

P

82

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 3, Jul. 1963

---

## 建築用 Al-5%Si 合金の改良に関する研究

寺 井 士 郎  
高 島 章

住友軽金属工業株式会社研究部

## 論 文

# 建築用 Al-5% Si 合金の改良に関する研究

寺 井 士 郎\* 高 島 章\*\*

## Study on the Modification of Al-5%Si Alloys for Architectural Use

by Shiro Terai and Akira Takashima

It was well known that the gray colour oxide coating was obtained by anodic oxidation of the aluminium-silicon alloys but the strength of those alloys was poor as extruded condition.

We studied on the alloys with grey colour oxide coating after anodic oxidation and the strength was stronger than that of ordinary Al-Si alloys by addition of small amount of magnesium

The results obtained were as follows.

1. The grey colour obtained by anodic oxidation of Al-Si alloys was not affected by silicon contents from 2% to 8% but by heating temperature after extrusion.

2. The effect of magnesium addition on the strength of Al-Si alloys was remarkable up to 0.5% addition and we obtained tensile strength about 18 kg/mm<sup>2</sup> by the precipitation heat treatment of extruded Al-2%Si-0.5%Mg alloys.

3. Increasing of magnesium contents of Al-Si alloy, the grey colour obtained by oxide coating did not change up to 0.5% addition and we obtained new alloys having higher strength than ordinary Al-Si alloys and grey colour oxide coating after anodic oxidation.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金に陽極酸化皮膜処理をした場合、添加されるべき合金の種類、量、熱処理ならびに陽極酸化皮膜処理方法によって、陽極酸化皮膜処理後の色調が変り、しかもその色調は染色法によって得たものより一般には、耐候性に富んでいるため、得られた色調の耐候性が問題となるような材料、例えば建築用材料として皮膜発色型の合金<sup>①</sup>が使用されることが多くなってきつつある。これら皮膜発色型の合金の中でも、現在比較的広く使用されている合金に、4043合金がある。4043合金はケイ素量が標準5.0%のAl-Si 2元合金で、基質に充分ケイ素を分散析出させたものは、硫酸浴陽極酸化皮膜処理によって、灰黒色の色調が得られ、グレイカラーのサッシュ材（主として押出型材）、パネル材（主として板材）として使用されている。

ところが、成分的に、Al-Si 2元合金系であるから、押出材については、引張強さ11kg/mm<sup>2</sup>、耐力4kg/mm<sup>2</sup>、伸び30%程度であり、建築用サッシュ材としてよく使用されている6063合金(Al-Mg-Si系合金)-T5材(押出加工後230°Cで1~2時間析出処理をしたもので、JIS規格では引張強さ>15kg/mm<sup>2</sup>、耐力>10kg/mm<sup>2</sup>、伸び>8%)に比較して強度は低い。このような建築用材料は短尺物であると、設計上の強度計算の基礎は、ヤング率のみの因子で材料自体の耐力はあまり問題とならないが、長尺物になって

くると耐力を設計上の基礎として使用する場合も出てくる。したがって、強度が6063-T5処理材程度もしくはそれ以上で、しかも、陽極酸化皮膜処理後の色調が4043合金本来の色調と余り変わらないものであるならば、同一荷重下での使用にあたってはより小さい断面寸法ですむわけである。以上のべたような目的で、Al-5% Si合金サッシュ材の強度の改良を、主としてマグネシウムの添加によって行なった研究の結果を以下に報告する。

### 2. 試 料 の 調 整

試料はすべて基材に99.55%純度のアルミニウムを用い、マグネシウムの添加には純度99.9%のものを、ケイ素の添加には主としてAl-15% Si合金を用いた。

これらの試料は、上述の材料を目的とする量に配合後、ガス炉で黒鉛坩堝中で760°Cで溶解、塩素ガスにより脱ガス処理後720°Cで70mm<sup>φ</sup>、200mmの金型に鋳造し、300トンの押出機で押出温度470°Cで15mm<sup>φ</sup>、約3000mmの丸棒に押出した。得られた試料の化学成分をTable 1に示した。Table 1によって明らかな如く、ケイ素量を2%より1%ごとに8%まで変えた各Al-Si 2元合金にマグネシウムを0~1.2%の範囲で変化させたもので、この内、Al-5% Siでマグネシウムを添加していない材料が標準の4043合金である。

### 3. 実 験 方 法

2. によって得られた試料は、i) 押出のままおよび押出後200°C、300°C、400°C、500°C、520°Cで各1時間加熱後水冷、ii) 押出後170°C×20hrの析出処理、iii) 520°Cで1時

\* 研究部 工学博士

\*\* 研究部

① 陽極酸化皮膜自体が発色するもので、皮膜を染料によって着色するものと区別するためこのように仮称した。

間加熱水冷後  $170^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr}$  の析出処理の 3 つの条件で熱処理を行なった後、表面 1 mm 切削加工後、Table 2 に示す条件下陽極酸化皮膜処理を実施すると共に、引張試験を行い、Al-5% Si 合金との比較を行なった。

Table 1 Chemical composition of test specimens.

System	Mark	Chemical composition, %		
		Si	Mg	Fe
Si 2%	1	1.98	Tr	0.29
	2	1.97	0.26	0.29
	3	1.94	0.44	0.27
	4	1.90	0.85	0.28
	5	2.08	1.29	0.28
Si 3%	6	3.10	Tr	0.28
	7	3.09	0.32	0.29
	8	3.12	0.53	0.28
	9	3.09	0.84	0.30
	10	3.05	1.24	0.29
Si 4%	11	4.02	Tr	0.29
	12	4.02	0.33	0.30
	13	4.09	0.56	0.28
	14	3.96	0.84	0.30
	15	4.14	1.25	0.28
Si 5%	16	5.10	Tr	0.26
	17	5.17	0.33	0.27
	18	4.81	0.43	0.28
	19	4.88	0.77	0.28
	20	4.72	1.11	0.26
Si 6%	21	5.96	Tr	0.26
	22	6.05	0.34	0.26
	23	6.03	0.43	0.28
	24	5.79	0.71	0.26
	25	6.03	1.23	0.28
Si 7%	26	6.86	Tr	0.26
	27	6.77	0.34	0.26
	28	7.10	0.43	0.24
	29	6.90	0.65	0.27
	30	6.92	1.12	0.25
Si 8%	31	7.94	Tr	0.25
	32	7.74	0.33	0.24
	33	7.80	0.36	0.26
	34	7.92	0.73	0.26
	35	7.74	1.02	0.26

Table 2 Anodizing condition of test specimens.

Electrolyte	Sulphuric Acid 15% aq. solu.
Current Density, A/dm <sup>2</sup>	2.5
Voltage, V	27~29
Time, min	45
Temperature, °C	24
Average Film Thickness, $\mu$	25

#### 4. 実験結果

##### 4.1 押出のままおよび押出後の加熱による性質の変化

Al-2% Si 系合金の押出のままおよび押出後  $200^{\circ}\text{C} \sim 520^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で 1 時間加熱後水冷し、2 週間室温時効処理後の機械的性質の変化を Fig. 1 に、陽極酸化処理後の色調を Photo. 1 に示した。2% ケイ素系について押出のままの機械的性質は、マグネシウムを添加していない材料が約  $10\text{kg/mm}^2$  程度の引張強さを示し、マグネシウム量の増加とともに、強度は増加するが、0.5% マグネシウム以上ではほとんど効果は認められない。 $200^{\circ}\text{C}$  で加熱焼入

した場合マグネシウムを含有した材料は、強さの極大値を示し、 $400^{\circ}\text{C}$  加熱焼入した場合に強さの極小値を示す。さらに  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $520^{\circ}\text{C}$  で加熱焼入時効した材料は最大値を示すことが認められる。色調は、Photo. 1 に示したように、加熱温度  $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  の範囲で最も色が濃くこれに較べ  $500^{\circ}\text{C}$  ではごく少し薄いようである。またマグネシウム添加の添加量が多くなるほど、色が薄くなる傾向を示す。なお、モノクローム写真での表現は不可能であるが、マグネシウム添加量が 0.5% 程度より多くなるにしたがって全体に少しあるが、黄色味を帯びた色調となることが認められた。

Al-3% Si 系合金の結果を、前述の Al-2% Si 系合金と同様の方法によって、Fig. 2 に示した。およそその傾向は、Al-2% Si 系合金と同様であるが、 $200^{\circ}\text{C}$  で加熱した場合の引張強さの極大値は小さくなることが認められた。

Al-4% Si 系合金の結果を Fig. 3 に示した。ケイ素量の增加は機械的性質に大きな影響をもたらさないようである。

Al-5% Si 系合金、Al-6% Si 系合金、Al-7% Si 系合金、

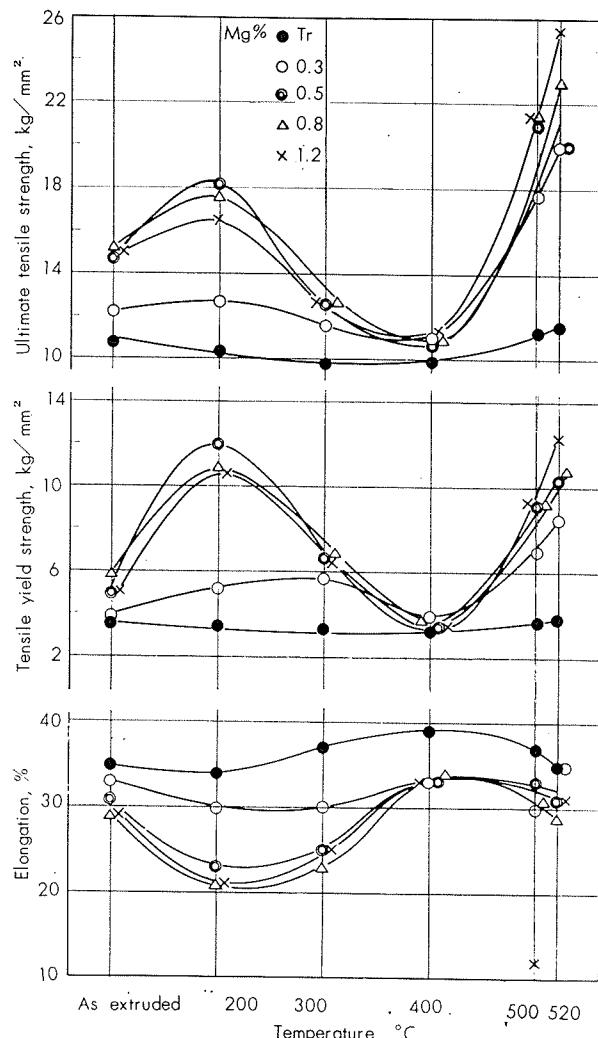
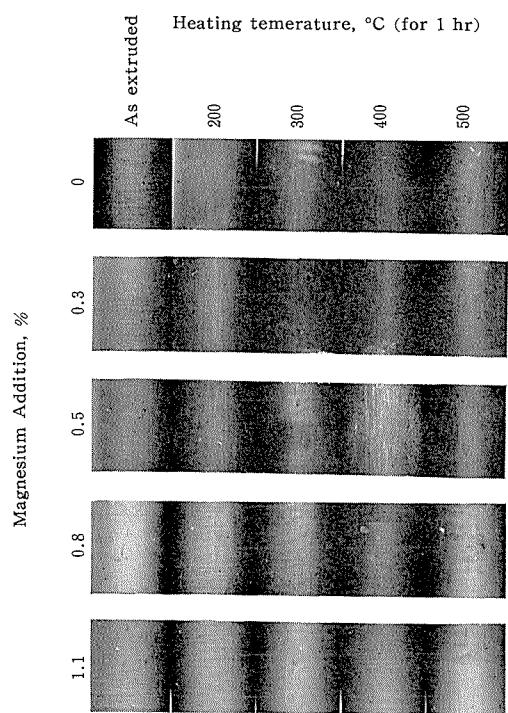
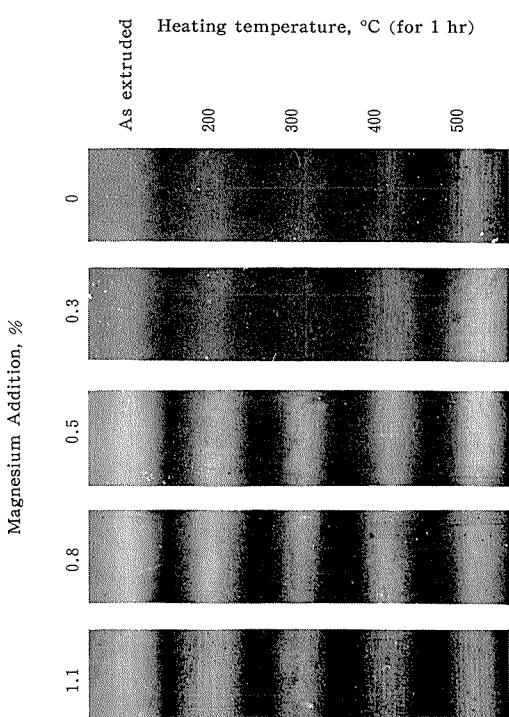


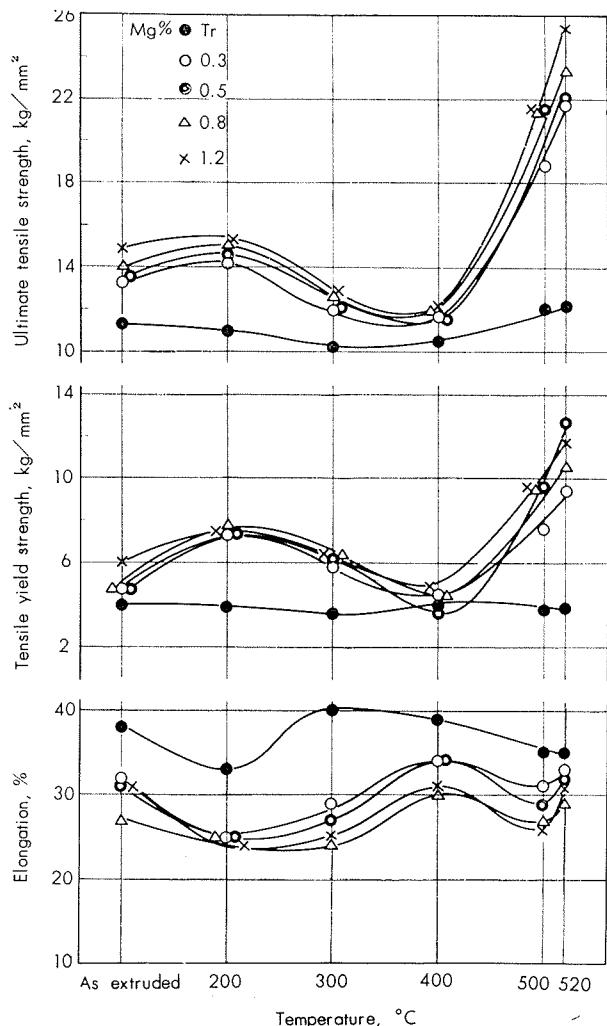
Fig. 1 Effect of heating temperature and magnesium contents on the mechanical properties of Al-2% Si alloy extruded specimens. Each specimen were heated for 1hr and quenched in water.



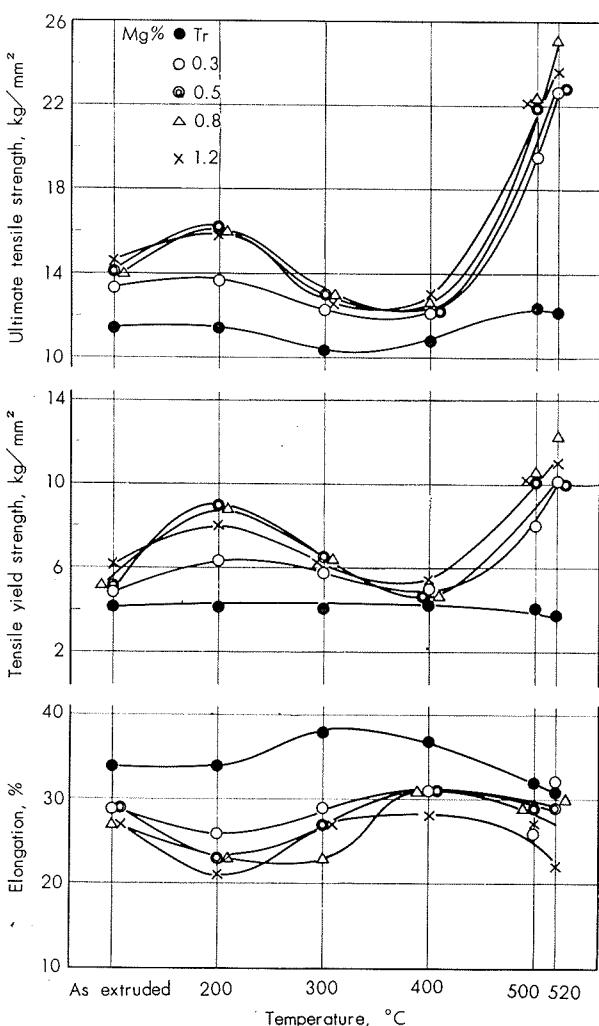
**Photo. 1** Effect of sulphuric acid anodizing on the surface colour of as-extruded and heat treated Al-2%Si alloy specimens with and without magnesium addition. Heating were done before anodizing.



**Photo. 2** Effect of sulphuric acid anodizing on the surface colour of as-extruded and heat treated Al-5%Si alloy specimens with and without magnesium addition. Heating were done before anodizing.



**Fig. 2** Same as Fig. 1 but studied on Al-3%Si alloy series.



**Fig. 3** Same as Fig. 1 but studied on Al-4% Si alloy series.

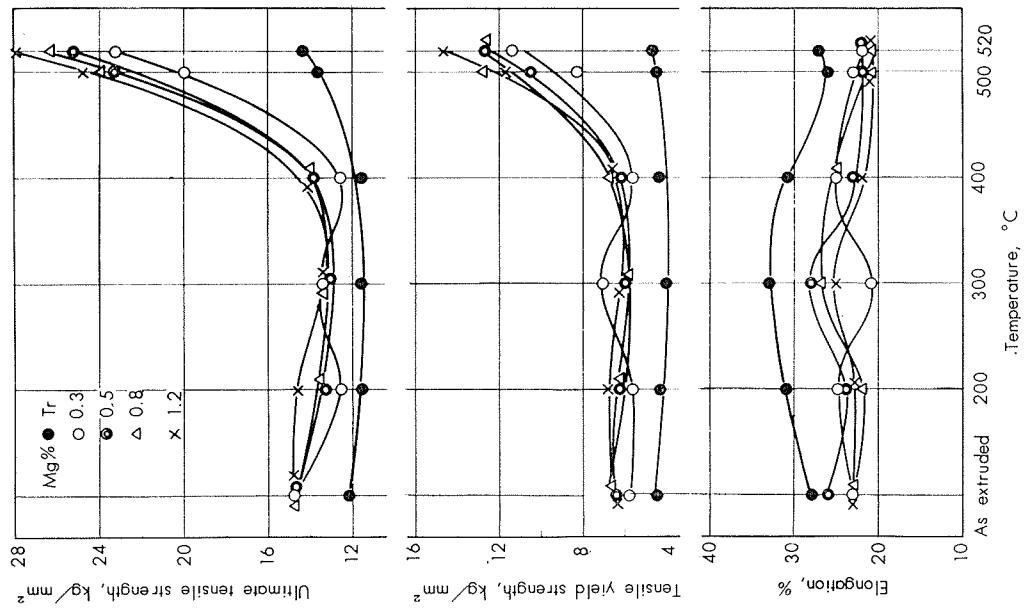


Fig. 6 Same as Fig. 1 but studied on Al-7% Si alloy series.

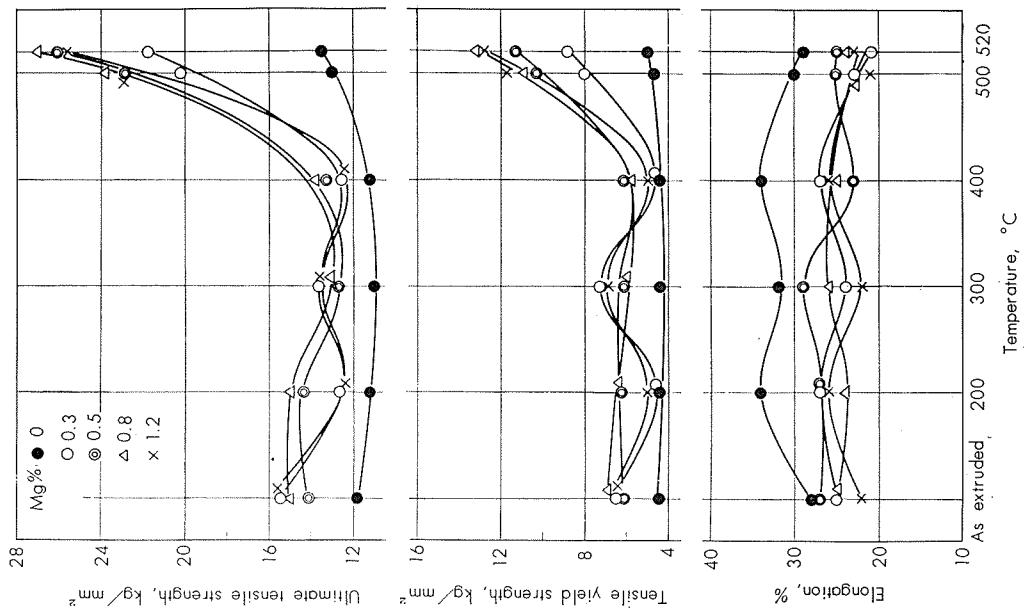


Fig. 5 Same as Fig. 1 but studied on Al-6% Si alloy series.

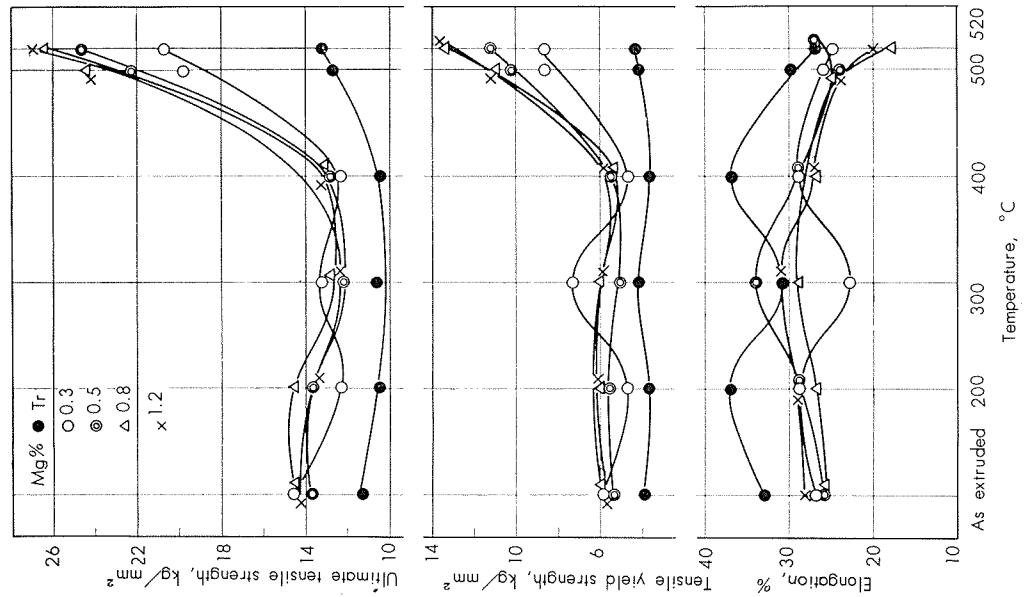


Fig. 4 Same as Fig. 1 but studied on Al-5% Si alloy series.

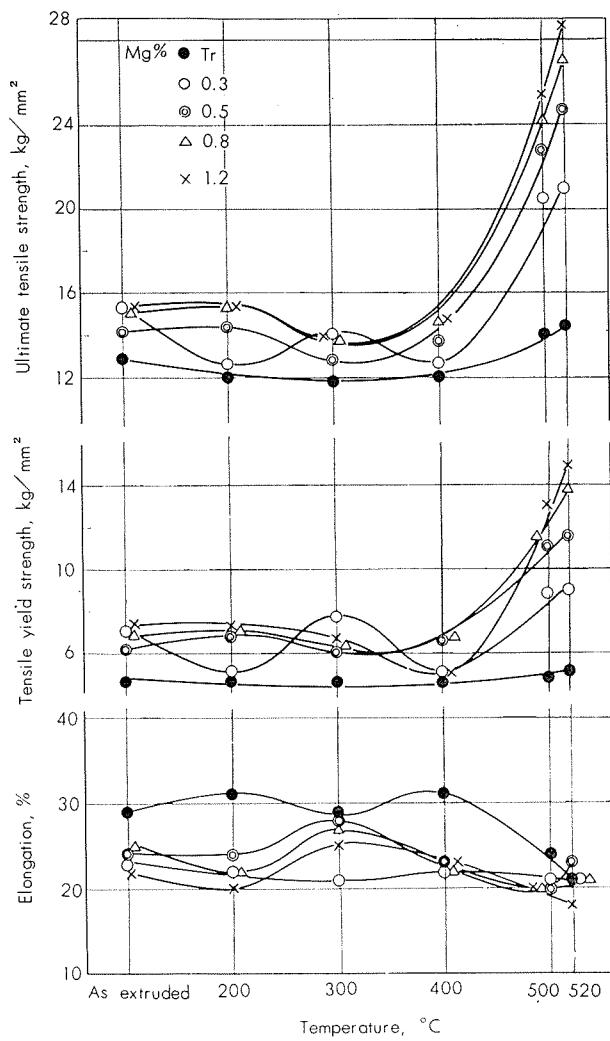


Fig. 7 Same as Fig. 1 but studied on Al-8% Si alloy series.

Al-8%Si系合金に対する同様の結果を、Fig. 4～7に一括して示した。ケイ素量が増加していくと、Al-2%Si系合金において顕著であり、Al-3%Si系合金ならびにAl-4%Si系合金において少し認められた。200°Cにて加熱焼入時効した場合の強度における極大値がほとんどなくなってしまうことが認められた。また、色調の方では、Photo. 2に一例として、Al-5%Si系合金についての結果を示したがこの写真と Photo. 1 を比較することによっても明らかなように添加されたケイ素量の増加自体よりは、熱処理温度による色調の変化が著しいこと、また、マグネシウムの添加はこの系合金の灰黒色の色調をうすくすることが認められた。

#### 4・2 押出後析出処理ならびに溶体化処理後析出処理した場合の性質の変化

Al-2% Si系合金の、押出後170°C×20hr析出処理(T5), 押出後520°C×1hr溶体化処理(T4), ならびに、押出後520°C×1hr溶体化処理後170°C×20hr析出処理(T6)した場合の機械的性質に及ぼすマグネシウム添加の効果を調べた結果を、Fig. 8に示した。押出材を析出処理した場合

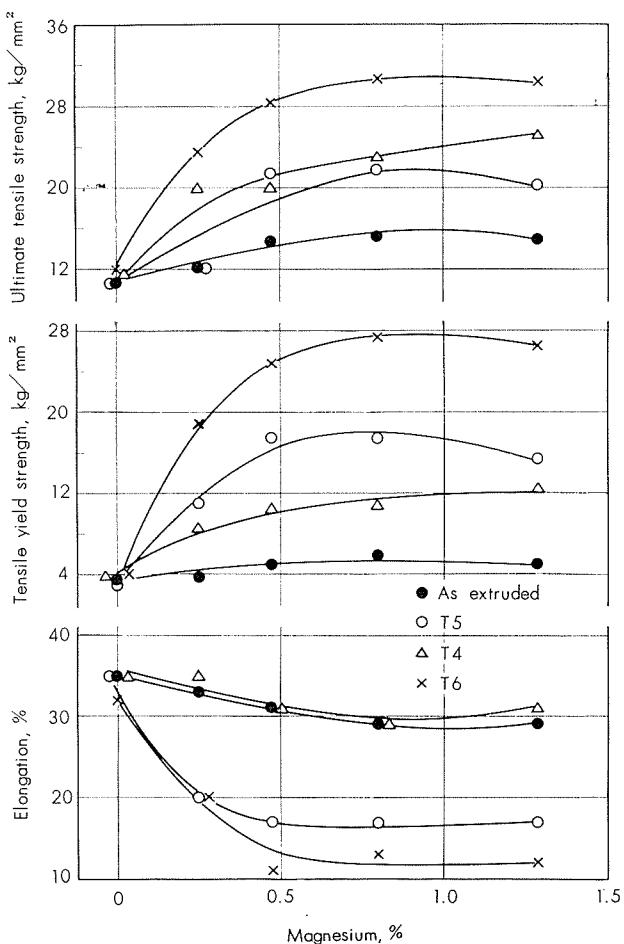


Fig. 8 Effect of Magnesium on the mechanical properties of Al-2%Si alloy extruded specimens.

- As extrude : extruded at 470°C
- T5 : Precipitation-heat-treated at 170°C×20 hr
- T4 : aged at room temperature for 2 weeks after solution-heat-treatment at 520°C×1hr, W.Q.
- T6 : Precipitation-heat-treated at 170°C×20hr after solution-heat-treatment at 520°C×1 hr, W.Q.  
(Precipitation-heat-treatment was done as soon as solution-heat-treatment was done.)

の機械的性質は、Mg 0.5%を添加することによって耐力で約12kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さで約8kg/mm<sup>2</sup>程大きく、それぞれ17kg/mm<sup>2</sup>および22kg/mm<sup>2</sup>程度の機械的性質が得られる。溶体化処理後析出処理を行なった場合にはこれより更に大きく、耐力で約26kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さで約28kg/mm<sup>2</sup>の機械的性質が得られ引張強さより耐力の増加が特に著しい。Al-Si3%系合金、Al-4% Si合金、Al-5% Si系合金、Al-6% Si系合金、Al-7% Si系合金、およびAl-8% Si系合金についての結果をFig. 9～14に示したがいずれもAl-2% Si系合金と同様の傾向を示す。ただT5処理材において、前述のAl-2% Si系合金のように耐力および引張強さがそれ程上昇していないが、T6処理材ではこれら各系合金についてAl-2% Si系合金試料と同様に引張強さで28kg/mm<sup>2</sup>程度の値が得られており、押出時の条件が同一であ

るとするならば過剰に添加されたケイ素が、押出時の溶体化の傾向に若干の影響をもたらすものと考えられる。次に、陽極酸化処理後の色調については、Photo. 3 に示す様

に、Al-2% Si系合金では、520°C 焼入のT 4材に較べ、T 6材は、わずかに灰色がかることが認められ、Al-5% Si系合金では、わずかに黒味を増すようである。

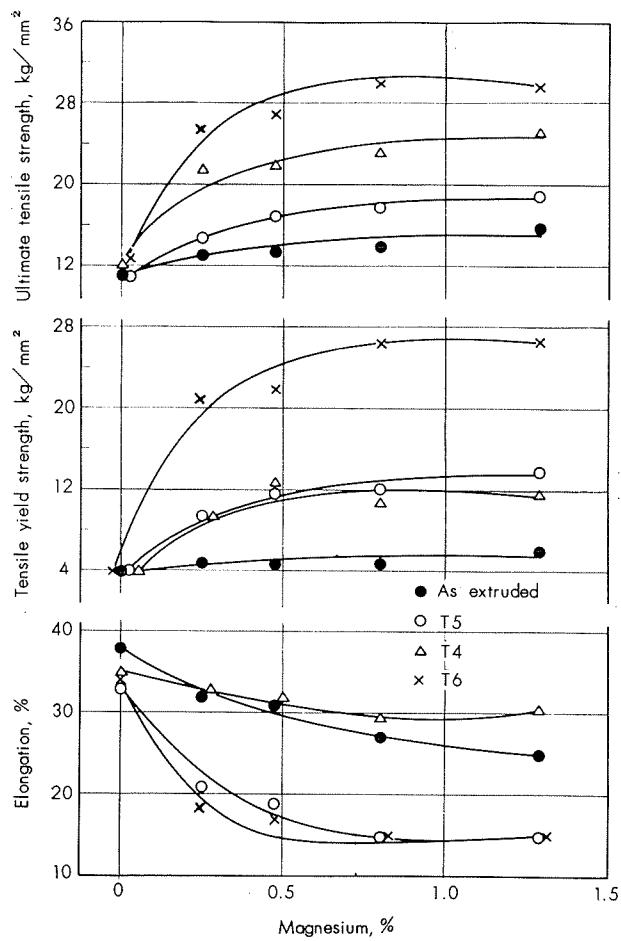


Fig. 9 Same as Fig. 8 but studied on Al-3% Si alloy series.

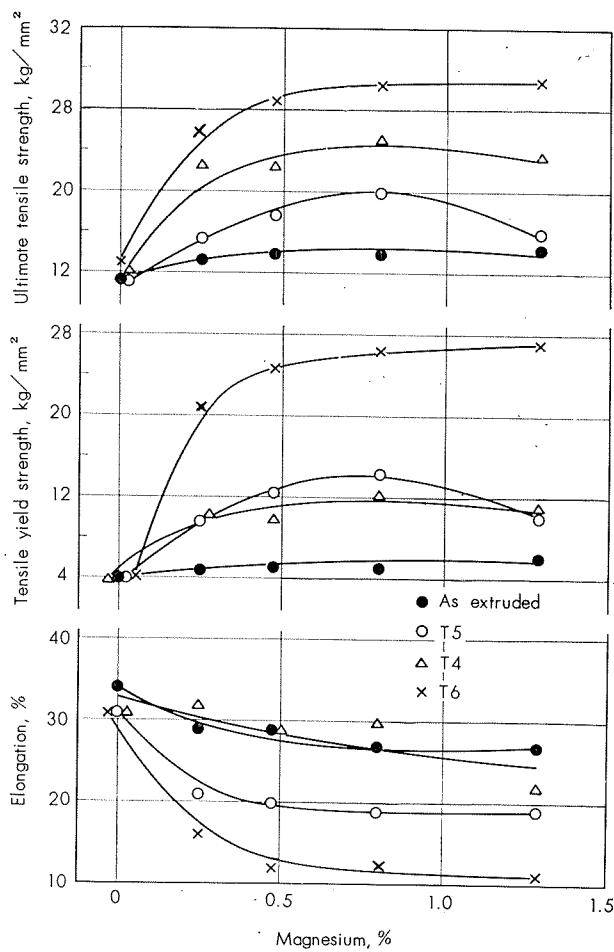


Fig. 10 Same as Fig. 8 but studied on Al-4% Si alloy series.

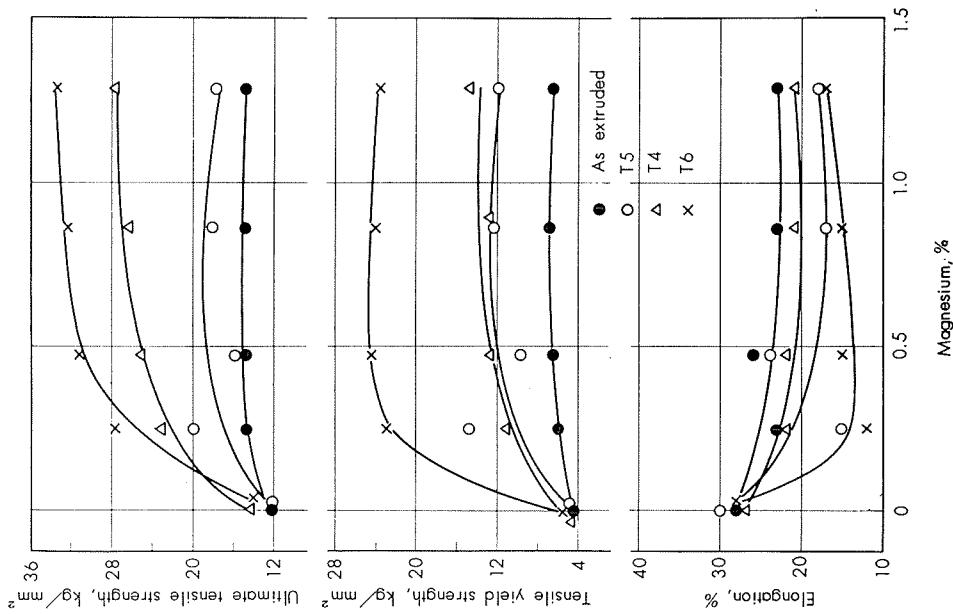


Fig. 11 Same as Fig. 8 but studied on Al-5% Si alloy series.

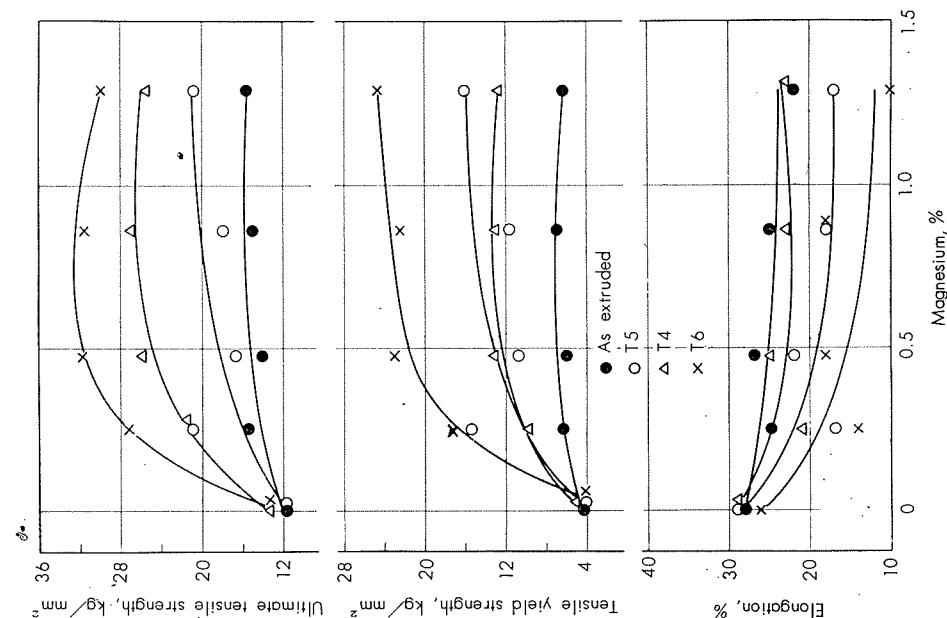


Fig. 12 Same as Fig. 8 but studied on Al-6% Si alloy series.

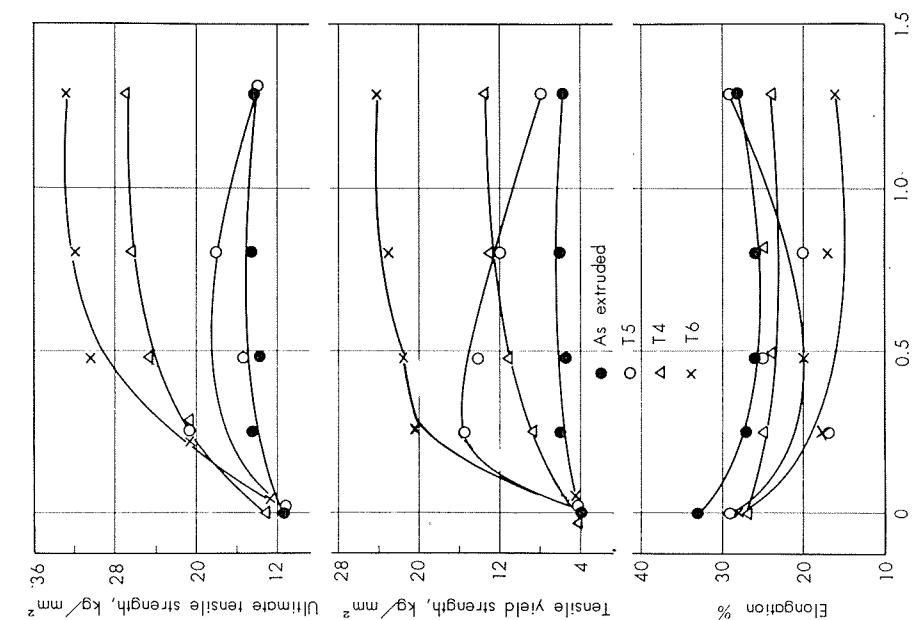


Fig. 13 Same as Fig. 8 but studied on Al-7% Si alloy series.

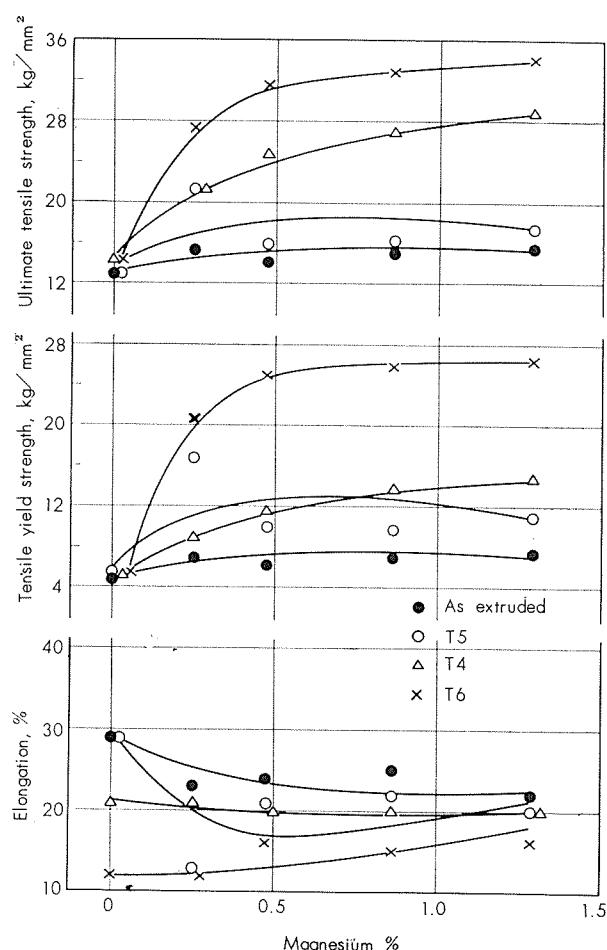


Fig. 14 Same as Fig. 8 but studied on Al-8% Si alloy series.

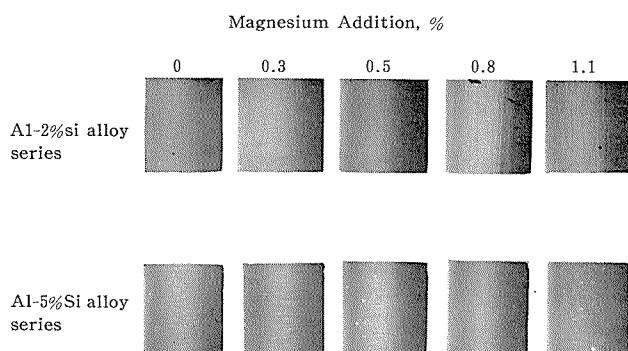


Photo. 3 Effect of sulphuric acid anodizing on the surface colour of the Al-2%Si, and Al-5%Si alloy specimens with and without magnesium addition. Each specimens were solution-heat-treated at 520°C for 1 hr and then precipitation-heat-treated at 170°C for 20 hr.

## 5. 結果に対する考察

結果に対する考察を次の二つの観点より行うこととした。その一つは、機械的性質に関する事項で他の一つは陽極酸化皮膜処理後の皮膜の色調に関する事項である。機械的性質については、Al-Mg-Si 3 元合金系として考察するのが妥当と思われる。Al-Mg-Si 3 元合金は、Al-Mg<sub>2</sub>Si なる凝2元合金にケイ素またはマグネシウムが添加されたものと考えられ、含有するMg:Si量比がMg<sub>2</sub>Si分子式より理論的に計算した量比に等しい場合 (balanced Al-Mg<sub>2</sub>Si合金)、Mg<sub>2</sub>Si量比よりケイ素が多い場合、あるいはマグネシウムが多い場合、過剰ケイ素合金 (Excess silicon alloy と一般に呼ばれる) あるいは、過剰マグネシウム合金 (Excess Magnesium alloy と一般に呼ばれる) の三つに分けられる。本実験に用いた合金元素添加の範囲、すなわちケイ素量2~8%、マグネシウム量0~12%の範囲では、すべて過剰ケイ素合金で、添加したマグネシウムの全量がMg<sub>2</sub>Siになったものと仮定するならば、マグネシウム0.3%の場合: Mg<sub>2</sub>Si 0.48%, 0.5%の場合: Mg<sub>2</sub>Si 0.80%, 0.8%の場合: Mg<sub>2</sub>Si 1.28%, 1.2%の場合: Mg<sub>2</sub>Si 1.92%となる。一方 Mg<sub>2</sub>Si のアルミニウムに対する固溶度は Keller より Craighead によれば、530°C で 1.5% 500°C で 1.05%, 470°C で 0.85% である。したがって、470°C で押出加工を行い析出処理を行なった実験の結果では、470°C の押出温度において溶体化されたMg<sub>2</sub>Siによる硬化を考えた場合には固溶度が約0.85%で、今回の実験の結果では、マグネシウム添加0.5%程度で硬化度が飽和するものと思われる。更に押出後の溶体化処理を520°Cで行なった場合には、470°Cで押出したものを析出処理した場合よりも硬化度が飽和する Mg<sub>2</sub>Si 量は理論的にはより高 Mg<sub>2</sub>Si 側に移行すべきであろうが、今回の実験の結果では硬化の絶対値は勿論 520°C で溶体化処理をした場合のほうが優れているが硬化度が飽和するマグネシウム量は、470°C で押出した場合とほとんど差は認められない。

陽極酸化皮膜処理後の色調の点については、当研究部で別に検討をつづけているので別報の予定であるが、Al-Si 2 元合金の場合は析出するケイ素の量および分散度、大きさが関係するものであろう。

Al-Si 系の2元状態図のアルミニウム側を Fig. 15 に示したが、今回の実験における押出温度は 470°C で、この温度における固溶度は約 0.6% Si であり、溶体化処理後 520°C における固溶度は約 1.0% Si である。したがって、加工温度 470°C で固溶していないケイ素量は 2% Si 系合金では 1.2%, 5% Si 系合金においては 4.4% で約 4 倍近くの相異があるわけで、もし、陽極酸化皮膜処理後の色調が加工温度で固溶限以上のケイ素量に関係するものとするならば当然 2% Si 系合金と、5% Si 系合金においてかなり色調に差を生じなければならないが、Photo. 1~2 を比較してわかるように色調の変化はほとんど現われない。このようにみ

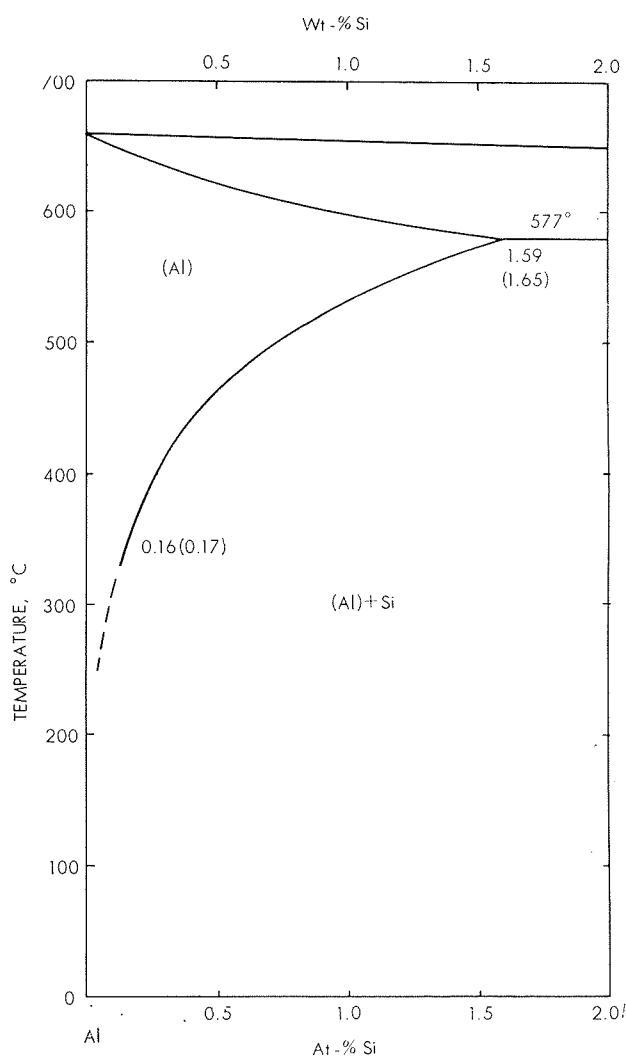


Fig. 15 Equilibrium diagram of Al-Si binary alloy at aluminium corner.

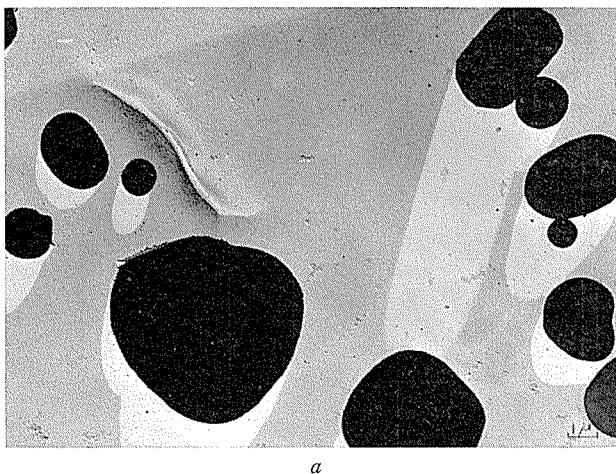


Photo. 4 Electron micro photograph of the Al-4%Si alloy oxide film.  $\times 7500 \times \frac{1}{2}$

a: Solution-heat-treated at 540°C for 5hr and water quenched.

b: Precipitation-heat-treated at 300°C for 48hr after solution-heat-treatment.

Both photograph were taken C~Cr 2 stage replica method 50kv.

てくると量よりは、むしろケイ素自体の大きさ分散度が関係してくると思われる。また、押出した材料を 200°C～500°C の間を 100°C ごとに加熱し水冷した後、陽極酸化皮膜処理を行った結果では、300°C～400°C で特に著しく黒色が現われ 500°C 程度で再び灰色が強くなってくる。このことは、固溶体として存在していたケイ素の析出に関係があると考えられる。そこでケイ素の析出を電気抵抗によつて、測定した結果と陽極酸化皮膜処理を実施した場合の色調関係を図式的に示すと、Fig.16 の如く電気抵抗の最少域と、黒色の色調の最高域とがよく一致しており、固溶体→微細に析出したケイ素→陽極酸化皮膜処理後の灰黒色発色の関係が認められよう。この発色関係の機構については、現在多くの人々によってなされているが、我々は、固溶体発色機構と、析出発色機構の二つの点より別途実験をすす

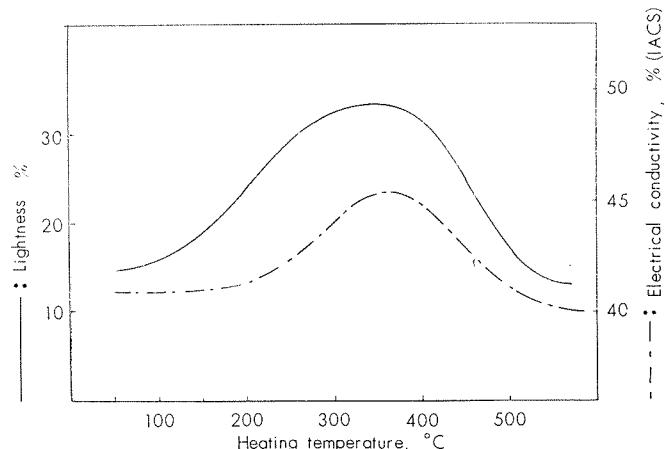
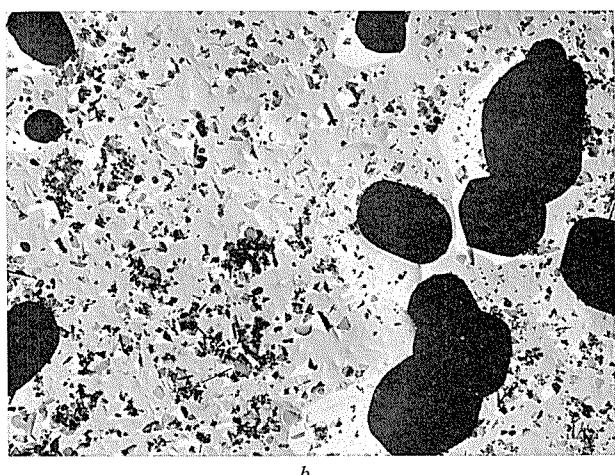


Fig. 16 Effect of the heating temperature on the electrical conductivity and lightness of Al-4% si alloy. Heated for 1hr and then quenched in water. (Schematic)



② 固溶体発色とは、アルミニウムに添加した元素が固溶体状態の場合に、陽極酸化皮膜処理した場合の発色をこのように仮称し、析出発色とは、固溶体より析出した場合、あるいは固溶限以上の析出物による場合の発色を、このように仮称した。

めているので、これらについては、別の機会に詳しく発表するつもりである。Al-Si 2 元合金系にマグネシウムを添加した場合には、前述の機械的性質の項でも述べたように、ケイ素の一部は  $Mg_2 Si$  となり、HANEMANN および SCHRADER のアルミニウム 3 元状態図集によれば、今回実験の範囲では  $Al(\alpha) + Mg_2 Si + Si$  となり、また、 $Al(\alpha)$  に固溶されるべきケイ素量の減少も認められる。

Photo. 4 に 4% Si 系合金のケイ素および  $Mg_2 Si$  の分布を電子顕微鏡(7500倍)で調べてみた。この写真によると、540°Cで加熱焼入した試料は  $\alpha$  固溶体に析出する微細な析出ケイ素は、300°Cで加熱した試料の析出ケイ素に比較して非常に少いことがわかる。また、固溶限以上のケイ素量に関しては当然ではあるが、2% Si 系合金よりも 4% Si 系合金のほうが著しく多いにもかかわらず色調の点ではすでに述べたようにあまり差異が認められないことから固溶限以上のケイ素量は色調には大きな影響を示すものでないことがわかる。また Photo. 5 によってわかるようにマグネシウムを添加した場合には固溶限以上に含有されているケイ素の粒度はマグネシウムを添加していない試料よりも微細であるが、色調の方はむしろうすくなっていることより、固溶限以上のケイ素の粒度と色調も今回の実験範囲では、大きな影響をもたらすものでないことがわかった。

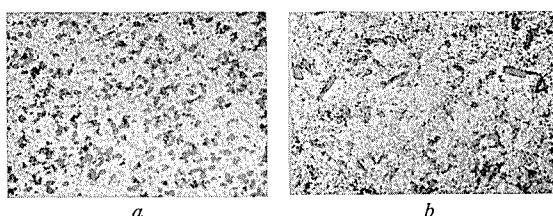


Photo. 5 The micro structure of the Al-4% Si alloy with or without magnesium addition,  $\times 400 \times \frac{1}{2}$   
 a: without magnesium.  
 b: with 1.1% magnesium.  
 These specimens were heated at 200°C for 1hr after extrusion.

## 6. 結 言

Al-Si 系合金を陽極酸化皮膜処理した場合に得られる灰黒色の発色皮膜の色調をそこなわない程度に強度を増加させる目的をもって、Al-2~8% Si 合金とそれに微量のマグネシウムを添加した材料を押出し、強さと陽極酸化皮膜処理後の色調を比較検討し次の結果を得た。

- (1) Al-2~8% Si 合金の陽極酸化皮膜処理後の色調は含有するケイ素量の多少によってはほとんど影響されず、また、470°Cで押出した場合の機械的性質もほとんど差ではなく、 $10\sim12 kg/mm^2$  程度の引張り強さを示す。
- (2) 上記 Al-Si 系合金にマグネシウムを添加した場合の陽極酸化皮膜処理後の色調は、マグネシウム添加量の増加にしたがって薄くなる傾向を示すが、マグネシウム添加量約 0.5%まではその影響はさほど大きくない。

(3) 押出後 200°C~350°C 程度で 1 時間の熱処理を行なった場合の陽極酸化皮膜処理後の色調は、押出のままの試料に陽極酸化皮膜処理を行なった場合に比較して黒色の色調が強くなる。この事実より、固溶体より析出した微細なケイ素が陽極酸化皮膜の色調を黒くするのに役立っているものとの推定を行なった。

(4) Al-2~8% Si 合金に微量のマグネシウムを例え、0.5% 程度加え、470°C 以上の温度で押出、押出後に 200°C×2hr 程度の析出処理を行なうことにより引張強さが  $18 kg/mm^2$  前後でしかも 4043 合金の陽極酸化皮膜処理を行なった発色と色調の変らぬ材料の製造が可能である。

## 参 考 文 献

- 1) (例え) "Architectural Anodized Aluminum" Metal Industry. 193 92 (1958.) Aluminum on the skyline. ALCOA.
- 2) F. Keller and C.M. Craighead: AIME.Techn. Publ. Metals Techn. 3 (1936)
- 3) (熱処理によって、Al-Si 系合金の陽極酸化皮膜の色調の変ることは、以下の現象論的には文献でも明らかである。)  
 園田、沓掛: 電気化学 262. 6 (1938.)  
 F.Keller and G.W.Wilcox; Metals and Alloys. 187. 10 (1939.)

アルミニウム—リチウム合金に現われる引張り加工  
ヒズミ模様と降伏点現象について

寺 井 士 郎  
馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社研究部

## 論 文

# アルミニウム-リチウム合金に現われる引張り加工ヒズミ模様と降伏点現象について\*

寺 井 士 郎\*\* 馬 場 義 雄\*\*

## On the Stretcher-Strain Markings and Yield Phenomena in Al-Li Alloy.

by Shiro Terai and Yoshio Baba

Experiments were carried out to study the stretcher-strain markings and yield phenomena in aluminium-lithium (1.0-3.0%) binary alloy.

Two different types of yield phenomena in Al-3%Li alloy were observed in the precipitated state of second phase and in the aged state after solution heat-treatment.

The former was observed in the non-recrystallized sheet with stretcher-strain markings when it was annealed at 300-375°C after intermediate heat-treatment at 340°C. Then, the yield phenomenon became more pronounced by the reduction of cold working but it had no connection with anisotropy in the annealed sheet.

The yield phenomenon which was observed in the latter in the state of being aged at 110-190°C after solution heat-treatment at 520°C was small and free from stretcher-strain markings, and it was more similar to that of Al-Mg alloy than that of the former because it could be eliminated by the 3% skin pass or by the control of grain size above 0.055 mm.

Regarding to the mechanism of the yield phenomenon in the former, it might be due to the resistance of the movement of dislocations by small and stable precipitates, while in the latter, this phenomenon might be due to the dislocation pinning caused by the segregation of lithium atoms in aluminium matrix or the atmosphere locking.

## 1. 緒 言

金属の降伏点現象に関する研究は従来から多く行なわれており、とくに加工ヒズミ模様 (Stretcher-Strain Marking)<sup>1)~4)</sup> の発生とも関連して鋼および Al-Mg 合金についての研究が盛んである。現在では、これら以外にも、Ti,<sup>5)~8)</sup> Ti, <sup>9)</sup> Nb, <sup>10)11)</sup> Al, <sup>12)</sup> 黄銅などに降伏点現象が認められたと報告されている。

われわれは以前から主として Al-Mg 合金に現われる引張り加工ヒズミ模様の諸現象ならびにその発生防止法についての研究および Al-Mg 系合金以外の Al 2 元系合金にもこのような現象が認められないかについての研究を行なってきたが、Al-Li 合金にもこれと類似の現象を発見したので、この現象ならびに発生の機構について、Al-Mg 合金と比較検討しながら研究を行なった。

## 2. 実験方法

99.7% 純度のアルミニウム（再結晶粒の粗大化を防ぐために若干鉄とケイ素を含有した地金を使用した。鉄およびケイ素はアルミニウムの降伏点現象にほとんど影響をおよぼさないことを予備実験で確認した。）に 99.9% 程度の金属 Li を 1, 2 および 3 % 添加して、小型チル鋳型で 30×180×180mm の鋳塊を製造した。鋳塊の分析結果を Table 1 に示した。両面皮ムキ後 Table 2 に示した製造過程で最終 1 mm 厚板の JIS 5 号試験片を製作した。これをアムスラー 2 t 引張試験機で 3 ~ 5 mm/min (6 ~ 10%/min) の速度で引張り、この際肉眼でヒズミ模様を観察すると同時に川鉄製自記応力ヒズミ記録計で応力-ヒズミ線図を作成した。

Table 1 Chemical compositions of test specimens.

Alloys	Chemical compositions, %							
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Ti	Li
Al-1.0%Li	0.012	0.13	0.10	0.002	0.002	0.007	0.005	1.05
Al-2.0%Li	0.013	0.13	0.09	0.002	0.002	0.005	0.005	2.20
Al-3.0%Li	0.012	0.13	0.09	0.002	0.002	0.007	0.005	3.00

\*\* 研究部

\* 1961年10月日本金属学会秋田大会に発表

Table 2 Preparation of test specimens.

	Hot rolling	Intermediate heat-treatment	Cold rolling	Final heat-treatment
A	420°C 25→5 mm	Annealing at 340°C for 30 min	5→1 mm 4→1 mm 3→1 mm 2→1 mm	Annealing at 200~500°C for 30 min
B	420°C 25→5 mm	Solution-heat-treatment at 520°C for 3 hr	5→1 mm	(i) Annealing at 200~500°C for 30 min (ii) Aging at 20~300°C for 30 min after solution-heat-treatment at 520°C for 10 sec. (iii) Aging at 130°C for 1~3000 min after solution-heat-treatment at 520°C for 10 sec.

### 3. 実験結果

Al-3% Li合金について、厚さ5mmで中間熱処理後1mmまで冷間圧延したものを350°Cで焼鈍後引張り試験した結果をFig. 1に示した。これによると中間熱処理が340°Cで30分加熱後空冷の析出処理を施したものは応力-ヒズミ線図で降伏点現象が認められたが、中間熱処理

が520°Cで3時間加熱後水冷のものでは、最終350°Cから空冷、炉冷および水冷材とともに降伏点現象は認められなかった。

引張り試験中、応力-ヒズミ線図で降伏点が発生するときに、試験片上にヒズミ模様が肉眼で観察される。このヒズミ模様をPhoto. 1に、位相差顕微鏡で撮影したものをPhoto. 2に示した。これによるとかなりの凹凸が認められる。

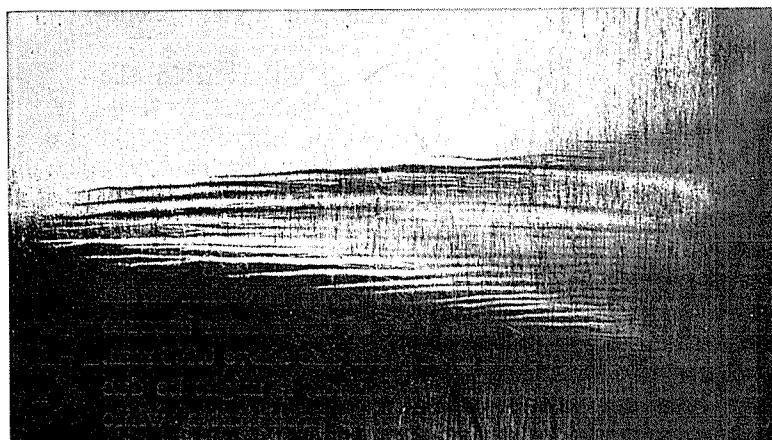


Photo. 1 Stretcher-strain marking observed in Al-3%Li Alloy.



Photo. 2 Microstructure of stretcher-strain marking observed in Al-3%Li alloy.  
(Positive low contrast.  $\times 100$ )

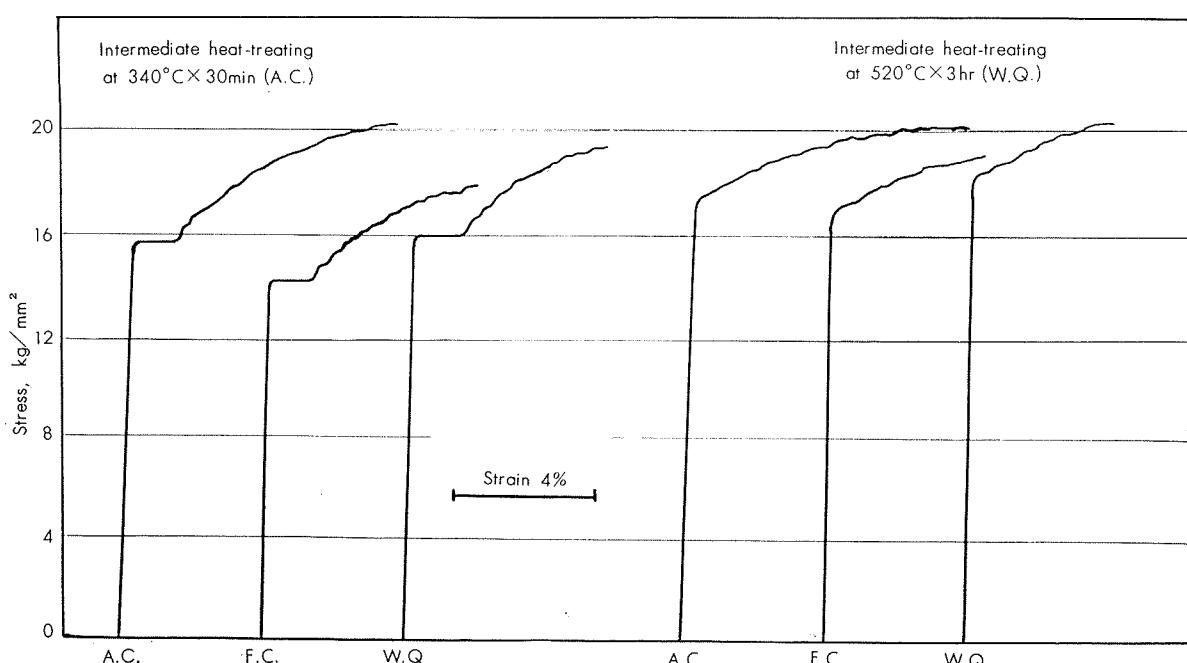


Fig. 1 Stress-strain curves of Al-3%Li alloy air cooled (A.C.), furnace cooled (F.C.) and water quenched (W.Q.) from 350°C.

Fig. 2 には最終加工度 80% の Al-Li 合金板における降伏点現象の発生に及ぼす、リチウム含有量、中間熱処理ならびに最終焼鈍条件の影響を示した。縦軸は降伏点現象の大きさ、すなわち応力-ヒズミ線図で降伏点現象が終るまでの平行階段部の長さ（ヒズミパーセント）を表わし、横軸に最終焼鈍温度を示した。

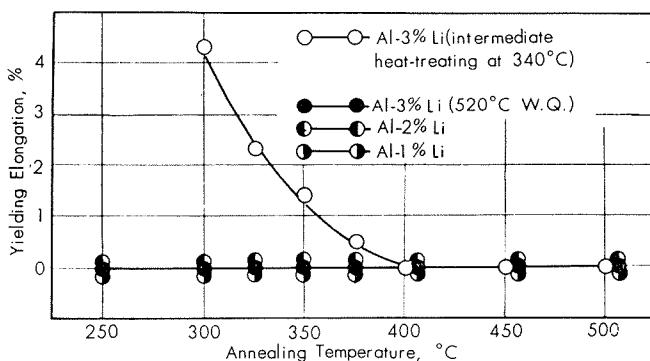


Fig. 2 Effect of lithium content and heat-treatment on the yield phenomena in Al-Li alloys.

これによると Al-3% Li 合金では中間熱処理を 340°C で行ない、最終 300~375°C で焼鈍した材料に降伏点現象が認められた。この大きさは 300°C で焼鈍した材料に著しく、温度上昇とともに減少して 400°C 以上では認められなかった。また焼純温度が 300°C よりも低いものでは材料の早期切断のためこのような降伏点現象は認められなかった。Al-3% Li 合金でも途中 520°C から水焼入レを行なったものならびに Al-2% Li, Al-1% Li 合金はいずれの熱処理においても降伏点現象は認められなかった。

Fig. 3 は Al-3% Li 合金について、降伏点現象を調べた際の引張り試験結果である。これによると中間熱処理が 340°C 空冷のものは最終 300°C の焼鈍でほとんど軟化を完了している。いずれも 450°C 以上で再び硬化しているがこれは Li の再固溶によるものと考えられる。

Fig. 4 は Al-3% Li 合金の降伏点現象に及ぼす最終加工度の影響である。全般に加工度の大きい方が降伏点現象が大きい結果を示した。

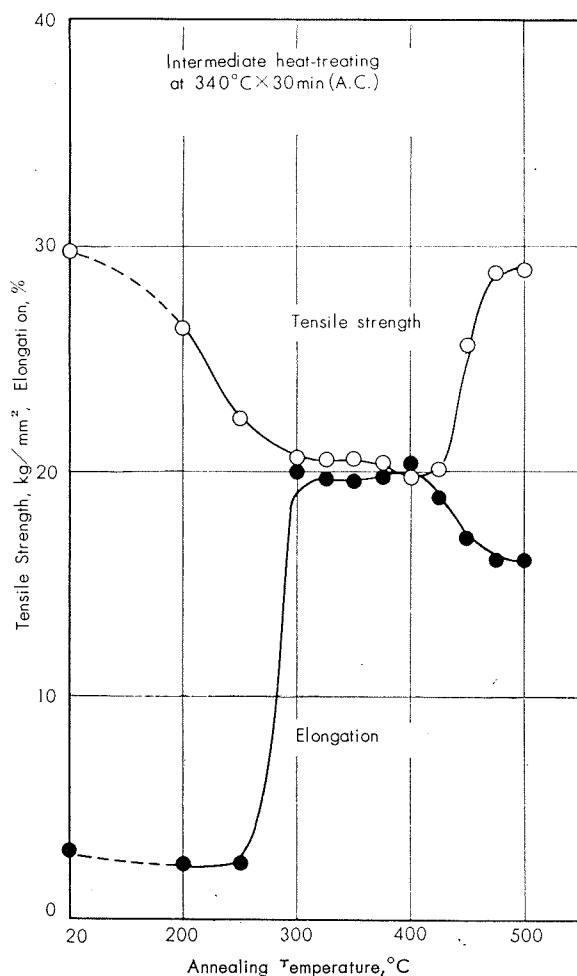


Fig. 3 Annealing curves of Al-3%Li alloy.

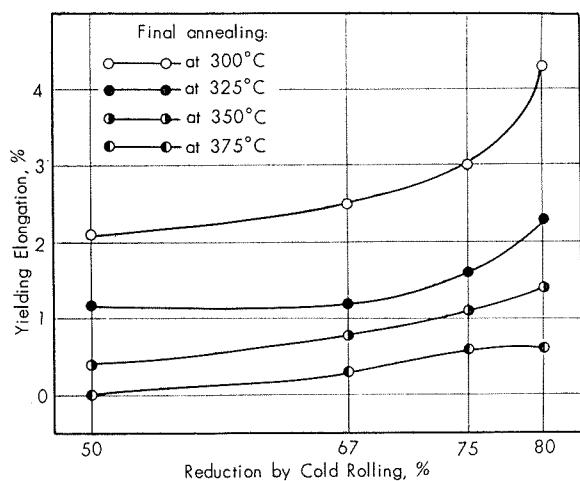


Fig. 4 Effect of the reduction by cold rolling on the yield phenomena in Al-3%Li alloy, which was suffered to intermediate heat-treating at 340°C × 30 min (A.C.).

Fig. 5 に同じく Al-3%Li 合金板（最終加工度 80%）の降伏点現象と板の方向性との関係について示した。この結果圧延方向に平行、直角および 45° 方向に引張ったものは共に同程度の降伏点現象を示した。

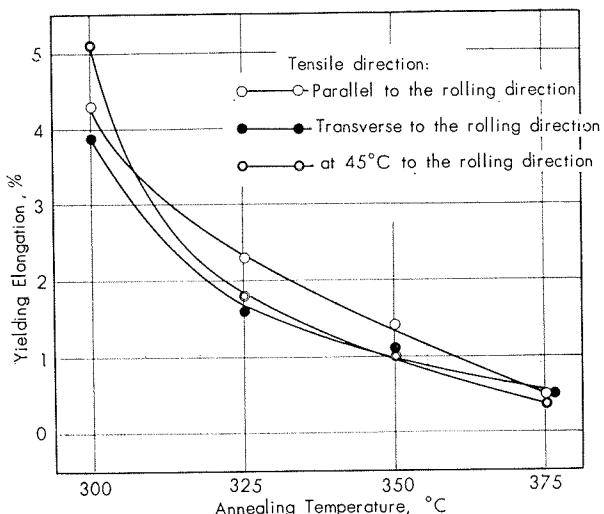


Fig. 5 Effect of the tensile direction on the yield phenomena in Al-3%Li alloy, which was suffered to intermediate heat-treating at 340°C × 30 min (A.C.).

つぎに Al-3%Li 合金について途中 520°C 水冷の熱処理を行なった板を最終 520°C の硝石炉で 10 秒間加熱し水焼入後室温から 300°C の温度範囲で 30 分間焼戻したものにも降伏点現象が認められた。この結果を Fig. 6 に示したが 130°C で最も大きな降伏点現象を示した。同時に引張り強さと伸びを測定したが引張り強さは焼入直後から焼戻し温度とともに上昇し 220°C で最大値を示した。一方伸びは 220°C で最小値を示した。なおこの場合、降伏点現象の現われるところで、ヒズミ模様の肉眼による観察はできなかった。Al-2%Li 合金および Al-1%Li 合金については同様の熱処理を施したにもかかわらず降伏点現象は全

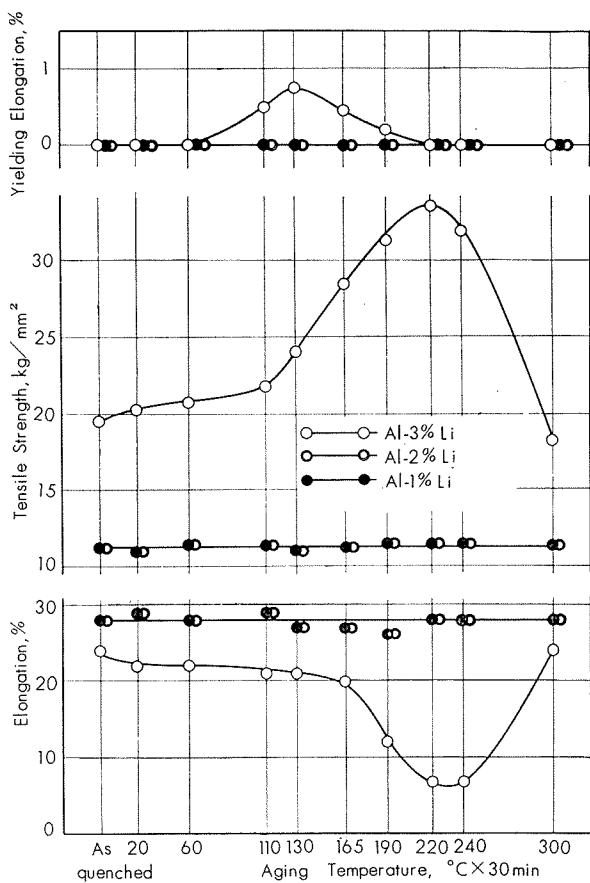


Fig. 6 Effect of aging temperature on the yield phenomena and mechanical properties of Al-Li alloys, which was solution-heat-treated at 520°C × 10sec.

然認められず、また引張り強さおよび伸びの値もほとんど変化しなかった。

Fig. 7 は Al-3%Li 合金について最終 520°C で 10秒間加熱水冷後 130°C で長時間時効処理を行なった場合の降伏点現象と引張り試験の結果である。降伏点現象は時効時間 10 分位から現われはじめ、60 分位で最大に達し以後あまり変わらずむしろ減少する傾向にある。

#### 4. 結果の考察

Al-Li 合金に現われる 2 種類の降伏点現象について、Al-Mg 合金の場合と比較検討し、その成因を推察してみると、まず、340°C で中間熱処理を行なった Al-3%Li 合

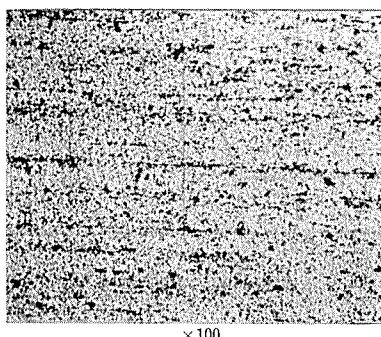


Photo. 3 Microstructure of Al-3%Li alloy sheet annealed at 350°C, heat-treated intermediately at 340°C × 30 min (A.C.).

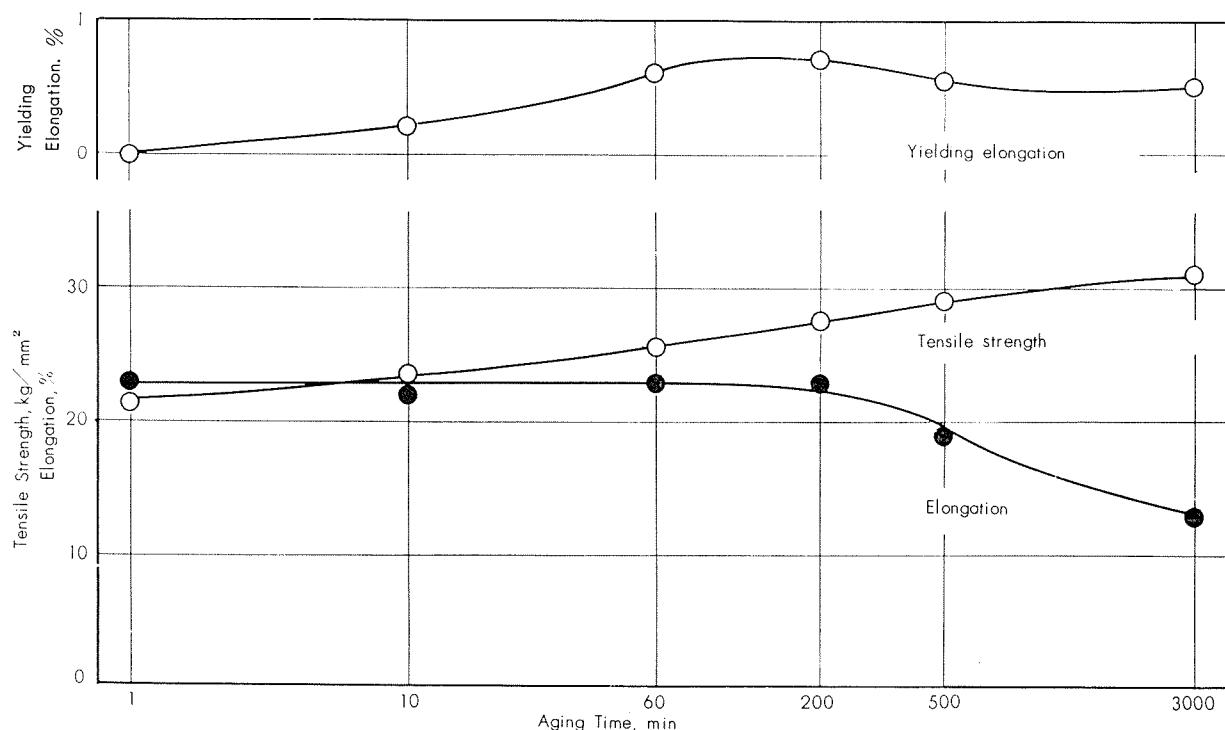


Fig. 7 Effect of the aging time at 130°C on the yield phenomena and mechanical properties of Al-3%Li alloy, which was solution-heat-treated at 520°C×10 sec.

金板を最終300～375°Cで焼純した際に現われる降伏点現象は、Fig. 3の機械的性質からは一見再結晶完了材に現われるごとくみえるが、Photo. 3の顕微鏡組織あるいはPhoto. 4のX線回折像からも明らかかなごとく、非再結晶材でしかも第2相(Al Li)が微細に分散した状態においてのみ現われる。比較として、降伏点現象の現われなかつた520°Cで中間熱処理を行なったものは、Photo. 5に示したごとく、350°Cで再結晶を完了しており、第2相の析出物も再固溶してほとんど認められない。これは鋼およびAl-Mg合金の降伏点現象が再結晶完了材にのみ現われるのとは大いに異なっている。

一方、520°Cの溶体化処理後110～190°Cの時効処理で現われる降伏点現象は、Photo. 6に示すごとく完全な再

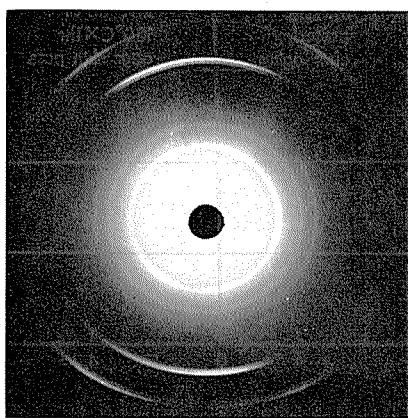


Photo. 4 X-ray diffraction pattern of Al-3%Li alloy sheet annealed at 350°C, heat-treated intermediately at 340°C×30min (A.C.).

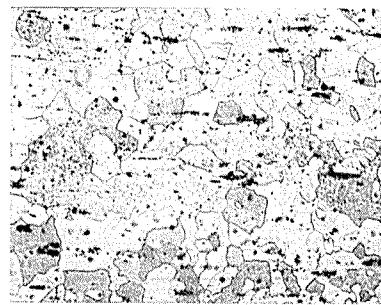


Photo. 5 Same as Photo. 3, but heat-treated intermediately at 520°C×3 hr (W.Q.).

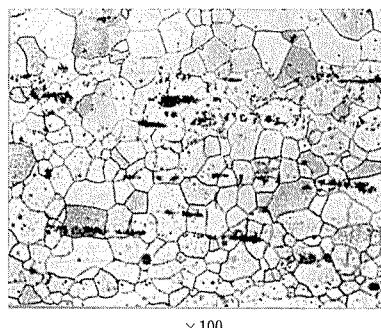


Photo. 6 Microstructure of Al-3%Li alloy sheet solution-heat-treated at 520°C×10 sec.

結晶組織を有するものに現われ、またFig. 8に示したごとく再結晶粒が0.055mm以上では降伏点現象がほとんど認められなくなり、弱加工により消失するところはまったくAl-Mg合金の場合に類似している。ただAl-Mg合金の降伏点現象が高温の時効処理を必要とせず、しかもこれに附隨してヒズミ模様が肉眼で明らかに認められるのに対し、

Al-Li 合金では  $110^{\circ}\sim190^{\circ}\text{C}$  の高温時効処理を必要とし、しかもヒズミ模様が肉眼でははっきりと見分けられないところのみが異なっている。Fig. 9 に時効温度と格子常数の関係を示したが、降伏点現象の現われた  $110^{\circ}\sim190^{\circ}\text{C}$  の温度範囲では若干格子常数の減少が認められた。これはアルミニウムマトリックス中のリチウム原子の偏析によって生じたものと考えられる。

この結果、Al-Mg 合金に現われる降伏点現象の成因が、Al 積層欠陥への Mg 原子の偏析により生ずる化学的相互作用<sup>16)</sup>、あるいは Al 原子よりも大きな置換型固溶原子の Mg<sup>3)</sup>が刃状転位直下の伸長部に集まることにより生ずる雰囲気の形成によるものであろうといわれていることを考えると、Al-Li 合金の降伏点現象も時効材に現われるものは、アルミニウムマトリックス中の Li 原子の偏析あるいは雰囲気の形成による転位の固着によるものであろうと考えられる。なお  $300^{\circ}\sim375^{\circ}\text{C}$  の焼鈍材に現われる降伏点現象は、第 2 相の微細な析出物にその運動を阻害されていた転位が降伏点を境にして急激に運動をはじめるために生ずるのであろうと考えられる。

以上 Al-Li 合金に現われる 2 種類の降伏点現象、ならびに Al-Mg 合金に現われる降伏点現象についての類似点および特徴をまとめると Table 3 のごとくになる。

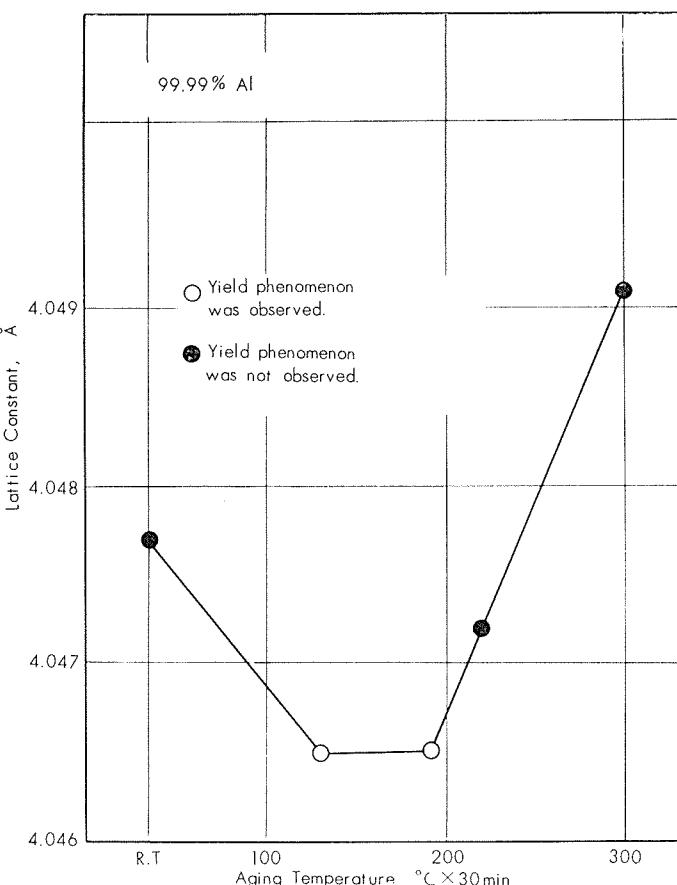


Fig. 9 Effect of aging temperature on the lattice constant of Al-3%Li alloy which was solution-heat-treated at  $520^{\circ}\text{C} \times 10$  sec.

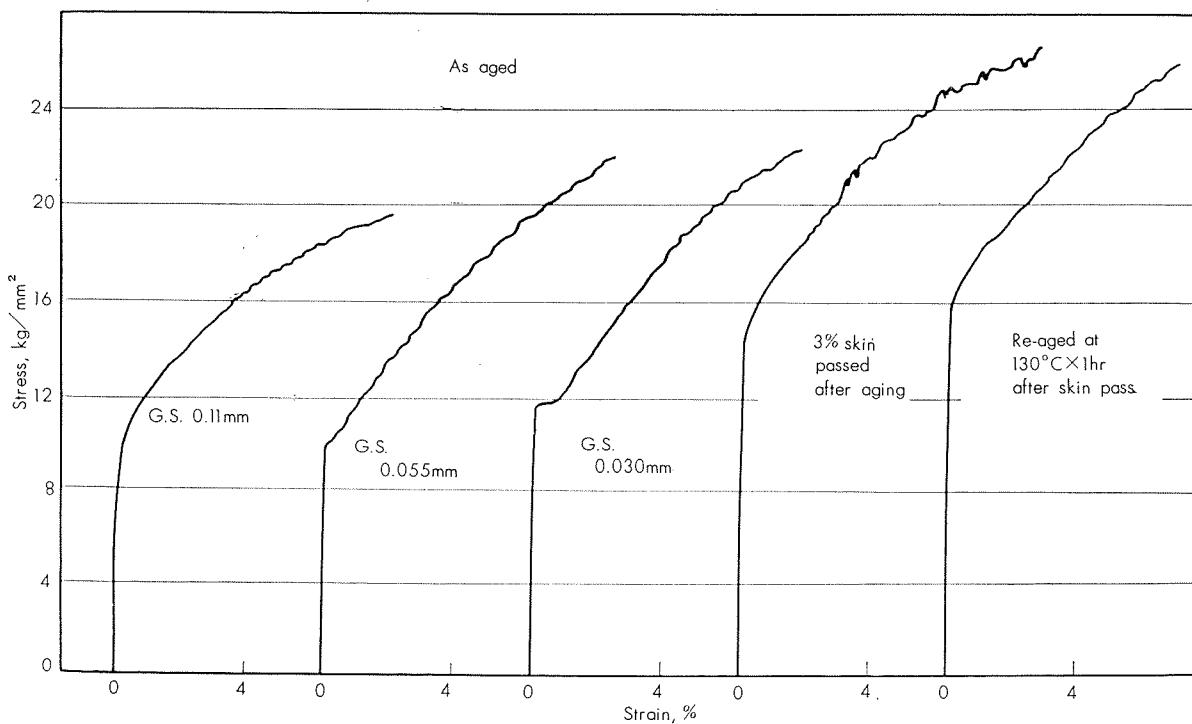


Fig. 8 Effect of grain size (G.S.) and skin pass on the stress-strain curve of Al-3% Li alloy aged at  $130^{\circ}\text{C} \times 1$  hr after solution-heat-treatment at  $520^{\circ}\text{C}$ .

Table 3 Yield phenomena in Al-Li and Al-Mg alloy.

General view	Yield phenomena in Al-Li alloy		Yield phenomena in Al-Mg alloy
	Type A	Type B	
Content of element	Li $\geq 3\%$	Li $\geq 3\%$	Mg $\geq 1.3\%$
Heat-treatment	Precipitated annealed at 300~375°C	Solution treated and aged at 110~190°C	Annealed at the temperature higher than 260°C
Recrystallization	Not recrystallized	Recrystallized	Recrystallized
Prevention	3% skin pass	3% skin pass and grain size larger than 0.055mm	3% skin pass and grain size larger than 0.055mm
Stretcher-strain marking	Observed	Not observed	Observed
Mechanism	Interaction between the precipitates (AlLi) and dislocations	Interaction between the segregated lithium atoms and dislocations	Interaction between the segregated magnesium atoms and dislocations

## 5. 結 言

Al-Li 合金に現われる引張り加工ヒズミ模様と降伏点現象について、Li 含有量 (1~3%) および熱処理の影響を調査した結果

- (1) Al に Li を添加した場合、Li 3% を含有するものは降伏点現象が認められた。
- (2) Al-3% Li 合金に現われる降伏点現象にはつぎの 2 種類があることがわかった。すなわち
  - (a) 十分に析出処理を行なったものを加工し、非再結晶温度範囲 (300~375°C) で焼鈍した材料に現われるもの、これは、降伏点を示す応力範囲で、肉眼的な引張り加工ヒズミ模様の発生を伴う。またこの降伏点現象は最終焼鈍前の加工度の増加とともに増大するが、焼鈍板の方向性とは関係ない。
  - (b) 再結晶溶体化処理材を適当な温度 (例えば 110°~190°C) で時効した材料に現われるもの、これは(a)で述べたような肉眼的なヒズミ模様の発生を伴わないが、3% の圧延加工および結晶粒度を 0.055mm 以上にすることにより除去されることを考えると、むしろ (a) よりも Al-Mg 合金の降伏点現象に類似している。
- (3) 以上の成因について、(2)-(a) は第 2 相の微細な安定析出物が転位の運動を阻害することにより生じたもので、(2)-(b) はアルミニウムマトリックス中のリチウム原子の偏析あるいは雰囲気の形成による転位の固着が考えられる。

## 文 献

- 1) J. R. Low and Gensamer: Trans. AIME, **158** (1944), 207.
- 2) D. V. Wilson and B. Russell: Acta Met., **8** (1960), 36.
- 3) Bernard Migaud: Mém. Sci. Rev. Mét., **57** (1960), 125.
- 4) Manfred Evers: Z. Metallk., **52** (1961), 359.
- 5) R. Chadwick and W. H. L. Hooper: J. Inst. Metals, **80** (1951~52), 17.
- 6) V. A. Phillips, A. J. Swain and R. E. Eborall: J. Inst. Metals, **81** (1952~53), 625.
- 7) A. R. C. Westwood and T. Broom: Acta Met., **51** (1957), 77, 249.
- 8) J. Caisso: Mém. Sci. Rev. Mét., **56** (1959), 237.
- 9) A. J. Churchman: Acta Met., **3** (1955), 22.
- 10) R. E. Smallman, G. K. Williamson and G. W. Ardley: Acta Met., **1** (1953), 126.
- 11) P. Haasen and A. Kelly: Acta Met., **5** (1957), 192.
- 12) M. A. Adams, A. C. Roberts and R. E. Smallman: Acta Met., **8** (1960), 328.
- 13) G. W. Ardley and A. H. Cottrell: Proc. Roy. Soc., **A219** (1953), 328.
- 14) 寺井, 馬場: 住友軽金属技報, **1** (1960), 4.
- 15) 寺井, 馬場: 住友軽金属技報, **2** (1961), 1.
- 16) H. Suzuki: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, (1957), 361.

## アルミニウム板材の深絞りにおける潤滑について

吉井 康一  
今岡 経雄  
吉田 清太

住友軽金属工業株式会社研究部

## 論 文

# アルミニウム板材の深絞りにおける潤滑について

吉井 康一\* 今岡 経雄\*\* 吉田 清太\*\*\*

## On Lubrication of Aluminum Sheet Deep Drawing

by Koichi Yoshii, Tsuneo Imaoka and Kiyota Yoshida

This paper presents the effects of lubrication on forming limits in deep drawing of aluminum sheet, when a blank is lubricated on its both punch and die sides as in practical production. In this case, lubrication effects on deep drawing limits are presented as combined effects on the both sides lubrication, so the results are rather complex, influenced by these work material natures, forming conditions, shapes of works or the other factors. A few information for the use of proper lubricants was researched in simulative experiments.

When lubricating both punch and die sides of blank in deep drawing, the effect of lubrication on one side is different from another in respect of the improvement of deep drawability. The lubrication effect on each side varies relatively and absolutely with the lubricant viscosities, additives, or drawing speeds. There differences between both the sides determine the lubrication effects on deep drawability.

About the lubrication for deep drawing aluminum sheet the author results from the experiments that the summarized effects of lubrication may appear emphatically on the main part of deformation which are divided into stretch flanging and shrink flanging part.

### 1. 緒 言

金属薄板をプレス加工するさいに使用する潤滑剤は、使用する工具ならびに被加工材料に比較して安価な補助材料でありプレス加工の経済性に関して重要な役割を果している。したがって、現在までに行なわれてきたプレス加工における潤滑ならびに潤滑剤に関する研究は少なくない。薄板の深絞りにおける潤滑に関しては、実験を主体とした研究が多く、その機構の解明を行なったもの、各種潤滑剤の比較検討を行なったもの、成形速度効果を潤滑とヒズミ伝ばに関する両面にわけて解析したもの、潤滑剤の直接的試験法のいくつかを提案し、それらを用いた実験により潤滑剤の使用条件などがプレス成績におよぼす影響について考察したものなどがある。<sup>1)2)3)</sup>一般的な考察としては、材料の性質を表わす加工硬化係数  $n$  とポンチ頭部の摩擦係数  $\mu$  の相互的な関係の深絞り限界におよぼす影響について論じたもの<sup>4)5)6)</sup>があり、最近では、被加工材および工具の表面あらさによる潤滑効果の差異が深絞り性におよぼす影響について考察したもの<sup>7)8)</sup>がある。

以上の諸研究の結果、深絞りの潤滑に関する基礎的な問題の多くが明確に認識できるようになってきた。しかし、実際作業での滑滑に関しては、これらの個々に解明されて

きた現象の総合的な問題として残されている。ここではとくに深絞りをうけることが多いアルミニウム材に対象をかぎり、実際作業のほとんどすべての場合に行なわれる、素板全面に潤滑剤を塗布した、いわゆる両面潤滑法の場合を主体として、潤滑剤の基礎的な諸性質が成形限界にいかに影響を与えるかを実験的に考察した。

### 2. 実 験

この研究の主体となる実験はすべて、寸法的にまた形状的に模型的成形で行なった。また実験に使用した各種潤滑油は主として筆者らが考察や検討につごうのよいようにとくに調合したもので、一般に実用化している潤滑油のみを対象としていない。一般にアルミニウム材は家庭用器物などの素材として軸対称形状の深絞りを受けることが多く、形状的な観点からはここでえられた実験の結果が、実際作業での直接的な資料となりうる可能性もあると考えられる。寸法的な制約はもちろんあるが、実験における種々な条件は実際作業での諸条件を考慮して定められた。

#### 2・1 実験装置ならびに材料

模型的成形はすべて Erichsen 社製 123型薄板試験機を使用した。したがって工具はこの試験機の標準試験工具、あるいはそれに準じて作製したものを使用した。Table 1 に使用工具の寸法を示す。

被加工材料には代表的な深絞り用アルミニウム材として、軟質材と焼ナマシ調質による半硬質材の 2 種を採用した。これらの諸性質を Table 2 に示す。

\*研究部

\*\*油研工業株式会社、研究部

\*\*\*理化学研究所、工学博士

Table 1 Dimensions of tool used

Tools	Diameter, mm	Profile radius, mm
Punch	33.0	5.0 16.5
Die	35.4	3.0

実験に使用した潤滑油は3組に大別される。中性鉱油で粘度が異なる10種と、それらの一部を基油としてオレイン酸を添加したもの9種と、同じくナタネ油を添加したもの

の諸条件が決定された。まず、ここで行なう試験は両面潤滑による深絞りを対象とするので、潤滑効果の比較には最大深絞り力法あるいは外径比法より深絞り限界法がいっそ適当している。しかし、深絞り限界法にも二、三の欠点があり、それらに対しては以下の対策を講じた。第一の欠点としては試験値を求めるための時間が他の方法より多く必要なため、結果に潤滑の温度変化の影響がはいりやすいことである。この論文におさめた資料についての実験期間

Table 2 Mechanical properties of materials used

Materials	Sheet thickness, mm	Proof stress: $\sigma_{0.2}$ , kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength: $\sigma_B$ , kg/mm <sup>2</sup>	Elongation: $\delta$ , %	Stress-strain curve, $\sigma=C\varepsilon^n$	
					C, kg/mm <sup>2</sup>	n
Aluminum-O	1.0	3.1	9.3	42	16.9	0.27
〃 -1/2H	1.0	12.5	13.0	14	21.8	0.10

Table 3 Properties of lubricants used  
Base oil

Reference number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Viscosity, Redwood sec 50°C	48.9	99.4	200	303	400	607	805	1009	1509	1989
Coeff. of friction, $\mu_{pen.}^*$	0.3089	0.1763	0.1690	0.1676	0.1582	0.1478	0.1712	0.1569	0.1113	0.1185

Base oil+Oleic acid

Ref. no.	11	12	13	51	52	53	101	102	103
Viscosity	48.9	48.9	50.3	389	346	280	1800	1351	986
Coeff. of friction, $\mu_{pen.}^*$	0.1398	0.1266	0.1263	0.1222	0.1197	0.1224	0.1153	0.1186	0.1188
Ref. no. of base oil	1	1	1	5	5	5	10	10	10
Concentration of Oleic acid, %	1	5	10	1	5	10	1	5	10

Base oil+Rape-seed oil

Ref. no.	14	15	16	54	55	56	104	105	106
Viscosity	48.6	49.7	51.5	390	354	310	1827	1371	1054
Coeff. of friction, $\mu_{pen.}^*$	0.1945	0.1910	0.1678	0.1388	0.1490	0.1316	0.1176	0.1142	0.1133
Ref. no. of base oil	1	1	1	5	5	5	10	10	10
Concentration of Rape-seed oil, %	1	5	10	1	5	10	1	5	10

\* Mesured by pendulum friction tester at 30°C

9種の3組で、合計28種の潤滑油を使用した。それらの諸性質をTable 3に示す。潤滑油の粘度範囲は、50°Cにおけるレッドウッド値で50～2000であり、実用潤滑油の大部分の粘度はこの範囲に含まれる。添加剤としては油性向上効果が認められる、極性の著しいオレイン酸と、中性植物油であるナタネ油を選んだ。基油としては低、中、高粘度の代表としてTable 3に示した試料番号でNo. 1, No. 5, No. 10を選んだ。

## 2・2 実験の諸条件

潤滑油の実験を行なう場合の注意すべき諸点が、福井と筆者の2人によりあげられている。それらを考慮して実験

は約3カ月であった。この間に当然室温の変化が認められた。この温度変化の影響に対しては、一組の潤滑油についての実験は、できるだけ調節しやすい一定温度下で敏速に行ない、各組間の相互関係は二、三の実験を重複して行なうことで検討を可能にした。たとえば、潤滑油 No. 1～No. 10に対する実験は室温 25°C±2°C で、また No. 11～No. 106に対する実験は室温 35°C±2°C で行ない、前者と後者の結果を結びつけるため No. 1, 5, 10に対する実験を 35°C±2°C で行なった。第二の欠点としては均質な被加工材料が多量に必要なことであるが、実験材料としてはできるだけ同一インゴットからの製品を使用することにつき

め、さらにはかの材料を使用するときは、化学成分、ミクロ組織、機械的性質ならびに一般的成形性試験値により均質性を確かめて採用した。

潤滑の速度効果に関する資料を得るため、成形速度を2段階にして実験を行なった。試験機の可変可能なポンチ速度は、平均速度0.5mm/secと17.0mm/secで、この2種の成形速度を選んだ。前者は通常の材料試験機のムラ速度であり、後者は実用液圧プレスの比較的低速の場合に相当する。以下において便宜上それらを低速、中速成形の場合と称する。深絞りの速度効果には二つの面があり、一つはヒズミ伝ばに関するものであり、一つは潤滑に関するもの<sup>9)</sup>である。前者に関する効果はこの速度範囲においては前田が行なった実験結果から非常に少ないことが想像できるが、さらにこれを確かめるため、潤滑に関する速度効果が比較的現われにくいと考えられる微粒子状の二硫化モリブデンを潤滑剤とした実験を行なった。この結果はこの速度範囲では成形限界の差異が認められなかつたから、以下の実験結果に現われる速度効果はすべて潤滑に関するものと考えてよい。しわ抑え力は、最もしわの発生しやすい状態にある高粘度の潤滑油で半硬質材を成形する場合の必要最低のしわ抑え力、300kgを実験的に求め、すべての場合この値を用いた。円板状素板は切削後すべてアセトンにより脱脂洗浄を行なった。潤滑油の素板への塗布は実験者が手指により行なった。熟練によりたえず一定量を塗布するよう心がけたが、この方法では粘度が高くなると塗布量が増す傾向がある。その増加の程度を計測した例をTable 4に示した。この範囲の付着量差の影響はすでに福井と筆者の<sup>6)</sup>2人により調査されている。また、実際作業では粘度に比例する付着量の増加は必ず存在するから、この研究の実験結果を実際作業への資料とするとき、この点、間違った判断をあたえる条件ではないと考えた。

Table 4 Adhesion of lubricants

Reference no. of base oil	1	2	5	8	10
Adhesion, mg/cm <sup>2</sup>	2.7	4.8	5.6	7.5	10.5

### 2・3 実験結果

種々な条件での絞り限界を求めるための試験的成形には、素板直径にして0.5mm間隔の円板を用い、同一直径で3枚以上の成形を行なった。限界絞りでの破断発生は同一直径の場合はもちろん、素板直径のある範囲でのバラッキが見られた。ここで実験結果として求めた限界絞り比(L.D.R.)は、容器に成形しうるものと破断が発生するものとの等しい確率で起こるような素板直径を実験結果の簡単な代数比から推定し、それをポンチ直径で除した値をL.D.R.とした。実験結果は、潤滑油の粘度に関するものをFig. 1～2に、添加剤に関するものをFig. 3～6に示した。図中の傾向線は実験結果のバラッキを考慮してある。

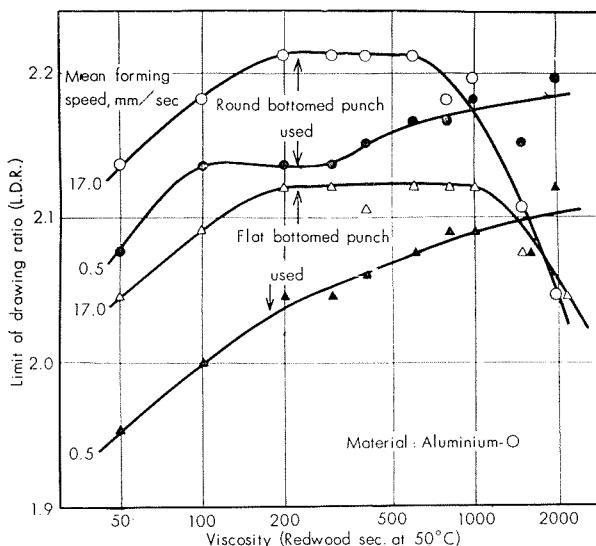


Fig. 1 Relation of viscosity of lubricants to drawing limit. (I)

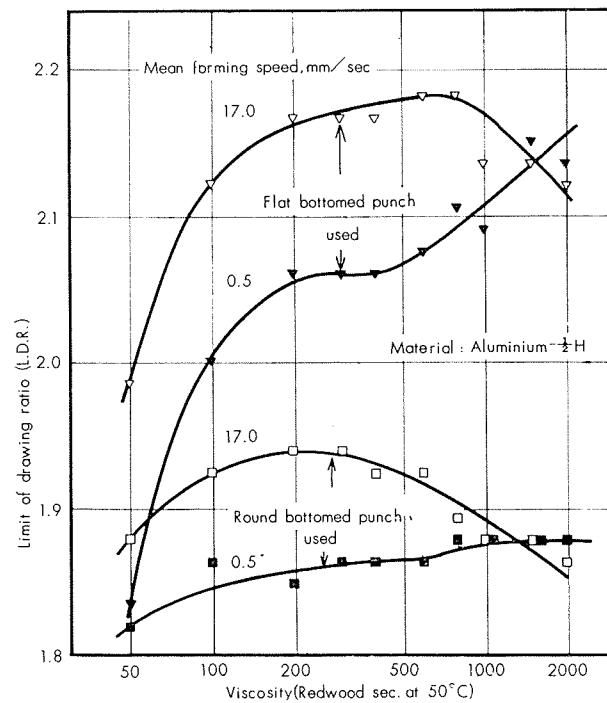


Fig. 2 Relation of viscosity of lubricants to drawing limit. (II)

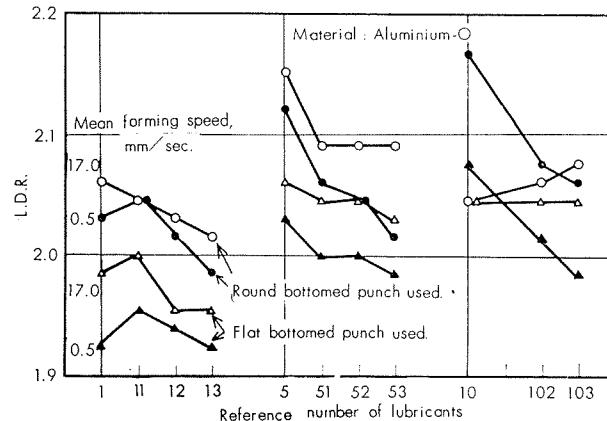
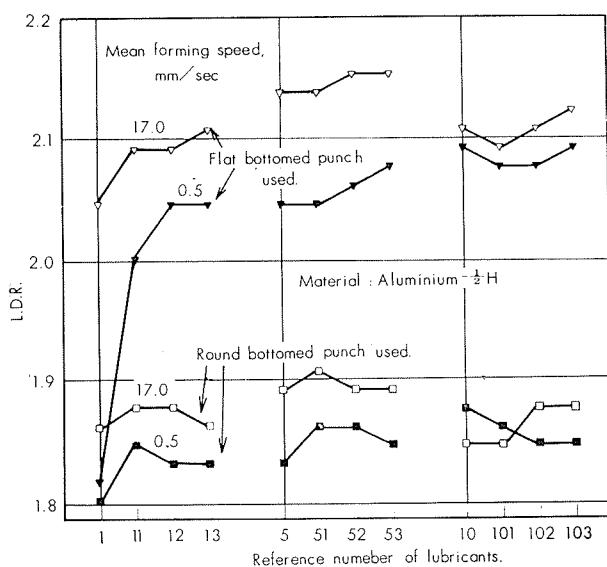
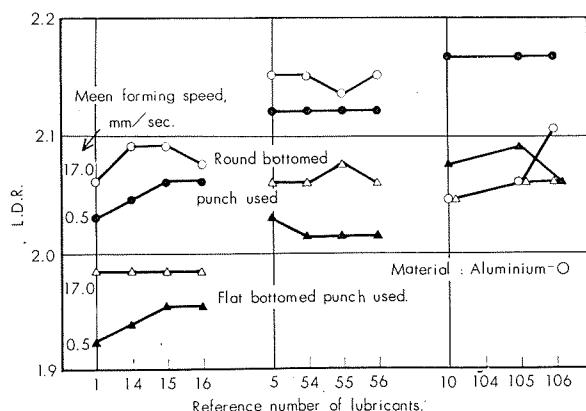


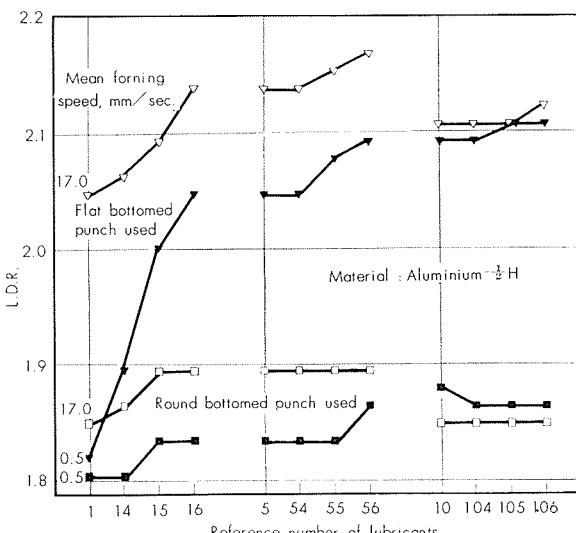
Fig. 3 Drawing limits when used oleic acid added lubricants. (I)



**Fig. 4** Drawing limits when used oleic acid added lubricants. (II)



**Fig. 5** Drawing limits when used rape-seed oil added lubricants. (I)



**Fig. 6** Drawing limits when used rape-seed oil added lubricants (II)

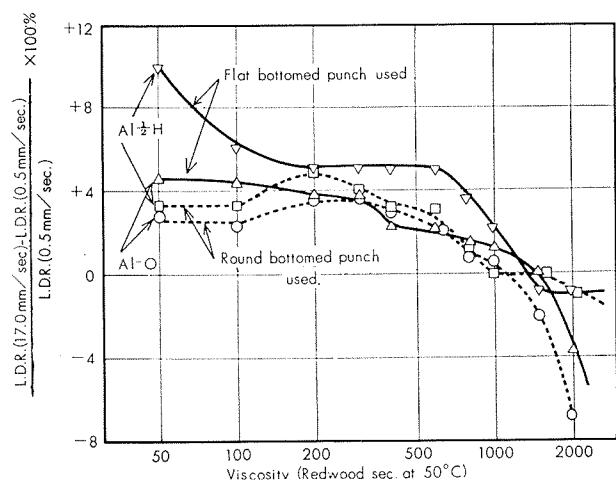
### 3. 実験結果と考察

### 3・1 粘度と添加剤の影響

ここでは、潤滑油の絞り限界におよぼす影響をその粘度と添加剤の添加効果（油性の変化）とに分け、それらについて巨視的な考察を行なった。

### 3・1・1 粘度の影響

潤滑油 No. 1 ~ No. 10 は Table 3 に示したように中性鉛油で振子式試験機による摩擦係数の差異は No. 1 を除いてはわずかであるから、それらによる実験結果の種々な傾向は粘度の影響によるものと考えてよいだろう。



**Fig. 7** Influence of lubricant's viscosity on forming speed effect for drawing limit.

ポンチ速度を遅くした場合には、軟質材、半硬質材とも粘度が高いほど L. D. R. は大きくなる。低粘度の No. 1 場合に半硬質材で平底ポンチの L. D. R. が著しくさがる以外は両材とも同程度の粘度の影響が認められる。この点、低速成形では粘度の影響が認められないかあるいはきわめて少ない軟鋼材の場合とは異なっている。<sup>6)</sup> ポンチ速度が大きくなると、いずれの場合でもある粘度範囲に L. D. R. の極大値が認められる。絞り限界におよぼす成形速度の効果は潤滑油の粘度により著しい影響をうける。Fig. 7 の縦軸は成形速度化に対する L. D. R. の変動率である。いずれの場合も同様な傾向を示し、低粘度では中速のほうが高い L. D. R. を示すが粘度が高くなるほど速度による差が少なくなり、高粘度では逆に低速の場合のほうが L. D. R. が高くなる。Coupland と Wilson による黄銅と軟鋼とを対象とした実験の結果と比較すると、成形速度が 17 mm/sec 程度の場合、高粘度の潤滑油を使用したときに L. D. R. が低下する現象は、アルミニウム材の特異な現象と考えることができる。筆者らが軟鋼材について同上の実験条件で行なった実験結果も Coupland らの結果と一致し以上の考えを確かめた。中速成形における L. D. R. の極大値がえられた粘度範囲は、個々の場合により異なっている。平底ポン

チによる軟質材の場合が最も広く、200~1000 レッドウッド秒の粘度範囲であり、球底ポンチによる場合の粘度範囲もそれに含まれる。一方、半硬質材の場合がいずれのポンチを使用した場合でも狭い粘度範囲で、しかもそれらは互いに重複していない。半硬質材を定められた作業条件で成形する場合、もっとも成形限界を高める適当な潤滑油の選択においてはその粘度に関して注意深くなくてはならない。

実験結果の全体的な傾向をみると、低速成形での最大L.D.R. が中速成形のそれを越えることがない。それで潤滑油の粘度を高めることと、成形速度を大きくすることとは L.D.R. に対して定性的な同一効果として現われているといえる。

### 3・1・2 添加剤の影響

オレイン酸の添加の効果は一般に軟質材に対しては L.D.R. を下げるよう現われ、半硬質材に対しては平底ポンチでは L.D.R. を上げるよう現われ、球底ポンチでは軟質材の場合と同じ傾向を示すように見える。添加量による影響は軟質材、半硬質材ともに中速成形より低速成形のほうが大きい、基油の粘度による差異は軟質材では少なく、半硬質材では高粘度より低粘度の基油の場合のほうが効果が大きい。球底ポンチによる両質材の場合と軟質材の平底ポンチによる場合とは似た傾向を示すが、半硬質材の平底ポンチによる場合がそれらと傾向を異にする効果を示す。

ナタネ油の添加は、軟質材に対しては低粘度の基油で低速成形のときだけ L.D.R. が上がるような効果があり、他の場合には明確な効果は認められない。半硬質材に対してはオレイン酸添加の場合と同傾向の効果が認められた。

以上のように添加剤の効果は比較的複雑であり、とくに軟質材と半硬質材ではそれぞれ固有の添加剤の効果が存在するようにみうけられる。また半硬質材では成形形状によりその効果は傾向は異なる場合があるようである。これらの実験結果を考察する際には、Table 3 を見ればわかるように基油が中粘度、高粘度の場合、添加による粘度変化が少くないことを考慮に入れなければならない。

### 3・2 摩擦係数の推定

Table 3 に示された各潤滑油の摩擦係数は振子式試験機によるものであり、これをそのまま深絞りの際に素材各部に実際に働く摩擦係数として考えることはできない。ここでは平底ポンチに角半径部での摩擦係数を限界絞りでの容器平底部の板厚ヒズミから推定する簡単な方法を考え、<sup>10)</sup> また、山田により提案された球底ポンチの場合の実際の摩擦係数の推定法を利用し、上述の実験での摩擦係数を求め、以下の考察に供してみた。

#### 3・2・1 平底ポンチ使用の場合

全ヒズミ説による応力—ヒズミ間には、3 主応力—主ヒズミに関するつぎに示す関係がある。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= K(\bar{\sigma})^m \left\{ \sigma_1 - \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3) \right\}, \\ \varepsilon_2 &= K(\bar{\sigma})^m \left\{ \sigma_2 - \frac{1}{2}(\sigma_3 + \sigma_1) \right\}, \\ \varepsilon_3 &= K(\bar{\sigma})^m \left\{ \sigma_3 - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \right\}, \end{aligned} \right| \quad (1)$$

ここで

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_2\sigma_3 - \sigma_1\sigma_3},$$

$$K = (1/C)^{1/n}, \quad m = \frac{(1-n)}{n}$$

で

$$\bar{\varepsilon} = \sqrt{2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2)/3}$$

とは

$$\bar{\sigma} = C(\bar{\varepsilon})^n$$

の関係があるとする。C と n とは引張試験により求められる材料の性質を表す数値である。以上の関係を軸対称形状の深絞りに適用する場合には、添字 1, 2, 3 をそれぞれ素板の直径方向、板厚方向、円周方向と考えればよい。ここでポンチ平底部に接している材料内の応力は、ポンチ平面部との摩擦を無視すれば、等二軸引張応力であり、板厚方向の応力  $\sigma_2$  は無視できる。材料がポンチ角部に接している角範囲を  $\theta$  とし、側壁部での絞り応力を  $\sigma_d$  とすれば、以下の近似式が成り立つ。

$$\sigma_1 = \sigma_3 = \sigma_d / e^{\mu\theta} \quad (2)$$

ここに  $\mu$  はポンチ角部における平均摩擦係数である。一方 Sachs の実験式によれば、絞り限界での公称絞り応力  $\sigma_{dmax}$  は近似的 1.10 $\sigma_b$  とおいてよく、したがって(1)、(2) 式から、絞り限界で成形された容器の平底部の板厚ひずみ  $\varepsilon_{2lim}$  は、

$$\varepsilon_{2lim} = K \left( \frac{1.10\sigma_b}{e^{\mu\theta}} \right)^{1/n} \quad (3)$$

となる。上式において、最高荷重点でのポンチストロークとポンチーダイス間のクリアランスの比が適当であれば、 $\theta = \pi/2$  としてよいから、平均摩擦係数  $\mu_{Fest}$  を求める式は以下のようになる。

$$\mu_{Fest} = \frac{2}{\pi} \ln \left( \frac{1.10\sigma_b}{C} \right) - \frac{2n}{\pi} \ln |\varepsilon_{2lim}| \quad (3)'$$

実測された諸元より(3)' 式を用いて推定される摩擦係数は、側壁部での板厚減少と、 $\theta < (\pi/2)$  という事実から実際の値より過少に推定されることになろう。しかし、定性的な比較に関してはさしつかないと考えられる。軟質材の限界絞りにおける容器底部の板厚ひずみを実測し前述した各実験における推定摩擦係数  $\mu_{Fest}$  を算出した結果を Table 5 に示す。

#### 3・2・2 球底ポンチ使用の場合

山田により提案された摩擦係数の推定法は球底容器の板厚ヒズミ分布を求め、理論解析による球底ポンチ接觸部のヒズミ級数解と比較することにより行うもので、推定摩擦係数  $\mu_{Rest}$  は成形前の直径軸上にとった球底容器の板厚分

布を求め、容器頂点の板厚  $t$ 、板厚が最小になる座標  $S$  をえれば、以下の式を解くことにより求められる。

$$\frac{S}{R} \sqrt{\left(\frac{t_0}{t}\right)} = \frac{12\mu_{Rest}\varepsilon_0}{1-8\mu_R^2\varepsilon_0} \frac{18+23n+4\varepsilon_0}{(1+3n-6\varepsilon_0)^2}$$

ここに  $R$  は容器球底部の曲率半径 ( $\approx 16.5\text{mm}$ )、 $t_0$  は素板板厚 ( $= 1.0\text{mm}$ )、 $n$  は加工硬化係数 (Table 2) で

$$\varepsilon_0 = -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{t}{t_0} \right)$$

である。軟質材に関しては素板直径を  $64.0^\circ$  とし、半硬質材は素板直径を  $55.0^\circ$  とした場合の球底容器について上法を適用して推定摩擦係数  $\mu_{Rest}$  を求めた。結果の一部を Table 6 に示す。添加剤を混入した潤滑油に対する摩擦係数の推定値は非常にばらつきが多く添加効果の傾向がえられなかった。

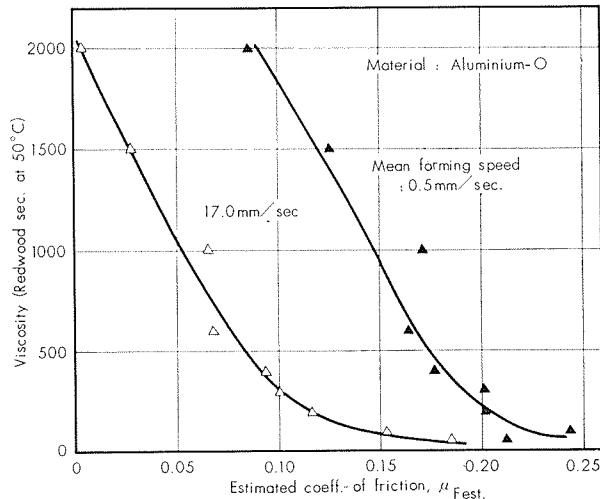


Fig. 8 Relation of lubricant's viscosity to estimated coefficient of friction,  $\mu_{Fest}$

以上の 2 推定法による結果の一部を図に示したのが Fig. 8, Fig. 9 である。添加剤のはいらない中性鉱油の場合平底ポンチと球底ポンチの場合とで実際の摩擦係数の差が、求められたこれら 2 法による推定摩擦係数の差ほど大きくはないであろうから、ここで求められた両ポンチによる場合の定量的な差の大部分は推定法の差によるものと考えてよいであろう。双方の結果は定性的に良い一致を見せている。すなわち、いずれの場合でも摩擦係数は成形速度をパラメータとして明らかに 2 組あり、いずれの場合も粘度が高いほど摩擦係数は小さくその上とくに粘度が高いほど中速成形での速度増加による潤滑効果の向上が明らかになっている。また、粘度と成形速度によるポンチ底部での潤滑効果の変化は、それぞれ一義的に現われるようで、速度効果は粘度にあまりかかわりない摩擦係数の変化として現われている。

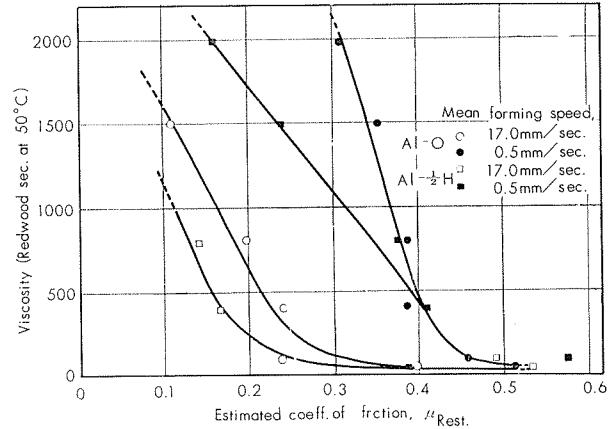


Fig. 9 Relations of lubricant's viscosity to estimated coefficient of friction,  $\mu_{Fest}$

Table 5 Coefficients of friction estimated by eq. (3).  
(flat bottomed punch, Al-O used)

Mineral oil group			Oleic acid added group			Rape-seed oil added group		
Reference number of lubricants	$\mu_{Fest}$		Reference number of lubricants	$\mu_{Fest}$		Reference number of lubricants	$\mu_{Fest}$	
	Mean forming speed 0.5mm/sec	Mean forming speed 17.0mm/sec		Mean forming speed 0.5mm/sec	Mean forming speed 17.0mm/sec		Mean forming speed 0.5mm/sec	Mean forming speed 1.70mm/sec
1	0.213	0.184	1	0.210	0.124	1	0.210	0.124
2	0.244	0.153	11	0.097	0.082	14	0.114	0.101
3	0.202	0.117	12	0.074	0.016	15	0.121	0.090
4	0.202	0.101	13	0.058	0.043	16	0.112	0.094
5	0.177	0.094	5	0.105	0.031	5	0.105	0.031
6	0.165	0.069	51	0.073	0.034	54	0.097	0.043
7	0.140	0.068	52	0.046	0.021	55	0.101	0.052
8	0.162	0.063	53	0.035	0.019	56	0.099	0.055
9	0.126	0.028	10	0.055	0(-0.016)*	10	0.055	0(-0.016)*
10	0.086	0.005	102	0.049	0(-0.011)*	105	0.086	0.004
			103	0.035	0.008	106	0.094	0.016

\* ( ) Means calculated values.

**Table 6** Coefficients of friction estimated by Dr. Yamada's recommending formula.  
(Round bottomed punch used)

Reference number of lubricants	Aluminum-O		Aluminum-1/4 H	
	Forming speed 0.5 mm/sec	Forming speed 1.70 mm/sec	Forming speed 0.5 mm/sec	Forming speed 17.0 mm/sec
1	0.516	0.399	0.389	0.534
2	0.459	0.239	0.576	0.492
5	0.386	0.243	0.411	0.165
7	0.392	0.198	0.390	0.142
9	0.354	0.110	0.240	—*
10	0.309	—*	0.160	—*

\*The cases were unmeasurable as eccentric cup formed.

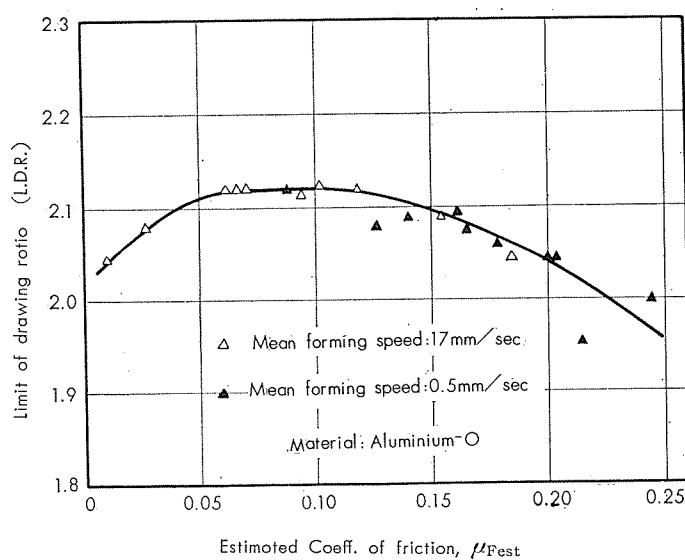
#### 4. 総合的考察

深絞りの成形限界に直接影響を与える摩擦としては、素板としわおさえ、ならびに素板とダイス間のものとし(ここではダイス間のものとの表現を使う)、素板とポンチ間のものの二つが独立的に存在することは以前から認められている。素板とダイス間の摩擦による付加的成形力の増加は深絞りの場合、成形限界を低下させるように働くのは明らかである。ダイス肩部分では、素材は曲げ変形とともに円周方向に縮み、かつ半径方向に中心に向って運動する、いわゆる曲げと縮みフランジングの複合変形が生じている。ここに適当な潤滑剤が在存し、縮みフランジングの速度が大きくなれば、摩擦面間に流体分子が引き込まれ、流体潤滑部分が増加し、そのため摩擦力が減少するであろうことは福井と筆者の二人により指摘されたところである。<sup>6)</sup>また春日により、粘度の高い潤滑油にこの傾向が強いことが実験的に確かめられている。この部分における面圧は、ポンチによって与えられる成形力に比例するから、当然成形力の差異が潤滑効果に影響を与えると考えられる。潤滑部の面圧の上昇は、一般に潤滑油を面圧の低いところへ排除し、摩擦面に流体潤滑部分よりはむしろ境界摩擦部分、さらに乾燥摩擦部分を増して潤滑効果の劣化をまねくであろう。しわおさえ力が集中する素板外周部は縮みフランジ変化を行いながらポンチ中心方向へ移動する。この部分も、移動速度面圧ならびに潤滑剤の種類によって流体潤滑、境界潤滑ならびに乾燥摩擦部が生じる。一方素板とポンチ間の摩擦が成形限界に与える影響は、ポンチ底部で発生する素材の破断現象に直接的な効果をもつたため、ダイス間の摩擦の場合ほど単純ではない。春日らにより素板とポンチ間の摩擦が成形限界を向上させる二つの効果として、摩擦が増加することによる応力解除効果と、減ずることによる加工強化効果をあげ論じられた。前者の応力解除効果による成形限界の向上は、現在までの実験でたびたび認められたものである。後者の加工強化効果の現象は Loxley らの実験でポンチ頭部を無潤滑状態にしたときが、鉛油を塗布したものより成形限界が低下した場合があてはまる。

軸対称形状の深絞りでは、ポンチ面上で素板はいわゆる

曲げと伸びフランジングの複合変形をうけ、ダイス面上の場合と、この点異質である。したがって、当然そこに存在する潤滑油の挙動はダイス面上での場合と異なり、潤滑効果の差異が存在するであろう。球底ポンチによれば行程初期にはポンチ底部へ材料が徐々に接してゆくので素板に塗布された潤滑油は押し出されてゆくであろうが、一方、福井らと筆者の 2 人が指摘したように、とくに平底ポンチでの深絞りの場合には潤滑油が平底部から押し出され、ポンチ角部が強制潤滑をうけるような状態が付加される。これら潤滑油の物理的挙動に関しては、一般に粘度が高く、そして成形速度が速いほど潤滑効果が向上すると考えてよいであろう。

以上のべた考え方を基礎にして実験結果を考察してみる。ここで実験はすべて両面潤滑法によっているから、実験結果は同一潤滑油によるダイス面およびポンチ面と素板間の各種条件下の潤滑効果が総合された結果がえられている。ポンチ底部での潤滑効果は潤滑油の粘度に依存しており、さらに成形速度が摩擦係数に関してほとんどすべての粘度の場合、同程度の効果を与えていることが Fig. 8~9 で示された。Fig. 9 では同一条件下の成形においても素材が軟質材の場合より半硬質材の場合のほうがポンチ底部の摩擦係数が小さい傾向があることを示している。とくに高粘度の場合がこの傾向が著しい。ここで求められている摩擦係数は成形力が最高のときのものであるから、成形力の最高時が軟質材より行程の初期に現われる半硬質材のほうが、とくに高粘度の潤滑油の場合が、ほかより潤滑効果が良好となり、摩擦係数が小さくなっていると解釈することができる。一方、Fig. 10 は明らかに潤滑機構が異なるであろうと考えられる中速成形と低速成形における平底ポンチによる L. D. R. の関係が、一つの曲線で表わされることを示している。したがって、これら中性鉛油の場合には、



**Fig. 10** Relation of estimated coefficient of friction  $\mu_{Fest}$  to drawing limit.

粘度変化あるいは成形速度変化によりポンチ面あるいはダイス面での潤滑効果が、どちらかにかたよることは少なくないと考えられる。この場合、 $\mu_{Fest}=0.1$ 付近が L.D.R. の最大値を示し、 $\mu_{Fest}$  がそれより大きい場合にはダイス面上での摩擦が増すことによって、 $\mu_{Fest}$  がそれより小さい場合にはポンチ面での摩擦が減少し、破断半径が小さくなり、断破力が低下することにより、L.D.R. が低下すると解釈することができる。ほかの場合も同様なことがいえるであろう。

平底部のポンチ角部での推定摩擦係数に関する、オレイン酸とナタネ油の添加による効果を Fig. 11~12 に示した。

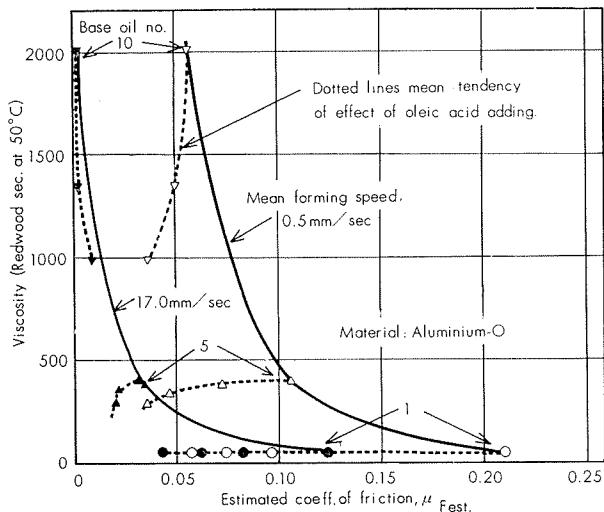


Fig. 11 Relation of lubricant's viscosity to estimated coefficient of friction,  $\mu_{Fest}$ . (effect of Oleic acid adding)

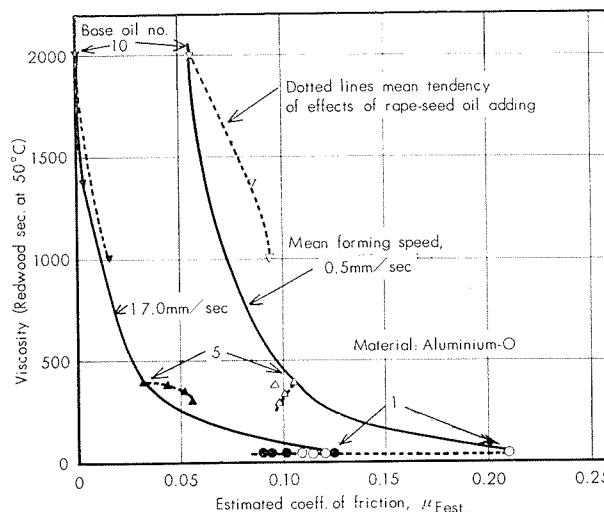


Fig. 12 Relation of lubricant's viscosity to estimated coefficient of friction,  $\mu_{Fest}$ . (effect of rape-seed Oil adding)

オレイン酸の添加は、ほとんどの場合その添加による粘度変化による効果とは別に  $\mu_{Fest}$  を下げるよう働いている。例外は高粘度の基油に添加し、中速成形に使用した場合が粘度効果と変わらないことである。ナタネ油の添加は

低粘度の基油に添加し、低速成形に使用した場合にだけ添加による油性向上効果が認められ、他の場合はほとんどすべて添加による粘度変化の影響に帰することができる。これら 2 種の添加剤の効果には以上のような明らかな差異が認められた。

これらの油性向上性添加剤は流体潤滑状態よりも、境界摩擦状態においてよくその効果を発揮する性質があることから、これらの添加により、素板とダイス面間よりはむしろポンチ面間で、また軟質材よりむしろ半硬質材で潤滑効果が向上されるであろう。Fig. 13 と Fig. 14 は添加剤の混入された潤滑油を使用した場合の軟質材の平底ポンチによる L.D.R. と  $\mu_{Fest}$  の関係を示したものである。Fig. 10 と比較して、素板とポンチ面、ダイス面間の潤滑効果に差異が生じていることが明らかで、ダイス面間の潤滑は粘度に依存することが大きく、ポンチ面間の潤滑は添加剤に依存することが大きいことが示された。やはり、前者は流体潤滑部が多く、後者は境界摩擦部分が多いとみてよからう。しかし、低速成形の際に、添加に関して L.D.R. の極大値が認められるとは、添加の効果がこの場合ダイス面間に相当あるためであるか、あるいは加工強化効果のためであるのか、これだけの実験結果から論ずることはできない。以上のように軟質材に対しては添加剤の効果は、結果的に

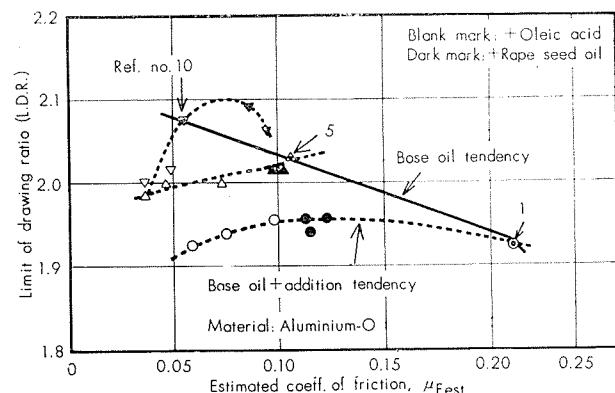


Fig. 13 Relation of estimated coefficient of friction  $\mu_{Fest}$ . to drawing limit. (Mean forming speed, 0.5mm/sec)

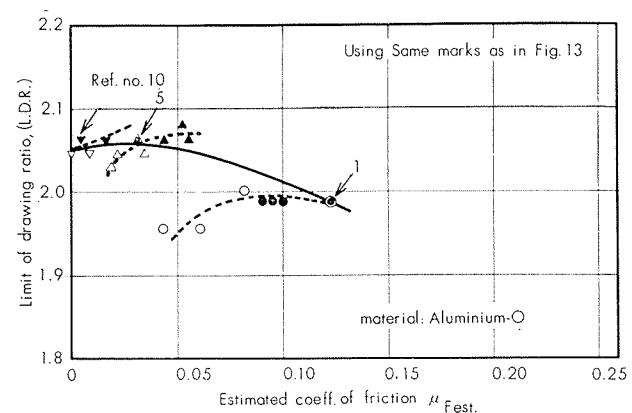


Fig. 14 Relation of estimated coefficient of friction  $\mu_{Fest}$ . to drawing limit. (Mean forming speed, 17.0mm/sec)

ほとんどの場合、ダイス面間よりポンチ面間での潤滑効果の向上として役立った。この結果は筆者の一人が張出し加工の潤滑油の効果に関して行なった研究の結果と結びつけて考えることができる。<sup>5)</sup>

以上の諸結果をできるだけ一般的に合理的な解釈ができることが望ましい。筆者らはここで以下に述べる定性的な解釈法を考えた。福井、阿部ならびに筆者2人らの実験によれば、アルミニウム軟質材と半硬質材の平底と球底ポンチによる限界絞りでの、いわゆる深絞り一張出し複合成形度がそれぞれ著しく異なることが知られている。便宜的に平均円周方向ひずみによりそれらの複合成形度を表わすことができる。張出し成形の複合度を示す伸びフランジ変形度 $+[\varepsilon_0]_m\%$ を横軸にとり、縦軸に中速成形における最大L.D.R.が現われる中性鉛油の粘度範囲を示すとFig. 15のように一つの傾向が見られる。すなわち張出し要素が多い場合ほど低粘度にその範囲が現われる傾向がある。これは張出し要素が多い場合ほど潤滑効果はダイス間よりむしろポンチ間で発揮されるとして矛盾なく解釈できる。また添加剤の混入効果に対してもたとえば平底容器の深絞りに当たっては添加剤は張出しの多い材料にはダイス間よりポンチ間での潤滑に対して強い効果を示し、張出し量の少ない材料にはダイス間の潤滑に対して効果を示す、として矛盾はない。したがって両面潤滑での深絞りにおける適当な潤滑油の選定には張出しと深絞りの複合成形度に関する認識も必要である。以上の定性的な解釈、は Coupland と Wilson の解釈と共通している。<sup>4)</sup>

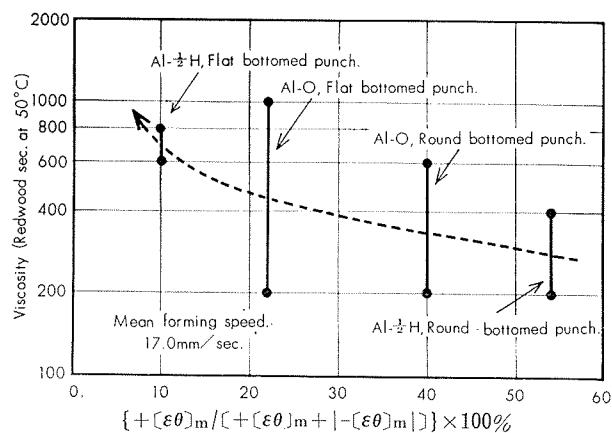


Fig. 15 Relation of the most suitable viscosity for drawing to stretch-shrink-flanging combined formation at L.D.R.

## 5. 結 言

アルミニウム板の円筒容器の深絞りにおける潤滑油の効果を、いわゆる両面潤滑法の場合について実験的に調査、検討した結果、以下のような結論がえられた。

(1) 中性鉛油を潤滑油とした際には、平底または球底ポンチにより軟質および半硬質材を深絞りしたときの限界絞り比(L.D.R.)は、いずれの場合でも、低速成形ではその粘度が増すほど高くなるが、中速成形ではある粘度範囲で最大値を示した。その粘度範囲は軟質材を平底ポンチで成形する場合に最も広い範囲をもち、半硬質材ではいずれのポンチで成形する場合も比較的狭い範囲を示した。また、その粘度範囲の中央値は、球底ポンチによる半硬質材、平底ポンチによる軟質材、球底ポンチによる軟質材、平底ポンチによる半硬質材のそれぞれの場合の順序に低粘度から高粘度へ移る傾向を示した。これらの特性は両材の塑性的性質差とポンチ形状による潤滑油の物理的挙動の差異によるものであると考えられた。一般に、中性鉛油を潤滑油として使用するとき、粘度効果ならびに成形速度効果に関して一義的にL.D.R.が定まるところから、素板とポンチ面間の潤滑効果とダイス面間の潤滑効果とに常にある一定の関係が保たれていることが確かめられた。

(2) 油性向上を目的としてオレイン酸とナタネ油を添加剤とした潤滑油を使用した際には、L.D.R.に関する添加効果は、半硬質材を球底ポンチで成形した場合と軟質材を両ポンチで成形した場合とが同様な傾向を示し、半硬質材を平底ポンチで成形した場合がそれらと異なった傾向を示した。すなわち、オレイン酸の添加効果は前者に対してはL.D.R.を低下させるように現われ、後者に対しては高めるように現われた。また、ナタネ油の添加効果は前者に対しては一部L.D.R.を高めるように現われ、後者に対してはオレイン酸の効果と等しくなった。全般的に添加剤による油性向上の効果が成形限界に影響をおよぼすと考えられる場合は、基油が低粘度の場合、あるいは低速成形の場合であった。中速成形で基油が中、高粘度の場合には添加剤による油性向上効果より、むしろ、添加による粘度変化が効果を発揮している場合が多かった。添加剤による潤滑効果のかたよりを観察することにより、素板とダイス面間では流体潤滑部分が比較的多く、ポンチ面間では境界摩擦潤滑部分が多いことが考えられた。

(3) 潤滑油の粘度增加、あるいは添加剤の混入による油性向上により潤滑効果が向上する場合、アルミニウム材の円筒容器の深絞り成形性に関する潤滑効果の影響はいわゆる張出し一深絞り複合成形の考え方を手段として矛盾なく解釈することができる。すなわち、実際的な成形速度において、それら潤滑効果の向上は被加工材に加わる張出し量が

多い場合には張出し一部の潤滑に相対的に強く表われ、また、張出し量が少ない場合には深絞りの潤滑に相対的に強く現われる、という定性的解釈を行なうことができる。以上の結果が示すように両面潤滑状態で深絞りを行なう場合、成形限界を向上させる目的で使用する潤滑油の選定に当っては、潤滑油の基礎的性質、被加工材料の塑性的性質、成形における素材の変形状態や成形速度などの作業条件などを考慮した正しい認識が必要である。

以上の研究にあたっては理化学研究所阿部邦雄研究員に多くの助言をいただいた。また実験には当社研究部桐木正、山下雄二両氏の協力に負うところが多かった。ここ合せて深謝の意を表する。

#### 文 献

- 1) 春日保男：機械学会論文集, 19, 86(昭28-10) 1, 8, 14.
- 2) Loxley, E. M. & Freeman, P. : J. Inst. Petro., 40, 241 (1954).
- 3) Eary, D.F. : Tool Engr., 43, 2 (1959.8)83.
- 4) Coupland, H.T. & Wilson, D.V. : Sheet Metal Indust., 34, 370 (1958)85.
- 5) 吉田清太：科研報告, 34, 53(1958).
- 6) 吉田清太, 今岡経雄, 福井伸二：理研報告, 37, 306(1961).
- 7) 春日保男, 近藤一義：第四塑性加工シンポジウム前刷, P. 70 (1962).
- 8) 福井伸二, 吉田清太, 阿部邦雄, 尾崎康二：塑性と加工, 3, 14 (1962).
- 9) 前田禎三：塑性加工講演会前刷, P. 103 (1959).
- 10) 山田嘉昭：東大生研報告, 11, 5 (1961).
- 11) 吉田清太, 吉井康一, 阿部邦雄, 福井伸二：理研報告, 37, 6 (1961).

## ケイ素青銅について

大津武通  
水野桂一  
渡辺敏彦

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# ケイ素青銅について

大津武通\* 水野桂一\*\* 渡辺敏彦\*\*

## Study on the Weldability and New Applications of the Silicon Bronze

by Takemichi Otsu, Keiichi Mizuno and Toshihiko Watanabe

The purpose of this paper is to provide detailed information pertinent to new application of silicon bronze.

The results obtained were as follows.

1. The best spring characteristics are obtained when the material is treated at low temperature after cold rolling.
2. The elastic limit of spring of the silicon bronze is nearly preferable to the value of the phosphor bronze.
3. Excellent welds of silicon bronze can be produced consistently by the use of the inert-gas-shielded arc-welding processes.
4. It is possible to inhibit the occurrence of weld crack by applying higher travelling speed. A weld bead or pass consistent with these high welding speed should be employed in order to avoid high base-metal temperature adjacent to the weld.
5. From the stand point of weldability with aluminum brass or admiralty brass, silicon bronze might well be considered desirable as a tube sheet material of tubular heat exchanger.

### 1. 緒 言

Si 3% に、Mn、Sn、Zn 等の少量を含有する Si-Cu 合金は今から数拾年前に開発されたもので、新しい材料ではないが、優れた成形加工性、機械的性質、耐食性などを共有する点から、欧米では、かなり広く実用されてきている。勿論本邦においても、住友 AR 合金などが実用されているが、欧米ほどの大きな需要量はみられていない。近年になって、二・三の優れた特徴を活かした新しい用途が外国雑誌などに散見されているごとく、未だ実用上検討の余地があるように考えられる。例えば、溶接上での一例を挙げると、過去において、しばしば用いられて来たガス溶接法によれば、溶接速度の遅いこと、溶剤および予熱の必要なこと、などのため、溶接ワレなどの問題が発生しがちで、複雑な構造の溶接には好まれなかった。しかし、最近になって、不活性ガスアーク溶接の急速な発展によりこの問題が解消され、耐食性と優れた機械的性質を兼ね持ったこの材料の用途に光明が出て來たこともある。

本報では、この材料の発展に寄与したいと考え、二・三の分野における利用面に重点をおき、溶接性その他について述べる。

### 2. ケイ素青銅についての概略

日本工業規格においては、ケイ素青銅管として、AR 合金が唯一挙げられている。しかし、米国においては、上記のごとく、一般構造用材として広く使用されており、特に、近年熱交換器管板として、黄銅系管板との熔接接合用に用いられている。主な種類としては、American Brass Co. の Everdur (Cu-Si-Mn), Chase Brass Co. の Olympic Bronze (Cu-Si-Zn), Revere Copper and Brass Co. の Herculoy (Cu-Si-Mn) などが知られている。なお、ASTM 規格には、A-1 : Cu-Si-Fe (0.5~1.2%) - Ni (0.6%), A-6 : Cu-Si-Fe (0.8~1.6%) などもある。これらの物理的、化学的性質などについては諸文献に記されているので、ここでは一・二の機械的性質を示すことにとどめた。Table 1 に示す各種ケイ素青銅を厚さ 2 mm に加工し、常温および高温における機械的性質を測定した。この結果を、Table 2 に示した。

各々の合金間には大差はないが、いずれも、600°C~800°C において、極めて高度の伸率が示されている。

Table 3 は、鋳造材、鍛錬材について、高温衝撃圧縮試験を行なった結果を示す。なお、試験片の外観を Photo. 1 に示した。

\* 研究部、工学博士

\*\* 研究部

Table 1 Chemical compositions of silicon bronzes.

Alloy	No.	composition, %							
		Cu	Si	Sn	Mn	Fe	Zn	Ni	Cd
AR	S	Rem.	3.4	1.08	...	...	...	...	0.10
Everdur - 1010	M	Rem.	3.4	...	1.03	...	...	...	...
ASTM. B96-58A-1	F	Rem.	3.4	...	...	0.58	...	0.50	...
Olympic Bronze	Z	Rem.	3.4	...	...	...	1.26	...	...

Table 2 Mechanical properties at elevated temperature.

Temp., °C × 30min	material	AR		Everdur 1010		ASTM B96-58A-1		Olympic Bronze	
		mech. prop.	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Tensile strength, kg/mm²
0			68.8	13	65.1	11	71.6	8	65.8
400			29.6	47	34.4	12	43.9	10	25.5
500			14.8	91	13.4	82	15.2	40	28
600			9.0	72	7.2	96	6.0	132	54
700			5.0	93	4.2	96	3.9	119	7.2
800			2.9	128	2.8	86	3.1	117	76
900			0.12	0	0.82	0	1.9	32	1.4

### 3. フレッキンブル管としてのケイ素青銅

管材をラセン状のフレッキンブルな形状に加工し、それに優れたスプリング性を持たせ、圧力、温度、湿度などの自動調節、あるいは軸封、自由伸縮管として可動部の縁切り用などに使用されるものに、ラセン管または、金属ペローズと呼ばれるものがある。通常、リン青銅とか 20% Zn 入り丹銅系その他適用面に応じて、ステンレス鋼、ニッケル、ベリリューム銅等各種あるが、耐食性と加工性、機械的性質の共に優れたケイ素青銅にも、かなり良好な適応性が得られることから最近少量ながらこの方面に利用されている。以下フレッキシブル管としてのケイ素青銅の性質について述べる。

#### 3・1 機械的性質の焼鈍による変化およびバネ性

Si 3%、Sn 0.9%、Cd 0.08%、残部 Cu よりなる AR ビレットより熱間、冷間圧延により、0.5mm 厚ミの板材を採取し、以下の各試験に用いた。

##### 3・1・1 板材の焼鈍と諸性質の変化

加工度90%まで冷間圧延するそれぞれの状態の引張り強さ、耐力、伸びおよびエリキセン値などの変化を測定し、Fig. 1 に示した。次に、Fig. 2、Fig. 3 に、各々加工度の異なる状態について、100°C～900°C に 30 min. 焼鈍したときの性質の変化を示した。

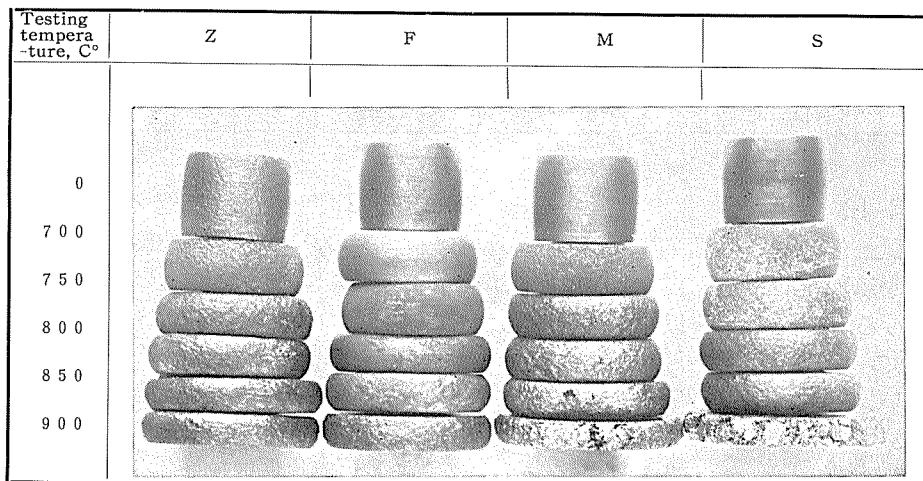


Photo. 1 Appearance of specimens after tapping test.

Table 3 The results of compression tests of silicon bronzes at elevated temperature.

No.	Testing temperature, °C×30min.	50kg × 2m				50kg × 4m	
		as cast		as forged		as forged	
		Compression ratio, %	Appearance of specimen	Compression ratio, %	Appearance of specimen	Compression ratio, %	Appearance of specimen
S	0	19.8	OK	16.4	OK	29.0	OK
	400	25.6	OK	25.3	OK	...	...
	500	27.8	OK	25.8	OK	...	...
	600	30.5	OK	31.4	OK	...	...
	700	38.1	OK	34.9	OK	53.5	OK
	750	...	...	...	...	60.6	OK
	800	48.8	OK	49.9	OK	66.0	OK
	850	...	...	...	...	67.4	Small crack
	900	69.4	Crack	60.6	Crack	76.7	...
M	0	20.9	OK	19.7	OK	28.7	OK
	400	27.5	OK	28.9	OK	...	...
	500	29.7	OK	30.0	OK	...	...
	600	37.2	OK	36.6	OK	...	...
	700	41.9	OK	40.9	OK	58.4	OK
	750	...	...	...	...	63.8	Small crack
	800	57.6	OK	51.8	OK	66.2	Small crack
	850	...	...	...	...	10.0	Small crack
	900	60.4	Crack	65.9	Crack	76.0	...
F	0	18.3	OK	16.6	OK	27.5	OK
	400	26.8	OK	25.0	OK	...	...
	500	26.5	OK	24.2	OK	...	...
	600	37.4	OK	31.7	OK	...	...
	700	40.3	OK	38.2	OK	57.8	OK
	750	...	...	...	...	58.0	OK
	800	51.8	OK	52.4	OK	68.0	OK
	850	...	...	...	...	68.4	OK
	950	59.3	Small crack	60.6	Small crack	71.0	OK
Z	0	22.5	OK	18.3	OK	33.5	OK
	400	29.1	OK	27.2	OK	...	...
	500	29.3	OK	28.9	OK	...	...
	600	41.1	OK	36.9	OK	...	...
	700	41.1	OK	42.9	OK	56.6	OK
	750	...	...	...	...	65.2	OK
	800	52.2	OK	47.5	OK	67.5	OK
	850	...	...	...	...	72.6	OK
	900	58.6	Small crack	65.4	Small crack	73.0	OK

## 3・1・2 曲げ試験

縦板について、各試料を 180° 密着曲げ試験を行ない、Table 4 にその結果を示した。低い加工度でも、加工状態のものは、ワレを生ずるが、約 400°C 以上の焼鈍によりみられなくなる。Fig. 4 は、試料の一端を固着し、90° の繰返シ屈曲を行ない、破断に到る回数を各状態について測定した結果を示す。

## 3・1・3 繰返シタツミ試験

試片は縦板より採取し、0.5mm×10mm×150mm 板材の一部を、Photo. 2 に示すごとき板バネ被労試験機のつかみの位置に固着し、試片の自由端から 3 mm の標点位置

に毎分 200 回の速度で繰返シタツミを、各段階 (4 mm~14.7 mm のタツミ変位量を偏心ローラーの調節で 9 段階にしたもの) に与え、試験片の標点位置における永久タツミを測定し、それが 0.1 mm になったとき、これに相当するバネ限界値を求めた。なお、これらの測定方法は、いずれも JIS H 3702 バネ用洋白板、H 3732 バネ用リン青銅板の規格に準ずるものである。これらの結果を Table 4、および Fig. 5 に示した。バネ性は、加工度の増加および 200°C~300°C における低温焼鈍により高くなり、90% 压延材では、65 kg/mm<sup>2</sup> 以上のバネ限界値を示す。これらの結果からみると、加工→焼鈍材のバネ限界値は、およそ、

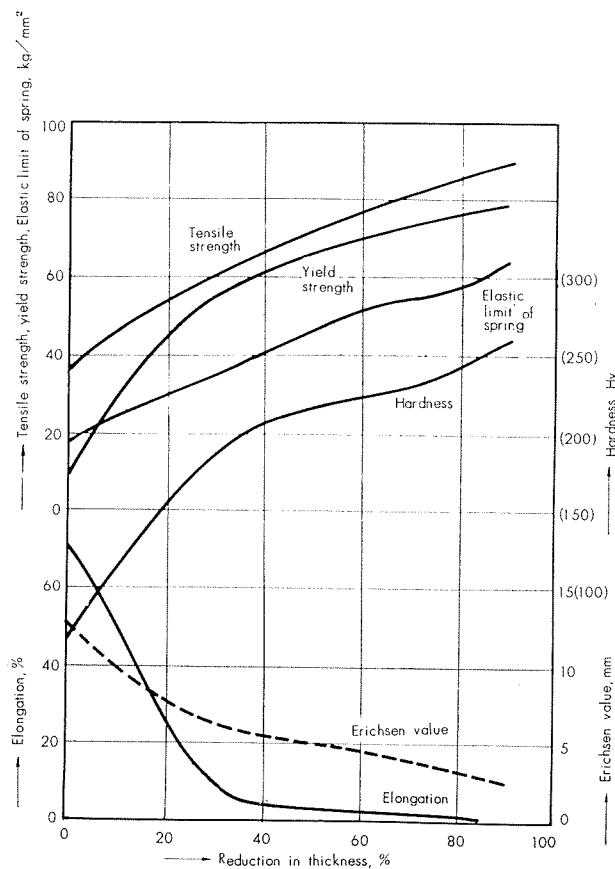


Fig. 1 The change of mechanical properties of silicon bronze by the cold rolling reduction.

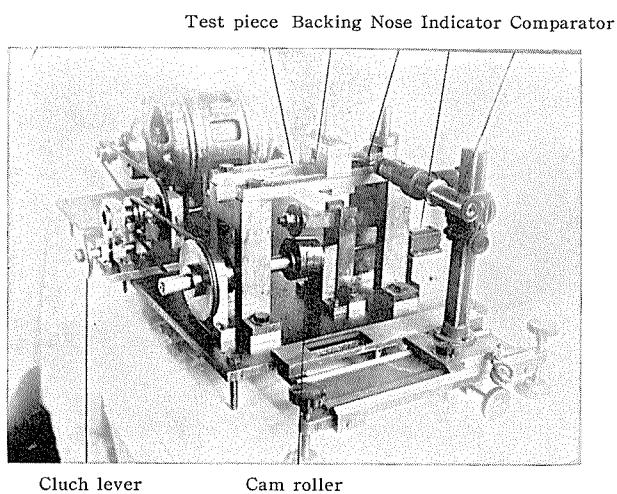


Photo. 2 Instrument for measuring spring characteristics.

引張り強さと耐力の値の中間近辺と認められる。Table 5 は、各種ケイ素青銅について比較した結果の1例を示した。

### 3・2 ラセン管の加工

3・2・1 加工、種々の方法が行なわれているが、ここでは、Photo. 3、Fig. 6 のごとく、油圧により内部から圧力を加え、定間隔に配置された板状の治具の間隙部に、ひだ状に管を膨脹させる絞り加工と、これを長手方向で圧縮する工程とによって、ラセン管に加工されるものを示した。

### 3・2・2 各加工工程における材料の状態

工程としては上記の絞り加工、圧縮加工の前後に焼鈍、および低軟処理が行なわれる。Table 6 は、それぞれの工程途上における材料の状態を示した。なお、Photo. 4 には、各部の組織を示した。以上、材料単独の性質について述べたが、ラセン管としての性能は、設計上の諸点、加工上の問題が加味され、一概にこれだけの性質で云々は十

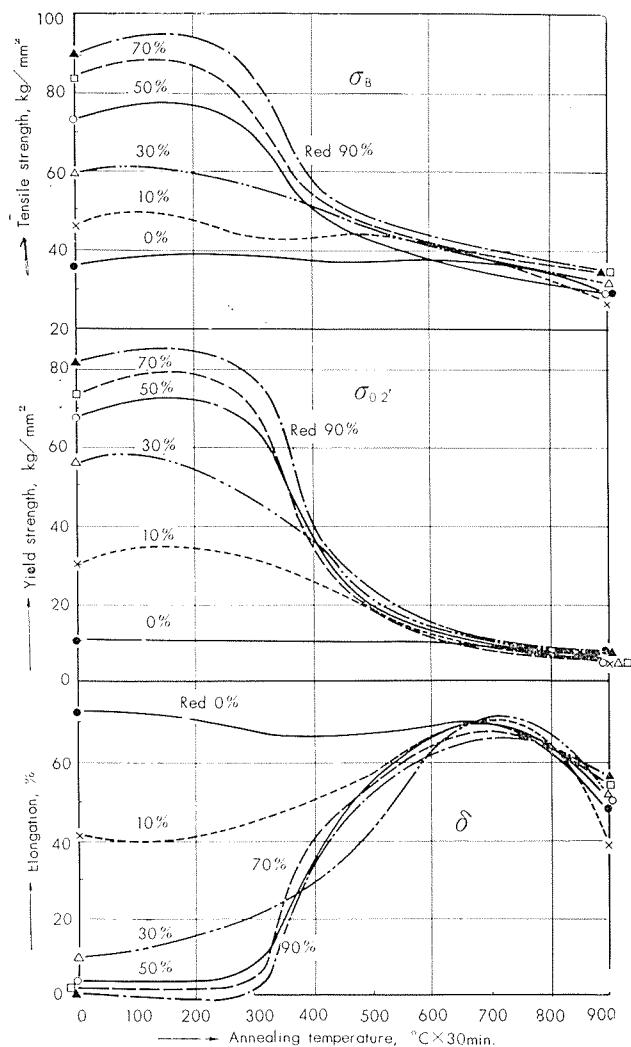


Fig. 2 The change of mechanical properties of silicon bronze by annealing.

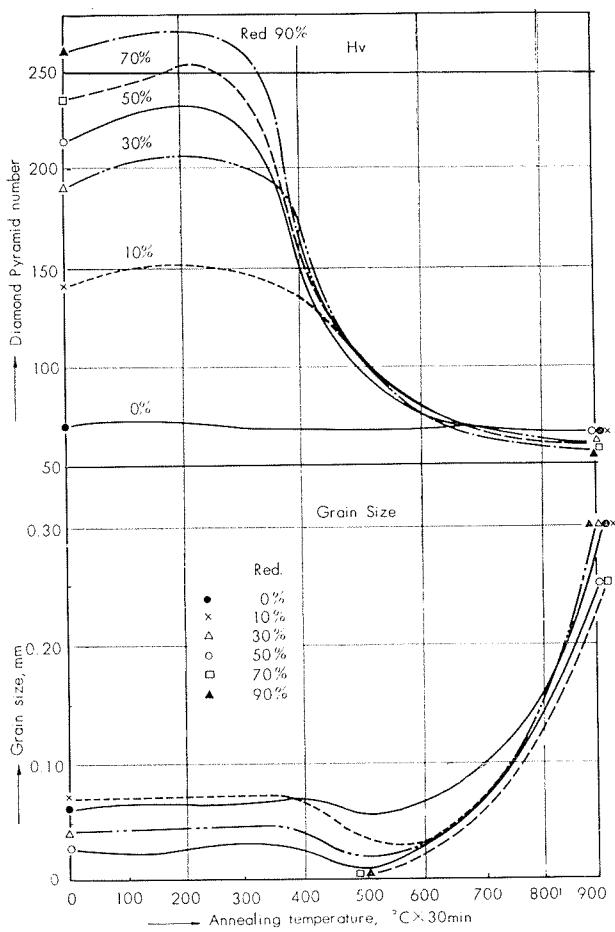


Fig. 3 The changes of mechanical properties of silicon bronze by annealing.

分ではないが、米国で多量に用いられている丹銅、またリン青銅等と比較して、成形加工性の優れていること、時期ワレ等のないこと、バネ性の劣らないこと、などからもラセン管として適した材料であることを示している。

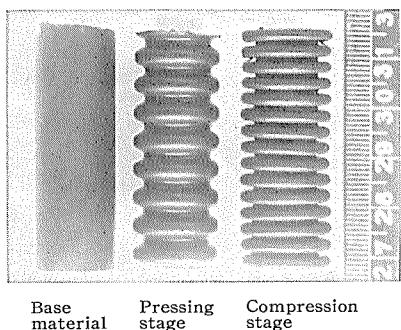


Photo. 3 Photograph of every stage for flexible tube.

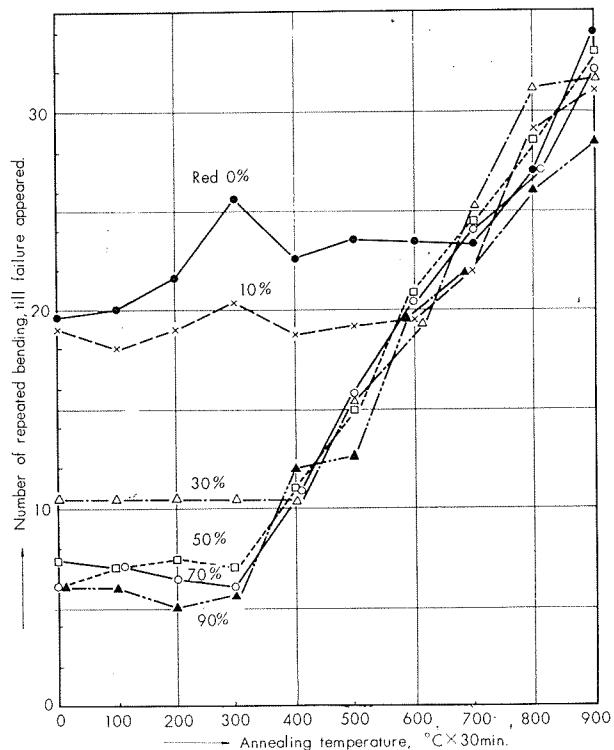


Fig. 4 The results of repeated bending tests.

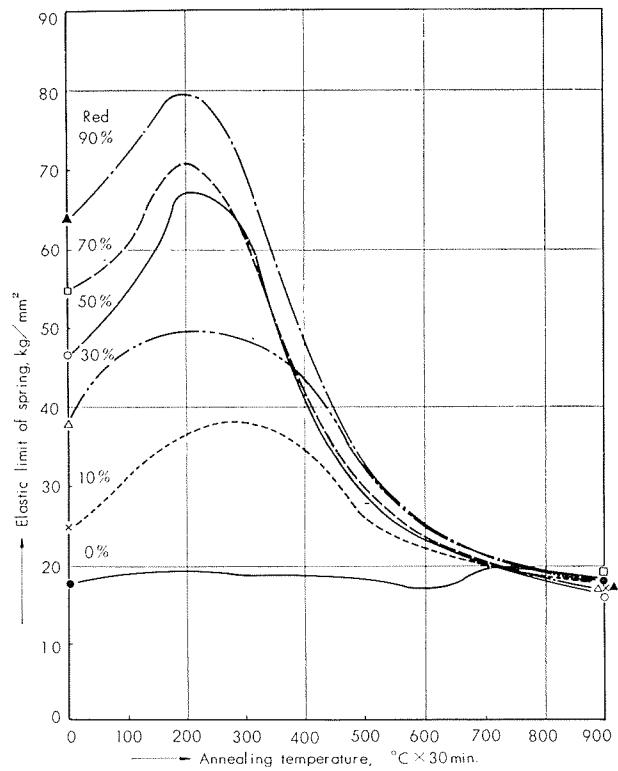


Fig. 5 The changes of elastic limits of spring by anneal treatment.

Table 4 The mechanical properties of silicon bronze sheets.

No.	Reduction, %	Treatment,	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Yield strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Elastic limit of spring, kg/mm <sup>2</sup>	Bending, 180°	Repeated bending test, number	Hardness, Hv	Grain size, mm
0	10	As cold rolled	46.6	30.4	41	25.2	Crack	19.0	143	0.065
1	〃	100°C×30min	49.0	33.6	38	30.7	〃	18.0	148	〃
2	〃	200°C×〃	48.4	32.3	44	37.1	〃	19.0	147	〃
3	〃	300°C×〃	42.6	26.8	47	37.5	OK	20.4	145	0.070
4	〃	400°C×〃	43.3	25.2	48	35.6	〃	18.8	141	〃
5	〃	500°C×〃	42.6	20.5	53	27.1	〃	19.4	84	0.030
6	〃	600°C×〃	40.4	9.4	66	22.7	〃	19.6	75	0.040
7	〃	700°C×〃	36.4	6.5	67	20.3	〃	22.0	67	0.065
8	〃	800°C×〃	33.5	5.6	66	17.5	〃	29.0	58	0.130
9	〃	900°C×〃	27.0	5.1	38	17.4	〃	31.4	16	0.200
0	30	As cold rolled	60.2	56.1	10	35.7	Crack	10.4	193	0.040
1	〃	100°C×30min.	58.8	51.1	13	47.4	〃	〃	198	〃
2	〃	200°C×〃	56.6	49.2	18	49.6	〃	〃	〃	〃
3	〃	300°C×〃	〃	48.0	20	48.4	〃	〃	202	0.045
4	〃	400°C×〃	51.4	35.5	31	45.3	OK	〃	158	0.030
5	〃	500°C×〃	44.5	18.8	54	25.5	〃	15.4	108	0.015
6	〃	600°C×〃	43.5	11.5	60	30.5	〃	19.6	75	0.040
7	〃	700°C×〃	37.7	7.0	68	21.1	〃	25.4	72	0.050
8	〃	800°C×〃	36.2	6.1	59	17.8	〃	31.4	61	0.150
9	〃	900°C×〃	30.6	5.0	51	17.6	〃	31.6	64	0.300
0	50	As cold rolled	72.6	67.4	4	47.6	Crack	7.4	216	0.025
1	〃	100°C×30min.	〃	66.1	3	58.2	〃	7.0	220	〃
2	〃	200°C×〃	73.8	68.0	4	68.2	〃	7.4	221	〃
3	〃	300°C×〃	71.4	64.9	5	64.6	〃	7.0	222	〃
4	〃	400°C×〃	50.0	29.8	40	41.1	OK	11.0	146	〃
5	〃	500°C×〃	48.9	25.5	51	28.7	〃	15.0	123	0.010
6	〃	600°C×〃	44.4	12.4	57	30.0	〃	21.0	75	0.040
7	〃	700°C×〃	38.2	7.1	66	19.2	〃	24.4	70	0.065
8	〃	800°C×〃	36.9	6.0	63	18.0	〃	28.8	60	0.150
9	〃	900°C×〃	21.0	5.2	50	16.9	〃	33.2	68	0.250

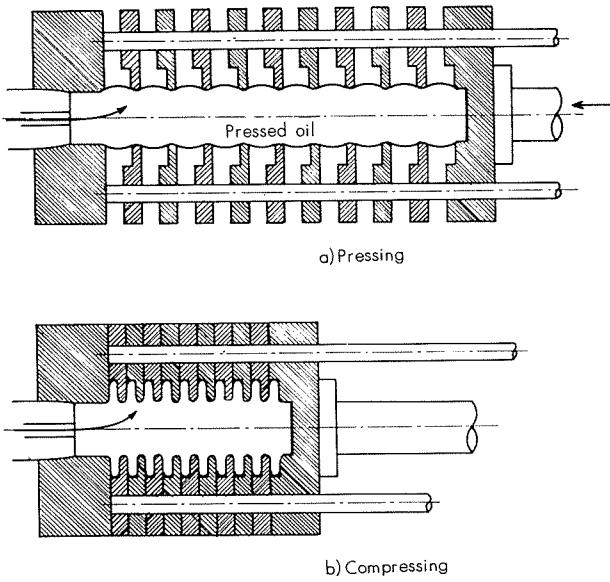
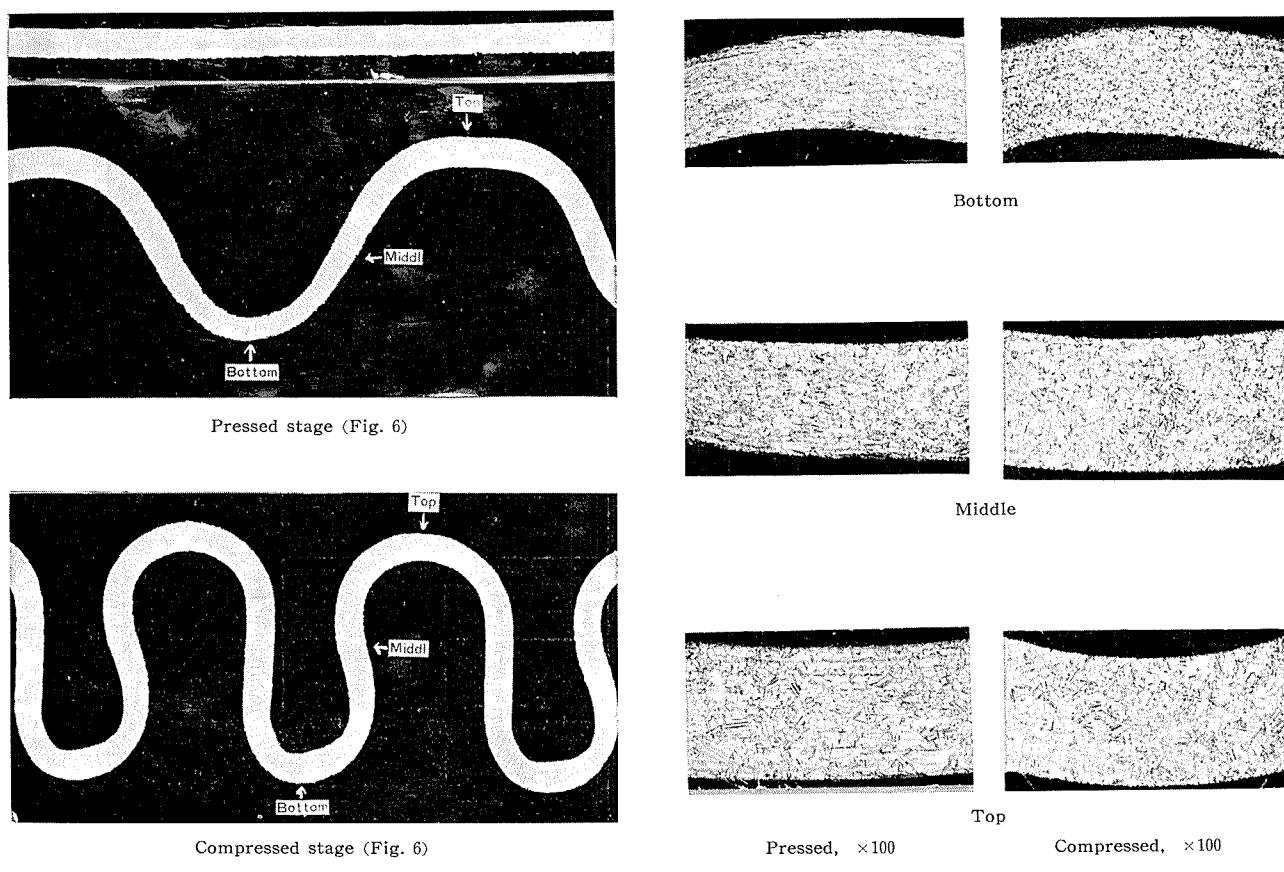


Fig. 6 Schematic figures of press and compression procedure.

Table 5 The Elastic limit of spring of silicon bronzes.

Material Treatment	Elastic limit, kg/mm <sup>2</sup>			
	S	M	Fe	Z
as rolled, 50%	46.5	39.8	47.5	32.8
200°C×30min.	68.0	62.5	68.3	59.6
800°C×〃	18.0	17.8	21.7	16.9

\*0.5mm t sheet



Phot. 4 Appearances of section areal of every stage.

Table 6 Hardness and grain sizes of every position in the stage of flexible tube forming.

		Process order		1		2		3		4		5		6	
		Treatment		Original tube		700°C×2~10min.		Pressing stage		600°C×2~10min.		Compression stage		400°C×2~10min.	
Dimension	measuring position	measuring direction		Longi-	tudinal	Longi-	tudinal	Longi-	tudinal	Longi-	tudinal	Longi-	tudinal	Longi-	tudinal
		Top	middle	section	section	section	section	section	section	section	section	section	section	section	section
A. $24^\phi \times 0.35t$	Top					128 (0.028)		91.8 (0.025)		127 (0.022)		121 (0.022)			
	middle position	170* <sub>1</sub> (0.028)* <sub>2</sub>	163 (0.025)	93.4 (0.030)	90.1 (0.030)	160 (0.025)	182 (0.015)	98.8 (0.020)	105 (0.010)	98.3 (0.020)	127 (0.007)	95.8 (0.022)	121 (0.010)		
	Bottom					196 (0.025)		110 (0.010)		132 (0.010)		123 (0.010)			
B. $16^\phi \times 0.24t$	Top					118 (0.040)		110 (0.028)		124 (0.038)		127 (0.028)			
	middle position	177 (0.035)	179 (0.023)	94.1 (0.040)	90.4 (0.035)	144 (0.040)	197 (0.030)	95.2 (0.020)	102 (0.010)	98.3 (0.020)	139 (0.010)	100 (0.020)	136 (0.010)		
	Bottom					188 (0.040)		127 (0.010)		142 (0.010)		142 (0.010)			
C. $14^\phi \times 0.24t$	Top					122 (0.027)		97.9 (0.027)		131 (0.027)		120 (0.027)			
	middle position	195 (0.035)	195 (0.028)	86.6 (0.035)	89.8 (0.045)	161 (0.027)	186 (0.015)	97.6 (0.020)	108 (0.010)	100 (0.022)	135 (0.008)	97.5 (0.022)	136 (0.008)		
	Bottom					189 (0.027)		106 (0.010)		138 (0.010)		144 (0.010)			

\*<sub>1</sub> Hardness (Hv)\*<sub>2</sub> Grain size

#### 4. ケイ素青銅の溶接性について

この系の合金は、強い拘束応力を受ける場合の溶接では、幾分熱間脆性を示すが、概して、熱伝導性がないため、熱影響部は狭く、溶接が容易とされてきている。しかし、前述のごとく、従来より行なわれている、アセチレンガス溶接によるときは、しばしば溶接ワレが起りがちである。近年になって、急速に発展した不活性ガスタンクステンアーク溶接などが、そのために用いられるように変りつつあるのが現状である。また、熱交換器の管板としての需要が最近になって見られている。従来は、ローラーエキスパンダーにより管の内側を拡げることによって取付けられていたものが、高圧、高温における利用に際して、さらに、管と管板との接合部の健全性が要求されるようになってきた。通常、アルミニウム黄銅管またはアドミラルティ黄銅

管などの銅合金管用の管板として、ネーベル黄銅が主に利用されているが、溶接接合の場合は、それら相互の溶接性は、脱亜鉛の問題、溶接部の健全性の点などで、概して好ましくない。種々検討された結果、ケイ素青銅が好ましいとされているむきもある。ここでは、ケイ素青銅自体の溶接性と、管と管板との溶接接合について二・三実験を行なった結果を述べる。

##### 4.1 不活性ガスアーク溶接性

Table 7 に示す AR の板材及び管材について、不活性ガスアーク溶接を行なった。MIG 溶接には、大阪電機製 SM-42 型シグマ半自動溶接機を、TIG 溶接には、電元社製 SI-200 型手動式アルゴンアーク溶接機を、電源としては、垂下特性のモーターゼネレーター型直流溶接機を用いた。なお、比較のため、酸化アセチレンガス溶接による結果も補足した。

Table 7 Chemical analysis of the silicon bronzes used in experimental welding.

No.	Dimension, mm	Composition, %							
		Cu	Si	Sn	Cd	Fe	Mn	Zn	Pb
1	2	Rem.	3.02	1.00	0.09	0.039	Tr.	Tr.	Tr.
2	3	Rem.	2.83	1.10	0.08	0.038	Tr.	Tr.	Tr.
3	5	Rem.	2.80	1.08	0.07	0.040	Tr.	Tr.	Tr.
4	12	Rem.	2.89	1.05	0.08	0.036	Tr.	Tr.	Tr.
5	35.0 <sup>a</sup> × 3.5 <sup>b</sup>	Rem.	2.85	1.00	0.08	0.038	Tr.	Tr.	Tr.

Table 8 Procedure details for gas-shielded metal arc welding of silicon bronze.

Dimension, mm	3	5	12
Joint design	Square butt	Square butt	60-deg Vee, no root face, 3mm. root space
Backing	Copper	Copper	Copper
Wire size, mm <sup>d</sup>	1.6	1.6	1.6
Arc voltage, V	28~31	28~29	28~30
Arc amperage, A	250~270	250~270	250~270
Number passes	1	2	3
Argon gas, ℓ/min.	60	60	60
Preheating	no	no	no

Table 9 Summary of mechanical properties obtained by the MIG welding.

Base metal	Thickness, mm	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Position of failure	Face bend R=2t, 180 deg.	Root bend R=2t, 180 deg.
AR	3	41.6	47	Base metal	OK	OK
		40.8	45	"	"	"
"	3	41.0	46	"	"	"
		40.0	43	"	"	"
"	5	39.0	33	"	"	"
		39.1	36	"	"	"
"	5	38.0	40	"	"	"
		37.5	38	"	"	"
"	12	36.2	36	Weld bead	"	"
		38.0	39	"	"	"
"	12	39.0	38	"	"	"
		39.3	38	"	"	"

#### 4・3 TIG 溶接の結果

MIG 溶接に較べ、溶接条件、すなわち、速度、ビードの拡がりなど難かしい面もあるが、MIG と同様に溶接部の強度は、ガス溶接によるものに比較し、極めて優れています。Table 10、Table 11 には、TIG 溶接による溶接条件、溶接後の強度などを示した。Table 11 にみられるごとく、管材についてのガス溶接材においては、溶接後の伸率、引張り強さがかなり低いことを示している。Photo. 6 は、厚板についての、TIG 溶接部を示した。気孔のない優れた溶着部が得られている。以上の結果にみられるごとく、ケイ素青銅は、不活性ガスマーク溶接によって優れています。

溶接が可能である。しかし、本材質には、熱間脆性に起因するワレがしばしば発生することは前述のごとくである。Photo. 5 は、その1例を示すもので、ガス溶接においてその頻度が多い。数多い実験例から、結局ワレを防ぐ手段としては、この材料の場合、まず、溶接速度のより早いこと、予熱を行なわぬこと、などが挙げられる。

P. L. Hemmes などによれば、速度の限界として、約 200mm/min. 以上であることが必要と述べている。

板厚、形状によって多少異なるがわれわれの経験からも、この点はうなづける。

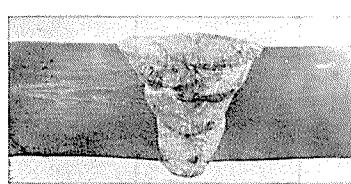
Table 10 Procedure details for gas shielded tungsten arc welding of silicon bronze.

Dimension of base metal	2 mm	5 mm	12 mm	35φ×3.5 t tube
Joint design	Square butt	Square butt	60-deg. Vee 3mm. root face, 1mm. root space	80-deg Vee, 1mm. root face, no root space,
Backing	Copper	Copper	Copper	Copper
Wire size, mm φ	1.6	2	2~7	2
Arc amperage, A	150~130 <sup>t</sup>	130~170	150~300	130~150
Number Passes	1	2	6	1
Argon gas, ℓ/min.	9	9	9	9
Preheating	no	no	no	no

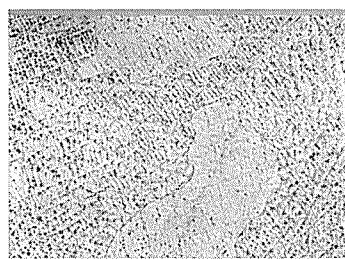
Table 11 Summary of mechanical properties obtained by the TIG welding.

Base metal	Thickness, mm	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Position of failure	Face bend, R=2t, 180 deg.	Root bend, R=2t, 180 deg.
AR	2	40	46	Base metal	OK	OK
〃	〃	〃	44	〃	〃	〃
〃	5	37	37	〃	〃	〃
〃	〃	36	36	〃	〃	〃
〃	12	39	35	Weld bead.	〃	〃
〃	〃	37	38	〃	〃	〃
〃	35φ×3.5	38	42	〃	...	...
〃	* <sub>1</sub> 〃	23	13	〃	...	...

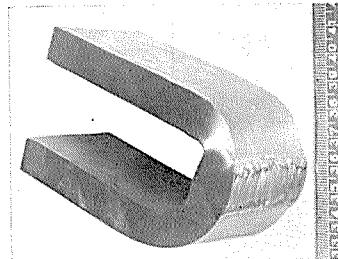
\* Oxyacetylen gas arc welds.



Cross section

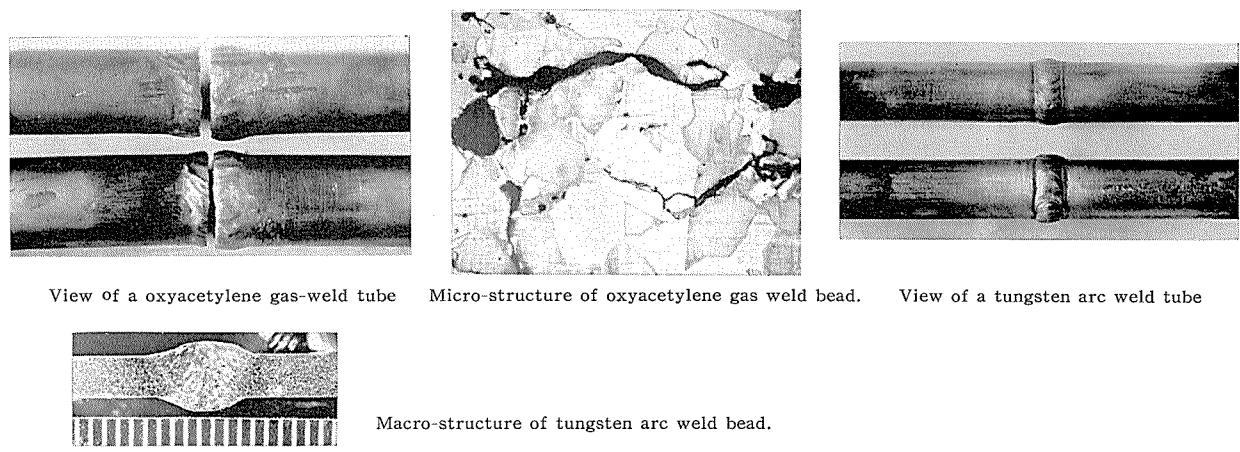


Micro structure of bead, ×100



Bending test specimen R=d, 180 deg.

Photo. 6 Bending test specimen and cross section of gas shielded tungsten ar welds, 12t plate.



#### 4・4 溶接ワレ試験結果

溶接ワレに対する母材および溶加材の成分の影響を簡単に調べる手段として、P. T. Houldcroft の報告している方法を、ケイ素青銅に利用してみた。Fig. 7 に示すごとく、両側から多数のスロットが刻み込まれ、図のごとく対

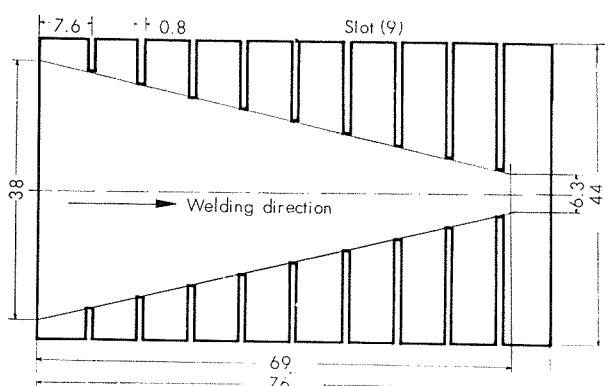


Fig. 7 Schematic figure of cracking test specimen.

称的に各々のスロットの長さが配置されている。溶接が好まると、そこに熱が拡散、伝達してゆくが、それと同時に、ビード部分が膨脹による引張力を受ける。これは、中央にビードが進むにつれて、スロットの入れ方によって多少異なるが、Photo. 7 に示すごとく、ワレが発展する。このワ

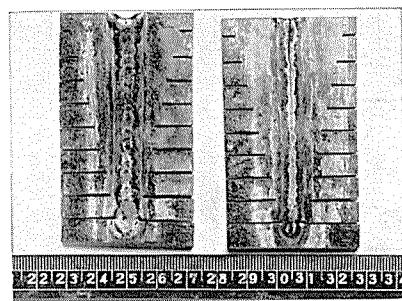


Photo. 7 Photograph of typical test specimens.

レの長短によって、ワレに対する感受性の優劣を検討するものである。実験に際しては、Fig. 8 に示すごとく、水冷した銅板上にグラファイト板片を置き、条件をそろえて

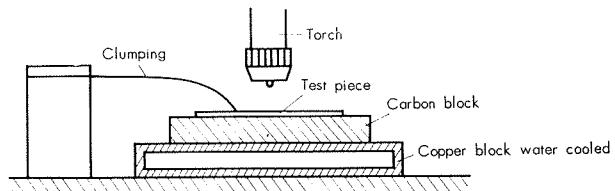


Fig. 8 Position of apparatus used for cracking test.

Table 12 Results of crack tests in silicon bronzes containing various elements.

Material	Length of crack, mm	
	Base metal filler	No filler
3%Si-1%Mn-Cu	5.6	27.4
	9.4	13.1
	9.7	29.4
	10.1	30.1
	10.9	29.0
	9.14	25.8
3%Si-1%Fe-Cu	5.6	8.4
	5.5	17.7
	4.0	16.8
	6.0	8.1
	5.6	8.9
	5.34	11.98
3%Si-1%Zn-Cu	14.1	25.3
	5.8	29.5
	7.4	27.9
	7.7	35.1
	4.7	31.2
	7.94	9.78
3%Si-1%Sn-Cu	9.8	22.1
	12.4	27.9
	11.6	29.5
	8.8	30.5
	14.6	27.6
	11.44	27.52

行なった。試料は、3% SiにMn、Fe、Zn、Si、のそれを約1%添加した、ケイ素青銅を用いた。この結果は、Table 12に示すとく、溶加剤を用いた場合の試験では、いずれも、他の鉄材、非鉄材などに比較して、ワレは短く、不活性ガスアーチ溶接による場合は、ワレにさほど敏感でないことが知られた。ただ、溶加材を用いない場合は、かなり大きなワレが発生し、材料相互の間に優劣がみられた。すなわち、傾向としては、Fe入りケイ素青銅が最も良好であった。

#### 4・5 他種黄銅との溶接

熱交換器の管板用としてのケイ素青銅の用途について、特に、アルミニウム黄銅管、アドミラルティ黄銅管との溶接実験を行なった結果について示す。

予備試験として、Table 13に示す成分の板状の各材料を用いて、TIG溶接を行なった。Table 14に、これら溶接後の機械的性質を示した。アルミニウム黄銅は、ネーバル黄銅に対するよりも、ケイ素青銅に対して、より健全な溶接部の得られることを示した。熱交換器の管板としての適応性については、多数の管が密集したときの溶接による応力の問題、長時間使用せる場合の実地テストなど残された問題が多くあるが、非常に難かしいとされている、アル

ミニウム黄銅等の溶接接合が可能な点は、ケイ素青銅にとっても、熱交換器にとっても大きな発展の一つといえよう。Table 15は、ネーバル黄銅、および、ケイ素青銅厚板と、アルミニウム黄銅およびアドミラルティ黄銅管との溶接接合後の強さを比較したものである。Fig. 9 Photo. 8、Photo. 9は、これらの接合部デザインおよび溶接後の状況を示したものである。

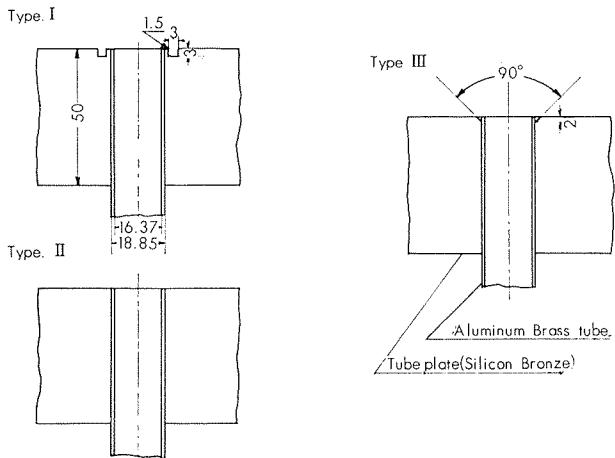


Fig. 9 Joint Designs which have been investigated in this experiments.

Table 13 Chemical compositions of aluminum brass, naval brass and silicon bronze used in this welding test.

Material	Thickness, mm	Composition, %								
		Cu	Al	Si	Fe	Mn	Zn	Sn	Cd	Pb
Aluminum brass	2	78.10	2.0	0.25	0.01	Tr.	Rem.	Tr.	...	Tr.
Naval brass	2	61.80	...	0.01	0.01	Tr.	Rem.	1.10	...	Tr.
Silicon bronze	2	95.26	...	3.05	Tr.	0.86	...	Tr.	...	Tr.

Table 14 Summary of procedure details for this experimental welding and mechanical properties obtained from various combination of welds.

Material	Current, amp.		Number passes,	Travelling speed, mm/min.	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %
Aluminum brass—Naval brass	AC	150~170	1	152	27	8
" "		"	1	157	26	7
Aluminum brass—Silicon bronze	"	160~170	1	200	38	12
" "		"	1	235	38	14
Position of failure	Filler, 2mm □	Face bend, R=2t, 180°	Root bend, R=2t, 180°			
Base metal	Naval brass	Crack	Crack			
"	"	"	"			
Weld bead	Silicon bronze	OK	OK			
"	"	"	"			

Table 15 Tensile strength obtained in welds of the small experimental tube to tube sheet unit.

Tube sheet	Silicon bronze	Silicon bronze	Naval brass	Naval brass
Tube material	Admiralty brass	Aluminum brass	Admiralty brass	Aluminum brass
Joint form	Type I	Type I	Type I	Type I
Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	29~38	29~39	22~27	23~26

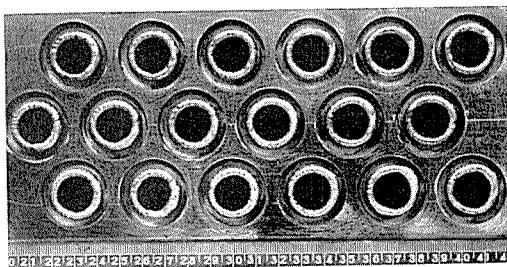
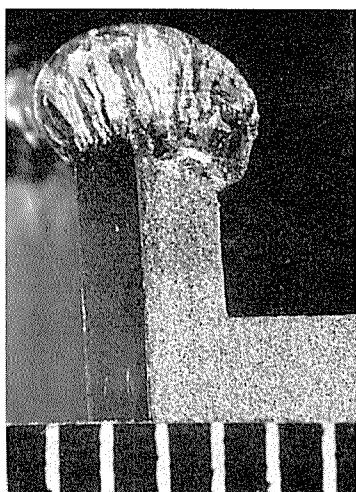
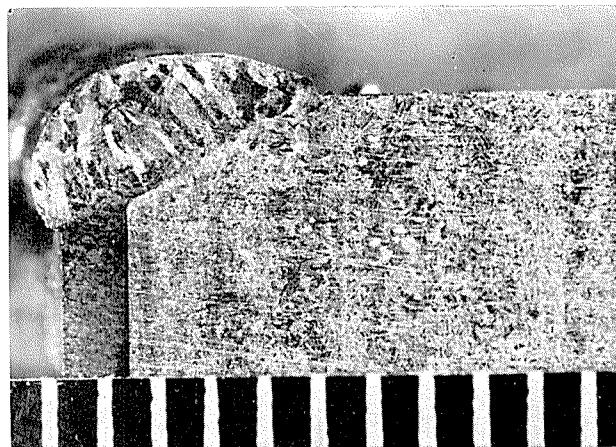


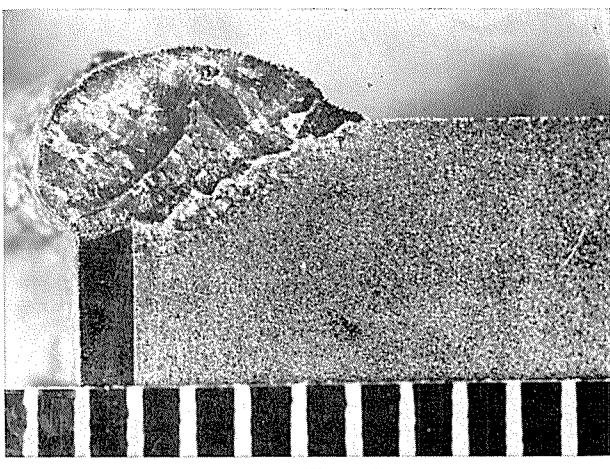
Photo. 8 Photograph of typical welds tube to tube sheet, 18.85 $\phi$  × 1.2t aluminum brass tube, 50t silicon bronze tube sheet.



Type 1 (Figure 9)



Type 3 (Figure 9)



Type 2 (Figure 9)

Photo. 9 Cross sections of welds between silicon bronze tube sheet and aluminum brass tube.

## 5. 結び

ケイ素青銅の新らしい用途面から、そのバネ性および溶接性等について実験した結果、次の事を確めた。

(1) 常温、高温において、高い伸びを有する材料であり、加工性が極めて優れている。

(2) 曲げ試験、繰返シタツミ試験の結果、加工材を 200°C～300°C の低温において焼鈍する事によって、優れたバネ性を有する。リン青銅等に劣らぬバネ限界値を示す。

(3) 不活性ガスアーク溶接によれば、強力なそして、健全な溶接がなされる。

(4) 溶接ワレ試験の結果、不活性ガスアーク溶接では、ケイ素青銅は、ワレに対する感受性が小さい材料である事が知られた。種々同系の類似合金があるが、Fe入りケイ素青銅が、この点から見れば、優れているようである。

(5) ケイ素青銅は、ネーバル黄銅に比して、アルミニウム黄銅、アドミラルティ黄銅等との溶接性が優れている。すなわち、溶接時脱亜鉛の少い、強い溶着部が得られる。

フッ化ホウ素酸溶液における第一鉄・フェナ NS ロニウム  
錯イオンの生成について

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄の吸光光度法

加藤 栄

住友軽金属工業株式会社研究部

# 論文

## フッ化ホウ素酸溶液における第一鉄・フェナンスロリニウム錯イオンの生成について

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄の吸光光度法

加藤 栄\*

### On the Color Development of Ferrous Iron-Phenanthroline Complex in Fluoboric Acid Solution

#### Spectrophotometric Determination of Iron in Zirconium and Zirconium-Base Alloys

by Sakae Kato

The equilibrium constant for the formation of ferrous iron-phenanthroline complex along with  $\text{BF}_4^-$  through the reactions among phenanthrolinium ion,  $\text{FeF}_4^-$  and boric acid at optimum concentrations of hydrogen ion, assuming that the reduction of ferric ion to ferrous takes place instantaneously in presence of hydroxylamine hydrochloride, is derived from the equilibrium equations for the reactions between boric acid and hydrofluoric acid, ferric ion and hydrofluoric acid, and ferrous ion and phenanthrolinium ion in solution, and the possibility of the quantitative determination of iron in hydrofluoric acid solution by 1,10-phenanthroline photometric method is drawn from the conditions.

Apparently, it was confirmed that when enough boric acid was added to the hydrofluoric acid solution contained iron to bring the molar ratio of boric acid to hydrofluoric acid to 1:<4, the formation of ferrous iron-phenanthroline complex had become quantitatively at pH 2.5-6.5 in presence of hydroxylamine hydrochloride, and that the rates of formation of the complex, as the formation of fluoboric acid must be, was increased markedly not only with the increase of the concentrations of boric acid but with the rise of temperature.

Fortunately, zirconium behaved with the same advantage as that of boric acid under the conditions, and the solution of fluoride complexes of zirconium was found to be very stable even at pH 7.

By applying these optimum conditions, the method for the spectrophotometric determination of iron in zirconium and zirconium-base alloys was developed:

Transfer 1g of the sample to a polyethylen-beaker, add 20 ml of water, 4 ml of 18N sulfuric acid and 8 ml of 11.6N hydrofluoric acid, and heat to dissolve. When the reaction subsides, add 2g of boric acid, and dissolve completely. If the expected iron content is less than 0.05%, proceed as directed in below, otherwise transfer the solution to a suitable flask, dilute to the mark with water and mix. Transfer an aliquot containing not more than 0.5mg of iron to the polyethylen-beaker. Dilute to about 60 ml with water, add 1 ml of 10% hydroxylamine hydrochloride solution, and adjust the pH to 3-4 with ammonium hydroxide and dilute hydrochloric acid solution. Add 5 ml of 0.2% 1,10-phenanthroline solution. Then, transfer the solution to a 100 ml calibrated flask, dilute to the mark with water and mix well. Let stand 10 min, and obtain the absorbance of the solution at 510m $\mu$ .

The relative error by the developed method was less than  $\pm 2$  percent at 0.035-0.16 percent iron level.

The advantages of this method are its rapidity and simplicity.

#### 1. 緒言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄の定量方法に関しては、1,10-フェナンスロリンによる吸光光度法、<sup>1), 2)</sup> スルホサルチル酸による吸光光度法およびチオシヤン酸に

\* 研究部

<sup>1)</sup> よる吸光光度法などが発表されている。ASTMにおいては、1,10-フェナンスロリンを用いる吸光光度法が採用されており、またJISジルコニウム分析方法原案委員会においても1,10-フェナンスロリン法およびチオシヤン酸法の二方法について原案審議が終了しそれぞれ規格化の途上にある。

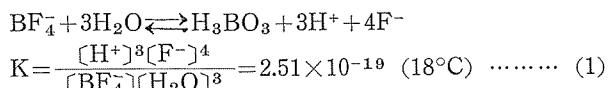
これらの方法のうち筆者はさきに、チオシヤン酸法のフッ化ホウ素酸溶液への適用をくわしく検討して分析方法を確立し良好な結果を得ている。<sup>5)</sup>

本報では、フッ化ホウ素酸溶液における第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの生成について二、三の考察を試みて1,10-フェナントロリンによる鉄の吸光光度法のフッ化ホウ素酸溶液への適用可能なことを推定するとともに、この方法によるジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄の吸光光度法を確立するためにくわしく検討を行なった。実験の結果、定量的条件を明らかにして適用可能なことを確認し、またジルコニウムのフッ化物錯イオンは非常に安定であることがわかったので、これを用いてフッ化ホウ素酸溶液を用いて操作する分析方法を確立した。確立した分析方法によれば、錯形成剤として酒石酸またはクエン酸などを用いる必要がない。したがって室温で容易に操作できる。以下その結果を報告する。

## 2. フッ化ホウ素酸溶液におけるフッ化第二鉄錯イオンとフェナントロリニウムイオンの反応について

1,10-フェナントロリンによる鉄の吸光光度法のフッ化ホウ素酸溶液への適用の可否を推定するために、フッ化水素酸とホウ酸、ジルコニウム(IV価)および鉄(III価)の反応を基にして可能な範囲で二、三の考察を行なった。

ホウ酸にフッ化水素酸を加えてホウ酸、フッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸の間に成立する平衡については、Ruyss<sup>6)</sup>らによってホウ酸を飽和したフッ化カリウム-フッ化ホウ素酸カリウム溶液について次の測定値が報告されている。



ただし、原報は活量で示している。<sup>7)</sup>

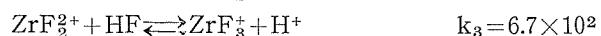
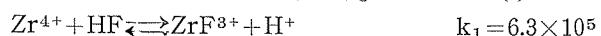
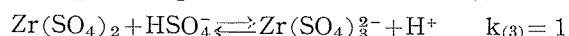
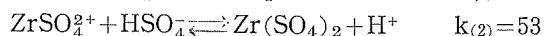
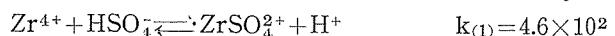
深間内らの考え方を引用して、溶液中でホウ酸が変化していないと仮定し、ホウ酸の溶解度、 $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0.732 \text{ M/l}$  ( $18^\circ\text{C}$ ) また  $[\text{H}_2\text{O}] = 997.6/18.02 \text{ M/l}$  ( $18^\circ\text{C}$ ) から K の値を用いて

$$K_{(1)} = \frac{[\text{H}_3\text{BO}_3] (\text{H}^+)^3 [\text{F}^-]^4}{[\text{BF}_4^-]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

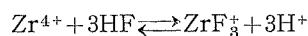
を求める  $K_{(1)} = 3.12 \times 10^{-14}$  が与えられる。実際にはホウ酸の一部または大部分はフッ化ホウ素酸となっていると考えられるから、この値はさらに小さいものであると思われる。<sup>8)</sup>

Ruyss<sup>9)</sup>らによれば、ホウ酸とフッ化水素酸からフッ化ホウ素酸を生成する速度は、 $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$  の比が大きい程また温度が高い程大きい。 $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] = 8, 30.05^\circ\text{C}$ において反応が25%進行するに要する時間は、初濃度  $[\text{HF}] = 0.2681 \text{ M}$  のとき6.5分、初濃度  $[\text{HF}] = 0.1388 \text{ M}$  のときは25分であると報告されている。ゆえに、 $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$  を充分大きくすれば、反応は短時間に平衡に達する。

ジルコニウムと硫酸およびフッ化水素酸について、次の反応についてそれぞれの平衡定数が求められている。<sup>9)</sup>



これより、硫酸-フッ化水素酸とジルコニウムの間の反応では  $\text{ZrF}_n^{n-}$  の生成が優先する。高次のフッ化ジルコニウム錯イオンの生成に関する平衡反応および平衡定数は明らかでないので、上式から



の平衡反応について平衡定数を求める

$$K_{(2)} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 = \frac{[\text{ZrF}_3^+] [\text{H}^+]}{[\text{Zr}^{4+}] [\text{HF}]^3} = 8.86 \times 10^{12} \quad \dots\dots\dots (3)$$

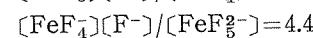
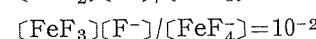
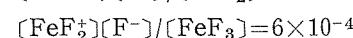
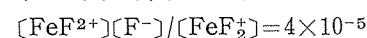
があたえられる。

ゆえに、フッ化水素酸とジルコニウムおよびホウ酸の間に成立する平衡は、式(2)と式(3)から

$$K_{(3)} = \frac{[\text{ZrF}_3^+] [\text{BF}_4^-]}{[\text{Zr}^{4+}] [\text{H}_3\text{BO}_3] [\text{HF}]^3 [\text{F}^-]^4} = 2.84 \times 10^{26} \quad \dots\dots\dots (4)$$

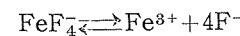
が得られる。これより、 $[\text{HF}]$  および  $[\text{F}^-]$  がある大きさの値をとれば、 $\text{ZrF}_3^+$  と  $\text{BF}_4^-$  の生成が  $\text{Zr}^{4+}$  と  $\text{H}_3\text{BO}_3$  に対して定量的であると考えられる。

また、第二鉄のフッ素化合物については、Weinland<sup>10)</sup>により初めて  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  または  $[\text{FeF}_4]^{11)}$  なる錯イオンの存在が推定された。Babko<sup>12)</sup>らはフッ化第二鉄錯イオンの解離定数を測定して、



なる結果を得て、 $[\text{F}^-] = 6 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ <sup>12)</sup> では大部分が  $\text{FeF}_3^+$  の形で存在するとした。Kleiner<sup>13)</sup>は0.1N硝酸溶液においてフッ化第二鉄イオンは、 $[\text{F}^-] = 10^{-5} \text{ M}$  のとき  $\text{FeF}_2^{2+}$  として60%、 $[\text{F}^-] = 10^{-2.5} \text{ M}$  においては  $\text{FeF}_3^+$  として67%、また  $[\text{F}^-] = 10^{-1.2} \text{ M}$  においては  $\text{FeF}_4^-$  として74%存在することを認めた。

これらの文献および後節でのべる操作条件：呈色溶液のpHは2~6、また  $[\text{F}^-]$  は23.2Mフッ化水素酸1~4mlの使用量から100mlの最終液量では0.23~0.92Mとなる、から第二鉄の大部分は  $\text{FeF}_4^-$  として存在するものと仮定すると、Babko<sup>14)</sup>らの測定値を引用して



なる解離反応の平衡定数は、

$$K_{(4)} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]^4 / [\text{FeF}_4^-] = 1.2 \times 10^{-15} \quad \dots\dots\dots (5)$$

となり非常に小さい。

第一鉄イオンとフェナントロリニウムイオン、 $\text{PhH}^+$ との間に第一鉄・フェナントロリニウム錯イオン、 $\text{FePh}_3^+$

を生成する反応についての平衡定数は、<sup>13)</sup>

$$K_{(5)} = \frac{[\text{FePh}_3^{2+}][\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}][\text{PhH}^+]^3} = 2.5 \times 10^6 \text{ (25°C)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

なる値が与えられている。

還元剤として塩酸ヒドロオキシラミンが溶存する溶液では、



なる還元反応が瞬間に進行するものと仮定すれば、 $[\text{Fe}^{3+}] \cong [\text{Fe}^{2+}]$  と考えることができるから、式(5)と式(6)からフッ化水素酸溶液における第一鉄・フェナンスロリニウム錯イオンの生成についての平衡定数

$$K_{(6)} \cong \frac{[\text{FePh}_3^{2+}][\text{H}^+]^3[\text{F}^-]^4}{[\text{PhH}^+]^3[\text{FeF}_4^-]} \cong 3.0 \times 10^{-9} \quad \dots\dots\dots (7)$$

が得られる。

これよりフッ化ホウ素酸溶液における第一鉄・フェナンスロリニウム錯イオンの生成についての平衡定数は、式(2)と式(7)から

$$K_{(7)} \cong \frac{[\text{FePh}_3^{2+}][\text{BF}_4^-]}{[\text{PhH}^+]^3[\text{FeF}_4^-][\text{H}_3\text{BO}_3]} \cong 9.61 \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる。またジルコニウムが溶存するフッ化ホウ素酸溶液における第一鉄・フェナンスロリニウム錯イオンの生成についての平衡定数は、式(4)と式(7)から

$$K_{(8)} \cong \frac{[\text{FePh}_3^{2+}][\text{BF}_4^-][\text{ZrF}_3^+][\text{H}^+]^3}{[\text{PhH}^+]^3[\text{FeF}_4^-][\text{H}_3\text{BO}_3][\text{Zr}^{4+}][\text{HF}]^3} \cong 8.52 \times 10^{17} \quad \dots\dots\dots (9)$$

となり、これは  $K_{(8)} \cong K_{(7)} \cdot K_{(2)}$  の関係に他ならない。ここに、 $K_{(6)}$ 、 $K_{(7)}$  および  $K_{(8)}$  の値の厳密さについては議論の余地がある。式(7)からフッ化水素酸溶液では、 $\text{FePh}_3^{2+}$  の生成を定量的なものにすることは非常に困難であり実用上殆ど不可能であると思われる。しかし、フッ化ホウ素酸溶液では  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$  と  $[\text{PhH}^+]$  がある大きさの値をとれば、適切な pH において、 $\text{FePh}_3^{2+}$  および  $\text{BF}_4^-$  の生成が  $\text{FeF}_4^-$  に対して定量的であり、またジルコニウムが溶存する溶液においても  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ 、 $[\text{Zr}^{4+}]$ 、 $[\text{HF}]$  および  $[\text{PhH}^+]$  がある大きさの値をとれば、 $\text{FePh}_3^{2+}$  および  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ZrF}_3^+$  の生成が  $\text{FeF}_4^-$  に対して定量的であることが、それぞれ式(8)および式(9)から推定できるものと考える。

### 3. 主な装置と試薬

#### 3.1 装置

日立分光光電度計 EPU-2型 10-mmセル

島津ガラス電極pHメーター GU-1型

#### 3.2 試薬

標準鉄溶液：純鉄 0.5000g を正しくはかりとり、硫酸(1+4) 50ml と硝酸 2ml を加えて加熱溶解後引き続き加熱して硫酸白煙とした。放冷後水を加えて溶解したのち室温に冷却し、1l メスフラスコに移して標線までうすめよくふりませた。この溶液 1ml は鉄 500μg を含む。

この溶液の一定量を分取してうすめ、1ml 中鉄 20μg を含む標準溶液を調製して実験に用いた。

フッ化水素酸 : 23.2N

ホウ酸 : 固体

塩酸ヒドロオキシラミン溶液 (10%)

1,10-フェナントロリン溶液 (0.2%)

### 4. 実験経過および考察

#### 4.1 フッ化ジルコニウム錯イオンの加水分解と発色操作

ジルコニウム 1g に硫酸 10ml と硫酸アンモニウムを 8g の割合で加えて溶解した溶液と、ジルコニウム 1g に硫酸(1+1) 4ml とフッ化水素酸 4ml の割合で加えて溶解後ホウ酸 6g を加えて溶解した溶液を用い、それぞれの溶液のジルコニウム濃度と pH を各種に変化して室温～100°C の温度範囲におけるジルコニウムの加水分解状況を観察した。ただし、pH の調節にはアンモニヤ水と塩酸を用いた。実験結果を Fig. 1 に示した。

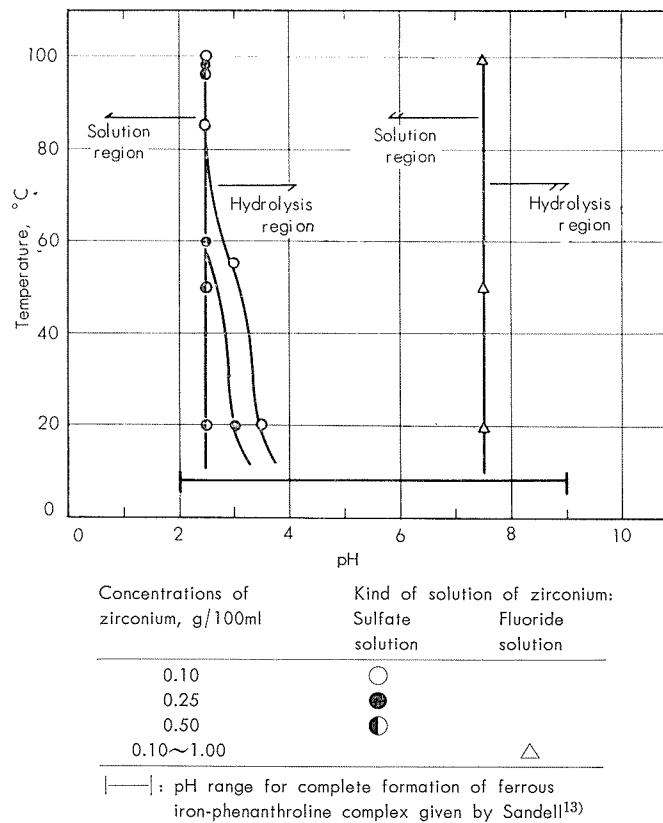


Fig. 1 Hydrolysis regions of zirconium sulfates and zirconium fluorides complexes solution.

硫酸ジルコニウム溶液では、室温の場合 0.055M<sub>Zr</sub> では  $\text{pH} > 2.5$ 、0.028M<sub>Zr</sub> では  $\text{pH} > 3.0$ 、0.011M<sub>Zr</sub> では  $\text{pH} > 3.5$  の条件で、また 100°C 附近では一様に  $\text{pH} > 2.5$  の条件で加水分解し沈澱を生じた。これらの pH は Treadwell による加水分解の起る pH 5.3 とはかなりの差があるが、この理由として実験条件ではジルコニウム塩濃度が高いことから、硫酸ジルコニウム塩の溶解度積が小さいことに原因しているものと考えられる。これらの結果から、硫酸溶液では酒石酸またはクエン酸などの錯形成剤の添加が必要となることがわかった。

しかし、フッ化ホウ素酸溶液では、 $0.011 \sim 0.11\text{M}$ Zr, 室温~ $100^\circ\text{C}$ の条件において  $\text{pH} > 7.5$  で始めて加水分解を生じ、硫酸ジルコニウム錯イオンに比較してフッ化ジルコニウム錯イオンは非常に安定であることがわかった。

このフッ化ジルコニウム錯イオン溶液の安定性は、フェナントロリニウムイオンと第一鉄イオンの反応に対する pH 条件を充分に満足し、またこの条件では酒石酸などの錯形成剤を加えなくてもよいことから操作を簡易にすることができる。

なお、第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色条件については、数多くの論文が発表されており、すでに筆者も検討を完了した事項なのでその成果から引用した次の発色操作を以下の実験に適用した。<sup>15)</sup>

発色操作：試験溶液に塩酸ヒドロオキシラミン溶液（10%）1 ml を加えたのち、アンモニヤ水と塩酸で pH を 3.5 に調節する。1,10-フェナントロリン溶液（0.2%）5 ml を加え、100 ml メスフラスコに移して定容としよくふりませて発色させる。10 分後に波長  $510\text{m}\mu$  で吸光度を測定し、検量線から鉄量を求める。

#### 4・2 フッ化水素酸およびホウ酸濃度

標準鉄溶液を分取し、これにフッ化水素酸の各種液量とホウ酸の各種量を加えて調製した溶液を用いて操作し、第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色におよぼすフッ化水素酸およびホウ酸濃度の影響を検討した。実験結果の一例を Fig. 2 に示した。

フッ化水素酸濃度  $0.23 \sim 0.92\text{M}$  の溶液においてホウ酸を

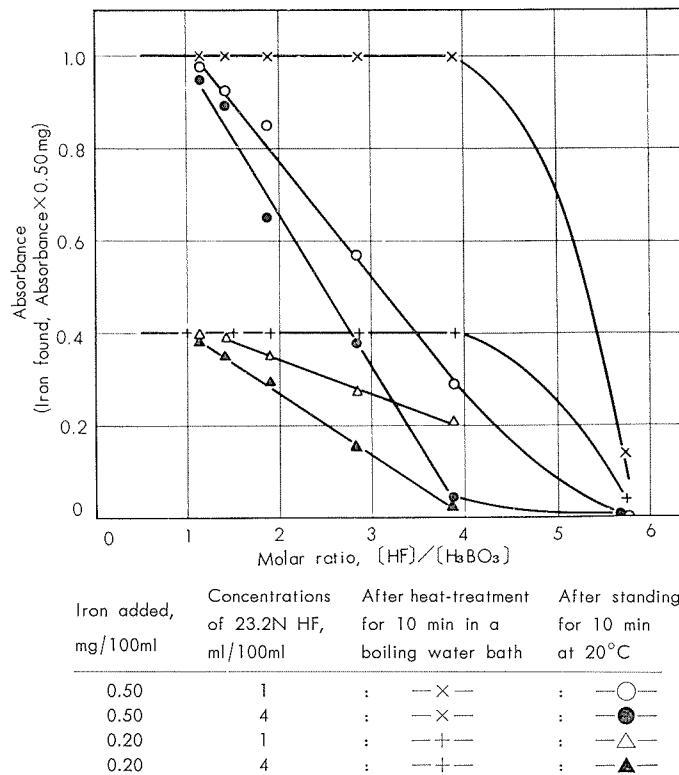


Fig. 2 Color development of ferrous iron-phenanthroline complex as a function of the concentrations of boric acid to that of hydrofluoric acid.

$[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \leq 4$  になるように加えたとき 第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色が認められたが、室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) では定量的な発色は  $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \leq 1$  の条件でのみ認められた。しかし、 $100^\circ\text{C}$  の湯浴を用いて約 10 分間加温するときには、 $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \leq 4$  の条件で定量的な第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色が認められた。

これに対して  $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] > 4$  の条件では、室温で約 24 時間放置しても全く発色が認められなかった。また、 $100^\circ\text{C}$  の湯浴を用いて 10 分間の加温を行なってもわずかに発色を認めたのみで、これらの条件では操作できないことがわかった。

なお、 $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] = 1.2 \sim 3.9$  の溶液では、第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色に対して液温が大きく影響することが認められたが、これは室温での定量的な発色には  $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \leq 1$  の条件が必要であったことから  $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$  の函数としてのフッ化ホウ素酸の生成速度など反応速度的要素が関与していることによるためと考えられる。したがって、フッ化ホウ素酸の加水分解度は小さくそれによる影響は無視できるものと思われる。ゆえに、さきに考察した式(8)の成立に関しては、実際にはフッ化ホウ素酸の生成についての反応速度的要素がかなり大きく影響することになる。

以上の結果から、 $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \approx 0.96$  の条件を選定した。この条件を用いることによって室温で完全に発色させることができる。

#### 4.3 フッ化ホウ素酸-ホウ酸濃度

$[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \approx 0.96$  のフッ化ホウ素酸-ホウ酸の濃度の影響を標準鉄溶液を分取して調製した溶液を用いて検討した。実験結果の一例を Table 1 に示した。

Table 1 Effect of concentrations of fluoroboric-boric acids on the development of ferrous iron-phenanthroline complex.

Iron added, mg/100ml	Concentrations of acid		$\frac{[\text{HF}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$	Absorbance	Iron found, mg/100ml
	HF, ml/100ml	$\text{H}_3\text{BO}_3$ , g/100ml			
0	1	1.5	0.96	0.019	0.00 <sub>9</sub>
0	2	3.0	0.96	0.021	0.01 <sub>0</sub>
0	3	4.5	0.96	0.025	0.01 <sub>2</sub>
0	4	6.0	0.96	0.030	0.01 <sub>5</sub>
0	5	7.5	0.96	0.032	0.01 <sub>6</sub>
0.20	1	1.5	0.96	0.423 0.404	0.20 <sub>2</sub>
0.20	2	3.0	0.96	0.439 0.418	0.20 <sub>9</sub>
0.20	3	4.5	0.96	0.445 0.420	0.21 <sub>0</sub>
0.20	4	6.0	0.96	0.444 0.414	0.20 <sub>7</sub>
0.20	5	7.5	0.96	0.432 0.400	0.20 <sub>0</sub>
0.50	1	1.5	0.96	1.036 1.017	0.50 <sub>8</sub>
0.50	2	3.0	0.96	1.036 1.015	0.50 <sub>7</sub>
0.50	3	4.5	0.96	1.041 1.016	0.50 <sub>8</sub>
0.50	4	6.0	0.96	1.046 1.016	0.50 <sub>8</sub>
0.50	5	7.5	0.96	1.031 0.999	0.49 <sub>9</sub>

\*Absorbance that subtracted blank value.

溶液100ml(フッ化水素酸4ml+ホウ酸6g)のフッ化ホウ素酸一ホウ酸濃度までは、第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色におよぼす影響を全く認めなかった。この濃度を越えるときには、溶解度の限界からホウ酸が析出したのでこしきわけて測定する必要があった。

#### 4・4 ホウ酸濃度とジルコニウム濃度

ジルコニウム0.50gを硫酸(1+1)2mlとフッ化水素酸

2ml、またジルコニウム1.00gを硫酸(1+1)2mlとフッ化水素酸4mlに加熱溶解して調製した二様の溶液を用い、室温でホウ酸0.5~6gの各種量を加えて操作して発色させて測定し、フッ化水素酸溶液において第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色におよぼすホウ酸とジルコニウム濃度の相関的な効果を明らかにするために検討した。実験結果をTable 2に示した。

Table 2 Effect of concentrations of zirconium on the development of ferrous iron-phenanthroline complex in hydrofluoric-boric acids solution.

Zirconium* taken, g/100ml	Acid added :		Molar ratio :		Absorbance **	Iron Found, mg
	HF, ml/100ml	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , g/100ml	[HF] <sub>total</sub> / [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ] <sub>total</sub>	([HF] <sub>total</sub> -[HF] <sub>bound to ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></sub> )/ [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ] <sub>total</sub>		
0.50	2	0.5	5.76	1.72	0.493	0.24 <sub>6</sub>
0.50	2	1.0	2.88	0.86	0.491	0.24 <sub>5</sub>
0.50	2	2.0	1.44	0.43	0.496	0.24 <sub>8</sub>
0.50	2	2.5	1.15	0.34	0.490	0.24 <sub>5</sub>
0.50	2	3.0	0.96	0.29	0.488	0.24 <sub>4</sub>
0.50	2	4.0	0.72	0.22	0.493	0.24 <sub>6</sub>
1.00	4	1.0	5.76	1.72	0.970	0.48 <sub>5</sub>
1.00	4	2.0	2.88	0.86	0.969	0.48 <sub>4</sub>
1.00	4	3.0	1.92	0.57	0.970	0.48 <sub>5</sub>
1.00	4	4.0	1.44	0.43	0.992	0.49 <sub>6</sub>
1.00	4	5.0	1.15	0.34	0.997	0.49 <sub>8</sub>
1.00	4	6.0	0.96	0.29	0.970	0.48 <sub>5</sub>

\* Certificated value of iron in zirconium: 0.049% (by ASTM method<sup>33</sup>).

\*\* Absorbance that subtracted blank value.

[HF]<sub>total</sub>/[H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]<sub>total</sub>=0.72~5.76、またはZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup>錯イオンの優先的生成を仮定してこの反応量を差引いた([HF]<sub>total</sub>-[HF]<sub>bound to ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></sub>)/[H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]<sub>total</sub>=0.22~1.72の溶液において第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの定量的な発色が認められた。

のことから、実用的濃度のジルコニウムとホウ酸が溶存する溶液では、「4・2」でのべた実験結果と比較して、フッ化ホウ素酸の生成速度についてもかなり大きいものと考えられる。したがって、この場合さきに考察した式(9)が成立するものと仮定すれば、実際条件においてはその平衡は速やかに成立することになる。

#### 4・5 ジルコニウム濃度と発色時のpH

ジルコニウム1gについて硫酸(1+1)4mlとフッ化水素酸4mlおよびホウ酸2gの割合で加えて溶解して調製したジルコニウム0.1~1gを含む溶液([HF]<sub>total</sub>/[H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]<sub>total</sub>≈2.8)を用い、各溶液のpHを2.5~6.5の各種に調節して操作して第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色におよぼすジルコニウム濃度とpHの影響を検討した。実験結果の一例をTable 3に示した。

溶液100ml中ジルコニウム0.1~1gを含むどの溶液でもpH2.5~6.5の範囲において、第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの定量的な発色を認めた。なお、ジルコニウムが溶液100ml中0.5g以上の高い濃度の溶液のpHを5.0以上に調節するときには、調節時に局部的にジルコニウム塩の

沈殿が生成するので加熱溶解する必要があった。

以上の結果から発色時のpHを2.5~4とした。

Table 3 Effect of pH on the development of ferrous iron-phenanthroline complex in fluoboric acid solution containing zirconium.

Zirconium taken, g/100ml	Concentrations of acid:			pH	Ab- sorbance **	Iron found, mg
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+1), ml/100ml	HF, ml/100ml	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , g/100ml			
0.10	2	1	0.5	2.5	0.098	0.04 <sub>9</sub>
0.10	2	1	0.5	3.5	0.098	0.04 <sub>9</sub>
0.10	2	1	0.5	5.0	0.102	0.05 <sub>1</sub>
0.10	2	1	0.5	6.5	0.099	0.04 <sub>9</sub>
0.25	2	1	0.5	2.5	0.241	0.12 <sub>0</sub>
0.25	2	1	0.5	3.5	0.249	0.12 <sub>4</sub>
0.25	2	1	0.5	5.0	0.248	0.12 <sub>4</sub>
0.25	2	1	0.5	6.5	0.245	0.12 <sub>2</sub>
0.50	2	2	1.0	2.5	0.490	0.24 <sub>6</sub>
0.50	2	2	1.0	3.5	0.488	0.24 <sub>4</sub>
0.50	2	2	1.0	5.0	0.496	0.24 <sub>8</sub>
0.50	2	2	1.0	6.5	0.486	0.24 <sub>3</sub>
1.00	4	4	2.0	2.5	0.971	0.48 <sub>5</sub>
1.00	4	4	2.0	3.5	0.997	0.49 <sub>8</sub>
1.00	4	4	2.0	5.0	0.992	0.49 <sub>6</sub>
1.00	4	4	2.0	6.5	0.974	0.48 <sub>7</sub>

\* Certificated value of iron in zirconium: 0.049% (by ASTM method<sup>33</sup>).

\*\* Absorbance that subtracted blank value.

## 4・6 第一鉄および第二鉄のフッ素化合物

「2」において、塩酸ヒドロオキシラミンが溶存する溶液では  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の還元反応が瞬間に進行するものとした仮定のもとに  $[\text{Fe}^{3+}] \cong [\text{Fe}^{2+}]$  として式(7), (8)および(9)を導いた。したがって、この仮定条件が妥当性をもつためには、鉄イオンの初期溶存状態は  $\text{FeF}_n^{2-n} \gg \text{Fe}^{2+}$  であると共に上記の還元反応に少なくとも律速段階があつてはならない。

ここに第一鉄および第二鉄のフッ素錯化合物について、それぞれの解離反応の平衡定数を  $K_{d1}, K_{d2}$  とするとき(ただし、 $K_{d1} \neq K_{d2}$ )、各錯イオンについて解離生成する鉄イオンの濃度は  $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$  であるはずである。したがって、鉄イオンのすべてが第一鉄のフッ素錯化合物を形成して溶存しているものとすれば、フェナントロリニウムイオンとの呈色反応においては還元反応過程を含む第二鉄のフッ素錯化合物との反応の場合と比較して、少なくとも速度的に律速されないものと思われる。そこで、「4・2」における実験結果から  $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \cong 2.8$  の条件を適用して検討を試みた。

標準鉄溶液を分取し塩酸ヒドロオキシラミンを加えて第一鉄イオンに還元したのちフッ化水素酸4 mlとホウ酸2 gを加えて溶解して調製した溶液と、同じ標準鉄溶液を過マンガン酸カリウムで完全に第二鉄イオンに酸化したのちフッ化水素酸4 mlとホウ酸2 gを加え、つぎに塩酸ヒドロオキシラミンを加えて調製した溶液を用いて発色させて比較した。実験結果を Table 4 に示した。

Table 4 Effects of fluoride complexes of ferrous and ferric iron on the formation of ferrous iron-phenanthroline complex.

Iron added, mg/100ml	Conditions for complexation of iron	Molar ratio, $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$	Absorbance *	Iron found, mg/100ml
0.20	Reduced to $\text{Fe}^{2+}$ with hydroxylamine hydrochloride, then added 4ml of 23.2N HF and 2g of $\text{H}_3\text{BO}_3$ : $[\text{FeF}_n^{2-n}] \gg [\text{Fe}^{2+}]$ .	2.88	0.261	0.13 <sub>0</sub>
		2.88	0.271	0.13 <sub>6</sub>
		2.88	0.649	0.32 <sub>4</sub>
		2.88	0.627	0.31 <sub>3</sub>
0.20	Oxidized to $\text{Fe}^{3+}$ by permanganate, added 4 ml of 23.2N HF and 2g of $\text{H}_3\text{BO}_3$ , and then added hydroxylamine hydrochloride: $[\text{FeF}_n^{2-n}] \gg [\text{Fe}^{3+}]$ .	2.88	0.259	0.12 <sub>0</sub>
		2.88	0.276	0.13 <sub>8</sub>
		2.88	0.616	0.30 <sub>8</sub>
		2.88	0.634	0.31 <sub>7</sub>

\* Absorbance measurements were made at 10 min, at 20°C, after adding 1,10-phenanthroline.

初期溶存状態が第一鉄および第二鉄の溶液共によく一致した吸光度を与えたことから、さきに述べた仮定は近似的に妥当なものと考えられる。

## 4・7 第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色経過と液温

標準鉄溶液 ( $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] \cong 0.96$ ) とジルコニウム試料溶液  $\{([\text{HF}]_{\text{total}} - [\text{HF}]_{\text{bound to ZrF}_6^{2-}}) / [\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{total}} \cong 0.86\}$  を用い、15°, 20° および 30°C の各液温で操作して第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色経過をしらべた。実験結果を Table 5 に示した。

Table 5 Effect of temperature on the development of ferrous iron-phenanthroline complex.  
(Concentration of hydrofluoric acid: 4ml of 23.2 N HF per 100ml,  $[\text{HF}] / [\text{H}_3\text{BO}_3] = 0.96$ )

Zirconium taken, g/100ml	Iron added, mg/100ml	Temperature, °C	Stand time, min							
			1	3	5	10	15	60	120	24×60
			Absorbance							
0	0	15	0.014	0.017	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.018
		0.10	0.173	0.184	0.194	0.205	0.215	0.222	0.222	0.222
		0.10	0.188	0.202	0.210	0.217	0.217	0.220	0.220	0.220
		0.10	0.194	0.210	0.217	0.217	0.217	0.217	0.220	0.220
		0.30	0.428	0.456	0.483	0.560	0.614	0.623	0.623	0.623
		0.50	0.737	0.804	0.860	0.967	1.009	1.022	1.027	1.027
		0.50	0.869	0.907	0.967	1.012	1.022	1.018	1.022	1.022
		0.50	0.903	0.979	1.018	1.018	1.022	1.027	1.027	1.027
		0.10	0.104	0.105	0.104	0.106	0.106	0.107	0.107	0.107
		0.25	0.125	0.137	0.143	0.184	0.215	0.222	0.225	0.226
0.25	0.25	20	0.152	0.174	0.194	0.222	0.222	0.225	0.225	0.226
		30	0.164	0.184	0.218	0.222	0.222	0.226	0.226	0.226
		15	0.365	0.387	0.428	0.451	0.453	0.455	0.456	0.458
		15	0.684	0.737	0.780	0.873	0.914	0.924	0.928	0.928
		20	0.745	0.810	0.870	0.921	0.921	0.924	0.928	0.928
		30	0.810	0.869	0.924	0.921	0.924	0.928	0.928	0.928

定量的な発色は、液温が15°Cの場合1,10-フェナントロリン試薬添加15分後より、20°Cの場合には10分後より、および30°Cの場合には5分後より認められた。そして、これより少なくとも24時間は一定した吸光度を与えた。

#### 4・8 フッ化ホウ素酸溶液における諸元素の影響

酒石酸を添加したフッ化ホウ素酸溶液における実験結果<sup>15)</sup>を参考にして、主要な元素の若干についてその影響の確認を行なった。なお、試験溶液の調製には  $[HF]/[H_3BO_3] \cong 0.96$  を適用して溶液100ml中フッ化水素酸の添加量を4ml、ホウ酸は6gまた硫酸は1mlとし、発色は「4・1」でのべた操作にしたがつた。

$Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$  および  $W^{6+}$  は第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色を妨害したが、 $Ni^{2+}$ ,  $W^{6+}$  各0.5mg,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  各1mg,  $Mo^{6+}$  2mgの各量までは許容できた。

その他の諸元素の許容量は、いずれもジルコニウムおよびジルコニウム合金中の不純分の含有量以上であった。

以上の結果を Table. 6 に一括して示した。

Table 6 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of iron.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml	Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml
Group 1 * :			Group 2 * :		
Al	$AlCl_3$	30	Cu	$CuCl_2$	1**
Cr	$Cr_2(SO_4)_3$	5	Ca	$CaCl_2$	5
Co	$CoSO_4$	1**	Mg	$MgSO_4$	5
Mn	$MnSO_4$	10	Mo	$Na_2MoO_4$	2**
Ni	$NiSO_4$	0.50**	P	$(NH_4)_2HPO_4$	1
Pb	$PbCl_2$	1	W	$Na_2WO_4$	0.50**
Si	$Na_2SiO_3$	5	Sn	$SnCl_2$	10
V	$Na_4V_2O_7$	4**		$SnCl_4$	10
Ti	$Ti(SO_4)_2$	30	Zr	Metal	1000

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

\*\* Maximum amount permissible

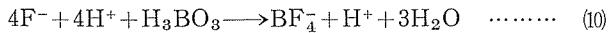
#### 4・9 考 察

「4・2」における実験結果からフッ化ホウ素酸溶液として操作するときには、 $[HF]/[H_3BO_3]$  比の大きさが第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの発色に大きく影響した。そして、 $[HF]/[H_3BO_3]=1.2\sim 3.9$  の条件ではその他の条件が規定されている場合、第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの定量的な発色はこの比の大きさと温度の函数として考えられる。

ここで、フッ化ホウ素酸の生成速度が式(8)の平衡速度を律速するものとすれば、式(7)の平衡反応で与えられる第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの呈色変化を測定することによってその大きさを定性的に推定できるものと考えられる。

フッ化水素酸の溶存状態については色々と問題があつてむづかしいことであるが、この場合溶液中でフッ化水素酸<sup>14)</sup>

はすべて解離しているものと仮定し、 $[F^-] \gg [FeF_4^{3-n}]$  であるから、フッ化ホウ素酸の生成反応は次式であらわされるものとする。



式(10)において  $t$  時間後における未反応の  $F^-$  量は、式(7)を变形して得られる次式によって近似的に与えられるものと思われる。

$$[F^-]_t^4 \cong K_{(6)} \left\{ \frac{[Fe]_{\text{added}} - [Fe]_{\text{found at } t}}{[Fe]_{\text{found at } t}} \right\} \frac{[PhH^+]_{\text{added}}^3}{[H^+]^3} \quad \dots \dots \dots (11)$$

ただし、 $[Fe]_{\text{added}} \cong [FeF_4^-]$ ,

$[Fe]_{\text{found}} \cong [FePh_3^{2+}]$ ,

また、 $PhH^+$  の解離定数は  $1.1 \times 10^{-5}$  ( $25^\circ C$ )<sup>14)</sup> と小さく、さらに  $[PhH^+] \gg [FePh_3^{2+}]$  であるから、

$[PhH^+]_{\text{added}} \cong [PhH^+]$

とおくことができる。

式(11)において  $([Fe]_{\text{added}} - [Fe]_{\text{found at } t}) / [Fe]_{\text{found at } t} = 1$  とおき、「4・1」でのべた発色操作による1,10-フェナントロリン試薬の添加量とpHを用いて  $[F^-]_t$  を求めると

$$4 \log [F^-]_t \cong \log K_{(6)} + 3 \log [PhH^+]_{\text{added}} + 3 \text{ pH}$$

から、 $[F^-]_t \cong 0.010$  が得られる。

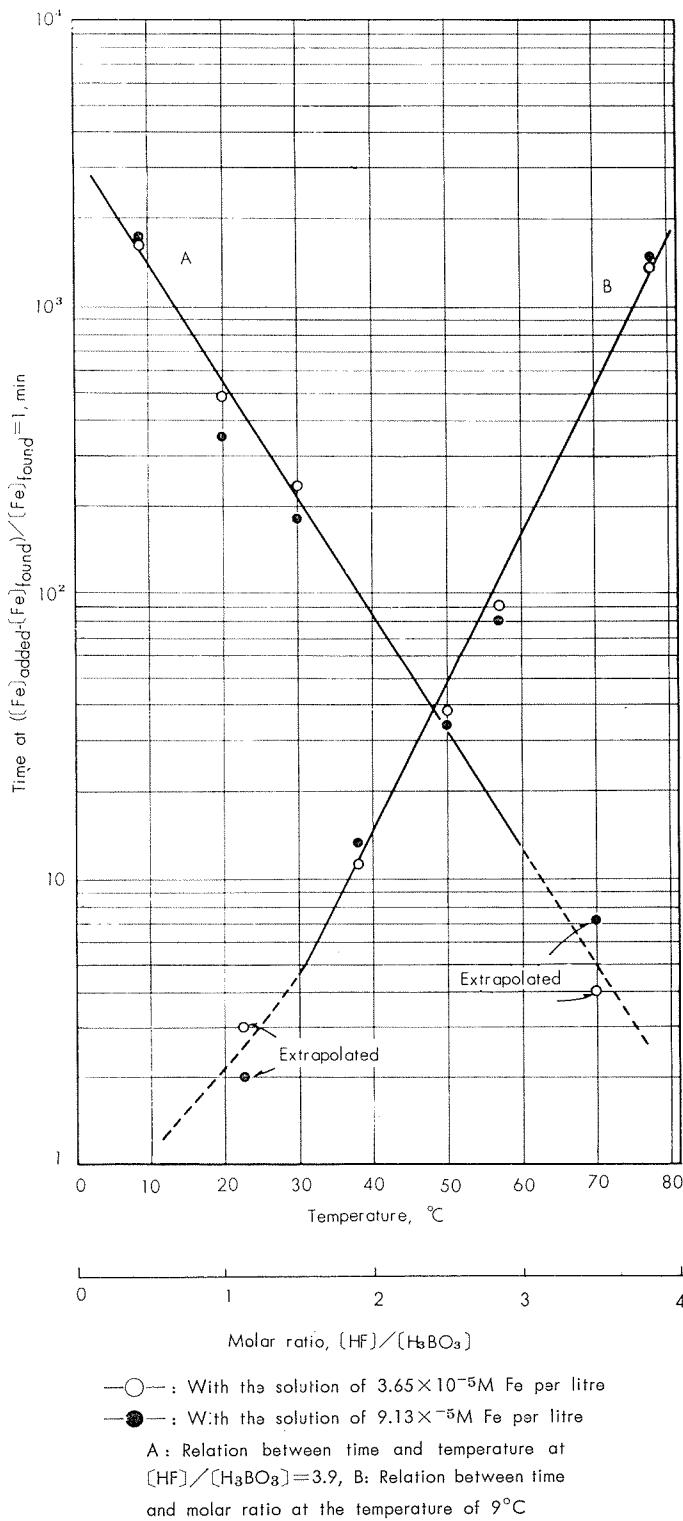
そこで、標準鉄溶液を  $3.65 \times 10^{-5}$  および  $9.13 \times 10^{-5}$   $MFe^{3+}/l$  になるように分取した溶液を用い、フッ化水素酸の添加量を一様に4ml(0.928MHF/l)としたのち液温を10°Cに保ちつぎにホウ酸を  $[HF]/[H_3BO_3]=1.2\sim 3.9$  になるよう加えて調製した溶液と、同様な鉄溶液を用い、フッ化水素酸を一様に4mlとホウ酸1.5gを加えて  $[HF]/[H_3BO_3] \cong 3.9$  に調節すると同時に液温を9~100°Cに変化した溶液を用いて検討した。各溶液の添加鉄量の50%が第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンを生成するに要する時間、近似的に溶液中のフッ化水素酸の98.9%量がフッ化ホウ素酸を生成したものと考えられる時間を測定した。

ここに得た結果から、 $[HF]/[H_3BO_3]$  比の大きさと時間の関係および  $[HF]/[H_3BO_3] \cong 3.9$  において温度と時間の関係を作図して示したのが Fig. 3 である。

Fig. 3 から、フッ化ホウ素酸のみかけの生成速度は、 $[HF]/[H_3BO_3]$  比の大きさと温度に比例して対数函数的に増加するといえる。そして、式(8)の平衡式によって近似される第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンおよびフッ化ホウ素酸イオンの生成は、速度的には  $[H_3BO_3]/[HF]$  比の大きさと温度に比例して対数函数的に増加するとともに、これらと  $[H^+]$  および  $[PhH^+]$  がある大きさの値をとれば  $FeF_4^-$  に対して定量的であるといえる。

なお、フッ化ホウ素酸の生成に関して式(11)を引用した本考察の妥当性を確認するために、さきに用いたのと同じ標準鉄溶液を調製し、式(11)より添加鉄量の1%, 50%および99%が発色するときの  $[F^-]$  量を求めて:  $3.3 \times 10^{-2}$ ,  $1.04 \times 10^{-2}$  および  $3.3 \times 10^{-3} M$  となる、これらをフッ化水素酸として添加したのち、「4・1」でのべた操作にしたがって発色させて検討した。測定した結果を Table 7 に示した。

発色50%の期待値については実測値との間にいささかの開きがあるが、これは吸光度が時間と共に著しく高くなっていることから、フッ化第二鉄錯イオンの溶存状態がフェナントロリニウムイオンとの間の反応についての平衡速度に影響しているのではないかと考えられる。



**Fig. 3** Rates of formation of the ferrous iron-phenanthroline complex as a function of the temperatures, and of the concentrations of boric acid to that of hydrofluoric acid.

**Table 7** Influence of the concentrations of hydrofluoric acid on the formation of ferrous iron-phenanthroline complex.

Iron added, mg/100ml	Concentration of hydrofluoric acid, M/l	Percent of iron complexed with phenanthroline ion			
		Theoretical value *	Experimental values		
			After standing for 10 min	After standing for 60 min	After standing for 180 min
0.20	$3.3 \times 10^{-3}$	99	48.5	87.6	95.4
0.20	$1.0 \times 10^{-2}$	50	5.7	9.3	17.0
0.20	$3.3 \times 10^{-2}$	1	3.1	3.1	3.1
0.50	$3.3 \times 10^{-3}$	99	41.0	81.2	98.8
0.50	$1.0 \times 10^{-2}$	50	3.1	6.8	16.5
0.50	$3.3 \times 10^{-2}$	1	1.6	1.9	2.1

\* calculated from the conditions of the determination of iron using equation (11)

\*\* at the temperature of 20°C

## 5. 分析方法

(1)(2) 試料をポリエチレンビーカーにはかりとり、水 20ml と硫酸およびフッ化水素酸を加えて加熱溶解したのちホウ酸を加えて溶解する。

水を加えて約 60ml にうすめ、塩酸ヒドロオキシラミン溶液(10%) 1ml を加えたのち、アンモニア水(1+1)と塩酸(1+1)で pH を 3~4 に調節する。

溶液をふりまぜながら、1,10-フェナントロリン溶液(0.2%) 5ml を加えたのち、100ml メスフラスコに移して標線までうすめよくふりまして発色させる。

溶液の一部を光度計のセルにとり、波長 510mμ で吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差引いたのち、あらかじめ作成した検量線から試料の鉄含有率を求める。

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

鉄含有率, %	試料はかりとり量, g	試料の溶解に用いる酸量;		
		$H_2SO_4$ (1+1), ml	$HF$ (1+1), ml	$H_3BO_3$ , g
0.01~0.50	0.10	2	2	2*
0.004~0.20	0.25	2	3	3*
0.002~0.10	0.50	2	5	2 4*
0.001~0.05	1.00	4	8	2 6*

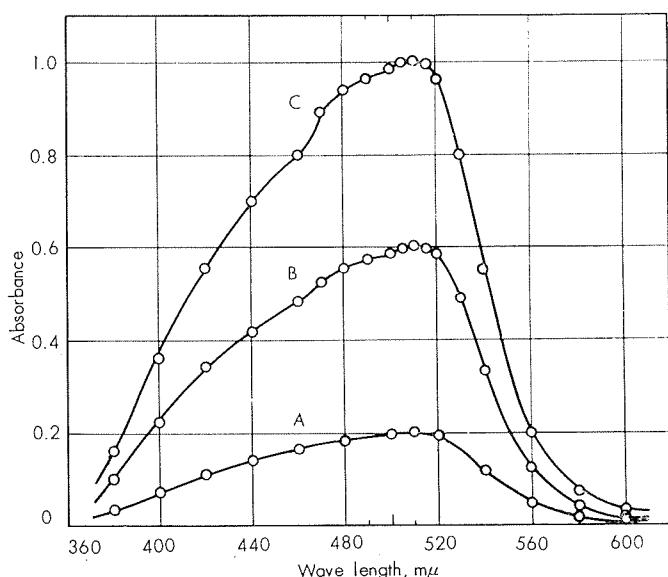
\* 空試験溶液の場合の添加量

(2) 諸元素の許容量は、Table 6を参照。

(3) 発色は、15°C付近では15分後より、20°C付近では10分後より、また30°C付近では5分後より一定した吸光度を与える。以後少なくとも24時間安定である。

(4) 検量線は、標準鉄溶液を0、100、200、300、400、500および600μg 鉄量になるように分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがって発色させて吸光度を測定し鉄量との関係で作図して作成する。

このように操作して発色させた第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンの吸収曲線を Fig. 4 に、また作成した検量線を Fig. 5 に示した。



Curve A, B and C are the complexes from 100, 300 and 500  $\mu\text{g}$  iron per 100ml.

Fig. 4 Absorption curves of ferrous iron-phenanthroline complex.

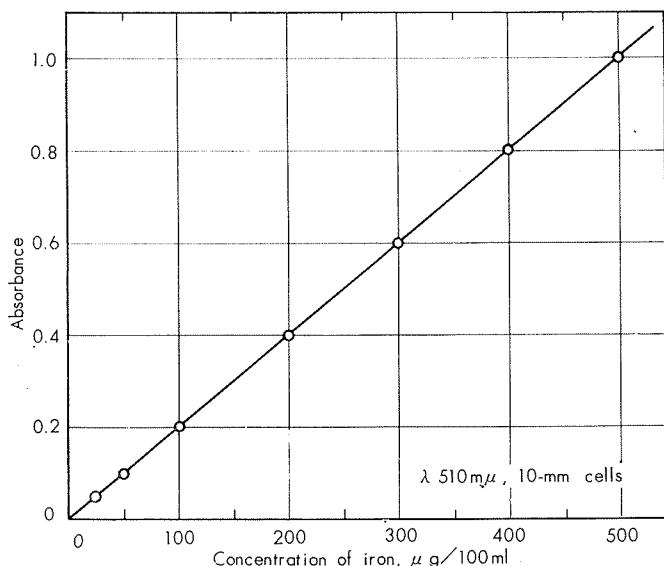


Fig. 5 Calibration curve for iron.

## 6. 応用実験

合成試料およびジルコニウム、ジルコニウム合金中の鉄を「5. 分析方法」にしたがって定量した。定量結果の一例を Table 8 に示した。

なお、比較のために ASTM 法による定量結果を併記した。<sup>3)</sup>

フッ化ホウ素酸溶液を用いて操作することにより、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量～少量の鉄を迅速に精度よく定量できた。

Table 8 Spectrophotometric determination of iron in zirconium and zirconium-base alloys.

### I. Iron in synthetic samples

Iron added, %	0.0050	0.010	0.030	0.050
Iron found, %	0.004 <sub>8</sub>	0.009 <sub>8</sub>	0.030	0.051
	0.005 <sub>1</sub>	0.010 <sub>6</sub>	0.031	0.051
	0.005 <sub>1</sub>	0.010 <sub>5</sub>	0.030	0.051
	0.004 <sub>8</sub>	0.009 <sub>9</sub>	0.031	0.050
	0.005 <sub>3</sub>	0.009 <sub>9</sub>	0.030	0.050
Iron found average, %	0.005 <sub>0</sub>	0.010 <sub>1</sub>	0.030	0.051

### II. Iron in zirconium and zirconium-base alloys

Sample	Zirconium	Zirconium	Zircaloy-2	Zircaloy-2
Iron found, %	0.035	0.049	0.089	0.157
	0.035	0.048	0.087	0.157
	0.035	0.049	0.088	0.156
	0.035	0.049	0.088	0.158
	0.036	0.049	0.088	0.157
Iron found average, %	0.035	0.049	0.088	0.157
*	0.035	0.048	0.088	0.154

\* obtained from three determinations by ASTM method<sup>a)</sup>

## 7. 総括

フッ化ホウ素酸溶液におけるフッ化第二鉄錯イオンと 1,10-フェナントロリンの反応について、若干の平衡式を引用して可能な範囲で考察を行ないこれより導いた平衡式(8)および(9)から、1,10-フェナントロリンによる鉄の吸光光度法のフッ化ホウ素酸溶液への適用可能なことを推定した。

これよりジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄の定量に適用するためにくわしく検討を試みた。

実験の結果、ジルコニウムのフッ化物錯イオンは非常に安定で pH < 7.5 では加水分解しないことを見い出した。さらに、確立した操作条件を構成するものと考えられる式(8)の平衡式によって近似される第一鉄・フェナントロリニウム錯イオンおよびフッ化ホウ素酸の生成は、速度的には  $[H_3BO_3]/[HF]$  比の大きさと温度に比例して対数函数的に増加すると共に、これらと  $[H^+]$  および  $[PhH^+]$  がある大きさの値をとれば  $FeF_4^-$  に対して定量的であることを確認した。

これらの成果から、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の鉄を簡単に精度よく定量できる分析方法を確立して良好な結果を得た。

## 文 献

- B. Lustman, E. Kerze: *Metallurgy Of Zirconium, National Nuclear Energy Series VII-4* (1955), 687. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York; E. B. Read,

- H. M. Read: *NMI-1171* (1957); T. C. Bryson, G. W. Goward, J. R. McCay, A. W. Perrine, J. F. Rodgers, B. B. Wilson: *WAPD-CTA (GLA)-172* (1957).
- 2) Yu. A. Chernikhov, B. M. Dobkina: *Zavod. Lab.*, 1956, 22 (9), 1019; *Anal. Abstr.* 4 (1957) 1498.
- 3) *ASTM Designation: E 146-60 T* (1960), *Chemical Analysis of Zirconium and Zirconium-Base Alloys*.
- 4) ジルコニウム分析方法原案委員会: 資料 No. 6-1, No. 6-2, No. 26 Sept.~Nov. (1961)
- 5) 橋本鹿雄, 加藤栄: 住友軽金属技報 1 (1960), 94.
- 6) I. G. Ruiss, N. P. Bakina: *Compt. rend. acad. sci., U.S.S.R. [N.S.]*, 2, 107 (1936); *C.A.*, 30 (1936) 6301.
- 7) 深間内久雄, 関口美恵子, 道口和子: 分析化学 7 (1958), 166.
- 8) I. G. Ryss, M. M. Slutskaya: *Zhur. Obshei. Khim.*, 19 (1949), 1827; *C. A.*, 44 (1950) 415.
- 9) A. E. Martell, M. Calvin: *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, New York Prentice-Hall, Inc., (1952), 467.
- 10) R. Weinland, I. Lang, H. Fikentscher: *Z. anorg. Chem.*, 150 (1920), 60; 深間内久雄, 榎原竜子, 上原みつ子, 猪爪チャヨ: 分析化学 10 (1961), 363.
- 11) A. K. Babko, K. E. Kleiner: *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 17, 1259 (1947); *C. A.*, 42 (1948) 1840.
- 12) K. E. Kleiner: *Izvest. Sektora Plating i Drug. Blagorod. Metal., Akad. Nauk S.S.S.R. Inst. Obshchei i Neorg. Khim.*, No. 26 (1951), 169; *C. A.*, 49 (1955) 10787.
- 13) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers Inc., New York (1959).
- 14) F. P. Treadwell, W. T. Hall: *Analytical Chemistry Vol. I* (1959).
- 15) 加藤栄: 住友軽金属研究報告 No. 3137 (1960).

R-27

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 3, Jul. 1963

---

アルミニウムの表面処理について（第4報）

工業的陽極酸化（Ⅱ）

西 邑 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4報）

## 工業的陽極酸化（Ⅱ）

西邑 弘\* 鈴木敏夫\*\*

### 1. まえがき

<sup>1)</sup> 前報においてアルミニウムの代表的表面処理の陽極酸化法の工業的設備および一般電解法について述べた。アルミニウム、アルミニウム合金のこの陽極酸化法における皮膜生成速度は第2報の電解諸条件の“Coating Ratio”に対する影響に見られるようにほとんどの電解条件が直接皮膜成長に影響し、またその皮膜性質、外観もこれら電解条件に影響されることが多く、皮膜目的により電解諸条件の選択、および皮膜品質保証のための作業条件の管理が必要である。

ここでは特に硫酸、ショウ酸、クロム酸法を中心として電解条件の皮膜生成速度、およびその皮膜性質について工業的データを基として解説する。

### 2. 硫酸電解法

#### 2・1 硫酸法一般

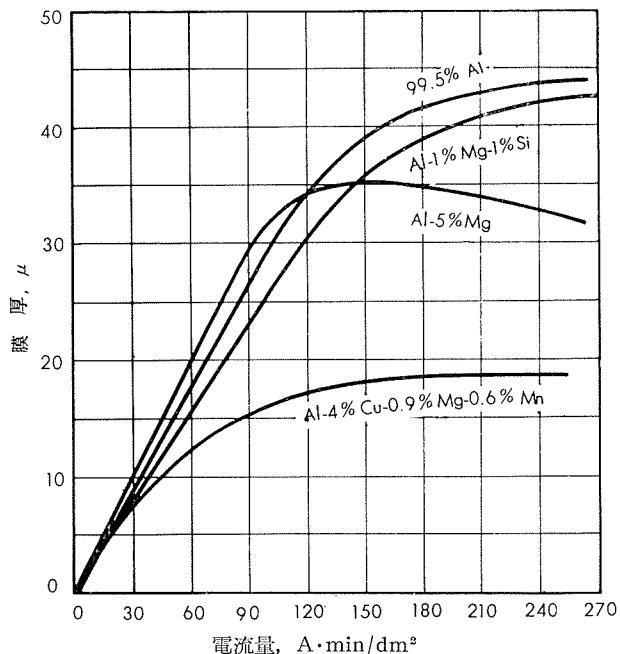
硫酸電解法は各陽極酸化法のうち作業性が非常に容易であり、加工費が最も安く、またその皮膜外観は透明でアルミニウムの銀白色と相俟って非常に軽快な仕上げが得られ、着色性が良好、防食、耐摩耗性も良好の特徴があり、建築、車両、船舶その他あらゆる方面の防食用、装飾用として広い用途があり、現在の陽極処理法の60～70%がこの硫酸電解法が採用されている。特にわが国では戦後アルミニウムの構造材、車両、船舶などへの用途が増加し、この硫酸法が従来のショウ酸法に代り急速に増加しつつある。硫酸法の電解方法は電解液として10～20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用い、直流電解は電圧10～20V、電流密度0.8～1.5Amp/dm<sup>2</sup>、液温20±2°Cが標準条件として採用される。この他交流電解法、交直流重畠電解法などが一部採用されているが皮膜生成率、皮膜性質から見て直流法が優れている。なお電解後は電解液が強酸であるため十分なる水洗を必要とし、耐食性を得るために蒸気処理、沸騰水処理などの封孔処理を行うことが必要である。

#### 2・2 皮膜厚サ

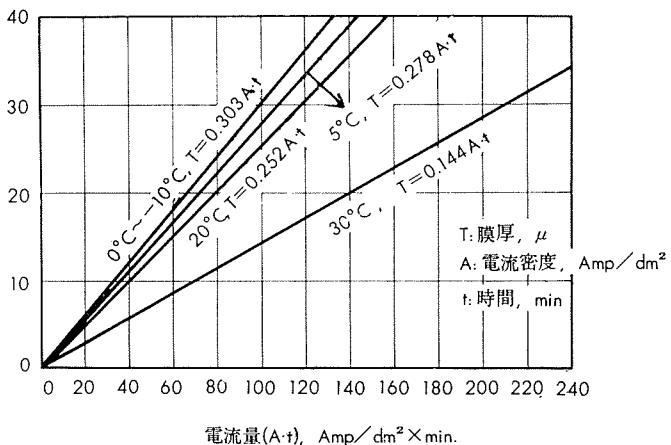
皮膜の生成は電流量に比例して行われるが、硫酸法では電解液自体が強酸でかなり高い皮膜溶解力をもっているので通常の電解条件では30μが限界の皮膜厚サである。なおこの通常条件における限界皮膜厚サは生地アルミニウム材料の種類によって第1図のように変化する。<sup>3)</sup>

この皮膜生成については“Coating Ratio”で明らかに

ようすに強酸電解液の硫酸では特に電解液温の影響がかなり大きい。各電解液温度における皮膜生成率は第2図に示すとおりで低温度ほど皮膜生成率が良好である。



第1図 硫酸電解法における電流量と  
膜厚の関係 (D.C. 電解)



第2図 電解液温度と膜厚生成率の関係  
(15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> D.C. 電解材料1100)

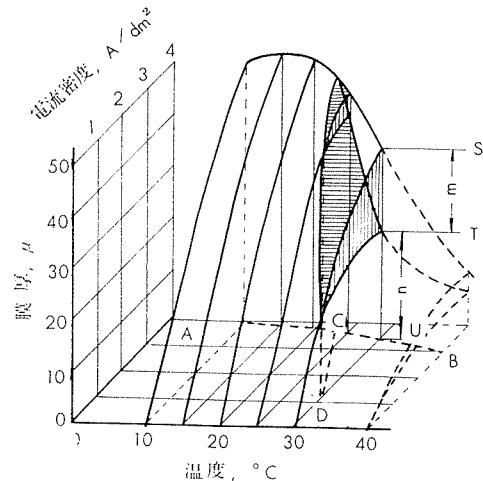
特に5°C以下の低温度電解では200μ程度の厚皮膜加工が可能であり、また出来た皮膜は非常に硬く、“Hard Coating”として利用される。一般に生成する皮膜は電解液濃度が薄く、低温度ほど硬い皮膜が得られ、一方温度が高く、濃度が高くなるほど電解液への皮膜溶解が大きくなり表面皮膜は柔軟になり、さらに条件が悪化すれば簡単な

\* 開発部技術サービス課

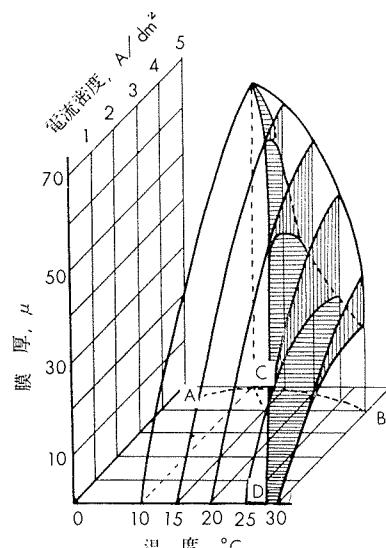
\*\* 研究部

摩擦で粉状となって取れるような粗雑な皮膜となる。この傾向については Herenguel, Segond らの実験結果で皮膜厚さおよびその性質の関係を示している(第3図、第4図)。縦線の入っている所は電流密度、温度が高い場合に出来る外層の柔かい皮膜であり、この柔かい皮膜は皮膜の耐摩耗性を悪くするのみならずその透明性をも悪化する傾向がある。これら皮膜生成率および性質の点から考えて最も適切な作業条件は第5図に示す通りで A Bより上はあまり電流密度高く皮膜に亀裂が生じ易く、また C Dより右は表面層が柔かくなり適正な条件ではない。この適正条件範囲は合金の種類によって多少異なり、一般に高力アルミニウム合金はこれらの条件より低温、低電流密度範囲が良好である。

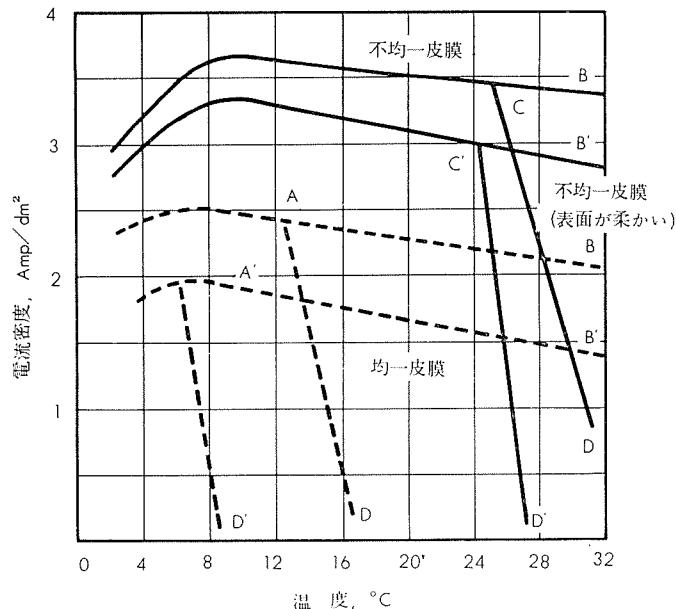
なお同一電解電圧で電解を行っても材料の種類によって電流密度を異にするため、材料の種類によって電解電圧を



第3図 99.5% Alに対する陽極皮膜厚さと温度、電流密度の関係。全厚さ( $m+n$ )のうち $m$ は弱い皮膜部分、ただし、電解液は10% (vol)  $H_2SO_4$ 、45分間電解。



第4図 6.5% Mg-Al合金の陽極皮膜厚さと液温、電流密度の関係。膜の全厚と縦線ハッチの弱い表皮の厚さの浴温度と電流密度による変化、ただし、10% (vol)  $H_2SO_4$ 、45分間電解。



第5図 市販純アルミニウム(実線)Al-Cu-Mg-Mn系合金(点線)の均一皮膜加工条件。  
(A,B,C,D : 10% (vol)  $H_2SO_4$ )  
(A',B',C',D' : 15% (vol)  $H_2SO_4$ )

変化し電流密度を調整する必要がある。10%  $H_2SO_4$  滴度<sup>7)</sup> 15V, 30分電解における各アルミニウム合金の電流密度の1例は第1表に示す通りである。

また電解液の攪拌効果は陽極表面の熱拡散に効果があり、前述の電解液温の影響から考えても皮膜生成率に対して十分の効果がある。

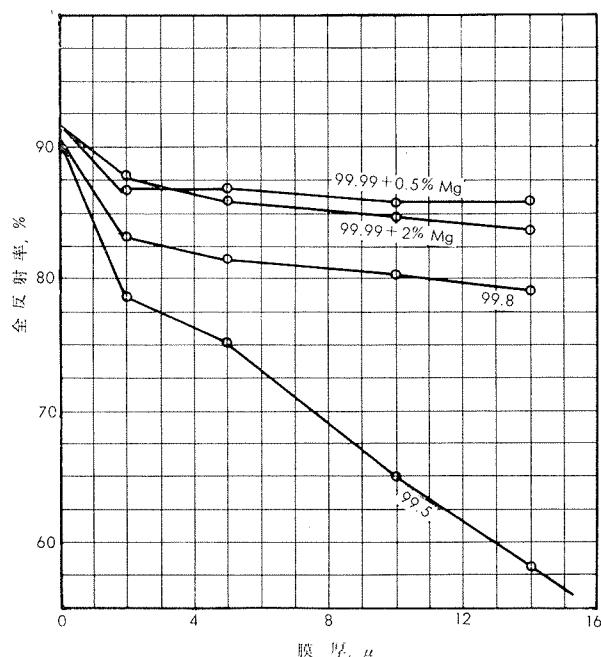
第1表 電流密度に対する材料の影響  
(10%  $H_2SO_4$ , 15V, 30min 電解)

材 質	電流密度, Amp/dm <sup>2</sup>
1050	1.3
5052	1.8
5083	1.9
5056	2.7
6061	1.1
2017	0.7

## 2・3 皮膜色調

硫酸法では直流電解を採用することにより一般に透明な酸化膜が得られ生地材料の銀白色と相俟って軽快な色調が得られる。また交流電解法では銀白色に若干薄黄褐色が加わる傾向がある。しかしこの皮膜色調はアルミニウム材料の成分により変化し Al-Si 系合金は灰色、Al-Cr 系合金は帶黄色、Al-Mn 系合金は灰色、Al-Cu 系合金は灰紅色となる傾向があり、Al-Mg 系合金は比較的その色調の変化が少い。これら合金は添加元素の含有量のみならず、熱処理による化合物の固溶析出にも影響するものであり、特に硫酸法では皮膜が透明性であるためこの影響が他の電解法に比較してはっきりしやすい傾向がある。またこの傾向を利用して自然発色合金として 4043 などの Gray, Bronze

発色合金があり、その色調の不变性を利用して建材関係に利用されている。これらの色調は生地材料の条件とともに電解膜厚に比例するものであり、膜厚の増加により色調を濃くすることが出来る。硫酸法ではこの皮膜の透明性を利用して電解研磨、化学研磨の下地処理と組合せ、非常に美しい光沢仕上げの皮膜を得ることができ、反射鏡、装飾品に非常に広い用途がある。この皮膜の透明性は生地材料の Al 純度に非常に影響され、特に不純物 Fe の皮膜透明度への悪影響が大きい。<sup>8)</sup> 各種純度アルミニウム材料の膜厚による反射率の変化は第 6 図の通りで高反射率製品には高純度 Al およびこれに Mg を添加した材料が望ましい。



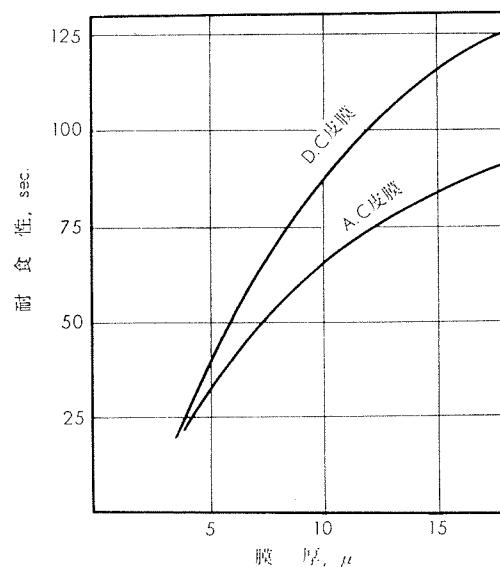
第 6 図 化学研磨後の陽極皮膜による反射率の変化

硫酸皮膜の染色性は他の電解法に比較して良好で、皮膜の透明性とともに非常に鮮明な色調に仕上げることが出来る。この染色性は皮膜気孔度に関連するものであり、一般に膜厚が厚くなるほど、また電解条件としては温度が高くなるほど、直流より交流の使用の方が染色性が良好であり、淡色染色では 4  $\mu$  以上、中色染色では 6  $\mu$  以上、濃色（黒色）染色では 10  $\mu$  以上の膜厚を適当とする。

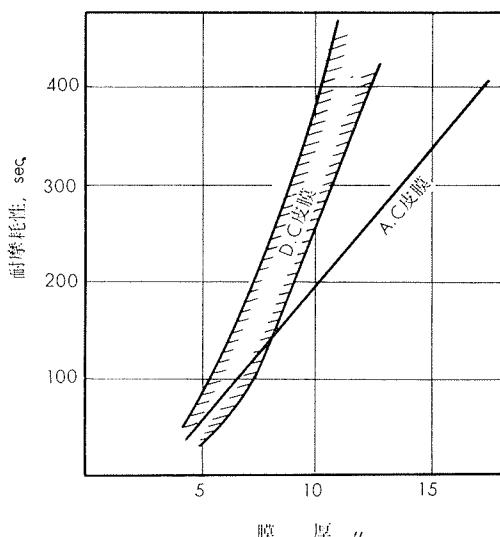
#### 2・4 皮膜性質について

一般的な傾向として皮膜の耐食性、耐磨耗性は膜厚に比例して変化する。硫酸法における、D.C., A.C. 電解の各々について膜厚一耐食性、膜厚一耐磨耗性の関係を求めれば、第 7 図、第 8 図に示す通りで D.C. 電解皮膜は A.C. 電解皮膜に比較して良好な性質がある。

しかしこれらの皮膜性質は膜厚のみで決定されるものではなく、電解条件による皮膜の気孔度などの皮膜構造に起因するものが多く、電解液濃度、温度、電流密度、電圧がすべての条件が多少なりの影響を与える。特に耐食性、耐磨耗性に対する電解液温度の影響が大きく温度の上昇により低下し、25°C 以上では良質の皮膜が期待できなく、工業



第 7 図 直流・交流法による皮膜の膜厚と耐食性の関係 (JIS 試験法による)



第 8 図 直流・交流法による皮膜と耐磨耗性の関係 (JIS 試験法による)

的条件としては 20 ± 2°C が最適である。なお各電解条件因子の皮膜諸性質におよぼす影響の傾向は大略第 2 表に示すとおりであり、それぞれの皮膜目的に応じて条件の設定が必要である。

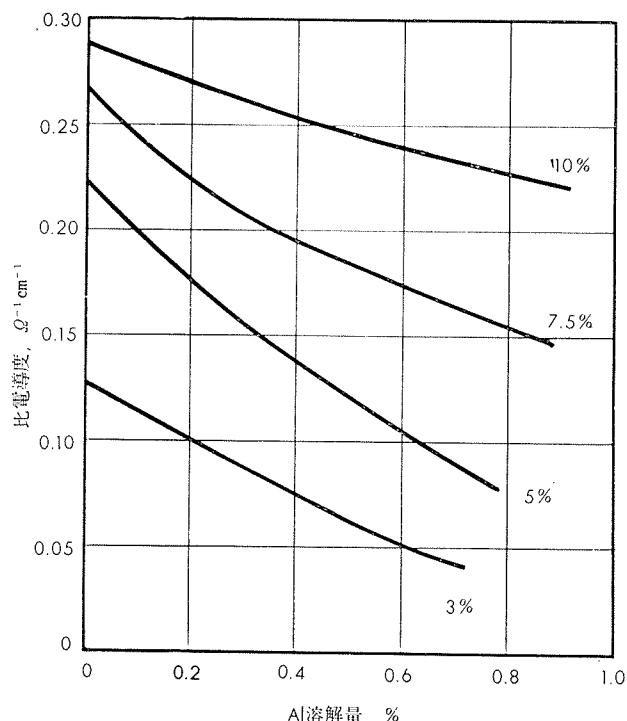
第 2 表 皮膜性質電解浴におよぼす電解条件の影響 ( $H_2SO_4$  法)

条件の変化	皮膜厚みの限界	硬度	固着性	吸着性	腐食性	Al 溶解度	気孔度	電圧
温度上昇	↓	↓	↑	→	↑	↑	↑	↓
電流密度増加	↑	↑	↓	→	↓	↓	↓	↑
時間の減少	—	↑	↓	↓	↓	↑	↑	↑
酸濃度の低下	↑	↑	↓	→	↓	↓	↓	↑
交流の使用	↓	↓	↑	↓	↑	↑	↑	↓
合金材料の均質化	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑
電解液へ抑制剤の添加	↑	↑	↓	→	↑	↓	↑	↑

↓: 増加, ↑: 減少, →: max がある

## 2.5 電解液について

硫酸電解液として  $10\sim20\%$   $H_2SO_4$  が使用されるが、電解処理を行うにつれて  $Al^{+++}$  が溶出増加し、それに比例して Free Acid が低下する傾向、すなわち電解液の老化現象が生ずる。 $Al^{+++}$  の增加傾向は処理面積に比例し、通常の電解 ( $6 \mu$ ) で  $11g/m^2$  の増加となる。なお  $Al^{+++}$  増加とともになって電解液の電導度が低下し(第9図)、また生成皮膜性質も低下する傾向がある。よって電解液は常に後述の



第9図 硫酸電解液に  $Al$  が溶解した場合の比電導度  
(20°C)

分析法で管理し、 $H_2SO_4$  の補給で Free Acid を調整するとともに  $Al^{+++}$  についても留意し、電導度、皮膜性質から  $Al^{+++} 2.0\%$  を限界にするべきであり、装飾を目的とする陽極酸化では 0.7%、防食を目的とする陽極酸化では 1.2% で電解液を更新することが推められる。

電解液中の不純物としては、 $Cl^-$  は 0.1% まで許容でき、それ以上ではピッティング発生の危険性があり、また電解により材料から  $Cu$ ,  $Si$  などが溶出する。 $Cu$  は陰極に析出するが、 $Si$  は電解液に懸濁物として液中に浮遊し液を濁らせ、これが多量になると皮膜の上に褐色の斑点を残す原因となる。また電解液に油類が入ると皮膜生成の妨害となり、局部的エッチングの発生、および油吸着による染色不良の一因ともなる。硫酸電解液を作る薬品として純度の高いものが望ましいが、その許容不純物はつぎの通り、 $Fe^{++}$  ( $Fe < 0.03\%$ ),  $Pb^+$  ( $Pb < 0.005\%$ ),  $Al^{+++}$  ( $Al_2O_3 < 0.001\%$ ),  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  ( $NO_3 + NO_2 < 0.002\%$ ) および  $Cl^-$  ( $Cl < 0.005\%$ )。

皮膜目的に応じて電解液に種々の添加物をえた特殊な電解液が採用されることもある。添加物による効果の一般的傾向をまとめるとつぎのとおりである。

## (1) グリセリン 15~20% の添加

一般に弾力性皮膜を作る Inhibitor として使用される。

## (2) クロム酸塩、コロイドの添加

皮膜を一様にする効果がある。<sup>10)</sup>

## (3) シュウ酸の添加

皮膜の溶解度を低下し、硬度、限界膜厚を増加する。

## (4) 芳香族スルホン酸、非イオン活性剤の添加

電解液のガス噴霧防止、柔軟皮膜の生成。

## (5) メチルエステルセルローズの添加

硬い皮膜を作る傾向がある。

## (6) 酢酸鉛、クロム酸カリ、クロム酸アンモニなどの添加

皮膜に種々の色調をつける。

## 3. シュウ酸電解法

<sup>11)</sup> このシュウ酸法は日本で宮田、鯨井らによって開発された方法でわが国では、厨房屋の陽極処理でアルマイトの名称で親しまれかなり広く利用されている。この方法で生成した皮膜は硫酸法、クロム酸法に比較して非常に硬く、また普通条件でかなりの厚皮膜が可能であり、特に耐摩耗性、耐食性を必要とする用途に対して利用される。皮膜色調は電解法、材料により多少異なるが一般に黄色から黄褐色の皮膜を得る。この皮膜も硫酸法同様電流密度に比例して膜厚が生成するが、電解液自体皮膜溶解量が硫酸に比較して少いため特別な操作を行わないで  $60\mu$  程度の厚皮膜を加工することができる。

### 3.1 電解法および皮膜厚さ

シュウ酸法では D.C., A.C. および D.C.+A.C. (重畠法) 電解法があり、一般に皮膜生成率は D.C. 法が優れているが、材料の種類および電解操作により電解 pitting 発生の危険性がある。A.C. 法では電解 pitting の発生が防止できるが、皮膜生成率、皮膜性質で D.C. 法より劣る。D.C.+A.C. 法はこの両者の利点を組合せたものであり、皮膜性質は両者の中間を得るが作業性が安定しており現在わが国ではこの方法が多く採用されておりつぎの条件が適用されている。

電解液 ; 3~4% シュウ酸 [(COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], 25°C~35°C,

電圧電流密度 ; D.C. 15~30V, 0.8~1.5Amp/dm<sup>2</sup>,  
A.C. 40~80V, 0.8~1.5Amp/dm<sup>2</sup>,

電解時間 ; 30~60min.

ドイツにおいては 3~5% シュウ酸を用いた四つの方法が行われており(第3表)、またイギリス、アメリカでは 5~10% の比較的濃度の高いシュウ酸電解液を使用し、30°C

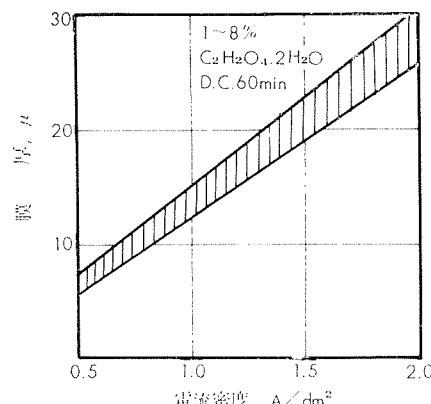
第3表 シュウ酸法電解条件 (ドイツ)

名 称	電解液組成, %	電流密度, Amp/dm <sup>2</sup>	電圧, V	温度, °C	時間, min
Eloxal GX	3~5	1~2	40~60	18~20	40~60
EloxalGXh	3~5	1~2	30~35	35	20~30
EloxalWX	3~5	2~4	20~60	25~35	40~60
EloxalWGX	3~5	D.C.2~3 A.C.1~2	20~60 40~60	25~35	40~60

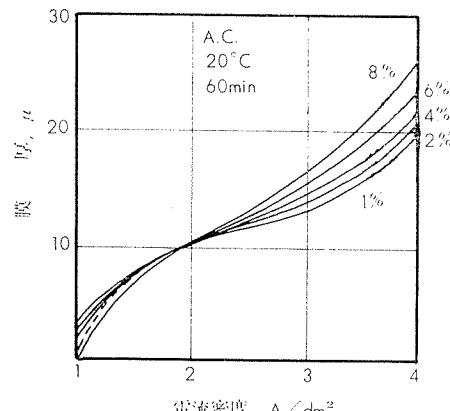
で D.C. 1~1.5 Am/dm<sup>2</sup> (50~60V) で 10~30min の電解条件を多く採用している。

電解条件の "Coating Ratio" への影響は硫酸法と大体同一の傾向をもち電流密度、電解液温の影響が大きいが、電解液の皮膜溶解性が少ないため電解液温の限界はかなり高くまで許され、限界温度としては 5% シュウ酸において、D.C. 電解 1.2Amp/dm<sup>2</sup> では 50°C、また A.C. 電解 4Amp/dm<sup>2</sup> では 60°C と報告されているが一般電解条件としては 25~35°C が最も望ましく、電解液温が高いと皮膜の耐摩耗性、耐食性が低下する傾向がある。

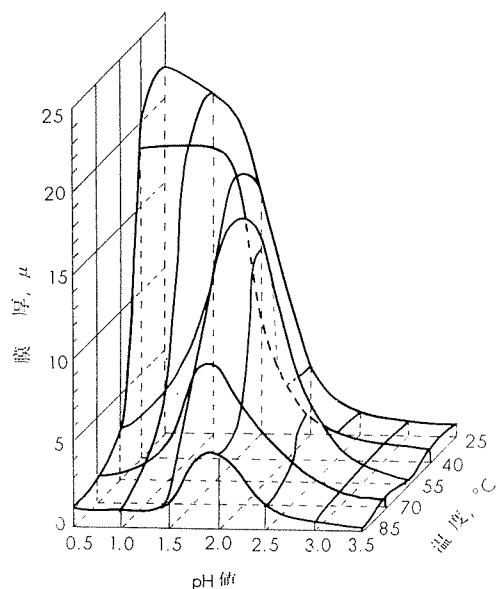
1~8% シュウ酸電解液における電流密度と膜厚の関係は第10図、第11図に示す通りで、一般に D.C. 電解が A.C.



第10図 直流電解法における種々の電解液濃度における電流密度と膜厚の関係  
(1~8% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 60min 電解)



第11図 交流電解法における種々の電解液濃度における電流密度と膜厚の関係  
(1~8% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 60min 電解)



第12図 シュウ酸水溶液中における膜厚成長と液の pH 値ならびに温度との関係。D.C.2A/dm<sup>2</sup> 40分間電解 (Walter Hübner I.C. による)

電解に比較して皮膜生成率はよく、また D.C.+A.C. 法では両者の皮膜生成率が合わされたものと考えてよい。シュウ酸電解液の温度とシュウ酸濃度の皮膜厚さへの影響は Hübner の実験によれば第12図のとおりで、高温度では pH 1.5~2.5 が最も皮膜生成率がよいが、最良の電解条件は 25°C~40°C で pH 0.5~1.0 (3~8% シュウ酸) であると報告している。

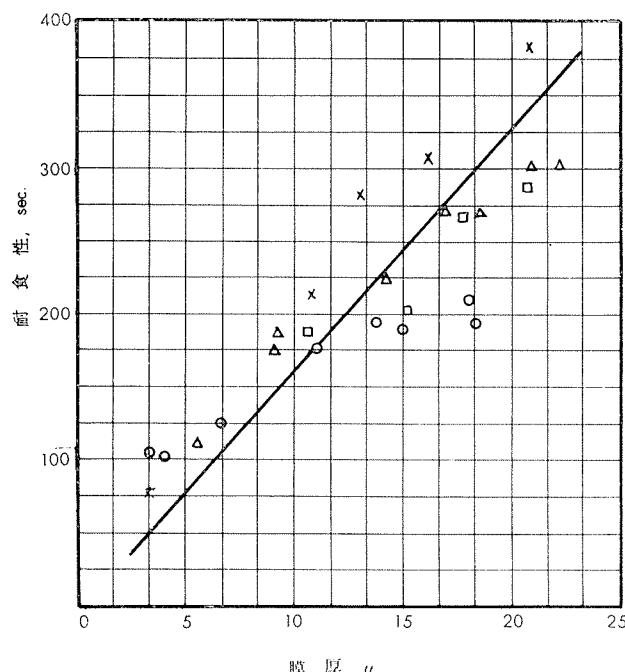
### 3・2 皮膜性質

シュウ酸法による生成皮膜の色調は一般に黄色であるが、電解条件により変化し、D.C. 電解では色がうすく、A.C. 電解など濃厚な色調を呈し、D.C.+A.C. 電解ではその重複の比率により色調が変化する。なお Al-Mg 系では美しい gold 調の仕上げを得ることができる。

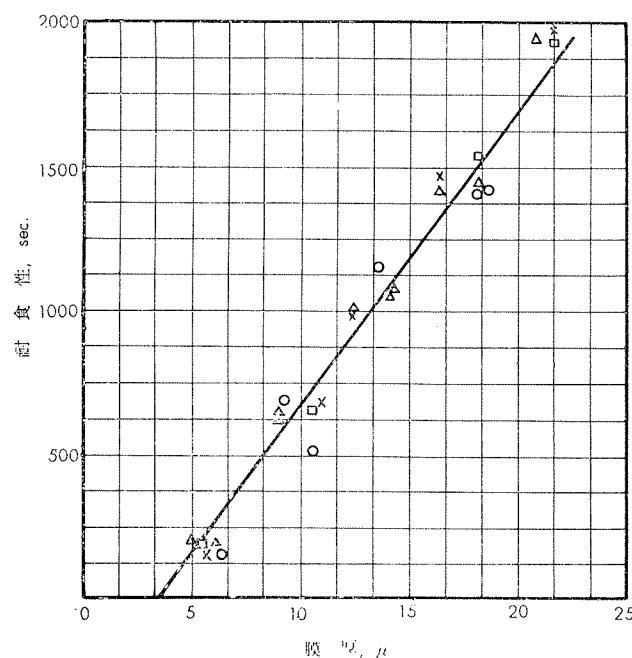
シュウ酸法により皮膜の膜厚一耐食性および膜厚一耐摩耗性の関係は第13図、第14図に示すとおりで、膜厚の増加とともにあっていずれも性質が向上する。またこれらの関係は硫酸法、クロム酸法に比較して性質が優れていて、特にこれらの性質の要求される用途に多く利用される (第4表)。

第4表 陽極酸化処理皮膜の石鹼液に対する防食性重量変化 (mg/cm<sup>2</sup>)

材 料	処 理 浸漬時間 粉石鹼液	シ ュ ウ 酸 法				硫 酸 法			
		50hr		100hr		50hr		100hr	
		2 %	5 %	2 %	5 %	2 %	5 %	2 %	5 %
1080		-0.01	-0.02	-0	-0.34	-0.02	-0.26	-0.50	-0.79
1050		-0.02	-0.01	-0	-0.04	-0.17	-0.02	-0.51	-0.74
1100		-0.02	-0.01	-0	-0.08	-0.13	-0.12	-0.40	-0.61
3003		-0.01	-0	+0	+0	-0.04	-0.04	-0.09	-0.16
5005		-0.01	-0.01	-0.01	-0	-0.04	-0.04	-0.10	-0.16
5052		-0	+0	+0	+0.01	-0.05	-0.05	-0.04	+0.01



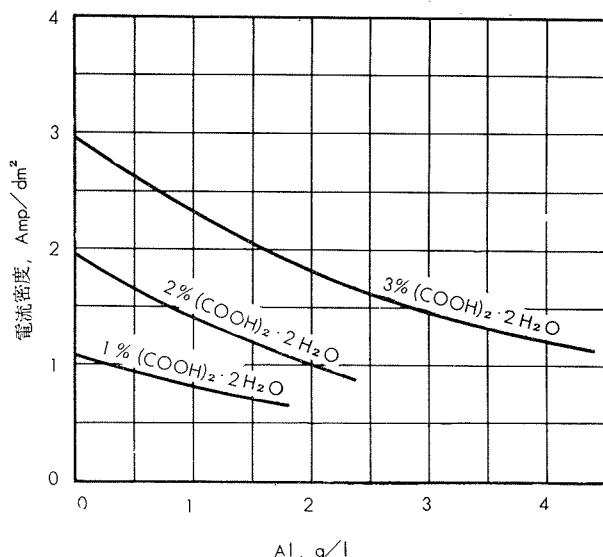
第13図 シュウ酸法による皮膜厚と耐食性の関係  
(耐食性は JIS 法, シュウ酸3%  
(電解液, DC+AC 電解法による。)



第14図 シュウ酸法による皮膜膜厚と耐摩耗性の関係  
(耐摩耗性は JIS 法, シュウ酸3%  
(電解液, DC+AC 電解法による。)

### 3・3 電解液について

シュウ酸電解液も硫酸法と同様に処理面積に比例して  $\text{Al}^{+++}$  が増加し、シュウ酸の消耗とともに電解液の老化現象が起る。そしてこの電解液の老化の影響は硫酸法に比較して著しく、電解液の管理についても十分の注意が必要である。電解液の変化は通電量に比例するものであり、シュウ酸の消耗は  $0.13\sim0.14\text{g}/\text{Amp}\cdot\text{hr}$ 、また  $\text{Al}^{+++}$  の溶出量は  $0.08\sim0.09\text{g}/\text{Amp}\cdot\text{hr}$ <sup>14)</sup> でいずれもシュウ酸濃度には無関係である。電解液中に  $\text{Al}^{+++}$  が増加すると第15図のように



第15図 シュウ酸電解液の Al 増加による電流密度の変化 (A.C., 30V 定電圧電解30分間の平均電流密度)

電流密度が低下し、正常な電解を行うことができないので、日常の電解液の補給、更新を必要とする。電解液中の  $\text{Al}^{+++}$  の界としては 3 % で、これ以上になると電解操作および性質の点から廃棄する必要がある。一般に  $\text{Al}^{+++}$  増加とともに電流密度の低下があり、また皮膜色調は薄くなり、耐食性、耐摩耗性ともに劣化する傾向がある。

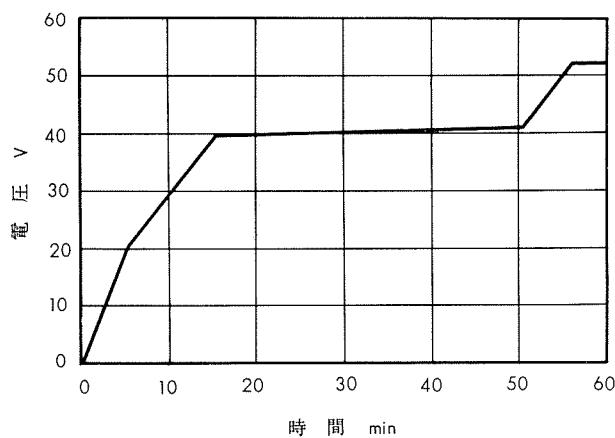
また電解液中の不純物として  $\text{Cl}^-$  の影響が著しく、 $\text{Cl}^-$  の許容限度としては純 Al では  $0.04\text{g}/\text{l}$ 、また Al-Cu-Mg 系の高力合金では  $0.02\text{g}/\text{l}$  で、これ以上に  $\text{Cl}^-$  が存在すると電解中に局部的腐食を生ずる危険性があり十分の注意を必要とする。

### 4. クロム酸法

この方法は Bengough-Stuart 法として英国で発展した方法で、 $30\sim50^\circ\text{C}$  の加温クロム酸 ( $3\sim10\%\text{CrO}_3$ ) の電解液を用い、電解作業において電解液の変化、特殊電圧操作などの欠点があるが、電解液が腐食性なくリベット接合などの組立品を処理しても電解液残留による腐食の危険性がなく、また皮膜の多孔性が他の皮膜に比較して少ないため封孔処理なくしてかなりの耐食性が期待でき、とくに耐アルカリ性については良好な性質を有している。一般にこのクロム酸法では生地材料によって多少異なるが不透明の乳白色の色調を示す。このクロム酸皮膜の中に Bengough-Stuart は  $0.4\sim0.7\%$  の  $\text{CrO}_3$  を含むと報告している。このクロム酸法では電流密度がかなり低く、厚皮膜を望むことがむずかしく Bengough-Stuart 法で  $2\sim5\mu$ 、改良法で  $10\mu$  が限界で、またその皮膜の耐摩耗性はあまり期待できない。

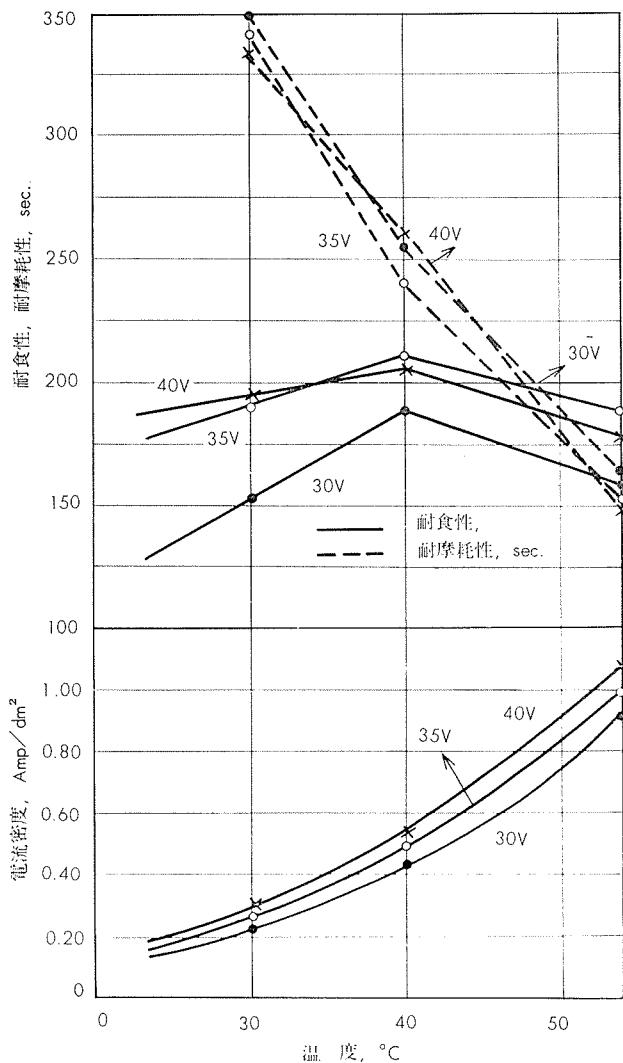
#### 4・1 電解法および皮膜生成

Bengough-Stuart 法では  $3\%\text{CrO}_3$ ,  $40\pm2^\circ\text{C}$  の電解液を用い、電解電圧は電解中の pitting を避けるために第16 図のように時間的に変化せしめて行われる。この間の電流密度は比較的少なく  $0.3\sim0.4\text{Amp}/\text{dm}^2$  で約 60min の電

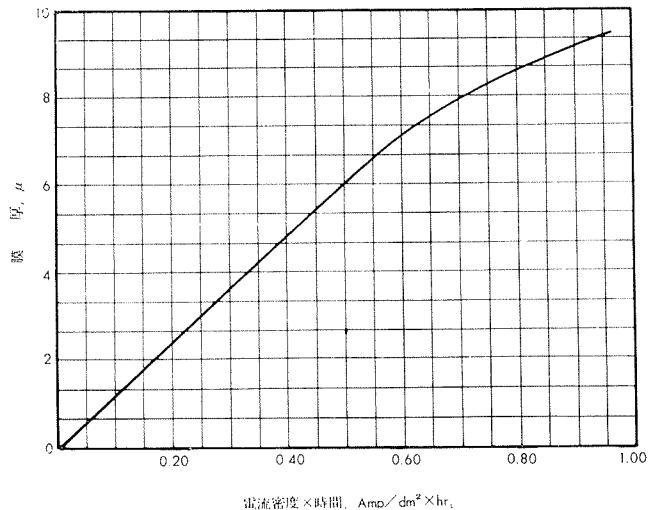


第16図 Bengough-Stuart 法標準電解条件

解で3～4μの皮膜を生成する。アメリカのBureauはこの方法を改良しCrO<sub>3</sub>5～10%の高濃度を用い40V定電圧で電解する方法を提示した。この方法で35°C 40V 30minで、材料1100は3μ、なおクロム酸法における電流密度の変化は電解液温により第17図のように非常に大きく変化を

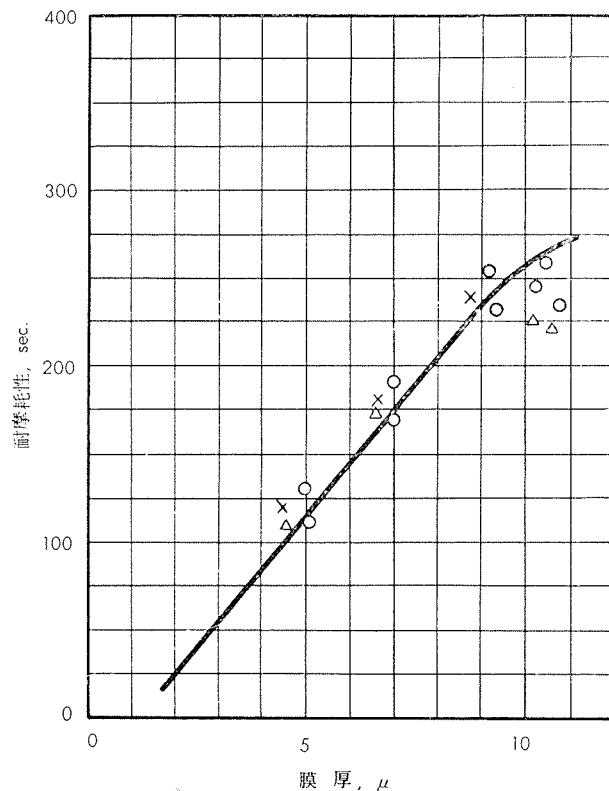
第17図 CrO<sub>3</sub> (5%) 電解液温の種々の電圧における電流密度および皮膜性質 (JIS法) におよぼす影響 (膜厚 7.0μ, Sealing 处理)

し、電解液温の上昇によって電流密度が急激に増加するが皮膜性質の点から45°C以下が適当である。電流量 (Amp × hr)と膜厚との関係の一例は第18図の通りで膜厚8μまでは電流量に比例して成長するが、それ以上の生成は極めて少なく、約10μが大体限界である。

第18図 クロム酸皮膜における膜厚一電流量の関係 (5%CrO<sub>3</sub>, 50°C, D.C. 電解)

#### 4・2 皮膜性質

クロム酸皮膜の性質は多孔性が少ないため硫酸、シュウ酸法に比較して膜厚が薄い割合に、耐食性は良好である(第5表)。皮膜厚さと耐食性、および耐摩耗性の関係は第19図、第20図に示すとおりで両者とも膜厚に比例して性質

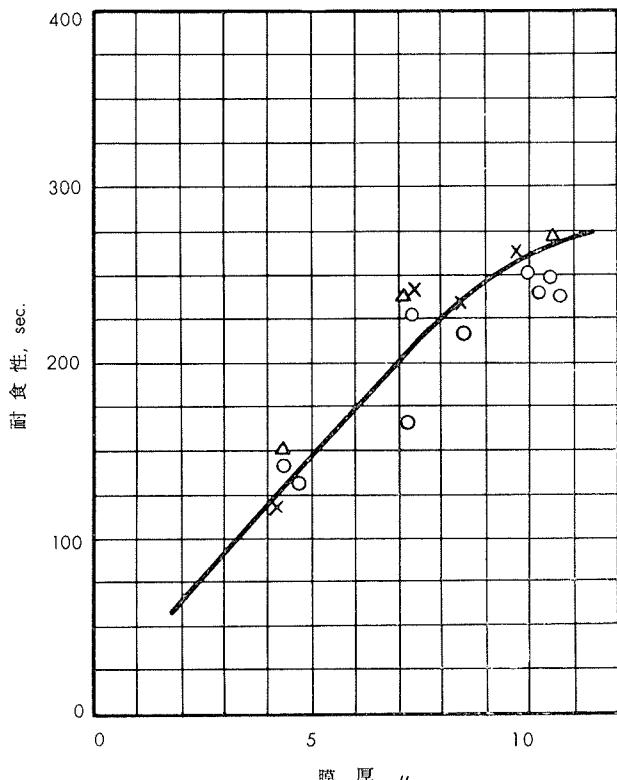


第19図 クロム酸 (5%) 法による皮膜膜厚と耐摩耗性の関係 (JIS試験法)

第5表 陽極酸化皮膜の塩水噴霧試験<sup>15)</sup>

(硫酸法、クロム酸法比較、3003H18)

種類	時間, min	厚, $\mu$	皮膜の絶縁破壊時間, hr
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	4.0	384
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	9.3	896
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45	14.3	1512 影響なし
CrO <sub>3</sub>	15	1.0	212
CrO <sub>3</sub>	20	1.5	368
CrO <sub>3</sub>	45	2.3	696



第20図 クロム酸(5%)法による皮膜膜厚と耐食性の関係(JIS 試験法)

が向上する。この皮膜はまた柔軟性が硫酸、シュウ酸法に比較して優れ、また熱変化にもよく耐える。一方耐摩耗性は劣り、耐摩耗性を必要とするところには適しない。また染色性についても他の皮膜に比較して劣っている。

#### 4・3 電解液について

クロム酸電解液は電解中のクロム酸の陰極還元現象があり電解による Al<sup>+++</sup>溶出とともに電解液の老化とともに電解液自身の変化があり、この電解液老化現象は他の電解液系に比較して複雑である。電解液中の free CrO<sub>3</sub>とよばれる Cr<sup>+6</sup>は電解時間に比例して Cr<sup>+3</sup>が増加し、これとともに Al<sup>+++</sup>が増加する傾向がある。Cr<sup>+3</sup>の増加は陰極での還元によって生ずるものでありこれは電解槽の陰極面積を出来るだけ小さくすることにより少なくすることが必要である。(陽極:陰極=10:1) free CrO<sub>3</sub>が低下すると電導度が低下し、また皮膜の耐食性も低下するとともにタンクの底部に Al, Cr の Cr 塩が褐色の沈殿物として生成する傾向がある。そしてこの Cr<sup>+3</sup>は Cr メッキで行なわれている陽極酸化法で再生することが行われる。すなわち陽極に

Pb、陰極に Fe を用い 0.2Amp/dm<sup>2</sup> 24hr で pH 1.5 から 0.2 まで下げるができる。またこの方法について陽極:陰極は 40:1 とし、陽極面積は 液 1 l に対し 0.013~0.027 m<sup>2</sup><sup>16)</sup> を必要とするという報告がある。

クロム酸電解液中の不純物として、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の存在は皮膜の脱色に影響があり、0.01% 以下の存在で半透明、また 0.01~0.03% で半透明、0.03% 以上で透明になる。またこの SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 除去の方法として Cr メッキ同様 Ba(OH)<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub> を加え、BaSO<sub>4</sub> をタンクの底に沈めその影響をなくする方法が採用される。

### 5. その他電解法

#### 5・1 スルファミン酸法

この方法は R. Piontelli により開発された方法で、わが国では田島、福島らによって電解法および皮膜方法が調べられた。この電解条件としては 7.5~20% のスルファミン酸 (NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>OH), 25~40°C で 1Amp/dm<sup>2</sup>, 20~60min 行われる。この方法で得られた皮膜は直流電解では無色に近く、耐食性、耐摩耗性などの皮膜性質は硫酸法と、シュウ酸法の中位を得ることができる。しかし現状ではスルファミン酸の価格が高く硫酸法のようには実用されていない。

#### 5・2 ホウ酸法

電解コンデンサー用として非常にうすい絶縁膜を作る目的で採用される。電解液として 8~10% (wt) ホウ酸に 0.1~0.2% ホウ砂を加え、70~95°C, 200~500V で電解される。

#### 5・3 リン酸法

この方法はアルミニウムの電気メッキの密着性改良を目的として用いられるもので、リン酸 200~350g/l, 30~40°C を電解液とし 1.0~1.5Amp/dm<sup>2</sup> で 10~15min 電解し、これによって生成した多孔性の酸化膜を利用して Ni, Cu の電気メッキが行われる。

#### 5・4 エマタル法

この方法は Schenk (イス) が開発したもので、シュウ酸電解液に Ta, Zr, Ti の塩類を加えたものを電解液として電解する。これらの添加塩は皮膜の中で加水分解し、この水酸化物が乳色の非金属光沢となるため皮膜は陶磁器かエナメルのような外観を得る。電解は 120V, 2~3 Amp /dm<sup>2</sup> で液温 50~70°C, 20~30min で行われる。

### 6. 電解液の化学的管理方法

#### 6・1 硫酸法

日常の電解液の管理としては遊離 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および Al, Cl 含有量を測定することが必要で分析試料として電解液 50cc を採取し、これを 250cc に薄め、これを以下の分析に使用する。

##### (i) 遊離 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

試料 10cc をピペットでユニカルフラスコにとり、約 100cc に薄め、これにフッ化カリウム 1g とチモールブルーの 0.1% アルコール溶液 1ml を加え 1N カ性ソーダで酸が青

変するまで滴定する。

$$1\text{ml}\cdot N\cdot \text{NaOH} = 1.33\% \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{v/v}).$$

### (ii) Al

試料 25ml をピペットで 250ml フラスコにとり、過剰に 1N カ性ソーダを加え、これに 1 ml のチモールブルーを加え、色が青から灰色になるまで 1N 硝酸で滴定する。これによって全硫酸量が見られ Al は遊離硫酸量との差で計算される。

$$1.8 (\text{IN}\cdot \text{NaOH}\cdot \text{ml} - 1\text{N}\cdot \text{HNO}_3\text{ml}) - 4.5 (\text{IN}\cdot \text{NaOH}\cdot \text{ml} \cdot \text{遊離 H}_2\text{SO}_4 \text{測定時}) = \text{Alg/l}.$$

### (iii) Cl

試料 100ml に硝酸 (1.42) 10cc および 1% 硝酸銀 50cc を加え、沈殿を落着かせてから 秤量した グーチ汎斗で 沔過し、2% 硝酸で洗滌し乾燥して秤量する。

$$\text{AgCl}_2(\text{g}) \times 4.1 = \text{NaCl}(\text{g/l})$$

## 6・2 シュウ酸法

### (i) 全シュウ酸

電解液 25ml を 250ml の秤量フラスコでうすめる。この液 25ml をとり 2N 硫酸 25ml を加え、60~70°C に加熱し、これを 1/10N 過マンガン酸カリで紫色になるまで滴定する。

$$1\text{ml}\cdot N/10\cdot \text{KMnO}_4 = 0.0063\text{g}(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

$$\therefore 1\text{ml}\cdot N/10\cdot \text{KMnO}_4 = 2.52\text{g/l}(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

### (ii) 遊離シュウ酸

電解液 25ml を 100ml に薄め、エノールフタレン 1% アルコール溶液 2~3 滴を加え、桃色になるまで IN カ性ソーダで滴定する。

$$1\text{ml}\cdot N\cdot \text{NaOH} = 0.063\text{g}(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

$$\therefore 1\text{ml}\cdot N\cdot \text{NaOH} = 2.52\text{g/l}(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

### (iii) Al

(i), (ii) から次の計算式で求める。

$$[\text{全シュウ酸(g/l)} - \text{遊離シュウ酸(g/l)}] \times 0.15 = \text{Al(g/l)}$$

但し全シュウ酸、遊離シュウ酸濃度は結晶水を含む。

## 6・3 クロム酸法

### (i) 全CrO<sub>3</sub><sup>17)</sup>

電解液 5ml を 250ml に薄め、稀硫酸 ( $d=1.2$ ) 30ml を加え、液を煮沸する。そしてこれに 1% 過マンガン酸カリを桃色または褐色の沈殿を生ずるまで加え、20分間煮沸する。冷却後 0.1g 硫酸マンガンを加え、5 分煮沸し、冷却、濾過、洗滌し、濾液に稀硫酸 30ml を加え、そして N/10 硫酸第 1 鉄アンモンに対して滴定し、そして後これを N/10 過マンガン酸カリで滴定しかえす。

$$\text{F.A.S.(ml)} \times 0.0666 = \text{CrO}_3(\text{g})/100\text{ml}$$

### (ii) 遊離 CrO<sub>3</sub>

a) 電解使用液に用いる方法

電解液 10ml を 100ml に薄め、これを N/2 炭酸ソーダで混濁するまで滴定する。

$$\text{N/2-Na}_2\text{CO}_3(\text{ml}) \times 0.5 = \text{free CrO}_3(\%)$$

この方法では標準のネスラー管を用いると一層正確にな

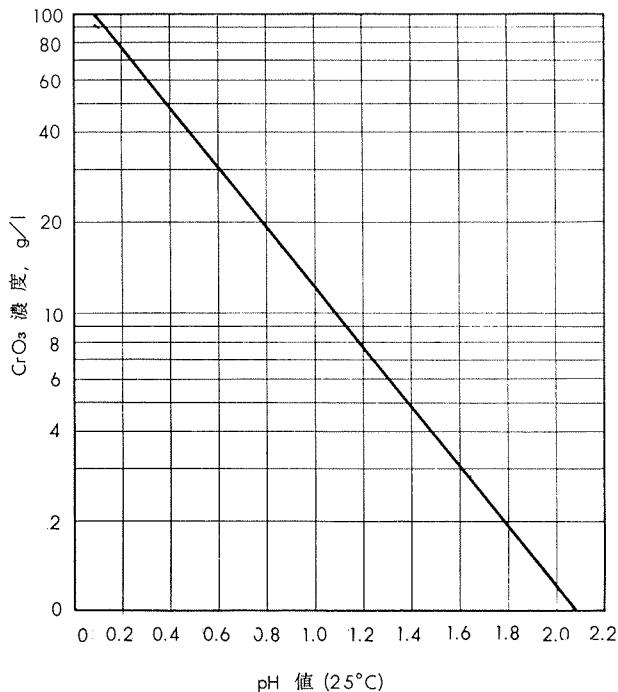
る。

### b) 新しい電解液に用いる方法

電解液 5ml を 250ml に薄め、稀硫酸 ( $d=1.2$ ) 30ml を加え、N/10 硫酸第 1 鉄アンモンで滴定し、さらに N/10 過マンガン酸カリで滴定し返す。そして全クロム酸と同一方法で計算する。

### c) pH 測定法

ガラス電極による pH 測定によって 第21図から遊離クロム酸量を求めることができる。



第21図 PH 値と CrO<sub>3</sub> 濃度の関係

### (iii) Cl

電解液 50ml を 300ml に薄め濃硝酸 20ml を加えて煮沸し、3% 硝酸銀 5ml を加え、以下硫酸電解液と同様にして求めること。

## 文 献

- 西邑, 鈴木: 住友軽金属技報, 4 (1963) No.2, 53.
- 鈴木, 西邑: 住友軽金属技報, 4 (1963) No.1, 64.
- Ellsner. G.: Aluminium, 25, (1943) 310.
- Herenguel. J.: Trans. Inst. Met. Fin., 31, (1954) 13.
- Herenguel. J., Segond. R.: Rev. Met., 46, (1949) 377.
- Lacombe: Trans. Inst. Met. Fin., 31, (1954)
- Kape: Met. Ind., (1957) 7, 26, 63, 8, 9, 109.
- W. Helling. H. Heunzig: Aluminium, (1952) 28,(9) 289.
- 小沼: 軽金属, 5 (1954), No.10, 72.
- 池野, 大塚: 軽金属, (1960) No.44, 42.
- 鯨井, 宮田: 理研彙報, 5 (1926) 489.
- Hübner. W.: Dissertation Techn. Hochschule, Zürich (1947)
- 軽金属協会, 自動車軽量化委員会: 表面処理資料, (1960)
- Schenk. M.: Werkstoff Aluminium U. Seine Anodische Oxidation, (1948).
- Hafer: Modern Metal, (1958).
- Jackson. D.: Electrodepos Tech. Soc. 20 (1945) 177.
- Specification D.T.D. 916C (1954).

R-28

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 3, Jul. 1963

---

火力発電所復水器管の腐食問題に関する諸研究（第1報）  
(モデル復水器による各種試験)

大田 佐田 大 津中 藤部 川 武礼 史善 通次郎 一睦

住友軽金属工業株式会社研究部

## 技術資料

# 火力発電所復水器管の腐食問題に関する諸研究（第1報）

（モデル復水器による各種試験）

大津武通 田中礼次 佐藤史郎  
田部善一 大川睦

## 1. まえがき

本邦における火力発電の発展はめざましいものがある。ことに発電用機器の大容量化、高温高圧化は著しく、かかる進歩は一面素材である金属材料の発達に負うところが大と考えられる。住友軽金属工業株式会社が火力発電機器の素材として御使用頂いている復水器管や給水加熱器管なども耐食伝熱材料としてかなりの発達が認められている。特に復水器管においては大容量発電機器の性能上、あるいは立地条件などからその使用条件がきわめて苛酷化しつつある現状であり、その耐食性能の改善も大きな問題となっている。しかしボイラー、タービンなどの素材と異り、使用条件の内、腐食環境は夫々立地条件、運転条件により異り、一つとして同一視出来るものではないと極言出来るような特異性により、その材料研究においても出来るだけ実地諸条件に近づけた試験を要する。当社においてはかかる復水器管の特殊性からみて、ふるく大正時代以来、研究室における基礎研究と同様に出来る限り Field Test を行なって来た。以下復水器管材料の研究とその腐食問題の解決に処するために最近における各種実地規模の研究成果を要約し、御批判を得て更に研究の進歩を得てよりよき復水器管を御使用頂けるようになりたいと考える。

## 2. 関西電力株式会社大阪発電所におけるモデルコンデンサーによる復水器管の実地腐食試験

〔関西電力株式会社との協同研究〕

### 2・1 概況

復水器管は耐食性良好なる銅合金が用いられているが、新鋭火力発電所などでは復水器管の使用条件が従来より苛酷となり、また大都市周辺においては冷却水が都市下水、工業排水などにより汚染されてきたことなどで腐食の問題が依然として完全には解決されていない。

従って木津川汚染海水による復水器管腐食問題の解決や復水器運転保守上の参考とすべく、昭和32年6月頃より計画し、昭和33年2月より大阪発電所構内にモデルコンデンサーを設け、多奈川発電所使用の輸入アルミニウム黄銅管を始め、アルブラック、その他国産復水器管を装備して実地腐食試験を開始した。

現在迄の試験の結果は下記に報告されている。

第1報：昭和33年11月

関西電力株式会社 大阪火力事務所  
大阪火力建設所

住友金属工業株式会社 伸銅所 研究部

第2報：昭和35年3月

関西電力株式会社 大阪火力事務所  
住友軽金属工業株式会社 研究部

第3報：昭和35年11月

関西電力株式会社 大阪火力事務所  
火部  
技術研究所

住友軽金属工業株式会社 研究部

第4報：昭和36年1月

関西電力株式会社 大阪火力事務所  
火部  
技術研究所

住友軽金属工業株式会社 研究部

第5報：昭和36年 未完

報告書素案 昭和37年1月

住友軽金属工業株式会社技術報告書 No. 3146

および 昭和37年3月

住友金属工業株式会社鋼管製造所技術報告書

第6報：昭和38年3月

報告書素案 昭和38年3月

住友軽金属工業株式会社研究部報告

なお第1報、第2報、第3報の要旨は下記に報告してある。

関西電力株式会社大阪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1報 住友軽金属技報 第1巻 第4号 260～283頁

第2報 住友軽金属技報 第2巻 第2号 127～138頁

### 2・2 モデルコンデンサー

写真1に示すごとく、長サ1.5m 復水器管24本を装備せる2通路式モデルコンデンサーをもって以下の試験を行なった。流速は2.0m/sec を目標としたがポンプの故障などがありそれ以下の場合もかなりあった。冷却水は木津川の川口、すなわち大阪港より約1km上流の河海混水である。なお第3期試験以降は大阪発電所1号復水器のポンプ出口より分岐取水した。従って第3期試験以降は本体復水器冷却水と同一水質となった。

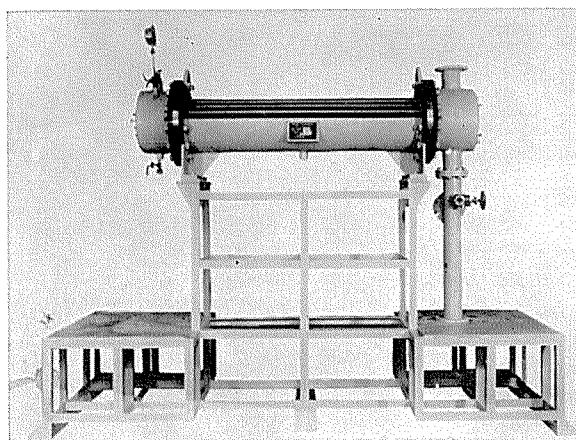


写真1 大阪発電所モデルコンデンサー

### 2・3 試験管

本試験の期間別装備、抜き取り調査試験管は第1表に示す。

### 2・4 水質

本試験の冷却水の水質は都市下水汚染が著しい。昭和33年初期頃はそれ程汚染は激しくなかったが、その後年々汚染度が増大している。pHは昭和35年春以降は7.5以下が多い。溶存酸素は正常海水に比べかなり低い。アンモニウムイオンも昭和34年夏以降は時々 2 ppm 以内で検出されて

いる。酸素消費量もかなり高い。これらの水質は有機物質の混入で溶存酸素が減少し、またこれを栄養分とした硫酸塩還元性バクテリヤの繁殖に適した条件である。

事実バクテリヤの代謝生成物の一つであるイオウイオンが検出されるようになってきた。試験中の状況からは夏季には黒色汚濁が激しく悪臭を呈する。また昭和33年夏までは流量測定槽に水ゴケ、ムラサキイ貝、フジツボ、クダムシなどが附着生育したが、それ以後は生物附着がみられなかつた。

### 2・5 試験結果要旨

#### 2・5・1 第1期、第2期試験

新鋭火力発電所において使用されたり、使用される可能性のある実用復水器管の耐食性を調べることを目的として試験を行なった。主要結果はつぎのごとくである。

##### 〔試験管の腐食状況〕：

(a) 第1流路の管の腐食が第2流路よりも激しい。また管の腐食は冷却水入口側が激しく出口側、中央と軽くなる。

(b) アルブラック、輸入アルミニウム黄銅、ニッケル入りアルミプラスは全般的に腐食が軽く、アルブラック以外の管には点食が部分的に認められた。

(c) 10%キュプロニッケルは全面腐食が生じ、特に入口部では局部腐食が生じ、アルミニウム黄銅系合金より耐食性が劣っていた。

第1表 関西電力大阪発電所モデルコンデンサー試験管一覧表

記号	試験管	時間 試験管 メーカー	第1期試験		第2期試験		第3期試験		第4期試験		第5期試験	
			S33.3~S33.9		S33.10~S34.9		S34.11~S35.8		S36.6~S36.10		S37.9~S38.1	
			3,822時間		2,107時間		6,161時間		3,332時間		3,168時間	
		装備, 本	抜き取り, 本	装備, 本	抜き取り, 本	装備, 本	抜き取り, 本	装備, 本	抜き取り, 本	装備, 本	抜き取り, 本	
A	輸入アルミニウム黄銅	U.S. A	6	2	2(6)	5	5(6)	5	0(1)	1		
B	アルブラック	住友	6	2	2(6)	5	4(5)	3	2(4)	4		
C	改良アルミプラス	神鋼	6	2	2(6)	5	4(5)	3	0(2)	2	2	
D	10%キュプロニッケル	住友	6	2	2(6)	5	0(1)	0	0(1)	1		
E	30%キュプロニッケル	住友				4	2	2(4)	4	2	2	
F	アルミニウム青銅	住友				3	2	0(1)	1			
SK-2	水銀入り黄銅	住友						2	2			
SK-1	水銀入りアルブラック	住友						2	2			
SK-4	特殊銅合金	住友						2	2			
MZ-34	特殊銅合金	住友						1	1			
SK-6	特殊銅合金	住友								2	2	
SK-8	特殊銅合金	住友								2	2	
SK-10	特殊銅合金	住友								2	2	
ST-2	18-8 不锈鋼	住友金属						1	1			
ST-4	18-8-Mo 不锈鋼	住友金属						2	2			
ST-2L	18-8 低炭素不绣鋼	住友金属						1	1			
K	エバープラス	古河								2	2	
L	Ni-Si入りエバープラス	古河								2	2	
M	In入りエバープラス	古河								2	2	
N	X 黄銅	神鋼								2	2	
O	Z 黄銅	神鋼								2	2	
P	表面処理アルミプラス	神鋼								2	2	

註 ( )は前期よりの断続試験管を含めた総本数

## 〔管内充塞物 (Deposit) の腐食に及ぼす影響〕：

(d) 固定型 Deposit として矩形木栓を管内に充塞せしめたらいづれの管も充塞部より下流側近傍に激しい乱流による腐食が生じ、点食も認められた。なお 3000 時間通水した管に充塞せしめたものより新管に充塞したものの方がはるかに腐食が激しく、ニッケル入りアルミプラスではたまたま約 2000 時間で 0.5mm 深さにおよんだ。このことは復水器管は実地使用中に保護被膜が完成し、異物充塞のごとき激しい腐食作用にもかなり防食効果を有することを示すと共に、新管使用開始初期に異物充塞せしめないことが早期漏洩を防止する要點であることをも示している。

(e) 震動型 Deposit として管より軟い麻紐やビニールボタン、管より硬い貝ボタンを管内で水流揺動せしめ管壁衝撃を生ぜしめると激しい腐食が生じ、約 2000 時間で輸入アルミニウム黄銅とニッケル入りアルミプラスはボタン接触部に穿孔が生じた。なお本腐食は固体物が保護膜をくりかえしこすりおとすことによる潰食類似腐食により生ずるものであり、固体物の硬さとはあまり関係がない。しかしながら腐食作用は激しく、復水器漏洩の一原因であると認められる。

## 〔インサートの防食効果〕：

(f) インサート挿入試験を行い、入口管端部潰食に対して防食効果があることをあきらかにした。

## 2・5・2 第3期試験

大阪発電所復水器ポンプより分岐してモデルコンデンサーに本体復水器と同じ冷却水を流すようにした。

得られた主要結果はつぎのごとくである。

(a) 冷却水の汚染が進行し、アルブラックとニッケル入りアルミプラスはともにアバタ状の汚染水腐食が生じた。

(b) アルミニウム青銅もアバタ状点食が生じ、アルミニウムを合金成分とした被膜型耐食合金は汚染冷却水には耐食性に欠けることをあきらかにした。

(c) 英米において汚染冷却水に対する耐食材料とされている 30% キュプロニッケルは殆んど腐食がみられずすぐれていることがわかった。

## 〔管内附着スケール除去の研究〕：

(d) 管内流速 2.2, 2.5 および 2.8m/sec で附着スケールの除去効果を調べたが、短期間の流速上昇では除去は望めないことがわかった。

(e) ポリビニール、モルトレン、天然ゴムなど 4 種スピングボールを管内に流し、充分な掃除効果を認め、実用性の大なることをあきらかにした。

(f) 酸洗試験により、5% HCl (イビット No. 1 を 0.6% 配合) を 30 分循環せしめると管板や配管などを腐食させずに管内沈着スケールの 90% 以上が除去出来ることをあきらかにした。

## 2・5・3 第4期試験および第5期試験

第4期試験においては前記までの一般復水器以外の汚染水腐食に耐える可能性があると考えられる新規開発耐食合金 (SK-1, SK-2, SK-4 および MZ-34) と不銹鋼の実用試験を主として行なった。第5期試験においては、新規開発耐食合金として SK-6, SK-8 および SK-10 について、従来と同一の方法による通水腐食試験とともに、後記の汚染海水による潰食試験が実施された。

第2表 関西電力大阪発電所における第4期および第5期腐食試験結果

復水器管名称	記号	取り付け年月	延べ試験時間, hr	腐食形態	最深腐食深さ mm
米国製アルミニウム黄銅	A	S 33.3	15,422	点食, 孔食, アバタ状	0.32
アルブラック	B	S 33.3	15,422	点食, 孔食, アバタ状	0.30
		S 34.10	9,493		0.33
		S 36.6	3,332		0.22, 0.18
Ni入りアルミプラス	C	S 33.3	15,422	点食, 孔食, アバタ状	0.31
		S 34.10	9,493		0.25
10% キュプロニッケル	D	S 33.3	15,422	全面腐食, 層状局部腐食	0.29
30% キュプロニッケル	E	S 34.10	9,493	全面腐食	0.09, 0.06
		S 36.6	3,332	全面腐食, 局部腐食	0.17, 0.15
アルミニウム青銅 水銀入り黄銅 水銀入りアルブラック 特殊銅合金 特殊銅合金 特殊銅合金 特殊銅合金	F	S 34.10	9,493	点食, 孔食	0.30
	SK-2	S 36.6	3,332	全面腐食, アバタ状, 潰食	0.18, 0.16
	SK-1	S 36.6	3,332	点食, 孔食, アバタ状	0.23, 0.23
	SK-4	S 36.6	3,332	全面腐食	0.09, 0.09
	MZ-34	S 36.6	3,332	点食, 孔食, アバタ状 摂拌腐食	0.24
	SK-6	S 37.9	3,168	軽い孔食	0.08, 0.06
	SK-8	S 37.9	3,168	軽い全面腐食	0.03, 0.02
	SK-10	S 37.9	3,168	軽い全面腐食	0.02, 0.01

## 〔試験結果〕：

第4期および第5期の通水試験において得られた結果を第2表に示し、以下にその要点を述べる。

(a) アルミニウム黄銅系合金やアルミニウム青銅はアバタ状点食で耐食性劣り、10%キュプロニッケルも全面腐食以外に層状局部腐食のために耐食性が劣り、ともに適していない。

(b) 30%キュプロニッケルは34年10月挿入管は全面腐食のみであったが、36年6月挿入管には層状局部腐食が生じ耐食性は必ずしもよくない。使用開始時期の水の汚染度の影響が著しいと認められることがわかった。

(c) 米国で特許となった水銀による防食効果はSK-1およびSK-2合金の試験結果からみると米国よりも汚染が激

た。SK-6合金は軽い点食は生じたが、アルブラックに比して浅く経済的な耐食合金とみなせる。試験管の腐食状況の代表例を写真2に示す。

## 2・6 汚染冷却水による潰食試験

汚染した河海水と冷却水を使用している復水器において、流速の過大や空気泡の混入が生じた場合に Inlet attack や局部潰食が清浄海水に比し激しく生ずることが予想される。

従ってさきに述べたモデルコンデンサーにて耐食性のすぐれた合金について流速5m/secで空気混入量5vol%の場合と流速5m/secで空気混入を行なわない場合について潰食試験が行なわれた。

装置は  $25^\phi \times 1' \times 1,500'$  mm 管3本を装備せる Model

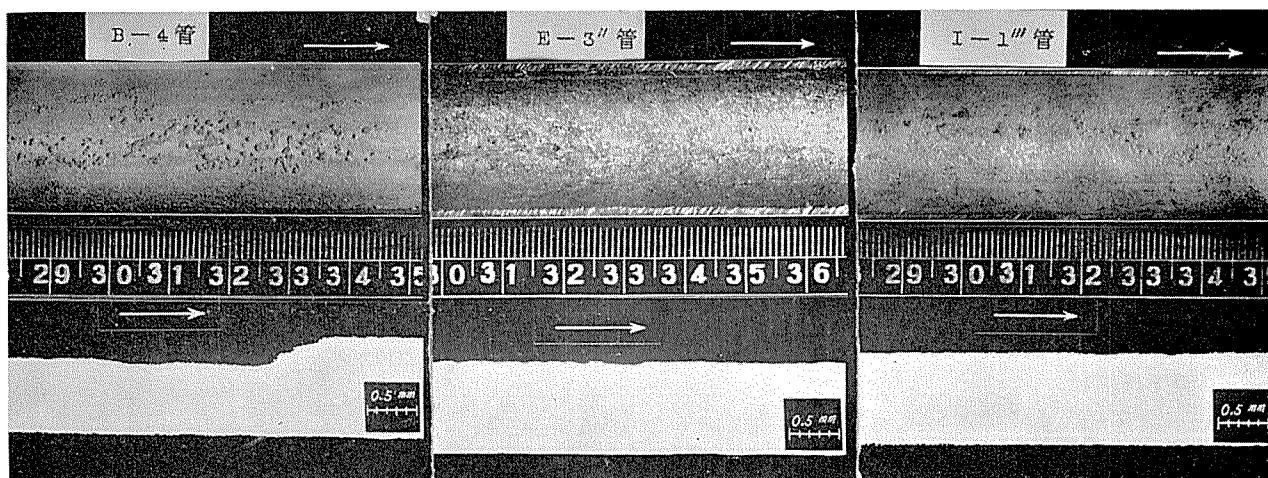


写真2 木津川水系大阪発電所モデルコンデンサーに於ける腐食試験例

しいせいか効果が認められない。

(d) 不銹鋼はスケール附着量がきわめて少ないと、針状点食が生じた。点食深さは0.2~0.6mmであり、耐食順位は18-8-Mo, 18-8低炭素溶接管、18-8の順であった。

(e) 新規開発合金の内、MZ-34合金は点食や選択腐食が生じ耐食性劣るが、SK-4合金、SK-8合金、SK-10合金などは軽く全面腐食をうけたのみで点食、孔食などの発生もなく、試験合金の内ではもっとも耐食性が良好であつ

第3表 関西電力大阪発電所における汚染水潰食試験結果  
(S37.9~S37.12)

試験管		腐食最大深さ, mm	腐食状況	試験時間, hr
SK-6合金	空気注入	0.26	孔食	479
	—	0.23	孔食	479
SK-8合金	空気注入	0.02	全面腐食	204
	—	0.02	全面腐食	204
SK-10合金	空気注入	0.03	全面腐食	200
	—	0.01	全面腐食	200

註 流速 3.5~7.0m/sec (平均流速 5m/sec)

空気注入量 5~10Vol%

比較試験されたアルミニウム黄銅管には貫通したものも生じた。

Condenser であり、100~500時間の試験が行なわれた。

結果はつきの第3表にみられるごとく SK-6合金には全面孔食が生じ、0.26mm程度腐食した。しかし同じ様に試験したアルミニウム黄銅では肉厚1.0mmを貫通したものも生じたということからみてかなりすぐれている。SK-8, SK-10合金では軽い肌荒れが生じただけであり、潰食にも非常にすぐれていることがわかった。従って前記モデルコンデンサーによる試験ですぐれた耐食性を示したSK-6, SK-8およびSK-10合金は耐潰食性も大であり、実用性に富むものと認められた。

## 2・7 復水器管内面掃除方法に関するモデルコンデンサー試験

汚染した河海水を冷却水を使用している復水器管は管内面にスライム質のスケールを生じ易く、このスケールは管の熱伝達を著しく妨げ、復水器の真空度を低下させる。その対策としては管内面の掃除を行なうことが必要である。

また、塩素処理を行なうことも、管内面を清浄に保つために有効であると考えられている。最も有効な管内掃除方法の確立および塩素処理の効果の有無の確認を目的として大阪発電所内にNo.3モデルコンデンサーおよびNo.4モ

デルコンデンサーを設置し、関西電力および住友軽金属の協同研究として2回にわたり以下の試験が実施された。

実験はつきの条件の管についてスライム量および熱貫流率を測定することにより行なわれた。

- (1) 掃除をしない管
- (2) 月に1回または2回ナイロンブラシで掃除を行なった管
- (3) 掃除に際し、圧縮空気によって、ナイロンブラシを通した管
- (4) 同上。但し、圧縮空気の代りに水圧によってナイロンブラシを通した管
- (5) 塩素処理が行なわれた管および塩素処理が行なわれなかつた管
- (6) 各種ブラシの効果比較用管（各種ブラシで掃除を行なった管）

なお、36年6月より36年10月までの第1期試験と37年7月より38年1月迄の第2期試験が行なわれた。

#### 〔試験結果〕：

ポンプの故障等で予定通りの試験が完全に行なわれなかつたが、つぎのことがわかつた。

- (a) ナイロンブラシで掃除を行なうことは管内面のスケールを除去するのに有効であるが完全ではない。
- (b) 掃除に際して水圧を用いて行なう方が圧縮空気を用いて行なうよりも多くのスケールを除去することが出来る。
- (c) 塩素 0.5~1.0 ppm 間歇注入管では、スケールが無注入の場合の黒褐色から茶褐色に変わっていたが、附着量には大差がない。腐食深さは無注入管に比し浅いが、有意差かどうか疑問である。
- (d) ブラシによる掃除の間隔がスライム附着量に及ぼす影響は、新管のみに、やや短い程附着量が少ない傾向があるが、腐食に対する影響はあきらかでない。
- (e) ブラシの形状および水圧の大小の掃除効果に及ぼす影響はあきらかでない。
- (f) スケールを生じせしめないためには新管のときから頻繁に掃除をする必要がある。一度固着性スケールが生じてからでは除去することが困難であり熱貫流率の向上もあまり期待が出来ない。
- (g) 酸洗滌を行なえばスケールは容易に除去されるが、この酸洗滌がその後の腐食に悪影響を与えているようなことはないようであった。

### 3. 関西電力株式会社多奈川発電所における モデルコンデンサーによる塩素処理と復 水器管腐食の研究

〔関西電力株式会社との協同研究〕

#### 3.1 概 况

多奈川発電所では復水器管としてアルミニウム黄銅系の合金管が使用されていているが、腐食による管の漏洩の問題はかなり重大な問題である。従来経験された管の腐食の

例を分類すれば、(1) Inlet attack によるもの、(2)局部的な潰食によるもの (3)貝殻等の充塞によるものに分類することが出来る。

このうち(1)および(2)が生ずる原因については、従来よりかなり多くの研究が行なわれていて、管内における冷却海水の流速の過大、水室構造の不適による冷却海水の乱流化とそれによる気泡の遊離および何かの原因による空気泡の冷却海水への混入などが知られている。しかし、これらによつて多奈川発電所の復水器管の腐食の原因を十分に説明することはできない。多奈川発電所においては復水器冷却水の水路内に発生する貝類による水路および復水器への障害を除去するため塩素処理が行なわれているが、塩素処理が管の腐食に与える影響については今まで詳細な検討がなされていないのでこの点について検討するため、多奈川発電所において、関西電力および住友軽金属の協同研究として以下に略記する実験が行なわれた。

#### 3.2 実験の方法

発電所取水口に設置したモデル水路において塩素を 0.0, 1.0, 5.0 および 10.0 ppm に変えて海水を調整し、管内に 2 m/sec の速度で流して管に生ずる腐食量を求めた。

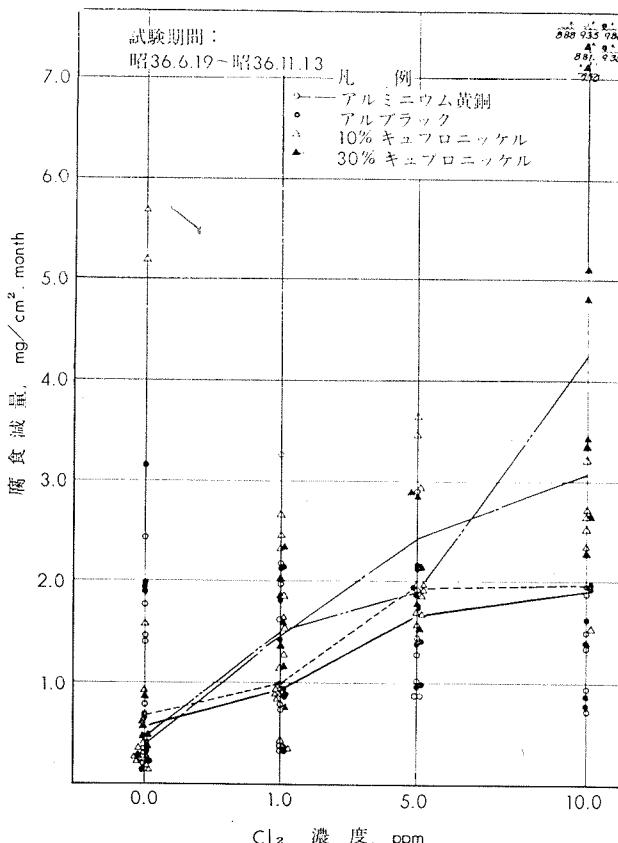
管の種類：アルミニウム黄銅、アルブラック、10%キュプロニッケル、および30%キュプロニッケル。

試験の期間：36年6月～36年10月

腐食量の測定：1回／月

#### 3.3 実験の結果

実験結果を第1図に示す。



第1図 塩素注入量と腐食減量の関係

要約すればつぎのごとくになる。

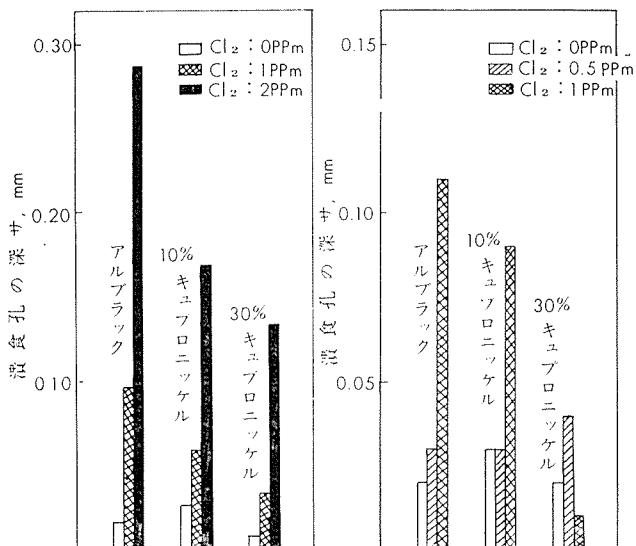
(a) 塩素の注入は管の腐食を促進する作用があるが、実用上、特に問題になるほど、腐食量として増大させるものではないようである。

(b) 管の内面に生じた被膜についてみれば塩素を注入していない管の内面には光沢のある緻密な被膜がみられ、塩素を注入した管にはこのような被膜は存在しなかった。塩素の存在は管内面に生ずる有益な保護被膜の形成を妨害する作用があるのでないかと思われる。

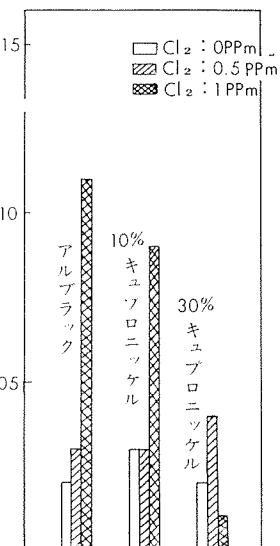
(c) 塩素処理は管内面に附着する附着物量を減少させる効果がある。

追加試験として、住友軽金属の研究部および関西電力の多奈川発電所においてそれぞれ塩素を含む3%食塩水および多奈川発電所復水器冷却水によるジェット試験が実施された(第2図、第3図)。

本試験の結果、潰食条件において塩素が存在することは著しく潰食を促進するものであることがわかった。



第2図 循環3%食塩水によるジェット試験結果



第3図 多奈川発電所復水器冷却海水による  
ジェット試験結果  
(海水は once through)

#### 4. 東京電力株式会社新東京火力発電所のモデルコンデンサーによる復水器管の実地腐食試験

[東京電力株式会社との協同研究]

##### 4.1 概況

東京都隅田川は都市下水、工業廃水などの混入によって年々その汚染度を増大する傾向にあり、かかる汚染水を冷

却水とする熱交換器管、特に新東京火力発電所復水器管に著しい異状腐食が生じており、この腐食因子の究明と耐食材料の開発のため試験を行なった。

現在までの試験結果はつぎに報告してある。

- 第1報：昭和35年1月
- 第2報：昭和35年4月
- 第3報：昭和35年7月
- 第4報：昭和35年10月
- 第1期試験報告：昭和35年11月
- 第2期試験第1報：昭和36年2月
- 第2期試験第2報：昭和36年3月
- 第3期試験第1報：昭和36年12月
- 第3期試験第2報：昭和37年6月
- 東京電力株式会社、住友軽金属工業株式会社研究部  
なお第1期試験要旨は住友軽金属技術報第2巻第1号11～38頁、第2期試験要旨は住友軽金属技術報第3巻第3号205～224頁にも報告してある。

##### 4.2 モデルコンデンサー

写真3に示す長さ2m復水器管4本を装備した小型モデルコンデンサー12ヶを新東京火力発電所に設け、取水路より冷却をポンプで汲みあげ、管に1.0～4.0m/secの流速で流した。

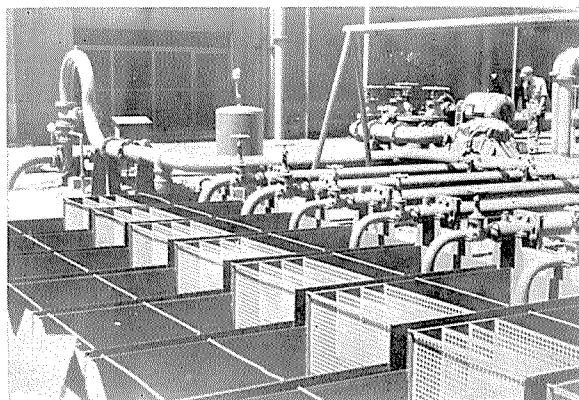


写真3 新東京発電所モデルコンデンサー

##### 4.3 試験結果要旨

本試験はつぎの目的で第1期、第2期にわたり試験した。

- (1) 隅田川水系冷却水に対する最適材料の確認
- (2) 冷却水流速の腐食に及ぼす影響の確認
- (3) 管内面掃除の防食効果の確認
- (4) 管と管板の溶接接合の耐食性の確認
- (5) 汚染水腐食因子の分析

第3期には新耐食合金について試験した。

### 4・3・1 第1期試験

昭和34年8月から昭和35年8月迄の1年 7465時間の試験結果は第4表のごとくになる。

(a) 夏季管内沈着スケールは黒色を呈して著しく多く、冷却水も硫化水素臭を有し黒濁しているが、冬季には沈着スケールも黄褐色を呈して少なく、冷却水も清澄度を増す。

(b) 管の定期管内検査によると、夏季に挿入せる管は試験開始後1ヶ月目にして斑点状の腐食が認められた。しかし冬季挿入管では3ヶ月後にも点食が認められなかった。すなわち点食は水の汚染度の高い夏季に主として発生することがわかった。

(c) 管内流速は通常の復水器流速2m/sec以下だと管内沈着スケールが多く、点食の数も増大する。逆に流速が大となるとスケールは著しく減少し、点食の数も少なくなるが、点食孔の深さは増大する。

(d) 半月毎に管内面掃除を行なうと点食の発生数および僅かながら腐食深さも減少する。また冷却水乱流のためスケールが殆んど沈着していない管端近傍には腐食が認められない。これらの事実は管内沈着有機質汚泥が腐食に対して支配的因素となっていることを示すものと考える。

(e) 酸化アルミニウム表面被膜により耐食性を有するアルブラック、アルミニウム黄銅およびアルミニウム青銅の各管には著しい点食が生じた。また30%キュプロニッケルは点食が生ぜず軽い全面均一型の腐食が生じていた。汚染水下においては被膜型耐食合金の優位性が認められないことがわかった。

第4表 東京電力新東京火力発電所における第1期試験結果

復水器管名称	流速, m/sec	腐食面積, %		最深腐食深さ, mm
		定期掃除管	非掃除管	
アルブラック	1.0	10	30	0.12
	2.0	7	20	0.16
	3.0	7	20	0.22
軟質アルブラック	2.0	10	20	0.27
アルミニウム黄銅	2.0	15	40	0.34
アルミニウム青銅	2.0	40	85	0.26
30% キュプロニッケル	1.0	(100)	(100)	0.10
	2.0	(100)	(100)	0.11
	3.0	(100)	(100)	0.12
10% キュプロニッケル	2.0	(100)	(100)	0.11

註 (100) は全面腐食を示す。

### 4・3・2 第2期試験

昭和35年9月から36年3月迄 3795時間の第2期試験で得られた結果は第5表のごとくである。本期では昭和34年8月挿入の試験管も抜き取り調査を行なった。

(a) 冬季に使用開始したアルブラック管も夏季を過ぎると点食が生じ、また夏季から使用して既に点食が生じ冬季に新しく点食の増加をみなかった管も再び夏季に点食が増

えた。これは汚染度の高い期間内に点食発生があることを示している。従って既に防食被膜が完成されても汚染度が激しければ防食被膜の効果が期待出来ないことがわかった。

- (b) 管内掃除の腐食抑制の傾向が認められた。
- (c) 30%キュプロニッケルは点食が生ぜず均一腐食のみであり、耐食性が大であることがわかった。
- (d) 10%キュプロニッケルとニッケル銅合金(モネルメタル)は全面腐食を主としているが点食型に近い局部腐食も認められた。
- (e) 不銹鋼では18-8-Moがすぐれておるが、針状点食傾向があり、実用性は検討の余地が多い。
- (f) 逆洗の沈着スケール防止効果はあまり大でない。

第5表 東京電力新東京火力発電所における第2期試験結果

復水器管名称	試験時間, hr	流速, m/sec	腐食面積, %		最深腐食深さ, mm
			定期掃除管	非掃除管	
アルブラック	11,260	1.5	35	65	0.24
	11,260	2.5	35	70	0.27
	3,795	2.0	20	55	0.14
	3,795	3.0	25	55	0.20
30% キュプロニッケル	11,260	1.5	(100)	(100)	0.12
	11,260	2.0	(100)	(100)	0.13
	11,260	2.5	(100)	(100)	0.13
	3,795	2.0	(100)	(100)	0.07
	3,795	3.0	(100)	(100)	0.08
10% キュプロニッケル	11,260	2.0	(100)	30(100)*	0.15
ニッケル銅合金	5,710	2.0	(100)	30(100)*	0.09
18-8不銹鋼	5,727	2.0	—	—	0.30
18-8-Mo不銹鋼	5,727	2.0	—	—	0.13

註 (100) は全面腐食を示す。

\*は全面腐食とともに更に深い局部腐食も発生。

### 4・3・3 第3期試験

新しく実験室にて開発した汚染水耐食合金の実用試験を昭和36年6月から37年10月までの各種の期間にわたって行なった。結果は第6表のごとくである。

(a) 水銀添加合金SK-1, SK-2合金の耐食性は米国で宣伝しているほどではなく、汚染水には必ずしも適しているとは云えない。

(b) 特殊合金SK-4, SK-5, 改良キュプロニッケルSK-3などは点食が生ぜず概して耐食性良好であり、特にSK-4合金はすぐれている。

(c) 腐食進行度は夏季に大きく冬季にはかなり小さい。以上の試験から汚染水用復水器管としてSK-4合金の本体復水器挿入試験を開始することになった。

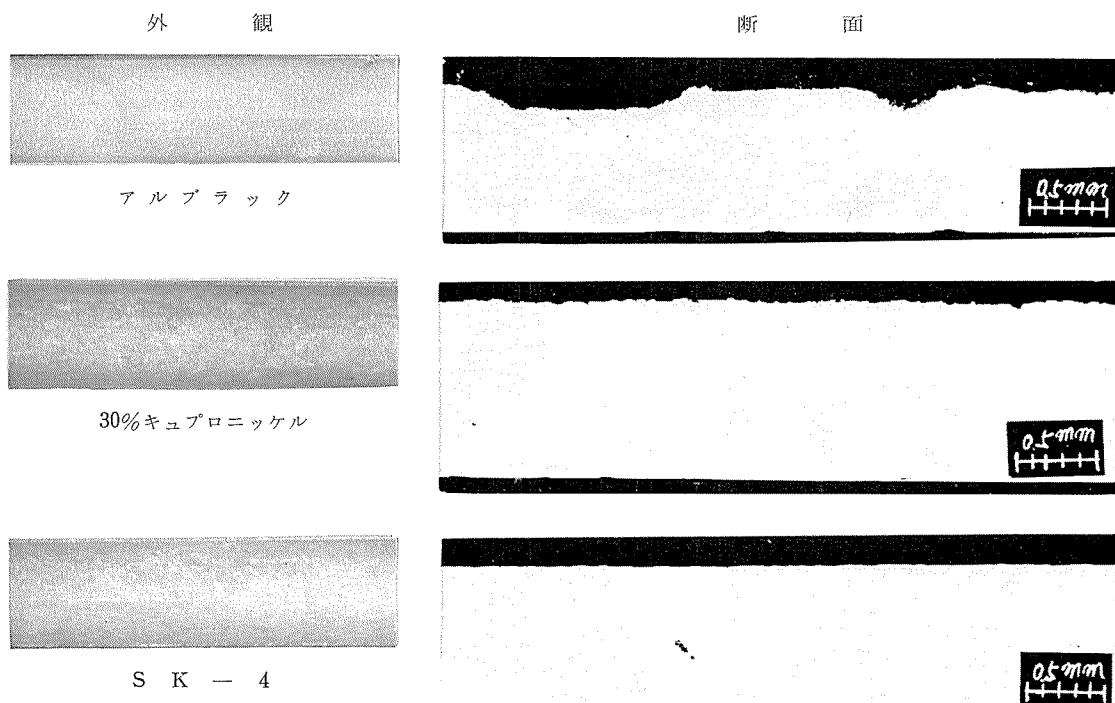
なお写真4は本試験による腐食状況の代表例である。

第6表 東京電力新東京火力発電所における第3期腐食試験結果

復水器管 名 称	試験期間	S36.6.15~S36.10.15		S36.10.20~S37.4.20		S37.4.27~S37.10.20		S36.6.15~S37.10.20			
		(4ヶ月)		(6.2ヶ月)		(5.8ヶ月)		(16ヶ月)			
		腐食重量減, mg/cm <sup>2</sup>	最深腐食深さ, mm								
アルブラック		19.6	0.19	2.1	0.02	36.6	0.19	60.9	0.055	0.39	0.30
SK-1		20.9	0.20	—	—	—	—	57.2	0.052	0.27	0.21
SK-2		26.1	0.10	—	0.05	49.0	0.12	117.0	0.103	0.20	0.15
SK-3		23.2	0.07	2.5	0.03	36.5	0.08	58.6	0.050	0.12	0.09
SK-4		21.1	0.05	1.8	0.02	33.9	0.07	64.9	0.055	0.11	0.08
SK-5		24.6	0.09	2.1	0.03	41.6	0.08	76.7	0.065	0.13	0.10
SK-6		27.0	0.16	2.8	0.03	35.2	0.16	51.4	0.044	0.26	0.19
SK-7		—	—	3.6	0.04	48.0	0.11	—	0.090	—	0.13
SK-8		—	—	2.2	0.03	41.1	0.08	—	0.065	—	0.09
MK-1		32.5	0.19	—	—	—	—	62.6	0.053	0.28	0.21

※ 腐食重量減より換算した年間当たりの平均腐食深さ

※※ 最深腐食深さより換算した年間当たりの最深腐食深さ

写真4 関田川水系新東京発電所モデルコンデンサー試験に於ける腐食例  
(腐食前の肉厚: 30%キュプロニッケルのみ 1.2 mm、他は 1.0 mm)

## 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 実施試験

〔中部電力株式会社との協同研究〕

### 5・1 概況

復水器管として多くの耐食合金が世界各国において使用されている。かかる耐食合金の耐食性を実地に比較検討することは最適材料を知る上にも重要であり、また実際に生ずる腐食状況を知ることはさらにすぐれた耐食性復水器管をつくる上にも役立つものと考える。従ってこれらの目的で名港発電所1号所内機に小型復水器を併用し、実地使用条件下の長期実用試験を行なっている。

第1期および第2期の抜き取り試験については下記に報告してある。

住友軽金属技報 第2巻 第4号 299~321頁

住友軽金属技報 第4巻 第2号 109~124頁

### 5・2 モデルコンデンサー

第1号機 3000kw のタービンに併設して蒸気をとり、実用状態のモデルコンデンサーである。復水器管は外径19、肉厚1、長さ2086mm であり、470本を装備した2折流方式である。外観は写真5に示す。

### 5・3 試験管

本邦および米国規格にあるアドミラルティー黄銅、アルミニウム青銅、アルブラック、10%キュプロニッケル、30%キュプロニッケルなどの各種状態の16種470本である。

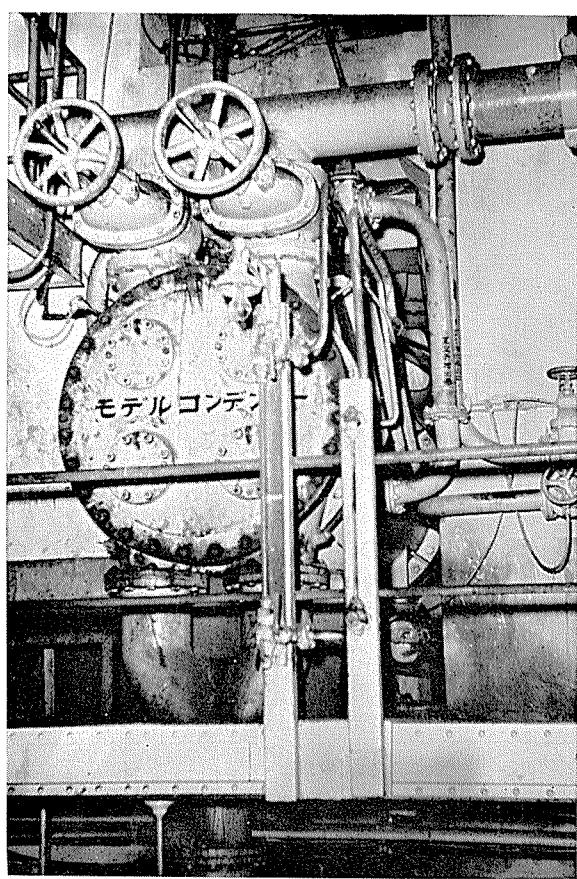


写真5 名港発電所モデルコンデンサー

#### 5・4 試験結果要旨

##### 5・4・1 第1期試験

昭和29年12月から昭和31年8月までの第1期試験として運転時間 6257 時間の試験によりつぎの結果を得た。

(a) アドミラルティー黄銅管のみ Inlet attack や局部潰食が生じ、流速 2 m/sec 前後では実用性に欠けることをあきらかにした。

(b) アルブラック、アルミニウム黄銅、10%キュプロニッケルなどは潰食が生ぜず実用性が大であることをあきらかにした。

(c) 管の硬さ、熱処理温度の相違、結晶粒度の相違などは耐食性に殆んど影響しないことをあきらかにした。

(d) 製管工程上の管内面欠陥は腐食の基点とならず、復水器管腐食事故の主因がかかる欠陥のみによるとは考えられないことをあきらかにした。

(e) 腐食形態から多くの腐食が管内流速と関係した潰食現象による事をあきらかにした。

なお本試験中は冷却水水質はかなり良好であったので汚染水に基因する腐食は全く認められなかった。

写真6は各材質、各状態の試験管の入口部を示す。

##### 5・4・2 第2期試験

昭和37年7月第2期試験として100本の管を抜き取り調査をした。第2期調査管の延べ運転時間は運転開始時より取り付けられていた管が23000時間、第1期試験完了時に取り付けた管が17000時間である。調査の結果は第7表のごとくであった。第2期試験としてつぎの結果を得た。

第7表 中部電力名港発電所における第1期および第2期腐食試験結果

マーク	試験管	状態	挿入年月	運転時間, hr	試験本数	腐食深さ, mm							
						A 水室				B 水室			
						上段		下段		上段		下段	
平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲
1	ヒ素入りアドミラルティー黄銅	軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	2 2	0.46	0.44~0.47	—	—	0.43	0.29~0.57	—	—
2	アルミニウム黄銅	軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	5 6	0.02	0.02~0.03	0.04	0.01~0.08	0.09	0.05~0.13	0.04	0.02~0.05
3	アドミラルティー黄銅	低軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	2 2	0.40	0.35~0.45	—	—	0.16	0.15~0.17	—	—
4	アドミラルティー黄銅	軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	2 2	0.16	0.15~0.16	—	—	0.21	0.15~0.26	—	—
5	30%キュプロニッケル	軟質	S 31.10	17,000	9	—	—	0.04	0.02~0.05	0.05	0.04~0.06	0.06	0.04~0.07
6	10%キュプロニッケル	焼入後硬質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	4 2	0.02	0.01~0.04	—	—	0.03	0.01~0.04	—	—
7	10%キュプロニッケル	焼入後硬質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	4 2	0.04	0.02~0.07	—	—	0.02	0.01~0.03	—	—
8	10%キュプロニッケル	軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	3 2	0.04	0.01~0.06	—	—	0.02	0.01~0.03	—	—
9	アルブラック	硬質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	6 2	0.08	0.05~0.10	—	—	0.15	0.12~0.19	0.03	0.03
10	アルブラック	低軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	21 6	0.09	0.01~0.21	0.08	0.01~0.16	0.15	0.05~0.25	0.11	0.02~0.20
11	アルブラック	軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	4 1	0.09	0.04~0.17	—	—	0.15	0.08~0.22	—	—
12	アルブラック	極軟質	S 29.12 S 31.10	23,000 17,000	4 3	0.02	0.01~0.04	—	—	0.06	0.03~0.08	—	—
13	アルミニウム青銅	軟質	S 31.10	17,000	4	—	—	0.05	0.02~0.08	—	—	0.04	0.01~0.07

- (a) アドミラルティー管は耐食性に欠ける。
- (b) アルミニウム黄銅管およびアルブラック管に軽い点食が発生している。しかし 0.2mm 以上の深さのものは少ない。
- (c) 10%および30%キュプロニッケル管は概して腐食が軽い。

- (d) アルミニウム青銅管は軽い点食を発生しているが、その点食は激しくない。
- (e) 腐食環境は軽度の汚染海水によるものと考えられる。

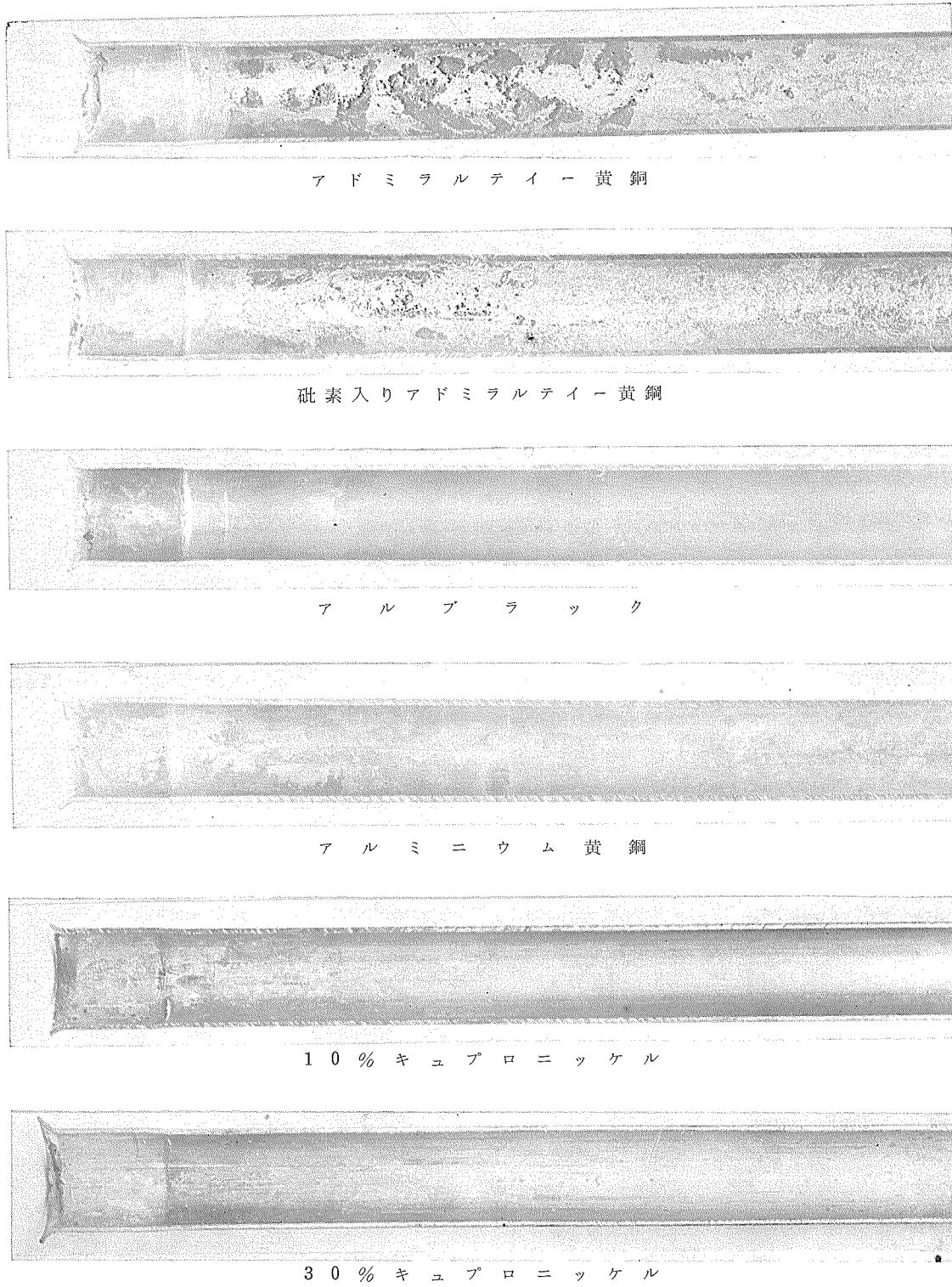


写真6 名港発電所モデルコンデンサーによる試験の腐食代表例（入口部潰食の比較）

## 6. 中部電力株式会社新名古屋火力発電所 モデルコンデンサーによる復水器管の 腐食試験

[中部電力株式会社との協同研究]

### 6.1 概 况

新名古屋火力発電所は名古屋港より冷却水を採取しているが、名古屋港の海水はかなり汚染しているため、当発電所復水器管においてもかなり激しい汚染海水による腐食が経験されている。昭和37年7月、新名古屋火力発電所内にNo.1およびNo.2両モデルコンデンサーが設置された。No.1モデルコンデンサーは新名古屋火力発電所の汚染海水に耐え得る適当な合金管の確認を主目的としており、またNo.2モデルコンデンサーは現用復水器管(アルブラック)の有効な運転、保守上の諸懸案事項を検討するためのものである。本年1月に第1回の抜き取り調査が行なわれた。

### 6.2 モデルコンデンサー

#### (1) No.1 モデルコンデンサー

(復水器管材質の耐食性比較)

管寸法:  $25.0^{\circ} \times 1.0^{\prime} \times 2,000^{\prime}$  mm

管本数: 52本 set

流速: 2 m/sec

型: 1通路式

#### (2) No.2 モデルコンデンサー

(復水器管の運転および保守上の問題点の解決)

管寸法:  $25.0^{\circ} \times 1.0^{\prime} \times 2,000^{\prime}$  mm

管本数: 4本 set のもの 4種類

試験分け: (a) 非掃除管(通水のみ)

: (b) 掃除管

: (c) 逆洗管

: (d) 電気防食管

### 6.3 試験結果

No.1 モデルコンデンサーによる試験の結果、全般的に腐食量が少ないので絶対的なことはまだ断定し難いがつぎのことがわかった。調査の結果は第8表のごとくであった。

(a) 30%キュプロニッケル管はかなり腐食され耐食性がよくない。

(b) SK-8は腐食が軽く、すぐれている。

(c) SK-4、アルブラック、10%キュプロニッケルの間の優劣ははつきりとしない。

第8表 中部電力新名古屋火力発電所における腐食試験結果  
(S37.7.30~S37.12.29)

復水器管名称	腐食深さ, mm		スケール附着重量, mg/cm <sup>2</sup>
	平均	範囲	
アルブラック	0.05	0.03~0.14	1.8
SK-4	0.10	0.00~0.17	2.5
SK-8	0.03	0.00~0.06	4.1
10%キュプロニッケル	0.10	0.05~0.21	1.3
30%キュプロニッケル	0.22	0.12~0.34	1.7

No.2 モデルコンデンサーの試験の結果は、全般的に腐食が軽いためもあって所期の目的を達しておらず、今後の調査にまたねばならない。

## 7. 中部電力株式会社三重火力発電所モデルコンデンサーによるスケール附着現象の研究

[中部電力株式会社との協同研究]

### 7.1 概 况

三重火力発電所は近傍工場の排水による冷却水の無機化合物汚染により、復水器内に異常な鉄塩附着を生じて熱効率の低下を来している。かかるスケールの附着機構をあきらかにし防止対策の樹立のためモデルコンデンサーにより調査を行なっている。

### 7.2 モデルコンデンサー

昭和36年3月同所取水口横に長さ1.8mの管32本を装備せるモデルコンデンサーを設け、流速1~4m/sec, カンバーランド電流0~20mA/m<sup>2</sup>にてスケール附着状況と管の腐食の関係を調査している。

### 7.3 水 質

濁度: 5~36 ppm

Cl: 12,300~18,500 ppm

SO<sub>4</sub>: 2,000~4,000 ppm

Fe<sup>++</sup>: 0.1~19.6 ppm

pH: 3.2~8.1

水質は工場排水量に左右されるが、鉄イオンが多く、酸性がかなり強い。

### 7.4 試験結果要旨

(a) スケールの成分は鉄分が多く、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として40~50%を占めている。

(b) スケール附着は流速の大なる程少ない。カンバーランド電流のスケール附着に及ぼす影響はあきらかでない。

(c) 腐食量は僅かであり、最大腐食深さは第9表のごとくである。

第9表 試験管のスケール厚さと腐食深さ  
(S36.3~S36.11)

復水器管名称	スケール厚さ, mm	腐食深さ, mm
アルブラック	0.07~0.14	0.02~0.05
アルミニウム黄銅	0.04	0.07
10%キュプロニッケル	0.03~0.16	0.01~0.06
30%キュプロニッケル	0.06	0.11

(d) スケール附着機構を知る一助にと、ビニール管やガラス管を用い、金属管と同条件で通水し附着スケール量を測定し、第10表の結果を得た。管内面が滑らかなほど附着は少ないが、それでも附着しており、物理的な沈着がかなり大きいことを示している。

第10表 スケール附着試験結果

管種	附着量, mg/cm <sup>2</sup>
ビニール管	0.76
透明硝子管	0.72
摺り硝子管	1.48

## 8. 結び

火力発電所復水器管の腐食問題は複雑、多様性により全面的解決が得られているとは云えない状況にある。従って最近における主要な腐食問題である都市公共水域の汚染による異常腐食問題を主とし、さらに復水器管の主要特性である伝熱性能に及ぼす冷却水側のスケール附着、掃除など実用的问题も対象としたモデル復水器による試験をまとめた。これらの諸研究により、単なる復水器管の腐食だけをとりあげても、モデル復水器の構造、運転条件、さらには立地条件による水質の相違などが如何に大きな因子となっているかがわかる。これらの腐食因子については材料の研究者の立場からは解明の困難な面も多分にあり、各方面の設計、製作、運転、条件などにたずさわっておられる技術者の御協力をまつ必要がかなり多い。

汚染冷却水による腐食問題の諸研究により、得られた成果としては実用材料では完全なものではなく、本文に示されている“SK合金”各種の実用化の必要性を示しているものと考える。尚実用化試験については第2報に示すが、過去においてアドミラルティー黄銅からアルブラックへと進歩をみた如く、復水器管の材料面において一つの転換期とも考えられる。従って我々材料メーカーの研究者としても、一日も早く現実の事態に処し得る新合金の開発に努力を致しており、これら新合金の実用化に際して全面的御援助をお願いする次第である。

R-29

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 3, Jul. 1963

---

全溶接5トンホイールクレーン用アルミニウムブームの  
製作について

三 島 庸 生  
落 合 薩 惇

住友軽金属工業株式会社研究部

# 全溶接5トンホイールクレーン用 アルミニウムブームの製作について

三島庸生\* 落合龍惶\*\*

## 1. 緒言

最近、建築工事用にホイールクレーン（別名モビールクレーン）を使用する傾向が見られてきた。これはホイールクレーンの機動性のよいことが、建築工事に適していると認められたからである。

さて、ホイールクレーンには負荷能力10トン程度以上のものと、負荷能力5トン程度のものがある。普通、ホイールクレーンは荷役作業のために設計されたものであるが、小型の5トンホイールクレーンを建築用に使用するためには、長さ18m以上の長大ブームを取り付け得るようにする必要がある。

5トンホイールクレーンの標準ブームの長さは9mであり、伸長部を附加した場合でも最高13mである。しかし、ブーム自重は、ブーム自立機構の関係で重量制限があるため、建築用長大ブームでも、標準ブームと同程度の自重であることが要求される。従って、駆動部および下部構造物を何ら変更することなく、長さ18mのブームを有する建築用5トンホイールクレーンを製作するためには、アルミニウムブームを使用して、ブームの自重を軽減する以外に方法はない。

そこで建築用に適した18mアルミニウムブームを有する5トンホイールクレーンの開発に必要なデーターを得るために、既に本誌上に発表したアルミニウム合金製天井走行起重機に引き続き、本邦で初めての全溶接アルミニウム合金製ブームを有するホイールクレーンを試作した。また、クレーンのワイヤー機構に使用するシーブについては、アルミニウム鋳物製およびアルフィン鋳物製のものを夫々試作し、その耐摩耗性、ワイヤーの寿命等について試験を行なった。なお、このアルミニウムブームの試作にあたって、材料面では弊社が担当し、設計並びに製作の面は住友機械工業株式会社殿が担当した。

以下、今回の試作経過の概要を報告して、諸賢のご参考

に供することにした。

## 2. ホイールクレーンの概要

本ブームを使用したホイールクレーンの仕様は第1表および第1図の通りであり、写真1に外観を示した。

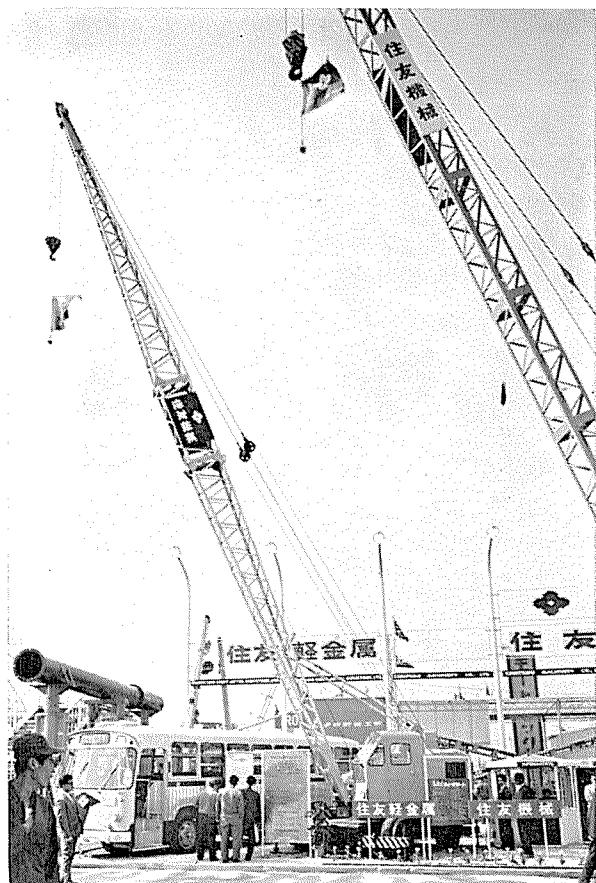
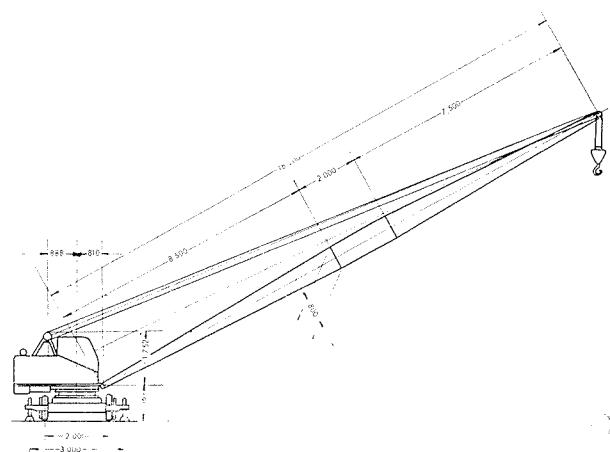


写真1 18mアルミニウム・ホイールクレーン (見本市出品中)

第1表 ホイールクレーンの主な仕様

型 式		SK - 5
ブーム長さ		18 m
巻上荷重		2 T
巻上速度		9~26m/min
俯仰ローラー速度		11~31m/min
旋回速度		1.5~4.1R/min
走行速度	前進	2~11km/h
	後退	1.5km/h
原動機		33PS-2400R/min



第1図 ホイールクレーン概略図

### 3. アルミニウム合金の使用範囲および材質

#### 3.1 材質の選定

本アルミニウム合金製ブームの接合は溶接によるものであるから、材料はかなりの強度を有し、かつ溶接性が良好であり、溶接接手効率のすぐれたものでなければならず、また耐食性がすぐれていることも必要である。このような観点より、各構造部分には第2表に示すように耐食アルミニウム合金7種を用いた。なお、溶加材には耐食アルミニウム2種を用いた。

第2表 アルミニウム合金使用範囲

使 用 管 所	使 用 材 料
ブーム・アングル材	A2 S7-F
補 強 板	A2 P7-R
溶 加 材	A2 W2-H

#### 3.2 化学成分

化学成分のJISによる規格範囲を第3表に示した。耐食アルミニウム合金2種および7種はいずれもAl-Mg系合金に属し、特に後者は加工用合金であり、加工硬化によって所定の強度が得られるが、板厚の厚い場合は熱間加工のままで使用することが多い。

第3表 耐食アルミニウム合金の化学成分  
(JIS H4104, H4172より)

種類	化 学 成 分, %								
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
2種	0.10 以下	0.30 以下	0.40 以下	0.05~ 0.20	4.5~ 5.6	0.10 以下	0.05~ 0.20	—	残部
7種	0.10 以下	0.40 以下	0.40 以下	0.30~ 1.0	3.8~ 4.8	0.10 以下	0.50 以下	0.20 以下	残部

#### 3.3 機械的性質

##### 3.3.1 引張試験

第4表にJISによる機械的性質を示す。また、第5表には本ブームに使用した各材料の引張試験結果を示す。いずれもJISの数値に十分な余裕をもって合格しており、材質上の問題は皆無であった。

第4表 耐食アルミニウム合金7種の機械的性質  
(JIS H4104, H4172より)

分類	質別	記号	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸%,	耐力, kg/mm <sup>2</sup>
押出形材	押出のまま	A2 S7-F	27以上	12以上	13以上
板	圧延のまま	A2 P7-R	29以上	10以上	17以上

第5表 ブームに使用した材料の引張試験結果

分類	質別	記号	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸%,	耐力, kg/mm <sup>2</sup>
押出形材	押出のまま	A2 S7-F	33.5	19.0	20.5
板	圧延のまま	A2 P7-R	33.0	22.0	19.5

##### 3.3.2 疲労強度

第6表に本ブームに使用した材料の疲労強度を示す。こ

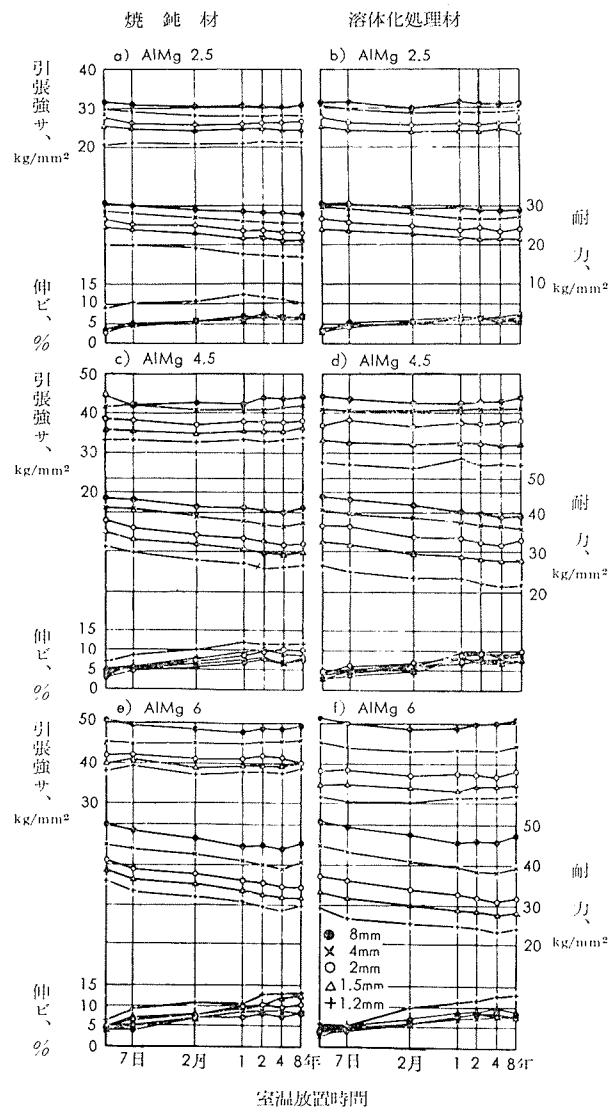
の各数値はAlcoaなど諸外国のハンドブックに発表されている代表的数値と大差は認められず、良好な値を示している。また、溶接部の疲労強度に関しては、耐食アルミニウム合金7種についての鈴木、中村両氏の実験報告によると、余盛りのある無欠陥突合せ継手は曲げ疲労強度に関しては母材に対して80%の継手効率を示し、疲労破壊はビード上端部にそって進み、かつ、余盛り部分の形状および寸法によって継手効率が変化する傾向があることなので、溶接作業はこれらの点にも注意しながら行なった。

第6表 材料の疲労強度

材質および質別	疲 力 強 サ, kg/mm <sup>2</sup>		
	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>
A2 S7-F	21.2	17.8	15.5
A2 P7-R	21.4	16.7	15.5

##### 3.3.3 Al-Mg系合金の経年変化について

Al-Mg合金の加工材は、時間の経過と共に引張強さ、



第2図 焼純あるいは溶体化処理後冷間圧延したAl-Mg合金の室温放置時間と機械的性質の関係

耐力および伸びが変化する。引張強さは加工直後とほとんど変わらないが、耐力においては数%の減少、伸びにおいては数%の増加が現われるといわれている。その点について、<sup>3)</sup> Brenner の報告を第2図に示す。ブームに使用している耐食アルミニウム合金7種のマグネシウム含有量は4.5%程度であるので、冷間加工のままでは2~3kg/mm<sup>2</sup>程度の低下をきたすが、熱間加工のままの材料であり、加工終了時の温度が200~300°C前後の関係で、上述の経年変化に伴う耐力の減少率よりは少いことが予想される。

#### 4. 重量について

アルミニウムブームの重量および材料別の使用重量は第7表の通りであり、鋼製ブームより35%軽減できた。

第7表 ブーム重量

	アルミニウム製	鋼 製
アングル, kg	326	—
補強板, kg	103	—
溶加材, kg	3	—
計, kg	432	670

#### 5. 設計

##### 5.1 設計応力

18mアルミニウムブームの設計は鋼製の場合と根本的な差異はなく、問題とすべきことはなかった。ただ、材料の設計応力を次のように決めた。

耐食アルミニウム合金押出形材7種の設計応力は、JISによって定められた耐力の最小値13kg/mm<sup>2</sup>に対して安全率を2倍とし、6.5kg/mm<sup>2</sup>とした。

##### 5.2 強度計算

ブームの強度について、次の2条件に対して計算を行なった。

- A) ブームの仰角78°、吊荷重2,000kg
- B) ブームの仰角30°、吊荷重430kg

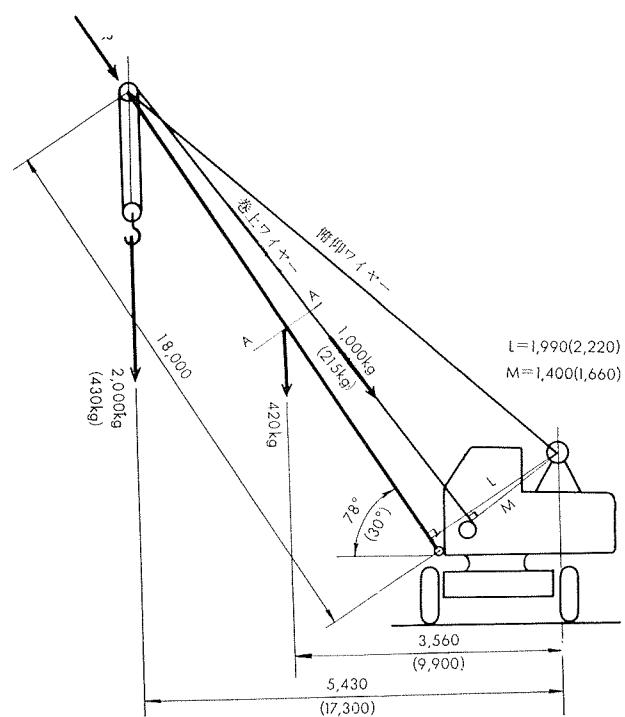
ホイールクレーン各部の寸法等は第3図に記入した通りである。なお、図中( )に示した数値はブームの仰角30°の場合である。また、ブームに働く力は次のように考える。

- i) ブームに作用する圧縮荷重:P
- ii) 旋回動作の慣性力:R
- iii) 動荷重係数として1.2を用いる。
- iv) ブームの自重:W(=420kg)

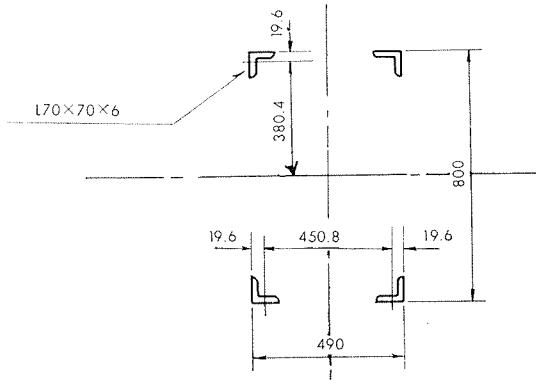
但し、ブームの自重は実測重量ではなく、設計重量である。

圧縮荷重Pと慣性力Rがブームに働くとき、ブームを圧縮を受ける長柱とみなしこれの影響を受ける危険断面A-Aを考える。断面A-Aは第4図に示す通りである。

まず、断面A-Aの断面2次モーメントと回転半径を求める。



第3図 ホイールクレーン各部の寸法ならびに荷重



第4図 A-A 断面図

使用型材——L70×70×6

使用型材の断面2次モーメント——37.1cm<sup>4</sup>

使用型材の断面積——8.129cm<sup>2</sup>

故に、断面2次モーメント

$$I = (37.1 + 8.129 \times 38.04^2) \times 4 = 47,150\text{cm}^4$$

また、回転半径

$$i = (47,150 / 8,129 \times 4)^{1/2} = 38.1\text{cm}$$

ブーム全長=18m、最大部材締結長さ=750mmより、細長比は、

$$\lambda_1 = \frac{1,800}{38.1} = 47.3, \quad \lambda_2 = \frac{75}{1.37} = 54.7$$

これより  $\lambda = 55$  として、挫屈数  $w = 1.38$  である。

次に条件Aについて計算する。(仰角78°、荷重2,000kg)

(1) 圧縮荷重  $P = (2,000 \times 5,430 + 420 \times 3,560 + 1,000 \times 1,400) / 1,990 = 6,900\text{kg}$

$$\text{圧縮応力 } \sigma_1 = 6,900 \times 1.38 / 8.129 \times 4 = 295\text{kg/cm}^2$$

- (2) 慣性力Rは荷重の5%とし、ブームの中央に働くとする。

$$\text{圧縮応力 } \sigma_2 = 2,000 \times 0.05 \times 900 \times 1.38 / 45.08 \times 2 \times 8.129 \\ = 170 \text{ kg/cm}^2$$

但し、ブーム断面巾 450.8mm で、ブーム長さ 9,000 mm の位置に働く水平荷重  $2,000 \times 0.05 \text{ kg}$  を支えるため、片側の 2 本のメンバーに圧縮応力が発生すると考える。

- (3) 自重の影響は  $78^\circ$  で立っているためわざかとなり、ここでは考えない。

- (4) 動荷重係数を考えると、メンバーに働く全応力は

$$\sigma = 1.2 \times (\sigma_1 + \sigma_2) = 560 \text{ kg/cm}^2$$

条件Bについて計算する。(仰角  $30^\circ$ , 荷重 430 kg)

$$(1) \text{ 圧縮荷重 } P = (430 \times 17,300 + 420 \times 9900 + 215 \times 1,660) \\ / 2,220 = 5,400 \text{ kg}$$

$$\text{圧縮応力 } \sigma_1 = 5,400 \times 1.38 / 8.129 \times 4 = 230 \text{ kg/cm}^2$$

- (2) 惯性力Rは荷重の10%とし、ブームの中央に働くとする。

$$\text{圧縮応力 } \sigma_2 = 430 \times 0.10 \times 900 \times 1.38 / 45.08 \times 2 \times 8.129 \\ = 75 \text{ kg/cm}^2$$

- (3) ブームの自重によるもの

ブームがポイント軸とフート軸で支えられたとして、水平なブームで等分布荷重(自重)とみなすと、この曲げモーメントがブーム中央のデプスでもつことになるので、自重による圧縮応力は上弦材に発生する。

$$\text{故に, } \sigma_3 = 420 \times 1,800 \times 1.38 / 8 \times 76.08 \times 2 \times 8.129 \\ = 105 \text{ kg/cm}^2$$

- (4) 動荷重係数を考えると、メンバーに働く全応力は

$$\sigma = 1.2 \times (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = 500 \text{ kg/cm}^2$$

以上より、条件A、Bのいずれの場合も、材料の強度は十分であると考えられる。

## 6. 加工

### 6.1 加工方法

加工方法としては、アルミニウムブームがアングル材の格子構造で、長方形断面を有しており、接合はすべて溶接接合であるため、MIG および TIG 両溶接法を採用し、実際の溶接作業が容易となるよう、設計面と製作面とから数々の考慮が払われた。

### 6.2 工程

#### 6.2.1 工程概要

製作は、全長18mのものを 8.5m、7.5m、2.0m の三つのプロックに分割して、夫々について、次のような工程によって行ない、最後それらを結合組立を行なった。

- ①原図→②ケガキ→③材料取り→④曲げ加工→⑤手仕上げ→⑥作業準備→⑦溶接組立→⑧歪取り→⑨表面仕上げ→⑩組立

#### 6.2.2 原図

原図は軟鋼の場合とほとんど同じ方法で行なった。

#### 6.2.3 ケガキ

ケガキには原則としてアルミニウム表面にキズをつけるのを防ぐため、鉛筆を使用した。また、溶接を行なう上から、油脂類が材料に付着するのを避けるため、手袋を着用してケガキを行なった。写真2はケガキを行なった状況を示す。



写真2 ケガキ線

#### 6.2.4 材料取り

アングル材の切断はアングルカッター、および主アングルに平行に切断する部分と溶接が容易なように  $60^\circ$  に切捨てる部分、ならびに板の直線切断部分はポンチングシャーリングマシンおよびシンシンナティー製のシャーを用いて切断した。切カギの部分の切断には本工用丸鋸盤を用いた。

板の切断にレストソーを使用して見たが、切断速度が遅いため、実用上使用しなかった。今後の板の直線切断はアルゴンアーク切断法および曲線切断には堅型の帶鋸盤(コンターマシン)を用いるべきである。以下写真3～6にその状況を示す。

#### 6.2.5 曲げ加工

曲げの部分は 150トン水圧プレスによりゲージを使用して曲げた。板厚 8 mm で  $90^\circ$  程度だと冷間で行ない、U型に曲げるものは  $400^\circ\text{C}$  程度加熱して熱間で行なった。

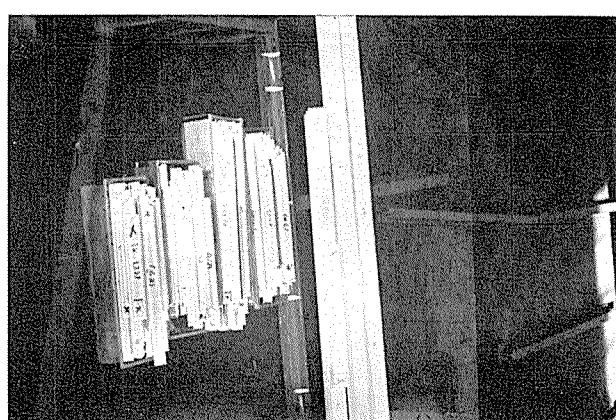
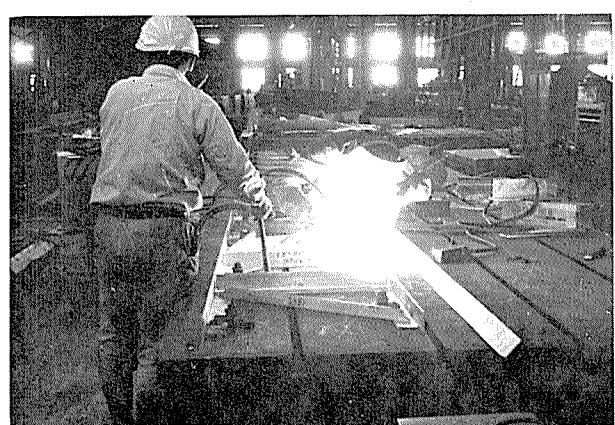
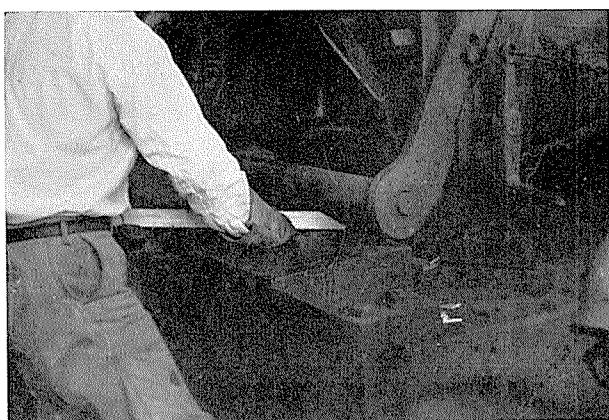
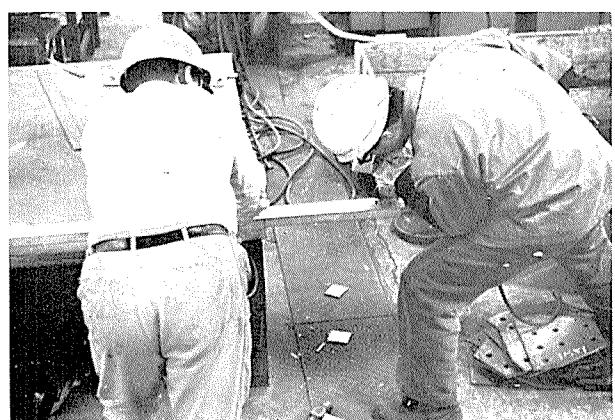
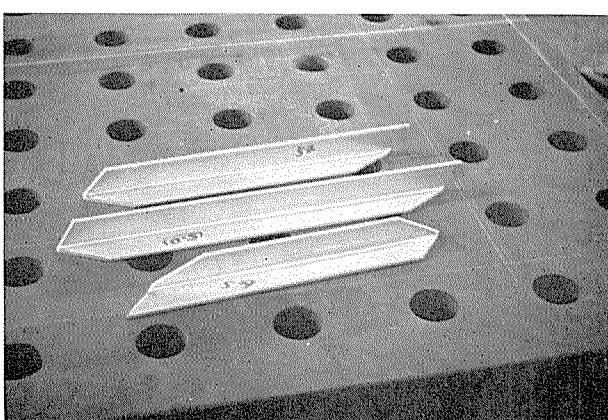
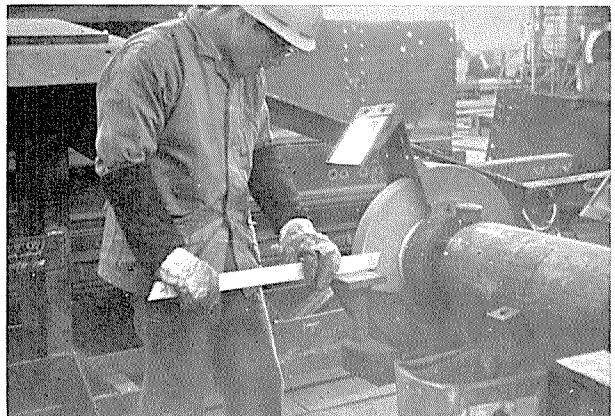
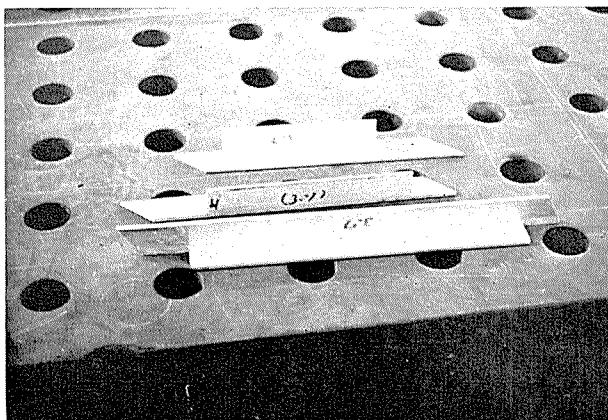


写真3 アングルカッターで切断するメンバー



#### 6・2・6 手仕上げ

木工用丸鋸盤を使用して切りかいたものは、卓上両頭グラインダー、アングルグラインダーなどを利用して仕上げた。アルミニウムは普通の砥石では目つまりをして、切れ味が悪い。写真7、8にその状況を示す。

#### 6・2・7 作業準備

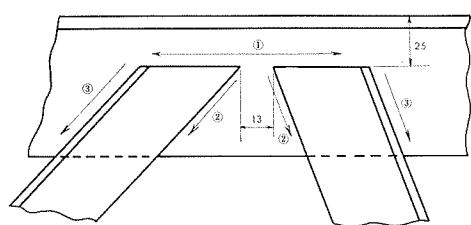
組立定盤は2m×4mの鋼板製定盤を長手方向に2枚継ぎにし、さらに寸法不足の所は8.5mのブロックが製作できる範囲に継ぎ足した。

#### 6・2・8 溶接組立

溶接はMIG溶接とTIG溶接を併用した。溶接の条件は後述することにする。

組立は全長18mのブームを、8.5m、7.5m、2.0mの各ブロックに分け、ブロックごとに組立てた。

主メンバーのアングルとプレーシングの溶接は、定盤上に締付治具でしっかりと締め付け、MIG溶接でまず仮付けを行ない、次にTIGで完全に溶接した。溶接は歪の発生を防止するため、集中的に熱を与えるのを避け、飛石法を行なった。写真9は仮付け作業中のものである。



第5図 プレーシングの溶接方向と順序

プレーシングの溶接方向と順序を第5図に示す。

次に、プレーシングの溶接が終ったものを写真10のように改めて定盤上に固定し、残った面のプレーシングを締付治具で固定する。仮付けをMIG溶接で行ない、次にTIG溶接で本付けを行なう。写真11はMIG溶接で仮付けを行なっているところである。

継手部の外面の溶接はTIG溶接で行なった(写真12)。

溶接部の外観を写真13に示す。

写真14、15は溶接が完了したプロックの状況を示す。

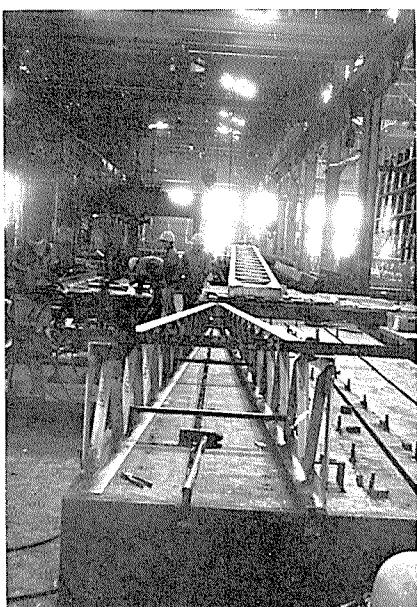


写真10 7.5m ブロック組立

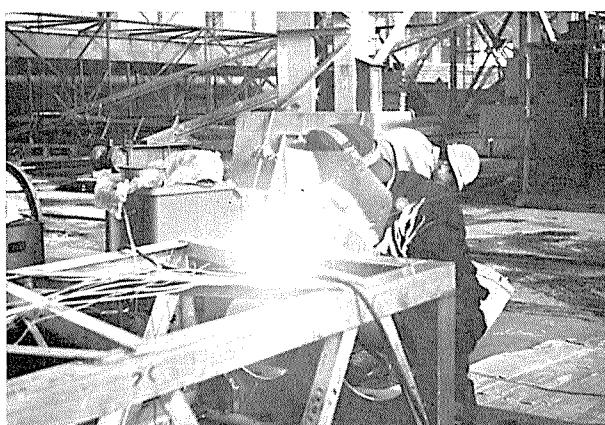


写真12 TIGによる継手部外面の溶接

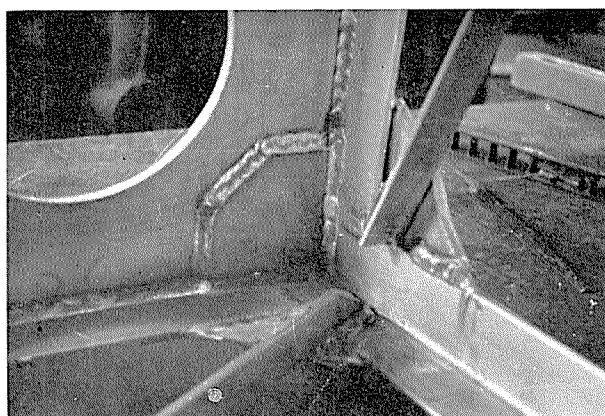


写真13 内面の溶接部の状況



写真11 障子の組立(MIG 仮付け)



写真14 8.5m ブロック

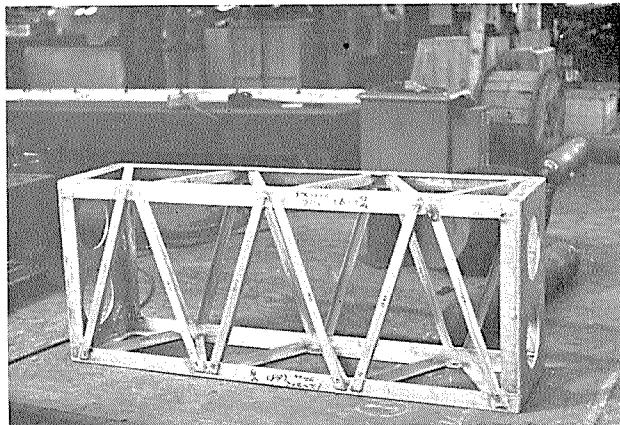


写真15 2 m ブロック

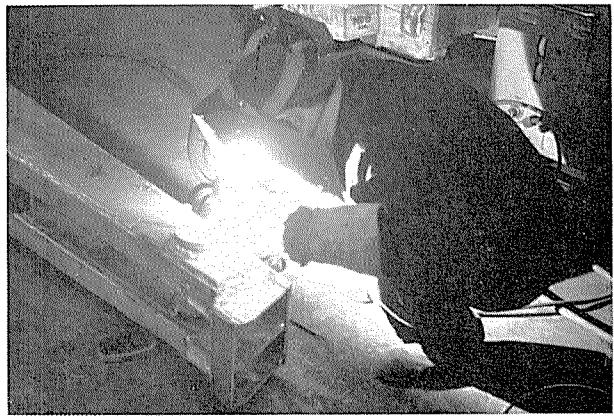


写真18 ボスの溶接

#### 6・2・9 ボスの取付け

下部取付けボスは素材を機械加工して、これをガスバーナで 200°C 程度に予熱してから MIG にて溶接を行なつた。

先端部のボスは、先端の二重になっている板の外側に、写真16に示すようにコーナードリルで穿孔し、そこにボスをはめ込み、仮付けする。これをガスバーナで予熱し、MIG 溶接で固定する。写真17, 18 はボスの溶接のための予熱作業および溶接作業の状況である。

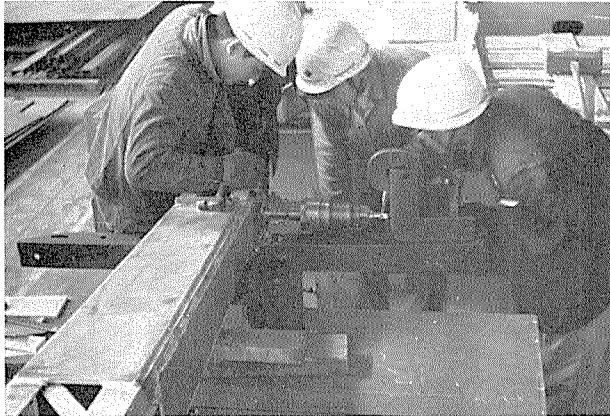


写真16 コーナードリルでボス取付孔をあける。

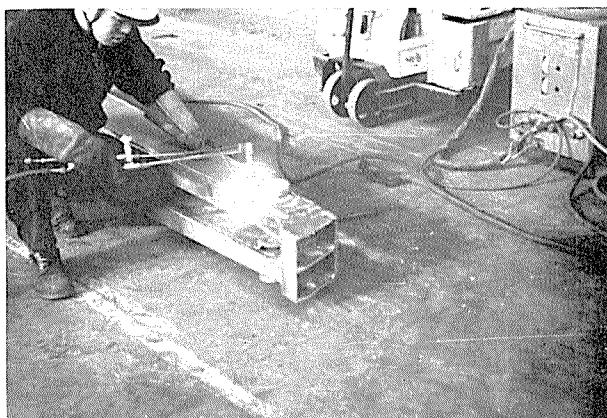


写真17 予熱作業

#### 6・2・10 歪取り

障子の歪取りは溶接後、締付治具で拘束したまま溶接部の両側にアテベシを当て、大型の木槌で叩いた。こうしてある程度歪を取ってから拘束状態を解き先端部の歪は写真19に示すように、水圧プレスで除いた。

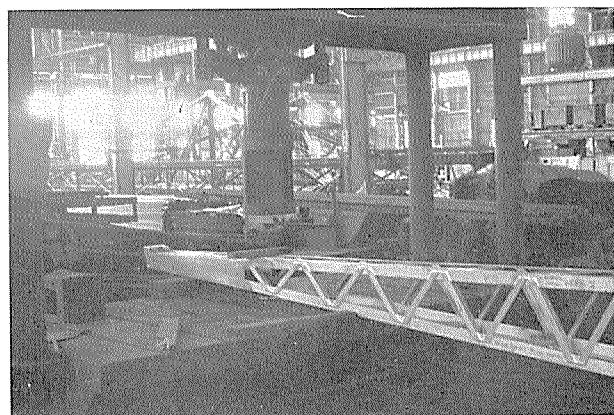
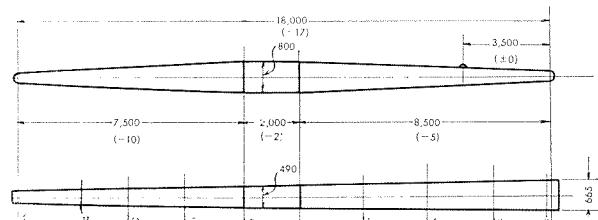


写真19 水圧プレスによる歪取り

ブーム完成後、ブームの水平度、直線度を測定して歪について検査した。測定位置および測定結果は第6図および第8表に示す。



第6図 歪検査測定位置

第8表 歪検査結果

測定位置	イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ
水平度	± 0	+ 1	- 1	- 2.5	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0
直線度	± 0	+ 3.5	+ 4	+ 4	± 0	± 0	- 1	- 1	- 2	± 0

これにある通り、ブームの水平度は -2.5 ~ +1 mm、直線度は -2 ~ +4 mm、ブームの通りは 6 mm と、歪検査の結果はきわめて良好であった。

### 6・2・11 製品の表面仕上げ

作業中にブームの表面が相当に汚され、表面を仕上げて清浄にする必要があったので、次の方法をとった。

スチールウールに石ケン水を浸し、表面をよくこすって汚れを落した後、布で完全に洗い落した。その際、石ケン水の中のカセイソーダは、アルミニウムの腐食の原因となるので、完全に除いておくことが必要である。

### 6・2・12 機械加工

先端部および元付部のボスの孔あけ、並びに各部の継手のボルト孔の孔あけなどが主な機械加工である。

写真20は先端部の孔あけをラジアルボール盤で行なっているところである。

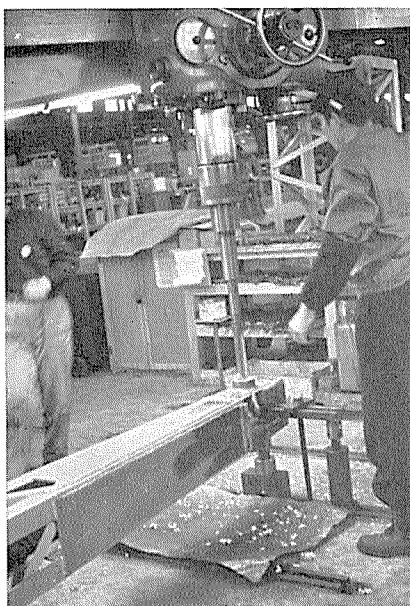


写真20 ラジアルボール盤による孔あけ

### 6・2・13 組立

できあがったブームに付属品を取り付け、さらにSK5ホイールクレーンに取り付けた。

軟鋼とアルミニウムとが接触する部分は、軟鋼側にカドミウムメッキを施して、電食を防止した。

### 6・3 使用工具および機器

加工に使用した工具と機器を第9表に総括して示した。

第9表 使用した工具および機器

分類	名稱
手工具	ポンチ、ハンマー、ヤスリ、モンキー、スパナー、ベンチ、万力、エビ万力、手鎌、大型木槌、ワイヤーブラシ
動力工具	レスト電動ハンドリー、鋸盤、アングルグライダー（三立製）、ニューマチックコーナードリル、アングルカッター、パンチングシャーリングマシン
機械装置	シャー（シンナイティー製）、MIG溶接機（大阪変圧器製）、TIG溶接機（大阪変圧器製）

### 6・4 溶接

#### 6・4・1 溶接条件

溶接条件は第10表の通りである。

第10表 溶接条件

溶接区分	溶加材材質	溶加材径, mm	電流, A	電圧, V	アルゴン流量, l/min
MIG	A2W2	1.6	200~230	23~25	20
TIG	A2W2	2.4	180~220	—	8~10

#### 6・4・2 溶加材

本アルミニウム合金製ブームの主要材である耐食アルミニウム合金7種の溶接に使用する溶加材は母材と共に材か、それよりも多少Mgの量が多いものが適当である。それは強度上およびクラックの発生防止などの立場から、溶接部のMgの量をなるべく高めにすることが望ましく、一方、MIGで溶接した場合、電極の溶加材が溶融されて母材に移行する際、Mgの一部が空気中へ蒸発するということが考えられるためである。

以上のことから溶加材には母材よりMgの量が多い耐食アルミニウム合金2種を使用した。

溶加材は線材を用い、MIG溶接には1.6mmφ、TIG溶接には2.4mmφのものを使用した。

MIG溶接で、直線溶接は1.6mmφで適当なビードおよび外観が得られたが、プレーシングの溶接は隅肉溶接で、直線部分がほとんどないため、ビード巾が多少広くなる感があった。溶加材に1.2mmφの線材を使えば、この場合も理想的なビードが得られたと思うが、それには特別な装置とトーチを必要とするので、今回は使用できなかった。

#### 6・4・3 溶加材の洗滌

溶加材は使用前に十分な洗滌を行ない、表面の汚れと酸化物を除去した。

洗滌は次の方法によった。

(10% NaOH + 0.25% HF) 洗滌 → 水洗 → 温水(60°C以上) 水洗 → 乾燥(120°C以下) → 皮ムキ → 卷取



写真21 溶加材の巻取作業

写真21は乾燥した線材を巻線機にかけ、巻取の途中、グラススールで皮ムキを行ない、さらに布でぬぐいとする状況を示している。

母材の表面も同様に清浄に処理することが望ましいが、構造物など大きなもの、および形状その他の理由で洗滌できないものは、ワイヤーブラシで酸化物を除去し、石油ベンジンで脱脂を行なった。脱脂剤には普通トリクレンとシンナーが使用されるが、トリクレンは悪臭を発するので作業者はあまり使用したがらない。

#### 6.4.4 溶接機

溶接機は MIG (シグマ) 半自動溶接装置および TIG (ヘリアーケ) 半自動溶接装置を使用し、いずれも大阪变压器(株)製である。

## 7. 荷重試験

### 7.1 試験目的

アルミニウムブームは、アルミニウム合金の性質としてタワミが鋼に比べて大きく、また18mという長さのため、ブーム先端の回転慣性力が大となるので、従来の鋼製ブームと比べ、若干使いにくい点があるかもしれない。その点を考慮して、以下のような測定試験を行なった。

- 応力を測定し、設計応力と対比させる。
- 地切り、施回などによる動応力値を求め、その動荷重におけるブームの状態を調べる。
- ブームの動荷重によるタワミを求め、使い易さを調べる。

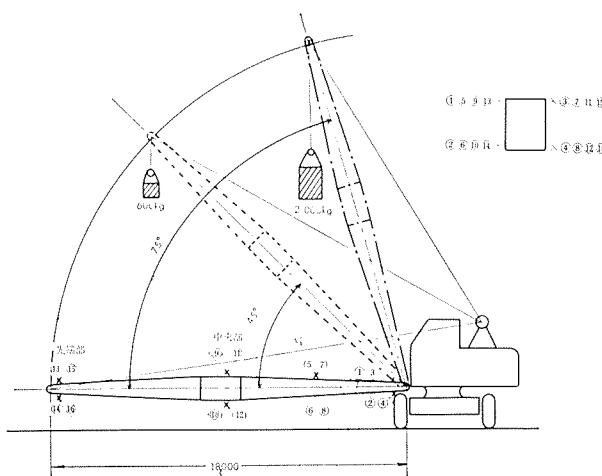
### 7.2 測定機

測定機としては下記のものを使用した。

- 応力測定：共和電業製 SM-4 J 静歪計  
新興通信製 DSb-MT 動歪計
- ゲージ：新興通信製 S-1型 GR=120, GL=20,  
GF=2.01
- 加速度計：新興通信製 U-2 G
- 記録機：渡辺測器製 EO-6型インク書きオッショ  
グラフ

### 7.3 測定場所

ブームの強度検討が必要と考えられる場所、すなわち第7図に示すように、ブームの最下部、中央部、先端部および下部より1/4の部分の4ヶ所に夫々4個ずつ、抵抗線歪計



第7図 荷重試験測定場所

用ゲージを貼着させ、歪を測定して応力を算出した。

アルミニウム材のヤング率は  $E = 0.7 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$  として計算した。

### 7.4 測定方法

#### 7.4.1 静荷重による応力測定法

無負荷状態でブームを仰角75°に立て、そのときブームの自重により各部に発生している応力を零として、測定機の指針を零にあわせ、この状態から45°および0°に倒したときのブームに発生する応力を測定した。

次に、仰角75°に立て、2,000kgの荷重を吊した場合、および仰角45°に立て、600kgの荷重を吊した場合について各部の応力を測定した。

#### 7.4.2 動荷重による応力測定法

ブームを仰角75°で立て、2,000kgの荷重を吊した場合、および仰角45°で荷重600kgを吊した場合について、エンジンを全速にして地切したときの各部の応力変化、フックの上昇加速度、および静かに施回、逆施回した場合の応力変化を測定した。

また最も応力が大きくなると考えられる操作である、荷重を宙吊り状態より巻き下げ、途中急停止させた場合の応力変化を測定した。

### 7.5 測定結果

測定結果を第11、12表に示す。

第11表 静的応力測定 (一は圧縮)

測定場所	無負荷時応力, kg/mm <sup>2</sup>			負荷時応力, kg/mm <sup>2</sup>	
	75°	45°	0°	45°, 荷重600kg	75°, 荷重2,000kg
1	0	-85	-111	-225	-259
2	0	3	46	-81	-203
3	0	-38	-140	-199	-232
4	0	28	9	-90	-198
5	0	-59	-90	-185	-247
6	0	21	56	-73	-200
7	0	-71	-136	-225	-238
8	0	30	11	67	-205
9	0	-13	-56	-150	-236
10	0	21	59	66	-161
11	0	-72	-123	-202	-217
12	0		-17	-116	-224
13	0	73	-116	-94	-273
14	0		2	-49	-178
15	0	-55	-113	-248	-297
16	0	16	2	-43	-175

### 7.6 考察

- アルミニウム合金製18m長大ブームは、その運動性能より考えて、何ら支障なく使用し得るものと考えられる。
- ブームの仰角75°、荷重2,000kgの場合、ブームの圧縮応力は約300kg/cm<sup>2</sup>である。また、施回、地切などの動的加算は最大150kg/cm<sup>2</sup>程度である。従って稼動時の最大発生応力は450kg/cm<sup>2</sup>となり、材料の設計応力650kg/cm<sup>2</sup>と比べて適正と思われる。
- ブームのタワミについては、巻上停止時の荷重の上

下動の巾は25mm程度であるので、特に操作上障害になるとは考えられない。

第12表 動的応力測定結果 (-は圧縮)

荷重, kg	測定場所	地切最大応力, kg/mm <sup>2</sup>	吊上静止応力, kg/mm <sup>2</sup>	右施回開始時最大応力, kg/mm <sup>2</sup>	左施回開始時最大応力, kg/mm <sup>2</sup>
600 ブーム 仰角 45°	1	-270	-232	-232→-394	-232→-66
	2	-97	-87	-87→-24	-87→-60
	3	-279	-215	-215→-20	-215→-356
	4	-134	-81	-81→+52	-81→-203
	5	-221	-188	-188→-326	-188→-45
	6	-91	-74	-74→-239	-74→+73
	7	-245	-205	-205→-39	-205→-327
	8	-102	-69	-69→+88	-69→-206
	9	-150	-134	-134→-245	-134→-24
	10	-68	-48	-48→-198	-48→+61
	11	-263	-209	-209→-40	-209→-345
	12	-181	-143	-143→+24	-143→-248
	13	-144	-97	-97→-132	-97→-91
	14	-68	-53	-53→-84	-53→-32
	15	-303	-265	-265→-126	-265→-293
2,000 ブーム 仰角 75°	1	-307	-234	-234→-394	-234→-58
	2	-175	-137	-137→-275	-137→+18
	3	-330	-282	-282→-126	-282→-388
	4	-278	-233	-233→-72	-233→-305
	5	-259	-188	-188→-324	-188→-53
	6	-140	-123	-123→-282	-123→+42
	7	-277	-262	-262→-102	-262→-400
	8	-268	-218	-218→-50	-218→-349
	9	-244	-194	-194→-287	-194→-80
	10	-135	-106	-106→-239	-106→+40
	11	-331	-250	-250→-156	-250→-400
	12	-335	-259	-259→-159	-259→-370
	13	-306	-259	-259→-259	-259→-259
	14	-188	-147	-147→-147	-147→-147
	15	-344	-294	-294→-294	-294→-294

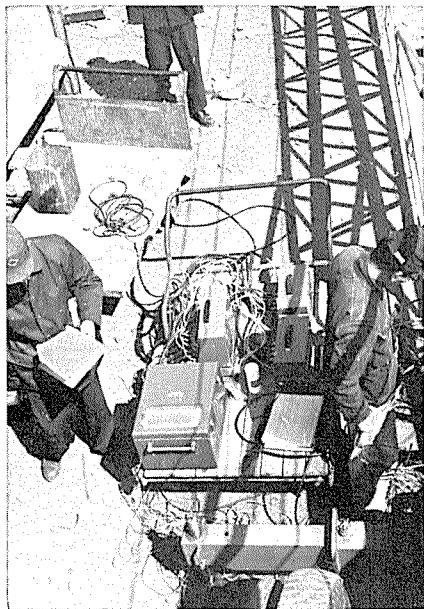


写真22 荷重試験状況

## 8. アルミニウムシープの摩耗試験

### 8.1 試験目的

ブームの軽量化の一環として、アルミニウムシープを試作し、その摩耗量、発生応力などを測定し、アルミニウムシープが実際の使用に耐えるかどうか試験した。

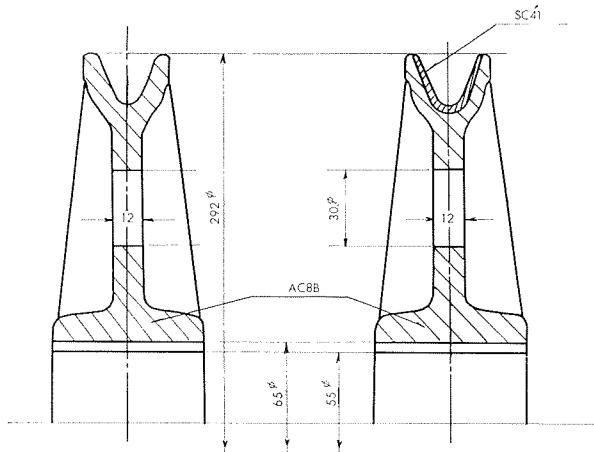


写真23 荷重試験状況

### 8.2 供試材

アルミニウムシープとしては、アルミニウム合金鉄物8種のものと、そのワイヤーロープが接触する部分に鋼製リングを特殊な方法で冶金的にはめ込んだアルフィン製の2種類を弊社にて製作準備した。

第8図にシープの形状を、また第13表にはアルミニウム合金鉄物8種Bの化学成分および機械的性質を示す。



第8図 シープの断面

第13表 アルミニウム合金鉄物8種Bの化学成分と機械的性質  
(JIS H5202より)

記号	化 学 成 分, %								
	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Al
AC8B	2.0~4.0	8.5~10.5	0.5~1.5	0.5以下	1.2以下	0.5以下	0.5~1.5	0.2以下	残部

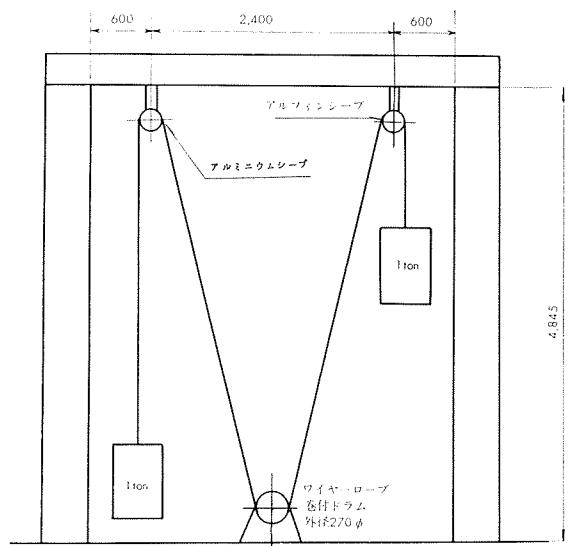
質 別	記 号	引張試験		ブリネルカタサ, HB
		引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 長 %	
焼入焼モドシ	AC8B-T6	28以上	—	約100

### 8・3 試験方法

第9図および写真24に示すように、アルミニウムシープおよびアルフィンシープに夫々1トンの荷重を吊し、これを動力ドラムで作動して、荷重を上下に繰り返し運動させた。荷重の巻き上げ、または巻き下げる夫々1回と数え、5~6万回ごとにシープの摩耗減量およびシープの溝径の摩耗量を測定した。荷重の上下運動は通算30万回行なった。

さらに、作動中のシープの各部に発生した応力を測定し、ワイヤーロープの素線の断線数も測定した。

ワイヤーロープは $12\phi \times 6$ ヨリ $\times 37$ 本線、普通Zヨリを使用し、荷重の上下運動の速度は16.55 m/minであった。



第9図 シープの摩耗試験装置

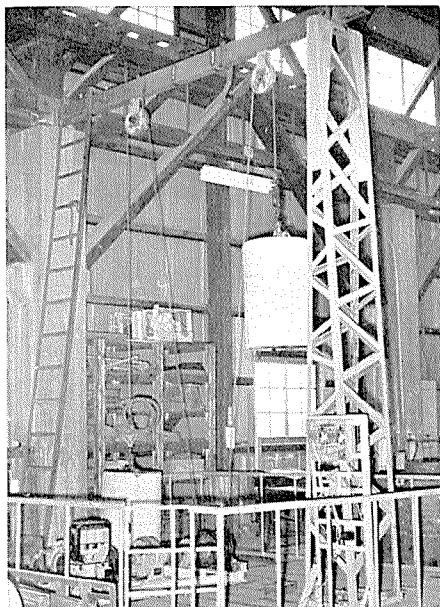


写真24 シープの摩耗試験状況

### 8・4 試験結果

シープの摩耗減量および溝径の摩耗量を第14表および第10図に示す。

シープの各部の発生応力の測定場所とその応力を第11図

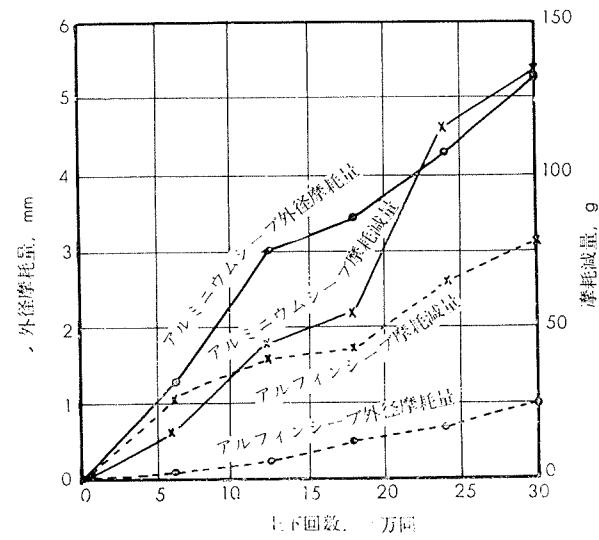
および第15表、第12図に示す。

ワイヤーロープの素線断線数を第16表に示す。

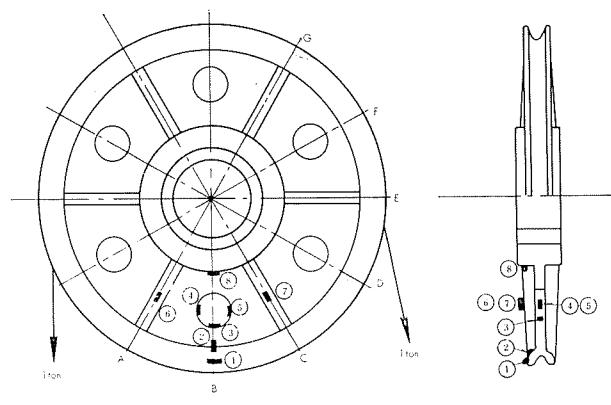
第14表 シープの摩耗試験

上下回数, 回	アルミニウムシープ			アルフィンシープ		
	溝径摩耗 量, mm	摩耗減量, g	ブッシュ 孔径摩耗, mm	溝径摩耗 量, mm	摩耗減量, g	ブッシュ 孔径摩耗, mm
59,980	1.3	15	0.14	0.05	27	0.05
124,913	3.0	46	0.22	0.25	40	0.12
180,000	3.5	53.5	0.24	0.50	43	0.13
240,000	4.2	117	2.36※	0.70	65	0.20
300,000	5.3	134	2.5	1.00	80	0.24

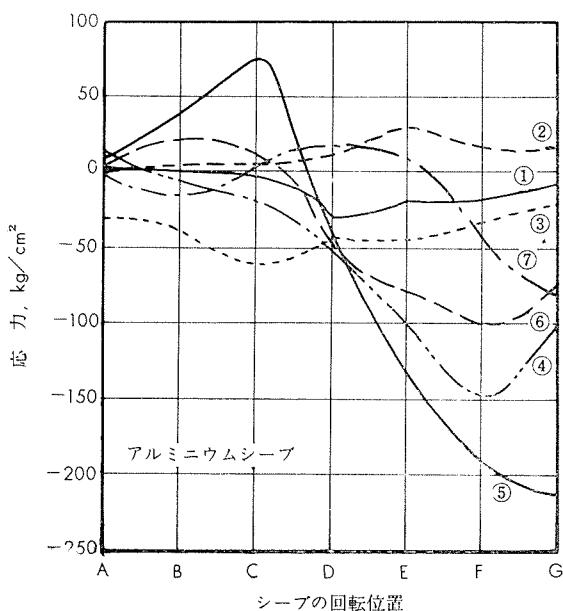
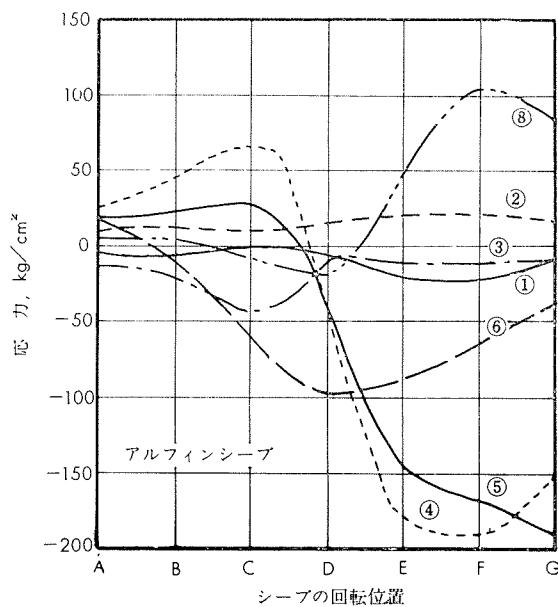
※ ブッシュが焼付を起して、急に摩耗が激しくなった。



第10図 シープの摩耗試験結果



第11図 シープの応力測定位置



第12図 シープの応力測定結果

第15表 応力測定結果 (ーは圧縮)

測定部		応力, kg/cm²						
		A	B	C	D	E	F	G
アルミニウム シープ	1	2	0	-2	-34	-21	-20	-11
	2	-2	5	7	13	30	16	15
	3	-29	-37	-63	-44	-45	-34	-23
	4	13	-3	-20	-50	-100	-147	-100
	5	9	41	75	-40	-131	-189	-215
	6	2	25	12	-47	-79	-102	-74
	7	-4	-12	1	18	10	-45	-82
アルフィン シープ	1	-8	-9	-2	-4	-22	-24	-11
	2	11	13	11	16	22	19	15
	3	-14	-20	-44	-8	-9	-8	-11
	4	26	45	65	-60	-180	-191	-149
	5	20	23	29	-44	-144	-166	-190
	6	17	-3	-59	-95	-89	-68	-40
	8	6	4	-9	-19	44	104	83

第16表 ワイヤーロープの素線断線数

上下回数, 回	ドラム巻取部の 素線断線数, 本	アルミニウムシープ部 の素線断線数, 本	アルフィンシープ部 の素線断線数, 本
50,372	111	—	28
64,933	ワイヤーロープ切断	6	83
55,087	83	0	34
60,000	116	3	59
45,812	141	3	22

## 8・5 考察

アルミニウムシープは30万回の巻き上げ、巻き下げる運動により、溝径で5.3mm摩耗し、一方アルフィンシープはその1/5の1mm程度の摩耗である。従って、アルミニウムシープは摩耗量が若干大き過ぎるようであるが、アルフィンシープは十分使用に耐えるものと判断できる。

発生応力は、アルミニウムシープで最高215kg/cm²、アルフィンシープで最高190kg/cm²であるから、強度上の問題はないものと思われる。

ワイヤーロープの素線の切断については、鋼製ドラムの部分での素線断線が目立ったほか、シープの部分での素線断線は少なく、特にアルミニウムシープは少なかった。

ワイヤーロープの寿命についてのみ考えると、アルミニウムシープが最もよいが、摩耗量の点で、アルフィンシープが実用的である。

## 9. 結語

以上、全溶接アルミニウムブームの概要を報告したが、本試作により、18m長物ブームとしてアルミニウムブームが何らの支障もなく、使用し得ることが実証された。

また、今回のアルミニウムシープの試験結果より、弊社製のアルフィンシープが、シープとして優秀な性能を持っていることが証明されたわけである。

これらの試作テストの結果は、今後需要の増大が予想される長物ブームクレーンの製造にあたって、経済的な軽量ブームの製作に大いに寄与するものと確信する。筆を擱くに当って、種々の御協力を賜った関係各位に対し、深甚の敬意と感謝を捧げる次第である。

\* 住友機械工業(株) 大府製造所 製造部長代理兼設計課長

\*\* 住友軽金属工業(株) 開発部開発課技師

1) 今泉徹、他: Vol. 2 No. 1 Jan. (1961) 61.

2) 熔接技術: 8 (1960), 50.

3) P. Brenner: Aluminium 35(1960), 589.

R-30

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 3, JnL 1963

---

アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の  
長時間高温度と許容応力

大 津 武 通

大 川 隆

小 木 曽 昭 夫

住友軽金属工業株式会社

## アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の 長時間高温強度と許容応力 (1)

### 解 説

ASME Boiler and Pressure Vessel Code (VIII) によると、高溫度で使用される非鉄金属材料の最高許容応力値を決定する方法として、普通の高溫引張強度、高溫クリープ強度および高溫ラブチュア強度などを基にして算定する方法の他に、高溫での長時間安定強度（引張強さおよび耐力）から算定する方法が記されており、その強度の求め方すなわち、長時間高溫引張試験の方法についても詳述されている。

その方法というのは、いくつかの試験片を所定の温度で半時間から数千時間までのいろいろな時間保溫した後そのままの温度で引張試験を行ない、得られた引張強さと耐力を保溫時間の対数目盛に対してプロットして行き、これ以上時間が長くなても著しい変化を表わさないと認められる状態時の引張強さおよび耐力の値を求めるものである。また、こうして求められた長時間高溫安定強度を用いて材料の最高許容応力値を決めるには、次の算式で得られるA、B両者のうちの小さいほうの値を探る訳である。

A = 長時間高溫引張試験で求められた引張強さ

× その材料に対する室温引張強さ規格値（又は見込値）の下限  
× 長時間高溫引張試験片と同一 lot の試験片の室温引張強さ

$$\times \frac{1}{4}$$

B = 長時間高溫引張試験で求められた耐力

× その材料に対する室温耐力規格値（又は見込値）の下限  
× 長時間高溫引張試験片と同一 lot の試験片の室温耐力

$$\times \frac{2}{3}$$

著者らは上述の要領に従って、各種の銅合金材料についての長時間高溫引張試験を実施したが、本紙にはその中から我国熱交換器管用材料として代表的な地位を占めるアルブラック、30%キュプロニッケル、10%キュプロニッケルおよび脱酸銅の4材料についての資料を紹介する。

長時間高溫引張試験は厚さ1mmの板状試験片（平行巾13mm、標点距離25mm）を用いて行なった。試験温度は200°C, 300°C, 400°C の3種類で、試験時間は0.5h～5,000hとした。加熱保溫はいずれも air 中である。各材料の標準成分、管材に対する室温強度の規格下限値、およびこの試験に用いた試料の室温強度はいずれも第1～4表

の中に記載した。

第1～6図は、各時間保溫後の引張試験で得られた引張強さおよび耐力の値を時間に対してプロットしたものである。この図から求めた長時間高溫安定強度の値は第1～4表の中に示した。

200°C, 300°C, 400°C におけるアルブラック軟質材および 200°C と 300°C におけるキュプロニッケル軟質材および 200°C における脱酸銅軟質材は、いずれも時間経過による強度変化はほとんどなく、長時間にわたって安定した性質を保持することが各図から判る。

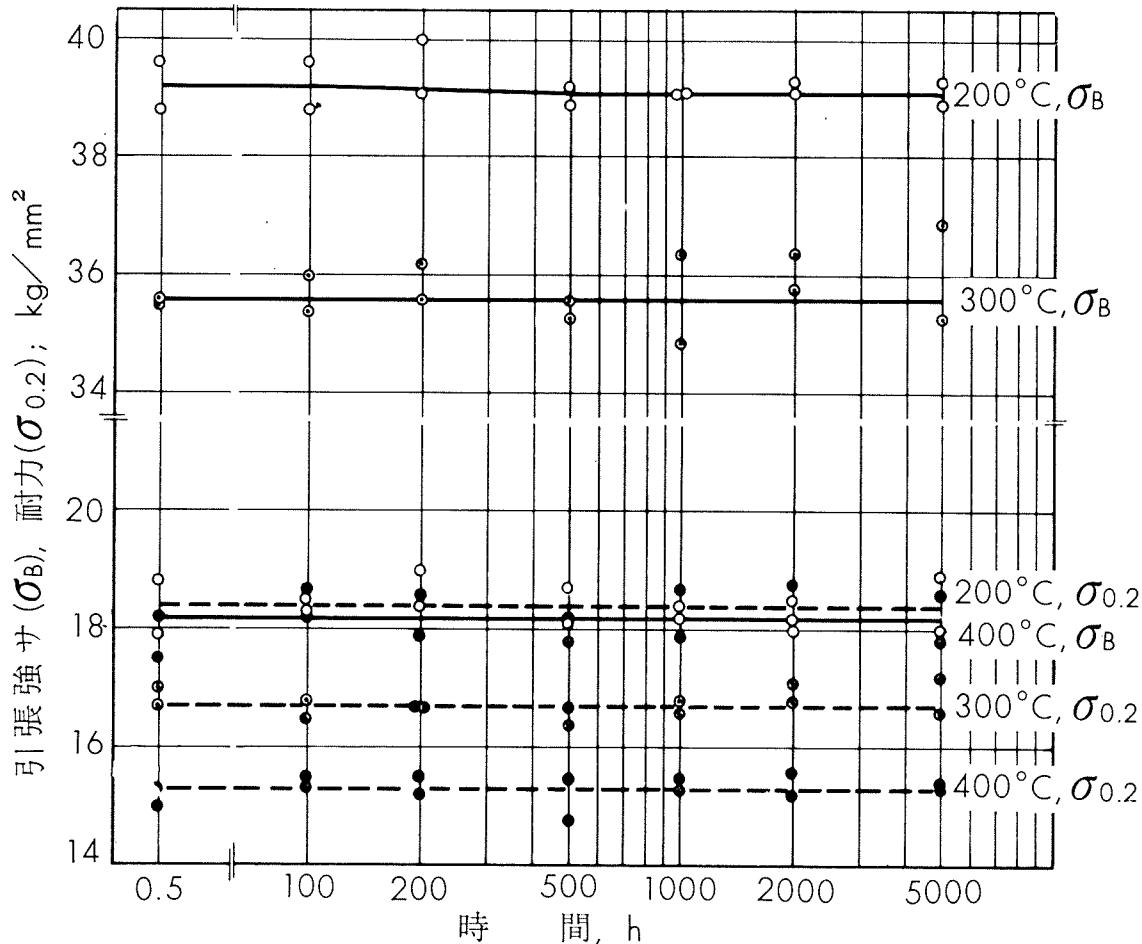
400°C におけるキュプロニッケル軟質材は時間経過とともに強度が徐々に上昇し 5,000h たってもなお上昇を続けているが、これは Fe の折出効果によるものと推定されるので更に時間がたてば折出が終って安定状態に達するものと考えられる。しかし許容応力の基礎資料としては一応低い時の値を探るのが妥当と思われる所以、第3表の長時間高溫安定強度の値は一応 0.5h 時の値を参考値として掲げた。

脱酸銅 200°C の場合、軟質材は長時間にわたって安定した強度を保持するが、半硬材と硬質材は次第に低下の傾向を示している。これは徐々に回復および再結晶が進行するためであり、さらに長い時間経過すれば再結晶が終了して軟質材と略々同様の性質となることが推定される (300°C より 400°C の data はこれを実証している)。従って第4表に掲げた長時間安定強度および許容応力の値は軟質材の試験結果から求めたものであるが、各質材共通とみてよからう。400°C では半硬材は 100h、硬質材は 0.5h で既に再結晶してしまって以後軟質材と同様の性質を示し、300°C でも硬質材は 1,000h で再結晶が終って軟質材と同じになり半硬材も次第に再結晶が進行している。また、200°C で長時間安定状態を示した軟質材でも、400°C になると時間経過とともに次第に grain growth が進行し強度は低下していく。300°C においても極めて徐々にではあるが同様の現象が認められ、安定強度は求められない。

なお、アルミニウム黄銅系合金は高溫高圧の水または蒸気中で特殊な粒界腐食作用を受けるので、アルブラックに關しては水中または蒸気中で使用される場合にはこの資料をそのまま適用することは出来ない。

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.7)

## アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の 長時間高温強度と許容応力 (2)



第1図 アルブラック軟質材の長時間高温引張試験結果（保温時間と高温張度の関係）

第1表 アルブラック軟質材の長時間高温引張試験結果と許容応力算定値, kg/mm<sup>2</sup>

項目	規格値下限 (JIS-H-3632)	当試験試料 の室温強度	当試験で求められた長時間高温安定強度			左記の値から算出した最高許容応力値		
			200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
Cu-78 As-0.05	引張強さ	38	43.7	39.1	35.6	18.2		
Al-2.0 Sb0.01								
Si-0.3 Zn-残	耐力	13*	18.8	18.4	16.7	15.3	8.5	7.7
								4.0

\* 引張強さから推定した見込値（規格には規定されていない）

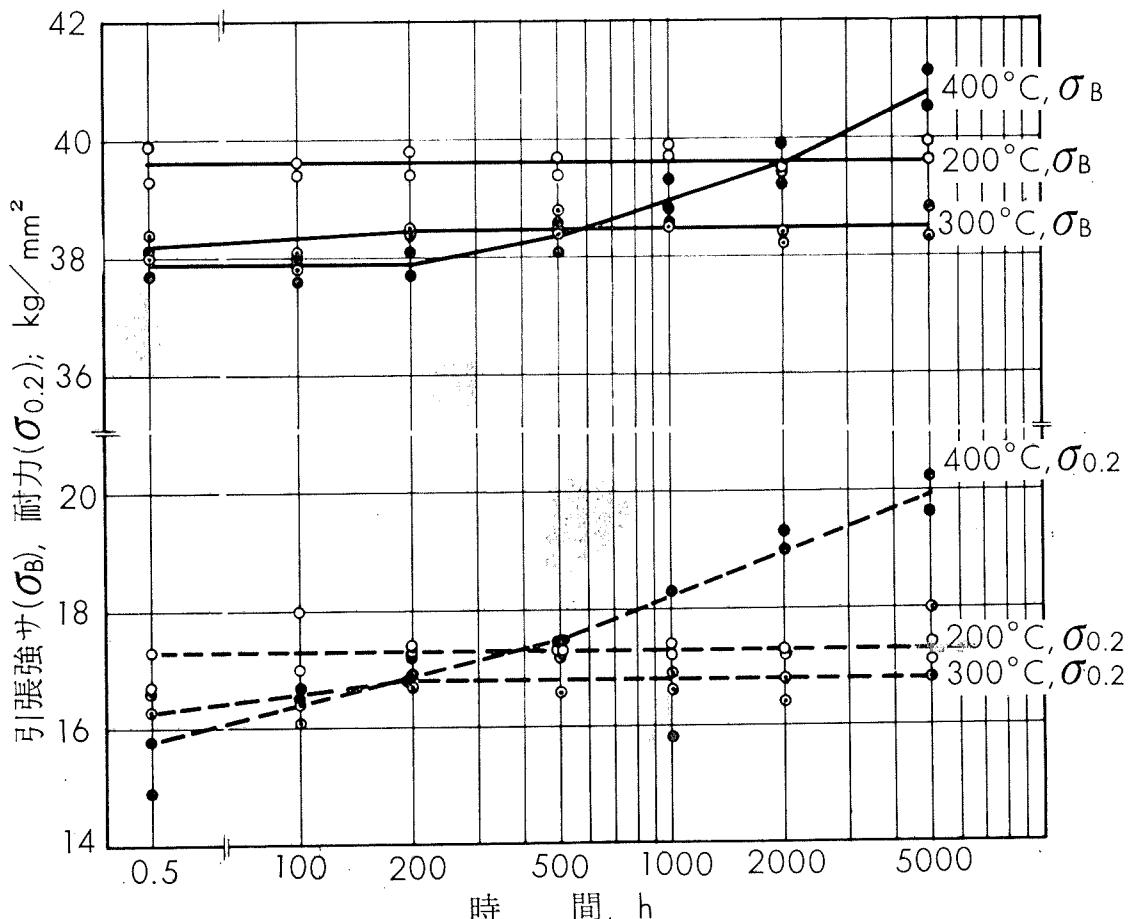
(昭和38年6月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 大津武通  
大川睦  
小木曾昭夫

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.8)

## アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の 長時間高温強度と許容応力 (3)



第2図 30%キュプロニッケル軟質材の長時間高温引張試験結果（保温時間と高温強度の関係）

第2表 30%キュプロニッケル軟質材の長時間高温引張試験結果と許容応力算定値, kg/mm

標準成分, %	項 目	規格値下限 (JIS・H-3632)	当試験試料 の室温強度	当試験で求められた長時間高温安定強度			左記の値から算出した最高許容応力値		
				200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
Cu・残 Ni・30 Fe・0.55	引張強さ	36	45.0	39.6	38.5	37.9*	7.5	7.3	6.8
	耐力	12*	18.5	17.3	16.8	15.8**			

\* 引張強さから推定した見込値（規格には規定されてない）

\*\* 参考値（短時間時の値：長時間経ると更に向上する）

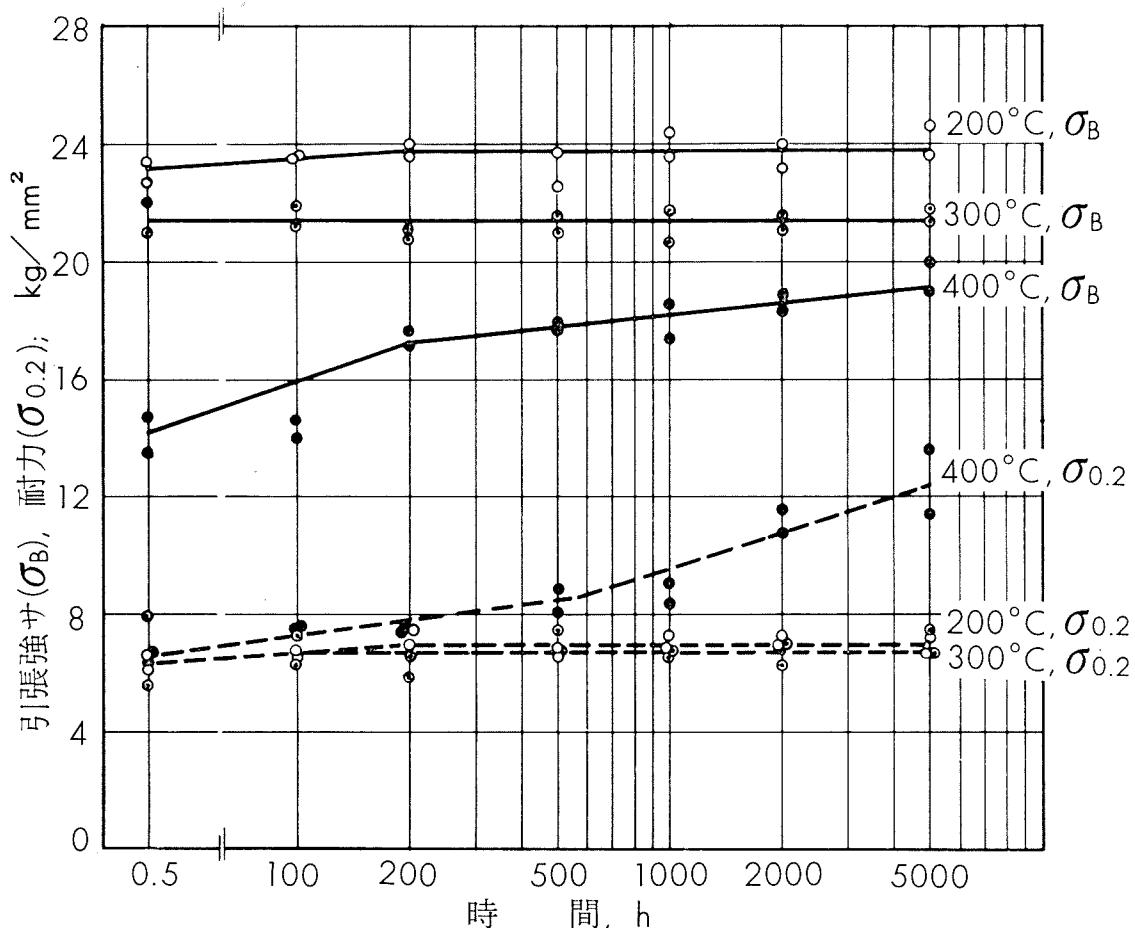
(昭和38年6月)

**住友軽金属工業株式会社**

研究部 大津武通  
大川陸  
小木曾昭夫

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.9)

## アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の 長時間高温強度と許容応力 (4)



第3図 10%キュプロニッケル軟質材の長時間高温引張試験結果（保温時間と高温強度の関係）

第3表 10%キュプロニッケル軟質材の長時間高温引張試験結果と許容応力算定値, kg/mm<sup>2</sup>

標準成分, %	項目	規格値下限 (JIS・H・3632)	当試験試料 の室温強度	当試験で求められた長時間高温安定強度			左記の値から算出した最高許容応力値		
				200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
Cu·残 Ni·10 Fe·1.25	引張強さ	28	30.3	23.8	21.4	14.2**	4.5	4.3	3.3
	耐 加	9*	9.4	7.0	6.7	6.5**			

\* 引張強さから推定した見込値（規格には規定されていない）

\*\* 参考値（時間時の値：長時間経ると更に向上する）

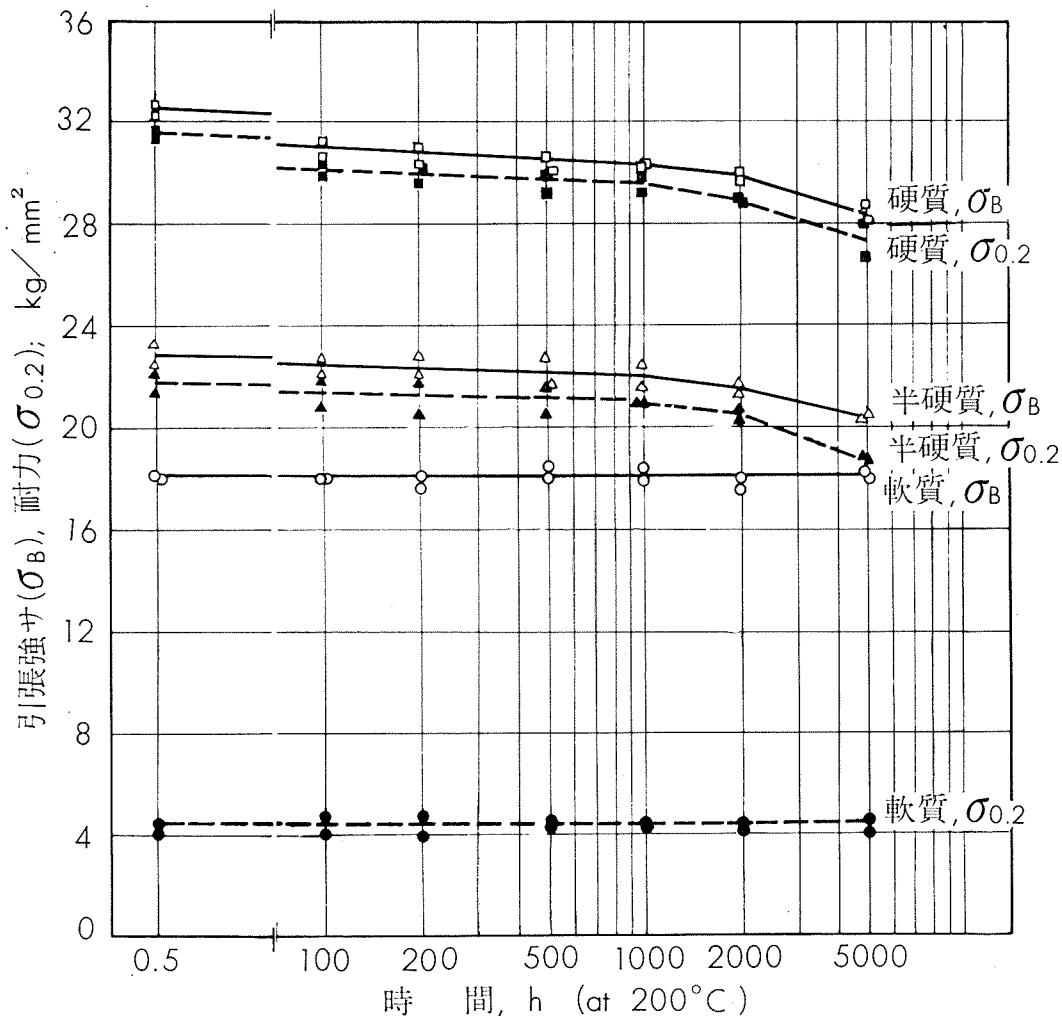
(昭和38年6月)

 住友軽金属工業株式会社

大津武通  
大川睦  
小木曾昭夫  
研究部

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.10)

## アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の 長時間高温強度と許容応力 (5)



第4図 脱酸銅（1種）軟質、半硬質および硬質材の長時間高温引張試験結果（200°Cにおける保温時間と強度の関係）

第4表 脱酸銅（1種）軟質、半硬および硬質材の長時間高温引張試験許容応力値, kg/mm<sup>2</sup>

標準成分, %	項目	規格値下限 (JIS-H-3603)	当試験試料の室温強度			当試験で求められた長時間高温安定強度 <sup>b)</sup>			左記の値から算出した最高許容応力値 <sup>b)</sup>		
			軟質	半硬質	硬質	200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
Cu >99.9	引張強サ	20	25.2	28.4	37.6	18.3	—	—	2.0	—	—
	耐力	a)	4	6.0	25.7	36.1	4.5	—	—	—	—
P + 0.015							c)	c)			

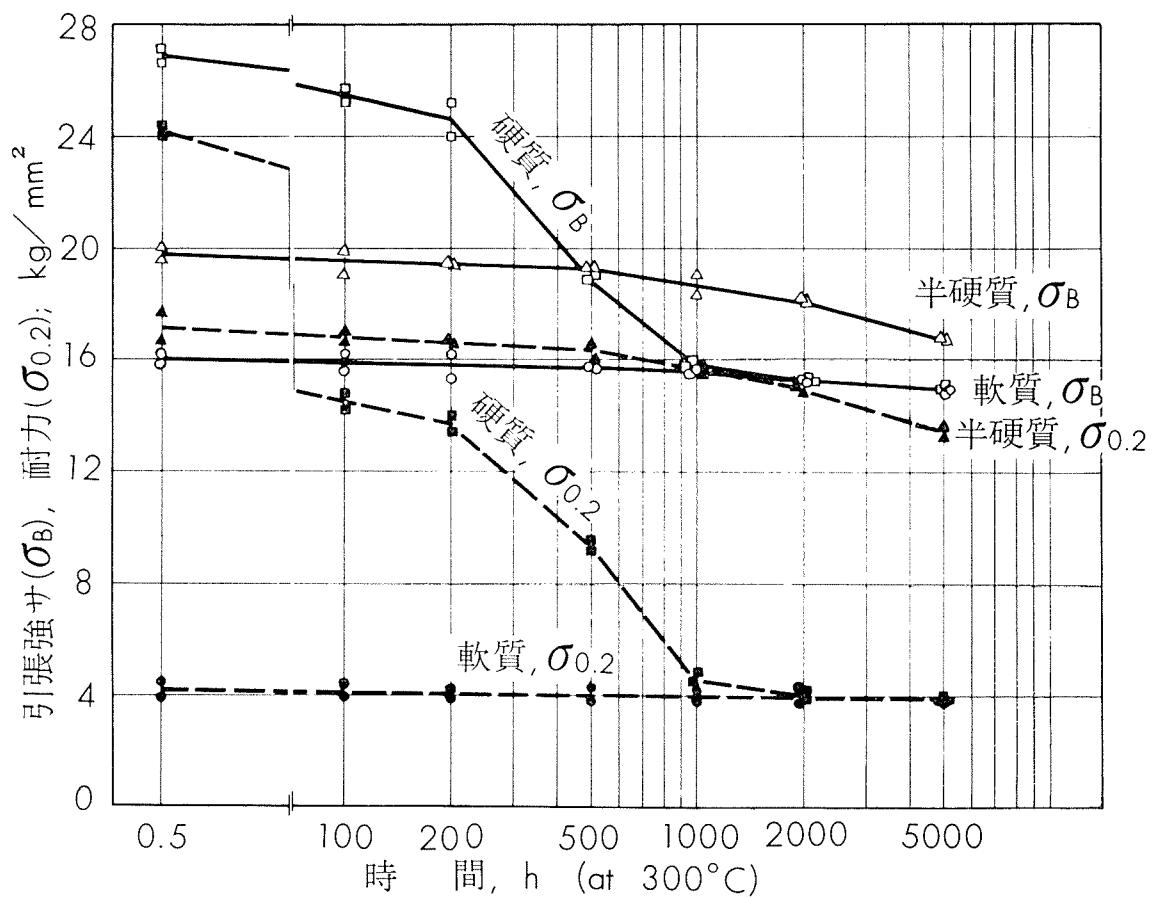
a) 引張強サから推定した見込値（規格には規定されていない）

b) 軟質材、半硬材および硬質材共通（半硬および硬質材は次第に再結晶して長時間後軟質と同様になる）

c) 時間経過と共に強度は徐々に低下する（結晶成長のため）

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.11)

## アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の 長時間高温強度と許容応力 (6)



第5図 脱酸銅（1種）軟質、半硬質および硬質材の長時間高温引張試験結果（300°Cにおける保温時間と強度の関係）

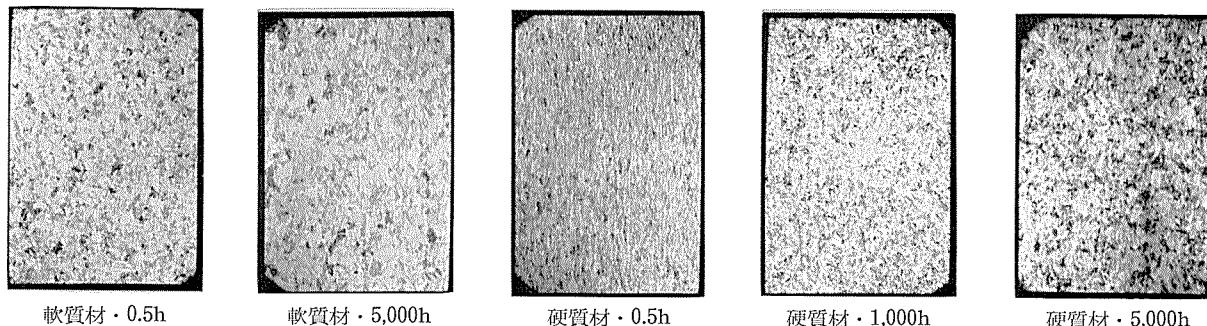


写真1 脱酸銅（1種）軟質材および硬質材の 300°C での保温時間による組織の変化；×36

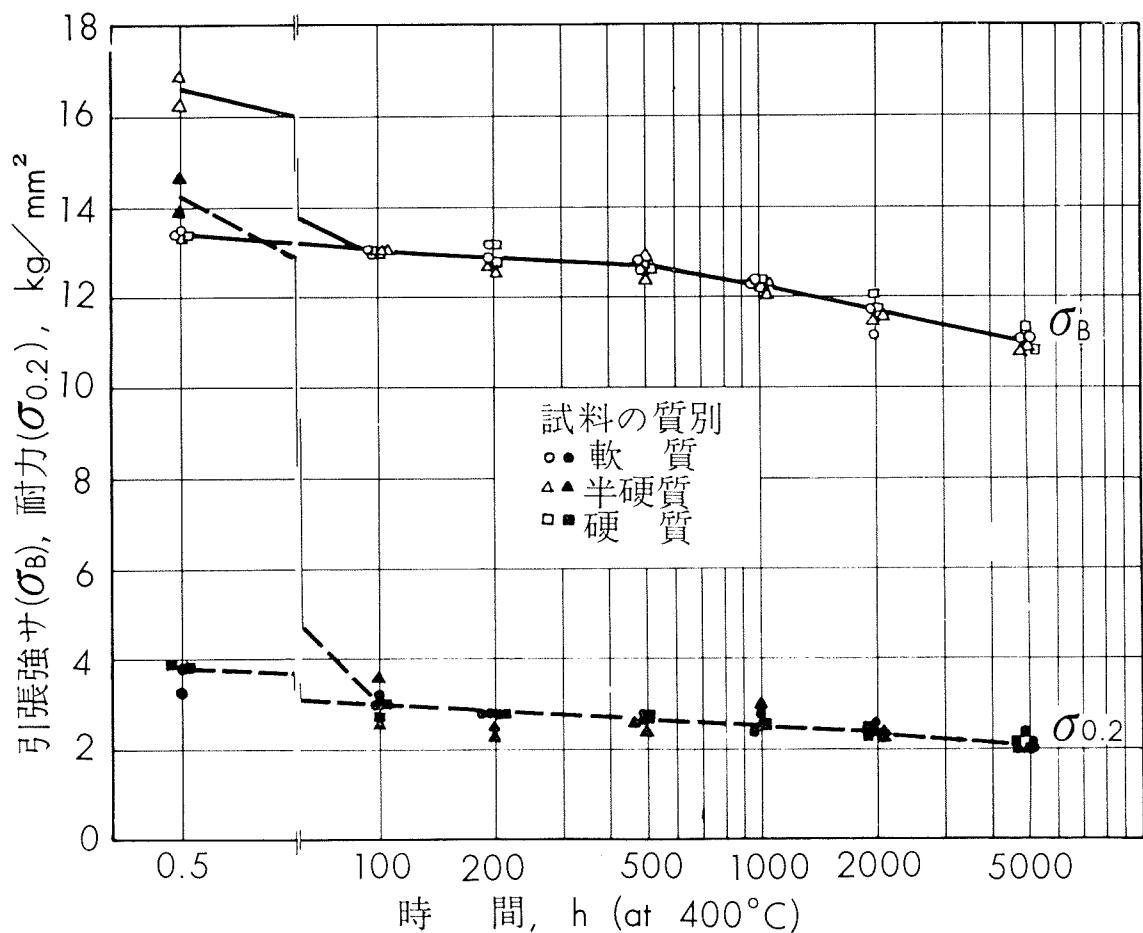
(昭和38年6月)

住友軽金属工業株式会社

大津武通  
大川睦  
小木曾昭夫  
研究部

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.12)

## アルブラック、キュプロニッケルおよび脱酸銅の 長時間高温強度と許容応力 (7)



第6図 脱酸銅（1種）軟質、半硬質および硬質材の長時間高温引張試験結果（400°Cにおける保温時間と強度の関係）

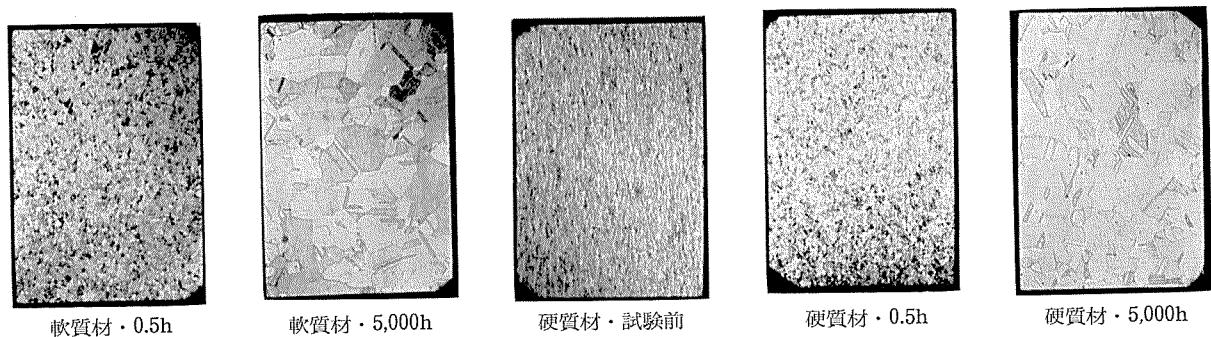


写真2 脱酸銅（1種）軟質材および硬質材の400°Cでの保温時間に依る組織の変化；×36

(昭和38年6月)

住友軽金属工業株式会社

大津武通  
研究部 大川陸  
小木曾昭夫

R-31

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 4, No. 3, Jul. 1963

---

アルミニウム合金5357の機械的性質 (1)  
(データ・シート)

竹内勝治  
田中英司

住友軽金属工業株式会社研究部

## アルミニウム合金5357の機械的性質 (1)

本資料はアルミニウム合金5357について機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲げ試験内側半径およびエリクセン値などを測定した結果をまとめたものである。

棒材は大型鋳塊より製造したものであり、板材は小型鋳塊(2 kg)を圧延して製作した。各機械的性質の測定方法は主としてJIS規格によるものであり、疲労強度は小野式

回転曲げ疲労試験機を用いて測定した。各表における疲労強度以外の機械的性質は試験片各5本の平均値であり、各応力一伸び線図は1例を示した。なお、板材についてカタサを測定すると、試験の種別によっては厚さが充分でないため試験片の裏面に圧痕の影響が認められたものもある。それらは参考値として示した。

## 1. 棒

第1表 化学成分

試材	化 学 成 分, %								
	Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
成 分 範 囲 <sup>1)</sup>	0.8~1.2	0.15~0.45	<0.20	<0.12	<0.17	—	—	—	残
試 材	1.04	0.32	痕跡	0.08	0.07	痕跡	—	0.02	残

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

第2表 機械的性質

質別	寸法, mm $\phi$	処理	引張性質 <sup>1)</sup>			カタサ <sup>2)</sup>		シャルピー衝撃 <sup>3)</sup> 値,(JIS3号), kg-m/cm <sup>2</sup>	セン断力 <sup>4)</sup> (13mm $\phi$ ), kg/mm <sup>2</sup>
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	ブリネル 10/500/30	ピッカース 10 kg		
製出のまま	20	押出のまま	5.1	13.3	34	33	40	(11.3)	9.4
軟質	17	28% 押伸後 350°C 焼純	5.5	12.8	38	33	40	(11.1)	9.1

1) JIS Z 2201, 4号試験片。

2) 断面のカタサを示す。

3) 試験片は破断せざ。

4) セン断ジグは JIS H 4167, 2面セン断ジグに準じるものを用いた。

第3表 切欠疲労強度, 切欠係数および3%食塩水中的腐蝕疲労強度

質別	切欠底の 丸み半径, $\rho$ , mm	形状係数 $\alpha_k$	疲労強度 <sup>1)</sup> kg/mm <sup>2</sup>			切欠係数, $\beta_k$			3%食塩水中的疲労強度 <sup>1), 5)</sup> kg/mm <sup>2</sup>		
			10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回
製出のまま	$\infty$	1 <sup>2)</sup>	11.7	9.5	8.8	1	1	1	—	—	—
	1.25	1.77 <sup>3)</sup>	10.0	7.5	5.9	1.17	1.27	1.49	—	—	—
	0.30	3.00 <sup>4)</sup>	8.3	6.1	5.2	1.41	1.56	1.69	—	—	—
軟質	$\infty$	1 <sup>2)</sup>	10.6	8.2	7.3	1	1	1	9.2 (13.2)	5.3 (35.3)	2.8 (61.6)
	1.25	1.77 <sup>3)</sup>	9.1	7.1	5.8	1.16	1.15	1.26	—	—	—
	0.30	3.00 <sup>4)</sup>	7.6	5.7	5.1	1.39	1.44	1.43	—	—	—

1) 小野式回転曲げ疲労試験機(1,700 rpm)による。

2) 10mm $\phi$ 標準試験片。

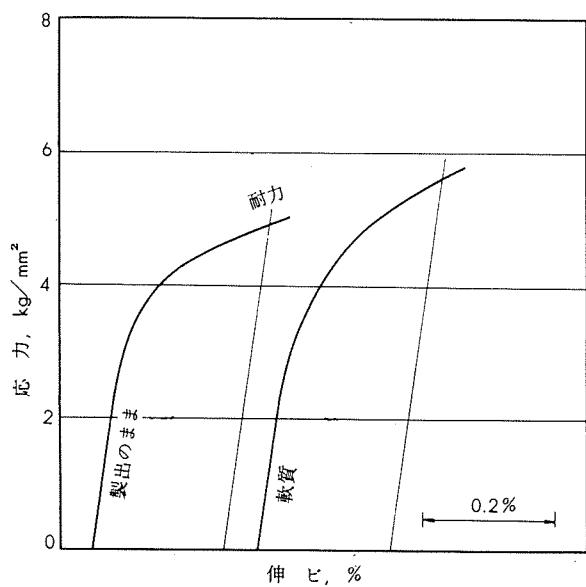
3) 半円型環状切欠試験片(D=12.5 mm $\phi$ , d=10 mm $\phi$ , t=1.25 mm)

4) 60°-V型環状切欠試験片(同上)

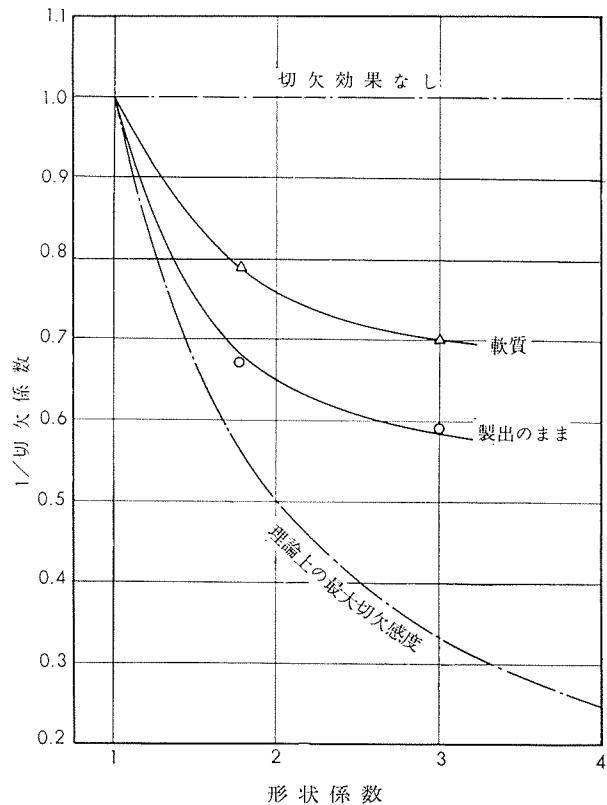
5) 3%人造食塩水(比重 1.02~1.03), 流量は 150~250cc/min, 液温は 20±3°C, ( ) 内の数値は大気中の疲労強度と比較した場合の減少率を示す。

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.2)

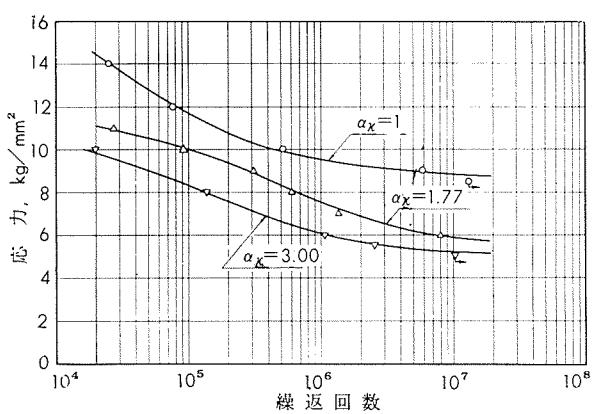
## アルミニウム合金5357の機械的性質 (2)



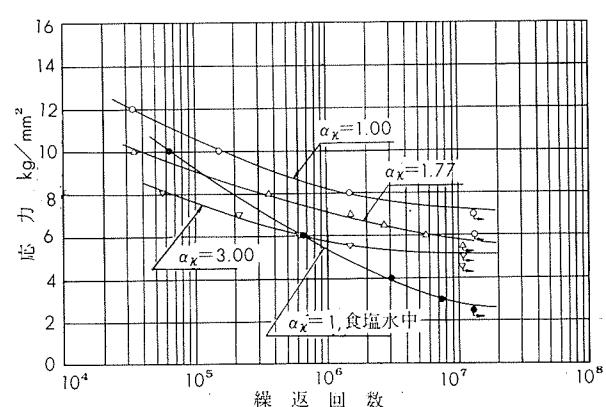
第1図 棒材の応力一伸び線図



第2図 切欠感度の比較 (繰り返し数 $10^7$ )



第3図 押出棒の S-N 曲線



第4図 軟質棒の S-N 曲線

(昭和38年7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

(4-3.3)

## アルミニウム合金5357の機械的性質 (3)

### 2. 板(軟質板, 冷間圧延板, 安定化処理板, 厚さ各1mm)

第4表 化学成分

試材	化 学 成 分, %								
	Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
成 分 範 囲 <sup>1)</sup>	0.8~1.2	0.15~0.45	<0.20	<0.12	<0.17	—	—	—	残
試材	0.97	0.33	0.01	0.07	0.10	痕跡	0.01	痕跡	残

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

第5表 軟質および冷間圧延板の機械的性質

質別	圧延度, %	引張性質 <sup>1)</sup>			カタサ					180°曲げ 試験内側半径 <sup>3)</sup>	エリクセン値 <sup>4)</sup>		
		耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	ピッカース 5 kg	ロックウェル <sup>2)</sup>			スーパーヒシャル ロックウェル				
						Eスケール	Fスケール	Hスケール	15Tスケール	30Tスケール <sup>2)</sup>			
軟質	(焼純)	(—)	(11.3~15.5)	(>18)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	
		5.0	13.3	22	35	10	—	64	39	—	厚さの0.5倍	9.3	
圧延	15	15.1	16.3	3	58	57	43	90	65	15	厚さの1倍	7.0	
	30	16.8	17.3	3	60	61	47	92	67	20	厚さの2.5倍	7.2	
	50	18.7	19.6	3	65	68	54	96	71	28	厚さの4.5倍	7.0	
	70	20.5	20.8	2	68	72	60	98	73	33	厚さの5倍	6.6	

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

第6表 安定化処理板の機械的性質

処理温度, °C×3h	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 <sup>1)</sup>			カタサ					180°曲げ 試験内側半径 <sup>3)</sup>	エリクセン値 <sup>4)</sup>		
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	ピッカース 5 kg	ロックウェル <sup>2)</sup>			スーパーヒシャル ロックウェル				
							Eスケール	Fスケール	Hスケール	15Tスケール	30Tスケール <sup>2)</sup>			
(焼純)	(—)	(軟質)	(5.0)	(13.3)	(22)	(35)	(10)	(—)	(64)	(39)	(—)	(厚さの0.5倍)	(9.3)	
125	15	H32	11.6	14.5	12	49	44	—	83	59	—	—	7.9	
	30	H34	14.7	16.4	6	58	56	—	90	64	15	—	7.5	
	50	H36	16.6	18.7	5	64	63	—	93	69	24	—	7.1	
	70	H38	18.1	19.6	5	65	69	59	96	71	31	—	6.6	
150	15	H32	10.8	14.4	14	49	43	—	83	58	—	—	7.8	
	30	H34	14.2	16.6	7	57	56	—	89	64	15	—	7.5	
	50	H36	16.4	18.7	6	63	63	—	93	69	24	—	7.0	
	70	H38	17.8	19.8	5	68	69	59	96	71	31	—	6.6	
175	15	H32	—	14.1	15	47	40	—	81	55	—	—	—	
	30	H34	—	16.6	8	56	53	—	88	63	11	—	—	
	50	H36	—	18.1	8	60	61	—	92	67	21	—	—	
	70	H38	—	19.3	5	65	66	57	95	70	28	—	—	

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

2) 参考値

3) JIS B 7777, 2号試験片

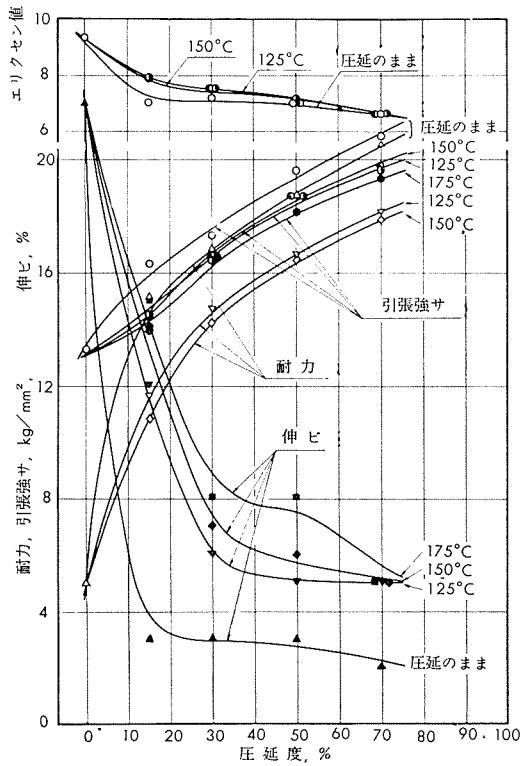
(昭和38年7月)

住友軽金属工業株式会社

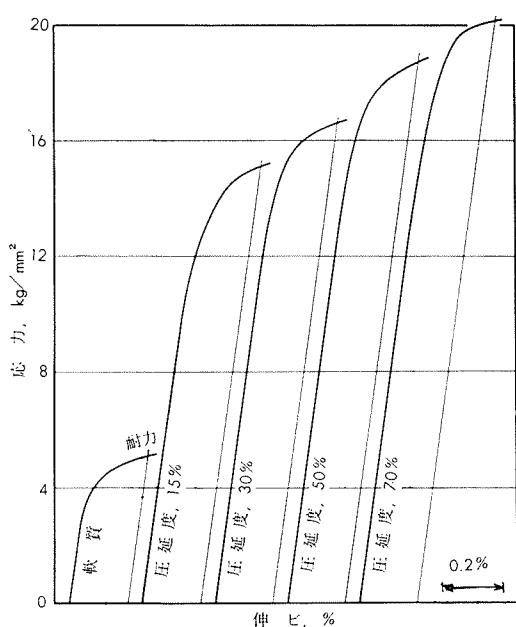
研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (4-3.4)

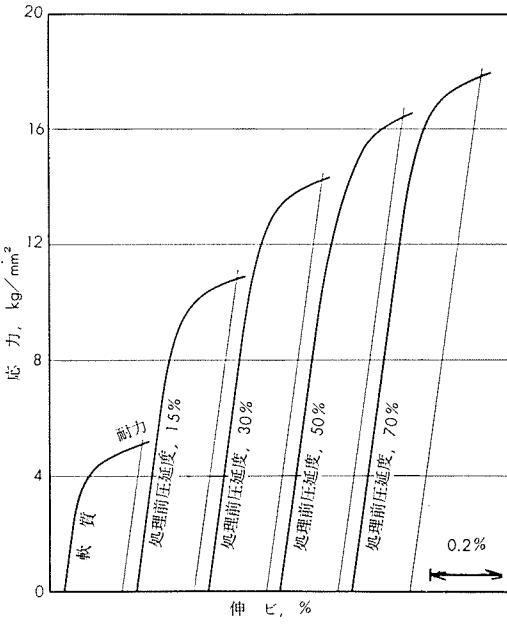
## アルミニウム合金5357の機械的性質 (4)



第5図 圧延度と機械的性質の関係



第6図 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第7図 安定化処理板 (150°C×3h) の応力一伸び線図

(昭和38年7月)

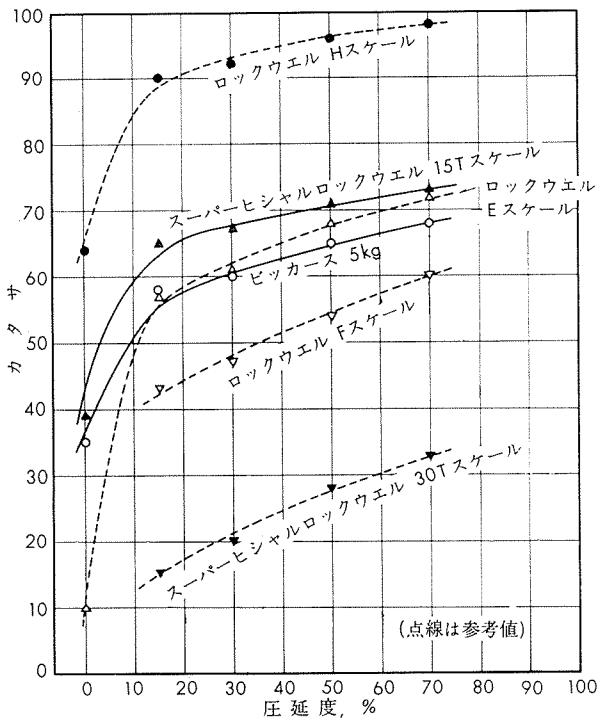
**住友軽金属工業株式会社**

竹内勝治  
研究部  
田中英司

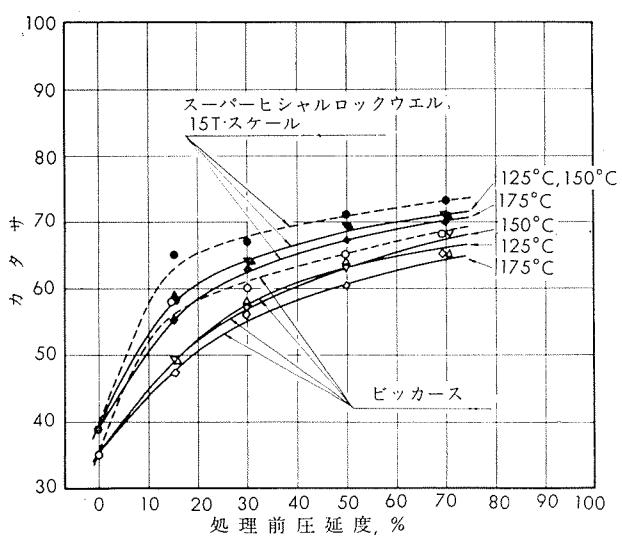
# TECHNICAL DATA SHEET

(4-3.5)

## アルミニウム合金5357の機械的性質 (5)



第8図 圧延度とカタサの関係



第9図 安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係

(昭和38年7月)

◆ 住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
用申英司