

アルミニウム合金押出棒の纖維組織について

廣沢 栄一

住友軽金属工業株式会社研究部

アルミニウム合金押出棒の纖維組織について*

廣沢 栄一**

Fiber Textures of Extruded Aluminium Alloy Rod

by Eiichi Hirosawa

The fiber textures developed in an extruded aluminium alloy rod have been studied as a function of the radial position in the rod. The result shows that there are three different zones in the rod; central, intermediate and surface zones.

The central zone has ordinary double fiber texture, $[111]+[100]$, while the intermediate zone has a double fiber texture, spiral $[111]+$ pure $[100]$, and the surface zone has a cylindrical texture, which is a combination of rolling texture (110) (112) and cube texture (001) $[100]$. The transition of the texture from the central zone through the intermediate one is continuous and gradual. Spiral $[111]$ texture has a constant relation between the rotation and inclination of the crystal lattice.

1. 緒 言

押出棒に纖維組織の存在することは旧くから知られていることで、アルミニウムおよびアルミニウム合金では $[111]$ と $[100]$ の2重纖維組織を形成することが Unckel 等により確証されている。然しこれ迄は押出棒の断面全体に亘って2重纖維組織 $[111]+[100]$ が分布していると考えられており、纖維組織の均質性は殆んど問題にされていない。引抜線については纖維組織の不均質性が割に調べられており、Wassermann により周辺部が所謂円錐形組織を示すと報告されているが、押出棒については Wassermann が引抜線と同じく纖維組織の不均質があると述べているだけで、どんな構造の纖維組織なのかは云及していない。唯最近 Richards は押出棒の中間層は $[111]$ と $[100]$ が傾斜した2重ラセン纖維組織をしていると Chadwick えの私信で述べているが、その詳細は明らかにされていない。最近筆者の所でアルミニウム合金押出棒の纖維組織の不均質性を調べ、その構造を明らかにしたので以下報告する次第である。

2. 試料および実験方法

試料としては14S 200mm ϕ ビレットより1つ孔ダイスにて30mm ϕ に押出された押出棒を用いた。試料の纖維組織を調べるために押出棒の中心を通る縦断面に対し 1mm ϕ に絞ったX線 (CuK α Ni-Filtered, 42kV×15mA) を垂直に入射し、中心より周辺に至る迄約 1.5mm のピッチで合

計11ヶ所のX線背面写真をとった。背面写真の回折リングとしては (024) と (224) につき調べた。纖維組織を調べるのに背面反射法はあまり用いられないが、今回の如き通常の透過法では見過されるような纖維組織の不均質性の検出には寧ろ非常に役に立った。

3. X線回折結果

Photo. 1 に縦断面のマクロ組織と共にX線回折の結果を示す。Photo. 1 からアルミニウム合金押出棒の纖維組織は中心層 (No. 1~No. 4)、中間層 (No. 5~No. 10) および表面層 (No. 11) の3層より成ることが分る。すなわち中心層の No. 1~No. 4 迄は回折パターンは同じであるが、No. 5 から周辺の No. 11 迄のパターンは連続的に変化している。従ってマクロ組織では Photo. 1 に見る如く内部の纖維状の組織と周辺部の押出の際剪断を受けた部分だけしか見分けがつかぬが、X線回折によると内部が更に2つに分かれ、中心層と中間層の2つあることが分る。又中間層は意外に大きな範囲を占めている。各層の存在範囲は Fig. 1 に示す通りである。

4. 繊維組織の決定

4.1 中心層 (No. 1~No. 4)

中心層は $[111]$ と $[100]$ の2重纖維組織であって、回折リング上の集積点の強度から $[111]$ 繊維組織の方が $[100]$ 繊維組織より強いことが分る。デバイ・リング上の集積点の解析結果は Fig. 2 に示した通りである。この2重纖維組織はこれ迄認められて來ことと完全に一致し何ら問題はない。

* 日本金属学会誌27巻3号に発表

** 研究部

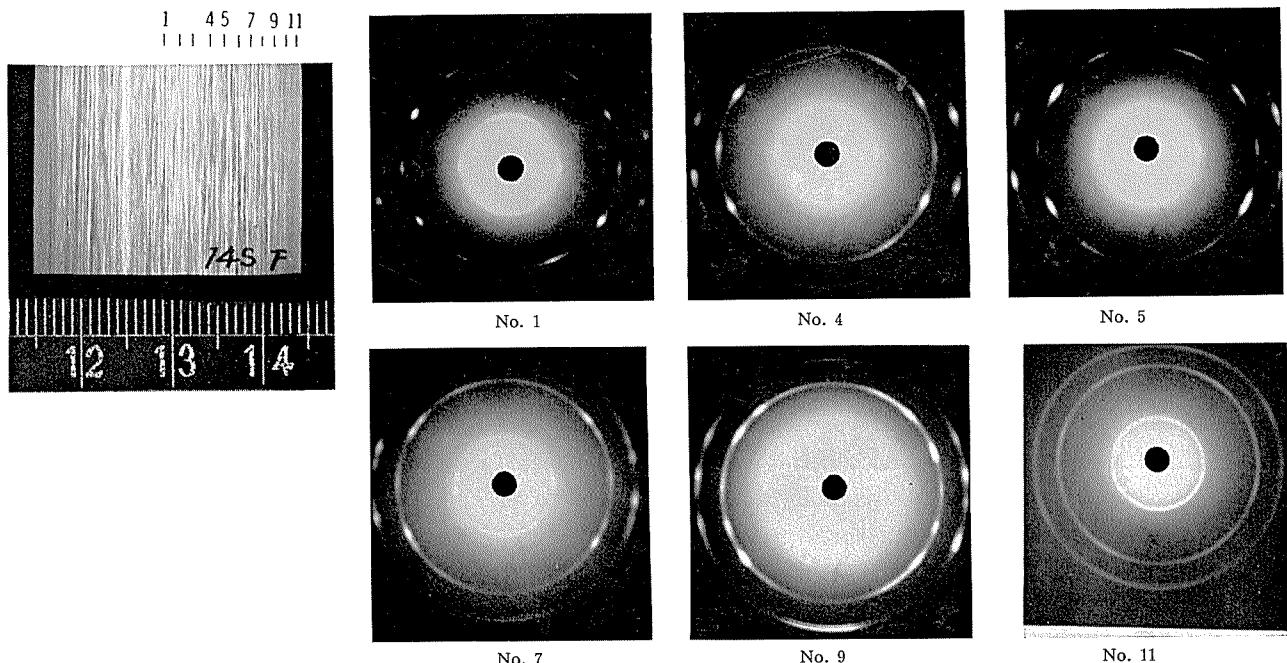


Photo. 1 Variation of X-ray diffraction patterns due to change of the radial positions in an extruded Al alloy rod.
Extrusion direction is vertical in photographs. Cu K α -Ni-Filtered.

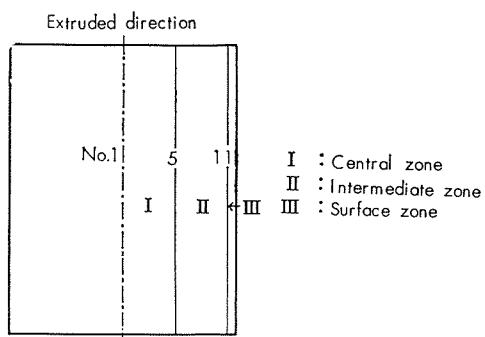


Fig. 1 Ranges of three zones in the extruded rod.

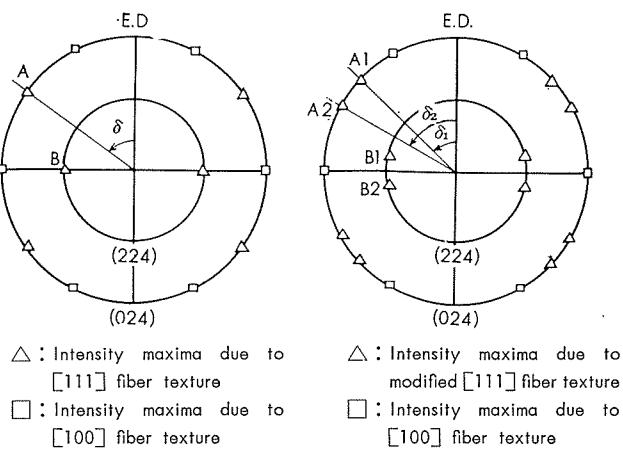


Fig. 2 Diffraction pattern of central zone.

Fig. 3 Typical diffraction pattern of intermediate zone.

4・2 中間層 (No. 5～No. 10) この層は Richards により 2重ラセン織維組織と述べられたものであるが、筆者の解析の結果は少し異っている。すなわち、この層は 2重組

織ではあるが、1つは [111] 織維組織の変化したものであり、他は [100] 単純織維組織そのものである。すなわち [111] 織維組織は中間層においては周辺に行くに従って [111] 軸の傾きが変化するが、[100] 織維組織はそのままで変化しない。Fig. 3 は中間層の典型的な回折パターンを示したものであるが、Fig. 2 における [111] 単純織維組織による集積点 A は中間層では $A_1 A_2$ の 2 点に分れ、周辺に近づくにつれて $A_1 A_2$ 2 点の間隔は連続的に大きくなる。この有様を示したのが Fig. 4 である。

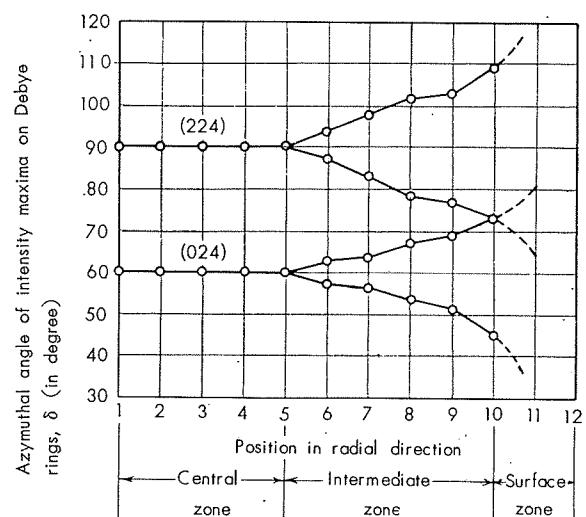


Fig. 4 Splitting of diffraction intensity maxima due to the change of radial positions in the intermediate zone.

かくして中間層では [100] 織維軸は場所により変化せぬが [111] 織維軸の方位は周辺に近づくに従って押出方向に

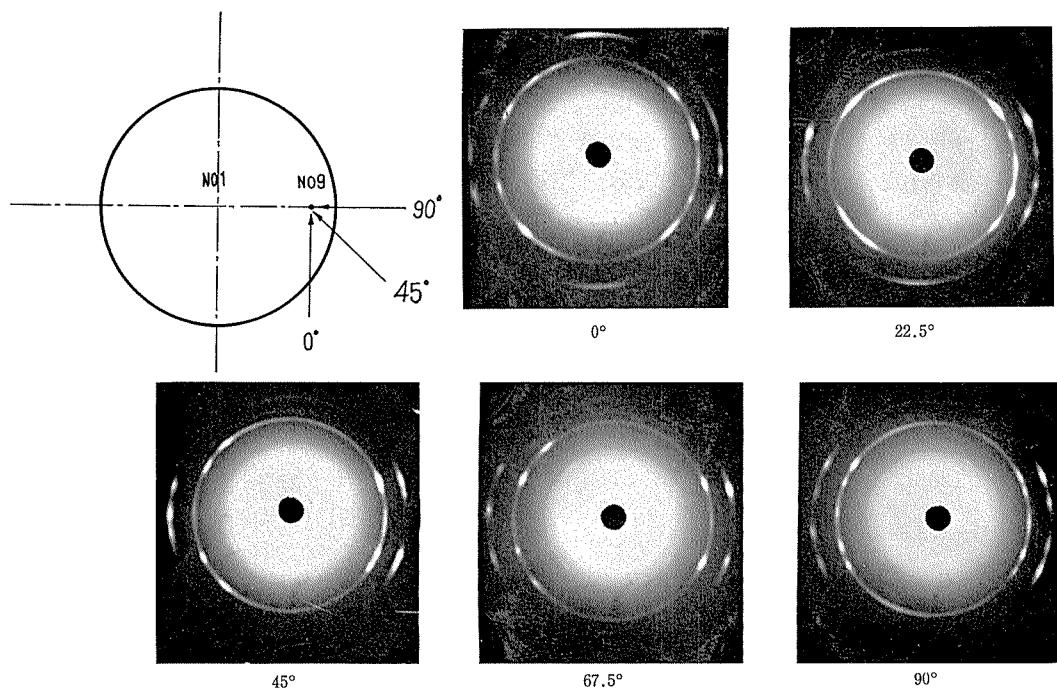


Photo. 2 Back reflection photographs for pole figures of intermediate zone.

に対する傾きが連続的に変化することが分ったので、この擬〔111〕繊維組織の構造の詳細を明らかにするために、押出軸に垂直な横断面を投影面とする極点図を作成した。極点図を調べるべき代表点としてはNo.9の位置を選んだ。Photo. 2は極点図作成のための回折写真の内の1組を示す。極点

図としては(111)、(002)、(024)、(224)について作成したが、写真としては背面反射のもののみを示した。得られた極点図はFig. 5に示す通りである。これによると押出方向は〔111〕軸より少し外れており、むしろ〔111〕軸が押出方向を中心にして小さな橈円を描いている。又それにつ

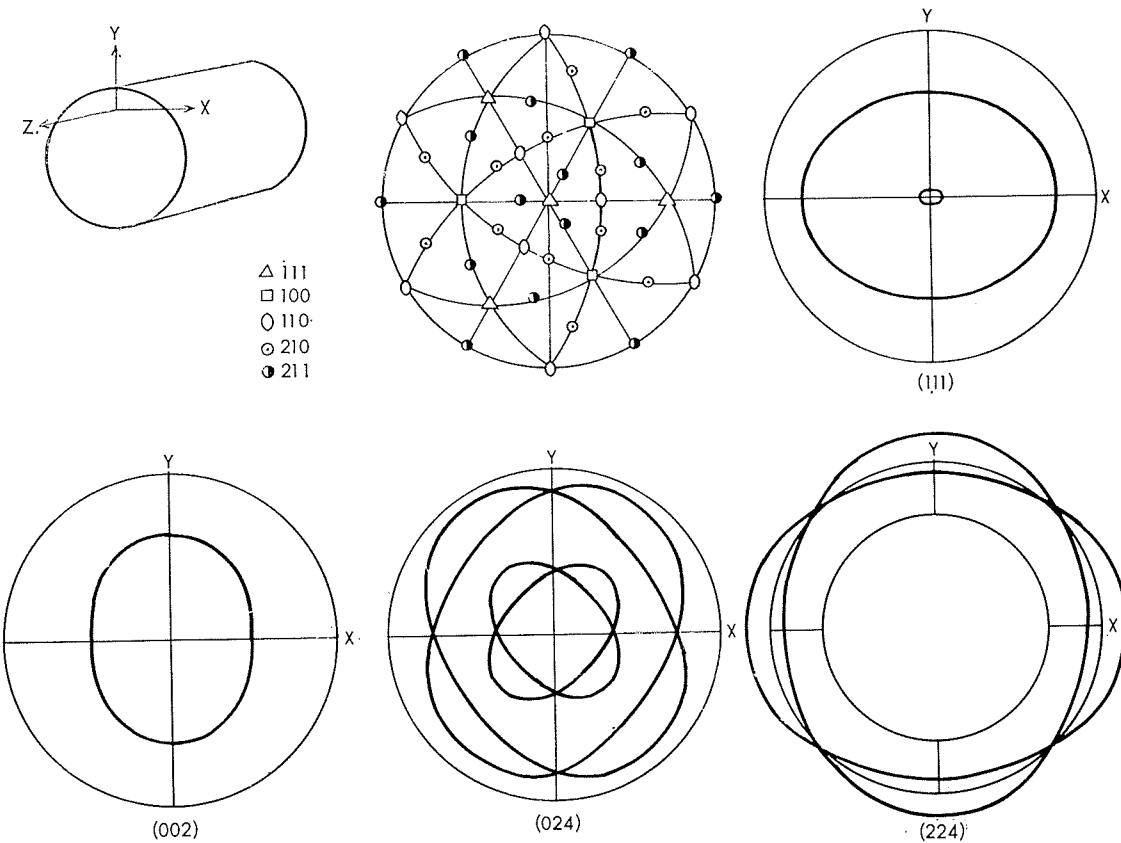


Fig. 5 Pole figures for the spiral [111] texture of the intermediate zone.
For simplicity, the inside of the (224) pole figure was omitted.

れて他の指標の極の軌跡もすべて橢円をなしており、特に(024)や(224)等の指標の高い極は2重の複雑な軌跡を示している。従って中間層の[111]纖維組織はこれ迄纖維組織として記述されている如き或る特定な結晶方向[hkl]を軸とした回転のみにより与えられる組織とは異ったものである。すなわちこれは1種のラセン纖維組織であって、その構造は次のように解釈することができる。

簡単のため(002)極について説明すると、押出軸に近い[111]極が押出軸の周りを廻ると、それにつれて(002)の三つの極ABCも閉じたループを描くように動くわけであるがFig. 6-(b)において[111]極が“1”的位置にあるときは[002]の各極は“1”的位置から約55°の等角度距離にあり、しかもお互に120°離れているため、A1,B1,C1

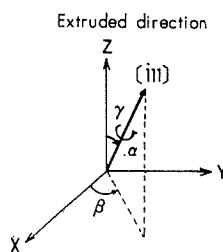


Fig. 6-(a) Orientation of crystal lattice determined by angles α , β and γ .

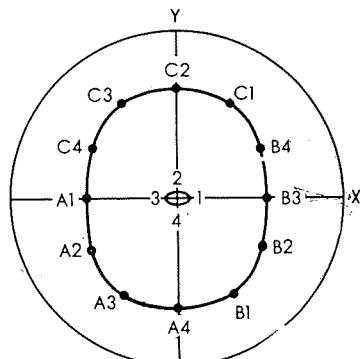


Fig. 6-(b) Relation between locations of [111] pole and [002] poles.

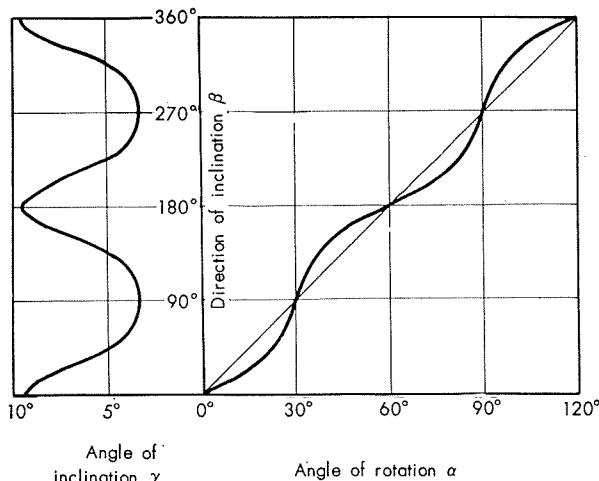


Fig. 6-(c) Relation between lattice rotation and inclination for the spiral [111] texture.

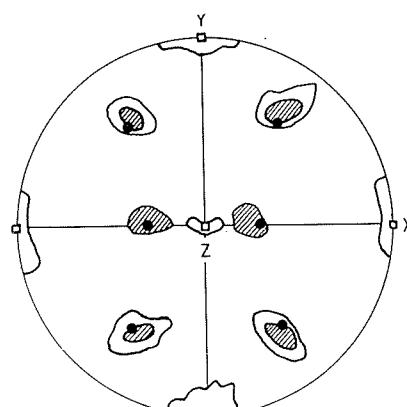
の位置を占めねばならない。次に[111]極が“2”的位置迄左廻りに動いたときは、[002]極はそれぞれ約30°左に移ったA2,B2,C2の位置に来る。かようにして[111]極が“1”から出発して左廻りに1,2,3,4→1と戻る間に、[002]極のAはA1,A2,A3,A4→B1と動き、極BはB1→C1、極CはC1→A1と移動して極点図が完成する。

以上のように[111]極の或る決った位置に対して[002]極A,B,C等はこれ迄の棒の纖維組織のときの如く、一つの円周上の任意の位置をとることはできず、[111]極の位置により規定される一つの橢円上の位置のみを占めることができる。すなわち[111]極の位置（方位）で結晶格子の取る方位が決っててしまう。一方結晶格子の空間的位置はFig. 6-(a)に示す如く[111]軸の回りの格子の回転角 α と[111]軸の傾斜方向 β と[111]軸の傾斜角 γ とで与えられる。従って[111]および[002]極の動きがFig. 6-(b)の極点図を満足するような角度 α,β,γ の関係を求めるにFig. 6-(c)の如くになる。すなわち[111]軸の回りに格子を $\alpha=0^\circ$ から 120° 迄変化させると同時に、[111]軸の傾斜方向 $\beta=0^\circ$ から 360° 迄変化した時の各結晶格子の集団がアルミニウム合金押出棒の中間層の擬[111]纖維組織を与えるわけであるが、これは不均質ラセン[111]纖維組織の1種であるとも云える。

[111]の回りに結晶格子を 120° 回転させることにより極点図が得られるということは、[111]軸の3回対称性から容易に理解できることである。

他の指標の極点図も上と同様に考えて説明でき、かつ作図することもできる。(024)又は(224)極点図の場合には[111]極の回りに等価な極点が6ヶあるから、2ヶの閉曲線の組合せとして極点の軌跡が表わされる。

ラセン[111]纖維組織における[111]軸の押出方向に対する傾斜角 γ は該当する点の棒の中心からの距離に応じて増加し、中間層のNo. 9の位置では[111]軸は円周方向Xに約9°、半径方向Yに約3.5°傾いている。



● : (110){112} texture
□ : (001){100} texture
Z : Extruded direction

Fig. 7 (002) pole figure for surface zone.

4・3 表面層

この層は押出加工中に大きな剪断変形を受けた部分で、溶体化処理により屢々大きな再結晶粒を生ずるので有名である。Photo. 1 の背面写真からはこの層は纖維組織を有せず、不規則であると見做され易いが実際はそうではない。表面層の集合組織を確認するためにデイフラクトメーターにて極点図を作成した。Fig. 7 に示すように表面層は押出方向に $<112>$ 、半径方向に $<110>$ なる集合組織と押出方向に $<001>$ 、半径方向に $<100>$ を有する集合組織の組合せで表わされる。前者は面心立方金属によく現れる圧延集合組織の 1 つ $(110) <112>$ に等しく、押出方向が圧延方向に、圧延方向が半径方向に対応している。一方後者の集合組織はいわゆる立方体組織であって通常 $(001) <100>$ で示される。又 Fig. 7 からも判るごとく $(110) <112>$ の方が $(001) <100>$ より強度が強いから、表面層は強い圧延組織 $(110) <112>$ と弱い立方体組織 $(001) <100>$ ⁷⁾ の 2 重円柱形集合組織を有していると云うことができる。

242.

7) S. Leber: Trans. A. S. M., 53 (1961), 697.

5. 結 論

アルミニウム合金押出棒の纖維組織を調べ以下の結果が得られた。

1. 押出棒は集合組織の点から見て中心層、中間層および表面層の 3 層に分けられる。表面層はマクロ組織で白っぽく見えるために区別が容易であるが、中心層と中間層ではマクロ組織では区別がし難い。又中間層の範囲は可成り広い。
2. 中心層は $[111]$ と $[100]$ 繊維組織の 2 重組織であつて、 $[111]$ 繊維組織の方が $[100]$ 繊維組織よりずっと強度が強い。
3. 中間層も矢張り 2 重纖維組織で、1 つは擬ラセン $[111]$ 繊維組織、他は $[100]$ 繊維組織であつて、擬ラセン $[111]$ 繊維組織の方が $[100]$ 繊維組織よりずっと強度が強い。
4. 表面層は強い圧延組織 $(110)[\bar{1}\bar{1}2]$ と弱い立方体組織 $(001)[100]$ の 2 重円柱形集合組織である。
5. 中心層から中間層への集合組織の変化は連続的で、中間層内で周辺に近づくにつれその変化が大きくなり、表面層にて圧延集合組織へと接続している。
6. 中間層の擬ラセン $[111]$ 繊維組織は押出方向に関して結晶格子の回転と傾斜に一定の関係を有するような集合組織である。

文 献

- 1) H. Unckel: Metallwirtschaft, 19 (1940), 37.
- 2) H. Unckel: Metallwirtschaft, 21 (1942), 185.
- 3) K. V. Gow and R. W. Cahn: Acta Met., 1 (1953), 238.
- 4) E. Schmit und G. Wassermann: Z. Metallkde, 19 (1927), 325.
- 5) G. Wassermann: Z. Metallkde, 30 (1938), Sonderheft, 53.
- 6) R. Chadwick: Metallurgical Reviews, 4 (1954), No. 5,

Al-Mg-Si 系 合 金 の 研 究 (第2報)

鋳塊の均質化熱処理および押出後の製品の機械的
性質および電気伝導度におよぼす影響について

寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

Al-Mg-Si 系合金の研究（第2報）

鋳塊の均質化熱処理および押出後の製品の機械的性質および
電気伝導度におよぼす影響について

寺 井 士 郎* 馬 場 義 雄**

Study on Aluminium-magnesium-silicon Alloy (Rep. 2)

Effect of the Homogenization Treatment of Ingots and the Extrusion Condition on the Mechanical Properties and Electric Conductivity of Al-Mg-Si Ternary Alloy

by Shiro Terai and Yoshio Baba

This is to report on the study of the effects of homogenization of ingots and extrusion conditions to the properties of extruded products of Al-Mg-Si ternary alloy.

The findings are as follows:

1. The effect of the homogenization treatment to the properties of the extrusion products is dependent on the weight ratio of Mg: Si, in the region of balanced Mg_2Si and excess-Si, the influence by the homogenization treatment to the various properties of products extruded under higher temperature is more than those extruded under lower temperature, while in the excess-Mg region such relation is completely reversed.

2. The influence by homogenization treatment of long time heating at the lower temperature, for example 20 hrs. at $350^{\circ}C$, to the properties of the extrusion products is less remarkable than that of slow cooling after short time heating at the higher temperature, for example 8 hrs. at $520^{\circ}C$. It is considered that, when homogenized at higher temperature, the precipitates segregated in grain boundary and in grains are solved into matrix and dispersed finely and homogeneously during cooling. On the contrary, when the ingot is homogenized for long time at lower temperature, the precipitates segregated in the grain boundary do not solve into matrix, and those in the grains is coagulated. It is difficult, for such precipitates to solve again into matrix even when the ingot is heated up to the extrusion temperature or to the higher temperature caused by extrusion operation.

3. In the case of using this kind of alloy for electric conductor, it is experimentally confirmed that the mechanical properties and electric conductivity of the T5 heat-treated products can compare with those of the standard (T6) of 6101 alloy. The further study is necessary, however, for its actual use in the industrial activity.

1. 緒 言

われわれは、第1報¹⁾において本系合金の機械的性質および電気導度におよぼすマグネシウムおよびケイ素量比の影響について研究を行ない、本系合金の性質は含有されるマグネシウムおよびケイ素量比に負うところが多いことを述べた。本報では、本系合金の鋳塊の均質化熱処理および

押出条件と諸性質との関係について調査した結果を報告する。本系合金は押出後焼モドシのみのいわゆる T5 处理の仕様で使用される場合が多いが、この場合には鋳塊の均質化熱処理、あるいは押出条件によって左右される場合が多く、B.W. Bischof および J.F. Whiting²⁾ の研究によれば、 $550^{\circ}C$ で 4 時間の均質化熱処理を実施した鋳塊は

* 研究部 工学博士

** 研究部

均質化熱処理を実施していない試料に比較して押出性が優れ、かつ押出後の焼モドシによる強度も優れ、特に500°C以下の温度でその効果が優れていることを述べている。またJ.M.Mc. Laughlin³⁾によれば、鋳塊の均質化熱処理はこの系合金の高温における塑性変形能を増加させるが、その場合の加熱は誘導加熱によるものが優れていると述べている。最近ではALCAN 50S-HO⁴⁾処理鋳塊あるいはALCOAC-989 homogenized, C-872 homogenizedあるいはC-872 homogenized ingotの名称で均質化熱処理した鋳塊を製品として取り扱っているような場合もある。

これらの鋳塊の均質化処理条件はその詳細は不明であるが、鋳塊の均質化処理にもとづく組織の変化、押出時の加熱または加工熱により、析出物が容易に溶体化される状態にしているものと推定される。

さらに、この系合金を電気伝導材として使用する場合には、例えば2EC(6101)合金のごとく、規格上は溶体化処理後焼モドシのみが規定されており、前述のT5処理方法は規格化されていない。この原因が押出後の焼モドシのみの処理では性質のばらつきが多いためとするならば、鋳塊の均質化熱処理および押出条件の制御によっては押出後の性質を安定にすることも可能で、押出後焼モドシのみで溶体化処理後析出処理に匹敵する性質が得られるかも知れない。

本報においては主として上述の鋳塊の均質化熱処理と押出条件が押出後の製品におよぼす影響を明らかにせんとした。

2. 実験材料

実験に用いた素材は第1報に報告したものを使い、Table 1に示した4種の成分の試料を溶製した。これらの組成はA.A.(Aluminum Association)の6101合金のケイ素およびマグネシウムのそれぞれ上限および下限を組合せたもので、含有するマグネシウムおよびケイ素量にもとづくMg₂Si量および過剰ケイ素およびマグネシウム量をTable 1の備考の欄に示した。

3. 実験方法および装置

上記成分の材料をTable 2に示した条件で68mmφ×170mmの鋳塊に溶製しTable 3のごとき均質化熱処理を実施し熱処理後それぞれの鋳塊の中心部分より、顕微鏡組織を調査し鋳塊の均質化熱処理にもとづく铸造組織の変化を明らかにした。ついで研究実験用の300T押出機によってTable 4に示す条件でそれぞれ10mmφの丸棒に350°C～520°Cの温度範囲で押出しを行ない機械的性質調査用には、10mmφ×200mm(G.T.L.50mm)に、電気伝導度測定用試験片には3×6×200mmに機械加工し、

Table 1 Chemical composition of test specimens.

Samples	Chemical composition, %										Excess	
	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Al	Balanced Mg ₂ Si	Mg	Si
No. 1	0.42	0.31	0.18	0.008	0.003	Tr	0.012	0.008	R	0.66	—	0.07
No. 2	0.38	0.72	0.19	0.008	0.003	Tr	0.009	0.007	R	0.60	—	0.50
No. 3	0.82	0.31	0.18	0.008	0.004	Tr	0.025	0.006	R	0.85	0.28	—
No. 4	0.80	0.73	0.20	0.008	0.003	Tr	0.012	0.008	R	1.26	—	0.27

Table 2 Casting conditions of test ingots.

Melting temperature, °C	Casting temperature, °C	Chlorination	Mold temperature, °C
750	700～720	30 sec/4 kg melt	≈ 100

Table 3 Homogenization conditions of test ingots.

1.	Not homogenized (As cast).
2.	Heated at 350°C for 1 hr and then air cooled.
3.	Heated at 350°C for 20 hrs and then aircooled.
4.	Heated at 520°C for 8 hrs and then water quenched.
5.	Heated at 520°C for 8 hrs and then air cooled.

Table 4 Extrusion condition of test specimens.

Extrusion temperature °C	350, 400, 450, 500, and 520
Size of extrusion	10mmφ×3 holes
Extrusion speed m/min	10

- 1) 押出しのまま
 - 2) 押出後 $230^{\circ}\text{C} \times 2\text{hrs.}$ の析出処理
 - 3) 押出後 $520^{\circ}\text{C} \times 2\text{hrs.}$ の溶体化処理後 $175^{\circ}\text{C} \times 8\text{hrs.}$
- および $230^{\circ}\text{C} \times 2\text{hrs.}$ の析出処理を実施した。

機械的性質および電気伝導度の測定は、前報に報告したものとまったく同一の条件で行なった。

4. 実験結果

4.1 鋳造組織の予備加熱に伴なう組織の変化

4.1.1 鋳造のままの組織

鋳造のままの組織は、Photo. 1 に示したように結晶粒界に沿って Mg_2Si あるいはケイ素と考えられる析出物が認められ、 $\text{Mg}0.4\%-\text{Si}0.7\%$ 試料を除いて Subboundary に沿った析出が比較明瞭に認められている。

4.1.2 350°C にて加熱した試料

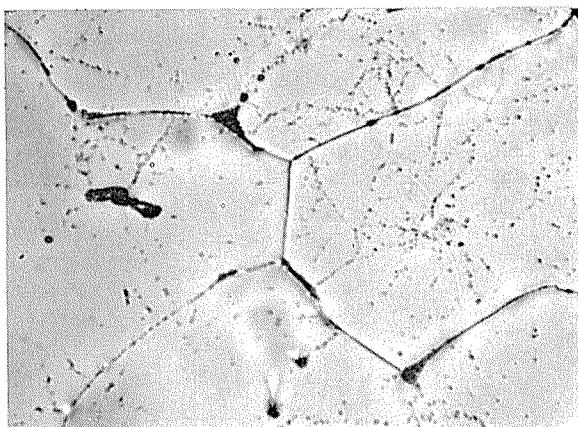
鋳造のままの鋳塊を 350°C で 1 時間加熱後空冷してみると Photo. 2 の左側に示したように結晶粒内に比較的明らかな析出が認められた、結晶粒界のごく近傍は、析出物の少ない帶が認められる。さらに同温度で 20 時間加熱し空冷してみると、Photo. 2 の右側に示したように $\text{Mg}0.8\%-\text{Si}0.3\%$ %、 $\text{Mg}0.8\%-\text{Si}0.7\%$ 試料の粒内の析出物は、凝集し明

瞭な棒状の析出へと変化する。ケイ素の最も過剰な $\text{Mg}0.4\%-\text{Si}0.7\%$ 試料および Balanced, Mg_2Si の試料では棒状になる傾向は少ない。

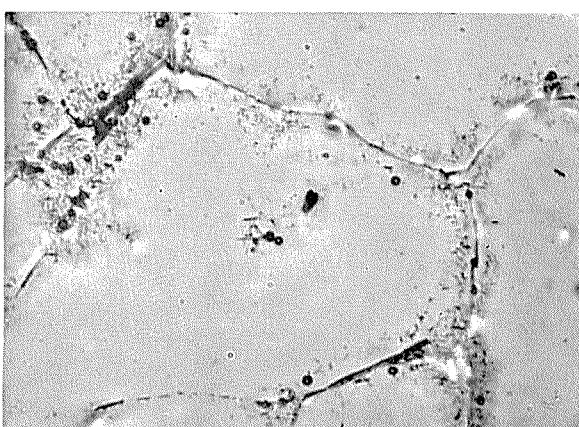
4.1.2 520°C にて溶体化した試料

520°C で 8 時間加熱し水冷してみると Photo. 3 の左側に示したように各溶質原子は溶体化によりほぼ完全な、固溶体となると同時に結晶粒界に存在している鋳造時の析出物も溶体化している傾向が認められている。同温度で同時間加熱後空冷した場合 Photo. 3 右側に示したように過剰ケイ素の多い $\text{Mg}0.4\%-\text{Si}0.7\%$ 試料は、最も析出物が多く、かつ均一微細に分散している傾向が認められた。

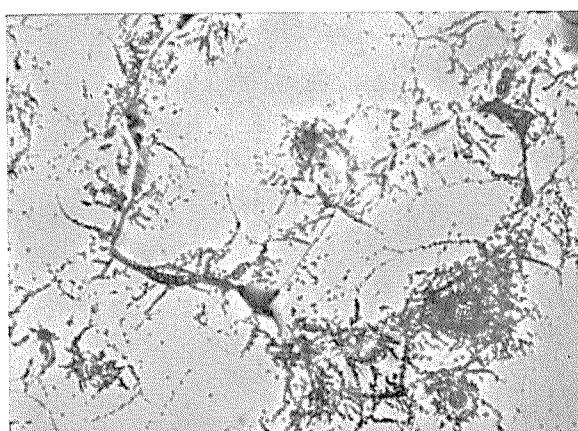
これらの鋳造試料の電気伝導度およびブリネルカタサの均熱処理による変化を、Table 5 および Table 6 に示した。電気伝導度の変化ならびにカタサの変化より 350°C で 20 時間加熱したものは焼ナマシ状態と考えられるが、結晶粒界における析出物の存在は、そのままの状態で残っている。さらに高温での溶体化処理によって電気伝導度およびカタサは、鋳造のままの状態に近づくが、前述の組織で明らかなるごとく、結晶粒界に存在している析出物は溶体化の傾向をたどり、粒内の偏析も減少し組織内には鋳造のまま



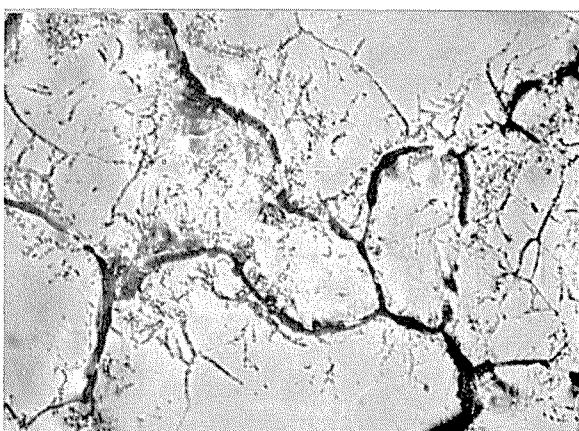
a) Mg 0.4% Si 0.3%



b) Mg 0.4% Si 0.7%



c) Mg 0.8% Si 0.3%



d) Mg 0.8% Si 0.7%

Photo. 1 The micro structure of the as cast ingots. $\times 400 \times 7\%$

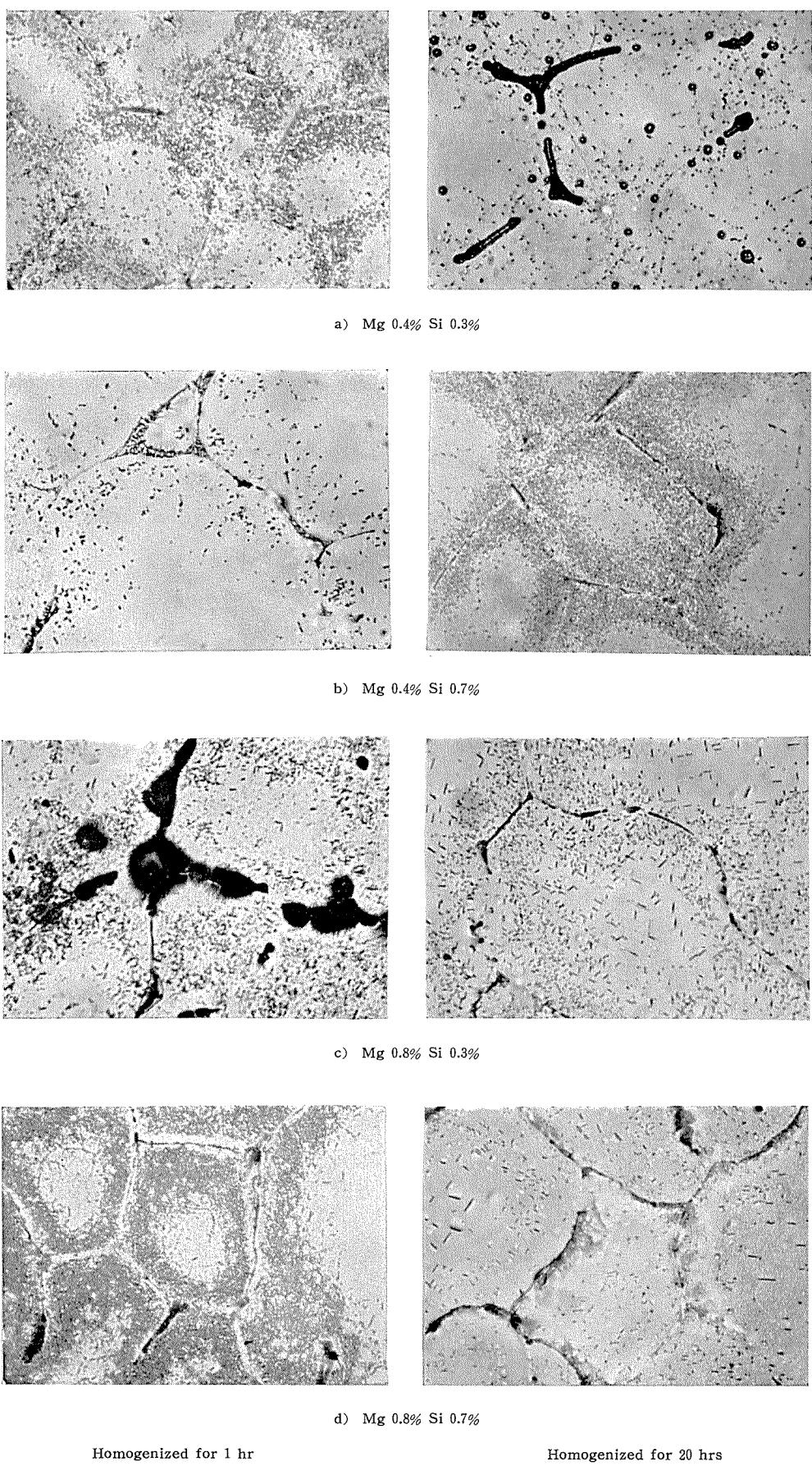


Photo. 2 The micro structure of the Al-Mg-Si alloy ingots homogenized at 350°C. $\times 400 \times 5.5/7.5$

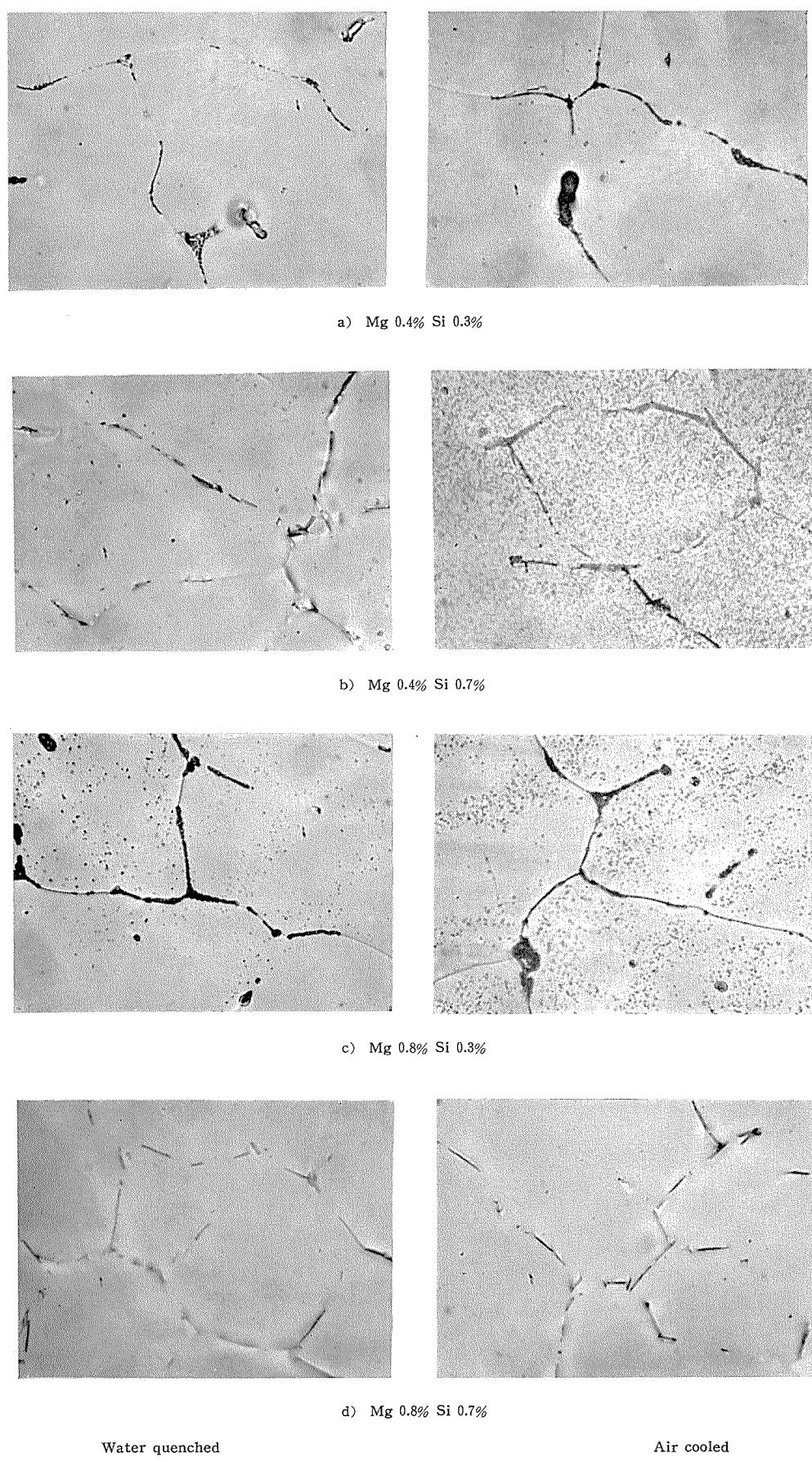


Photo. 3 The micro structure of the Al-Mg-Si alloy ingots homogenized at 520°C for 8 hrs. $\times 400 \times 5.5/75$

のものと大いに異なっている。

4・2 押出後の熱処理にもとづく機械的性質の変化

4・2・1 押出しのままの性質

4.1 に述べた均質化熱処理を実施した試料の押出しのままの性質について、Mg0.4%—Si0.3%試料（No.1 試料と呼称する）を Fig. 1 に、Mg0.4%—Si0.7%試料（No.2 試料と呼称する）を Fig. 2 に、Mg0.8%—Si0.3% 試料（No.3 試料と呼称する）を Fig. 3 に、Mg0.8%—Si0.7% 試料（No.4 試料と呼称する）を Fig. 4 に示した。Fig. 1 によると、No.1 試料においては押出後の機械的性質は低温度側が良好であり、かつ400～450°Cの押出温度では520°Cで均質化熱処理を行なって押出した試料の方が、均質化熱処理を行なわずに押出したものよりその値は高く、これ以上の押出温度では鋳塊の均質化熱処理効果は減少し、500°C以上の温度ではその差はほとんどなくなると同時に、電気伝導度の低下が認められる。Fig. 2 によると、No.2 試料においては、マグネシウム量は No.1 試料とほとんど変わぬが過剰ケイ素量は多く、押出後の機械的性質は低温度側で低く450°C以上の高温押出しによって機械的性質は上昇し、電気伝導度は、押出温度の上昇に従って減少の傾向が認められる。鋳塊の均質化熱処理の効果は押出温度450°Cを境に変化しており、機械的性質においては450°Cよりも高温にて押出した場合、520°Cで均質化熱処理を実施した試料は鋳塊の冷却方法が水冷、空冷をとわず、均質化熱処理を実施していない試料より機械的性質は優れている。Fig. 3 に示した No.3 試料は過剰マグネシウム側の試料で

鋳塊を均質化熱処理していない材料および520°Cで8時間の均質化熱処理を実施したものでは450°Cの押出温度で機械的性質は最低に達しそれ以上の温度で押出した場合に再び高くなる傾向が認められた電気伝導度は No.2 試料とまったく同一の傾向を示し高温側で押出した場合低下する傾向が認められた。Fig. 4 に示した No.4 試料はマグネシウムおよびケイ素量の合計は4 試料中最大でしかも過剰ケイ素側試料であるが、この試料は前述の No.2 試料と同様の傾向を示す。いずれも450°Cで機械的性質は最低を示し、それ以上の押出温度で再び高くなる傾向を示し、かつ鋳塊の均質化熱処理を実施した試料は実施していない試料より2～3 kg/mm²高いが電気伝導度においては、その差は450°C以上の押出温度ではほとんど現われない。

4・2・2 押出後焼モドシ処理を行なった場合の性質

Fig. 5 に No.1 試料の押出し後 230°C で 2 時間析出処理を行なった後の性質を示す。No.1 試料は押出後の析出処理による引張強さの変化はほとんど認められぬ程度であるが電気伝導度は、押出しのままより若干向上が認められる。Fig. 6 に No.2 試料の押出後 230°C で 2 時間の析出処理を行なった後の性質を示す。No.2 試料を 450°C 以上で押出したものは押出後の析出処理によって強度はかなりの向上を示し、かつ鋳塊を高温で均質化熱処理を実施した材料は比較的強さの向上がいちぢるしく、低温で均質化熱処理を実施した材料は均質化熱処理を実施せずに押出した材料とよく似た傾向を示している。電気伝導度においては押出温度に関係なく析出処理により高くなり、かつ鋳塊の均質化熱処理を行なった試料は行なわぬ試料より高くなつて

Table 5 Electrical conductivity of Al-Mg-Si alloys homogenized under various conditions. (Conductirity in IACS %)

	As cast	350°C×1 hr. (A.C.)	350°C×20 hrs. (A.C.)	520°C×8 hrs. (W.Q.)	520°C×8 hrs. (A.C.)
Mg 0.4 Si 0.3	53.27	56.55	60.34	55.17	54.65
Mg 0.4 Si 0.7	49.31	56.89	58.62	50.86	50.17
Mg 0.8 Si 0.3	50.34	53.44	57.06	50.34	50.17
Mg 0.8 Si 0.7	48.96	52.75	56.89	46.37	46.03

Table 6 Brinell hardness of Al-Mg-Si alloy ingot homogenized under various conditions.

10/500/30

	As cast	350°C×1 hr. (A.C.)	350°C×20 hrs. (A.C.)	520°C×8 hrs. (W.Q.)	520°C×8 hrs. (A.C.)
Mg 0.4 Si 0.3	34.1	26.8	27.0	33.1	34.4
Mg 0.4 Si 0.7	45.4	31.5	29.3	46.7	47.5
Mg 0.8 Si 0.3	44.4	32.4	28.8	52	51
Mg 0.8 Si 0.7	50	37.9	29.8	66	66

いる。Fig. 7 に No. 3 試料についての結果を示した。No. 2 試料においても 450°C 以上の温度で押出した試料はそれ以下の度で押出した試料より強さは優れており、かつ鋳塊の均質化熱処理の効果は 450°C 以上の温度で押出した場合に明らかである。電気伝導度は押出温度の上昇とともに低下するが低下の傾向は No. 2 試料に比較して少ない。Fig. 8 に No. 4 試料についての結果を示した。この試料の押出条件あるいは鋳塊の均質化が押出後の性質におよぼす効果は、No. 3 試料とほぼ同一である。

4・2・3 押出後焼入焼モドシ処理を行なった場合の性質

Fig. 9 および Fig. 10 に No. 1 試料を焼入後 175°C で 8 時間、230°C で 2 時間の焼モドシ処理を行なった後の性質を示す。押出温度が高くなるほど強さは、若干ではあるが減少の傾向を示す。電気伝導度は押出温度に対しては大きな変化を示していない。鋳塊の均質化熱処理は、強さを若干高くするが、電気伝導度は均質化熱処理によってほとんど変化しない。析出処理の条件は 230°C × 2hr の熱処理によるものが強さ、電気伝導度ともに良好な結果を得る。Fig. 11 および Fig. 12 に No. 2 試料について上述と同様な熱処理を実施した結果を示した。No. 2 試料においては押出温度が強さおよび電気伝導度におよぼす影響はほとんど認められない。なお鋳塊の均質化熱処理を行なった材料は行なっていない材料より若干強度が低い。Fig. 13 および Fig. 14 に No. 3 試料について上述と同様な熱処理を実施した結果を示した。No. 3 試料においては、押出温度が強さにおよぼす効果は 175°C で 8 時間析出処理を行なった場合には、450°C 以上の温度で押出した場合に強さのばらつきが多いが、230°C で 2 時間析出処理を行なった場合には押出温度による強さの変化はあまり認められていない。なお均質化熱処理が諸性質におよぼす影響は比較的少なかった。Fig. 15 および Fig. 16 に No. 4 試料の結果を示した。No. 4 試料においては、175°C で 8 時間析出処理を行なった試料は強さおよび電気伝導度においては、押出温度および鋳塊の均質化熱処理による影響は比較的多いが、230°C で 2 時間の析出処理を実施した場合にはその傾向は少なくなっている。

以上実験の結果を、350°C および 520°C にて押出したものについて材質と均質化熱処理条件ならびに諸性質との関係を押出後の焼モドシ条件のみについてまとめてみると、Fig. 17 および Fig. 18 を得る。これによると 350°C で押出した試料の均質化熱処理にもとづく変化の度合は、No. 4 試料が最も大きく、No. 3 試料が最も少ない。520°C で押出した材料においては No. 4 試料および No. 3 試料が比較的大きく、No. 2 試料が最も少ない。すなわち、押出温度の低い場合には、マグネシウムおよびケイ素量の合計が約 1.1% 程度であるとき過剰マグネシウム側の試料の均質化熱処理による性質変化は少なく、逆に押出温度の高い場合は過剰ケイ素試料側の試料の均質化熱処理による性質変化は少ないことが示されている。

4・3 押出後焼モドシ材の顕微鏡組織

押出後焼モドシ処理を行なった材料の顕微鏡組織の代表として、No. 1 試料および No. 4 試料について Photo. 4 および Photo. 5 に示した。いずれの試料においても押出温度の上昇によって、結晶粒界が明瞭に現われてくるが、均質化熱処理を行なっていない試料に比較して、均質化熱処理を実施した試料は均質化熱処理温度が高くなるに従って、またその時間が長くなるに従って粒界のコントラストは明瞭になってくる。また、520°C で押出した材料の結晶粒の大キサは、均質化熱処理を行なっていない材料およびその時間が短かく、温度の低いものは、結晶粒が粗大である。材質別にはマグネシウムとケイ素量の合計量の最も少ない No. 1 試料において、520°C で押出した試料において結晶粒界がボヤけている。No. 4 試料は押出温度による結晶粒間のコントラストが明瞭化する傾向は強い。

5. 結果に対する考察

以上実験の結果、Al—Mg—Si 系の合金の鋳塊の均質化熱処理は、押出後の性質に影響を与えることが明らかとなつたが、含有するマグネシウムおよびケイ素量比によって必ずしも同様の傾向を示すとは限らない。本来この系合金は、溶体化処理→析出処理によって性質の調整をはかる合金であるから、強度を保護するためにはできる限り溶体化の傾向を強める必要があろう。この目的のためには、含有するマグネシウムおよびケイ素の量比は、Mg₂Si の原子量比によって理論的に計算されたものと同一にするかもしくは、若干過剰ケイ素側にすることが望ましいことはすでに第 1 報で詳述した。したがってこのような組成の材料を高温で押出すことによって、押出時の加工熱の発生により溶体化を促進することが考えられる。この場合なるべく短時間に溶体化が可能な状態に鋳造組織を均質化熱処理によって変化させることが望ましい。本実験の結果では、350°C 程度の温度で長時間の加熱を行なうよりも 520°C 程度の比較的高温で比較的短時間均質化熱処理を行なう方が押出後の T 5 処理に対して良好な結果を示すことが明らかにされている。この事実は、鋳塊に存在している粒内偏析を均質分散させることが重要なわけで、粒内偏析の分散度の少ない鋳造のままの状態、あるいは低温短時間の熱処理では不十分であることが解った。

さらに、高温度で均質化処理を行なったものは、押出後の結晶粒度が微細な傾向を有することで、この理由に対しても、鋳塊の粒内偏析を溶体化し、さらに均一分散をはかることによって、均一分散した第 3 元素の存在が押出中の再結晶の成長を阻止した結果とも考えられる。強度増加の面からは附加的効果と考えられ、単なる溶体化析出の熱処理に伴なう硬化現象と、結晶粒の微細化との相互効果により高温で押出したものは、良好な機械的性質を示すものではないだろうか。

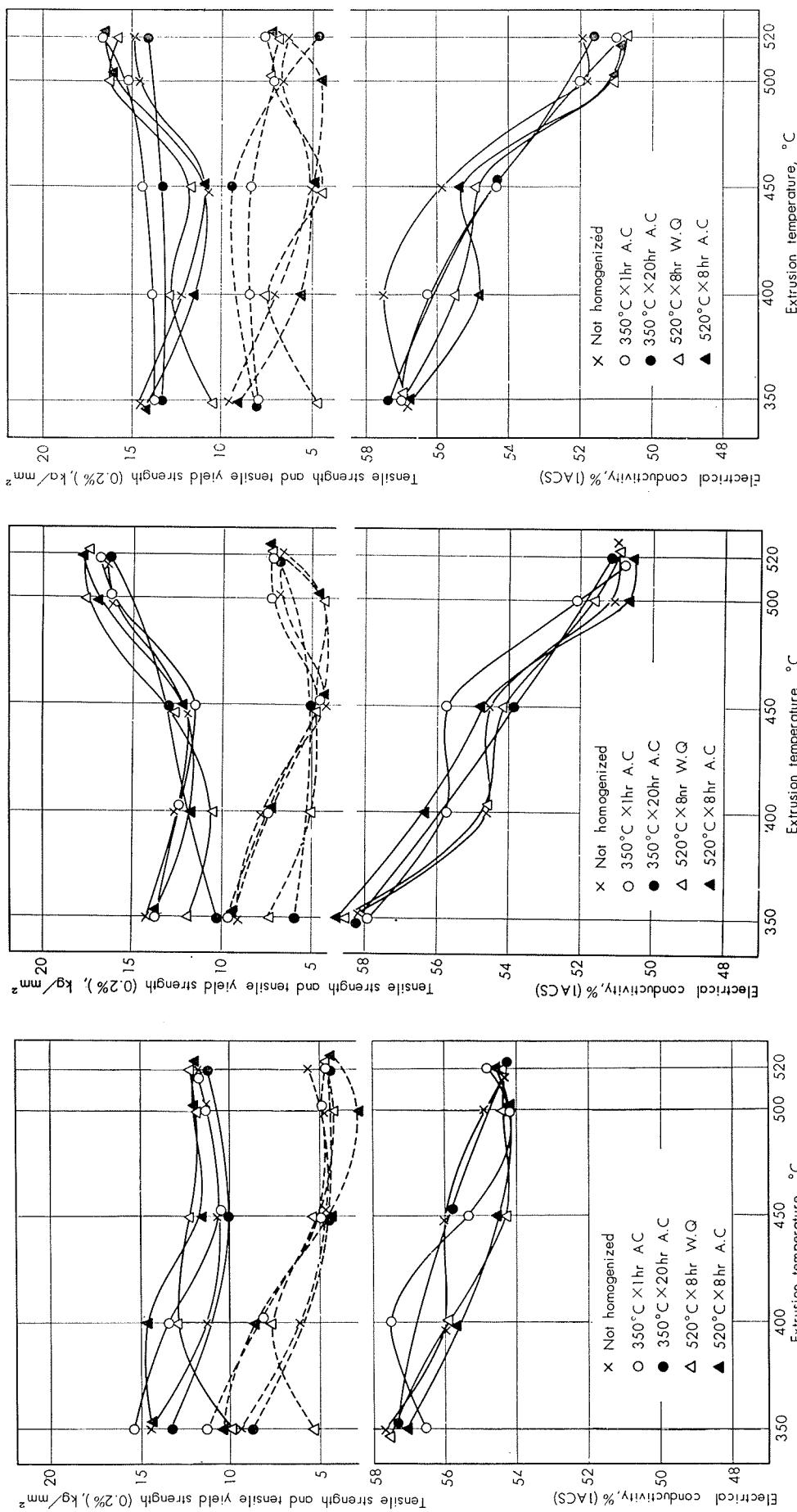


Fig. 1 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%—Si 0.3% alloy extrusions, as extruded.

Fig. 2 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8%—Si 0.3% alloy extrusions, as extruded.

Fig. 2 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%—Si 0.7% alloy extrusions, as extruded.

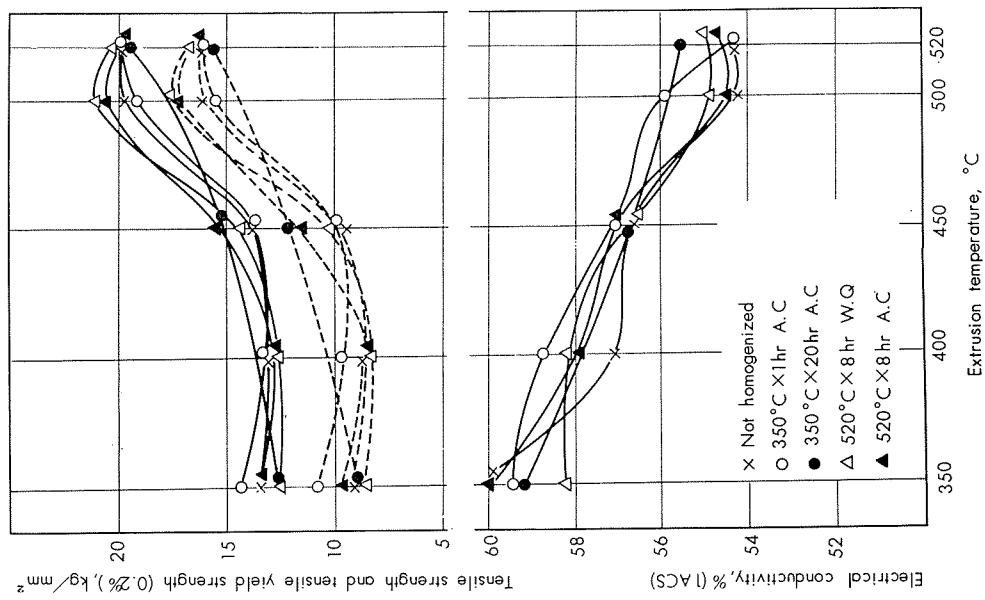


Fig. 6 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8%—Si 0.3% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 2 hrs after extrusion.

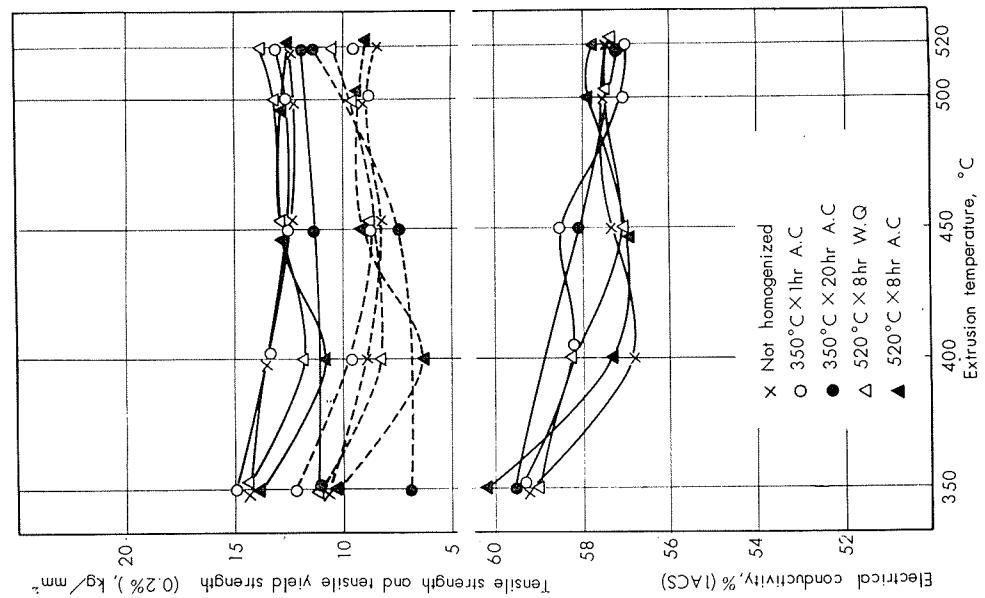


Fig. 5 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%—Si 0.3% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 2 hrs after extrusion.

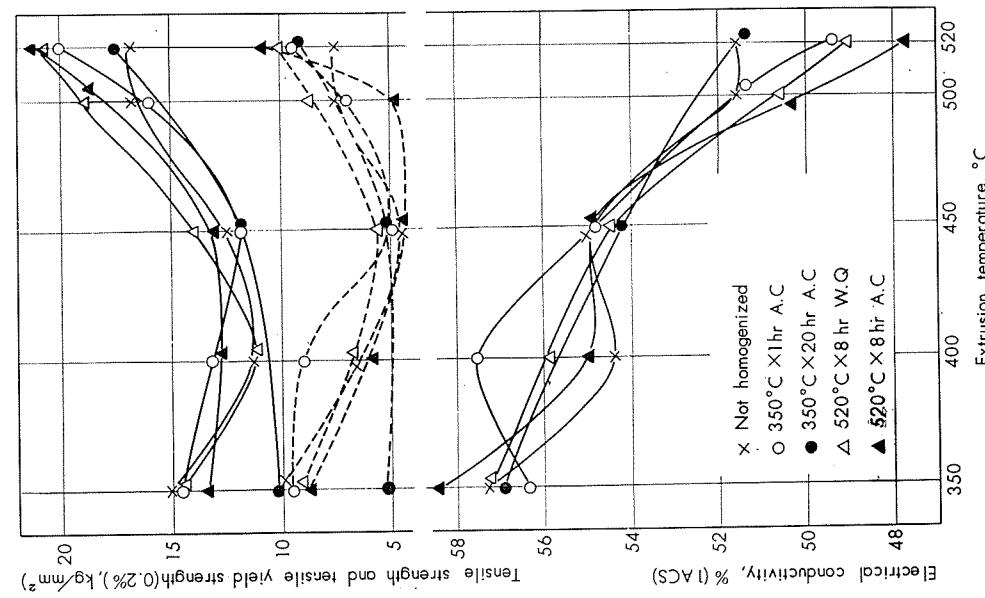


Fig. 4 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8%—Si 0.7% alloy extrusions, as extruded.

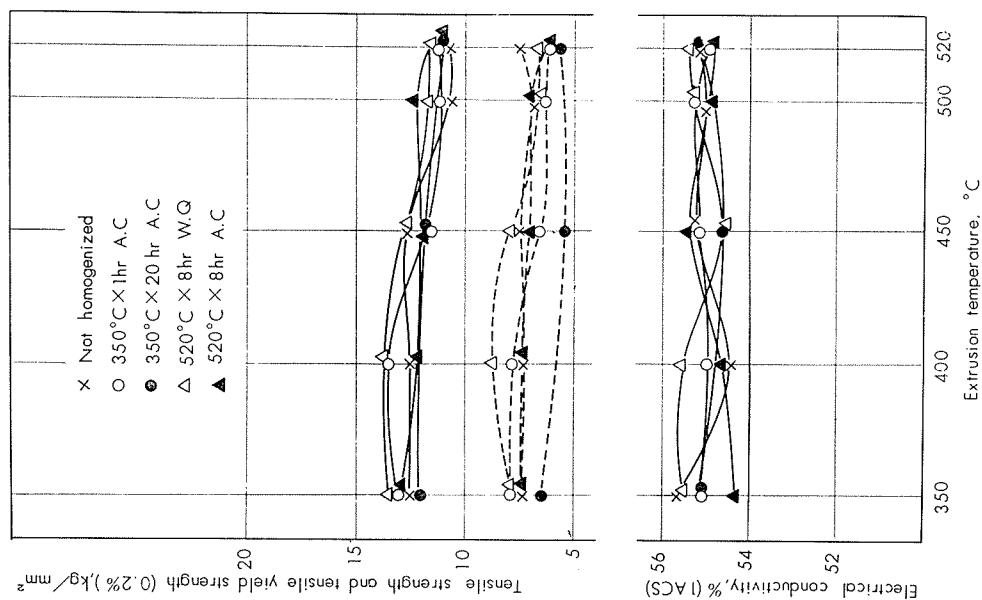


Fig. 9 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%–Si 0.3% alloy extrusions, precipitated at 175°C for 8 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

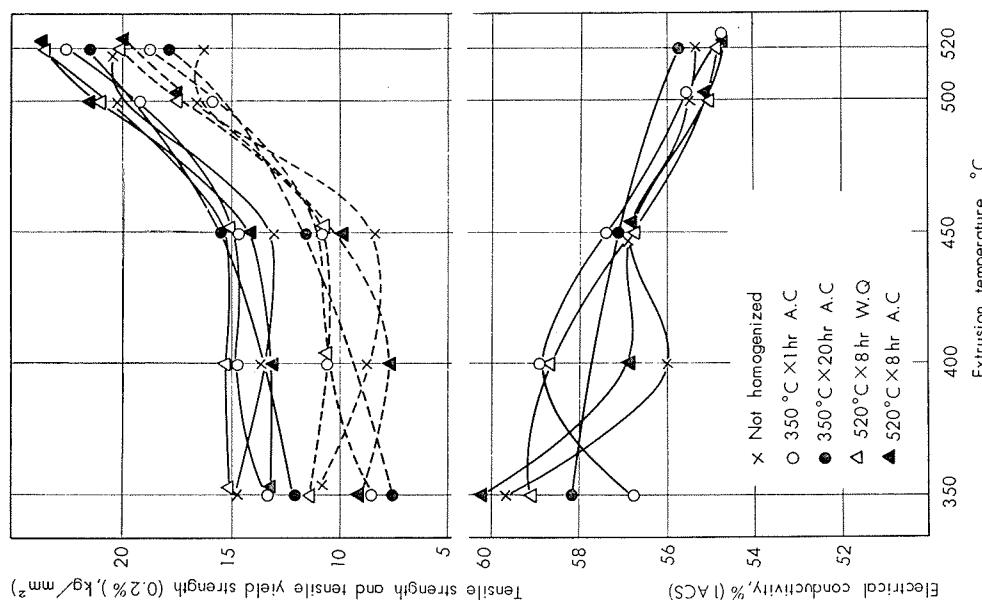


Fig. 8 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8%–Si 0.7% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 2 hrs after extrusion.

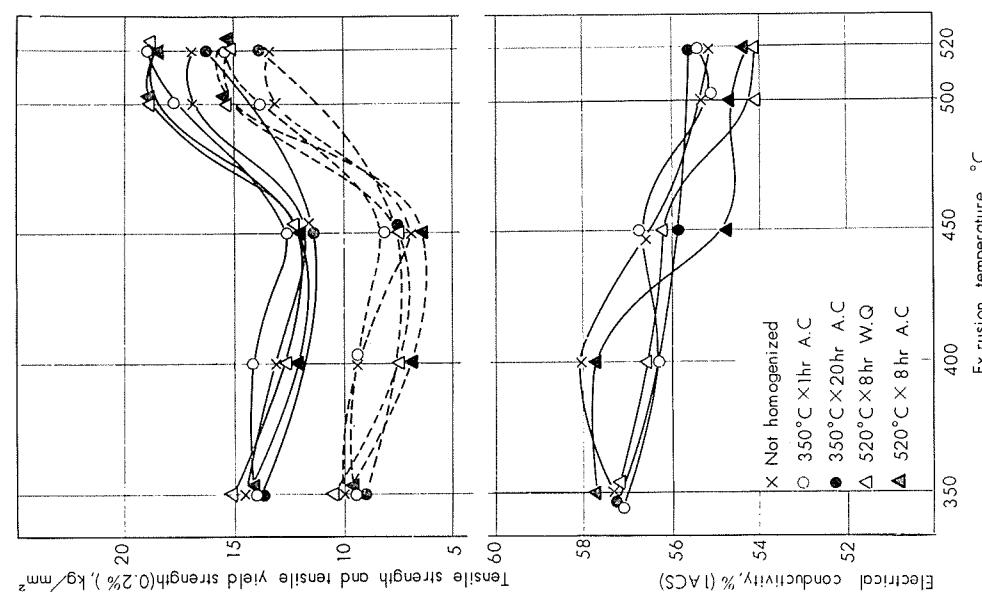


Fig. 7 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%–Si 0.7% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 2 hrs after extrusion.

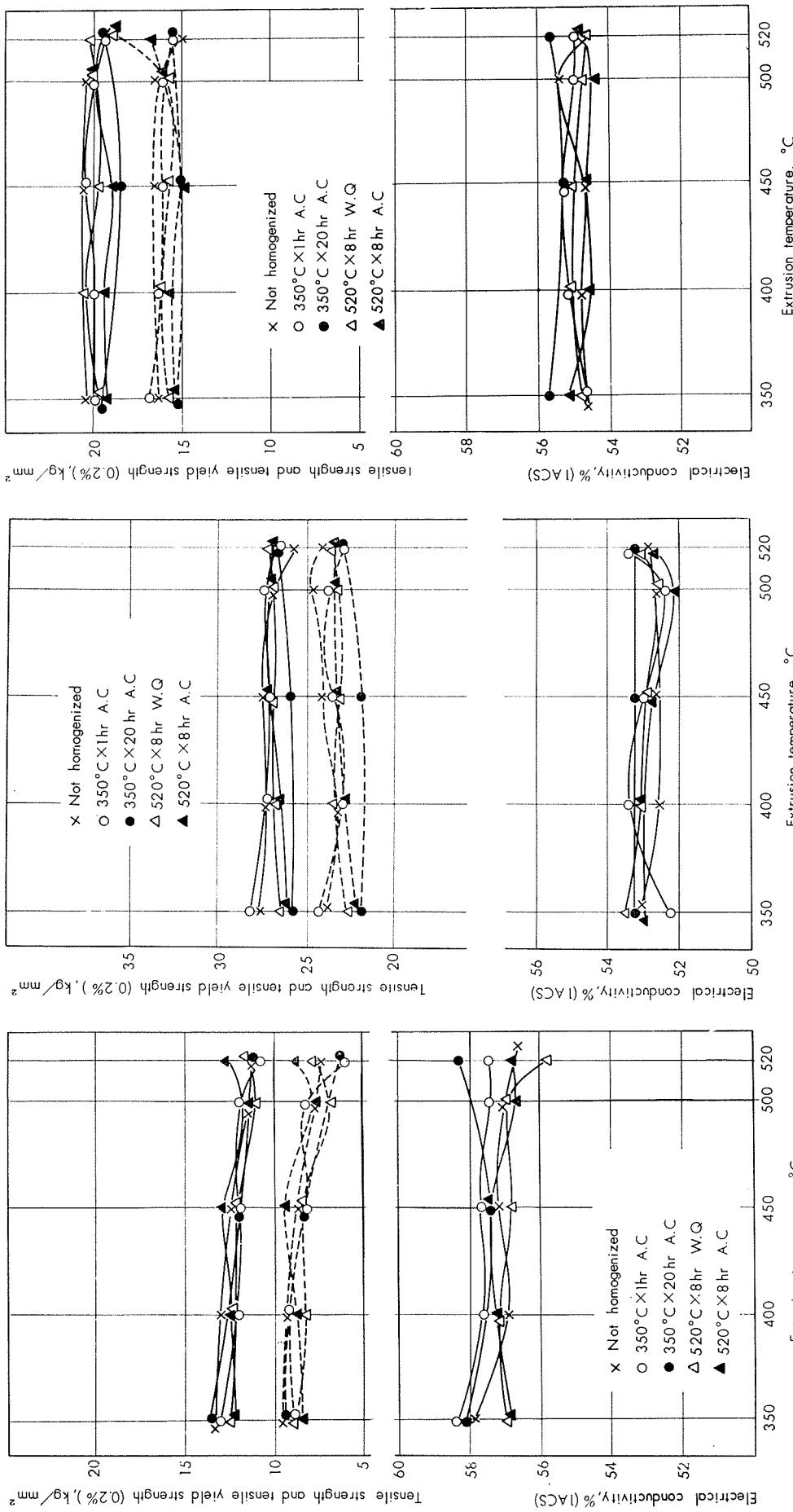


Fig. 10 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%—Si 0.7% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 2 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

Fig. 11 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%—Si 0.7% alloy extrusions, precipitated at 175°C for 8 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

Fig. 12 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.4%—Si 0.7% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 2 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

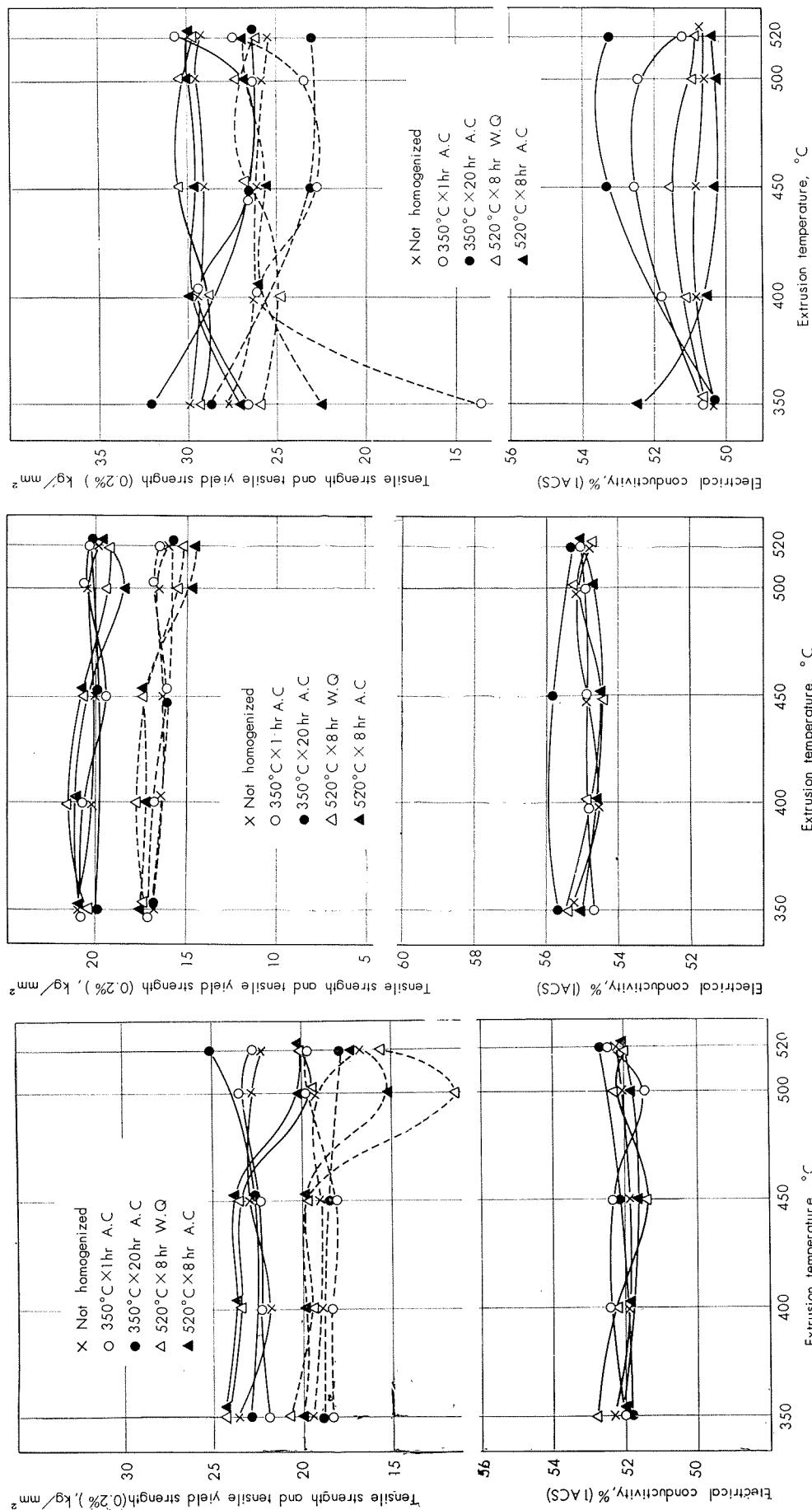


Fig. 13 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8% - Si 0.3% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 8 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

Fig. 14 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8% - Si 0.3% alloy extrusions, precipitated at 175°C for 2 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

Fig. 15 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8% - Si 0.7% alloy extrusions, precipitated at 170°C for 8 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

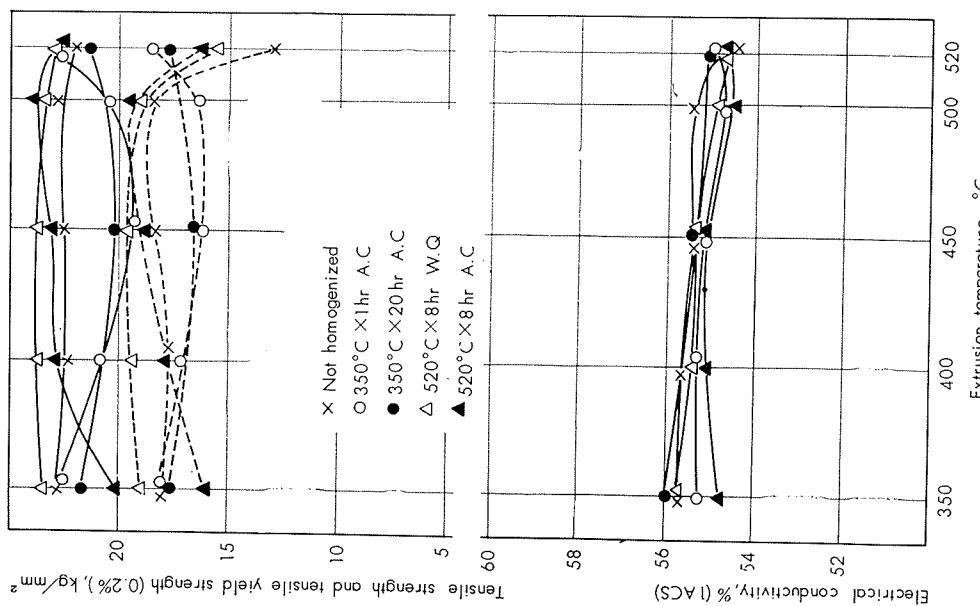


Fig. 16 Effect of the homogenizing and extruding temperature on the mechanical properties and electrical conductivity of the Al-Mg 0.8%—Si 0.7% alloy extrusions, precipitated at 230°C for 2 hrs after 520°C × 2 hrs solution heat treatment.

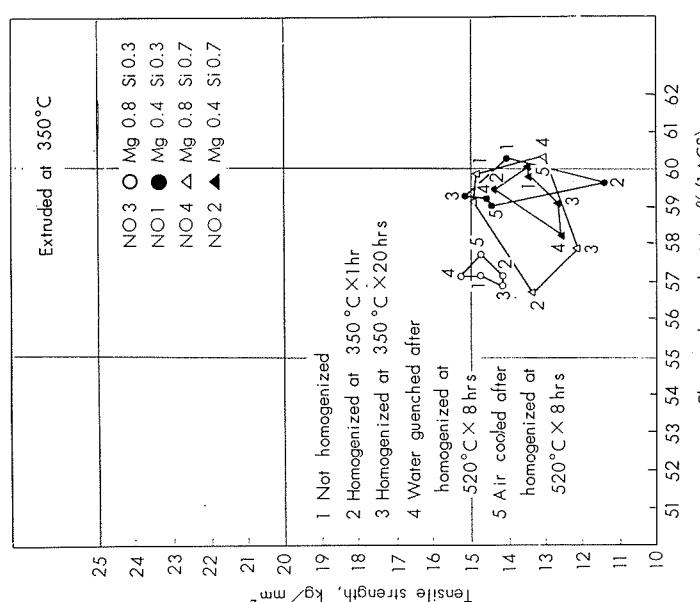


Fig. 17 The effects of various homogenizing treatments on the tensile strength and electrical conductivity of the Al-Mg-Si alloy extrusions, Extruded at 350°C.

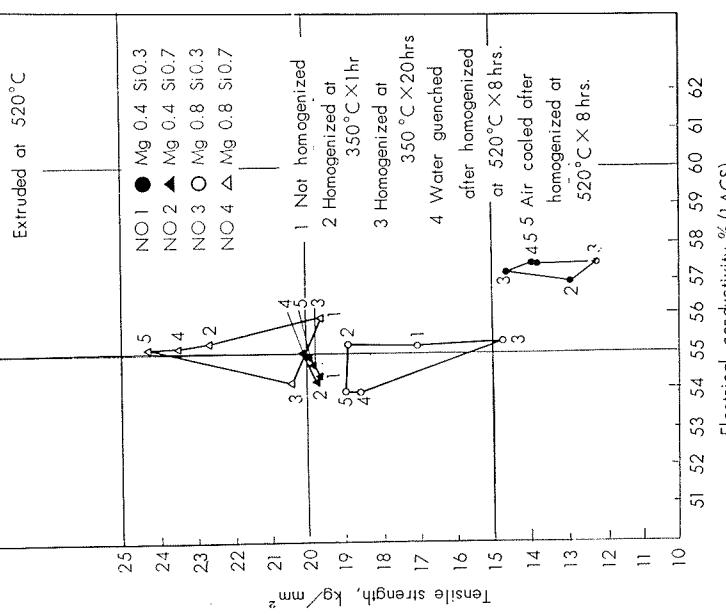


Fig. 18 The effects of various homogenizing treatments on the tensile strength and electrical conductivity of the Al-Mg-Si alloy extrusions, Extruded at 520°C.

過剰マグネシウム側の試料は、低温度で押出した場合、比較的強度がすぐれ、かつ鋳塊の均質化熱処理の影響を受けることの少ない理由として、この程度の押出温度では、押出中に再結晶が行なわれることはまれであり、また、マグネシウム単体では、溶体化析出による時効現象は本系合金においては認められず、マトリックスの硬化に寄与するだけであるから、350°C 程度の押出温度で再結晶の機会の少ない場合特に顕著に硬化が現われたものと解釈できる。

6. 結 言

本報告において、著者らは Al—Mg—Si 3 元合金の鋳塊

の均質化熱処理および押出条件が本系合金の押出後の製品の性質におよぼす影響について実験した。その結果

1 本系合金の均質化熱処理が押出後の性質に与える効果は、マグネシウムおよびケイ素の全量が同一であっても Mg/Si 量比によって異なる。すなわち Mg/Si 量比が Mg_2Si によって計算される量比に等しいか、またはそれより過剰にケイ素が存在している場合には、均質化熱処理が諸性質におよぼす影響は高温で押出した場合に大きく、低温側で押出した場合には少ないが、過剰マグネシウム側の試料ではその反対を示すことが認められた。

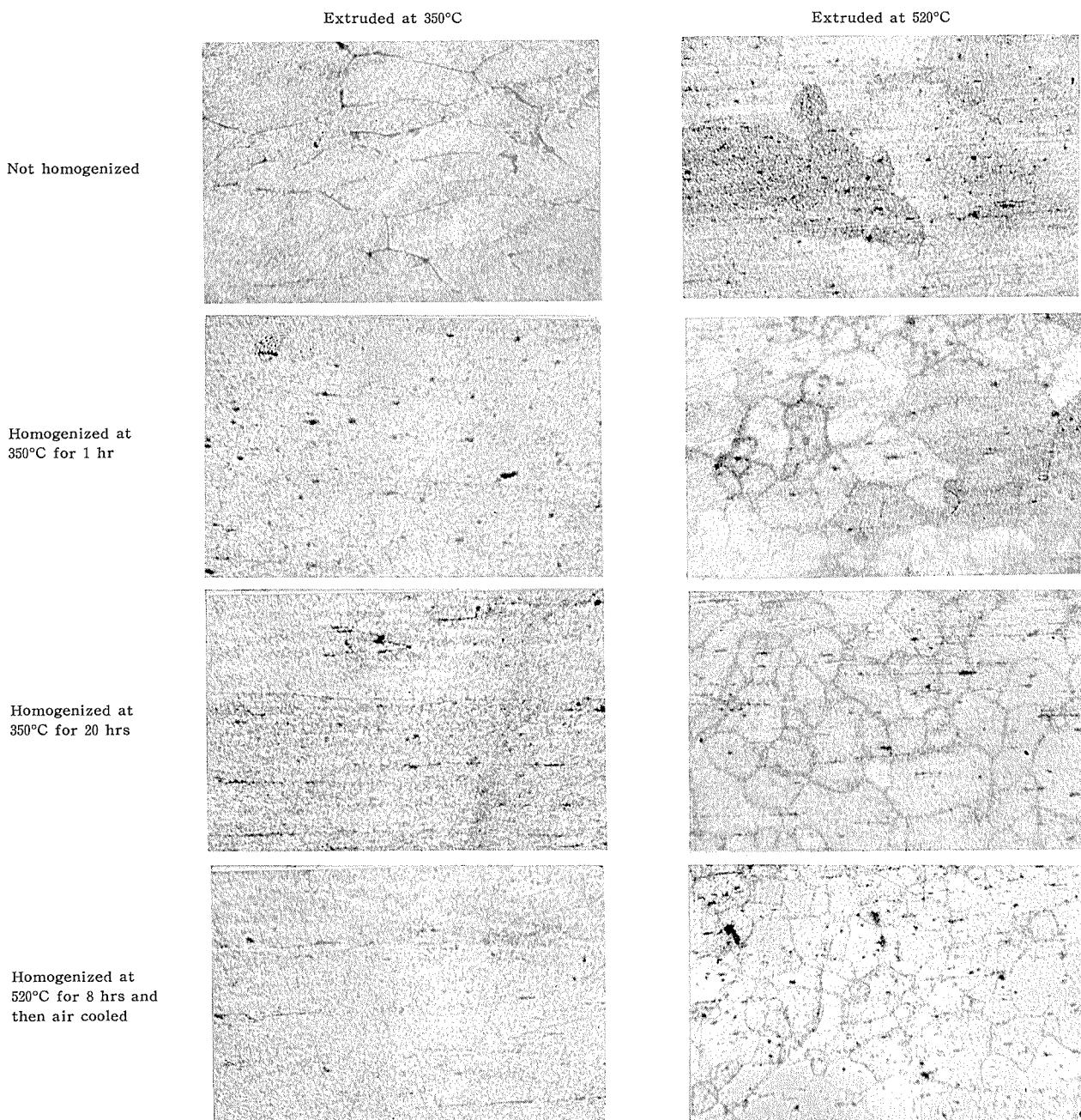


Photo. 4 The effects of homogenizing treatment and extrusion temperature on the micro structure of extruded Al-Mg 0.4%—Si 0.3% alloy. $\times 100 \times 5\%$

2 均質化熱処理は低温で長時間（たとえば350°Cで20時間）実施するよりも高温で短時間（たとえば520°Cで8時間）行ない徐冷した方がよい傾向を示すことが認められた。これは高温で均質化熱処理することにより、鋳造時結晶粒界に偏析していた析出物が溶体化すると同時に、粒内もほぼ完全に溶体化され、かつ冷却時に再び析出する析出物は均一微細に分散する傾向を示すからである。低温度で長時間の加熱を行なえば、粒界の偏析は溶体化の傾向を示さず、かつ粒内の析出物が凝集する傾向を示す。このような状態のものは押出時の加熱あるいは加工熱によって再固溶する傾向は少なく、均質化熱処理としては不十分であることが認められた。

3 この系合金を電気伝導材として用いる場合、たとえば6101合金の規格を満足せしめることは、いわゆるT5処理によつても可能であることが認められたが、工業的には、更に検討する必要のあることが推察された。

文 献

- 1) 寺井、馬場：住友軽金属技報，4 (1963), 13.
- 2) B.W. Bischof, J.F. Whiting: Modern Metals, 11 (1955), 34.
- 3) J.M. Mc Laughlin: Light Metal Age, June, (1958), 15.
- 4) ALCAN Ingot Product Bulletin.

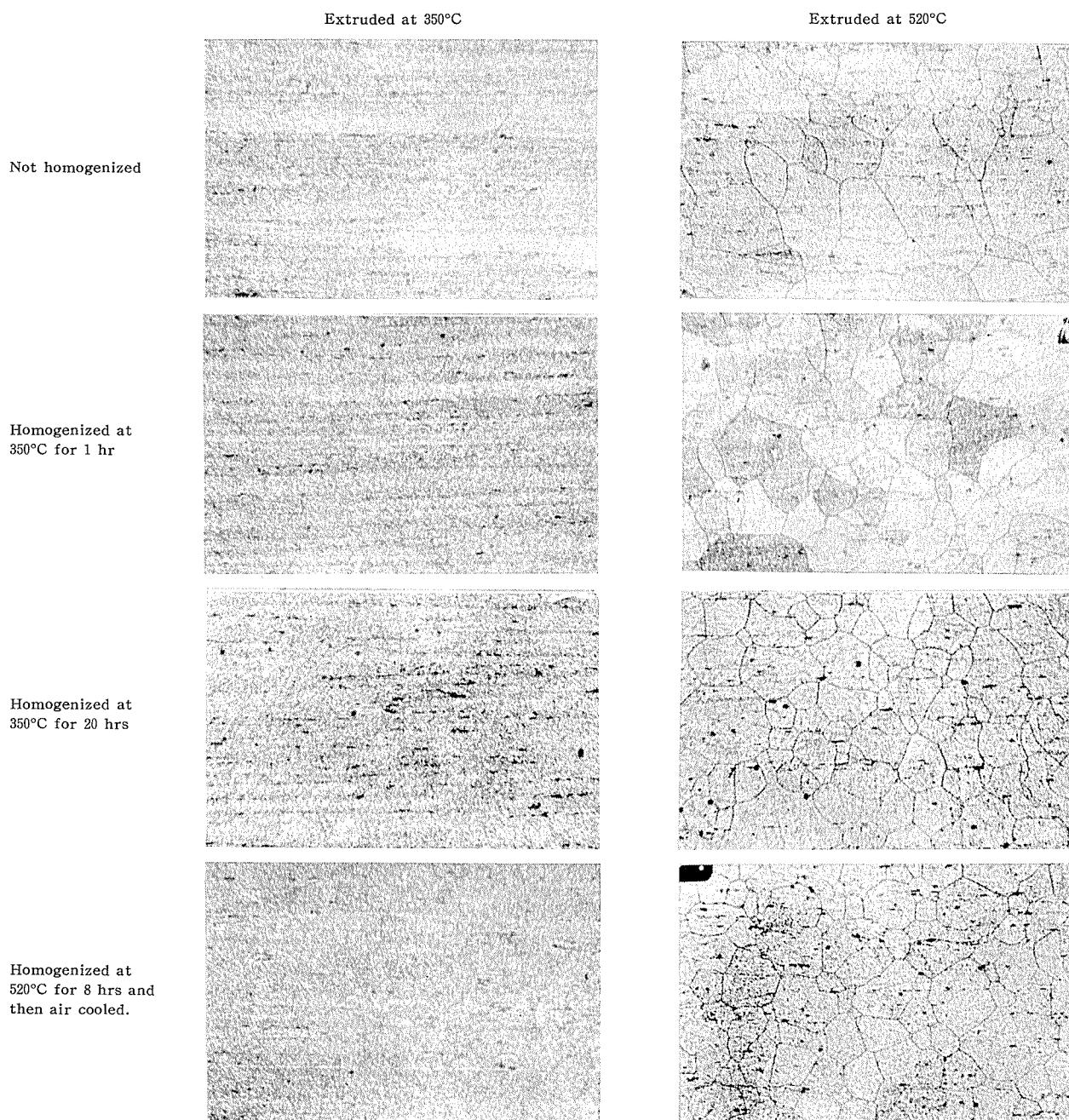


Photo. 5 The effects of homogenizing treatment and extrusion temperature on the micro structure of extruded Al-Mg 0.8%—Si 0.7% alloy. $\times 100 \times 5\%$

中部電力株式会社名港発電所におけるモデルコンデン
サーによる復水器管の腐食試験（第2報）

大津武通 佐藤史郎 渡辺敏彦

住友軽金属工業株式会社

論 文

中部電力株式会社名港発電所におけるモデルコンデンサーによる復水器管の腐食試験（第2報）

大津武通* 佐藤史郎** 渡辺敏彦**

Corrosion Test on Condenser Tubes by Model Condenser at Meiko Power Station (Rep. 2)

by Takemichi Otsu, Shiro Sato and Toshihiko Watanabe

A corrosion test on condenser tubes of various alloys has been running using a model condenser at Meiko Power Station of Chubu Electric Company since Jan. 1955. In previous paper, the results of inspection on some tubes taken out on Sept. 1956 were reported. This paper reports the results of inspection on 100 tubes which were installed in Jan. 1955 or Sep. 1956 and taken out on July 1962 after service of 23,000 or 17,000 hours.

The model condenser, in which 470 tubes of 19mm O. D., 1.0mm thickness and 2,086mm length were set, was operated in flow rate of 2.0 m/sec using sea water pumped up from Nagoya harbour.

The tubes used in this test includes the following alloy ones; (1) arsenical Admiralty brass (annealed) (2) aluminium brass (annealed) (3) noninhibited Admiralty brass (stress relieved) (4) noninhibited Admiralty brass (annealed) (5) 70-30 cupronickel (annealed) (6) 90-10 cupronickel (quenched) (7) 90-10 cupronickel (heat treated for precipitation) (8) 90-10 cupronickel (annealed) (9) Albrac: aluminium brass modified with silicon and antimony (work hardened) (10) Albrac (stress relieved) (11) Albrac (annealed) (12) Albrac (over annealed) (13) arsenical aluminium bronze (annealed).

Following results were obtained by detailed inspection.

1. On Admiralty brass tubes, severe corruptions with uneven and linear corrosion marks were seen at the central portions and both ends of tubes respectively. But, no impingement attack was observed on each Admiralty brass tube which was installed only at the upper section of condenser (2nd pass) as has ever been observed in the previous inspection on same alloy tubes installed at the lower section of condenser (1st pass). This fact shows that the action to cause impingement attack is dependent of degree of turbulent flow.

2. No dezincification corrosion were seen on every Admiralty brass tubes. The depths of corrosion of Admiralty brass tubes were almost in range from 0.15 to 0.5mm.

3. Aluminium brass and Albrac tubes suffered from slight linear corrosion which was composed of small pits. The depth of pits was less than 0.20 mm except abnormal corrosion pits due to obstruction of solid materials.

4. No difference on corrosion resistance were seen between work hardened, stress relieved, annealed and over annealed Albrac tubes.

5. 90-10 and 70-30 cupronickel alloy tubes were resistant to corrosion. The depth of corrosion of every tubes was less than 0.07mm and it was impossible to discriminate the difference of corrosion resistance of some 90-10 cupronickel tubes of different heat treatment.

6. Arsenical aluminium bronze tubes showed fairly good resistance to corrosion.

7. The chemical analysis and determination of scale formed on each alloy tube showed that the corrosive condition to which the tubes have been exposed was not that of clean sea water but that of slightly polluted sea water.

* 研究部 工学博士

** 研究部

1. 緒 言

中部電力㈱名港発電所において、昭和29年12月より第1号機タービン所内発電機(3,000kW)に小型復水器を併設し、各種実用銅合金管計470本について実地腐食試験を行なってきた。

31年9月このうち140本の管を抜取り、腐食状況を詳細に調査し、その状況は第1報に報告した。そして第1通路のアドミラルティー管にインレットアタックおよび局部潰食の発生が見られること、アルミニウム黄銅管、アルブラック管、10%および30%キュプロニッケル管はほとんど腐食されていないこと等を明らかとした。31年10月抜取管跡には新しく管を挿入して先に挿入してきた管と並行して試験を継続してきた。37年6月これらの管の腐食状況を知るためこのうち100本の管を抜取りその腐食状況を調査した以下その結果を報告する。

2. 試料および試験方法

2.1 試験装置

本試験に用いた小型復水器の詳細は前報において述べた如きものであり、今日の営業用大型コンデンサー(例えば150MW級タービンのコンデンサー)に比し冷却面積は約 $\frac{1}{200}$ 程度のものであるが、機構はほとんど同じものである。

なお、主な仕様を次に示す。

冷却水 名古屋港の海水 360m³/H.

流速 1.7~2.2m/sec

復水器管 19φ×1.0t×2,086mm 470本

蒸気凝縮量 3,000kg/H

2.2 試験管

本試験にはTable 1に示す管を用いた。(前報参照)

これらの管は熱交換器管としてすでに一般に活用せられている実用銅合金管よりなるものである。試験管の配置図をFig. 1に示す。

各管はなるべく各部分に均等に分布するように配置されているがアドミラルティー管の第1通路の管は前回抜取時に全数抜取後、挿入を行なっていないため存在しない。

2.3 運転状況

昭和30年1月運転開始後31年9月の第1回抜取調査迄の延運転時間は6,257時間であった。

昭和31年以降の年度別運転時間は次の通りである

年度別運転状況

年 度	31	32	33	34	35	36	37	計
運転時間	3,120.11	4,779.32	5,652.08	1,671.51	2,963.25	2,988.02	553.27	17,728.36

従って29年12月挿入管は37年6月迄に約23,000時間運転されたことになり、31年9月挿入管は約17,000時間運転されたことになる。

2.4 調査管の抜取り

今回の調査に際しA水室上部より35本、A水室下部より14本、B水室上部より35本、B水室下部より16本、計100本の管を抜取った。抜取管の採取位置と略号をFig. 2およびTable 2に示す。

Table 1 Details of the tubes used in model condenser.

Mark	Alloys	Chemical composition, %								Temper	Final annealing temp., °C	Mechanical properties		Hardness Rockwell "F"
		Cu	Zn	Sn	Al	Ni	Si	As	Fe			Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	
1	Arsenical Admiralty brass	70.0	R	1.0	—	—	—	0.04	—	Annealed	500	35.7	72	62
2	Aluminium brass	77.0	R		2.0	—	—	0.04	—	Annealed	500	42.6	58	82
3	Admiralty brass									Stress relieved	350	38.2	63	77
4	Admiralty brass	70.0	R	1.0	—	—	—	—	—	Annealed	500	34.8	69	61
5	70-30 Cupronickel	R	R	—	—	30.0	—	—	0.5	Annealed	800	43.3	43	76
6	90-10 Cupronickel									Quenched (solution treated)	—	30.1	30	85
7	90-10 Cupronickel	R	—	—	—	10.0	—	—	1.25	Work hardened and precipitation treated	—	45.2	14	94
8	90-10 Cupronickel									Annealed	600	33.8	44	70
9	Albrac									Work hardened	—	64.5	10	103
10	Albrac	78.0	R	—	2.0	—	0.3	0.04	—	Stress relieved	400	52.0	47	93
11	Albrac									Annealed	500	47.1	53	90
12	Albrac									Over annealed	700	38.9	70	53
13	Aluminium bronze	R		—	6.0	—	—	0.15	—	Annealed	600	52.0	56	97

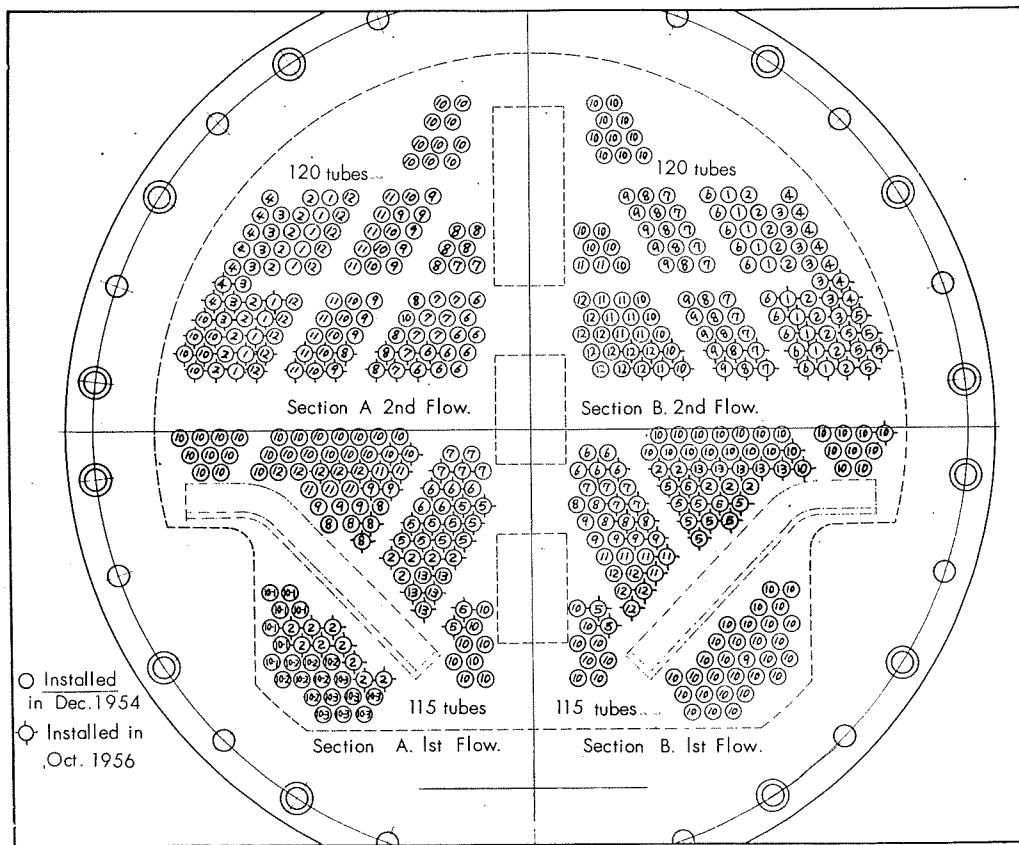


Fig. 1 Installation of test tubes shown in Table 1 in the model condenser. (Front view of the tube sheet.)

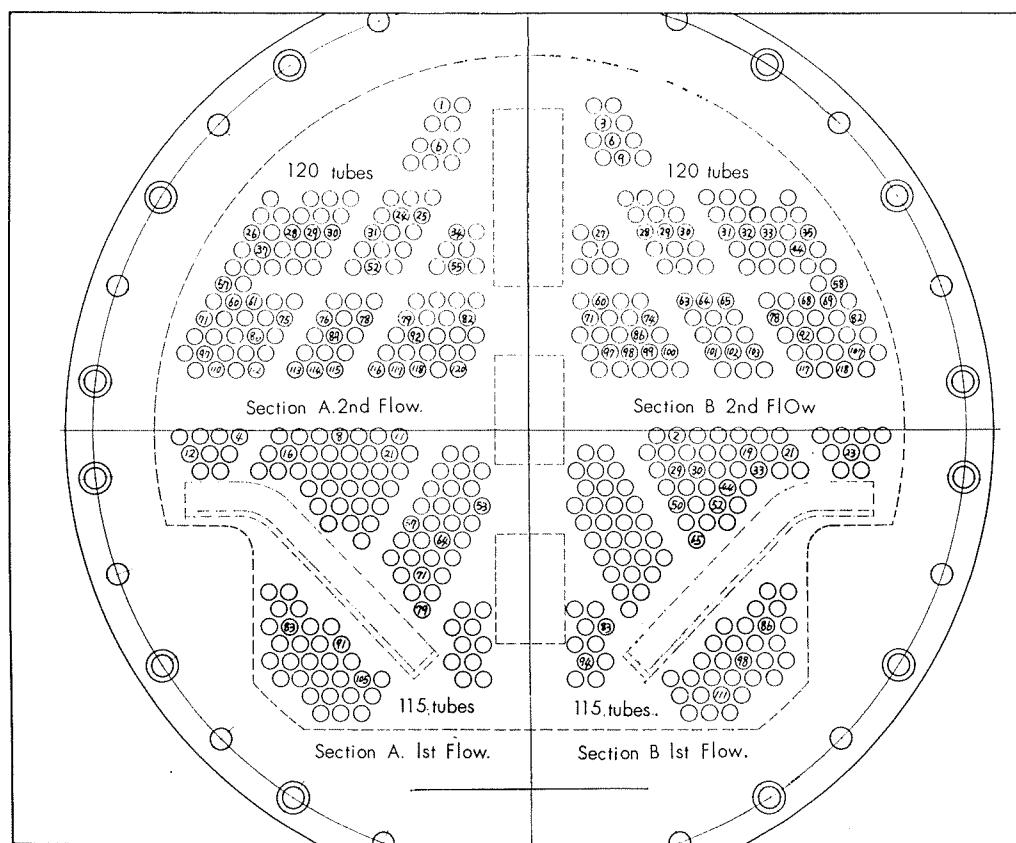


Fig. 2 Installed position of the sample tubes. (Front view of the tube sheet)

Table 2 Sampling schedule of the test tubes for inspection.

Sample tubes/installed tubes

Mark	Alloys	Section Flow Date of instal- lation Temper	A				B				The total	
			A-U (upper)		A-L (lower)		B-U (upper)		B-L (lower)			
			2nd		1 st		2nd		1 st			
			Dec. '54	Oct. '56								
1	Arsenical Admiralty brass	Annealed	1/6	1/6	—	—	1/6	1/6	—	—	4/20	
2	Aluminium brass	Annealed	2/8	1/2	0/2	3/12	2/8	1/2	1/3	1/2	11/39	
3	Admiralty brass	Stress relieved	1/6	1/2	—	—	1/6	1/2	—	—	4/14	
4	Admiralty brass	Annealed	1/6	1/2	—	—	1/6	1/2	—	—	4/14	
5	70-30 Cupronickel	Annealed	—	—	—	3/12	—	2/6	—	4/12	9/30	
6	90-10 Cupronickel	Quenched	2/8	1/2	0/2	0/3	2/8	1/2	0/3	0/2	6/30	
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	2/8	1/2	0/3	0/2	2/8	1/2	0/3	0/2	6/30	
8	90-10 Cupronickel	Annealed	1/7	1/3	0/3	0/2	2/8	1/2	0/3	0/2	5/30	
9	Albrac	Work hardened	3/9	1/1	0/3	0/2	2/8	1/2	1/4	0/2	8/31	
10	Albrac	Stress relieved	5/18	3/8	5/31	1/2	5/18	1/2	6/59	1/3	27/141	
11	Albrac	Annealed	2/8	1/2	0/3	0/2	2/8	0/1	0/3	0/2	5/29	
12	Albrac	Over annealed	2/8	1/2	0/2	0/3	2/8	2/3	0/3	0/2	7/31	
13	Aluminium bronze	Annealed	—	—	—	2/6	—	—	—	2/6	4/10	
	Total		22/89	18/31	5/70	9/45	22/89	13/31	8/81	8/34	100/470	

3. 引抜管調査結果

調査管外面はいずれも黒色の薄いスケールにおおわれており、隔壁接触部に限って厚いスケール（鉄さび）の付着が見られた。代表例を Photo. 1 に示す。いずれの管も肌荒れが認められ、肌荒れは中でもアドミラルティー黄銅管、アルミニウム黄銅管、およびアルブラック管等黄銅系合金管に比較的激しいようであった。各管から引張試験片を採取後、管を縦割り（上面および下面）してその内面スケールの付着状況、スケール除去後の金属面の腐食状況およびその断面状況を調査した。

各管内面全長について腐食状況の調査（深さの測定等）引張試験、カタサの測定、管の分析、内面付着スケールの分析、内面付着スケール量の測定等を行なった。以下項目別にその詳細な状況を述べる。

3.1 腐食状況

各管の入口側および出口側 2 区間の上面および下面の最大腐食深さの測定結果を Table 3 に示す。

3.1.1 アドミラルティー黄銅管

（マーク 1：軟質材ヒ素入り、マーク 3：低軟材、マーク 4：軟質材）

各管内面は全域にわたり茶褐色のスケールにおおわれ所々緑白色の部分が見られた。

前回の調査時、主として第 1 通路のアドミラルティー黄銅管に見られた金属地肌の露出部（inlet attack および局部潰食部）は全く見られなかった。

代表例を Photo. 2 に示す。スケールを除去したところ Photo. 3, 4, 5 の如くであり、各管共全域にかなりの肌荒れ状腐食が生じており特に中央部に激しかった。また両管端部には激しい線状腐食が見られた。中央部には局部腐食

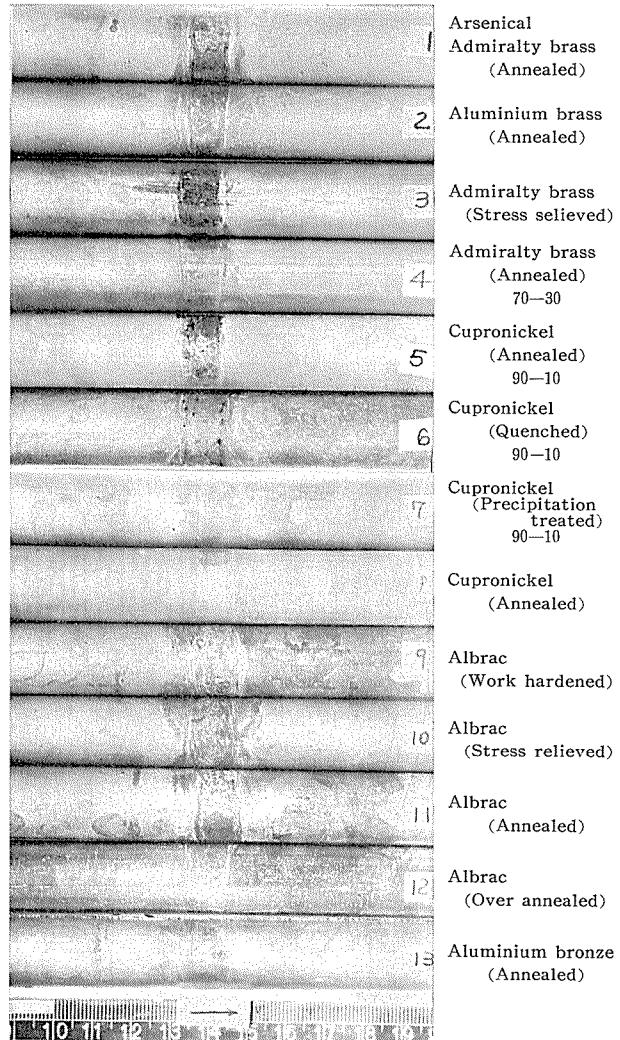


Photo. 1 Corrosion of outer surface of each tube.

も認められた。マーク 1, 3, 4 管の中から、比較的腐食が

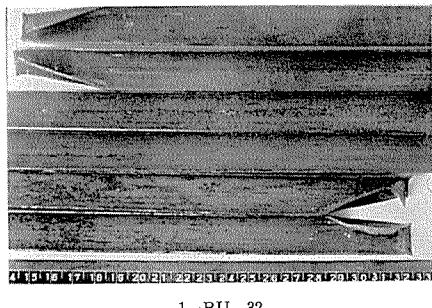


Photo. 2 Scale formed on annealed arsenical Admiralty brass tube.

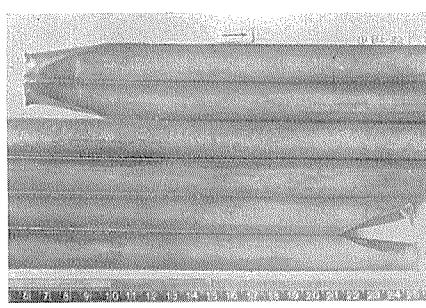


Photo. 3 Corrosion of annealed arsenical Admiralty brass tube.

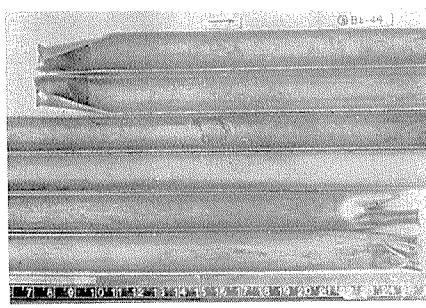


Photo. 4 Corrosion of stress relieved Admiralty brass tube.

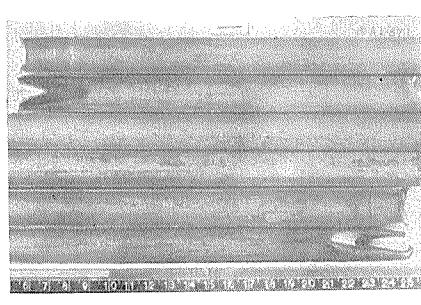


Photo. 5 Corrosion of annealed Admiralty brass tube.

激しい部分を選出して、その腐食状況と断面状況を調べ Photo. 6, 7 および 8 に示した。Photo. 6 は主として中央部に多く見られた肌荒レ状腐食部とその断面を示すものである。

Photo. 7 および 8 は管端部の筋状腐食部と中央部の肌荒レ腐食部とその断面状況を示すものである。筋状腐食は小さな班点状腐食部が集まって形成されているが、その深さ

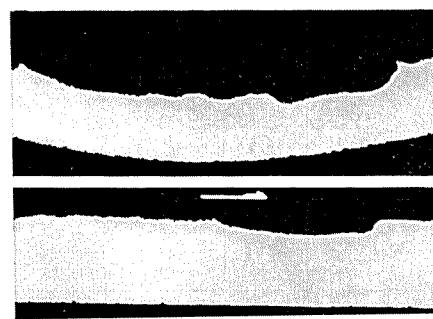
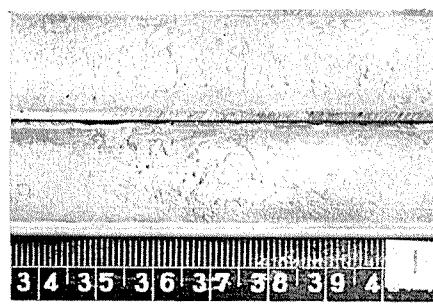


Photo. 6 Corroded parts of arsenical Admiralty brass tubes and their cross sections.

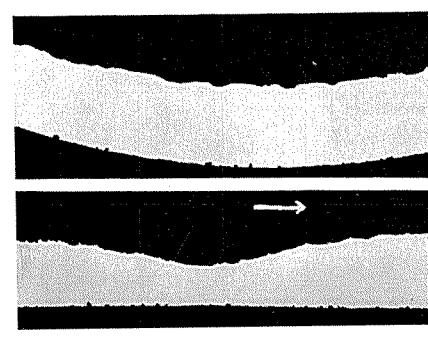
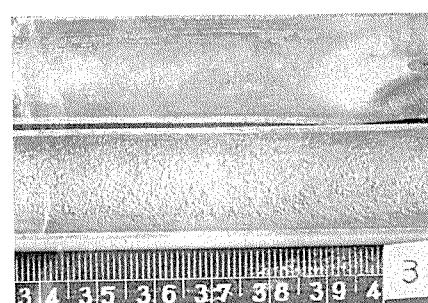


Photo. 7 Corroded parts of Admiralty brass tube and their cross sections.

は余り深くない。

Table 3 から各アドミラルティー管の最大腐食深さを比較したところマーク 1 管の腐食が最も深く 0.57mm に達する腐食部も存在した。この結果からみればヒ素入りアドミラルティー管の耐食性はヒ素を含まないアドミラルティー管よりも劣るようであるが、これが本質的なものであるかどうかはよくわからない。また、いずれの管も脱亜鉛腐食は全く認められずヒ素の微量添加による脱亜鉛腐食防止効果はわからなかった。

Table 3 Determination of corrosion depth of each test tube.

(): corrosion by deposit attack.

(mm)

Mark	Alloys	Section	No:	Date of installation	Maximum depth of corrosion pits f inner surface at each area.			
					0~1043 mm		1044~2088mm	
					upper half	lower half	upper half	lower half
1	Arsenical Admiralty brass (O)	A-U	29	Dec. '54	0.15	0.09	0.44	0.15
		"	86	Oct. '56	0.20	0.47	0.24	0.10
		B-U	32	Dec. '54	0.14	0.19	0.29	0.10
		"	92	Oct. '56	0.56	0.39	0.57	0.33
2	Aluminium brass (O)	A-U	28	Dec. '54	0.02	0.02	0.02	0.03
		"	61	"	0.01	0.01	0.02	0.02
		"	110	Oct. '56	0.02	0.02	0.02	0.03
		A-L	83	"	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	91	"	0.02	0.02	0.02	0.02
		"	105	"	0.01(0.10)	0.20(0.10)	0.08	0.02
		B-U	33	Dec. '54	0.02	0.02	0.12	0.13
		"	68	"	0.02	0.10	0.10	0.08
		"	119	Oct. '56	0.02	0.02	0.05	0.04
		B-L	29	"	0.02	0.02	0.02	0.02
		"	44	Dec. '54	0.01	0.02	0.05	0.01
3	Admiralty brass (1/2 H)	A-U	37	Dec. '54	0.10	0.12	0.45	0.20
		"	60	Oct. '56	0.16	0.15	0.15	0.15
		B-U	44	Dec. '54	0.17	0.10	0.15	0.15
		"	69	Oct. '56	0.35	0.23		0.15
4	Admiralty brass (O)	A-U	26	Dec. '54	0.07	0.15	0.16	0.16
		"	57	Oct. '56	0.15	0.10	0.11	0.14
		B-U	35	Dec. '54	0.09	0.26	0.15	0.10
		"	58	Oct. '56	0.14	0.11	0.15	0.13
5	70-30 Cupronickel (O)	A-L	53	Oct. '56	0.05	0.02	0.02	0.01
		"	57	"	0.03	0.03	0.03	0.04
		"	64	"	0.02	0.02	0.01	0.01
		B-U	82	"	0.03	0.02	0.04	0.03
		"	107	"	0.04	0.04	0.04	0.06
		B-L	83	"	0.01	0.03	0.03	0.06
		"	50	"	0.06	0.06	0.04	0.07
		"	52	"	0.02	0.07	0.05	0.06
		"	65	"	0.04	0.03	0.04	0.04
6	90-10 Cupronickel (Q)	A-U	82	Dec. '54	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	120	"	0.03	0.04	0.01	0.01
		"	118	Oct. '56	0.02	0.01	0.02	0.01
		B-U	31	Dec. '54	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	78	"	0.02	0.03	0.01	0.01
		"	117	Oct. '56	0.01	0.04	0.01	0.01
7	90-10 Cupronickel (H)	A-U	55	Dec. '54	0.03	0.02	0.06	0.07
		"	62	"	0.02	0.01	0.01	0.01
		"	117	Oct. '56	0.02	0.01	0.01	0.02
		B-U	30	Dec. '54	0.01	0.01	0.03	0.02
		"	65	"	0.01	0.01	0.03	0.02
		"	103	Oct. '56	0.01	0.01	0.01	0.01
8	90-10 Cupronickel	A-U	34	Dec. '54	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	116	Oct. '56	0.01	0.01	0.01	0.06
		B-U	29	Dec. '54	0.01	0.01	0.01	0.03
		"	64	"	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	102	Oct. '56	0.01	0.01	0.01	0.01
9	Albrac. (H)	A-U	24	Dec. '54	0.02	0.10	0.09	0.02
		"	25	"	0.02	0.03	0.01	0.09
		"	78	"	0.02	0.02	0.08	0.02
		"	115	Oct. '56	0.01	0.02	0.05	0.01
		B-U	28	Dec. '54	0.02	0.16	0.19	0.03
		"	63	"	0.12	0.12	0.12	(0.48)
		"	101	Oct. '56	0.13	0.15	0.13	0.10
		B-L	98	Dec. '54	0.02	0.02	0.02	0.03
10	Albrac. (1/2 H)	A-U	1	Dec. '54	0.06	0.02	0.01	0.01
		"	6	"	0.01	0.02	0.01	0.02
		"	52	"	0.18	0.03	0.02	0.02
		"	79	"	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	89	"	0.08	0.02	0.06	0.02
		"	71	Oct. '56	(0.30)	0.01	0.01	0.07
		"	97	"	0.13	0.11	0.12	0.21
		"	114	"	0.01	0.02	0.02	0.05
		A-L	4	Dec. '54	0.09	0.02	0.02	0.02
		"	8	"	0.06	0.02	0.11	0.10
		"	11	"	0.01	0.02	0.04	0.01
		"	12	"	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	16	"	0.01	0.01	0.05	0.02
		"	21	Oct. '56	0.13	0.12	0.16	0.10
		B-U	3	Dec. '54	0.17	0.11	0.04	0.10
		"	6	"	0.02	0.03	0.02	0.05
		"	9	"	0.14	0.15	0.13	0.15
		"	27	"	0.11	0.17	0.08	0.08
		"	74	"	0.22	0.08	0.11	0.25
		"	100	Oct. '56	0.04	0.02	0.05	0.10

(続々)

Mark	Alloys	Section	No:	Date of installation	Maximum depth of corrosion pits of inner surface at each area.			
					0~1043 mm		1044~2088mm	
					upper half	lower half	upper half	lower half
10	Albrac (J4H)	B-L	2	Dec. '54	0.04	0.02	0.51	0.08
		"	19	"	0.02	0.02	0.05	0.10
		"	23	"	0.13	0.13	0.10	0.07
		"	86	"	0.06	0.09	0.02	0.12
		"	94	"	0.02	0.01	0.01	0.02
		"	111	"	0.01	0.20	0.02	0.15
		"	21	Oct. '56	(0.59)	(0.40)	0.02	0.02
11	Albrac (O)	A-U	31	Dec. '54	0.17	0.01	0.05	0.11
		"	76	"	0.01	0.04	0.02	0.01
		"	113	Oct. '56	0.01	0.01	0.02	0.05
		B-U	60	Dec. '54	0.08	0.08	0.07	0.02
		"	86	"	0.22	0.13	0.10	0.06
12	Albrac (O.O)	A-U	30	Dec. '54	0.02	0.01	0.01	0.01
		"	75	"	0.01	0.01	0.01	0.01
		"	112	Oct. '56	0.01	0.01	0.03	0.04
		B-U	71	Dec. '54	0.03	0.01	0.02	0.03
		"	97	"	0.01	0.02	0.05	0.02
		"	98	Oct. '56	0.02	0.07	0.04	0.01
		"	99	"	0.01	0.03	0.07	0.08
13	Aluminium bronze (O)	A-L	71	Oct. '56	0.01	0.01	0.01	0.02
		"	79	"	0.08	0.04	0.04	0.01
		B-L	30	"	0.01	0.01	0.01	(0.16)
		"	33	"	0.07	0.01	0.01	0.01

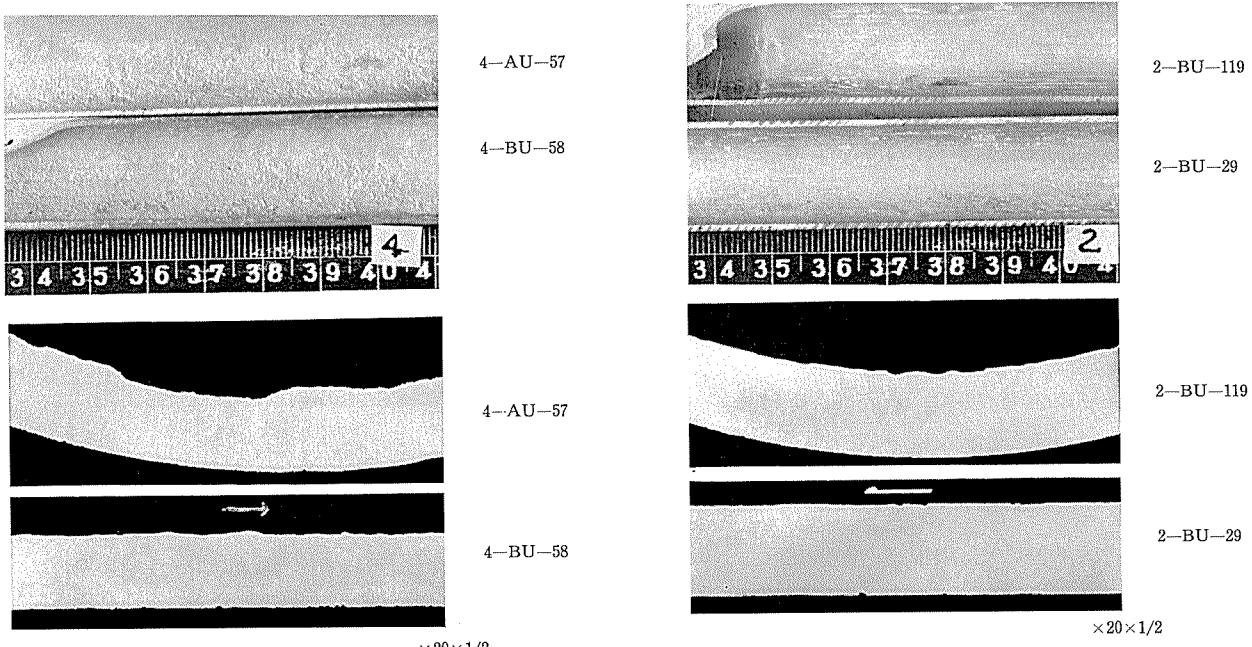


Photo. 8 Corroded parts of Admiralty brass tubes and their cross sections.

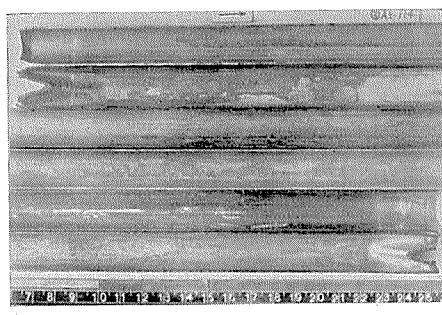


Photo. 9 Corrosion of Aluminium brass tube.

Photo. 10 Corroded parts of Aluminium brass tubes and their cross sections.

3.1.2 アルミニウム黄銅管

(マーク2:軟質材)

全面に茶褐色の剥離性のスケールが付着していた。スケール除去後の状況はPhoto.9のようであり各管はいずれの内面もほぼ全域にわたり軽い肌荒れ腐食と線状(連点状)の腐食を受けていた。しかしその腐食深さはかなり軽いものであり最も深い所でも0.13mmであった。

線状(連点状)および肌荒れ状腐食部の詳細な状況とその断面状況をPhoto.10に示す。

3.1.3 30%キュプロニッケル管

(マーク5:軟質材)

管内面は厚い茶褐色のスケールが付着していた。

これらの剥離部分には金属地肌が見られた。酸洗後の状況は Photo. 11 の如く、全域にアバタ状の全面腐食を呈し所々に浅い局部腐食が認められた。その腐食深さは浅く、最も深い所で 0.07mm 位のものであった。肌荒レ部と孔食部の詳細なる状況とその断面を Photo. 12 に示す。

3・1・4 10%キュプロニッケル管

(マーク 6: 焼入材、マーク 7: 焼戻材、マーク 8: 軟質材)

マーク 6, 7 および 8 各管の内面は薄い茶褐色のスケールにおおわれており、3 者の間に差は認められなかった。

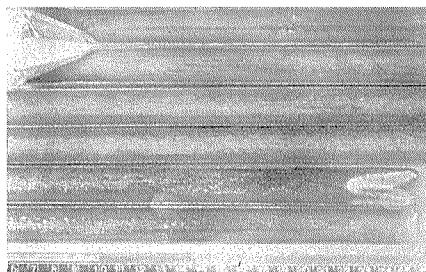
酸洗後の状況は Photo. 13, 14, 15 のごとくでありいずれも全域に主として肌荒レ状の腐食を受け所々軽い線状および局部腐食が見られたが、その深さは極めて浅かった。

マーク 6, 7 および 8 管の間には腐食状況および腐食深さにつきほとんど差がなかった。これら線状、肌荒レ状および局部腐食の断面を Photo. 16, 17, 18 に示す。

3・1・5 アルブラック管

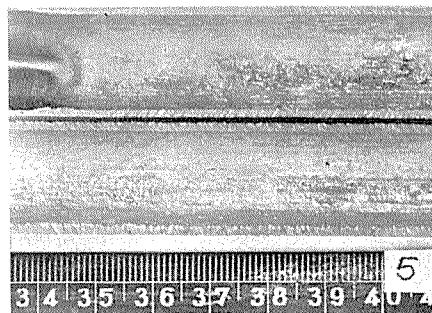
(マーク 9: 加工硬質材、マーク 10: 低軟材—JIS で云う硬質、マーク 11: 軟質材、マーク 12: 極軟質材)

各管にはいずれも同様に茶褐色の薄いスケールの付着が



5-AL-64

Photo. 11 Corrosion of 70-30 cupronickel tube.



5-AL-53

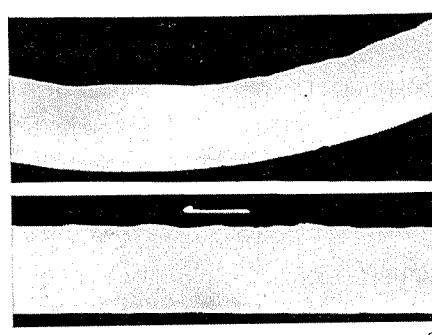
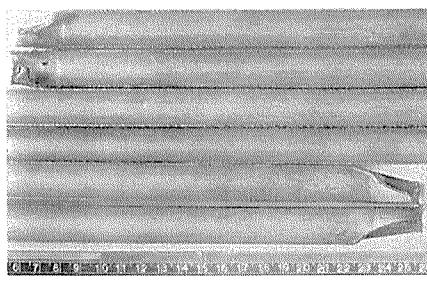
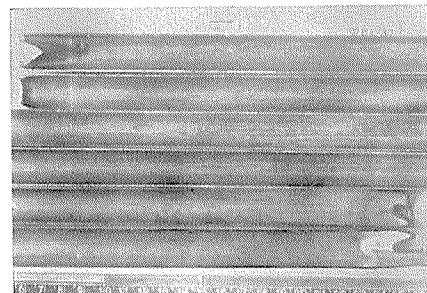
 $\times 20 \times 1/2$

Photo. 12 Corroded parts of 70-30 cupronickel tube and their cross sections.



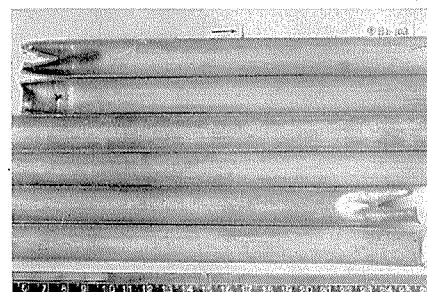
6-AU-82

Photo. 13 Corrosion of 90-10 cupronickel tube quenched for solution treatment.



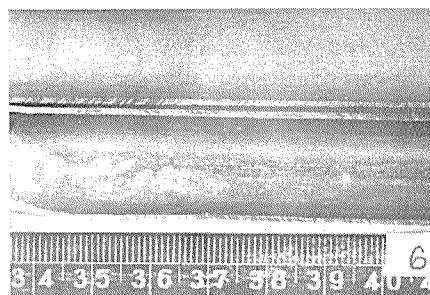
7-BU-30

Photo. 14 Corrosion of 90-10 cupronickel tube heat treated for precipitation.



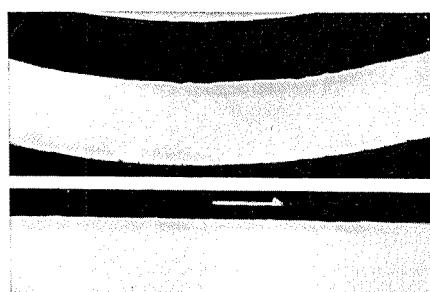
8-BU-102

Photo. 15 Corrosion of annealed 90-10 cupronickel tube.



6-AU-82

6-AU-120



6-AU-82

6-AU-120

Photo. 16 Corroded parts of 90-10 cupronickel tubes and their cross sections.

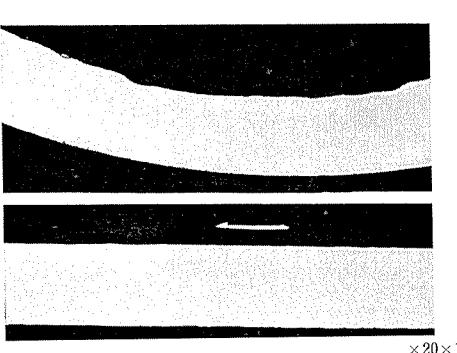
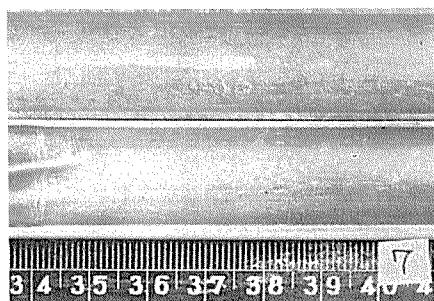


Photo. 17 Corroded parts of 90-10 cupronickel tubes and their cross sections.

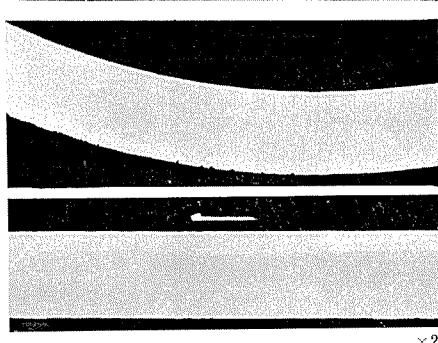
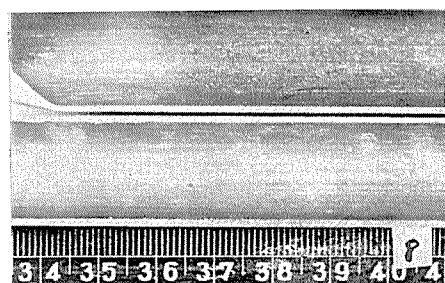


Photo. 18 Corroded parts of 90-10 cupronickel tubes and their cross sections.

見られた。スケールを除去した状態は、Photo. 19, 20, 21 および 22 の如く、いずれの管も軽い肌荒れ状および線状腐食が見ら、所々孔食の存在を認めた。線状腐食はいずれも中央部に比らべ両管端に激しいようであった。

各アルブラック管、マーク 9.8 本、マーク 10.27 本、マーク 11.5 本、マーク 12.7 本の内面の最大腐食深さの測定結果 (Table. 3) についてみれば、マーク 9. B 上 63 管、マーク 10. B 下 21 管には固型物の充塞によって生ずる腐食 (いかゆるデポジットアタック) によって肉厚の約半分に達する深い腐食部が認められたが、他の管は局部的に 0.2mm

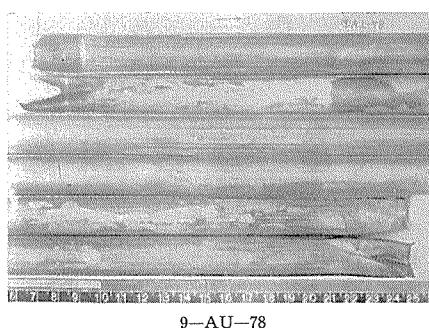


Photo. 19 Corrosion of cold drawn Albrac tube.

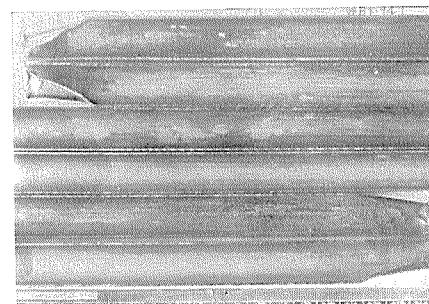


Photo. 20 Corrosion of stress relieved Albrac tube.

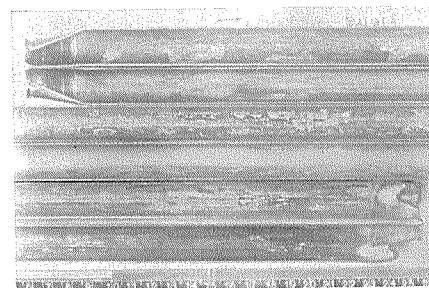


Photo. 21 Corrosion of annealed Albrac tube.

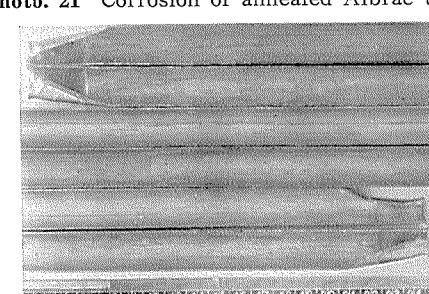


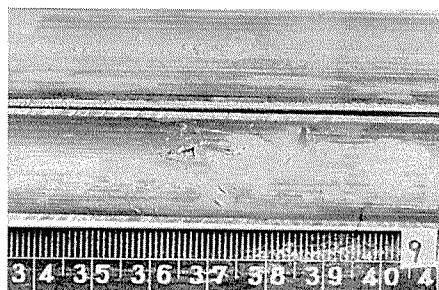
Photo. 22 Corrosion of over annealed Albrac tube.

程度の腐食部を生じているのみであった。各管に生じた腐食部 (肌荒れ、線状、孔食) の詳細とその断面状況を Photo. 23, 24, 25 および 26 に示す。

3・1・6 アルミニウム青銅管

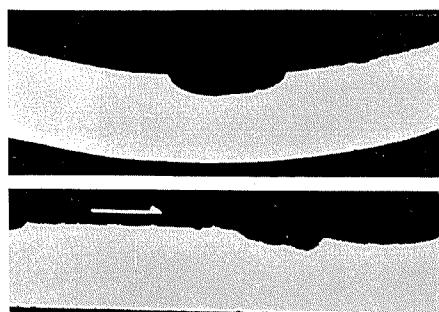
(マーク 13 : 軟質材)

茶褐色の薄いスケールが見受けられた。スケール除去後の状況は Photo. 27 の如く、いずれも全域に軽い全面腐食が見られ、浅い局部腐食の生じている所も見受けられた。各管について腐食深さを測定したところ一番深い所で 0.16 mm であり他はいずれも 0.07 mm 以下の極めて浅いもので



9-BU-28

9-BU-63



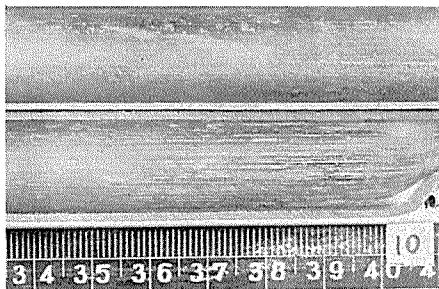
9-BU-28

9-BU-63

 $\times 20 \times 1/2$

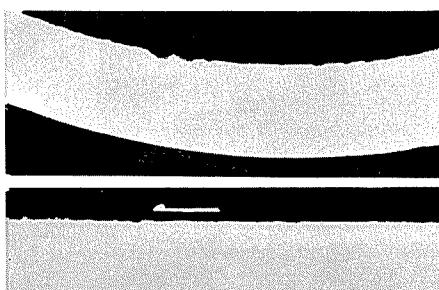
Severe corrosion of the tube (9-BU-63) shows the abnormal corrosion caused by obstruction of solid materials.

Photo. 23 Corroded parts of Albrac tubes and their cross sections.



10-AU-97

10-BU-3



10-AU-97

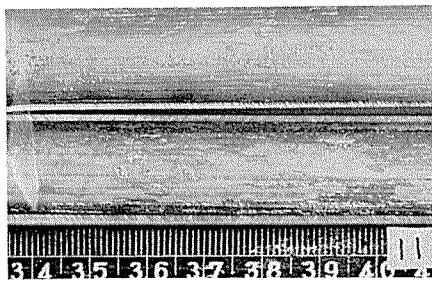
10-BU-3

 $\times 20 \times 1/2$

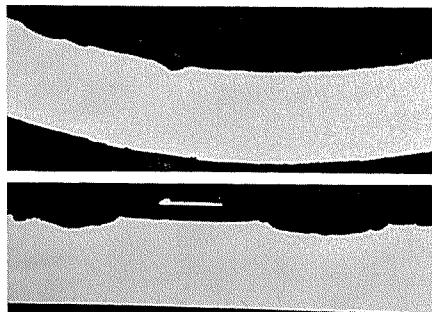
Photo. 24 Corroded parts of Albrac tubes and their cross sections.

あった。なお、腐食深サが 0.16mm に達していた所は B 水室下部より抜取った管の出口側に見られたデポジットアタックにおける深サである。これらの腐食部とその断面状況を Photo. 28 に示す。

以上の結果をまとめ、各管の腐食深サを水室別および材質別に一括し、Table 4 および Fig. 3 に示した。調査管の本数が不一致であるので一概に比較することはできないが傾向として次のことがわかる。すなわち、深サ 0.2mm



11-BU-86



11-BU-86

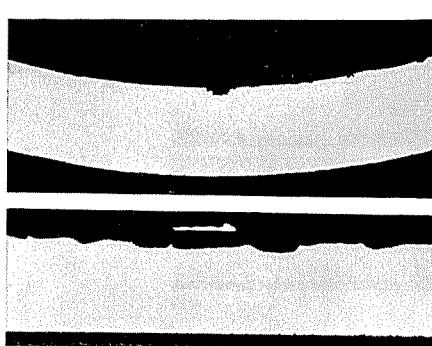
 $\times 20 \times 1/2$

Photo. 25 Corroded parts of Albrac tube and their cross sections.



12-BU-71

12-BU-99



12-BU-71

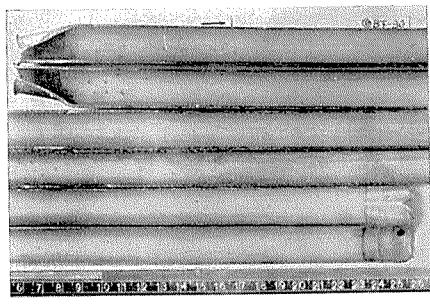
12-BU-99

 $\times 20 \times 1/2$

Photo. 26 Corroded part of Albrac tubes and their cross sections.

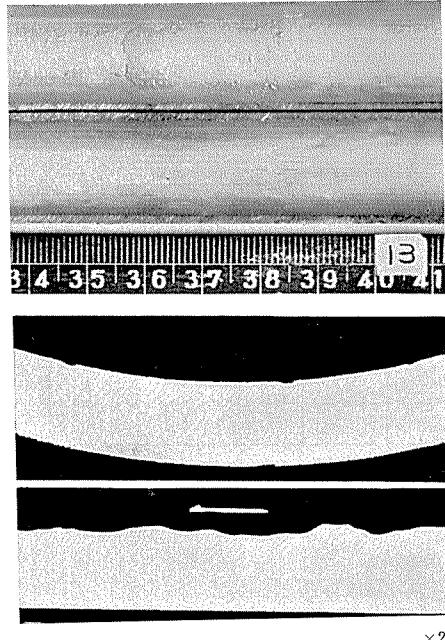
以上の腐食を受けていた管は、デポジットアタックによるものを除き、次の 5 種類の管に限られており、他の管（アルミニウム黄銅、30% キュプロニッケル、10% キュプロニッケル、アルブラック硬質および極軟質材、ならびにアルミニウム青銅）はいずれも腐食深サ 0.2mm 未満の腐食と認められた。

マーク 1 管（アドミラルティー黄銅、ヒ素入り）4 本中 4 本
マーク 3 管（アドミラルティー黄銅、低軟質材）4 本中 2 本



13-BL-30

Photo. 27 Corrosion of aluminium bronze tube.

 $\times 20 \times 1/2$

Upper photograph shows the corrosion caused by obstruction of solid materials.

Photo. 28 Corroded parts of aluminium bronze tube and their cross sections.

マーク4管(アドミラルティー黄銅、軟質材)4本中1本
マーク10管(アルブラック、低軟質材)27本中3本
マーク11管(アルブラック、軟質材)5本中1本
以上のような調査から、次のことが云える。

- (1) アドミラルティー管の腐食が最も激しい。
- (2) アドミラルティー管の中でヒ素入りアドミラルティー管の腐食が最も激しいようである。しかしこのことが本質的なものかどうかは断定できない。

(3) アドミラルティー管を除く各管の間に見られた腐食状況の差が本質的な差を示すものか否かは明らかでないが、少なくとも大差は存在しないと考えられる。

3・2 機械的性質

全管のほぼ中央部より試験片を採取して引張強さ、耐力、伸びならびにカタサの測定を行なった結果をまとめTable 5に示した。このうち引張強さおよび伸びを試験前の値と比較し、その結果と一括してTable 6, 7に示した。

一部の管に引張強さならびに伸びの低下が見られるが、これらは引張試験片採取位置に腐食部が存在したためであろう。

3・3 管の分析

各材質の異なったグループより選出した管について分析を行なった結果、Table 8の如く、いずれも正常な成分を有していたと考えられる。

3・4 管内面付着スケールの分析

管内面からブラッシングにより採取したスケールを分析した。結果をTable 9に示す。いずれも灼熱減量(有機泥土)銅(腐食生成物)および鉄(鉄さび)を主成分とするものである。これらに次いで Al_2O_3 、 SiO_2 も多いようである。なお、 SO_4^{2-} 以外のSはいずれの管もほぼ0.12～0.26%であり、各管の間に大差は認められず、典型的な汚

Table 4 Result of determination of maximum depth of corrosion pits.

(mm)

Mark	Alloys	Section Item Temper	A-U (2nd flow)			A-L (1st flow)			B-U (2nd flow)			B-L (1st flow)		
			No: of test tubes	Mean	Range									
1	Arsenical Admiralty brass	Annealed	2	0.46	0.44～0.47	—	—	—	2	0.40	0.29～0.57	—	—	—
2	Aluminium brass	Annealed	3	0.02	0.02～0.03	3	0.04	0.01～0.08	3	0.09	0.05～0.13	2	0.04	0.02～0.05
3	Admiralty brass	Stress relieved	2	0.40	0.35～0.45	—	—	—	2	0.16	0.15～0.17	—	—	—
4	Admiralty brass	Annealed	2	0.16	0.15～0.16	—	—	—	2	0.21	0.15～0.28	—	—	—
5	70-30 Cupronickel	Annealed	—	—	—	3	0.04	0.02～0.05	2	0.05	0.04～0.06	4	0.06	0.04～0.07
6	90-10 Cupronickel	Quenched	3	0.02	0.01～0.04	—	—	—	3	0.03	0.01～0.04	—	—	—
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	3	0.04	0.02～0.07	—	—	—	3	0.02	0.01～0.03	—	—	—
8	90-10 Cupronickel	Annealed	2	0.04	0.01～0.06	—	—	—	3	0.02	0.01～0.03	—	—	—
9	Albrac	Work hardened	4	0.08	0.05～0.10	—	—	—	3	0.15	0.12～0.19	1	0.03	0.03
10	Albrac	Stress relieved	8	0.09	0.01～0.21	6	0.08	0.01～0.16	6	0.15	0.05～0.25	7	0.11	0.02～0.20
11	Albrac	Annealed	3	0.09	0.04～0.17	—	—	—	2	0.15	0.08～0.22	—	—	—
12	Albrac	Over annealed	3	0.02	0.01～0.04	—	—	—	4	0.06	0.03～0.08	—	—	—
13	Aluminium bronze	Annealed	—	—	—	2	0.05	0.02～0.08	—	—	—	2	0.04	0.01～0.07

染水による腐食例より、かなり少なかった。

3・5 管内面付着スケール量の測定

各調査管のほぼ中央部より試験片(19φ×60ℓ)を切取り、その内面付着スケールを酸洗前後の重量変化より求めた。

管の運搬ならびに切断時に剥離したスケールもあるので正確な測定とは考えられないが、大略の値は得られた。結果はTable 10およびFig. 4の如く、マーク1、3、4管(アドミラルティー黄銅)はいずれも約16mg/cm²で最も多く、

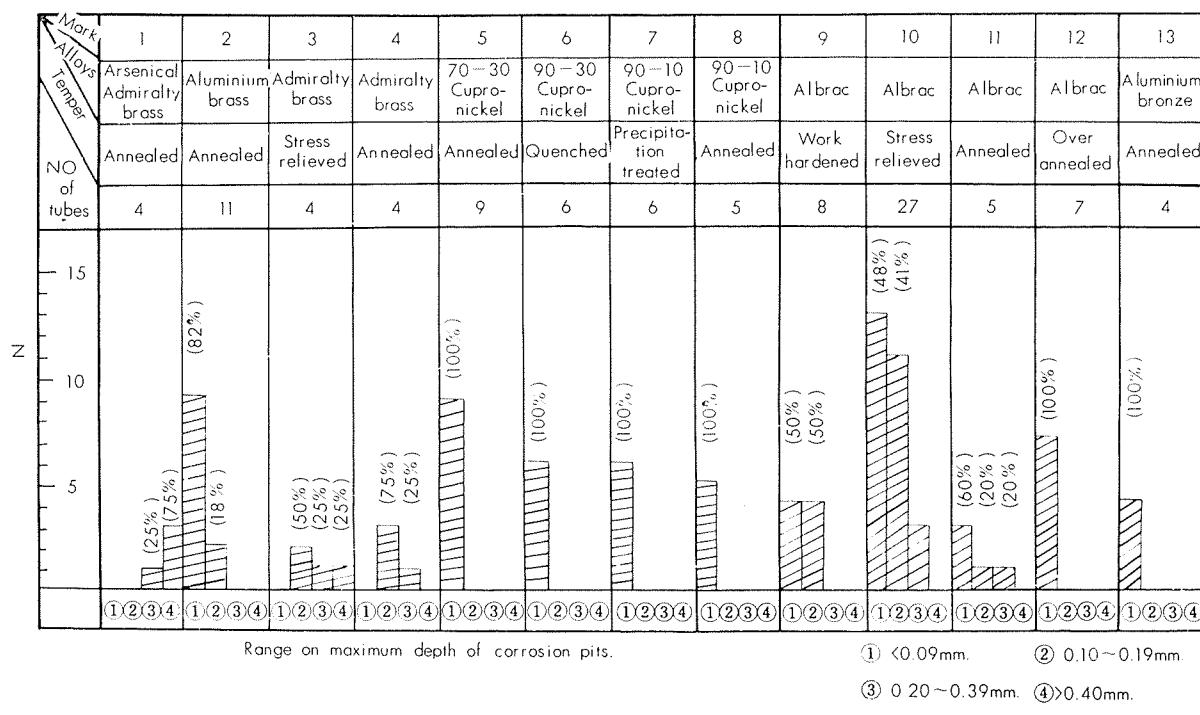


Fig. 3 Histogram on maximum depth of corrosion pits.

■ 2nd flow (Upper part of condenser) □ 1st flow (Lower part of condenser)

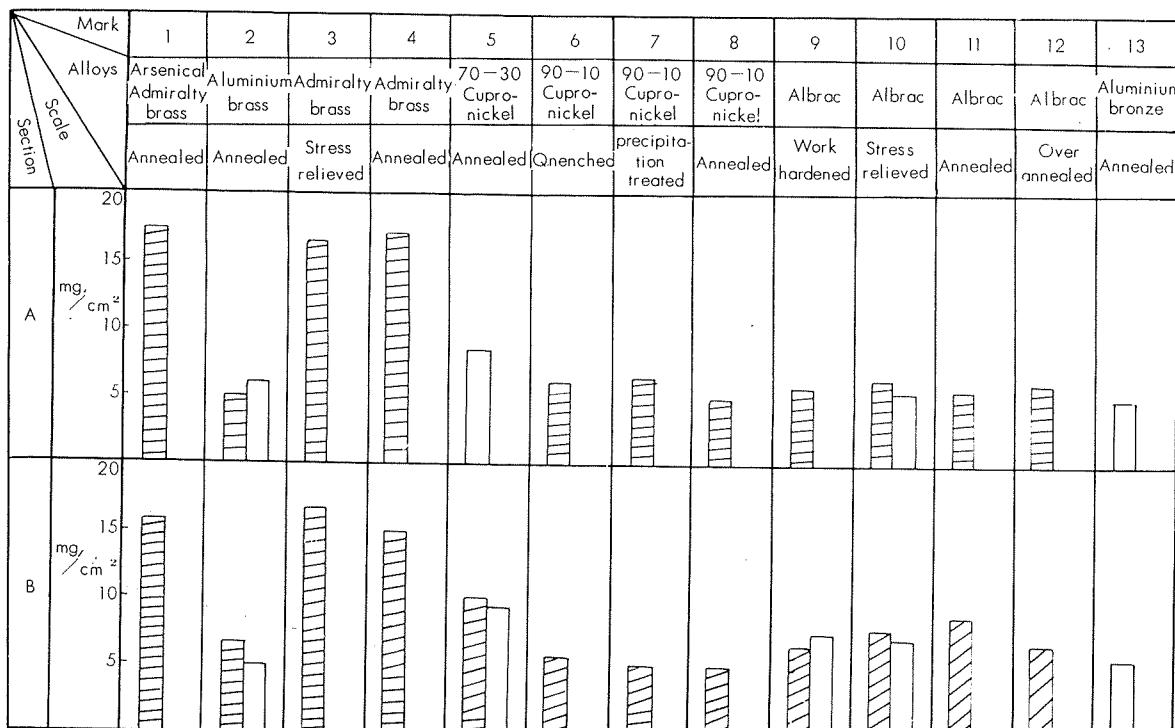


Fig. 4 Mean value of quantity of scale formed on each tube.

Table 5 Result of tensile test on test tubes.

Alloys	Test tubes	$\sigma_B^{(1)}$ kg/mm ²	$\sigma_{0.2}^{(2)}$ kg/mm ²	$\delta,^{(3)}$ %	H.R.F. ⁽⁴⁾	Alloys	Test tubes	$\sigma_B^{(1)}$ kg/mm ²	$\sigma_{0.2}^{(2)}$ kg/mm ²	$\delta,^{(3)}$ %	H.R.F. ⁽⁴⁾
① O Arsenical Admiralty brass	AU-29 86 BU-32 92	30.5 31.9 31.3 31.7	11.4 11.1 11.1 11.0	34 64 51 53	65.2 64.4 63.2 67.3	⑨ H Albrac	AU-24 25 78 115 BU-28 63 101 BL-98	63.4 59.4 59.3 63.0 60.1 58.3 60.7 60.3	60.1 56.8 55.9 59.6 57.6 54.9 57.4 58.0	11 10 11 10 10 12 9 10	108.6 108.0 110.0 108.0 109.0 110.0 90.1
② O Aluminium brass	AU-28 61 110 AL-83 91 105 Bu-33 68 219 BL-29 44	40.2 40.8 40.0 40.7 40.6 40.1 41.0 40.6 40.1 40.1 41.4	18.3 18.7 17.7 18.6 18.5 18.3 19.2 18.9 18.5 18.0 18.9	56 56 42 54 57 58 56 56 56 57 57	81.5 81.6 80.3 83.8 81.8 81.7 82.7 81.8 82.6 81.3 82.1	⑩ 1/2H Albrac	AU-1 6 52 79 89 71 97 114 AL-4 8 11 12 16 21 BU-3 6 9 27 74 100 BL-2 19 23 86 94 111 21	49.0 47.1 48.3 45.5 48.4 48.8 49.3 48.1 46.6 46.7 45.4 45.7 45.7 48.6 48.1 45.8 44.5 47.8 49.3 44.9 43.7 45.8 47.8 46.8 44.6 46.1 48.0	29.1 24.4 27.3 24.0 28.3 28.6 29.2 28.0 23.3 25.4 23.1 25.3 24.0 29.0 27.9 24.0 22.5 28.0 30.5 23.1 22.5 25.5 27.9 26.7 23.4 24.8 28.1	45 50 47 50 50 45 45 45 51 46 49 50 50 51 47 45 46 47 45 50 51 49 45 46 47 49 47 46	90.8 73.1 93.1 90.8 94.7 94.5 96.6 94.3 89.2 92.0 91.0 91.5 91.2 96.8 92.3 90.2 89.2 94.6 96.8 91.6 89.5 92.8 93.2 93.2 91.5 92.6 96.1
③ 1/2H Admiralty brass	AU-37 60 BU-44 69	34.4 33.6 36.2 33.4	16.4 13.9 16.6 14.7	48 54 33 43	77.2 73.7 76.8 75.4	⑪ O Albrac	AU-31 76 113 BU-60 86	48.7 45.6 46.3 45.0 45.6	28.6 23.0 25.0 25.0 24.9	46 50 48 49 49	94.5 88.3 92.1 91.8 91.0
④ O Admiralty brass	AU-26 57 BU-35 58	30.1 30.3 31.2 30.0	10.9 10.6 11.3 10.8	50 32 54 47	64.0 64.0 65.4 60.3	⑫ O.O Albrac	AU-30 75 112 BU-71 97 98 99	36.3 37.1 36.1 38.3 38.5 37.7 37.2	9.3 10.1 9.2 10.7 10.8 9.6 10.3	65 67 65 63 62 67 62	58.2 59.8 57.8 62.4 62.1 58.8 88.2
⑤ O 70-30 Cupronickel	AL-53 57 64 BU-82 107 BL-50 52 65 83	42.7 40.8 39.4 39.3 39.8 39.1 39.3 41.7 39.0	17.0 16.8 15.7 15.4 15.9 15.5 15.7 17.2 15.2	36 36 36 42 36 33 36 37 38	79.3 81.8 77.4 77.5 81.8 78.5 80.4 82.5 84.9	⑬ O Aluminium bronze	AL-71 79 AL-30 33	48.6 51.0 49.5 50.4	25.7 28.6 24.8 27.7	57 55 56 54	97.7 49.6 95.6 98.8
⑥ Q 90-10 Cupronickel	AU-82 118 120 BU-31 78 117	31.4 28.0 31.7 29.5 31.7 31.6	30.6 22.4 30.5 26.9 30.7 28.4	26 29 25 32 23 30	88.6 77.0 90.0 85.1 87.6 86.6						
⑦ H 90-10 Cupronickel	AU-55 92 117 BU-30 65 103	48.4 47.2 48.2 46.7 40.9 46.7 45.1	42.7 46.3 46.7 7 100.6 45.4 44.0	8 5 7 15 4 7	99.1 102.0 100.6 99.2 101.7 101.6						
⑧ O 90-10 Cupronickel	AU-34 116 BU-29 64 102	34.3 31.2 32.2 33.3 31.6	15.9 12.9 13.7 14.5 12.7	41 39 42 42 45	73.6 67.7 71.2 73.3 67.1						

(1) σ_B : Tensile strength. (2) $\sigma_{0.2}$: Yield strength. (3) δ : Elongation. (4) H.R.F: Rockwell hardness "F" scale.

Table 6 Effect of corrosion on the tensile strength of test tubes.

Mark	Alloys	Temper	Tensile strength, (kg/mm ² , mean)		Section A				Section B			
			As prepared	After corrosion test	A-U (upper) 2nd Flow		A-L (lower) 1st Flow		B-U (upper) 2nd Flow		B-L (lower) 1st Flow	
					Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
1	Arsenical Admiralty brass	Annealed	35.7	31.4	30.5~31.9	31.2	—	—	31.3~31.7	31.5	—	—
2	Aluminium brass	Annealed	42.6	41.2	40.0~40.8	43.0	40.1~40.7	40.5	40.1~41.0	40.6	40.1~41.4	40.8
3	Admiralty brass	Stress relieved	38.2	34.4	33.6~34.4	34.0	—	—	33.4~36.2	34.8	—	—
4	Admiralty brass	Annealed	34.8	30.4	30.1~30.3	30.2	—	—	30.0~31.2	30.6	—	—
5	70-30 Cupronickel	Annealed	41.2	40.1	—	—	39.4~42.7	40.9	39.3~39.8	39.6	39.0~41.7	39.8
6	90-10 Cupronickel	Quenched	30.1	30.7	28.0~31.7	30.4	—	—	29.5~31.7	30.9	—	—
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	45.2	46.1	47.2~48.4	47.9	—	—	40.9~46.7	44.2	—	—
8	90-10 Cupronickel	Annealed	33.8	32.6	31.2~34.3	32.8	—	—	31.6~33.3	32.4	—	—
9	Albrac	Work hardened	64.5	60.6	59.3~63.4	61.3	—	—	58.3~60.7	59.7	60.3	60.3
10	Albrac	Stress relieved	52.0	46.8	45.5~49.3	48.1	45.4~48.6	46.4	44.5~49.3	46.7	43.7~48.0	46.1
11	Albrac	Annealed	47.1	46.1	45.6~48.0	46.9	—	—	45.0~45.6	45.3	—	—
12	Albrac	Over annealed	39.2	36.5	36.1~37.1	36.7	—	—	37.2~38.5	37.9	—	—
13	Aluminium bronze	Annealed	52.0	49.8	—	—	48.6~51.0	49.8	—	—	49.2~50.4	49.8

Table 7 Effect of corrosion on the elongation of test tubes.

Mark	Alloys	Temper	Elongation, % (mean)		Section A				Section B			
			As prepared	After corrosion test	A-U (upper)		A-L (lower)		B-U (upper)		B-L (lower)	
					2nd Flow	1st Flow	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
1	Arsenical Admiralty brass	Annealed	72	53	34~64	49	—	—	51~63	57	—	—
2	Aluminium brass	Annealed	58	56	42~56	53	54~58	56	56	56	57	57
3	Admiralty brass	Stress relieved	63	45	48~54	51	—	—	33~43	38	—	—
4	Admiralty brass	Annealed	69	46	32~50	41	—	—	47~54	51	—	—
5	70~30 Cupronickel	Annealed	43	37	—	—	36	36	36~42	39	33~38	36
6	90~10 Cupronickel	Quenched	30	28	25~29	27	—	—	23~32	28	—	—
7	90~10 Cupronickel	Precipitation treated	14	8	5~8	7	—	—	4~15	9	—	—
8	90~10 Cupronickel	Annealed	44	42	39~41	40	—	—	42~45	43	—	—
9	Albrac	Work hardened	10	10	10~11	11	—	—	9~12	9	10	10
10	Albrac	Stress relieved	47	48	45~50	47	45~51	49	45~51	48	45~50	48
11	Albrac	Annealed	43	49	46~50	48	—	—	49	49	—	—
12	Albrac	Over annealed	70	63	65~67	66	—	—	62~67	64	—	—
13	Aluminium bronze	Annealed	56	56	—	—	55~57	56	—	—	54~56	55

Table 8 Chemical analysis of the tubes.

Mark	Alloys	Temper	Chemical composition, % (Typical analysis)									
			Cu	Sn	Al	Ni	Si	As	Fe	Mn	Pb	Zn
1	Arsenical Admiralty brass	Annealed	71.50	0.97	—	—	—	0.06	0.03	—	0.03	R
2	Aluminium brass	Annealed	76.67	—	1.76	—	—	0.06	0.02	—	0.01	R
3	Admiralty brass	Stress relieved	69.54	1.06	—	—	—	—	0.02	—	0.04	R
4	Admiralty brass	Annealed	69.83	1.05	—	—	—	—	0.02	—	0.04	R
5	70~30 Cupronickel	Annealed	68.78	—	—	29.04	—	—	0.40	—	Tr	—
6	90~10 Cupronickel	Quenched	87.40	—	—	11.19	—	—	1.27	—	Tr	—
7	90~10 Cupronickel	Precipitation treated	87.10	—	—	11.32	—	—	1.34	0.28	Tr	—
8	90~10 Cupronickel	Annealed	87.48	—	—	11.20	—	—	1.25	0.03	T _f	—
9	Albrac	Work hardened	78.05	—	1.86	—	0.25	0.05	0.01	0.13	0.01	R
10	Albrac	Stress relieved	77.90	—	1.94	—	0.24	0.06	0.01	0.03	0.01	R
11	Albrac	Annealed	77.87	—	1.86	—	0.24	0.06	0.02	—	0.01	R
12	Albrac	Over annealed	77.86	—	1.84	—	0.24	0.05	0.01	—	0.01	R
13	Aluminium bronze	Annealed	93.58	—	6.03	—	—	0.38	0.03	—	0.01	—

Table 9 Chemical composition of scales formed on the inner surface of the tubes.

Mark	Alloys	Chemical composition, %											
		Cu	Fe	Zn	Ni	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₄ ²⁻	Total sulfur	S (1)	Water	LOI (2)
1	Arsenical Admiralty brass	9.72	16.80	0.90	—	8.40	10.36	0.80	0.89	0.44	0.14	8.99	28.88
2	Aluminium brass	10.56	16.08	0.50	—	6.75	10.54	0.71	1.22	0.57	0.16	7.63	31.57
3	Admiralty brass	10.72	16.06	0.46	—	8.40	12.88	0.72	0.67	0.42	0.19	8.14	28.53
4	Admiralty brass	8.26	16.83	0.70	—	9.00	13.32	0.74	0.81	0.48	0.07	8.10	28.20
5	70~30 Cupronickel	22.50	10.13	—	6.16	—	6.82	—	1.27	0.63	0.20	7.75	31.27
6	90~10 Cupronickel	14.54	13.78	—	3.65	—	11.58	—	1.25	0.55	0.13	8.21	28.34
7	90~10 Cupronickel	14.60	13.38	—	3.37	—	9.56	—	1.16	0.55	0.16	8.15	31.02
8	90~10 Cupronickel	10.70	17.10	—	2.68	—	9.52	—	1.23	0.54	0.13	8.87	28.54
9	Albrac	13.10	15.08	0.80	—	7.90	7.52	0.92	1.41	0.58	0.12	7.75	34.87
10	Albrac	11.54	16.93	0.65	—	8.55	7.32	0.63	1.33	0.57	0.13	8.31	26.34
11	Albrac	15.42	13.48	0.95	—	6.55	7.42	0.87	1.26	0.60	0.18	9.08	34.76
12	Albrac	15.00	12.30	1.25	—	7.80	8.02	0.96	0.95	0.57	0.26	7.58	30.23
13	Aluminium bronze	21.22	17.08	—	—	8.80	9.66	0.92	1.33	0.44	0.03	8.02	29.45

(1) Sulfur not belonging to sulfate.

(2) Loss of ignition.

Table 10 Determination of quantity of scale formed on the inner surface of each tube.

Alloys	Test tube	Date of installation	Quantity of scale, mg/cm ²	Alloys	Test tube	Date of installation	Quantity of scale, mg/cm ²
① O Arsenical Admiralty brass	AU-29	Dec. '54	17.0	⑨ H Albrac	AU-24	Dec. '54	7.2
	" 86	Oct. '56	17.2		" 25	"	6.3
	BU-32	Dec. '54	13.9		" 78	"	6.5
	" 92	Oct. '56	17.7		" 115	"	4.3
② O Aluminum brass	AU-28	Dec. '54	6.4		BU-28	Oct. '56	5.7
	" 61	"	6.6		" 63	Dec. '54	6.3
	" 110	Oct. '56	5.2		" 101	"	7.5
	AL-83	"	6.8		BL-98	Oct. '56	7.4
	" 91	"	5.9	⑩ 1/2 H Albrac	AU-1	Dec. '54	7.9
	" 105	"	6.5		" 6	"	5.4
	BU-33	Dec. '54	6.9		" 52	"	4.8
	" 68	"	6.6		" 71	Oct. '56	5.3
	" 119	Oct. '56	7.2		" 79	Dec. '54	6.8
	BL-29	"	6.6		" 89	"	6.0
	" 44	Dec. '54	5.0		" 97	Oct. '56	5.2
③ 1/2 H Admiralty brass	AU-37	Dec. '54	15.9		" 114	"	9.7
	" 60	Oct. '56	16.9		AL-4	Dec. '54	4.4
	BU-44	Dec. '54	14.9		" 8	"	7.7
	" 69	Oct. '56	17.9		" 11	"	5.4
④ O Admiralty brass	AU-26	Dec. '54	17.4		" 12	"	6.1
	" 57	Oct. '56	16.6		" 16	"	4.9
	BU-35	Dec. '54	13.6		" 21	Oct. '56	6.2
	" 58	Oct. '56	16.5		BU-3	Dec. '54	8.6
⑤ O 70-30 Cupronickel	AL-53	Dec. '56	10.8		" 6	"	7.6
	" 57	"	7.0		" 9	"	6.9
	" 64	"	8.1		" 27	"	7.3
	BU-82	"	9.8		" 74	"	7.4
	" 107	"	9.5		" 100	Oct. '56	7.2
	BL-50	"	9.4		BL-2	Dec. '54	7.8
	" 52	"	9.0		" 19	"	7.2
	" 65	"	9.2		" 21	Oct. '56	6.5
	" 83	"	9.7		" 23	Dec. '54	7.7
⑥ Q 90-10 Cupronickel	AU-82	Dec. '54	5.0		" 86	"	6.8
	" 118	Oct. '56	5.6		" 94	"	6.9
	" 120	Dec. '54	8.4		" 111	"	7.9
	BU-31	"	6.0	⑦ O 90-10 Cupronickel	BU-60	Dec. '54	5.8
	" 78	"	5.6		" 86	"	8.1
	" 117	Oct. '56	4.8		AU-55	Dec. '54	5.8
					" 92	"	5.3
⑧ O 90-10 Cupro-nickel	" 92	"	6.5		" 117	Oct. '56	5.2
	" 117	Oct. '56	6.7		BU-30	Dec. '54	8.3
	BU-30	Dec. '54	4.8		" 75	"	8.1
	" 65	"	5.1		" 111	Oct. '56	4.8
	" 103	Oct. '56	5.4		BU-71	Dec. '54	6.5
⑨ O 90-10 Cupro-nickel	AU-34	Dec. '54	5.1		" 97	"	5.8
	" 116	Oct. '56	4.6		" 98	Oct. '56	5.7
	BU-29	Dec. '54	4.8		" 99	"	6.9
	" 64	"	5.5	⑩ O Aluminium bronze	AL-71	Oct. '56	4.7
	" 102	Oct. '56	5.0		" 79	"	5.5
					BL-30	"	5.2
					" 33	"	5.8

次いでマーク5管(30%キュプロニッケル)が約9mg/cm²であり、その他の管はいずれも5~7mg/cm²の付着量で大差は認められなかった。また、管の挿入期日による影響ならびにA、B両水室の差は認められなかった。

4. 考察および結び

中部電力㈱名港発電所モデルコンデンサー供試管につき第2回目の抜取調査を行なった。

当モデルコンデンサーには(1)ヒ素入りアドミラルティー黄銅管(軟質材)、(2)アルミニウム黄銅管(軟質材)、(3)アドミラルティー黄銅管(低軟材)、(4)アドミラルティー黄銅管(軟質材)、(5)30%キュプロニッケル管(軟質材)、(6)10%キュプロニッケル管(焼入材)、(7)10%キュプロニッケル管(焼モドシ材)、(8)10%キュプロニッケル管(軟質材)、(9)アルブラック管(硬質材)、(10)アルブラック管(低軟材)、(11)アルブラック管(軟質材)、(12)アルブラック管(極軟質材)、(13)ア

ルミニウム青銅管(軟質材)、計13種が総計470本取付けられている。これらの管は運転開始(29年12月)以来の管と31年9月に取付けられた管よりなる。今回(37年6月)各種合金管より計100本の管を抜取り、詳細な調査を行なった。その結果次のことがわかった。

(1) アドミラルティー黄銅管3種はいずれも全面に腐食を受けて肌荒れを呈しており、特に中央部においてはかなり激しい凹凸があった。また両端部には線状腐食が見られた。各管の最大腐食深さは0.2mmまたはそれ以上のものがかなり多かった。しかし、今回調査した管はいずれも第2通路の管であったため前回の調査において第1通路の管に見られたような激しい潰食を受けているものはなかった。

(2) アドミラルティー黄銅管3種(ヒ素入り、応力除去材、軟質材)につきその腐食深さから耐食性を比較すれば軟質材の耐食性が最もよいようであり、ヒ素入りアドミラルティー管の耐食性が最も劣るようであったが、これが、

本質的なものかどうかはわからなかった。

(3) アルミニウム黄銅管およびアルブラック管各種にはいずれも全域にわたる軽い腐食と局部的な連点状の線状腐食部が生じていたが、その腐食深さは0.2mm以下のものがほとんどであり、例外的に異物沈着部にのみ深い腐食部が局部的に生じていた。しかし全般的みて前回調査時に比し腐食はかなり進行しているようであった。

(5) アルブラック管4種(硬質材、低温軟化材、極軟質材)の間には耐食性につき有意とみなされるような差は見られなかった。

(5) 10%および30%キュプロニッケル管の腐食はいずれも軽く各管最大腐食深さはいずれも0.07mm以下であった。

(6) 10%キュプロニッケル管3種(焼入材、焼モドシ材、焼鈍材)の間には耐食性につき差は認められなかった。

(7) アルミニウム青銅管は局部的に0.16mmの腐食部が存在したが他の部分は、0.1mm以下の腐食を受けているに過ぎなかった。

(8) 29年12月挿入管と31年9月挿入管の腐食進行状況を比較すれば、全合金管を通じ、両者の間に運転時間の相異に基づくと考えられる腐食進行状況の差異は認められなかつた。

(9) 管内面付着物量はアドミラルティー管につき $16\text{mg}/\text{cm}^2$ 、30%キュプロニッケル管では $9\text{mg}/\text{cm}^2$ 他の管では $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度のものがほとんどであった。これらの管は1号機本体復水器管と同様の管内面掃除が行なわれていると云うことであるので、このことも考慮に入れれば、完全に清浄な海水を冷却水に使用している復水器管の内面付着物量($1 \sim 2\text{ mg}/\text{cm}^2$)に比しかなり付着量は多く、その冷却水は何らかの汚濁物を有していたと考えられる。管内面付着物の分析結果によれば主成分は灼熱減量、Cu、Feおよび土砂の成分であり、 SO_4^{2-} 以外のイオウは0.1~0.2%程度である。このような管内面付着物につき他の復水器管のそれと比較すれば、本復水器管の内面付着物は付着量、および灼熱減量等につき汚染水腐食を受けている復水器管の内面付着物に類似しているが、典型的な汚染水腐食例に比すれば SO_4^{2-} 以外のイオウがかなり少ないとおよびCuが比較的少ないこと等の点で異なっている。

以上のように考えてくれば、本復水器管の使用されていた環境は完全に清浄な海水下におけるものではなく、比較的軽度の汚染水のもとであったと考えられる。このことは管の腐食状況の調査結果と矛盾しないものと考えられる。

本稿を終えるに際し、本試験の遂行にあたり運転、記録保守およびその他運営について御尽力頂いた中部電力株式会社名港発電所関係各位に厚く御礼申し上げる。

文 献

(1) 大津、佐藤：住友軽金属技報、2(1961), 299.

(2) 佐藤：住友軽金属技報、3(1962), 276.

共析アルミニウム青銅の脱アルミニウム腐食におよぼす恒温変態の影響

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社研究部

論文

共析アルミニウム青銅の脱アルミニウム 腐食におよぼす恒温変態の影響*

田部 善一**

Effect of Isothermal Transformation on Dealuminization of Eutectoid Aluminium Bronze

by Zen-ichi Tanabe

As a reason for the widespread use of aluminium bronze in industrial engineering may be listed high mechanical and excellent corrosion resisting properties. In certain corrosion environments, however, aluminium bronze can suffer a selective corrosion known as dealuminization.

Dealuminization in aluminium bronzes is similar in mechanism to the dezincification that occurs in brasses.

It is generally known that all phases in aluminium bronze except α phase are susceptible to dealuminization.

Effect of isothermal transformation on dealuminization of a eutectoid aluminium bronzes was studied by means of rapid dipping corrosion tests and potentiostatic anodic polarization measurements in several kinds of solutions.

The result obtained were as follows:

(1) Dealuminization increased with advance of isothermal transformation, and remarkable increase of dealuminization was observed in the alloy in which precipitation of pearlite can be detectable.

(2) Effect of the isothermal transformation on dealuminization was most evident in acidic aqueous solution.

1. まえがき

アルミニウム青銅はその機械的性質および耐食性が優れているために各種の分野でひろく使用されている。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類似した脱アルミニウム腐食が見られ、これは α 相においてはほとんど認められないが他の相においては著しいこと¹⁾⁽²⁾が認められている。アルミニウム青銅は α 相合金が多く使用されているが、共析点附近の合金の使用もまたすぐなくない。従って後者の場合には脱アルミニウム腐食が問題になる。本研究では恒温変態によって脱アルミニウム腐食がいかに影響をうけるかを陽極分極曲線の測定および迅速脱アルミニウム浸漬腐食試験によってしらべた。

2. 実験法

試料には Table 1 に示すような分析値を有する共析 Cu-Al 合金を用い、Table 2 のように熱処理した。これ

Table 1 Chemical composition of specimen.

Chemical composition, %			
Cu	Al	Fe	Si
88.38	11.50	0.01	0.07

Table 2 Heat treatment of specimens.

Specimen	Heat treatment
No. 1	650°C×1 hr. W. Q. → 425°C×10 ¹ sec. W. Q.
No. 2	650°C×1 hr. W. Q. → 425°C×10 ² sec. W. Q.
No. 3	650°C×1 hr. W. Q. → 425°C×10 ³ sec. W. Q.
No. 4	650°C×1 hr. W. Q. → 425°C×10 ⁴ sec. W. Q.
No. 5	650°C×1 hr. W. Q. → 425°C×10 ⁵ sec. W. Q.

³⁾を T-T-T ダイアグラム上で示すと Fig. 1 のようである。これを 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。

* 1962年4月：日本金属学会講演大会に発表（第50回東京）日本金属学会誌第26巻第9号に掲載

** 研究部

測定は 10^{-3} sec. 程度の応答速度を有する平衡増巾型の定電位电解装置を使用し、この電位設定部に C-R 回路を使用して一定のパルスを発生せしめ、これによって設定電

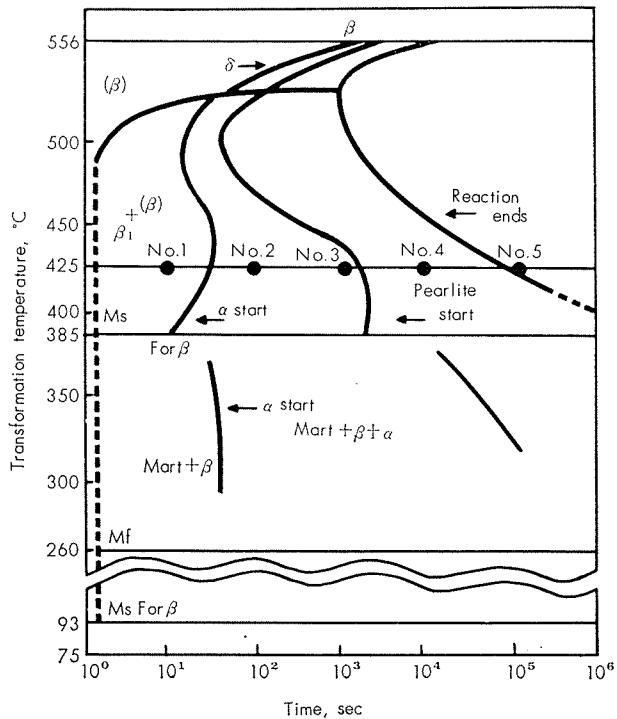


Fig. 1 T-T-T diagram for a eutectoid Cu-Al alloy.

位を定速で変化せしめた。本実験においては電位印加速度はすべて $1/8$ V/min. に固定した。

溶液は硫酸、カ性ソーダ、硫酸ソーダ、塩化ナトリウムの各 $1/2$ 規定液と迅速腐食試験液($1/2$ M. $\text{CuSO}_4 + 1/3$ M. $\text{CH}_3\text{COONa} + 1/3$ M. $\text{KCl} + 2/3$ M. $1/2\text{CH}_3\text{COOH}$, pH=3.3)を使用し 15°C で測定を行った。照合電極は飽和甘汞電極を使用し、極間距離は 13cm である。また他方迅速腐食試験液中に試料を 192 時間浸漬し、その断面顕微鏡組織により脱アルミニウム腐食性をしらべた。

3. 実験結果

3.1 硫酸水溶液中の分極曲線

硫酸水溶液中において Cu は 0V (vs.S.C.E.) 付近より急激に電流が増加する。これは Cu の溶解によるものである。しかしながら共析 Cu-Al 合金においては、各試斜とも $0.1 \sim 0.2\text{V}$ を極大として電流が急に減少している。これは Cu_2O と Al_2O_3 の含水混合物が表面に生成し、保護皮膜の作用を有するためであると考えられ、この生成物の電子回折像は Photo. 1 に示すようである。(回折像はうすいけど Cu₂O ならびに Al₂O₃ の存在が確認される。)

こゝに測定した分極曲線において、Cu の溶解電流がまだ充分大きくなっていない電位域 (0V 附近) の電流は一部の活性な Cu および Al の溶解電流であって、この電流密度の大キサは試料の脱アルミニウム腐食性を示す^{4), 5)} ひとつの指標であると考えられる。もちろん実際の脱アル

ミニウム腐食は自然電極電位において進行し、この分極曲線にはあらわれないが、自然電極電位近傍で電極反応機構

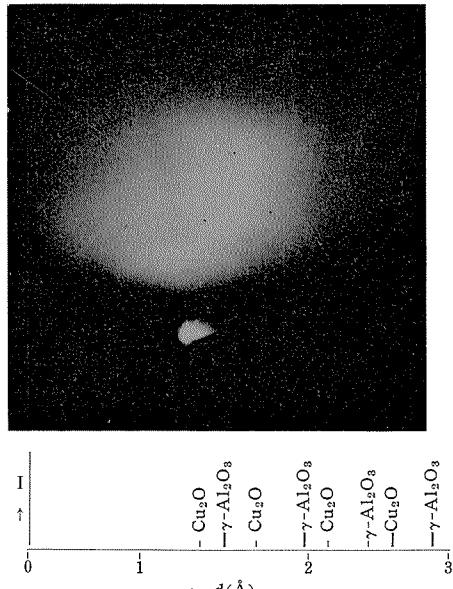


Photo. 1 Electron diffraction rings obtained from corrosion products formed on the surface of the eutectoid Cu-Al alloy at 0V (vs. S.C.E.) in $1/2\text{N H}_2\text{SO}_4$

が自然腐食における電極反応機構と同一であるとみなされる範囲では、分極曲線における陽極電流密度は自然腐食における金属の溶解反応速度を増大したものと近似的にみなすことができる。本実験では自然電極電位から陽極分極を増加するとき陽極電流密度が急に増加し始める電位を“立上り電位”とよぶこととする。“立上り電位”より卑な領域では自然腐食と同一の機構で合金が溶解するものと考える。“立上り電位”における陽極電流密度を分極曲線における脱アルミニウム腐食電流密度とよぶことにする。この電流密度の一例を示すと Fig. 7 の如くであり、恒温変態の終了している No. 5 の試料は他の試料に比較して脱アルミニウム腐食がいちじるしく大きい。(Fig. 2)

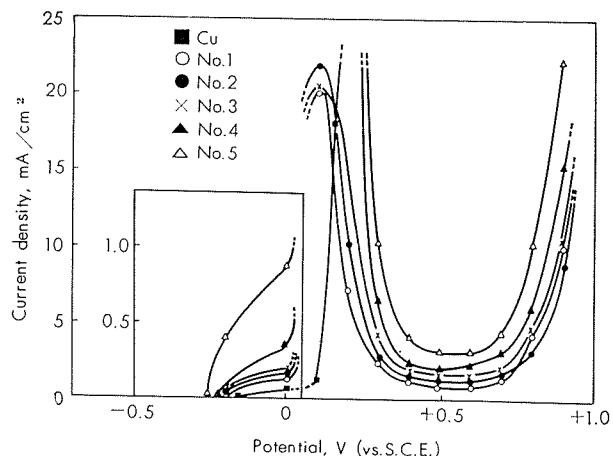


Fig. 2 Polarization curve of Cu-12%Al alloys in $1/2\text{N H}_2\text{SO}_4$ at 15°C .

3.2 カ性ソーダ水溶液中の分極曲線

カ性ソーダ水溶液中においては pH の影響によって硫酸

水溶液中の分極曲線に比較して全般に電位が卑にずれている。また Cu の分極曲線は Cu_2O の生成が多いために硫酸水溶液と異なり 0V 附近から電流が減少している。この電子回折像は Photo. 2 に示すとく、硫酸水溶液中における共析 Cu-Al 合金よりも Cu_2O の回折像が強く明瞭にあらわれている。

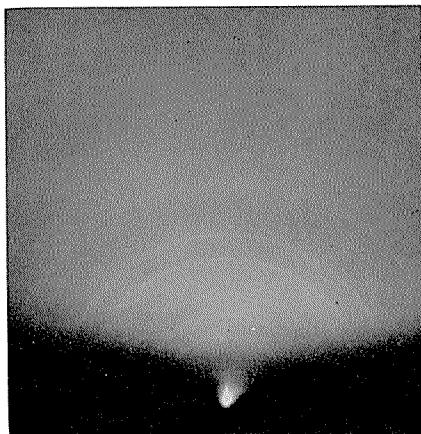


Photo. 2 Electron diffraction rings obtained from corrosion products formed on the surface of Cu at 0V (vs. S.C.E.) in 1/2N NaOH.

カ性ソーダ水溶液中において“立上り電位” -0.3V における電流密度すなわち脱アルミニウム電流密度は Fig. 7 に示すとく、この場合も恒温変態の進行にともなって電流密度が大きくなっている。しかしながら硫酸水溶液中と比較するとその増加の程度は小さい。(Fig. 3)

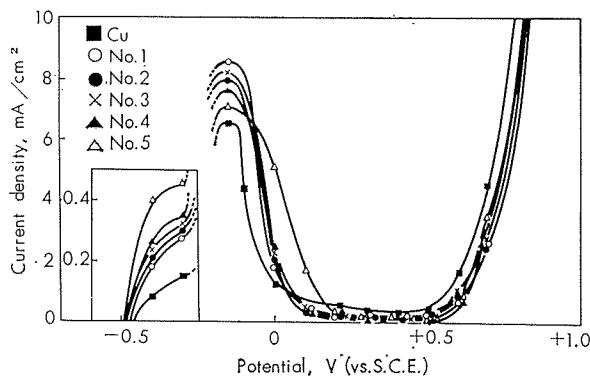


Fig. 3 Polarization curve of Cu-12%Al alloys in 1/2N NaOH at 15°C.

3・3 硫酸ソーダ水溶液中の分極曲線

SO_4^{2-} イオンの影響をみるために硫酸ソーダを用い、この水溶液中における分極を測定した。この中性水溶液においては酸やアルカリの場合と比較して全般に電流密度が少なくなる。“立上り電位” -0.1V における電流密度は Fig. 7 に示すとく、この場合も恒温変態の進行に従って電流密度が増加している。(Fig. 4)

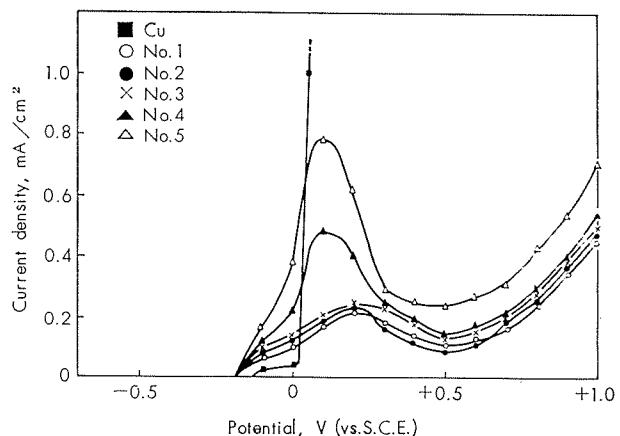


Fig. 4 Polarization curve of Cu-12%Al alloys in 1/2N Na_2SO_4 at 15°C.

3・4 食塩水溶液中の分極曲線

この種の合金は海水中において使用されることが多いので食塩水溶液中において分極を測定した。この場合の Cu の分極曲線は硫酸ソーダ水溶液中と異なり CuCl の生成のために $+0.1\text{V}$ 附近で電流が減少している。“立上り電位” -0.2V における電流密度は Fig. 7 に示すとく、この場合も恒温変態の進行に従って電流密度が増加している。また Fig. 7 からわかる様に脱アルミニウム腐食電流は硫酸ソーダ水溶液と食塩水溶液ではほぼ同じである。これは脱アルミニウムの阻止作用が Al_2O_3 皮膜によることを示すものである。(Fig. 5)

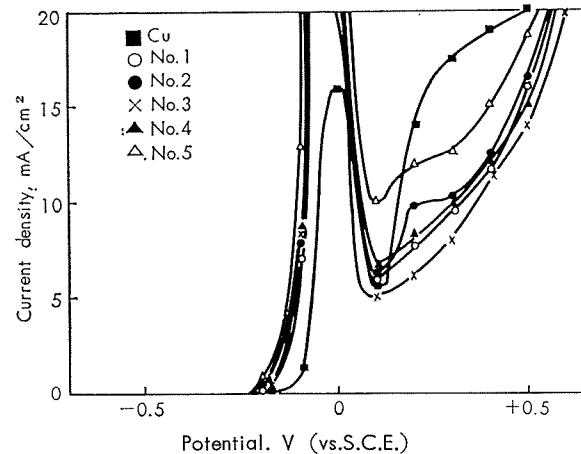
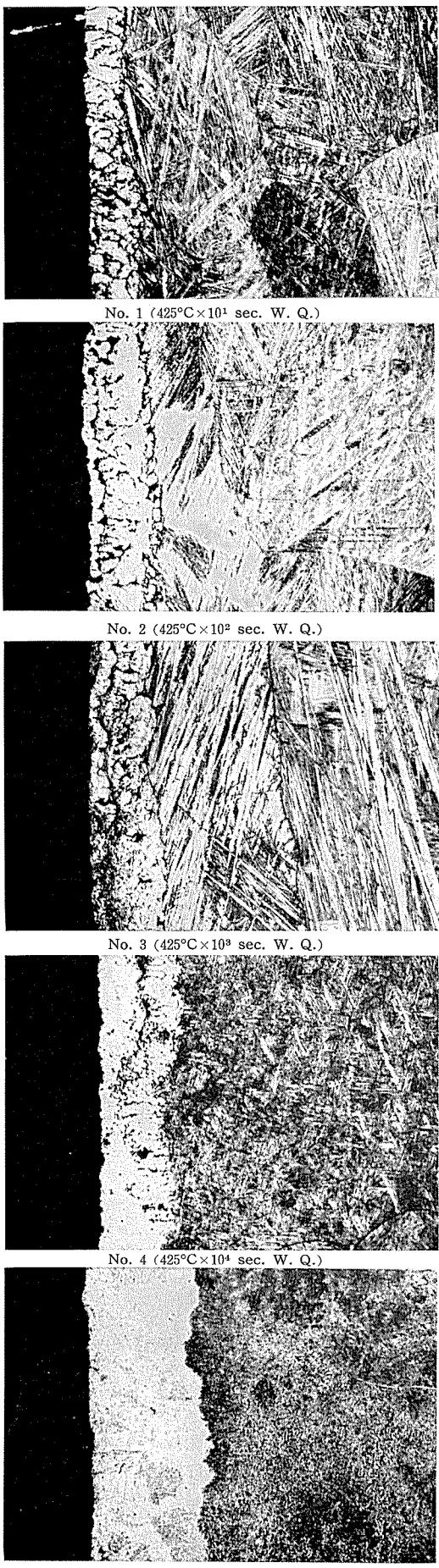


Fig. 5 Polarization curve of Cu-12%Al alloys in 1/2N NaCl at 15°C.

3・5 迅速脱アルミニウム浸漬腐食試験

迅速に脱アルミニウム腐食をおこさせる溶液として 1/2M. CuSO_4 + 1/3M. CH_3COONa + 1/3M. KCl + 2/3M. CH_3COOH ($\text{pH}=3.3$) の混合溶液を作り、これに 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性を判断した。この顕微鏡組織は Photo. 3 に示すとくである。これによつても恒温変態の進行に従つて脱アルミニウム腐食性が増大していることがわかる。

Photo. 3. Dealuminization layer of eutectoid Cu-Al alloys. ($\times 100$)

3・6 迅速浸漬腐食試験液中の分極曲線

上の実験に使用した溶液中において分極を測定し Fig. 6 に示すような曲線を得た。この場合“立上り電位”における

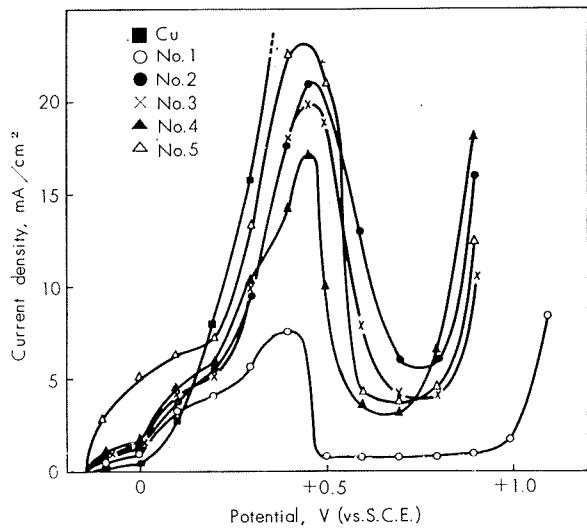
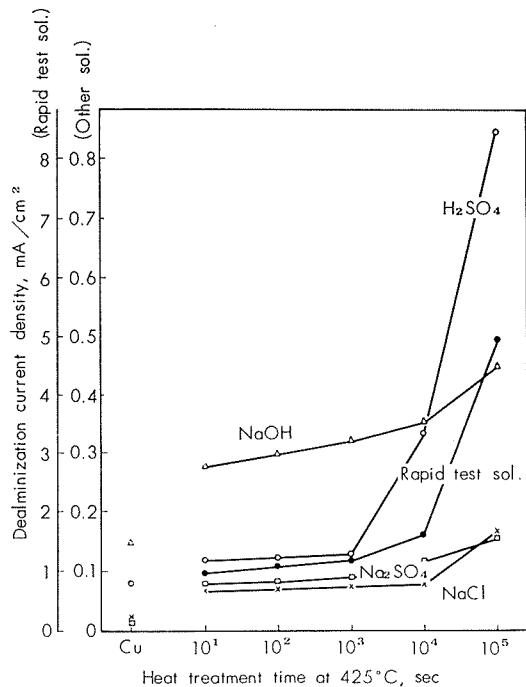
Fig. 6 Polarization curve of Cu-12%Al alloys in rapid test solution at 15°C .

Fig. 7 Effect of heat treatment time on dealuminization current of eutectoid Cu-Al alloy.

る電流密度は Fig. 7 に示すように他の溶液中のものに比較して約10倍大きい。またこの結果も浸漬腐食試験と同様に、恒温変態の進行に従って脱アルミニウム腐食性が増大することを示し、前報と同様に両者の試験結果はよく対応している。⁵⁾

4. 考 案

共析 Cu-Al 合金の各種水溶液中における脱アルミニウム腐食性は恒温変態の進行の度合に従って増大し、熱処理

時間の長いものほど著しい。これを T-T-T ダイアグラムの上から見ると、試料 No. 1 ($425^{\circ}\text{C} \times 10^1\text{sec}$) は変態開始前であり、試料 No. 2 ($425^{\circ}\text{C} \times 10^2\text{sec}$) と No. 3 ($425^{\circ}\text{C} \times 10^3\text{sec}$) は α 相が出始めた後の組織である。そして試料 No. 4 ($425^{\circ}\text{C} \times 10^4\text{sec}$) はパーライトが出始めた後であり、試料 No. 5 ($425^{\circ}\text{C} \times 10^5\text{sec}$) は変態が終了した後であって、脱アルミニウム腐食性は No.1～No.3においては著しい増加は見られないが、No. 4 および No. 5においては非常に増加している。従って共析 Cu-Al 合金の脱アルミニウム腐食性は恒温変態の進行と共に増加し、パーライトが生成するようになるとその増加が著しくなることができる。これはパーライト中の δ 相が脱アルミニウム腐食性が大きく、この相が増加することによって合金の脱アルミニウム腐食性を増大せしめるのである。なおこの影響は酸性水溶液においてもっとも著しくあらわれ中性水溶液においては比較的小さい。これは表面皮膜の保護作用が両者の場合異なるためであろう。また中性水溶液でも食塩水溶液においては No. 4 の試料も No.1～No.3 とあまり差がないが、この場合設定電位において CuCl 皮膜が生成し、これが保護皮膜として作用するため δ 相がまだ充分多くない場合には脱アルミニウム腐食性に著しい変化を与えないものと考えられる。食塩水溶液中の試料 No.4 の -0.2V における表面生成物の電子回折像は Photo. 4 に示す如くで CuCl の回折像が明瞭にあらわれている。

5. ま と め

共析 Cu-Al 合金に 425°C で恒温変態をおこさせ、これを各種の水溶液中において分極測定および浸漬腐食試験をおこない脱アルミニウム腐食性をしらべて次の結果をえた。

(1) 共析 Cu-Al 合金の脱アルミニウム腐食性は恒温変態の進行とともに増加し、パーライトの生成によって

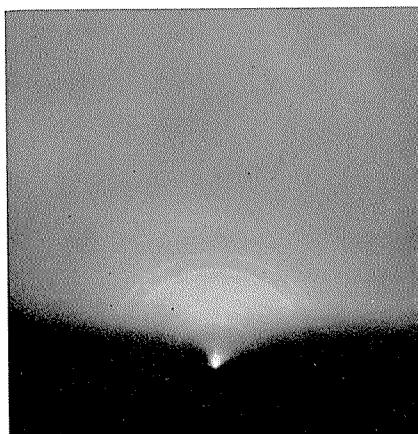


Photo. 4 Electron diffraction rings obtained from corrosion products formed on the surface of No.4 of specimen at -0.2V (vs. S. C. E.) in $1/2\text{N}$. NaCl .

その増加は著しくなる。

(2) 脱アルミニウム腐食性におよぼす恒温変態の影響は、酸性水溶液中においてもっとも大きく、中性水溶液中においては比較的小さい。

最後に本研究について種々御指導を頂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 献

- 1) M. Schussler & D.S. Napolitan: Corrosion, **12**(1956), 107t.
- 2) 田部：1961年10月 日本金属学会第49回講演大会概要.
- 3) D.J. Mack : Chicago Meeting, oct. 1947 of A.I.M.E.
- 4) 田部：日本金属学会誌, **26** (1962), 467.
- 5) 田部：住友軽金属技報, **4** (1963), 59.

ジチゾン抽出法による銅共存中の水銀の定量について

沢 田 敏 男 一 柳 昭 成

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

ジチゾン抽出法による銅共存中の水銀の定量について*

沢田 敏男** 一柳 昭成**

Determination of Mercury in a Large Amount of Copper by the Dithizone-extraction Method

by Toshio Sawada and Akinari Ichiryu

The sensitive dithizone method for the determination of mercury is usually accompanied with a difficulty in practical applications, because of the interfering copper commonly present in the sample. Fortunately, the extraction constants of mercuric dithizonate into organic solvents are much greater than those of cupric dithizonate. From the difference of these extraction constants, equation (9) is derived. This equation indicates that the extraction behavior of mercuric dithizonate is scarcely influenced by the presence of cupric ion.

At the constant concentration of dithizone and the excess of copper present in the sample solution, the absorption relation for the amount of mercuric ion can be obtained as equation (12) in the case of keto-form cupric dithizonate present or equation (13), enol-form cupric dithizonate present, in which β signifies the molecular absorption coefficient of keto-form cupric dithizonate and $[Hg^{+2}]$ taken is the estimated molarity of mercuric ion taken, using the volume of organic layer. (refer to Table 5 for the other signs) These equations being independent of the amount of cupric ion, we found the possibility to determine mercury without separation procedure for copper.

Based on this character the following direct procedure has been established. The sample solution may contain up to 20 μg of mercuric ion and should be about 1 N in sulfuric acid after dilution to 100 ml. Add 100 mg of cupric ion and exact 10 ml of dithizone-chloroform, of which concentration is 5 p.p.m. Extract mercuric dithizonate with shaking for 2 minutes and determine mercury photometrically at 495m μ .

In this procedure, the recommended amount of copper present is from 35 mg to 500 mg for keeping the linearity of calibration curve. In the various investigated ions, there are nitrate, chloride, iodide and palladous ions as interfering. The proposed rapid method is applied to copper-mercury alloy samples (Hg: 0.02%), after dissolution with sulfuric acid and hydrogen peroxide. The variation coefficient of the result was below 5%.

The measured values of absorption coefficient, $\alpha - 2\beta'$ and blank absorbance, $\beta'C$ fairly agreed with calculated ones, by α , β' and C , and it was found on the calibration curve that mercuric dithizonate took keto-form in this procedure.

*日本分析化学会第10年会（昭和36年10月）および同会11年会（昭和37年7月）に発表、分析化学誌に投稿中

**研究部

1. 緒 言

水銀の定量に関する文献は種々あるが、主として生体試料を対象としており、また蒸留法により共存元素から水銀を単離して定量を行っている。銅合金中の水銀の定量には Milner¹⁾ らの報告があり、試料を酸溶解したのち、蒸留によって水銀を単離し、稀薄なジチゾン溶液で抽出滴定を行っている。この定量方法は少量のジチゾン溶液を使って抽出を繰り返し、水銀イオンのなくなるまでに要したジチゾン液量から水銀の含有量を決定するもので、甚しく手間がかかり、また熟練を必要とするものである。

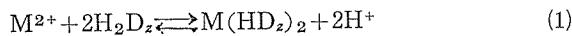
水銀とジチゾンの反応は極めて高感度であるが、ジチゾンは種々の元素と反応し、特に試料、試薬等に混入されているおそれのある銅が水銀の定量に妨害する。この銅の妨害を隠蔽するために EDTA の添加が試みられたが、銅が多量（数 mg 以上）になるともはや水銀の定量は不可能になる。²⁾⁴⁾ Barnes¹¹⁾ は銅のジチゾン塩の抽出反応が遅いことを利用し、酸濃度を高くして定量しているが、多量の銅イオンの妨害をまぬがれることはできない。

アルミナのカラムを用いたジチゾンクロマトグラフ法では³⁾ 水銀と銅のジチゾン塩が分離でき、定量に成功している。しかし、この方法はアルミナを定量毎に取り換える必要があり、更に迅速で簡便な定量方法が望まれる。

著者らは水銀と銅のジチゾン塩の抽出定数に著しい差のあることを利用して、多量銅イオン共存中の水銀の定量法を検討した。この方法は銅合金中の水銀の定量に際し、妨害元素とされてきた銅の分離操作を必要とせず、簡便に定量することが可能である。

2. 本法の基礎

金属イオンとジチゾンとの反応については量論的考察がなされており、水溶液中に於ける反応を⁵⁾



とすれば、この反応の平衡定数 K_m は次式であらわされる。

$$K_m = [M(HD_z)_2]_w [H^+]_w^2 / [M^{2+}]_w [H_2D_z]_w^2 \quad (2)$$

なお、 M^{2+} は 2 倍の金属イオン、 H_2D_z ：ジチゾン、 $M(HD_z)_2$ ：ケト型のジチゾン錯塩、 $[]_w$ は水溶液中に存在するイオンまたは分子のモル濃度を示す。

ジチゾンおよびケト型ジチゾン錯塩の水溶液層と有機溶媒層への分配率 $P_{H_2D_z}$ 、 $P_{M(HD_z)_2}$ はそれぞれ次式であらわされる。

$$P_{H_2D_z} = [H_2D_z]_o / [H_2D_z]_w \quad (3)$$

$$P_{M(HD_z)_2} = [M(HD_z)_2]_o / [M(HD_z)_2]_w \quad (4)$$

水溶液中の金属イオンが、有機溶媒に溶解しているジチゾンと反応して抽出される時の反応を考えると、(2) (3) (4) 式より、

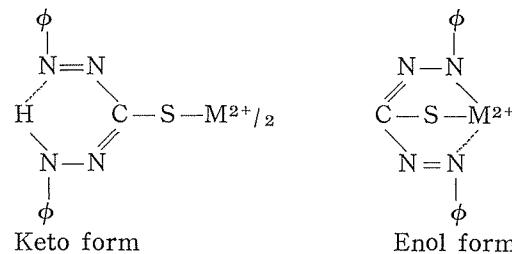
$$[M(HD_z)_2]_o [H^+]_w^2 / [M^{2+}]_w [H_2D_z]_w^2 \quad (5)$$

$$= K_m P_{M(HD_z)_2} / P_{H_2D_z}^2 \quad (5)$$

となり、 K は抽出反応の平衡定数、すなわち抽出定数 (ex-

traction constant) である。なお上式に於ける $[]_o$ は有機溶媒層中に存在する分子のモル濃度を示す。また考察を簡単にするため活動度係数はすべて 1 とした。

金属イオンとジチゾンの反応は(1)式のようにケト型が一般的であるが、ジチゾン試薬が不足した条件ではエノール型になるとされており、両者の化学構造は次のように考えられている。⁵⁾¹⁰⁾



銅錯塩のエノール型は広く知られているところであるが、水銀の場合でも存在するとされている。しかし、ここでは問題を簡単にするために、銅および水銀塩のケト型のみについて考察を進める。

(5)式によって与えられる銅 (II) および水銀 (II) の抽出定数を K_{Cu} 、 K_{Hg} とすると、有機溶媒として四塩化炭素⁵⁾²⁾ を用いた場合の K_{Cu} は約 10^{10} とされ、 K_{Hg} は 10^{27} と報告されている。

抽出時に於ける有機溶媒の容積 V_o 、ジチゾンのモル濃度 C 、水溶液の容積 V_w とすると、

$$CV_o = 2[Hg(HD_z)_2]_o V_o + 2[Cu(HD_z)_2]_o V_o + \\ [H_2D_z]_o V_o + 2[Hg(HD_z)_2]_w V_w + 2[Cu(HD_z)_2]_w V_w + \dots \quad (6)$$

が成り立つ。金属ジチゾン塩の水溶液層と有機溶媒層への分配率、すなわち $P_{M(HD_z)_2}$ は大きく、(6)式の $[M(HD_z)_2]_w$ は無視できる。また酸性溶液で抽出を行えば、ジチゾンは解離しがたく、 $[H_2D_z]_w$ 項以下も無視することができる。さらに用いるジチゾン量を一定とし、銅イオンを多量に共存させれば、有機溶媒中のジチゾン分子の濃度を小さくすることができ、 $[H_2D_z]_o$ を無視できる条件がある。したがって以上の条件下では(6)式は(7)式となる。

$$C = 2[Hg(HD_z)_2]_o + 2[Cu(HD_z)_2]_o \quad (7)$$

この時の水銀塩とジチゾン濃度の関係は(5)、(7)式から次式が得られる。

$$2[Hg(HD_z)_2]_o = C / 1 + \frac{K_{Cu} [Cu^{2+}]_w}{K_{Hg} [Hg^{2+}]_w} \quad (8)$$

前述の K_{Cu} 、 K_{Hg} の値から(8)式の分母は 1 と考えてよい。

したがって

$$2[Hg(HD_z)_2]_o = C \quad (9)$$

となる。この式は、たとえ多量の銅イオンが共存していても水銀イオンはジチゾンと優先的に反応することを示すものである。

水銀イオンがジチゾン濃度の反応当量以下の場合、 K_{Hg} の値から水溶液中に存在する水銀量は有機溶媒中の水銀量に比して無視できる。そこで、存在する全水銀量を有機溶

媒の容積で示した濃度 $[Hg^{2+}]_{taken}$ は次式の関係にある。

$$[Hg^{2+}]_{taken} = [Hg(HD_2)_2]_o \quad (10)$$

一方、有機溶媒層の吸光度 A を考えると

$$A = \alpha[Hg(HD_2)_2]_o + \beta[Cu(HD_2)_2]_o + \gamma[H_2D_2]_o \quad (11)$$

α 、 β 、 γ は測定波長におけるそれぞれの分子吸光係数を示す。前述のジチゾン量を一定にし、水銀との反応当量以上の過剰ジチゾンを銅イオンで消化する条件では(11)式の第 3 項が無視でき、(7) (10) (11) 式から次式が得られる。

$$A = (\alpha - \beta)[Hg^{2+}]_{taken} + \beta \cdot C/2 \quad (12)$$

この式は吸光度が、水銀のみの函数であり、直線関係にあることを示す。

(12)式より定量条件として次のことが必要である。

- ① $|\alpha - \beta|$ が大なる波長を選定すること。
- ② $\beta \cdot C/2$ が小さくなるように C を選ぶこと。

以上は水銀塩、銅塩はともにケト型でのみ存在すると仮定し考察したが、銅塩がエノール型で存在しても全く同様な考え方で、

$$A = (\alpha - 2\beta')[Hg^{2+}]_{taken} + \beta' C \quad (13)$$

の関係式が得られる。ただし、 β' は銅塩のエノール型の分子吸光係数を示す。水銀塩は後述するようにケト型で存在するので、(12) または (13) 式により、多量銅イオン共存下での水銀のジチゾン抽出定量が可能であることが結論できる。

なお、上記の抽出定数は有機溶媒を四塩化炭素とした値であるが、クロロホルムの場合も同様の関係にあると思われる。

3. 実験経過

3.1 主な装置と試薬

分光光度計：日立製 EPU-2A 型、10mm セル使用

シェーカー：イワキ TS 式シェーカー、振幅 4.5 cm, 300 r.p.m.

標準水銀溶液：試薬特級の塩化第二水銀 0.1354g を 1N 硫酸 100ml に溶解し、1mg Hg/ml を調製した。この溶液を分取して 1N 硫酸で適当に希釈し、10μg Hg/ml として使用した。

銅の溶液：純銅を硝酸に溶解し、硫酸を加えて加熱濃縮し、硫酸白煙を発生させてから純水で希釈し、1N 硫酸酸性溶液にして使用した。⁶⁾

ジチゾン溶液：参考文献にしたがって精製したジチゾンをクロロホルム または 四塩化炭素に溶解して 0.01% 溶液を調製し、使用時にはこれを 10 倍に希釈した 0.001% 溶液を用いた。

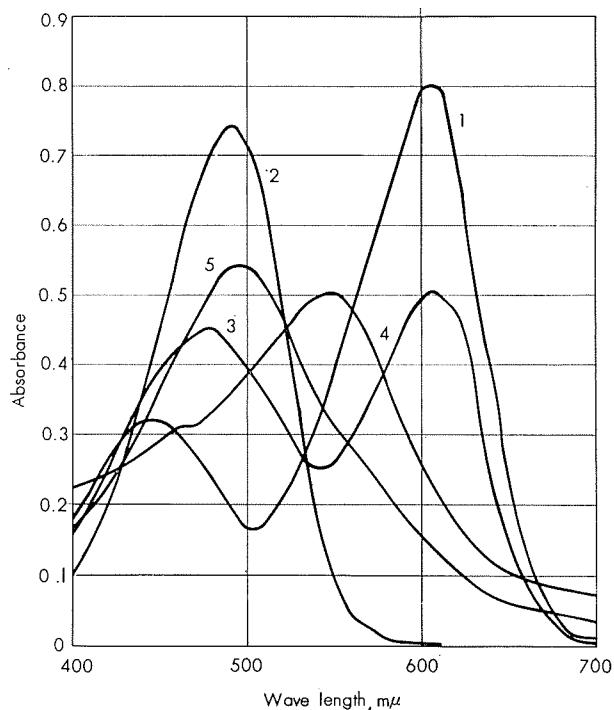
その他：クロロホルム、四塩化炭素は蒸留して精製したもの用いた。

3.2 測定波長の選定

あらかじめ適当なジチゾン濃度を検討し、次の方によって吸収曲線を作成した。

水銀または銅の溶液をとり、1N 硫酸で 100ml とし、ジ

チゾンのクロロホルム溶液 (0.001%) 5 ml とクロロホルム 5 ml を加えてシェーカーで 2 分間振りませ抽出する。得られた吸収曲線を Fig. 1 に示す。



1. Extracting solvent; 5 ppm of dithizone in chloroform.
2. 30 μg of Hg (II).
3. 10 μg of Hg (II).
4. 100 mg of Cu (II).
5. 10 μg of Hg (II) and 100 mg of Cu (II).

Fig. 1 Absorption curves.

ジチゾン溶液 (0.001%) 5 ml の水銀との反応当量は生成錯塩がケト型とすれば約 20μg 水銀量に相当し、エノール型の水銀錯塩の吸収極大波長は 526 mμ とされており、上記条件では主として水銀錯塩はエノール型ではケト型であることが Fig. 1 より判明する。

(12) または (13) 式の $\alpha - \beta$ 、 $\alpha - 2\beta'$ は Fig. 1 の 4 と 5 の吸光度差を示し、この最大値は 495 mμ の波長にある。この場合 $\beta \cdot C/2$ または $\beta' C$ 、すなわち銅 100 mg の吸光度は 495 mμ でかなり高い値を示すが、吸光係数の関係上止むを得ない条件である。

3.3 検量線

水銀単独の場合と銅共存の場合について、水銀量と吸光度の関係をみると Fig. 2 になる。波長 495 mμ の吸光度は水銀単独の場合には水銀錯塩とジチゾンの吸光度の和であり、銅共存の場合には水銀錯塩と銅錯塩の吸光度の和である。一方 600 mμ では Fig. 1 にみるように前者ではジチゾンのみの、後者では銅錯塩のみの吸光度である。

Fig. 2 の結果から水銀 20 μg までの検量線が直線性を示すこと、20 μg 以上になると 600 mμ の吸光度が、銅の存在有無にかかわらずゼロになることから、水銀はジチゾンと優先的に反応していることがわかる。また逆にいえば、水銀 20 μg 以上では水銀錯塩のみが存在することであり、銅

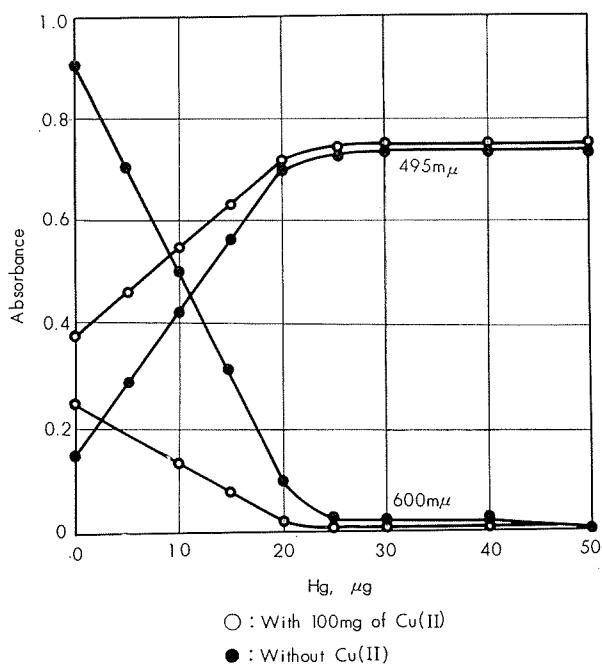


Fig. 2 Calibration curves with and without cupric ion.

の存在有無にかかわらず、 $495m\mu$ の吸光度はほぼ一定の値を示すはずである。

以上によって1に述べた銅イオンが存在しても水銀とジチゾンの反応には何ら影響を与えない点、および銅イオンが存在しても検量線が直線となり得る点について確認することができた。

3・4 吸光度に与える諸条件について

⁵⁾ Sandell をはじめ一般に銅のジチゾン塩の抽出反応速度は酸濃度が高いと遅いとされている。銅単独の場合と水銀を添加した場合につき、抽出溶媒にクロロホルムを用いた時、30秒～2分間のふりまぜ時間で吸光度は一定であった。クロロホルムよりも四塩化炭素の方が抽出反応が遅いとされているので、これについても検討したが、2～10分間で一定の吸光度を示し、2分間のふりまぜ時間が必要にして充分であることがわかった。

ジチゾン塩は安定性に欠けるといわれているが、還元剤等の安定化物質を加えない本法の条件で、少くとも30分間は安定であった。また酢酸を安定剤として用いる方法もあるが、筆者らの検討ではその事実は認められず、硫酸溶液のみで充分実用化できるものとみなした。

銅イオン量の影響について、 $20\text{ mg} \sim 5\text{ g}$ まで変動させて得た結果が Table 1 である。水銀定量値は銅 100 mg 共存の検量線より求めた。

共存する銅イオンの量が少ないと水銀と反応して残ったジチゾンを完全に消化することができず、吸光度の低下を招く。(Fig. 1 の吸収曲線参照) 一方、大過剰の存在は水銀と銅のジチゾン反応が競合するために吸光度が低下し、いずれの場合も水銀の定量値を低くする。

Table 1 Effect of copper on the determination of mercury.

Hg ²⁺ added, μg	Cu ²⁺ added, mg	Absorbance	Hg found, μg
10	20	0.468	6.5
10	50	0.506	8.9
10	100	0.520	9.8
10	500	0.536	10.7
10	1000	0.536	10.7
10	3000	0.515	9.5
10	5000	0.468	6.5

銅単独で $495m\mu$ と $600m\mu$ の吸光度を測定すると Fig. 3 となり、約 35mg 以下の銅イオンではジチゾンを完全に消化しきれないことがわかる。

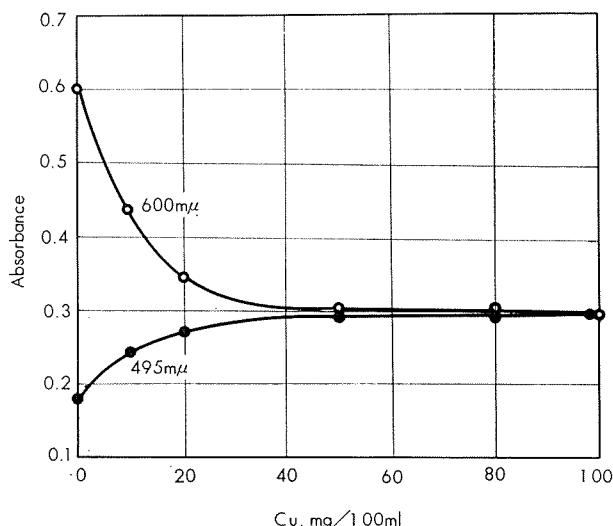


Fig. 3 Effect of cupric concentrations on the extraction with dithizone-chloroform.

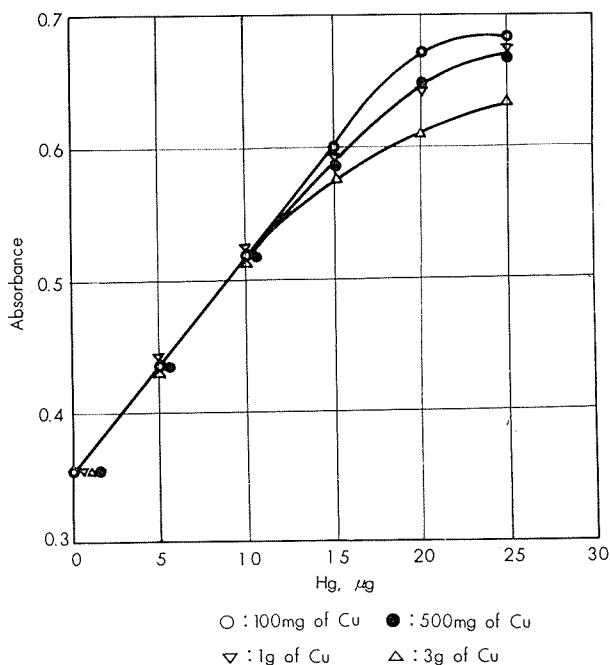


Fig. 4 Calibration curves with different amount of copper.

銅 100mg、500mg、1g、3g 共存させた場合の検量線は Fig. 4 である。銅が多くなるにしたがい、水銀 20 μg の吸光度は低下し、検量線の直線部分を短縮する結果となる。したがって共存させる銅イオンの量は 100mg が最適であった。

硫酸濃度の影響については芦沢の報告のように 0.1~6N と高くなるにつれ、銅錯塩の抽出率が低くなり、よって銅単独の場合の吸光度は低下する。⁷⁾ 水銀塩はこの硫酸濃度の範囲では変化がなかった。(Fig. 5) 両者の関係から共存銅イオン量と合まって適当な硫酸濃度範囲がある。Table 2 に検量線から求められるみかけ定量値を示す。この結果、銅 100mg 共存では 2N 以下でなければならず、1N の硫酸濃度をここでは採用することにした。

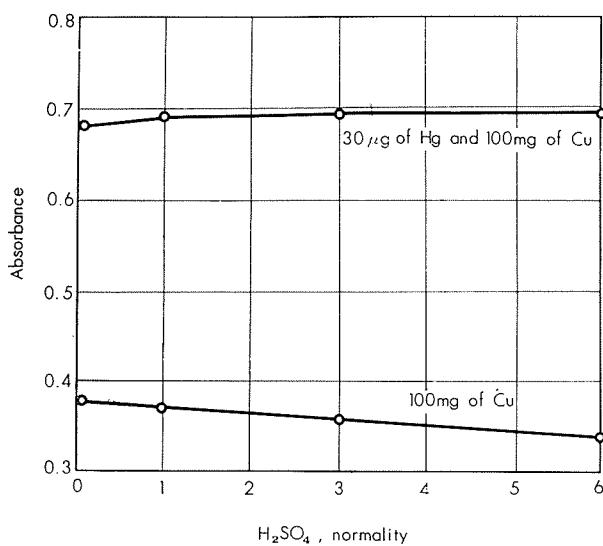


Fig. 5 Effect of acidity with sulfuric acid.

Table 2 Effect of acid concentration.

Normal of acids			Hg found, μg
Sulfuric acid, N	Hydrochloric acid, N	Nitric acid, N	
0.2			10.1
0.5			9.8
1.0			10.1
2.0			10.1
6.0			2.2
1.0	0.06		9.9
1.0	0.11		9.9
1.0	0.17		9.9
1.0	0.23		7.6
1.0	0.29		6.5
1.0		0.01	9.9
1.0		0.04	9.4
1.0		0.07	5.6
1.0		0.11	1.4

塩酸および硝酸の影響は Table 2 に示したように、前者は濃塩酸で 1.5 ml、後者は濃硝酸で 0.1 ml 以下でなければならない。前者は水銀イオンのクロロ錯塩形成のため、後者はジチゾンの分解のためである。³⁾ これらの影響はジチゾンクロマトグラフ法と比較すると、本法はかなり条件が厳しい。これは銅イオン共存下で定量するためであろう。

硝酸の妨害に対し、亜硫酸ナトリウムで分解する方法もあるが、酸濃度が高いために Hg^{2+} の還元反応がおこる危険性があり、硝酸の共存は避けるべきである。²⁾

銅合金試料に応用した場合の試料溶解を考えて過酸化水素の影響を調べた。30% 水溶液 1 ml までは変化がないが、過剰に加えると吸光度は低下する。硝酸と同様ジチゾンの分解のためである。過剰の過酸化水素を分解するためにエチルアルコールを使用したところ、過酸化水素水 (30%) 5 ml に対し、エチルアルコール数 ml 加えれば影響はなくなる。また過剰にエチルアルコールを加えても (30 ml)、これの影響は認められなかった。

再現性は水銀 10 μg について、同時に測定した場合、9.92 ± 0.08 μg 、日を変えて測定した場合 10.03 ± 0.21 μg の結果を得た。したがって通常の操作では標準偏差率 2% 以内で定量が可能である。

3・5 共存元素の影響

種々の元素について検討した結果が Table 3 である。mg 単位で妨害する元素にヨウ素、スズ (2 倍)、銀、パラジウムがある。

本法において妨害する物質としては

- ①ジチゾンを分解する酸化剤
- ②水銀を 2 倍から 1 倍、または金属状に還元する物質
- ③水銀と錯塩を形成して水銀のジチゾン塩の生成を妨害する錯化剤
- ④酸性溶液でジチゾン塩の有機溶媒層への抽出定数が大きいイオン
- ⑤硫酸塩の溶解度の小さいイオン

が考えられる。①については前述の硝酸、過酸化水素のほか重クロム酸イオン、過マンガン酸イオン等あるが、当然定量を妨害するから検討は行わなかった。②では Sn (II) があるが、過酸化水素で酸化すれば数 mg の共存は妨害しない。③にはハログンイオン、シアノイオン、チオシアニオン等があるが、銅合金試料を対象にした場合、これらの存在は無視できるし、また操作中に入る可能性もないで既述した塩酸による塩素イオンについて検討した。この塩として塩化ナトリウムを用いた場合は 0.1 g の共存で変化がなく、1 g で添加水銀 10 μg に対し検出量は 6.4 μg と低下した。この場合の塩素イオン濃度は 0.17 N に相当するが、Table 2 と比較して塩の方が影響が大きい。これはイオン強度変化による抽出定数への影響があるものと考えられる。

④については抽出定数の求められた条件が本法と異なるが、クロロホルムを用い時、抽出定数 10^6 の AgHD_2 、 10^5 の $\text{Bi}(\text{HD}_2)_3$ がある。⁵⁾ しかし検討した結果では Table 3 にみるように、銀は妨害するが、ビスマスは影響がなかった。更にこの事実を確かめるためにビスマス 5、10 mg についてその影響を調べたが、変化はなかった。銀の妨害については塩酸 (1+1) 1 ml を添加することによって、500 μg までの銀が許容できた。抽出定数は不明であるが貴金属イ

Table 3 Effect of diverse ions.

Ions	Added, mg	Form	Hg found, μg	r. e*	Ions	Added, mg	Form	Hg found, μg	r. e*
Al (III)	1.0	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10.0	○	Br (I)	1.0	KBr	10.2	○
As (III)	1.0	H_3AsO_3	10.0	○	I (I)	0.1	KI	2.8	×
Bi (III)	1.0	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	9.8	○	Sn (II)	1.0	SnSO_4	0.2	×
Ca (II)	1.0	CaCl_2	10.7	□	Sn (IV)	8.0	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	9.7	△
Cd (II)	1.0	CdSO_4	10.0	○	Tl (I)	1.0	Tl_2SO_4	10.2**	○
Co (II)	1.0	CoSO_4	9.4	□	In (III)	1.0	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	10.3	△
Cr (III)	1.0	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	9.8	○	Ag (I)	0.5	Ag_2SO_4	14.7	×
Mn (II)	1.0	MnSO_4	10.0	○	Ag (I)	1.0	Ag_2SO_4	14.7	×
Mo (VII)	1.0	Na_2MoO_4	10.7	□	Pd (II)	0.5	PdCl_2	7.0	×
Pb (II)	1.0	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	9.8	○	Pd (II)	1.0	PdCl_2	1.7	×
Sb (III)	1.0	SbCl_3	9.3	□	Pt (IV)	0.5	PtCl_4	10.7	□
Si (IV)	1.0	Na_2SiO_3	10.6	□	Pt (IV)	1.0	PtCl_4	10.7	□
Ti (IV)	1.0	TiCl_4	10.6	□	Au (III)	0.5	AuCl_3	9.4	□
V (V)	1.0	NaVO_3	10.5	□	Au (III)	1.0	AuCl_3	9.4	□
W (VI)	1.0	Na_2WO_4	9.6	△	Ag (I)	0.1	***	10.0	○
Fe (III)	1000	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	10.7	□	Ag (I)	0.5	***	9.4	□
Mg (II)	1000	MgSO_4	10.1	○	Ag (I)	1.0	***	7.7	×
Ni (II)	1000	NiSO_4	10.0	○					
Zn (II)	1000	ZnSO_4	10.6	□					

Each solution contained 10.0 μg of Hg.

* Relative errors (r.e) illustrated as ○: within $\pm\sigma$ △: $\pm\sigma \sim \pm 2\sigma$ □: $\pm 2\sigma \sim \pm 3\sigma$ ×: greater than $\pm 3\sigma$

σ signifies the standard deviation in the determination of 10 μg of Hg in the absence of diverse ions.

** This result was obtained by boiling with hydrogen peroxide before extraction. When this treatment was omitted, the extracted solution was discolored.

*** These sample solutions contained 1 ml of hydrochloric acid (1+1).

オノとして白金、金は妨害がなく、パラジウムは吸光度を低下させて妨害した。なおこれらの溶液は金属を王水に溶解し、塩酸を加えて数回乾固を繰り返してのち、弱塩酸溶液として用いた。

⑤では鉛、カルシウムについて検討した。いずれも 1 mg では妨害しないが、多量 (500mg) になると水銀が共沈し、負の誤差を与える。

週期律表上で水銀に隣接するタリウムは過酸化水素を加えて煮沸すれば妨害しないが、この処理をしないと有機層は脱色された。原因については不明であるが、インジウムではこのような現象がなかった。

4. 銅合金試料への応用

金属銅中の水銀の定量に本法を応用する時、銅の共存許容量には限度があるので最も簡便に定量できる試料は銅一水銀合金ということになる。0.02%程度の試料について次のような方法で定量した。

試料 0.1 g を水冷管付きフラスコ (容積500ml) に入れ、硫酸 (1+1) 11 ml、過酸化水素水 (30%) 4 ml を加え、加熱して試料を分解する。しばらく加熱を続けたのち冷却し 100 ml 定容にして 50 ml 分取する。これに硫酸銅溶液を加えて銅分が 100 mg になるよう調節する。水で全容積を 100 ml とし、3.2 の方法にしたがって抽出して 495 μl の吸光度を測定する。同様に操作して作成した検量線より含有量を求める。

この方法では過酸化水素の影響があらわれるおそれがあるので、試料溶解後しばらく加熱して過酸化水素を分解しなければならない。たとえば、試料溶解直後で加熱を止め定量値は 0.018%、30 分間加熱したのでは 0.022% であった。後者の値は 3.4 に述べたようにエチルアルコールを加

えてても変らず、過酸化水素の影響は全くないことを確認した。

試料溶解中の揮散による損失については、三角フラスコ (容積 500 ml) を用いた場合でも 0.20% の値を得たので、水冷管付きフラスコを用いれば問題がないと考える。

試料中の妨害元素の有無は、試料をビーカーで溶解して加熱濃縮し、硫酸白煙を発生させる。このようにして水銀を揮散除去した試料に新たに標準水銀溶液を加え、検量線を作成して確めれば判定がつく。この方法で分析に用いた 2 種の試料を調べた結果、妨害元素の存在は認められなかった。

2 種の銅一水銀合金中の水銀を定量した結果が Table 4 である。再現性は標準偏差率にして 5% 弱であり良好といえる。

Table 4 Determination of mercury in the copper alloys.

Sample A*		Sample B **		
0.0220%	0.0218%	0.0138%	0.0138%	0.0132%
0.0236%	0.0218%	0.0144%	0.0138%	
Average		0.0223%		
Standard deviation		$\pm 0.0009\%$		
$\pm 0.0004\%$				

* Cu: 78%, Al: 2%, Zn: 20%

** Cu: 70%, Zn: 30%

5. 考 察

3 の実験結果は 2 に述べた本法の考え方が正しいことを証明したが、2 の推論によれば(12)または(13)式が成立しなければならない。式中の α 、 β または β' を求めるために錯塩の型に注意する必要がある。本法ではジチゾンの不足状態での抽出であるから、金属イオンとの反応当量より少いジチゾン濃度を用い、ジチゾン量から錯塩の分子吸光係数を求めることにした。この検討方法ではジチゾン濃度を正確

に知る必要がある。クロロホルム溶液中のジチゾンの分子吸光係数は $606\text{m}\mu$ で 4.06×10^4 とされているので、この値を基準にして求めた。この結果は 0.001% ジチゾン溶液は $3.69 \times 10^{-5}\text{M/l}$ となり重量から計算した $3.90 \times 10^{-5}\text{M/l}$ に比して約 7 % 低かった。

水銀塩の分子吸光係数は次のようにして求めた。1 N 硫酸 100ml 中に水銀 30\mu g を第二水銀イオンとして加え、0.001% ジチゾン—クロロホルム溶液 1 ~ 7 ml をクロロホルムで 10ml として 2 分間振りまぜて抽出した。この結果は Fig. 6 に示し、0.001% ジチゾン溶液 1 ~ 5 ml の値から最小二乗法によって勾配を求め、水銀塩の分子吸光係数 $\alpha = 7.55 \times 10^4$ が得られた。

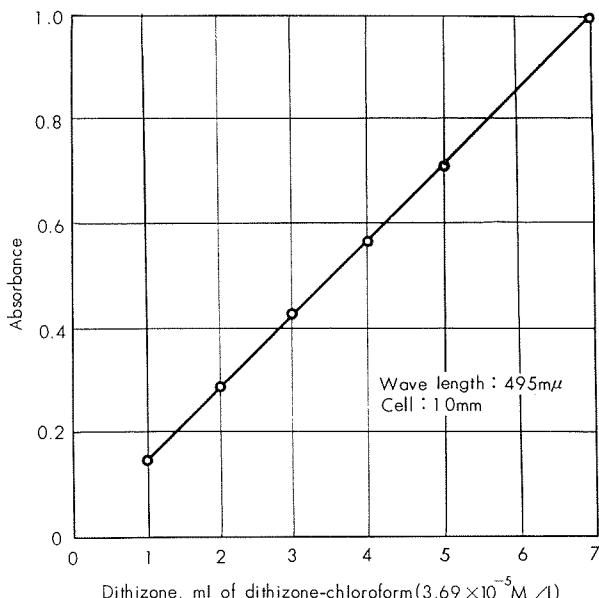


Fig. 6 Estimation of molecular extinction coefficient for mercuric dithizonate.

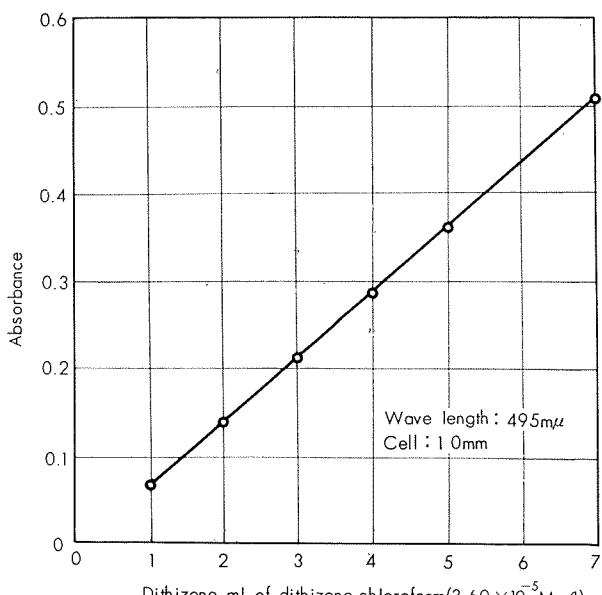


Fig. 7 Estimation of molecular extinction coefficient for cupric dithizonate.

銅塩の場合は銅 100mg 一定にして水銀の場合と同様にして求めた。この結果は Fig. 7 であり、本法の条件では銅錯塩はエノール型と考えられるから β' を求めると 2.00×10^4 となる。

銅共存の水銀の検量線は Fig. 2 であるが、ジチゾン濃度を正確に求めた試薬を用い、水銀 $0, 5, 10, 15\text{\mu g}$ の 4 点から水銀塩のみかけの分子吸光係数 ($\alpha - 2\beta'$) を求めると 3.60×10^4 が得られた。

以上の結果をまとめ(13)式の検定を行えば表に示したようによく一致する。これによって 2 の推論の妥当性が裏付けられる。

Table 5 Estimation of apparent molecular extinction coefficient of mercuric dithizonate and blank absorbance at $495\text{m}\mu$.

	α	β'	$\alpha - 2\beta'^*$	β'^C^{**}
Measured value	7.55×10^4	2.00×10^4	3.60×10^4	0.367
Calculated value	—	—	3.55×10^4	0.368

*: Molecular extinction coefficient of mercuric dithizonate (keto-form) at $495\text{m}\mu$.

β' : Molecular extinction coefficient of cupric dithizonate (enol-form) at $495\text{m}\mu$.

C: Molarity of dithizone.

**: Apparent molecular extinction coefficient.

**: Blank absorbance.

なお、上述の検量線において水銀 20\mu g 以下の直線と 30\mu g 以上の水平線との交点は水銀 18.47\mu g の点にあり、これは水銀とジチゾンの結合比が $1 : 2$ のモル比であることに相当する。したがって本法の条件で得られる水銀錯塩はエノール型でなく、ケト型であると断定できた。

6. 結語

多量の銅イオンが共存している試液中の水銀を分離することなく、ジチゾン抽出して定量する方法を検討した。水銀と銅のジチゾン塩の抽出定数には大差があり、水銀と銅の抽出挙動を推定したところ、水銀の抽出は銅の共存に影響されず、優先的に反応することがわかった。よって抽出に用いるジチゾン量を一定にして、水銀と反応した残りの過剰ジチゾンを銅と反応させる条件で、銅と水銀を分離することなく定量できることになる。この場合の水銀量と吸光度の関係を推定したのが(12)または(13)式である。

実験により操作条件を求めるとき、1 N 硫酸溶液に銅イオン 100mg を加え、ジチゾン—クロロホルム溶液 (5 ppm) 10ml で抽出すれば、水銀の約 20\mu g までの検量線が直線となる。共存させる銅イオン (2 倍) は $35 \sim 500\text{mg}$ が適当である。硝酸、塩酸の共存許容量はわずかであるが、29種類の元素のうち、 1mg の共存で妨害をまぬがれないものはヨウ素とパラジウムであった。

2 の推論が正当であるか否かをみるに、(13)式の吸収係数およびプランク値を計算と実験で求めて比較した。両者の値はよく一致し、正当性を裏付けた。また、本法における水銀のジチゾン錯塩はケト型であることも判明した。

本法を銅一水銀合金 (Hg : 0.02%) の試料に応用し、標準偏差率 5 %弱で、迅速かつ簡便に定量することができた。

文 献

- 1) W. L. Miller and L. E. Wachter: Anal. Chem., **22** (1950), 1312.
- 2) 加藤多喜雄、武井信典、岡上明雄: 分析化学、**5** (1956) 689.
- 3) 芦沢峻: 分析化学、**10** (1961), 443.
- 4) H. Barnes: Analyst, **72** (1947), 469.
- 5) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals* 3rd. ed., (1959), p. 147 (Interscience Publishers).
- 6) 須藤恵美子、広川吉之助: 分析化学、**8** (1959), 138.
- 7) 芦沢峻: 分析化学、**10** (1961), 688.
- 8) S. S. Cooper and S. L. Sullivan: Anal. Chem., **23** (1951), 613.
- 9) A. S. Landry and S. F. Redondo: ibid., **26** (1954), 732.
- 10) J. F. Duncan and F. G. Thomas: J. Chem. Soc., **1960** (1960), 2814.
- 11) H. Friedeberg: Anal. Chem., **27** (1955), 305.

R - 24

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 2, APR. 1963

熱交換器管板用のアルミニウム青銅について

水野桂一 田部善一

住友軽金属工業株式会社研究部

技術資料

熱交換器管板用のアルミニウム青銅について

水野桂一* 田部善一*

1. はしがき

アルミニウム青銅が、石油化学工業用の熱交換器の管板などに用いられるようになったのは比較的最近である。これは、ネーバル黄銅に比較して、高度の機械的性質と耐食性を有するため、設計上有利な事があげられる。しかし、実際使用時、環境によっては、アルミニウム青銅も、脱アルミニウム腐食がしばしば、みられるため、現状では、更に、かかる点の耐食性の優れた材質が要求されている。この点、鉄およびニッケル含有量の高いアルミニウム青銅が優れている事が判ったので、2、3の冶金的性質および耐食性について、紹介し、参考に供し度い。

2. 物理的性質

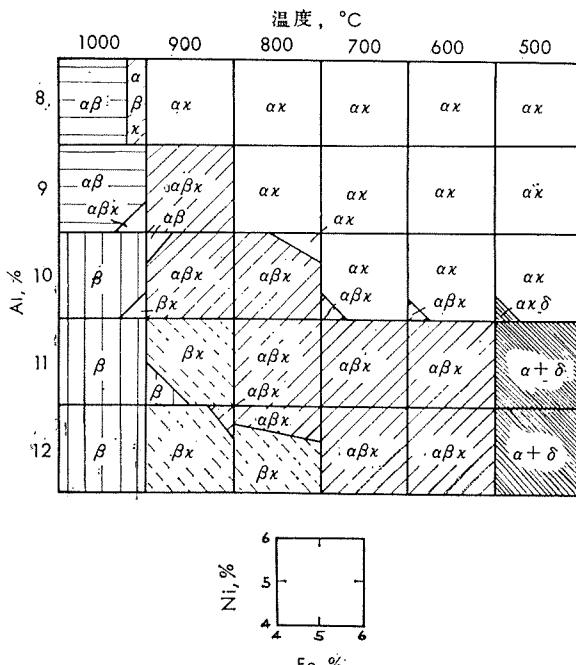
Ni 5%、Fe 2.5%、A 10%、Cu 残部よりなるアルミニウム青銅の代表的な物理的性質を次に示した。

比 重	7.5
溶融点	1035°C~1055°C
比 热	0.104Cal/gr/cm/cm/°C/sec
比 抵抗	22.9μΩcm
弹性係数	12000kg/mm ²
熱膨張係数	0.000017

3. 圧延材の組織と機械的性質

管板用アルミニウム青銅として、ニッケル含有量の高いものに ASTM、B171、Alloy E. がある。これは、Cu 78~85%、Ni 4~7%、Mn 0.5~2%、Fe 1.5~3.8%、Al 8~11%の成分規格のもので、通常熱間圧延のまま、また

は焼鈍せる状態で、使用される。この合金は、Cu-Al二元合金と同じく冷却に際して共析分解を行い、各種の状態を示すが、ここでは、とくに熱間圧延による組織の変化と、機械的性質について述べる。添加元素としてのマンガンは共析分解の速度を、かなりおそくさせるが、少量では組織的に、さほど大きな変化を与えないで、M. Cook. により示される Cu-Al-Ni-Fe 系の状態図で、ほぼ各温度における平衡状態の組織が判断出来る。これを第1図



第1図 Cu-Al-Ni-Fe 合金の成分組成と温度と組織の関係
(M.Cook.)。

第1表 热間圧延板の機械的性質

状態	Al, %	比例限, kg/mm ²	耐力, (0.1%) kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカースカタサ (30kg)
950°C より 热間圧延 35t→14t	8.61	27.0	37.1	68.3	18	210
	9.22	30.5	42.7	78.3	20	222
	9.61	28.4	40.8	75.0	13	230
	10.09	31.9	45.7	76.4	12	240
	10.71	36.9	47.8	82.9	10	254
上記を 650°C×2hr 烧鈍	8.61	28.6	44.3	71.2	20	231
	9.22	28.8	47.1	79.3	18	256
	9.61	26.0	43.7	77.2	17	257
	10.09	29.3	48.2	80.4	17	250
	10.71	26.3	46.0	79.3	18	263
圧延後, 1000°C 烧入 650°C×2hr 烧鈍	8.61	17.7	35.2	71.8	20	191
	9.22	24.9	35.7	75.2	21	223
	9.61	27.7	41.0	76.2	16	249
	10.09	25.3	43.5	79.3	16	254
	10.71	30.7	53.2	84.3	14	265

に示した。熱間圧延に際しては、圧延前の加熱温度および板厚によって多少異なるが、アルミニウム含有量が組織および強度の変化に大きな影響を与える。圧延途上の冷却に際して、 β の分解により細かい κ 相が現われるが、8% Al の場合は α の地に少量 κ がみられる。9~10% Alになると、 κ が増加してくるが、ほぼ同様の組織を示している。11% Al ではかなり α 相が減少してくる。第1表には、8.5% Al~10.5% Al を含有する 5% ニッケルおよび 5% 鉄入りアルミニウム青銅の各種状態についての機械的性質を示した。(M. Cook. による) 焼鈍材、および焼入レ後焼鈍したものなどでは、伸びが多少改善されるが、さほど大きな変化ではなく、圧延材で、充分優れた機械的性質を示している。

4. 耐食性

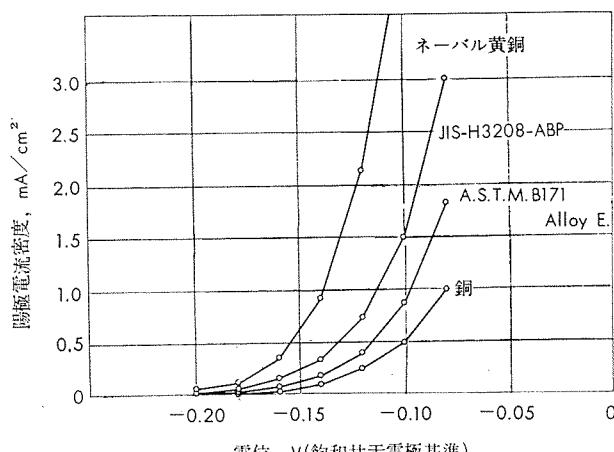
管板用銅合金として使用されているネーバル黄銅、JIS-H3208-ABP および ASTM. B 171 Alloy E. について 600 p.p.m の硝酸を含む 3% 食塩水に 2 ヶ月間 40°C で浸漬した場合の機械的性質の劣化の一例を示すと第2表

第2表 各合金の腐食による引張強さの劣化。

	引張強さ, kg/mm ²		劣化率, %
	試験前	試験後	
ネーバル黄銅	60.1	45.0	25.1
JIS-H3208-ABP	78.5	62.0	16.9
ASTM. B171 Alloy E	68.7	59.7	13.1

3% NaCl + 600 p.p.m. HNO₃ 水溶液に 2 ヶ月浸漬 (40°C)

のごとくである(試験片肉厚 1 mm)。これらの合金は脱亜鉛腐食や脱アルミニウム腐食などの選択腐食現象が認められるが、これはその合金の立上り電位附近の陽極分極曲線を検討することによってその選択腐食速度が推定できる。この陽極分極曲線は第2図のごとくでありネーバル黄銅が



第2図 各種金属の 3% 食塩水中的陽極分極曲線。

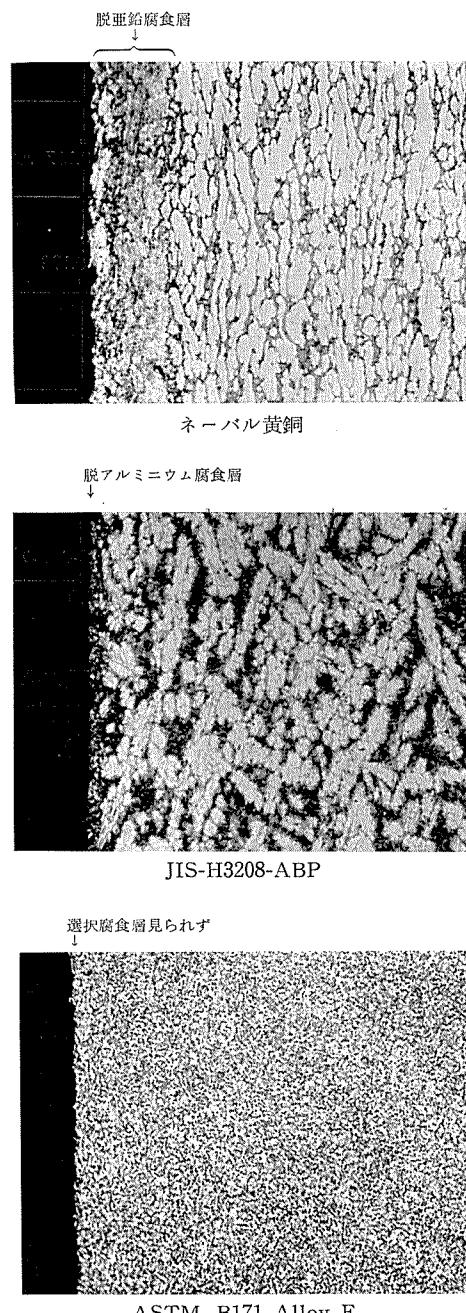
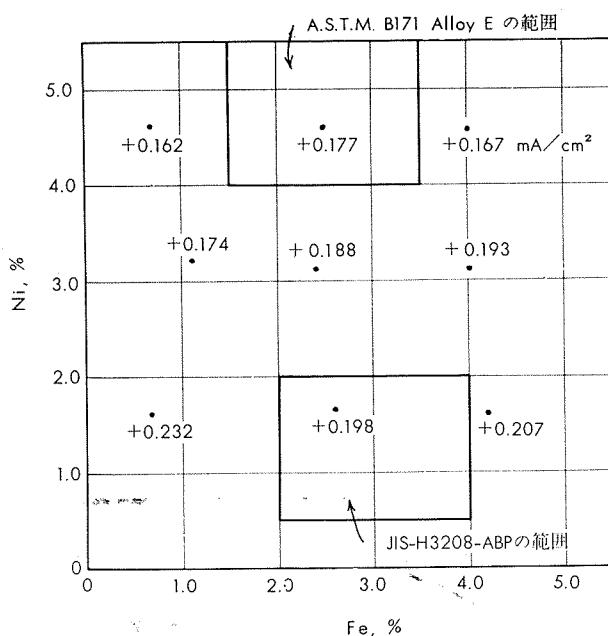
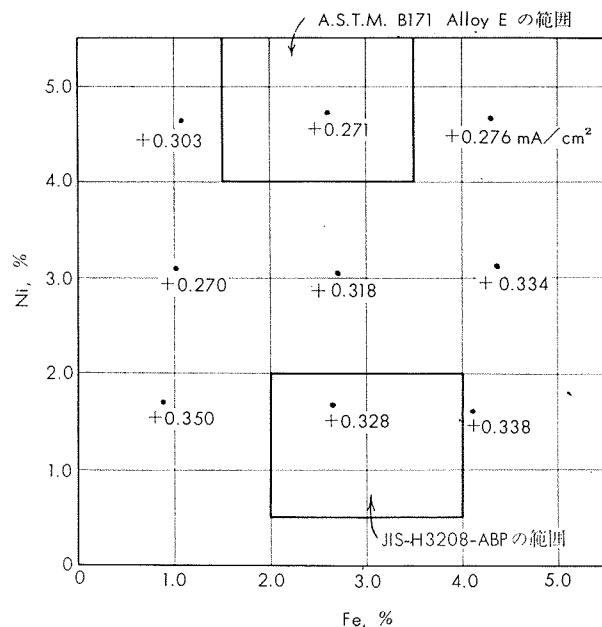


写真1 各合金の選択腐食状況 ($\times 100$)。

最も劣っている。この選択腐食状況の顕微鏡組織を写真1に示す。またアルミニウム青銅はアルミニウム、ニッケル、鉄などの含有量によってその選択腐食性を異にする。この傾向を見るため陽極分極曲線の立上り電位範囲の1点である -0.14 V (飽和甘汞電極基準) における陽極電流密度を示すと第3図および第4図のごとくである。従ってアルミニウム含有量が多いほど脱アルミニウム腐食が大きくニッケル含有量が多いほどその腐食は少ないようである。このことは実際の場合ニッケル量が少くアルミニウム量の比較的多いアルミニウム青銅がしばしば脱アルミニウム腐食をおこしている事実と一致する。



第3図 Cu-Al-Ni-Fe-Mn合金(A1=8.6% Mn=0.5%)のニッケルおよび鉄含有量の変化による陽極電流の変化(3%食塩水中で-0.14Vに保持した場合)。



第4図 Cu-Al-Ni-Fe-Mn合金(A1=10.0% Mn=0.5%)のニッケルおよび鉄含有量の変化による陽極電流の変化(3%食塩水中で-0.14Vに保持した場合)。

5. むすび

鉄、ニッケル、マンガン等を含む特殊アルミニウム青銅は優れた機械的性質と良好な耐食性を有しており、広く化学工業方面に使用されている。しかし冷却海水に接して使用されるような場合に、選択腐食(脱アルミニウム腐食)を生じやすい欠点がある。本研究はニッケル含有量を増加することによって耐選択腐食性を改良出来ることを示している。

従って従来の日本工業規格一特殊アルミニウム青銅板に比べて、ニッケル含有量の高い合金、例えば ASTM B-171Alloy E 等が、選択腐食をうける機会の多い化学工業、石油化学工業等の熱交換器管板として、より優れた実用性を示すことがわかった。

尚、昭和38年3月、日本工業規格の改訂時にABP-4(特殊アルミニウム青銅板第4種)としてニッケル量の高いものが制定される予定である。

註：日本工業規格 H3208-1963

特殊アルミニウム青銅板第4種(ABP-4)					
1. 化学成分(重量パーセント)					
Cu	Al	Fe	Ni	Mn	不純物
78.0~85.0	8.0~11.0	1.5~3.5	4.0~7.0	0.5~2.0	0.5以下
2. 機械的性質					
板厚	引張り強さ	伸び率			
50mm未満	63kg/mm ² 以上	10%以上			
50mm以上~90mm未満	60kg/mm ² 以上	10%以上			

R-25

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 2, APR. 1963

アルミニウムの表面処理について（第3報）

工業的陽極酸化法について

西 昌 弘 鈴 木 敏 夫

住友軽金属工業株式会社研究部

アルミニウムの表面処理について（第3報）
工業的陽極酸化法について

西 邑 弘* 鈴 木 敏 夫**

1. まえがき

^{1) 2)} 前報までにアルミニウム陽極酸化の生成機構および生成過程における加工条件の“coating ratio”に対する影響等の基本問題をとり上げて述べた。

このアルミニウム陽極酸化処理の工業化については1923年に Bengough 氏および Stuart 氏によるクロム酸法にはじまり、1927年に硫酸法が英国で開発され、また1930年にシュウ酸法が我が国で宮田氏らによって工業化された。この陽極酸化処理はアルミニウムの表面処理法としてもっとも適したものであり、その性質の安定さ、優秀さから今日ではアルミニウム製品の大半がこれら陽極処理によって表面処理が行われている現状である。

特に戦後アルミニウムの新しい用途がつぎつぎと開発され、アルミニウム材料の軽量、美観、その他特性を利用して建築、車輌、船舶等に広く使用されるようになった。そのため陽極酸化処理も従来の厨房屋の加工から、漸次新しい製品、また大きい製品に行われるようになり、その用途、目的に応じて新しい設備、新しい処理方法が開発されて来ている。

この資料では特に現在工業的に利用されている電解液系を中心として陽極酸化法の設備、および一般電解法について解説する。

2. 工業的陽極酸化法の種類および特性

陽極酸化法の種類は電解液で大別して無機酸系、有機酸系、および両者混合に分けられる。またこれらの電解液について非常に多くの研究があり、それぞれ電解液の種類、電解方法の選択によって特有の性質が得られている。

しかしその作業性、価格、一般的な性質の点から工業的に

現在行われているものは硫酸法、シュウ酸法、クロム酸法、およびアルミニウム・コンデンサー用として使用されているホウ酸法であり、我が国では硫酸法、シュウ酸法が広く使用され、これらの方法が日本工業規格にも規定されている。³⁾これら電解液によって生成する皮膜は電解中界面において電解生成物を皮膜中に吸収する結果それぞれ特有の色調を示し、一般に硫酸法では透明性（銀白色）シュウ酸法は黃金色、クロム酸法は半透明の乳白色仕上げとなる。またこれらの皮膜色調は加工される材料によっても変化する。各種アルミニウム材料の陽極酸化後の一般色調は大略第2表の傾向がある。各種電解液により生成された皮

第2表 アルミニウム・アルミニウム合金の陽極処理による色相

材 J.I.S および Alcoa	含有成分	陽極皮膜の色相			
		硫 酸	シ ュ ウ 酸	クロ ム 酸	
純 アル ミ ニ ウ ム	A 1 × 0	Si, Fe	白→極薄灰 (高純→不純)	金→褐色→ 灰褐 (高純→不純)	ペイント状 の濃灰色→ 濃灰色
	A 1 × 1 1 S				
	A 1 × 3 2 S				
耐 食 アル ミ ニ ウ ム 合 金	A 2 × 1 52 S	Mg	白 色	金 色	灰 白 色
	A 2 × 2 56 S				
	A 2 × 3 3 S	Mn	白色に極淡 赤色→黄色 が加わる	黄褐色	灰 色
	A 2 × 4 61 S	Mg ₂ Si,Cu	白色に僅か 淡赤色が加 わる	金 色	灰 白 色
	A 2 × 5 63 S	Mg ₂ Si	白 色	金 色	灰 白 色
高 力 アル ミ ニ ウ ム 合 金	A 2 × 7 NP 5/6	Mg	白 色	金 色	灰 白 色
	A 3 × 1 14 S	Cu	白色に僅か 淡赤色が加 わる	淡褐色	灰色に僅か 赤味が加わ る
	A 3 × 2 17 S				
	A 3 × 4 24 S				
	A 3 × 6 75 S	Zn,Cu	—	—	灰 色

第1表 陽極処理皮膜規格 JIS H8601 (1955)

皮膜の種類 級 別 性 能	シ ュ ウ 酸 皮 膜				硫 酸 皮 膜				クロム酸皮膜
	特 級	1 級	2 級	3 級	特 級	1 級	2 級	3 級	
標準皮膜厚 (μ)	> 14	> 9	> 6	—	> 14	> 9	> 6	—	—
耐食耗性 (sec)	> 1100	> 500	> 150	—	> 470	> 230	> 100	—	—
耐食性 (sec)	> 230	> 140	> 90	—	> 75	> 50	> 30	—	—
記 号	A 特	A 1	A 2	A 3	B 特	B 1	B 2	B 3	C
備 考	—	—	—	塗装下地用	—	—	—	塗装下地用	塗装下地用

* 開発部技術サービス課

** 研究部

膜もそれぞれ特有の性質があり、その用途、目的により選択される。(第3表参照)

第3表 陽極酸化皮膜の用途別分類

目的	陽極皮膜種類
防食用	シユウ酸法、硫酸法、クロム酸法用その他
耐摩耗性用	硬質陽極処理(シユウ酸法、硫酸法)
装飾用	(電解研磨、化学研磨) —硫酸法—(染色)
光学用 (反射鏡)	(電解研磨、化学研磨) —硫酸法—
塗装下地用	硫酸法、クロム酸法
メッキ下地用	磷酸法
コンデンサー用	ホウ酸法

一般に硫酸法による生成皮膜は透明性の皮膜でアルミニウム特有の軽快な色調が得られる。また染色性が良好で、その皮膜色調と相俟って非常に美しい色調に仕上げることが出来る。更に他の電解液系に比して作業性が非常に容易であり、加工費が安い利点などから装食用、建築用、その他非常に広い用途に利用される。

シユウ酸法による皮膜は第1表に見られるように耐食性、耐摩耗性が良好で、これらの性質の要求される用途に利用されている。特にこのシユウ酸皮膜は我が国で開発され、厨房品関係で「Alumite」の名称で広く使用されたため、その色調は非常に親しまれているものである。

クロム酸法による皮膜は厚い皮膜の加工が困難で耐摩耗性の点で若干劣るが耐食性(特に耐アルカリ性)の点では非常に優れた性質があり、特にヨーロッパで広く利用されている。

これら各電解液により生成する皮膜の基本性質は第1報の皮膜構造からも充分推察することができる。最近の建築関係へのアルミニウムの利用に対して、これら各電解皮膜の性質から、各使用雰囲気に第4表の膜厚が適当であると勧められている。

第4表 使用条件による膜厚

使用箇所	クロム酸皮膜	硫酸皮膜	シユウ酸皮膜
腐食性外気の所	6以上 (耐アルカリ)	23以上	18以上
外気にさらされる所 湿度結露する場所	6以上	9~14	6~9
内装飾品	3~6	6	6
ベンキの下地		3	3
屋外使用の照明反射用		6~3	3
屋内使用の照明反射用		3	3

3. 陽極酸化法工程および一般電解条件

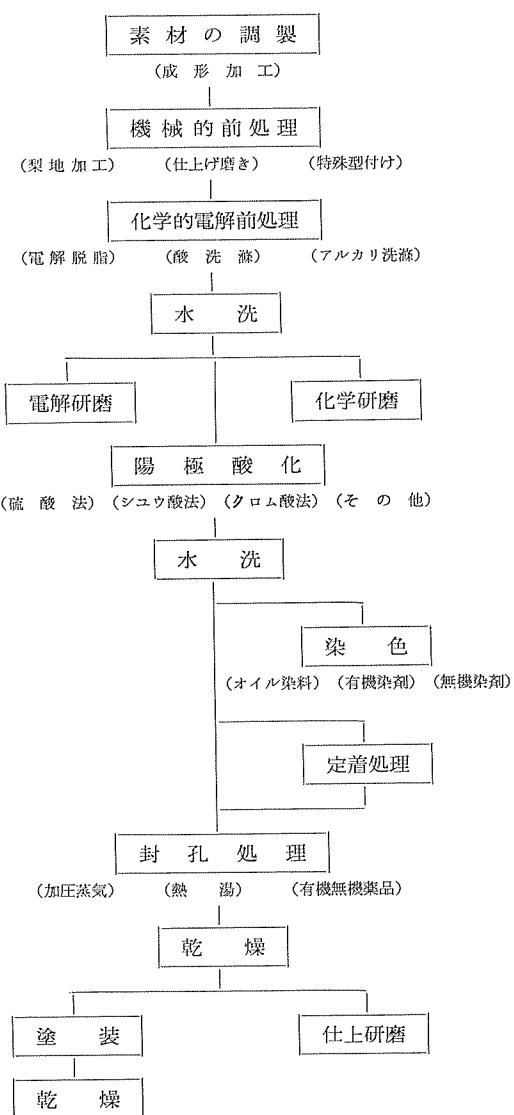
陽極酸化処理作業の工程は第1図の通りで、その目的、仕上げ要求度に応じて、それぞれの工程が取られる。工業的に行われている一般電解条件は第5表に示す通りでその用途によりそれぞれの工程が選択される。

4. 電解設備

4.1 電解槽

電解槽の材質としてはクロム酸法は軟鋼板、その他の電

第1図 陽極酸化処理作業工程



解液法には軟鋼板製または木製槽に2mm以上の硬質塩化ビニールの内張りしたタンクが最適であり、その他コンクリートアスハルト張り等が用いられる。

電解槽の大きさとしては1回に理処される加工品の大きさにより決定されるものであるが、電解液温度、濃度管理の点から電解液量は大きい方が望ましく、シユウ酸、硫酸法では1m²処理に対して液量1m³以上、またクロム酸法では0.5m³以上を必要とする。

なほ電解槽の設置については工場の立地、作業条件により地上式、半地下式および地下式のいずれかが選択される。

4.2 電解液温の管理

²⁾ 第2報の“Coating Ratio”に対する液温の影響に示されているように電解液温の管理は非常に重要な問題であり、電解液温の变化により皮膜生成率および性質が変化するため所定の温度±2°Cに保つことが望ましい。

特に電解液が強酸である硫酸法についてこの温度の皮膜

第5表 陽極酸化皮膜法の種類と特性

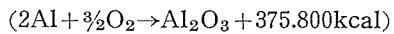
分類	名称	電解液組成	電流密度 A/d	電圧, V	温度, °C	処理時間, min	色調	膜厚, μ	適要
クロム酸	Bengough-stuart	CrO ₃ 2.5~3%	D.C0.1~5.5	0~40 40 40~50 50	40	10 20 5 5	純い灰色	2~15	防食用、着色用には不向、5%以上の重金属を含む合金には適しない。
	促進クロム酸法	CrO ₃ 5~10%	D.C0.2~0.3	40	35	30	グ	2~3	
硫酸法	Alumilite Elokal GS	H ₂ SO ₄ 10~20%	D.C1.1~2.2	10~20	20~30	10~30	透明	5~30	皮膜硬く、耐食性良好染色性に適する。 保護用、装飾用に適する。
	硬質厚膜法	H ₂ SO ₄ 7%	D.C2.2~4.9	23~120	1~3	240以上	灰色	200	
ショウ酸法	英國、米国法	(COOH) ₂ 5~10%	D.C1.1~1.6	50~65	30	10~30	半透明	15	防食性、耐摩耗性良好 装飾用にも適する
	Eloxal Gxh	(COOH) ₂ 3~5%	D.C1.1~2.2	40~60	18~20	40~60	黄色	10~50	
	Eloxal GXL	(COOH) ₂ 3~5%	D.C1.1~2.2	30~35	35	20~30	殆んど着色しない	5~20	
	Eloxal WX	(COOH) ₂ 3~5%	A.C2.2~3.6	40~60	25~35	40~60	黄色	10~50	
	Floxa WGX	(COOH) ₂ 3~5%	A.C1.1~2.2 D.C1.1~3.6	40~60 20~60	25~35	40~60	黄色	10~50	
	アルマイド法	(COOH) ₂ 3~5%	A.C1.0~2.0 D.C0.5~2.0	40~80 20~40	20~30	20~60	黄色	5~50	
	硬質厚膜法	(COOH) ₂ 3~5%	D.C1.00~2.30	40~60	3~5	数時間	黄色	500~600	硫酸一硬質厚膜法と同じ
	Ematal 法	(COOH) ₂ +Ti,Zr塩	D.C2.0~3.0	80~120	60~80	30~40	エナメル状	10~15	防食用、装飾用 非金属属性の外観
硼酸法	コンデンサー法	H ₃ BO ₃ 9~15% 硼砂 0~0.25%	DC —	250~500	90~95	—	虹色	2~7	皮膜薄いが、電解コンデンサーとして優れた性質

への影響が大きく、25°C以上では生成した皮膜が粗雑化し仕上げにおいて粉状脱落する傾向がある。

陽極酸化の電解により生ずる発熱量(Q)は電解電流により生ずる Joule 熱(q_1)と陽極酸化における酸化反応熱(q_2)があり次式でもって計算される。

$$q_1 = 0.864 V \cdot A \quad (\text{kcal/Hr})$$

$$q_2 = 2.334 \cdot A \quad (\text{kcal/Hr})$$



$$Q = q_1 + q_2 \quad (\text{kcal/Hr})$$

V : 電解電圧(volt) A : 電解電流 (Amp)

ショウ酸、硫酸系の冷却には冷凍機の使用が温度管理の点で適していて、発熱量Qに応じて第6表の容量の冷凍機

第6表 冷凍機容量と冷却能力

冷却能率		冷凍機出力	
Kcal/Hr	日本冷凍トン	KW	HP
12800	3.86	3.75	5
20500	6.19	5.5	7.5
26300	7.94	7.5	10
40900	12.30	9.8	15
52500	15.80	15.0	20
82700	24.90	19.6	30
137000	41.30	37	50
183000	51.70	55	75
235000	70.90	75	100
318000	95.90	100	

が必要であり、最近では写真1のUnite型冷却機が多く採用されている。冷却方式としては冷却水を電解槽側面に配置した蛇管に通し冷却する方法、および電解液を環流させて熱交換器で直接冷却する方法があるが電解液温の均一

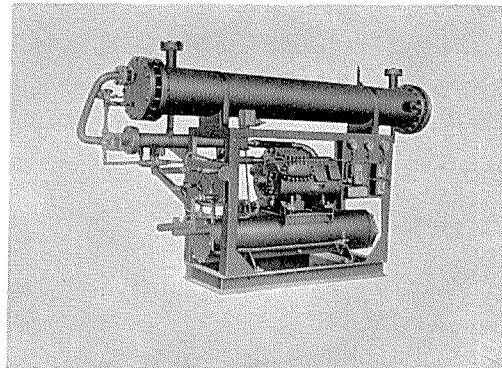
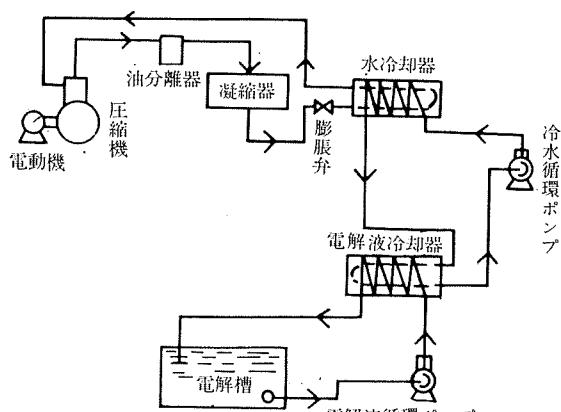


写真1 Unite型電解液冷却装置

化、熱効率の点から後者（第2図参照）が優れている。なおこの熱交換器としては黒鉛製が熱伝導度、耐酸性の点で適当である。



第2図 冷水-電解液冷却式配管（電解液循環方式）

比較的電解液温の高いクロム酸系では加熱、冷却の両装置が必要で、槽内に配置した鋼製蛇管に蒸気または冷却水を通し所定電解温度を保たれる。

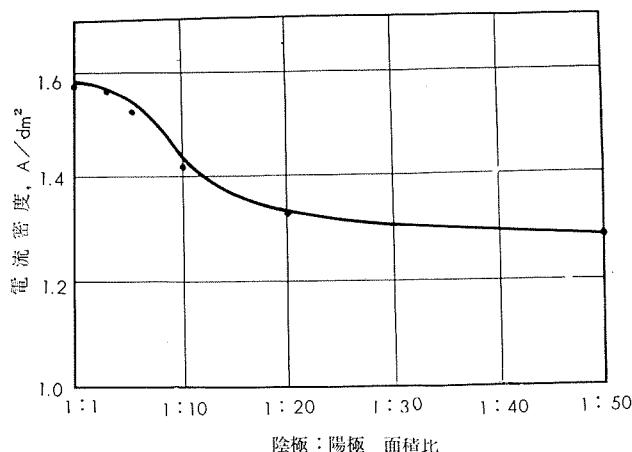
4・3 搅拌および排気

電解中被加工品(陽極)の表面で酸化反応により発熱が生じ、これが皮膜の生成率に大きく影響する。このため温度分布、電流分布改良を目的として搅拌を必要とする。一般に搅拌は油類を除去した空気、または電解液をポンプで環流することにより行われる。

電解中は電極において O_2 、 H_2 、ガスの発生があり、これにともなって電解液が飛沫となって出る。このため適当な排気装置を必要とする。特にクロム酸は有毒であるため十分の排気が必要であり、100~200 ガロン (380~760l) の電解槽、500Amp で 55ft³/min (1.5m³/min) の排気が必要であると報告されている。なほ最近では硫酸、ショウウ酸電解液に 0.01~0.5g/l の非イオン活性剤を添加し飛沫防止が行われている。

4・4 陰極

陰極材料としてはショウウ酸、硫酸法ではカーボン、鉛が用いられ、クロム酸法では軟鋼、ステンレス鋼が用いられる。陰極の大きさによる電流効率は第3図に示す通りで、陽極面積の 1/10 以上が適当である。ただしクロム酸法では陰極において H_2 の発生があり $Cr^6 \rightarrow Cr^3$ の還元作用が生じ電解液の電導度を低下する傾向があり、この防止として陰極を陽極の 1/10 程度に小さくすることが推められる。

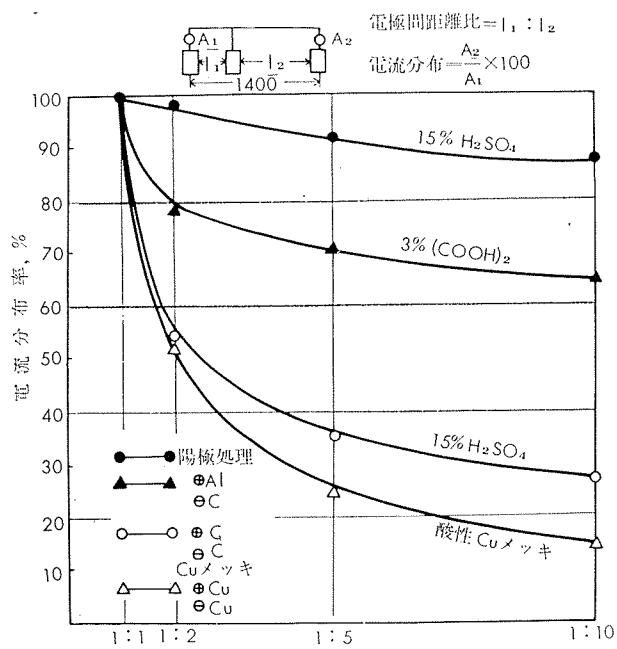


第3図 陰極:陽極面積比による電流密度の変化
(20% H_2SO_4 D.C. 10V 電解)

陰極の位置による電流分布性は第4図に見られるように電気メッキに比較して良好であり、比較的影響が少ないが陽極に対して均等の距離に配置することが望ましい。

4・5 電解電源

陽極処理用電源としては一般に直流電解法、交流電解法、交直流重疊電解法の3方法があり、各電解法の特性により選択される。各電解法の特性および用途はつきの通りである。



第4図 電極間距離比による電流分布
(D.C.電解法 $14/dm^2$ 20°C)

(i) 直流法

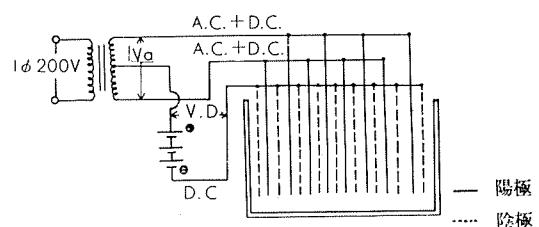
皮膜生成率がよく、硬質、耐食性の良好な皮膜が得られ、硫酸法、クロム酸法に適用される。特に硫酸法では非常に透明性のよい皮膜が得られることから化学研磨、電解研磨と組合せて光沢のよい皮膜を得ることが出来る。

(ii) 交流法

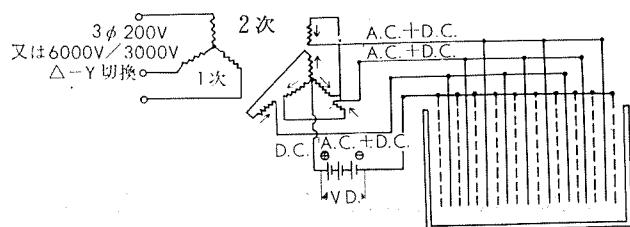
皮膜硬度、耐食性の点では直流法に劣るが電解中に生ずるピッティングの防止、染色性の改良、柔軟性皮膜生成等の利点があり硫酸法、ショウウ酸法の一部に適用される。

(iii) 交直流重疊法

第5図 a) b) に示すように単相、三相の重疊法があり、皮膜性質は(i)、(ii)の中間の性質が得られ、特にピッキン



a) 単相交流重疊法 (3線式)



b) 三相交流重疊法 (4線式)

第5図 A.C.-D.C.重疊法結線図

グ発生の危険性があるシウ酸皮膜はこの方法が非常に優れていてシウ酸法には広く使用されている。またこの方法では交流の配合比率を変化せしめることにより皮膜性質を変えることが出来る。

電解電源の容量としては電解法の作業条件、および1回分の電解処理面積により決定される。

また直流電源については従来直流発電機の使用が多かつたが最近シリコン、ゲルマニウムの高能率、高容量の整流器の発達があり、これらが多く陽極処理用電源として取り入れられている。

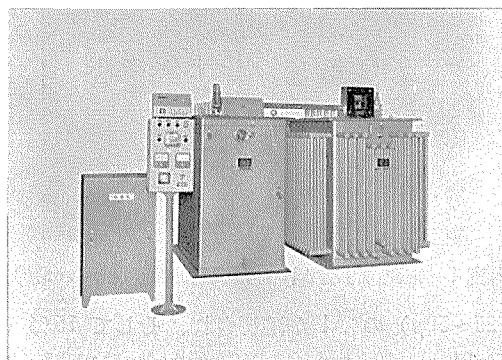


写真2 自冷式整流器 直流出力30V-5000Amp150KW

なほ最近では各種電解波形の皮膜性質、Coating Ratioに対する研究があり、単相半波等の断続波形が短時間に非常に大きい電流が通過し、つぎに電流が中断する結果、高電流密度と同様の優秀な皮膜ができ、また電解中断により電解液が拡散冷却し皮膜の溶解防止に役立って良い結果が得られるという興味ある報告がある。⁶⁾

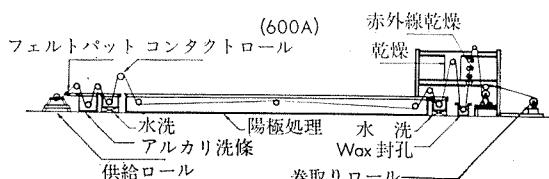
4・6 自動電解装置

陽極酸化の自動電解装置はとくに最近品質の向上、能率の向上の目的から各方面で採用されて来ている。一般に自動電解方法はすべての電解法に採用可能であるが電解方法の簡単な硫酸直流電解方法が最適であり、また Bengough-Stuart 法のごとく電解中階段的に電圧を変化する必要のあるものは困難である。

またこの自動電解装置は加工品の形状から、Wire, Strip, および成形加工品の2つに分類することが出来る。

4・6・1 Wire, Strip の自動電解法

Wire, Strip の自動電解法については一般に Coil 製品を巻き戻し乍ら洗滌、電解、封孔の各処理を行い再び Coil に巻き取る方法がとられ装置の1例を第6図に示す。⁸⁾



第6図 Coil sheet 連続式陽極処理装置⁸⁾ (全長60feet)

これらの自動電解法については電解槽の大きさから比較的電流密度を大きくし電解時間を早める方法が多く、また電解後 Coil 巻きする場合、皮膜が厚いと変形により皮膜に亀裂が生ずる傾向があるため皮膜厚みとしては一般に薄皮膜 (5μ以下) を目的としている。また柔軟性の皮膜生成を目的として交流電解法の採用、および電解液に H₂SO₄ 20%、MgCl₂ 3.5% の特殊電解液が Wire の電解に一部採用されている。

Wire の陽極処理は陽極皮膜の絶縁性を利用して電気用巻線、また電解後染色して Wire Cloth 等に用いられる。

Pullen の報告によると 18 S.W.G (1.22mm) の AL Wire が 20ft (6.1m) の電解槽で 100A (42 Amp/dm²) 36sec の電解で (2000 ft/hr = 610 m/hr) 0.2mil (5μ) の皮膜を得るの高速高電流電解を採用している。またこの高電流を Wire に供給する方法として特殊な liquid Contact 方式を採用している。⁷⁾

Strip の陽極処理については Pullen、Simon 等の報告があり、Strip においては Wire に比較して電流密度が小さく 1 ~ 2 Amp/dm² を採用して居り Strip への電流供給は roller Contact 方式を多く採用している。^{8) 9)}

ノルウェーでは年間 700t の Al strip が罐詰用としてつぎの条件で柔軟性の薄皮膜 0.06mil (1.5μ) が加工されている。

電解液 H₂SO₄ 10% (W/V)
温度 21°~27°C
電圧、電流密度、D.C 15~20V
14A/ft² (1.5Amp/dm²)

4・6・2 成形品の自動電解

成形品についての自動電解は一般厨房品、電気製品、自動車、建材等の多量生産品に適し、それぞれに適した電解装置、専用治具が採用される。

現在行われている方式としては直線型、U字型の装置で、前処理—陽極処理—後処理工程を一連としている。この装置は専用の電解枠に加工品が Racking され、チエン、トロリーベンチ system、または油圧、空圧 system 機構をこれにとり入れ、各槽間を移動するように設計される。

各槽寸法は移動速度、処理時間により決められるが、特に設計に注意すべき点は各槽間の移り変り時間であり、反応の大きい、アルカリ洗滌、化学研磨から水洗への移り変り時間は出来るだけ早く移動し得るように設計することが必要であり、また移り変り時間中の反応による“やけ”現象防止のため移り変り窓間に蒸気、または噴霧水で湿度調節を行う策がとられる。

また自動電解装置で特に重要な点は集電装置で、この良否が製品の品質に大きく影響をする。集電装置は一般に Bus-Bar に Carbon brush (Carbon または Cu50~70% 含有 Carbon) を運動せしめて行われるが Brush の電気容量および圧接の spring の構造に留意して設計し均一な

集電ができるようになることが重要である。

成型品の自動電解装置の1例を写真3および写真4に示す。またAmericaの自動車会社では自動車のTrim、grille等の加工にこの自動電解装置を採用し、前処理に化学研磨、また後処理に封孔処理まで備え一環した自動機で^{10) 11)}高能率に作業を行っている。

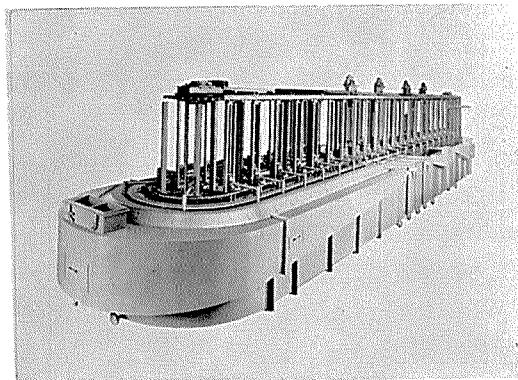


写真3 エレベーター式自動電解装置

その代表的な工程はつきの通りで第7図、第8図のように配置されている。

- | | |
|-------------------------|---------------------------------|
| (1) アルカリ洗滌 | (8) 酸化膜除去($HNO_3 + 酸$
食抑制剤) |
| (2) Spray洗滌 | (9) 水洗 |
| (3) 水洗 | (10) 陽極処理 (H_2SO_4 法) |
| (4) 湯水洗滌 | (11) 水洗 |
| (5) 水切り (airによる) | (12) 封孔処理 |
| (6) 化学研磨 (H_3PO_4 系) | (13) 封孔処理 |
| (7) 霧噴射、温水洗滌 | |

化学研磨としては $H_3PO_4-HNO_3$ 系の使用が多く、1~

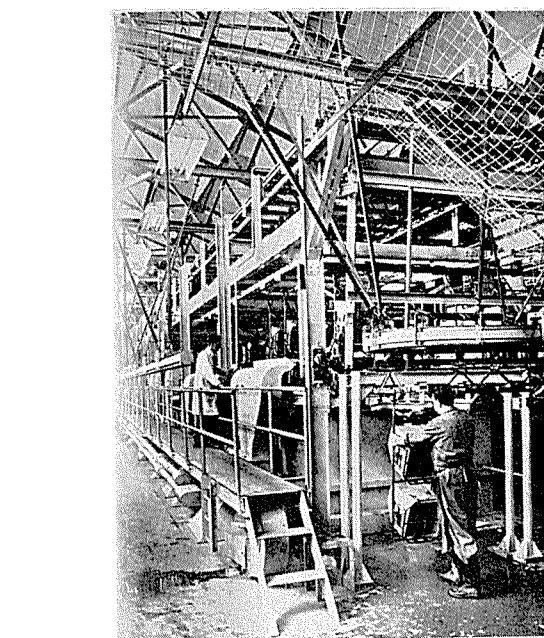
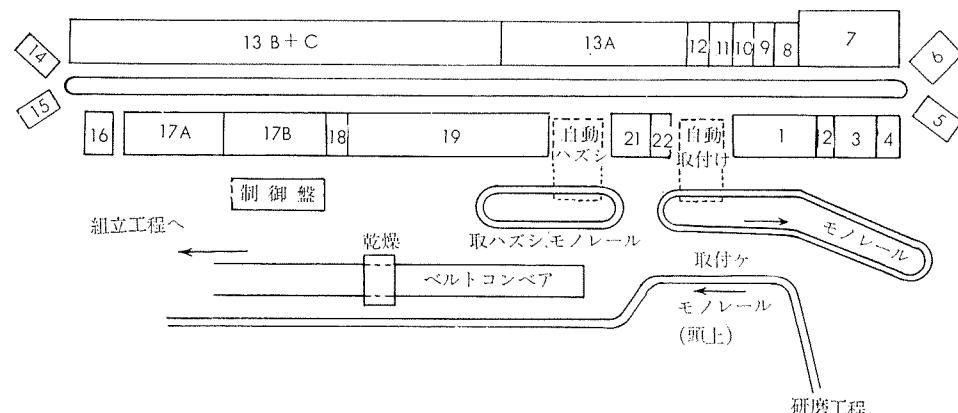


写真4 電気洗濯機AI槽自動電解装置 (Hoover社)

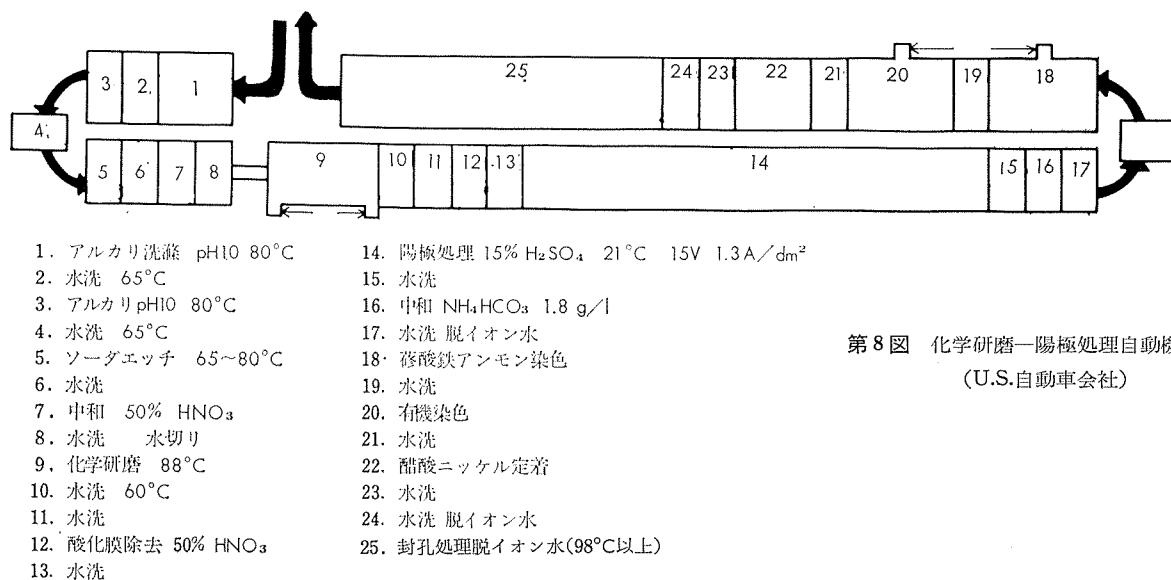
2mil (25~50μ) の Al が溶解され、そして 15% (wt) HH_2SO_4 21°C、12Amp/ft² (1.3Amp/dm²) で 0.1~0.2mil (2.5~5.1μ) の陽極酸化皮膜が被覆されている。

これらの自動機の問題点は治具の設計で化学研磨、陽極処理液両者に耐え得る材料の選択が困難であり、完全耐食性材料がなく消耗品となるがアルミニウム材料またはチタニウム材料が多く使用される。また治具の電気接点以外は被覆防食されるが、被覆材料としては熱硬化性の合成樹脂が比較的良好な成績が得られる。



- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1. アルカリ洗滌 | 13B, C. 陽極処理 |
| 2. 浸漬、スプレー水洗 | 14. 浸漬スプレー水洗 |
| 3. 中和 | 15. 冷水スプレー水洗 |
| 4. 冷水流スプレー洗滌 | 16. 冷水スプレー |
| 5. 温水洗滌 | 17A. 預備染色 |
| 6. 温風水切り | 17B. 染色 |
| 7. 化学研磨 | 18. 冷水洗滌+スプレー |
| 8. 霧吹き、温水洗滌 | 19. 热水封孔処理 |
| 9. 冷水、洗滌+スプレー洗滌 | 21. 酸化膜除去 |
| 10. 酸化膜除去 | 22. 冷水洗滌+スプレー水洗 |
| 11. 冷水洗滌+スプレー洗滌 | |
| 12. 冷水洗滌+スプレー洗滌 | |
| 13A. 冷水、洗滌 | |

第7図 化学研磨-陽極処理自動機
(U.S.自動車会社)



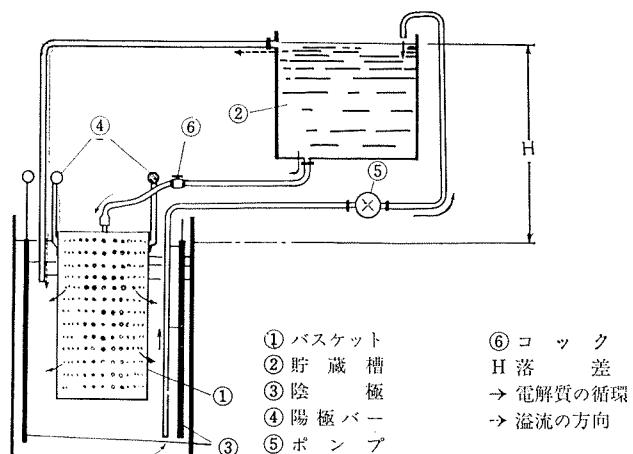
第8図 化学研磨—陽極処理自動機 (U.S.自動車会社)

4·7 小物電解方法

陽極酸化においては絶縁性の酸化皮膜が生成する関係から電気メッキに採用されている Barrel 方式にて加工することが出来ない。

よって約50mm以下の小物（ビス、鉢、ナット類）の陽極処理は金属製、合成樹脂の Basket の中に十分な電気接触を保証するように加工品を相互にしめつけ電解される。また電解により Basket 内が発熱し“Coating ratio”が低下する関係から冷却した電解液を Basket 内に環流して温度上昇を防止し、同時に部品に付着した gas 気泡を除去する方法が採用される。

工業的に用いられている Basket は第 9 図に示すもので、この中に加工品をつよくつめ込む、特に円錐型の Basket は均一につめ込みが出来る利点がある。



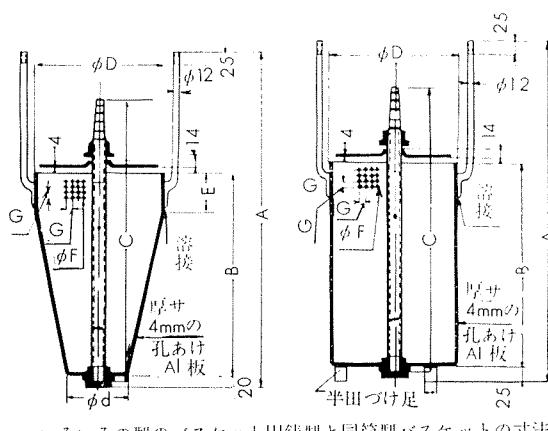
第10図 小物陽極処理 Basket 電解法

Basket は 4~5mmφ の孔をあけた Al 製で外面は合成樹脂被覆が行われ防食される。なほ硬質塩化ビニール製の Basket を使用する場合は Basket 内へ別に通電用 Al Wire を挿入する必要がある。

電解は第10図のように装置し、Basket 内に常に冷却された電解液が環流するようにして行われる。

電解条件は12~14% (Vol) H₂SO₄ 溫度23°C 以下で小物に対しては10Amp/ft² (1.1Amp/dm²) また大きい製品に対しては15~20Amp/ft² (1.6~2.1Amp/dm²) の電流密度で30~45min 電解される。なほ電解液の環流は4~5 l/Amp を必要とする。また電解中は陽極 Bar に沿って動かし内部の蓄積ガスを除去する方法が採用される。

その他 Basket の中に圧搾空気を注入し、圧搾空気の膨脹による冷却、またこれによる対流によって Basket 中の電解液を更新する方法もある。



いろいろの型のバスケット用鋳型と同簡型バスケットの寸法

バスケットの型	A	B	C	D	d	E	F	G
円錐型バスケット	460	310	432	160	85	80	4.5	10
円錐型バスケット	350	200	322	110	—	—	4.5	10
円筒型バスケット	500	350	472	210	—	—	4.5	10
円筒型バスケット	730	500	622	310	—	—	10	25

第9図 バラ積み陽極処理用のバスケットの型と大キサ

5.1 Racking

陽極酸化を行う場合の加工品の Racking は皮膜の生成によって絶縁皮膜が生じ、Racking が悪いと電解中の攪拌、移動によって接触点がつづれると通電が中断される。よって Racking 材料の spring およびゴム等を用いて動かないよう確実な Racking を必要とする。

Racking の注意点は接触点が製品に残るため接触点（通電点）は製品の目立たない位置にとることが必要であり、一つの製品に対して少くとも 3 点を必要とし、また一点あたりの通電は 20A 程度を適当とする。

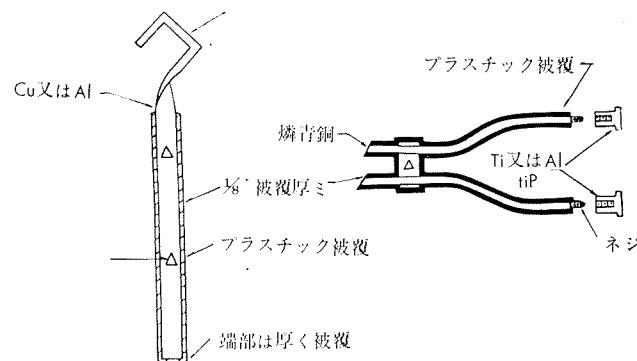
なほ製品の Racking については電解中の発生 gas が製品に溜ると “gas pocket” が生じ皮膜欠陥となるため、gas が製品に溜らない様に Racking をすべきである。

Racking 用治具は各製品の形状に応じて最も確実な、且つ簡単な専用治具を考案して使用される。そしてこの良否が製品の品質、作業能率に直接影響がある。

Racking 用の治具が直接電解液に接触するところは Al, Al 合金、または Ti 材料が使用され、他の材料は陽極溶出の点で使用できない。現在 Racking 用材料として Al 材料が多く使用され、電解使用毎に接触点の酸化膜をアルカリ溶液で、または機械的に除去し再使用している。Ti の Racking 材料としての性質は、電解中薄い保護皮膜で覆われ耐食性が良く、また酸化膜がそれ以上に厚くならず加工品をとり付けるときの機械的な作用で絶縁が破れ電流が通ずる利点がある。¹²⁾

また Ti 使用については通電容量を 1000 Amp/in² (155 Amp/cm²)¹³⁾ で計算される。

Racking 治具の電気接点以外の防食は合成ゴム、塩化ビニール、その他の合成樹脂塗布が使用される。但し化学研磨と共に用いる Racking 治具は前述のように熱硬化性樹脂の使用が必要である。Ti tip のついた Racking 治具の一例を第11図に示す。



第11図 Tiチップ付陽極処理用治具⁽¹⁴⁾

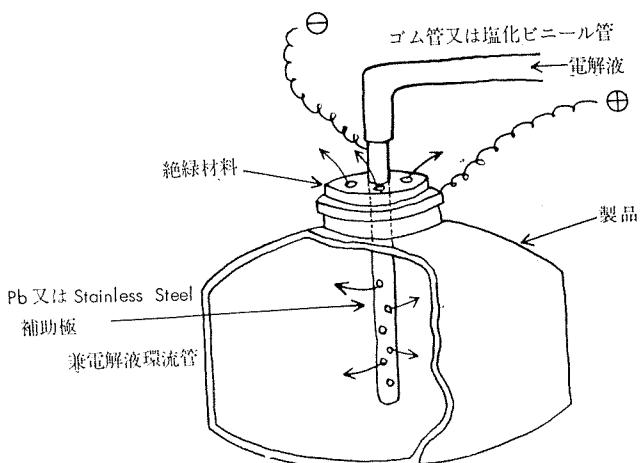
5.2 電流分布および補助陰極

陽極処理における電流分布性は各電解質の電導度がよく、また生成する皮膜の抵抗が大であるためメッキ法に比較して第4図の電極間距離比による電流分布の1実験結果に見られるように良好である。

またこの電流分布性は AC 電解より DC 電解の方が良好

¹⁵⁾ であると報告されている。

しかし加工品の陽極処理で小さい口の“hollow” 製品の内面皮膜については、内面への電流はこの口の断面積により影響され内面の皮膜は外面に比較して薄くなる傾向がある。よって hollow 製品の内面被覆を行うには補助陰極の使用が必要で、pipe 内面、Beer 槍、罐、湯沸し等の内面皮膜の必要なものには補助極の挿入が必要である。またこれと同時に hollow 内面の液温上昇を防止するために電解液を第12図のように環流することにより良質の皮膜が得られる。



第12図 口の小さい Hollow 製品内面陽極処理方法

5.3 電解液の管理

陽極酸化処理において常に同一条件の加工、また生成皮膜の性質を管理するためにはまず電解液の管理が必要であり、電解液の管理としてつぎの諸点に注意すべきである。

- (1) 電解液の蒸発、損失、加工品による持出しに対する補給
- (2) 電解により生ずるアルミニウムおよび不純物の溶出
- (3) 電解により陰極、陽極での電解反応による電解液の変化。(特にクロム酸法における $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 還元反応)
- (4) ゴミ、油脂等の持込みによる電解液の老化

これらの原因により電解液の比電導度が悪化し、またこれによって皮膜性質、仕上りが変化する。よって常に free Acid、Al その他の分析、電気伝導度の測定を行うことが必要である。(各電解液管理方法は後報)

6. まとめ

陽極酸化処理を行うにはまず使用目的の十分なる検討にしたがって適切なる方法を撰択が必要である。電解条件としては電解液濃度、温度、電流密度、時間等多くの因子があり、それぞれが皮膜性質に直接影響するためこれらの条件を十分管理して実施すべきである。これらの各条件の影響、および前処理、後処理の検討については次報にゆずることにしたい。

文 献

- 1) 池田, 綱谷: 住友軽野属技報 **3** (1962) No.1, 82.
- 2) 鈴木, 西邑: 住友軽金属技報 **4** (1963) No.1 65.
- 3) 日本工業規格 J.I.S. H8601 (1955).
- 4) B. Mason : J. Electrochem. Soc. **102** (1955) 671.
- 5) Schenk, M. 'Werkstoff Aluminium u seine anodische Oxidation' A. Francke A.G., Berne (1948).
- 6) 田島, 佐藤, 馬場, 福島電気化学: Vol. 27, 647.
- 7) Pullen, N.D. : Electroplating and Metal Finishing, (1949/50) 3 No. 1, 3.
- 8) C.T. Simon : Metal Finishing (1951) No.5, 63.
- 9) Electroplating and Metal Finishing (1955) 8 No.2, 49.
- 10) Nixon C.F. and Kahler H.A. : Plating (1957) 44 No. 2, 156.
- 11) Metal progress: **7** (1961) 67.
- 12) Light metal : **10** (1960) 286.
- 13) Raynold Metal Co. "Finishes for Aluminium" 1946.
- 14) Bunch J.E. : Metal Finishing, (1957) 55 No.7 45.
- 15) Rohrig. H. : Aluminium (1937) 19, 585.

R-26

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 2, APR. 1963

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454 および
5554 の機械的性質 (1)

竹内勝治 田中英治

住友軽金属工業株式会社

技術資料 TECHNICAL DATA SHEET (4-2.1)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454 および 5554 の機械的性質 (1)

本資料はアルミニウム合金 5154, 5254, 5454 および 5554 の 4 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、セん断力、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 4 本の平均値であり、各応力一伸ビ線図は 1 例を示した。なお、板材についてカタサを測定すると、試験の種別によっては厚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 学 成 分 , %								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
5154	成分範囲	3.1~3.9	<0.10	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45	<0.20	<0.20	残
	試 材	3.62	0.06	0.22	0.09	0.08	0.14	0.02	0.05
5254	成分範囲	3.1~3.9	<0.01	0.15~0.35	<0.05	Si+Fe<0.45	<0.20	<0.05	残
	試 材	3.68	痕跡	0.23	0.01	0.07	0.11	0.01	0.01
5454	成分範囲	2.4~3.0	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40	<0.25	<0.20	残
	試 材	2.79	0.81	0.11	痕跡	0.06	0.05	0.03	0.01
5554	成分範囲	2.4~3.0	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40	<0.25	0.05~0.20	残
	試 材	2.74	0.79	0.09	痕跡	0.08	0.18	痕跡	0.07

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 ①)				
			彈性限, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸 %
5154	製出のまま	20	押出のまま	—	11.3	25.8	49.2
	軟 質	(—)	(—)	(—)	(>7.7)	(21.1~28.8)	(—)
5254	17	28 % 抽 伸 後 鍛 350°C 焼	—	—	12.1	25.6	32
	軟 質	(—)	(—)	(—)	(>7.7)	(21.1~28.8)	(—)
5454	20	押出のまま	—	9.1	23.4	52.4	34
	軟 質	(—)	(—)	(—)	(>7.7)	(21.1~28.8)	(—)
5554	17	28 % 抽 伸 後 鍛 350°C 焼	—	10.8	24.2	52.1	34
	軟 質	(—)	(—)	(—)	(>7.7)	(21.1~28.8)	(—)
5554	20	押出のまま	—	14.2	28.5	—	21
	軟 質	(—)	(—)	(—)	(>8.4)	(>21.8)	(>14)
5554	17	28 % 抽 伸 後 鍛 350°C 焼	—	9.4	26.1	—	32
	軟 質	(—)	(—)	(—)	(>8.4)	(>21.8)	(—)

1) JIS Z 2201, 4 号試験片

(昭和38年4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 (4-2.2)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

および 5554 の機械的性質 (2)

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 (J I S 3号), kg·m/cm ²	セン断力 ²⁾ , (13mmφ) kg/mm ²
5145	5254	5454	5554	ブリネル 10/500/30	ピッカース 10 kg	ロックウェル Fスケール	
5145	製出のまま	押出のまま	56	65	60	(16.3) ²⁾	15.2
	軟 質	28 % 抽伸後 350°C 焼	58	67	62	(15.7) ²⁾	15.3
5254	製出のまま	押出のまま	51	61	53	(16.2) ²⁾	14.4
	軟 質	28 % 抽伸後 350°C 焼	55	63	55	(16.8) ²⁾	15.1
5454	製出のまま	押出のまま	57	66	61	(14.6) ²⁾	14.6
	軟 質	28 % 抽伸後 350°C 焼	54	65	56	(13.1) ²⁾	15.5
5554	製出のまま	押出のまま	57	67	63	(12.6) ²⁾	15.4
	軟 質	28 % 抽伸後 360°C 焼	57	68	63	9.7	15.6

1) 断面のカタサを示す。

2) 試験片は破断せず。

3) セン断ジグはJISH4167, 2面セン断ジグに準じるもの用いた。

第 4 表 切欠疲労強度, 切欠係数および3%食塩水の腐蝕疲労強度

材 質	切欠底の 丸 ミ ρ, mm	形 係 状 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
5154	製出のまま	∞	1 ²⁾	17.5	14.3	12.7	1	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	12.7	10.2	9.3	1.38	1.40	1.37	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.3	7.3	6.2	1.70	1.96	2.05	—	—
	軟 質	∞	1 ²⁾	18.3	14.9	12.5	1	1	1	15.0 (18.0)	8.8 (40.9)
		1.25	1.77 ³⁾	13.0	11.0	9.8	1.41	1.35	1.28	—	(66.4)
		0.30	3.00 ⁴⁾	9.9	7.3	5.9	1.85	2.04	2.12	—	—
5254	製出のまま	∞	1 ²⁾	16.8	13.5	11.3	1	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	11.8	9.6	9.1	1.42	1.41	1.24	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.0	7.7	7.1	1.68	1.75	1.59	—	—
	軟 質	∞	1 ²⁾	16.2	13.2	11.0	1	1	1	14.2 (12.3)	7.1 (46.2)
		1.25	1.77 ³⁾	12.0	9.7	9.1	1.35	1.36	1.21	—	(70.0)
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.2	8.0	7.0	1.59	1.65	1.57	—	—
5454	製出のまま	∞	1 ²⁾	19.9	15.4	13.3	1	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	14.0	10.0	9.6	1.42	1.54	1.39	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.3	7.7	6.3	1.93	2.00	2.11	—	—
	軟 質	∞	1 ²⁾	18.1	13.6	12.8	1	1	1	14.1 (22.1)	7.5 (44.9)
		1.25	1.77 ³⁾	12.5	9.8	9.2	1.45	1.39	1.39	—	(78.1)
		0.30	3.00 ⁴⁾	9.5	6.9	5.8	1.91	1.97	2.21	—	—
5554	製出のまま	∞	1 ²⁾	19.3	15.8	14.3	1	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	13.5	10.4	9.8	1.43	1.52	1.46	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.8	7.6	5.4	1.79	2.08	2.65	—	—
	軟 質	∞	1 ²⁾	19.4	15.6	13.8	1	1	1	14.0 (27.8)	7.8 (50.0)
		1.25	1.77 ³⁾	12.6	9.7	8.6	1.54	1.61	1.61	—	(74.6)
		0.30	3.00 ⁴⁾	9.4	7.0	5.5	2.06	2.23	2.51	—	—

1) 小野式回転曲げ疲労試験機 (1,700 rpm) 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 150~250 CC/min, 游離は 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。

(昭和38年4月)

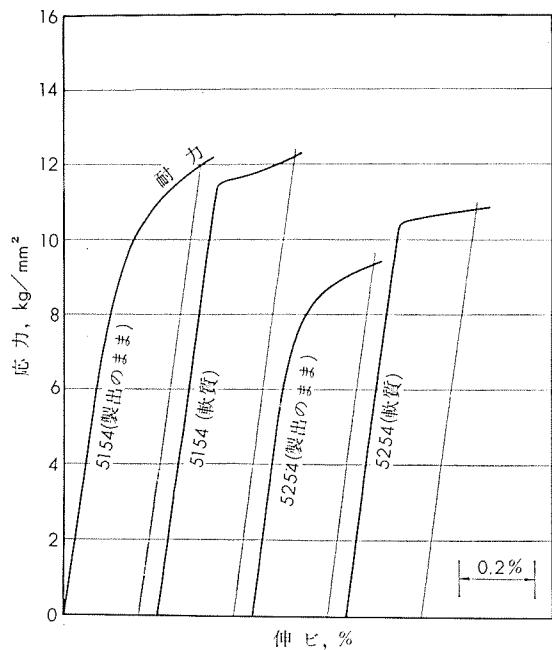
住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

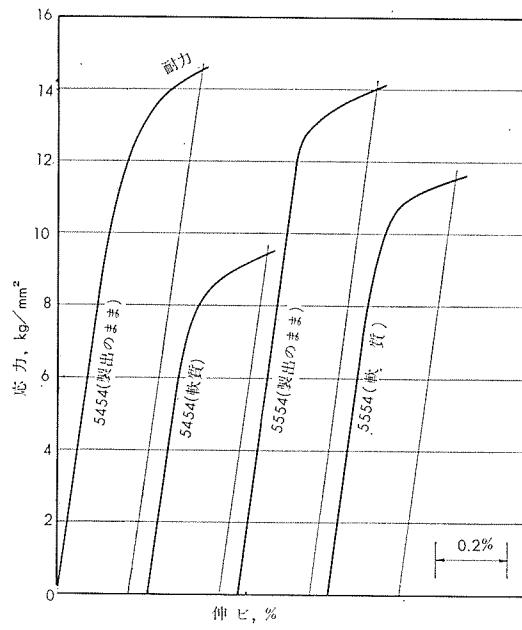
TECHNICAL DATA SHEET (4-2.3)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

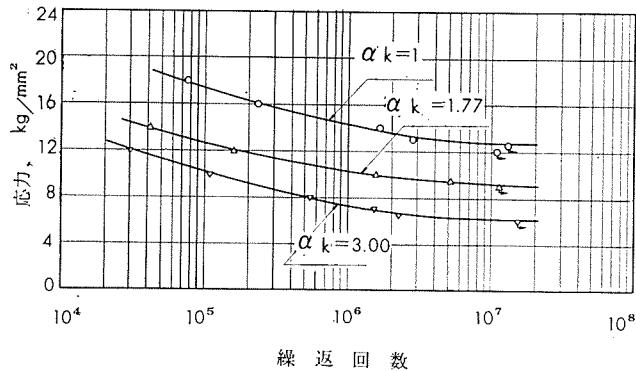
および 5554 の機械的性質 (3)



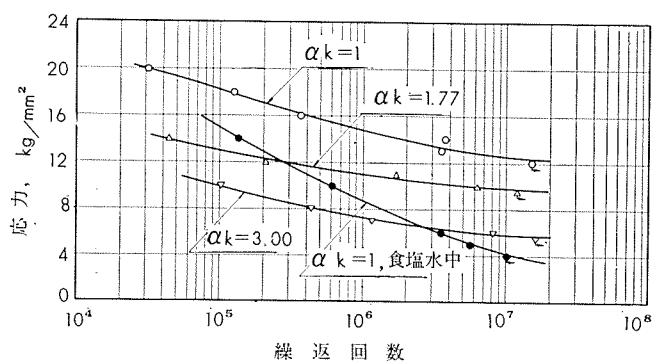
第1図 5154, 5254 棒の応力一伸び線図



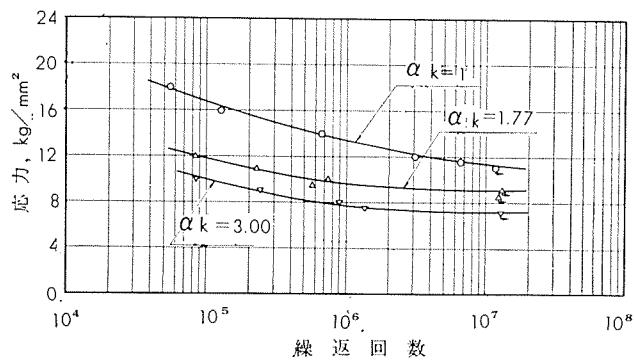
第2図 5454, 5554 棒の応力一伸び線図



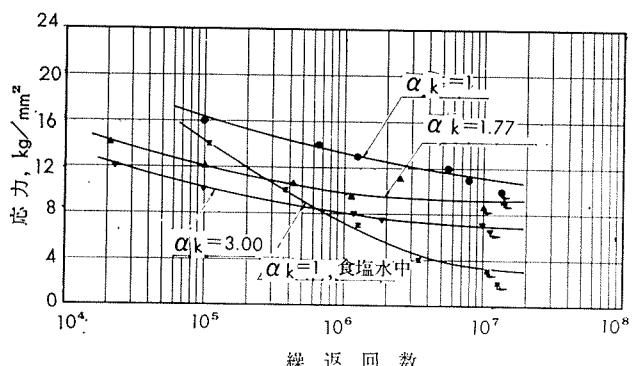
第3図 5154 棒（製出のまま）のS-N曲線



第4図 5154 棒（軟質）のS-N曲線



第5図 5254 棒（製出のまま）のS-N曲線



第6図 5254 棒（軟質）のS-N曲線

(昭和38年4月)

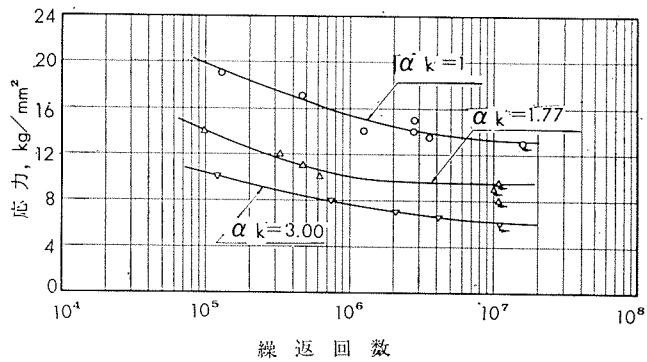
住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

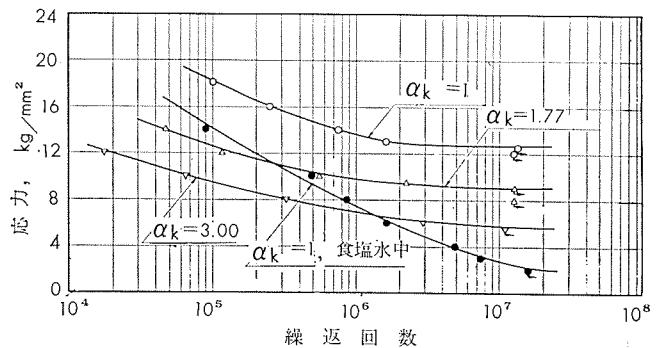
TECHNICAL DATA SHEET (4-2.4)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

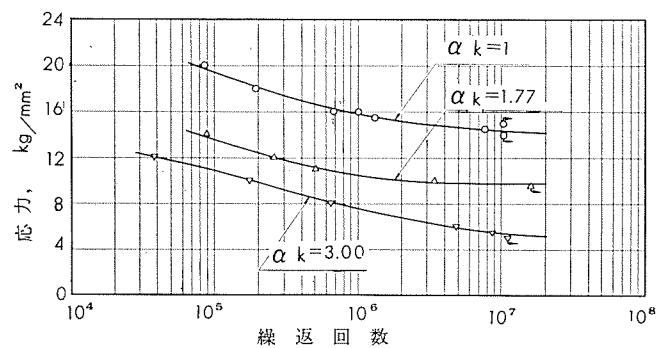
および 5554 の機械的性質 (4)



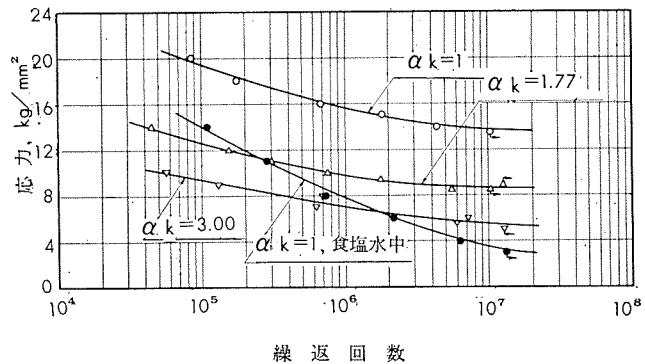
第7図 5454棒（製出のまま）のS-N曲線



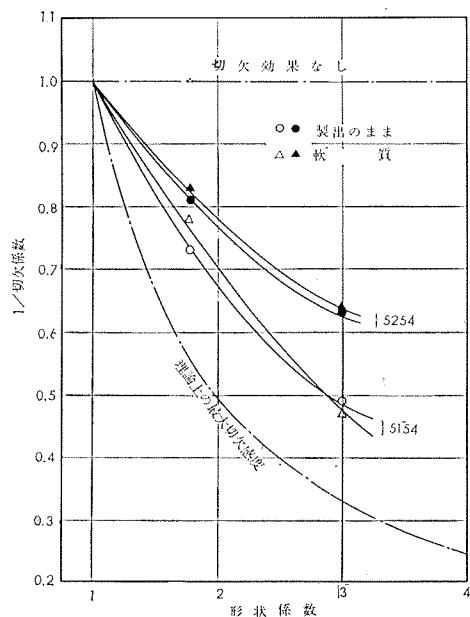
第8図 5454棒（軟質）のS-N曲線



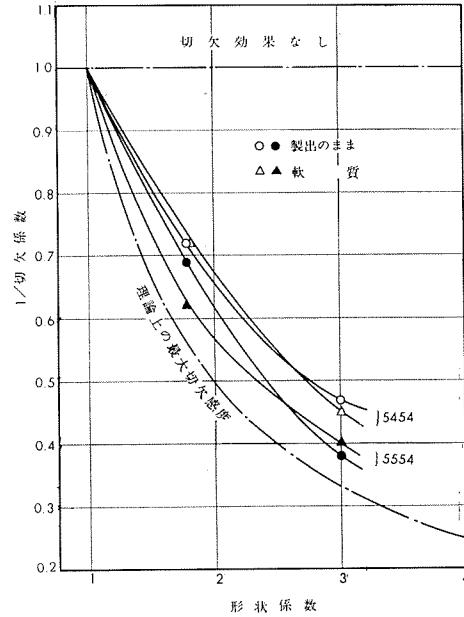
第9図 5554棒（製出のまま）のS-N曲線



第10図 5554棒（軟質）のS-N曲線



第11図 切欠感度の比較（繰回事数10⁷）



第12図 切欠感度の比較（繰回事数10⁷）

(昭和38年4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 (4-2.5)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454 および 5554 の機械的性質 (5)

2. 板 (軟質板、冷間圧延板、安定化処理板、厚さ各 1 mm)

第 5 表 化 学 成 分

材 質	化 学 成 分 , %								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
5154	成分範囲	3.1~3.9	<0.10	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45	<0.20	<0.20	残
	試 材	3.45	0.01	0.25	痕 跡	0.05	0.05	0.01	0.01
5254	成分範囲	3.1~3.9	<0.01	0.15~0.35	<0.05	Si+Fe<0.45	<0.20	<0.05	残
	試材, A	3.51	0.008	0.26	0.01	0.07	0.08	0.02	0.02
5454	試 材	3.30	0.009	0.25	痕 跡	0.05	0.08	0.01	0.02
	成分範囲	2.4~3.0	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40	<0.25	<0.20	残
5554	試 材	2.88	0.86	0.14	0.02	0.09	0.14	0.02	0.01
	成分範囲	2.4~3.0	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40	<0.25	0.05~0.20	残
5554	試 材	2.74	0.79	0.09	痕 跡	0.08	0.18	0.01	0.12

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 5154, 5254 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 ¹⁾			カ タ サ						180° 曲 ケ 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	ロックウェル ²⁾			スーパー・ロックウェル				
						5 kg	Bスケール	Eスケール	Fスケール	15 T スケール	30 T スケール		
5154	軟 質 (焼純)	(>7.7) 11.2	(21.1~28.8) 23.5	(>14) 23	(一) 60	(一) —	(一) 60	(一) 55	(一) 62	(一) 18	(一) 厚さの 0.5倍	(一) 9.7	
		15	23.2	27.5	9	88	—	83	77	77	46	厚さの 1倍 7.6	
	圧 延	30	27.6	30.7	6	97	—	87	83	80	52	厚さの 2倍 7.1	
		50	31.1	33.4	5	107	—	90	87	81	57	厚さの 4倍 6.3	
		70	33.5	35.8	4	113	—	93	90	83	61	厚さの 4.5倍 5.1	
		軟 質 (焼純)	(>7.7) 11.4	(21.1~28.8) 23.7	(>14) 25	(一) 62	(一) —	(一) 63	(一) 58	(一) 64	(一) 20	(一) 厚さの 1倍 8.9	
5254 (試材 A)	圧 延	15	23.8	27.2	7	95	33	83	80	79	48	厚さの 2倍 6.8	
		30	27.2	29.3	5	98	38	87	83	80	52	— 6.5	
		50	30.9	33.2	4	108	48	91	87	82	57	— 6.1	
		70	33.6	35.2	3	110	53	93	90	83	60	— 5.1	
	軟 質 (焼純)	(>7.7) 12.0	(21.1~28.8) 23.9	(>14) 25	(一) 64	(一) —	(一) 60	(一) 54	(一) 63	(一) —	(一) 厚さの 1倍 8.6		
		20	24.3	28.1	9	93	—	83	77	78	—	厚さの 2.5倍 6.5	
5254 (試材 B)	圧 延	40	29.2	30.8	6	99	—	87	83	80	—	厚さの 4倍 5.6	
		60	31.3	33.2	4	109	—	91	86	82	—	厚さの 5倍 4.7	
		70	32.5	34.6	4	110	—	92	88	82	—	厚さの 6倍 4.2	
		80	33.6	35.2	4	114	—	93	90	83	—	厚さの 6倍 3.2	

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 Z 2204, 4号試験片

4) JJS B 7777, 2号試験片

(昭和38年4月)

住友軽金属工業株式会社

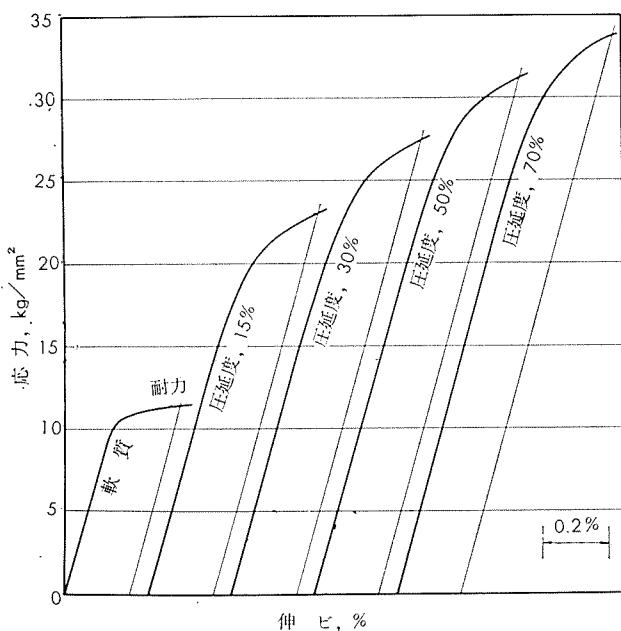
研究部

竹内勝治
田中英司

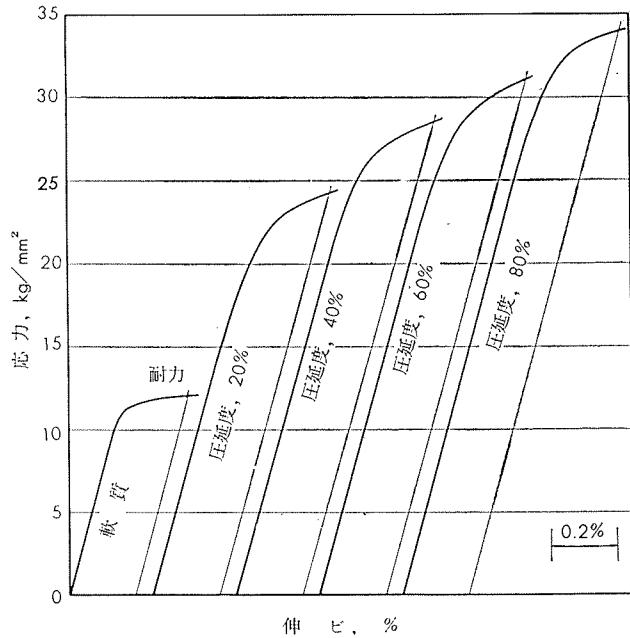
TECHNICAL DATA SHEET (4-2.6)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

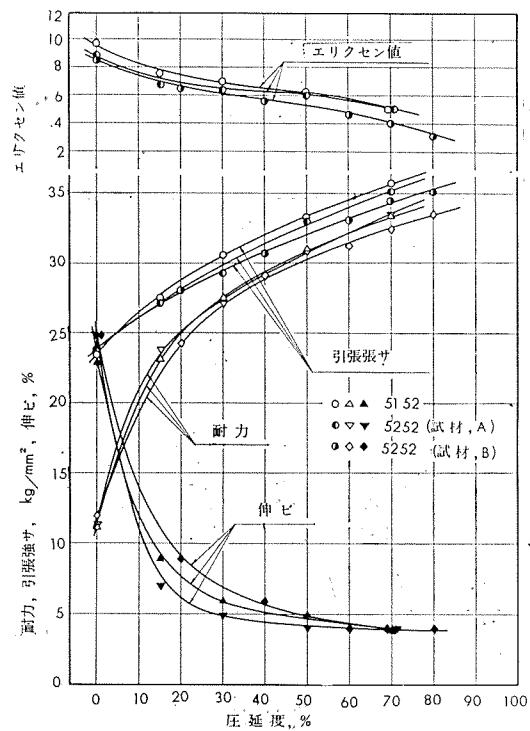
および 5554 の機械的性質 (6)



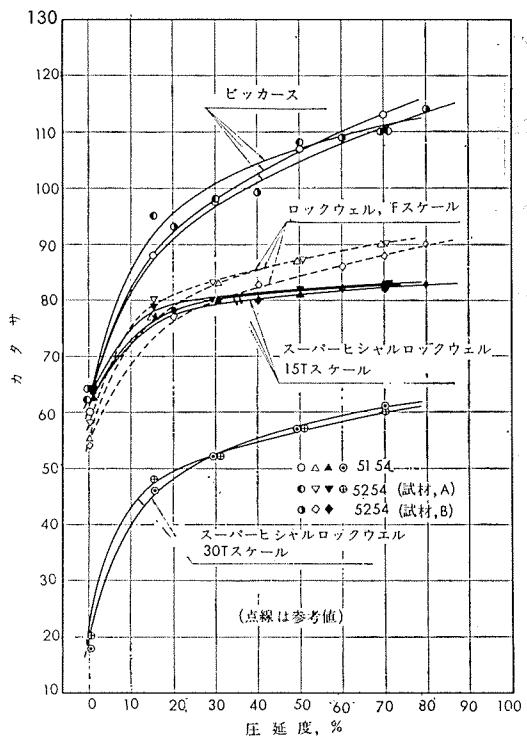
第13図 5154 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第14図 5254 軟質および冷間圧延板(試材、B)の応力一伸び線図



第15図 5154 および 5254 板の圧延度と機械的性質の関係



第16図 5154 および 5254 板の圧延度とカタサの関係

(昭和38年4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 (4-2.7)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

および 5554 の機械的性質 (7)

第 7 表 5454, 5554 軟質および冷間圧延板の機械的性質

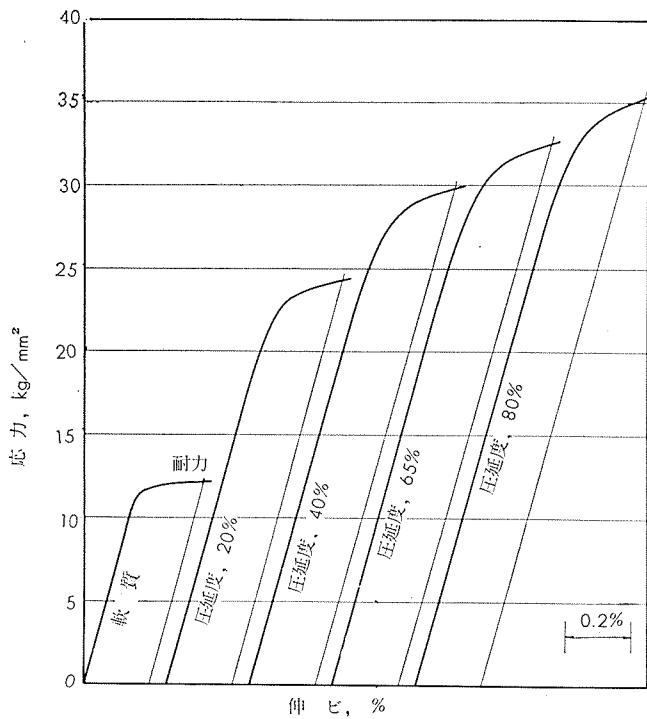
材 質	圧延度, %	引張性質 ¹⁾			カタログ						180°曲げ 試験内側半径 ³⁾	エリクセン値 ⁴⁾		
		耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース			ロックウェル ²⁾						
					5 kg	Eスケール	Fスケール	Hスケール	15T スケール	30T スケール				
	軟質 (焼鉄)	(>8.4) 12.1	(21.8~28.8) 25.6	(>14) 22	(一) 68	(一) 65	(一) 60	(一) 93	(一) 66	(一) —	(一) —	(一) 厚さの 1 倍	(一) 8.1	
5454	圧延	20	24.7	28.7	8	94	84	78	104	78	—	厚さの 1.5 倍	6.7	
		40	29.9	32.4	6	104	89	85	107	81	—	厚さの 3.5 倍	6.0	
		65	32.7	34.4	5	111	92	89	109	83	—	厚さの 4.5 倍	5.1	
		80	35.3	37.0	5	115	95	92	—	84	—	厚さの 5 倍	3.0	
5554	圧延	軟質 (焼鉄)	12.0	25.4	20	68	69	63	94	67	27	厚さの 1 倍	8.3	
		15	28.0	29.7	5	97	87	82	—	80	52	厚さの 2 倍	5.7	
		30	32.2	33.1	4	106	91	86	—	82	57	厚さの 4 倍	5.2	
		40	33.9	35.0	4	107	92	88	—	83	58	厚さの 6 倍	4.1	
		60	35.8	37.0	3	114	94	91	—	84	62	—	3.2	
		70	37.0	37.5	3	117	95	92	—	84	62	—	2.8	
		80	38.2	38.6	3	123	96	93	—	85	63	—	2.5	

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。

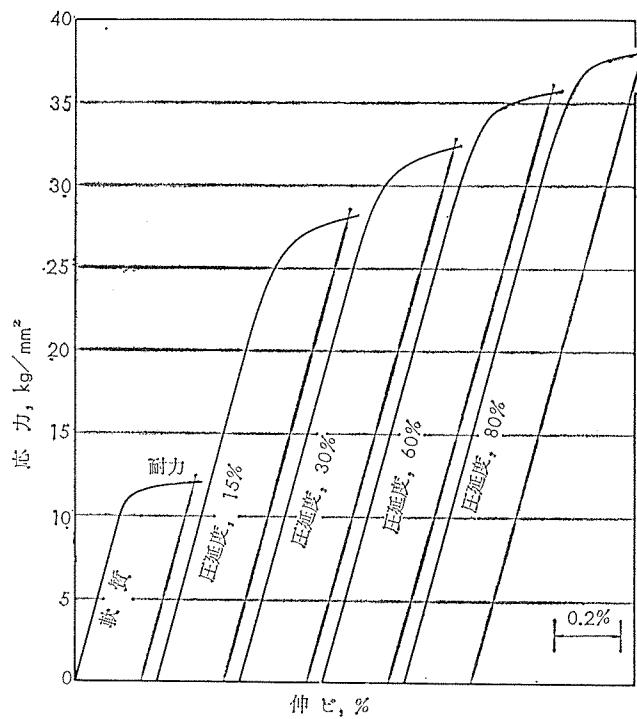
2) 参考値

3) JIS Z 2204, 4 号試験片

4) JIS B 7777, 2 号試験片



第17図 5454 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第18図 5554 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図

(昭和38年4月)

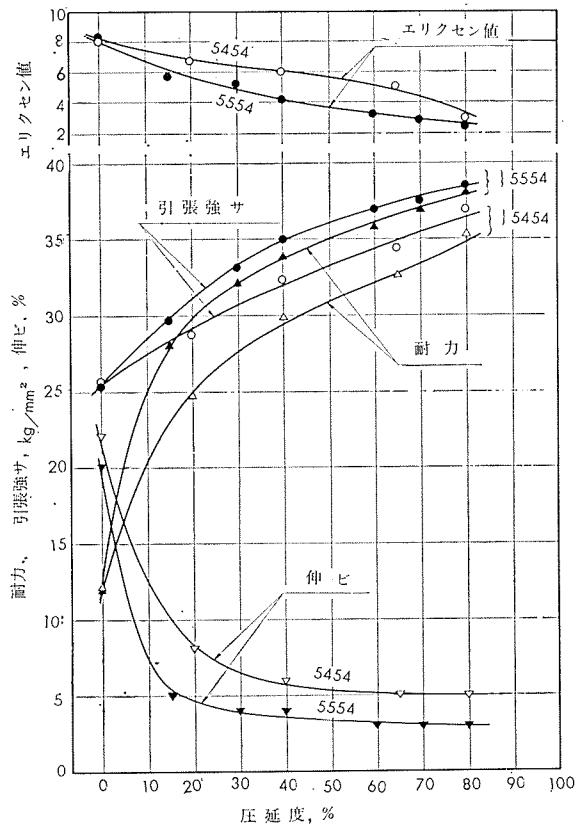
住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

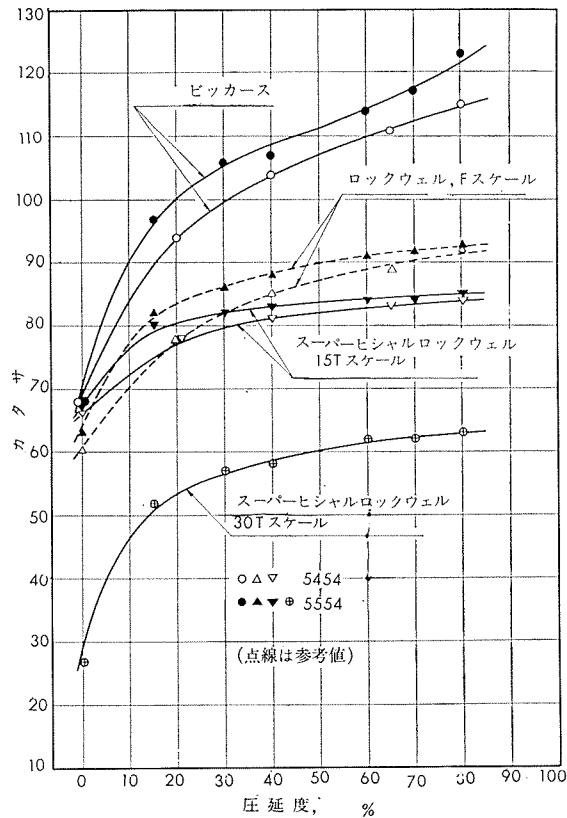
TECHNICAL DATA SHEET (4-2.8)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

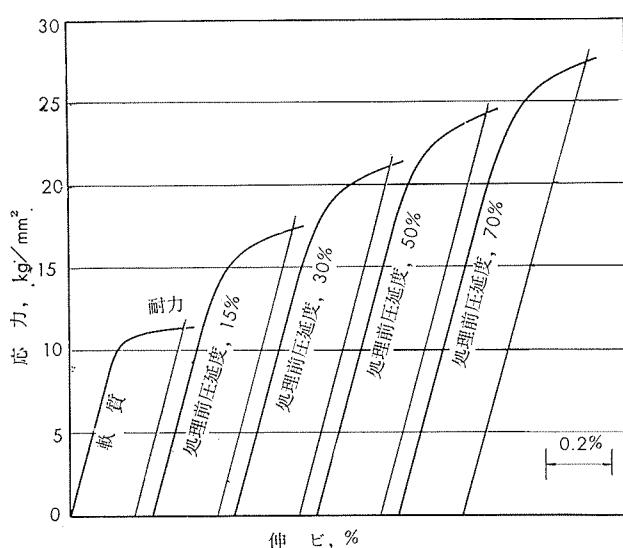
および 5554 の機械的性質 (8)



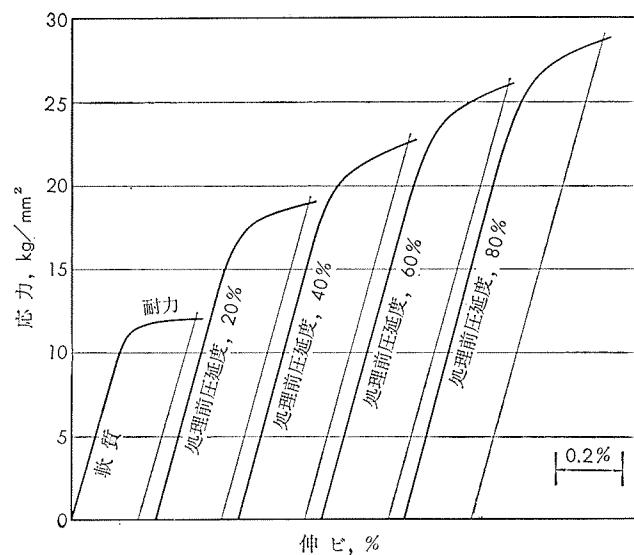
第19図 5454 および 5554 板の圧延度と機械的性質の関係



第20図 5454 および 5554 板の圧延度とカタサの関係



第21図 5154 安定化処理板 (150°C × 3h) の応力一伸び線図



第22図 5254 安定化処理板 (試材B 150°C × 3h) の応力一伸び線図

(昭和38年4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 (4-2.9)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454 および 5554 の機械的性質 (9)

第 8 表 5154, 5254 安定化処理板の機械的性質

材質	処理温 度, °C×3h	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			力 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, 5kg	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	30Tスケール	
5154	(焼鉄)	(一)	(軟質)	(11.2)	(23.5)	(23)	(60)	(55)	(62)	(18)	(厚サの 0.5倍)	(9.7)
		15	—	—	26.6	12	78	71	73	37	厚サの 1倍	8.5
		30	H32	—	28.6	11	84	76	76	43	厚サの 1倍	7.9
		50	H34	—	30.8	10	94	81	79	49	厚サの 2.3倍	7.2
	150	70	H36	—	33.1	10	100	84	81	54	厚サの 2.5倍	6.0
		15	—	17.5	26.2	14	76	69	72	34	厚サの 1倍	8.2
		30	H32	21.0	28.9	12	84	76	76	44	厚サの 1倍	7.7
		50	H34	24.2	30.9	9	94	80	79	48	厚サの 2.3倍	6.9
	175	70	H36	27.3	33.4	8	102	85	80	54	厚サの 2.3倍	6.4
		15	—	16.0	25.8	17	73	67	71	33	厚サの 1倍	8.7
		30	H32	20.5	28.1	12	83	75	76	43	厚サの 1倍	7.5
		50	H34	23.1	30.3	11	92	80	78	47	厚サの 1.8倍	7.3
		70	H36	26.3	32.5	9	100	84	80	53	厚サの 2.3倍	6.4
5254 (試材, B)	(焼鉄)	(一)	(軟質)	(12.0)	(23.9)	(25)	(64)	(54)	(63)	(一)	(厚サの 1倍)	8.6
		20	H32	20.4	26.5	12	85	73	76	—	厚サの 1.5倍	6.9
		40	H34	24.2	29.0	8	94	78	78	—	厚サの 2.5倍	6.0
		60	H36	26.8	31.8	8	98	81	80	—	厚サの 2.5倍	5.6
		70	H36	28.1	31.9	8	103	85	81	—	厚サの 3倍	5.5
		80	H38	29.1	33.2	7	107	87	82	—	厚サの 4倍	3.7
	150	20	H32	19.1	26.0	13	83	71	75	—	厚サの 1.5倍	7.2
		40	H34	22.9	29.2	10	90	76	77	—	厚サの 2.5倍	6.2
		60	H36	26.0	31.2	9	98	80	79	—	厚サの 2.5倍	5.7
		70	H36	26.8	31.6	8	99	84	80	—	厚サの 3倍	5.5
		80	H38	28.6	32.9	8	104	86	82	—	厚サの 4倍	5.0
		20	—	18.1	26.2	15	81	69	74	—	厚サの 1.5倍	7.2
	175	40	H34	22.4	28.8	11	87	76	77	—	厚サの 2倍	6.4
		60	H36	24.5	30.5	10	97	82	80	—	厚サの 2.5倍	5.9
		70	H36	26.1	31.4	9	98	83	80	—	厚サの 3倍	5.5
		80	H38	27.8	32.5	8	100	84	81	—	厚サの 4倍	4.8

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"), 壓延方向に平行に採取した。

2) 参考値

3) JIS Z 2204, 4号試験片

4) JIS B 7777, 2号試験片

(昭和38年4月)

住友軽金属工業株式会社

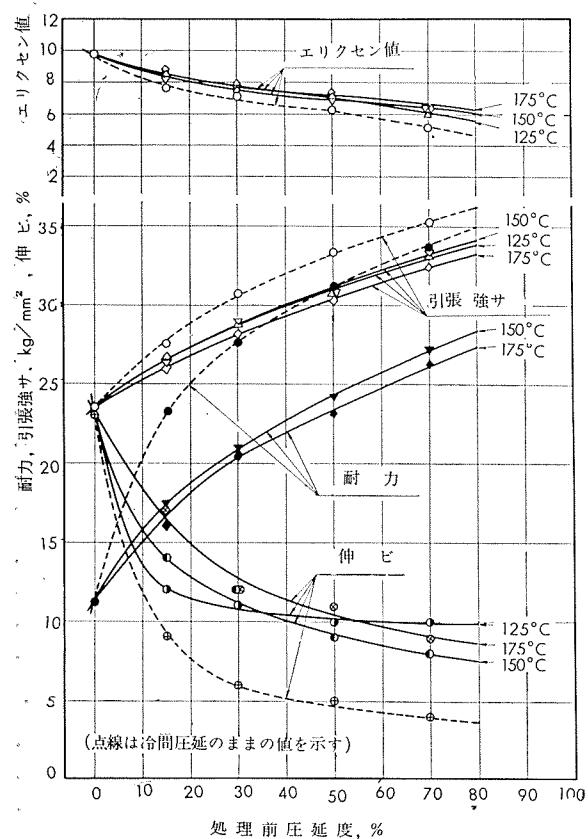
研究部

竹内勝治
田中英司

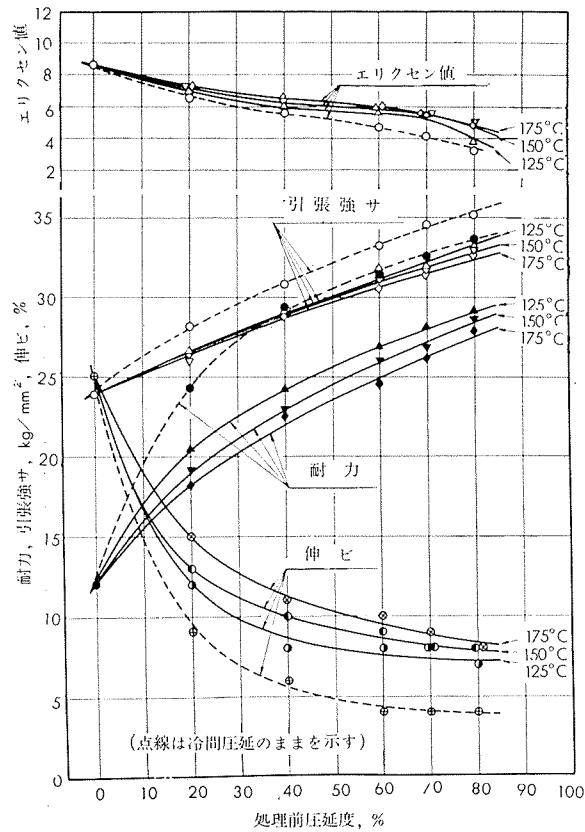
TECHNICAL DATA SHEET (4-2.10)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

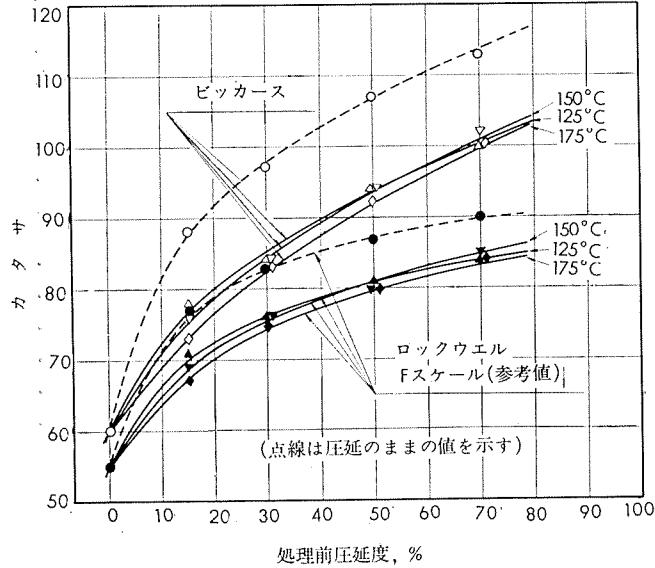
および 5554 の機械的性質 (10)



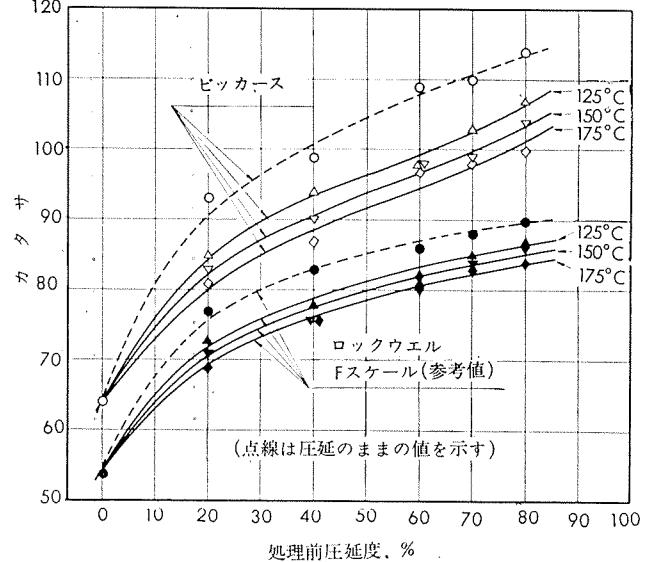
第23図 5154 安定化処理板の処理前圧延度と機械的性質の関係



第24図 5254 安定化処理板(試材、B)の処理前圧延度と機械的性質の関係



第25図 5154 安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係



第26図 5254 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4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 (4-2.11)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454 および 5554 の機械的性質 (11)

第 9 表 5454, 5554 安定化処理板の機械的性質

材質	処理温 度, °C × 3 h	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	伸長率, %	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	30Tスケール			
5454	(焼鉄)	(一)	(軟質)	(12.1)	(25.6)	(22)	(68)	(60)	(66)	(一)	(厚さの 1倍)	(8.1)	
		125	H32	22.1	28.4	11	89	76	77	—	厚さの 1.5倍	6.9	
		40	H34	26.4	30.9	8	98	82	79	—	厚さの 2倍	6.1	
		65	—	29.5	33.8	6	108	87	82	—	厚さの 3.5倍	5.4	
	150	80	—	32.2	36.0	6	111	90	84	—	厚さの 3.5倍	4.0	
		20	H32	21.0	28.2	12	87	75	76	—	厚さの 1.5倍	7.0	
		40	H34	24.0	30.1	9	96	81	79	—	厚さの 2倍	6.3	
		65	—	27.2	32.7	8	103	85	81	—	厚さの 3倍	5.5	
	175	80	—	29.6	34.4	8	107	88	82	—	厚さの 3.5倍	4.5	
		20	H32	20.5	28.1	13	85	74	75	—	厚さの 1.5倍	7.2	
		40	H34	24.3	30.1	9	95	80	78	—	厚さの 2倍	6.4	
		65	—	27.4	32.3	8	102	85	81	—	厚さの 2.5倍	5.7	
		80	—	29.6	34.4	7	110	88	82	—	厚さの 3倍	4.7	
5554	(焼鉄)	(一)	(軟質)	(12.0)	(25.4)	(20)	(68)	(63)	(67)	(27)	(厚さの 1倍)	(8.3)	
		125	15	—	22.6	28.3	10	90	79	79	48	厚さの 1.5倍	6.1
		30	—	—	26.1	30.8	7	99	83	81	53	厚さの 2倍	5.9
		40	—	—	28.5	32.7	7	102	85	81	55	厚さの 2.5倍	5.3
		60	—	—	30.4	34.3	6	109	88	82	58	厚さの 2.5倍	4.5
		70	—	—	31.8	35.5	6	110	89	83	59	厚さの 3.5倍	3.3
		80	—	—	32.7	36.4	6	116	91	84	61	厚さの 4倍	3.0
		150	15	—	20.9	28.0	12	88	78	78	47	厚さの 1.5倍	6.3
		30	—	—	24.4	30.0	9	95	81	80	51	厚さの 2倍	6.2
	175	40	—	—	26.7	32.0	8	99	83	81	53	厚さの 2.5倍	5.6
		60	—	—	29.3	33.6	7	105	87	82	57	厚さの 2.5倍	4.9
		70	—	—	30.5	35.2	7	108	88	83	58	厚さの 3倍	3.6
		80	—	—	31.5	35.6	7	113	90	84	60	厚さの 3.5倍	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) JIS Z 2204, 4号試験片

4) JIS B 7777, 2号試験片

(昭和38年4月)

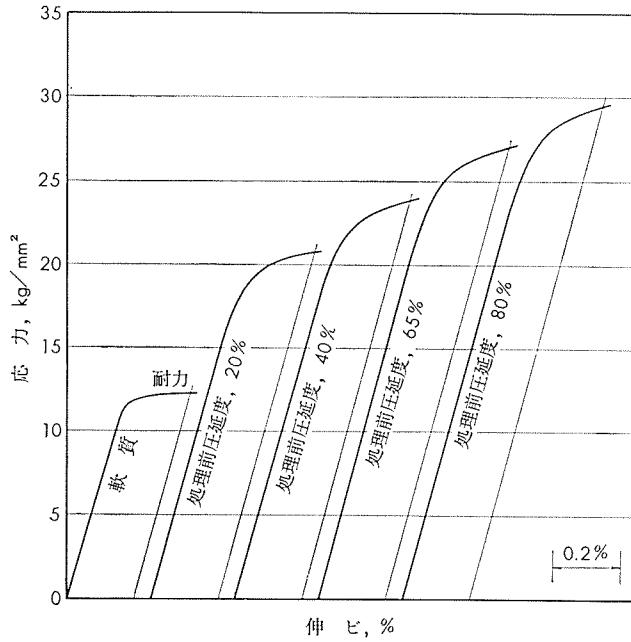
 住友軽金属工業株式会社

研究部

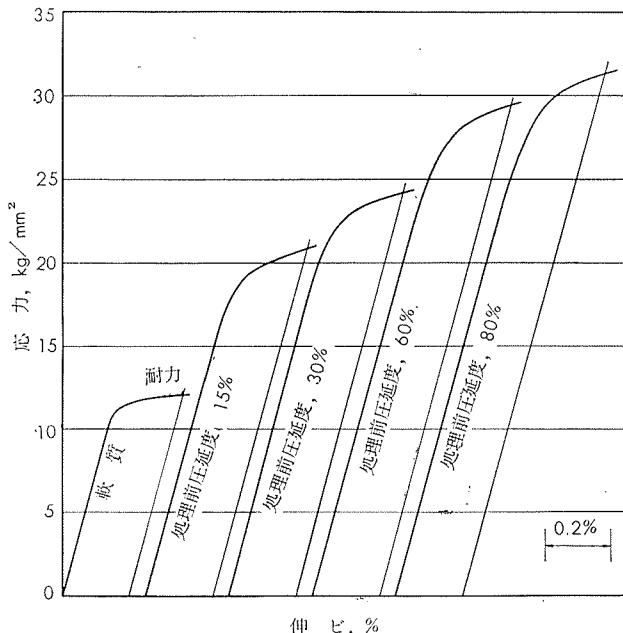
竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-2.12)

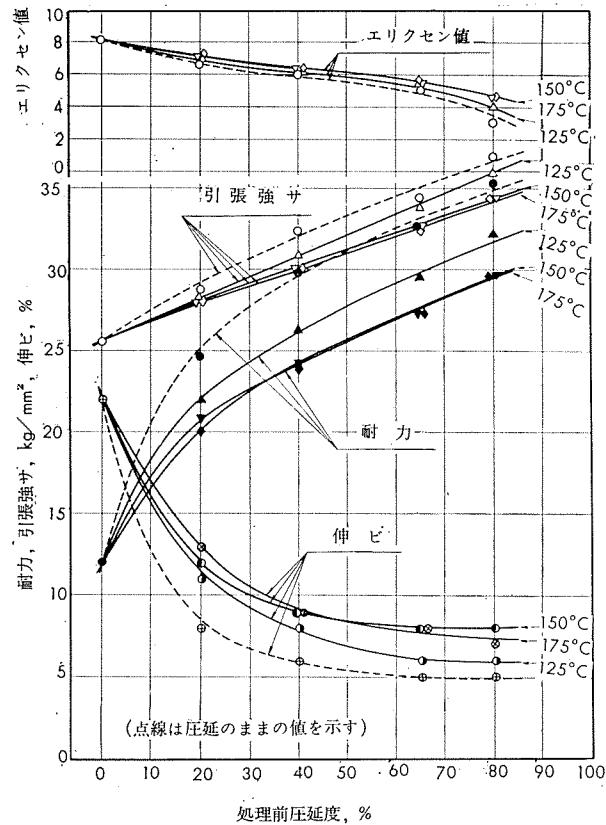
アルミニウム合金 5154, 5254, 5454 および 5554 の機械的性質 (12)



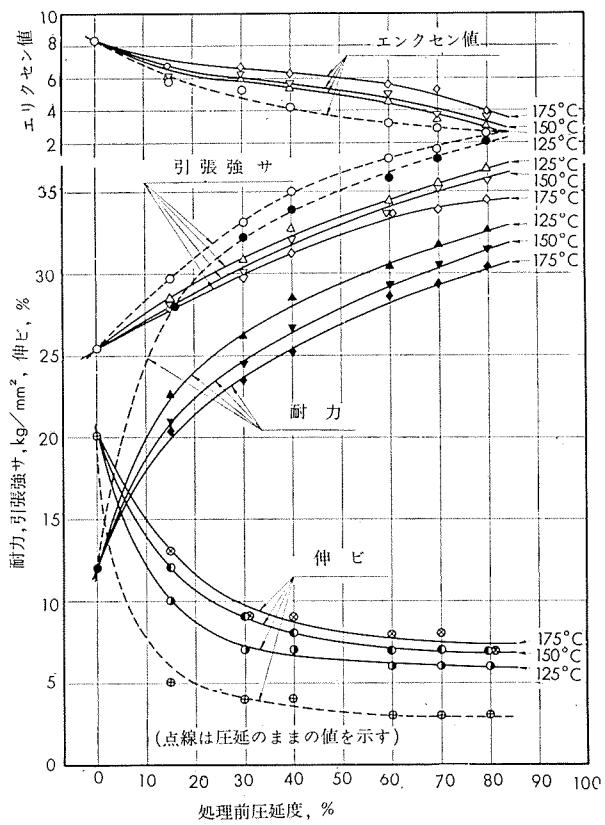
第27図 5454 安定化処理板 (150°C×3h) の応力一伸び線図



第28図 5554 安定化処理板 (150°C×3h) の応力一伸び線図



第29図 5454 安定化処理板の処理前圧延度と機械的性質の関係



第30図 5554 安定化処理板の処理前圧延度と機械的性質の関係

(昭和38年4月)

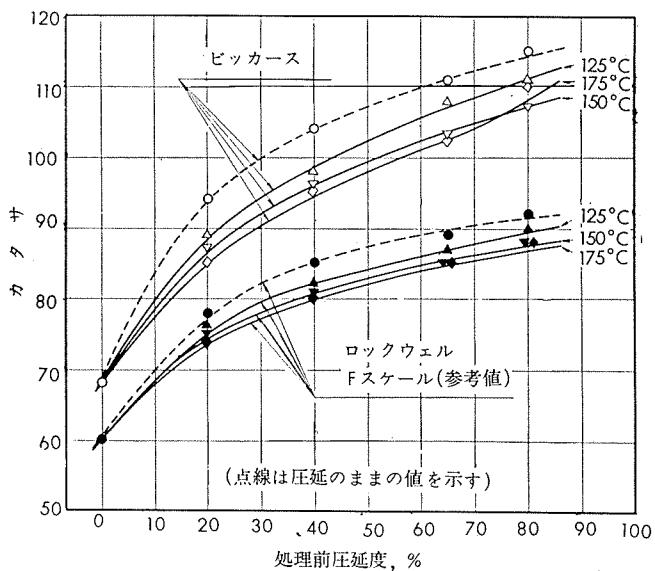
住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

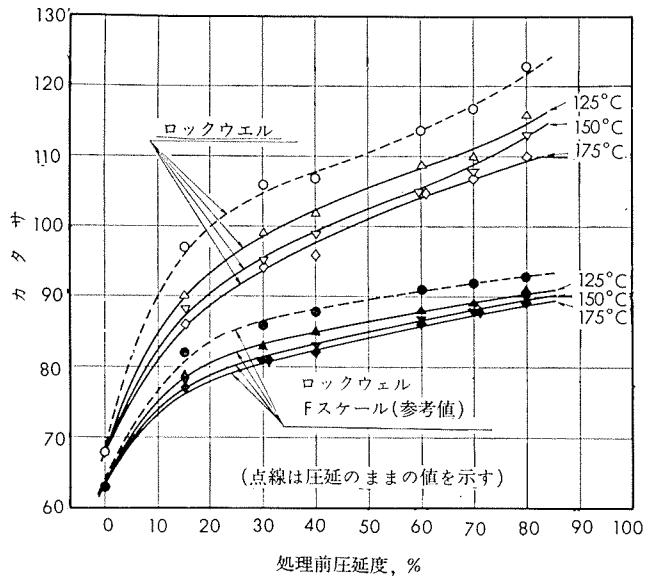
TECHNICAL DATA SHEET (4-2.13)

アルミニウム合金 5154, 5254, 5454

および 5554 の機械的性質 (13)



第31図 5454 安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係



第32図 5554 安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係

(昭和38年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部

竹内勝治
田中英司