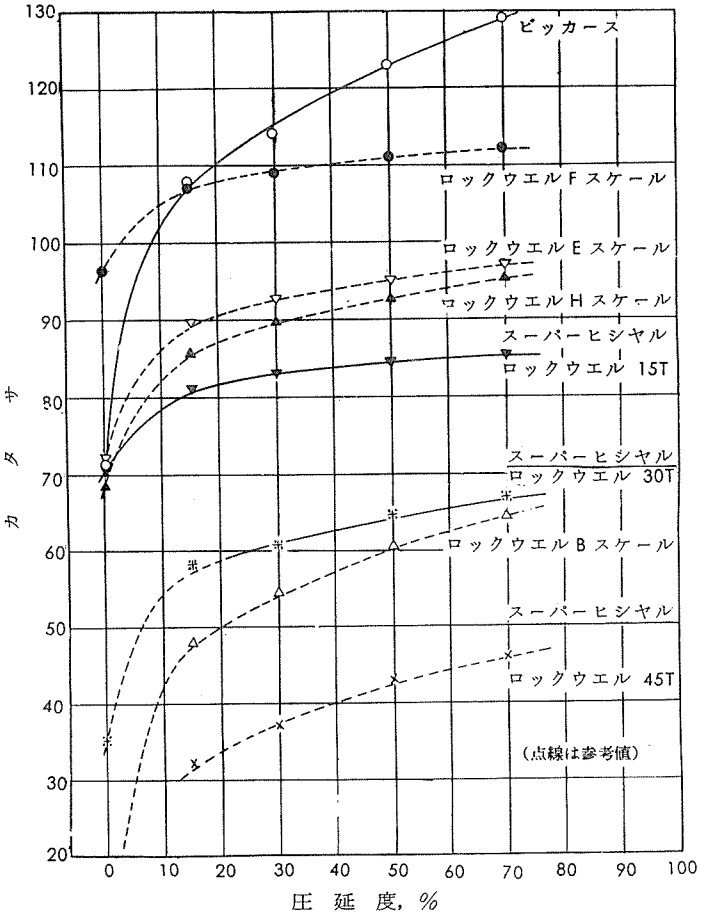
（昭和37年7月）

住友軽金属工業株式会社 研究部 竹内勝治 田中英司

耐食アルミニウム合金2種の機械的性質（6）



第12図　圧延度と機械的性質の関係



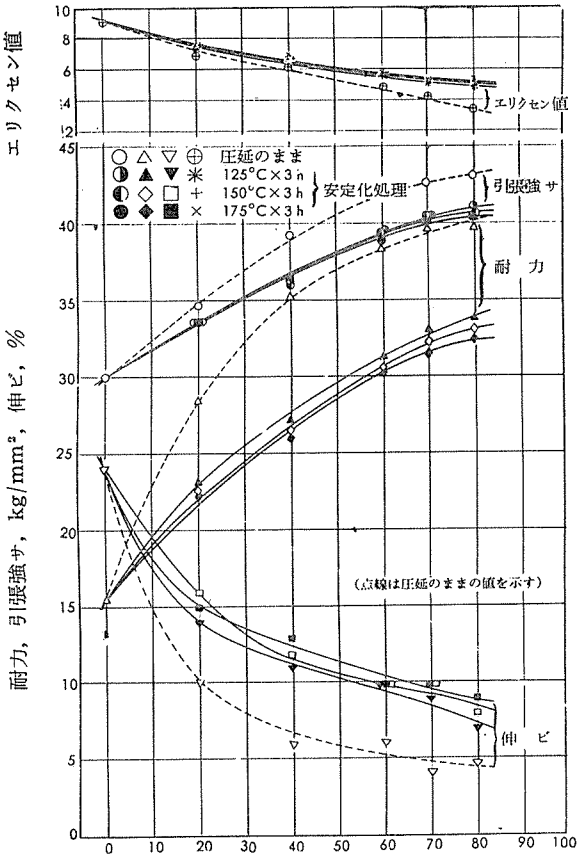
第13図　圧延度とカタサの関係

第 12 表　安定化処理板[1]（厚サ 1 mm）の機械的性質

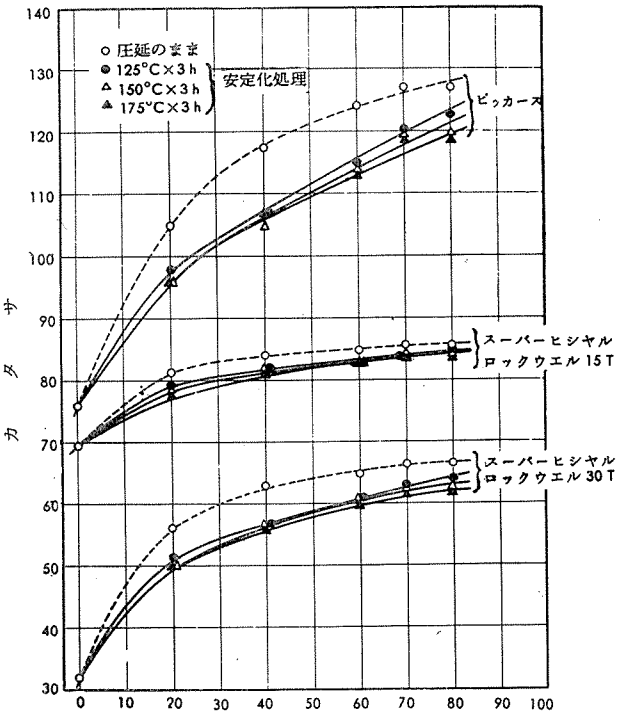
処理温度 °C×3h	処理前圧延度，%	引張性質[2] 耐力，kg/mm²	引張強サ，kg/mm²	伸ビ，%	カタサ ビッカース 5 kg	ロックウエル，Fスケール[3]	スーパーヒシャルロックウエル，15Tスケール	スーパーヒシャルロックウエル，30Tスケール	180 曲ゲ試験 内側半径[2]	エリクセン値[2]
（焼鈍）	—	15.6	30.1	24	76	69	70	32[3]	厚サの1倍	9.2
125	20	23.3	33.7	14	98	83	79	51	厚サの2.5倍	7.2
	40	27.3	36.3	11	107	88	82	57	厚サの 3 倍	6.6
	60	31.4	39.6	10	115	92	83	61	厚サの 3 倍	5.6
	70	33.2	40.5	9	121	93	84	63	厚サの3.5倍	5.0
	80	33.9	41.2	7	123	93	85	64	厚サの3.5倍	4.9
150	20	22.4	33.7	16	96	81	79	50	厚サの2.5倍	7.6
	40	26.1	36.0	12	105	87	82	57	厚サの 3 倍	6.7
	60	30.7	39.5	10	114	91	83	61	厚サの 3 倍	5.7
	70	32.4	40.5	10	119	93	84	62	厚サの 3 倍	5.2
	80	33.1	40.6	8	120	93	84	63	厚サの 3 倍	5.1
175	20	22.7	33.7	16	96	81	78	50	厚サの 2 倍	7.6
	30	26.6	36.0	13	107	87	81	56	厚サの2.5倍	6.8
	60	30.4	39.5	10	113	91	83	60	厚サの2.5倍	5.9
	70	31.6	40.5	10	119	92	84	62	厚サの 3 倍	5.3
	80	32.5	40.6	9	119	93	84	62	厚サの 3 倍	5.4

1）　試験片は圧延方向に平行に採取した。
2）　各試験片の寸法は第10表と同じ。
3）　参考値
4）　安定化処理前の機械的性質は第14図と第16図に点線でそれぞれ示す。

耐食アルミニウム合金2種の機械的性質（7）



第14図　安定化処理前圧延度と機械的性質の関係

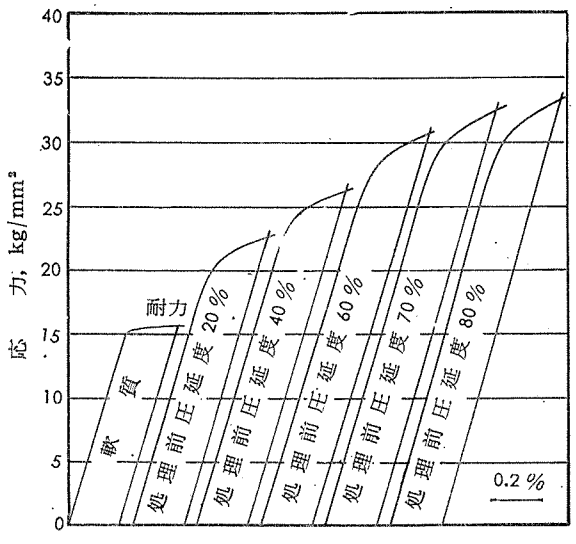


第16図　安定化処理前圧延度とカタサの関係

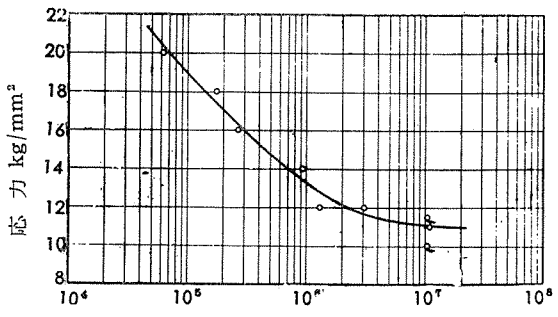
第13表　軟質板（厚サ4mm）の疲労強度

質別	引張性質			疲労強度，kg/mm²		
	耐力，kg/mm²	引張強サ，kgmm²	伸ビ，%	10^5回	10^6回	10^7回
軟質	15.0	29.4	29	19.0	13.4	11.1

1）　シエンク型振動疲労試験機（3500 cpm，4kg-m）による。



第15図　安定化処理板の応力—伸ビ線図（150°C×3h）



第17図　軟質板（厚サ4mm）のS-N曲線