

銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩のベンゼン 抽出に関する一実験

沢 田 敏 男
加 藤 荣

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩のベンゼン 抽出に関する一実験

ジルコニウム、チタンおよびそれら合金中の微量の銅の吸光光度法

沢 田 敏 男* 加 藤 栄*

On the Extraction of Copper-Diethyldithiocarbamate Complex with Benzene

Spectrophotometric Determination of Trace of
Copper in Zirconium, Titanium and Their Alloys

by Toshio Sawada and Sakae Kato

The reactions which take place when a solution of a metal cation is admixed with one of a complexing agent cannot, as a rule, be represented simply.

Naturally, the same considerations can be applied to the extraction of copper diethyldithiocarbamate complex with benzene under the specified conditions added ethylenediaminetetra-acetic acid, and the following equation may be held, depending on the pH, to the conditional extraction constant of copper diethyldithiocarbamate complex with benzene:

$$K \approx \frac{S_B}{S_p} \cdot \frac{1}{k_{1(H^+)} \cdot [H^+]}$$

where K is the conditional extraction constant, S_B is the solubility of copper diethyldithiocarbamate complex in benzene, in moles per litre, S_p is the apparent solubility product of copper diethyldithiocarbamate complex under the specified conditions and $k_{1(H^+)}$ is the apparent formation constant of copper ethylenediaminetetra-acetic acid complex.

At pH 8 the constant is about 5.6×10^4 .

Thus the recovery of copper may be obtained in a general manner by the equation:

$$R \approx \frac{Kr}{Kr + 1}$$

where R is the recovery of copper, Kr is the effective extraction coefficient, and $r = V_o/V_w$; V_o is the volume of benzene; V_w is the volume of aqueous solution, under the specified conditions respectively.

At pH 8 the value of recovery is about 0.9999.

Using experimental values of S_p depending on the pH, it has been confirmed that the equations give a recovery-pH curve for copper which agreed very well with that given by the practical extractions of the complex with benzene on the pH region 1 to 10. From these observations, complete recovery of copper may be expected on the pH region 1 to 9 under the specified, developed conditions.

Provided herein is the method for the spectrophotometric determination of trace of copper in zirconium, titanium and their alloys by the use of diethyldithiocarbamate-benzene extraction.

Transfer 1g of the sample containing up to 90 µg of copper to a polyethylene-beaker, add 10 ml of 6N hydrochloric, 8 ml of 2M citric and 6 ml of 11.5N hydrofluoric acids, and heat to dissolve.

When the reaction subsides, add 3 ml of 8N nitric acid, and heat the solution gently until dissolution is complete. Add 1.5g of boric acid, and dissolve completely. Add 5 ml of 0.25M disodium ethylenediaminetetra-acetate solution and adjust the pH to 8-8.5 with ammonium hydroxide solution.

* 研究部

This may be done by adding 2-3 drops of bromothymol blue to the solution.

Cool the solution below 20°C, transfer it to a separatory funnel, and dilute to about 100 ml with water. Add 5 ml of 1×10^{-2} M sodium diethyldithiocarbamate solution and shake for 3 min with exactly 20 ml of benzene. Allow the phases to separate, draw off the aqueous layer, and when the benzene layer is free from water droplets run it directly into a suitable cell, after drying the stem of the funnel with a piece of filter paper rolled around a thin glass rod. Measure the absorbance at 436 m μ .

Under the conditions the system conforms to Beer's law, as given by 13850 for the molecular extinction coefficient of copper. All elements would be normally found in zirconium, titanium and their alloys cause no interference except bismuth.

1. 緒 言

本報告は、ジルコニウム、チタンおよびそれら合金中の微量の銅を正確そして迅速に定量するための分析方法の確立を目的として行なったものである。

微量の銅の定量試薬としてはジチゾンおよびジエチルジチオカルバミン酸が一般に用いられてきた。¹⁾近年“neocuproin(2, 9-dimethyl-1-10-phenanthroline)”なる試薬²⁾が合成され銅の定量試薬として特殊的であることから、この試薬を用いた銅の吸光光度法が種々研究されている。その応用例としてジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量の銅を吸光光度定量して好結果を得ている論文も発表^{3) 4) 5)}されているが、最近この試薬を用いる銅の吸光光度法が“ASTM ジルコニウムおよびジルコニウム基合金中の銅⁶⁾の定量方法”として採用されるにいたつた。

しかし、この試薬は未だ特殊試薬的扱いの域を出ず、高価である上に入手が容易でない。Neocuproin 試薬の銅イオンとの反応の選択性は別としても、呈色感度はジエチルジチオカルバミン酸法の1/2であり、また選択性も実用条件におけるジエチルジチオカルミン酸-EDTA 機構のそれと比較するときは優劣をつけ難い。

ちなみに米国 AEC 金属ジルコニウム製品規格 (1956)によれば、銅の許容量は Sponge Lot では 50ppm となっている。

そこで筆者らは、さきに好結果を得ているジエチルジチオカルバミン酸-ベンゼン抽出吸光光度法によって充分に操作できる含有量であることから、この方法を適用するために検討を試みた。したがって、分析方法確立の基礎となる一般条件は既報告結果を適用できるものと思はれるのでこれらに関しては確認実験する程度にとどめて、主に銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩のベンゼン抽出に関してやや基礎的条件の検討と考察を試みた。

2. 主な装置と試薬

日立分光光電光度計 EPU-2型 10-mmセル

島津ガラス電極pHメーター GU-1型

イワキKM式シェーカー ふりまぜ回数：300～400回/分
標準銅溶液：純度 99.9% 以上の金属銅 1.0000g をはかりとり硝酸 (1+1) 20ml を加えて加熱溶解後室温に冷却し1000mlメスフラスコに移して標線までうすめよくませた。この溶液の一定量を分取してうすめ1ml中銅 5 μ g を含む標準溶液を調製して実験に用いた。

ジエチルジチオカルバミン酸溶液 (1×10^{-2} M) : ディエチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩 0.855g をはかりとり、あらかじめ水酸化ナトリウム溶液を加えて pH9～10 に調節した水を用いて溶解したのち 500ml にうすめた。この試薬は一週間ごとに新らしく調製して用いた。以後は DDC 溶液と略す。

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩溶液 (0.25M) : エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 $H_2Na_2Y \cdot 2H_2O$ 93g をはかりとり水に溶解して 1000ml にうすめた。以後は、EDTA 溶液と略す。

クエン酸溶液 (2 M)

ベンゼン: 特級または同等品

プロモチモールブルー 指示薬: プロモチモールブルー 0.1g をはかりとり 0.01N 水酸化ナトリウム溶液 250ml に溶解したのちカッ色ピンに保存して用いた。

3. 実験経過および考察

3.1 実験方法

標準銅溶液をポリエチレンビーカーに分取し塩酸 (1+1) 10ml、クエン酸溶液 (2 M) 8ml とフツ化水素酸 (1+1) 6ml を加えたのち、硝酸 (1+1) 3ml とホウ酸 1.5g を加えて溶解する。また合成試料溶液では、ジルコニウムまたはチタン 1g をポリエチレンビーカーにはかりとり、標準銅溶液の一定量を添加し、塩酸 (1+1) 10ml、クエン酸溶液 (2 M) 8ml とフツ化水素酸 (1+1) 6ml を加えて加熱分解したのち硝酸 (1+1) 3ml とホウ酸 1.5g を加え引き続き加熱して完全に溶解する。

室温に冷却後 EDTA 溶液 5ml を加え、水で約 70ml にうすめる。つぎにプロモチモールブルー指示薬 2 滴を加え指示薬の呈色が青色になるまでアンモニヤ水を加える。分液漏斗に移し、DDC 溶液 5ml を加えてふりませたのち、20°C 以下に冷却する。

室温 (30°C 以下) でベンゼンを正しく 20ml 加えて約 3 分間はげしくふりませて抽出する。静置して分相し水溶液をとり除く。

ベンゼン層の一部を 10-mm セルにとり波長 436mμ で吸光度を測定する。

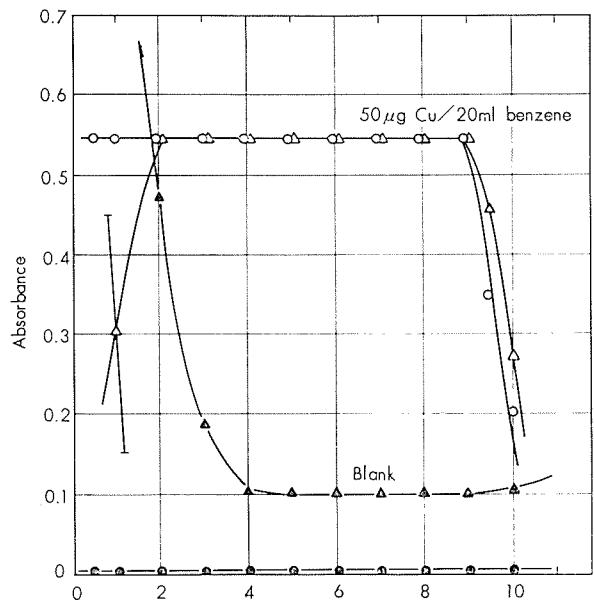
3・2 ホウフツ酸溶液えの適用と各種酸および錯化剤の影響

「3・1」の操作のうちフッ化水素酸を 1~6ml、またホウ酸を 1~7.5g の各種に変化して調製した銅溶液を用いて、銅・ジエチルジオカルバミン酸錯塩の抽出におよぼすフッ化水素酸とホウ酸濃度の影響を検討した。

実験の結果 $[HF] : [H_3BO_3]$, 1.4~7.2 : 1 の濃度関係の溶液で錯塩の定量的な抽出ができたことから、フッ化水素酸およびホウ酸は錯塩の抽出反応には全く無関係であると考えられる。この結果から、 $[HF] : [H_3BO_3]$, 3 : 1 のホウフツ酸濃度で操作することにした (23.2M HF 3ml に対して H_3BO_3 1.5g の割合となる)。

各種酸および錯化剤の共存による影響を検討した結果、塩酸 10ml、硫酸 5ml、硝酸 5ml、酒石酸溶液 (2 M) 15ml、クエン酸 (2 M) 12ml および EDTA 溶液 (0.25M) 20ml の各量まで許容できた。

以上の結果から、「3・1」でのべた塩酸-クエン酸-フッ



-○-○-, -●-●-: Extracted from solutions not containing any zirconium
-△-△-, -▲-▲-: Extracted from solutions containing 1g of zirconium per 100ml

Fig. 1 Effect of pH on extraction of copper diethyldithiocarbamate complex with benzene.

化水素酸-硝酸-ホウ酸機構によるジルコニウムおよびチタン試料の溶解操作は適切と考える。

3・3 抽出時の pH と錯塩の吸収曲線

標準銅溶液および合成試料溶液 (Zr 1g/100ml) を用いて抽出時の pH を 1~10 の各種に変化して、銅・ジエチルジオカルバミン酸錯塩の生成および抽出におよぼす pH の影響を検討した。実験結果を Fig.1 に示した。

また、確認のために行なった銅 50μg を含む pH 1.0 および 8.0 の標準銅溶液から抽出した錯塩の 360~560mμ における透光率を測定して作成した吸収曲線を Fig.2 に示した。

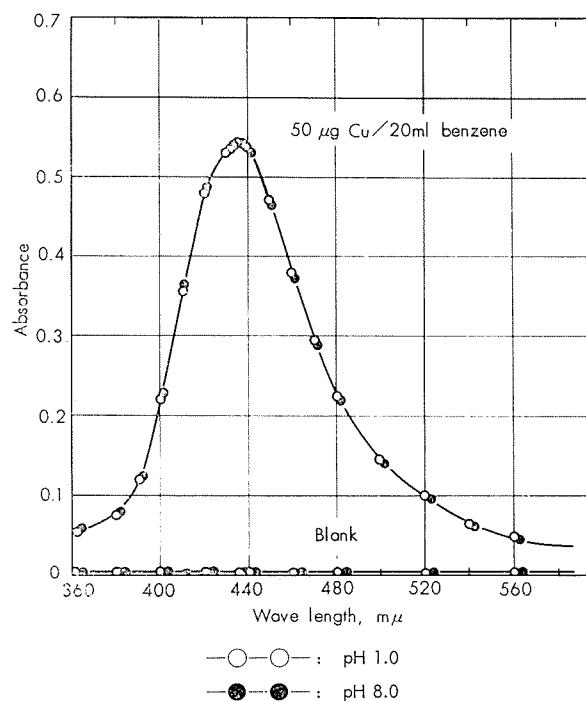


Fig. 2 Absorption curves of copper diethyldithiocarbamate complex extracted with benzene from solutions having pH 1.0 and pH 8.0, respectively.

銅・ジエチルジオカルバミン酸錯塩の定量的な抽出は pH 1~9 の範囲で認められ、この pH 範囲から抽出される錯塩はつねに一定した組成を有することが確認できた。しかし、ジルコニウムが溶存する $pH \leq 5$ の溶液では、空試験液および標準銅溶液を添加した溶液共に著しく高い吸光度を与えて定量的な結果を得ることができなかった。

そこで、この原因を明らかにするために若干の検討を試みた。ジルコニウム 1g、チタン 1g およびハフニウム 0.05g をそれぞれ数個づつはかりとり、「3・1」の操作に準じて $pH \approx 3$ で銅・ジエチルジオカルバミン酸錯塩を生成させベンゼン 20ml づつを用いた 3 回の抽出操作で完全に分離したのち、アンモニヤ水と塩酸でこれらの水溶液の pH を 1, 3, 5, 7, 8, および 9 に調節し再び DDC 溶液 5ml を加えたのちベンゼン 20ml を用いて抽出した。ここに抽出した各々のベンゼン溶媒の波長 320~600mμ における吸光度を純粋なベンゼンを対照に用いて測定して作成したのが、Fig. 3-(1), (2), (3) および (4) に示した吸収曲線である。

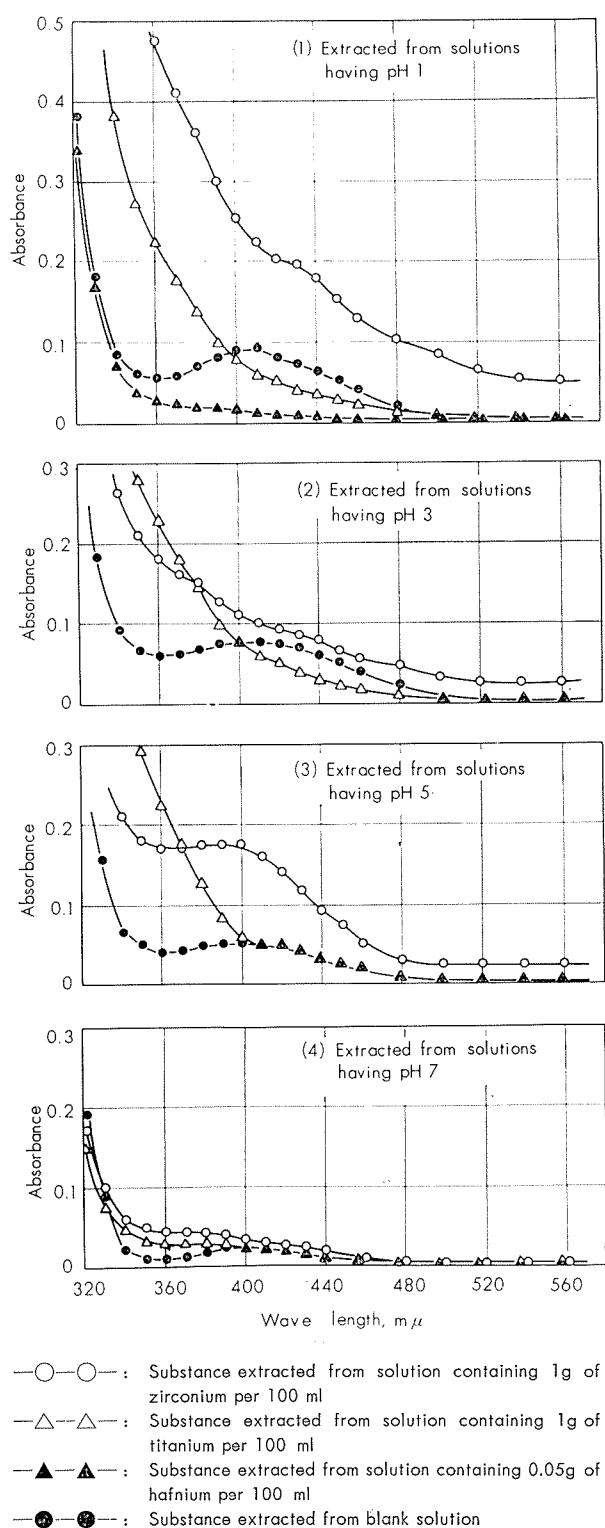


Fig. 3 Absorption curves of substances extracted with 20ml of benzene from copper-free solutions of zirconium, titanium, hafnium, and reagent blank, at various pH values.

(All of these curves were obtained)
(against pure benzene as reference)

また、測定後の各ベンゼン溶液は蒸発後硫酸と塩酸および硝酸を加えて加熱して有機物を分解したのち、Spot Test 法によって金属イオンを検出した。試験の結果検出し得た金属イオンは鉄イオンのみでその量は併行実験した空試験溶液中の量に等しかった(約20μg)。

Fig. 3-(1)、(2)、(3)および(4)に示した吸収曲線から、抽出物の吸収曲線はジルコニウム溶液、チタン溶液、ハフニウム溶液および空試験溶液など水溶液の種類によって異なる形状を与える。またチタン溶液および空試験溶液を除いて水溶液のpHの変化に伴ってそれ程異なる吸収曲線を示した。そして、これらの抽出物の吸収曲線は、水溶液のpHが大きくなるにつれて320~600mμの測定波長範囲にわたって次第に各波長における吸光度を減少して変化し、水溶液のpHが7.5~9.5になると436mμ付近における吸光度は空試験の吸光度に等しい0.01以下となった。

これらの結果からさきにのべた妨害の原因は、ジルコニウム、チタンおよび試薬中に含まれる不純分としての金属イオンによる影響はごく小さく、主に「3・5」節でのべるジエチルジチオカルバミン酸の分解によって生ずる分解生成体の抽出にもとづくものと考えられる。

さらに、pH<6の条件ではEDTAのαH函数が大きくなることからMⁿ⁺-EDTA錯塩のみかけの安定度定数が小さくなり、したがっていんぺいが不完全になることも注意しなければならない点である。^{*}

以上の結果から抽出時のpHは、分解生成体の抽出による影響のないまたMⁿ⁺-EDTA錯塩のみかけの安定度定数のなるべく大きなpH8.0±0.5(logαH=2.26±0.5)とした。この条件では、ジエチルジチオカルバミン酸はCu²⁺と選択的に反応するはずである。そしてこのpHの設定にはプロモチモールブルー指示薬を用いて容易に調節できることを確認した。

3・4 抽出溶媒の選択と錯塩の溶解度

抽出溶媒には従来四塩化炭素が用いられてきたが、同じ無極性のベンゼンにもよく抽出できることはすでに報告したようである。⁷⁾

60mmHgの蒸気圧を示す場合の溶媒の温度を比較するとき、四塩化炭素は12.3°C、ベンゼンは15.4°Cであり、また四塩化炭素-水およびベンゼン-水の2成分系の相互溶解度は、温度20°Cの場合、99.99156および99.9427であることが知られている(ただし、第2相；水相における水のWt%)⁸⁾。

そこで、両者の水に対する溶解度が「3・1」の操作条件でほどの程度かをしらべた。液温5, 10, 15および20°Cで「3・1」の操作に準じて抽出したのち20分間静置して分相し、分離した溶媒をメスフラスコに移し定容とするのに要した新しい溶媒量からみかけの溶解量を求めた結果をTable 1に示した。

実験結果から、溶媒量(ml):水溶液量(ml), 20:100の条件で、四塩化炭素およびベンゼンのいづれも約1.5% (V/V)の溶解減少率を与えた。この結果からは溶媒的な優劣はつけ難いが操作上の手順からベンゼンを選んで実験を進めた。

$$*\alpha H = 1 + \frac{[H^+]^4}{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4} + \frac{[H^+]^8}{k_2 \cdot k_3 \cdot k_4} + \frac{[H^+]^2}{k_3 \cdot k_4} + \frac{[H^+]}{k_4}$$

k_1, k_2, k_3, k_4 : それぞれEDTAの第1段から第4段階の解離反応の酸解離定数

Table 1 Apparent solubility of benzene and of carbon tetrachloride in the aqueous solution under the developed conditions.

pH of aqueous solution	Temperature, °C	Apparent solubility, ml/100 ml of aqueous solution	
		Benzene	Carbon tetrachloride
1	10	0.30	0.25
2	10	0.30	0.30
3	10	0.30	0.30
4	10	0.30	0.30
5	10	0.30	0.30
6	10	0.30	0.30
7	10	0.30	0.30
8	5	0.25	0.25
8	10	0.30	0.30
8	15	0.30	0.30
8	20	0.35	0.35
9	10	0.30	0.25
10	10	0.30	0.30

つぎに、銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩のベンゼン溶媒に対する溶解度を調べた。「3・1」の操作条件で 2×10^{-4} Mの銅に相当する銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩を生成させ、ベンゼン5mlを加えて5分間抽出したのちベンゼン層をガラス口過器を用いてこしわけ、この一定量を分取し新らしいベンゼンを用いてうすめて吸光度を測定して銅を定量した。

実験の結果室温で(25°C)少なくとも950μgの銅に相当する銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩がベンゼン1mlに溶解することがわかった(または、 1.495×10^{-2} MCu/1 Benzene)。

3・5 ジエチルジチオカルバミン酸溶液の安定性とジエチルジチオカルバミン酸の Extractability

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩0.0857gをはかりとり、塩酸-酢酸ナトリウム、酢酸-酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウム-リン酸1水素ナトリウム、および水酸化ナトリウム溶液でpH 2~12の各種に調節した溶液に溶解して 1×10^{-3} M DDC溶液を調製して、室温(25°C)でジエチルジチオカルバミン酸の安定性におよぼす水素イオン濃度の影響を検討した。

「3・1」の操作に準じてあらかじめ調節しておいた 10^{-4} M銅溶液に、各経過時間ごとにそれぞれのpHに調節した 1×10^{-3} MDDC溶液5.0mlを加えて操作し抽出した結果をTable 2に示した。Table 2に示した半減時間は、調製2分後および30分後においてもpH9~12のDDC溶液を用いたときには抽出した錯塩が一定した吸光度を与えたことから、これらの溶液を用いて得た吸光度を対照に用いて各溶液のジエチルジチオカルバミン酸の分解率が50%になるまでの時間を示したものである。

pH2.0~4.0の溶液ではジエチルジチオカルバミン酸はしゅん間に分解するものと考えられ、調製2分後の上記pH

のDDC溶液を用いて操作したときには全く銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の抽出を認めなかつた。

Table 2 The half-lives of diethyldithiocarbamate ion as a function of the concentrations of hydrogen ion.

pH	pH at half-lives	Half-lives
< 4	4	Within 43 sec
5	5	6 min
6	6	42 min
7	8.5	12.5 days
8	8.8	15.8 days
9	8.6	13 days
10	9.0	31.7 days
11	10.3	36 days
12	11.3	40 days

また、Fig. 4に示したジエチルジチオカルバミン酸の分解過程から90%以上のジエチルジチオカルバミン酸濃度を保持できる限界時間は、溶液のpHが2~4ではさきにのべたようにしゅん間に分解するので確認できなかつたが、pH5では約1分、pH6では3.6分、pH7では8時間、pH8では4.1日、pH9では8日、pH10では11日、pH11では14.5日およびpH12では18日間であった。この場合、pH ≥ 9 の溶液では時間の経過に伴って水溶液のpHがわづかづつ酸性域に変化するのが認められた。

以上の結果から、DDC溶液はあらかじめpH9~12に調節した水にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩を溶解して調製しなければならないことがわかつた。このようにして調製した溶液は、室温で少なくとも1週間安定であることを確認した。

また、「3・3」節における実験結果を比較して考えると、ジエチルジチオカルバミン酸の安定度、 S_1 および分解速度、 D_1 と銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の安定度、 S_2 および生成速度、 D_2 の間には、それらの大キサにつきの関係があるものと考えられる；

$$S_2 \gg S_1, \quad D_2 \gg D_1$$

ジエチルジチオカルバミン酸、HDは一塩基酸として作用するはずである。したがつて、水溶液では次式の平衡状態にあるものと考えられる。



質量作用則にしたがつて、この反応の酸解離定数、 K_d は

$$K_d = [H^+][D^-]/[HD] \quad (1)$$

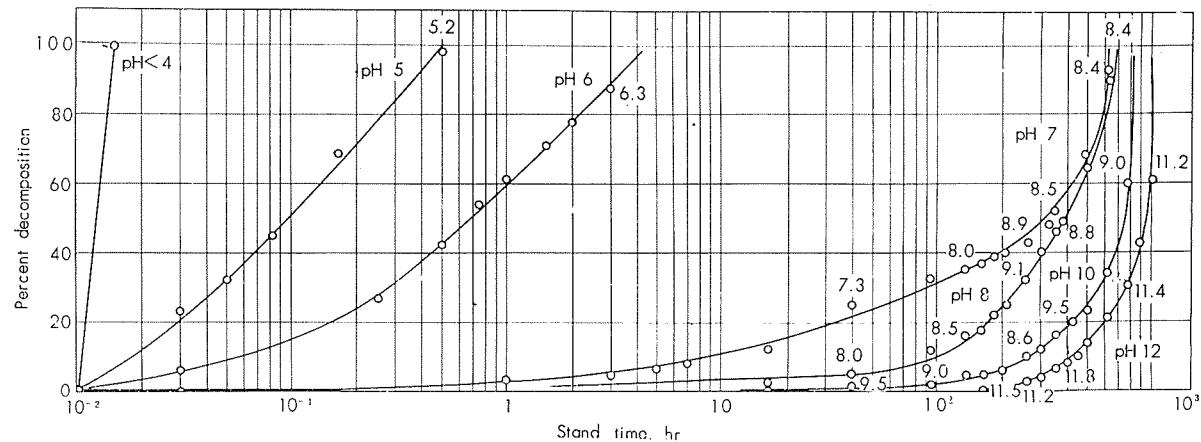
また、ベンゼン層、 σ と水溶液層、 w の間における非解離HDの分配は分配係数を P_d とすれば

$$P_d = [HD]_o/[HD]_w \quad (2)$$

(1)および(2)式から、ジエチルジチオカルバミン酸のExtractability、 E_x は次式によって示すことができる。

$$E_x = P_d / K_d = [HD]_o / [H^+]_w [D^-]_w \quad (3)$$

半減時間の長いpH 5, 6, 7, 8, 9および9.5の各水溶液(ク



Numbers near on some circles indicate pH values of 1×10^{-3} M diethyldithiocarbamic acid solutions measured at respective stand time.

Fig. 4 Stability of diethyldithiocarbamic acid itself as a function of the concentrations of hydrogen ion at the temperatures of 20 to 35°C.

エン酸濃度: 0.15M, EDTA濃度: 0.01M)を調製して 1×10^{-3} M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-1} Mおよび1Mの各ジエチルジチオカルバミン酸濃度としたのち、20°Cの温度で同容積のベンゼンを用いて5分間抽出したのち水溶液層を分離し、ベンゼン層に同容量の 5×10^{-4} MCu²⁺、0.15M クエン酸、0.01M EDTAの濃度組成を有する pH7.5±0.5の銅溶液を加えてはげしくふりまぜベンゼン層に分配したジエチルジチオカルバミン酸と反応させて呈色させた。

抽出された銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の吸光度を測定して求めたジエチルジチオカルバミン酸の20°Cにおけるベンゼンによる Extractability を式(3)を用いてpHの函数として示したのがTable 3である。ただし、「3・6」節でのべるよう銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の組成を CuD₂ とし、また抽出された [HD]_o から $[D^-]_w \cong [HD]_{added} - [HD]_{o-found}$ として計算した。

3・6 銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の組成と錯塩の溶解度積

連続変化法を適用して銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の組成を確認した。抽出時の水溶液のpHが8で抽出時間を5分間および25分間、また特にpH=5で抽出時間を5分間として操作した結果をFig.5に併記した。操作は「3

Table 3 Extractability of diethyldithiocarbamic acid itself with benzene.

Composition of aqueous solution	pH of aqueous solution	Concentrations of $[D^-]_w$ *:			
		1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-1}	1
		$E_x(H^+)$			
0.15M citric acid and	5	2.6×10^{-1}	7.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}	—
	6	1.1×10^{-1}	6.8×10^{-3}	2.0×10^{-2}	—
	7	3.0×10^{-2}	2.6×10^{-3}	7.8×10^{-3}	—
	8	$< 1 \times 10^{-3}$	1.9×10^{-3}	9.2×10^{-4}	4.1×10^{-3}
0.01M EDTA	9	$< 1 \times 10^{-3}$	1.7×10^{-4}	1.6×10^{-4}	7.8×10^{-4}
	9.5	$< 1 \times 10^{-3}$	2.4×10^{-4}	3.0×10^{-4}	5.4×10^{-4}

* $[D^-]_w \cong [HD]_{added} - [HD]_{o-found}$ in benzene

・1」に準じた。ただし、操作のうちクエン酸溶液(2M)の添加量を4ml、またEDTA溶液(0.25M)の添加量を0.5mlとした。

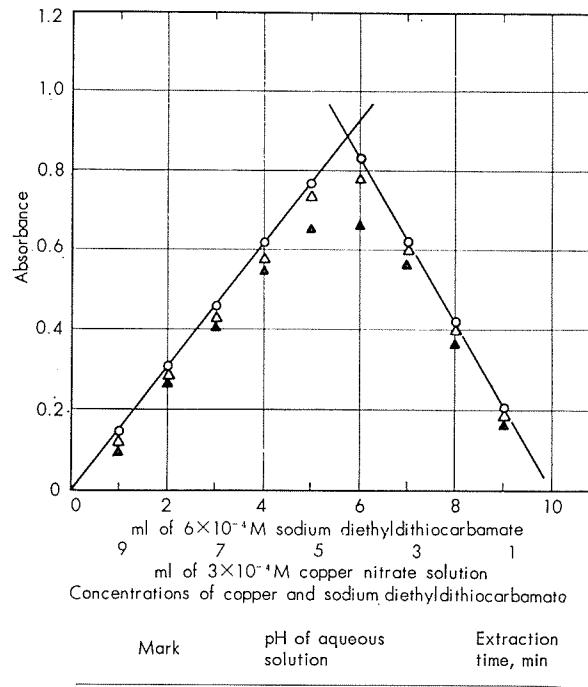


Fig. 5 Relation between copper and sodium diethyldithiocarbamate concentrations.

実験結果から、錯塩は $[Cu^{2+}] : [D^-] = 1 : 2.6$ のモル組成を与えるが、「3・5」節でのべたジエチルジチオカルバミン酸溶液の安定性および試薬の純度なども考慮されるべきでありこれらの点とジエチルジチオカルバミン酸イオンに対する銅イオンの配位状態を考えると、錯塩は $[Cu^{2+}] : [D^-] = 1 : 2$ のモル組成を有するものと考えられる。

なお水溶液のpHが8付近の場合には抽出時間の影響がかなり認められたが、これは「3・3」節でのべた M^{n+} -EDTA錯塩の形成から Cu^{2+} -EDTA錯塩の安定度定数の大キサガ、銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の生成速度を律速することによるためと考えられる。

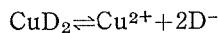
つぎに、銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩のみかけの溶解度積を求めるために実験を試みた。

銅3.2mgを含む溶液を数個調製しEDTA溶液(0.25M)1mlを添加してアンモニヤ水と塩酸でpHを1, 3, 5, 7, 8, 9の各種に調節したのち、DDC溶液(1×10^{-2} M)30mlを加えて銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の沈殿を生成させた。約30分間静置したのち、口紙(No. 5B)を用いてこしわけた。沈殿はあらかじめ各pHに調節した水で充分に洗浄してつぎの実験に供した。

「3・1」の操作の各試薬添加量に準じてフッ化水素酸(1+1)6ml、ホウ酸1.5g、塩酸(1+1)10ml、クエン酸溶液(2M)8ml、硝酸(1+1)3mlおよびEDTA溶液(0.25M)5mlを加えて溶液を調製し、アンモニヤ水と塩酸でpHを1, 3, 5…10の各種に調節した。これらの溶液にさきにのべたようにあらかじめ同じpHの溶液から作成した銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の沈殿を加えて再び溶液のpHを上記の各々に正しく調節したのち、100mlメスフラスコに移し定容とした(5×10^{-4} MCuD₂となる)。液温を21°Cにたもちときどきふりませて60分間保持して平衡状態に達せしめたのち、乾燥口紙(No. 6)を用いてこしわけた。

ここに得た溶液はpHを8に調節し、DDC溶液(1×10^{-2} M)5mlを加えたのち、ベンゼンを正しく20ml加えて約3分間はげしくふりませて抽出して吸光度を測定した。同じ試薬組成、試薬量そしてpHの空試験液から抽出して得た吸光度を差引いて溶解した銅量を求めた。

銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩、CuD₂の解離平衡は、次式によって与えられる。



解離定数をSとすれば

$$S[CuD_2] = [Cu^{2+}][D^-]^2 \quad (4)$$

みかけの溶解度積、S_pはこの場合

$$S_p = \sum [Cu]_w [D^-]^2 \quad (5)$$

ここに、(5)式から錯塩のみかけの溶解度積を求めて示したのがTable 4である。

なお、比較のために行なった[NaCl]=0.1の水溶液において求めた錯塩の溶解度積をTable 4に併記した。

実験結果から錯塩のみかけの溶解度積は、pH1~7の溶液で最も小さくほぼ一定の数値を与えた。しかし、[NaCl]=0.1の水溶液における溶解度積に比較してかなり大きい。そして、pHが8より大きくなると溶解度積も大きくなつた。これらの結果に対して、つぎの諸点が主な因子として関与しているものと考えられる。

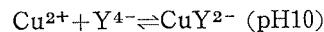
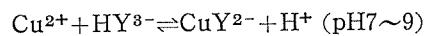
すなはち、pH>8の条件では「3・3」節でのべたように M^{n+} -EDTA錯塩のみかけの安定度定数が大きくなること

Table 4 Apparent solubility product of copper diethyldithiocarbamate complex.

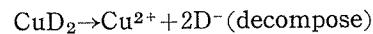
Composition of aqueous solution	pH of aqueous solution	Apparent solubility product, S _p *
3 ml of 46.5% HF,	1	1.12×10^{-16}
1.5 g of H ₃ BO ₃ , 10 ml of 6N HCl, 3 ml of 8N HNO ₃ , 8 ml of 2M citric acid and 5 ml of 0.25M EDTA per 100 ml.	3 5 7 8 9 9.5 10	1.07×10^{-17} 8.78×10^{-18} 1.12×10^{-17} 7.68×10^{-16} 6.71×10^{-14} 1.89×10^{-13} 7.52×10^{-13}
(NaCl)=0.1	7.8	4.93×10^{-20}

$$* S_p = \sum [Cu]_w [D^-]^2$$

とから、解離生成するCu²⁺がEDTA₄Yと次のようにキレート結合するためにCuD₂の解離平衡の状態が破れることである。



また、pH<5の条件では「3・5」節でのべたジエチルジチオカルバミン酸イオンの分解から、CuD₂の解離平衡式は次式のように



非可逆的であるはずである。ゆえに、この場合正しくは錯塩の不安定度とした考慮をすべきである。

したがって、錯塩のみかけの溶解度積としての表示に対しては問題があるが、ここに得た実験結果は本吸光光度法の基礎条件の一つを明らかにした意味で重要なものと考える。

3・7 銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の安定性

標準銅溶液を分取して調製した溶液を用い、「3・1」の操作にしたがって抽出した錯塩のベンゼン溶媒中における安定性を検討した。

液温10~30°Cで、暗所に保った場合、直射日光を避け窓際に保った場合および窓際より5mの位置(室の中央)に保った場合のそれぞれの条件で得た結果の一例をTable 5に示した。

Table 5 Stability of color of copper diethyldithiocarbamate complex in benzene on exposure to light.
(Solution kept in separatory funnel: 50 µg of Cu in 20 ml benzene)

Conditions	Stand time, min						
	1~5	15	30	45	60	90	120
Absorbance							
Darkness	0.547	0.547	0.549	0.549	0.550	0.552	0.551
Near window*	0.545	0.547	0.550	0.552	0.552	0.554	0.555
Desk top **	0.545	0.545	0.549	0.549	0.549	0.552	0.554

* Sunny day (not in direct rays of sun)

** Five metre from window

液温の影響は、ベンゼン溶媒そのものの体膨脹変化にもとづく範囲で認められたが、10~30°Cの一定液温に保った場合±5°Cの温度差までは許容できた。この温度範囲および条件において得た結果から、錯塩は上記の異なった光線状態においても一定した吸光度を与える、少なくとも2時間は安定であることがわかった。静置時間が約60分を超えるとわずかづつ吸光度が高くなつたが、これは測定操作途上におけるベンゼン溶媒の蒸発によってそれだけ錯塩濃度が高められることによるためと考える。

以上の結果から、通常の室内で操作できることを確認した。

3·8 諸元素の影響

「3·1」の操作にしたがって諸元素の影響を検討した結果をTable 6に示した。

Table 6 Amounts of many elements not interfering with extraction and spectrophotometric determination of copper.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100 ml of aqueous solution	Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100 ml of aqueous solution
Group 1 * :			Group 2 * :		
Al	AlCl ₃	5	Cd	CdCl ₂	5
Cr	CrCl ₃	10	Ca	CaCl ₂	5
Co	CoCl ₂	5	Mg	Mg(NO ₃) ₂	5
Fe	Fe ₂ (SO ₄) ₃	10	Mo	Na ₂ MoO ₄	10
Mn	MnSO ₄	10	P	(NH ₄) ₂ HPO ₄	3
Ni	NiCl ₂	10	W	Na ₂ WO ₄	5
Pb	Pb(NO ₃) ₂	5	Zn	ZnSO ₄	5
Si	Ti-Si Alloy	5	Sn	SnCl ₂	30
V	Na ₄ V ₂ O ₇	10	Zr	Metal	1000
Ti	Metal	1000			

* According to AEC list for zirconium sponge lot (1956)

米国AEC金属ジルコニウム製品規格(1956)に定められているGroup 1およびGroup 2に属する諸元素の影響は認めなかつた。

実験によって確認した諸元素の許容量は、いづれもジルコニウム、ジルコニウム合金およびチタン中に含まれる不純分および合金元素の含有量以上であった。

操作条件ではBi³⁺がほぼ定量的に抽出されて吸収して妨害する。この場合には測定後の残存溶媒に同量の洗浄液〔シアン化カリウム溶液(0.5%)200mlにクエン酸溶液(2M)2.5mlを加えて混和する。pHは8±0.3である。〕を加えて銅錯塩を逆抽出したのち、同一波長を用いてベンゼン溶媒の吸光度を測定し、最初の吸光度(Cu+Bi)と洗浄後の吸光度(Bi)との差から銅含有量を求めることができる。この操作によって、Biは1mgまで許容できた。

3·9 検量線

標準銅溶液を0, 10, 30, 50, 70および90μgの各銅量になるように添加して調製した溶液と、ジルコニウム1gおよびチタン1gに同様に銅を添加して調製した合成試料を用い、「4. 分析方法」にしたがって操作して得た吸光度と銅量との関係を作図して示したのがFig. 6に示した検量線である。

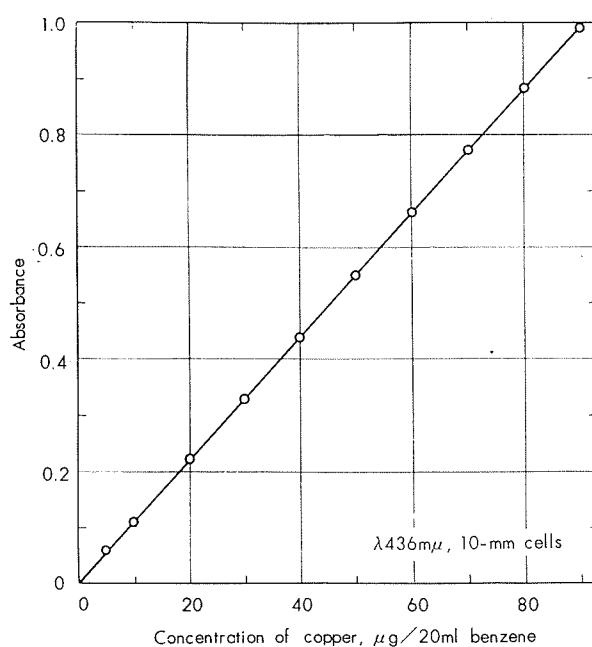


Fig. 6 Calibration curve for copper.

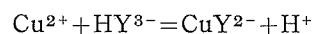
測定結果から、ジエチルジチオカルバミン酸—ベンゼン抽出法による銅の分子吸光係数、 ϵ_m を求めて13850を得た(吸光係数、Eは0.218 Absorbance. ppm⁻¹)。

0.01の吸光度を測定下限とした場合、測定範囲は波長436mμ, 10-mmセルを用いて1~90μg銅である。

3·10 考 察

本節では、銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の生成そして抽出反応機構について仮定し、これよりみかけの抽出恒数を求めて銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の回収性を明らかにするために考察を試みた。

操作条件では、EDTA, H₄Yの共存で銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩、CuD₂の抽出が可能であることから、pH7~9の溶液ではCu²⁺とH₄Yは次式の平衡状態にあるとする。



平衡定数をk₁とすれば

$$k_{1(\text{H}^+)} = [\text{CuY}^{2-}] / [\text{HY}^{3-}][\text{Cu}^{2+}] \quad (6)$$

ただし、k_{1(H⁺)}: CuY²⁻錯塩のみかけの安定度定数

ジエチルジチオカルバミン酸、HDとCuY²⁻の反応は



みかけの解離平衡定数をk₂とすれば

$$\frac{[D^-]^2[H^+]}{[HY^{3-}]} = k_2 \frac{[CuD_2]_w}{[CuY^{2-}]} \quad (7)$$

また、 CuD_2 の水溶液層とベンゼン層の間の分配は
 $(CuD_2)_o = (CuD_2)_w$

分配係数を k_p とすれば

$$k_p = [CuD_2]_o / [CuD_2]_w \quad (8)$$

式(8)を式(7)で除して

$$\frac{k_p}{k_2} = \frac{[CuD_2]_o}{[CuD_2]_w} \frac{[HY^{3-}]}{[CuY^{2-}]} \frac{1}{[H^+]} \frac{1}{[D^-]^2} \quad (9)$$

式(9)の右辺 $[HY^{3-}]/[CuY^{2-}]$ 項を式(6)で置換えて

$$\frac{k_p}{k_2} = \frac{[CuD_2]_o}{[Cu^{2+}]_w} \frac{1}{k_1(H^+)} \frac{1}{[H^+]} \frac{1}{[D^-]^2} \quad (10)$$

操作条件では、EDTA の他にクエン酸およびアンモニヤなどの錯化剤が溶存する。したがって、 $[Cu^{2+}]_w$ は $k_p/k_2 = K'$ の函数としての $\sum[Cu]_w$ によって置換えるのが適切と考えられる。また、 $[CuD_2] \gg [Cu^{2+}]$ であるから

$$[Cu^{2+}]_w = \sum[Cu]_w \times k_s$$

式(10)は

$$K = \frac{k_p}{k_2} k_s = \frac{[CuD_2]_o}{\sum[Cu]_w} \frac{1}{k_1(H^+)} \frac{1}{[H^+]} \frac{1}{[D^-]^2} \quad (11)$$

ここに、 $[CuD_2]_o \approx S_B$

$$\sum[Cu]_w \times [D^-]^2 \approx S_p$$

ただし、 S_B : 錯塩のベンゼン溶媒に対する溶解度

S_p : 錯塩のみかけの溶解度積

と置くことができるから、みかけの抽出恒数、 K は

$$K \approx \frac{S_B}{S_p} \frac{1}{k_1(H^+)} \frac{1}{[H^+]} \quad (12)$$

ここに式(12)を用いて、 CuD_2 錯塩のみかけの抽出恒数、 K を求めた結果を Table 7 に示した。

実験結果から水溶液層とベンゼン層の間に分配される物質は、 CuD_2 と HD のみと考えることができる。しかし、 $pH \leq 4$ では HD はしゅん間に分解し、また $pH 7 \sim 9$ では $E_x(H^+) \leq 1 \times 10^{-8}$ であることから、HD のベンゼン層への分配は事実上無視できるはずである。したがって、分配の法則から CuD_2 錯塩の抽出には抽出回数が問題として考えられる。

さきに考察したみかけの抽出恒数、 K により

$$\sum[CuD_2]_o / \sum[CuD_2]_w \approx K \quad (13)$$

水溶液とベンゼンの容積を V_w 、 V_o とし、 $V_o/V_w = 1$ とする回収性、 R は式(13)より

$$R = \frac{(Q_{CuD_2})_o}{(Q_{CuD_2})_w} \approx 1 - \left(\frac{1}{1+K} \right)^n \quad (14)$$

ただし、 $(Q_{CuD_2})_w$: 試料溶液中の銅量

$(Q_{CuD_2})_o$: 試料溶液から検出した銅量

n 回の抽出による回収性は

$$R_n \approx 1 - \left(\frac{1}{1+K} \right)^n \quad (15)$$

V_w の水溶液量に対して、各抽出ごとに V_o のベンゼン量を用いたとすると

$$R_n \approx 1 - \left(\frac{V_o}{V_w + KV_o} \right)^n \quad (16)$$

Table 7 Conditional extraction constant of copper diethyl-dithiocarbamate complex with benzene.

pH	log. αH	log. $k_1(H^+)$ for CuY^{2-}	log. S_p	Conditional extraction constant, K
1	17.20	1.60	-15.9493	3.34×10^{13}
3	10.63	8.17	-16.9689	9.41×10^9
5	6.45	12.35	-17.0561	7.60×10^7
6	4.65	14.15	—	—
7	3.32	15.48	-16.9504	4.41×10^6
8	2.26	16.54	-15.1144	5.61×10^4
9	1.29	17.51	-13.1732	6.88×10^2
9.5	0.83	17.97	-12.7219	2.67×10^2
10	0.45	18.35	-12.1234	8.88×10

$$\log. S_B = -1.8253$$

$$V_o/V_w = r, n=1 \text{ とすれば}$$

$$R \approx \frac{Kr}{Kr+1} \quad (17)$$

式(17)は、確立した操作条件における銅； CuD_2 の回収性を与える。

$r = 0.2$ より $R = 0.9999$ となり、一回の抽出による錯塩の回収率は $R \times 100 = 99.99\% (\%)$ となることから、操作条件(pH8)において水溶液層に残存する銅量は $90 \mu\text{g Cu}$ の最高操作濃度で $0.01 \mu\text{g}$ にすぎぬ。

さきに求めた CuD_2 錯塩の pH1~10 におけるみかけの抽出恒数 (Table 7) から、式(17)により回収性を求め回収率対 pH の関係で示したのが、Fig. 7 に示した抽出率曲線である。比較のために、「3・3」節で実験の結果得た CuD_2 錯塩の抽出率対 pH の関係線 (Fig. 1) を併記した。

抽出率曲線は、ほぼ一致した傾向を与えた。ここに考察した結果は、実験結果によく適合する。しかし、式(11)からみかけの抽出恒数、 K は、 CuD_2 錯塩の分配係数と解離定数、 Cu^{2+} –EDTA 錯塩の安定度定数、HD の解離定数、および水素イオン濃度に従属している。このことから、規定した温度において与えられるそれぞれの反応機構についてのこれらの値は、いづれも水溶液のイオン強度に依存することが明らかである。したがって、正しくは活量を導入した考察が必要である。

その他、「3・5」および「3・6」節でのべたように特に pH ≤ 5 の溶液における HD の分解速度、 CuD_2 錯塩の生成速度、および pH 7~9.5 の溶液における CuD_2 錯塩の抽出速度から式(7)によって近似される平衡反応のみかけの解離平衡定数、 k_2 の大キサが CuY^{2-} 錯塩のみかけの安定度定数などの函数として考えられる。これらについては、実験的にその大キサを明らかにすることが非常に困難であることから、定量的考察を与えることができなかつた。

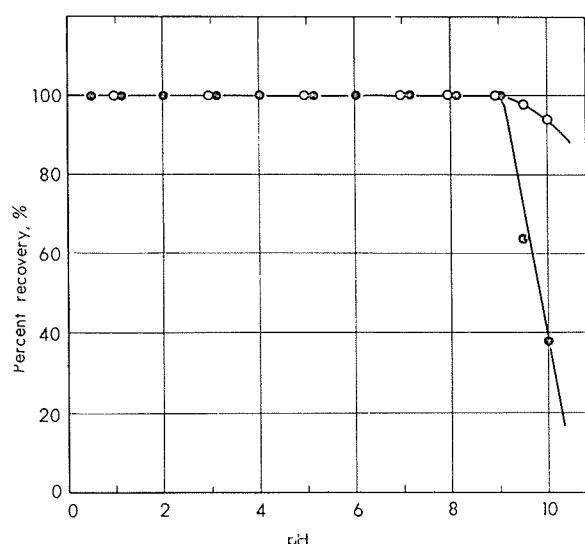


Fig. 7 Recovery of copper as the complex with diethyl-dithiocarbamic acid by benzene-extraction.
—○—○—: Recovery calculated from the conditional extraction constant using equation (17)
—●—●—: Recovery given by the practical extractions under the developed conditions

Fig. 7 Recovery of copper as the complex with diethyl-dithiocarbamic acid by benzene-extraction.

4. 分析方法

試料 1g⁽¹⁾をポリエチレンビーカーにはかりとり、塩酸(1+1)10ml、クエン酸溶液(2M)⁽¹⁾8mlとフッ化水素酸(1+1)6mlを加えて湯浴を用いて加熱分解後、硝酸(1+1)3mlとホウ酸1.5g⁽¹⁾を加えて引続き加熱して完全に溶解する。

室温に冷却後 EDTA 溶液(0.25M)5mlを加えてふりませたのち、水を加えて約60mlにうすめる。つぎに、プロモチモールブルー指示薬2滴を加え指示薬の呈色が青色になるまでアンモニヤ水を加える。

分液漏斗に移し、DDC 溶液($1 \times 10^{-2} M$)5mlを加えてふりませたのち、20°C以下に冷却する。

室温で(30°C以下)ベンゼンを正しく20ml⁽⁴⁾加えて約3分間はげしくふりませて抽出する。

静置して分相し、水溶液をとり除く。

ベンゼン層の一部を10-mmセルにとり、波長436m μ ⁽⁴⁾で吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差引いたのち、あらかじめ作成してある検量線から試料の銅含有量を求める。

〔注〕(1) 試料のはかりとり量および試料の分解に用いる酸の使用量は、次表に準ずる。

試料の銅含有率,%	試料はかりとり量,g	分解に用いる酸量, ml			
		HCl(1+1)	クエン酸(2M)	HF(1+1)	ホウ酸(固体), g
0.0001~0.008	1	10	8	6	1.5
0.0002~0.016	0.5	10	4	6	1.5
0.0004~0.035	0.25	5	4	4	1

(2) このときのpHは、8.0±0.5である。

(3) このときの水溶液量は、約100mlとする。

(4) 加えるときのベンゼンの温度と測定時のベンゼンの温度は一定にして操作しなければならないが、ベンゼンの体膨脹係数 $\alpha=1.237(20^{\circ}\text{C})$ から±5°Cの温度差(相対的に)までは許容できる。この温度差は、±0.6% (V/V) の容積誤差に相当する。

(5) ふりませ回数が1分間に300~400回のシェーカーを用いる。

(6) 呈色は30°C以下の温度で通常の室内で少なくとも1時間安定である。

(7) 検量線は、標準銅溶液を0, 10, 30, 50, 70および90μgの各銅量になるように分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがって吸光度を測定し銅量との関係で作図して作成する。

5. 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金、チタン試料中の銅を「4. 分析方法」にしたがって定量した。

定量結果の一例をTable 8に示した。

Table 8 Spectrophotometric determination of copper in zirconium, titanium, and their alloys.

I. Copper in synthetic samples.

Copper present, ppm	10	30	50	70	90
Copper found, ppm	10	29	48	72	92
	11	31	49	70	91
	9	30	50	68	88
	10	30	50	70	88
	11	31	51	71	89
Copper found average, ppm	10.2	30.2	49.6	70.2	89.6

II. Copper in samples.

Sample	Zirconium	Zirconium	Zircaloy	Titanium	Titanium alloy
Copper found, ppm	4	18	29	58	78
	5	18	29	56	78
	4	18	30	56	76
	5	17	28	58	80
	4	19	29	55	78
Copper found average, ppm	4.4	18.0	29.0	56.6	78.0

6. 総括

銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩のベンゼン抽出に関して、ジエチルジチオカルバミン酸溶液の安定性、ジエチルジチオカルバミン酸のベンゼンによるExtractability、銅・ジエチルジチオカルバミン酸錯塩のベンゼン溶媒に対する溶解度、および錯塩の組成と溶解度積など、やや基礎的条件について実験を行なった。

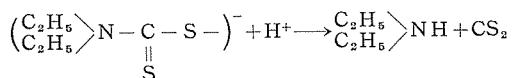
若干の考察を行なって導いた理論式と実験結果から、錯塩のみかけの抽出恒数および錯塩の回収性を明らかにして、確立した分析方法の適切なことを近似的に証明することができた。

文 献

- 1) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination Of Traces Of Metals*, Interscience Publishers Inc., New York (1959). 脚註※)
- 2) G. F. Smith, W. H. McCurdy. Jr: Anal. Chem., **24** (1952), 371.
- 3) G. W. Goward, B. B. Wilson: *WAPD-CTA (GLA)-154 Revision 1 April 16 (1957)*.
- 4) H. M. Read, E. Pollock, E. B. Read: *NMI-1171, Chemistry-General (M3679—18th Ed.) Jan. 31 (1957)*.
- 5) B. Lustman, F. Kerze, editors: *Metallurgy Of Zirconium, National Nuclear Energy Series Div. VII Vol. 4 McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1955)*.
- 6) *ASTM Designation: E 146—60 T, Tentative Methods for Chemical Analysis Of Zirconium And Zirconium-Base Alloys (1960)*.
- 7) 加藤栄: 住友軽金属研究報告 No. 3016 Dec. (1959).
- 8) 日本化学会編: 化学便覧 (1958) 丸善.
- 9) H. Bode: Z. anal. Chem., **142** (1954), 414. 脚註※)

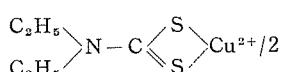
※文献脚註

Bode⁹⁾によれば、ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩の水溶液における分解速度は、水素イオン濃度に一次的に比例し室温におけるジェチルジチオカルバメイトイオンの半減時間は、水溶液のpHが2.0のとき0.3秒(extrapolated)、3.0のとき3秒、4.0のとき30秒、5.0のとき4.9分、6.0のとき51分、7.0のとき8.3時間、および8.0のとき3.5日であることが報告されている。



また、ジェチルジチオカルバミン酸の Extractability は、四塩化炭素を用いた場合pH5.2~7の範囲で $E_x \approx 1.6 \times 10^{-8}$ であると報告されている。

ジェチルジチオカルバミン酸は種々の金属イオンと反応するが、 Cu^{2+} とはつぎのように反応して



なる沈殿を生成し、このものはクロロホルムなどの有機溶媒によく溶ける。

Sandell¹⁾によれば、四塩化炭素溶媒中における銅・ジェチルジチオカルバミン酸錯塩の安定性は、暗所では非常に安定であるが、光に当てた場合すみやかに褪色することが知られている。このために抽出溶媒が検討され、クロロホルムを用いることによって通常の自然光線状態の室内で数時間安定であることなどが確認されている。しかし、クロロホルムの揮発性と水に対する溶解度が四塩化炭素に比較して大きいことが缺点として上げられている。

ジェチルジチオカルバミン酸による銅の吸光光度法の応用面における論文は直接法そして抽出法共に数多く発表されているが、この機構の反応および抽出の基礎条件に関して検討した論文は筆者の識る範囲では上記の論文⁹⁾の他見当たらない。

Al-Mg-Si 系合金の研究 (第1報)

機械的性質および電気伝導度におよぼすMg/Si量比の影響

寺 井 士 郎* 馬 場 義 雄**

住友軽金属工業株式会社研究部

Al-Mg-Si 系合金の研究 (第1報)

機械的性質および電気伝導度におよぼす Mg/Si 量比の影響

寺 井 士 郎* 馬 場 義 雄**

Study on the Aluminium-Magnesium-Silicon Alloy (Rep. 1)

Effect of the Weight Ratio of Magnesium and Silicon on the Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Al-Mg-Si Ternary Alloy

by Shiro Terai and Yoshio Baba

This is to report on the study of the relation between the Mg/Si weight ratio and the mechanical properties or electrical conductivity of Al-Mg-Si ternary alloy.

The findings are as follows:

(1) In the case of annealed materials, the strength in the excess-magnesium region is more than that in the excess-silicon region, while in the precipitation-treated materials, the relation is completely reversed. Electrical conductivity in the excess-magnesium region is less than that in the excess-silicon region both in the cases of annealed and precipitation-treated materials. These are considered due to the effect of excess-magnesium in aluminium solid solution to the hardening of matrix and to the decrease in electrical conductivity, and the effect of excess-silicon to the increase in strength and electrical conductivity by their precipitation.

This suggests that in ternary alloy of Al-Mg-Si, there is some interaction between the precipitates of Mg_2Si and silicon, which gives rise to the increase in strength from "balanced" to "excess-silicon" alloy, since in binary alloy of Al-Si, there is only a very slight precipitation hardening effect.

(2) Regarding the relation between split aging effect and the Mg/Si content ratio, its effect is recognized on the whole region of the ternary alloy, especially in the excess-magnesium region and in the balanced Mg_2Si . Split aging effect is observed in the electrical conductivity more remarkable than in mechanical properties, and this effect decreases as the temperature gets higher and the time of aging gets longer.

The rate of aging of the materials in the excess-silicon region, especially in high temperature, is more than that in the excess-magnesium region.

1. 緒 言

アルミニウムを基材に用い、マグネシウムおよびケイ素を添加した元合金は、押出加工性が良好であり、電気伝導度が比較的良好なので、建築用押出型材として、また Aldrey 合金、2EC (6101合金) のごとく電気伝導用アルミニウム合金として使用されている。

これら Al-Mg-Si 系の合金は、D. Hanson および M.L.V. Gaylor らの研究¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾によって、マグネシウムとケイ素

は Mg_2Si なる金属間化合物をつくり、これがアルミニウムに対する固溶度の変化が 580°C で 1.6% Mg_2Si , 200°C で 0.27% Mg_2Si と温度によりかなりの差があることから熱処理可能な合金であることがわかっている。しかし含有するマグネシウムとケイ素量比が機械的性質、電気伝導度、あるいは耐食性におよぼす影響についての系統的な研究は比較的少ない。機械的性質については、D.L.W. Collins⁶⁾ が Al-Mg-Si 系合金のマグネシウムおよびケイ素量と引張強さの関係について詳細な研究を行なっているが、電気伝導度あるいは耐食性については研究を行なっていない。I.R. Harris および P.C. Sarley⁷⁾ らはこの系合金の Mg/Si 量

* 研究部 工学博士

**研究部

比と引張強さとの関係について実験を行なっているが、電気伝導度あるいは耐食性の点についてはふれていない。また山田氏⁸⁾はこの系合金の過剰ケイ素側の機械的性質、電気伝導度、あるいは耐食性について研究を行なっているが過剰マグネシウム側でのそれらに対する影響にはふれていない。この系合金の電気伝導度とMg/Si量比の関係については、マグネシウムあるいはケイ素単独添加の効果、あるいはAl-Mg₂Si擬2元系合金としてのMg₂Si添加による電気伝導度の変化などに対する実験の結果は見受けられるが、Al-Mg-Si3元合金としての実験結果は認められぬ。

さらに耐食性については、田中および長久保⁹⁾がAl-Mg-Si系合金の耐食性に対するケイ素、銅、クローム、鉄およびマンガンの影響を、加藤、佐々木および武谷¹⁰⁾は、Al-1.3%Mg-0.7%Si合金およびAl-0.6%Mg-1.0%Si合金の耐食性に対する鉄と銅の影響、また上述の合金ならびにAl-1.3%Mg-1.3%Si合金の耐食性に対する銅、鉄、クロームおよびマンガンの影響について報告を行なっている。

また、最近この系合金の押出加工に対する鋳塊の均質化熱処理の効果、押出温度の影響について、B.W.Bischoff¹¹⁾あるいはJ.K.McLaughlin¹²⁾らの研究がある。特に押出加工後の焼モドシのみによって強度を得んとする、いわゆるT5処理については鋳塊の均熱処理の効果が大きいようであるが、これらの諸点について押出し条件、材料寸法などが実験者によって異なり、必ずしも一致した傾向を示していない。

われわれは本系合金の研究を開始するにあたり、まずマグネシウムおよびケイ素量比が、この3元合金の性質にあたえる効果を確め、ついで鋳塊の均熱処理効果、押出条件の影響、さらに耐食性、溶接性などについても研究を行なった。本報はその第1報としてマグネシウムおよびケイ素量比が、機械的性質および電気伝導度におよぼす効果を明かにせんとしたものである。

Table 1 Chemical composition of test specimens.

Alloy		Composition, %							
Mg	Si	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Al
0.5	0.3	0.50	0.27	0.09	0.002	0.003	0.014	0.012	R
		0.99	0.26	〃	0.011	0.005	0.018	0.013	〃
		1.40	0.26	〃	0.003	0.004	0.020	0.015	〃
		1.97	0.26	〃	0.005	0.005	0.024	0.013	〃
0.5	0.6	0.53	0.61	〃	0.003	0.003	0.015	0.010	〃
		0.99	0.59	0.10	0.018	0.005	0.019	0.015	〃
		1.49	0.57	〃	0.031	0.008	0.025	0.013	〃
		1.98	0.60	〃	0.017	〃	0.023	0.015	〃
0.5	0.9	0.54	0.92	〃	0.033	〃	0.021	0.011	〃
		1.03	0.94	〃	0.022	0.003	0.015	0.012	〃
		1.47	0.90	〃	0.009	0.004	0.019	〃	〃
		1.99	0.90	〃	0.006	0.005	〃	〃	〃
0.5	1.2	0.54	1.19	0.12	0.044	0.010	0.022	0.011	〃
		1.02	1.19	0.10	0.009	0.004	0.017	〃	〃
		1.47	1.15	〃	0.011	0.005	0.018	〃	〃
		1.96	1.16	〃	0.004	0.006	0.021	0.014	〃

2. 実験材料

本実験に用いた材料は、基材に純度99.75%のアルミニウム地金、添加元素として純度99.9%のマグネシウム地金および純度99.99%のアルミニウムと純度99.9%のケイ素を素材として溶製したAl-12%Si合金を中間合金に用いTable 1に示すとき成分の押出用鋳塊をTable 2に示す铸造条件で製造した。

3. 実験方法

上述のごとく溶製した鋳塊を長軸方向に直角に2等分し、一方を520°C×24hrs*の均熱を行ない他の部分は铸造のままの状態でTable 3に示した押出条件で押出加工を行なった。Mg/Si量比と機械的性質および電気伝導度との関係を明らかにするために、上述のごとく押出した材料を機械的性質測定用試験片には10mmφ×200mm(G.L.50mm)に、電気伝導測定用試験片には3mm×6mm×200mmに機械加工した。¹⁾ 押出シままで²⁾ 押出シ後400°C×2hrs加熱後26°C/hrで室温まで徐冷、³⁾ 100~560°C+1hr塩浴中加熱後水冷、⁴⁾ 520°C×1hrの溶体化処理直後または2週間の室温時効後に170°C×8hrs、170°C×20hrsおよび230°C×2hrsの析出処理を行なった。ある特定の成分試料については150~250°Cの温度範囲で10°Cごとに0.5~43hrsの析出処理も行なった。

引張試験は10tonアムスラー試験機で行ない。耐力の測定にはXY自記歪測定機(米国ボールドイン社製)を用いて永久変形量0.2%に相当する応力を求めた。電気伝導度は精密級電位差計(横河電機製作所製)により、零点法により測定し、表示は国際標準軟銅(International Annealing Copper Standard)の電気伝導度1/58Ωを100として%IACSとした。

4. 実験結果

4.1 押出シのままの性質

押出シのままの試料についてそのMg/Si量比と電気伝導度、引張強さおよび耐力の関係をFig.1に示した。図中灰黒色の部分はMg₂Siの理論値よりケイ素量の多い過剰

Table 2 Melting and casting condition of the test ingots.

Melting temperature, °C	Chlorination temperature, °C	Casting temperature, °C	Dimension of mold, mm	Temperature of mold, °C
760	730	720	68φ×170ℓ	100

Table 3 Extruding condition of the test specimens.

Temperature of billet, °C	Temperature of container, °C	Temperature of dies, °C	Dimension of dies hole, mm	Extruding speed, m/min
480	350	350	10φ×3holes	10

ケイ素領域を示している。押出しのままの状態では、Al-Mg-Si 3 元合金の機械的性質および電気伝導度は Mg/Si の量比には、あまり左右されず、また鋳塊の均質化熱処理の効果も明確には現われないことが認められた。

4・2 押出シ後の熱処理による性質の変化

4・2・1 押出シ後焼鈍した場合の性質

Fig. 2 に押出した材料を焼鈍した場合の性質を示した。焼ナマシの状態では、過剰マグネシウム試料が引張強さ、耐力ともに過剰ケイ素側よりも大きいが電気伝導度は逆の傾向を示している。また鋳塊の均質化熱処理は、引張強さ、電気伝導度には効果はほとんど現われぬが、耐力において、均熱処理の効果は著しく現われ、均熱処理を実施した試料は、実施していない材料より $2\text{kg}/\text{mm}^2$ 程度すぐれている。

4・2・2 溶体化処理後の室温時効による性質

溶体化処理温度ならびにその後の室温時効による機械的性質および電気伝導度の変化をマグネシウム 1%系試料、ケイ素 0.6%系試料ならびにマグネシウム + ケイ素 1.4~1.3% 試料について Fig. 3a, b, Fig. 4a, b および Fig. 5a, b に示した。Fig. 3a はマグネシウム 1%系試料について、各表示の温度で 1 時間溶体化処理直後および溶体化処理後 2 週間室温時効後測定したビッカースカタサの結果である。いずれも 400°C 以上の温度で時効現象を示しており、両者

のカタサの差は過剰ケイ素成分の試料において大きいことがわかる。Fig. 3b は同様の結果を電気伝導度

について示したもので、溶体化処理による時効現象はカタサ測定の場合よりやや高い温度にされており、いずれも溶体化処理直後の電気伝導度は室温時効によって低下する。

Fig. 4a はケイ素 0.6%系試料について実施した結果であるが、この場合も過剰マグネシウム側の試料に比較して過剰ケイ素側の試料の時効による硬化の割合は大きい。Fig. 4b は同様の結果を電気伝導度について示したもので、溶体化処理による電気導度変化は前述のマグネシウム 1%系試料とほぼ同様であることがわかる。

Fig. 5a および Fig. 5b は、マグネシウムとケイ素の含有量の合計がほぼ 1.4%程度のものの過剰ケイ素試料と過剰マグネシウム試料とを比較した結果である。含有するマグネシウムおよびケイ素量の合計が同一でも Mg/Si 量比の相異による時効現象の差は明らかに現われており、過剰ケイ素試料は過剰マグネシウム試料より大きな時効能力を持っていることが認められる。

4・2・3 溶体化処理後の析出処理による性質の変化

Fig. 6 は、鋳塊を均熱処理することなく押出した試料を溶体化処理後 $170^\circ\text{C} \times 8\text{hrs}$ の析出処理を行なった結果である。図中点線は、溶体化処理後 2 週間の室温時効をなってから析出処理を行なったものである。Mg/Si 量比行の機械的性質における効果は、引張強さ、耐力ともに明確に現

* 本熱処理は押出し後の性質における過剰ケイ素成分の影響を調査するための予備実験であり、本合金鋳塊の均熱処理の効果については第 2 報に詳細を報告する。

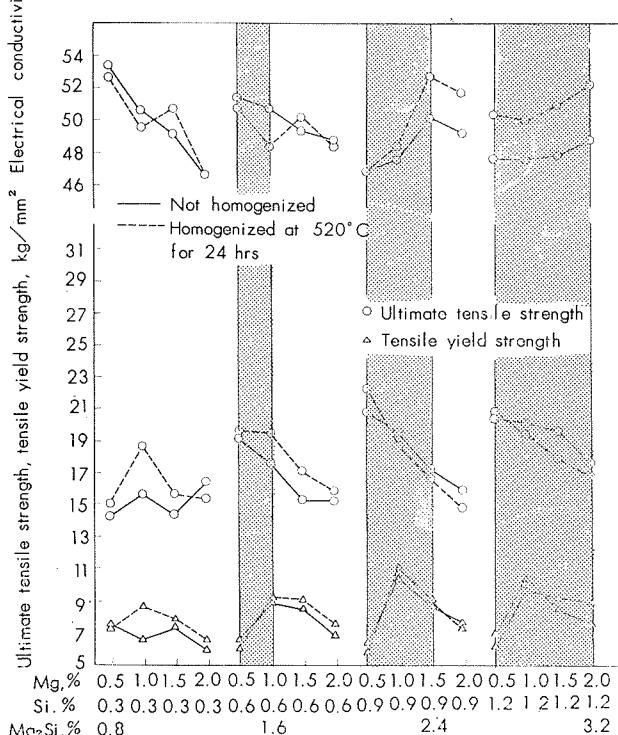


Fig. 1 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si alloys. As extruded condition.

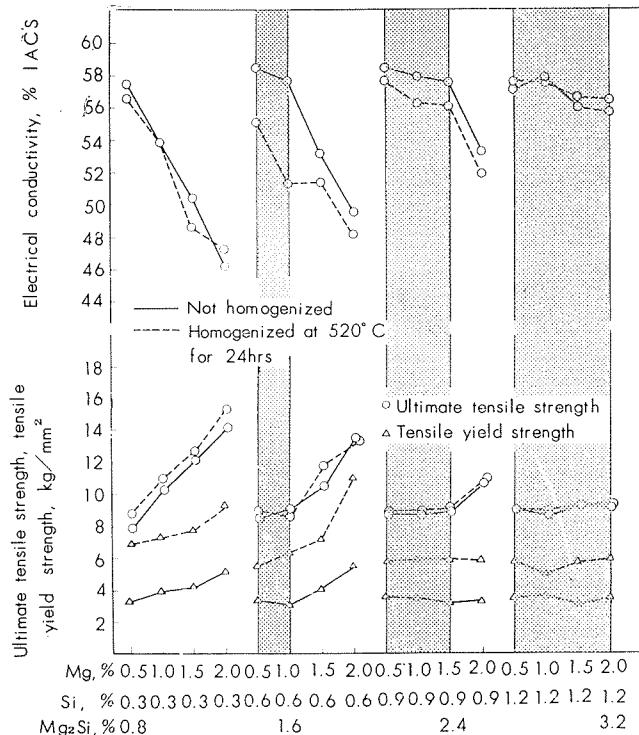


Fig. 2 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si ternary alloys, annealed at 410°C for 2 hrs and slow cooled after extrusion.

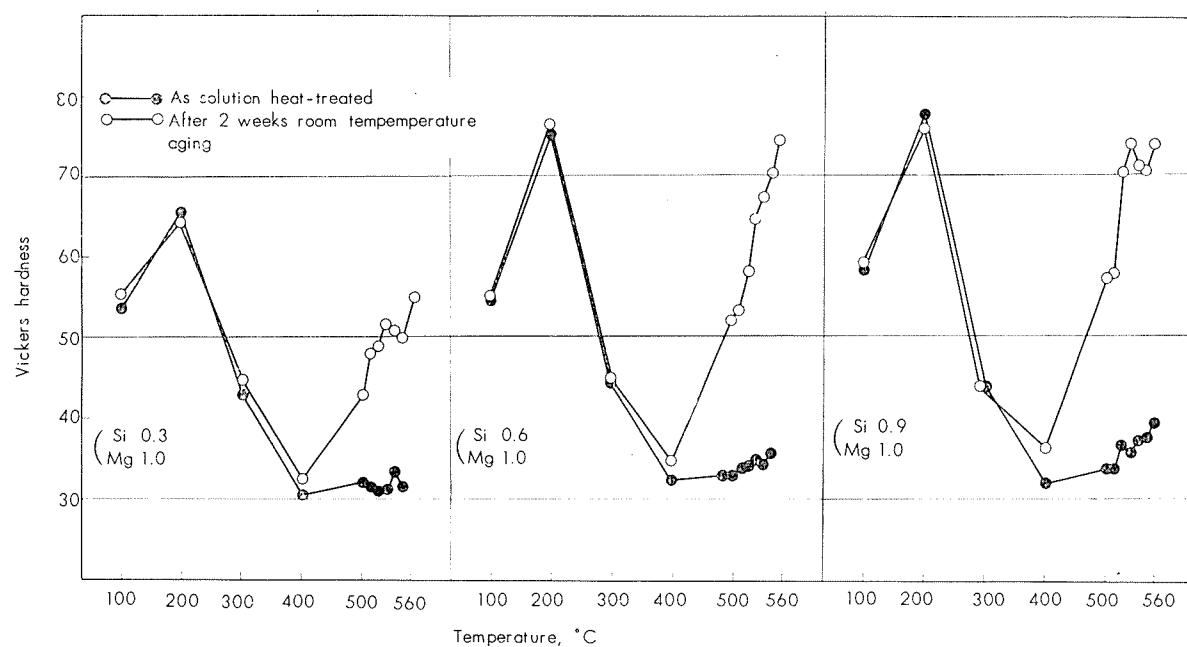


Fig. 3a The Vickers hardness of Al-Mg-Si alloys (Mg 1% series), solution heat-treated at indicated temperatures for 1 hr.

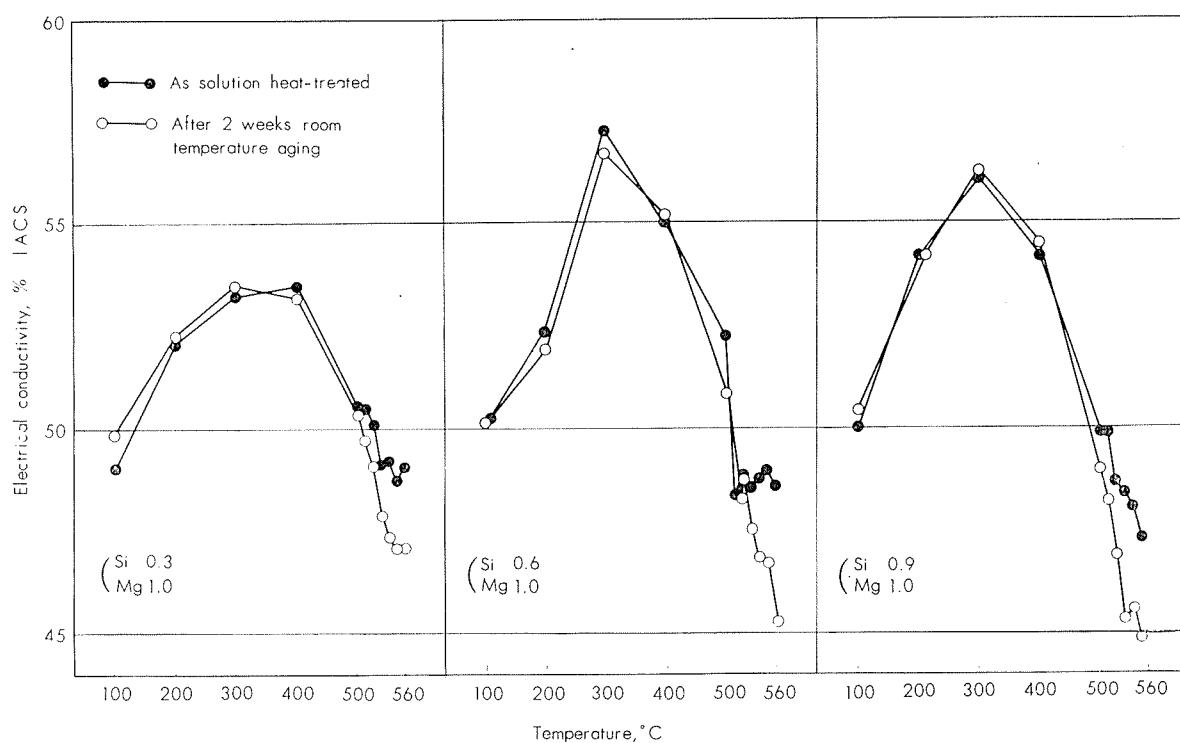


Fig. 3b The electrical conductivity of Al-Mg-Si alloys (Mg 1% series), solution heat-treated at indicated temperatures for 1 hr.

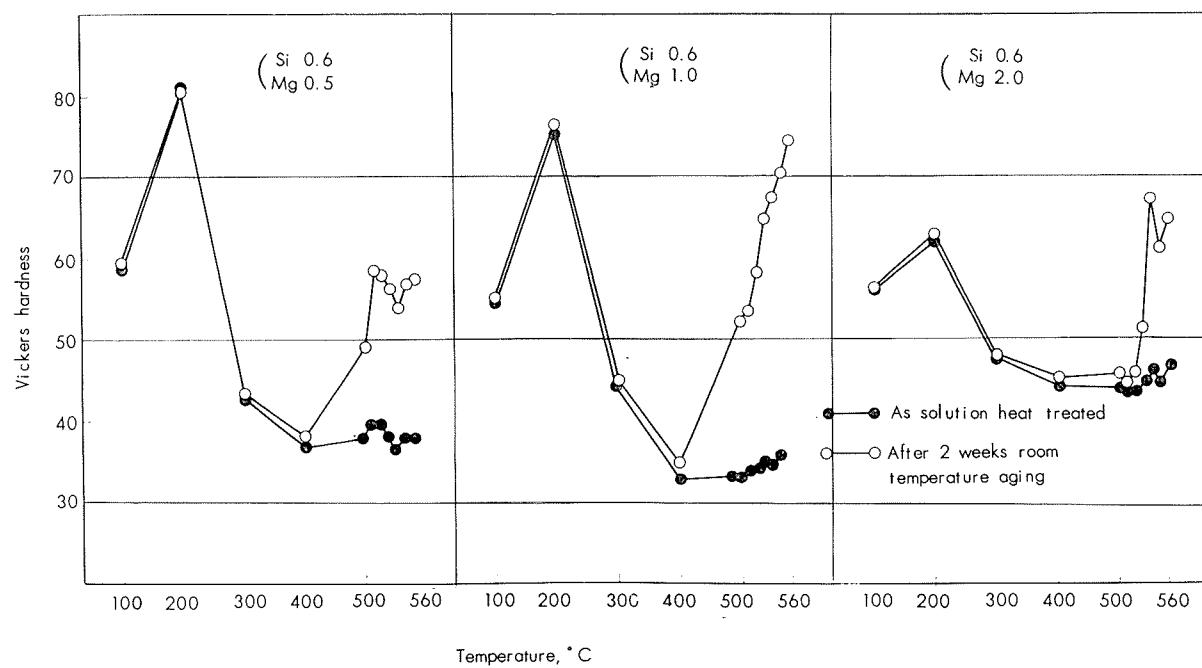


Fig. 4a The Vickers hardness of Al-Mg-Si alloys (Si 0.6% series), solution heat-treated at indicated temperatures for 1 hr.

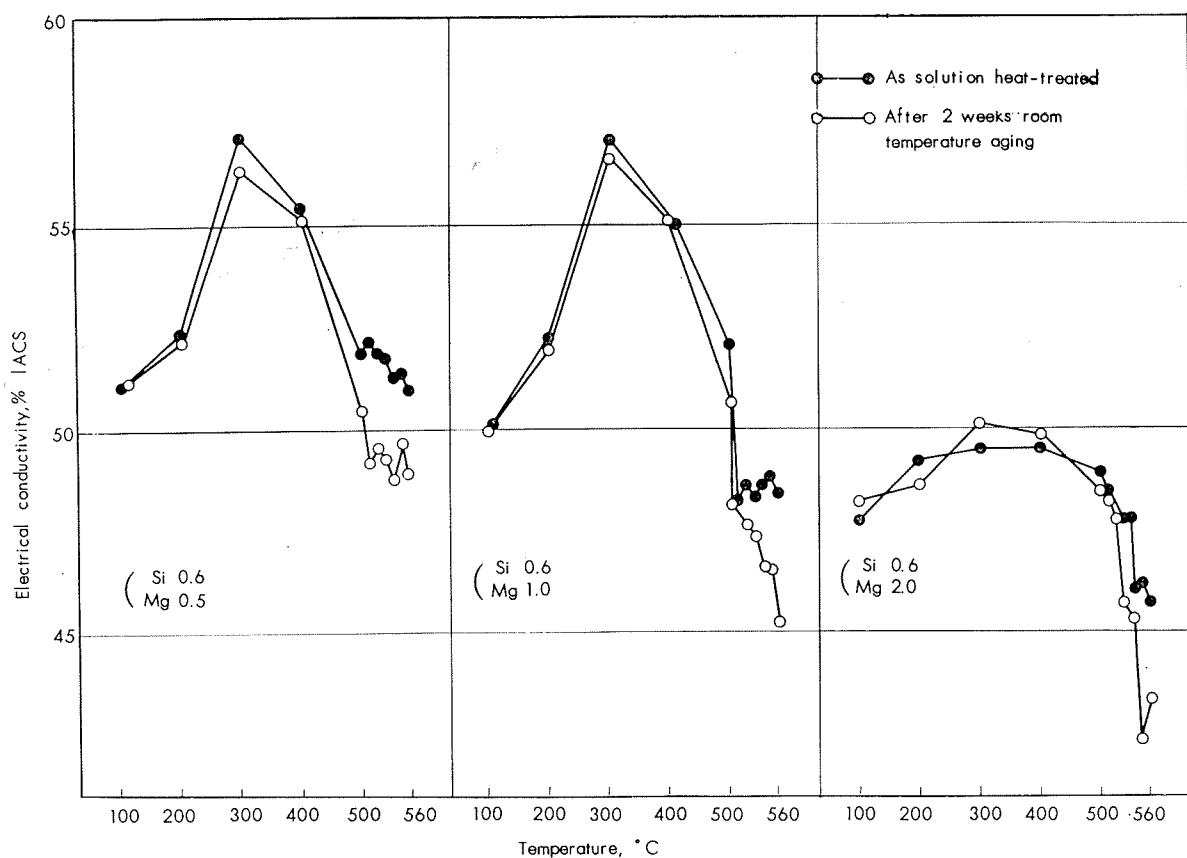


Fig. 4b The electrical conductivity of Al-Mg-Si alloys (Si 0.6% series), solution heat-treated at indicated temperatures for 1 hr.

われており、過剰マグネシウム側における強度低下が著しい。電気伝導度は過剰ケイ素側、過剰マグネシウム側をとわず総じてマグネシウム含有量の増加により低下する傾向が強い。ただしケイ素含有量の多い範囲ではこの傾向が弱くなるか、または若干逆になる。

つぎに、split aging 効果について考察しよう。機械的性質には、溶体化処理直後に析出処理を行なったものは、溶体化処理後2週間の室温時効処理を行なった後析出処理を行なったものに比較して時効硬化能力は大きいが電気伝導度には機械的性質におけるような split aging 効果にもとづく影響を示さない。

Fig. 7 は、Fig. 6 と同様のことを鋳塊の均質化熱処理を実施した試料について行なったもので結果は Fig. 6 とほぼ同様の傾向を示すが、split aging 効果が電気伝導度においても比較的明瞭に現われていることが特徴であろう。

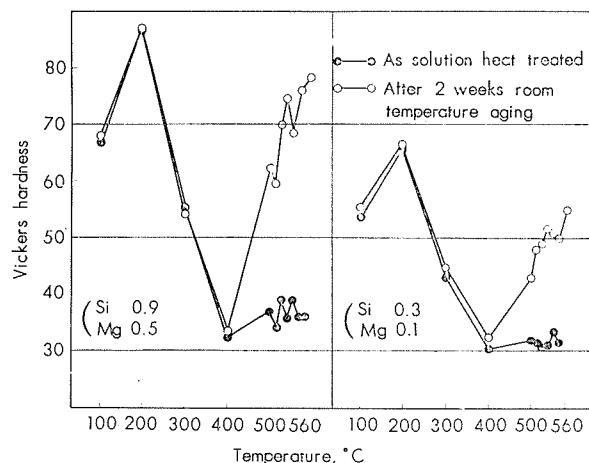


Fig. 5a The Vickers hardness of Al-Mg-Si alloys ($Mg + Si = 1.35\%$ series), solution heat-treated at indicated temperatures for 1 hr.

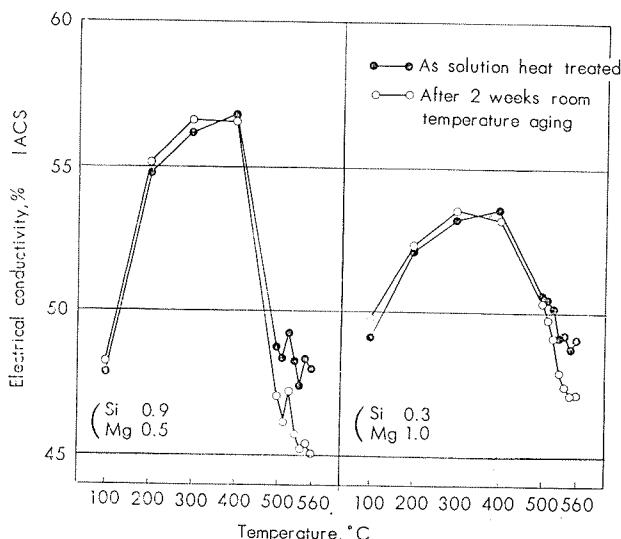


Fig. 5b The electrical conductivity of Al-Mg-Si alloys ($Mg + Si = 1.35\%$ series), solution heat-treated at indicated temperatures for 1 hr.

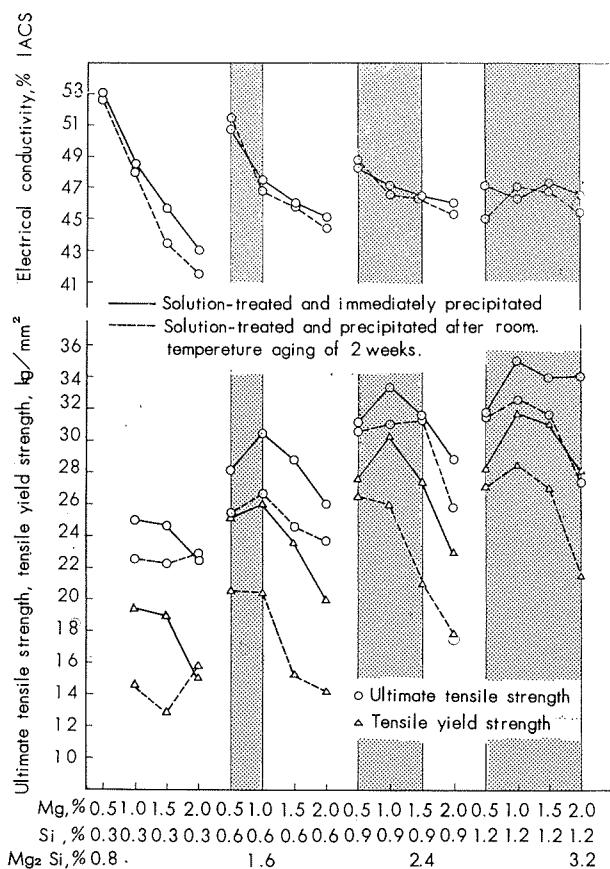


Fig. 6 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si alloys, 520°C×1 hr solution treated and 170°C×8 hrs precipitation treated after extrusion. Not homogenized ingot.

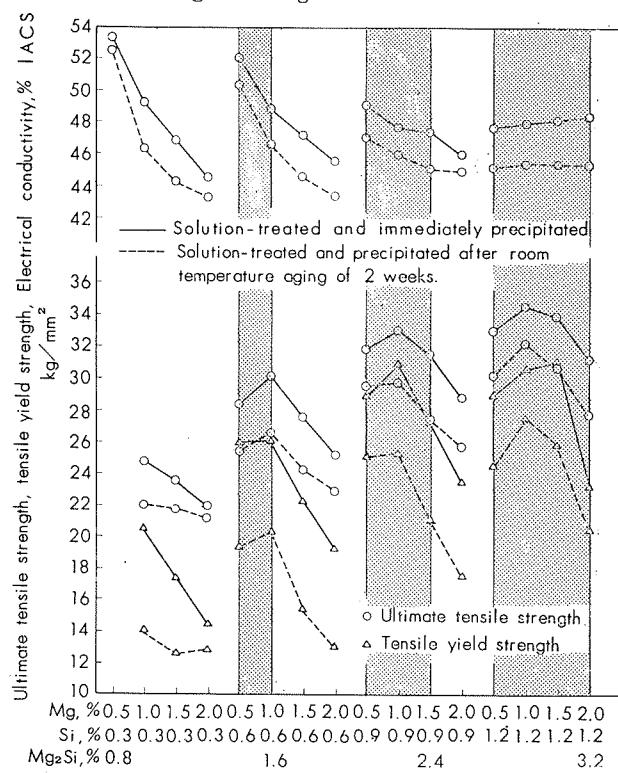


Fig. 7 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si alloys, 520°C×1 hr solution treated and 170°C×8 hrs precipitation treated after extrusion. Homogenized ingot.

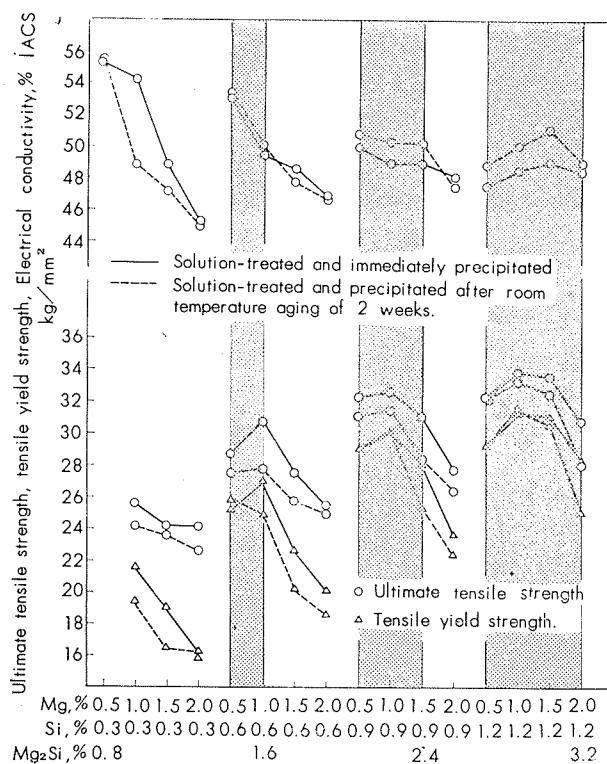


Fig. 8 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si alloys, 520°C×1 hr solution heat-treated and 170°C×20 hrs precipitation treated after extrusion. Not homogenized ingot.

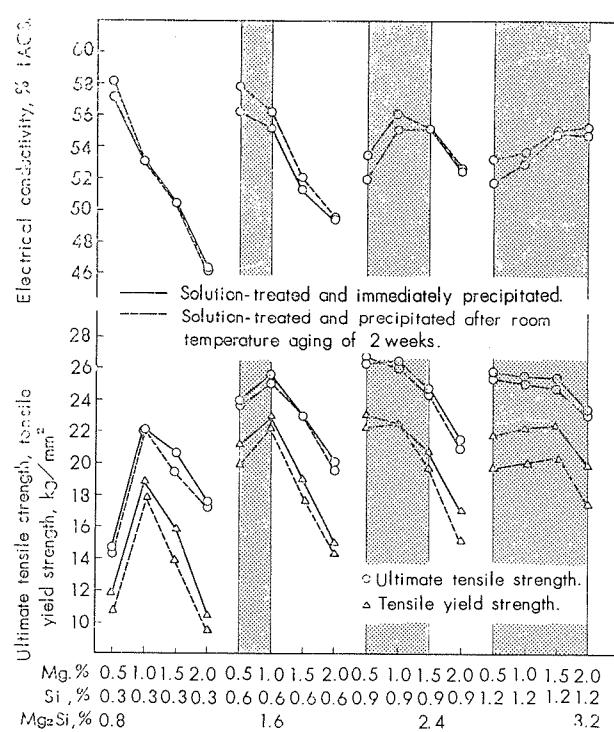


Fig. 10 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si alloys, 520°C×1 hr solution heat-treated and 230°C×2 hrs precipitation treated after extrusion. Not homogenized ingot.

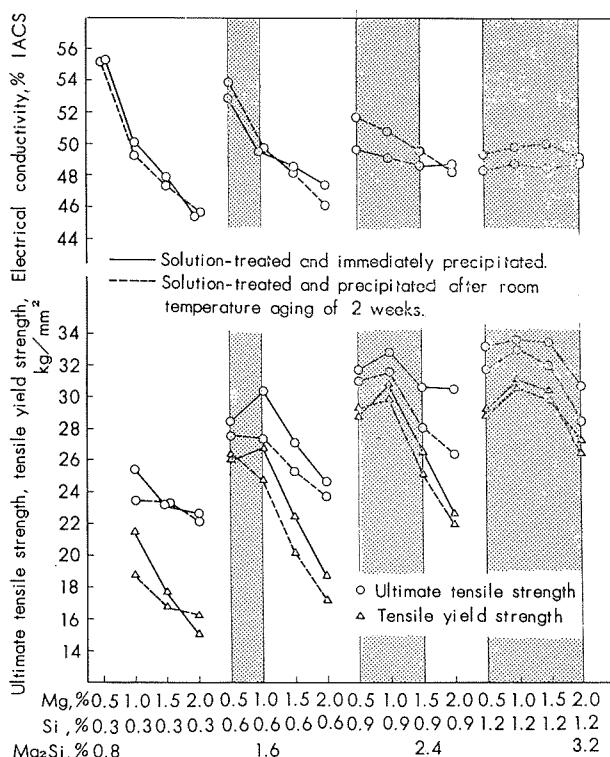


Fig. 9 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si alloys. 520°C×1 hr solution heat-treated and 170°C×20 hrs precipitation treated after extrusion. Homogenized ingot.

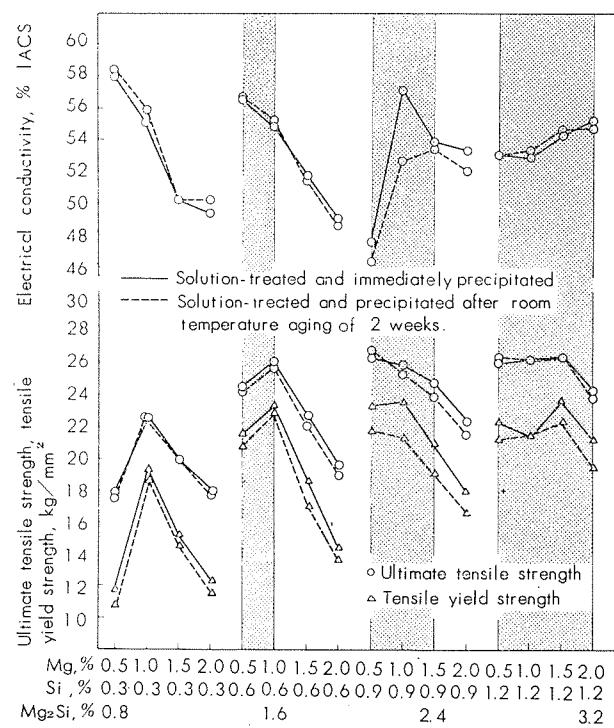


Fig. 11 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity and tensile properties of Al-Mg-Si alloys, 520°C×1 hr solution heat-treated and 230°C×2 hrs precipitation treated after extrusion. Homogenized ingot.

Fig. 8 は鋳塊を予備加熱することなく押出したものを $520^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の溶体化処理後 $170^{\circ}\text{C} \times 20\text{hrs}$ の高温時効処理を行なったものである。Mg/Si 量比が機械的性質および電気伝導度におよぼす傾向は前述の $170^{\circ}\text{C} \times 8\text{hrs}$ 析出処理した場合とほぼ同様であるが、split aging 効果による時効能力の差は比較的少ないようである。

Fig. 9 は、Fig. 8 と同様のことを鋳塊の均熱処理を行なった試料についての結果であるが、鋳塊の均熱処理の効果はほとんど認められていない。

Fig. 10 は、均熱処理を実施しない鋳塊を押出し後溶体化処理を行ない $230^{\circ}\text{C} \times 2\text{hrs}$ の析出処理した結果で Mg/Si 量比が機械的性質および電気伝導度にあたえる影響は 170°C で析出処理を行なった場合とほぼ同様であるが、過剰ケイ素側では、マグネシウム含有量の増加とともに電気伝導度が上昇する傾向が強い。また split aging 効果はほとんど認められぬ程度となる。

Fig. 11 は、Fig. 10 と同様のことを鋳塊の均熱処理を実施した試料について行なった結果であるが、Mg/Si 量比が機械的性質ならびに電気伝導度にあたえる効果は明瞭に現われているが、split aging 効果は現われていない、なお Fig. 10 と Fig. 11 を比較した結果鋳塊の均熱処理の効果はほとんど認められていない。

Fig. 12, Fig. 13 および Fig. 14 は上述の結果の中電気伝

導度のみを Al-Si-Mg 3 元図として表わしたものである。Fig. 12 には押出したままおよび焼ナマシ状態の試料の結果を示した。Fig. 13 には焼入レ直後 $170^{\circ}\text{C} \times 8\text{hrs}$, $170^{\circ}\text{C} \times 20\text{hrs}$ および $230^{\circ}\text{C} \times 2\text{hrs}$ で析出処理を行なった場合の結果を鋳塊の均熱処理を行なった場合としからざる場合について示した。Fig. 14 には Fig. 13 と同様のことを溶体化処理後 2 週間の低温時効処理をした後析出処理を行なった場合の結果を示した。

押出しのままの状態をのぞいて、Al-Mg-Si 系合金の性質を支配する要因は、鋳塊の均質化熱処理あるいは押出し条件が一定であるならば、Mg/Si 量比である。また split aging の効果は、電気伝導度に対しては大きな差を与えないことがわかる。

Fig. 15 には、split aging の効果と Mg/Si 量比の関係を示した。Fig. 15a は $170^{\circ}\text{C} \times 8\text{hrs}$ の析出処理を行なった場合を、Fig. 15b には同温度で 20 時間の析出処理を行なった場合を示す。split aging の効果と Mg/Si 量比の関係は引張強さと耐力において著しく現われている。特に Mg_2Si 組成以上の過剰マグネシウム側においてその傾向が強く、過剰ケイ素側では弱い。析出処理時間が長くなるとこの split aging の効果は次第に消失する傾向を示すことが図の比較によってわかる。

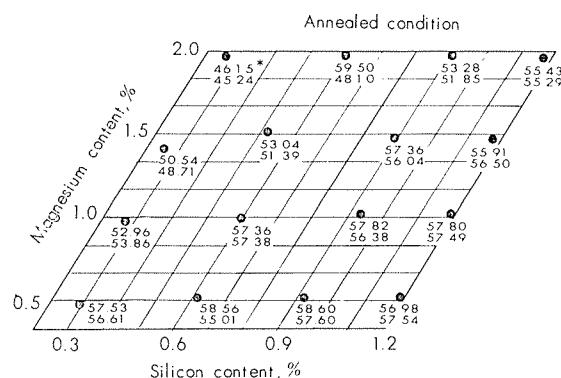
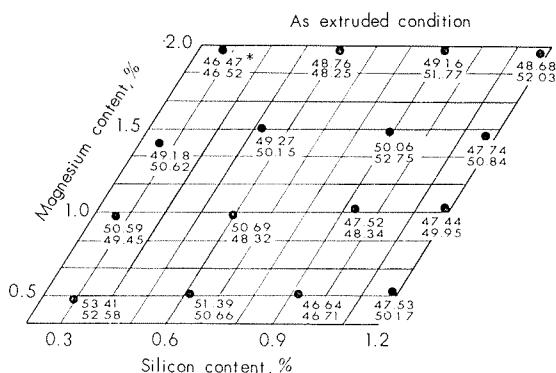


Fig. 12 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity (% IACS) of Al-Mg-Si alloys as extruded and annealed after extrusion.

* Upper figure: Non homogenized ingot

* Lower figure: Homogenized ingot

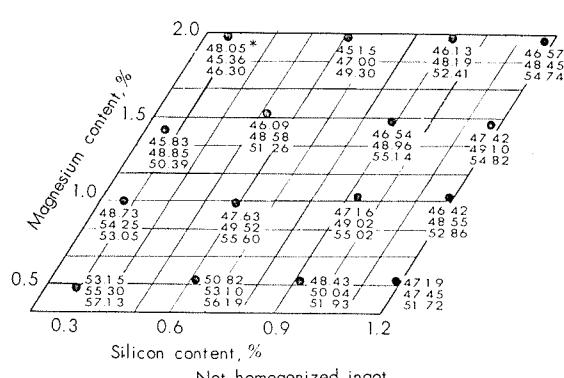
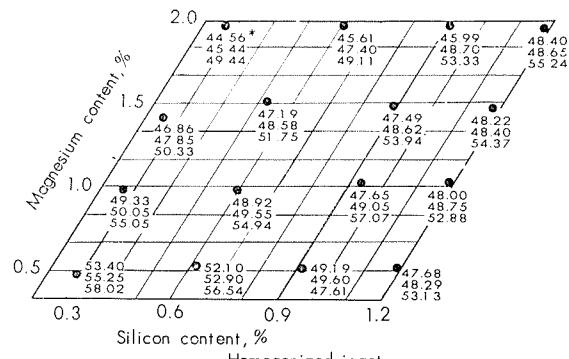


Fig. 13 Effects of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity of Al-Mg-Si alloys, precipitated at 170°C for 8 hrs, 20 hrs and at 230°C for 2 hrs immediately after solution heat-treatment at 520°C for 1 hr

* Upper figure: $170^{\circ}\text{C} \times 8\text{ hrs}$ precipitated

Middle figure: $170^{\circ}\text{C} \times 20\text{ hrs}$ precipitated

Lower figure: $230^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hrs}$ precipitated

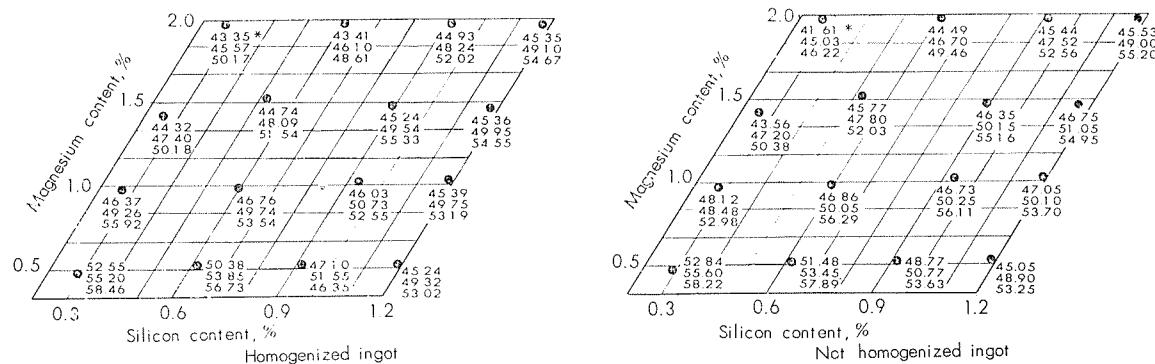


Fig. 14 Effect of magnesium and silicon contents on the electrical conductivity of the Al-Mg-Si alloys, same as Fig. 10, but precipitated after room temperature aging of 2 weeks.

* Upper figure : 170°C × 8 hrs precipitated
Middle figure : 170°C × 20 hrs precipitated
Lower figure : 230°C × 2 hrs precipitated

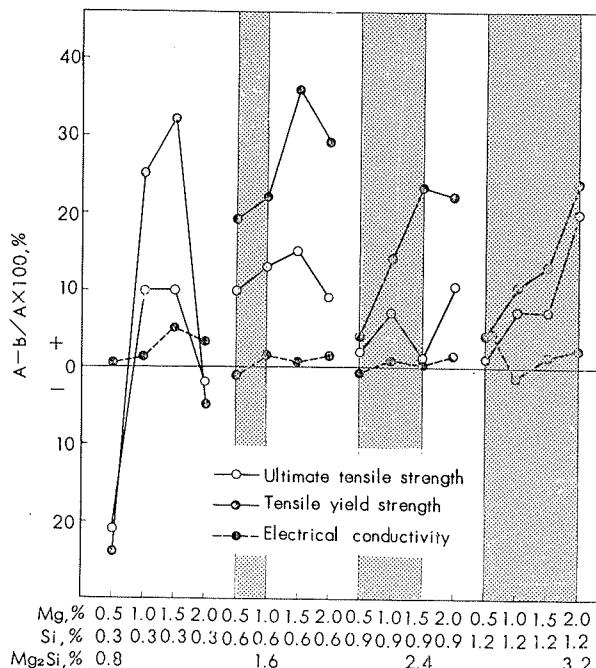


Fig. 15a Effect of Mg/Si weight ratio on the split aging and mechanical properties of Al-Mg-Si alloys, aged at 170°C for 8 hrs.

- A: Properties of test specimens, solution-treated and immediately precipitated.
B: Properties of test specimens, solution-treated and precipitated after room temperature aging of 2 weeks.

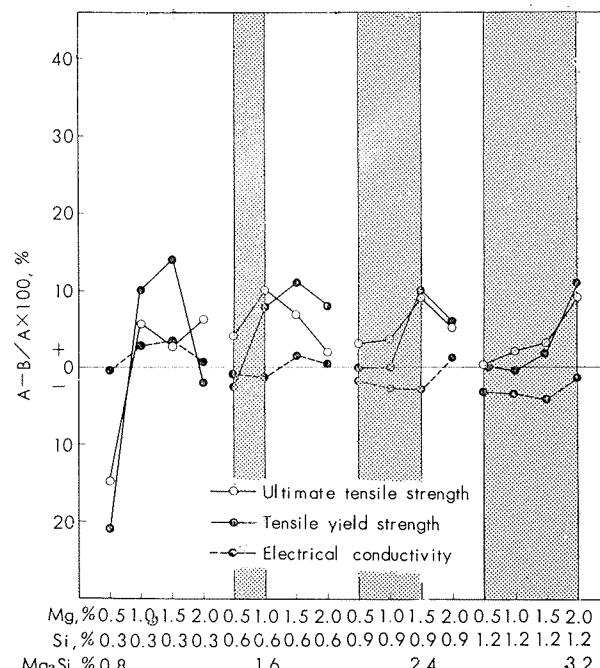


Fig. 15b Effect of Mg/Si weight ratio on the split aging and properties of Al-Mg-Si alloys, aged at 170°C for 20 hrs.

- A: Properties of test specimens, solution-treated and immediately precipitated.
B: Properties of test specimens, solution-treated and precipitated after room temperature aging of 2 weeks.

5. 結果に対する考察

5.1 Al-Mg-Si 合金の強度におよぼす Mg/Si 量比の問題

Al-Mg-Si 系合金の強度におよぼすマグネシウムおよびケイ素含有量の影響について総括すると、焼ナマシ材では過剰マグネシウム域が過剰ケイ素域の合金に比して強度的にすぐれています。時効処理したものでは逆に過剰ケイ素域が強度的にも電気伝導度もすぐれている。したがって Al-Mg-Si 系合金の硬化要素としては次の 2 つが考えられる。

1) マグネシウムによるマトリックス自体の硬化。

2) Mg₂Siあるいはケイ素による時効硬化。これら硬化要素の量的関係の大略を示すために、Table 4 に Al-約 1.5 % (Mg+Si) 合金、すなわち Al-1.4%Mg-0.26%Si、Al-0.99%Mg-0.59%Si、Al-0.54%Mg-0.92%Si 試料の焼ナマシ材と溶体化処理材 (520°C × 1hr 溶体化処理後、170°C × 8hrs 析出処理) の引張強さについて示した。略々同一含有量の試料においても、Mg/Si 量比の影響はかなり明瞭

に現われている。Table 4 に示した析出相は Fig. 16 に示す Al-Mg-Si 3 元状態図にもとづいたものであるが、Al-1.4% Mg-0.26% Si 試料は $\alpha + \text{Mg}_2\text{Si}$ 、Al-0.99% Mg-0.59% Si 試料も $\alpha + \text{Mg}_2\text{Si}$ であり、Al-0.54% Mg-0.92% Si 試料は $\alpha + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$ となっている。そこで、上記試料の完全焼ナマシ材について X 線による解析を行なった結果を Fig. 17 に示したが、 Mg_2Si に相当する解析線の強度は、Al-0.99% Mg-0.59% Si 試料において最大であり、その他の試

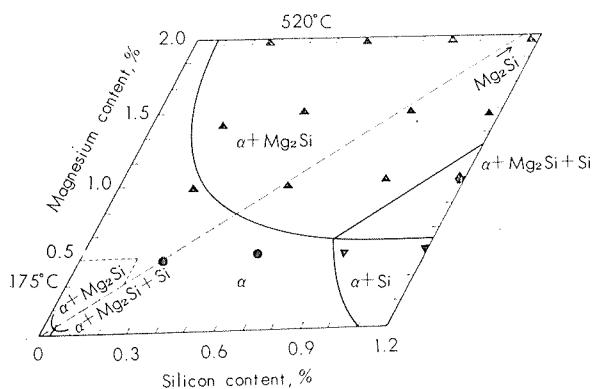


Fig. 16 The isotherms at 520°C and 175°C of the Al-Mg-Si system.

Table 4 Effect of Mg/Si weight ratio on the hardenability of Al-Mg-Si alloys by aging treatment.

Alloying element, %		Phases presented at annealed state	A. Annealed			B. Solution heat-treated and precipitated			$\frac{B-A}{A} \times 100, \%$	
Mg	Si		$\sigma_{0.2}$, kg/mm ²	σ_B , kg/mm ²	$\delta, \%$	$\sigma_{0.2}$, kg/mm ²	σ_B , kg/mm ²	$\delta, \%$	$\sigma_{0.2}$	σ_B
1.40	0.26	α , Mg ₂ Si	4.1	12.2	53	18.9	24.7	28	361	103
0.99	0.59	α , Mg ₂ Si	3.0	9.0	63	26.1	30.5	22	770	240
0.54	0.92	α , Mg ₂ Si, Si	5.4	8.9	65	27.6	31.2	10	411	251

料の Mg_2Si 相当の解析線の強度はそれよりやや弱い傾向を示した。この事実は理論的に両者の Mg_2Si 量を計算した場合、Al-1.4%Mg-0.26%Si試料において0.69% Mg_2Si 、Al-0.54%Mg-0.92%Si試料において、0.86% Mg_2Si 、であり上記解析の結果とほぼ一致している。またさらに、Al-0.54%Mg-0.92%Si 合金試料には、 Mg_2Si の解析線以外にケイ素に相当する解析線が得られていることから、ケイ素の析出に関連する硬化を考える必要があろう。

以上の結果、Al-Mg-Si 系合金では過剰マグネシウムによるマトリックスの硬化よりケイ素の析出に関連する硬化の方が大きいため、時効材では過剰ケイ素域の方が強度的にすぐれたものが得られるものと考えられる。なお Al-Si 2 元合金においてもケイ素の析出に関連する硬化が若干認められているが、その硬化率はわずかである。本試験の結果に示された Al-Mg-Si 3 元合金の過剰ケイ素域でのケイ素析出に関連する硬化が Al-Si₂ 合金のそれに比べて大きいことは、Al-Si 2 合金系のケイ素単独の析出に関連する硬化よりも、ケイ素と Mg₂Si との相互作用による硬化が考えられる。

上述の試料の代表的な顕微鏡組織を Photo. 1 に示した。

5.2 Split aging (多段時効処理) 効果と Mg/Si 量比の関係

次ぎに split aging 効果と Mg/Si 量比の関係について考察してみる。split aging 効果はすでに実験結果において述べたように、比較的低温度短時間の析出処理の場合に現われる。機械的性質においては、Mg/Si 量比が Mg₂Si によって算定された Mg/Si 量比に等しいかまたは、多少とも過剰マグネシウム側に著しい傾向を示すが、電気伝導度においてはあまり著しい効果は現われない。溶体化処理後

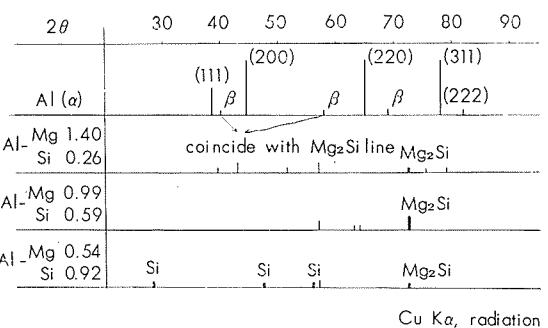


Fig. 17 Results of X-ray analysis of Al-Mg-Si alloys annealed at 410°C for 2 hrs.

直ちに析出処理を行なった場合と室温時効後析出処理を行なった場合の差として、この Al-Mg-Si 3 元合金においても溶体化処理後の室温時効による電気伝導度の低下によって容易に推定されるごとく、cluster → G.P. Zone → θ' (中間相) → θ (Mg₂Si)のごとき時効過程を通るものであり、溶体化処理後の室温時効では cluster あるいは G.P. の形成という時効初期の電気抵抗の増加を示す過程が考えられる。その状態のものを高温で時効させた場合、cluster あるいは G.P. の消失とともに復元の過程を経過し、再びより高次の析出過程へと時効していくことが考えられる。溶体化処理直後に析出処理させた場合には、その時効温度で安定な時効過程を経過するから、 $\alpha' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ の時効過程をとおり、G.P. の消失に伴なう復元は考えられない。今アルミニウムにケイ素を 0.6% 添加しさらにマグネシウムを 0.5%、1.0% および 2.0% に変化させた試料を 540°C で溶体化処理しただちに 150~250°C の温度で析出処理を行なった場合と、2 週間の室温時効を行なってから析出処理を施した場合の結果を Fig. 18 および Fig. 19 に示した。Fig. 19 によって明らかなように溶体化処理後 2 週間の室温時効を行なつた試料を高温時効させた場合には、復元現象が認められ

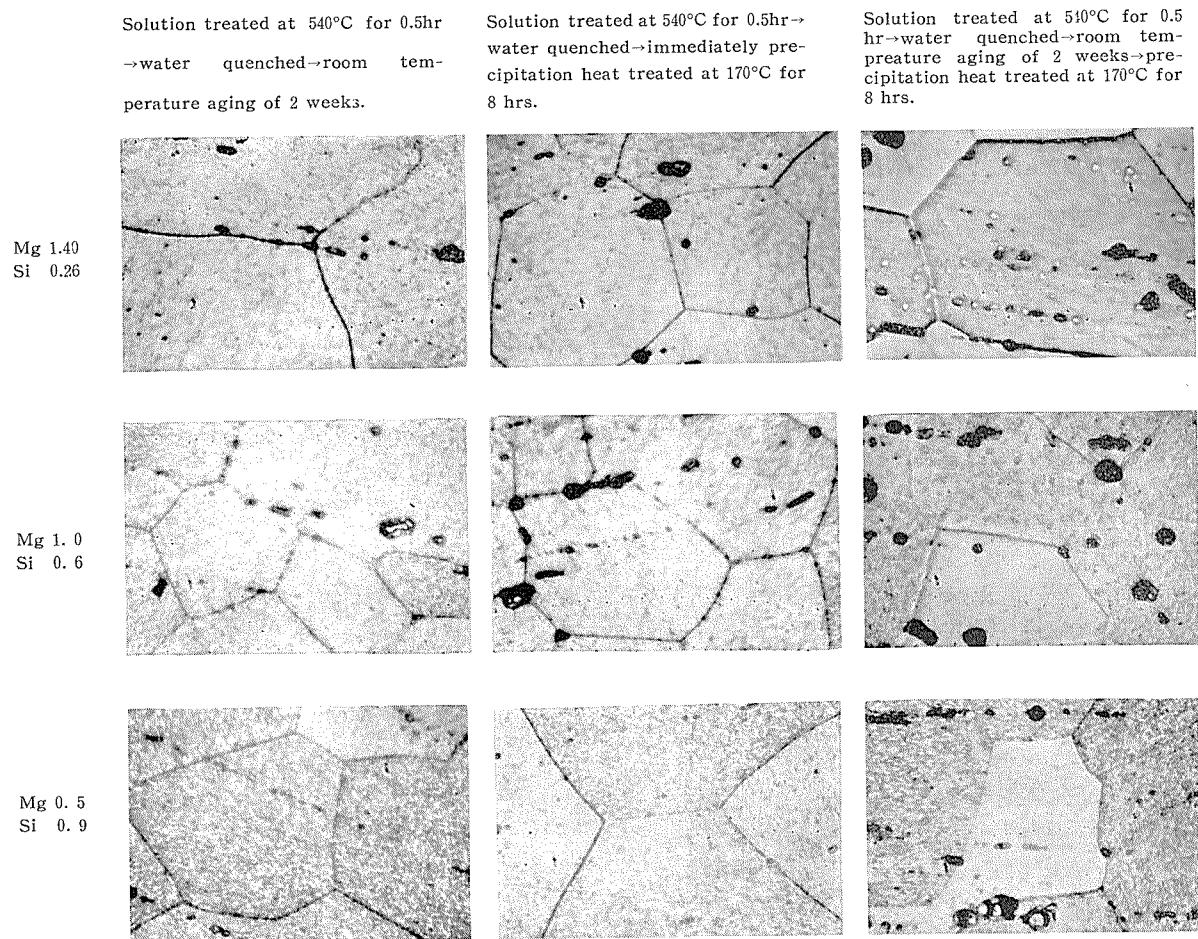
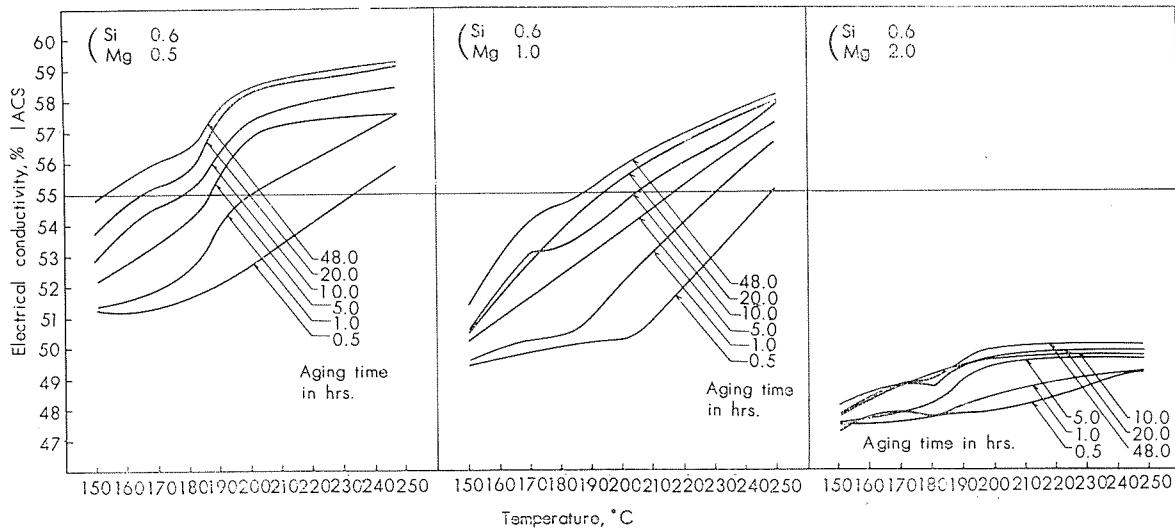
Photo. 1 Typical microstructures of the Al-Mg-Si alloys ($\times 400 \times 4/7$)

Fig. 18 Effect of temperature of precipitation heat-treatment on the electrical conductivity of the Al-Mg-Si alloys, precipitation heat treated immediately after solution heat-treatment.

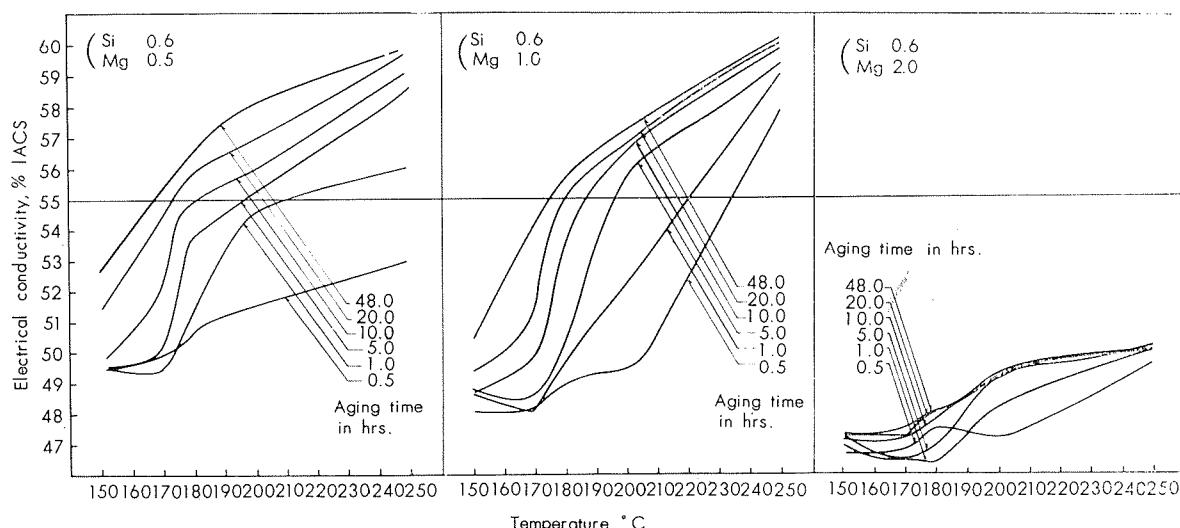


Fig. 19 Effect of temperature of precipitation heat-treatment on the electrical conductivity of the Al-Mg-Si alloys, precipitation heat treated after 2 weeks room temperature aging.

る。その復元温度は試料によって相異し、過剰マグネシウム側の試料およびMg/Si量比がMg₂Siとなるような試料すなわちAl-2%Mg-0.6%Si、試料およびAl-1%Mg-0.6%Si試料においては200°Cの場合30分の時効で復元が認められているのに反し、過剰ケイ素側の試料は180°Cで30分間の時効で復元にもとづくと考えられる電気伝導度の低下が認められた。したがって、同一条件の時効温度では、特に170~180°C間の時効では過剰ケイ素側の試料が本実験のごとき8時間の時効では、復元後の析出に進む過程が過剰マグネシウム側あるいはMg/Si量比がMg₂Siによって算定される値に等しい試料よりも早いと考えられるので、溶体化処理後の室温時効による高温時効後の性質の差が少なく、過剰マグネシウム側の試料あるいはMg/Si量比がMg₂Siによって算定される値に等しい試料では、その温度および時間では、復元析出の過程を経過する機会が大きいためsplit aging効果は著しく現われるのではなかろうか。今述べた過程にしたがえば、時効時間の延長および時効温度の上昇はMg/Si量比にかかわりなくsplit aging効果を減少させるはずであり実験の事実とよく一致している。

6. 結 言

Al-Mg-Si系合金押出材の機械的性質および電気伝導度におよぼす、Mg/Si量比、split aging効果を主体に調査を行なった結果、

(1) 機械的性質は、焼ナマシ材の場合過剰マグネシウム域の方が過剰ケイ素域よりもすぐれており、時効材においては過剰ケイ素域の方が過剰マグネシウム域よりすぐれている。電気伝導度は、過剰マグネシウム域の方が過剰ケイ素域よりも、焼ナマシ材、時効材ともに劣っている。この原因として、過剰マグネシウムはアルミニウム中に固溶されマトリックスの硬化に影響を与えると同時に電気伝導度

を低下させ、過剰ケイ素は析出により強度の向上と電気伝導度の回復をはかるからと考える。この場合、Al-Si2元合金におけるケイ素の析出にもとづく硬化は極めて微少であることより、Al-Mg-Si3元合金の場合にはケイ化マグネシウムとケイ素の析出に相互作用があるものと考えられる。

(2) 本系合金にはsplit aging効果が明瞭に現われるが、この効果とMg/Si量比の関係は、過剰マグネシウム域あるいはMg/Si量比がMg₂Siにより算定される量比に等しいバランスケイ化マグネシウムの方が過剰ケイ素域よりも、split aging効果は大きく現われる。

(3) split aging効果は電気伝導度よりも機械的性質において大きく現われる。また時効温度が高く、時効時間が長くなるにつれて減少する傾向を示す。過剰ケイ素域の材料は、時効の進行とともに高温における時効速度が過剰マグネシウム域より若干早い傾向のあることが認められた。

文 献

- 1) D.Hanson, M.L.V. Gayler : J. Inst. Metals **26** (1921) 321.
- 2) E.H. Dix, F. Keller R.W. Graham : Trans A.I.M.E. Metals Div. **93** (1931) 404.
- 3) 岸野：日本化学工業会誌, **37** (1934).
- 4) E.Kröner : Aluminium, **19** (1937) 68.
- 5) H.W.L. Philips : J. Inst. Metals, **72** (1946) 154.
- 6) D.L.M. Collins : J. Inst. Metals, **86** (1957-59) 325.
- 7) I.R.Harris, P.C. Varley : J. Inst. Metals, **82** (1953-54) 379.
- 8) 山田始：軽金属, **25** (1957) 38.
- 9) 田中浩, 長久保栄一：軽金属, **6** (1953) 46.
- 10) 加藤正夫, 佐々木吉方, 武谷清昭：軽金属, **6** (1963) 53.
- 11) B.W. Bischof, J.F. Whiting : Modern Metals, **11** (1955) 34.
- 12) J.K.Mc. Laughlin : Light Metal Age, (1958) 15.

再絞り性におよぼすアイアニングの効果について

吉 井 康 一*

住友軽金属工業株式会社研究部

再絞り性におよぼすアイアニングの効果について

吉 井 康 一*

On Effectiveness of Ironing for Redrawability of Sheet Metals

by Koichi Yoshii

Investigation into the effectiveness of ironing for redrawability of sheet metals is presented in this paper.

Using maximum shearing stress theory, approximate calculation has been tried to define the limit of redrawing ratio after various ironing treatment for materials which were classified by work hardening coefficient n . In case of redrawing for circular cylindrical shells, ironing which is carried out just before redrawing is favorable for every material, but there is a limit of its effectiveness. Decreasing ironing ratio i ($i = t_e/t_0$, t_0 : sheet thickness of a blank; t_e : sheet thickness of an ironed shell at its side wall), the larger the work hardening coefficient n is, the limit of ironing effectiveness is in the smaller i , therefore the more effectiveness is expected at the smallest i for redrawability. These conclusions were confirmed by experiments on aluminium, copper and 7-3 brass sheets. In case of copper, it was found that there might be more effectiveness of ironing than that of intermediate annealing.

1. 緒 言

金属薄板材の深絞りで絞り比が約2以上の容器を成形する場合には、いわゆる再絞りを行なわなくてはならない。再絞りにおける材料の変形機構は、被加工材料に残る前段加工の影響が著しく、平板絞りにおける材料の変形機構とは異なることが知られている。再絞りに関する全般的な研究としては、実験を主体としたS.Y.Chungの研究¹⁾、あるいは近似的な解析を行なった馬場の研究²⁾などがあり、最近では各種材料の再絞り性に関する調査の結果を I. Noricyn³⁾が発表している。しかし、再絞りの実際作業に関してはいまだに検討されていない種々の問題があり、また、再絞りに関する研究は平板絞りのそれと比較して決して進んで居るとはいえない。

素材の再絞り限界を積極的に向上させる手段としては、実際作業で多くの場合採られている方法として、前段加工による加工硬化を除く中間焼ナマシを行ない、素材の性質そのものを変化させる方法がある。一般的に中間焼ナマシ処理は再絞り限界向上に有効だが²⁾、一方、生産性に関して不利な因子も有している。たとえば、軟質のアルミニウム材では弱加工後の焼ナマシになるので再結晶粒が大きく

なる傾向があり、そのため製品に肌アレが起つたりする。また、酸化しやすい材料に対しては還元性の雰囲気炉の設備が必要である。このように中間焼ナマシ作業は製品の材質的な、あるいは、設備的な制約を強めことが多い。

S.Y.Chung はかれの行なった実験の結果の一つとして、前段の絞りにおいてポンチーダイス間ゲキを小さくすることにより再絞り限界が向上することを指摘した。ここでは、この現象に着目して再絞り限界を向上させる目的で被加工材にアイアニングをほどこした場合について一般的な考察を行ない。数種の実用材料に対する実験もあわせて、再絞り性におよぼすアイアニングの効果を確かめた。考察の対象とした再絞りは基本的な円筒形状容器の順方向再絞りに限った。

2. 一般的考察

材料を引張試験で求めることができる加工硬化係数 n の差異により区別し、最大主せん断応力説に基づく平板絞りの解析法を再絞りにも適用し、再絞り限界におよぼすアイアニングの効果について一般的な考察を行なった。

2・1 近似計算式

ここでは、Fig. 1 に示すように、平板絞りにより成形した平底容器にアイアニングを行ない、さらに順方向再絞り

* 研究部

を行なう場合について、再絞り限界に関する近似的な計算式を導いた。一般的に、再絞りにおける絞り込ミ力のうち曲げおよび曲げモドシに必要な力は相当大きく無視することはできない。そこで、再絞り力は円周方向の縮み変形に要する力と、曲げおよび曲げモドシに要する力の和としてとりあつかった。円周方向の縮み変形に要する力は最大主セん断応力説に基づく算式により、また、曲げ変形に要する力は仕事量より求める Chung の方法によった。またここでは、定性的な解析を行なことを主目的とするので、工具と材料間に存在する摩擦はすべて無視した。以下の計算

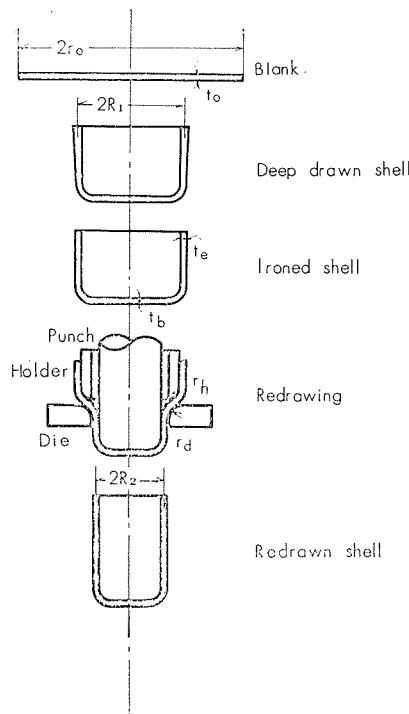


Fig. 1 Schematic diagram of redrawing procedure.

式に使用する記号としては、Fig. 1 に示したもののはかに以下のものを用いる。

$$\text{平板絞りの絞り率 } \zeta_p = R_1/r_0$$

$$\text{再絞りの絞り率 } \zeta_r = R_2/R_1$$

$$\text{シゴキ率 } i = t_0/t_e$$

i は再絞り直前の容器の周縁板厚比である。塑性異方性がない材料を、シワ押エ力のない仮想的な平板絞りした容器では、 $i = \zeta_p^{-\frac{1}{2}}$ であり、アイアニングをほどこした容器では、 $i > \zeta_p^{-\frac{1}{2}}$ で、 i によりアイアニングの程度を表わすことができる。

ダイス口における再絞り応力 σ_d は(1)式のようになる。

$$\sigma_d = \bar{\sigma} \frac{t_0 i}{2} \left(\frac{1}{r_d} + \frac{1}{r_h} \right) - \bar{\sigma} \ln \zeta_r \dots \dots \dots (1)$$

右辺の第1項は曲げ変形に必要な力を表わし、第2項は円周方向の縮み変形に要する力を表わす。 $\bar{\sigma}$ は平均変形抵抗であり、成形行程に従って変化する値である。

一般の再絞りにおいて最大再絞り力は成形行程の最終に

近い時期に現われることが知られて居る。したがって、再絞り限界における破断は容器周縁部の絞り込ミが始まってから以降の行程で発生すると考えられる。そこで、再絞り限界における最大再絞り応力 σ_{dmax} を求めるに当って、平均変形抵抗 $\bar{\sigma}$ を第1近似として再絞り前の容器周縁部の材料の変形抵抗と等しいとおけよう。この場合、再絞りでの加工硬化による変形抵抗の増加が無視されるから絞り込ミ力は過少な算定されるが、一方、平均変形抵抗を容器周縁部の最大値で近似することは、絞り込ミ力を過大に算定する因子であり、この近似式による算定精度の傾向は概に論ずることはできない。

一般金属材料の塑性変形状態においては、その変形抵抗 $\bar{\sigma}$ と、いわゆる相当ヒズミ $\bar{\epsilon}$ との間には一義的関係を認め、その関係は引張試験によって求めることができる、(2)式で近似することができる。

$$\bar{\sigma} = C \bar{\epsilon}^n \dots \dots \dots (2)$$

$$\bar{\epsilon} = \sqrt{2(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_3^2)}/3 \dots \dots \dots (3)$$

相当ヒズミ $\bar{\epsilon}$ は、(3)式である。添字 1, 2, 3 でそれぞれ、半絞方向、板厚方向ならびに円周方向を示すとすると、アイアニング後の容器周縁では以下の値をとる。

$$\epsilon_2 = \ln i \text{ および } \epsilon_3 = \ln \zeta_p$$

以上と体積一定の条件 ($\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 0$) により、容器周縁部の相当ヒズミ $\bar{\epsilon}_e$ は(3)'式となる。

$$\bar{\epsilon}_e = \sqrt{4(\ln^2 \zeta_p + \ln^2 i + \ln \zeta_p \ln i)}/3 \dots \dots \dots (3)'$$

一方、再絞り限界の破断の条件としては、破断がポンチ頭部、それも側壁部に近い個所で発生するとし、最大再絞り応力 σ_{dmax} と引張強さ σ_B の間に、(4)式を仮定する。

$$2\pi R_2 1.1 \sigma_B t_e = 2\pi R_2 \sigma_{dmax} t_0 \dots \dots \dots (4)$$

材料の引張強さ σ_B は、その応力、ヒズミ関係を(2)式とした場合、 $\sigma_B = C(n/e)^n$ におけるから(4)式は(4)'式のごとく変えることができる。

$$\sigma_{dmax} = \frac{1.10C}{i} \left(\frac{n}{e} \right)^n \dots \dots \dots (4)'$$

以上の(1)、(3)'ならびに(4)'の各式により種々な条件での限界再絞り率 ζ_{rlim} を求めることができる。

これらの関係式は、最大成形力が再絞り行程の最終段階で現われるという仮定で導びかれた。しかし、実際にアイアニングがある程度以上にきびしく行なわれ、そして再絞り率が小さい場合、最大成形力が最終段階で発生するとゆう仮定は必ずしも成立たなくなるであろう。すなわち、アイアニングにより側壁部が薄くなり単位ポンチストロークに対する変形体積が減少することにより容器周縁部の成形力は低下するが、行程初期の容器平底部を絞り込むのに要する力はアイアニングとは一応関係なく主として再絞り率により定まるから、行程初期に最大成形力が出現する可能性があると考えられる。この状態においては関係式の補正が必要である。ここでは、再絞りをうける容器平底部が絞り込まれる際の成形力が問題となるのであるから、容器全体が平底部の材料でできていると仮定し、以上で求めた関

係式を用いて計算する。この計算にあたっては(3)'式で求まる相当ヒヅミのかわりに、再絞りの絞り込み前と後の相当ヒヅミの相加平均をもって相当ヒヅミに近似した(3)''式を用いることにする。

ここに ε_t は再絞り直前の容器の平底部の板厚方向ヒヅミで $\varepsilon_t = \ln t_b/t_0$ である。 ε_t を求めるに当たっては、文献 2) に示された方法を踏襲した。すなわち、全ヒヅミ説による応力ヒヅミ関係式を用いれば、平板絞りの最大絞り応力による等二軸引張状態を考えることにより、 ε_t は平板絞り率 ζ_p と加工硬化係数 n のかん数として求めることができる。なお、この場合(1)、(4)式において $i = t_b/t_0$ とした。(1)、(4)ならびに(3)''式により最大成形力が行程初期に現われる場合の限界再絞り率 $\zeta_r H_m$ を求めることができる。

2.2 計算結果と考察

通常しばしばプレス成形に用いられる金属材料の加工硬化係数 n は 0.5 以下、0.05 以上の範囲内の値である。また、実際作業の平板絞りにおける限界絞り率は 0.5 前後とするのが普通である。そこで、前項で導いた近似計算式を用いて、 $\xi_p = 0.5$, $n = 0.5 \sim 0.1$ の場合について、しごき率 i と

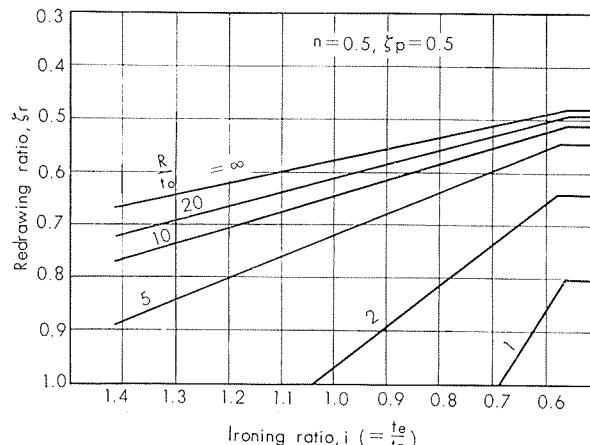
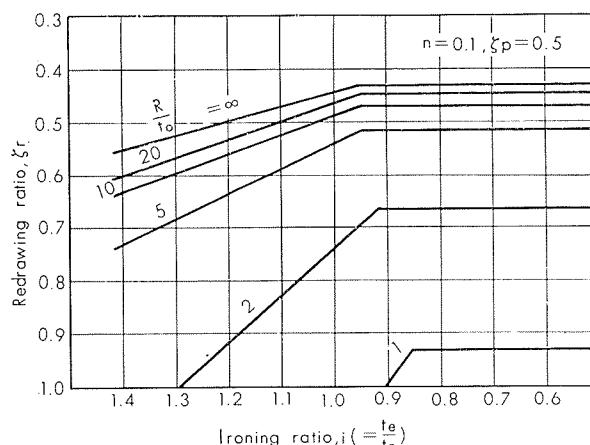


Fig. 2 Theoretical results. 1.



Relation between ironing ratio and limiting of redrawing ratio.

Fig. 3 Theoretical results, 2.

限界再り率 ζ_{rlim} の関係を数値計算で求めた。計算の便宜上、工具の輪廓半径 r_d, r_h を、それらの調和平均値である相当工具半径 R で代表させ、素材板厚との比 R/t_0 をパラメーターとして扱った。すなわち、

$$R = 2r_d r_h / (r_d + r_h)$$

である。

計算結果のうち、素材の加工硬化性が著しい場合として $n=0.5$ 、加工硬化性が少ない場合として $n=0.1$ の結果を Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ示す。

両図ともしごき率 i と限界再絞率 ζ_{rlim} の関係を示しているから、図上で再絞り性によぼすアイアンングの効果を直接比較することができる。上にあげた諸条件の範囲内で以下のことが考察された。

- (1) 最大成形力が行程後期にあらわれる条件下では、アイアニングを加えることにより再絞り性は向上する。その向上する度合いは素材の加工硬化性が少ない場合ほど大きく、ダイスまたはホルダの輪廓半径比が小さい場合ほど大きい。したがって、比較的弱いアイアニングの範囲 ($i = 1.0$ 前後) では、加工硬化性の少ない材料ほど大幅な再絞り限界の向上が期待できる。

(2) アイアニングがある程度以上にきびしく行なわれると、最大成形力が行程初期にあらわれる。この範囲においては、当然それ以上の再絞り性におよぼすアイアニングの効果は失われる。ここにアイアニングによる効果の限界が存在する。この効果限界は工具の輪廓半径比にほとんど関係なく、素材の加工硬化性の大小に大きく影響される。それも、加工硬化性の小さい材料ほど、再絞り限界を向上させうるアイアニングの有効範囲は狭い傾向がある。したがって、比較的きびしいアイアニングの範囲 ($i = 0.6$ 程度) では、加工硬化性が大きい材料ほど、大幅な再絞り限界の向上が期待できる。

- (3) 前段の平板絞りにおける絞り率が $\xi_p = 0.5$ の場合には、工具輪廓半経比 $R/t_0 > 5$ では n が小さいほど再絞り限界は高いが、アイアニングがきびしい ($i < 0.9$) 範囲で、 $R/t_0 < 5$ の場合にその関係が逆になる場合がある。この直接的な原因としては、加工硬化性が著しい材料のほうがアイアニングの有効範囲が広いこと、ならびに平板絞り容器の底部板厚が小さいこと、などが考えられる。

3. 実験

前節で行なった一般的な考察の結果が、実際にどの程度あてはまるものであるかを実験で確かめた。また、実験的に、再絞り限界の向上に寄与するアイアニングの効果と、中間焼ナマシの効果とを比較してみた。

3・1 実験の諸条件

実験の対象とする材料として、加工硬化係数 n がそれぞれ異なる 5 種類の非鉄金属材料を選んだ。各材料の板厚はすべて 1.0mm で、板表面も鏡面仕上で大差ない。各材料の諸性質を Table 1 に示す。

Table 1 Data on materials

Material	Sheet thickness, mm	Proof stress, * $\sigma_{0.2}$ kg/mm ²	Tensile strength * σ_B , kg/mm ²	Elongation * δ , %	Work hardening coefficient, n	L.D.R. (Plain drawing) ζp_{lim}
Aluminum - O	1.0	3.3	9.4	40	0.27	0.50
Aluminum - $\frac{1}{2}H$	1.0	13.5	13.7	7	0.06	0.47
Copper - O	1.0	5.3	23.8	52	0.46	0.46
Copper - $\frac{1}{2}H$	1.0	25.1	27.5	28	0.11	0.47
70-30 Brass	1.0	12.5	35.3	63	0.50	0.46

* Tested with JIS No. 5 specimen.

Table 2 Tool dimensions.

Use	Tool	Diameter, mm	Profile radius, mm	Clearance, mm	Number
Plain drawing	Punch	33.0	5	1.5	1 pair
	Die	35.9	3		
Ironing	Punch	33.0	5	1.2~0.6	1
	Die	35.4~34.2	3		
Redrawing	Punch	26.0~19.0	5	1.2	8 pairs
	Die	28.4~21.4	4		

平板絞り、アイアニング、ならびに再絞りはすべて Erichsen 社製の薄板試験機によった。したがって、使用工具は付属の標準工具か、あるいはその寸法にならって製作したものである。工具はすべて約 0.5S 程度の仕上面をもっている。Table 2 に使用した工具の寸法を示す。実験中の成形における潤滑剤には、経験的にその効果が比較的安定していると思われる市販の水溶性乳化油* を採用し、いずれの成形においても被加工材両面にじゅうぶんな量を塗布した。

実験材料はそれぞれ平底ポンチを使用した平板絞りにおいて、Table 1 に示した限界絞り率を持って居り、全体の実用限界絞り率を 0.5 としてよからう。この実験の平板絞り率はすべて $\zeta_p = 0.5$ である。平板絞りにおけるシワ押えとして各材料につき経験的に求められた必要最低力を採用した。ポンチーダイス間ゲキがじゅうぶんあり、アイアニングを伴わない平板絞りを行なった場合、容器周縁における板厚 t_0 は、実際の場合、しづかえ力の影響などで幾何学的に求める $t_e = 1.41t_0$ より小さく $t_e = 1.35t_0$ 程度であった。

アイアニングは平板絞りに使用したポンチをそのまま用い、種々のしごき率 i はダイス直徑だけを変えて行なった。もっともきびしいアイアニングとしては、ダイス・ポンチ間ゲキが元板厚の約 60% である。この場合 7 : 3 黄銅材と半硬質の銅材について、容器側壁での破断によるしごき限界状態が現われたが、ほかの材料はすべてアイアニングが可能であった。

* Johnsonswax No. 150 を原液のまま使用した。

再絞りにおいては、ポンチ、ならびにダイスの直徑を変えて再絞り率を変化させた。使用した工具は、再絞り率 $\zeta_r = 0.79 \sim 0.58$ の成形が可能である 8 組の平底ポンチと平面ダイスである。この範囲外の再絞りは試験機の成能上不可能であった。再絞りの際にホルダにかけるシワ押え力は、シワの発生に関してほとんど必要ではなかったが、成形条件のバラツキを防ぐために、すべての場合 50kg を荷した。シワ発生による成形限界は認められず、ポンチ頭部での破断により成形限界が定まった。限界再絞り率としては、再絞りが可能であった最小ポンチ直径と平板絞りに使用したポンチ直徑との比をもって表わした。

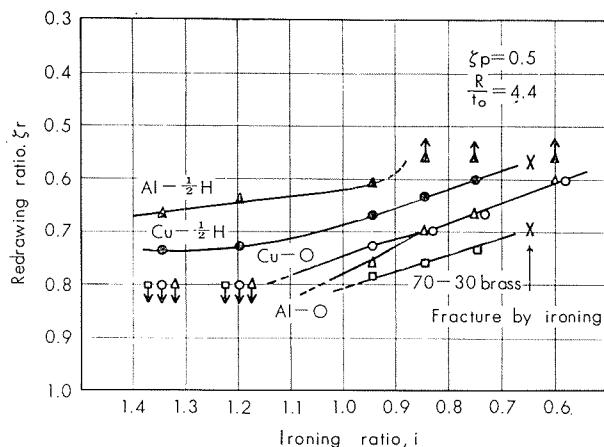


Fig. 4 Relation between ironing ratio and limiting redrawing ratio. (Experimental results)

3・2 実験結果と検討

実験結果を Fig. 4 に示す。アイアニングによる再絞り限界の向上が明らかに認められる。前節の計算結果の Fig. 2 ならびに Fig. 3 と、この実験結果とは定性的に良い一致を示していることが認められる。加工硬化係数 $n = 0.5$ の計算結果 Fig. 2 と、7 : 3 黄銅材あるいは銅軟質材の実験結果と対応させると、種々な仮定を含んだ近似計算にもかかわらず実際と定量的にもほぼ一致していることが認められる。しかし $n = 0.1$ の場合については Fig. 3 と銅半硬質材、あるいはアルミニウム半硬質材の実験結果とは定量的な良い一致は見られない。加工硬化係数の小さな材料の場合の計算結果と実験結果との不一致の原因の一つとして以下の考えがなされる。加工硬化係数の小さい、いわゆる硬い材

料は、再絞り行程中ダイスやホルダの輪廓半径に材料自身あまり良く密着して成形されないのでないかと考えられる。したがって、実際におけるダイス輪廓半径部付近の材料の曲げ半径は再絞り率の変化にしがって変化するであろう。この実験においては成形容器の寸法が板厚に比べて小さく、シワ押え力も小さいので再絞り率が大きな場合のほうが、小さな場合に比べて材料のダイス付近における曲げ半径は大きくなるであろう。このために、半硬質材の限界曲線のこう配が計算結果より小さくなつたと解釈することができる。

きびしいアイアニングを受けたアルミニウム半硬質材の限界再絞り率は、ここで使用した工具の範囲外にあるため明確には求めることができなかつた。しかし、シゴキ率 $i < 0.8$ の範囲では、Fig.5 に示すように、最大成形力が行程初期に現われており、当然アイアニングがその効果限界を越えていることがわかる。同じく Fig.5 に示したようにシゴキ率 = 0.6 におけるアルミニウム軟質材の場合には最大成形力が行程後期に現われており、前節で求めたアイアニングの効果限界は実際の場合よりシゴキ率 i がやや大きくなつたと求められていることを感じさせた。

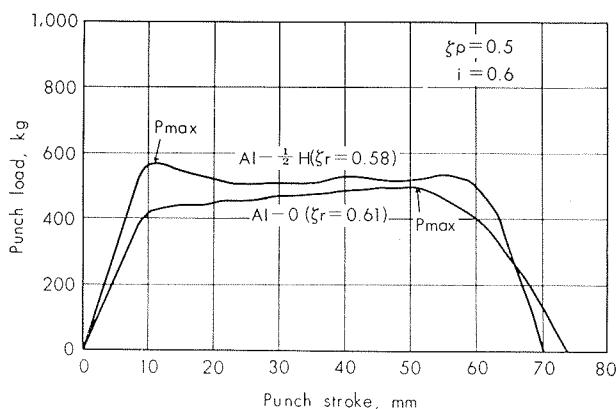


Fig. 5 Punch load and stroke diagram.

一方、アイアニングによる再絞り性向上の効果と、中間焼ナマシ処理の効果とを比較した実験も行なつた。ここでは実験材料として、軟質および半硬質の銅材を選んだ。焼ナマシ処理をほどこした容器は、平板絞りにおいて Table 2 で示したアイアニング用のダイスの一部を用いた。いわゆるシゴキ深絞りを行なつて成形したものであるが。シゴキ率が比較的小さい範囲 ($i > 0.9$) では、平板絞り行程中の最大成形力は行程末期のアイアニングによる成形力極大値より大きな縮みフランジ変形に因する極大値であり、シゴキ深絞りによるものと、深絞りとアイアニングを別々に行なつたものとの間に、成形容器として異なる点(たとえば、板厚ヒズミ分布などで)は見あたらなかつた。焼ナマシ処理は特別な雰囲気調節装置のない電気炉で行ない、温度 600 °C 中で 30 分間放置した。両材ともミクロ組織によれば再結晶は完了し、その結晶粒程は 0.040 mm 程度で粗大化してはいなかつた。容器表面に形成された酸化物は酸洗いに

よつて除去したので、焼ナマシ処理を行なわぬ容器に比べて、各部の板厚が $2/100 \sim 3/100$ mm ほど減少していた。

実験の結果は Fig.6 に示した。中間焼ナマシ処理により両材とも同程度の再絞り限界の向上が認められる。また、その効果はアイアニングの効果と重畳できることも認められる。中間焼ナマシ処理の効果をアイアニングの効果と比較すると、たとえば、一般的な平板絞り ($i=1.2$) 後中間焼ナマシ処理を行なつたものの限界再絞り率よりも、きびしいアイアニング ($i < 0.8$) の範囲での限界再絞り率のほうが小さく、再絞り性を向上させる手段として、アイアニングのほうが中間焼ナマシ処理よりも有利な場合もありうることが認められた。

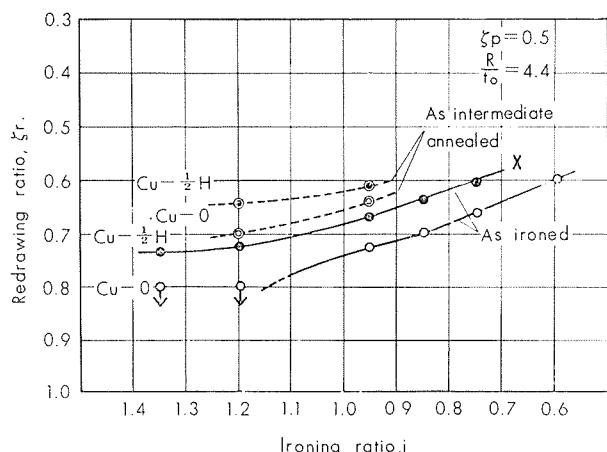
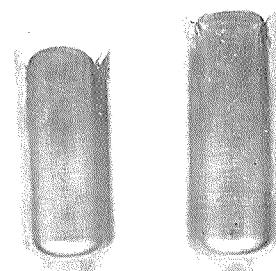


Fig. 6 Comparison of effectiveness of ironing and process annealing for redrawability.

ここであつかった半硬質のアルミニウム材のように板面内の塑性異方性が著しく、深絞りによる容器の周縁にいわゆる耳が発生する場合、再絞り前のアイアニングにより再絞り容器に現われる耳が、アイアニングを行なわなかつた場合より低くなる傾向が認められた。Photo.1 にその 1 例を示す。アイアニングを中間的にほどこした容器の周縁で、谷の部分にわづかのシワが発生しているが明らかに耳の高さは低い。アイアニングにより再絞りをうける容器の側壁部の板厚が円周方向に一様になるからであろう。



Aluminium, $\xi_p = 0.5$, $\xi_r = 0.73$
Shells were redrawn as plain drawn (left)
and as ironed ($i=0.6$) shell.

Photo. 1 Decrease of ear height on
redrawn shell by ironing.

4. 結 言

以上、再絞り性を向上させる目的で行なうアイアニングの効果を考察した。簡単な近似計算により求められたアイアニングの効果は、実験結果と比較的良く一致し、2.2での考察をうらづけることができたと考える。円筒容器の再絞りによよぼすアイアニングの一般的な影響として以下のことが結論できた。

(1) 再絞りにおける最大成形力がその行程後期に現われる範囲においては、アイアニングにより再絞り限界は向上する。向上する度合いは加工硬化係数(n)の小さい材料ほど大きく、ダイスおよびホルダの輪廓半径が小さい場合ほど大きい。したがって、あまりきびしくないアイアニングの範囲では加工硬化係数の小さい材料ほど再絞り性の大幅な向上が期待できる。

(2) ある程度以上、アイアニングをきびしくすると最大成形力が行程初期に現れるようになり、この範囲ではそれ以上の効果は望めない。このアイアニングの効果の限界は材料の加工硬化係数の大小に影響され、加工硬化係数が大きいほどきびしいアイアニングの範囲に限界が現われる。したがって加工硬化係数の大きい材料ほどアイアニングの有効な範囲は広く、きびしいアイアニングによる再絞り限界の向上には、加工硬化係数の大きいものほど顕著な効果が期待できる。

(3) アイアニングの効果は中間焼ナマシにより再絞り性向上の効果と重畠できることがわかった。また、中間焼ナマシによる再絞り限界の向上よりも、さらに大幅な向上がアイアニングにより得られる場合のあることも認められた。素材の種類や成形形状などによっては、現在実際作業でしばしば行なわれている中間焼ナマシ工程より、むしろ、アイアニングを中間的な工程としたほうが、再絞り作業を容易にする場合があるであろう。特に、弱加工後の焼ナマシで再結晶粒が粗大化するようなアルミニウム材などには再絞り性の向上にアイアニングが有利な手段である。

以上の研究に当っては、理化学研究所吉田清太博士、ならびに阿部邦雄研究員の懇切な御指導をいただいた。また実験は当研究部桐木正、山下雄二両氏の協力によるところが多かった。ここに合せて感謝の意を表する。

文 献

- 1) S.Y. Chung ; Sheet Metal Ind., 18, 10.
" ; Inst. Mech. Engrs, Proc. (B), 18, 10.
- 2) 馬場秋次郎 ; 機械学会論文集, 22巻, 114号, 97.
- 3) I. Noricyn ; *Formability of sheet metal under multistage drawing*. I.D.D.R.G. Colloquium, 1960.

新鋭火力発電所における復水器管の
汚水腐食に関する研究 (第1報)

静水中における電気化学的研究

下 平 三 郎* 菅 原 英 夫** 佐 藤 武 明**

住友軽金属工業株式会社

新鋭火力発電所における復水器管の 汚水腐食に関する研究 (第1報)

静水中における電気化学的研究

下平三郎* 菅原英夫** 佐藤武明**

Electrochemical Studies on Corrosion of Condenser Tubes by Polluted Water (Rep.1) Potentiostatic Measurements of Polarization Curves of Copper Alloys in Slowly Moving Aqueous Solutions

by Saburo Shimodaira, Hideo Sugawara and Takeaki Sato

Some inspections with corrosion damages of aluminium brass condenser tubes were made out at the New Tokyo Steam Power Station using polluted estuarine water, thereafter the potentiostatic measurements of polarization curves of copper, copper alloys and other several metals were carried out in slowly moving aqueous sodium-chloride solutions containing hydrogen sulfide.

The following results were obtained.

- (1) The principal corrosives are sulfur compounds, particularly hydrogen sulfide, and dissolved oxygen in polluted estuarine waters.
- (2) Sulfur compounds are released by the action of sulfate reducing bacteria.
- (3) Sulfur reducing bacteria may be not growth in the condenser tubes.
- (4) The mechanism of corrosion reaction of copper alloys by polluted estuarine water is summarized as follows; copper sulfide that is produced by reaction of copper with sulfur compounds, acts strongly as cathodes of local corrosion cells and also sulfur compounds can be cathodic depolarizer, therefore the corrosion of copper alloys are unusually violent. It is a characteristic of the corrosion that both dissolved oxygen and sulfur compounds act as cathodic depolarizer. The corrosion is cathodically controlled in local corrosion cells.
- (5) Chromium, tin, nickel and silver may be effective alloy elements in copper alloys against the corrosion by polluted estuarine water. Aluminium may be effective in the range of natural electrode potential less noble than -0.50 volts (S.C.E.), but injurious in the more noble range.

(vi) 汚水腐食

脱亜鉛腐食については亜鉛単独溶出説と銅再析出説があるが著者らの研究によれば銅の再析出が確認される。また¹⁾α黄銅の脱亜鉛腐食を防止するためにヒ素を0.02~0.06%程度加えることがひろく実用されているがこのヒ素の保護作用は著者らの研究によれば合金表面にヒ素化合物皮膜が形成されるためであって、その作用は主として局部電池のアノード反応を抑制するものである。したがってヒ素量が不適当な場合にはピッティング(pitting corrosion)が発生する。²⁾

接触腐食は貝殻、小石などから藻類、微生物に至るまであらゆる異物体の接触によってひきおこされる濃度差電池の形成ならびに流管断面積の減少にともなう流速増加にもとづくエロージョンコロージョンが原因であってその腐食

1. まえがき

1.1 コンデンサ回路

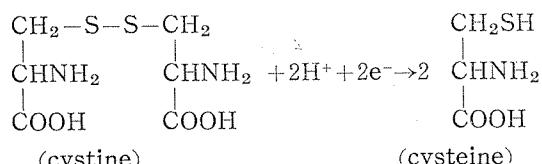
新鋭火力発電所におけるコンデンサ回路の型としては次のものが知られている。

- (i) 脱亜鉛腐食(dezincification)
- (ii) 接触腐食(contact corrosion または deposit attack)
- (iii) 潰食(impingement attack)
- (iv) エロージョンコロージョン(erosion-corrosion)
- (v) 局所的過熱腐食(hot-spot corrosion)

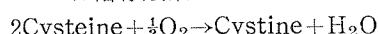
* 東北大学教授 理学博士

** 東北大学金属材料研究所

カソード復極を行ない腐食を促進する。



Cysteine は溶存酸素によって Cystine に戻るので



溶存酸素が残存する汚水中では微量の cystine がカソード復極型腐食の触媒となって腐食を促進する。cysteine の酸化反応には銅が触媒としてはなはだ有効である。

かくの如く硫酸塩還元菌は銅合金の主要腐食性物質である H_2S その他のイオウ化合物、 NH_3 、 CO_2 および有機酸等すべてを接触反応によって生成する。嫌気性菌が繁殖するためにはもちろん溶存酸素量がきわめて低い条件が必要であるから汚れた河海水は流動状態では銅合金にとってはきれいな海水よりはるかに腐食性が強いわけである。

1.3 本研究の目的

従来の文献ならびに腐食事故を発生した発電所の現場調査および現場試験の結果によれば汚水によるコンデンサコ

* これらについては追て報告する。

ロージョンは拡散支配でかつカソード支配のコロージョンである。すなわち流速とカソード復極剤（溶存酸素、イオウ化合物）の量が腐食速度を決定する。

本研究は塩素イオン、酸素およびイオウ化合物をふくむ水中における各種金属の電気化学的性質をしらべて汚水腐食の腐食機構を確かめ、耐食性合金の改良について基礎的知見をえようとするものである。

2. 硫酸塩還元菌について

東京港隅田川の河口地帯に繁殖する硫酸塩還元菌については石川島播磨重工業㈱技術研究所菅野照造氏によつてくわしい研究が行なわれている。⁹⁾

汚水腐食の源が硫酸塩還元菌であるとすれば次の場合が考えられる。(a)復水器管内において菌が繁殖するために局部的腐食が異常に促進される(b)菌は復水器管内では繁殖しないが外部(河、海)で繁殖しその際生成される腐食性物質が冷却水にふくまれて復水器に流入し異常腐食をひきおこす。

本研究では1960年5月、6月および8月に新東京火力発電所の復水器管内の沈でんならびに取水口付近の隅田川の

* 東京都江東区深川豊洲町4丁目2

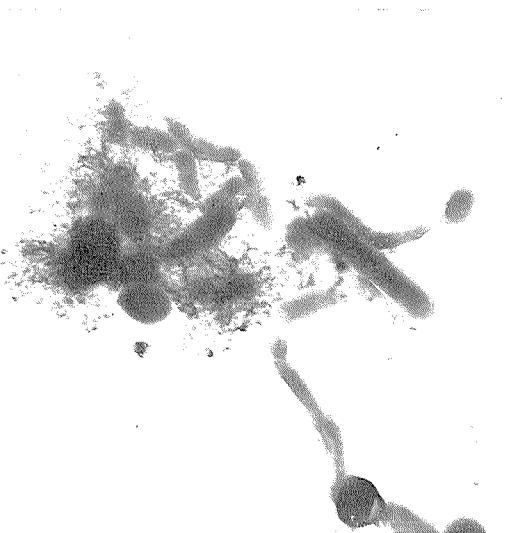
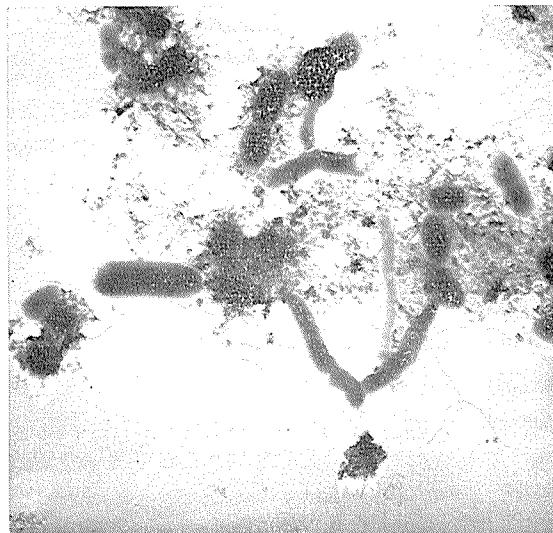


Photo. 1 Sulfate reducing bacteria. (single separated from mud of Sumida river bed)

沈でんを採取して仙台まで運び、東北大學農学研究所土壤微生物研究室において服部勉氏によって硫酸塩還元菌の培養ならび純粋分離の実験が行なわれた。実験方法ならびに硫酸塩還元菌の性質については服部氏のくわしい解説がある。¹⁰⁾

実験結果

(i) ピペット培養テスト

30°C、14日間、培養テストを行なった。復水器管内沈でん、隅田川沈でん共に硫酸塩還元菌の存在が確認された。

(ii) 純粋分離テスト

隅田川の沈でんからはPhoto. 1 に示すような硫酸塩還元菌を純粋分離することができたが復水器管内沈でんについては注意深い数回のテストにもかかわらず純粋分離は不成功におわった。R.L.Starkey¹¹⁾は汚染海水中で腐食された鋼のさびから硫酸塩還元菌を培養により確認した由であるがこれは単なるピペット培養テストであるか純粋分離したものであるかは不明である。本研究の結果では試料の採取(方法、分量、保存など)に問題があるが、復水器管内には硫酸塩還元菌が存在するとしても河の沈でん中よりもはるかに少なく、異常腐食が管内における菌の異常繁殖によるものであるということはとうてい考えられない。写真に示す硫酸塩還元菌は海洋性変種の一一種であると思われるが木俣氏の研究によれば硫酸塩還元菌の繁殖にはMg²⁺およびFe²⁺イオンが必要であるが Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺およびCo²⁺イオンは繁殖を阻害する作用を有する。したがって復水器管壁で特にこの菌が繁殖することはありえないものと考えられる。¹²⁾

(iii) 腐食性テスト

硫酸塩還元菌以外に少なからぬ種類の嫌気性菌が金属の腐食を促進する作用を有すると考えられているので汚水をそのまま培養して腐食試験液として用いる場合にはその結果を直に硫酸塩還元菌のみの性質に帰することはできない。しかし純粋分離はめんどうな操作と長時間を要するので本実験では河の沈でんをそのまま用いた。試験管に(a)培養液のみ(b)培養液+硫酸塩還元菌、(c)蒸溜水のみを入れ、これらの試験液中にそれぞれ銅、70—30 キュプロニッケル、アルミニウム黄銅の針金を浸漬して、水素ガス雰囲気中で、30°C、3 日間テストした。(a)ではわずかに変色し、(c)ではほとんど腐食されなかったが(b)ではいずれの針金も厚い黒色のスケールを生じて腐食された。腐食の程度は70—30キュプロニッケル>銅>アルミニウム黄銅の順にはげしかった。この黒色スケールは化学分析によって硫化物であることを確認した。また時計皿に(d)培養基のみ、(e)硫酸塩還元菌をふくむ培養基を満し、それらの中に銅板を入れて、気圧 20mmHg、30°C、7 日間テストした。銅板上に(d)では腐食の形跡は何も認められなかつたが(e)ではあきらかに腐食による斑点を生じた。以上のテストによって硫酸塩還元菌が繁殖すれば銅合金は短時間にはげしく腐食されることが確認された。

3. 電気化学的分極特性

3.1 分極測定の意義

金属の腐食の研究には従来もっぱら腐食による金属の重量変化を測定する方法(重量法)が採用されてきたために最近発展し始めた電気化学的測定法を白眼視する人々も少なくない。これは他のあらゆる場合にそうであるようおそらく誤解にもとづくものである。近世化学の発展が化学天秤のおかげであったように腐食研究の発展は過去も現在もそして将来も重量法に最も依存するにちがいない。しかし重量法は腐食速度の測定には最も有力な方法はあるが腐食反応機構の研究には非力である。腐食問題の解決には腐食機構を正確につかむことが最も確実な方法である。腐食のからくりの急所をつかめばこの怪物も案外あっさり退治される。電気化学的方法は腐食機構の研究には最も有力な方法である。水溶液による金属の腐食がほとんどすべて電気化学腐食であることからしてこれは当然のことである。長期にわたる腐食速度の研究には電気化学的方法は全く不適当である。すなわち重量法と電気化学的方法は腐食の研究にはいずれも必要であつて一方を以て他方に代えることはできないものであり、それを強行しようとするのはまことに愚かといいう他ない。これら 2 つの方法は現象論的方法であるから原子論的方法として最近は金属表面層の構造を精密にしらべる方法が腐食の研究にも採用され始めている。一つの現象を異なった方法で異なる面からしらべるべきである。

電気化学的方法に対する不信感はおそらくすでに述べたようにこの方法の適用限界を思いがいしていることとこの方法自身がもつ欠点によるものであろう。腐食の研究に最初に応用された電気化学的方法は自然電極電位(腐食電位)の測定によって腐食速度との関係を知ろうとしたことであろう。このためには精度のよい真空管式電位計が考案された。自然電極電位の時間的変化は正確に追跡されたけれども不幸にしてそこから何もつかみとることができなかつた。要する腐食における電位測定は無意味であるという結論がえられた。しかしこの結論はあきらかに皮相なものである。電気化学的腐食理論によれば自然電極電位と腐食速度の間には一義的な関係が成立しないすなわち自然電極電位と同じように貴方向に変化しても腐食速度は減る場合もあれば反対に増す場合もある。重要なことはこの逆の変化は腐食機構が異なるためであるということである。腐食機構が正確にわかれれば自然電極電位と腐食速度の関係は少なくとも定性的には正しく知ることができる。分極測定においては分極曲線に対する再現性が常に問題になる。耐食性のめやすにしたい電流値(反応速度)の変動が大きいからである。測定値のばらつきが大きいのは電極反応に限らず表面現象の適性である。金属表面あるいは半導体表面の不安定性はさけられない本質的なものである。感度の高い電気化学的方法ではこの不安定性が鋭敏につかみとられる

が鈍感な重量法ではかなりなめらかにされた平均値のみが測定にかかる。実験ではなるべく一定な表面を再現することが努力されているが再現性が高いということとその測定結果が実際に信頼度が高いということとは別のことである。重要なのは実際におこりうるばらつきの大キサを正確に知ることである。電気化学的方法では電流値(反応速度)のばらつきは大きいが特定の電極反応がおこる電位の再現性はきわめて高い。電流は時間の関数であるが電位は時間をふくまないからである。

電気化学的方法が鉄合金の腐食の研究においてはかがやかしい発展をしていることは認めるとしても受動化現象の存在しない銅合金については無力ではないかとあやぶる人が多い。銅合金や軽合金の腐食に関する電気化学的研究の報文は確かに少なく、その成果は鉄合金に劣るかもしれないが腐食反応機構の研究には電気化学的方法が最もすぐれたものであることは疑いない。電気化学的方法に対する不信の一つに微量元素の影響をしらべることができないとよく云われているようである。これは実験法が不充分なためであって電気化学的方法そのものの欠陥によるものではない。¹³⁾ Bockris¹³⁾は最近全不純物量が0.2%と0.01%の鉄の電気化学的性質の差を定量的に測定した。著者らの実験では脱亜鉛を防止するために黄銅に加えられた0.05%程度のヒ素の影響が分極測定で検出された。

本研究では測定された分極特性の中でアノード分極についてはFig. 3(B)に示す量を金属の耐食性をあらわすパラメータとした。電位 E_A (以下立上り電位とよぶことにする)より卑な電位域では腐食はあまり進行せず、 E_A より貴な電位域では腐食がはげしく進行する可能性がある。すなわち E_A が貴な値であるほど耐食性がよいものと考えられる。これは金属の腐食が本質的には酸化であるから酸化(電位が貴であるほど酸化性が強い環境に相当する)によく耐えるものほど耐食性がよいという考え方である(Ptの分極曲線参照)。最大電流密度 I_M は腐食速度がこれより大きくならないことをあらわすから耐食性を示すパラメータの一つである。カソード分極については分極抵抗 $\Delta i/\Delta E$ の値を耐食性のパラメータにとった。本研究で測定した分極特性は見かけの分極特性であって厳密に云えば不正確なものであるが耐食性の傾向を定性的にしらべるには差支えないであろう。自然腐食速度の大きい鉄合金でさえこの方法で充分である。

3.2 分極測定法

(i) 金属試料 単純金属としては電解銅、電解ニッケル、電解クロム、化学用スズ、亜鉛、銀ならびに99.9%Al、銅合金としては工業用7:3黄銅、70-30キュプロニッケル、アルミニウム黄銅(アルブラック)および試料用に作ったCu-2%Sn合金を用いた。加工ならびに熱処理は工場製品のままである。電極面は研磨紙03まで用いて平面にし面積は1cm²とした。

(ii) 水溶液 3% NaCl、3% NaCl+H₂S 飽和、3% NaCl

+Na₂S 1g/l、3% NaCl+cystine (COOH·CHNH₂·CH₂S-SCH₂·CHNH₂·COOH) 0.1g/l 水溶液を用いNaOHによってpHに調整した。きわめて短時間の分極測定において金属硫化物皮膜の性質を知るにはS²⁻イオン濃度ができるだけ高くなければならない。溶存酸素は測定しなかったがいずれも大気と平衡状態にあるものである。電解槽は丸型平底のガラス製容器を用い、液量は1lである。ガラス製の攪拌翼を用い弱い攪拌を行なった。液温はすべて20°Cに保った。

(iii) 分極測定 分極測定の方法としては腐食の全くない一定の還元性状態から所定の電位に瞬間に移動させ、その電位における定常状態の電流値を求める操作を順次にくりかえして分極曲線を求める方法が望ましいがこの方法では合金試料では一点測定毎に電極をとりかえなくては測定の意味がなくなり実行困難であるから本研究では蓄電器の充放電を利用した電位変化装置を用い、ポテンショスタットの電位変化速度を1V/8minとして連続測定を行ない測定にはレコーダーを用いた。カソード分極では電流が小さくてレコーダーが使えなかつたので電位変化速度を1V/10minとして電流計からよみとった。ポテンショスタットはGerischer型を改良して安定度を高くし、応答速度10⁻³sec、電流容量5A、極間電圧20Vのものを自作して使用した。照合電極には飽和甘汞電極を用いた。

3.3 結果と考察

アノード分極電流が金属の溶解反応のみによることとカソード分極電流が金属の析出によるものでないことを確かめるために白金極を用いて実験した結果はFig. 4に示す通りである。

銅：分極曲線はFig. 5(1)～(5)に示すようにイオウ化合物の影響が顕著である。アノード分極曲線における立上り電位 E_A の値は3% NaCl-0.12V, 3% NaCl+H₂S 飽和-0.87V, 3% NaCl+Na₂S 1g/l-0.87V, 3% NaCl+cystine 0.1g/l-0.13Vでイオウ化合物によりアノード復極が強く行なわれることを示している。cystineの影響があらわれるのはその作用がゆるやかなためであろう。最大電流密度 I_M はイオウ化合物によってほとんど影響をうけない。硫化銅皮膜は酸化に対して非常に弱いことを示すものである。カソード分極抵抗 ($\Delta i/\Delta E$, $\Delta E=0.1V$) は3% NaCl-0.00004, 3% NaCl+H₂S 飽和-0.00030でH₂Sによってカソード復極が桁違いに大きくなることを示している。カソード復極が水中のイオウ化合物によるものであるか、硫化銅皮膜の過電圧が低いことによるものであるかはこの実験だけではわからない。また酸化力が強い領域におけるH₂SとNa₂Sの影響の差が何によるかもわからない。おそらくS²⁻イオン濃度の差によるあるいは電極面におけるpHの変化の様子が異なるためであろう。

亜鉛：Fig. 6の分極曲線が示すように亜鉛はイオウ化合物の存在によって耐食性がかえってよくなる。特に硫化水素ではこの性質が顕著にあらわれ、しかも酸化性が強い範囲

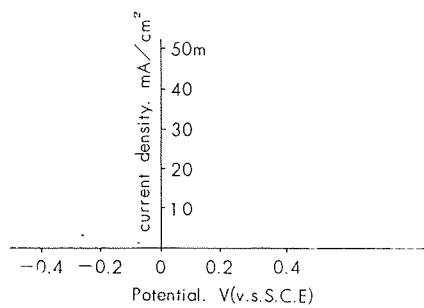


Fig. 4 (1) Anodic polarization curve of Pt in 3% NaCl.

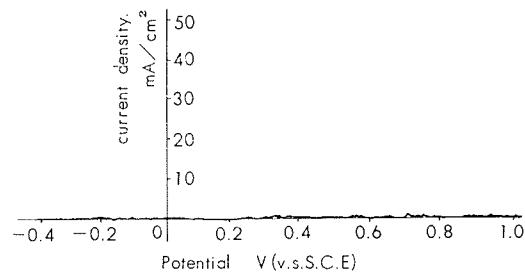
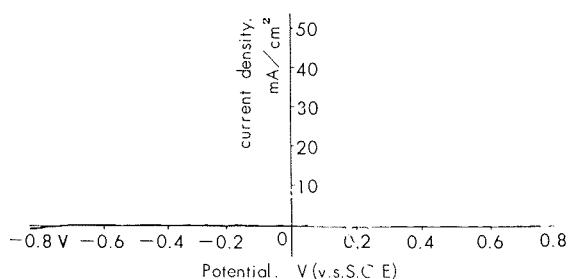
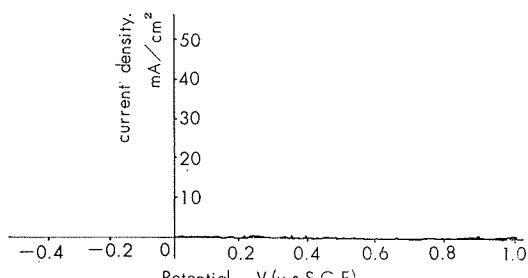
NaCl. Fig. 4 (2) Anodic polarization curve of Pt in 3% NaCl + H₂S sat.Fig. 4 (3) Anodic polarization curve of Pt in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

Fig. 4 (4) Anodic polarization curve of Pt in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

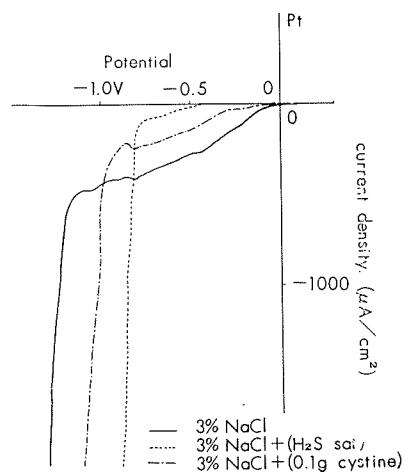


Fig. 4 (5) Cathodic polarization curve of Pt.

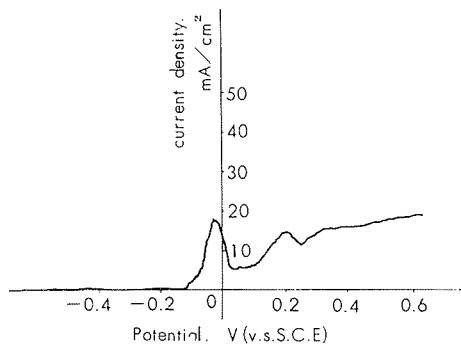
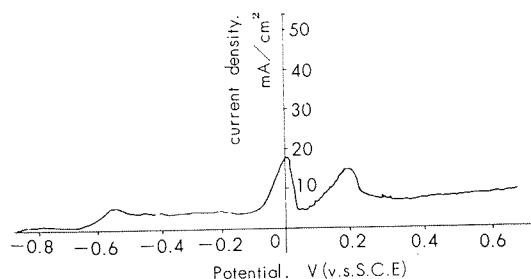
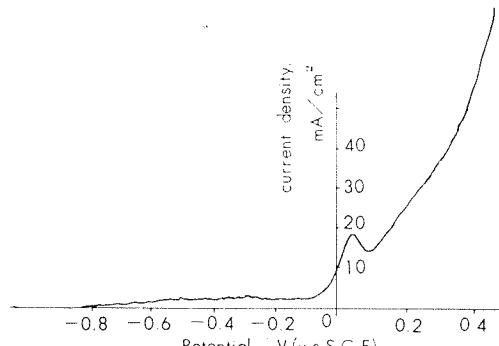


Fig. 5 (1) Anodic polarization curve of Cu in 3% NaCl.

Fig. 5 (2) Anodic polarization curve of Cu in 3% NaCl + H₂S sat.Fig. 5 (3) Anodic polarization curve of Cu in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

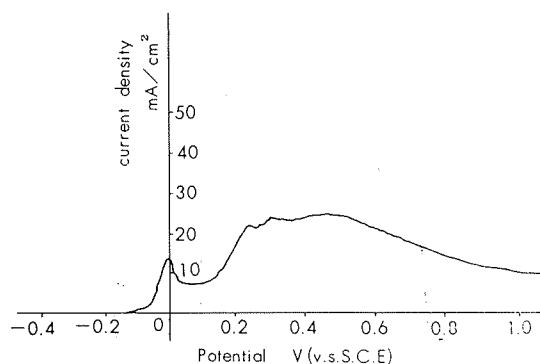


Fig. 5 (4) Anodic polarization curve of Cu in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

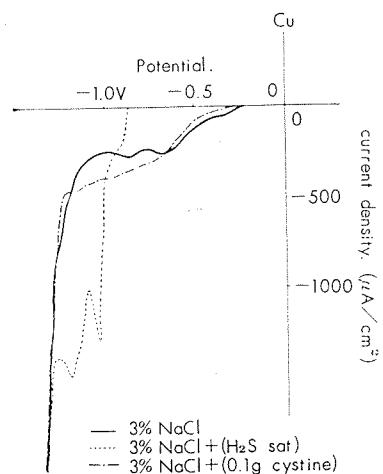


Fig. 5 (5) Cathodic polarization curve of Cu.

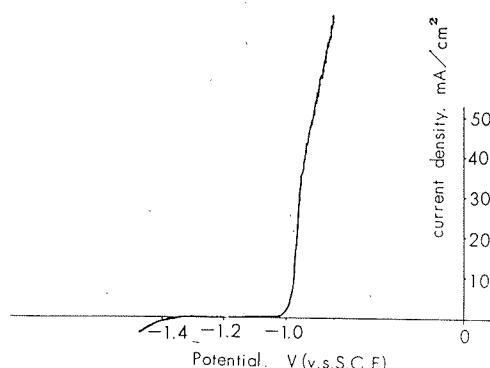


Fig. 6 (1) Anodic polarization curve of Zn in 3% NaCl.

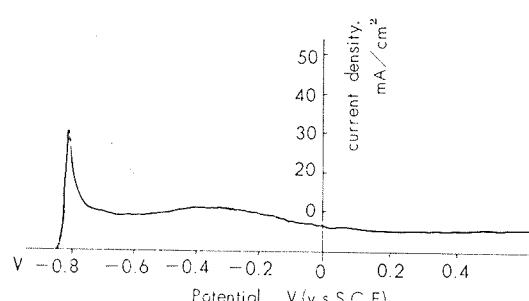


Fig. 6 (2) Anodic polarization curve of Zn in 3% NaCl + H₂S sat.

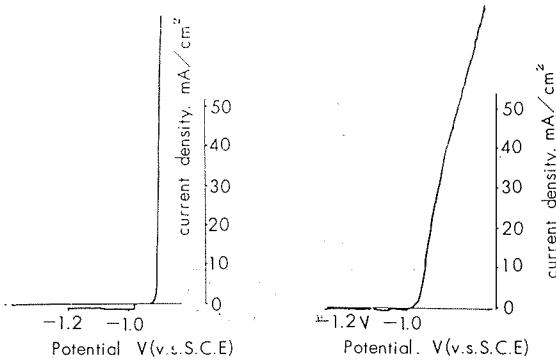


Fig. 6 (3)

Anodic polarization curve of Zn in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

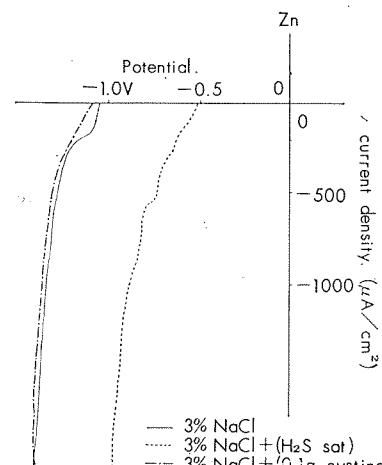


Fig. 6 (4)

Anodic polarization curve of Zn in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

Fig. 6 (5) Cathodic polarization curve of Zn.

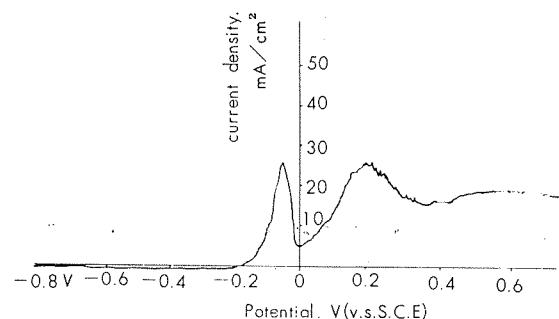


Fig. 7 (1) Anodic polarization curve of 70-30 brass in 3% NaCl.

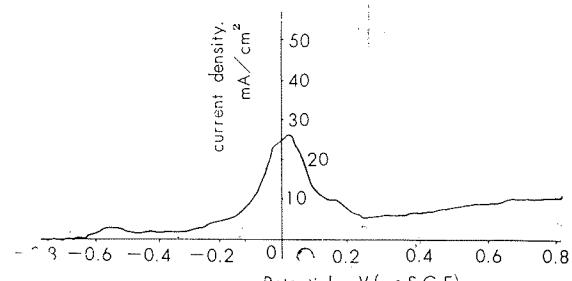


Fig. 7 (2) Anodic polarization curve of 70-30 brass in 3% NaCl + H₂S sat.

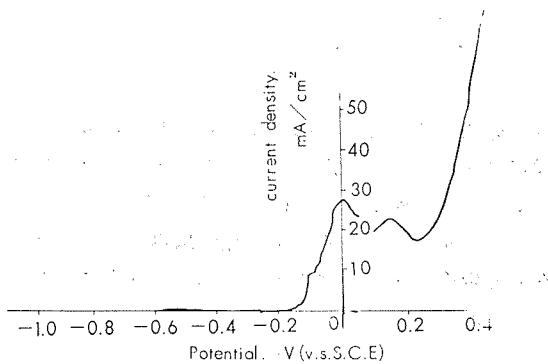


Fig. 7 (3) Anodic polarization curve of 70-30 brass in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

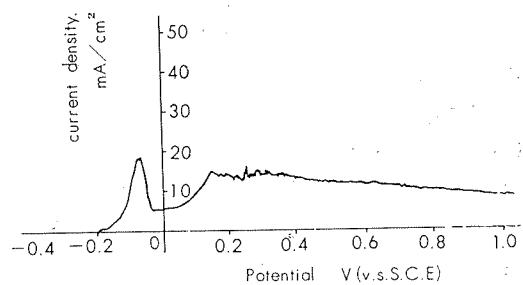


Fig. 7 (4) Anodic polarization curve of 70-30 brass in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

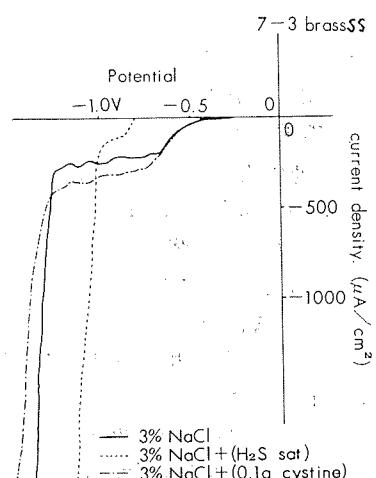


Fig. 7 (5) Cathodic polarization curve of 70-30 brass.

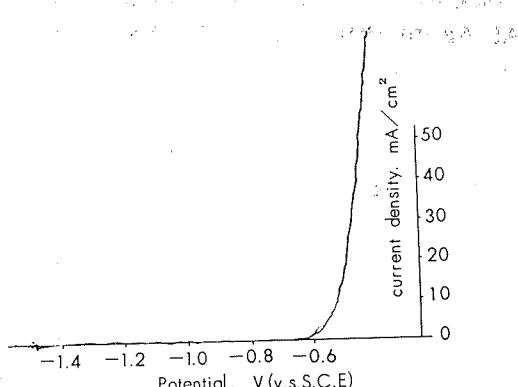


Fig. 8 (1) Anodic polarization curve of Al in 3% NaCl.

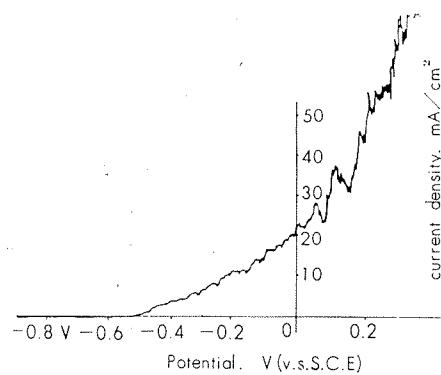


Fig. 8 (2) Anodic polarization curve of Al in 3% NaCl + H₂S sat.

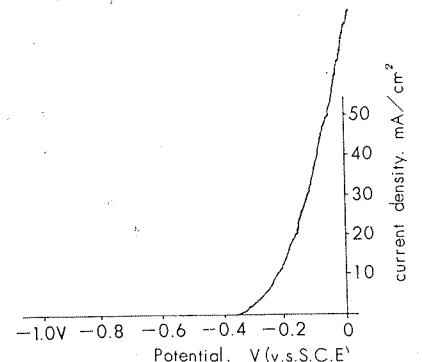


Fig. 8 (3) Anodic polarization curve of Al in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

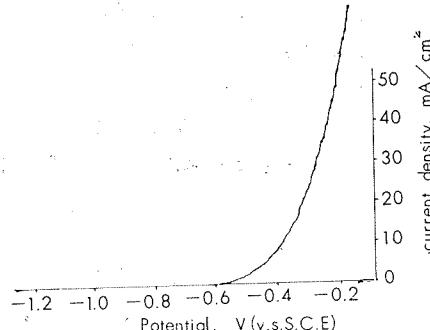


Fig. 8 (4) Anodic polarization curve of Al in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

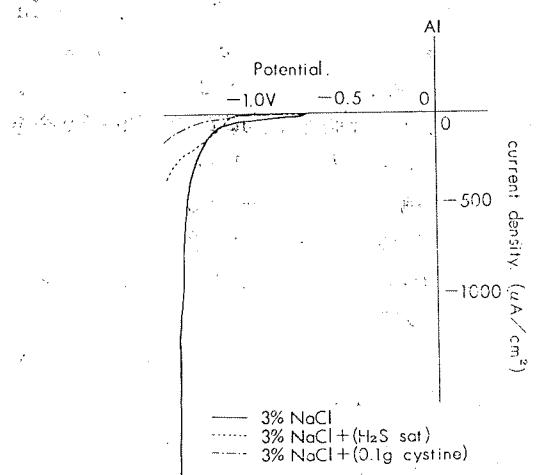


Fig. 8 (5) Cathodic polarization curve of Al.

でも ZnS 皮膜が強いことは注目に値する。分極特性によれば Cu-Zn 合金では汚水腐食に対しては Zn 量が増しても耐食性がわるくなることは考えられない。立上り電位 E_A は 3% NaCl - 1.02V, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.86V, 3% NaCl + Na₂S 1g/l - 1.08V, 3% NaCl + cystine 0.1g/l - 0.98V で最大電流密度 I_M からみても H₂S と Na₂S の差異は銅の場合と同様である。カソード分極抵抗は 3% NaCl - 0.00019, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.00016 で H₂S によってカソード分極がかえって大きくなる傾向である。いずれにしても硫化水素の存在によって亜鉛は耐食性がよくなる。

7:3 黄銅：分極特性は Fig. 7 に示すようにほとんど全く銅と同じである。ただしカソード分極抵抗が銅より約 3 倍大きいのでカソード支配であるコンデンサコロージョンに対しては 7:3 黄銅は銅よりかなり強い筈である。立上り電位 E_A は 3% NaCl - 0.18V, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.67V, 3% NaCl + Na₂S 1g/l - 0.18V(?), 3% NaCl + cystine 0.1g/l - 0.20V である。Na₂S における異常性は銅、亜鉛の場合と同様である。カソード分極抵抗は 3% NaCl - 0.0001, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.00011 である。

アルミニウム：分極曲線を Fig. 8 に示す。立上り電位 E_A は 3% NaCl - 0.62V, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.52V, 3% NaCl + Na₂S 1g/l - 0.36V, 3% NaCl + cystine 0.1g/l - 0.60V でイオウ化合物の存在によって耐食性がかえってよくなることを示している。この原因が何であるかはわからないが H₂S 飽和の場合にアノード電流にはげしい振動があらわれ何らかの皮膜生成があることを示している。これが硫化物皮膜であるとすれば興味あることである。各分極過程において生成する表面皮膜については目下電子回折的研究を行なっているので結果はまとめて追って報告する。イオウ化合物をふくむ食塩水中でアルミニウムのカソード分極特性がきわめて大きいことは注目に値する。3% NaCl - 0.00002, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.000001 である。銅合金ならびに重金属イオンをふくむ水ではアルミニウムのこのカソード特性は消去されてしまう。

アルミニウム黄銅（アルブラック）：2% の Al が Cu-Zn 合金の耐食性を改善するのは Al₂O₃ · 3H₂O の表面皮膜を形成するためであると考えられているが 3% NaCl におけるアノード分極曲線をみれば強酸化性環境では Cu-Zn 合金とは異なる表面皮膜の生成が観取される。立上り電位 E_A 付近の状態が 7-3 黄銅とほとんど同一であるのは本実験のような操作では当然である。自然腐食状態でアルミニウム酸化皮膜を形成するには長時間を要するものと考えられる。アルミニウム黄銅で注目されるのは Na₂S をふくむ場合に銅、亜鉛、7:3 黄銅などと異なり強酸化性環境でもかなり耐食性がよいことである。立上り電位 E_A は 3% NaCl - 0.17V, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.37V, 3% NaCl + Na₂S 1g/l - 0.26V, 3% NaCl + cystine 0.1g/l - 0.20V で H₂S をふくむ場合には 7:3 黄銅よりもあきらかに耐食性がよい。

カソード分極抵抗は 3% NaCl - 0.00006, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.00007 である。

ニッケル：ニッケルがオーステナイト質ステンレス鋼の主要成分であるのは腐食の立場からみればニッケルが還元性環境において耐食性がよいからである。Fig. 10 の分極曲線もニッケルがあきらかに Cu, Zn, Al などより耐食性のよいことを示している。強酸化性環境では Cl⁻ イオンが存在する場合ニッケルは銅よりはるかに腐食されやすいことも分極曲線から一目瞭然である。ニッケルがイオウ化合物に腐食されやすいことも分極特性が明瞭に示している。ニッケルではイオウ化合物の存在によってカソード分極抵抗もわるくなる。立上り電位 E_A は 3% NaCl - +0.06V, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.16V, 3% NaCl + Na₂S 1g/l - 0.18V, 3% NaCl + cystine 0.1g/l - 0V(?) である。カソード分極抵抗は 3% NaCl - 0.00003, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.00007 である。

70-30 キュプロニッケル：Fig. 11 の分極曲線が示すようにキュプロニッケルの耐食性はアノードに関する限りアルミニウム黄銅より良好である。しかしカソードに関してはアルミニウム黄銅と同程度かむしろいくぶん劣る傾向である。参考のためにモネルのアノード分極曲線を示した。すなわち Cl⁻ イオンに対しては強酸化性環境では Ni 量が多くなるほど耐食性がわるくなる。分極曲線からみればキュプロニッケルでは表面皮膜の生成が顕著である。アノードの性質はイオウ化合物が存在する場合にも全般的には良好であるが H₂S 飽和の場合のアノード分極曲線によれば汚水中でもし自然電極電位が -0.2V 付近にあるならばキュプロニッケルも急速に孔のあく可能性がある。立上り電位 E_A は 3% NaCl - 0.02V, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.26V, 3% NaCl + Na₂S 1g/l - 0.38V, 3% NaCl + cystine 0.1g/l - 0.10V である。最大電流密度についてはこの合金でも Na₂S のみ異常である。カソード分極抵抗は 3% NaCl - 0.00005, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.00011 である。

スズ：汚水腐食に対してアドミラルティがよい耐食性をしばしば示すことからスズのイオウ化合物水溶液における分極特性ははなはだ興味がある。Fig. 12 のアノード分極曲線からわかるようにスズはイオウ化合物が存在すると耐食性が飛躍的によくなる。H₂S の存在において Cu, Zn, Ni, Al, Ag のいずれよりもよい耐食性を示すことが予知される。実用的には耐エロージョン性が問題である。スズもニッケルと同じように強い酸化性環境でははげしく腐食される可能性がある。立上り電位 E_A は 3% NaCl - 0.36V, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.09V, 3% NaCl + Na₂S 1g/l - 0.26V である。カソード分極抵抗も 3% NaCl - 0.00001, 3% NaCl + H₂S 飽和 - 0.00003 でニッケルよりも常に耐食性がよいことを示している。

Cu-2% Sn 合金：合金元素としてスズの有効性をみるとこころみに 2% 加えてみた。長時間腐食された後には Sn の影響があらわれることが期待されるが本実験のように浸

漬直後の耐食性にはFig. 13の分極曲線が示すようにほとんど全くスズの作用はあらわれていない。立上り電位 E_A は 3%NaCl—0.13V, 3%NaCl+H₂S 飽和—0.62V, 3%NaCl+Na₂S 1g/ℓ—0.83V, 3%NaCl+cystine 0.1g/ℓ—0.18V である。カソード分極抵抗は 3%NaCl—0.00006, 3%NaCl+H₂S 飽和—0.00013 である。

銀：銀は AgCl あるいは Ag₂S の皮膜を生じやすいので Cl⁻イオンと S²⁻イオンをふくむ水溶液にはよい耐食性を示すことを期待して実験を行なったが結果はFig. 14の分極曲線が示すようにニッケルと同程度であって強酸化性環境でのみニッケルにまさる程度である。硫化銀皮膜はエロージョンに強いと云われるので追って実験する予定である。立上り電位 E_A は 3%NaCl—+0.01V, 3%NaCl+H₂S 飽和—0.46V, 3%NaCl+Na₂S 1g/ℓ—0.66V, 3%NaCl+cystine 0.1g/ℓ—0.15V である。カソード分極抵抗は 3%NaCl—0.00001, 3%NaCl+H₂S 飽和—0.00013 である。

クロム：分極特性の示すところによればクロムはこの程度の濃度の Cl⁻イオンおよびイオウ化合物にはほとんど全く腐食されない。立上り電位 E_A は 3%NaCl—+0.76～+0.92V, 3%NaCl+H₂S 飽和—+0.80V(?), 3%NaCl+Na₂S 1g/ℓ—+0.80V, 3%NaCl+cystine 0.1g/ℓ—+0.87V である。カソード分極抵抗は 3%NaCl—0.000001, 3%NaCl+H₂S 飽和—0.00002 である。本実験ではクロムを充分カソード還元した後分極特性を測定した。

以上のエロージョンをともなわない条件下で 3%NaCl+H₂S 飽和水溶液中における分極特性を測定した結果によればアノード支配の場合における耐食性の順位は Cr>Sn>Ni>Cupro-Nickel>Albrac>Ag>Al>Cu-2%Sn>7-3Brass>Zn>Cu

である。またカソード支配の場合には

Al>Cr>Sn>Albrac>Ni>Cupro-Nickel>7-3Brass>Cu-2%Sn>Ag>Zn>Cu

である。汚水腐食はカソード支配であると考えられるので本研究の結果では汚水に対して全腐食量ではアルブラックの方が 70-30 キュプロニッケルより少ないことが期待される。しかし孔食に対してはアノード分極特性が示すようにキュプロニッケルよりアルブラックの方が孔が深くなることが予知される。孔食の数ならびに分布については分極特性のみでは何も推論できない。これらの研究には流動条件下における定電位法に顕微鏡的観察を併用しなければならない。

本研究結果にもとづいてえられるアルブラック管の汚水腐食機構は次のようである。河口地帯の沈でん中で硫酸塩還元菌の繁殖により生成されたイオウ化合物主として硫化水素が復水器に流入し、アルブラック中の銅と反応して硫化銅を生じる。この反応はもちろんアルブラック管における局部電池のアノードにおいておこる。すなわちアルブ

* 実際の汚水中における分極特性の測定結果についてに追て報告する。

ラック表面皮膜の破損部におこる。この反応は強力なアノード復極をともなうのでアノード反応（銅の溶出反応）が促進される。しかしイオウ化合物の最大の腐食促進作用はカソード復極作用にある。分極特性からあきらかなように硫化銅はカソードとしてきわめて強力な復極作用を有する。局部電池のアノード部分に硫化銅カソードが形成されることによってアノード反応が加速度的に促進されることになる。硫化銅皮膜は多孔質でエロージョンに弱いから流動状態ではアノード反応を抑制することができない。銅の腐食に対する S²⁻イオンの作用はアルミニウムの腐食に対する重金属イオンの作用に類似している。重金属イオンは析出してカソードを形成し、S²⁻イオンは硫化銅を生じてカソードを形成する。硫化銅カソードでは溶存酸素の還元反応はもちろん硫化水素その他のイオウ化合物の還元反応が容易に進行して局部電池反応が促進されることになる。これは硫化銅皮膜の半導体的性質にもとづくカソード過電圧の低下と共に硫化銅皮膜がきわめて卑電位にあるためにカソード反応が進行しやすいためである。汚水中のイオウ化合物含有量はきわめて微量であることが知られているからカソード反応そのものはおそらく大部分が溶存酸素によるものである。すなわちイオウ化合物は強力なカソードの形成にあずかり腐食速度そのものは主として溶存酸素に依存するものである。汚水腐食はカソード支配の腐食である。

この腐食機構によれば汚水腐食に対する合金側の対策としては(i)アノードとして耐食性のよい合金元素、Cr, Sn, Niなどを多量に合金する。(ii)局部電池におけるアノードの密度を大きくして均一に分布するようとする、すなわちアノードとして活性な合金元素を均一に分散させる（この目的に対してどのような元素がよいかは本研究の程度では予知できないが銅に対する溶解度のない希有卑元素であろう？）。(iii)銅よりも硫化物を生成しやすくてしかもカソード分極抵抗の大きい元素を合金する（このような元素がもし存在するならば）ことなどが考えられる。アルミニウムはカソード分極抵抗がきわめて高いけれども銅の硫化物生成を押さえることはできないから無効である。アルミニウムのように酸化皮膜形成によって耐食性を改善する合金元素は孔食の危険を増大することは腐食の通性としてよく知られていることである。

汚水腐食が硫化物腐食とすれば実際のスケール中に硫化物含有量が少なすぎるようにも思われるがこれはすでに述べたように硫化物はカソードとして存在し腐食反応の大部分は溶存酸素による反応に依存するからスケールに酸化物が多いことは当然である。また生成反応における自由エネルギー変化は $2\text{Cu} + \text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}$ $\Delta G_{298} = -19.6 \pm 0.4 \text{kcal/mol}$, $2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$ $\Delta G_{298} = -40.0 \pm 0.7 \text{kcal/mol}$ で Cu₂O の方が Cu₂S より安定であるから S²⁻イオンと溶存酸素が共存する汚水中では硫化銅よりも亜酸化銅の方が大量に存在することは合理的である。

汚水の水質分析結果とアルブラック管の腐食度との対応性がないこともしばしば指摘されている。本研究にもとづく腐食機構によれば H_2S と O_2 が共に多量であるほど腐食速度は大きくなる。 H_2S が増してカソードが大きくなつても腐食速度は O_2 に依存するから腐食速度そのものが常に H_2S 量に比例として増すとは限らない。もちろん O_2 が増しても H_2S がきわめて少なければ腐食速度は大きくならない。硫化物カソードは残存して長くカソードとして動作する可能性が大きいから簡単には腐食速度は溶存酸素量に比例するものと考えられる。 H_2S も O_2 も共に量が少ない範囲では腐食を促進するが量が多くなればそれぞれ硫化物皮膜、酸化物皮膜を形成して腐食を抑制するようになるが汚水中ではアルブラックに対して共にそのような含有量ではない。汚水の水質分析値からその腐食性を最終的に知るためにには少なくとも H_2S と O_2 の絶対量ならびに相対比が銅合金の腐食速度におよぼす影響を定量的に実験によって決定しなくてはならない。なお分析法としては自記記録式の連続測定でなければ汚水の水質と腐食性の関係を正確に論じることは無理であるように思われる。隅田川河口付近の水質については著者らも1960年に数回調査を行なったが^{*}その方法は定性的なものであるから報告は省略する。定性的ではあるが河水中にふくまれるイオウ化合物はきわめて微量で検出が困難な程度であること、川底の沈殿にはイオウ化合物が多量ふくまれることまた溶存酸素はきれいな河海水の半分以下であることなどがわかった。極度に汚れていたのは神田川および目黒川の川口の水であった。

硫化銅カソードの面積は硫化水素の濃度に比例し、カソード復極反応速度は復極剤の濃度すなわち溶存酸素と硫化水素の濃度の和に比例したカソード面積に比例するものと仮定すれば腐食速度は例えば $V = kx(x+y)$ の形であらわせる。ここに k は反応速度定数、 x は硫化水素の濃度、 y は溶存酸素の濃度である。これは図的にはFig. 16であらわされる。図によれば硫化水素量と溶存酸素量が腐食速度におよぼす複雑な関係がある程度解析的に理解できる。

著者らの汚水腐食機構理論によれば汚水に空気を吹きこめばたとえインピングメントアタックを生じなくても腐食はますますはげしくなる。また防食対策として水処理法では塩素処理法あるいは硫酸塩還元菌滅菌剤添加法などは根本的な有効性は期待できない。根本的な方法は硫化水素ないしイオウ化合物を予め金属硫化物として固定してしまうことであろう。固定された金属硫化物が復水器に流入して冷却管壁に付着してカソードとして働くおそれがあるから用いる金属イオンはカソード分極抵抗の大きい金属すなわちスズが適当であろう。水処理法の欠点は原理的にはすぐれていても経済的には多くの場合成立たないということである。しかし何らかの硫化水素固定剤を追求してみる価値はあることである。

* 定量的に正確な分析法による研究が長期にわたって住友軽金属工業研究所大津、田中両氏によって行なわれる。

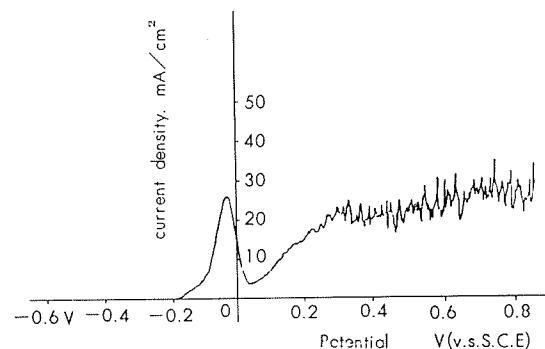


Fig. 9 (1) Anodic polarization curve of Albrac in 3% NaCl.

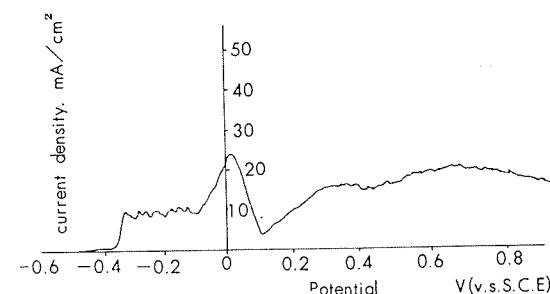


Fig. 9 (2) Anodic polarization curve of Albrac in 3% NaCl + H_2S sat.

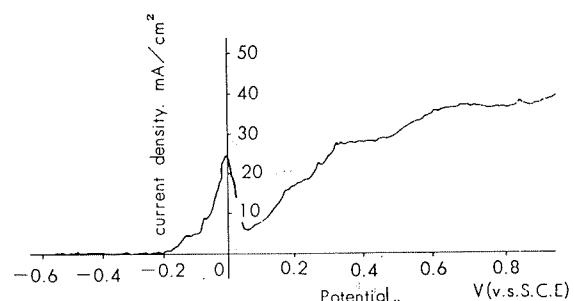


Fig. 9 (3) Anodic polarization curve of Albrac in 3% NaCl + 1g/l Na_2S .

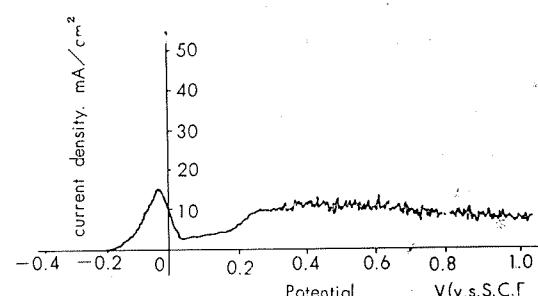


Fig. 9 (4) Anodic polarization curve of Albrac in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

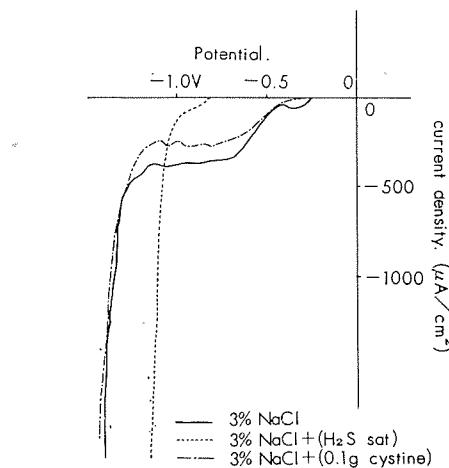


Fig. 9 (5) Cathodic polarization curve of Albrac.

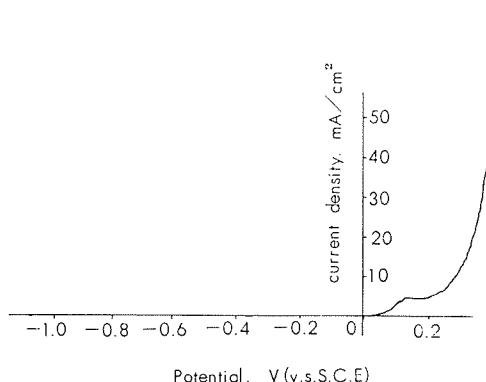


Fig. 10 (1) Anodic polarization curve of Ni in 3% NaCl.

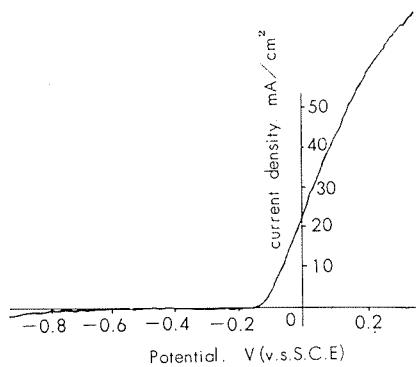
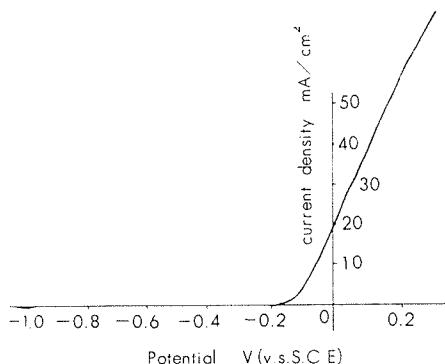
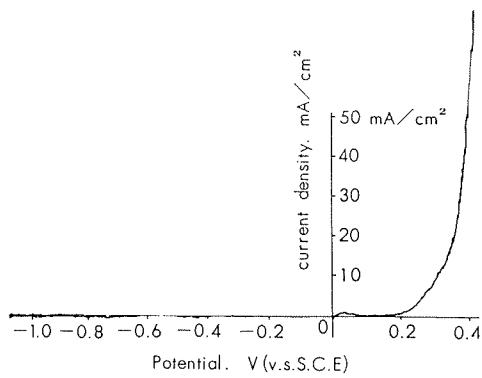
Fig. 10 (2) Anodic polarization curve of Ni in 3% NaCl + H₂S sat.Fig. 10 (3) Anodic polarization curve of Ni in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

Fig. 10 (4) Anodic polarization curve of Ni in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

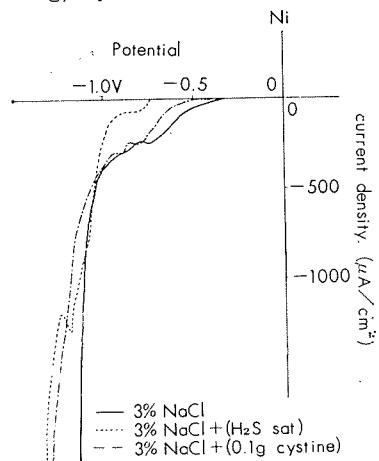


Fig. 10 (5) Cathodic polarization curve of Ni.

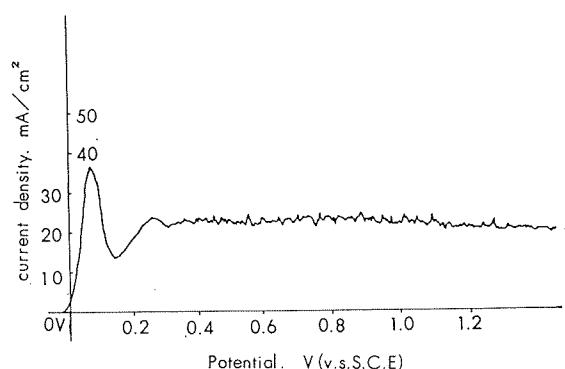


Fig. 11 (1) Anodic polarization curve of 30% cupronickel in 3% NaCl.

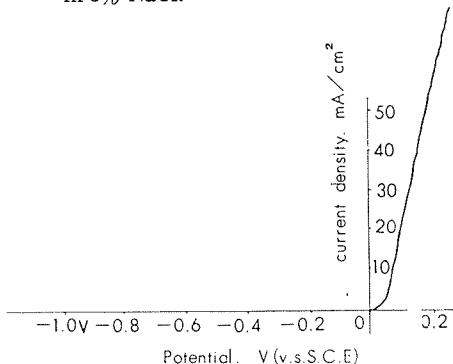


Fig. 11 (2) Anodic polarization curve of monel in 3% NaCl.

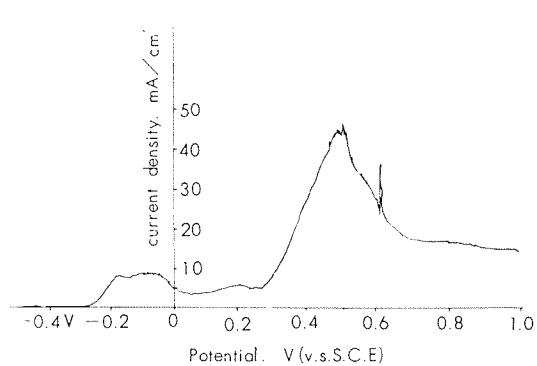


Fig. 11 (3) Anodic polarization curve of 30% cupronickel in 3% NaCl + H₂S sat.

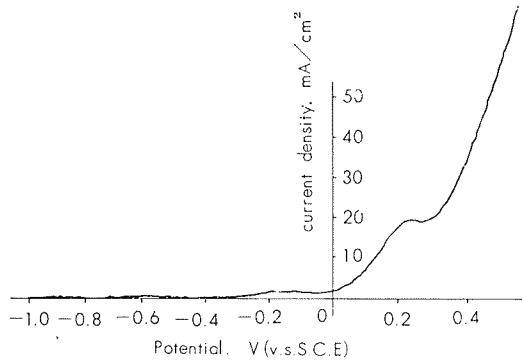


Fig. 11 (4) Anodic polarization curve of 30% cupronickel in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

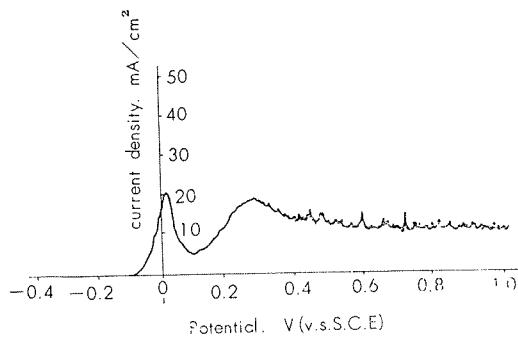


Fig. 11 (5) Anodic polarization curve of 30% cupronickel in 3% NaCl + 0.1f/l cystine.

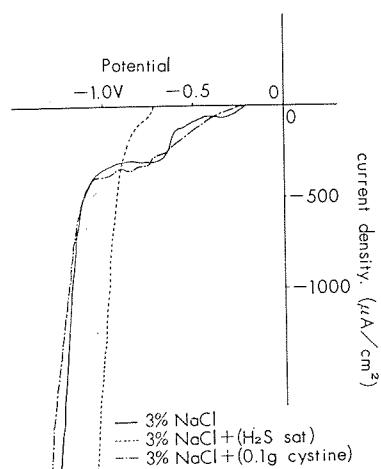


Fig. 11 (6) Cathodic polarization curve of 30% cupronickel.

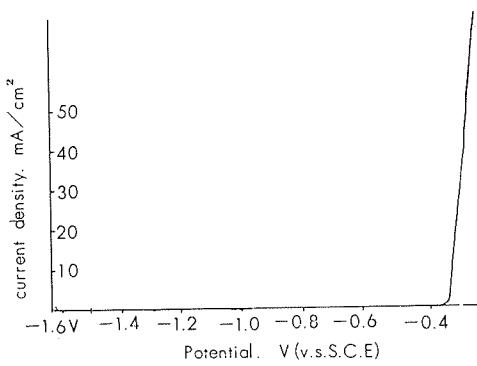


Fig. 12 (1) Anodic polarization curve of Sn in 3% NaCl.

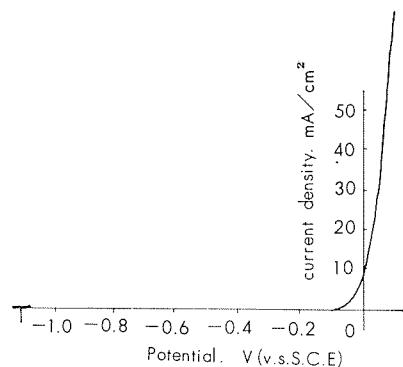


Fig. 12 (2) Anodic polarization curve of Sn in 3% NaCl + H₂S sat.

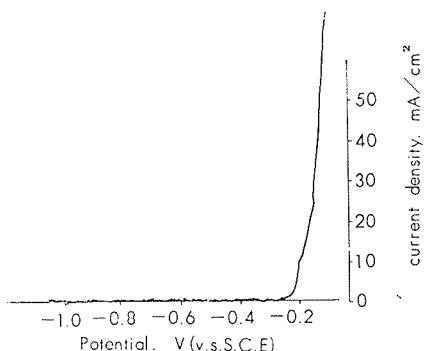


Fig. 12 (3) Anodic polarization curve of Sn in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

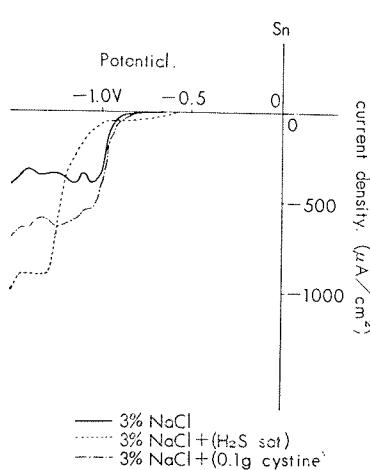


Fig. 12 (4) Cathodic polarization curve of Sn.

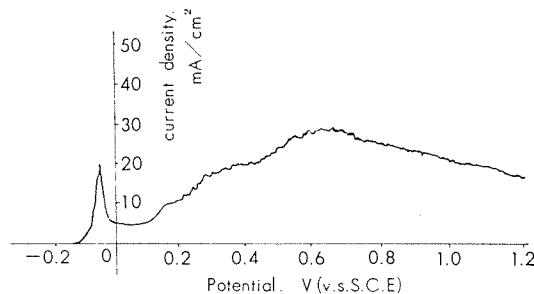


Fig. 13 (1) Anodic polarization curve of Cu-2% Sn in 3% NaCl.

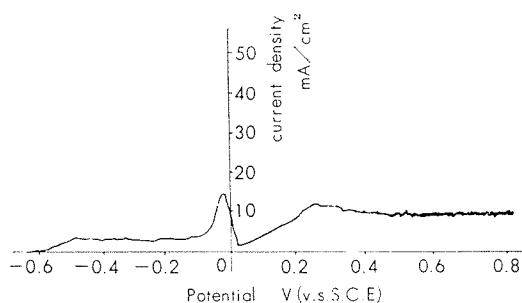


Fig. 13 (2) Anodic polarization curve of Cu-2% Sn in 3% NaCl + H₂S sat.

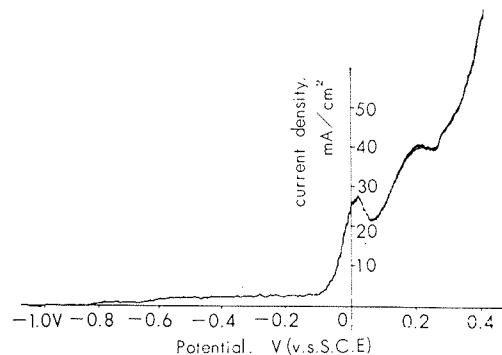


Fig. 13 (3) Anodic polarization curve of Cu-2% Sn in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

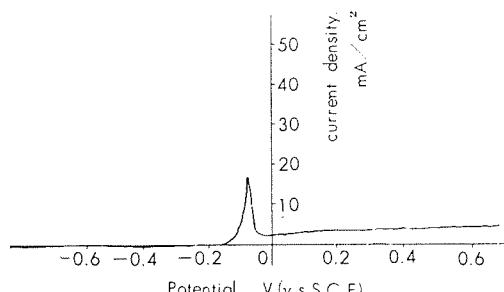


Fig. 13 (4) Anodic polarization curve of Cu-2% Sn in 3% NaCl + 0.1g/l cystine.

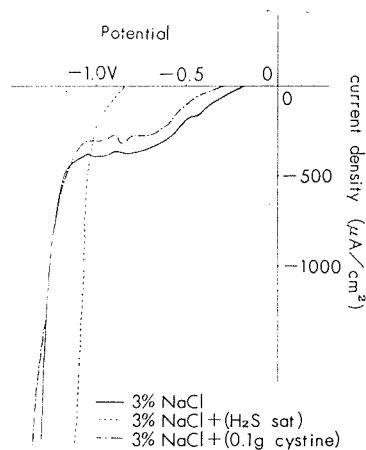


Fig. 13 (5) Cathodic polarization curve of Cu-2% Sn.

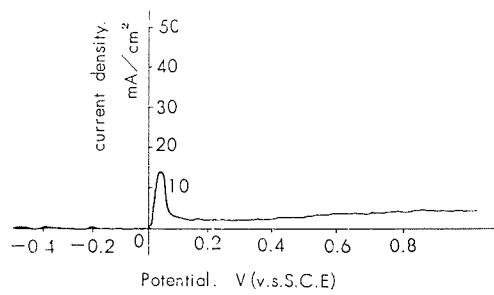


Fig. 14 (1) Anodic polarization curve of Ag in 3% NaCl.

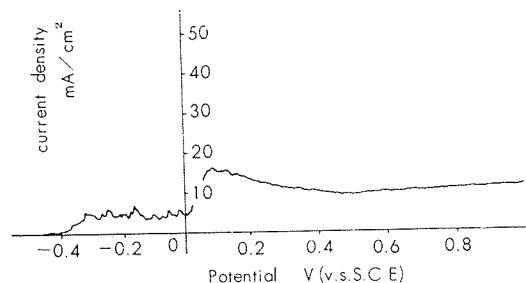


Fig. 14 (2) Anodic polarization curve of Ag in 3% NaCl + H₂S sat.

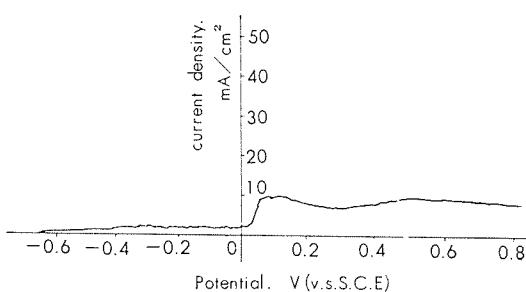


Fig. 14 (3) Anodic polarization curve of Ag in 3% NaCl + 1g/l Na₂S.

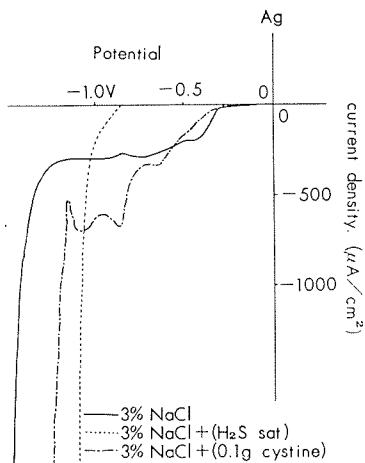


Fig. 14 (4) Cathodic polarization curve of Ag.

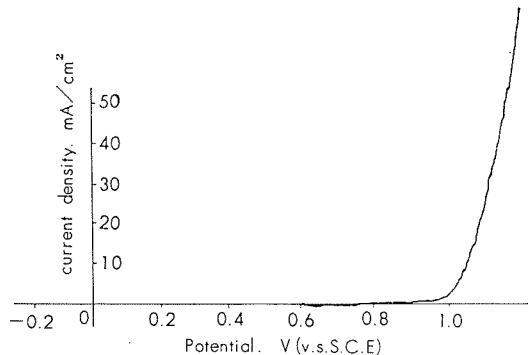


Fig. 15 (1) Anodic polarization curve of Cr in 3% NaCl.

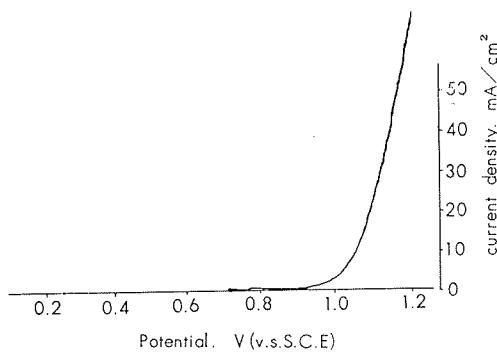


Fig. 15 (2) Anodic polarization curve of Cr in 3% NaCl + H₂S sat.

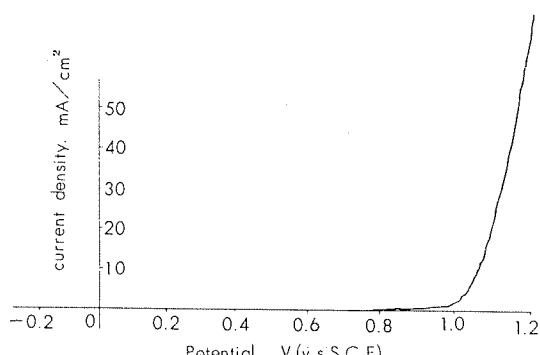


Fig. 15 (3) Anodic polarization curve of Cr in 3% NaCl + 1g/1 Na₂S

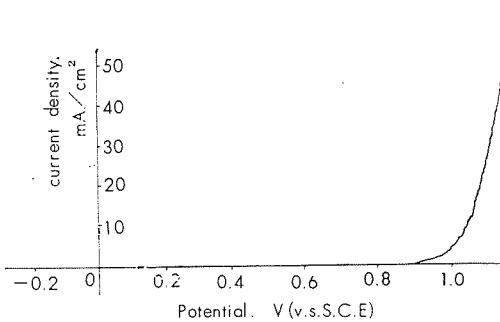


Fig. 15 (4) Anodic polarization curve of Cr in 3% NaCl + 0.1g/1 cystine.

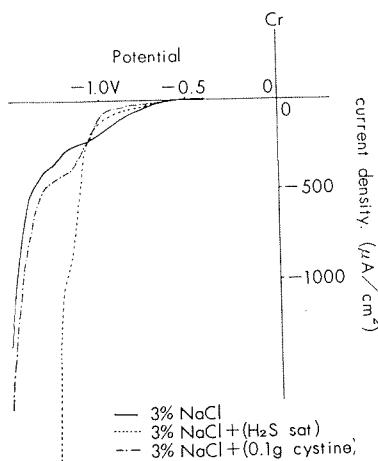
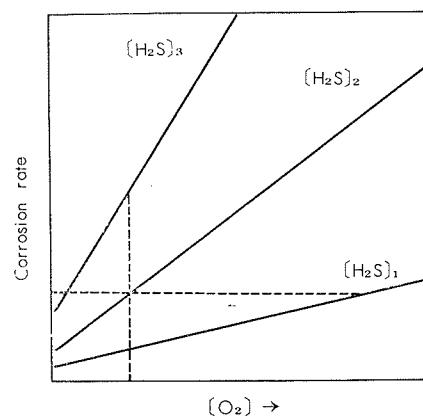


Fig. 15 (5) Cathodic polarization curve of Cr.

Fig. 16 Relation between H₂S, O₂ and corrosion rate
[H₂S]₃ > [H₂S]₂ > [H₂S]₁.

4. まとめ

新鋭火力発電所の復水器管用アルブラック管の汚水腐食について若干の現場調査ならびに簡単な電気化学的研究を行ない次の結果を得た。

- (1)汚水中の主要腐食性物質はイオウ化合物、主として硫化水素と溶存酸素である。
- (2)イオウ化合物は硫酸塩還元菌の繁殖によるものである。
- (3)復水器内では硫酸塩還元菌は繁殖しない。
- (4)汚水腐食機構は次のようである。イオウ化合物によって

生じる硫化銅が強力なカソードとして働く、かつイオウ化合物はアノード復極も行うために腐食速度が異常に大きくなる。溶存酸素とイオウ化合物が共にカソード復極剤として働く。汚水腐食はカソード支配である。

(5) 汚水腐食に対する有効合金元素は電気化学的には、Cr, Sn, Ni などである。Al は合金の自然電極電位が約 -0.5V (S.C.E.) より卑の領域にある場合には有効合金元素として働くことができるがこれより貴な領域ではむしろ有害元素として働く。

おわりに本研究について終始かわらぬで援助と協力をたまわった住友軽金属工業㈱、技師長深井誠吉博士、研究部部長畠栄一博士、主任研究員大津武通博士ならびに現場調査および現場試験について特別のご配慮と協力をたまわった東京電力株式会社新東京火力発電所の方々に対して厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) 橋本、小川、下平：日本金属学会第48回大会（1961）発表，
橋本、下平：第8回腐食防食討論会（1961）発表
- 2) 高野、橋本、下平：日本金属学会第50回大会（1962）発表
- 3) C. Breckon and P. T. Gilbert: *Corrosion of condenser tubes under condition of local high temperature.* R. S. Bem and H. S. Campbell: Laboratory hot-spot corrosion tests of condenser tube alloys. Preprint for First International Congress on Metallic Corrosion (1961) (London).
- 4) W. McClimont: Trans. Inst. Mar. Engrs. **66** (1954) 14,
L. Barker: ibid, **65** (1953-54) 26.
J. R. T. Baines: ibid, **67** (1955) 363.
T. H. Rogers: J. Inst. Metals. **75** (1948-49) 19, **76** (1949-50) 597.
U. R. Evans: ibid, **75** (1948-49) 998.
H. A. Todhunter: Corrosion, **11** (1955) 221.
" : Power (1956) March. 85.
Corrosion reporter, **7** (1961) No. 3 [International Nickel Co.]
- T. H. Rogers: *Inf luence des micro-organismes sur la corrosion des métaux, Métaux et Corrosion* (1947)
- W. H. J. Vernon: *Progrés récents des recherches sur la corrosion et la corrosion microbiologique, Métaux et Corrosion* (1947)
- Y. Bonnard, *Sur une méthode d'essai rapide de résistance à l'érosion par cavitation. Métaux et Corrosion.* (1947)
- 5) W. M. Latimer: *Oxidation Potentials* [Prentice-Hall] (1959)
- 6) M. Pourbaix: *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions* [Arnold] (1949)
- 7) J. Postgate: Annual Review of Microbiology. **13** (1959) 505.
- 8) U. R. Evans: *Corrosion and Oxidation of Metal*. [Arnold] (1960) 478.
F. E. Kulman: Corrosion. **9** (1953) 11.
- K. Doig and A. Wachter: ibid. **7** (1951) 212.
C. A. H. Von Wologen Kuhn: ibid. **17** (1961) 117.
J. O. Harris: ibid. **16** (1960) No. 9, 113.
W. B. Brooks: Petroleum Refiner, **33** (1954), No. 10, 127.
No. 11, 179.
- 9) 背野：第6回腐食防食討論会（1958）発表
背野：用水と廃水, **3** (1961) 734.
- 10) 服部、佐藤：用水と廃水, **3** (1961) 741
- 11) INCO: Corrosion reporter, **7** (1961) No. 3. 10.
- 12) 木俣：日本水産学会誌, **21** (1955), No. 2, 109.
- 13) J. O'M Bockris and D. Drayc. Electrochimica Acta, **7** (1962), 293.
- 14) 汚水腐食に関する住友軽金属工業研究部報告
- 15) 東京電力株式会社技術研究所報告 211-1. (1962)

石油精製プラントにおける熱交換器用黄銅管の
応力腐食ワレに関する諸因子について

佐 藤 史 郎**

住友軽金属工業株式会社

石油精製プラントにおける熱交換器用黃銅管の 応力腐食ワレに関する諸因子について*

佐 藤 史 郎**

Some Factors Affecting the Stress Corrosion Cracking of Heat Exchanger Brass Tubes in Petroleum Refining Plants

by Shiro Sato

An attempt has been made to clarify some factors affecting the premature failures of heat exchanger brass tubes by cracking used in petroleum refining plant. To show the most common form of cracking the summarization of *enquête* on the cracking of heat exchanger brass tubes conducted by Corrosion Research Committee of the Japan Petroleum Institute was performed and the most typical failure by cracking was presented. The factors necessary to produce the typical failure of cracking were reviewed.

The results obtained were as follows:

1. From the above *enquête*, the most common form of cracking is characterized by four features, (1) the installed positions of cracked tubes are in the vicinity of periphery of the tube bundle (2) the cracks are circumferential ones (3) the distances of cracks from tube sheet are in 10 cm (4) the cracks develop from the outside (shell side: oil vapour side) of tubes.
2. The most cracks are attributed to the phenomenon of stress corrosion cracking.
3. The source of stresses is responsible for the assembling operation of tube bundle by expanding. In this operation, tensile or compressive stresses in straight longitudinal direction by mutual reaction between initially fixed tubes and the others and bending stresses by bulging of tube sheet are created in tubes and the maximum stresses are produced at the immediately behind the tube sheet where the straight and bending stresses are imposed simultaneously. This is the reason why the cracks are developed behind the tube sheet.
4. Among the corrosive media capable of producing stress corrosion cracking, the most potential one is ammonia but it is impossible to neglect the effect of sulfide and oxygen.

In this paper the important exceptions of cracks having different features have also been reviewed.

1. 緒 言

石油精製プラントにおける熱交換器の管材には銅合金管が広く用いられている。このことは、銅合金管が優れた耐食性をはじめ、熱交換器管として必要な諸性質を有していることによるものであろう。特に海水を冷却水に使用することが多いわが国の石油精製プラントにあっては、銅合金管が熱交換器管の中で占める比率が高くなることは当然のことと考えられる。

*1962年11月石油学会第1回腐食研究討論会、熱交換器管腐食シンポジウムにおいて発表

**研究部

今日、石油精製プラントの熱交換器管として用いられる銅合金管には、アルミニウム黄銅系合金管やアドミラルティー黄銅管のような黄銅系の管とキュプロニッケル合金管の両者があるが、価格が安いこと、耐食性が優れていることの2点からアルミニウム黄銅系合金管が最も多く用いられているようである。

しかし、よく知られているごとく、黄銅には一つの大きな欠点が存在する。この欠点は黄銅が応力腐食ワレを受けやすい性質を有する点であり、黄銅の応力腐食ワレは、時季ワレ (season cracking) とも称されて、古くから多方面で経験されており、黄銅の宿命的な欠点と考えられている。

石油精製プラントの熱交換器に使用された各種の黄銅管についても、既にかなりのワレによる事故例が報告されており、今日ではそれが主として応力腐食によるものであることが云われている。しかし、その要因については、ある程度のこととはわかっているが、まだ不明の点が多く、その対策についても不備な点が少くないように思われる。

昨年9月、石油学会第7部会防食分科会、金属利用防食法専門委員会により、わが国の主要な製油所に対し、特殊腐食発生状況についてアンケートが発行されたが、その結果によれば¹⁾、18件の回答のうち熱交換器に関するものが10件を占めて最も多く、そのうち5件は熱交換器管として使用されていた復水器用黄銅管のワレに関するものであった。

その後本年9月、同腐食研究委員会により、熱交換器管のワレに関する詳細なアンケートが発行され、18件の回答²⁾が得られた。そして、熱交換器の黄銅管のワレの問題が各製油所において、かなり頻繁に生じている重大な問題であることが明らかとされるに至った。

本稿はまずアンケートの結果を集約し、これから熱交換器に使用された復水器用黄銅管のワレの最も一般的と考えられる一つの model を見出した。そして、この model について検討を加え問題点を明らかにしようとした。また、model に属さないワレの例（異常例）についても主要と思われるものにつき簡単な検討を加えた。

なお、アンケートによる調査は石油学会腐食研究委員会により行なわれたものであり、その集約結果は石油学会腐食研究委員会の席上において石井主査より報告があったデータをもとに筆者が仮にまとめたものである。従って、筆者の名において発表するべきものではないわけであるが、このような調査は内外を問はず行われた例がなく、首題の問題を考える上に極めて貴重な情報を提供しているものであるので、まずアンケートの結果を仮に要約したものを紹介しこれをもとに首題事項に関する検討を加えたいと考える。

2. 石油学会による熱交換器管のワレに関するアンケートの集約結果

Fig.1 に学会でまとめたアンケートの結果を更に集約したものを見せる。本図から次のことが云える。

- (1) ワレを発生した管は BsTF-2 (商品名アルブランク) が最も多い。これは BsTF-2 が最も多く使用されているためであり、BsTF-2 が他の類似の黄銅またはアルミニウム黄銅よりもワレを生じやすいためではない。
- (2) ワレの生じやすさは管の熱処理状態（硬質または軟質）と密接に関係していることはない。
- (3) ワレは管束の外周部の管に発生しやすい。
- (4) ワレは管板近傍部において生じやすい。

- (5) ワレは管の円周方向に生ずる。
- (6) ワレは管束の一部の管に発生している。
- (7) ワレは運転中に主として発生している。
- (8) ワレは2年以内に発生しているものが多い。
- (9) ワレは管の外面側（油および油蒸気側）より生じやすい。
- (10) ワレ発生は使用温度と特に密接な関係はない。
- (11) ワレの発生しやすさと腐食の激しさとの間に特別の関係はない。
- (12) 使用環境の pH はほぼ中性である。

以上のことから、アンケートの結論として、最も一般的な熱交換器管のワレは次のような現象であると云える。
「管束の外周部近傍に取付けられた黄銅系の管が運転中に管板近傍において管の外面側（油蒸気側）より円周方向にワレを生ずる現象」

従って、このような現象についてまず、充分に検討することが有効であろうと考えられる。

また、このような典型例に属さない例外も少なからず存在するが、特に海水側または淡水側よりワレを生じた例は本質的に異質の重大な例外と考えるべきであるのでこれらの例外については調査例と共にその要因について簡単に検討したい。

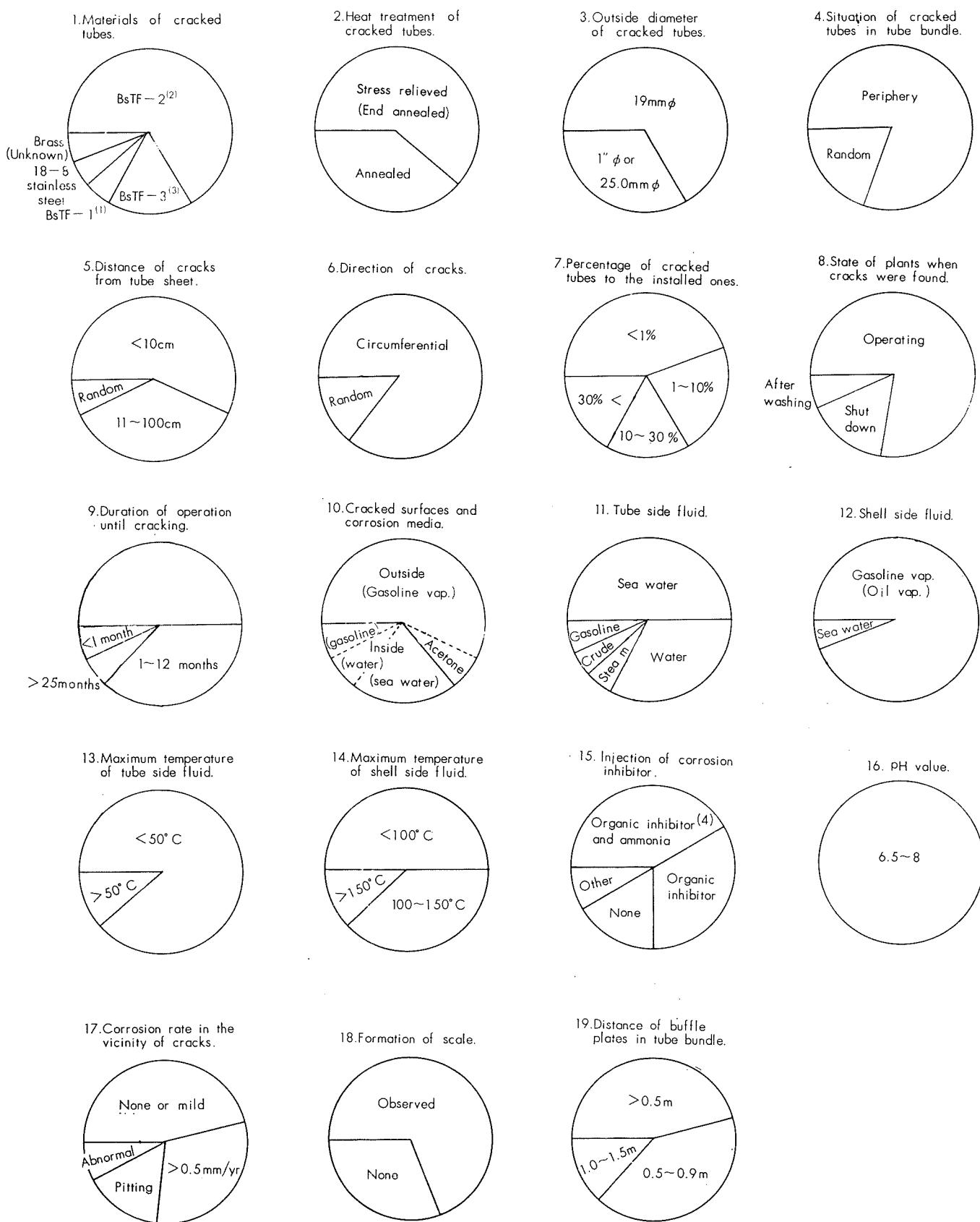
3. ワレの要因

ワレを発生する現象には応力腐食現象によるものと腐食疲労現象によるものとが考えられる。熱交換器の黄銅管のワレの現象に接した初期において、そのワレは結晶粒内を通るものが多いことから腐食疲労現象によるワレであると考えられたこともあった。しかし疲労現象の主要因となる繰返し応力源の存在（例えば激しい震動の存在）について種々の検討がなされた結果、確実なる証拠を得ることができなかったばかりでなく、むしろ振動等による大きな繰返し応力の存在はほとんど否定される場合が多かった。従って特殊な場合を除けば、腐食疲労現象によるワレの発生の可能性は、以下に述べる応力腐食ワレの発生の可能性に比して遙に低いものであると思われる所以、本稿では応力腐食によるものと仮定してその要因について検討を加えてみたい。

応力腐食ワレが発達するには云うまでもなくある大きさの応力と特定の腐食媒の作用が必要である。以下、腐食媒と応力源について考えてみる。

3・1 腐食媒

黄銅の応力腐食媒となり得るものはアンモニア、アミン類、水銀塩、および熔融金属（ハンド）等が知られている。NaOH やイオウも応力腐食媒となり得るのではないかと云う説も提出されているが、これらの点については明らかでない。これらの中ではアンモニアによるものが最も顕著であり、例も多いように考えられる。ただ、アンモニアを腐食媒とする応力腐食ワレが生ずるには、応力の他に腐



(1)BsTF-1: Admiralty Brass, (2) BsTF-2: Albrac (aluminium brass modified with silicon) (3)BsTF-3: Aluminium Brass containing manganese or nickel. (4) Organic Inhibitor: Amine Compound. (Rescol or Konto)

Fig. 1 Summarization of *enquetes* conducted by Corrosion Research Committee of the Japan Petroleum Institute to the major refineries in Japan on the failures of crackings of heat exchanger tubes. (These *enquetes* were issued in September 1962 and 18 replies were obtained.)

食媒として水分および酸素の供給が絶対に必要とされる。石油精製プラントの熱交換器の応力腐食媒には、従来から主として、pH 調節のために添加されたアンモニア分が考えられてきているが、アンモニア分が応力腐食媒の主役を演じているかどうかと云うことについては疑問がでないわけではない。⁷⁾ Thompson によれば、応力腐食ワレが発生するまでの時間 T はアンモニア濃度 : (NH_3) 、水分の濃度 : (H_2O) 、空気の濃度 : (Air) 、応力の大キサ : (S) 、合金のワレ感受性 : (Alloy) 等との間に次式で示されるような関係があると云う。

$$1/T = (\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{Air})(S)(\text{Alloy})$$

石油プラントの特殊事情として系内に空気(酸素)は極めて少ないものと考えられる。既に述べたごとく応力腐食は、たとえそれがアンモニア分によるものであったとしても、水分の作用と共に酸素の働きを必要とする。従って、腐食媒について検討する場合には系内の微量酸素の量についても何らかの検討を加えることが必要ではなかろうか。石油プラントの腐食にとってイオウの腐食性は最も支配的なものと云われているが、黄銅のワレに対して硫化水素は抑制効果を有するものとする考え方もあるようであり、実のところ、応力腐食媒についてもまだ正確なことは知られていないと見るべきではなかろうか。

以上のような観点から、腐食媒として取敢ず次の3つのものについて注目する必要があるのでなかろうか。(1)アンモニア(2)酸素(3)イオウ(特に H_2S)。このうち、とりわけアンモニア分は重要であるが、これを単に溜出水分の pH についてみるだけでなく、熱交換器内における分布状

態についても知りたいものである。

3・2 応力の発生

熱交換器管に作用する応力については次の3つのが考えられる。

- (1) 管が使用前から残留応力として有している応力
- (2) 管束を組立てる時に生ずる応力
- (3) 運転中に発生する応力

熱交換器に用いられる黄銅管(例えば BsTF-2)は低温焼鈍材(硬質)または焼鈍材(軟質)でありこの管に大きい残留応力が存在していることはあり得ないことである。例外として、仕上焼鈍後、曲り矯正を行った管には水銀試験でワレを生ずることがないとしても、かなり大きい応力を有していることがあり注意を要する。

管束を組立てる時に生ずる応力は熱交換器の応力腐食の問題を論ずる場合、最も有力な応力発生源として多くの人々によって指摘されてきているところであるが、その応力には不適当な(誤った)拡管によって生ずる異常な残留応力と正常な拡管が行なわれたにも拘らず、条件によっては発生する可能性がある残留応力がある。前者は個々の管の管端部において独立して存在する残留応力であるが、後者は個々の管の管端部において単独に存在するものではなく、管束とし組立てられたときに各管および管板の間における相互作用によって存在する残留応力であり、この点において両者は明瞭に区別されるべきものである。

不適当な拡管作業として知られていることの主なものを列挙すればつぎのごとくである。(1)管板外まで拡管すること(いわゆるカラ拡げ) (2)過大な拡管を行うこと(いわゆ

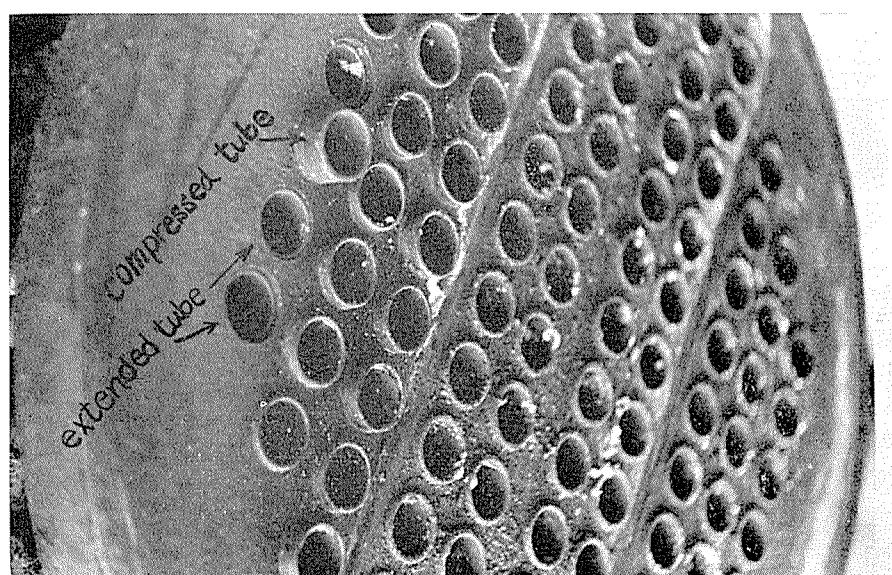


Photo 1. Projected and indented tube ends during operation by sliding to relieve the longitudinal residual stress against the holding strength of expanded joints, which demonstrate the existence of residual stress in compression or tension in tubes.

る over expanding) (3)管板の孔径と管の外径の間隙が大き過ぎるもの用いること(4)拡管末端において鋭い境界層を生ずるようなきつい傾斜の expander roll を用いること。これらの点は既によく知られているところであり、かつ既記のアンケートに表れたワレの多くがこのように誤った拡管作業から生じているものとは考えられないで、その詳細は省略する。

正常な拡管が行なわれたにも拘らず発生する残留応力には大別して2つの性質のものが考えられる。

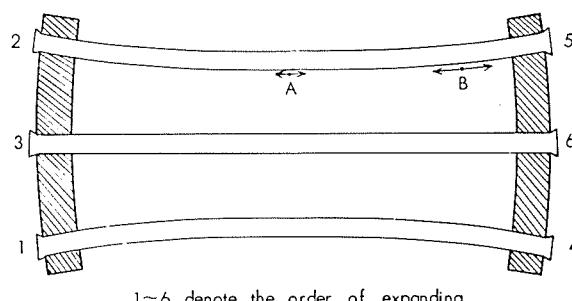
一つは単純な応力に関するもので、これは拡管作業によって圧延されて中央部へ押出された管が、既に固定されている管と作用して長手方向に沿って前者に圧縮応力、後者に引張応力を生ぜしめるもの、および拡管により前面の管板の孔径のみが拡大され、その結果、管板が前面に凸になるように歪むことにより、管に応力が生ずるものである。これらの点は從来からも関係者により注意せられてきていく点である。

このような応力の存在を示す一つの事例を Photo. 1 に示す。Photo. 1 は某製油所において1年間使用した熱交換器の管板部の状況を示すもので、多数の管のうち管板の外へ突出している管と逆方向に縮んでいる管がみられる。この事実は、拡管時において、管によって圧縮応力を有する管と引張応力を有する管とが生じ、これらの管が使用中に温度が上昇したことも手伝って、拡管部の握着力を減じて応力を緩和する方向に滑ったことを示すものであろう。滑りの長サから拘束されていた時のヒズミによる応力値を求めれば長手方向の引張または圧縮応力としてほぼ 10kg/mm^2 程度であることがわかった。

他の1つは管束組立時に管板の曲りから管に曲りが生じそのための曲げ応力が作用するものである。この応力については従来あまり注意が払われていなかったように思われる。

Fig. 2 は拡管によって管に生ずる応力分布状態を模型的に示すものであるが、このような場合、引張応力とともに、管板の傾斜によって管に生ずる曲げ応力について考慮せねばならない。

例えば Fig. 2 の A 点において生ずる応力は全長にわたって均等に働く引張応力を主とするものであるが B 点にお



1~6 denote the order of expanding.

Fig. 2 Schematic representation on the creation of tensile, compressive and bending stress in tubes by tube expanding operation.

いて生ずる応力は単純な引張応力による引張応力が加ったものであり、他のどの点よりも引張応力値が大きくなるであろうと考えられる。管束を組立てる時に生ずる応力の大キサの実測例について公表されたものはあまり見られないが、関係方面では 2、3 実測がなされていて、その結果は単純な引張応力よりもむしろ管端部の曲げ応力の方が引張応力の大キサとして大きいものであることを示している。一例を挙げれば、150本の管（長サ 1.5m）を組立てた場合、単純な引張応力として約 3kg/mm^2 、管板近傍では曲げ応力として約 5kg/mm^2 、計約 8kg/mm^2 の引張応力が生じたことが明らかとされている。

以上の考察から、熱交換器管の最も一般的なワレの様式とみなされた管端近傍部における円周方向のワレの有力な応力源として管束組立時の拡管作業における応力発生問題があることがわかる。

運転途中における応力発生源として、各熱交換器管の間における温度の差にもとづく熱膨脹の差によるものが考えられる。floating type の熱交換器でかつシェル側とチューブ側における温度差が比較的小さいガソリンのコンデンサーヤクーラー等においては、個々の管について局部的な管壁温度差の存在はある程度考えられるが、個々の管の全長について過大な応力を生ぜしめるほどの大きな温度差が存在する可能性はかなり低いように考えられる。ただ、冷却水の流れが多折流で冷却水が左右に折れ曲りつつ流れる場合、各管巣の伸びが管板に対し一定の傾向を持たないため、floating head は管の伸縮に対応することができず、ある程度の応力が特定の管巣の管に発生することは考えられるところであるろう。

4. 事例

アンケートの集約結果によれば、石油工業熱交換器に使用された黄銅管のワレの過半数以上は既記のいくつかの共通性を有するモデルによって表わすことができた。まずこのような典型例とみられるものの一つを紹介する。

また、アンケートによれば海水側よりワレを生じた例が3例と淡水側よりワレが生じた例が1例みられているが、特に前者の例は、一般に清浄な海水によって黄銅の応力腐食ワレは生じないと云われているので、何か石油工業独特の異常点がなければならないと考えられる。

筆者が遭遇した海水側からの応力腐食ワレの例を異常例として2例報告し、ワレが硫化水素を含む油の海水側への漏洩によって海水側より生じうことおよび管壁の過熱によって、海水側より激しい粒界腐食が生じ、これが応力の存在下においてワレに発達し得ることを明らかとしたい。

ついで、淡水側におけるワレの一実験例をのべ、淡水側からも極めて稀ではあるが、水質によってはワレが生ずることがありうることを報告する。

4.1 典型例

(1) 事故発生装置

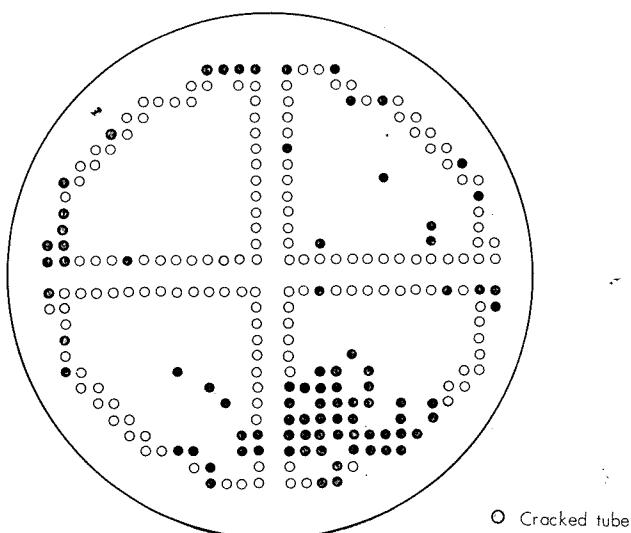


Fig. 3 Distribution of cracked tubes shown in Photo. 2.
(vacuum tower overhead condenser)

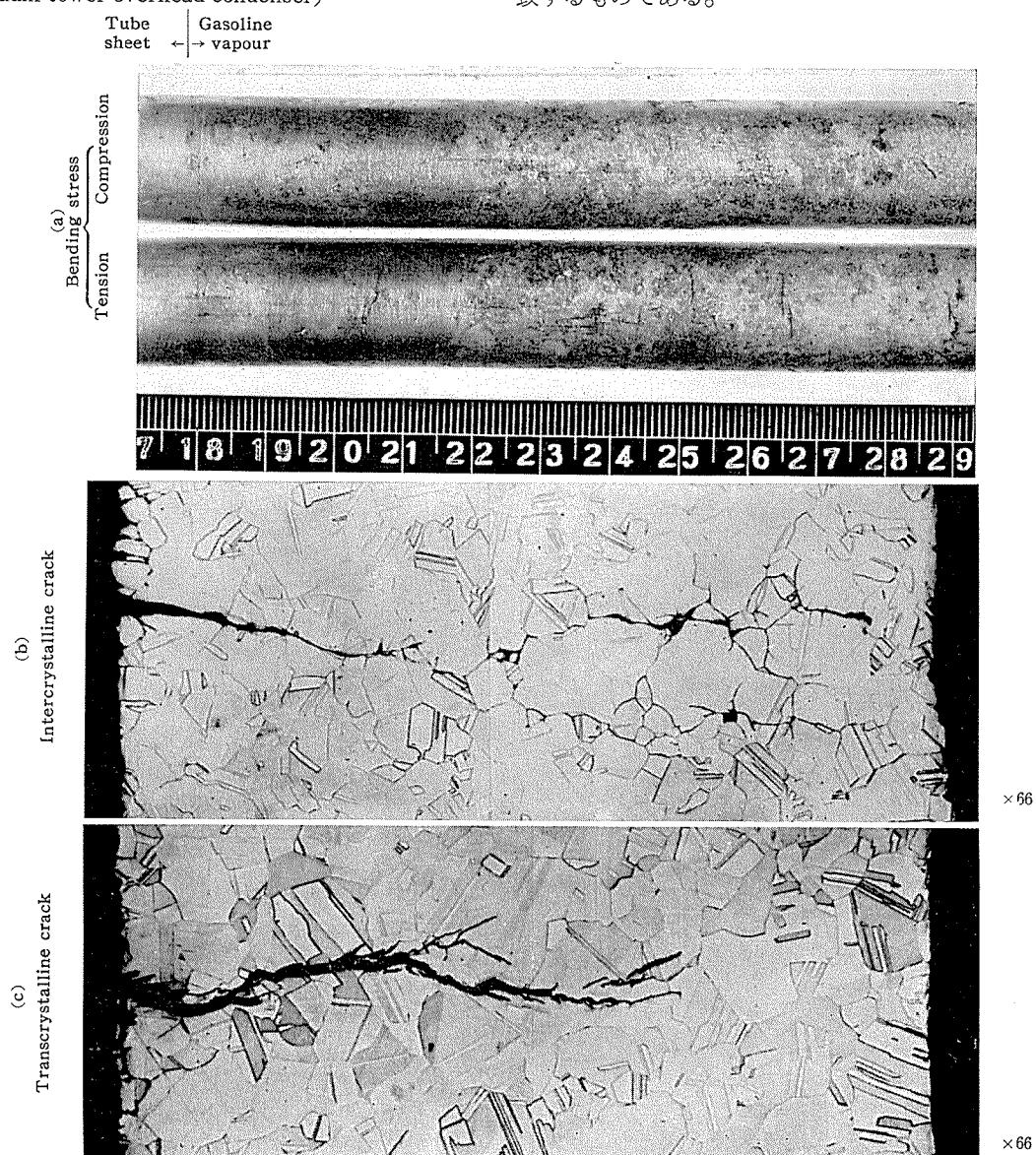


Photo 2 An example of the most typical stress corrosion crack of aluminium brass tube in heat exchanger of refinery due to action of stress, induced by bending, and some corrodent (ammonia), where the circumferential cracks at the tension side by bending stress were observed near the tube sheet.

減圧蒸溜装置の Overhead Condenser.

管 : $3/4''\phi \times \text{BWG}16 \times 22.3'$ BsTF-2

(2) 事故(ワレ)発生状況

Fig. 3 にワレを発生した管の位置を示す。外周部にワレを発生した管が多い。Photo. 2(a) にワレの状況を示す。ワレは外面側より管端近傍において、片半分にのみ生じている。

(3) ワレ部の断面状況。

外面側に粒界腐食があり、ワレの様相は観察位置で異なる粒界ワレを主としているところ (Photo. 2(b)) と粒内ワレを主としているところ (Photo. 2(c)) が見られる。

以上のようなワレの例は数多くのものがあり、アンケートから集約された熱交換器管のワレに関する一般的な現象すなわち、「管束外周部近傍に取付けられた黄銅系の管が管板近傍において管の外面側よりワレを生ずる現象」と一致するものである。

4・2 異常例（その1、油を含む海水によるワレ）

(1) 事故発生装置

脱ブタン塔の Overhead Condenser

管: 19^Φ × BWG#16 × 5,000 (mm)

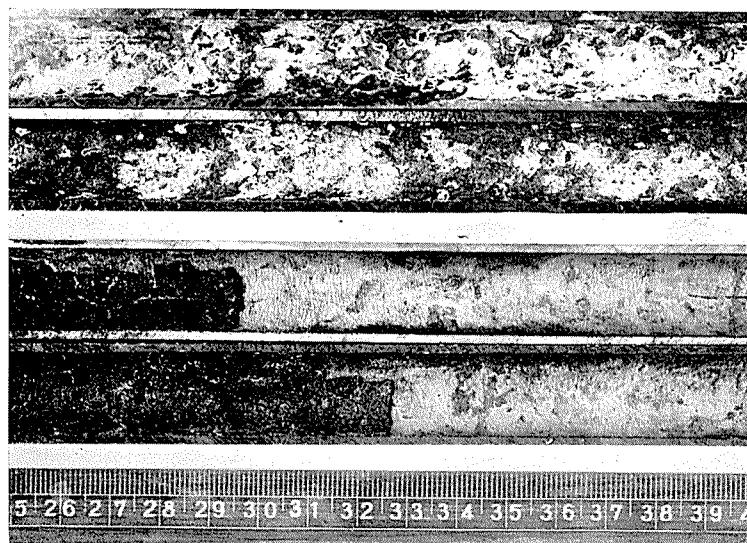
(2) ワレ発生状況

ワレは特定の管の内面（海水）側より全域にわたり円周方向に生じた。（Photo. 3(a)）管内面は厚い黒色のスケールに覆われており、孔食状に激しく腐食されていた。管内面のスケールを分析したところ、3～6%のイオウと約20%のCuが検出され、硫化物による腐食が生じたことがわかった。

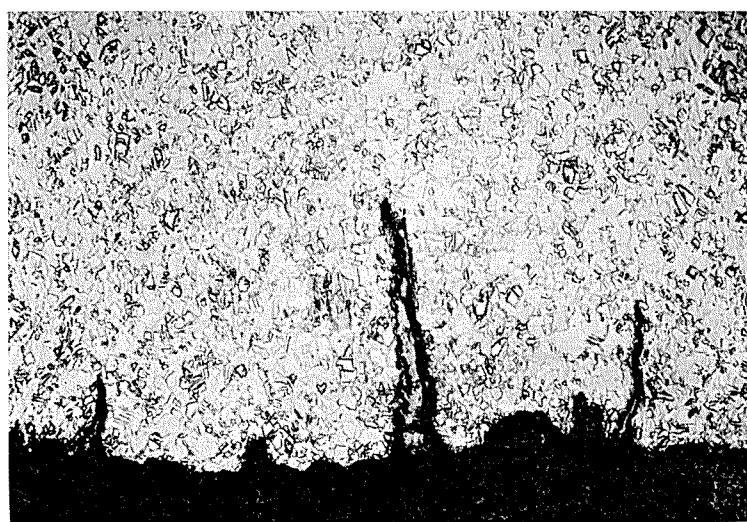
(3) ワレ部の断面状況

管内面側には粒界腐食がみられ、多数のワレが発達していた。（Photo. 3(b)）

以上のような腐食は清浄な海水によって生ずるものではなく、汚染した海水（しばしば H₂S を 0.1～1ppm 含有する）によって生ずる腐食の形態とよく似ていた。管外側のガス（H₂S : 4 mol%）が高圧であったので、その一部が冷却海水側へ流出し H₂S を含む海水が生じてそのためこのような腐食、特に粒界腐食が生じ、その粒界腐食が応力の存在と相まってワレに発達したものであろうと考えられる。



(a) Many circumferential cracks and heavy scale containing sulfide.



(b) Cross section of cracks. $\times 130$

Photo 3 An example of abnormal stress corrosion crack of aluminium brass tube used in debutanizer overhead condenser by sea water which was contaminated with hydrogen sulfide due to leakage of oil vapour containing 4 mol % of H₂S from shell side to tube side.

4・3 異常例（その 2、管壁の過熱による海水側からのワレ）

(1) 事故発生装置

常圧蒸溜装置の Kerosene 冷却器、管外面のKerosene の温度：240°C、管内面：海水

管：19 ϕ × BWG. #16

(2) ワレ発生状況

高温の油蒸気の入口部近傍の管内面には海水中の塩類、主として硫酸塩 (Photo 4. (a)) が詰っており、管は内面側

より多数の円周方向のワレを生じていた。(Photo. 4. (b))

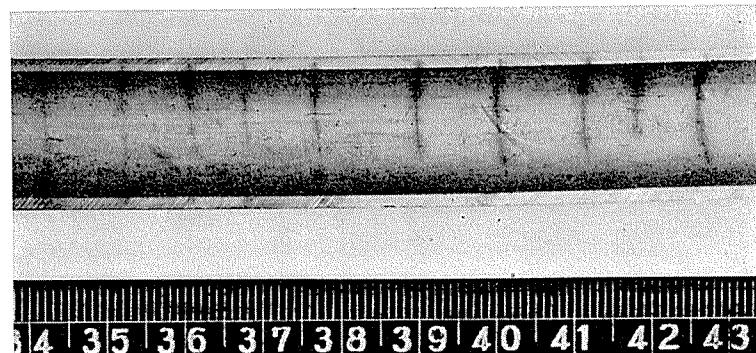
(3) ワレ部の断面状況

粒界腐食が層状に生じており、ワレが認められた部分は深く粒界腐食が進行していた。(Photo. 4(c))

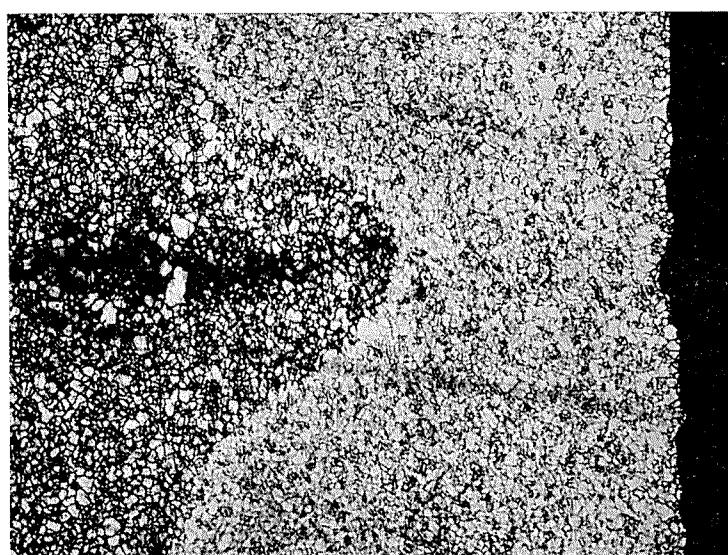
管壁温度が過度に上昇したため、粒界腐食が生じ、それが応力の作用を受けて、局部的に集中したことによりワレになったものと考えられる。管壁温度が海水の沸騰温度以上にならないよう注意することが必要である。



(a) Deposit of salt.



(b) Circumferential crack



(c) Cross section $\times 100$

Photo. 4 An example of abnormal stress corrosion crack of aluminium brass tube used in kerosene cooler in atmospheric overhead condenser by local over heating of tube surface at hot gas inlet portion, showing the heavy deposit of insoluble salt and severe intergranular corrosion crack.

4・4 異常例（その3、淡水によるワレ）

(1) 試験装置

スプリング式応力腐食試験装置を用い、管内面に名古屋市工業用水（河川水）を約1ヶ年通した。

管：16^ø×1.2mm×500、BsTF-2

管にはスプリングで2.5～15kg/mm²の引張応力を与えておいた。

(2) ワレの発生状況

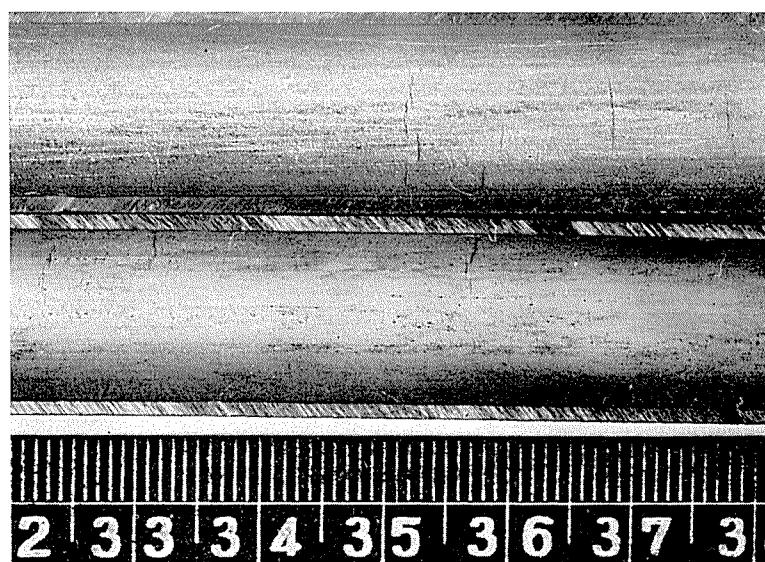
約2ヶ年後、管を縦割ったところ多数の円周方向のワレ

が生じていた。特に応力15kg/mm²のものには貫通したワレが存在した。(Photo. 5(a))

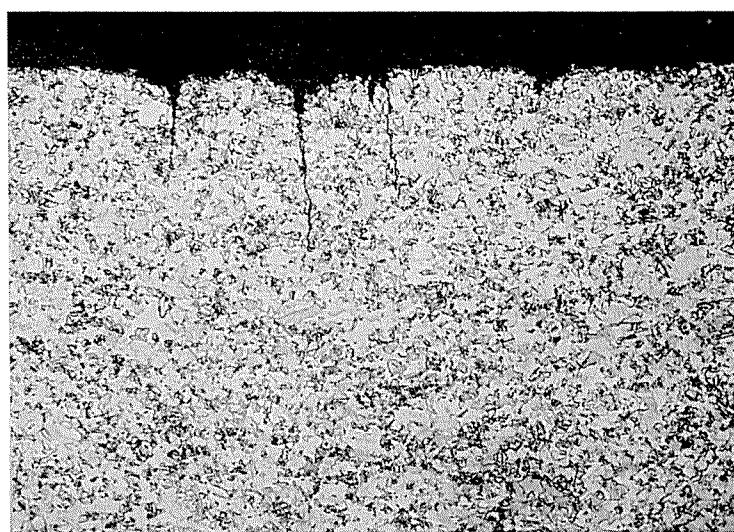
(3) ワレ部の断面状況

内面には多数の小さな針孔状の腐食部がみられ、ワレはその腐食部から始っていた。ワレは主として粒内貫通型のものであった。(Photo. 5(b))

例は多くないが黄銅管は淡水によって応力腐食を受けることがある。応力腐食媒についてまだよく知られていない。



(a) Stress corrosion crack



(b) Cross section ×100

Photo. 5 An example of abnormal stress corrosion crack of aluminium brass tube by river water stressed in tension 15 kg/mm² by spring type stress corrosion testing apparatus.
(duration of test: 1 year.)

5. 考 察

以上において熱交換器管のワレに関するアンケート結果をまず集約し、最も一般的なワレの model として「管束の外周部近傍に取付けられた黄銅系の管が管板近傍において、管外面側より円周方向にワレを生ずる現象」を考えた。そして、そのワレは応力腐食によるものであろうと考えるのが最も有力であると考えた。

この応力腐食現象にとって、腐食媒、応力源ともに問題としてとり上げられるべきものと考えられる。腐食媒については従来からも云われているごとく、アンモニア分の作用が主なものと考えられるが、石油精製工程におけるアンモニア注入量とワレの関係は必ずしも明らかでなく、経験的に pH 8.5 または 8.0 以下にすることが推奨されている程度である。特に微量のアンモニア分の作用については Fig. 4 に示す data がみられるが不充分であり、更に石油精製プラントにおける特殊事情（特に酸素が少ないであろう）も考えた場合、不明の点が多いと云われなければならない。特に、現在、注入アンモニア量は留出水分の pH で調節されているようであるが、この pH と熱交換器の黄銅管のワレがどのような関係にあるかは全くわかつていない問題であると考えられる。

応力源については最も有力なものは既に述べたごとく、管束組立時の拡管作業であり特に曲げ応力に対する注意が肝要である。拡管によつて生ずる応力を支配する因子には素材および設計に関するものとして、管の寸法、管のカタサ、管板寸法、管板のカタサ、管の長さ、必要とされる拡管部の気密度等、拡管そのものに関するものとして、拡管機の様式、拡管量、拡管順序、等の因子がそれぞれ複雑に絡み合うものと考えられる。これらの点については既に明らか¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾とれている点も多いと思われるが黄銅管の応力腐食防止の面からどのような拡管様式が最も望ましいものであるかを明らかにする必要があるのではないか。これらの諸因子のうち特に支配的な因子は云うまでもなく拡管量である。

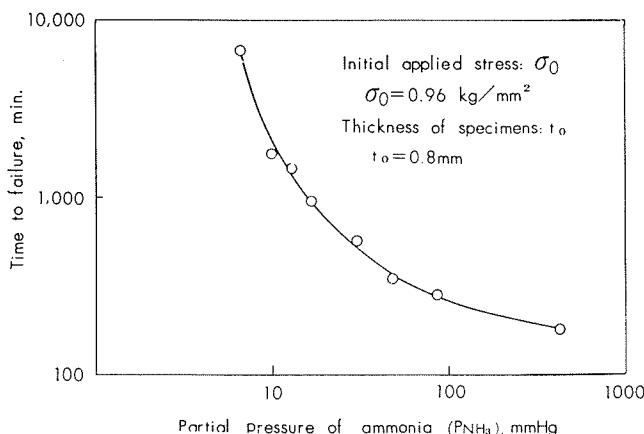


Fig. 4 Data by F. Aebi: On the relation between time to failure and partial pressure of ammonia vapour in stress corrosion cracking of brass.

一般に銅合金管の拡管量は 5 % 程度を最適とするものであ

ると云われているが¹⁸⁾ 3 % 程度で充分であり 1 % でも漏洩を生じなかつたと云う例も報告されており今後、適正な拡管方式を採用することにより、現在の残留応力に比して遙かに低い残留応力を有するに過ぎない管束を得ることが可能になる見込みは極めて濃厚である。¹⁹⁾

黄銅の応力腐食現象がどの程度の大キサの応力において現実的なワレとして問題を生ずるに致るかと云うことは、極めて重要な問題である。しかし、ワレを発生させるのに必要な最低応力値 (Threshold stress) は応力腐食現象に固有の常数としては存在せず、ワレやすさは腐食環境の支配を受けることが極めて大きい。このことは既に議論の余地のない問題であるが一例を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は液線露出法と 2 種の気相法によってアンモニアによる黄銅の応力腐食試験を実施した例であるが、液線露出法の方が気相法に比し破断時間がかなり短かく、1 kg/mm² 以下の応力でも容易にワレを生じている。この例からも明らかな

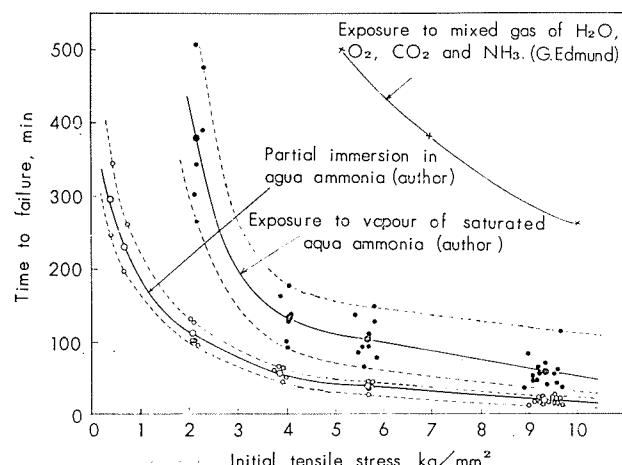


Fig. 5 The relation between time to failure and initial tensile stress in stress corrosion test of 70-30 brass by exposure to ammonia vapour or gas and partial immersion in conc. aqua ammonia, showing the different data by different tests.

ように、純粋な応力腐食現象そのものから許容され得る応力値を求めるることは期待できない。しかし、一般的に石油工業熱交換器の黄銅管の応力腐食現象に対して許容され得る応力値がどの程度であるかと云うこと、云い換えれば抑えるべき限界の応力値をいかなる大キサに規定し得るかと云うことは今後ワレを生じない最も能率的な施工法を確立する上で極めて重大な課題であり、これは適当な手段による実地試験により求めることが可能な題目であろう。

熱交換器管のワレの問題は、材料、腐食環境、応力状況の 3 つが主要因子となって密接に関係し合った問題であるので各専門分野における技術者、研究者の共同研究が特に望まれるものと考える。

6. 総 括

石油精製プラントの熱交換器に使用された黄銅管（アルブラック管等）におけるワレ発生問題について検討するた

め、石油学会腐食研究委員会による熱交換器管のワレ発生状況に関するアンケートを仮に集約し、ワレの最も一般的な型を見出した。そしてこのような典型例に関し、その要因を検討した。この結果、次のとくであった。

1. アンケートから、石油精製プラントにおける最も一般的な熱交換器の黄銅管のワレは次のようなものであると云うことができる。「管束外周部に取付けられた管が管板近傍部において、管外面側より円周方向にワレを生ずる現象」
2. ワレの現象はほとんど応力腐食現象によるものと考えてよいものと思われる。
3. 応力腐食の応力は管を熱交換器に組込む時の拡管作業時に発生する引張応力と曲げ応力が合成されたことによる残留応力となるもので、この応力は管板近傍において最大値を示し管端部における応力腐食ワレの主応力源となっているものと思われる。
4. 応力腐食の腐食媒にはアンモニアの作用が最も顕著であろうが、酸素、硫化物等の拳動についても無視できないものと思われる。

なお、アンケートに現れた重要な例外的なワレについても検討を加えた。

本稿を終えるに際し、種々御討議頂いた石油学会第7部会腐食研究委員会の石井主査はじめ委員各位ならびに製油所の関係技術者の方々に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 石井：石油学会金属利用防食法専門委員会、腐食研究委員会配布資料「特殊腐食発生状況」(1962)
- 2) 石井：石油学会腐食研究委員会配布資料「熱交換器チューブのワレに関する調査結果」(1962)
- 3) たとえば、T.C. Wilson, G. Edmund, E.A. Anderson, W. M. Peirce: ASTM-AIME, *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals* (1944), 173.
- 4) H. Rosenthal, A.L. Jamieson: Metal Technology, **11** (1944), Feb. 1.
- 5) A.F. Blumer: Corrosion, **3** (1949), 135.
- 6) 下平、佐藤(武)：住友軽金属技報、**1** (1960), 79.
- 7) D.H. Thompson: Corrosion, **15** (1959), 433.
- 8) K.R. Walston: Corrosion, **17** (1961), 492.
- 9) C. Breckon, P.T. Gilbert: Metal Industry, **93** (1958), 114.
- 10) F. Aebi-Z. Metallkunde, **49** (1958), 63.
- 11) A.R. Bailey, W.H. Lowther: Metal Industry, **85** (1954), 126.
- 12) F.F. Fisher, G.J. Brown: Trans. ASME, **77** (1954), 563.
- 13) F.E. Dudley: Trans. ASME, **77** (1954), 577.
- 14) H.A. Bach: Petroleum Refiner, **39** (1960), Aug. 104.
- 15) G. Edmund, E.A. Anderson, R.K. Waring: ASTM-AIME, *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals* (1944), 9.
- 16) G. Edmund: ibid, 67
- 17) 佐藤(史)：住友軽金属技報 **1** (1960), 217.
- 18) Scovil MFG. Co.: *Heat Exchanger Tube Manual* (Third Edition) (1957), 23.
- 19) 河村：石油学会第1回腐食研究討論会講演概要 (1962), 37.

アルミニウム青銅の脱アルミニウム腐食と
陽極分極曲線の関係について*

田 部 善 一**

住友軽金属工業株式会社研究部

アルミニウム青銅の脱アルミニウム腐食と 陽極分極曲線の関係について*

田 部 善 一**

On the Relation between Dealuminization and Anodic Polarization of Aluminium Bronze.

by Zen-ichi Tanabe

The recent widespread use of aluminium bronze in industry may be attributed to its high mechanical properties and resistance to corrosion. In certain corrosive environments, however, aluminium bronze can suffer a selective corrosion known as dealuminization.

This selective corrosion phenomenon results in a loss of aluminium from the alloy. Dealuminization in aluminium bronze is similar in mechanism to the dezincification that occurs in brass.

Dealuminization was studied by means of rapid dipping tests and anodic polarization measurements of various Cu-Al alloys, in which the content of Al was less than 12%, in solution of CuSO_4 ($\frac{1}{2}$ mol), CH_3COONa ($\frac{1}{3}$ mol), KCl ($\frac{1}{3}$ mol) and CH_3COOH ($\frac{2}{3}$ mol). The pH value of the above mentioned solution was 3.3.

The results obtained were as follows:

- (1) The anodic current density at -0.05V (vs. S.C.E.) corresponds to the dealuminization degree of each alloy.
- (2) Only alpha Cu-Al alloys have high resistivity to the dealuminization in aluminium bronze.
- (3) The other phases of Cu-Al alloys are more easily dealuminized than the alpha phase.
- (4) The dealuminization degree of Cu-12% Al alloys is remarkably influenced by heat treatment.

1. 緒 言

近時、アルミニウム青銅は、その機械的性質や耐食性が優れていることなどによって、各種の分野で黄銅系合金にかわって台頭しつつある。しかしアルミニウム青銅においても、黄銅系合金の脱亜鉛腐食に相当する脱アルミニウム腐食^{1,2)}がしばしば認められ、これについて2, 3の報告があるが、いまだ系統的な研究はほとんどなされていない。

著者は実用合金の脱アルミニウム腐食について基礎的知見を得るために、Cu-Al合金のうち12%Al以下の範囲について（実用合金はほとんどこの範囲内に属する。）迅速脱アルミニウム腐食試験および陽極分極曲線の測定を行ない、その脱アルミニウム腐食性を検討した。

2. 試 料

試料はTable 1に示すごとき成分5種を使用し、高周

* 日本国金属学会第49回講演大会に発表（1961年10月秋田）

日本金属学会誌第26巻第7号に掲載

**研究部

波炉で熔解、鋳造後850°Cで鍛造圧延して1mmの厚さにまで仕上げ、これをTable 2に示すごとく熱処理し、0/3エメリー紙まで研磨し、エーテルで脱脂洗滌後使用した。

Table 1 Chemical composition of specimens.

Sample	Chemical composition, %				
	Cu	Al	Fe	Si	Pb
No. 1	99.89	Tr	0.001	0.01	0.01
No. 2	91.83	5.02	0.046	0.05	0.01
No. 3	92.83	7.01	0.064	0.01	0.01
No. 4	90.77	9.03	0.072	0.02	0.01
No. 5	87.43	12.38	0.091	0.07	0.01

Table 2 Heat treatment of specimens.

1. As cast	○	Mark in Fig. 1 ~10μ
2. As roll	△	
3. 850°C×30 min. W. Q.	□	
4. 850°C×2 hrs. W. Q.	◎	
5. 600°C×30 min. A. C.	▲	
6. 850°C×2 hrs. A. C.	■	
7. 600°C×30 min. F. C.	▽	
8. 850°C×2 hrs + 550°C×6 hrs F. C.	※	

3. 実験法

溶液は $1/2\text{molCuSO}_4 + 1/3\text{molCH}_3\text{COONa} + 1/3\text{molKCl} + 2/3\text{molCH}_3\text{COOH}$ ($\text{pH}=3.3$) の混合溶液を使用し、各試料をこの溶液中に 192 時間浸漬し、その断面顕微鏡組織より脱アルミニウム腐食深さを測定し、他方同じ溶液中において陽極分極曲線を定電流法によって測定した。分極測定においては照合電極に飽和甘汞電極を用い、極間距離は 3 cm とし無攪拌にて行った。

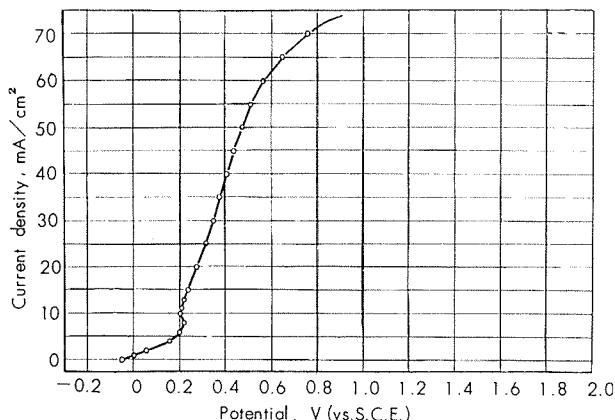


Fig. 1 Anodic polarization of Cu

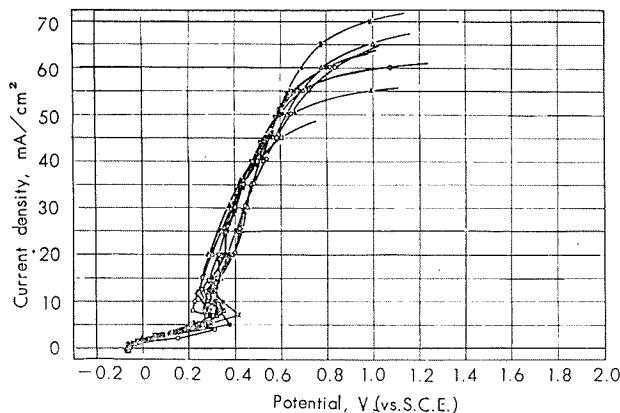


Fig. 2 Anodic polarization of Cu-5% Al

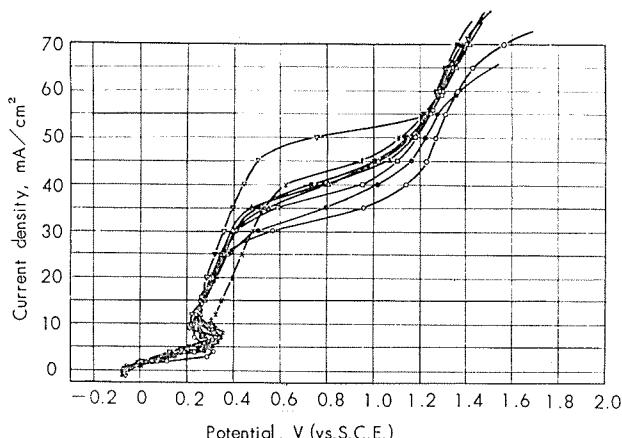


Fig. 3 Anodic polarization of Cu-7% Al

4. 実験結果

4・1 分極曲線測定結果

まず Cu の陽極分極曲線を示すと Fig.1 のごとくであり、自然電極電位より +0.2V. (v.s. S.C.E.) までは一部 Cu_2O の生成電流が見られるのみであるが、+0.2V から著しく電流が増加する。これは Cu の溶解電流である。

Cu-5%Al 合金の曲線は Cu と大体同じような形態を示している。そして熱処理による差もほとんど認められない。

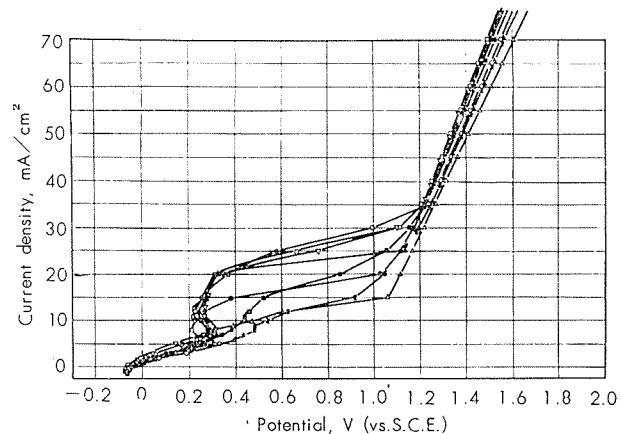


Fig. 4 Anodic polarization of Cu-9% Al

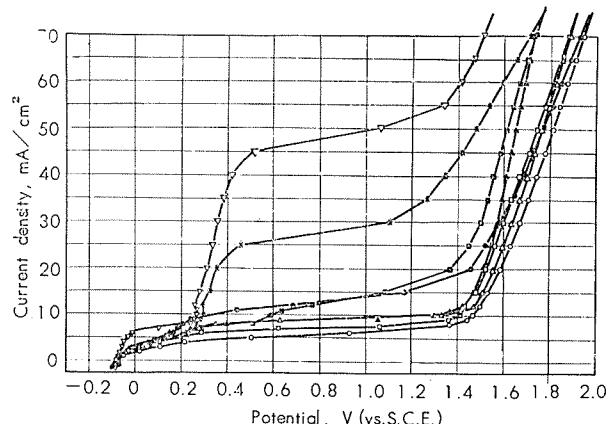


Fig. 5 Anodic polarization Cu-12% Al

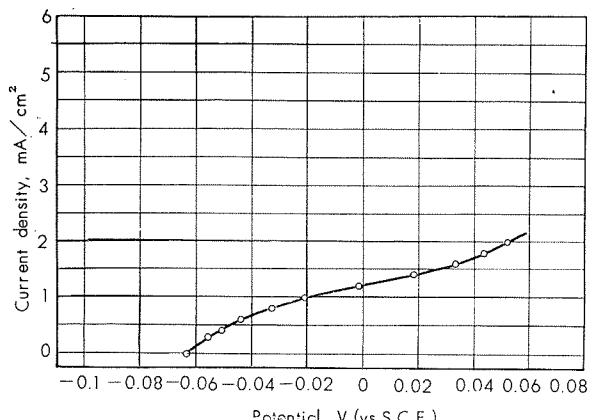


Fig. 6 Anodic polarization of Cu

Cu-7%Al 合金の曲線は酸化皮膜形成のために溶解電流上昇の途中で急激に電位の上昇が見られる。しかしながら熱処理の影響はほとんど認められない。

Cu-9%Al 合金の曲線においては、より一層 Cu の溶解が少なくなり、熱処理の影響が認められるようになってくる。しかしながら熱処理の影響はアルミニウム含有量の増加の影響に比較すればあまり大きくなく、アルミニウム含有量の増加に従って酸化性雰囲気中の耐食性が向上すると言ふことが出来る。

Cu-12%Al 合金の曲線は Fig. 5 に示すように熱処理による影響が著しく、焼鈍状態のものは Cu の溶解電流が大きい。これは分極測定の初期段階において Al の選択溶解によって表面にアルミニウム含有量の低い層が形成され、その影響があらわれたものであろう。

以上が陽極分極曲線全体の形態であるが、実際脱アルミニウム腐食に関係すると考えられるのは Cu 溶解電位以下の範囲であり、この範囲において一部の Cu の溶解と Cu₂O の生成および Al の溶解が行われていると考えられる。(電子回折によると Cu₂O と残留した Al₂O₃ が認められる。) 従ってこの部分の範囲を Fig.6~Fig.10 に示す。これによると Cu、Cu-5%Al および Cu-7%Al 合金はほとんど差がなく、脱アルミニウム腐食がほとんどおこらないことを示している。

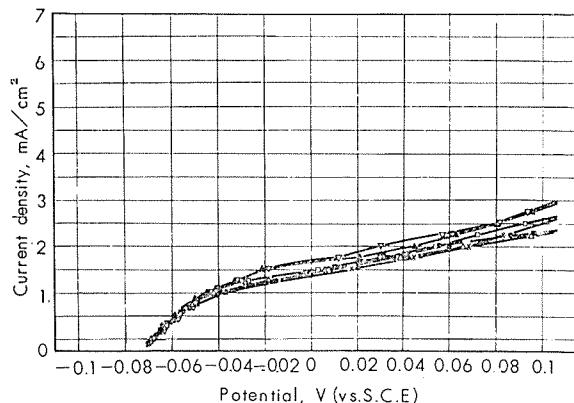


Fig. 7 Anodic polarization of Cu-5% Al

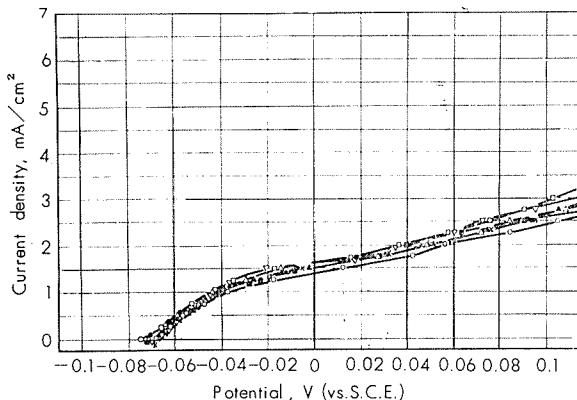


Fig. 8 Anodic polarization of Cu-7% Al

Cu-9%Al 合金はこの 3 者に比較してやや電流の増加が見られ、熱処理の影響が少しあらわれてくる。

Cu-12%Al 合金では熱処理の影響が著しく、焼鈍状態のものは電流密度が非常に大きい、また他の熱処理を施した試料の曲線も前 4 者と比較して電流密度が全般に大きい。このことは Cu-12%Al 合金は他のものに比較して脱アルミニウム腐食性が大きく、それはまた熱処理によって著しく影響されることを示している。

4・2 浸漬脱アルミニウム腐食試験

分極曲線の測定を行った溶液と同一溶液の中で 192 時間の浸漬試験を行なった。これによると Cu-5% Al および Cu-7% Al 合金においてはほとんど脱アルミニウム腐食は認められない。Cu-9% Al 合金においては α 相以外の相が選択的に脱アルミニウム腐食をおこしている。Cu-12% Al 合金では脱アルミニウム腐食は非常に大きく、焼鈍状態のものは特に著しい。

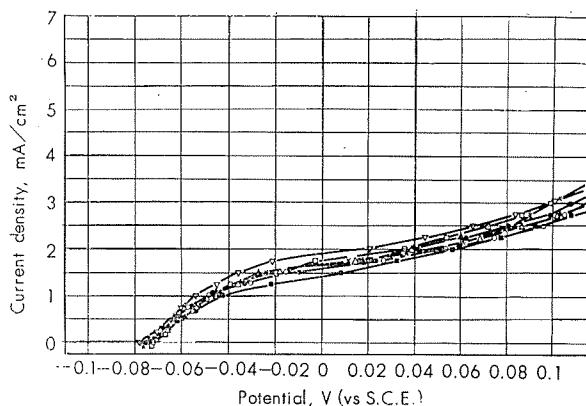


Fig. 9 Anodic polarization of Cu-9% Al

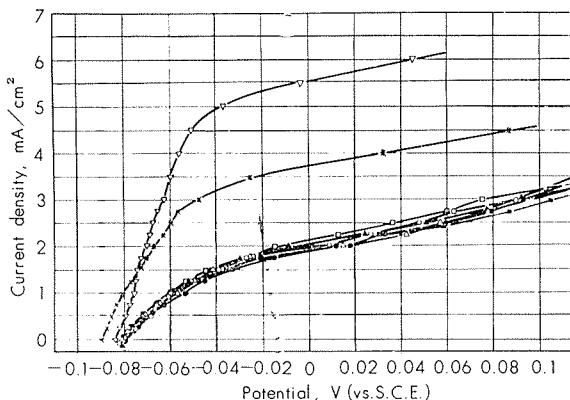
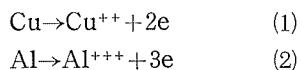


Fig. 10 Anodic polarization of Cu-12% Al

5. 考 察

陽極分極曲線は Cu-Al 合金の腐食性を判断する上に有力な資料を与えてくれるが、脱アルミニウム腐食性のみを問題にする場合には Cu の溶解電位以下の部分を吟味しなければならない。この部分においてあらわれる陽極反応は、一部の活性な Cu の溶解反応と Al の溶解反応であると考えられる。



従って、この部分の電流密度の変化は(1)の反応速度が合金組成によってあまり変化がない場合には(2)の反応速度の変化を示すことになる。実際においては(1)の反応速度はアルミニウム含有量の増加に従ってわずかに減少するはずであるが、この場合一定と考えて各分極曲線の電流値からCuの分極曲線の電流値を差引くと脱アルミニウム反応速度が得られる。これらの分極曲線の一点（例えば-0.05Vをとる）の電流密度から同一電位のCuの電流密度を差引いて得られる値はTable 3の如くである。

Table 3 Dealuminization current of specimens.

Heat treatment	Dealuminization current, mA/cm ²			
	Cu-5%Al	Cu-7%Al	Cu-9%Al	Cu-12%Al
1. As cast	—	0.25	0.50	0.80
2. As roll	0.32	0.32	0.40	0.79
3. 850°C×30min W.Q.	0.33	0.40	0.47	0.87
4. 850°C×2hrs W.Q.	0.39	0.33	0.50	0.69
5. 600°C×30min A.C.	0.40	0.33	0.42	0.85
6. 850°C×2hrs A.C.	0.39	0.21	0.35	0.87
7. 600°C×30min F.C.	0.39	0.35	0.65	4.05
8. 850°C×2hrs +530°C×6hrs F.C.	0.31	0.29	0.51	2.50

これによるとCu-5%AlおよびCu-7%Al合金はほとんど変化なく、Cu-9%Al合金はやや増加している。Cu-12%Al合金では、1~6の熱処理でほとんど大差なく、焼純状態のものでは非常に大きくなっている。

いまこの電流値と脱アルミニウム腐食深さ（浸漬試験によって得たもの）の関係を図示するとFig. 11の如く直線関係となる。従って浸漬脱アルミニウム腐食試験による深さをこの腐食速度と見ることは少し危険であるかも知れないが、-0.05Vにおける脱アルミニウム電流と脱アルミニウム腐食速度が直線的関係があると云うことが出来よう。

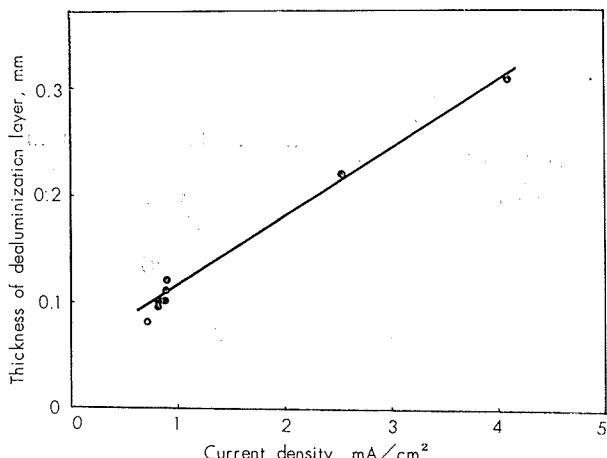
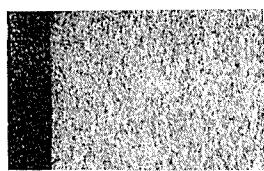
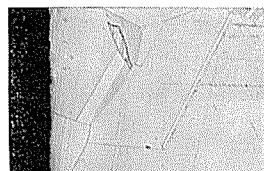


Fig. 11 Relation between current density at -0.05V (vs.S.C.E) and thickness of dealuminization layer.

Photo. 1 Microstructure of dealuminization layer of Cu-5% Al. ×100×½



(2) As roll

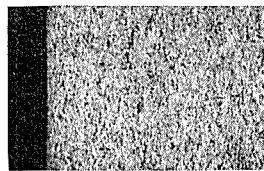


(4) 850°C×2hrs. W.Q.



(6) 600°C×30min. A.C.

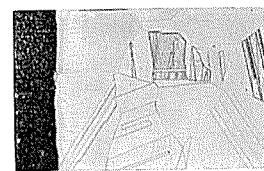
Photo. 2 Microstructure of dealuminization layer Cu-7% Al. ×100×½



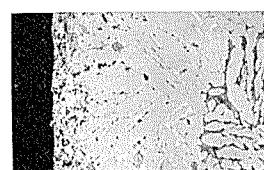
(2) As roll



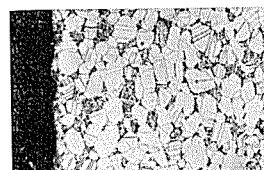
(4) 850°C×2hrs. W.Q.



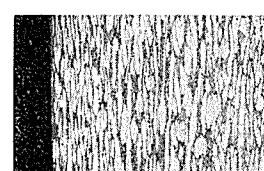
(6) 600°C×30min. A.C.



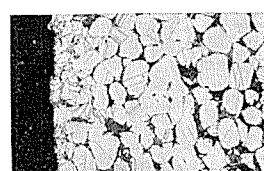
(1) As cast



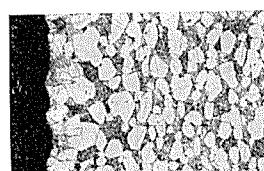
(5) 600°C×30min. A.C.



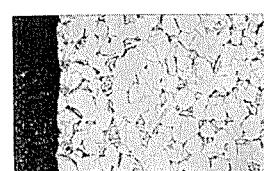
(2) As roll



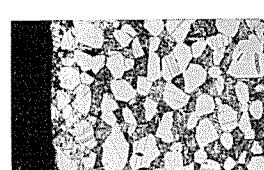
(6) 850°C×2hrs. A.C.



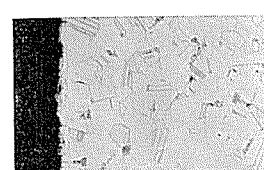
(3) 850°C×30min. W.Q.



(7) 600°C×30min. F.C.



(4) 850°C×2hrs. W.Q.



(8) 850°C×2hrs. +530°C×6hrs. F.C.

Photo. 3 Microstructure of dealuminization layer of Cu-9% Al. ×100×½

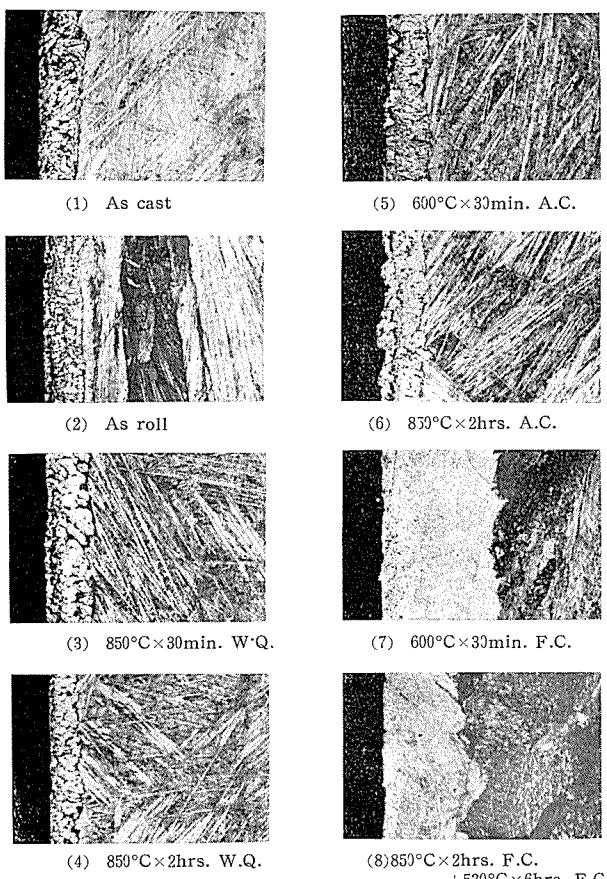


Photo. 4 Microstructure of dealuminization layer of
Cu-12% Al. $\times 100 \times \frac{1}{2}$

6. 結論

12%Al以下のCu-Al合金の脱アルミニウム腐食に関し電気化学的研究を行ない次の結論を得た。

(1) $-0.05V$ (v.s. S.C.E.)における陽極電流は、その合金の脱アルミニウム腐食性と対応している。

(2) α 相のCu-Al合金はほとんど脱アルミニウム腐食をうけない。

(3) 脱アルミニウム腐食は α 相以外の相があらわると著しく大きくなる。

(4) Cu-12%Al合金では脱アルミニウム腐食性におよぼす熱処理の影響が著しく大きい。

最後に本研究について討議いただいた東北大学金属材料研究所下平三郎教授に深く感謝いたします。

文獻

- 1) M. Schussler & D.S. Napolitan: Corrosion, 12 (1956), 107.
- 2) 梶山, 小林: 防食技術, 9 (1960), 529.

アルミニウムの表面処理について (第2報)

陽極酸化皮膜の性質におよぼす生成反応と溶解反応との基本的問題について

鈴木敏夫* 西邑 弘**

技術資料

アルミニウムの表面処理について (第2報)

陽極酸化皮膜の性質におよぼす生成反応と溶解反応との基本的問題について

鈴木敏夫* 西邑弘**

1. まえがき

陽極酸化皮膜の生成機構についてはすでに前報¹⁾にて解説したが、生成機構は未だ確定的な見解が見出されていない。特に、皮膜の稠密な六角形配列、活性層から外表面まで整然とならんだ単位セルの規則性、活性層の厚さが電解の初期から終りまで一定であること等を明確に解説したものはない。したがってこれらの諸点に関する今後の研究領域は広大であると思われる²⁾。

生成機構に関しては上述の通りであるが、皮膜自体の諸性質についてはかなり詳細に解明されており、陽極酸化処理の工業的応用面にもこれら基本的性質を完全に理解することが重要である。したがって本報では実際にもっとも多く行なわれている硫酸電解法をとりあげ、陽極酸化皮膜の基本的性質を主としてのべることにした。皮膜の基本的性質に関しては、Mason and Fowle,³⁾ Spooner,⁴⁾ およびMason⁵⁾ が興味深いとりあつかいをしている。その要点は酸化皮膜の生成速度と電解液による溶解速度とを、いわゆる“Coating Ratio”によって観察したものである。以下にこの概要を解説し、皮膜の電解中の生成、溶解過程を明らかにしよう。

2. 硫酸電解質溶液中におけるアルミニウムの陽極処理

硫酸電解質で行なう硬質陽極酸化処理の場合は別として、これについては次報以下で言及するつもりだが、一般的の Alumilite 法、あるいは Eloxit 法は実用上の保護皮膜の生成、または皮膜の被着色性を目的としている。その場合に、すぐれた皮膜の生成は電解条件と密接な関係がある。すなわち、電解液濃度、電解液温度、電解時間、電流密度および攪拌の強弱等はすぐれた皮膜の生成に決定的な影響力をもつていると考えられるがつきつめると、皮膜の生成速度と電解液による溶解速度との相対性によるもので、その相対性を明確にするため以下の種々な値としてま

とめてみよう。

- i) 金属減少量 = $(W_1 - W_3)$
- ii) 皮膜重量 = $(W_2 - W_3)$
- iii) 皮膜比 = $(\text{皮膜重量}) / (\text{金属減少量})$
- iv) 封孔重量増 = $(W_4 - W_2)$
- v) 単位封孔量 = $1,000 \times (\text{封孔重量増}) / (\text{皮膜重量})$
- vi) 電解液による溶解皮膜量 = $(W_2 - W_5)$
- vii) 見掛け密度 = $10 \times (\text{皮膜重量} \text{mg/cm}^2) / (\text{皮膜厚さ} \mu)$

ここで $W_1 \sim W_5$ については次の様な測定値である。

W_1 : 完全に清浄化し表面にある酸化皮膜も除去したものの

W_2 : 所期の陽極処理後の重量

W_3 : 酸化皮膜除去液⁶⁾ で皮膜を除去した重量

W_4 : 染色処理し、陽極処理に要したと同じ時間だけ脱イオンの沸騰水で封孔した重量 ($\text{pH}=6.0 \pm 0.2$)

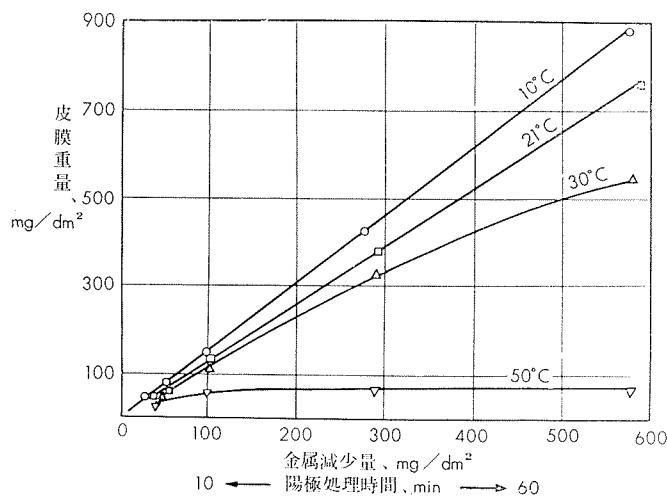
W_5 : W_2 の測定後電解条件と全く同じ条件の電解液に電解と同じ時間だけ浸漬して皮膜を溶解させた後の重量。

3. 皮膜重量

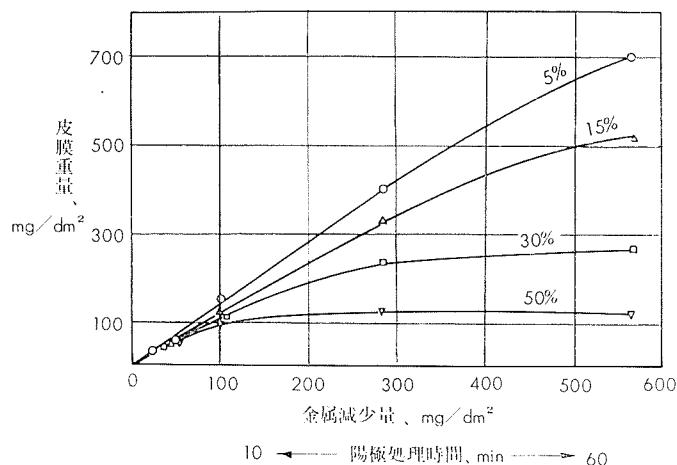
陽極酸化処理では電解条件を一定にすれば、生成される皮膜は同一である。しかしながら、電解液によって溶解される皮膜量はその液の温度、濃度、処理時間の長さおよび電流密度等によって変化する。この傾向は液温度および液濃度の高いほど、また電流密度の低い程溶解する皮膜量は多くなり生成する皮膜重量は少なくなってくる。従って皮膜の量は時間と共に増加するが、ある程度生成すると溶解量と平衡した最大値に達しそれ以上は増加しなくなる。この最大値に達するまでの時間は、温度および濃度で決定され、その液の濃度および温度が上昇するにつれて短かくなる。電流密度を増した場合にも皮膜の重量は増加するが、温度や濃度を低下させた場合ほど顕著ではない。99.87% Al の場合について、第1図、第2図および第3図にこの定量的な関係の一例を示す。

* 研究部

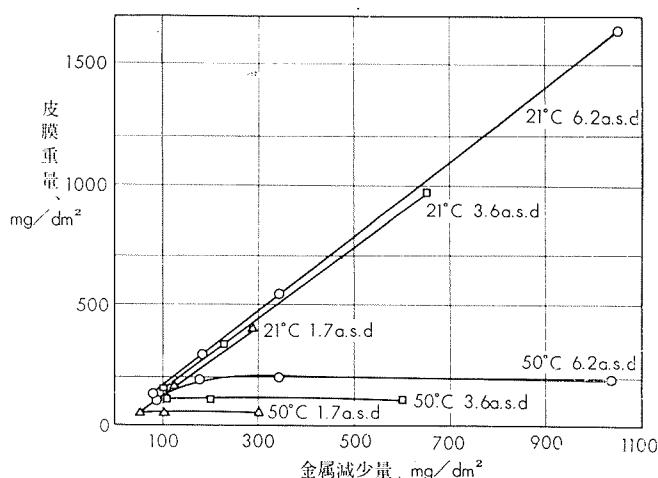
** 開発部技術サービス課



第1図 種々な電解液温度における皮膜重量と金属減少量の関係 (15%硫酸、1.7 Amp/dm²、99.87% Alの場合)



第2図 種々な電解液濃度における皮膜重量と金属減少量の関係 (30°C, 1.7 Amp/dm², 99.87% Alの場合)



第3図 種々な温度と電流密度における皮膜と金属減少量の関係 (15% H₂SO₄, 99.87% Alの場合)

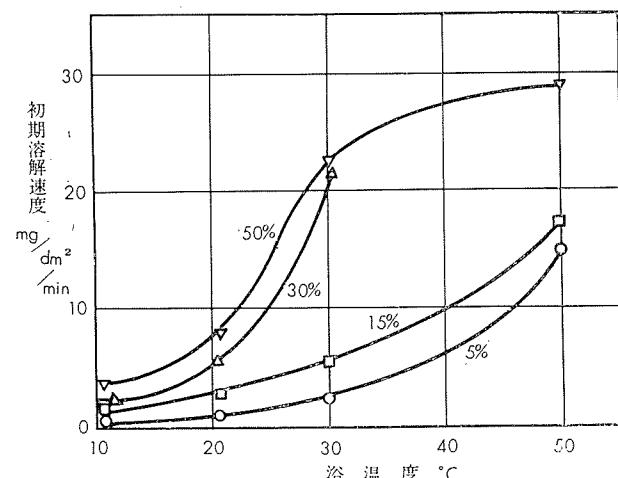
4. 皮膜の化学的溶解量

前項に述べたことは皮膜の電解液による溶解量を測定し、検討することによりよく理解できる。この関係は第4図に示される様に、皮膜は濃度の増加あるいは温度の上昇によって著しく溶解量を増加することがわかる。また重量減少のほかに皮膜の厚さの減少を測定した他の実験例⁸⁾によれば、第5図に示される様に硫酸電解液の場合には、温度が上昇すれば溶解量は半対数的に増加する傾向があり、この増加する割合は8.6°Cの温度上昇で約2倍に、28.3°Cの温度上昇で約10倍になる。この様な温度と共に溶解量が半対数的に増加する傾向は濃度を変えても同じであるといわれている⁸⁾。

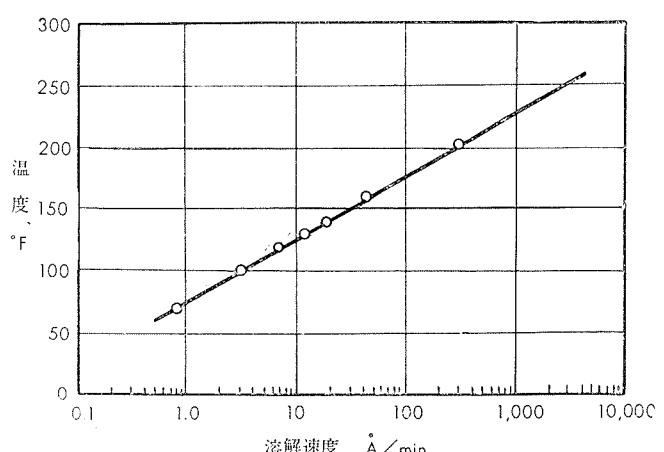
15%硫酸電解液の場合に Hass⁸⁾によれば次式で示される溶解量が報告されている。

$$\log R = 0.0196T - 1.45$$

ここにRは溶解量(Å/min), Tは温度(°F)である。



第4図 硫酸電解質中における陽極皮膜の溶解速度 (試料は30分間陽極処理, 99.87% Alの場合)

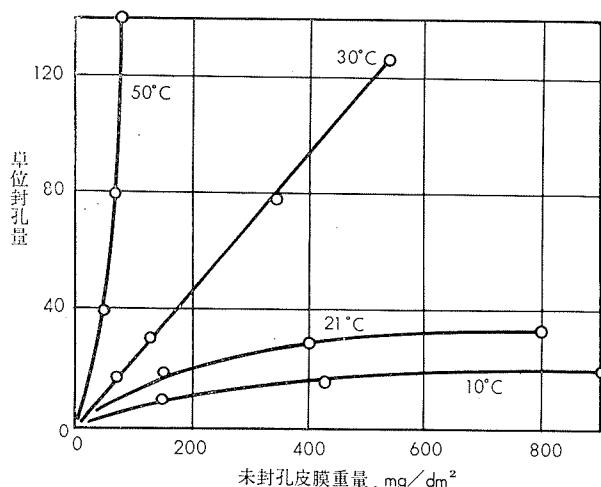


第5図 15%硫酸電解質中における溶解速度と温度の関係 (99.99% Alの場合)

5. 封孔重量増加

以上のことからわかる様に、電解液は溶解力をもつてゐるから、その中で生成される皮膜は必然的に多孔度が大きくなる。従って封孔処理をすれば Alumina (Al_2O_3) が Bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) あるいは Böhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) になり、重量が増加することが推定され、例えば第 6 図の結果に示したようにこの傾向ははつきり示されている。

より多孔性が大であれば封孔処理によって重量が増加する割合が大きいこの現象は、また染色をする場合にも注意しなくてはならない。電解液が濃くて、かつ温度が高いほど染色した色調は濃くなる。これはその様な電解条件の場合には多孔度があまりに大き過ぎて、吸収される染料が多くなり、色調が暗くなるのである。そしてこれらは染色の色合せ不良の原因ともなる。



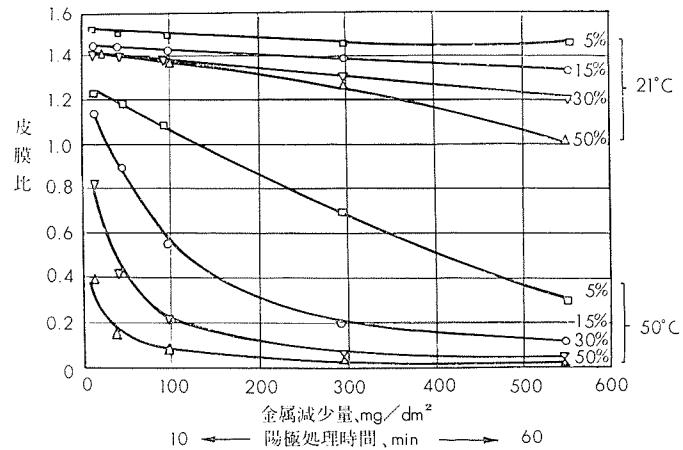
第 6 図 種々な電解液温度における単位封孔量と未封孔重量の関係 ($15\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1.7 \text{ Amp}/\text{dm}^2$, 99.87% Al の場合)

6. 皮膜比

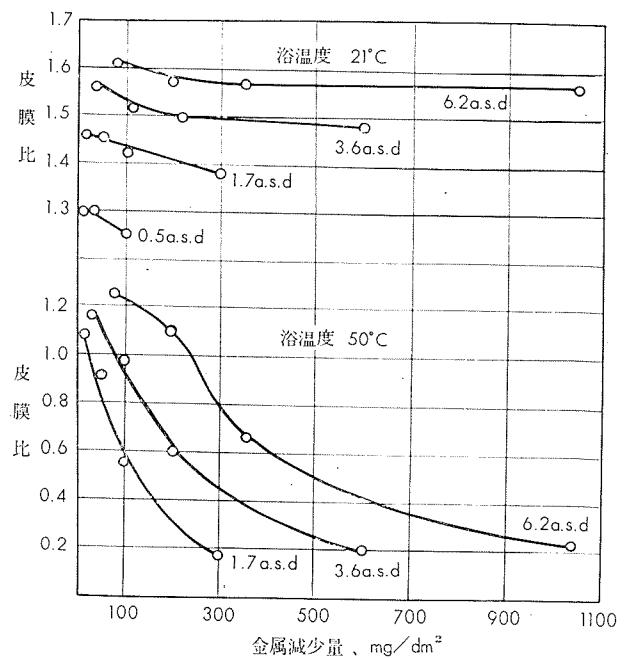
減少金属がすべて Alumina (Al_2O_3) になると仮定した場合に皮膜比は $(\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{Al}) 1.89$ になる。これに対して実際には、これまでの結果でわかる様に溶解量が著しく電解諸条件で変化するから、皮膜比もそれにしたがって変化する。その全般的傾向としては温度が高い程あるいは液濃度が濃厚な程皮膜比は小さくなる。低電流密度の場合に皮膜比が低下するのは、皮膜の生成量が少ないのでに対して電解液による溶解量は液温度および液濃度によって一定であることに起因する。

またこの皮膜比の値により電流効率を知ることができる。したがってこの値は電解液の濃度および温度が適当で

あるか否か、すなわち電解条件の適否を知る重要な目安となるものである、第 7 図および第 8 図にこの皮膜比の一般的傾向を示す。



第 7 図 種々な電解液濃度と温度における皮膜比と金属減少量の関係 ($1.7 \text{ Amp}/\text{dm}^2$, 99.87% Al)



第 8 図 種々な電流密度と電解液温度における皮膜比と金属減少量の関係 ($15\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, 99.87% Al)

7. 皮膜の見掛け密度

電解液の溶解力が強く皮膜が多孔性になればなる程、皮膜の見掛け密度が小さくなることは、第 1 表によつてはっきりとわかる。すなわち電流密度一定の場合に、温度の上昇および液濃度の増加による多孔度の増加は見掛け密度を減少させる。濃度一定の場合には電流密度を増加させると見掛け密度はやや減少するが、これは皮膜重量が皮膜厚さ

に比例していないことを示し、この原因として電解処理中に孔内部の温度がかなり上昇し溶解量が増すことが考えられる。

第1表 封孔した陽極酸化皮膜の見掛け密度
(30分陽極処理)

硫酸電解質		電流密度, Amp/dm ²	皮膜厚さ, μ	見掛け上の密度
温度, °C	濃度, t%			
10	15	1.7	18.1	2.54
	30		16.8	2.53
	50		19.0	2.39
21	5	1.7	16.3	2.66
	15		16.5	2.64
	30		17.1	2.36
	50		18.7	2.08
30	5	1.7	15.6	2.68
	15		15.0	2.53
	30		15.6	2.04
	50		10.0	1.93
50	5	1.7	9.7	1.9
	15		3.4	1.8
21	15	0.5	4.1	2.8
	1.7		14.0	2.68
	3.6		29.7	2.66
	6.2		65.0	2.46
30	15	1.7	14.9	2.5
	3.6		30.5	2.41
	6.2		58.5	2.18
50	15	1.7	2.5	2.1
	3.6		6.5	2.1
	6.2		12.3	2.1

以上の諸項目から陽極酸化反応を細分すると、つぎの5つの反応が陽極面上で行なわれる反応と思われる。

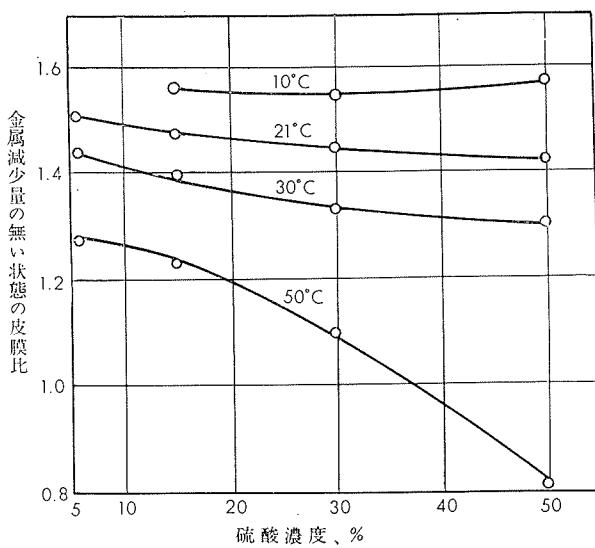
- アルミニウムの電気化学的溶解と酸化物の生成
- アルミニウムの電気化学的溶解と可溶性アルミニウム塩の生成
- 酸素の電気化学的生成とその発生
- 電解液による酸化物の化学的溶解
- アルミニウムの化学的溶解と水素の発生

しかしながら、重量減少量から考えてみると、通電量から計算した電気化学的反応量の理論値に近い値であり、cおよびeの項はあまり考える必要がない。すなわち電気は有効に酸化物の生成に消費されているとみられる。それにもかかわらず皮膜比は1.64程度の値で理論値1.89にかなりの差がある。この点に関しては、皮膜比が次式の様に表わされることから、

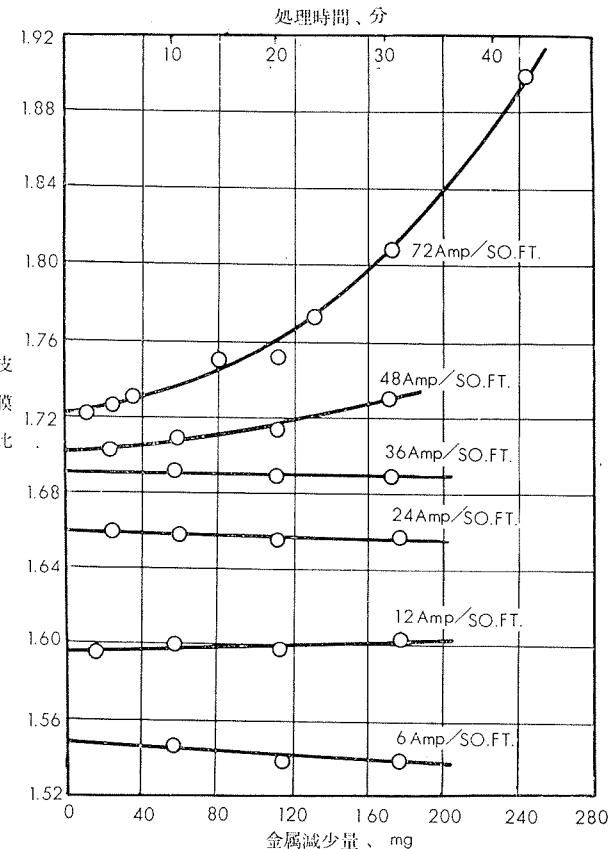
$$\text{皮膜比} = (\text{生成皮膜量} - \text{溶解皮膜量}) / (\text{金属減少量})$$

溶解皮膜量がほとんど無視して良い場合、すなわち皮膜生成のみで溶解が起こらない様な陽極処理の初期における皮膜比を測定すれば、理論値からの差は少ないことが想像される。実際にはこの値は第9図に示すようにやはり、1.89

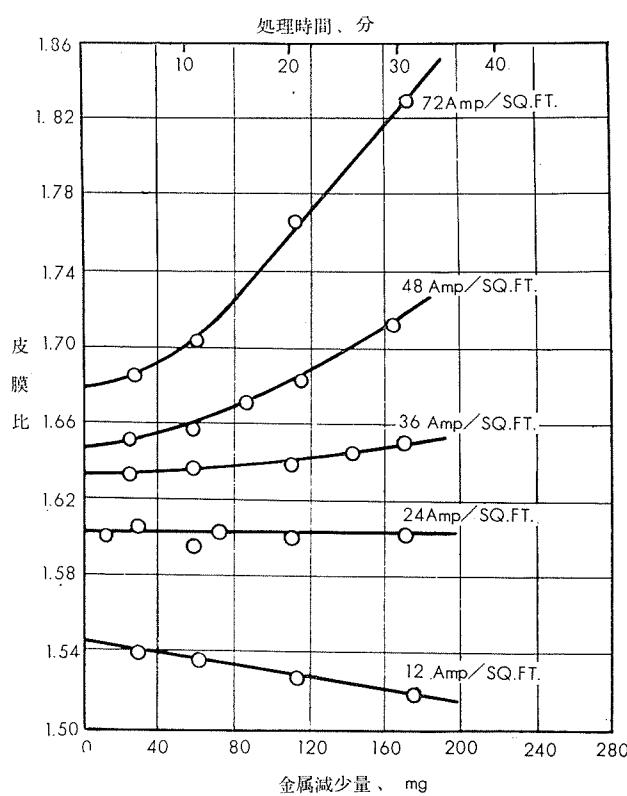
の理論値には差がある。これに対して Mason & Fowle³⁾は電流密度を増し、液温を低下させた場合には皮膜比は1.89に近づくことまた電流密度を増した場合にもその傾向があると述べている。第10図および第11図はこの温度および電流密度の影響をまとめたものである。



第9図 種々な温度における金属減少量のない状態での皮膜比におよぼす電解液濃度の影響 (1.7 Amp/dm², 99.87% Al)

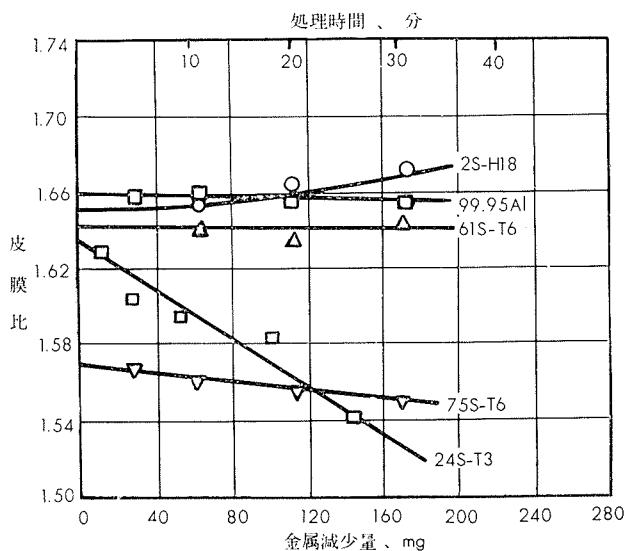


第10図 15% H₂SO₄, 34°F (1.1°C) で処理した 99.95% Al の皮膜比におよぼす電流密度の影響



第11図 15% H₂SO₄, 50°F (10°C) 中で処理した 2S-H18 の
皮膜比におよぼす電流密度の影響

さらに Mason⁵⁾ は皮膜の組成を分析し、第2表の様な結果を報告している。これによると SO₃ が皮膜中にしめる割合は約15%であり、この点を考慮すれば比膜値の理論値は2.2程度になる。電解液に添加剤、例えばシウ酸を少量加えた場合にも、SO₃ の割合は硫酸単独の場合と変わらず、その他にシウ酸が0.2~0.4%近く含まれると報告している。このような生成皮膜へ電解質の反応生成物が



第12図 15% H₂SO₄, 34°F (1.1°C), 24Amp/ft² (2.6 Amp/dm²) で処理した種々な合金についての皮膜化

第2表 陽極酸化皮膜の組成純アルミニウム(1095)の場合

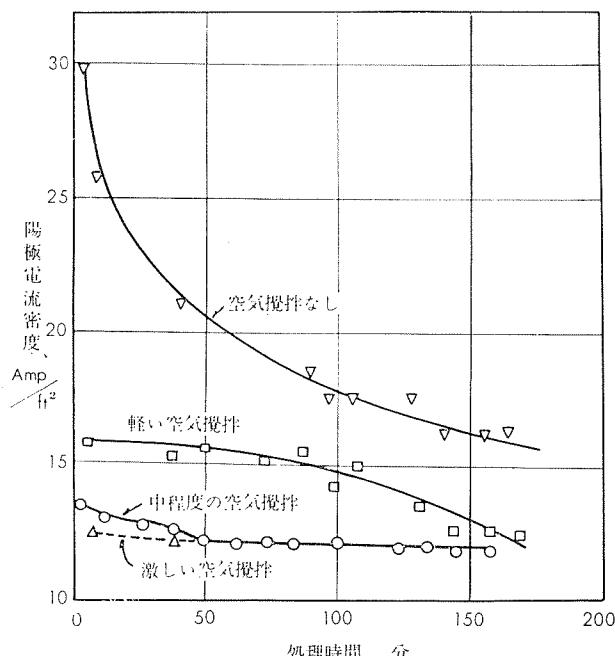
C.D	電圧範囲	時間	試料数	試料面積 cm ²	温 度		皮膜の全重量(g)	Al ₂ O ₃ %	SO ₃ %	総計, %
					°C	°F				
1.3	12	23~23	30Min	1	77.4	1.1	0.2571	84.3	15.0	99.3
2.6	24	24~25	30Min	1	38.7	1.1	0.2834	81.4	15.9	100.3
3.9	36	25~27	30Min	1	25.8	1.1	0.2869	84.0	16.4	100.4
5.2	48	23~32	30Min	1	19.4	1.1	0.2946	83.3	16.8	100.1
7.8	72	27~42	30Min	1	12.9	1.1	0.3188	83.3	17.1	100.4
1.3	12		5.0Sec	100	77.4	10.0	0.0897	88.6	13.9	102.5
1.3	12	20~20	10Min	3	77.4	10.0	0.2642	86.0	13.7	99.7
1.3	12	20~20	30Min	1	77.4	10.0	0.0873	85.3	13.6	98.9
1.3	12	20~20	30Min	1	77.4	10.0	0.2630	85.3	14.1	99.4
1.3	12	20~20	10Min	1	77.4	10.0	0.2621	85.3	63.7	99.0
1.3	12	20~21	60Min	1	38.7	10.0	0.2625	84.9	14.0	98.9
2.6	24	21~21	10Min	3	38.7	10.0	0.2741	84.4	15.0	99.4
2.6	24	21~23	30Min	1	38.7	10.0	0.2727	84.3	14.8	99.1
3.6	36	22~24	30Min	1	38.7	10.0	0.2769	84.0	15.3	99.3
5.2	48	23~23	10Min	3	19.4	10.0	0.2824	83.4	15.9	99.3
5.2	48	23~27	30Min	1	19.4	10.0	0.2825	83.9	15.0	99.8
7.8	72	24~26	10Min	3	12.9	10.0	0.2858	83.4	16.4	99.8
7.8	72	24~33	30Min	1	12.9	10.0	0.2968	82.5	16.8	99.3
7.8	72	23~37	30Min	1	12.9	10.0	0.2947	82.3	16.6	98.9
1.3	12	16~16	30Min	1	77.4	21.1	0.2395	85.1	12.4	98.5
2.6	24	19~20	30Min	1	38.7	21.1	0.2522	84.9	14.0	98.9
3.9	36	21~23	30Min	1	25.8	21.1	0.2596	84.7	14.8	99.5
5.2	48	21~23	30Min	1	19.4	21.1	0.2628	84.0	15.1	99.1
7.8	72	22~29	30Min	1	12.9	21.1	0.2712	83.3	16.0	99.3

但し電解液は 15% H₂SO₄

吸収される現象は近年開発された Kalcolor 法⁷⁾に代表されるところの電解質による着色皮膜生成方法の着色メカニズム解明上大きな意味がある。Kalcolor 法の場合には電解質主成分のスルホサリチル酸が、その反応生成物、分解生成物等の形で皮膜中に吸収されて着色の原因になることが推定される。その他皮膜比は合金成分によっても変化する。その変化の状態は第12図に示される。

8. 搅拌の影響

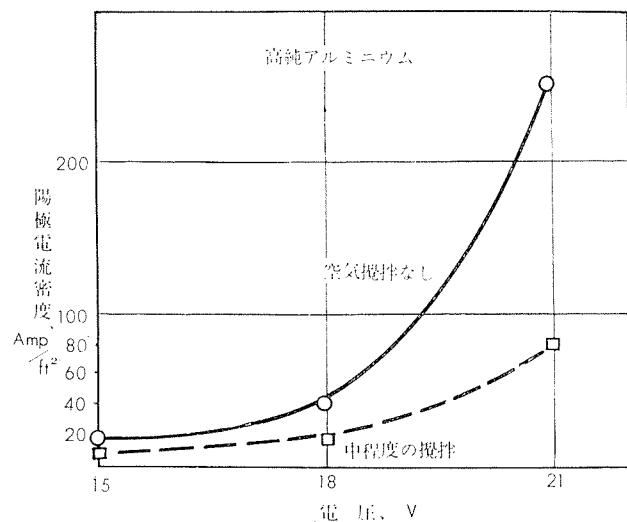
陽極自身の温度は一般に処理中に上昇する。この上昇の程度は電解液の搅拌によって影響される。これについて Mason⁵⁾ は陽極面上に塗り込めた熱電対で温度を測定し、第3表に結果を報告している。その他搅拌による影響としては、同一電圧で処理すると搅拌しない場合には電流密度は高くなり、搅拌をすると低くなる。第13図にその傾向を示す。勿論その低くなる割合は合金によって異なり、純アルミ系では大きく、合金系では小さい。第14図および第15図にこれを示す。これは合金組織により電溶圧が変化し、電解処理で全面に皮膜が生成しやすい合金と、局部的に電流が片寄り易い合金とあることによる。搅拌の効果はこの局部的電解の解消にあるものと思われる。だから搅拌不充分な場合に生成した皮膜は非常に不均一になり易く、これは染色処理をすると皮膜厚さのばらつきによる染色ムラの生ずる原因になる。



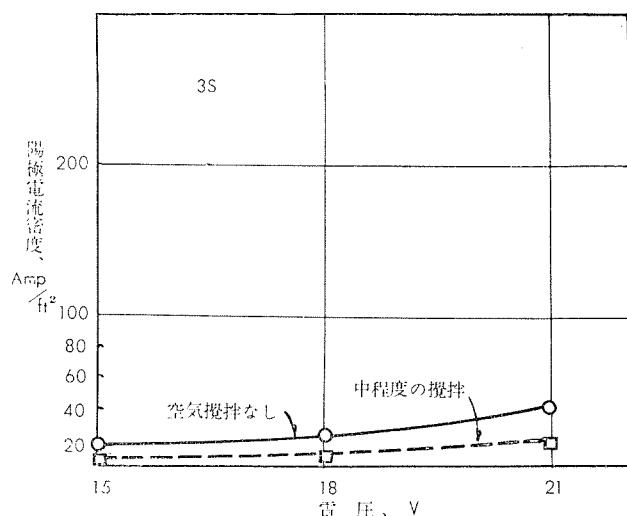
第13図 空気攪拌の陽極電流密度におよぼす影響(15%H₂SO₄, 21°C, 18V, 99.50 Al)

第3表 陽極での温度上昇と搅拌の効果

電流密度		温 度 上 昇			
		攪拌あり		攪拌なし	
		°F	°C	°F	°C
Amp/ft ²	Amp/dm ²				
12	1.3	1.8	1.0	9.5	5.3
24	2.6	3.8	2.1	17.1	9.5
48	5.2	8.2	4.5	27.5	15.3



第14図 空気攪拌のない場合に電圧上昇の電流密度におよぼす影響

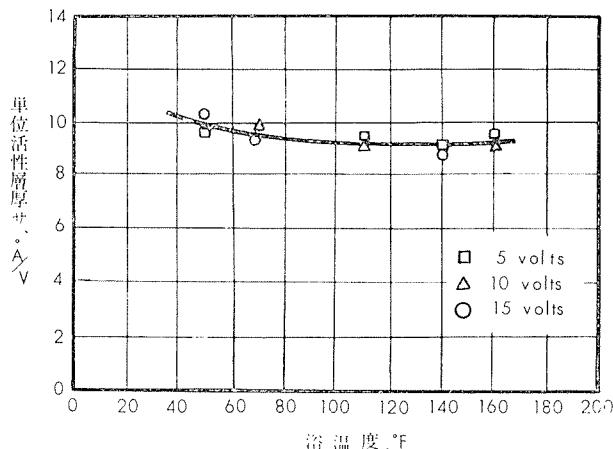


第15図 空気攪拌のない場合に電圧上昇の電流密度におよぼす影響

9. 活性層について

以上で大体電解中の生成反応と溶解反応の巨視的な概要が理解できるが、ここではいわゆる活性層についてこれらの反応を考えてみよう。この活性層は陽極面上に生成される酸化膜のアルミニウム直上にできる孔のない薄い層のこと

とである。この活性層は陽極処理の初期の非定常状態を過ぎ、電流一電圧関係がある安定した状態に達すると、その後は活性層の厚さは電解時間に関係なく一定である。こういう定常状態になった場合の「単位活性層厚さ」すなわち（活性層厚さ/生成電圧）は大体 $9 \sim 10(\text{Å}/\text{V})$ である。第16図にその例を示す。勿論この厚さは温度その他の電解条件により多少は変化するがその程度は僅かである。電解液温度を非常に低くした場合には、その値は $14(\text{Å}/\text{V})$ 程度までになる、これは電解液の溶解作用が温度が低下するにつれて低下することを意味しており、電解液を稀釀した場合にもやはり同様な傾向を示して、 $14(\text{Å}/\text{V})$ の値に近づく。逆にある程度濃度をあげてもこの値は $9 \sim 10(\text{Å}/\text{V})$ から大きな変化は示さず略々一定であり、硫酸濃度が90%（重量）を越えると急激に $1(\text{Å}/\text{V})$ 以下になってしまふや陽極処理の意味はなくなる。

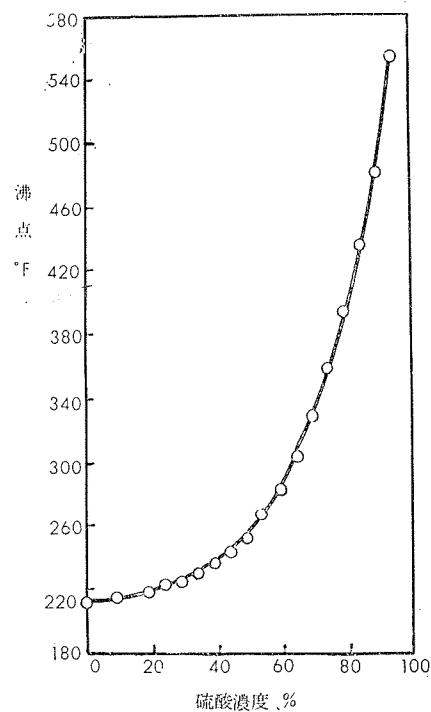


第16図 15% H_2SO_4 電解質中で生成される 99.99% Al の単位活性層厚さと電圧、温度の関係

この活性層は緻密な層からなっており、その上部にある多孔性の部分に対して耐食的な働きをなしており、この層の厚い程耐食性は良好になる。したがつて一般に陽極処理の生成電圧が高い程、生成される皮膜の活性層は厚くなつて、その結果耐食性、耐摩耗性等は良好となる。

ここで活性層の厚さが定常状態において、一定となることについて考察してみよう⁸⁾。15%硫酸、21°C、電流密度が $12 \text{Aamp}/\text{ft}^2$ ($1.29 \text{Aamp}/\text{dm}^2$) で処理すると酸化皮膜の厚さは、 $0.00088\text{in}/\text{hr}$ の割合で生成され、これは $3,725\text{\AA}/\text{min}$ に相当する。しかるに活性層は時間に関係なく一定であるから孔の底部においては $3,725\text{\AA}/\text{min}$ の割合で溶解されていくなくてはならない。これは15%硫酸の場合の溶解速度が、21°Cで約 $0.84\text{A}/\text{min}$ であるから約4,000倍である。これから孔の内部においては電解液の状態は非常に特殊なことがわかる。第5図からこの溶解速度に相当する温度は15%硫酸では大体 124°C に相当するもので、この温度はその電解液の沸点よりも高く相当な圧力を考えないと理解できない。第17図から大気圧の場合に沸点 124°C に相当する

硫酸濃度は50%である。すなわち孔の底部には50%程度に濃縮された硫酸が沸騰状態を呈していると想像される。この値と前述のアルミニウムに埋め込んだ熱電対で測定した値（第3表）とは異なっているが、温度の測定と溶解量から考えたところの液濃度および沸点の双方に問題点が残つており、今後の研究課題である。



第17図 硫酸溶液の沸点

またこの活性層について赤堀⁹⁾によれば、電子顕微鏡で観察した結果このいわゆる活性層と名付けられている層自体はガス層と固体の酸化物層の二重構造になっており、その固体層を活性層とすることを提案している。彼によればその厚さは生成電圧には無関係に $30 \sim 50\text{\AA}$ である。また通電孔内部での反応に言及し、孔の底部では電解液が激しく沸騰しそのガス圧は融解状態のアルミニウムを押してこれをアルミニウム側に球状にへこませる結果、単位セルの下部は丸みをおびていると結んでいる。この結果からも通電孔内部では非常に高い温度になっていることが想像され、電解中の攪拌条件等と関連して今後大いに検討の余地がある。

10. まとめ

皮膜の生成反応と溶解反応との基本的問題を本報において解説した。実際の電解作業では考慮すべき条件が多いが特に重要と思はれる諸条件間の相関性はあきらかになったと思う。陽極処理の実際上の技術あるいは応用例については次報にゆづることにしたい。

文 献

- 1) 池田, 綱谷: 住友軽金属技報, **3** (1962) No. 1, 82
- 2) G.C. Wood : Metallurgia. May, 221, (1961),
- 3) B. Mason & E. Fowle : J. Electrochem. Soc. **101**, (1954) 53.
- 4) R.C. Spooner : J. Electrochem. Soc. **102**, (1955) 156.
- 5) B. Mason : J. Electrochem. Soc. **102**, (1955) 671.
- 6) J.E. Lewis, & R.C. Plumb : J. Electrochem. Soc. **105**, 497.
(1958)
- 7) U.S.A. Patent 850,576 (1959)
- 8) M.S. Hunter & P. Fowle : J. Electrochem. Soc. **101**, 514.
(1954)
- 9) 赤堀: 金属表面技術, **13**, (1962) 154.

アルミニウム合金 5152, 5652, 5356, 5456 および
5556 の機械的性質（データー・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

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.1)

アルミニウム合金 5152 および 5652 の

機械的性質 (1)

本資料は耐食アルミニウム合金 1 種(5052)と類似な成分範囲をもつ 5152 および 5652 の 2 材質について機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲げ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。

棒材は大型鋳塊より製造したものであり、板材は小型鋳塊(2 kg)を圧延して製作した。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げ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、各応力一伸び線図は 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さ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	化成分, %								
	Mg	Cr	Cu	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
5152	成分範囲	2.0~2.8	<0.35	<0.20	<0.40	<0.50	<0.20	<0.25	—
	試材	2.38	0.12	0.01	0.17	0.44	0.01	0.01	痕跡 残
5652	成分範囲	2.2~2.8	0.15~0.35	<0.04	Si+Fe<0.40	<0.01	<0.10	—	残
	試材	2.57	0.26	痕跡	0.06	0.11	0.006	痕跡	0.01 残

1) 成分範囲は Reynolds 社の Al Data Book(1961) に記されている値を示す。

第 2 表 引張性質

材質	寸法, mm ϕ	処理	引張性質					
			引張限, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %
5152	18	押出のまま	3.4	6.8	18.5	40.6	36	72
	16	21% 押出後 360°C 焼純	4.5	6.7	19.5	41.4	32	65
5652	20	押出のまま	—	6.3	18.6	43.6	36	77
	17	28% 押出後 350°C 焼純	—	7.9	19.7	34.9	36	69

第 3 表 カタサ、衝撃値およびセン断力

材質	処理	カタサ ¹⁾				シャルピー 衝撃値 ²⁾ (JIS3号) kg-m/cm ²	セン断力 ³⁾ kg/mm ²
		ブリネル, 10/500/30	ビッカース, 10kg	ロックウェル, Fスケール	ショア ^a , (参考)		
5152	押出のまま	44	49	35	(10)	(12.7)	12.0
	21% 押出後 360°C 焼純	43	51	36	(11)	(11.9)	12.2
5652	押出のまま	44	52	36	(—)	(14.1)	12.0
	28% 押出後 350°C 焼純	47	54	41	(—)	(14.7)	12.7

1) 断面のカタサを示す。

2) 試験片は破断せず。

3) セン断治具は JISH4167, 2面セン断ジグに準じるものを用いた。

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4.4.2)

アルミニウム合金 5152 および 5652 の 機械的性質 (2)

第4表 切欠疲労強度、切欠係数および3%食塩水中的腐食疲労強度

材質	切欠底の丸み, ρ , mm	形状係数, α_k	疲労強度, ¹⁾ kg/mm ²			切欠係数, β_k			3%食塩水中的疲労強度, ^{1), 5)} kg/mm ²			
			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	
5152	製出のまま	∞	1 ²⁾	14.8	11.6	10.2	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	10.5	8.6	8.1	1.41	1.35	1.26	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	8.2	6.1	5.2	1.80	1.90	1.96	—	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	15.5	12.5	10.8	1	1	1	12.2 (21.2)	6.3 (49.6)	2.4 (77.8)
		1.25	1.77 ³⁾	10.7	9.1	8.3	1.45	1.37	1.30	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	8.6	6.7	5.4	1.80	1.87	2.00	—	—	—
5652	製出のまま	∞	1 ²⁾	15.0	11.7	10.2	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	10.5	8.7	8.0	1.43	1.34	1.28	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	8.2	6.5	5.7	1.83	1.80	1.79	—	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	15.2	11.9	11.1	1	1	1	12.0 (21.0)	6.7 (43.7)	2.5 (77.5)
		1.25	1.77 ³⁾	11.4	9.6	8.8	1.33	1.24	1.26	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	8.7	6.8	5.6	1.75	1.75	1.98	—	—	—

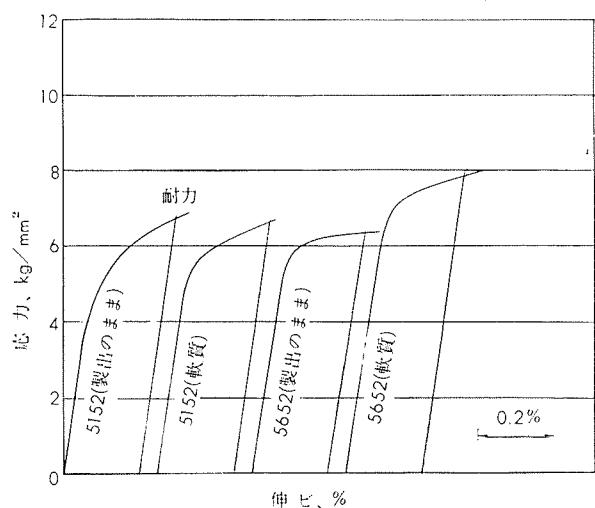
1) 小野式回転曲げ疲労試験機(1,700rpm)による。

2) 10mmφ標準試験片

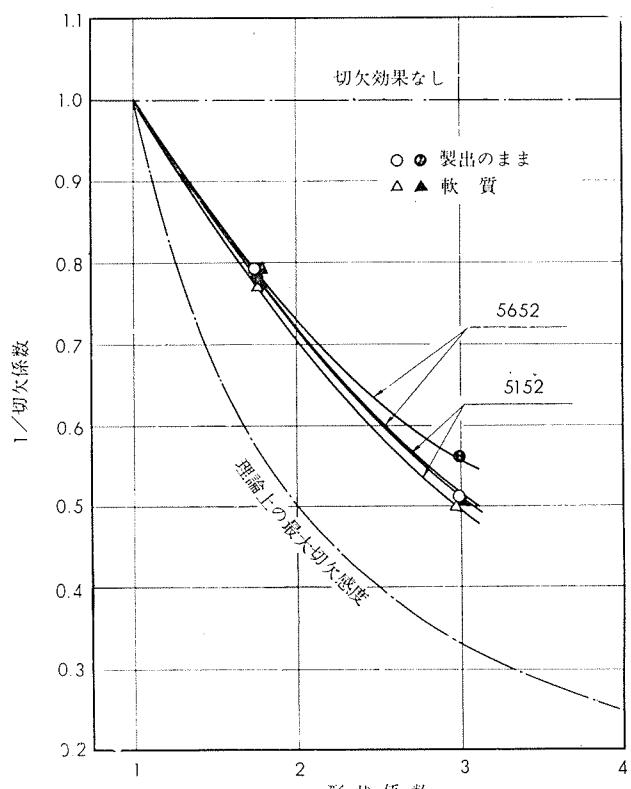
3) 半円型環状切欠試験片(D=12.5mmφ, d=10mmφ, t=1.25mm)

4) 60°-V型環状切欠試験片(同上)

5) 3%人造食塩水(比重1.02~1.03), 流量は15cc~25cc/min, 液温は20±3°C, () 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。



第1図 応力－伸び線図



第2図 切欠感度の比較(線返回数10⁷)

(昭和38年1月)

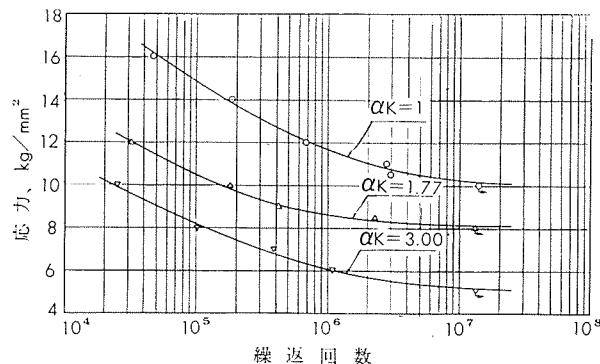
住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治
田中英司

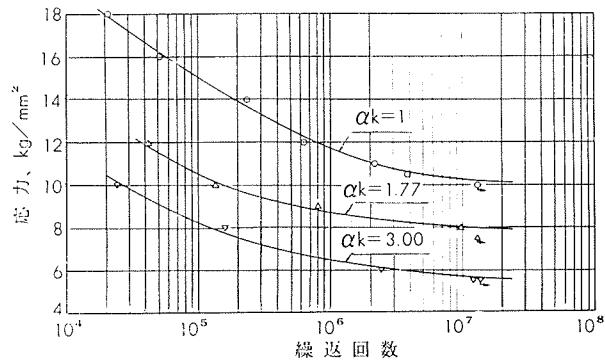
TECHNICAL DATA SHEET (4-4.3)

アルミニウム合金 5152 および 5652 の

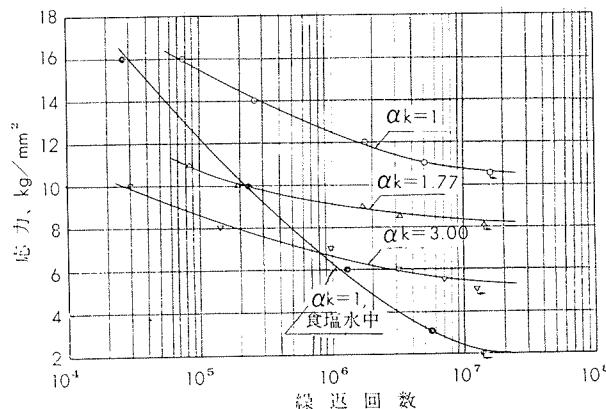
機械的性質 (3)



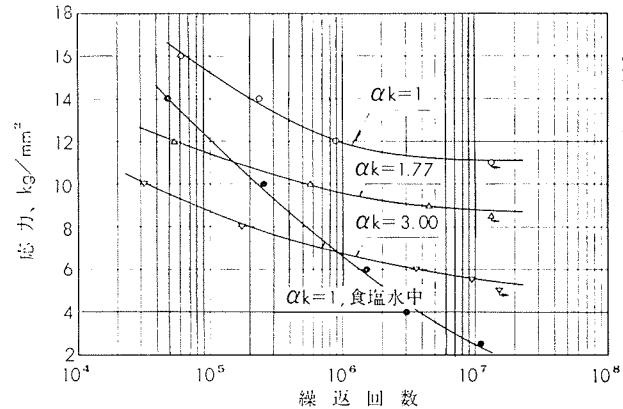
第3図 5152(製出のまま)のS-N曲線



第5図 5652(製出のまま)のS-N曲線



第4図 5152(軟質)のS-N曲線



第6図 5652(軟質)のS-N曲線

2. 板(軟質板、冷間圧延板、安定化処理板、厚さ各1mm)

第5表 化学成分

材質	化 学 成 分, %								
	Mg	Cr	Cu	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
5152	成分範囲	2.0~2.8	<0.35	<0.20	<0.40	<0.50	<0.20	<0.25	—
	試材, A	2.28	痕跡	0.02	0.16	0.36	0.01	0.02	0.01
	試材, B	2.33	痕跡	痕跡	0.08	0.18	痕跡	0.01	0.01
5652	成分範囲	2.2~2.8	0.15~0.35	<0.04	Si+Fe <0.40	<0.01	<0.10	—	残
	試材, A	2.53	0.20	0.01	0.08	0.14	0.006	0.08	0.01
	試材, B	2.56	0.25	痕跡	0.07	0.12	0.006	—	0.01

1) 成分範囲は Reynolds社の Al Data Book (1961) に記されている値を示す。

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.4)

アルミニウム合金5152および5652の

機械的性質(4)

第6表 軟質および冷間圧延板の引張性質¹⁾, 180°曲げ性質²⁾並びにエリクセン値³⁾

材質		圧延度, %	5152						5652					
			引張性質			180°曲げ試験		エリクセン 値	引張性質			180°曲げ試験		エリクセン 値
軟質	試材, A (焼純)		耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	内側半径	(一)		(一)	内側半径	(一)	(17.6~21.8)	(>20)	
			7.7	18.7	24	密着	9.4		9.6	内側半径	密着	19.9	25	9.4
圧延	試材, A	15	19.9	21.7	6	厚サの1倍	7.3	19.2	22.5	9	厚サの1倍	7.6		
		30	22.5	23.7	4	厚サの1倍	7.0	23.7	25.2	5	厚サの1倍	7.2		
		50	24.9	25.2	4	厚サの2倍	6.1	23.3	27.4	4	厚サの2倍	6.6		
		70	25.3	27.5	3	厚サの3.5倍	5.8	28.5	29.4	4	厚サの3.5倍	6.1		
	試材, B	20	18.6	20.8	6	—	7.2	22.7	24.5	5	—	—	7.2	
		40	21.7	23.0	5	—	6.5	25.4	25.7	4	—	—	6.8	
		60	24.3	25.5	4	—	5.8	28.0	28.7	4	—	—	6.0	
		80	26.3	27.0	3	—	4.7	31.2	32.3	3	—	—	5.5	

1) 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") 圧延方向に平行に採取した。

2) JISZ 2204, 4号試験片(圧延方向)

3) JISB 7777, 2号試験片

第7表 5152軟質および冷間圧延板のカタサ

質別		圧延度, %	カタサ							
			ロックウェル ¹⁾				スーパー・ヒューリック・ロックウェル			
軟質	試材, A (焼純)		ビックカース, 5 kg	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
			44	—	40	32	79	51 ²⁾	—	—
圧延	試材, A	46	—	38	28	77	50 ²⁾	—	—	—
		15	72	—	71	64	98	72	34	—
		30	78	—	76	70	100	74	38	—
		50	85	22	81	75	103	77	44	12
	試材, B	70	89	28	84	78	104	78	48	17
		20	71	—	71	61	97	73	—	—
		40	77	—	76	67	100	75	—	—
		60	83	—	81	74	103	77	—	—
		80	83	—	84	77	104	78	—	—

1) 参考値

第8表 5652軟質および冷間圧延板のカタサ

質別		圧延度, %	カタサ							
			ロックウェル ¹⁾				スーパー・ヒューリック・ロックウェル			
軟質	試材, A (焼純)		ビックカース, 5 kg	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
			50	—	47	40	84	57 ²⁾	—	—
圧延	試材, A	55	—	52	45	85	57 ²⁾	—	—	—
		15	76	—	72	66	98	73	36	—
		30	84	18	76	74	101	77	44	—
		50	91	28	82	78	104	78	48	17
	試材, B	70	96	36	86	82	106	81	52	22
		20	84	—	80	72	102	76	—	—
		40	89	—	84	79	105	78	—	—
		60	94	—	87	82	106	79	—	—
		80	102	—	90	86	108	81	—	—

1) 参考値

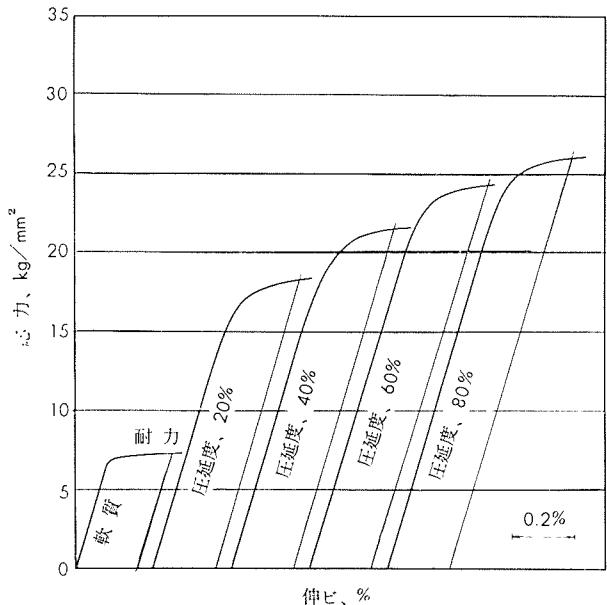
(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

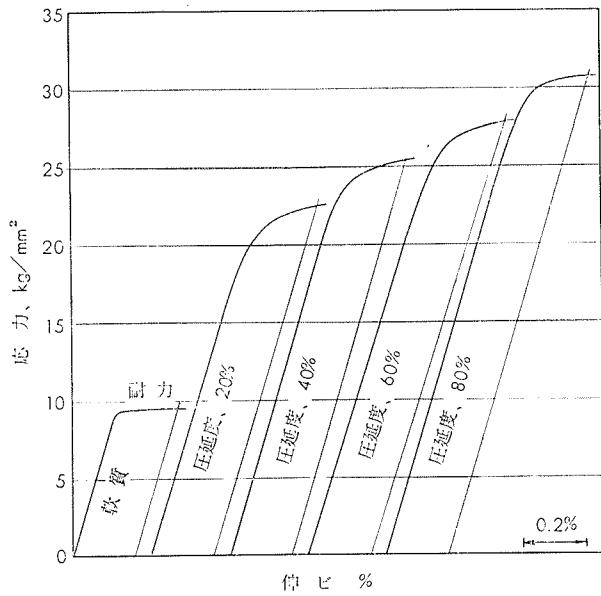
研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.5)

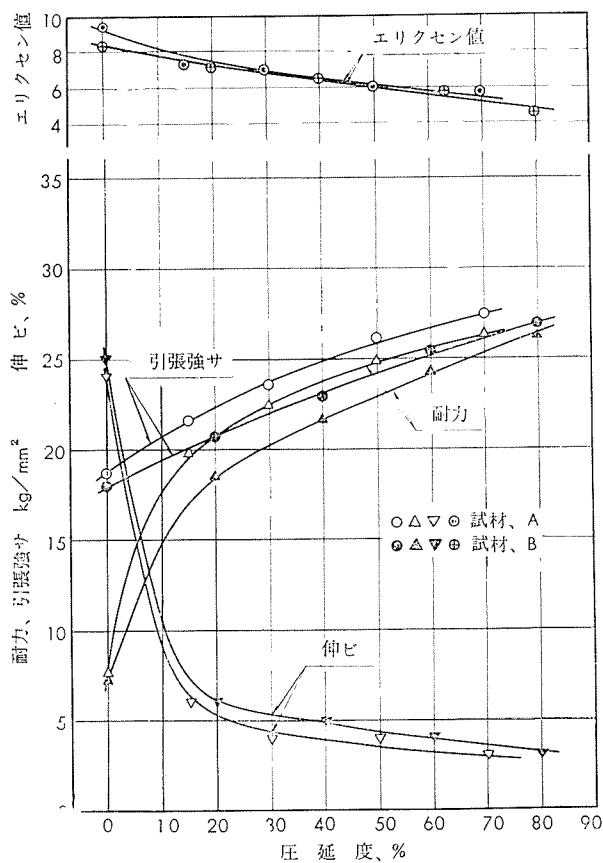
アルミニウム合金 5152 および 5652 の 機械的性質 (5)



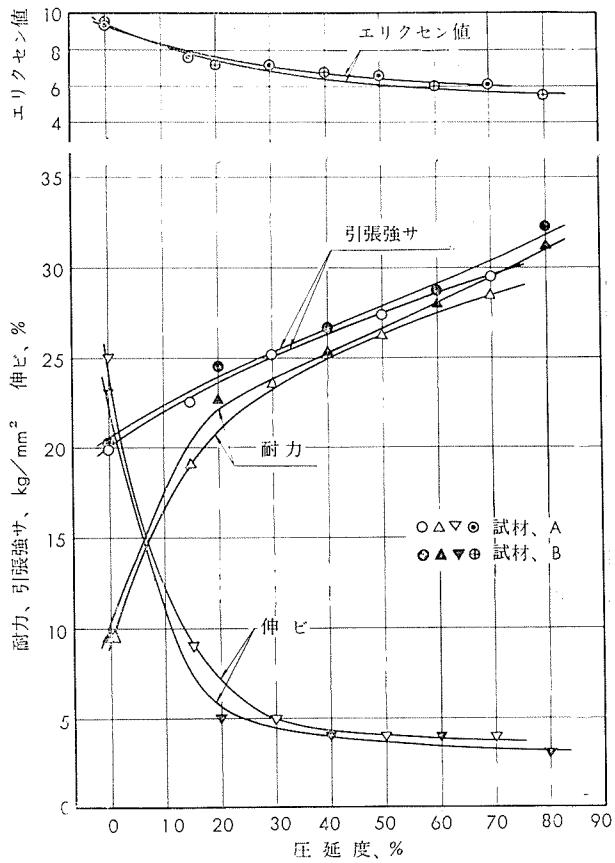
第7図 5152軟質および冷間圧延板(試材、B)の応力ー伸び線図



第8図 5652軟質および圧延板(試材、B)の応力ー伸び線図



第9図 5152板の圧延度と機械的性質の関係



第10図 5652板の圧延度と機械的性質の関係

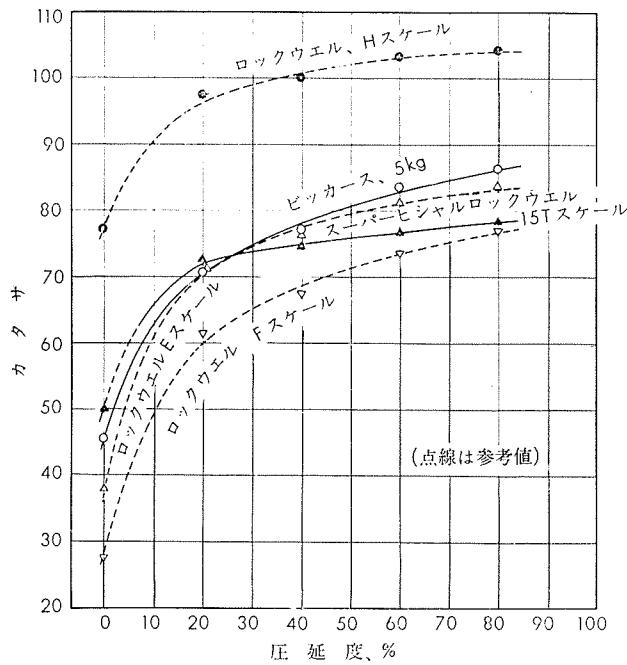
(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

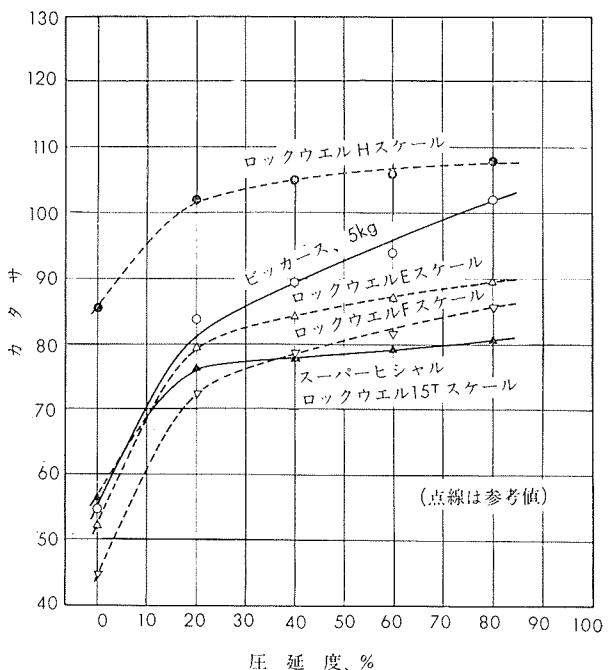
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.6)

アルミニウム合金 5152 および 5652 の 機械的性質 (6)



第11図 5152板(試材、B)の圧延度とカタサの関係



第12図 5652板(試材、B)の圧延度とカタサの関係

第9表 5152 安定化処理板(試材、B)の機械的性質

処理温度, °C×3h	処理前 圧延度 %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ			180°曲げ 試験内側 半径	エリクセン値 ³⁾
			耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース, 5 kg	ロバービヒャル Fスケール ²⁾	ロバービヒャル ロックウェル, 15Tスケール		
(焼鈍)	(一)	(軟質)	(7.3)	(18.0)	(25)	(46)	(28)	(50) ²⁾	(密着)	(8.4)
125	20	—	16.6	20.3	9	69	54	69	—	7.1
	40	—	19.2	22.0	6	75	64	72	—	6.9
	60	—	22.3	24.7	6	82	70	75	—	6.1
	80	—	24.0	26.1	4	87	75	77	—	5.3
150	20	—	14.6	19.6	11	66	54	67	—	7.7
	40	—	17.9	21.8	8	71	60	71	—	7.1
	60	—	20.4	23.9	7	79	68	74	—	6.3
	80	—	22.2	25.1	6	83	70	76	—	5.8
175	20	—	14.6	19.8	11	64	51	66	—	7.7
	40	—	17.2	21.5	8	70	59	70	—	7.3
	60	—	19.7	23.3	7	77	67	73	—	6.4
	80	—	21.4	24.7	6	82	71	75	—	6.0

1) 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"), 圧延方向に平行に採取した。

2) 参考値

3) JISB7777, 2号試験片

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.7)

アルミニウム合金 5152 および 5652 の

機械的性質 (7)

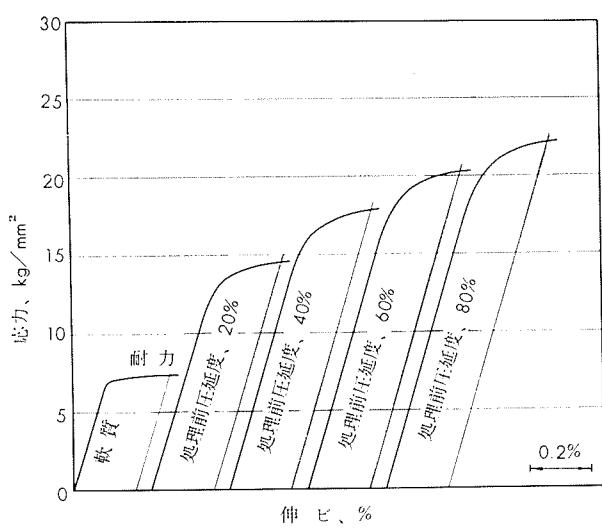
第 10 表 5652 安定化処理板 (試材、B) の機械的性質

処理温度, °C×3h	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ			180°曲げ 試験内側 半径	エリクセン値 ³⁾
			耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース, 5 kg	ロックウェル, Fスケール ²⁾	スーパーヒシャル ロックウェル, 15Tスケール		
(焼純)	(一)	(軟質)	(9.6)	(20.2)	(23)	(55)	(45)	(57) ²⁾	(密着)	(9.5)
125	20	H32	17.7	22.2	9	74	66	72	—	7.7
	40	H34	19.9	23.9	7	81	72	75	—	7.1
	60	H33	23.6	26.8	7	88	76	78	—	6.3
	80	H38	25.8	28.4	6	95	82	80	—	5.8
150	20	H32	17.1	22.6	11	71	62	70	—	7.8
	40	H34	20.1	24.6	8	78	69	75	—	7.2
	60	H33	22.8	26.5	7	84	74	77	—	6.5
	80	H38	24.2	28.3	7	93	80	79	—	6.0
175	20	H32	15.9	22.3	11	70	62	70	—	8.1
	40	—	18.6	23.7	9	76	68	74	—	7.5
	60	—	21.2	26.2	8	84	74	76	—	6.9
	80	—	23.5	27.5	7	89	78	78	—	6.2

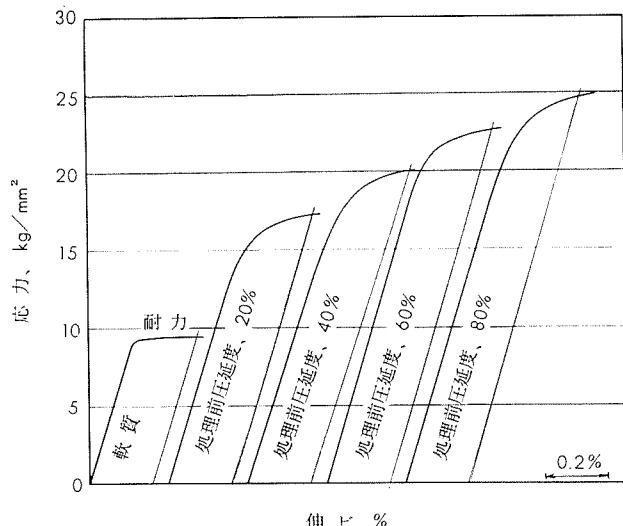
1) 試験片は FED. TEST METHOD STD. No. 151 の Method 211, F2 (平行部幅 0.5", 標点距離 2"), 圧延方向に平行に採取した。

2) 参考値

3) JIS B 7777, 2 号試験片



第13図 5152 安定処理板(試材、B、150°C×3h)の応力ー伸び線図



第14図 5652 安定処理板(試材、B、150°C×3h)の応力ー伸び線図

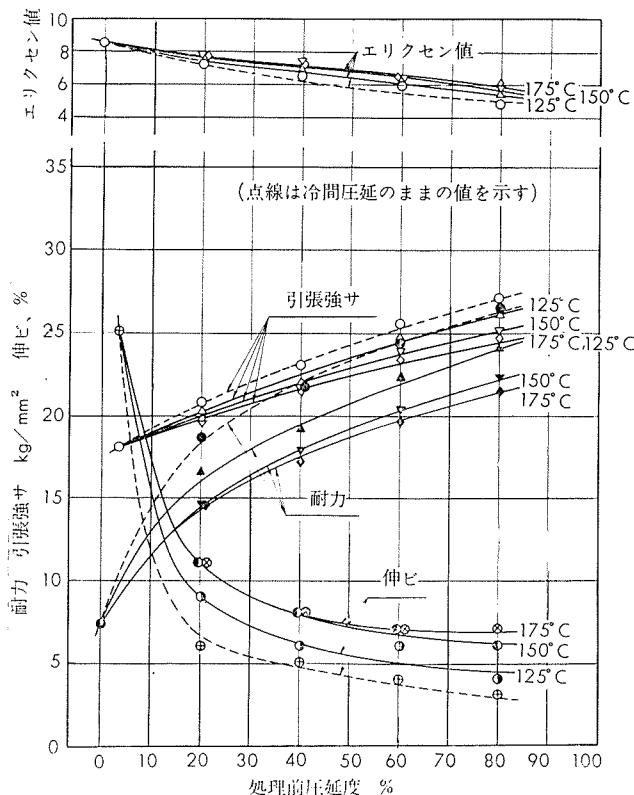
(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

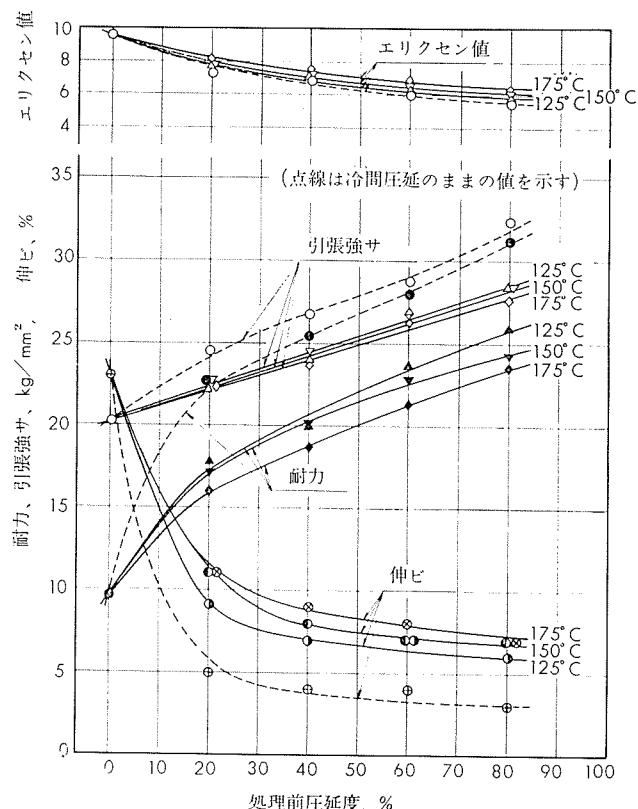
研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.8)

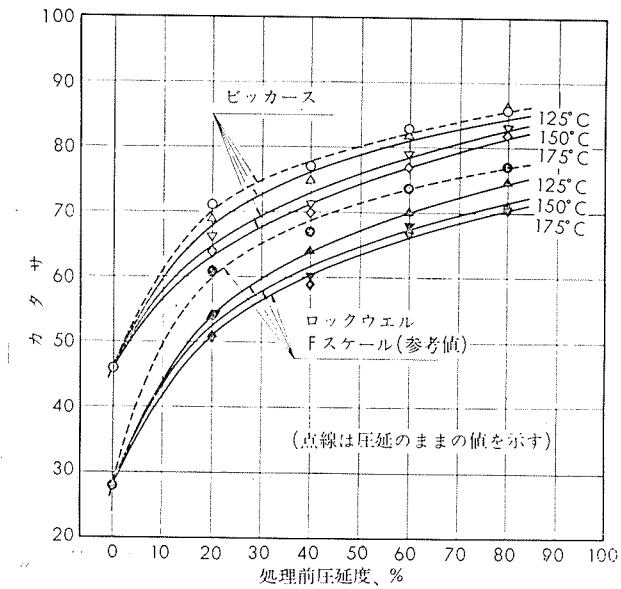
アルミニウム合金 5152 および 5652 の 機械的性質 (8)



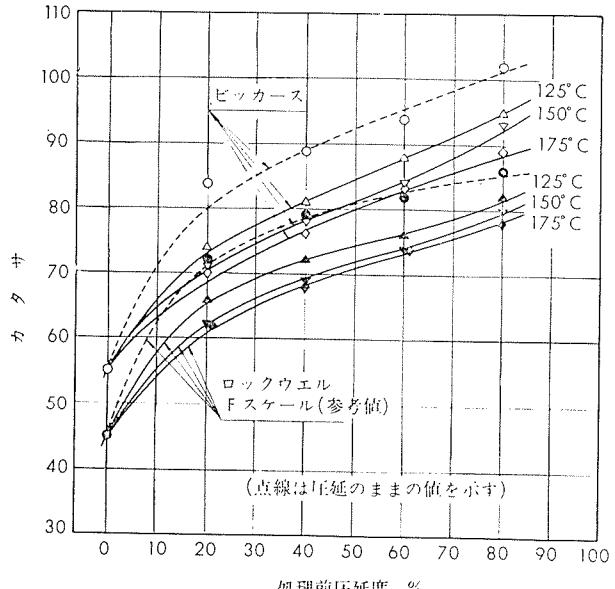
第15図 5152板（試材、B）の安定化処理前圧延度と機械的性質の関係



第16図 5652板（試材、B）の安定化処理前圧延度と機械的性質の関係



第17図 5152安定化処理板（試材、B）の処理前圧延度とカタサの関係



第18図 5652安定化処理板（試材、B）の処理前圧延度とカタサの関係

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

研究部

竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4.4.9)

アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の 機械的性質 (1)

本資料は耐食アルミニウム合金 2 種 (5056) と類似な成分範囲をもつ 5356, 5456 および 5556 の 3 材質について機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲げ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。

棒材は大型鋳塊より製造したものであり、板材は小型鋳塊(2kg)を圧延して製作した。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げ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、各応力一伸び線図は 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さ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		化成分, %								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Fe	Si	Ti	Zn	Al
5356	成分範囲	4.5~5.5	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	Fe+Si<0.50	0.06~0.20	<0.10	残	
	試材	4.85	0.14	0.11	0.04	0.13	0.09	0.10	0.04	残
5456	成分範囲	4.7~5.5	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10 (<0.20)	Fe+Si<0.40	<0.20	<0.25	残	
	試材	5.17	0.62	0.11	0.10	0.13	0.09	0.02	0.03	残
5556	成分範囲	4.7~5.5	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Fe+Si<0.40	0.05~0.20	<0.25	残	
	試材	5.37	0.76	0.09	0.03	0.06	0.06	0.13	0.04	残

1) 成分範囲は Reynolds 社の Al Data Book (1961) に記されている値を示す。

第 2 表 引張性質

材質		寸法, mmφ	処理	引張性質					
				弹性限, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り,%
5356	製出のまま	20	押出のまま	—	12.7	30.1	54.1	33	60
	軟質	17	28% 抽伸後 350°C 焼純	—	14.8	31.6	51.7	31	56
5456	製出のまま	18	押出のまま	11.2	15.3	32.6	53.5	29	46
	(一)	(一)	(一)	(>13.4)	(>29.5)	(一)	(>16)	(一)	(一)
5556	製出のまま	20	押出のまま	—	17.7	39.2	—	25	—
	軟質	17	28% 抽伸後 360°C 焼純	—	16.5	36.1	—	25	—

第 3 表 カタサ、衝撃値およびセン断力

材質		処理	カタサ ¹⁾					シャルピー 衝撃値, (JIS 3号) kg-m/cm ²	セン断力, (13mmφ) kg/mm ²
			ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10 kg	ロックウェル, Bスケール	ロックウェル, Fスケール	シヨア ²⁾ (参考値)		
5356	製出のまま	押出のまま	63	74	—	68	—	12.4	17.8
	軟質	28% 抽伸後 350°C 焼純	67	78	21	72	—	11.5	18.1
5456	製出のまま	押出のまま	73	86	32	77	(19)	9.1	19.0
	軟質	21% 抽伸後 360°C 焼純	70	86	31	76	(18)	9.1	19.4
5556	製出のまま	押出のまま	80	91	—	83	—	7.0	20.7
	軟質	28% 抽伸後 360°C 焼純	74	87	—	79	—	5.7	20.2

1) 断面のカタサを示す。

2) セン断治具は JIS H4167, 2 面セン断ジグに準じるもの用いた。

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.10)

アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の 機械的性質 (2)

第4表 切欠疲労強度、切欠係数および3%食塩水中的腐食疲労強度

材質	切欠底の丸み半径 r , mm	形状係数 α_k	疲労強度 ¹⁾ , kg/mm ²			切欠係数, β_k			3%食塩水中的疲労強度, ^{1,5)}			
			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	
5356	製出のまま	∞	1 ²⁾	19.0	13.8	13.1	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	13.2	11.2	10.6	1.44	1.23	1.24	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	11.2	8.8	8.2	1.70	1.57	1.60	—	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	18.5	15.1	14.1	1	1	1	16.0 (13.5)	8.4 (44.4)	3.5 (75.3)
		1.25	1.77 ³⁾	14.0	11.6	11.2	1.32	1.30	1.26	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	11.1	8.7	7.5	1.67	1.74	1.88	—	—	—
5456	製出のまま	∞	1 ²⁾	20.3	15.5	15.0	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	13.8	11.6	10.9	1.47	1.34	1.38	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	11.8	9.5	8.7	1.72	1.63	1.72	—	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	21.3	16.7	15.7	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	13.2	11.0	10.6	1.61	1.52	1.48	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	11.0	8.5	7.3	1.94	1.97	2.15	—	—	—
5556	軟質	∞	1 ²⁾	19.8	14.7	14.3	1	1	1	—	8.6 (41.5)	3.9 (72.7)
		1.25	1.77 ³⁾	13.6	9.9	9.4	1.46	1.49	1.52	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.0	7.9	7.2	1.98	1.86	1.99	—	—	—

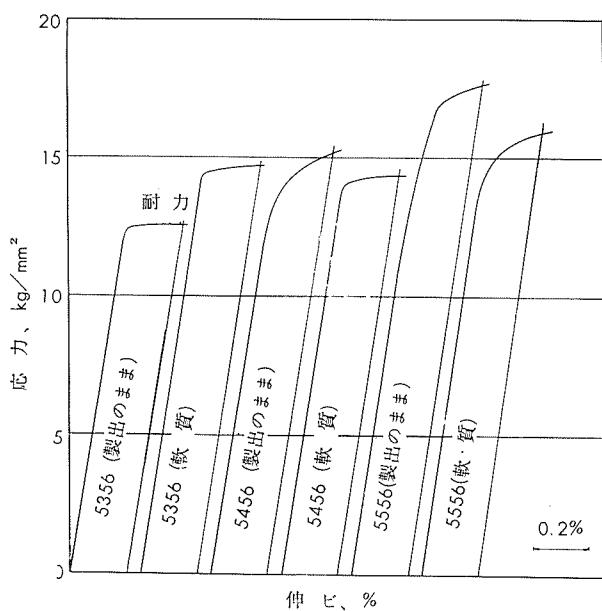
1) 小野式回転曲げ疲労試験機 (1,700 rpm) による。

2) 10φ 標準試験片

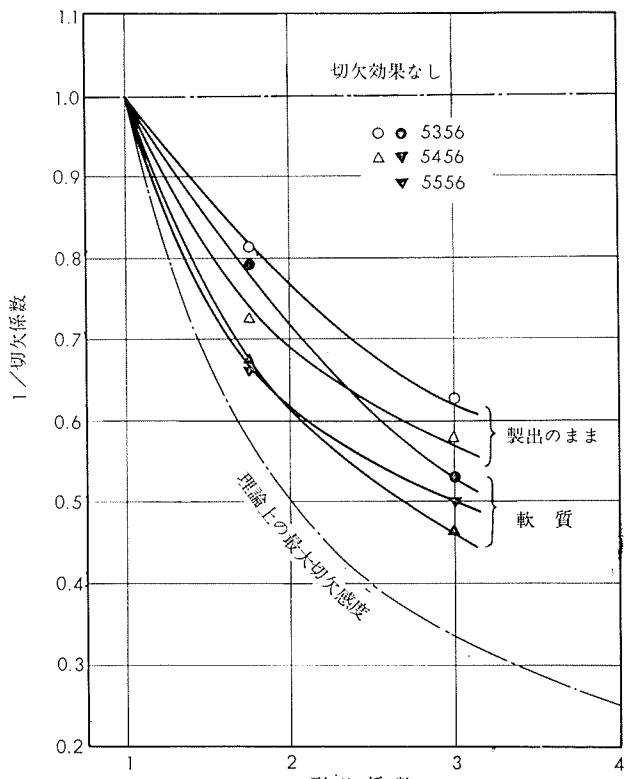
3) 半円型環状切欠試験片 ($D=12.5\text{mm}$, $d=10\text{mm}\phi$, $t=1.25\text{mm}$)

4) 60°-V型環状切欠試験片 (同上)

5) 3%人造食塩水 (比重 1.02~1.03), 流量は 150~250cc/min, 液温は $20\pm3^\circ\text{C}$,
() 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。



第1図 応力一伸ビ線図



第2図 切欠感度の比較 (繰り返し数 10^7)

(昭和38年1月)

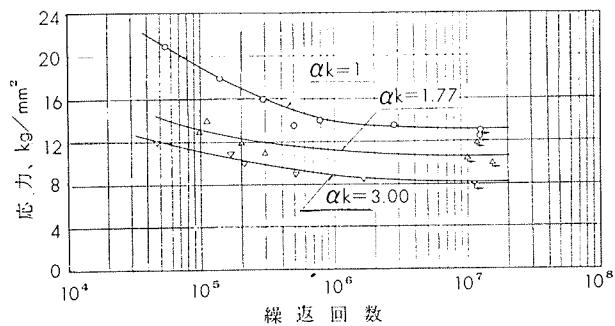
住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

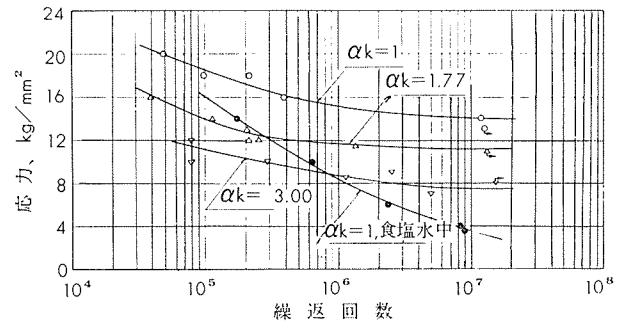
TECHNICAL DATA SHEET (4-4.11)

アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の

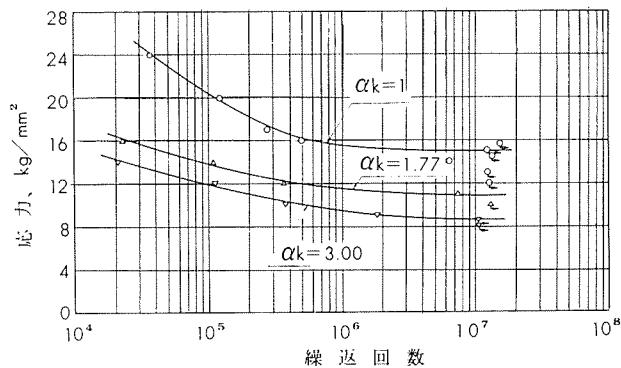
機械的性質 (3)



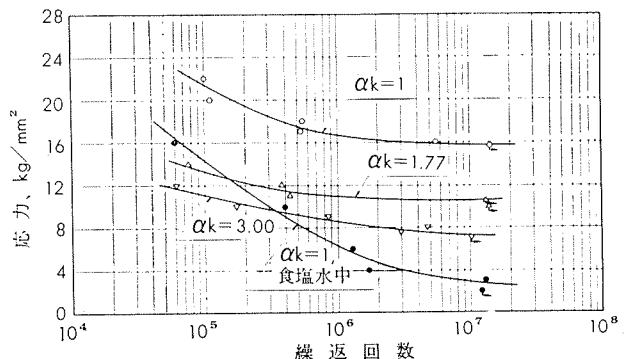
第3図 5356棒（製出のまま）のS-N曲線



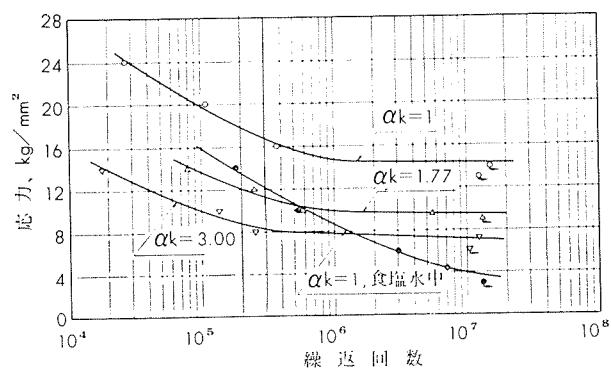
第4図 5356棒（軟質）のS-N曲線



第5図 5456（製出のまま）のS-N曲線



第6図 5456（軟質）のS-N曲線



第7図 5556（軟質）のS-N曲線

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.12)

アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の

機械的性質 (4)

2. 板(軟質板、冷間圧延板、安定化処理板、厚さ各1mm)

第 5 表 化学成分

材質		化学成分, %								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Fe	Si	Ti	Zn	Al
5356	成分範囲	4.5~5.5	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	Fe+Si <0.50	0.06~0.20	<0.10	—	残
	試材	4.89	0.13	0.11	0.02	0.10	0.14	0.11	—	残
5456	成分範囲	4.7~5.5	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10 (<0.20)	Fe+Si <0.40	<0.20	<0.25	—	残
	試材	5.22	0.63	0.10	0.10	0.13	0.02	0.01	0.02	残
5556	成分範囲	4.7~5.5	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Fe+Si <0.40	0.05~0.20	<0.25	—	残
	試材	5.17	0.70	0.11	0.04	0.11	0.18	0.12	—	残

1) 成分範囲は Reynolds 社の Al Data Book (1961) に記されている値を示す。

第 6 表 軟質および冷間圧延板の機械的性質

材質	圧延度,%	引張性質 ⁴⁾			カタサ						180°曲げ試験内側半径	エリクセン値 ⁴⁾	
		耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース, 5 kg	ロックウェル ²⁾ B スケール	ロックウェル ²⁾ F スケール	スーパーヒシヤル, ロックウェル, 15Tスケール	スーパーヒシヤル, ロックウェル, 30Tスケール	—	—		
5356	圧延	(軟質)(焼鈍)	17.1	31.1	24	81	—	74	72	—	—	厚さの1倍	8.8
		15	29.8	36.0	10	104	—	86	81	—	—	厚さの2.5倍	6.4
		30	34.0	40.0	8	116	—	91	83	—	—	厚さの4倍	5.8
		40	35.1	40.4	7	124	—	92	84	—	—	厚さの5倍	4.3
		60	37.6	41.5	5	130	—	95	85	—	—	厚さの6倍	3.2
		80	41.4	45.1	4	139	—	97	86	—	—	厚さの6倍	2.5
5456	圧延	(軟質)(焼鈍)	(13.4~21.1) 17.0	(29.5~37.3) 34.7	(>16) 22	(—) 87	(—) 34	(—) 76	(—) 75	(—) 41	(—) 厚さの2倍	(—) 7.9	
		15	31.8	39.0	10	115	57	90	83	61	—	厚さの3倍	5.8
		30	34.5	41.1	7	128	65	94	86	65	—	—	4.4
		50	39.1	43.4	6	136	70	98	86	68	—	—	3.1
		70	42.9	47.6	4	145	74	—	87	70	—	厚さの6倍	2.6
5556	圧延	(軟質)(焼鈍)	16.9	34.4	22	89	—	80	76	—	—	厚さの1倍	7.9
		15	33.5	40.3	9	120	—	93	84	—	—	厚さの2倍	5.6
		30	37.1	42.2	6	128	—	96	85	—	—	厚さの4倍	4.5
		40	39.4	44.3	6	135	—	98	85	—	—	厚さの6倍	3.3
		60	43.6	47.4	5	145	—	101	87	—	—	—	2.3
		80	47.4	51.0	4	155	—	103	88	—	—	—	2.2

1) 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")、圧延方向に平行に採取した。

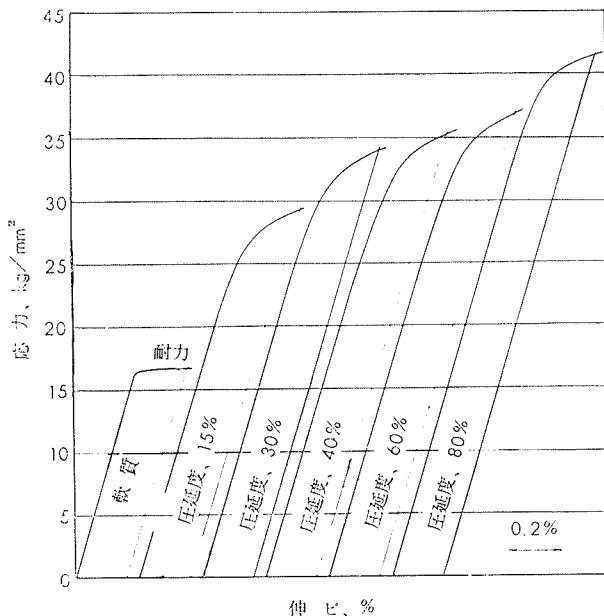
2) 参考値

3) JIS Z2204, 4号試験片

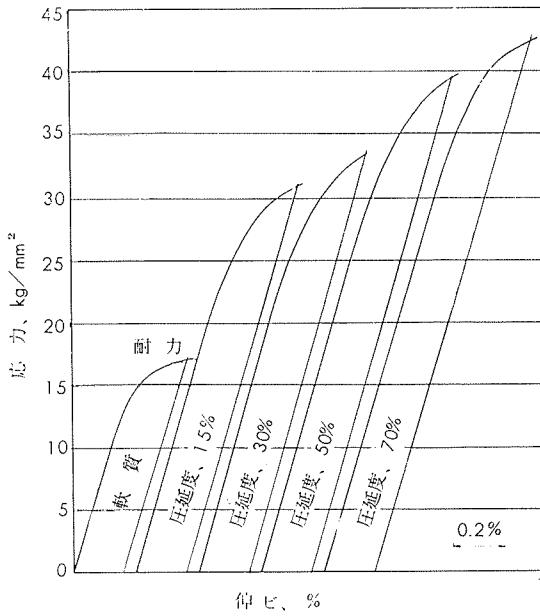
4) JIS B7777, 2号試験片

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.13)

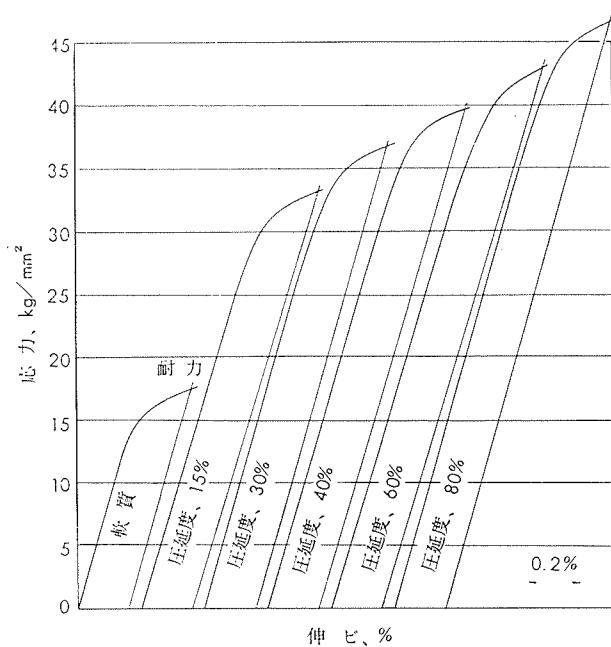
アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の 機械的性質 (5)



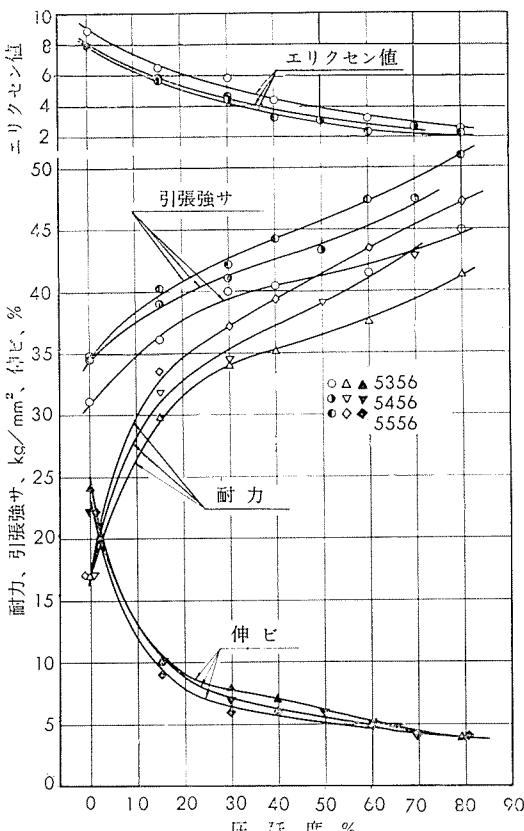
第8図 5356軟質および冷間圧延板の応力ー伸び線図



第9図 5456軟質および冷間圧延板の応力ー伸び線図



第10図 5556軟質および冷間圧延板の応力ー伸び線図



第11図 圧延度と機械的性質の関係

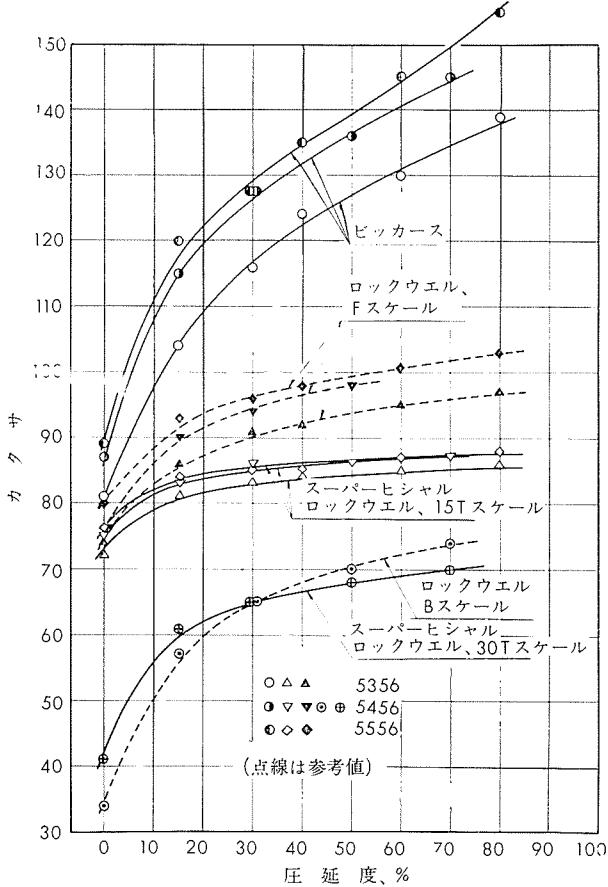
(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.14)

アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の機械的性質(6)



第12図 壓延度とカタサの関係

第7表 5356 安定化処理板の機械的性質

処理温度 °C × 3h	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ			180°曲げ試験 内側半径 ³⁾	エリクセン値 ⁴⁾
			耐力, kg/mm²	引張強さ, kg/mm²	伸び, %	ピッカース, 5 kg	ロックウェル, Fスケール ²⁾	スーパー・ヒシャル ロックウェル, 15Tスケール		
(焼鈍)	(一)	(軟質)	(17.1)	(31.1)	(24)	(81)	(74)	(72)	(厚さの1倍)	(8.8)
125	15	—	23.2	33.9	15	99	84	80	厚さの1.5倍	7.5
	30	—	26.8	36.1	11	105	86	81	厚さの2.5倍	6.7
	40	—	28.2	37.1	10	108	88	82	厚さの2.5倍	6.5
	60	—	31.8	39.6	9	116	92	83	厚さの3倍	5.5
	80	—	34.3	41.4	8	123	94	84	厚さの3.5倍	4.1
150	15	—	22.4	33.7	16	95	82	79	厚さの1.5倍	7.4
	30	—	26.3	36.0	13	100	86	80	厚さの2.5倍	6.5
	40	—	27.7	37.8	12	108	88	81	厚さの2.5倍	6.1
	60	—	31.2	39.5	10	114	91	82	厚さの3倍	5.7
	80	—	33.3	41.5	9	122	94	84	厚さの3倍	4.8
175	15	—	21.6	34.3	17	95	82	79	厚さの1.5倍	7.5
	30	—	25.1	35.4	13	99	85	80	厚さの2倍	6.8
	40	—	26.3	36.2	12	105	87	81	厚さの2.5倍	6.3
	60	—	29.7	38.2	11	112	91	82	厚さの3倍	5.9
	80	—	31.7	40.5	9	118	93	84	厚さの3倍	5.1

1) 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"), 圧延方向に平行に採取した。

2) 参考値

3) JISZ2204, 4号試験片(圧延方向)

4) JISB7777, 2号試験片

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.15)

アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の

機械的性質 (7)

第 8 表 5456 安定化処理板の機械的性質

処理温度 °C × 3h	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ			180°曲げ試験内側 半径 ³⁾	エリクセン値 ⁴⁾
			耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース, 5 kg	ロックウェル, Fスケール ²⁾	スーパーヒャル ロックウェル, 15Tスケール		
(焼鈍)	(一)	(軟質)	(17.0)	(34.7)	(22)	(87)	(74)	(72)	(厚サの 1倍)	(8.8)
125	15	H32	26.5	37.6	14	110	89	82	厚サの 2倍	6.6
	30	—	31.5	40.5	10	119	93	84	厚サの 3倍	5.8
	50	—	37.6	43.5	9	131	96	85	厚サの 3倍	4.4
	70	—	38.5	46.0	8	139	98	86	厚サの 4倍	3.2
150	15	H32	25.7	37.7	13	109	88	81	厚サの 2倍	6.3
	30	—	30.9	40.8	10	120	92	84	厚サの 3倍	5.5
	50	—	34.0	43.5	10	129	95	85	厚サの 3倍	4.6
	70	—	37.2	45.4	9	137	98	86	厚サの 4倍	3.4
175	15	H32	25.8	37.2	14	108	88	81	厚サの 2倍	6.5
	30	—	30.2	40.1	10	117	92	83	厚サの 2.5倍	5.7
	50	—	33.2	42.9	9	132	97	85	厚サの 3.5倍	4.8
	70	—	36.0	46.0	8	—	—	—	—	3.6

1) 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"), 圧延方向に平行に採取した。

2) 参考値

3) JISZ2204, 4号試験片 (圧延方向)

4) JISB7777, 2号試験片

第 9 表 5556 安定化処理板の機械的性質

処理温度 °C × 3h	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ			180°曲げ試験 内側半径 ³⁾	エリクセン値 ⁴⁾
			耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース, 5 kg	ロックウェル, Fスケール ²⁾	スーパーヒャル ロックウェル, 15Tスケール		
(焼鈍)	(一)	(軟質)	(16.9)	(34.4)	(22)	(89)	(80)	(76)	(厚サの 1倍)	(7.9)
125	15	—	26.5	37.6	13	111	89	82	厚サの 2倍	6.6
	30	—	31.4	40.9	10	119	92	83	厚サの 3倍	6.0
	40	—	33.6	42.4	10	126	94	84	厚サの 3倍	4.7
	60	—	37.6	44.8	8	134	97	86	厚サの 3.5倍	3.5
	80	—	39.9	47.7	7	143	99	87	厚サの 4.5倍	2.7
150	15	—	25.2	37.6	15	107	88	81	厚サの 2倍	6.9
	30	—	29.9	39.9	11	119	92	84	厚サの 2.5倍	6.0
	40	—	32.1	41.0	10	121	93	84	厚サの 3倍	5.1
	60	—	35.9	44.5	9	132	97	85	厚サの 4倍	3.7
	80	—	37.6	46.0	8	139	99	86	厚サの 4倍	2.7
175	15	—	28.7	36.6	14	109	88	82	厚サの 2倍	7.1
	30	—	27.1	39.1	11	116	91	83	厚サの 2.5倍	6.3
	40	—	30.4	40.2	10	117	92	84	厚サの 3倍	5.1
	60	—	33.2	41.7	8	123	95	85	厚サの 4倍	4.1
	80	—	36.8	45.1	8	134	97	86	厚サの 4倍	3.4

1) 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"), 圧延新向に平行に採取した。

2) 参考値

3) JISZ2204, 4号試験片 (圧延方向)

4) JIS B7777, 2号試験片

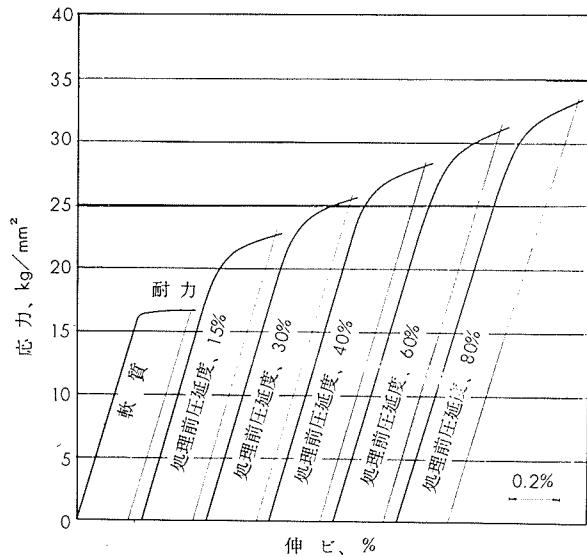
(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

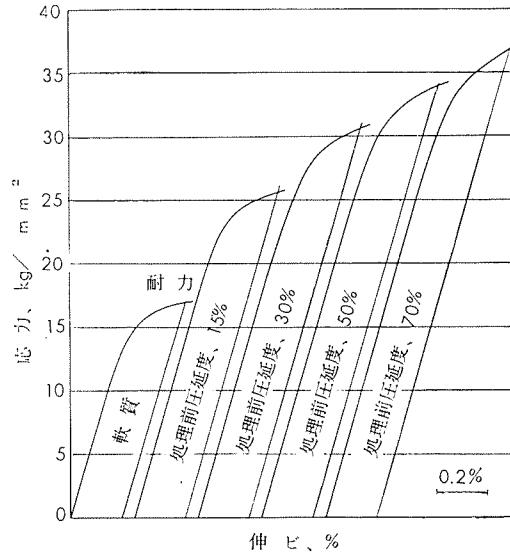
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4.4.16)

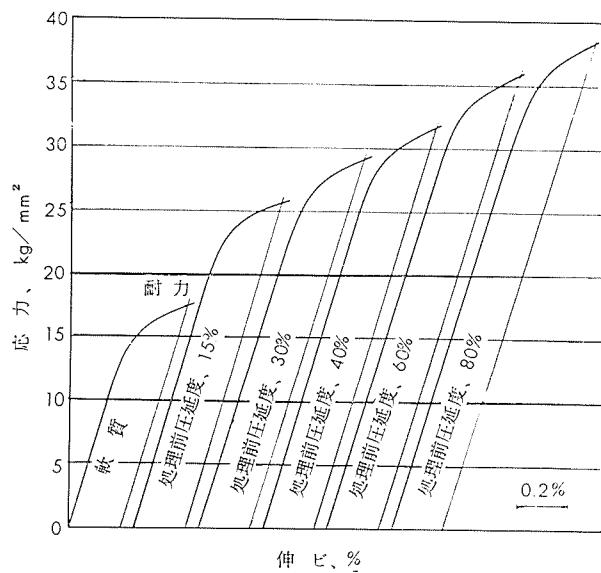
アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の機械的性質 (8)



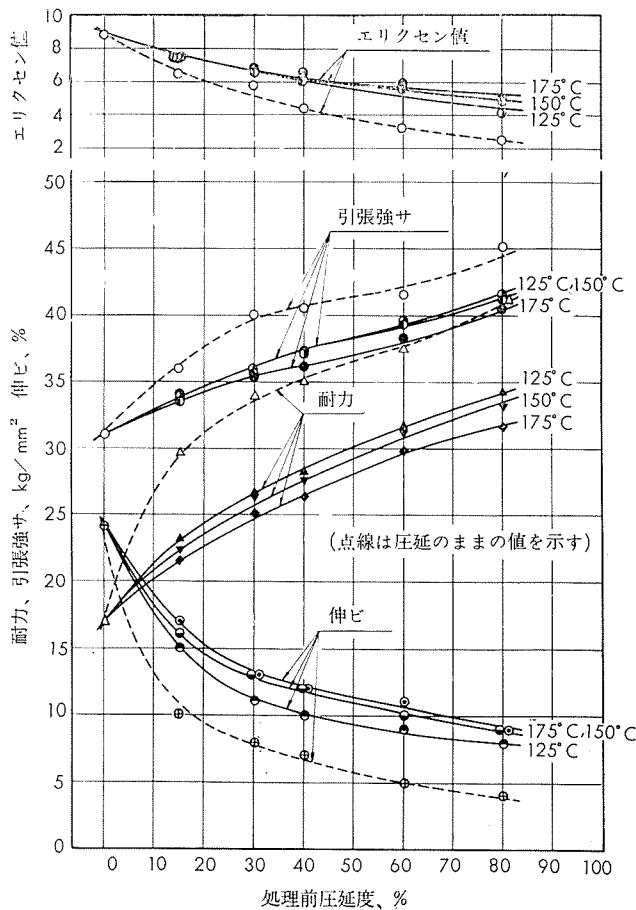
第13図 5356安定化処理板 ($150^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$) の応力ー伸び線図



第14図 5456安定化処理板 ($150^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$) の応力ー伸び線図

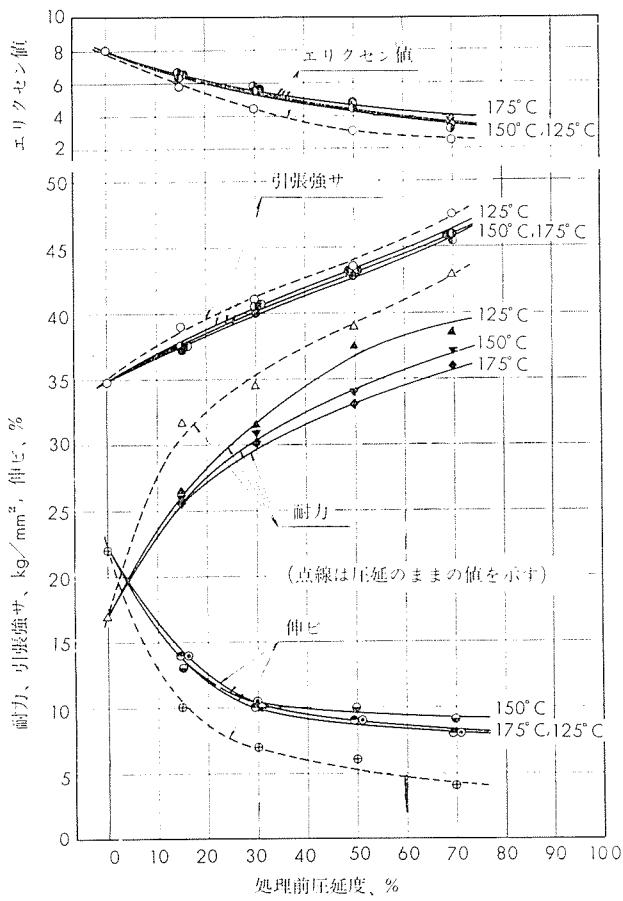


第15図 5556安定化処理板 ($150^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$) の応力ー伸び線図

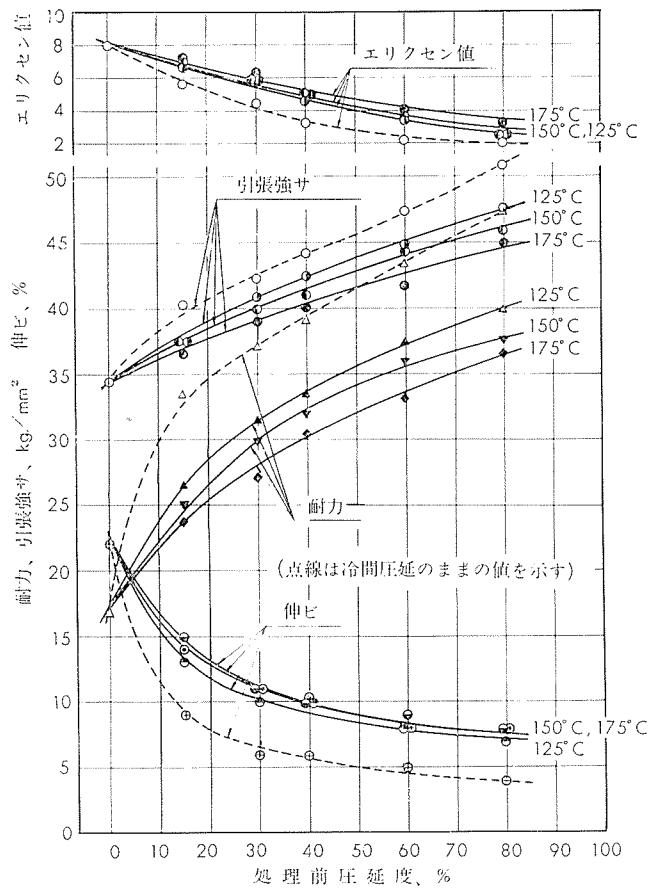


第16図 5356板の安定化処理前圧延度と機械的性質の関係

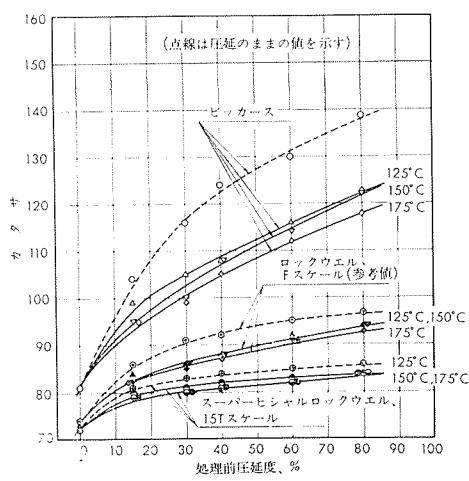
アルミニウム合金 5356, 5456 および 5556 の 機械的性質 (9)



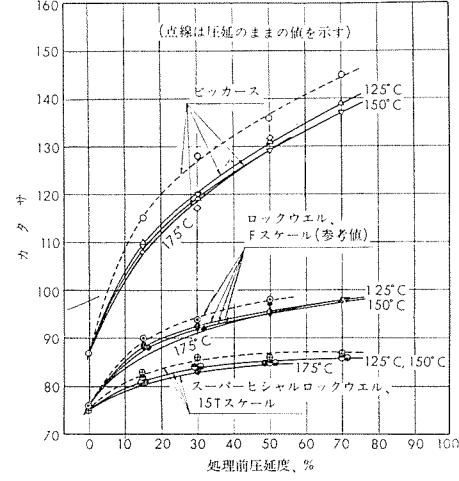
第17図 5456板の安定化処理前圧延度と機械的性質の関係



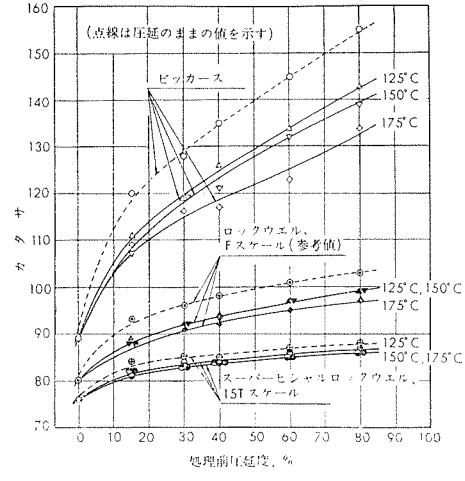
第18図 5556板の安定化処理前圧延度と機械的性質の関係



第19図 5356安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係



第20図 5456安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係



第21図 5556安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係

(昭和38年1月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司