

P

87

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

Al-Ng-Si 系合金の研究（第 3 報）

Al-Mg-Si 系合金の機械的性質および電気伝導度に
およぼす微量ホウ素添加の影響

寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

論文

Al-Mg-Si系合金の研究(第3報)

Al-Mg-Si系合金の機械的性質および電気伝導度に
およぼす微量ホウ素添加の影響

寺井士郎* 馬場義雄**

Study on the Aluminium-Magnesium-Silicon Alloy (Rep. 3)

Effect of the Addition of a Little Boron on the Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Al-Mg-Si Ternary Alloy

by Shiro Terai* and Yoshio Baba**

This is to report on the study of the effect of the boron-treatment on the mechanical properties and electrical conductivity of Al-Mg-Si ternary alloy.

The findings are as follows:

(1) The addition of boron restored the electrical conductivity by titanium impurity contained in Al-Mg-Si alloy. In this case, the same amount of added boron as titanium restored the electrical conductivity and exceeded the amount of boron required at the reaction of $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$.

It might be due to the formation of the compound having more boron than TiB_2 or of AlB_2 compound.

(2) Boron itself did not improve the electrical conductivity of aluminium and its alloy without titanium.

(3) Regarding the effect of boron on the aging characteristics of Al-Mg-Si alloy, it was found that the retrogressive temperature (Rückbildungstemperatur) was raised about 10°C by the addition of boron. Therefore it could be concluded that aging at the temperature of 180° to 190°C decreased the electrical conductivity of Al-Mg-Si alloy treated with boron more than that of boron free alloy.

(4) Sprit aging treatment had more undesirable effect on the mechanical properties and electrical conductivity of Al-Mg-Si alloy with or without boron than that of the material aged immediately after solution-heat-treatment.

1. 緒言

著者らは、さきに本系合金の機械的性質および電気伝導度におよぼす Mg/Si 量比および均質化熱処理の影響について報告した。^{1,2)} 本報では、本系合金を電導材として使用する場合に、アルミニウム地金中に不純物として含有される微量のチタニウムあるいはバナジウムの存在による電導度の低下を回復させる目的で行なわれるホウ素処理について、詳細なる調査を行なうこととした。

2. 実験材料

実験に用いた材料は、99.8%アルミニウム(チタニウム含有量 0.009%以下、バナジウムは化学分析の結果認めら

れず)にそれぞれチタニウムを Al-4%Ti 合金を用いて 0, 0.01, 0.02, 0.08 および 0.15% 添加したものを基材とし、ホウ素の添加には、あらかじめ 1000°C に溶解した 99.99% 純度のアルミニウムに、ホウ酸カリウム (KBF_4) を添加し十分に攪拌することによって得た Al-0.5%B 中間合金を使用した。ケイ素は Al-12%Si 中間合金、マグネシウムは 99.99% 純度のものを用いた。以上の材料を用いて Table 1 に示す Al-Mg-Si 系合金試料を Table 2 に示す鋳造条件で溶製した。なお、チタニウムとホウ素の電気伝導度におよぼす Ti/B 量比関係を明らかにするため、99.99% アルミニウムおよび 99.7% アルミニウムにチタニウムを 0~0.15%、ホウ素を 0~0.1% の範囲で添加し、Table 3 に示す Al-Ti-B 合金を Table 2 に示した Al-Mg-Si 系試料と同様の条件で鋳造した。

* 研究部工学博士

** 研究部

Table 1 Chemical composition of the Al-Mg-Si alloy specimens.

Mark	Chemical composition, %					
	B	Ti	Mg	Si	Fe	Ref.
11	Ni1	0.009	0.65	0.43	0.09	
12	0.0009	0.009	0.65	0.44	0.09	Ni
13	0.011	0.008	0.65	0.43	0.08	Ti
14	0.085	0.009	0.72	0.48	0.08	added.
15	0.140	0.009	0.65	0.48	0.06	
21	Ni1	0.013	0.64	0.45	0.09	
22	0.0011	0.010	0.63	0.42	0.09	0.01%
23	0.013	0.013	0.67	0.42	0.09	Ti
24	0.052	0.010	0.67	0.49	0.08	added.
25	0.11	0.10	0.71	0.49	0.09	
31	Ni1	0.023	0.66	0.43	0.09	
32	0.0017	0.022	0.66	0.43	0.09	0.02%
33	0.010	0.019	0.66	0.43	0.09	Ti
34	0.053	0.020	0.65	0.45	0.08	added.
35	0.11	0.019	0.66	0.51	0.06	
41	Ni1	0.093	0.63	0.43	0.09	
42	0.0008	0.088	0.66	0.44	0.09	0.08%
43	0.008	0.093	0.60	0.42	0.08	Ti
44	0.11	0.100	0.62	0.49	0.07	added.
45	0.14	0.095	0.68	0.48	0.06	
51	Ni1	0.159	0.67	0.42	0.09	
52	0.0013	0.135	0.64	0.43	0.08	0.15%
53	0.012	0.160	0.69	0.46	0.09	Ti
54	0.074	0.141	0.65	0.47	0.08	added.
55	0.15	0.153	0.70	0.49	0.07	

: 99.85% Aluminium Base :

Table 2 Melting and casting condition of the test ingots.

Melting temp., °C	Chlorination temp., °C	Casting temp., °C	Dimension of mold, mmφ × mm l	Temperature of mold, °C
760	730	720	68×170	100

3. 実験方法

Al-Mg-Si 系合金試料は、すべて 520°C×24hr の均熱処理を行ない、Table 4 に示した押出シ条件で押出シ加工を行なった試料を、押出シのまま、押出シ後 400°C×2hr 加熱後 23°C/hr で室温まで徐冷、押出シ後 230°C×2hr の焼モドシおよび 520°C×1hr の溶体化処理直後または室温時効後に 175°C×8hr および 175°C×20hr の析出処理を行なった状態で、それぞれの機械的性質および電導度を第 1 報に報告した方法によって測定した。ある特定の成分試料については、100°C~560°C×1hr 塩浴加熱後水冷、あるいは 170°C~250°C の温度範囲で 10°C ごとに 0.5~48hr の析出処理も行なった。

アルミニウム系試料は均質化処理することなく、450°C で 10mmφ の棒状に押出し、押出シ後 520°C×4hr の塩浴加熱後水冷ならびに 350°C で焼きもどしたものを使用した。

4. 実験結果

4.1 押出シのままの性質

Fig. 1 に押出シのままの状態での Al-0.6% Mg-0.4% Si

合金の引張強さにおよぼすチタニウムとホウ素の相互効果を示した。図によって明らかなごとく押出シのままの引張強さはチタニウムの添加によって向上する。すなわち、チタニウム 0.08% を添加した試料は、添加していない試料に比較し耐力で約 2 倍の強さを示すが、ホウ素の添加はさらにそれを助長するようなことはなかった。

Fig. 2 は、押出シのままの状態における同上試料の電気伝導度におよぼすチタニウムとホウ素の相互効果について調査した結果で、チタニウム添加量とともに電気伝導度の低下はいちじるしく、特に 0.08%までの影響がそれ以上の添加による影響よりいちじるしいことが認められる。これらの試料にホウ素を添加した場合、明らかにチタニウムによって低下した電気伝導度を回復させていることがわかった。

Fig. 3 に焼ナマシした試料の引張強さを示した。焼ナマシした試料には、チタニウム添加による引張強さの向上はほとんど認められない。ホウ素との共存も同様引張強さに影響を与えていない。

Fig. 4 は、焼ナマシ材の電気伝導度におよぼすチタニウムおよびホウ素の影響で、チタニウムの存在による電導性の低下は、ホウ素の存在によって回復することが認められ、その傾向は押出シのままと同様であった。

Al-0.6%Mg-0.4%Si 合金を押出シ後 230°C で 2hr 析出処理を行なった状態での引張強さにおよぼすチタニウムおよびホウ素の影響を調査した結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 によれば 230°C での析出処理後の強さは押出シのままの状態より当然向上しているが、向上の割合はチタニウム含有量の少ない材料の方が強い。すなわちチタニウムの存在は焼モドシによる時効硬化を減少させる傾向を示した。ホウ素の添加によっては特に影響は認められない。

Fig. 6 は、Fig. 5 と同様の条件の試料の電気伝導度の測定結果である。電気伝導度のチタニウムによる影響は焼ナマシ材と同様の傾向を有し、かつホウ素添加による電気伝導度の回復の傾向も同様であった。チタニウムの含有によって低下した電気抵抗の回復に要するホウ素量は、チタニウム含有量の多いものほど多量を要するが、いずれもチタニウムとほぼ等量のホウ素を必要とすることが認められる。

つぎに、Al-Mg-Si 系合金のホウ素添加が溶体化処理後の室温時効におよぼす影響を調査するために、Al-0.6% Mg-0.4%Si 合金とこれにホウ素を 0.01% 添加した試料とを 100°C~560°C で 1 時間保持して水冷直後、および 2 週間室温時効後に電気伝導度を測定した。その結果を Fig. 7 に示した。図によると、ホウ素の添加による電気伝導度回復の効果は 400°C 以下の温度で溶体化処理を実施した場合、溶体化処理直後ならびに溶体化処理後室温で時効させた場合の両条件において優れているが、400°C~520°C 温度範囲で溶体化処理を実施した場合には、それほど顕著な差は認められない。しかしさらに 520°C~560°C の間に溶体化処理を実施した場合ホウ素添加試料のほうが優れた電

Table 3 Chemical composition of 99.99% and 99.7% pure aluminium-base Al-Ti-B alloy specimens.

Mark	Chemical composition, %				Mark	Chemical composition, %				Ref.
	B	Ti	Fe	Si		based aluminium 99.99%	based aluminium 99.85%	B	Ti	
001	Ni1	0.0009	0.001	0.001	051	Ni1	0.002	0.176	0.09	No Ti
002	0.0013	0.0009	0.001	0.001	052	0.0019	0.002	0.176	0.09	
003	0.012	0.0009	0.001	0.001	053	0.012	0.002	0.176	0.09	
004	0.052	0.0009	0.001	0.001	054	0.073	0.002	0.176	0.09	
005	0.109	0.0009	0.001	0.001	055	0.267	0.002	0.176	0.09	
011	Ni1	0.009	0.004	0.01	061	Ni1	0.009	0.182	0.05	0.01% Ti
012	0.002	0.009	0.004	0.01	062	0.0015	0.009	0.182	0.05	
013	0.010	0.009	0.004	0.01	063	0.017	0.010	0.182	0.05	
014	0.049	0.009	0.004	0.01	064	0.065	0.013	0.182	0.05	
015	0.051	0.009	0.004	0.01	065	0.109	0.013	0.182	0.05	
021	Ni1	0.026	0.001	0.01	071	Ni1	0.028	0.174	0.09	0.03% Ti
022	0.0010	0.028	0.001	0.01	072	0.0013	0.030	0.174	0.09	
023	0.012	0.025	0.001	0.01	073	0.013	0.028	0.174	0.09	
024	0.146	0.029	0.001	0.01	074	0.069	0.029	0.174	0.09	
025	0.119	0.028	0.001	0.01	075	0.118	0.028	0.174	0.09	
031	Ni1	0.084	0.001	0.01	081	Ni1	0.088	0.174	0.07	0.08% Ti
032	0.0007	0.077	0.001	0.01	082	0.0011	0.090	0.174	0.07	
033	0.010	0.077	0.001	0.01	083	0.011	0.074	0.174	0.07	
034	0.052	0.073	0.001	0.01	084	0.052	0.084	0.174	0.07	
035	0.112	0.107	0.001	0.01	085	0.219	0.081	0.174	0.07	
041	Ni1	0.154	0.001	0.01	091	Ni1	0.160	0.174	0.05	0.15% Ti
042	0.0011	0.166	0.001	0.01	092	0.0016	0.160	0.174	0.05	
043	0.012	0.152	0.001	0.01	093	0.011	0.161	0.174	0.05	
044	0.062	0.161	0.001	0.01	094	0.063	0.160	0.174	0.05	
045	0.200	0.173	0.001	0.01	095	0.137	0.149	0.174	0.05	

Table 4 Extruding condition of the test specimens.

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

気伝導度を示す。なお、溶体化処理直後と溶体化処理後室温時効させた試料の間には、電気伝導度の差が認められるが、ホウ素の添加によってこの差が特に変化するような現象は認められなかった。

つぎに、高温時効の過程におけるホウ素添加の効果を明らかにするために、Fig. 7 に示した実験に用いた試料と同一の試料を 520°C で 1 時間の溶体化処理を実施した直後および 2 週間室温時効後 170°C~250°C の温度範囲で析出処理した場合の電気伝導度の変化を Fig. 8 に示した。図によるとホウ素を添加していない試料は第 1 報で報告したごとく 170°C 前後で復元するので、それ以上の各温度各時間で復元に相当すると思われる電気抵抗の変化は認められなかったが、ホウ素を添加した試料では、高温時効 180~190°C の温度範囲で明瞭な復元にもとづく電気抵抗の変化

が認められた。したがって溶体化処理後、室温時効を行なってから 180~190°C で焼もどした場合、ホウ素を添加していない材料と添加した材料にはかなりの電気伝導度の差が認められることとなる。

溶体化処理後の析出処理にもとづく機械的性質の変化について調査した結果を、Fig. 9 および Fig. 10 に示した。

Fig. 9 は、Al-0.6% Mg-0.4% Si 合金にチタニウムおよびホウ素を添加した試料を 520°C で溶体化処理した直後および 2 週間室温時効を実施した後に 175°C×8hr の析出処理を行なった場合の結果で溶体化処理直後に析出処理した試料は含有ホウ素量に比例して引張強さならびに耐力の増加が認められるが、2 週間室温時効後析出処理した試料のそれはホウ素量の添加により引張強さならびに耐力の両者の値を低下させるような傾向を示している。Fig. 10 は同様の実験を 175°C で 20hr 析出処理した場合の結果である。この結果によれば 175°C×8hr の場合とは異なり、2 週間室温時効後析出処理を行なった場合においてもホウ素添加による機械的性質の低下はほとんど認められなかつた。

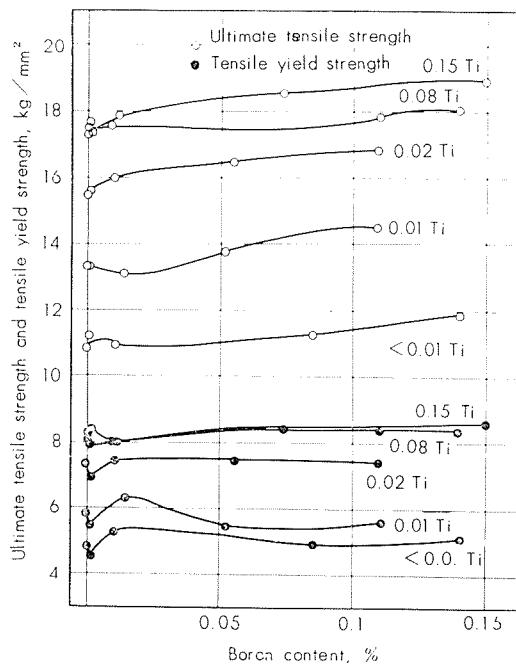


Fig. 1 Effect of titanium and boron content on the tensile strengths of Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy. As extruded condition.

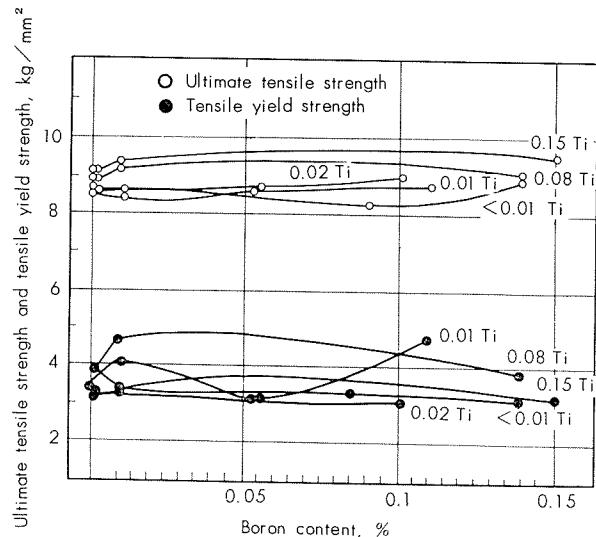


Fig. 3 Effect of titanium and boron content on the tensile strengths of Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy. Annealed materials.

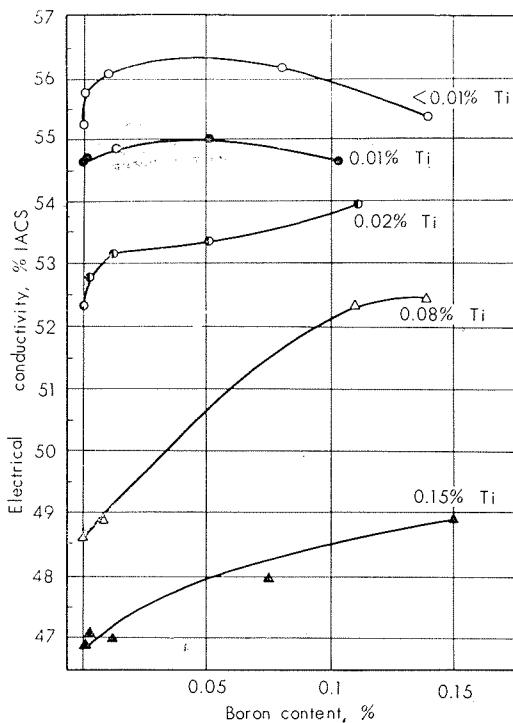


Fig. 2 Effect of titanium and boron content on the electrical conductivity of Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy. As extruded condition.

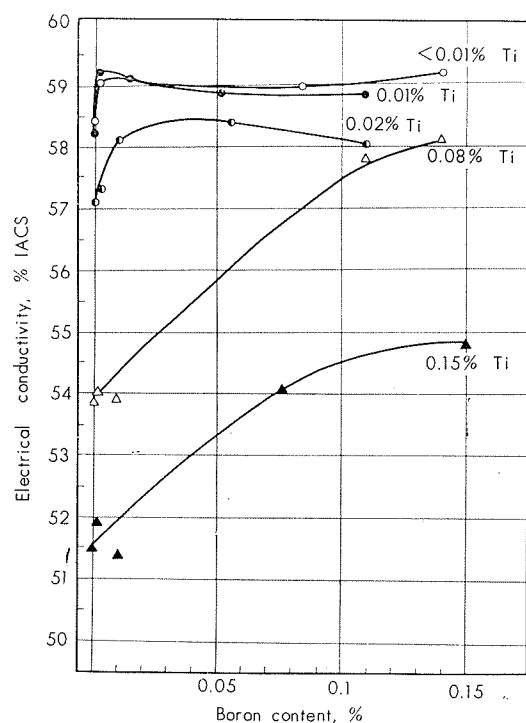


Fig. 4 Effect of titanium and boron content on the electrical conductivity of Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy. Annealed materials.

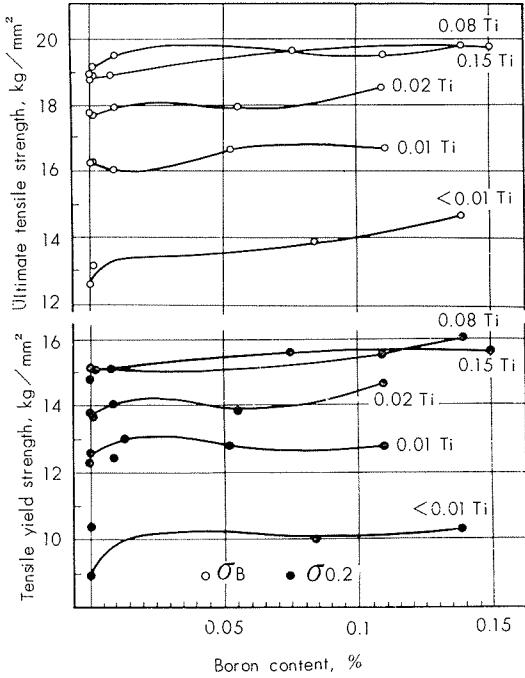


Fig. 5 Effect of titanium and boron content on the tensile strengths of Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy. $230^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ precipitation-heat-treatment after extrusion.

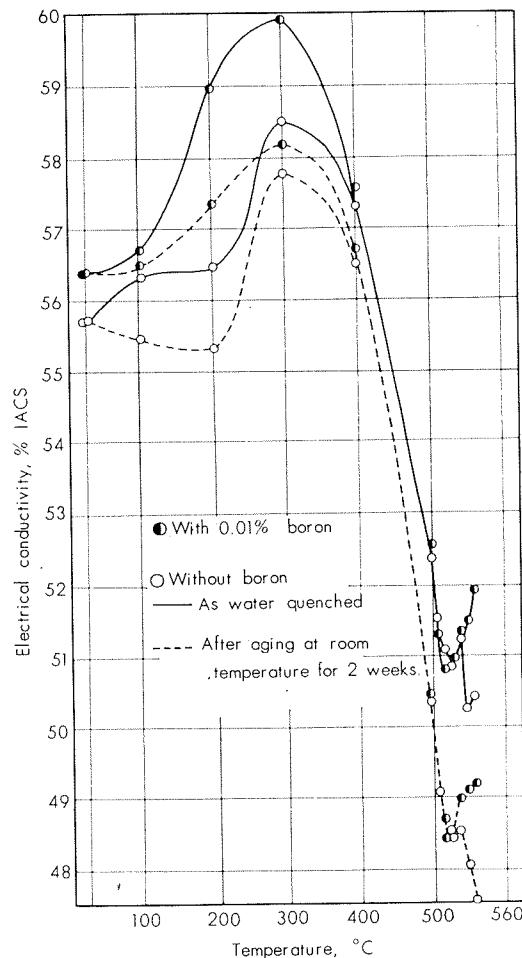


Fig. 7 Effect of the temperature of solution-heat-treatment on the electrical conductivity of the Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy with or without boron.

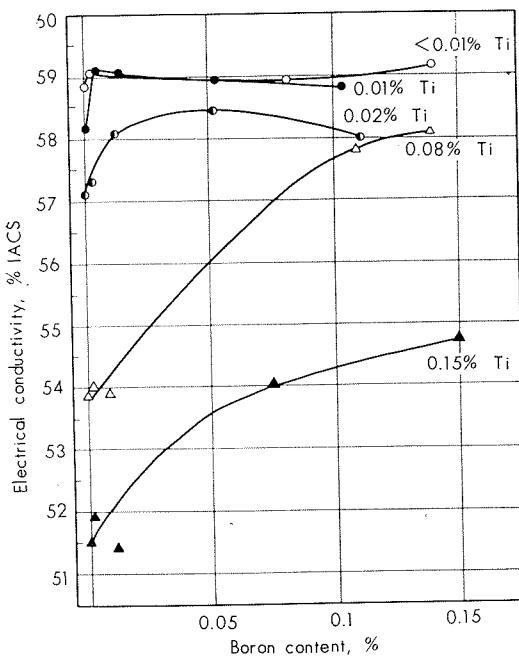


Fig. 6 Effect of titanium and boron content on the electrical conductivity of Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy. $230^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ precipitation-heat-treatment after extrusion.

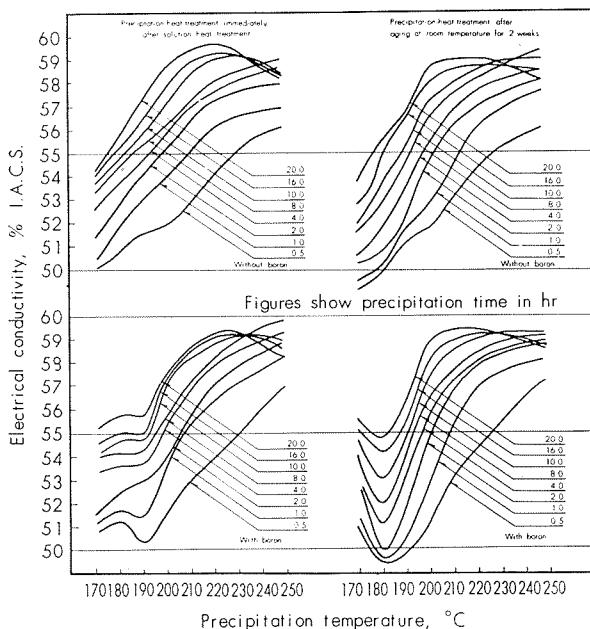


Fig. 8 Effect of precipitation-heat-treatment on the electrical conductivity of the extruded Al-0.6% Mg-0.4% Si alloy with or without boron. Solution-heat-treated at 520°C for 1hr.

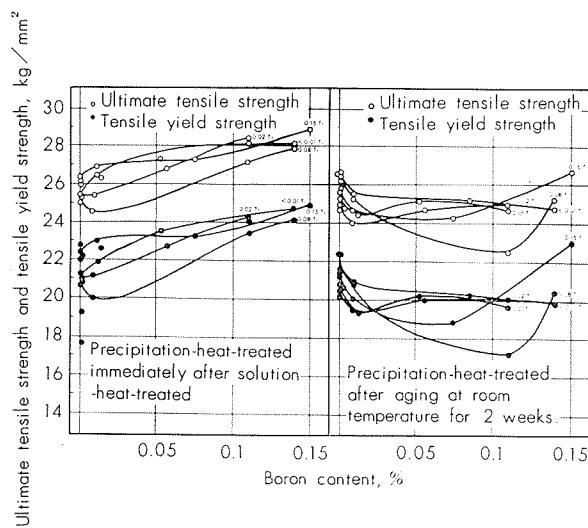


Fig. 9 Effect of titanium and boron content on the tensile strengths of the Al-0.6%Mg-0.4%Si alloy. Solution-heat-treated at 520°C for 1hr and precipitation-heat-treated at 175°C for 8hr.

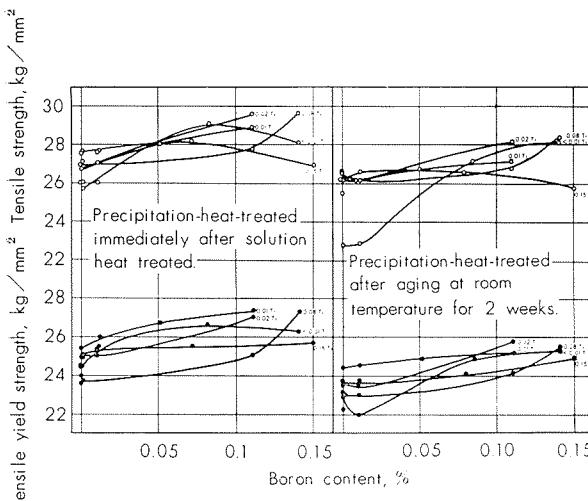


Fig. 10 Effect of titanium and boron content on the tensile strengths of the Al-0.6%Mg-0.4%Si alloy. Solution-heat-treated at 520°C for 1hr and precipitation-heat-treated at 175°C for 20hr.

上述の試料について、電気伝導度より調査した結果を Fig. 11 および Fig. 12 に示した。Fig. 11 は析出処理を 175°C で 8hr 実施した場合の結果であり、Fig. 12 は同じく 175°C で 20hr 実施した場合の結果である。溶体化処理直後に析出処理を実施した場合の方が溶体化処理後 2 週間の室温時効を行なった試料より、電気伝導度は高くなっている。電気伝導度においてホウ素添加は、溶体化処理直後に析出処理を行なった場合も 2 週間室温時効後に析出処理を行なった場合も電気伝導度を向上させることができた。Fig. 12 に示した 175°C×20hr の析出処理の場合には、175°C×8hr の析出処理の場合よりも当然であるが電気伝導度は向上する。さらに、チタニウムとホウ素の電気伝導

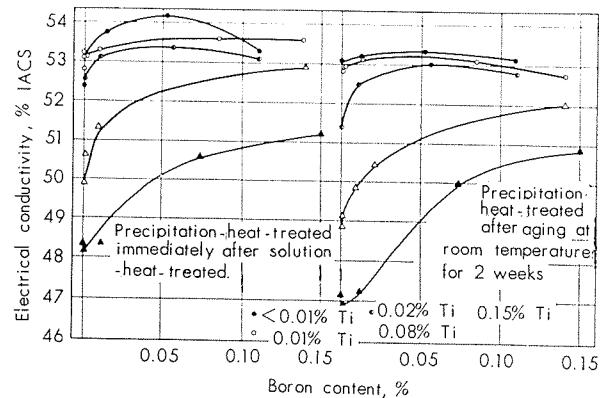


Fig. 11 Effect of titanium and boron content on the electrical conductivity of the Al-0.6%Mg-0.4%Si alloy. Solution-heat-treated at 520°C for 1hr and precipitation-heat-treated at 175°C for 8hr.

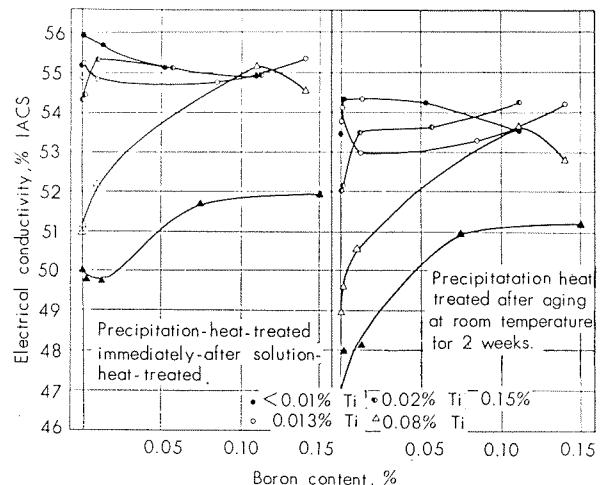


Fig. 12 Effect of titanium and boron content on the electrical conductivity of the Al-0.6%Mg-0.4%Si alloy. Solution-heat-treated at 520°C for 1hr and precipitation-heat-treated at 175°C for 20hr.

度に対する相互作用を調査してみると、175°C×8hr の析出処理の場合には、電気伝導度の回復にはほぼ等量あるいはそれ以上のホウ素を必要とするが、20hr の場合、チタニウムによって低下したと考えられる電気伝導度の回復に要するホウ素量はやや少い傾向を示した。

なお、Al-0.6%Mg-0.4%Si 系合金の溶体化処理後析出処理材の顕微鏡組織におよぼすチタニウムとホウ素の相互作用を調査した結果を、Photo. 1 に示した。これらの顕微鏡組織によって明らかなるごとく、チタニウムおよびホウ素は特に Al-Mg-Si 系の溶体化処理後の結晶粒度には影響を与えないことがわかる。またホウ素の添加の増加とともに黒色の析出物の量が増加することが認められた。

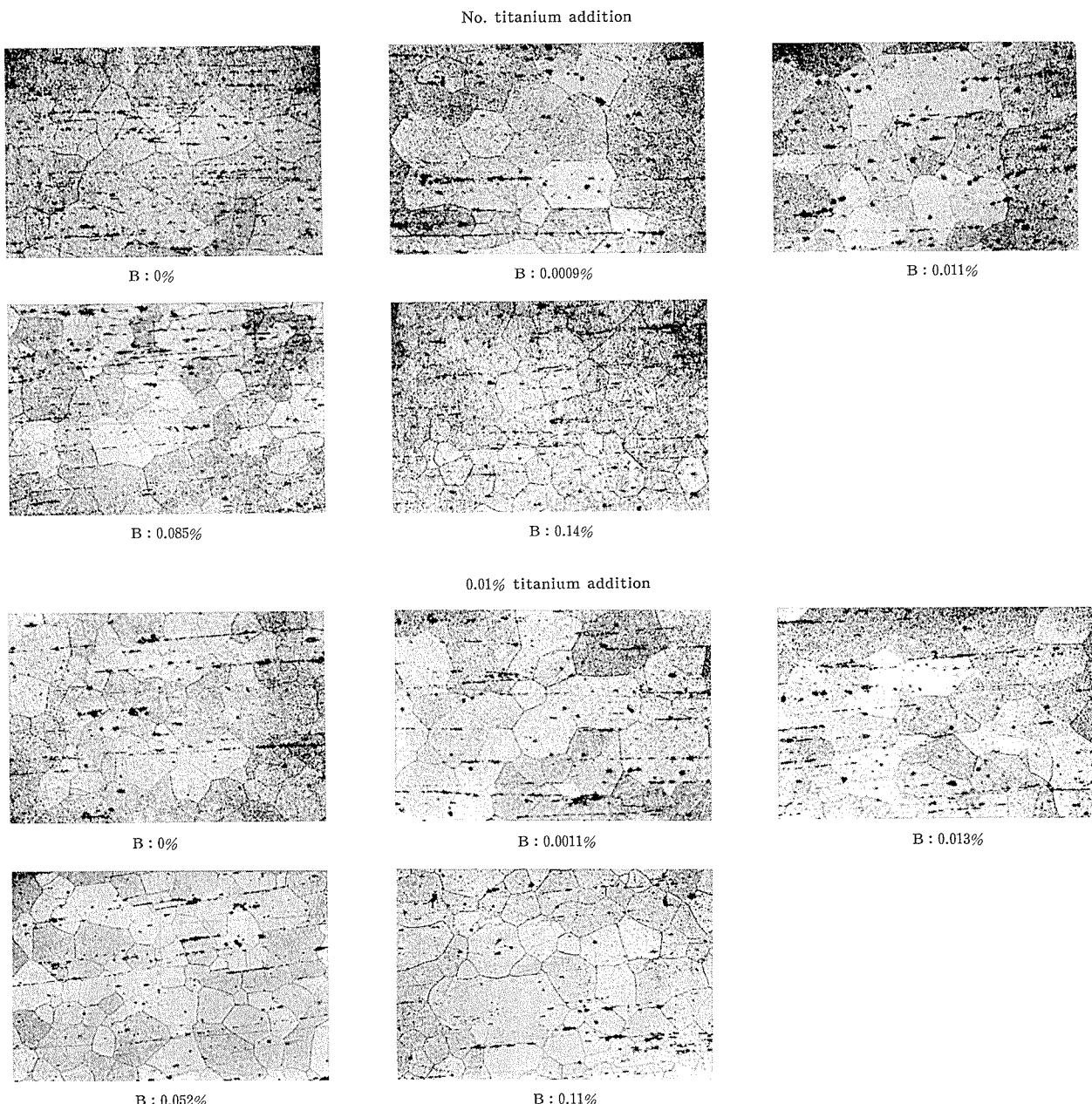


Photo. 1 Effect of titanium and boron content on the micro-structure of solution- and precipitation-heat-treated Al-0.6%Mg-0.4%Si alloy.
 $(\times 100 \times 4.5/5.5)$
 Solution-heat-treated at 520°C for 1hr.
 Precipitation-heat-treated at 175°C for 8hr.

5. 結果に対する検討

ホウ素自体はアルミニウムの電気伝導度を改善するとは考えられない。すでに緒言において述べたようにアルミニウムの電気伝導度を微量添加でいちじるしく低下させる元素の一種であるチタニウムあるいはバナジウムとホウ素の結合、すなわち、ホウ化物を形成することが考えられ、これらのホウ化物はアルミニウムに対し、固溶度が少ないため電気伝導度が回復するものと考えられる。Fig. 13に99.99%のアルミニウムと99.7%のアルミニウムにチタニウムとホウ素を添加した試料の押出し後焼なました場合の電気伝導度を示した。その結果は、99.99%アルミニウム

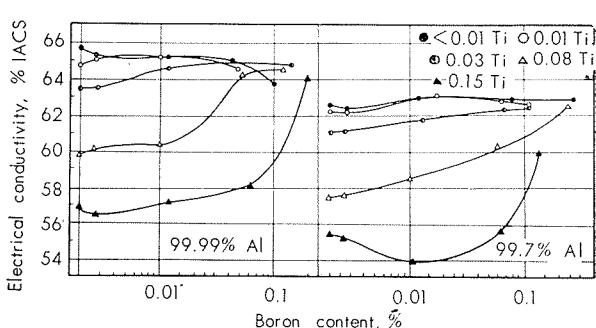
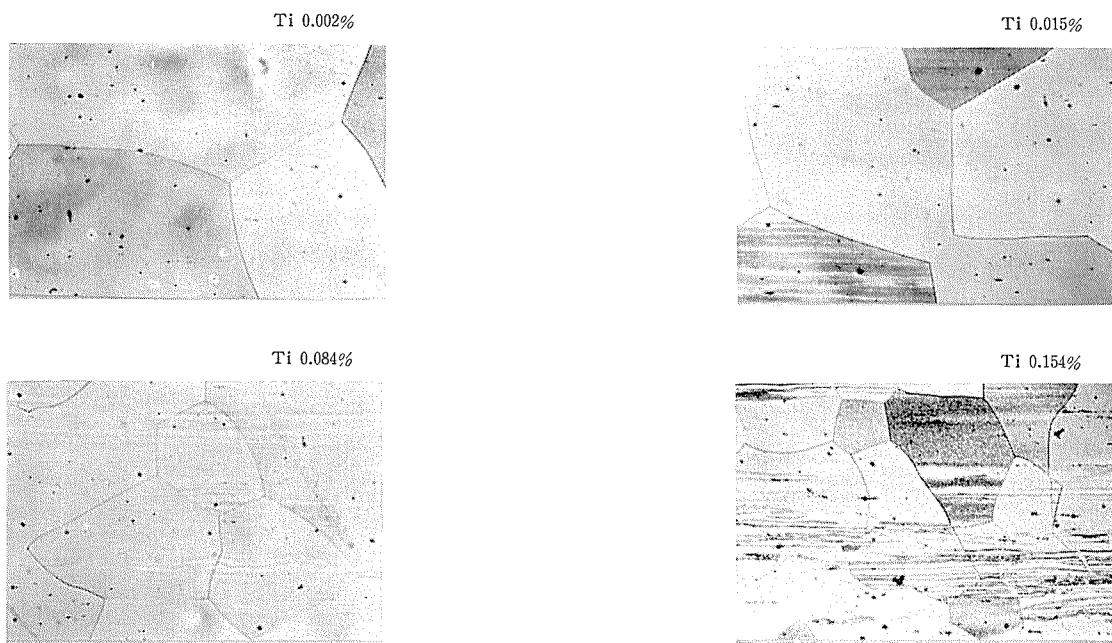
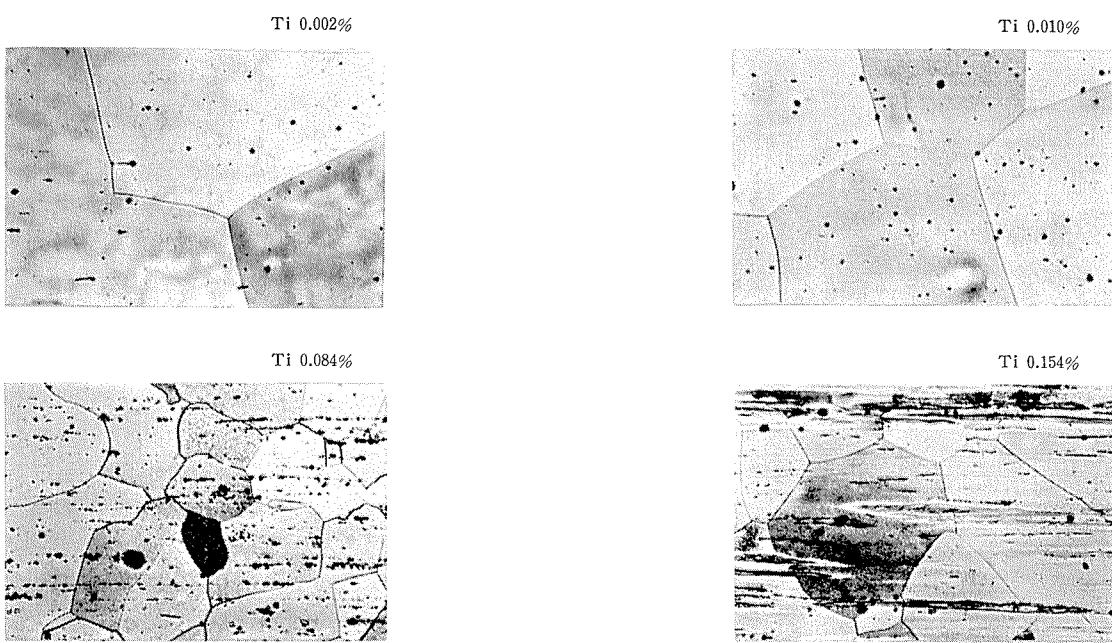


Fig. 13 Effect of the boron and titanium content on the electrical conductivity of annealed 99.99% and 99.7% Al.



As water quenched after 520°C×4hrs solution treatment.



350°C×4hrs aged after solution treatment as above.

Photo 2-1 Effect of the heat-treatment on the micro-structure of Al-Ti alloy.
($\times 100 \times 4.5/5.5$)

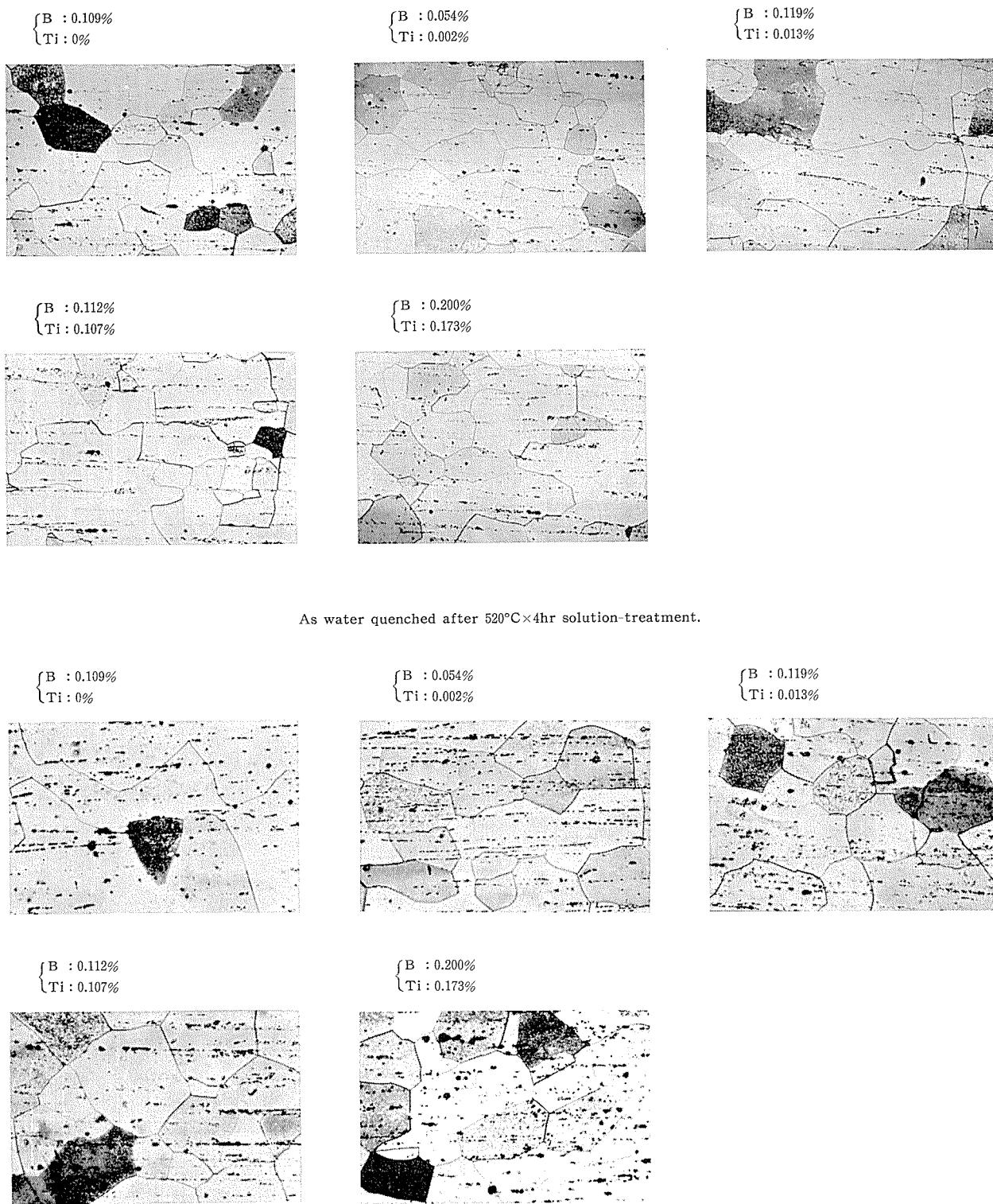


Photo. 2-2 Effect of the heat-treatment on the micro-structure of Al-Ti-B alloy.

($\times 100 \times 4.5/5.5$)

にホウ素のみを添加した場合、電気伝導度の向上は認められない。わずかではあるが、ホウ素はアルミニウムの電気伝導度をむしろ低下させる。また、99.7% アルミニウムのように、すでに地金中に不純物として存在しているチタニウムがごく微量の場合もホウ素添加による電気伝導度の上昇効果は認められる。

つぎに、電気伝導度の回復に要するホウ素とチタニウムの量的関係について調査してみると、含有するチタニウムとほぼ等量のホウ素が必要となる。アルミニウム溶湯中でチタニウムとホウ素は、 $Ti + 2B \rightleftharpoons TiB_2$ なる反応によりチタニウムのホウ化物を形成することが考えられ、 TiB_2 の形でチタニウムのホウ化物を形成したとすると、その場合の量比は、チタニウムの原子量は 47.90 ホウ素の原子量は 10.82 として、チタニウム量の約半分でよいことになるが、実際にはホウ素添加量は、チタニウムとほぼ等量が必要である。この事実は、添加したホウ素の約半分が TiB_2 となり、残りはチタニウムと化合しないホウ素 (AlB_2 の形が考えられる) として存在するか、あるいはさらに高次の化合物たとえば TiB_4 のごときものが存在するかも知れない。⁴⁾ 現在著者らの調査した Ti-B の二元状態図では Boron 45% 程度までの結果しかなく、この点については今後の研究を必要とする。

なお、Al-Ti二元合金系では、チタニウムのアルミニウムに対する固溶度は 510°C で 0.24% である。したがって、今回の実験の範囲でのチタニウム量では、520°C で溶体化処理をすることにより均一な固溶体が得られ、350°C 程度の温度で焼モドシを行なうことにより $TiAl_3$ の析出が認められるはずである。この点について、ホウ素を添加したものと、そうでない試料とを 520°C × 4hr 溶体化処理を行ない溶体化処理直後と 350°C で焼モドシした場合のものとを比較してみると、ホウ素を添加した材料は 520°C × 4hr の溶体化処理を実施しているにもかかわらず析出物が認められ、焼モドシを行なってもあまり変化がない。したがってホウ素添加によりほとんど溶解度に変化がなくなつたものと推定し得る。Photo. 2 は上記の結果を示すものである。

つぎに Al-Mg-Si 系合金の時効の性質におよぼすホウ素添加の効果より考察してみると、次のようなことがいえよう。すなわち、ホウ素を添加した Al-Mg-Si 系合金の復元温度は 180~190°C 付近で、熱処理後の電気伝導度の低下はいちじるしい。ところがホウ素を添加していないものは、すでに第 1 報においてのべたごとく復元温度は 170°C 前後であり、したがって上記の温度ではこの現象が認められない。なお、180~190°C 付近でホウ素を添加したものとしからざるものでは析出処理した場合、ホウ素処理を行なつたものがかえって電気伝導度が低いという結果を示すことになろう。

6. 結 言

本報においてわれわれは、Al-Mg-Si 系合金のホウ素処理について調べた。その結果

(1) Al-Mg-Si 系合金に含有されている不純物チタニウムによって低下した電気伝導度は、ホウ素添加によって回復する。その場合、ホウ素添加量は少なくともチタニウムとほぼ同量を必要とする。すなわち、アルミニウム溶湯中の $Ti + 2B \rightleftharpoons TiB_2$ なる反応に必要なホウ素よりも多量のホウ素を必要とすることになるが、この理由についてはさらに高次のホウ化物を形成しているのか、添加されたホウ素の 1 部が AlB_2 なるホウ化物を形成するのか、今後の実験で検討する必要があろう。

(2) ホウ素そのものは、アルミニウムの電気伝導度を回復するようなことはなかった。

(3) Al-Mg-Si 系合金の時効に対し、ホウ素は、復元温度を約 10 度高めることができた。そのため、ホウ素を添加した材料を 180~190°C で焼もどすことは、かえって電気伝導度をホウ素処理をしていない材料より低下させることとなる。

(4) Split aging については、ホウ素はほとんど影響を与せず、焼入レ直後に焼モドシを行なったものが良好な性質を示した。

文 献

- 1) 寺井、馬場：軽金属 53,(1962)151.
- 2) 寺井、馬場：軽金属 55, (1962) 292
- 3) A. Cibula : J. Inst. Metals, 80 (1951~52).
- 4) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys(1958)262.
- 5) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys (1958) 71

P

88

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

アルミニウムの加工軟化現象について

寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

アルミニウムの加工軟化現象について

寺井士郎* 馬場義雄**

On the "Work Softening" Phenomenon of Aluminium

by Shiro Terai and Yoshio Baba

As a result of studying the effects of the purity of aluminium and the heat-treatment on the "Work Softening" phenomenon of aluminium, it was found that this phenomenon was observed in the special case of the commercially pure aluminium.

For example, 99.2% aluminium sheet annealed at 240°C after cold rolling increased the elongation from 16 to 25% and decreased the proof stress from 12.0 to 10.6kg/mm² and the tensile strength from 12.5 to 11.8kg/mm² with reduction of 1% by cold rolling after the annealing.

This "Work Softening" phenomenon was observed in the half hard sheet of 99.2% and 99.8% aluminium annealed at the final temperature of about 240°C when cold rolled with reduction of 1 to 5%, if the ingot had been preheated at 500°C for 24 hr. It was also observed that this phenomenon had no connection with the intermediate annealing and the anisotropy of the sheets.

"Work Softening" phenomenon was not observed in 99.99% aluminium and the commercially pure aluminium obtained from the ingot not preheated.

1. 緒 言

本報でとりあげた加工軟化現象とは、Al および Al 合金多結晶体の冷間圧延材を、ある特殊な熱処理後加工することにより軟化することをさす。従来、金属および合金の加工軟化については、種々の報告がなされているが、著者らのいう加工軟化とは現象的に異なっており、また実際の工業材料にとって比較的縁の少ないものと思われていたが、著者らが市販純度のアルミニウムの焼鈍条件について種々の実験を行なっていたところ、ある温度範囲で焼鈍した材料にわずかの圧延加工を加えた後引張り試験を行なったところ、焼鈍直後の状態より強度は低下し、伸びの増加が顕著に認められた。⁸⁾ そこで、この加工軟化現象について Al の純度、第 2 元素添加の影響および焼鈍前の熱処理、組織の問題などを種々検討してきた。本報告では市販純度の

Al を主体として、著者らのいう加工軟化の現象について述べることにする。

2. 実験方法

純度 99.2% および 99.99% の Al について小型チル鋳型にて 2 kg の板状鋳塊を作成し、鋳造のままおよび予備加熱を行なったものについて Table 1 の要領で 1 mm 板を作成し、最終焼鈍後 1, 3, 5, 7 および 10% の圧延加工を施したのち引張り試験を行なった。純度 99.2% および 99.8% の Al については工場製半連続鋳塊を使用し、Table 1 の要領で 1 mm 板を作成し、焼鈍温度ならびに板の方向性と加工軟化現象の関係について調査した。なお、引張り方向は最終の弱圧延加工と同方向である。使用した材料の分析結果を Table 2 に示した。

Table 1 Preparation of test specimens.

Aluminium	Ingots	Preheating	Hot rolling	Intermediate annealing	Cold rolling	Final annealing	Light rolling
99.2%	Semi-continuous	500°C × 24hr	500°C 250→6mm	No	6→1mm	R.T.-400°C × 30min	1~10%
	Chill	No	500°C 25→6mm	No	〃	〃	〃
		500°C × 24hr	500°C 25→6mm	No or 400°C × 1hr	〃	〃	〃
99.8%	Semi-continuous	500°C × 24hr	500°C 250→6mm	No	〃	〃	〃
99.99%	Chill	500°C × 24hr	500°C 25→6mm	No	〃	〃	〃

* 研究部 工学博士

**研究部

Table 2 Chemical composition of test specimens.

Chemical composition, %								
Al	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti
99.2	0.031	0.56	0.16	0.004	0.017	Tr.	0.019	0.006
99.8	0.002	0.082	0.061	0.002	Tr.	Tr.	0.007	0.005
99.99	0.002	0.002	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.

3. 実験結果

Fig. 1 は工場製半連続鋳塊の予備加熱を行なった 99.2% Al 試料を最終 240°C で焼鈍後 1~10%圧延加工した場合の加工度と引張り強さおよび伸びとの関係である。これによると 240°C 焼鈍のままの状態で引張り強さ 12.5kg/mm²、耐力 12.0kg/mm²および伸びが 16%であったものが 1%の冷間圧延をすることにより引張り強さ 11.8kg/mm²、耐力 10.6kg/mm²に減少し、逆に伸びは 25%に増加する。すなわち 1%の加工により著しい軟化現象が認められる。

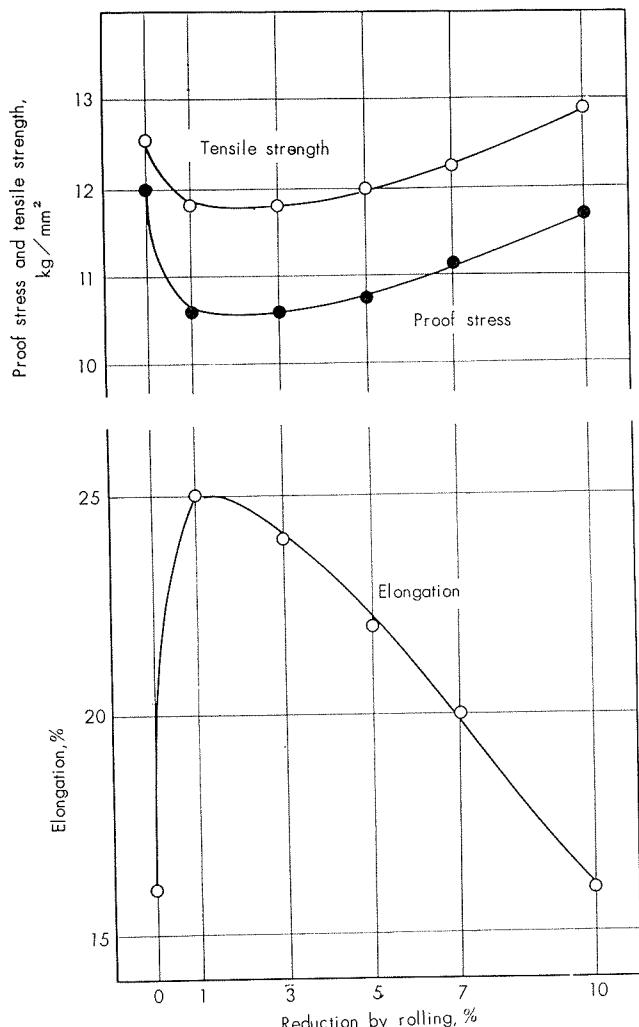


Fig. 1 Effect of reduction by rolling on the mechanical properties of 99.2% aluminium sheet annealed at 240°C × 30min.

これ以上の加工によっても同様な軟化現象が認められるが、加工度を順次増加していくに従いこの加工軟化の程度が少くなり、10%以上加工すると通常の加工硬化現象が認められる。

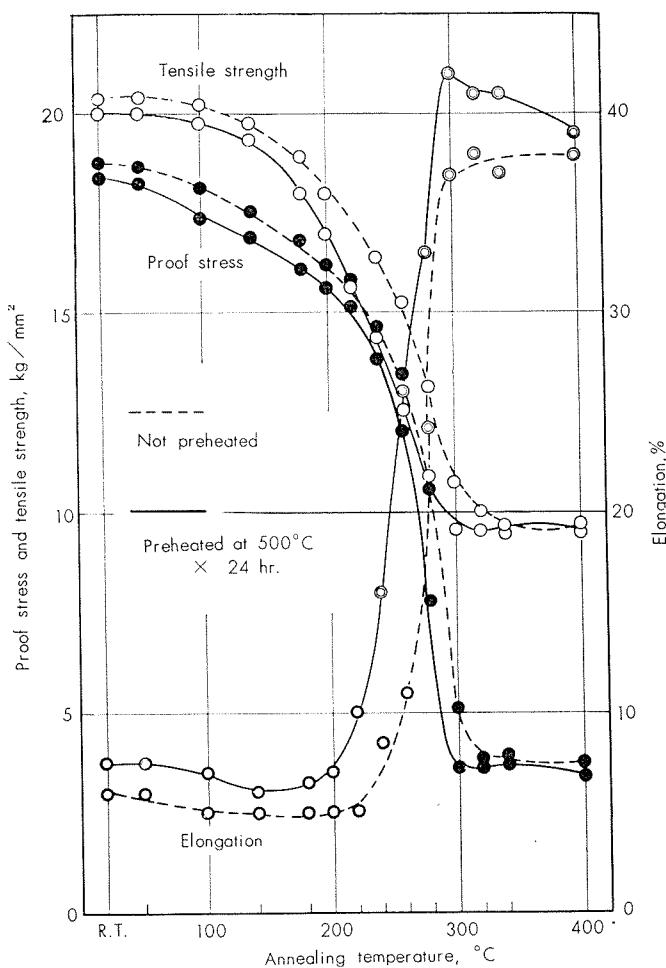


Fig. 2 Annealing curve of 99.2% Al.

Fig. 2 は金型チル鋳型で製造した純度 99.2% Al の焼鈍曲線である。図によると鋳塊を 500°C で 24 時間予備加熱したものは鋳造のままの試料に比較して軟化の開始が低温側にずれ、220°~260°C の温度範囲での引張り強さと耐力の値の差が非常に少なくなっていることが認められる。

Fig. 3 は予備加熱を行なった純度 99.2% Al の加工軟化と焼鈍温度の関係で、加工のままおよび各焼鈍温度で焼鈍

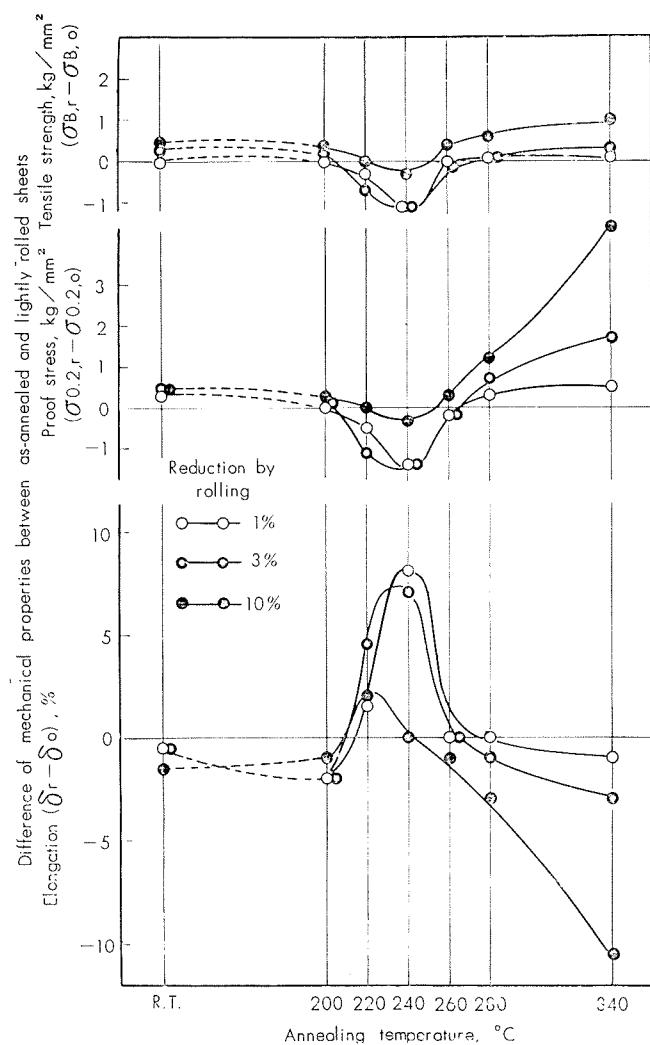


Fig. 3 "Work softening" of 99.2% Al, preheated at 500°C × 24 hr.

$\sigma_{B,0}$: tensile strength of as-annealed steets
 $\sigma_{B,r}$: tensile strength of the sheets rolled lightly by $r\%$ after annealing
 $\sigma_{0.2,0}$: proof stress of as-annealed sheets
 $\sigma_{0.2,r}$: proof stress of the sheets rolled lightly by $r\%$ after annealing
 δ_0 : elongation of as-annealed sheets
 δ_r : elongation of the sheets rolled lightly by $r\%$ after annealing

したのち、1~10%圧延加工した場合の加工軟化現象を示し、横軸に焼鈍温度を、縦軸には焼鈍のままの引張り強さ、耐力および伸びの値と、それを1,3および10%圧延加工した場合のそれぞれの値との差を示した。図によると加工のままおよび200°Cで焼鈍したものはその後の弱加工によってもほとんど機械的性質の変化を示さないが、220°Cで焼鈍したものでは約3%の圧延加工によって引張り強さが1 kg/mm²程度減少し、伸びが4%増加し加工軟化現象が認められる。この場合の加工軟化の程度は240°Cで焼鈍した場合に最も著しく、1~3%の圧延加工により引張り強さで1 kg/mm²、耐力で1.5 kg/mm²減少し伸びが7~8%増加している。焼鈍温度が260°Cのものは焼

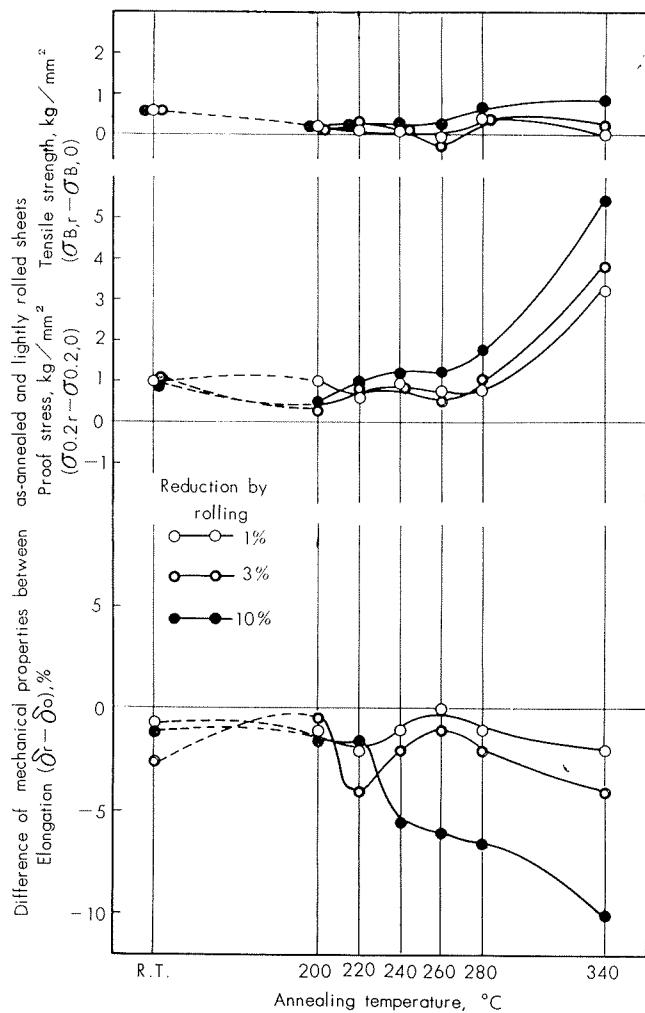


Fig. 4 "Work softening" of 99.2% Al not preheated.

鈍後の圧延加工によって機械的性質はほとんど変わらず、これ以上の焼鈍温度で焼鈍した材料は焼鈍後の加工により硬化を示す。

Fig. 4に予備加熱を行なわない純度99.2% Alの加工軟化と焼鈍温度の関係について示したが、ほとんど加工軟化の傾向は認められず、いずれも加工硬化を示している。

Fig. 5は予備加熱を行なった純度99.2% Alの加工軟化における中間焼鈍の影響を示した。これによると、中間焼鈍の有無にかかわらず、240°C前後の温度で焼鈍後加工することにより同程度の加工軟化が認められる。

Fig. 6は純度99.99% Alの焼鈍曲線である。この焼鈍曲線をもとに各温度で焼鈍したのちの加工による軟化現象の有無を検討したが、Fig. 7に示したごとく純度99.99% Alには加工軟化は認められない。

上述の加工軟化現象と板の方向性の関係を調べるためにFig. 8に純度99.8%のAlのタテ板(冷間圧延方向に平行)およびヨコ板(冷間圧延方向に直角)の焼鈍曲線を示し、Fig. 9に焼鈍温度と加工軟化の関係を示した。これによるとタテ板、ヨコ板ともに240°C前後の温度で焼鈍後1~3%の圧延加工を加えた材料には著しい加工軟化が認

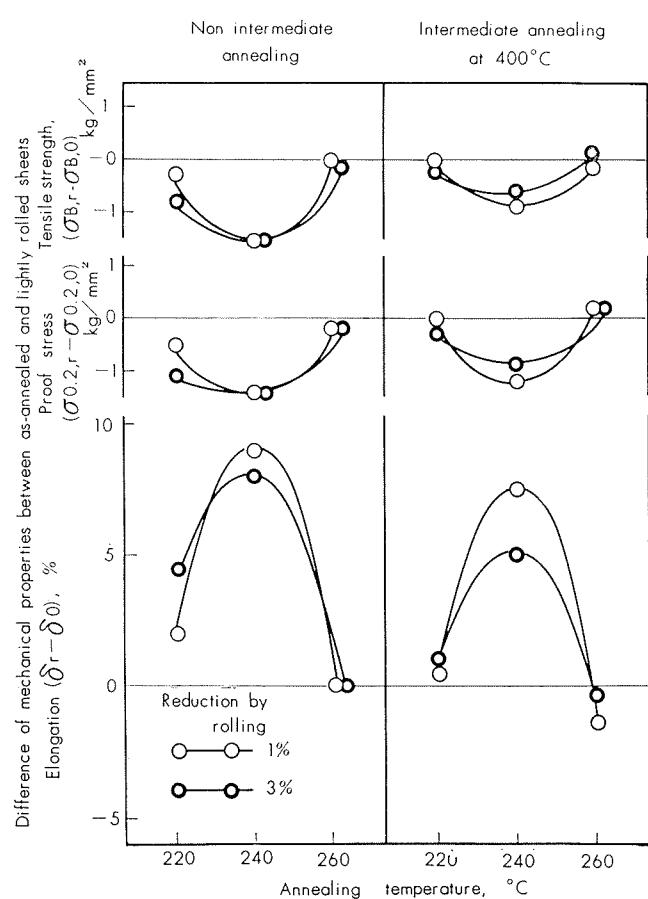


Fig. 5 Effect of process annealing on the "Work softening" of 99.2% Al preheated at 500°C×24 hr.

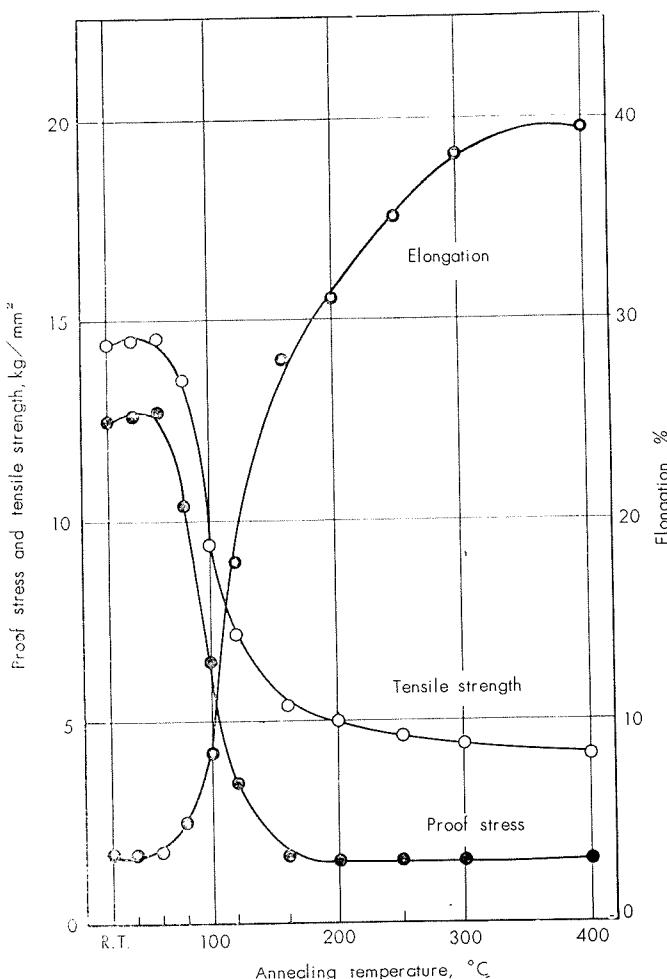


Fig. 6 Annealing curve of 99.99% Al.

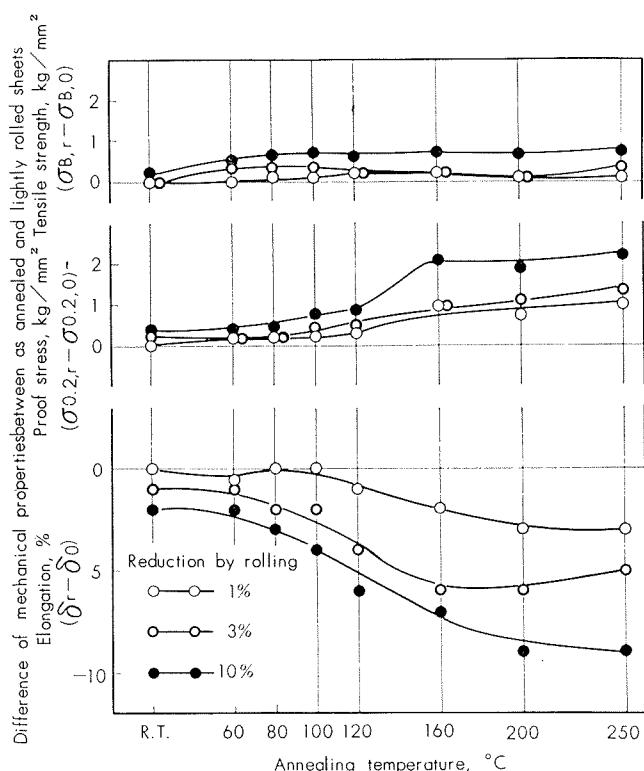


Fig. 7 Effect of the light rolling on the mechanical properties of 99.99% Al sheet annealed at various temperature.

められており、板の圧延方向と加工軟化の程度については若干ヨコ板の方が加工軟化の程度が大きいようである。

4. 結果に対する考察

以上得られた結果について、Al の純度と加工軟化現象の関係をみると、純度99.99%の Al にはこの現象は現われず、純度 99.8% および 99.2% の Al には現われている。さらに純度99.2%の Al においても、鋳塊のさいに十分予備加熱を行なったものにのみ現われ、予備加熱をしない試料には現われていない。以上の諸点によって、本論文に取りあげた加工軟化現象は、Al 中の不純物と考えられる鉄およびケイ素の存在、ならびに Al 中におけるそれらの挙動が問題となろう。Photo. 1 に示した純度99.2% Al 鋳塊の顕微鏡組織によると、予備加熱によって結晶粒内に微細な第2相の析出が認められている。もちろん予備加熱をしていない鋳塊のそれにはこのような微細な第2相の析出が認められないことから、加工軟化現象の起因の一つは、これら微細な第2相の析出が関係していると考えられよう。

またこの加工軟化現象は、冷間加工後特定の温度範囲で焼鈍した試料をさらに冷間加工した場合に認められる現象で、Photo. 2 および Photo. 3 に、上述の予備加熱を行な

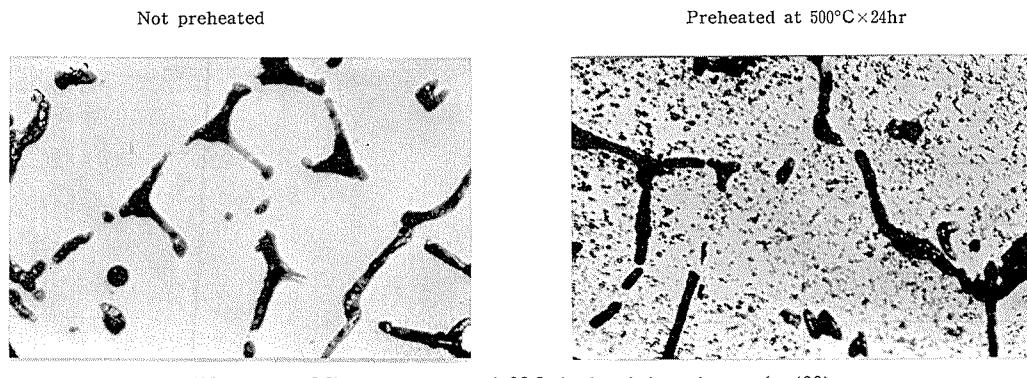
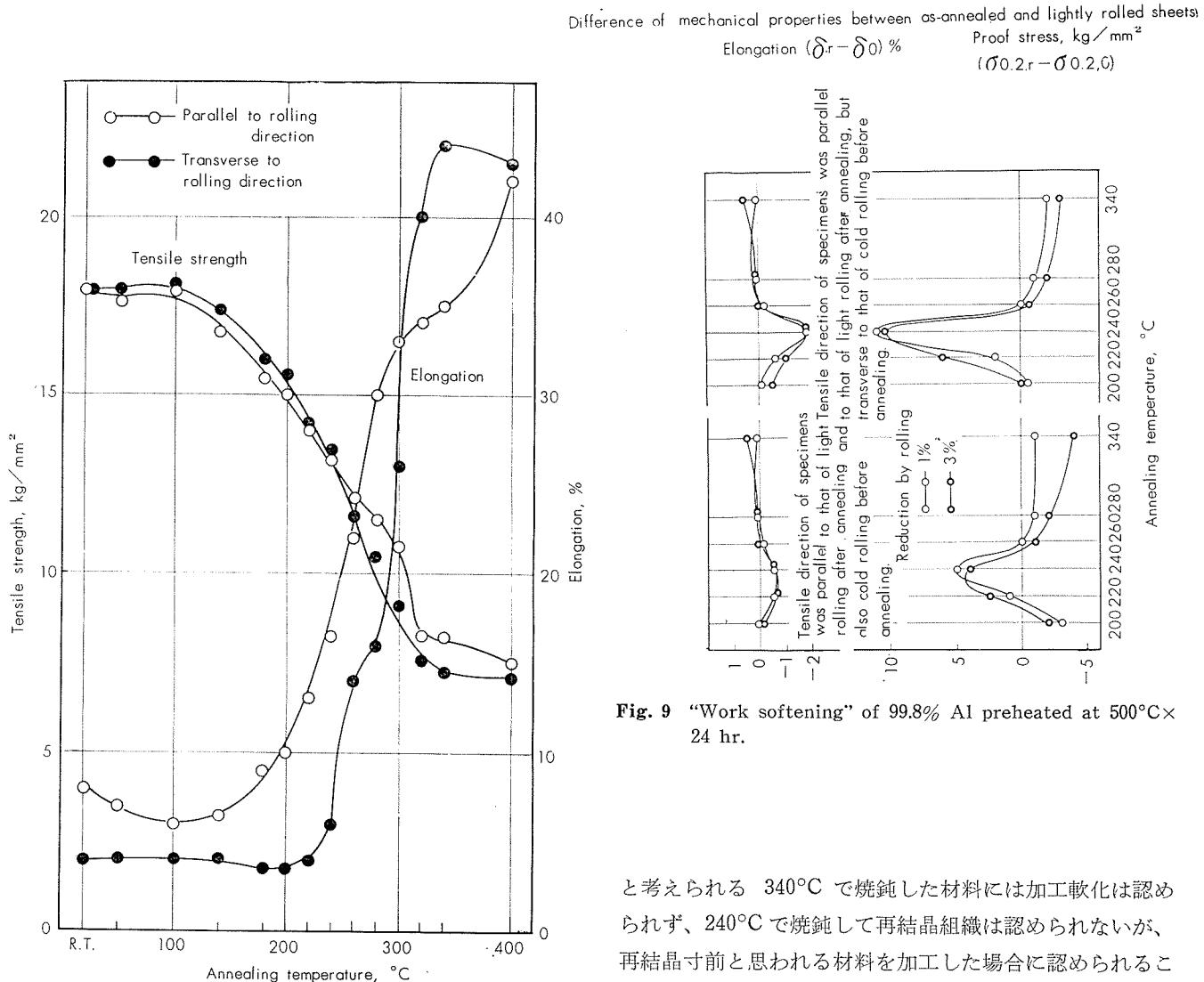
Photo. 1 Microstructure of 99.2% aluminium ingot ($\times 400$)

Fig. 8 Annealing curve of 99.8% Al preheated at 500°C x 24 hr.

った 99.2% Al 試料の圧延のまま、加工軟化の顕著に認められた 240°C および認められない 340°C で焼鈍した場合の組織およびX線回折像を示したが、これらの写真からも明らかなごとく、圧延のままおよび再結晶をほぼ完了した

と考えられる 340°C で焼鈍した材料には加工軟化は認められず、240°C で焼鈍して再結晶組織は認められないが、再結晶寸前と思われる材料を加工した場合に認められることがわかる。したがって本現象の起因の他の一つは加工組織から再結晶組織に移行する場合で、再結晶が開始する寸前の状態にある材料を加工した場合に認められる現象と考えられる。

なお Fig. 9 では、タテ板よりもヨコ板に若干程度の大きな加工軟化が認められたが、特に板の方向性が加工軟化現象に影響を有するものとは考えられない。

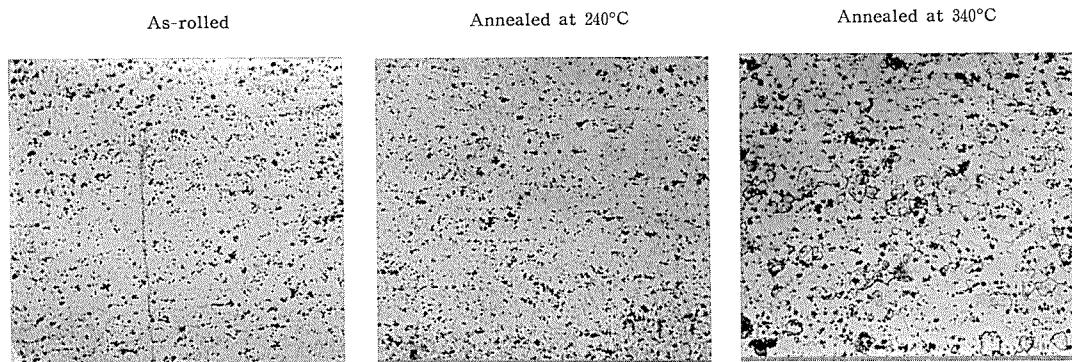
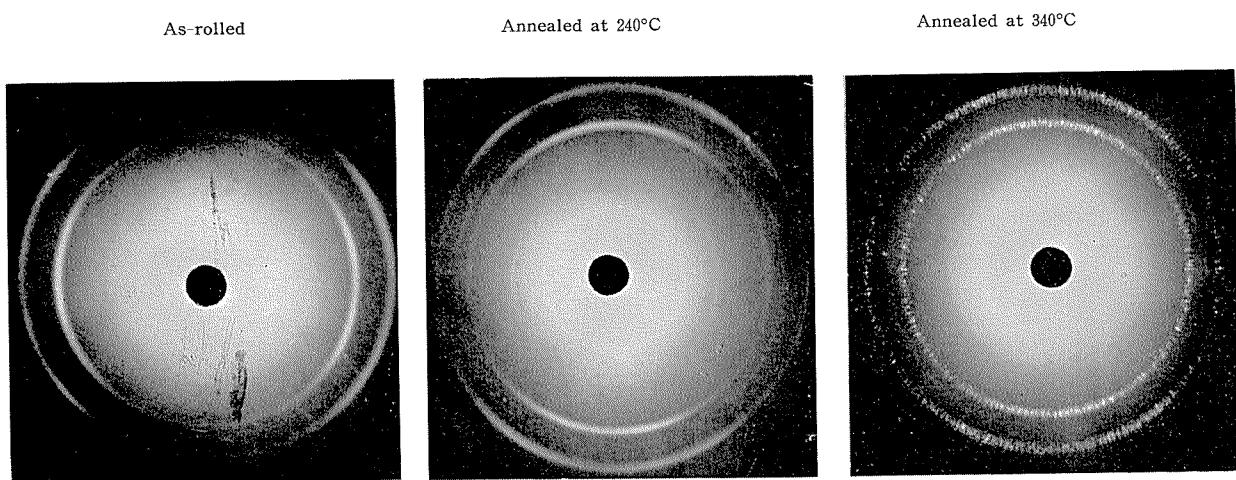
Photo. 2 Microstructure of 99.2% aluminium sheet ($\times 100$)

Photo. 3 X-ray diffraction pattern of 99.2% aluminium sheet

5. 結 言

文 献

著者らは冷間加工を行なった Al およびその合金を適当な温度で焼鈍したのち、弱加工を加えることにより強度の低下、伸ビの増加する現象を見出し、この加工による軟化現象について、Al の純度、鋳塊の予備加熱および板の方向性などの影響を調査した。その結果

- (1) 純度 99.99% Al には加工軟化現象は認められない。
- (2) 純度 99.2% および 99.8% Al は、鋳塊を予備加熱した場合にのみ加工軟化現象が認められる。
- (3) 鋳塊を予備加熱した場合、中間焼鈍の有無は加工軟化現象に影響しない。
- (4) 加工軟化現象は板の方向性にはほとんど関係しない。
- (5) 以上の点より、本現象には Al 中の不純物、主として鉄およびケイ素の存在およびその挙動がもっとも影響あるものと考えられる。

- 1) N.H. Polakowski: J. Iron Steel Inst., **162** (1951), 337.
- 2) N.H. Polakowski: J. Iron Steel Inst., **170** (1952), 106.
- 3) G. Masing: Z. Metallk., **17** (1925), 268.
- 4) R.L. Wolley: Report of Conference on Strength of Solids, (1947), 51.
- 5) S.N. Buckley and K.M. Eotwistle: Acta Met., **4** (1956), 352.
- 6) A.H. Cottrell and R.I. Stokes: Proc. Roy. Soc., **A233** (1955), 17.
- 7) A. Seeger, J. Diah, S. Macler and H. Rebstock: Phil. Mag., **2** (1957), 323.
- 8) 松原、寺井: 特許公報, 昭 35—7357

ピストン用アルミニウム合金鋳物8種AおよびBの 高温強度に関する研究

深井誠吉 竹内勝治 田中英司

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

ピストン用アルミニウム合金鉄物8種AおよびBの 高温強度に関する研究*

深井 誠吉** 竹内 勝治*** 田中 英司****

A Study on the Elevated-Temperature Strengths of AC8A and AC8B Aluminium Cast Alloys for Piston

by Seikiti Hukai, Katsuzi Takeuchi and Eiji Tanaka

This investigation was carried out in relation to the effects of heat-treatment and nickel contents on the tensile properties, hardness numbers, impact values, creep and fatigue properties in the temperature range from room-temperature to 400°C on AC8A (Low-Ex.) and AC8B(Alcoa D132) cast aluminium alloys for piston.

The chemical compositions and mechanical properties at room-temperature including the heat-treatments are given in Table 1 and 2, respectively. The specimens were casted into a permanent mould which is in accordance with Japanese Industrial Standard (JIS) H0321.

The alloys were compared on the basis of their tensile properties, Vickers hardness numbers and Charpy impact values at elevated-temperature after 1,000 hour soaking. The creep tests were carried out with the lever-type creep-rupture tester and the creep strengths were calibrated at 0.1% per 1,000 hours. The room- and elevated-temperature fatigue tests were conducted on an Ono's high-temperature fatigue tester (3,000 rpm) and fatigue strengths were determined at 10⁷ cycles.

The test results are summarized in Table 20, 21 and 22. Comparing strengths, such as yield-, tensile-, creep- and fatigue strengths, the fatigue strengths show lower values between room-temperature to 150°C than those of other strengths, and at higher temperature the creep strength shows the lowest value compared with other strengths. As for the effect of heat-treatment conditions on their strengths, the higher values were given by T6 treatment up to 200°C and T5 treatment shows higher strengths than other treatments at further elevated-temperature. The authors would recommend T5 treatment as the heat-treatment of those alloys for piston.

In the case of nickel-free alloys, those strengths are lower than nickel containing alloys above 200°C. It would appear from the above results that elimination of nickel from AC8A and AC8B alloys is undesirable. Alcoa F132 alloy, however, which has a reduced nickel content of less than 0.50%, is currently in use in U.S., and in consideration of the amount of difference in strengths of nickel-free and nickel-containing alloys, it may be acceptable for nickel content of these alloys to approach the lower limit of the current specification or possibly be less.

1. 緒 言

最近、エンジンの軽量化とともに高速化が要求されるようになり、アルミニウム合金ピストンの需要がますます拡大されるのでその高温強度をより詳細に解明する必要がおきた。しかし、ピストン用アルミニウム合金鉄物の高温強度を検討した文献は比較的少なく、短時間加熱後の引張性^{1,2)}、クリープ強度^{2,3)}および疲労強度^{2,4~6)}の若干が発表されている

程度である。

使用状態におけるピストンの温度はエンジンの運転条件に影響されるが、船用ディーゼルエンジンを例にあげると、第1ピストンリング溝付近が170~230°C、ピストン頂部は250~300°Cとなる。⁷⁾しかも、ピストン頂部は周期的に変化する爆発圧力を受け、かつ、燃焼室の排気、吸気などに伴なう熱応力的な変化も受ける。本研究はピストン用アルミニウム合金鉄物8種AおよびBについて常温ないし400°Cにわたり

- 1) T5, T6, T7などの熱処理の相違が高温強度に及ぼす影響。
- 2) 含有Ni量の多少が高温強度に及ぼす影響

* 昭和38年10月8日 日本材料学会第6回高温強度シンポジウム(東京)に発表

** 技師長 工学博士

*** 研究部 工学博士

****研究部

を検討した。すなわち、1) 項は最近提唱されている T7 处理を含めて比較し、2) 項は米国において Alcoa F132 が用いられていることから 8 種 A および B の含有 Ni 量の効果を強度的に検討したものであり、実験はそれぞれ引張性質カタサ、衝撃値、クリープ強度および疲労強度について行った。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材

供試材はアルミニウム合金鉄物 8 種 A および B の 2 合金⁸⁾ 3 質別、計 17 種類であり、含有 Ni 量を規格の成分範囲の上限、ほぼ中央または含有しない場合とそれ変えた。化学成分は Table 1 に示し、熱処理条件ならびに機械的性質は Table 2 に示す。なお、T7 处理はあらかじめ行なった熱処理試験結果から 500°C 水冷後 220°C × 6h とした。

各供試材は JISH0321、C 号鋳型に鋳込み、熱処理後ブリネルカタサを測定し、カタサが揃っているもののみを試験に供した。

なお、顕微鏡組織の 1 例として Photo. 1 に 8 種 A の T5, T6 处理材を示す。

2・2 高温引張試験、高温カタサ試験および高温衝撃試験方法

2・2・1 加熱温度および保持時間 実験は 100 ないし

350°C にわたって行ない、保持時間は 1, 5, 10, 25, 50, 100, 500 および 1,000h とした。

2・2・2 高温引張試験 実験はアムスラー式引張試験機を用いて行ない、引張速度は 0.5%/min とした。耐力の測定は Baldwin 型荷重ヒズミ自記録装置と Baldwin PSH-8M 型高温伸び計を用いて行ない、荷重ヒズミ線図は 250 または 500 の倍率で描いた。

試験片は平行部の直径 6.4mmφ、標点距離 25.4mmφ の小型試験片であり、試験片の標点間の温度分布は ±3°C 以下とした。

2・2・3 高温カタサ試験 実験は島津製作所製高温ビックカースカタサ試験機を用いて行ない、真空度は 10⁻³mmHg、荷重は 5kg (250°C 以上) または 20kg とした。

試験片の寸法は 6×6×20mm とし、各試験片は加熱前にカタサを測定してから試験に供した。

2・2・4 高温衝撃試験 実験はシャルピー衝撃試験機(容量 5kg-m) を用いて行なった。試験片は試験機の試験片支持台の前に設置した移動式小型加熱炉中で加熱し、炉内の試験片はガイドに沿って押し出すことにより衝撃試験機の試験片支持位置にセットされたようにした。加熱炉から試験片が出て試験終了までの所要時間は 3 ないし 5s である。試験片は JIS 3 号試験片とした。

Table 1 Chemical compositions of specimens.

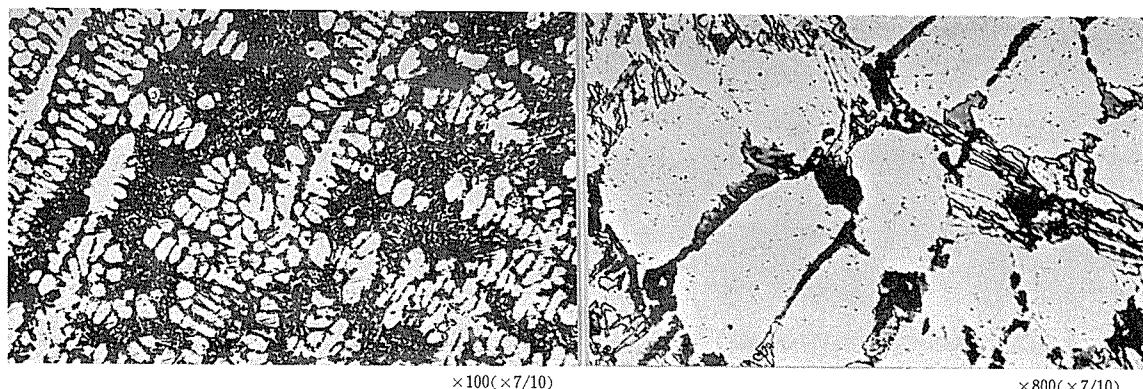
Alloy	Temper	Mark	Chemical composition, %								
			Si	Cu	Mg	Ni	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
JIS H5202, AC 8 A ¹⁾	T 5	A 5 R	11.05	1.16	1.15	2.50	0.47	0.26	0.05	0.03	Bal.
		A 5 S	11.37	1.05	1.07	1.41	0.62	0.25	0.14	0.03	Bal.
		A 5 L	11.44	1.02	1.01	Tr.	0.38	0.28	0.08	Tr.	Bal.
	T 6	A 6 R	11.21	1.15	1.10	2.59	0.47	0.26	0.05	0.02	Bal.
		A 6 S	11.38	1.11	0.99	1.49	0.64	0.24	0.15	0.03	Bal.
		A 6 L	11.36	1.04	0.92	Tr.	0.41	0.27	0.11	Tr.	Bal.
	T 7	A 7 S	11.12	1.24	1.06	1.46	0.64	0.24	0.16	0.03	Bal.
		A 7 L	11.45	1.03	1.01	Tr.	0.28	0.27	0.11	0.01	Bal.
JIS H5202, AC 8 B ²⁾	T 5	B 5 R	9.39	2.96	1.04	1.52	0.51	0.12	0.03	0.04	Bal.
		B 5 S	9.54	2.96	0.99	0.78	0.67	0.26	0.17	0.05	Bal.
		B 5 L	9.66	3.02	0.89	Tr.	0.42	0.32	0.11	Tr.	Bal.
	T 6	B 6 R	9.46	2.98	1.05	1.54	0.51	0.11	0.04	0.02	Bal.
		B 6 S 1	9.40	2.93	0.89	0.80	0.68	0.26	0.17	0.04	Bal.
		B 6 S 2	9.80	2.92	0.89	0.72	0.72	0.27	0.15	0.02	Bal.
		B 6 L	9.55	3.08	0.88	Tr.	0.37	0.31	0.10	0.01	Bal.
	T 7	B 7 S	9.69	3.03	0.72	0.60	0.61	0.24	0.12	0.02	Bal.
		B 7 L	9.59	3.30	0.82	Tr.	0.32	0.27	0.14	0.01	Bal.

1) Low-Ex.

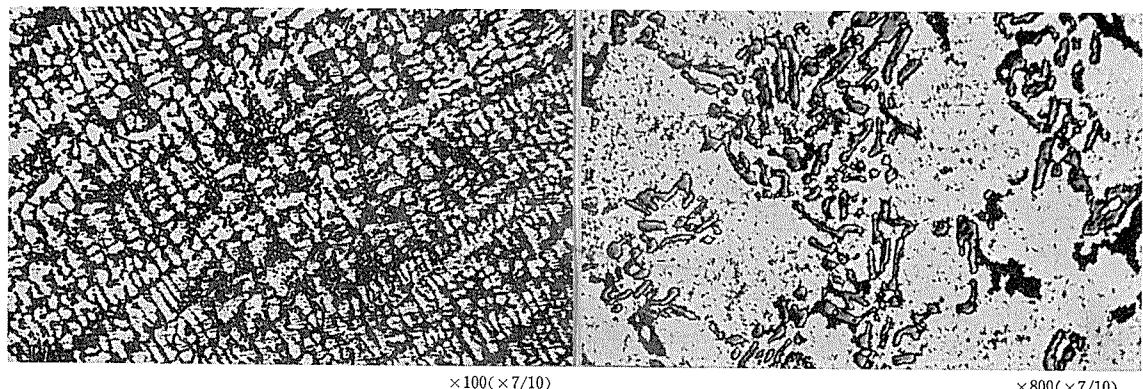
2) Alcoa D132

Table 2 Mechanical properties of specimens.

Alloy	Mark	Heat treatment	Elastic limit, kg/mm ²	Yield strength (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Brinell hardness, 10/500/30	Charpy impact value (U-notched), kg-m/cm ²
AC 8 A	A 5 R	175°C×16h tempered	8.5	22.4	24.0	1	104	0.11
	A 5 S		10.3	22.2	26.3	1	100	0.12
	A 5 L		9.3	22.8	27.9	1	101	0.16
	A 6 R	500°C× water quenched and 170°C×16h tempered	19.9	31.8	34.1	1	128	0.19
	A 6 S		20.9	31.6	34.1	1	121	0.12
	A 6 L		19.6	33.1	37.5	2	120	0.18
	A 7 S	500°C water quenched and 220°C×6h tempered	—	28.1	30.0	1	107	—
	A 7 L		—	26.3	30.1	1	99	—
AC 8 B	B 5 R	170°C×16h tempered	10.9	24.4	27.0	1	112	0.12
	B 5 S		12.0	24.0	26.4	1	107	0.13
	B 5 L		12.3	23.7	28.7	1	102	0.13
	B 6 R	500°C water quenched and 170°C×16h tempered	19.6	31.5	35.4	1	122	0.18
	B 6 S 1		20.5	32.0	34.3	1	124	0.12
	B 6 S 2		—	31.2	34.4	1	120	0.16
	B 6 L		23.6	36.1	39.9	1	128	0.15
	B 7 S	500°C water quenched and 220°C×6h tempered	—	26.0	28.7	1	107	—
	B 7 L		—	26.3	30.7	2	101	—



a) T5 treatment



b) T6 treatment

Photo. 1 Micro-structure of AC8A.

2・3 クリープ試験

クリープ試験は横桿型クリープ試験機（容量3ton）を用い、実験は100ないし300°Cにわたって行なったが、300°Cはいずれもクリープ破断試験とした。クリープ試験は1,000hを目標として行なったが、その過程において第3期クリープに入ったと認められる場合は1,000h未満でも実験を中止した。なお、負荷前の各温度における保持時間は20hとした。また、クリープ破断試験は負荷応力を主として6,5,4または3kg/mm²とした。

試験片の形状はFig. 1aに示す。試験片の温度は標点間の3点について測定し、試験温度に対して試験期間中±1.5°Cの範囲にあるように炉温を調節した。伸びの測定は最小目盛0.001mmのダイヤルゲージを用いて行なった。

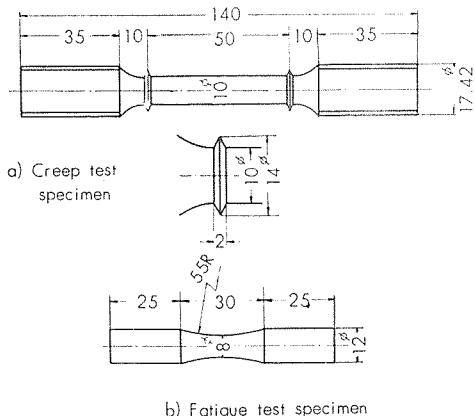


Fig. 1 Forms and dimensions of specimens.

2・4 疲労試験

疲労試験は高温用小野式疲労試験機（繰返速度3,000 rpm）を用い、実験は常温ないし400°Cにわたり繰回国数10⁴ないし10⁷の範囲について行なった。試験片の温度測定方法その他は従来と全く同じとした。⁹⁾

試験片の形状はFig. 1bに示し、加応力部は理研カーボランダム研磨紙#600を用いて最終研磨後バフ仕上を施した。

3. 実験結果および考察

3・1 热処理の相違が高温強度に及ぼす影響

3・1・1 引張性質 1,000h加熱後の高温引張性質はTable 3に示し、それを材質別に温度との関係においてFig. 2ないし7に示す。加熱時間と高温引張性質の関係は代表例として各T5およびT6材についてFig. 8ないし11に示す。得られた結果について検討するとつぎのようである。なお、以下においてとくに断わらない限り各値は1,000h加熱後の値を用いる。

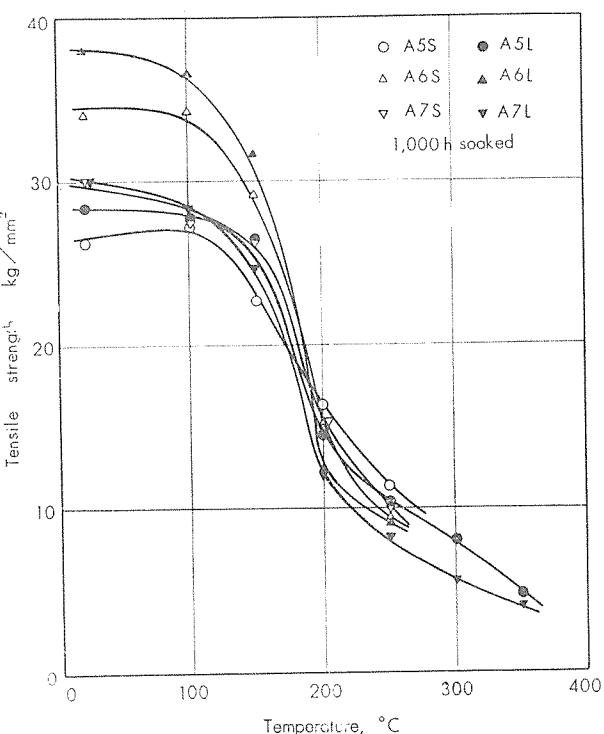


Fig. 2 Relations between soaking temperature and tensile strengths at high-temperature of AC8A.

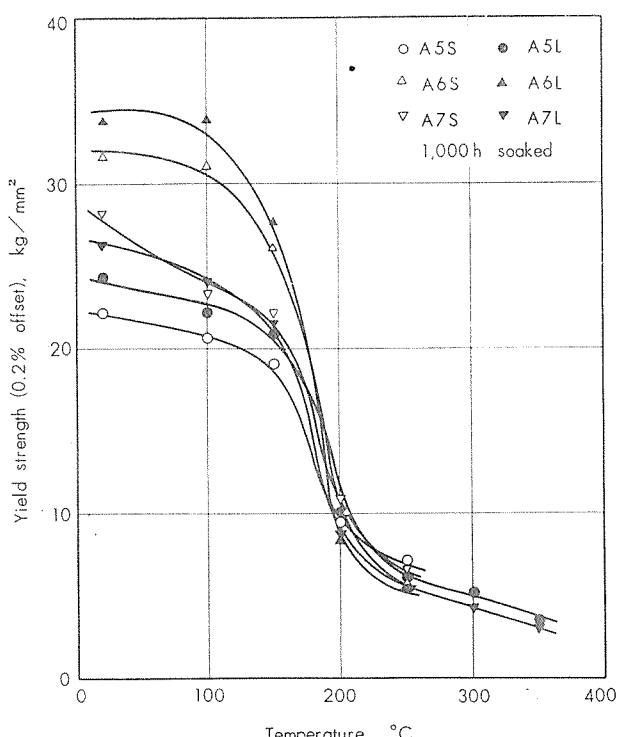


Fig. 3 Relations between soaking temperature and yield strengths at high-temperature of AC8A.

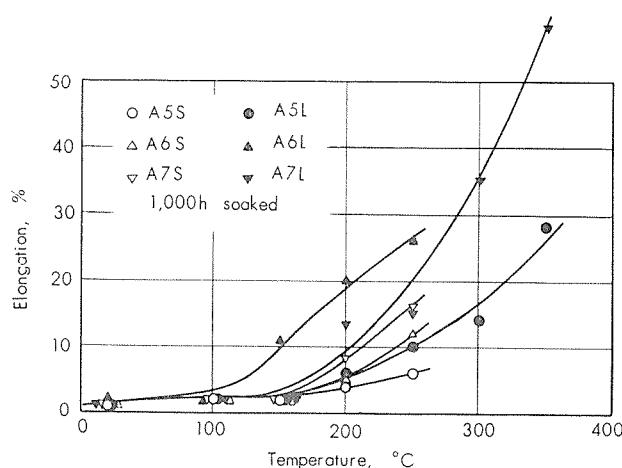


Fig. 4 Relations between soaking temperature and elongations at high-temperature of AC8A.

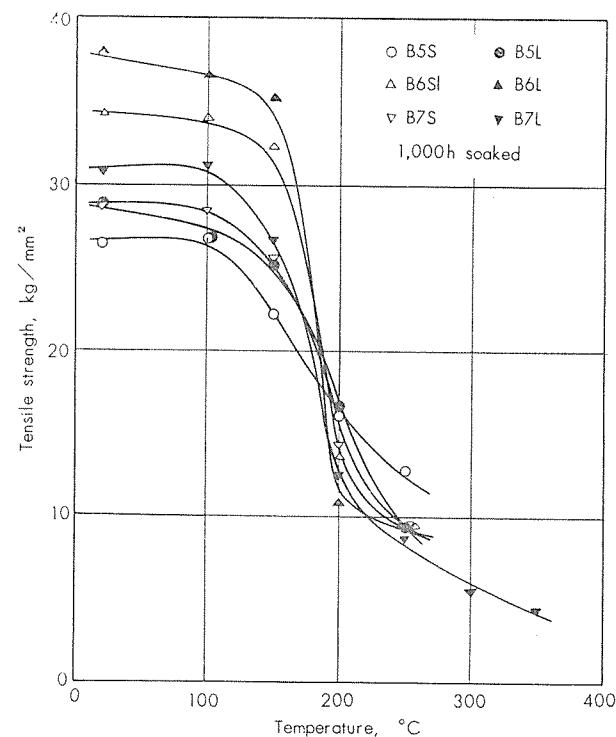


Fig. 5 Relations between soaking temperature and tensile strengths at high-temperature of AC8B.

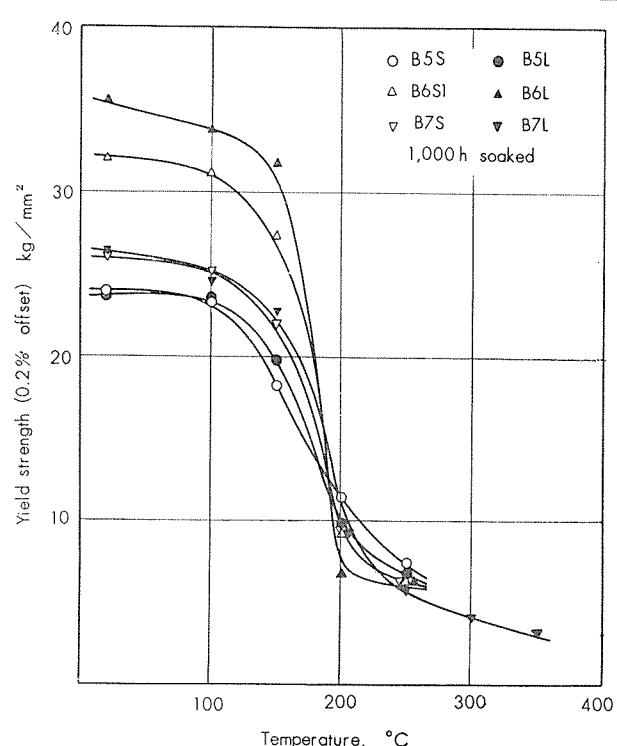


Fig. 6 Relations between soaking temperature and yield strengths at high-temperature of AC8B.

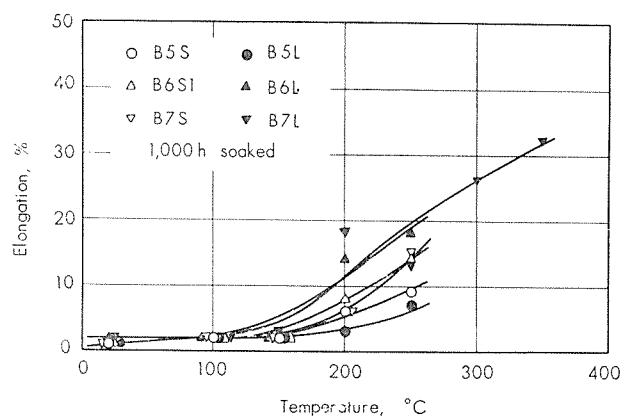


Fig. 7 Relations between soaking temperature and elongations at high-temperature of AC8B.

Table 3 High-temperature tensile properties of 1,000h soaked of AC8A and AC8B.

Alloy	Temperature, °C	T 5 ¹⁾			T 6 ²⁾			T 7 ³⁾		
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Yield strength (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Yield strength (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %
AC8A	100	20.7	27.2	2	31.0	34.3	2	23.4	27.3	2
	150	19.1	22.7	2	26.2	29.2	2	22.4	26.2	2
	200	9.5	16.3	4	10.2	15.3	5	10.8	15.2	8
	250	7.1	11.4	6	5.8	9.5	12	6.6	10.1	16
AC8B	100	23.3	26.6	2	31.2	34.0	2	25.1	28.4	2
	150	18.2	22.1	2	27.3	32.3	2	21.9	25.5	2
	200	11.4	16.0	6	9.2	13.5	8	9.4	14.2	6
	250	7.4	12.7	9	6.3	9.5	14	6.3	9.4	15

1) A5S, B5S

2) A6S, B6S1

3) A7S, B7S

1) 耐力ならびに引張強さは温度の上界につれてしだいに低下し、その割合は100ないし150°Cまでゆるやかであるがそれ以上の温度になると急に著しくなり、200°Cを超えると再びある程度ゆるやかになる。以上の傾向は各材質とも同様であった。

2) 热処理の相違が耐力ならびに引張強さに及ぼす影響を検討すると、8種AはFig. 2, 3に見られるように200°C未満の場合 T6>T7>T5 处理の順であり、200°Cでは T5>T6=T7 处理（引張強さ）または T7>T6>T5 处理（耐力）、200°Cを超えると T5>T7>T6 处理の順に高い値をもつ。8種Bも8種Aと類似な傾向をもつが、200°C以上になると T5>T7=T6 处理の順に耐力ならびに引張強さが高い。すなわち、200°C未満においては T6 处理が他より優れているが、200°Cを超えると T5 处理が耐力ならびに引張強さとも高い値をもつ。

伸びは各材質とも150°Cを超えると増加し始め、200°C以上における8種Aの伸びは T7>T6>T5 处理の順に大きく、8種BはT5 处理材の伸びが他より小さい。

3) 8種Aの耐力ならびに引張強さはFig. 8および9に示したように、100°Cにおいては加熱時間の増加につれて若干低下するか（T5 处理材の耐力）または50h を超えると若干向上し（T5 处理材の引張強さおよび T6 处理材）、150°Cでは100hを超えるとしだいに低くなり、200および250°Cの場合は加熱時間の増加につれて低下した。以上の傾向は Fig. 10 および 11 に示した8種Bの場合も類似で

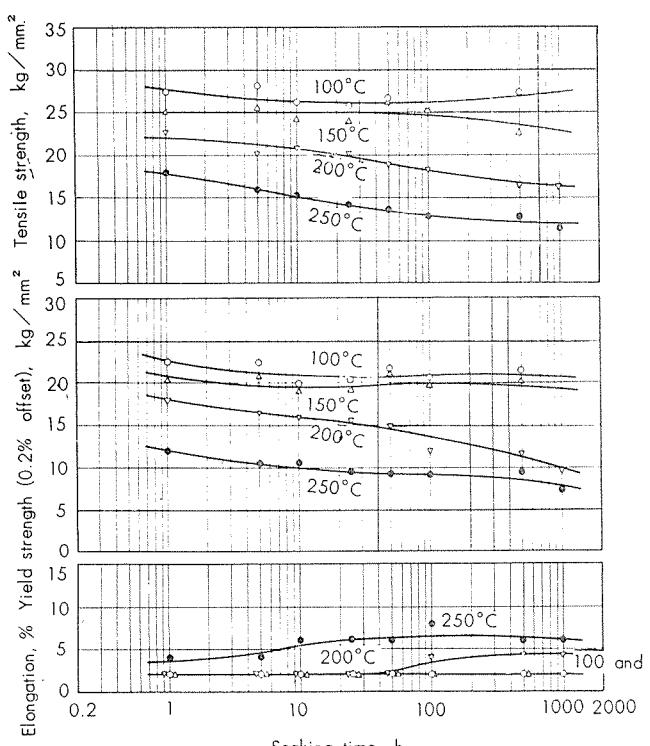


Fig. 8 High-temperature tensile properties versus soaking time before the tensile test of specimen A5S.

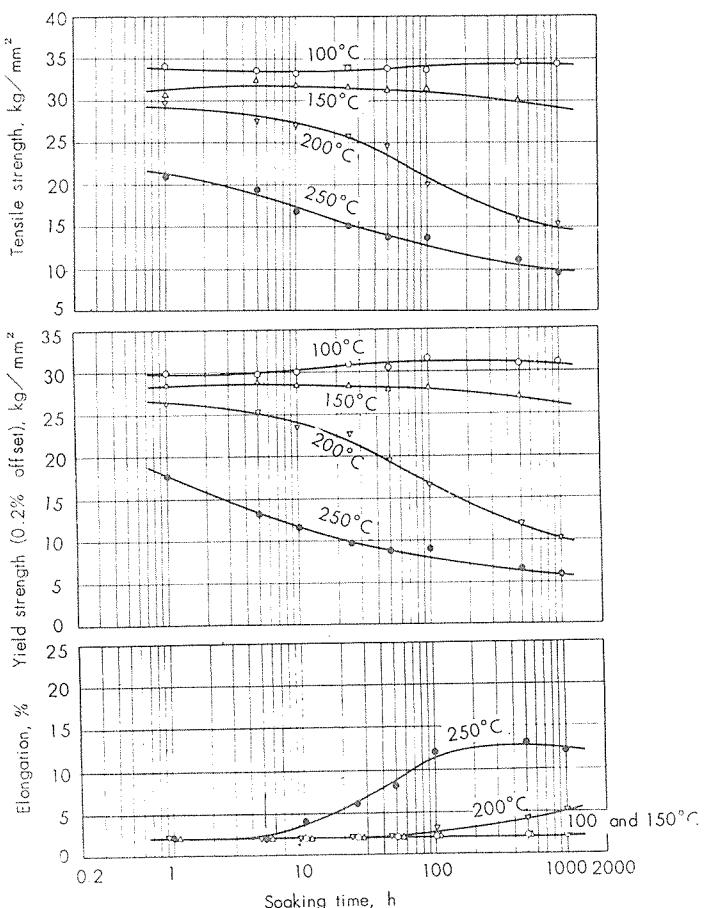


Fig. 9 High-temperature tensile properties versus soaking time before the tensile test of specimen A6S.

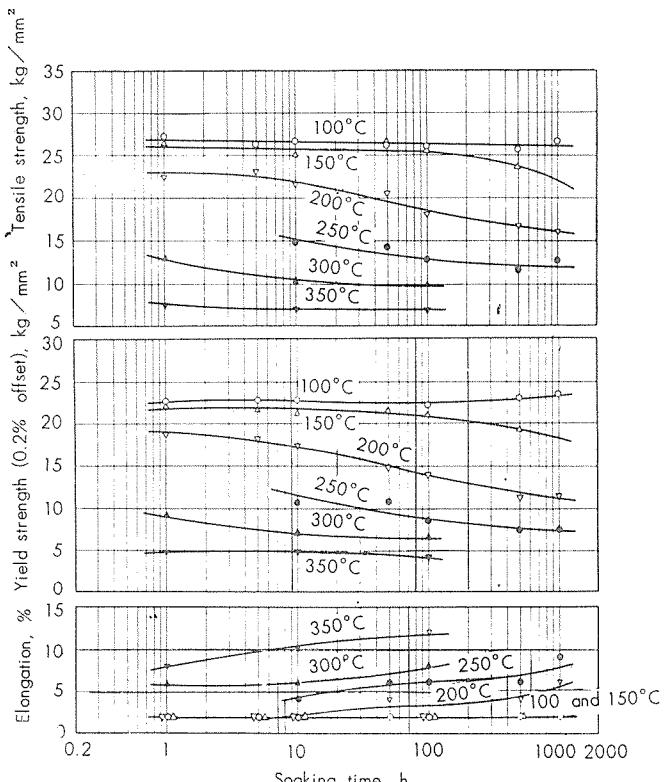


Fig. 10 High-temperature tensile properties versus soaking time before the tensile test of specimen B5S.

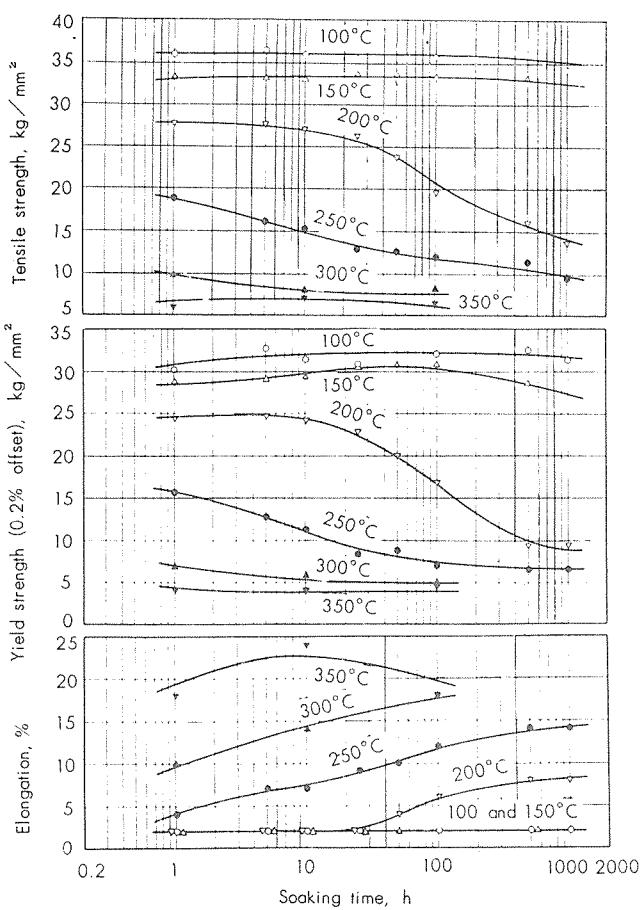


Fig. 11 High-temperature tensile properties versus soaking time before the tensile test of specimen B6S1.

あるが、T6処理材の100ならびに150°Cにおける耐力は加熱時間の増加につれてしだいに向上し、100h以上になると逆に低下した。なお、300および350°Cにおいては、加熱時間が耐力ならびに引張強さに及ぼす影響は比較的小さい。

3・1・2 カタサ 1,000h加熱後の高温ピッカースカタサはTable 4に示し、それを材質別に温度との関係においてFig. 12, 13に示す。加熱時間とカタサの関係は代表例として8種AのT5, T6処理材をFig. 14, 15にそれぞれ示す。

1) カタサは温度の上昇につれてかなり急激に低下し、その割合は200°Cを超えるとややゆるやかになる。8種Aは200°C未満の場合T6>T7>T5処理の順に高いカタサ

Table 4 High-temperature Vickers hardness numbers of 1,000h soaked AC8A and AC8B.

Temperature, °C	AC8A			AC8B		
	A5S	A6S	A7S	B5S	B6S1	B7S
Room-temperature	116	149	120	128	151	127
100	92	111	95	97	118	99
150	58	71	72	67	68	72
200	34	30	41	40	30	38
250	28	22	23	23	22	21
300	—	—	14	—	—	14
350	—	—	9	—	—	9

を示し、200°CではT7>T5>T6処理、250°CではT5>T7=T6処理の順である。8種Bは200°C未満の場合T6>T7=T5処理、200°CではT5=T7>T6処理の順に高いカタサを示し、250°CではT5処理材が他よりわずかながら高い値をもつようである。したがって、200°C未満ではT6処理材が他より高いカタサをもつが、200°C以上になるとT5処理材が優れているものとみなして差支えなかろう。

2) 高温カタサはFig. 14, 15に見られるように加熱時間の影響をあまり受けない。すなわち、100°Cの場合はカタサがほとんど変らず、150ならびに200°Cでは100h以上になるとカタサがしだいに低下する場合もあり、また、

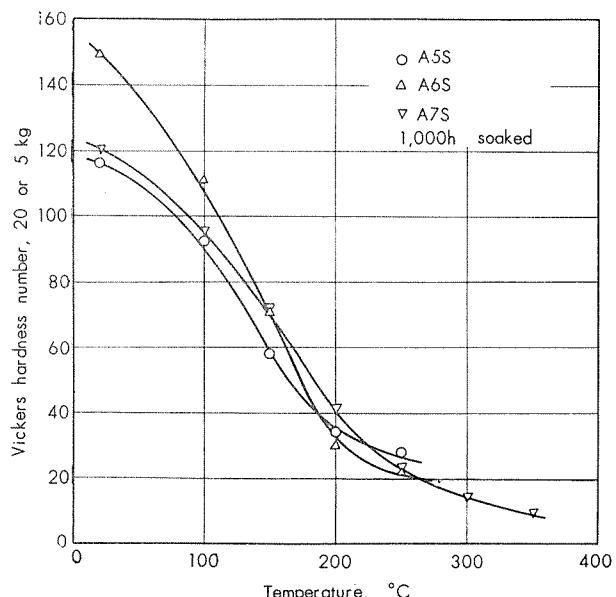


Fig. 12 Relations between soaking temperature and Vickers hardness numbers at high-temperature of AC8A.

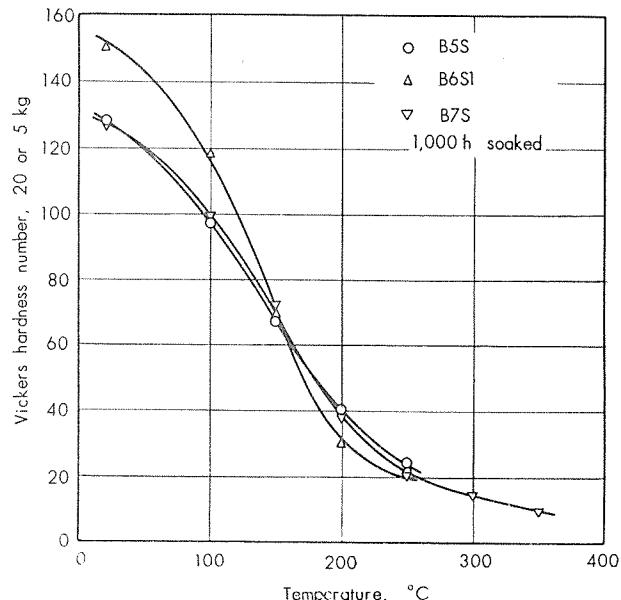


Fig. 13 Relations between soaking temperature and Vickers hardness numbers at high-temperature of AC8B.

250°C以上ではT6処理材のようにカタサが加熱時間の増加につれてわずかずつ低下する場合もあるがその割合は比較的小さい。

3) なお、加熱後の常温におけるカタサは代表例として8種AのT6処理材のそれをFig.16に示す。100°Cにおけるカタサは加熱前とほとんど変わらないが、150°Cで加熱した場合は50hを超えるとカタサが低下し始める。200°C以上では加熱時間が長くなるにつれて低いカタサをもつ。

3・1・3 衝撃値 1,000h加熱後の高温シャルピー衝撃値はTable 5に示し、材質別に温度との関係においてFig.17および18に示す。

1) 衝撃値は各材質とも150°C附近まで常温の値とほとんど変らず、200°C以上になるとしだいに増加する。また、150°C付近までT5処理材とT6処理材の間に衝撃値の差

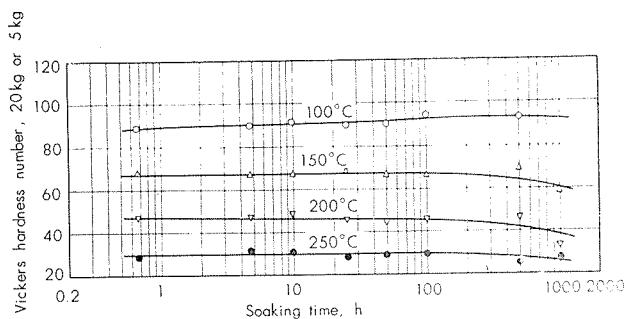


Fig. 14 High-temperature hardness numbers versus soaking time before the hardness test of specimen A5S.

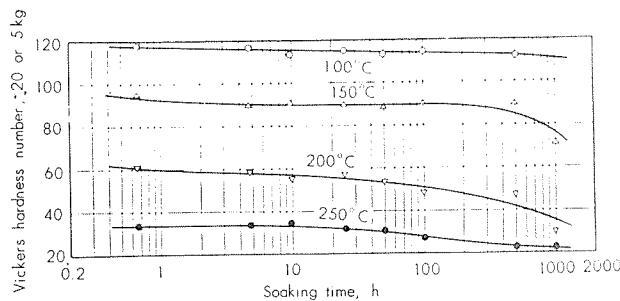


Fig. 15 High-temperature hardness numbers versus soaking time before the hardness test of specimen A6S.

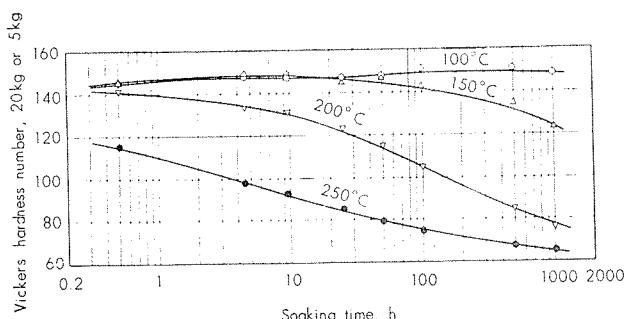


Fig. 16 Hardness numbers at room temperature versus soaking time before the high-temperature hardness test of specimen A6S.

Table 5 High-temperature impact values of 1,000h soaked AC8A and AC8B.

Alloy	Temperature, °C	Charpy impact value, kg m/cm²	
		T 5 ¹⁾	T 6 ²⁾
AC8A	100	0.16	0.14
	150	0.14	0.15
	200	0.20	0.28
	250	0.27	0.37
AC8B	100	0.11	0.15
	150	0.13	0.14
	200	0.18	0.37
	250	0.25	0.46

1) A5S and B5S

2) A6S and B6S1

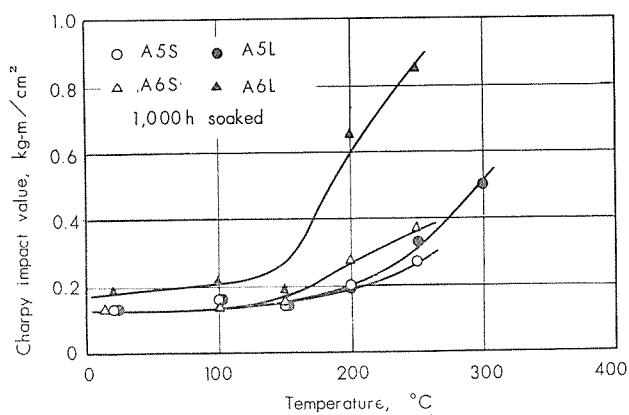


Fig. 17 Relations between soaking temperature and Charpy impact values at high-temperature of AC8A.

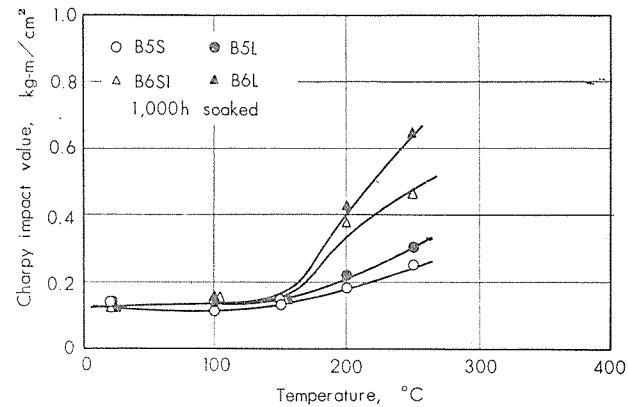


Fig. 18 Relations between soaking temperature and Charpy impact values at high-temperature of AC8B.

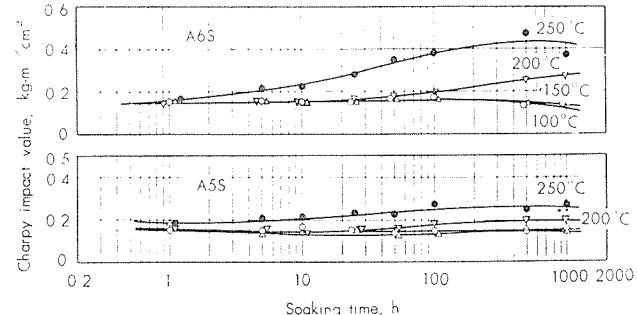


Fig. 19 High-temperature impact values versus soaking time before the impact tests of specimen A5S and A6S.

はないが、200°C以上になると後者の方が前者よりやや高い値をもつ。衝撃値は伸びと関係があるのでこのような結果を得たのであろう。

なお、加熱時間が衝撃値に及ぼす影響は参考までにFig.

19に示す。

3・1・4 クリープ強度 クリープ試験結果はTable 6に示し、クリープ速度線図はFig. 20ないし23に材質別に示す。クリープ強度はTable 7に示す。300°Cにおける

Table 6 Results of creep tests of AC8 A and AC8 B.

Alloy	Mark	Temperature, °C	Stress, kg/mm ²	Total time, (<i>t</i>) h	Initial extension, (ε_0) %	Total creep, (ε) %	Creep		Initial time of 3rd stage creep, ¹⁾ h
							Intercept, (ε_0) %	Rate, (v) %/1000h	
AC8 A	A 5 S	100	22.5	950	0.562	0.793	0.740	0.057	—
			20.0	1000	0.453	0.598	0.573	0.025	—
		150	17.5	997	0.294	0.762	0.523	0.240	—
			12.5	810	0.193	0.406	0.342	0.079	—
			10.0	982	0.122	0.192	0.168	0.025	—
		200	12.5	426.6 ²⁾	0.126	7.0 ³⁾	—	3.96	186
			10.0	1030	0.140	0.993	0.310	0.662	—
			7.5	892	0.097	0.422	0.258	0.167	—
			5.0	968	0.055	0.164	0.096	0.077	—
	250	7.5	215 ²⁾	0.123	8.0 ³⁾	—	8.53	76	
		5.0	1015	0.056	0.740	0.404	0.331	—	
		3.0	824	0.024	0.046	—	0.032	—	
	A 6 S	100	27.0	998	0.371	0.549	0.512	0.037	—
			25.0	979	0.270	0.495	0.482	0.014	—
		150	20.0	973	0.238	0.495	0.295	0.206	—
			17.5	583	0.214	0.359	0.272	0.149	—
			15.0	1000	0.168	0.251	0.196	0.055	—
			10.0	1006	0.103	0.126	0.108	0.018	—
		200	15.0	227.0 ²⁾	0.211	6.2 ³⁾	—	4.06	71
			12.5	836.6 ²⁾	0.158	6.0 ³⁾	—	0.917	189
			10.0	765	0.129	0.737	0.188	0.544	350
			10.0	1030	0.121	0.919	0.179	0.517	280
			7.5	573	0.002	0.281	0.201	0.139	—
			7.5	1007	0.106	0.301	0.162	0.125	720
			5.0	1006	0.060	0.161	0.101	0.060	—
	250	7.5	185.9 ²⁾	0.105	8.5 ³⁾	—	8.42	56	
		5.0	973	0.063	1.473	0.227	0.903	320	
		3.0	1007	0.030	0.247	0.096	0.150	—	
	A 7 S	200	10.0	886	0.110	3.913	0.151	0.577	200
			7.5	820	0.088	0.270	0.116	0.184	—
			5.0	700	0.058	0.135	0.100	0.048	—
AC8 B	B 5 S	200	10.0	1006	0.130	1.006	0.489	0.514	—
			7.5	991	0.070	0.191	0.120	0.072	—
			5.0	1006	0.051	0.133	0.109	0.024	—
	B 6 S 1	200	10.0	598	0.110	1.032	0.135	0.309	120
			7.5	612	0.083	0.298	0.111	0.181	180
			5.0	1006	0.054	0.148	0.847	0.063	—
	B 7 S	200	10.0	734.3	0.114	9.0	0.132	0.441	215
			7.5	1006	0.085	0.334	0.100	0.144	455
			5.0	1006	0.058	0.122	0.081	0.044	—

1) Approximately

2) Rupture time

3) Rupture elongation

* $\varepsilon = \varepsilon_0 + vt$, (McVetty's formula¹⁰⁾

Table 7 Creep strengths and reduction percentages of creep strength of AC8A and AC8B.

Alloy	Mark	Temperature, °C	Creep strength for specified creep rate per 1,000h, kg/mm ²			Reduction ¹⁾ for specified creep rate per 1,000h, %		
			0.01%	0.1%	1%	0.01%	0.1%	1%
AC8A	A5S	100	(17.2)	(24.4)	—	—	—	—
		150	(6.7)	14.1	—	—	—	—
		200	(1.9)	6.2	10.4	(0)	0	0
		250	(1.8)	3.9	6.0	—	—	1
	A6S	100	(24.3)	(29.0)	—	—	—	—
		150	(7.6)	16.7	—	—	—	—
		200	(1.4)	6.7	12.0	(26.3)	-8.1	-15.4
		250	(<1)	2.5	5.1	—	—	—
	A7S	200	(1.8)	6.5	(11.0)	(5.3)	-4.8	(-5.8)
AC8B	B5S	200	(4.0)	7.6	(11.2)	0	0	0
	B6S1	200	(<1)	6.3	(13.2)	(>75)	17.1	(-17.9)
	B7S	200	(1.7)	6.8	(11.8)	(57.5)	10.5	(-5.4)

1) Reduction percentages refer to the creep of A5S and B5S at 200°C.

Table 8 Results of creep-rupture tests of AC8A and AC8B at 300°C.

Alloy	Mark	Stress, kg/mm ²	Initial extension, %	Time for specified percentage of creep strain, h					Rupture time, h	Rupture elongation, %
				0.2%	0.5%	1%	3%	5%		
AC8A	A5S	6.0	0.358	—	<1	<1	6.2	—	9.6	8.4
		5.0	0.133	<1	<1	7.5	39	54	64.0	11.0
		5.0	0.138	<1	1.5	9	31.5	42	52.0	10.0
		4.0	0.044	<2	23.5	70	187	235	296.0	14.0
	A6S	6.0	0.260	—	—	—	—	—	2.1	13.0
		5.0	0.135	<1	<1	2.7	8.2	—	15.8	12.0
		4.0	0.081	2	7	17.5	41.5	52.7	70.1	22.0
	A7S	6.0	0.888	—	—	—	—	—	0.4	31.0
		5.0	0.167	<1	<1	<1	—	—	3.2	28.4
		4.0	0.067	<1	2.5	6.5	18.5	26	37.1	24.1
		3.5	0.052	<1	4	12.5	36.5	47.5	71.6	19.6
AC8B	B5S	6.0	0.308	—	<1	—	—	—	11.5	10.0
		5.0	0.083	<1	8.3	28	69	—	94.1	14.0
		4.0	0.062	2.5	35	92.5	228	283	337.5	12.0
	B6S1	6.0	0.816	—	—	—	—	—	1.1	23.2
		5.0	0.256	—	<1	<1	2.5	—	4.1	14.0
		4.0	0.093	<1	4.2	16.8	43.5	57.5	77.7	18.6
		4.0	0.067	<1	3	10.2	27.5	36.3	52.3	15.6
	B7S	6.0	0.342	—	—	—	—	—	0.9	25.8
		5.0	0.120	<1	<1	<1	2.9	—	5.9	14.8
		4.0	0.077	<1	2.1	7	19	23	27.5	12.6
		3.5	0.050	<1	4.8	11.5	34	44.5	59.4	17.0

Table 9 Rupture strengths and reduction percentages of rupture strength of AC8A and AC8B at 300°C.

Alloy	Mark	Rupture strength for specified rupture time, kg/mm ²			Reduction ¹⁾ for specified rupture time, %		
		10h	100h	1000h	10h	100h	1000h
AC8A	A5S	5.9	4.7	(3.6)	0	0	0
	A6S	5.2	(3.8)	(2.4)	11.9	(19.1)	(33.3)
	A7S	4.5	(3.4)	(2.3)	23.7	(27.7)	(36.1)
AC8B	B5S	6.2	4.8	(3.4)	0	0	0
	B6S	4.8	3.8	(2.8)	22.6	20.8	(17.6)
	B7S	4.5	(3.2)	(1.7)	27.4	(33.3)	(50.0)

1) Reduction percentages refer to the rupture strengths of A5S or B5S.

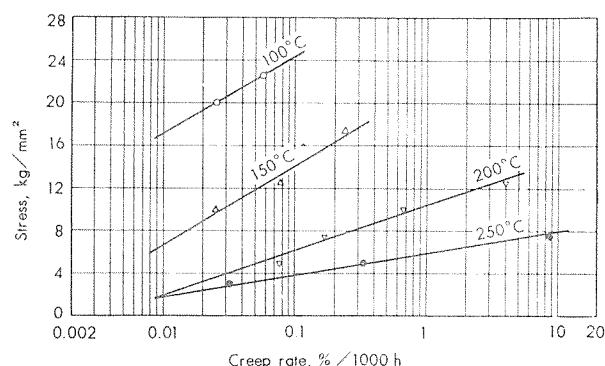


Fig. 20 Minimum creep rate curves of specimen A5S.

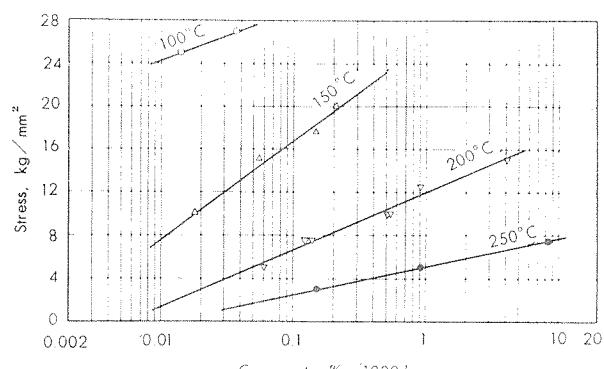


Fig. 21 Minimum creep rate curves of specimen A6S.

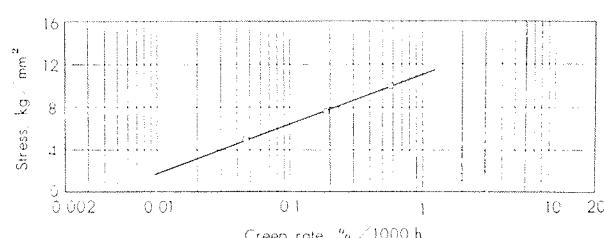


Fig. 22 Minimum creep rate curve at 200°C of specimen A7S.

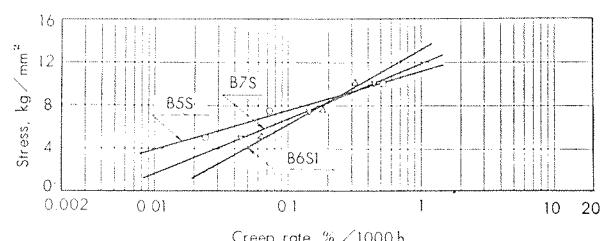


Fig. 23 Minimum creep rate curves at 200°C of AC8B.

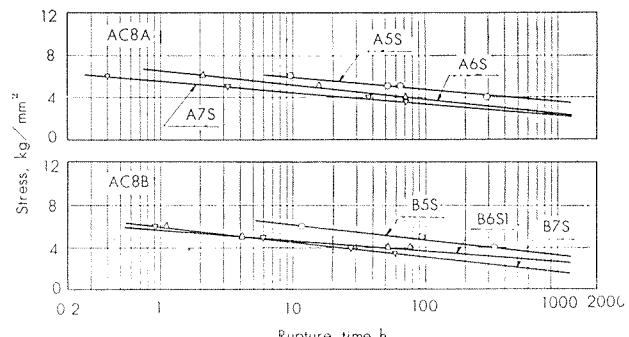


Fig. 24 Stress-rupture curves at 300°C of AC8A and AC8B.

るクリープ破断試験結果は Table 8 に示し、応力一破断時間線図は Fig. 24 に示す。クリープ破断強度は Table 9 に示す。以下において、とくにことわらない限りクリープ強度は 0.1%/1,000h の値を、クリープ破断強度は 100h の値をそれぞれ用いる。

得られた結果について検討するところのようである。

1) クリープ強度は Fig. 25 に示すように温度が高くなるにつれてかなり急激に低下し、その傾向は T5, T6 处理材とも類似である。

2) 8 種 A についてクリープ強度を比較すると、温度が低い場合は T6 处理材の方が T5 处理材より高い値をもち、200°C を超えると逆になる。T7 处理材は 200°C において T6 处理材と T5 处理材の中間のクリープ強度をもつが、3 者間における差は極めて小さい。300°C におけるクリープ破断強度は T5 > T6 > T7 处理材の順に高い。つぎに、8 種 B について比較すると、200°C におけるクリープ強度

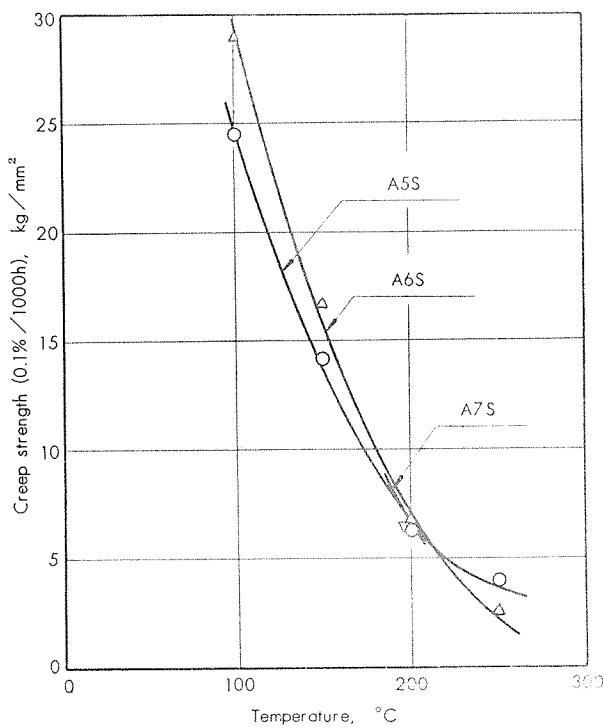


Fig. 25 Relations between temperature and creep strengths of AC8A.

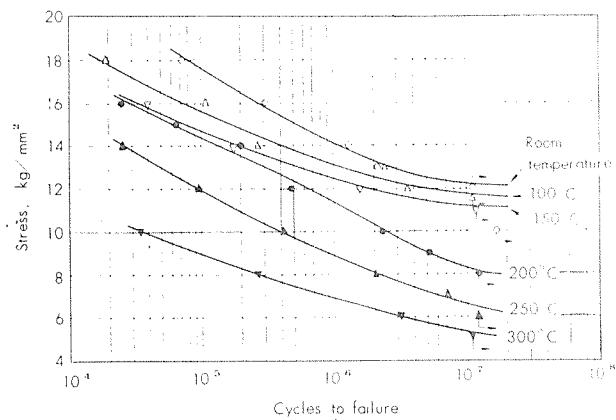


Fig. 26 S-N curves of specimen A5S.

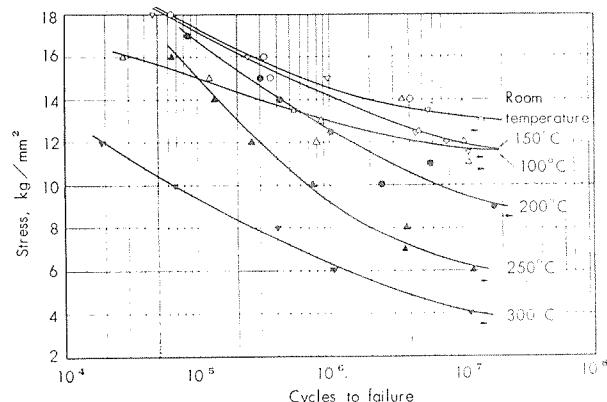


Fig. 27 S-N curves of specimen A6S.

は T5>T7>T6 处理の順に高いが、300°C におけるクリープ破断強度は T5>T6>T7 处理の順である。

3) 以上のように、温度が低い範囲では T6 处理材が他より高いクリープ強度をもつが 200°C 以上になると T5 处理材が優れている。

3・1・5 疲労強度 S-N 曲線は材質別に Fig. 26 ないし 32 に示し、各線返回数における疲労強度ならびに常温の疲

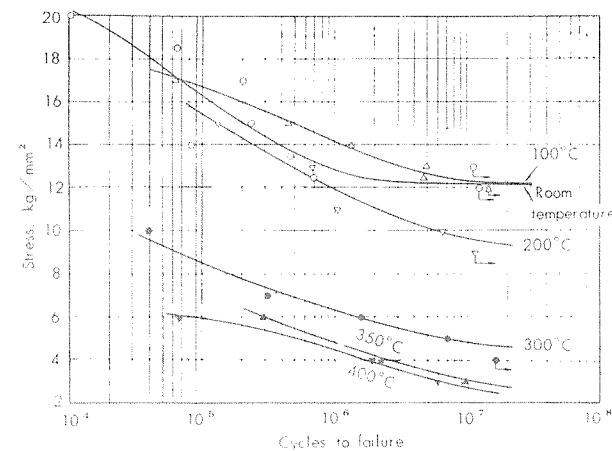


Fig. 28 S-N curves of specimen A7S.

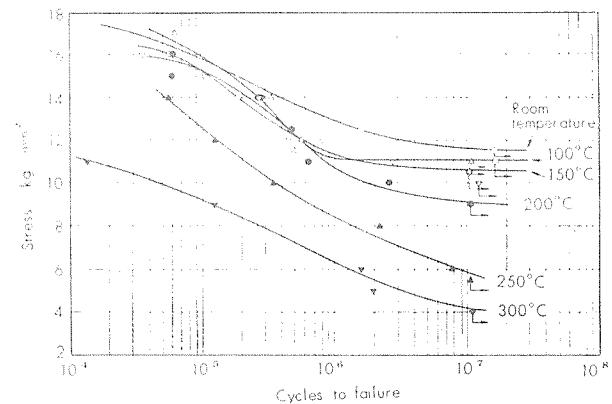


Fig. 29 S-N curves of specimen B5S.

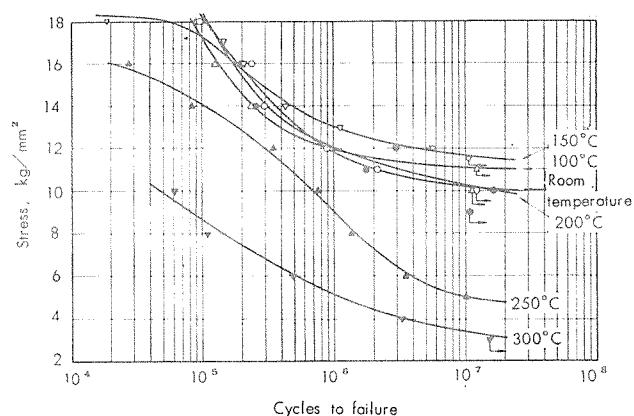


Fig. 30 S-N curves of specimen B6S1.

労強度に対する減少率は Table 10 に示す。Fig. 33, 34 は材質別に疲労強度を温度との関係において示す。なお、以下においてとくにことわらない限り疲労強度は繰り返し数 10^7 の値を用いる。

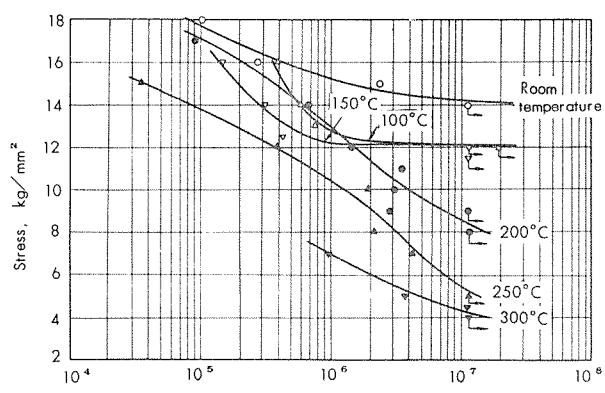


Fig. 31 S-N curves of specimen B6S2.

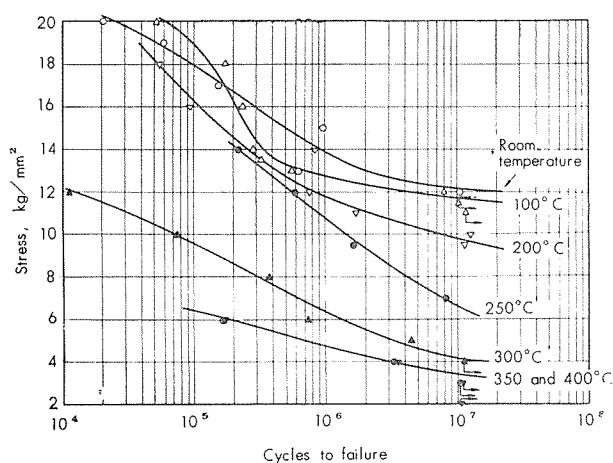
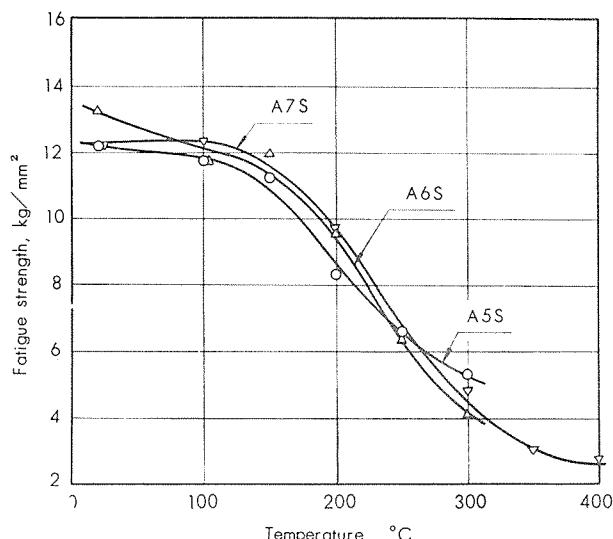


Fig. 32 S-N curves of specimen B7S.

Fig. 33 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8A.

1) 8種Aの疲労強度は温度の上昇につれてしだいに低下し、その割合は 150°C を超えるとかなり著しい。常温の疲労強度は T6 处理材が 13.2kg/mm^2 を示して他より高い値をもつが、 100 ないし 200°C では $\text{T7} > \text{T6} > \text{T5}$ 处理の順であり、 250°C では 3 者間に差がほとんどないが 300°C 以上では T5 处理材が他より高い値をもつ。

2) 8種Bの疲労強度と温度の関係は 8種Aと類似であるが、T6 处理した試料 B6S1 は 150°C 附近まで疲労強度が上昇した。 200°C 以上における疲労強度は各処理材とも 1.5kg/mm^2 程度の幅の中にあり、T5 および T7 处理材は T6 处理材 B6S1 と B6S2 の中間の値をもつが 300°C では B6S1 が他より低い。

3) 以上のようなであるから T5 处理材は温度が低いと他の処理材より低い疲労強度をもつが、高温になると T6 および T7 处理材より高い値をもつか、または同程度とみなして差支えなかろう。

4) つぎに、前述したように 8種Bの T6 处理材は 150°C 附近まで疲労強度が上昇したものがあり、同様な傾向は後述の Ni を含まない試料 B6Lにおいても見受けられた。Fig. 35 はそれらと疲労強度が低下した試料について各温度で繰り返し数 10^7 まで負荷後の疲労試験片の常温ならびにそれを試験温度で測定した場合のビッカースカタサを温度との関係において示す。各試料とも常温カタサは 150°C 付近まで若干向上しているが、その高温カタサは温度の上昇につれていずれも低下した。また、疲労試験前の各試料について 100 ないし 250°C で繰り返し数 $10^5, 10^6, 5 \times 10^6, 10^7$ および 2×10^7 に到達する所要時間だけ加熱した後の高温ビッカースカタサも測定したが、試料間に差が見受けられなかった。したがって、カタサを測定した結果では試料間

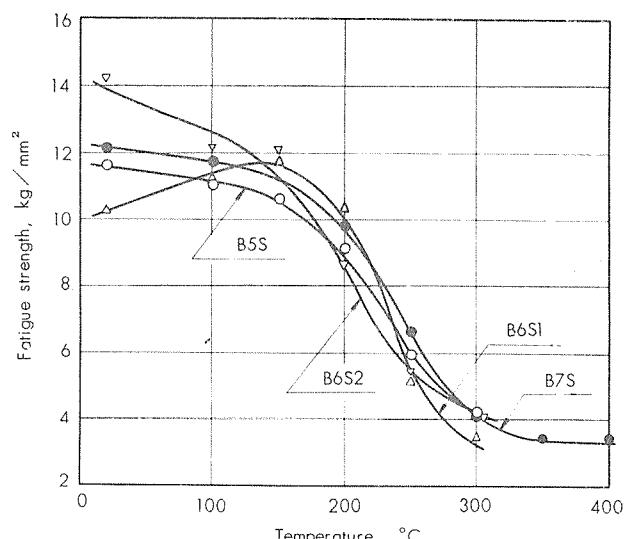
Fig. 34 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8B.

Table 10 Fatigue strengths and reduction percentages of fatigue strengths of AC8A and AC8B.

Alloy	Mark	Temperature, °C	Fatigue strength, kg/mm ²			Reduction, ¹⁾ %		
			10 ⁵ cycles	10 ⁶ cycles	10 ⁷ cycles	10 ⁷ cycles	10 ⁶ cycles	10 ⁵ cycles
AC8A	A5S	Room-temperature	17.6	14.1	12.2	0	0	0
		100	15.6	13.1	11.7	11.4	7.1	4.1
		150	14.7	12.5	11.2	16.5	11.3	8.2
		200	14.4	11.4	8.3	18.2	19.1	32.0
		250	11.9	8.9	6.6	32.4	36.9	45.9
		300	8.9	6.9	5.3	49.4	51.1	56.6
	A6S	Room-temperature	17.3	14.5	13.2	0	0	0
		100	15.1	13.0	11.7	12.7	10.3	11.4
		150	17.1	14.2	11.9	1.2	2.1	9.8
		200	16.8	12.5	9.5	2.9	13.8	28.0
AC8B	A7S	Room-temperature	16.2	12.8	12.2	0	0	0
		100	16.7	14.1	12.3	-3.1	-10.2	-0.8
		200	15.4	11.9	9.7	4.9	7.0	20.5
		300	8.5	6.3	4.8	47.5	50.8	60.7
		350	—	4.8	3.0	—	62.5	75.4
		400	5.9	4.5	2.7	63.6	64.8	77.9
	B5S	Room-temperature	15.8	12.9	11.6	0	0	0
		100	15.9	11.1	11.0	-0.6	13.9	5.2
		150	15.3	11.3	10.6	3.2	12.4	8.6
		200	15.1	10.7	9.1	4.4	17.1	21.5
		250	12.5	8.4	5.9	20.9	34.9	49.1
AC8B	B6S1	Room-temperature	18.1	11.8	10.2	0	0	0
		100	17.1	12.0	11.1	5.5	-1.7	-8.8
		150	17.3	13.0	11.7	4.4	-10.2	-14.7
		200	18.5	12.1	10.3	-2.2	-2.5	-1.0
		250	14.1	9.1	5.1	22.1	22.9	50.0
	B6S2	Room-temperature	8.6	5.1	3.4	52.5	56.8	66.7
		100	—	12.7	12.1	—	16.4	14.8
		150	—	12.2	12.1	—	19.7	14.8
		200	17.1	13.0	8.6	3.4	14.5	39.4
		250	13.8	10.5	5.4	22.0	30.9	62.0
AC8B	B7S	Room-temperature	17.7	15.2	14.2	0	0	0
		100	—	12.7	12.1	—	16.4	14.8
		150	—	12.2	12.1	—	19.7	14.8
		200	17.1	13.0	8.6	3.4	14.5	39.4
		250	13.8	10.5	5.4	22.0	30.9	62.0
		300	—	7.0	4.3	—	53.9	69.7
		350	9.6	6.3	4.1	46.7	54.7	66.1
		400	6.5	4.7	3.4	63.9	66.2	71.9

1) Reduction percentages refer to the fatigue strengths at room-temperature.

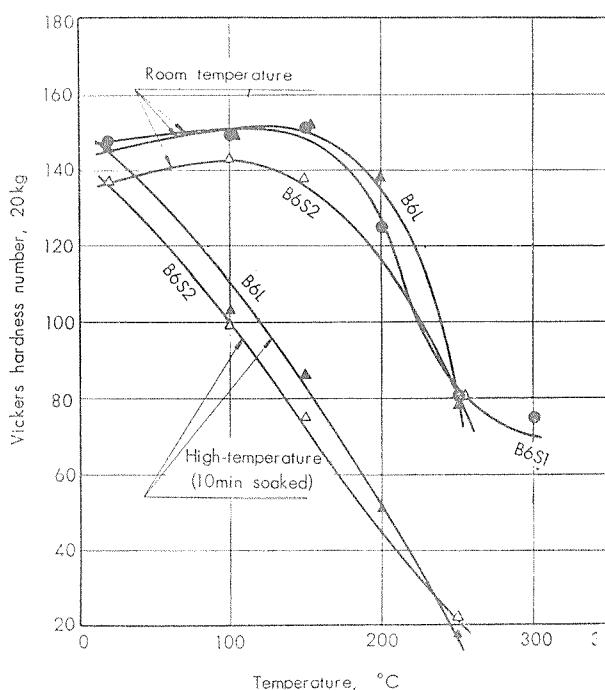


Fig. 35 Room- and high-temperature hardness after high-temperature fatigue test up to 10^7 cycles of AC8B.

に差がないものとみなされる。つぎに、疲労試験後の各試材について顕微鏡組織を比較したが、疲労強度が増加した試材と低下したものとの間に顕著な差が見られなかった。むしろ、この場合は組織が類似であって区別し難いとみなしのが妥当なようであった。

著者らの1人がかって超デュラルミンおよび25Sについて¹¹⁾焼入レ後の焼戻シ温度を変えて疲労強度を検討した結果によると、疲労強度は焼戻シ温度が低いと焼入レのままで低いが焼戻シ温度の上昇と共にだいに回復して170°C付近で最高値をもち、さらに温度が上昇すると再び低下する。しかも、最高の耐力ならびに引張強さを示す焼戻シ温度より10ないし20°Cほど高温側に疲労強度の最高値をもつ焼戻シ温度がある。展伸材の場合に以上のような現象もあるから、比較的低い温度における疲労強度を検討する場合はそれらのことも参考とする必要があろう。

5) つぎに、8種Bの試材B6S2の常温における疲労強度はかなり高く、 14.2 kg/mm^2 であった。著者らの1人がかって行なった結果によると¹²⁾ 11.2 kg/mm^2 または 11.0 kg/mm^2 （小野式、1,700rpm）であり、これらの引張強さは 34.9 kg/mm^2 または 37.0 kg/mm^2 、耐力は 32.3 kg/mm^2 または 29.7 kg/mm^2 であって試材B6S2と同程度もしくは若干高い。8種AのT5（引張強さ 26.2 kg/mm^2 、耐力 21.5 kg/mm^2 、伸び1%）およびT6処理材（引張強さ 35.7 kg/mm^2 、耐力 32.7 kg/mm^2 、伸び1%）について高温用小野式疲労試験機および小野式疲労試験機により比較実験を

Table 11 Comparison of fatigue strengths.

Alloy	Testing speed, rpm	Fatigue strength at 10^7 cycles, ³⁾ kg/mm^2	
		10mmφ dia.	8mmφ dia.
AC8A-T5	1700 ¹⁾	10.4	11.2
	3000 ²⁾	—	11.3
AC8A-T6	1700 ¹⁾	11.6	13.1
	3000 ²⁾	—	13.0

1) Ono's rotating-beam fatigue tester.

2) Ono's high-temperature fatigue tester.

3) Room-temperature.

行なってTable 11に示す結果も得ている。試材B6S2の疲労強度が従来の実験結果より高い値をもつ理由についてはこれらのこととも考える必要があろう。

3・2 含有Ni量の多少が高温強度に及ぼす影響

3・2・1 引張性質 Niを含有しない試材の1,000h加熱後の高温引張性質はTable 12に示し、温度との関係において前述のFig. 2ないし7にあわせて図示した。以下においては前項まで述べたNiを含有するものと比較しながら検討を行なうこととした。

Niを含有しない試材の耐力ならびに引張強さはFig. 2, 3, 5および6に見られるように200°C未満ではNiを含有したものより高いかまたは同程度であり、200°C以上になると低い値をもつがその差は 2 kg/mm^2 以下である。伸びが増加し始める温度はNiの有無に関係があまりないようであり、200°C以上においてはNiを含有しない試材の方が大きい値をもつ。以上の結果は8種AならびにBとも共通であった。

3・2・2 カタサ Niを成分範囲の上限まで添加した試材とNiを含有しない試材の1,000h加熱後の高温ピッカースカタサはTable 13に示し、温度との関係において材質別にFig. 36と37に図示したがT7処理材については省略した。

Niを含有しない試材のカタサはNiを成分範囲の中央または上限まで添加したものと比較して差があまりない。すなわち、T5処理の場合、温度が比較的低いとA5R>A5S=A5LまたはB5S>B5R=B5Lの順に高いカタサをもつが、200°C以上になると差がほとんどない。T6処理材は8種AがA6R=A6L≥A6Sの順にカタサが高く、8種Bは温度が低いとB6L>B6S1>B6Rであり、200°C以上になるとB6S1>B6Lの順である。T7処理材は100°C以下においてA7SまたはB7SがそれぞれA7LまたはB7Lより高いカタサをもつが150ないし250°Cでは後二者の方がわずかながら高く、300°C以上では差がない。

Table 12 High-temperature tensile properties of 1,000h soaked nickel-free AC8A and AC8B.

Alloy	Temperature, °C	T 5 ¹⁾			T 6 ²⁾			T 7 ³⁾		
		Yield strength, (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Yield strength, (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Yield strength, (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %
AC8A	100	22.2	27.7	2	33.9	36.6	2	24.0	28.3	2
	150	20.9	26.4	2	27.7	31.7	11	21.5	24.7	2
	200	10.1	14.4	6	8.4	12.4	20	8.6	12.0	13
	250	6.0	10.4	10	5.7	9.2	26	5.5	8.2	15
	300	5.1	8.0	14	—	—	—	4.2	5.5	35
	350	3.4	4.7	18	—	—	—	3.0	4.0	58
AC8B	100	23.4	26.8	2	33.8	36.5	2	24.5	31.1	2
	150	19.8	25.2	2	31.7	35.2	2	22.4	26.6	3
	200	9.8	16.6	3	6.7	10.7	14	9.2	12.4	18
	250	6.7	9.3	7	6.4	9.4	18	5.7	8.5	13
	300	—	—	—	—	—	—	4.0	5.4	26
	350	—	—	—	—	—	—	3.1	4.3	32

1) A5L, B5L

2) A6L, B6L

3) A7L, B7L

Table 13 High-temperature Vickers hardness numbers of 1,000h soaked nickel-rich or nickel-free AC8A and AC8B.

Temperature, °C	AC8A					AC8B				
	A5R	A5L	A6R	A6L	A7L	B5R	B5L	B6R	B6L	B7L
Room-temperature	127	116	147	147	111	131	122	138	152	118
100	97	86	112	121	90	91	96	115	121	88
150	65	74	85	82	76	56	55	84	103	77
200	38	38	34	25	44	31	34	35	24	42
250	26	24	20	17	24	—	25	—	19	24
300	—	10	—	9	12	—	10	—	9	13
350	—	—	—	5	8	—	7	—	6	8

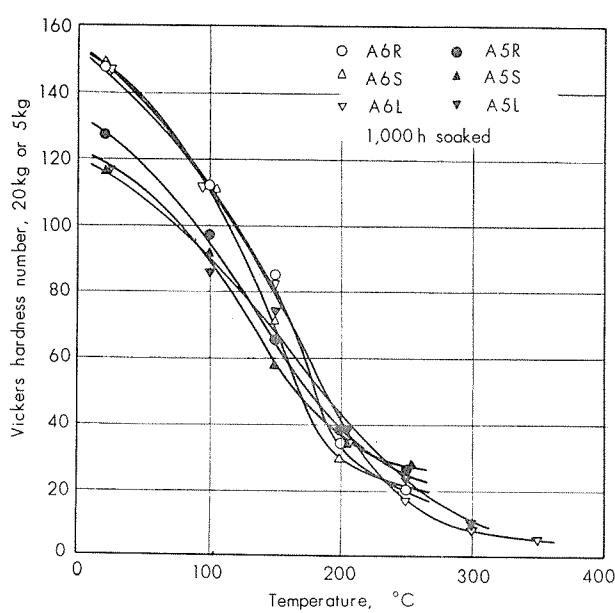


Fig. 36 Relations between soaking temperature and Vickers hardness numbers at high-temperature of AC8A.

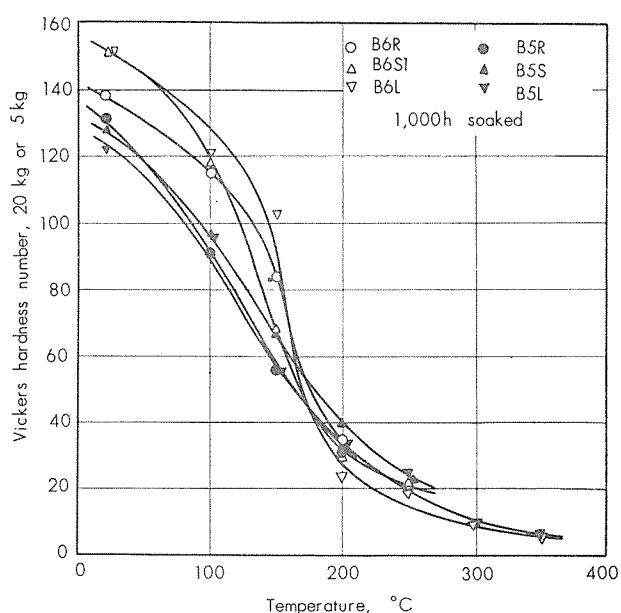


Fig. 37 Relations between soaking temperature and Vickers hardness numbers at high-temperature of AC8B.

3・2・3 衝撃値 Ni を含有しない試材の 1,000h 加熱後の高温シャルピー衝撃値は Table 14 に示し、温度との関係において前述の Fig. 17 および 18 にあわせて図示した。

衝撃値は Ni を含有しない試材の方が 150°C 以上において Ni を含有したものよりやや高い値をもつ。

Table 14 High-temperature impact values of 1000h soaked nickel-free AC8A and AC8B.

Alloy	Temperature, °C	Charpy impact value, kg-m/cm ²	
		T 5 ¹⁾	T 6 ²⁾
AC8A	100	0.16	0.22
	150	0.14	0.19
	200	0.19	0.65
	250	0.33	0.85
	300	0.53	--
AC8B	100	0.14	0.15
	150	0.14	0.14
	200	0.22	0.42
	250	0.30	0.64

1) A5L and B5L

2) A6L and B6L

3・2・4 クリープ強度 Ni を含有しない試材の 200°C におけるクリープ試験結果は Table 15 に示し、クリープ速度線図は Fig. 38 に示す。クリープ強度は Table 16 に示す。300°C におけるクリープ破断試験結果は Table 17 に示し、応力一破断時間線図は Fig. 39 に示す。クリープ破断強度は Table 18 に示す。

8種Aのクリープ強度は Table 7 に示した Ni を含有したものと比較して T5 処理材が 3.2%, T6 処理材が 6%, T7 処理材が 20%ほどそれぞれ低い。300°C におけるクリープ破断強度も同様にそれぞれ 12.8%, 21.1%, 8.8% 低い値をもつ。8種Bの200°C におけるクリープ強度は Ni を含有したものと比較して T5 処理材が 14.5%ほど低い値をもつが、T6 および T7 処理材は逆に 14.3% または 12.3%ほど高い値を示す。しかし、300°C におけるクリープ破断強度はいずれも Ni を含有しない方が低い値をもつ。

なお、2, 3 の例外はあるが、同一応力の場合、Ni を含有しないものは第3期クリープに入る時間が含有するものより早いような傾向がある。

Table 15 Results of creep tests of nickel-free AC8A and AC8B at 200°C.

Alloy	Mark	Stress, kg/mm ²	Total time (t), h	Initial extension, (ε _{0'}), %	Total creep (ε), %	Creep		Initial time of 3rd stage creep ¹⁾ , h
						Intercept (ε ₀), %	Rate, (d) %/1000h	
AC8A	A5L	10.0	717	0.168	1.181	0.228	1.188	270
		7.5	1005	0.083	0.318	0.139	0.178	—
		5.0	1005	0.041	0.176	0.098	0.077	—
	A6L	10.0	704	0.122	1.334	0.192	0.669	310
		7.5	1029	0.085	0.447	0.169	0.220	540
		5.0	1029	0.054	0.167	0.114	0.052	—
	A7L	10.0	456	0.130	0.616	0.206	0.717	225
		7.5	1051	0.095	0.446	0.193	0.223	680
		5.0	1006	0.060	0.253	0.159	0.093	—
AC8B	B5L	10.0	992	0.153	2.598	0.464	1.803	585
		7.5	1013	0.078	0.308	0.173	0.133	—
		5.0	1007	0.042	0.135	0.093	0.043	—
	B6L	10.0	382	0.181	0.762	0.182	0.763	95
		7.5	1006	0.100	0.345	0.147	0.186	840
		5.0	1006	0.050	0.070	0.058	0.012	—
	B7L	10.0	368	0.131	0.482	0.183	0.517	200
		7.5	838	0.093	0.250	0.135	0.087	380
		5.0	1006	0.048	0.130	0.102	0.035	820

1) Approximately

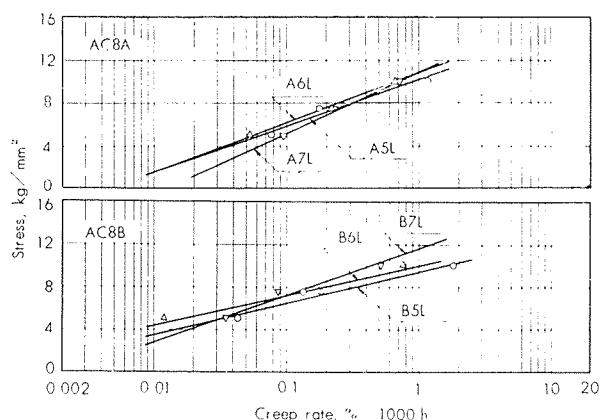


Fig. 38 Minimum creep rate curves at 200°C of nickel-free AC8A and AC8B.

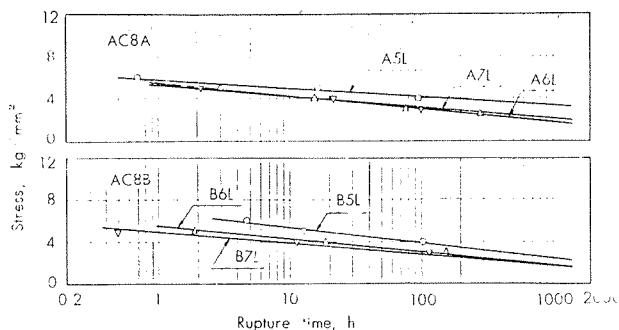


Fig. 39 Stress-rupture curves at 300°C of nickel-free AC8A and AC8B.

Table 16 Creep strengths and reduction percentages of nickel-free AC8A and AC8B at 200°C.

Alloy	Mark	Creep strength for specified creep rate per 1000h, kg/mm ²			Reduction ¹⁾ for specified creep rate per 1000h, %		
		0.01%	0.1%	1%	0.01%	0.1%	1%
AC8A	A5L	(1.7)	6.0	10.2	(10.5)	3.2	1.9
	A6L	(1.7)	6.3	(10.8)	(-21.4)	6.0	(10.0)
	A7L	(<1)	5.2	(10.2)	(>44.4)	20.0	(7.3)
AC8B	B5L	(3.5)	6.5	9.4	(12.5)	14.5	16.1
	B6L	(4.4)	7.2	10.0	(>-340)	-14.3	24.2
	B7L	(2.9)	7.3	(11.6)	(-61.1)	-12.3	(-5.5)

1) Reduction percentages refer to the creep strengths of the nickel contained specimen at 200°C as shown in Table 7.

Table 17 Results of creep-rupture tests of nickel-free AC8A and AC8B at 300°C.

Alloy	Mark	Stress, kg/mm ²	Initial extension, %	Time for specified percentage of creep strain, h					Rupture time, h	Rupture elongation, %
				0.2%	0.5%	1%	3%	5%		
AC8A	A5L	6.0	0.549	—	—	—	—	—	0.7	16.0
		5.0	0.112	<1	<1	2.7	—	—	16.3	18.4
		4.0	0.102	<1	2.5	11.5	37.9	50	94.2	20.0
	A6L	5.0	0.100	<1	—	—	—	—	3.0	22.0
		4.0	0.099	<1	<1	1.1	—	—	15.4	28.0
		3.0	0.043	2.1	8.8	19.5	42	54	78.7	36.6
		2.5	0.030	8	32	65	136	173	283.9	41.4
	A7L	5.0	0.173	—	—	—	—	—	2.1	14.0
		4.0	0.078	<1	<1	2.2	7	9.7	21.9	24.8
		3.0	0.031	2.5	10.5	21.5	55	74	102.8	29.8
AC8B	B5L	6.0	0.339	—	<1	<1	—	—	4.7	18.0
		5.0	0.205	—	<1	2.5	—	—	12.7	13.0
		4.0	0.100	<1	3.1	13.8	57.5	80	101.0	12.0
	B6L	5.0	0.138	<1	<1	<1	1.0	—	1.9	21.8
		4.0	0.083	<1	1.5	4.1	—	—	19.1	35.2
		3.0	0.046	8	32.9	64.5	116	133	158.2	26.8
	B7L	5.0	0.218	—	—	—	—	—	0.5	24.0
		4.0	0.098	<1	<1	2.2	5.5	7	11.3	25.2
		3.0	0.048	5	18	35.5	73.5	89.5	117.8	32.0

Table 18 Rupture strengths and reduction percentages of rupture strength of nickel-free AC8A and AC8B at 300°C.

Alloy	Mark	Rupture strength for specified rupture time, kg/mm ²			Reduction ¹⁾ for specified rupture time, %		
		10h	100h	1000h	10h	100h	1000h
AC8A	A5L	5.0	4.1	(3.3)	15.3	12.8	(8.3)
	A6L	4.3	3.0	(1.8)	17.3	21.1	(25.0)
	A7L	4.2	3.1	(2.1)	6.7	8.8	(8.7)
AC8B	B5L	5.4	4.0	(2.5)	12.9	16.7	(26.5)
	B6L	4.3	3.0	(1.8)	10.4	21.1	(35.7)
	B7L	4.0	2.9	(1.8)	11.1	9.4	(-5.9)

1) Reduction percentages refer to the rupture strength of the nickel contained specimen at 300°C as shown in Table 9.

3・2・5 疲労強度 Ni を成分範囲の上限まで添加した試材ならびに含有しない試材の S-N 曲線は Fig. 40 ないし 49 に示し、各繰返し数における疲労強度ならびに常温の疲労強度に対する減少率は Table 19 に示す。Fig. 50 ないし 55 は熱処理別に温度との関係において Ni 量が疲労強度に及ぼす影響を比較したものである。

1) 8 種 A は Ni を含有しないと常温ないし 150°C では Ni を含有したものより高い疲労強度をもつが、200°C 以上になると差があまりない。すなわち、T5 処理材は Fig. 50 に見られるように常温では A5L が 13.1kg/mm²、A5S が 11.2kg/mm²、A5R が 10.2kg/mm² の疲労強度をもつが、温度が高くなるにつれて差が小さくなり、250°C 以上では A5S が最も高い値をもつが Ni を成分範囲の上限まで添加した A5R と Ni を含有しない A5L の間に疲労強度の差がほとんどない。T6 処理材は Fig. 51 に示したように常温の疲労強度は各試材間に差がないが、100 ないし 150°C では A6S が A6L より低く、200°C 以上になると再び差がなくなる。また、T7 処理材は A7S が 300°C 付近まで A7L

より高い疲労強度をもつが 350°C 以上では逆になる。

2) つぎに、8 種 B の場合は Ni を含有しないと疲労強度が含有するものより低く、これは各処理材とも共通である。すなわち、Fig. 53 に示した T5 処理材の場合はかなり明らかであり、常温ないし 250°C にわたって B5L は疲労強度が他より 2kg/mm² 程度低い。T6 処理材の場合、B6L は温度の上昇につれて疲労強度が増加するが最高の疲労強度をもつ 150°C 付近においても他より低く、200°C 以上になると Ni を含有するものより 1kg/mm² ほど低い値をもつ。T7 処理材の場合は T5 処理材におけると類似な傾向が見られる。

3) 以上のようなであるから、8 種 A の Ni 量の多少は高温疲労強度にあまり問題がないものとみて差支えないかも知れない。これに対して、8 種 B は Ni を含有しないと疲労強度がかなり低下するようであるが、最近、米国で Alcoa F132 が用いられている現状からみるとそれほど実用上では問題とする必要がないのかも知れない。

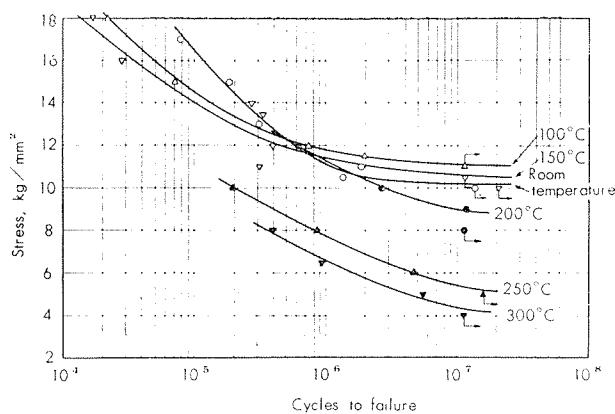


Fig. 40 S-N curves of specimen A5R.

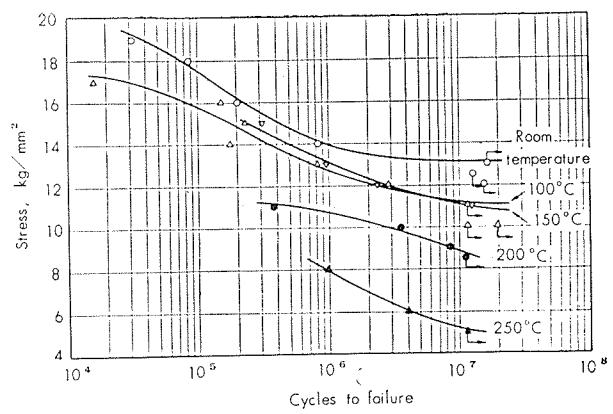


Fig. 41 S-N curves of specimen A5L.

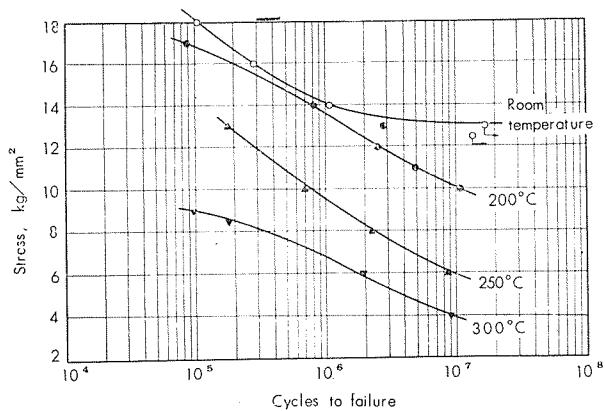


Fig. 42 S-N curves of specimen A6R.

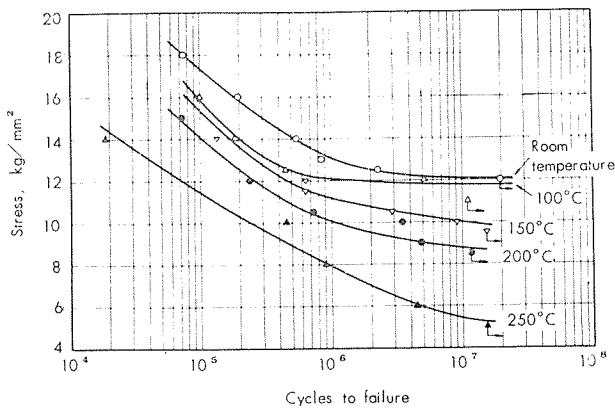


Fig. 45 S-N curves of specimen B5R.

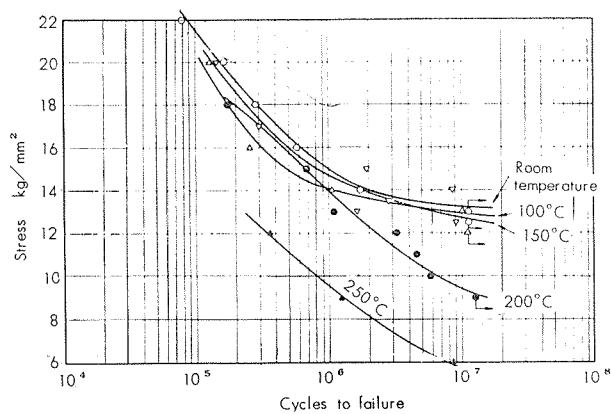


Fig. 43 S-N curves of specimen A6L.

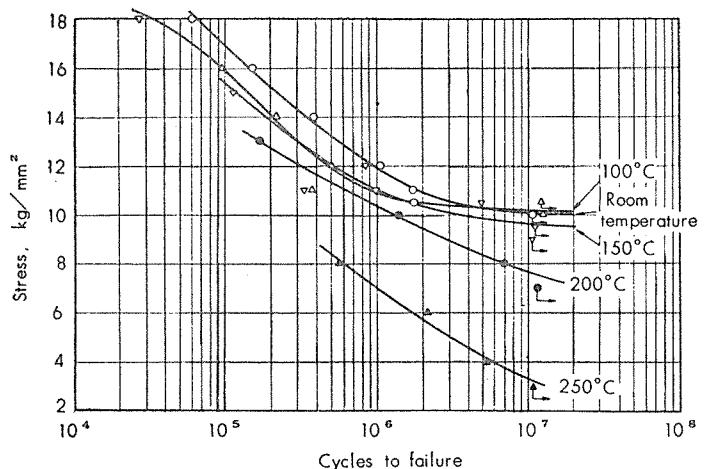


Fig. 46 S-N curves of specimen B5L.

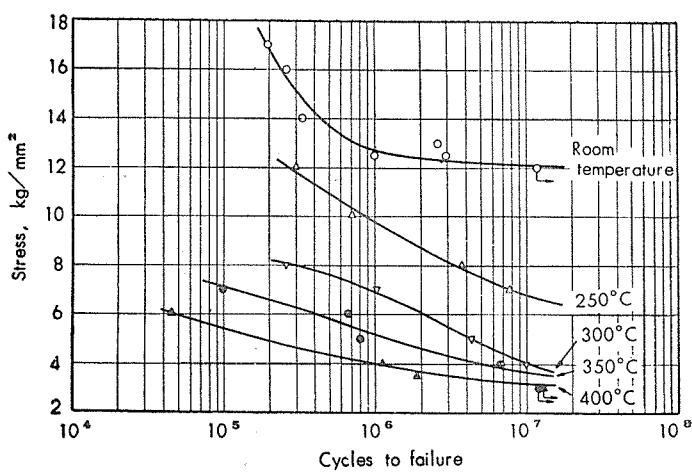


Fig. 44 S-N curves of specimen A7L.

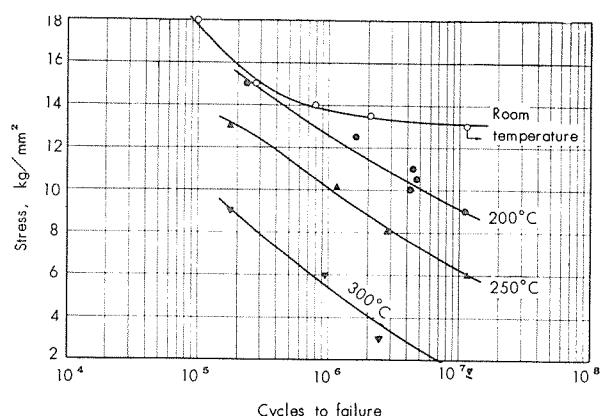


Fig. 47 S-N curves of specimen B6R.

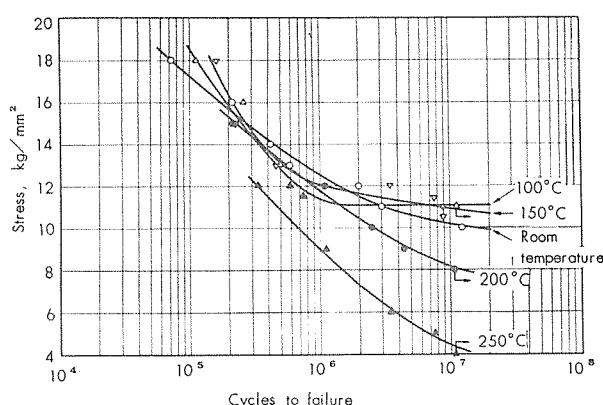


Fig. 48 S-N curves of specimen B6L.

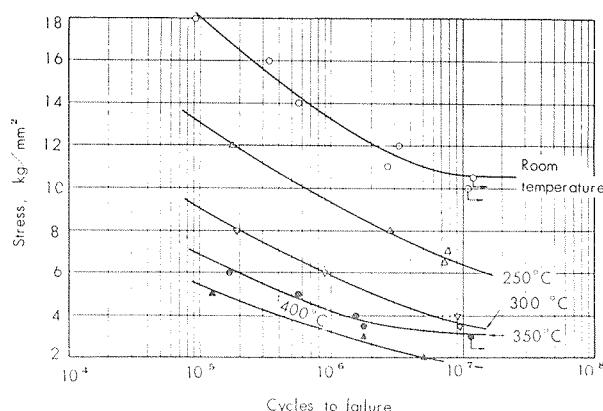


Fig. 49 S-N curves of specimen B7L.

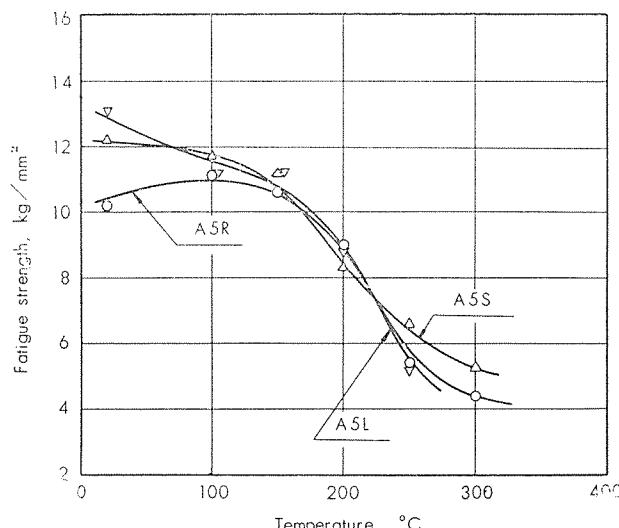
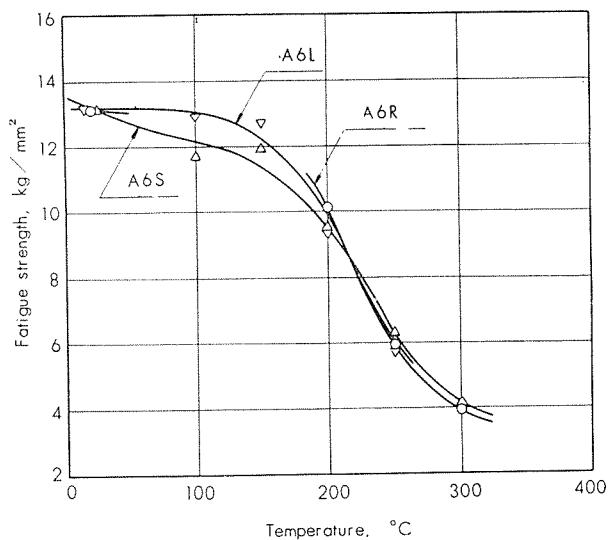
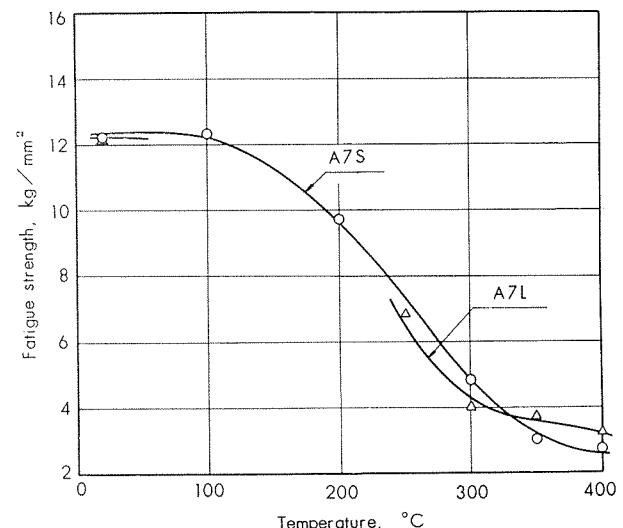
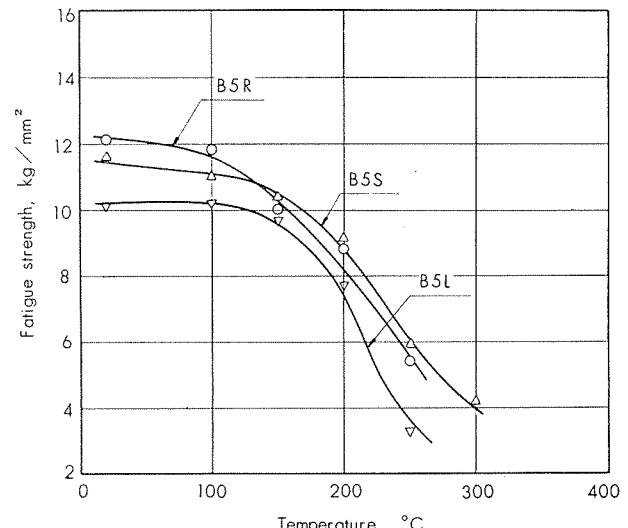
Fig. 50 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8A-T5.Fig. 51 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8A-T6.Fig. 52 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8A-T7.Fig. 53 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8B-T5.

Table 19 Fatigue strengths and reduction percentages of fatigue strengths of nickel-rich or nickel-free AC8A and AC8B.

Alloy	Mark	Temperature, °C	Fatigue strength, kg/mm ²			Reduction ¹⁾ , %		
			10 ⁵ cycles	10 ⁶ cycles	10 ⁷ cycles	10 ⁵ cycles	10 ⁶ cycles	10 ⁷ cycles
AC 8 A	A 5 R	Room-temperature	16.5	11.1	10.2	0	0	0
		100	14.5	11.8	11.1	12.1	-6.3	-8.8
		150	14.0	11.4	10.6	15.2	-2.7	-3.9
		200	—	11.2	9.0	—	-0.9	11.8
		250	—	7.7	5.4	—	30.4	47.1
	A 5 L	Room-temperature	17.5	13.9	13.1	0	0	0
		100	15.8	12.7	11.2	9.7	8.6	14.5
		150	—	13.1	11.2	—	5.8	14.5
		200	—	10.7	8.9	—	23.0	32.1
		250	—	7.9	5.2	—	43.2	60.3
	A 6 R	Room-temperature	18.0	14.1	13.1	0	0	0
		200	16.8	13.7	10.1	7.2	2.8	22.9
		250	—	9.5	5.9	—	32.6	55.0
		300	9.0	6.8	3.9	50.3	51.8	70.2
	A 6 L	Room-temperature	21.4	14.9	13.2	0	0	0
		100	—	14.1	12.9	—	5.4	2.3
		150	—	14.7	12.7	—	1.3	3.8
		200	—	13.9	9.4	—	6.7	28.8
		250	—	9.5	5.7	—	36.2	56.8
	8A7L	Room-temperature	—	12.7	12.1	0	0	0
		250	—	9.7	6.8	—	23.6	43.8
		300	—	7.0	4.0	—	44.9	66.9
		350	7.1	5.1	3.7	—	59.8	69.4
		400	5.4	4.0	3.2	—	68.5	73.6
AC 8 B	B 5 R	Room-temperature	17.4	13.0	12.1	0	0	0
		100	15.8	12.1	11.8	9.2	6.9	2.5
		150	15.4	11.2	10.0	11.5	13.8	17.4
		200	14.0	10.1	8.8	19.5	22.3	27.3
		250	11.5	7.9	5.4	33.9	39.2	55.4
	B 5 L	Room-temperature	16.9	11.9	10.1	0	0	0
		100	16.0	10.8	10.2	5.3	9.2	-1.0
		150	15.4	11.0	9.7	8.9	7.6	4.0
		200	—	10.3	7.7	—	13.4	23.8
		250	—	7.0	3.3	—	41.2	67.3
	B 6 R	Room-temperature	17.7	13.8	13.1	0	0	0
		200	—	12.6	9.1	—	8.7	30.5
		250	—	10.0	6.2	—	27.5	52.7
		300	—	5.3	1.4	—	61.6	89.3
	B 6 L	Room-temperature	17.3	12.5	10.2	0	0	0
		100	18.5	11.3	11.1	—	9.6	8.8
		150	—	12.1	10.9	6.9	3.2	-6.9
		200	—	11.8	8.2	—	5.6	19.6
		250	—	8.9	4.4	—	28.8	56.9
	B 7 L	Room-temperature	18.0	13.2	10.6	0	0	0
		250	13.0	9.3	6.4	27.8	29.5	39.6
		300	9.0	5.9	3.6	50.0	55.3	66.0
		350	6.8	4.2	3.1	62.2	68.2	70.8
		400	5.4	3.2	1.7	70.0	75.8	84.0

1) Reduction percentages refer to the fatigue strengths at room-temperature.

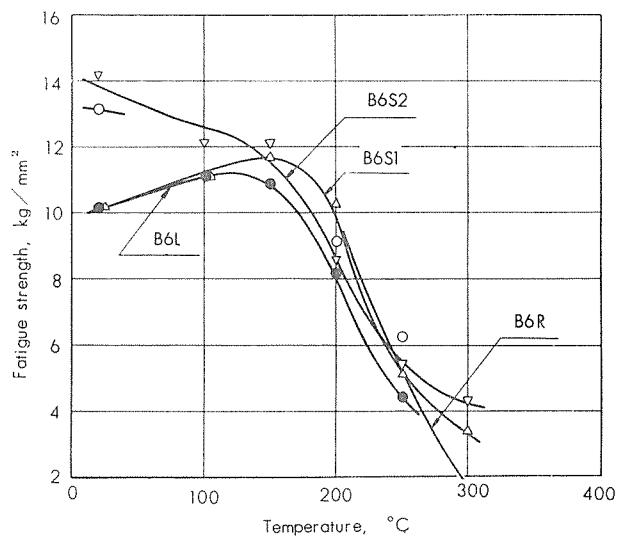


Fig. 54 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8B-T6.

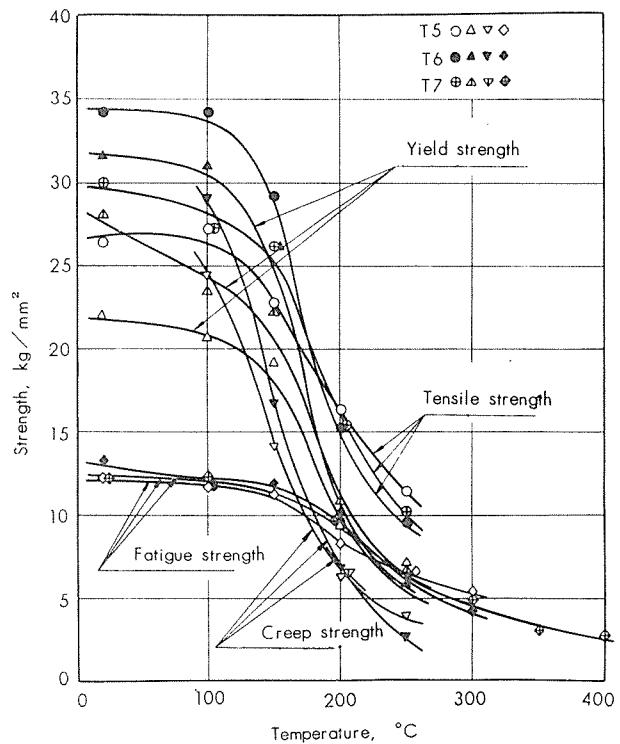


Fig. 56 High-temperature strengths of AC8A.

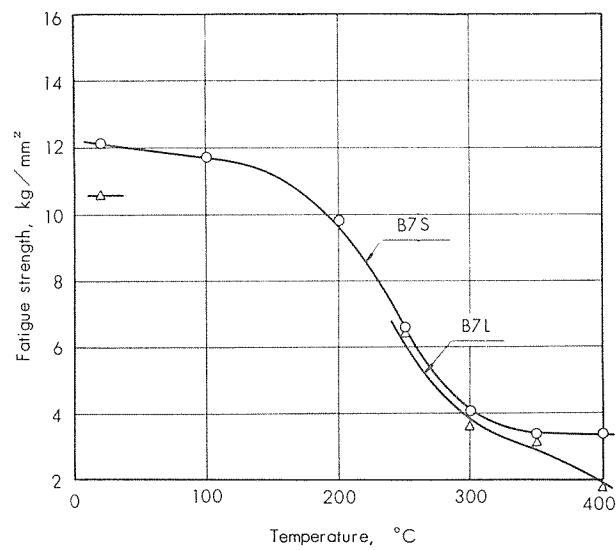


Fig. 55 Relations between temperature and fatigue strengths at 10^7 cycles of AC8B-T7.

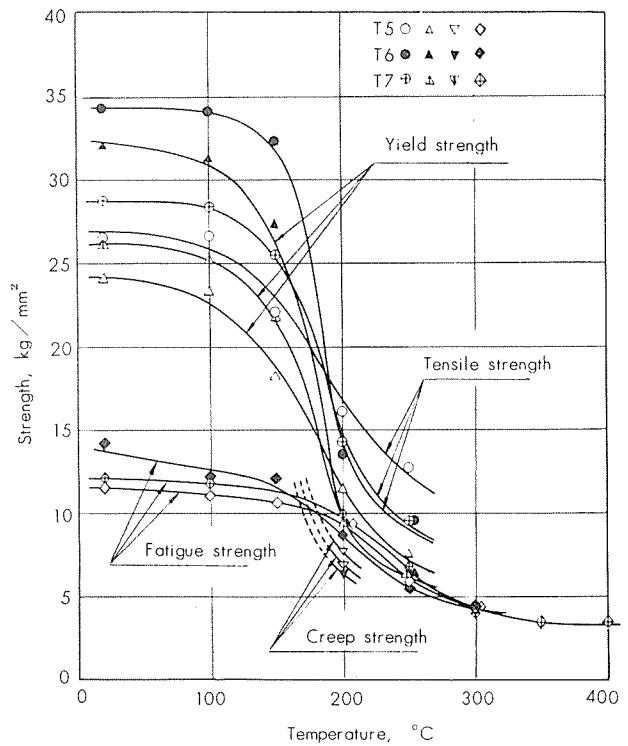


Fig. 57 High-temperature strengths of AC8B.

3・3 高温における強度の検討

3・3・1 高温強度の比較 3.1 項で得られた引張性質、カタサ、衝撃値、クリープ強度および疲労強度をまとめて Table 20 に示す。Fig. 56, 57 は温度との関係において各強度を図示したものである。以上の結果から高温の強度を比較するとつぎのようである。

1) 常温ないし150°C の範囲においては疲労強度が耐力、クリープ強度などより低い。200°C 以上になるとクリープ強度が最低値を示し、疲労強度は耐力とほぼ同程度の値をもつ。緒言で述べたように第 1 ピストンリング溝付近より上部は 200°C 以上の温度となる。また、熱応力的なものが加わるがこれは運転速度が非常に速いと平均応力的な作用をなすものと考えられている。¹³⁾ したがって、200°C 以上においては疲労強度のみでなく、クリープ強度がかなり低

いこともピストンの強度上に考慮する必要がある。

2) Table 21 は強度別に T5, T6, T7 処理を比較し、各温度で最高の値をもつ処理を示す。比較的低い温度では T6 処理が優れているが 200°C 以上においては T5 処理が他より高い強度をもつ。したがって、熱処理としては T5 処理が望ましい。

3) なお、高温カタサは各材質とも温度の上昇につれてかなり急激に低下し、これは引張強さ、耐力、疲労強度などの場合と傾向が異なっている。高温カタサのみ温度の上昇につれて著しく低下するのは若干疑わしい。また、8 種 B の T6 処理材において 150°C 附近まで疲労強度が増加した例があったことなども興味ある現象として後日に検討を加える必要がある。

Table 20 High-temperature strengths of specimens.

Alloy	Heat treatment	Temperature, °C	Tensile properties ¹⁾		Vickers hardness number ¹⁾	Charpy impact value, ¹⁾ kg-m/cm ²	Creep strength (0.1%/1000h), kg/mm ²	Fatigue strength, (10 ⁷ cycles), kg/mm ²
			Yield strength, (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²				
AC8A	T5	Room-temperature	22.2	26.3	116	0.12	—	12.2
		100	20.7	27.2	92	0.16	24.4	11.7
		150	19.1	22.7	58	0.14	14.1	11.2
		200	9.5	16.3	34	0.20	6.2	8.3
		250	7.1	11.4	28	0.27	3.9	6.6
	T6	Room-temperature	31.6	34.1	149	0.12	—	13.2
		100	31.0	34.3	111	0.14	29.0	11.7
		150	26.2	29.2	71	0.15	16.7	11.9
		200	10.2	15.3	30	0.28	6.7	9.5
		250	5.8	9.5	22	0.37	2.5	6.3
	T7	Room-temperature	28.1	30.0	120	—	—	12.2
		100	23.4	27.3	95	—	—	12.3
		150	22.2	26.2	72	—	—	—
		200	10.8	15.2	41	—	6.5	9.7
		250	6.6	10.1	23	—	—	—
		300	—	—	14	—	—	4.8
		350	—	—	9	—	—	3.0
		400	—	—	—	—	—	2.7
AC8B	T5	Room-temperature	24.0	26.4	128	0.13	—	11.6
		100	23.3	26.6	97	0.11	—	11.0
		150	18.2	22.1	67	0.13	—	10.6
		200	11.4	16.0	40	0.18	7.6	9.1
		250	7.4	12.7	23	0.25	—	5.9
		300	—	—	—	—	—	4.2
	T6	Room-temperature	32.0	34.3	151	0.12	—	14.2
		100	31.2	34.0	118	0.15	—	12.1
		150	27.3	32.3	68	0.14	—	12.1
		200	9.2	13.5	30	0.37	6.3	8.6
		250	6.3	9.5	22	0.46	—	5.4
		300	—	—	—	—	—	4.3
	T7	Room-temperature	26.0	28.7	127	—	—	12.1
		100	25.1	28.4	99	—	—	11.7
		150	21.9	25.5	72	—	—	—
		200	9.4	14.2	38	—	6.8	9.8
		250	6.3	9.4	31	—	—	6.6
		300	—	—	14	—	—	4.1
		350	—	—	9	—	—	3.4
		400	—	—	—	—	—	3.4

1) Values show the strengths after 1,000 hours soaking.

Table 21 Comparison¹⁾ of heat-treatment effect.

Alloy	Mechanical properties	Testing temperature, °C					
		Room-temperature	100	150	200	250	300
AC8A	Yield strength	1000h	T6	T6	T6	T7	T5
	Tensile strength	1000h	T6	T6	T6	T5	T5
	Vickers hardness number	1000h	T6	T6	T6=T7	T7	T5
	Charpy impact value	1000h	(T5=T6)	(T5=T6)	(T5=T6)	(T6)	(T6)
	Creep strength	0.1%/1000h	—	T6	T6	T5=T6=T7	T5
	Rupture strength	100h	—	—	—	—	T5
	Fatigue strength	10 ⁷ cycles	T6	T7	T7	T7=T6=T5	T5
AC8B	Yield strength	1000h	T6	T6	T6	T5	T5
	Tensile strength	1000h	T6	T6	T6	T5	T5
	Vickers hardness number	1000h	T6	T6	T6=T7	T5=T7	T5
	Charpy impact value	1000h	(T5=T6)	(T5=T6)	(T5=T6)	(T6)	(T6)
	Creep strength	0.1%/1000h	—	—	—	T5	—
	Rupture strength	100h	—	—	—	—	T5
	Fatigue strength	10 ⁷ cycles	T6	T6	T6	T6=T7=T5	T7=T6=T5

1) The comparison shows the heat-treatment which gives the highest value or strength between T5, T6 and T7 treatments.

Table 22 Effects of nickel containing on the mechanical properties.

Alloy	Heat treatment	Mechanical properties	Testing temperature, °C					
			Room-temperature	100	150	200	250	300
AC8A	T5	Yield strength	1000h	△	△	△	○	—
		Tensile strength	1000h	△	△	△	○	—
		Vickers hardness number	1000h	●	○	△	●	—
		Charpy impact value	1000h	●	●	●	△	—
		Creep strength	0.1%/1000h	—	—	—	—	—
		Rupture strength	100h	—	—	—	—	—
		Fatigue strength	10 ⁷ cycles	△	●	●	●	—
AC8A	T6	Yield strength	1000h	△	△	△	○	—
		Tensile strength	1000h	△	△	△	○	—
		Vickers hardness number	1000h	●	●	●	●	—
		Charpy impact value	1000h	△	△	△	△	—
		Creep strength	0.1%/1000h	—	—	—	○	—
		Rupture strength	100h	—	—	—	—	—
		Fatigue strength	10 ⁷ cycles	●	△	△	●	—
AC8B	T7	Yield strength	1000h	○	△	○	○	—
		Tensile strength	1000h	●	△	○	○	—
		Vickers hardness number	1000h	○	○	●	●	—
		Charpy impact value	1000h	—	—	—	—	—
		Creep strength	0.1%/1000h	—	—	—	○	—
		Rupture strength	100h	—	—	—	—	○
		Fatigue strength	10 ⁷ cycles	●	—	—	○	△
AC8B	T5	Yield strength	1000h	△	△	△	○	—
		Tensile strength	1000h	△	△	△	●	—
		Vickers hardness value	1000h	○	●	●	●	—
		Charpy impact value	1000h	●	●	●	△	—
		Creep strength	0.1%/1000h	—	—	—	○	—
		Rupture strength	100h	—	—	—	—	○
		Fatigue strength	10 ⁷ cycles	○	○	○	○	—
AC8B	T6	Yield strength	1000h	△	△	△	○	—
		Tensile strength	1000h	△	△	△	○	—
		Vickers hardness number	1000h	△	●	○	○	—
		Charpy impact value	1000h	●	●	●	△	—
		Creep strength	0.1%/1000h	—	—	—	△	—
		Rupture strength	100h	—	—	—	—	○
		Fatigue strength	10 ⁷ cycles	○	○	○	○	—
AC8B	T7	Yield strength	1000h	●	●	△	●	—
		Tensile strength	1000h	△	△	△	○	—
		Vickers hardness number	1000h	○	○	●	●	—
		Charpy impact value	1000h	—	—	—	—	—
		Creep strength	0.1%/1000h	—	—	—	—	—
		Rupture strength	100h	—	—	—	—	○
		Fatigue strength	10 ⁷ cycles	○	—	—	●	○

Comparison of strength; Symbol
 ○ : Nickel contained > Nickel-free
 ● : Approx. equal strength
 △ : Nickel-free > Nickel contained

3.3.1 Ni量の影響 3.2項で得られた結果から8種AおよびBに対するNi添加量の効果を検討するとTable 22のようになる。

以上の結果からみると、常温ないし150°Cの範囲ではNiを含有しなくても差支えないか、またはNiを含有するものと同程度の強度をもつとみなしてもよいようである。しかし、200°C以上ではNiを含有しないと強度が低くなる。したがって、8種AおよびBからNiを取り除くことは好ましくないようであるが、8種BのNi量を少なく(Ni<0.50%)したAlcoa F 132が用いられていることと本実験のNiを含有した試材の強度との差などから考えると、これらの材質のNi量は現行規格の下限もしくはそれ以下に近づけても強度的には差支えがないのではないかろうか。

4. 結語

ピストン用アルミニウム合金鉄物8種AおよびBについて常温ないし400°Cにわたり熱処理の相違が高温強度に及ぼす影響とNi添加量の効果を検討した。得られた結果を要約するとつぎのようである。

- 1) 比較的低い温度ではT6処理が他より高い強度をもつが200°C以上ではT5処理が優れている。したがって、熱処理としてはT5処理が望ましい。
- 2) 常温ないし150°CではNiがなくても強度的に劣らないが、200°CになるとNiを含有するものにくらべて強度が低い。しかし、Ni量を現行規格値の下限に近づけて强度が低い。

けても強度的に差支えないように考える。

- 3) 以上の結果は8種AおよびBとも共通であった。
- 4) 高温カタサは温度の上昇につれて各材質ともかなり急激に低下したが、この点は後日に検討する必要があろう。また、8種BのT6処理材において疲労強度が150°C附近まで増加した例があり、興味ある現象として検討を加える必要があるようと考える。

文献および脚注

- 1) 船舶用軽金属委員会：アルミニウム合金ピストン、(昭36)、22, 89
- 2) P. L. Thorpe, G. R. Tremain, R. W. Ridley : J. Inst. Metals, 127 (1950), 111
- 3) 軽金属協会アルミニウム鉄物委員会、未公表、遠心力による曲げクリープの比較実験が8種Aその他について実施されている。
- 4) K. Wellinger, E. Keil, G. Stähi, Z. f. Metal-k., 41 (1950), 309
- 5) J. McKeown, D. E. Dineen, L. H. Back : Metallurgia, 41 (1950), 393
- 6) 文献1)の42
- 7) 例えば文献1)の6, 102, 158, 172
- 8) JIS H5202, 8種AはNi 1.0~2.5%、8種BはNi 0.5~1.5%.
- 9) 深井、竹内：材料試験、9(昭35)、147および深井、竹内、田中：本誌、1(昭35)、284
- 10) P. G. McVetty : Proc. ASTM, 34 (1934), 2, 105
- 11) 五十嵐、深井：住友金属研報、5(昭19)、2, 186
- 12) 竹内：住友金属、10(1957)、45
- 13) 文献1)と同じ、102

P

90

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

定電位電解法による各種金属の分析法に関する研究

酒石酸塩電解液を用いる銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛およびアンチモンの定電位電解分離定量について

沢 田 敏 男 加 藤 栄

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

定電位電解法による各種金属の分析法に関する研究

酒石酸塩電解液を用いる銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛

およびアンチモンの定電位電解分離定量について

沢田敏男* 加藤栄*

Studies on Controlled Potential Electroanalysis of Various Metals

Controlled Potential Electrolytic Separation and Determination
of Copper, Bismuth, Lead, Cadmium, Zinc, and
Antimony by Using Tartrate Electrolyte

By Toshio Sawada and Sakae Kato

Succesive separation and determination of copper, bismuth, lead, cadmium, zinc, and antimony from tartrate solution by utilizing the techniques of controlled potential electrolysis have been investigated.

From 0.2M tartrate solutions as a function of pH at 22°C, copper, bismuth, lead, cadmium, and zinc have been deposited on platinum at the cathode potentials:

pH	Condition of anodic depolarizer	Cu	Metals					
			Bi	Pb	Cd	Zn		
Deposition potential, volt vs. S.C.E.								
2	<i>W</i>	-0.06	-0.15	-0.53	-0.78	-0.74	-1.08	-1.10
	<i>H</i>	-0.15	-0.12	-0.52	-0.76	-0.73	-1.08	-1.10
	<i>Hx</i>	-0.15	-0.12	-0.52	-0.75	-0.74	-1.08	-1.10
3	<i>W</i>	-0.10	-0.22	-0.53	-0.76	-0.73	-1.11	-1.12
	<i>H</i>	-0.17	-0.22	-0.52	-0.76	-0.73	-1.11	-1.12
	<i>Hx</i>	-0.17	-0.21	-0.55	-0.76	-0.74	-1.11	-1.12
4	<i>W</i>	-0.19	-0.28	-0.57	-0.75	-0.73	-1.13	-1.13
	<i>H</i>	-0.20	-0.28	-0.57	-0.77	-0.76	-1.13	-1.13
	<i>Hx</i>	-0.17	-0.27	-0.57	-0.77	-0.75	-1.13	-1.13
5	<i>W</i>	-0.24	-0.49	-0.57	-0.76	-0.74	-1.13	-1.13
	<i>H</i>	-0.20	-0.52	-0.57	-0.78	-0.75	-1.13	-1.13
	<i>Hx</i>	-0.16	-0.51	-0.57	-0.76	-0.76	-1.13	-1.13
6	<i>W</i>	-0.32	-0.78	-0.57	-0.76	-0.76	-1.16	-1.14
	<i>H</i>	-0.20	-0.73	-0.57	-0.79	-0.76	-1.16	-1.14
	<i>Hx</i>	-0.17	-0.63	-0.57	-0.76	-0.75	-1.16	-1.14
7	<i>W</i>	-0.42	-0.82	-0.67	-0.79	-0.82	-1.22	-1.17
	<i>H</i>	-0.20	-0.77	-0.57	-0.82	-0.78	-1.22	-1.17
	<i>Hx</i>	-0.19	-0.77	-0.57	-0.75	-0.75	-1.22	-1.17
Accuracy		±0.03	±0.03	±0.03	±0.03	±0.03	±0.05	±0.05

Where, *W* denotes the absence of anodic depolarizer. *H* and *Hx* denote the presence of hydrazine dihydrochloride and hydroxylamine hydrochloride respectively. *P* denotes deposition onto platinum and *C* denotes deposition onto copper plated platinum.

Under the same conditions described above, antimony, tin, arsenic, nickel, cobalt, and magnanese have not shown any deposition on platinum within the cathode potential of -1.30 volt vs. S.C.E.

As for the influences of other important variables, the followings have been obtained: Hydroxylamine and hydrazine greatly accelerate the copper deposition and prevent completely the lead deposition onto the platinum anode, together with their beneficial effect as anodic

*研究部

depolarizer. Even if increasing the concentrations of total tartrate and sodium chloride at a pH of 5.5 decrease the initial maximum current, the concentrations of 0.1 to 0.5M of total tartrate and 0.05 to 0.9M of total sodium chloride with 0.05M hydroxylamine appear to be about the best compromise to prevent the precipitation of metals and still obtain satisfactorily rapid deposition of copper. Rising the temperature as well as sufficient stirring increase greatly the initial maximum current.

Applying these results, the controlled potential electrolytic deposition of copper, bismuth, lead, cadmium, and zinc have been made to establish the optimum conditions for the determination. Influences of other elements have also been tested. Aluminum interferes the deposition of copper, bismuth, lead, cadmium, and zinc. However, amounts of aluminum up to 100mg can be permitted, provided the cathode potentials for each deposition are increased to more negative.

From these data an automatic controlled potential electrolytic procedure that permits the successive separation and determination of copper, bismuth, lead, cadmium, and zinc has been developed.

Using developed procedure, copper, bismuth, lead, zinc in 2011 alloy and copper, lead in copper-arsenic mother alloy may be satisfactorily determined without any intermediate treatment of the solution, except that the preliminary sodium hydroxide-sulfide separation for the metals in 2011 alloy is required.

1. 緒 言

定電位電解法が紹介されて各種の自動定電位電解装置が市販されてから、これに関する多数の研究論文が発表され¹⁾また総説も書かれていて、広く現場分析に利用されて²⁾いる。この定電位電解法は Sand³⁾によって分析化学に導入せられたが、その後 Lingane⁴⁾によって画期的な開拓が行なわれた。⁵⁾

電解分析は定電位電解法で行なわれるべきものであることは、すでに多くの著書に述べられていることから明らかである。動作電極の電位を一定に保つことができるならば、それが最も望ましい電解法であることはいまさら多言を要しない。

酒石酸塩電解液を用いた定電位電解分離定量に関しては Lingane,⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾ 石橋らの報告があり、また最近では田中¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾によって各種電解液を用いた定電位電解分析法に関する一連の研究成果が報告されている。

筆者らも定電位電解装置を用いる分析法の現場分析への効果的な応用を目的として種々検討を試みてきた。本報では、白金電極を用いる定電位電解法による各種金属の分析法に関する研究の一部として、現場分析に応用し一応の成果を得ている酸性酒石酸ナトリウム電解液を用いる銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛およびアンチモンの定電位電解分離定量について報告する。

2. 定電位電解法における電解経過

定電位電解法はポーラログラフィーの理論と密接不可分の関係にあって、その内容は理論面と応用面に分離しがたく、またその成果はただちに現場分析に利用できるものとされている。³⁾⁷⁾⁸⁾そこで、定電位電解法における電解経過を諸文献を参考にして理論面より要約することにする。

電解槽の両極に電圧 E を加えるとその電圧は

$$E = (E_a + \omega_a) - (E_c + \omega_c) + IR \quad (1)$$

³⁾⁸⁾⁹⁾ のように配分される。 E_c および E_a は次の Nernst 式で与えられる：

$$E_c = E_c^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (\text{volt}) \quad (2)$$

$$E_a = E_a^\circ - \frac{0.0591}{n'} \log \frac{[\text{Red}']}{{[\text{Ox}']}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{volt}) \quad (3)$$

ただし、 E_c° 、 E_a° は陰極および陽極反応の標準酸化電位、 n 、 n' は反応に関与する電子数、 $[\text{Red}]$ 、 $[\text{Ox}]$ 、 $[\text{Red}']$ 、 $[\text{Ox}']$ は陰極、陽極表面における還元体、酸化体の濃度で正しくは活量である。

いわゆる通常の定加電圧電解を行なったとすれば、 E_c 、 E_a および IR の各項は電解の進行にともなって独立して変化する。ゆえに式(2)で E_c は降下し反対に式(3)の E_a は上昇する。また IR は小さくなつて陰極電位は次第に負電位に移り、結果として電極反応は次段の卑金属還元を起す。

また定電流電解でも E_c の降下と E_a の上昇は同様であつて結果として E も増加する。

いま 2 価金属イオンが金属電極上に還元析出するものとして、溶液中の濃度が $10^{-6}\text{M}/\text{l}$ に減少したとき電解が定量的に完了したものと考えるならば、式(2)において $[\text{Red}] = 1$ であり 25°C では

$$E_c = E_c^\circ + \frac{0.0591}{2} (-6) \cong E_c^\circ - 0.177 \quad (\text{volt}) \quad (4)$$

の陰極電位が必要である。しかし金属電極または水銀電極のいづれの場合でも完全な可逆系はあり得ないので、 E_c の電位に保つて式(4)の平衡に達することは不可能であり、実際には式(1)で示される $(E_c + \omega_c)$ の電位が必要であるから定電位電解における Nernst 式の実用的価値は殆んどない。

定電位電解では電流はほぼ拡散に支配されており、したがつて電解途上における電流減少は反応の進行状況を指示

している。電流が拡散に支配されるとすれば、Fick の法則により

$$\frac{dN}{dt} = DA \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (5)$$

ただし、 dN/dt ：単位時間に反応する Mol 数
($\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}$)

D ：拡散定数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

A ：電極表面積 (cm^2)

dC/dx ：電極表面の濃度勾配
($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$)

瞬間電流は次式で示されから

$$i_t = nF \left(\frac{dN}{dt} \right) \quad (6)$$

n ：反応に関与する電子数

F ：Faraday 定数

式 (5) および式 (6) より

$$i_t = nFDA \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (7)$$

電解が十分速やかに行なわれれば、電極表面濃度は母液濃度に比較して無視されるから、拡散層の厚さを δ で表わせば

$$i_t = nFDA \frac{C}{\delta} \quad (8)$$

液量を V で表わせば

$$N = CV \quad (9)$$

式 (6) および式 (9) より

$$i_t = nFV \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad (10)$$

ゆえに濃度の減少速度は、式 (8) および式 (10) より

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{DAC}{V\delta} \quad (11)$$

式 (11) を $t=0$ より t まで積分すれば

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = - \frac{DA t}{V\delta} \quad (12)$$

$$C_t = C_0 e^{-DA t / V\delta}$$

$DA/V\delta$ は理論的に定数 K' として表わすことができるから

$$C_t = C_0 e^{-K' t} \quad (13)$$

式 (8) および式 (13) より次式：

$$i_t = i_0 e^{-K' t} = i_0 10^{-K t} \quad (14)$$

を得る。

式 (14) で明らかなように定電位電解では電流は対数函数的経過をもって減少する。ゆえに、電解を迅速に行なうためには K' を大きくすればよい。すなわち、液温を上昇させて D を大きく、電極表面積 A を大きく、電解液量 V を小さく、また攪拌を激しくして δ を小さくすればよい。この推論は常法の電解にも同様に成立することであるが、初濃度が電解所要時間に与える影響は少く、ことに加電圧は全く影響がないことを示している。

3. 実験方法

3.1 主な装置と試薬

柳本自動定電位電解装置

島津ガラス電極 pH メーター GU-1型

標準銅溶液：純度 99.9% 以上の金属銅 1g を硝酸 (1+1) 15ml に溶解し蒸発乾固したのち、塩酸 15ml づつを加えて 2 回この操作をくり返して硝酸を除去した。つぎに、塩酸 (1+1) 20ml を加えて溶解し正しく 1ℓ にうすめて調製した。

標準ビスマス溶液：純度 99.9% 以上の金属ビスマス 1g を硝酸 (1+1) 15ml に溶解し蒸発乾固したのち、塩酸 15ml づつを加えて 2 回この操作をくり返して硝酸を除去した。つぎに、塩酸 (1+1) 60ml を加えて溶解し正しく 1ℓ にうすめて調製した。

標準鉛溶液：純度 99.9% 以上の金属鉛 1g を硝酸 (1+1) 15ml に溶解し、シラップ状に加熱濃縮したのち、水を加えて溶解し正しく 1ℓ にうすめて調製した。

標準カドミウム溶液：純度 99.9% 以上の金属カドミウム 1g をはかりとり、銅と同様に処理して調製した。

標準亜鉛溶液：純度 99.9% 以上の金属亜鉛 1g をはかりとり、銅と同様に処理して調製した。

標準アンチモン溶液：純度 99.8% 以上の金属アンチモン 1g を王水 15ml に加熱溶解し、硫酸 (1+1) 5ml を加えて硫酸白煙としたのち、酒石酸 2g と塩酸 (1+1) 20ml を加えて加熱溶解し、室温に冷却後、正しく 500ml にうすめて調製した。

酒石酸

水酸化ナトリウム溶液 (20%)、塩酸

塩酸ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドラジン

3.2 実験方法

電解液の調製法：標準銅溶液を銅として 50mg になるように電解用ビーカー (容量 250ml) に分取し、酒石酸 6g と塩酸ヒドロキシルアミン 2g を加えて溶解したのち、水酸化ナトリウム溶液と塩酸で pH を 2~7 に調節して 200ml にうすめて電解液を調製する。

析出電位の測定法：調製した電解液は、JIS 規格による白金電極を用いて、飽和カロメル電極を参照電極として、液温を $21 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ちマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌しながら電解を行なう。析出電位は Förster の方法に準じて、飽和カロメル電極に対して陰極電位を +0.5V 付近より次第に負電位に移行させて 0.05V ごとに変化させた陰極電位と電解電流の関係を測定し、作図してグラフ上から求める。

電解定量法：電解液を適切な温度に保ち、攪拌を十分に行なって、JIS 規格による白金電極を用い、被電解金属イオンの電解液について実験の結果求めた析出電位にもとづいて定めた陰極電位に設定して電解を行なう。電解が進行して電流がそれ以上減少しなくなってから、さらに約 15 分間電解を継続して電解終了とする。電極は電流を通したまま引き上げ、水つぎにアルコールで洗浄したのち、110°C で乾燥し室温に冷却後秤量して定量する。

4. 実験経過および考察

4.1 銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛およびアンチモンの析出電位と pH

「電解液の調製法」にしたがって pH を 2~7 に調節して調製した銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛およびアンチモンの 0.2M 酒石酸ナトリウム電解液を用いて、「析出電位の測定法」により各金属イオンの析出電位を測定した。同様な方法で、陽極復極剤に塩酸ヒドラジン 2g を加えた電解液および陽極復極剤を全く加えないで調製した電解液についても測定した。なお、ビスマス、カドミウムおよび亜鉛については、銅鍍金白金陰極を用いた場合の析出電位についても測定した。以上の結果を Fig. 1 に示した。求めた各金属の析出電位は、白金電極の重量増加から、また肉眼による観察もあわせて行なって確認した。

各金属イオンの pH 2~7 の 0.2M 酒石酸ナトリウム電解液における析出電位は、銅、ビスマス、鉛、カドミウム、および亜鉛の順序でより負電位側に認められた。ただし、ビスマスは pH 5.5 付近より pH 7 の範囲では、鉛よりも負電位側に析出電位を与えた。

銅の析出電位は塩酸ヒドラジンを加えた電解液では、塩酸ヒドロキシルアミンを加えた電解液における析出電位と比較してより負電位になることが認められた。また、ビスマスは pH 6 付近の電解液で、そしてカドミウムも pH 7 付近の電解液で同様な結果を与えた。pH 2~5 の電解液におけるビスマス、pH 2~6 の電解液におけるカドミウムの析出電位は、鉛および亜鉛の析出電位と同様に陽極復極剤の種類による影響は認められなく測定誤差範囲内で一致した析出電位を与えた。

陽極復極剤を加えない電解液では、銅の析出電位が pH によって大きく変り、また鉛は陰極および陽極の両極に析出した。銅および pH 6~7 の電解液におけるビスマスの析出電位をのぞいて、pH 2~5 の電解液におけるビスマスおよび pH 2~6 の電解液における鉛、カドミウム、亜鉛の析出電位は、陽極復極剤を加えた電解液における析出電位と測定誤差範囲内で一致した。

銅鍍金白金陰極を用いたときのビスマス、カドミウムおよび亜鉛の析出電位は、白金陰極を用いたときの析出電位と比較してビスマスは測定誤差範囲内で一致したが、カドミウムおよび亜鉛はわずかづつ正側に移行した負電位に析出電位を与えた。

電解液の pH と析出電位の関係では、陽極復極剤を加えた pH 2~7 の電解液におけるビスマスおよび陽極復極剤を加えない pH 2~7 の電解液における銅およびビスマスの析出電位が、pH の函数として大きく変化して pH が高くなるとより負電位になることがわかった。鉛、カドミウムおよび亜鉛の析出電位にもわずかであるが同様な傾向が認められた。

アンチモンは、塩酸ヒドロキシルアミンを加えた pH 2~7 の電解液では -0.9 ± 0.1 V 対 S.C.E. また塩酸ヒドラ

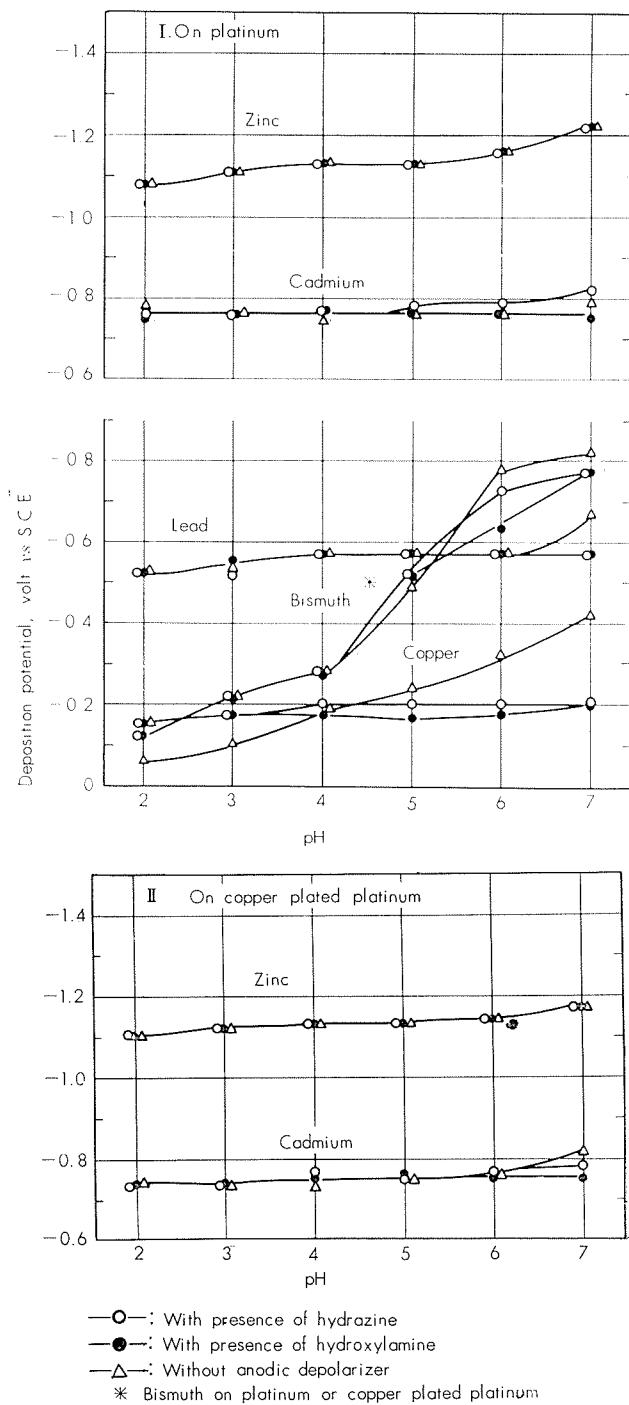


Fig. 1 Deposition potentials of copper, bismuth, lead, cadmium, and zinc from 0.2M tartrate solutions as a function of pH at 22°C.

ジンを加えた pH 2~7 の電解液では -0.77 ± 0.05 V 対 S.C.E. の電流一電圧関係線上に屈折点を与えたが、白金電極の重量増加が殆んど認められなかったのでこれらの電解液からは析出しないように思われる。

その他、スズは pH 2~6 の電解液において酒石酸と安定な錯塩を形成して溶存するために全く析出しなく、またヒ素、ニッケル、コバルトおよびマンガンも全く析出しないことを確認した。

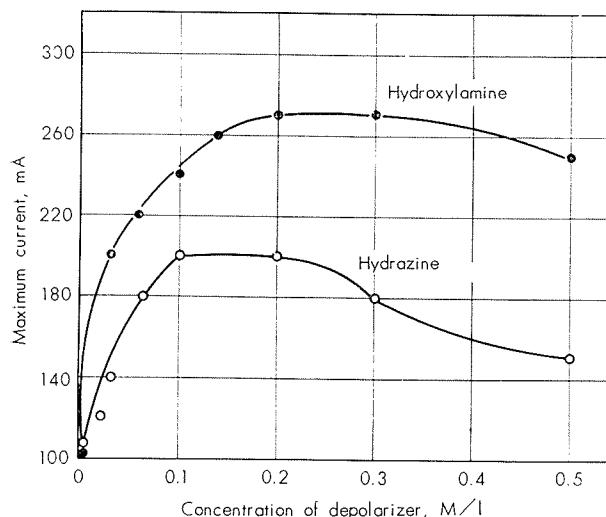
以上の結果から、銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛

およびアンチモンをそれらの混合した酸性酒石酸ナトリウム電解液から定電位電解分離できることがわかった。

4・2 陰極電位の設定と陽極復極剤およびその濃度

ポーラログラフィーで示される半波電位 $E_{1/2}$ は過電圧 ω_c を含めた電位として表示されている。ゆえに水銀陰極を用いるとき式(4)から $E_{1/2} - 0.177$ volt を設定電位とすることができるが、本操作では白金指示電極による $E_{1/2}$ ³⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ を用いなければならない。以上の理由から以後の操作における陰極電位の設定には、Fig. 1 に示した析出電位より負側に 0.1~0.2 volt 大きくした電位を陰極電位として設定した。

陽極復極剤を用いることは、陽極反応を防止して陰極電位を安定に保つために有効である。その主なものに塩酸ヒドロキシルアミンと塩酸ヒドラジンがあり、その復極能について Lingane の研究がある。¹⁰⁾ また、これらの陽極復極剤は、銅などの金属イオンを低原子価に還元して金属への析出を容易にすることが知られている。そこで、「電解液の調製法」にしたがって陽極復極剤の添加量を各種に変化して調製した銅 50mg を含む pH 5.5 の 0.2M 酒石酸ナトリウム電解液を用い、陰極電位を -0.30V 対 S.C.E. に設定して操作して電解電流におよぼす影響を検討した。実験結果を Fig. 2 に示した。



50mg of copper from 200ml of solution at pH 5.5 containing 0.2 M total tartrate at 16°C and cathode potential -0.30 volt vs. S.C.E.

Fig. 2 Influence of the hydrazine, and hydroxylamine concentration on rate of deposition.

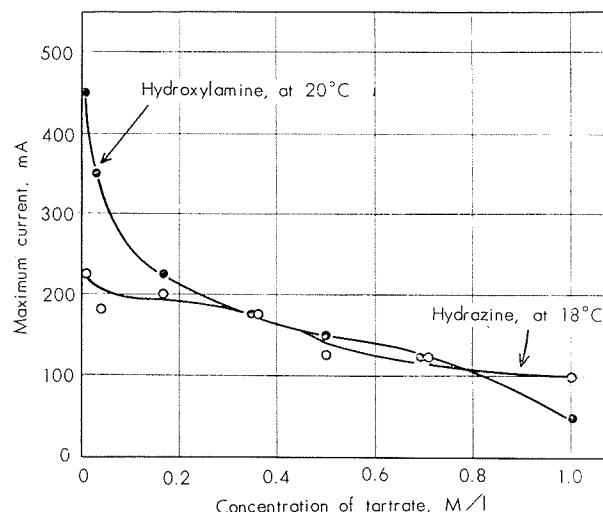
電解初期電流は、同一モル濃度の塩酸ヒドロキシルアミンと塩酸ヒドラジンを加えた電解液で比較した場合、0.02~0.5M の範囲では塩酸ヒドロキシルアミンを加えた電解液のほうが大きかった。そして塩酸ヒドロキシルアミンは 0.2~0.3M、また塩酸ヒドラジンは 0.1~0.2M の電解液でそれぞれ最大の電解初期電流を与えた。

なお、これらの陽極復極剤を加えた電解液では、鉛は陽

極への析出が完全に防止されて陰極へ金属鉛として定量的に析出することを確認した。

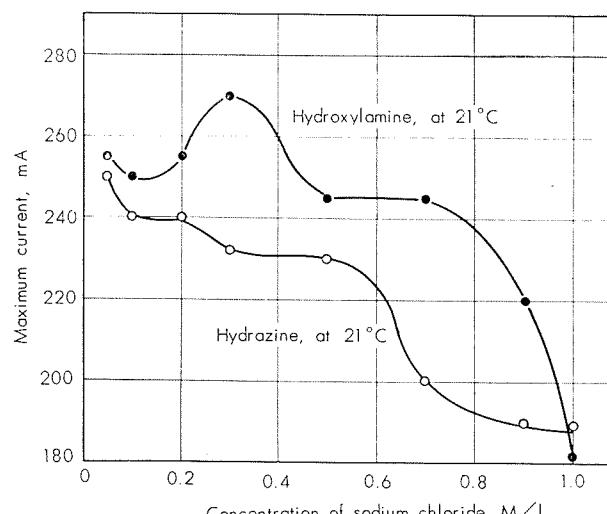
4・3 酒石酸ナトリウムおよび塩化ナトリウム濃度の影響

電解液の組成は復極剤を含めてポーラログラフ的検討によって選定されるものである。ここでは、電解液を構成する酒石酸ナトリウムおよび塩化ナトリウム濃度が、電解初期電流におよぼす影響を明らかにするために検討した。実験には、「電解液の調製法」にしたがって酒石酸および塩化ナトリウムをそれぞれ 0.01~1M に変化して調製した銅 50mg を含む pH 5.5 の電解液を用い、陰極電位を -0.30 V 対 S.C.E. に設定して行なった。実験結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。



50mg of copper from 200ml of solution containing 0.05 M depolarizer at pH 5.5 and cathode potential -0.30 volt vs. S.C.E.

Fig. 3 Influence of the total tartrate concentration on rate of deposition.



50mg of copper from 200ml of solution at pH 5.5 containing 0.2M total tartrate and 0.05M depolarizer and cathode potential -0.30 volt vs. S.C.E.

Fig. 4 Influence of the sodium chloride concentration on rate of deposition.

酒石酸ナトリウムは濃度が高くなると電解初期電流を小さくした。電解初期電流におよぼす影響の度合は、陽極復極剤に塩酸ヒドロキシルアミンを加えた0.1M以下の低い酒石酸ナトリウム濃度の電解液において大きく認められた。0.2M以上の電解液ではその影響は比較的に小さかった。また、塩酸ヒドラジンを加えた電解液では、酒石酸ナトリウム濃度の増加による電解初期電流の減少の割合が比較的に小さかった。

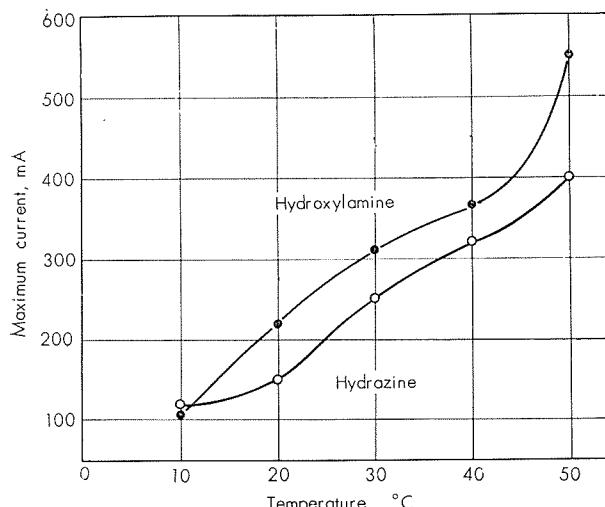
塩化ナトリウムは塩酸ヒドロキシルアミンを加えた電解液では0.05~0.9M、また塩酸ヒドラジンを加えた電解液では0.05~0.6M溶存するとき、塩化ナトリウムを加えない電解液における結果と比較して、わずかであるが電解初期電流を大きくした。しかし、塩化ナトリウム濃度がさらに高くなると、いづれの電解液でも電解初期電流が減少することが認められた。

これらの結果は銅イオンの溶存状態にもとづくものと考えられ、酒石酸錯塩のときは非常に安定であるが、これに適切量の塩化ナトリウムが加えられると拡散定数の大きい塩化物錯イオンを形成するために析出が容易になるものと考えられる。

以上の結果から、被電解金属を加水分解させることなく操作できる量にとれば、0.1~0.5M酒石酸ナトリウム電解液を用いるのが適切である。

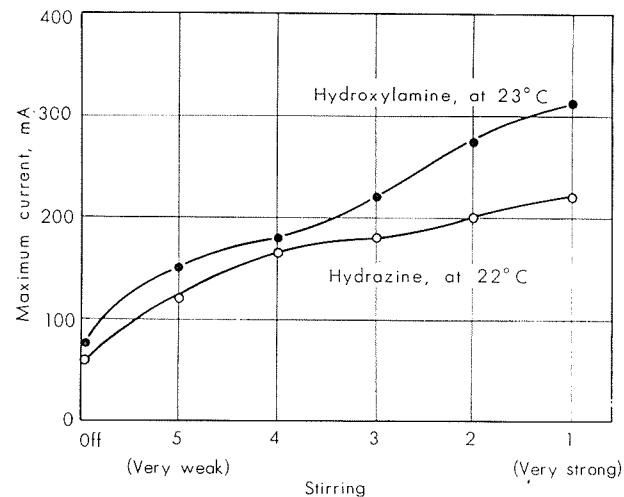
4・4 液温の影響と攪拌効果

「電解液の調製法」にしたがって調製した銅50mgを含むpH5.5の0.2M酒石酸ナトリウム電解液を用い、電解液の温度を10~50°C、また攪拌を電解装置に付属のマグネチックスターラーによりOFF, 5(弱), 4, 3, 2, 1(強)に変化して、電解初期電流におよぼす温度と攪拌の効果を検討した。実験結果をFig. 5およびFig. 6に示した。



50mg of copper from 200ml of solution at pH 5.5 containing 0.2M total tartrate and 0.05 M depolarizer and cathode potential -0.30 volt vs. S.C.E.

Fig. 5 Influence of temperature of the solution on rate of deposition.



50mg of copper from 200 ml of solution at pH 5.5 containing 0.2M total tartrate and 0.05 M depolarizer and cathode potential -0.30 volt vs. S.C.E.

Fig. 6 Influence of stirring on rate of deposition.

液温の上昇によって電解初期電流は著しく増大し、10°Cにおける電解初期電流と比較して30°Cでは約3倍、50°Cでは約5倍に増大した。

また、攪拌効果も非常に大きく、十分攪拌（スターラーのスキッヂ“1”）を行なうときには、全く攪拌を行わない電解液における電解初期電流と比較して約5倍に増大した。

なお、温度および攪拌効果と復極剤との関係では、塩酸ヒドロキシルアミンを加えた電解液の方が塩酸ヒドラジンを加えた電解液よりも電解初期電流は大きくまた増大する割合も大きかった。

以上の結果から、式(14)のKは、電解液の温度を上昇しました攪拌を十分に行なうことによって非常に大きくなることが明らかになった。

4・5 銅、ビスマス、鉛、カドミウムおよび亜鉛の定電位電解定量と緩衝剤および電解液の温度

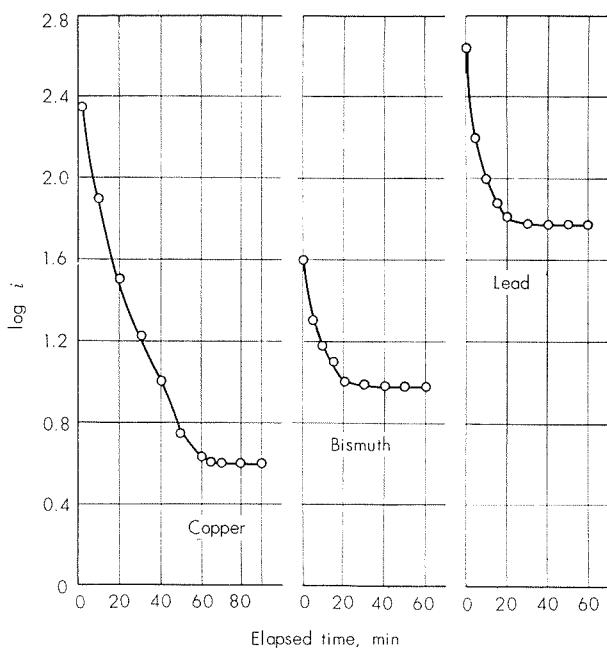
「電解液の調製法」にしたがって調製した被電解金属2~250mgを含むpH2.0~7.0の0.05M塩酸ヒドロキシルアミン・0.2~0.4M酒石酸ナトリウム電解液を用い、温度を10~30°Cに調節して、陰極電位を銅の電解析出には-0.30V対S.C.E.、ビスマスには-0.25(pH2.0)~-0.85(pH6.0)V対S.C.E.、鉛には-0.65V対S.C.E.、カドミウムには-0.85V対S.C.E.および亜鉛には-1.30V対S.C.E.に設出して定電位電解定量して、各金属の析出状況、定量結果、電解初期電流、電解終了点の判定および電解液のpHの変化などを検討した。実験結果の一例をTable 1に示した。また、塩酸ヒドラジンを復極剤に用いた電解液における銅、ビスマスおよび鉛の電解経過を $\log i$ と経過時間の関係で作図してFig. 7に示した。

0.2M酒石酸ナトリウム電解液では、電解液のpHが3~6のとき銅は70mg、ビスマス、鉛、カドミウムは各々

Table 1 Characteristics of copper, bismuth and lead depositions onto platinum cathode, and cadmium and zinc onto copper plated cathode from 200 ml of solutions containing 0.4M total tartrate and 0.05M hydroxylamine hydrochloride.

Metals	pH		Cathode potential, V vs. S.C.E.	Maximum current, mA	Tempera-ture, °C	Elapsed time, min	Metals, mg		
	Initial	Final					Taken	Found	Difference*
Cu	2.0	2.0	-0.30	250	21	80	50.0	49.7	-0.3
	3.0	2.9	-0.30	230	22	80	50.0	49.9	-0.1
	4.0	4.0	-0.30	230	24	80	50.0	49.9	-0.1
	5.0	4.9	-0.30	350	26	80	50.0	49.9	-0.1
	6.0	5.9	-0.30	320	20	80	50.0	49.8	-0.2
Bi	2.0	2.0	-0.20	160	23	80	50.0	41.8	-8.2
	3.0	2.9	-0.25	160	24	80	50.0	49.6	-0.4
	4.0	3.9	-0.35	155	26	80	50.0	50.2	+0.2
	5.0	4.9	-0.60	310	27	80	50.0	50.3	+0.3
	6.0	5.9	-0.85	600	24	80	50.0	49.8	-0.2
Pb	2.0	2.0	-0.65	300	23	80	50.0	48.9	-1.1
	3.0	2.9	-0.65	260	24	80	50.0	50.4	+0.4
	4.0	4.0	-0.65	175	21	80	50.0	50.3	+0.3
	5.0	5.0	-0.65	175	23	80	50.0	50.6	+0.6
	6.0	5.8	-0.65	130	23	80	50.0	49.7	-0.3
Cd	2.0	1.9	-0.85	310	20	80	50.0	49.3	-0.7
	3.0	2.9	-0.85	350	21	80	50.0	49.7	-0.3
	4.0	3.8	-0.85	400	22	80	50.0	49.8	-0.2
	5.0	5.0	-0.85	350	23	80	50.0	49.6	-0.4
	6.0	5.9	-0.85	300	24	80	50.0	50.2	+0.2
Zn	4.0	3.9	-1.30	1250	24	60	10.0	10.1	+0.1
	5.0	4.8	-1.30	2150	23	60	10.0	9.8	-0.2
	6.0	5.9	-1.30	3300	23	60	10.0	9.9	-0.1
	7.0	6.8	-1.30	1200	23	60	10.0	10.1	+0.1

* Difference=Metal found—Metal taken



Copper at pH 5.5 and cathode potential -0.30 volt vs. S.C.E., bismuth at pH 4.0 and cathode potential -0.40 volt vs. S.C.E. and lead at pH 4.0 and cathode potential -0.65 volt vs. S.C.E. from 200ml of solutions containing 0.2M total tartrate and 0.05M hydrazine dihydrochloride. Temperature 30°C.

Metals	Cu	Bi	Pb
Metal deposited, mg	50.0	10.1	10.1
Difference, mg	-0.1	+0.1	+0.1

Fig. 7 Log i -time curves for the deposition of 60 mg of copper, 10mg of bismuth, and 10mg of lead onto platinum cathode.

10mg、および亜鉛は pH 4~7 で 10mg まで良好な析出状態で定量的に電解析出した。0.4M 酒石酸ナトリウム電解液では、銅は電解液の pH が 3~6 のとき 250mg、ビスマス、鉛、カドミウムは各々 50mg、および亜鉛は pH 4~7 で少くとも 10mg まで良好な析出状態で定量的に電解析出した。この場合、ビスマス、鉛、カドミウムおよび亜鉛の電解析出には、白金陰極よりも銅鍍金白金陰極を用いるとき析出状態がより良好であることが認められた。各々被電解金属が各電解液についての上記の濃度を越えると析出状態が悪くなり、特に陰極内面に析出した層がハク離しやすくて定量的な結果を得ることができなかった。なお、亜鉛は各電解液の pH が 2~3.5 のとき電極引き上げ時に析出した亜鉛がすみやかに再溶解し、銅は電解液の pH が 6~7 のときには復極剤により一部が金属銅に還元され電解析出した銅は析出状態が非常に悪いので、これらの pH の電解液を用いることは適切でないことがわかった。また、ビスマス、鉛およびカドミウムは pH 2.0 の電解液ではいづれも析出状態が悪くまた析出が不完全であって、この電解液では電解電流の減少変化が認められなくなつてもただちに電解終了と判定することは大きな誤りを生ずることになるので注意する必要があった。

以上の結果から、被電解金属の各々を良好な析出状態で定量的に電解析出させるためには、被電解金属とその濃度に応じて酒石酸ナトリウム濃度、pH および K を適切な大きさに保つことが必要であることがわかった。 K に関

しては、電解液の温度を30°C以下に調節しました。攪拌速度を適切に調節して、電解初期電流があまり大きくならない大きさに保つのが適切であった。また、電解液の温度は、被電解金属の過電圧に変化を与えないためにも30°C以下に調節することが必要である。

なお、実験範囲の被電解金属濃度の電解液では、電解の進行にともなう電解液のpH変化は微少であって特に分離能に大きく影響するような変化は認められないので、緩衝剤を加えなくても十分操作できることを確認した。

その他、鉛の定量結果は理論値と比較してやや高い傾向がある。したがって、高い鉛量については析出させた金属鉛を硝酸に溶解したのち、常法のように陽極上に過酸化鉛として電解析出させて定量することが考えられる。

電解経過はFig. 7から明らかなように、電解電流は対数函数的経過をもって減少し十分に時間が経過したとき電解電流の減少はもはや認められなくなる。このような状態が約20分間継続されたとき、Table 1に示した結果より、pH 3~6, 7の電解液における被電解金属の析出は終了したものと判定できることを確認した。

4・6 アルミニウム濃度の影響

2011合金中の銅、ビスマスおよび鉛の定電位電解分離定量に応用するためにアルミニウム濃度の影響を検討した。実験には、「電解液の調製法」にしたがって調製したアルミニウムの各種量と銅50mgを含むpH 5.5の0.2M酒石酸ナトリウム電解液を用い、陰極電位を-0.30V対S.C.E.に設定して検討した。電解初期電流とアルミニウム濃度の関係を作図してFig. 8に示した。

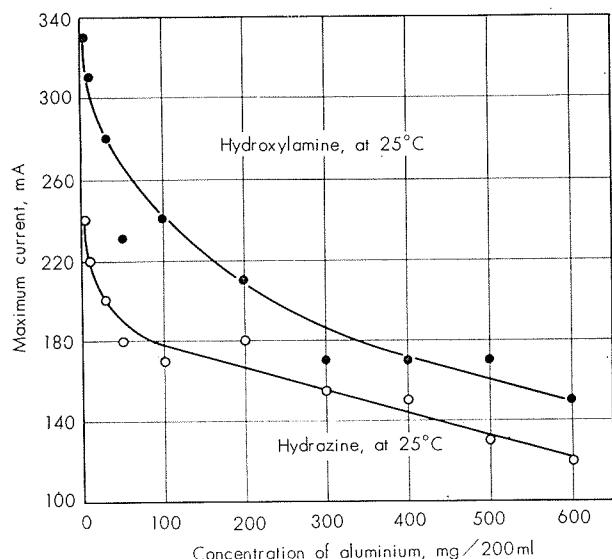


Fig. 8 Influence of the concentration of aluminum on rate of deposition.

アルミニウムは電解初期電流を減少させまた電流効率を低下させるようで、アルミニウム100mgを含む電解液からの銅の析出は不完全でありまた電解所要時間をみた場合同一条件のアルミニウムを含まない電解液からの析出所要時間と比較して著しく長くなった。しかし、陰極電位を銅の析出に対しては電解液のpH 5.5で-0.35V対S.C.E.、ビスマスはpH 3~4で-0.45V対S.C.E.、鉛はpH 3~6で-0.70V対S.C.E.、カドミウムはpH 3~6で-0.90V対S.C.E.および亜鉛はpH 4~7で-1.60V対S.C.E.に設定して電解することにより、電解液200ml中アルミニウム100mgまで許容できた。

以上の結果から、多量のアルミニウムの溶存は好ましくないことがわかった。

5. 分析方法

以上の結果にもとづいて、2011合金および銅・ヒ素母合金の分析方法を確立した。

5・1 2011合金中の銅、ビスマスおよび鉛の定電位電解分離定量法

試料1gを電解用ビーカー(容量250ml)にはかりとり、水酸化ナトリウム溶液(20%)15mlを加えて加熱分解する。温水を用いて約150mlにうすめたのち、硫化ナトリウム溶液(10%)20mlを加えてよくませる。温所に約1時間放置したのち、細密口紙を用いてこしきわけ、沈澱は洗浄溶液[水酸化ナトリウム溶液(2%)と硫化ナトリウム溶液(1%)を1:1の割合で混合して調製する]を用いて十分に洗浄する。

沈澱は口紙上より熱希王水[塩酸(1+1)30mlと硝酸(1+1)20mlを混和して調製する]25mlを注いでもとの電解用ビーカーに溶解する。口紙は温水を用いて十分に洗浄する。溶液は加熱蒸発してシラップ状としたのち、再び塩酸15mlを加えて加熱してシラップ状とする。

酒石酸6gと水約150mlを加えて塩類を加熱溶解したのち、30°C以下に冷却する。塩酸ヒドロキシルアミン2gを加えて溶解したのち、水酸化ナトリウム溶液(20%)と塩酸(1+1)を用いてpHを5±0.5に調節し、水を加えて200mlにうすめて電解液とする。

電解液は30°C以下に保ち、マグネチックスターラーを用いてしづかに攪拌しながら、白金電極を用い、陰極電位^{①②}を-0.30V対S.C.E.に設定して銅を電解定量する。

銅を電解析出後の溶液は、塩酸(1+1)と水酸化ナトリウム溶液(20%)を用いてpHを4±0.2に調節し、銅鍍金白金陰極または白金陰極を用い、陰極電位を-0.40V対S.C.E.に設定してビスマスを電解定量する。^{③④}

つぎに、ビスマスを電解析出した後の電解液から、銅鍍金白金陰極または白金陰極を用い、陰極電位を-0.65V対S.C.E.に設定して鉛を電解定量する。^{⑤⑥}

[注] ① 電解終点は、電解電流の減少がもはや認められなくなつてからこの状態が約20分間継続されることによって判定する。た

だし、この場合電解液の温度および攪拌状態に変化のないように注意しなければならない。

② 電極は電流を通したまま引き上げ、水つぎにアルコールで洗浄したのち、110°Cで20分間乾燥し、室温に冷却後秤量する。

③ もし、試料に亜鉛が含まれているときには、鉛を定量後の電解液のpHを 6.5 ± 0.5 に調節したのち、銅鍍金白金陰極を用い、陰極電位を-0.30V対S.C.E.に設定して亜鉛を電解定量することができる。

5・2 銅・ヒ素母合金中の銅および鉛の定電位電解分離定量法

試料0.25gを電解用ビーカー(容量250ml)にはかりとり、硝酸(1+2)10mlを加えて加熱溶解したのち、引き続き加熱してシラップ状とする。つぎに塩酸15mlづつを加えて2回この操作をくり返す。

酒石酸12gと水約150mlを加えて塩類を加熱溶解したのち、30°C以下に冷却する。塩酸ヒドロキシルアミン2gを加えて溶解したのち、水酸化ナトリウム溶液(20%)と

塩酸(1+1)を用いてpHを4.5±0.5に調節し、水を加えて200mlにうすめて電解液とする。

電解液は30°C以下に保ち、マグネチックスターラーを用いてしづかに攪拌しながら、白金電極を用い、陰極電位^{①②}を-0.30V対S.C.E.に設定して銅を電解定量する。^③

つぎに、銅定量後の電解液から、銅鍍金白金陰極または白金陰極を用い、その陰極電位を-0.65V対S.C.E.に設定して鉛を電解定量する。^{①②}

[注] ①、② 「5・1」の[注]①および②に準ずる。

③ このときの電解液のpHは、4±0.5である。

6. 応用実験

2011合金中の銅、ビスマス、鉛、および銅・ヒ素母合金中の銅、鉛を定電位電解分離定量した。定量結果の一例を、対照のために行なった合成試料による定量結果とあわせてTable 2に示した。

Table 2 Controlled potential electrolytic separation and determination of copper, bismuth and lead in 2011 alloy, and copper and lead in copper-arsenic mother alloy.

Sample		Metal, %			Other metals present, mg	
		Cu	Bi	Pb	Al	As
Synthetic 2011 alloy	Added	5.50	0.50	0.50	10	
	Found	5.48 5.49 5.48	0.49 0.48 0.51	0.48 0.52 0.47		
Synthetic copper-arsenic mother alloy	Added	85.00		0.20		150
	Found	84.97 84.96 85.02		0.18 0.21 0.19		
2011 alloy	Found	5.52 5.55 5.54	0.50 0.48 0.48	0.48 0.47 0.49		
Copper-arsenic mother alloy	Found	84.62 84.66 84.66		<0.02 <0.02 <0.02		

また、2011合金に類似の合成試料中の銅、ビスマス、鉛、および亜鉛の定電位電解分離定量における電解経過の一例を電解電流と経過時間の関係で作図してFig. 9に示した。

7. 総括

定電位電解装置を用いる分析法の現場分析への効果的な応用を目的として行なった実験結果の一部として、酸性酒石酸ナトリウム電解液を用いる銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛およびアンチモンの定電位電解分離定量についてまとめた。

pH 2~7の0.2M酒石酸ナトリウム電解液により白金陰極および銅鍍金白金陰極を用いて測定した各金属の析出電位から、銅、ビスマス、鉛、カドミウム、亜鉛の順序で

それを定電位電解分離できることを確認した。

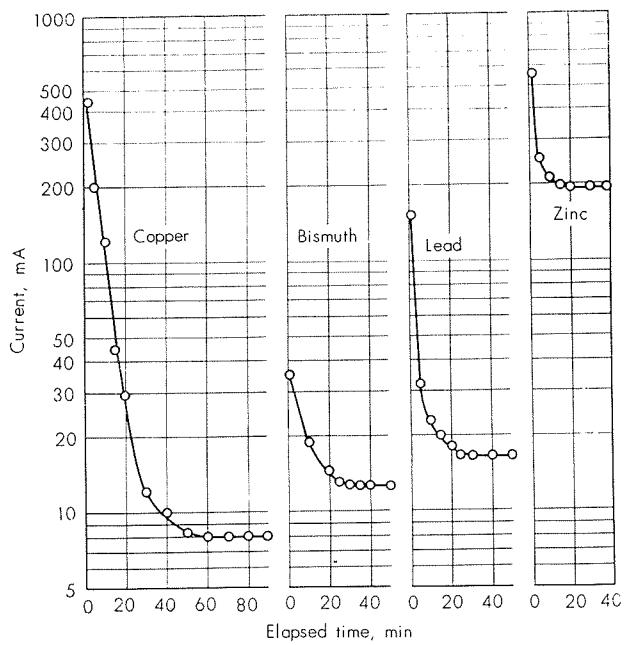
また、式(14)のKの大きさにおよぼす基礎液を構成する酒石酸ナトリウムと塩化ナトリウム濃度、陽極復極剤、電解液の温度および攪拌効果などについて検討して、これらの電解経過におよぼす影響を明らかにした。

これらの基礎的条件の成果にもとづいて、個々の被電解金属の定電位電解定量を行ない、より適切な条件を選定して銅、ビスマス、鉛、カドミウムおよび亜鉛の定電位電解分離定量条件を確立した。

なお、アンチモンの電解析出にはpH 2~7の酒石酸ナトリウム電解液を用いることは適切でなく、その他、スズ、ヒ素、ニッケル、コバルトおよびマンガンも全く析出しないことを確認した。

確立した方法により、2011合金中の銅、ビスマス、鉛、

および銅・ヒ素母合金中の銅、鉛の定電位電解分離定量を行なって良好な結果を得た。



60mg of copper at pH 4.5 and cathode potential -0.30 volt vs. S.C.E., 10mg of bismuth at pH 4.0 and cathode potential -0.40 volt vs. S.C.E., 10mg of lead at pH 4.0 and cathode potential -0.65 volt vs. S.C.E. and 5mg of zinc at pH 4.0 and cathode potential -1.30 volt vs. S.C.E. from 200 ml solution containing 0.2M total tartrate and 0.05M hydroxylamine hydrochloride. Temperature 24°C.

Fig. 9 Current-time curves for the deposition of copper, bismuth and lead onto the platinum cathodes and zinc onto the copper plated cathode by the controlled potential electrolytic separation and determination.

文 献

- 1) 藤永太一郎：電気分析の進歩、最新の分析化学、第2集(1951) 近畿化学工業会編。
- 2) 早川久雄：分析化学進歩総説(1957), 64; (1959), 877.; 石原義博、斎加実彦：分析化学進歩総説(1959), 949.; 宗森信：分析化学進歩総説(1962), 32R.
- 3) 藤永太一郎、武藤義一：分析化学, 4 (1955), 321.
- 4) H.J.S. Sand : J. Chem. Soc., 91 (1907), 373.
- 5) J.J.Lingane : J. Am. Chem. Soc., 67 (1945), 1916.
- 6) 松井元興：電解分析（1932）裳華房。
- 7) 石橋雅義、藤永太一郎：化学の領域 7 (1953), 155; 7 (1953), 305.
- 8) 日本分析化学会編：機器による化学分析（1954）丸善。
- 9) 日本化学会編：化学便覧（1958）丸善。
- 10) J.J.Lingane, S.L.Jones : Anal. Chem., 23 (1951), 1798.
- 11) 石橋雅義、藤永太一郎：分析化学 2 (1953), 342.
- 12) 田中正雄：分析化学 6 (1957), 341, 344, 409, 413, 477, 482, 617; 8 (1959), 501, 508; 12 (1963), 631, 641, 719, 723.
- 13) I.M.Kolthoff, J.J.Lingane : *Polarography vol. 1 Interscience Publ. Inc., New York* (1952).
- 14) 品川睦明：ポーラログラフ分析法（1960）共立出版。

R-32

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

アルミニウムの表面処理について（第5報）
硬質陽極酸化法

鈴木敏夫 西邑弘

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムの表面処理について（第5報）

硬質陽極酸化法

鈴木敏夫* 西邑 弘**

はじめに

アルミニウムの一般的な陽極酸化の概略は前報までに述べた。これらの処理の目的は耐食性の向上と装飾的な改良がその中心課題であった。しかしながらアルミニウムの新しい使用分野の開発とともに、特に工業用材料として、アルミニウムの表面の改良が主要なテーマになってくると、陽極酸化法の領域においても新しい発展が望まれるようになり、その要望に応じてこの領域でも目覚ましい開発がなされ、例えば硬くて且つ耐摩耗性のある皮膜を生成する、いわゆる、硬質皮膜法が新しい処理法として一般に多大の関心を持ってむかえられるようになってきた。

この硬質皮膜法は欧州においてシュウ酸を用いる方法、米国およびソ連で硫酸を用いる方法として開発されたがこれらの方によってアルミニウムおよびその合金は新しい工業的使用領域を開拓したといえる。これらの処理で得られる皮膜の特徴は一般的の陽極酸化で生成される場合に比べて、著しく硬くて強い皮膜であるということであり、鋼やクロームメッキの分野に十分喰い込む能力をもっており、今後の発展は期待されてよい。

ともあれ、わが国においてはその工業化の実施は未だ軌道に乗った状態にあるとはいえない。その理由は多々あるが、その一つとして、これこそが硬質皮膜の特徴を最大限に活用した使用法であるというものが見あたらぬことにある。そしてこれはそのまま皮膜の性質を完全に理解していないことに結びつく。このような観点から、硬質皮膜法の特徴を検討することは大いに意義があると思われる。以下にその概略を述べる。

1. 硬質皮膜法

陽極酸化の重要性が増すとともに、耐摩耗性や硬さについても関心が高まり、これらの諸性質の向上のためこれまでの概念を打ち破った電解条件が検討されるようになって、浴温度、電流密度、浴電圧および熱移動の間の関係から重要な結論が導かれることができた。さらに電解液やその濃度による皮膜の硬さの依存性も調べられ、新しい電解液の開発もなされた。¹⁾ 過去10年間に普及した硬質皮膜法には次のような方法がある。

Alcoa-Martin 法、LPW 法、Hardas 法、Sanford 法、Toro 法、および Alumilite 法の各 Process に代表され

るグループがある。これらのグループに属する処理法の特徴は、0°C に近い浴温度が指定されている限りにおいては共通しており、低温電解液によって、生成する酸化物の化学的溶解を抑制することにより硬い皮膜を生成させるのである。さらに低温電解法に対して、液温は常温近くでありながら特殊な電解液を用いて硬質皮膜を得る方法に、Kalcolor 法（スルホサリチル酸を使用）、Taylor 法（メリット酸を添加し液温も変化させる）がある。これらはその生成する皮膜の特性から新しい分野が期待できる処理法であろう。

硬質皮膜法は普通の陽極酸化よりも結果的により厚い皮膜になることが多いので厚い皮膜の生成されることは必要な条件になっている。これと関連して厚膜皮膜（しかも硬い皮膜）を生成する方法も検討せられており、例えば、²⁾ J. M. Kape は硫酸溶液にエチレングリコール、グリセリン、又はトリエタノールアミンを添加して所期の目的を達している。

以上のことから、硬質皮膜法といつてもかなり広い分野になるわけであるが、今回は上記のうち硫酸を電解液として低温で処理するもっとも一般的な硬質皮膜法（硬質アルマイトといわれている）を中心に述べる。

2. 電解液の温度

電解中に生成されるアルミニウムの酸化物が硫酸溶液によって化学的に溶解されることに関しては前報で詳細に述べた。これから導かれる結論の一つとして硬質皮膜法が類推されるわけであるが、要するに液温は出来るかぎり低いほうが望ましい。もちろん硫酸溶液の凝固が起つては問題にならないから溶液の凝固点には留意しておく必要がある。第1表に硫酸水溶液の凝固点をまとめておく。

第1表 硫酸の凝固点 (Perry : "Chemical Engineer's Handbook" (1959))

硫酸濃度, %	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
凝固点, °C	-2	-5	-8	-12	-22	-36	-60	-68	-48	-37
硫酸濃度, %	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
凝固点, °C	-29	-29	-40	<-40	-39	-3	+8	-5	-24	+10

又電解液の濃度が皮膜生成に及ぼす影響も大きく、硫酸濃度の低下により急速に溶解量の減少することがわかっている。しかし低濃度溶液では皮膜の生成に異状をきたし、

*研究部

**開発部技術サービス課

ことに濃度 5 %以下の場合には局部的な陽極酸化の現象が起こり、合金によって特有な斑点状を呈する、不均一な皮膜生成になり 10%程度でもムラが生じやすい。⁴⁾従って皮膜の均一性を考えて 15~20%程度が最適と思われる。

これらのことから、液温は -3°C ~ $+5^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なうことが一般に普及してきた。しかし液温を低下させ、かつこれを保冷し、しかも電解中の発熱量 ($0.861 \times \text{ボルト} \times \text{アンペア kcal/hr}$) を取り除くためにはかなりの冷凍設備が必要でこのため相当なコスト高になり、硬質アルマイトの工業化を妨げる大きな要因をなしている。

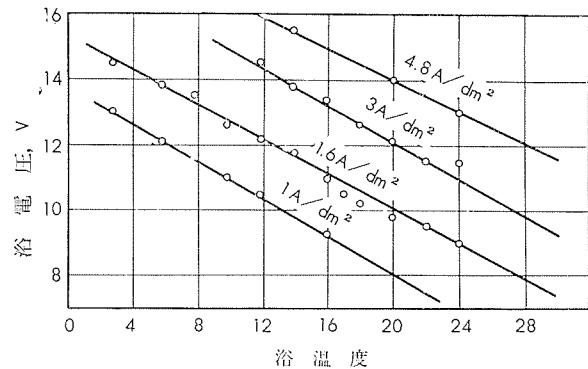
3. 電流密度と浴電圧の関係

皮膜の“Coating Ratio”が電解液の温度、濃度などによって相当変化し、さらに電流密度によつてもはなはだしく影響されることは前報において記述した。結論的にいえば皮膜の C.R. は電流密度の増加につれて増し電解時間が増すとともに減少する傾向にあった。(電流密度が高い場合には増加する。)従って厚く、緻密で硬い皮膜を得るために、低温においてなるべく高い電流密度で短時間に陽極酸化を行なうことが望ましい。しかしながら電流密度を極端にあげることは電解中に過大電流の局部集中の可能性があり皮膜の均一性をそこねる危険性がある。もちろんこれは攪拌を激しくすることである程度は防止できるがやはり原則的には合金の種類によって限度があり、大体数 A/dm^2 であることが多い。

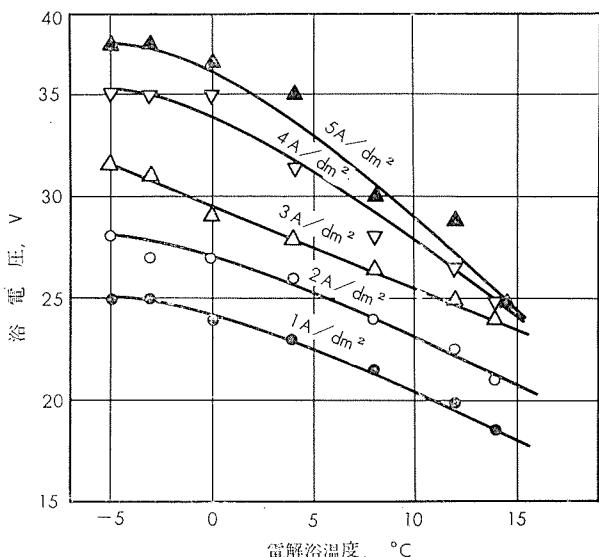
現在採用されている電流密度の値は $2\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ でそのうち $4\text{A}/\text{dm}^2$ がもっとも多く、この条件からはずれることはほんのわずかな場合である。すなわち特定のアルミ合金の場合かまたは電源の調整能力に問題がある場合である。

勿論、この $4\text{A}/\text{dm}^2$ の値は全陽極酸化期間中のあらゆる状態下に使われるのではない。局部的な欠陥を避けるためには、大抵はより低い電流密度、又は浴電圧で開始し、徐々に増加させていって $4\text{A}/\text{dm}^2$ の最高値まで達するのである。アルミ合金の組成によって作業条件を調整することは、初期の出版物にも見られるように常に有効である。低温陽極酸化の際に直流法でもっとも重要な附隨現象の一つは、電流密度を一定にするのに必要な浴電圧が相当増加することである。普通の陽極酸化の場合にはまれにのみ浴電圧が上昇するがそれらは増大した皮膜厚さの結果と見なされるが、これも孔断面の増大によってそのような影響は相殺されることができる。せいぜい 20°C の等温度で行なった場合必要な浴電圧の上昇は 30μ 程度まで $0.5\sim 1\text{V}$ 限度である。Al-Si 合金の場合には相当高い上昇を示すがこれは多孔酸化されずに皮膜中に残つてくる合金成分によって孔の断面が減少させられることによると思われる。

このように浴電圧に対して重要な影響を与えるのは浴温度である。その一例を第 1 図、第 2 図に示す。



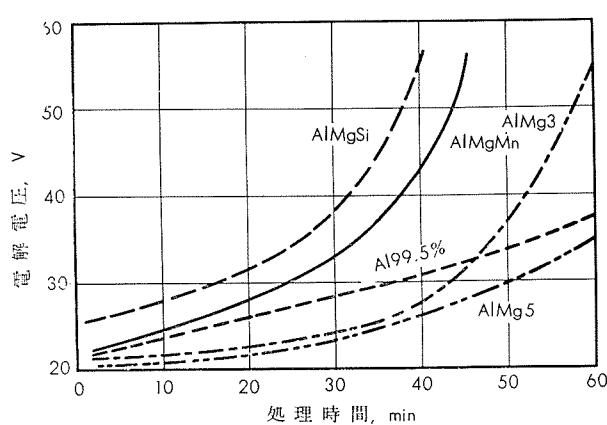
第 1 図 ELSSNER¹⁾ による電流密度と浴温度による電圧の変化を示す関係 (Hydronalium Hy 7 を使用)



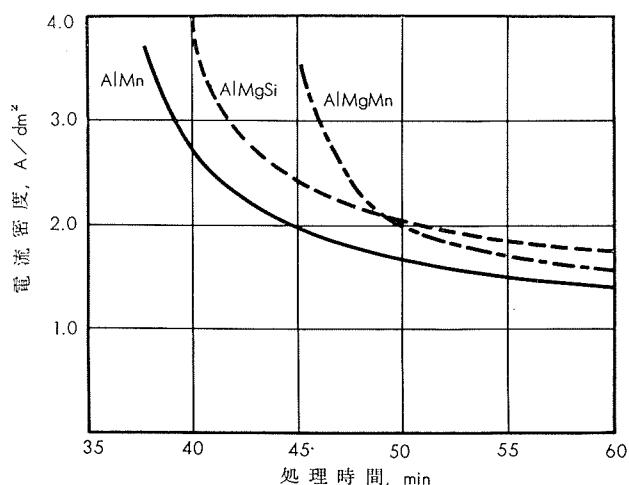
第 2 図 電流密度と浴温度により電圧の変化する傾向を示す、AO 材を用いて、電解 30 分後の関係

またそれらが合金によって変化することは第 3 図に示す。この場合一般の硬質陽極酸化では 60V の浴電圧を最高値にとることが多く、従ってこの浴電圧に達したのちは電流量は減少してゆく。第 4 図に一例を示す。

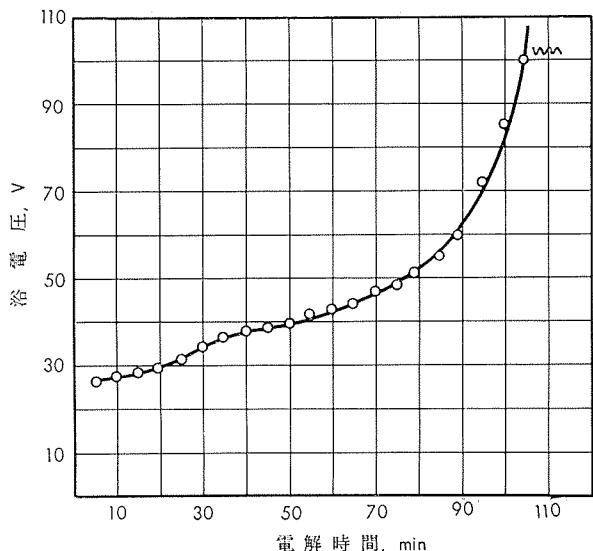
この定電流密度法の最終的な電圧上昇は第 5 図に示すように 100V を越えることもある。このように電解電圧が高くなれば、Keller, Hunter 及び Robinson⁵⁾ がいうように皮膜を厚くするのみならず、硬さも増す傾向にある。これは皮膜を構成している個々のセルのサイズが増大し、相対的に多孔度が減少するからであり、これによって耐食性も増す傾向にある。しかしこのように電圧が上昇することは電力量の膨大な増加になりコスト的な問題及び操作員のために工場に特殊な保護対策の問題が入つてくる。従ってこの電圧の上昇をふせぐことは重要な課題であるが、これに対して例えば次のような方法がとられている。



第3図 硬質陽極処理で定電流密度 ($4\text{A}/\text{dm}^2$) に保持した場合の各種合金による電圧上昇の傾向曲線 (Bosdorf ら)



第4図 最高電圧 (60V) に達した後、その電圧に保持した場合の電流密度の低下する傾向 (Bosdorf 5)



第5図 電解時間と浴電圧の関係、電解液温度 -3°C 、電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 、AO-H 材の場合

- (A) J. M. Kape が行なったように一定電力 (W/dm^2) で陽極酸化を行なう方法がある。これによる特徴は
- 同一時間では一定電流密度で行なうよりも一定電力法でより厚い皮膜が得られる。
 - 皮膜の成長速度は電力 (W/dm^2) の大きさとともにあがる。
 - 酸化電圧は各電力値で大体同じであり、浴の温度を低下させたり、酸濃度を下げるこによって上昇する。
 - 一定電力のときには電圧の変化は高濃度浴のさいより大きい。
 - 生成する皮膜の耐摩耗性は、一般に高い電力で低い浴濃度のさいに高くなる。

これらのことと前述の図-4を検討すれば皮膜の性質が推定できるが、ある程度の厚さの皮膜を得るには有効と思われる。

(B) Campbell が開発した “Hardas” 法では 6 % シュウ酸溶液を 4°C で使用し、60V の D. C. に A. C. を重畠させることによって、その交流分の割合で得られる皮膜の硬さが変化することを述べている。このような交直重畠の効果は硫酸の場合にも期待でき、電圧の上昇を緩和し、かつ “burning” などの表面欠陥も防ぐ有効な働きもする。しかしこの場合には初期コストが高くなることは事実である。また、特に重要なことは、生成した皮膜による電流の阻止作用の程度、皮膜の成長や硬さに対する交流成分の割合の影響であり、条件の選定には適用するアルミ合金に対して予め試験することが大切である。一般的には交流成分の増加につれて皮膜はより多孔性になる。

(C) 電解液に添加剤を加えることによって電圧の上昇を抑制したり、または最終的に有効な皮膜を得る方法がある。

前述したメリット酸を添加する Taylor 法もその一例であるが、もっと極端な報告で興味を引くのは、常温電解では一般に有害イオンと考えられているようなもの、例えば、塩酸、塩化マグネシウム、無水クロム酸、硝酸などを添加剤として加えて電解電圧の低下に有効であったとの報告が最近出されている。⁸⁾ このさい、塩化物を添加しても交流電圧を 20~25V 重畠すれば点食なども見られず、膜厚および耐摩耗性も若干向上するが、耐食性および皮膜の C. R. はわずかに減少するとされている。

(D) さらに興味ある方法として電解中の電流断続によつて電解電圧を低下させ、所要電力量の低減をはかる方法がある。これは電解中に通電を一時休止し、再び通電を行なうと、通電後の電解電圧が変動し、通電後は電圧は徐々に低下し休止前の電圧よりもはるかに低い値に到達してから、再びゆるやかに上昇を始める。この現象を利用して電解中に周期的に電流の断続を行なうことによって電力量を低減させ、厚い皮膜を有効に得る方法である。

この方法では断続比率を $1=1$ とし、各通電時間を30秒ないし1分とするのが最も効果的であるとされている。こ

の場合20~30%の電力量の低減、30~80%の皮膜厚さの向上が期待できるとしている。

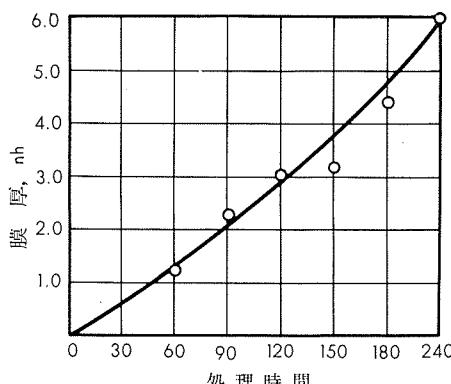
以上の各法の特徴を検討すればおのずと有効な方法が推定できるが、要はどんな方法でもそれに充分熟練することであろう。

4. 皮膜の厚さ

硬質皮膜法が総じて結果的にはより厚い皮膜になるのであるが、皮膜の厚さの成長とともにいろいろな附隨現象が現われるので極端に厚い皮膜は有利でない。

¹⁰⁾ Tomasov は20%硫酸溶液を1~3°Cの温度で20~50 A/ft²の電流密度を用いて4時間処理して8 mil (200μ) の厚さを得ている。この間の電圧の上昇は23~120Vである。

¹¹⁾ Martin Hard Coat Process (M. H. C. 法) では15%の硫酸溶液をCO₂で飽和させ、0°Cに保って20~25 A/ft²の電流密度で処理している。このとき初期電圧25~30Vは40~60Vに上昇するがこの条件下での皮膜の生成速度は第6図に示す。



第6図 M.H.C. 法による皮膜の成長曲線、
(純アルミニウムの場合)

5. 硬質皮膜の性質

常温電解液で陽極処理して生成される皮膜に対して、低温電解液で生成する皮膜を硬質皮膜というが、その差はどこにあるのかというと、まず電解条件は確かに異なるが電解中に起る反応には本質的な相違は存在していないことはわかっている。ただ、強調すべきことは両者の場合で電解液温度の影響と処理するアルミ合金によって到達しうる皮膜の厚さ、硬さが異なることがある。

常温電解液で得られた皮膜の場合には、その電解液側である上層部と基材アルミ側とで硬さが異なるといわれる。写真1にその例を示す。すなわち皮膜は厚くなるとともに多孔度を増し、特に電解液側が軟化するきざしがみられることを示している。これに対して硬質皮膜では金属側から電解液側まで硬さに差がないことを特徴としている。前者が電解中の温度上昇による化学的溶解が増加するのに対

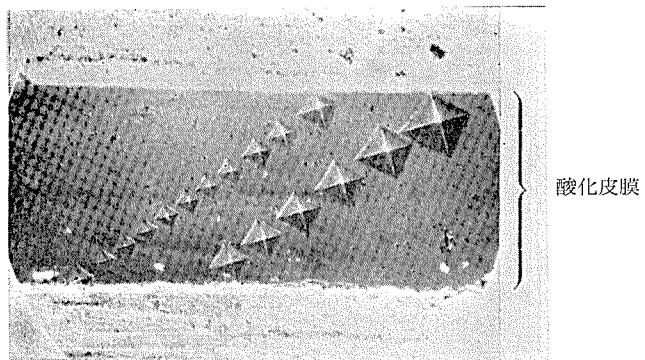


写真1 酸化皮膜の硬さが、皮膜の下層から上層になるにつれて低下している例。(Bosdorfs¹²⁾)

して、後者では電解液との温度差が大きく、急激に冷却されて硫酸の溶解力を抑制しているのである。このことと関連して皮膜の緻密さを調べてみると、例えば同じ膜厚になるように常温、および低温で電解処理し、これを同一条件で染色してみると明らかに硬質皮膜の場合には染色のされかたが弱く、染料の吸収性が少ないことがわかり細孔性のPoreであることがわかる。しかしこのPoreの径を電子顕微鏡で確かめてみても差は極くわずかではつきりしない。従ってPore以外に多孔度が変化する原因が電解液の温度にあることがわかる。

硬質皮膜が硬い原因として、その他に考えられることはその皮膜の結晶性についてである。常温で得られる皮膜が一般に無定形であるのに対して硬質皮膜は一部結晶性になっているともいわれるが、研究部でX線回折を使って観察した結果からも、両者とも無定形であること以外にはわからなかつた。

ともあれ皮膜の硬さは合金によって異なるが、その断面硬度の一例を第2表に示す。

第2表 皮膜の断面硬度の一例
最高60Vで60分電解 (Bosdorfs¹²⁾)

アルミニ合金	皮膜厚さ, μ	Hv (荷重 35g)
AlMgSi	65~67	346
AlMn	50~52	384
AlMgMn	61~76	365
AlMg 3	59~73	375
AlMg 5	77~87	355
Al 99%	74~81	390
Al 99.5%	67~73	390
Al 99.8%	74~82	390

この硬さと密接な関係にある耐摩耗性の一例を第3表に示す。これは硬質皮膜法のM. H. C. Process およびAlumilite 226と普通の陽極酸化法 Alumilite 204で得られた皮膜についての比較例である。

第3表 硬質皮膜法の Alumilite 226, M.H.C. 法と普通の陽極酸化法 Alumilite 204 によって得られた皮膜の耐摩耗性の比較 (V. Berg による)

アルミ合金	陽極酸化法	皮膜厚さ, mil	皮膜を透過するに要した研磨剤の量, g	単位 mil 当りに要する研磨剤の量, g
2S-H18	Alumilite 204	0.47	35	75
	Alumilite 226	2.24	387	173
	M.H.C. 法	2.77	405	146
3S-H18	Alumilite 204	0.53	33	62
	Alumilite 226	2.33	368	158
61S-T6	Alumilite 204	0.46	41	89
	Alumilite 226	2.15	364	169
	M.H.C. 法	2.31	390	169
75S-T6	Alumilite 204	0.45	46	102
	Alumilite 226	2.13	357	168
24S-T3	Alumilite 204	0.41	22	54
	Alumilite 226	2.10	142	58
	M.H.C. 法	2.48	163	68

6. 皮膜の欠陥

純アルミニウムの低温陽極酸化の際には、生成される皮膜に肉眼で観察できる亀裂がすでに酸化経過中にみられる。この細かい割れは一つは金属と酸化皮膜についての異なった熱膨脹係数によるものであり、いま一つは硬くて厚い皮膜が急激に生成されることによって皮膜中に内部応力があらわれるためであろう。後者に関しては周知の如く酸化皮膜の生成は基材金属に接して、最初に生成した酸化皮膜の下側に生成されるが、このとき Al 原子が金属状態から酸化物になって体積の増加をもたらしこれが皮膜のわずかな弾性と相まってヒズミになるのである。

この亀裂の巾はほぼ $1\text{ }\mu$ 程度であるが耐食性や耐摩耗性にはほとんど影響を及ぼさないように思われる。またこれを機械部品として使用した場合にはある程度潤滑剤保持に役立てるもので、特に曲折した面では亀裂その他による多孔性が増すので油の保持に有利なことがある。

アルミ合金の場合には、皮膜中に酸化されずに残る合金成分が皮膜の多孔性に影響を与え、緻密な皮膜ができないかわりに内部応力を打ち消すことが考えられ、一般に亀裂は少なくなる。

低温電解で皮膜がかなり厚くなつてから、一定浴電圧を保っているときに電流量が突然上昇することがある。これが“burning”的現象でこのまま通電を続けると陽極のアルミニウムは溶け出して試料面上に穴を開けてしまう。直流のみを使用しているときにはしばしば発生するものでこの原因としては攪拌と電気的接触が十分でないために不規則な酸化が起ることによるものと思われる。この対策には接触を十分にし、前述の電解電圧の上昇を抑制する処理がとられなくてはならない。写真 2 にその欠陥の一例を示す。一般に 3%Cu または 7%Si 以上のアルミ合金の場合には電解電圧は非常に高くなり一層 “burning”的危険性を増す。

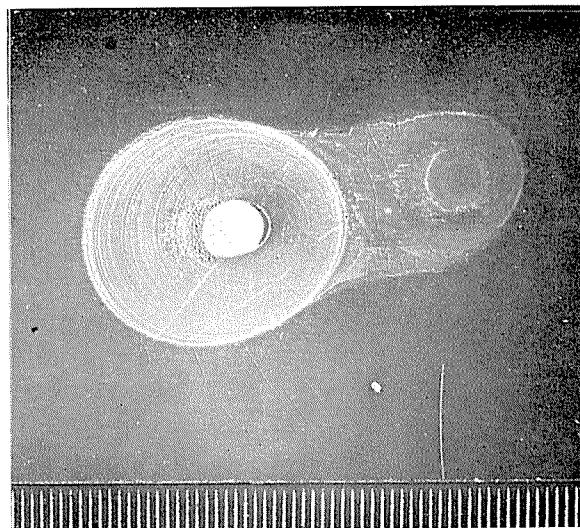


写真 2 硬質皮膜法で局部的な電流集中が起こり “burning” を起した例。

7. 皮膜の色調

一般に低温電解で得られる皮膜は特有の色調を持つようになる。たいていは淡灰色から淡褐色であるが、皮膜が成長するにつれて色調は暗くなる。そして金属特有の表面色は失なわれ、物体色が強くなる。純アルミの場合でも 100μ を越えると黒色調になってくる。この傾向は勿論合金によってその差があり、いわゆる発色アルミ合金の場合には色調の変化は一段と大きくなる。この物体色が強くなるということは、要するに光が皮膜中で吸収されることを意味し、皮膜の厚いこと多孔性であることとともに、通電孔も基材アルミまで達しているものが少なくて、途中で止まってしまうかまたは不規則に変形するものが厚さとともに多くなるからである。

合金の場合には、合金成分のうちで酸化されずに皮膜中に残つてくるもの (Si , AlMn , CuAl_7), 一部溶解されるもの (Al_2Cu , MgZn_2), 一部酸化されるもの (Mg , AlMg , Mg_2Si) などがあり、これらの影響で色調がさらに多彩になるのである。

8. 冷却および攪拌

連続的に熱を取り去ることは普通の陽極酸化の場合でも必要でありすでに一般に行なわれているが、低温電解液を考えるさいには、発生する電気的エネルギーの搬出、槽および循環系路での保冷を考えるとどうしても冷凍機を有した冷却設備が必要である。この液の冷却方法にはいろいろあろうが電解槽に冷却蛇管をセットしてこれを冷媒体が通る形式よりも、電解液自身を循環させて別にもうけた熱交換器で冷媒体により冷却させた方がよい。陽極面上での放熱は循環液によってよりすみやかに行なわれる。また一般的な攪拌の効果も向上する。圧搾空気だけによる攪拌は概して不十分で機械的な攪拌が組み合わされて始めて効果が上がるものである。

大型の電解槽では冷媒体や電解液循環の調整に自動制御装置が必要である。それと自動電流調整装置との組合せでより厳密なコントロールが可能になり均一な仕上げが期待できるようになる。その他の作業方法は前報の工業的陽極酸化の項で述べたことと同様である。¹³⁾

9. 低温電解法の皮膜について

低温電解法で厚膜皮膜が生成した後、これを水洗するために常温の水中に放置すると、皮膜の全面から激しく気泡が放出するのがみられる。⁴⁾ 石禾らはこれが O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , H_2S からなっていると考え、そのガスを水上に捕集し、有孔度を30%と仮定して孔中の平均ガス圧が十数気圧に達していると計算している。このようなガスの吸蔵されているのは孔中の反応で生成したものが放出されずに残っているものと考えられ、前述の電解電圧の上昇とも関連していると思われるが、電解反応が起っている活性層を想定するに興味ある問題である。

³⁾ 前報でも少し紹介した赤堀による活性層がガス層と固体層からなる二重構造説が思い起こされる。彼は活性層部である通電孔の先端が激しく沸騰しそのガス圧が融解したアルミニウムを押してこれを球状にへこませるため各セルの先端が半球状に成長してゆくとしている。これらのことと関連して、前述の電流断続法で得られた皮膜についての電子顕微鏡による観察が興味ある（写真3, 4）。

これでわかるように断続法による皮膜は“Layer by Layer”で進行してゆき、各Layerの界面では通電孔が不連続になっている。従って活性層がガス層と固層からなっていて、単に吸蔵されたガスが通電休止中に放出されたため電解電圧が低下すると考えるには通電孔の不連続がうまく説明できない。この写真では、要するに新しい界面が形成されることを意味しており、活性層部である界面では電解質などの各種イオンが横方向に移動できる状態であり、これから推定できることは活性層は電解液及び電解反応生成物の混合物が融解状態にあって容易に電気を伝導できるということである。写真4で階段上になっている黒い所は通電孔が途中で止まった場合に横方向にはしり、より通電しやすい孔を通じて界面に達することを示している。

このような“Layer by Layer”的皮膜構造では耐摩耗性が低下することが想像できるが、第7図にその一例を示す。

硬質皮膜法を含めて皮膜生成のメカニズムの解明は未だ完全でなく今後の検討を要する問題である。

10. 硬質皮膜法の適用例

現在硬質皮膜法が適用されているものには次のようなものがある。これらはようやく試作の段階から実用段階に移ったものであるが、今後の発展が期待されている。

ペアリング、ポンプおよびポンプ容器、接手、曲円盤、探照燈、歯車、計算機部品、水圧機、ピストン、ノズル、紡織機部品、航空機部品、etc.



写真3 断続電解法（1分電解、1分休止）で生成した皮膜の断面の電子顕微鏡写真（撮影広沢ら）×9625

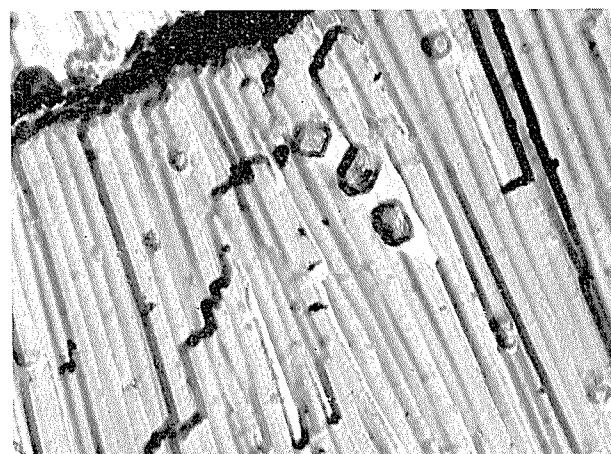
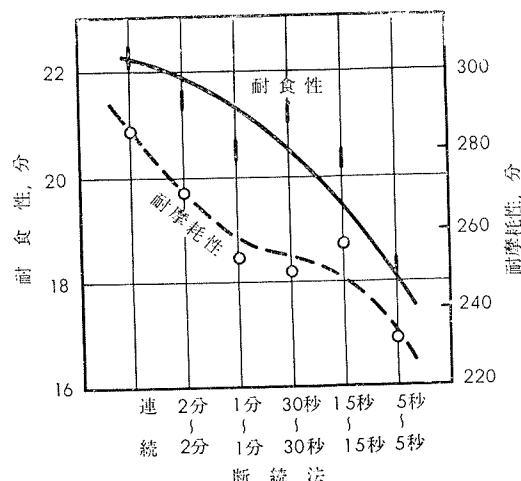


写真4 写真3を高倍率で観察したもの（×48500）。Layerの境界面で通電孔が不連続になっているのがみられる。又通電孔で横方向にはしり階段状に界面に達しているのもみられる。（撮影広沢ら）



第7図 1:1 断続電解法と耐摩耗性の関係連続法に比較して若干劣っている（石禾ら）

文 献

- 1) G. Elssner : Metall **15**, 1194 (1961).
- 2) J. M. Kape, : Metal Industry **9**, 109 (1957)
- 3) 鈴木, 西邑 : 住友軽金属技報 **4**, No. 164 (1963)
- 4) 石禾, 古市, 高村 : 理研報告 **36**, No. 6 685 (1960)
- 5) F. Keller, M. S. Hunder & D. L. Robinson : J. Electrochem. Soc. **100**, 411 (1953)
- 6) J. M. Kape : Metal Industry, **63**, (1957) 及び続報。
- 7) W. J. Campbell : J.Electrodepos. Tech. Soc. **28**, 273 (1952)
- 8) 石禾, 古市, 高村 : 理研報告 **37**, 409 (1961).
- 9) 石禾, 古市, 高村 : 理研報告 **38**, 635 (1962).
- 10), 11) S. Werniek & R. Pinner : "Finishing of Aluminium" p311, 313 (1956).
- 12), L. Bosdorf u. A. Beyer. Düsseldorf : Aluminium **31**, 321 (1955).
- 13) 西邑, 鈴木 : 住友軽金属技報 **4**, No. 350 (1963).

R-33

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

火力発電所復水器管の腐食問題に関する諸研究（第2報）
既知および試作新合金復水器管の実施腐食試験

大津武通 佐藤史郎 大川陸

住友軽金属工業株式会社

火力発電所復水器管の腐食問題に関する諸研究（第2報）

既知および試作新合金復水器管の実地腐食試験

大津武通* 佐藤史郎** 大川 瞳**

1. まえがき

海水を冷却水とする火力発電所の復水器管には古くからアルブラック管などのアルミニウム黄銅系の合金管が用いられ、今日まで清浄な海水を冷却水に使用している限り満足すべき使用成績が得られている。しかし、近年大都市周辺の河川や港湾の水の汚染が激しくなってきたのにつれて、この汚染した河海水や海水を復水器の冷却水に使用している火力発電所では復水器管に汚染に起因する激しい腐食が生ずるようになってきた。汚染海水または汚染河海水による腐食作用は汚染を特徴づけている多くの因子の作用を受けているもので、極めて複雑な現象であるとみられるが、特に硫化物の作用によるものが大きいように思われる。この硫化物は主として海水中の硫酸塩が汚染海水中またはその海底において硫酸塩還元バクテリアの作用により還元されて生ずるものである。

このような汚染した冷却水による復水器管の腐食の問題はわが国のみならず欧米諸国においても重要な問題として知られており、種々の研究がなされているようであり二、三の報告もあるが有効な対策はまだ明らかにされていない。¹⁾たとえば米国 Los Angels 港火力発電所における実例によれば、汚染した港湾の海水によってアルミニウム黄銅の復水器管が腐食を受けたのでこれにかえて30%キュプロニッケル管を使用したところ良好な成績が得られたとのこと

であるが、第1報で述べたモデルコンデンサーによる腐食試験の結果の一部（新名古屋火力のモデルコンデンサーの例）および本報で述べる実地腐食試験例の中には、この結果と矛盾するものがある。米国の某メーカーの提案になる水銀入り黄銅についても同じようなことがいえる。つまり、当然のことながら、汚染海水による復水器管の腐食問題は多数の因子の支配を受ける現象であり、画一的なものでないため、本腐食現象に対する各種材料の耐食特性は水質および使用条件によって大きく変動するものと思われる。²⁾

以上のような見地から当社では汚染海水による腐食に耐える合金を既知合金および新合金の中より見出すに際し、実験室的な試験のみならず、各地モデルコンデンサーおよび各地発電所復水器における実地腐食試験を各需要家の御協力のもとに行なってきた。このうち各地モデルコンデンサーによる腐食試験の結果は前報（第1報）において報告を行なったので本報では各地発電所復水器における実地腐食試験の結果について報告する。

なお、実地腐食試験を行なった各発電所の冷却水のうちその分析結果で既に発表されたものがあるので参考までに要約して第1表に示す。^{4)~8)}これらの結果をみればどの冷却水もかなり汚染したものであることがわかるが、ここに記載されているデーターは単なる一分析例であって代表的な値を提供しているものではない。

第1表 実地腐食試験を行なった火力発電所の冷却水の一分析例（堺発電所を除く）

発電所 調査年・月	新東京火力	名古屋火力	新名古屋火力	大阪	尼崎東	木津川		
項目	36.8	36.12	36.8	36.11	35.1	35.8	37.7	33
pH	7.1	7.5	7.7	7.4	7.5	7.8	7.2	7.4
酸素消費量, ppm	7.3	6.5	5.4	5.2	6.6	4.8	6.0	—
溶存酸素, ppm	0.07	0.3	0.5	0.3	2.6	2.3	—	—
海水混合度*, %	64	82	82	79	70	82	40	63
アンモニウムイオン, ppm	3.8	2.1	2.6	4.3	2.8	2.9	2.0	0.35
硫化物, ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.05
塩素要求量, ppm	1.1	1.3	2.3	2.0	5.6	5.6	2.7	5.8
鉄イオン, ppm	0.5	0.8	0.5	0.5	0.4	0.4	1.0	2.5

* Cl⁻の量を標準海水の Cl⁻濃度で割って求めた。

2. 東京電力株式会社新東京火力発電所 1~6号機復水器における実地腐食試験

2・1 経過

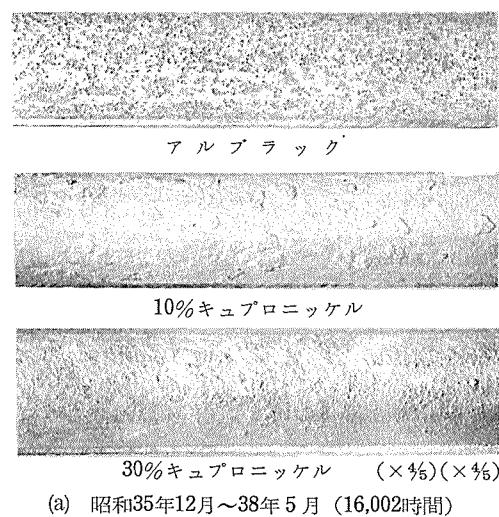
新東京発電所1~6号機は昭和30年12月より33年10月にか

けて遂次完成されたものであり復水器管にはいずれもアルブラック管が使用してきた。当発電所の復水器の冷却水には隅田川の河口の河海水が使用されているが33年以降、この河海水の汚染が激しくなりそれについて典型的な汚染による腐食が発生した。34年8月より行なわれた当発電所

* 研究部 工学博士

**研究部

内設置モデルコンデンサーによる腐食試験の結果、10%および30%キュプロニッケル管、特に30%キュプロニッケル管の耐食性が優れているようにみられたので両合金管の実地腐食試験を1~6号機で実施することとなり、35年より2年間の予定で開始された。その後、耐汚染海水用特殊銅合金管 SK-4, SK-6 および SK-8 の耐食性がかなりよいことがモデルコンデンサーのテストの結果明らかとされたので、37年度より3, 5および6号機において SK-4管の実地腐食試験が開始され、38年度より2号機において SK-4, 6, および8管の実地腐食試験が開始されている。



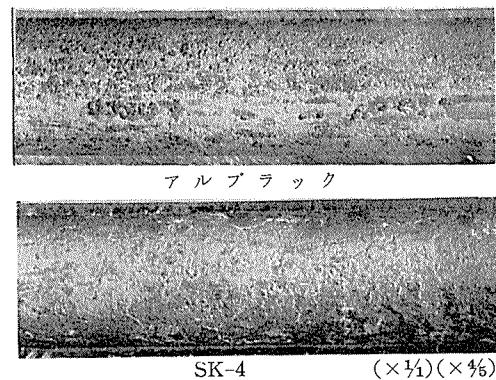
(a) 昭和35年12月～38年5月 (16,002時間)

現在のところ、キュプロニッケル管の実地腐食試験の結果の大部分と SK-4 管の実地腐食試験の結果の一部とが判明しているのでその状況を報告する。

2・2 試験結果

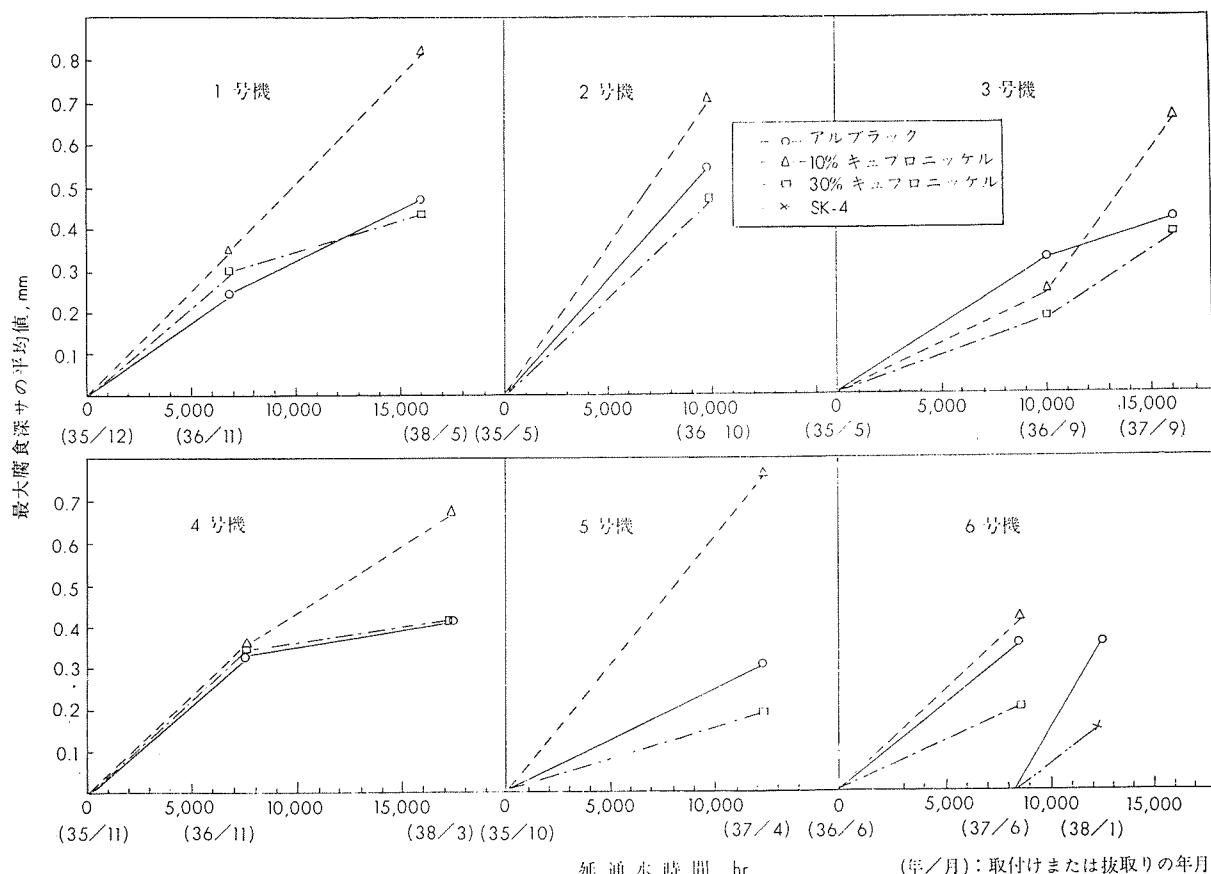
各合金管の代表的な腐食状況の一例を写真1に示す。供試験管の腐食状況の調査結果を一括して第2表および第1図に示す。第2表と第1図をもとに各合金管の腐食の状況を簡単に述べればつぎのごとくであった。

1) アルブラック管の内面にはスライム状の黒褐色のスケールが多量に生じ、このスケールは剥離し難いものであ



(b) 昭和37年6月～38年1月 (4,132時間)

写真 1 東京電力株式会社新東京発電所6号機において実地腐食試験を行なった復水器管の状況。



第1図 新東京火力発電所1~6号機復水器において行なった実地腐食試験における各管の腐食進行状況。

第2表 東京電力株式会社新東京発電所1~6号機復水器における実地腐食試験の結果

ユ ニ ット NO	通水期間		通水時間, hr	管材質	調査本数	平均腐食深サ ⁽¹⁾			最大腐食深サ ⁽⁴⁾					
						平均値 ⁽²⁾		範囲, mm	平均値 ⁽⁵⁾		範囲, mm			
	取付, 年・月	抜取り, 年・月				深サ, mm	腐食率, mm/year		深サ, mm	腐食率, mm/year				
1	35.12	36.11	6,826	アルブラック	3				0.24	0.31	1.0	0.20~0.28		
				10%キュプロニッケル	3				0.35	0.45	0.69	0.25~0.51		
				30%キュプロニッケル	3				0.30	0.38	0.82	0.28~0.32		
	38.5	16,002	16,002	アルブラック	3	0.37	0.20	1.0	0.32~0.43	0.47	0.26	1.0	0.39~0.56	
				10%キュプロニッケル	2	0.66	0.36	0.56	0.58~0.75	0.82	0.45	0.57	0.72~0.91	
				30%キュプロニッケル	3	0.35	0.19	1.1	0.30~0.47	0.43	0.24	1.1	0.37~0.56	
2	35.5	36.10	9,924	アルブラック	5					0.54	0.48	1.0	0.41~0.72	
				10%キュプロニッケル	3					0.70	0.62	0.77	0.50~0.88	
				30%キュプロニッケル	2					0.47	0.41	1.2	0.47	
	35.5	36.9	9,971	アルブラック	8					0.32	0.28	1.0	0.28~0.38	
				10%キュプロニッケル	5					0.25	0.22	1.3	0.20~0.32	
				30%キュプロニッケル	5					0.19	0.17	1.7	0.12~0.25	
4	35.11	36.11	7,523	アルブラック	3					0.33	0.38	1.0	0.30~0.35	
				10%キュプロニッケル	3					0.34	0.40	0.97	0.31~0.37	
				30%キュプロニッケル	3					0.36	0.42	0.92	0.20~0.45	
	38.3	38.3	17,392	アルブラック	3					0.41	0.2	1.0	0.40~0.42	
				10%キュプロニッケル	3					0.67	10.34	0.61	0.57~0.79	
				30%キュプロニッケル	3					0.41	0.21	1.0	0.37~0.46	
5	35.10	37.4	12,310	アルブラック	3					0.31	0.22	1.0	0.27~0.33	
				10%キュプロニッケル	3					0.76	0.51	0.41	0.63~0.85	
				30%キュプロニッケル	3					0.19	0.14	1.6	0.18~0.19	
	36.6	37.6	8,486	アルミニウム黄銅	6					0.37	0.38	1.0	0.34~0.41	
				10%キュプロニッケル	4					0.42	0.43	0.88	0.37~0.47	
				30%キュプロニッケル	4					0.20	0.21	1.9	0.16~0.26	
6	37.6	38.1	4,132	アルブラック	2	0.26	0.55	1.0	0.21~0.32	0.36	0.76	1.0	0.25~0.46	
				SK-4	2	0.12	0.26	2.1	0.10~0.14	0.16	0.34	2.3	0.12~0.19	

注) (1) 1本の管を10~40等分(原則として500mm上下別)し、その区間の最大腐食深サを求め1本の管の平均腐食深サとした。

(2) 各々の管の平均腐食深サの平均値

(3) 同一期間通水されたアルブラック管の平均腐食率を各管の平均腐食率で割った値を平均腐食深サの平均値の指数とした。

(4) 1才の管の最も深い腐食部の深サ。

(5) 最大腐食深サの平均値。

った。キュプロニッケル管のスケールは剥離しやすいものであった。SK-4管の上層のスケールは剥離しやすいものであったがその下層に緑白色の微粉状のスケールが密着していた。

2) アルブラック管の腐食は全域に分布する孔食を主体とするものでその断面を観察すれば粒界腐食がみられた。腐食の進行速度は1例を除き0.21~0.48mm/yearであつ

たが、かなりバラッキが大きい。1年目および2年目の腐食深サの進行状況をみれば3例中いずれについても通水時間の経過により腐食速度が低下する傾向がみられた。

3) 10%キュプロニッケル管は全面腐食とともに全域にかなり激しい不均等凹凸腐食を受けており最大腐食深サは0.22~0.51mm/yearに達していた。通水時間の経過とともに単調に腐食深サが増大しており、この耐食性はよくな

いと結論される。

4) 30%キュプロニッケル管は比較的軽微な全面腐食と局部的な不規則な形状の腐食による凹みを生じていた。モデルコンデンサーによる試験の結果では全面均等な腐食が生じていたのみであるが、本実地試験においては局部腐食が存在したために腐食深さは全面腐食による腐食の進行速度(0.1mm/year程度)より遙に大きいもの(最大腐食深さとして、0.14~0.41mm/year)となり、アルブラック管との優劣ははつきりしないようであった。

5) SK-4管は6号機の2本の調査がなされているのみであるが、孔食および局部腐食等の発生がなくモデルコンデンサーにおけるテストの結果と同様に全面均一な腐食の発生がみられたのみであり、アルブラック管やキュプロニッケル管よりも優れた耐食性があるものと期待される。

6) 各ユニットの間で腐食の進行速度がかなり異なっており、2号機の腐食が著しい。また季節的な影響も大きいようで37年6月より38年1月まで6号機において4,132時間通水されたアルブラック管は深さ0.36mm、(腐食速度として0.76mm/year)に達していて最も大きな値を示していた。このことは通水期間が汚染の激しい期間、従って腐食性の大きい期間、にあたるためと思われる。

3. 中部電力株式会社名古屋火力発電所 1号機復水器における実地腐食試験

3・1 経過

名古屋火力発電所は名古屋市内を貫流している堀川運河および山崎川が名古屋港に注ぎ込む地点に位置しており、この河口の汚染河海水を冷却水に使用している。そのために復水器管(アルブラック)は汚染による腐食を受けてきた。36年10月より38年4月にかけて当発電所1号機復水器において復水器管の実地腐食試験が実施された。

本実地試験の対象とされた管はアルブラック管、30%キュプロニッケル管、SK-4管、SK-6管およびSK-8管であり38年4月にテストを完了するまでの期間に4回にわたり中間抜取り検査が行なわれ、その都度、適宜、管の入替が行なわれた。38年4月に全装着管の抜取り調査が行なわれた。中間検査は37年3月、同7月、同9月および38年1月に実施された。但し9月の中間検査は9月下旬に30%キュプロニッケル管の供試管の中に漏洩管が発生したためである。37年9月以後30%キュプロニッケル管には全数盲栓があ打たれた。

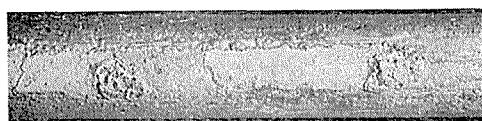
3・2 調査



(a) アルブラック (36.10~38.4)



(b) アルブラック (37.7~38.1)



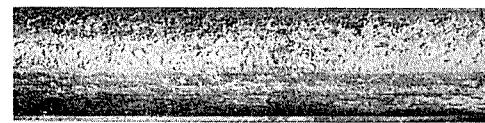
(c) 30%キュプロニッケル(36.10~37.9)



(d) 30%キュプロニッケル(36.10~37.9)



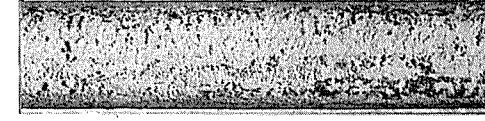
(e) SK-4 (36.10~38.4)



(f) SK-4 (37.7~38.4)



(g) SK-6 (36.10~38.4)



(h) SK-6 (37.7~38.1)



(i) SK-8 (36.10~38.4)



(j) SK-8 (37.7~38.4) ($\times \frac{1}{16}$) ($\times \frac{3}{4}$)

写真 2 中部電力株式会社名古屋火力発電所1号機復水器において実地腐食試験を行なった復水器管の状況(いずれも比較的腐食の激しいところ。アルブラック管とSK-6管は37.7取付管の腐食が特に激しい。)

全調査結果を要約して第3表に示す。本試験結果は通水開始時期の影響が極めて顕著である。各管の腐食状況の一例を写真2に示す。

本実地試験の結果判明したことを列挙すればつきのごとくである。

1) 本実地試験の腐食条件の程度をアルブラック管の腐食状況よりみれば、管の取付時期に応じて著しく変動しており、従って、単に通水時間のみから腐食量をみることはできない。すなわち36年10月より取付けられていたアルブラック管は38年4月まで通水された管でも局部的に孔食を生じたものであり、厚いスライム状の付着物を生ぜず、典

型的な汚染海水腐食を受けた復水器管の状況とは著しく異なっていて腐食条件は軽いようにみられた。しかし37年3月または37年7月、特に37年7月に取付けられた管は典型的な汚染水腐食を受けた復水器管の腐食状況と同様に厚いスライム状の付着物に覆われ全域に激しい孔食を生じていた。このことはよくいわれているごとく汚染度が大きい時期から使用され始めた管は汚染度の小さい時期から使用され始めた管よりも、その後の条件が同一であっても、腐食の進行が著しくなるということを端的に示しているものと思われる。従ってアルブラック管を基準として各合金管の耐食性をみると、37年3月または7月に取付けられた各

第3表 中部電力株式会社名古屋火力発電所1号機および新名古屋火力発電所第3号機復水器における実地腐食試験の結果

名 古 屋 火 力 発 電 所	通水期間		通水時間, hr	管材質	調査本数	平均腐食深さ ⁽¹⁾			最大腐食深さ ⁽⁴⁾					
	取付年・月	抜取り年・月				平均値 ⁽²⁾		範囲, mm	平均値 ⁽⁵⁾		範囲, mm			
						深さ, mm	腐食率, mm/year		深さ, mm	腐食率, mm/year				
名古屋火力発電所	36.10	37.7	1,666	アルブラック	1	<0.05	<0.23	1.0	0.03~0.45	<0.05	<0.23	1.0		
				30%キュプロニッケル	1	0.17	0.89	<0.29		0.45	2.4	<0.11		
				SK-4	1	<0.05	<0.23	1.0		<0.05	<0.26	1.0		
				SK-6	1	<0.05	<0.23	1.0		<0.05	<0.26	1.0		
				SK-8	1	<0.05	<0.23	1.0		<0.05	<0.26	1.0		
	37.10	4,000	2,910	アルブラック	1	0.09	0.27	1.0	0.07~0.09	0.13	0.39	1.0		
				30%キュプロニッケル	1	0.25	0.75	0.36		0.45	1.4	0.29		
				SK-4	2	0.08	0.21	1.1		0.12	0.36	1.1		
				SK-6	1	0.08	0.21	1.1		0.10	0.30	1.3		
				SK-8	1	0.06	0.18	1.5		0.10	0.30	1.3		
1号機	38.1	38.4	5,290	30%キュプロニッケル*	18	0.27	0.59	0.46	0.15~0.48	0.61	1.0	0.30	0.31~1.2	
				アルブラック	1	<0.05	<0.08	1.0		0.18	0.30	1.0		
				SK-4	1	0.11	0.18	<0.44		0.25	0.41	0.72		
				SK-6	2	0.06	0.10	<0.80		0.23	0.38	0.78	0.20~0.25	
				SK-8	1	<0.05	<0.08	1.0		0.15	0.24	1.3		
	38.4	38.4	6,207	アルブラック	17	0.11	0.16	1.0	0.05~0.16	0.31	0.44	1.0	0.08~0.65	
				SK-4	21	0.11	0.16	1.0		0.20	0.28	1.6	0.13~0.28	
				SK-6	26	0.12	0.17	0.99		0.26	0.37	1.2	0.18~0.42	
				SK-8	2	0.08	0.11	1.5		0.15	0.21	2.1	0.11~0.18	
				アルブラック	1	0.24	0.46	1.0		0.37	0.71	1.0		
新名古屋火力発電所3号機	37.3	38.4	4,541	アルブラック	1	0.13	0.31	1.48	0.09~0.14	0.32	0.77	0.92		
		38.1	3,624	SK-4	1	0.24	0.46	1.0		0.37	0.71	1.0		
	37.7	38.1	2,380	アルブラック	1	0.26	0.96	1.0	0.11~0.14	0.54	2.0	1.0		
		38.4	3,297	SK-4 *	3	0.13	0.35	2.7		0.18	0.47	4.2	0.17~0.19	
		38.1	2,380	SK-6	1	0.38	1.40	0.69		0.85	3.1	0.64		
		38.4	3,297	SK-8 *	1	0.10	0.27	3.5		0.12	0.32	6.3		
	37.10	38.4	2,200	アルブラック	1	0.06	0.24	1.0	0.05~0.10	0.09	0.36	1.0		
	38.1	38.4	917	アルブラック	2	<0.05	<0.48	1.0		0.06	0.57	1.0	0.05~0.07	
				SK-4	2	0.05	0.48	<1.0		0.15	1.4	0.40	0.09~0.21	
				SK-6	2	0.07	0.67	<0.72		0.17	1.6	0.35	0.09~0.27	
				SK-8	2	0.08	0.76	<0.63		0.11	1.1	0.52	0.08~0.14	
新名古屋火力発電所3号機	36.3	38.6	18,600	アルブラック	1	0.11	0.05	1.0	0.02~0.03	0.18	0.08	1.0		
	37.4	38.6	9,840	SK-4 **	2	0.06	0.05	1.0		0.08	0.07	1.1	0.06~0.09	

注) (1)~(5) 第2表の注と同じ。

* 同一期間通水されたアルブラック管がないため、使用開始時期が同一でかつ抜取時期が最も近いアルブラック管の値をもとに指數を求めた。

** 1本の一部の異常被食部を除いた。

管について典型的な汚染海水腐食に対する耐食性の比較が得られるものと思われるが、36年10月取付管について比較するときはやや事情が異なってくる。すなわちアルブラック管の腐食は腐食環境の変化、特に使用開始時の条件に大きく影響され、汚染度の増大につれて特に著しく腐食されるようになる傾向があることがわかった。

2) 30%キュプロニッケル管は比較的条件のよい36年10月に取付けられた管のみが調査されたが9月に漏洩管1本を生じ他の管も全域にわたり不規則な形状のかなり激しい腐食を生じており、耐食性はよくなかった。汚染河海水を冷却水とする復水器管として不適当なもののようにみられた。

3) SK-4管およびSK-8管の腐食状況は全体的に軽く、特にSK-8管は腐食が軽かった。取付時期が両合金管の腐食に与えた影響はアルブラック管のように大きくなり、従ってその耐食性を37年7月（すなわち汚染度が極めて大きい時期）に取付けた管について比較すれば両合金管はアルブラック管よりも明確に優れていたが、36年10月（汚染度が比較的低い時期）に取付けられた管についてみればその差は比較的小さかった。このような状況からSK-4管の汚染海水に対する耐食性は十分でないがアルブラック管に比して安定しており、かつ優れているものと思われる。SK-3管の汚染河海水に対する耐食性は概してよく、かつ安定性にも富んでおり初期条件の影響を受けることが比較的少なくアルブラック管よりはもちろんSK-4管よりもかなり優れているものと思われた。

4) SK-6管の腐食はアルブラック管と同様またはそれ以上に取付時期によって影響を受けやすいようであり、その耐食性は37年7月取付管についてみればアルブラック管よりも劣っており、36年10月取付管についてみればやや優れているようであった。このことから初期条件がよければアルブラック管よりも優れた耐食性が期待されるが初期条件が不適当な場合には逆になることも考えられ、SK-6管とアルブラック管との優劣は本実地腐食試験の結果からは断定し難い。

4. 中部電力株式会社新名古屋火力発電所3号機復水器における実地腐食試験

4・1 経過

新名古屋火力発電所は名古屋港内9号地に位置し名古屋港の海水を復水器冷却水に使用している。通常この冷却水は東京の隅田川や大阪の木津川または名古屋の堀川の河海水のごとく極端な汚染を受けて完全に黒濁し悪臭を放っているようなものではないが、夏季にはかなり汚染が進行しているようにみられる。

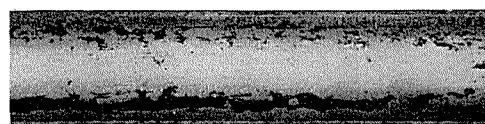
従って、当発電所の復水器管は汚染に起因すると思われる腐食を受けており、特に1および2号機の腐食が今まで顕著にみられてきた。その状況は典型的な汚染河海水による腐食例とはかなり異なり、局部的に大きな腐食痕が見られる型のもので、管内面付着物の中に含まれるイオウも概して少なかった。しかし腐食速度はかなり大きい場合がみ

られた。

昭和37年4月試験の目的でSK-4管10本が3号機復水器に装着され、38年4月～7月にかけてSK-6管およびSK-3管がそれぞれ2本づつ実地試験のために装着され現在試験がなされている。38年6月3号機のSK-4管について1年以上を経過したのでまずエディオグラフで調査を行なった。その結果10本中3本の管に小さなフレをみたが他の管にはフレをみなかつたので、フレを生じた3本のうち2本の管を抜取り、比較材のアルブラック管1本（36年3月取付管）とともに調査を行なった。なお、比較材のアルブラック管1本は任意に抜取ったものである。

4・2 調査

調査管の内面状況を写真3に示す。腐食深サ測定結果を第3表下に示す。調査管の内面の状況はつきのようであった。



アルブラック管 (36.3~38.6)



SK-4管 (37.4~38.6) ($\times \frac{3}{4}$) ($\times \frac{1}{6}$)

写真 3 中部電力株式会社新名古屋火力発電所3号機復水器において実地腐食試験を行った管の状況

1) アルブラック管の内面は多くの部分において被膜が剥離されて金属地肌が露出されており、被膜剥離部ではある程度（0.18mm以上）の腐食が生じていた。しかし、確実に汚染によるとみられる腐食はみられなかつた。なお、被膜が付着している部分は腐食を生じていなかつた。

2) SK-4管の内面は全域にわたり赤褐色の被膜が均一に生じており地肌露出部はなかつた。1本の管の一部に限り0.25mmの凹みがみられたが、これを腐食によるものと判定することは不当なようにもみられたので、この部分を除外すれば他の部分はいずれも0.09mm以下しか腐食を受けていなかつた。

3) アルブラック管の腐食状況からみて、今回の調査管が接した腐食環境は典型的な汚染海水によるものではなく、むしろアルブラック管にとっては潰食現象を主体とする腐食のようであった。従って本実地試験はSK-4管の汚染海水に対する耐食性をみるための試験としては必ずしも適当なものであったとはいえないがこのような条件下においてもSK-4管が均一な被膜を有しかなりの耐食性を期待しうるものであることが実証された。

5. 関西電力株式会社大阪発電所1号機および2号機復水器における実地腐食試験

5・1 経過

大阪発電所1~4号機は昭和33年7月より34年12月にかけて逐次運転に入った。復水器にはアルブラック管などのアルミニウム黄銅系の管が使用されてきているが、冷却水に木津川尻の汚染河海水を使用しているため運転開始後短期間で管に孔食を主体とする激しい腐食を生ずるとともに管内面にスライム質の付着物を生じ、この付着物が管の伝熱を阻害し復水器の必要とする真空度の維持に重大な支障をもたらしてきた。現在までの各ユニットにおける腐食の進行をみれば 0.2~0.4mm/year の速度で進行しているようである。また当発電所においては復水器の特定の位置（中心の下部、いわゆる air cooling zone）に取付けられた管がアンモニア分を含むドレンによって隔板部において腐食される事態（いわゆる ammonia attack）も生じた。当発電所復水器における実地腐食試験はこのような問題に対処するため、まず昭和36年度において、モデルコンデンサーによるテストで良好な成績が得られた30%キュプロニッケル管総計約100本について実地試験がなされた。この実地試験においては30%キュプロニッケル管の汚染海水に対する耐食性をみるとともに管外面からの腐食に対する耐食性をみることも目的とされた。この試験の結果30%キュプロニッケル管はモデルコンデンサーによるテストの結果と異なり1年以内で局部的な腐食、特に入口部において潰食を主体とすると思われる腐食を生じて穿孔するものが発生し期待した成果は得られなかった。しかし管外面からの腐食（ammonia attack）に対しては極めて良い耐食性を有することが確認された。また36年度においては水銀を添加したアルブラック管の実地腐食試験も実施された。この合金管は米国において黄銅に水銀を添加し毒性を与えることにより細菌の関与する腐食を阻止しうることが明らかにされたので、アルブラック管に水銀を添加し細菌特に硫酸塩還元バクテリアを殺すことにより耐食性の向上を計ったものである。しかし調査の結果このことは有効では

第4表 関西電力株式会社大阪発電所1,2号機、木津川発電所1号機、堺発電所2号機および尼崎東発電所5号機各復水器における実地腐食試験の結果

ユ ニ ッ ト NO	通水期間		通水時間, hr	管材質	調 査 本 数	平均腐食深さ ⁽¹⁾			最大腐食深さ ⁽⁴⁾					
						平均値 ⁽²⁾			範 囲, mm	平均値 ⁽⁵⁾				
	取付, 年・月	抜取り, 年・月				深さ, mm	腐食率, mm/ year	指数 ⁽³⁾		深さ, mm	腐食率, mm/ year			
大 阪	1	36.8	37.4	5,800	アルブラック 30%キュプロニッケル	2 87				0.41 0.66	0.62 0.99	1.0 0.63	0.38~0.44 0.48~0.98	
		37.4	38.5	9,400	アルブラック SK-4 **	4 3	0.40 0.10	0.37 0.09	1.0 4.0	0.37~0.44 0.09~0.12	0.53 0.12	0.52 0.11	1.0 4.7	0.49~0.67 0.11~0.13
	2	35.6	37.7	17,000	アルブラック	2				0.62	0.32	1.0	0.53~0.70	
		36.10	37.7	5,500	アルブラック	4				0.22	0.34		0.0~0.33	
		36.1	37.7	13,000	30%キュプロニッケル* Hg入りアルブラック*	1 1				0.59 0.90	0.39 0.60	0.85 0.55		
		37.7	38.6	8,000	アルブラック SK-4 ** SK-8	1 2 2	0.26 0.15 0.10	0.28 0.16 0.11	1.0 1.8 2.6	0.14~0.15 0.09~0.11	0.38 0.18 0.14	0.41 0.19 0.15	1.0 2.1 2.7	0.16~0.20 0.13~0.15
木 津 川	3	35.2	37.5	20,000	アルブラック	6				0.43	0.19	1.0	0.37~0.46	
		36.1	36.11	7,200	30%キュプロニッケル*	2				0.80	0.98	0.19	0.30~1.20	
		1	37.7	38.6	3,604	アルブラック SK-4 SK-8	10 10 10	0.17 <0.05 <0.05	0.41 <0.12 <0.12	1.0 >3.4 >3.4	0.15~0.20 <0.05 <0.05	0.26 <0.05 <0.05	0.63 <0.12 <0.12	1.0 >5.3 >5.3
堺	3	37.7	38.4	3,750	アルブラック	2	0.45	1.05	1.0	0.29~0.68	0.61	1.42	1.0	0.53~0.68
	2			4,000	SK-4	10	0.19	0.42	2.5	0.12~0.30	0.26	0.57	2.5	0.21~0.30
尼 崎 東	5	37.8	38.4	3,900	アルブラック 10%キュプロニッケル 30%キュプロニッケル SK-4	5 5 5 5	0.13 0.13 0.08 0.07	0.29 0.29 0.18 0.16	1.0 1.0 1.6 1.7	0.09~0.15 0.11~0.14 0.06~0.11 0.04~0.09	0.21 0.17 0.16 0.08	0.47 0.38 0.36 0.18	1.0 1.2 1.3 2.6	0.14~0.26 0.13~0.21 0.11~0.23 0.05~0.11

注) (1)~(5) 第2表の注と同じ。

* 同一期間通水されたアルブラック管がないため同一ユニットにおいてほぼ近い期間通水されていたアルブラック管のデータにより指数を求めた。

** 両端の異常腐食部は除外した。両端腐食深さ, 0.3mm。

なかった。一方36年および37年度におけるモデルコンデンサーによるテストの結果から SK-4, SK-8などの合金管が汚染河海水に対し優れた耐食性を示すことが立証されたので37年度においては SK-4 および SK-8 管の実地腐食試験が開始された。その結果 SK-4 管はほぼ満足すべき成績を示したが両端部に腐食が生じ問題があることがわかった。しかし SK-8 管は問題点がなく優れた耐食性を有していることが認められ、現在 SK-8 管のテストが続行されている。また管外面からの腐食 (ammonia attack) の問題に対してはアルブラック管の外面に特殊メッキを施して耐食性を持たせることを考え、37年度より一年間の実地腐食試験が行なわれた。その結果極めて良好な成績が得

的な腐食を伴った全面的な腐食を受けた。全面的な腐食の進行速度は小さかったが局部的な腐食は深いものが多く特に入口部より 150mm の範囲には激しい腐食孔が生じていた。そして、3号機の上水室に装着されていた1本の管は入口端に漏洩孔を生じた（写真4-(b)）。このような激しい局部腐食、特に入口端の局部腐食、が発生したことはモデルコンデンサーの試験においては考えられなかつたことであり本体の復水器とモデルコンデンサーの腐食条件の間にかなり大きな差があるものと考えざるを得ない。局部腐食が入口端に特に激しいことならびに局部腐食がスケールの剥離していた部分にしばしば見受けられたことからみて、この腐食は潰食を主体とする腐食のように見受けられる。

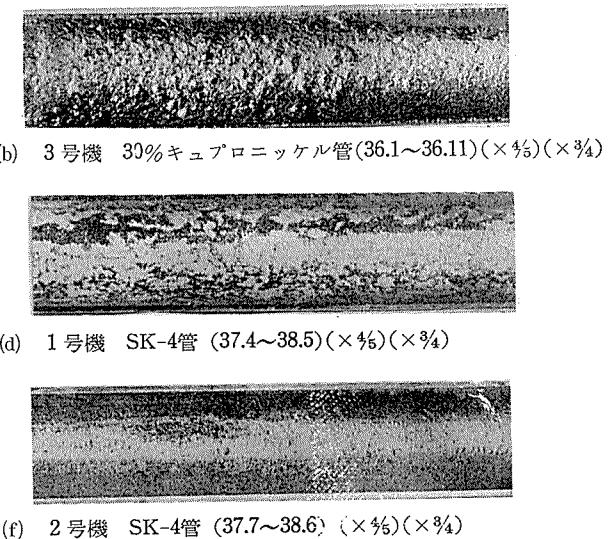
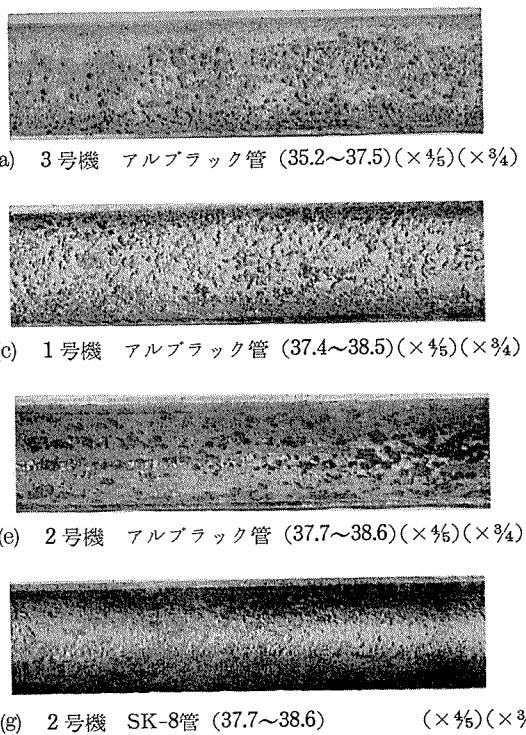


写真 4 関西電力株式会社大阪発電所1および2号機復水器において実地腐食試験を行なった管の状況。(h)および(i)の左端は防食塗料のため腐食していない。

られ現在すでに一部の復水器において実用されている。

5・2 試験結果

調査ならびに腐食状況の調査結果を一括して第4表上に示す。代表的な各合金管の腐食状況およびその断面状況を写真4および写真5に示す。大阪発電所復水器における実地腐食試験の結果の要点をのべればつきのごとくであった。

1) 30%キュプロニッケル管は管の内面側において局部

のことは別に行なった汚染河海水によるジェット試験の結果からも肯定された。以上のような局部腐食の発生により30%キュプロニッケル管は大阪発電所の復水器管としてアルブラック管よりも劣るものであることがわかつた。

2) SK-4 管はアルブラック管と異なり全域にわたり孔食の発生はなく両端部を除けば 0.15mm 前後の全面均一腐食を受けているに過ぎなかつた（写真4(f)）。ただ両管端

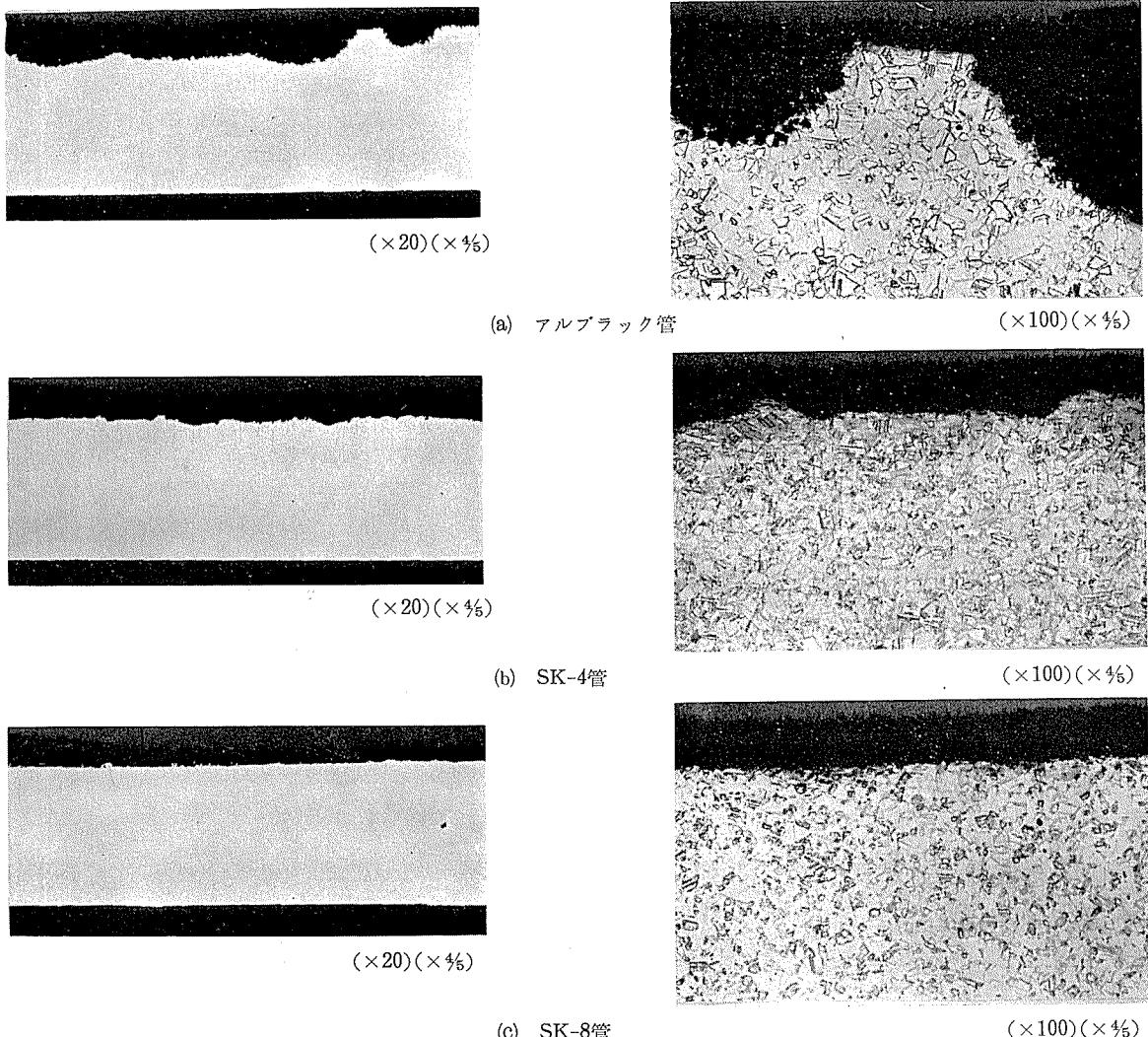


写真 5 関西電力株式会社大阪発電所 2 号機復水器において実地腐食試験を行なった管の断面状況（昭和37年7月～38年6月）〔写真4の(e)(f)(g)に示した部分の断面〕

部には深さ 0.3mm 程度の局部腐食が生じていた（写真4(h)）。この腐食の原因はよくわからないが漬食を主体とするものであろうと思われる。また粒界腐食は生じていなかつた（写真5(b)）。

3) SK-8 管は調査本数が少ない（2本）がその耐食性は良好なようであり局部腐食、孔食および入口端における腐食などではなく比較的軽度の全面腐食がみられたのみで、（写真4(g)(i)）、粒界腐食もみられなかつた（写真5(c)）。このような結果から SK-8 管は大阪発電所復水器管として好適のものと思われる。SK-8 管は現在 1号および 2号ユニットにおいてさらに実地試験がなされておりこれらのテストの結果が判明すればその耐食性についてさらにはつきりしたことがわかるようになろう。

4) 外面腐食 (ammonia attack) に対し 30% キュプロニッケル管および外面メッキアルミナ管がともに完全に耐食的であることが示された。

6. 関西電力株式会社木津川発電所 1号機復水器における実地腐食試験

6・1 経過

木津川発電所の復水器冷却水には木津川尻の汚染した河海水が用いられておりその取水口は大阪発電所の上流約 1km にある。従って復水器管（アルミナ管など）は顕著な腐食を受けてきた。昭和37年7月耐汚染海水用新合金管SK-4 および SK-8 管各10本が実地試験の目的で比較材のアルミナ管10本とともに装着された。38年6月に供試管全数を抜取り調査した。

6・2 試験結果

各供試管について腐食深さを測定した結果を第4表中に示す。各合金管の内面状況の代表例を写真6に示す。調査結果はつきのごとくであった。

- 1) アルミナ管は10本とも全域にスライム状の付着物を生じ孔食を受けており腐食深さは 0.20～0.35mm に達

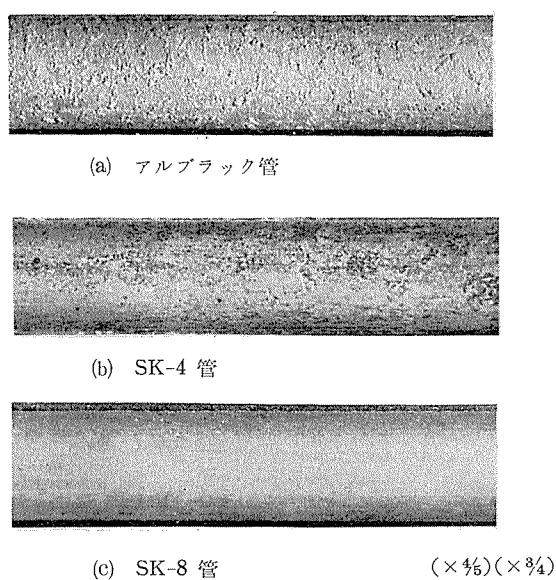


写真 6 関西電力株式会社木津川発電所 1 号機復水器において実地腐食試験を行なった管の状況

(昭和37年7月～38年6月)

していた。使用時間が短いこと(3,604時間)を考えれば当発電所の冷却水の腐食性はかなり大であると見られる。

2) SK-4 および SK-8 管は軽度の肌荒れ状の腐食を受けていたのみであり凹み部の深さは 0.05mm またはそれ以下であり両合金管の耐食性はアルブラック管よりも著しく優れていることが明らかとされた。

3) SK-4 管と SK-8 管の優劣についてはまだ全般的に腐食が軽いこともあってよくわからなかった。

7. 関西電力株式会社堺発電所 2 号機における復水器管の実地腐食試験

7・1 経過

関西電力株式会社堺発電所の復水器管冷却水には堺港の海水が使用されていたが、この海水は主として工場廃水(特に硫化物)により激しく汚染されておりそのために復水器管として使用されていたアルブラック管などは極めて激しい腐食を受けてきた。昭和37年7月、SK-4 管の実地腐食試験が堺発電所 2 号機において開始された。38年4月に管を抜取り調査を行なった。同 2 号機には比較材としてのアルブラック管が装着されていなかったので、同 3 号機に 2 号機の SK-4 管とほぼ同一期間装着されていたアルブラック管 2 本を貰受け調査を行なった。

7・2 結果

腐食状況の代表例を写真 7 に示す。腐食深さ測定結果を第 4 表中に示す。調査の結果、次のことがわかった。

1) アルブラック管はやや硬い黒色の付着物(イオウを 8% 含む)によって管内面全域が覆われており管は極めて激しい孔食を受けていた。腐食深さは 0.68mm に達しているものがあり、使用時間(約 4,000 時間)が短いにも拘らず腐食は極めて激しい。

2) SK-4 管は厚い黒色のスケールによって管内面全域が覆われていたがその付着物(イオウ 2.8% を含む)は剥離があり、全面腐食型の腐食を受けているのみであり、孔食の発生はなかった。SK-4 管の全面腐食による腐食深さは 0.2mm 程度のところが大部分であったが局部的には 0.3mm 程度のところも見られた。従って当発電所復水器管として SK-4 管はアルブラック管の 2 倍強の耐食性を有しているものとみられた。



写真 7 関西電力株式会社堺発電所 2 および 3 号機の復水器において実地腐食試験を行なった管の腐食状況
 (昭和37年7月～38年4月)

8. 関西電力株式会社尼崎東発電所 5 号機における復水器管の実地腐食試験

8・1 経過

尼崎東発電所は尼崎港閘門内の庄下川尻河海水を復水器冷却水に使用しているがこの水は工業廃水などによって汚染されており、特に pH が低い場合(6.8)があることおよび鉄イオンが多いことなどを特徴とする。そして当然のことながらその復水器管は汚染による腐食を受けてきた。しかしその程度は従来の調査によれば、鉄イオンの防食効果が多少働いているためか汚染による腐食の典型例に比較すればやや軽いものであった。昭和37年8月より 5 号機においてアルブラック、10% および 30% キュプロニッケルならびに SK-4 各復水器管各 10 本の実地腐食試験が開始され、38年4月第 1 回の抜取り調査として半数の管が抜取られた。その後、SK-6 および SK-8 管が新しく追加装着されて 9 月まで試験が継続してきた。9 月に全供試管が抜取られ、この状況は現在調査中である。以下において第 1 回調査の結果を述べる。

8・2 試験結果

各管腐食深さ測定結果を第 4 表下に示す。各合金管の代表的な腐食状況を写真 8 に示す。調査の結果、次のことがわかった。

1) 各管はいずれも茶褐色(鉄サビ状)のスケールに覆われていたが 30% キュプロニッケル管には剥離部が多かつた。アルブラック管のスケールはイオウを 1% 含有するものであった。

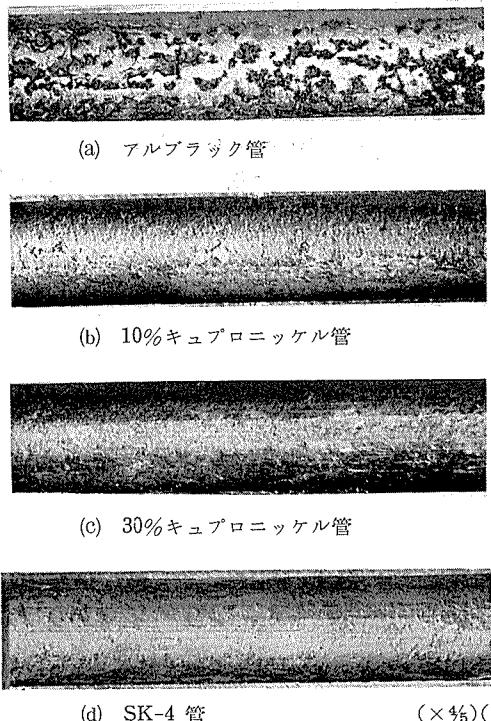


写真 8 関西電力株式会社尼崎東発電所5号機復水器において実地腐食試験を行なった各合金管の状況
(昭和37年8月～38年4月)

- 2) アルブラック管は典型的な汚染河海水による腐食と同一形態の孔食を全域に受けており、深さ0.26mmに達するものがあった。
- 3) 10%キュプロニッケル管は全面腐食を基調とする腐食を受けていたが、ところどころに局部腐食部がみられた。
- 4) SK-4管は軽い全面腐食を受けていたのみで局部腐食を受けているところはなく耐食性は良好であった。

9. 考 察

以上において、汚染海水または河海水を冷却水に使用しているわが国のかつての火力発電所で行なってきた各種復水器管（アルブラック、10%および30%キュプロニッケル、SK-4、SK-6およびSK-8管）の実地腐食試験の結果について簡単に報告した。

この実地腐食試験における汚染海水による各合金管の腐食の大きさを通覧すれば、10%および30%キュプロニッケル管の腐食深さはアルブラック管に比べ同等またはそれ以上で、両合金管の耐食性はよくないものと結論される。

このことは主として局部的な腐食の発生によるものであり、このため30%キュプロニッケル管は1年内の使用で2本の漏洩管の発生をみた（大阪発電所および名古屋火力発電所において）。

新東京および大阪両発電所におけるモデルコンデンサーによるテストの結果によれば、30%キュプロニッケル管は全面均一腐食を生ずるのみで局部腐食を生じないものであることが示されていたにもかかわらず、本体復水器において局部腐食を生じたことは、本体復水器における管内の冷

却水の流れの乱れの程度がモデルコンデンサーにおけるよりも大きいことによるものではなかろうか。

つまり、30%キュプロニッケル管は汚染海水による潰食を管端部または他の限られた部分において受け、腐食孔を生じたものとみるべきではないかと思われる。

このことは30%キュプロニッケル管の汚染海水中における耐潰食性が低いこと、および潰食発生の条件が比較的大きいとみられる新名古屋火力発電所のモデルコンデンサーによるテストの結果（30%キュプロニッケル管が明瞭な局部腐食を生じている）などからみて肯定される。

耐汚染海水用新合金管 SK-4、SK-6 および SK-8 管についてその実地試験結果を通覧するため第2～4表に示されたデータを総括して第5表および第6表のごとくまとめた。

第5表は SK-4、6 および 8 各管の実地試験のデーターの下限および上限値をその比較材に該当するアルブラック管のデーターとともに表示したもので、本表よりつぎのことといえる。

- 1) 延1年間またはそれ以下の通水時間におけるSK-4、6 および 8 管の各実地腐食試験における平均腐食深さの平均値および最大腐食深さの平均値はそれぞれ SK-4 管は 0.19mm および 0.32mm 以下、SK-6 管では 0.38mm および 0.85mm 以下、SK-8 管では 0.10mm および 0.15mm 以下であり、SK-8 管が最も耐食性がよいようであり、アルブラック管の値が 0.45mm および 0.61mm 以下であることと比較すれば SK-6 管はよくない場合があるようである。

- 2) 各合金管の平均および最大腐食率 (mm/year) についても同様に SK-8 管がよく SK-6 管はよくない場合がある。

- 3) 各合金管の耐食性指数（アルブラック管を1とする）についてみれば SK-4 管および SK-8 管はアルブラック管よりややよくない場合から著しくよい場合まであるが SK-6 管はよくない場合からわずかによい場合があるにすぎない。

第5表は実地試験データをまとめたものであるため、その中にはアルブラック管も含めて全供試管の腐食が極めて軽微であった場合のものも含まれている。

全体的に腐食が軽微であった場合、その腐食深さの実測値は精度が十分でなく、さらにそのようにアルブラック管に十分な腐食が生じないような条件は本実地腐食試験の主題としている汚染による腐食問題以外の問題に属するものであり、現実の問題としては全供試管ともに腐食が全般的に軽いため重要な問題ではない。

従って、アルブラック管に明瞭に汚染による腐食現象を主体とする腐食が発生した場合の他の合金管の腐食量のデータを重視する必要があるので、アルブラック管に汚染を主因とする腐食が発生した場合としてアルブラック管の平均腐食深さの平均値が 0.25mm 以上の場合について各合金管の腐食量のデータをまとめてみた。

この結果を第6表および第2図に示す。

第6表より、アルブラック管が汚染によるかなり激しい

第5表 アルブラック管と SK-4, SK-6 および SK-8 管の全実地腐食試験の結果の比較

合 金	本 数	平均腐食深さの平均値			最大腐食深さの平均値		
		深さ, mm	腐食率, mm/year	指 数	深さ, mm	腐食率, m/m/year	指 数
アルブラック	49	<0.05~0.45	<0.26~1.1	—	<0.05~0.61	<0.26~2.0	—
SK-4	62	<0.05~0.19	<0.12~0.42	0.44~4.0	<0.05~0.32	<0.11~1.4	0.40~4.7
SK-6	33	<0.05~0.38	0.10~1.4	0.69~1.1	<0.05~0.85	<0.26~3.1	0.35~1.3
SK-8	10	<0.05~0.10	0.08~0.76	<0.63~3.5	<0.05~0.15	<0.12~1.1	0.52~6.3

注) 上表の腐食率および指数の最抵値として、深さ0.05mm未満のデータの換算値の上限値より小さい値が他にあればその値を記入した。

第6表 汚染によるとみなされる腐食がある程度以上* 生じた場合における SK-4, SK-6 および SK-8 管の実地腐食試験結果

単位(腐食深さ, mm, 腐食率, mm/year)

合 金	発電所 ユニット 通水期間 平均 または 最大 値 通水時間 項目	新東京		名古屋		大阪		堺		平均	
		6	1	1	2	2 (3)					
		37.6~38.1	37.7~38.1*** 37.7~38.4	37.4~38.5	37.7~38.6	37.7~38.4					
		4,132	2,380 3,297	9,400	8,000	4,000					
アルブラック	平均腐食深さ の平均値	深 さ	0.26	0.26	0.40	0.26	0.45				
		腐 食 率	0.55	0.96	0.37	0.28	1.1	0.64			
		指 数	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	最大腐食深さ の平均値	深 さ	0.36	0.54	0.56	0.38	0.61				
		腐 食 率	0.76	2.0	0.52	0.41	1.4	1.0			
		指 数	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
SK-4	平均腐食深さ の平均値	深 さ	0.12	0.13	0.10	0.15	0.19				
		腐 食 率	0.26	0.35	0.09	0.16	0.42	0.26			
		指 数	2.1	2.7	4.0	1.8	2.5	2.6			
	最大腐食深さ の平均値	深 さ	0.16	0.18	0.12(0.30)**	0.18(0.30)**	0.26				
		腐 食 率	0.34	0.47	0.11(0.28)**	0.19(0.33)**	0.57	0.34			
		指 数	2.3	4.2	4.7 (1.9)**	2.1 (1.3)**	2.5	3.2			
SK-6	平均腐食深さ の平均値	深 さ		0.3							
		腐 食 率		1.40						1.4	
		指 数		0.69						0.69	
	最大腐食深さ の平均値	深 さ		0.85							
		腐 食 率		3.1						0.55	
		指 数		0.64						0.64	
SK-8	平均腐食深さ の平均値	深 さ		0.10		0.10					
		腐 食 率		0.27		0.11				0.19	
		指 数		3.5		2.6				3.1	
	最大腐食深さ の平均値	深 さ		0.12		0.14					
		腐 食 率		0.32		0.15				0.24	
		指 数		6.3		2.7				4.5	

* アルブラック管の平均腐食深さ 0.25mm 以上

** () カッコ内の数字は両端の異常腐食を含むデータ。

*** アルブラックおよび SK-6 は 37.7~38.1, SK-4 および SK-8 は 37.7~38.4

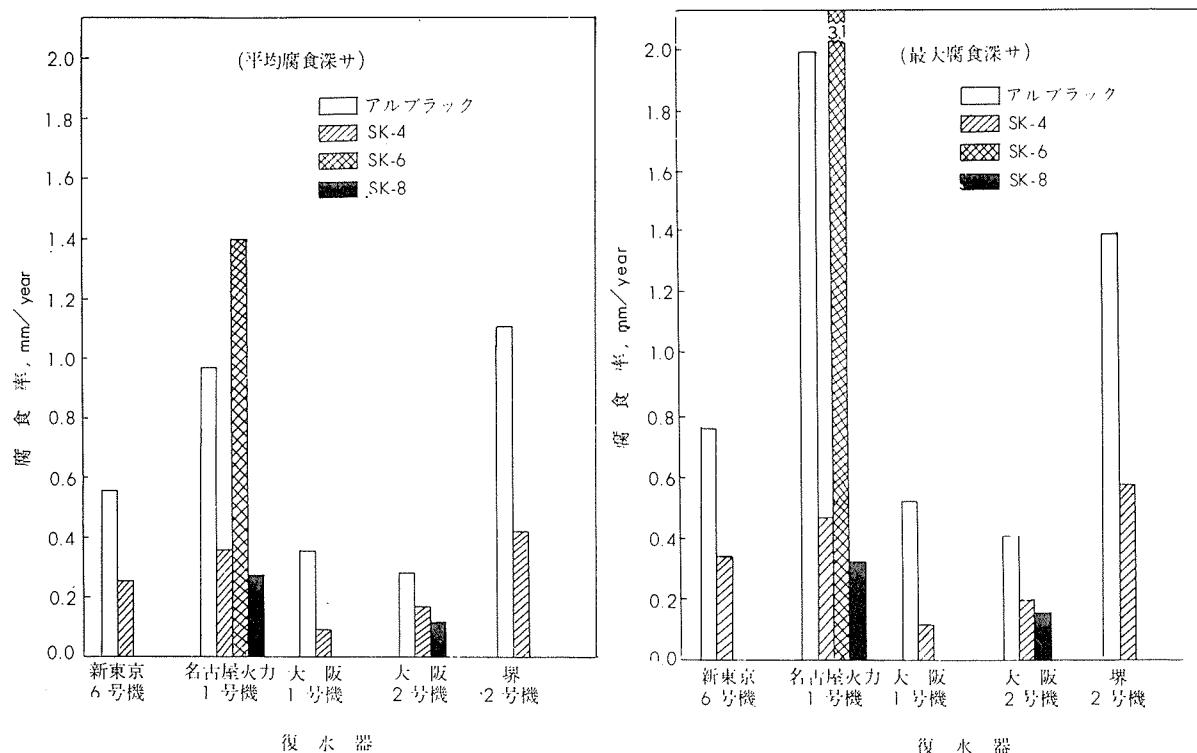
腐食(平均腐食深さとして 0.25mm 以上)を生じた場合の SK-4, SK-6 および SK-8 管の耐食性についてつぎのことがいえる。

1) SK-4 管はアルブラック管よりも耐食性がよく、アルブラック管の約 2 倍の耐用寿命が期待される。しかし、大阪発電所の SK-4 管に見受けられた両管端における異常な腐食の発生を考慮に入れれば、アルブラック管と大差ない

値となる。この現象は潰食を主体とする現象と考えられるので、潰食発生条件の激しいところでは SK-4 管の使用は問題を含むものとみられる。

2) SK-6 管の該当例は 1 例のみであるが耐食性はあまり期待できないようである。

3) SK-8 管の耐食性はアルブラック管の約 3 倍程度は期待できるようであり、かつ両端部に局部腐食を生ずること



第2図 汚染によるとみなされる腐食が生じた場合（アルブラック管の平均腐食深さ 0.25mm以上）における SK-4, SK-6 および SK-8 管の実地腐食試験

* アルブラック管は3号機

もなかつたので、本実地腐食試験の結果、最も優れた性能を示しているものとみられる。

以上のごとく本実地腐食試験の結果、汚染海水を冷却水とする復水器管として SK-8 管が有望であることがわかつたが、第 5 表に明示したごとく耐食性指数が 1 以下の場合もみられる。これは名古屋火力発電所における実地腐食試験管のうち昭和38年1月に取付け、同38年4月に抜取った管に関するデータであり、その時のアルブラック管およびSK-8 管の腐食深さはそれぞれ最大 0.06mm および 0.11 mm であり、深くはない。

全面腐食による腐食深さの測定は肉厚の測定によるものであり、管の偏肉の存在を考えれば 0.05mm 以下の精度は期待できないので、上記のデータの信頼度は高くない。

しかしこの事実は、汚染による腐食がアルブラック管にかなり激しく生ずるような腐食環境でなければ SK-8 管の耐食性はアルブラック管の耐食性に比較して特に劣るというほどのことはないまでも、はっきりとした優位性がないことを示すものであろう。このことは、SK-8 管が清浄な海水を冷却水とする復水器の管として使用できないということではなく、あくまでもアルブラック管との比較においていえることである。

10. 結び

以上に報告した各合金管の実地腐食試験の結果は調査本数が多くないものもあるので、結論として断定することはやや無理があるかもしれないが、要約すればつきのごとく

であった。

1) SK-8 管は汚染海水による腐食に対しアルブラック管の約 3 倍またはそれ以上の耐食性を示し、今回テストした管材の中では最も優れていた。このことは SK-8 管が孔食を主体とする腐食を受け難いことによるものである。SK-8 管は汚染海水を冷却水とする復水器管として有望である。しかし、アルブラック管に汚染による明瞭な腐食（例えば、各部の孔食の深さが 0.25mm 以上の腐食）を生じないようなところでは SK-8 管のアルブラック管に対する優位性がかなり低下する場合があることも見受けられた。なお、SK-8 管の耐食性についてさらに間違いないデータを得るために、関西電力株式会社大阪発電所では近く約 1,500 本の SK-8 管が装着され試験される予定になっている。

2) SK-4 管の汚染海水に対する耐食性は SK-8 管についてよく、アルブラック管の 2 倍以上の耐食性があるようであった。しかし例外として両管端部において潰食を生じた例もあり、潰食を生じやすい条件下では問題を含むものとみられた。

3) SK-6 管の耐食性は試験例が少ないので正確なことはわからないがアルブラック管と比較して大差ないものとみられた。

4) 10% および 30% キュプロニッケル管はアルブラック管と同等またはそれ以下の耐食性しか有していないようであり、従って汚染海水を冷却水としている発電所の復水器

管には適当なものではないようであった。このことは、10% キュプロニッケル管にはかなり激しい全面均一腐食とともに全域に深い局部腐食の発生がみられたためであり、30% キュプロニッケル管には局部的に深い腐食の発生ならびに一発電所において管端部に潰食状の腐食が生じたためである。

5) 復水器管外面からの ドレンによる腐食（いわゆる ammonia attack）に対して 30% キュプロニッケル管が完全に耐食的であることが確認されたが、SK-4 および SK-8 両合金管はアルブラック管と同程度の腐食を受けるようであった。この腐食に対しアルブラック管などの外面に特殊メッキを施すことによりほぼ完全な耐食性が得られることも明らかとされた。

以上のべたごとく、汚染海水による復水器管の腐食問題は新合金の開発によりかなりの効果を期待しうることが明らかとされた。しかし本問題はなにぶんにも複雑な現象によるものであり、今後なお多くの困難が生ずることも十分に考えられる。筆者らは更に研究を続行し、本問題の解決に努力する所存である。

本稿を終えるに際し、本試験がこのように行いえたことはあくまでも関係各電力会社の御指導、御鞭撻ならびに御協力の賜物であることを明記し、深甚の謝意を表すとともに、今後の御指導のほどをお願い致します。

また、本実地腐食試験の遂行に対し御協力賜わった住友商事株式会社本社非鉄金属部伸銅品課ならびに弊社関係各部課に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) H.A. Todhunter: Power, 100 (1956), March 85.
- 2) 大津、田中、佐藤、田部、大川：住友軽金属技報 4 (1963), 221.
- 3) C.L. Bulow : U.S. Patent No.2, 887, 374 (1959), No. 2, 887, 375 (1959)
- 4) 田中：住友軽金属技報, 3 (1962), 225.
- 5) 田中：住友軽金属技報, 3 (1962), 242.
- 6) 大津、佐藤：住友軽金属技報, 1 (1960), 260.
- 7) 大津、佐藤：住友軽金属技報, 2 (1961), 127.
- 8) 関西電力(株)尼崎東発電所、分析室のデータ
- 9) P.T. Gilbert: Chemistry and Industry, July 11 (1959).

R-34

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

アルミニウム合金 5005, 5205 および X5405 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

TECHNICAL DATA SHEET (4-4. 1)

アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (1)

本資料はアルミニウム合金5005(耐食アルミニウム合金8種)、5205およびX5405の3材質について機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲げ試験内側半径およびエリクセン値などを測定した結果をまとめたものである。

棒材は大型鋳塊より製造したものであり、板材は小型鋳塊(2kg)を圧延して製作した。各機械的性質の測定方法

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

1. 棒

第1表 化学成分¹⁾

材 質		化 学 成 分 , %								
		Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
5005	成 分 範 囲	0.50~1.1	<0.20	<0.20	<0.40	<0.70	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	0.80	0.02	0.02	0.26	0.55	<0.001	0.01	0.03	残
5205	成 分 範 囲	0.50~1.1	<0.20	<0.10	<0.15	<0.70	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	0.72	0.09	0.001	0.09	0.42	<0.001	0.007	0.11	残
X5405	成 分 範 囲	0.50~1.1			<0.03					残
	試 材 ²⁾	0.72	0.0001	0.0010	0.0055	0.0055	<0.001	<0.001	0.0002	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。

2) Al 地金は純度 99.99% のものを使用した。

第2表 機械的性質

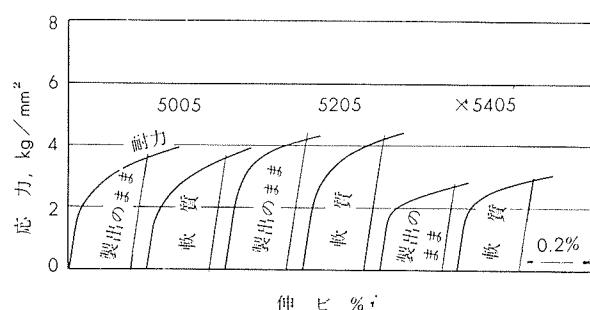
材 質	寸 法, mm ϕ	処 理	引張性質 ¹⁾			カタサ ²⁾		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm ²	セン断力 (13mm ϕ), kg/mm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸 び, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10 kg		
5005	製出のまま 軟 質	20 17	押 出 の ま ま 30% 抽伸後 360°C 烧鈍	3.6 3.7	12.7 11.8	36 37	29 28	39 37	10.0 10.0
									8.6 8.3
5205	製出のまま 軟 質	20 17	押 出 の ま ま 30% 抽伸後 360°C 烧鈍	4.2 4.3	12.8 12.1	33 34	30 29	38 36	10.8 10.3
									8.5 8.3
X5405	製出のまま 軟 質	20 17	押 出 の ま ま 30% 抽伸後 360°C 烧鈍	2.7 3.1	8.5 8.9	40 44	23 23	30 29	(8.4) ³⁾ (8.4) ³⁾
									6.9 7.3

1) JIS Z 2201, 4号試験片。

2) 断面のカタサを示す。

3) 試験片は破断せず。

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



第1図 応力一伸び線図

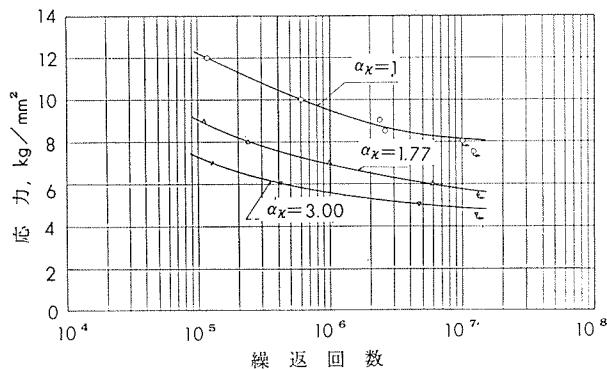
(昭和38年10月)

住友軽金属工業株式会社

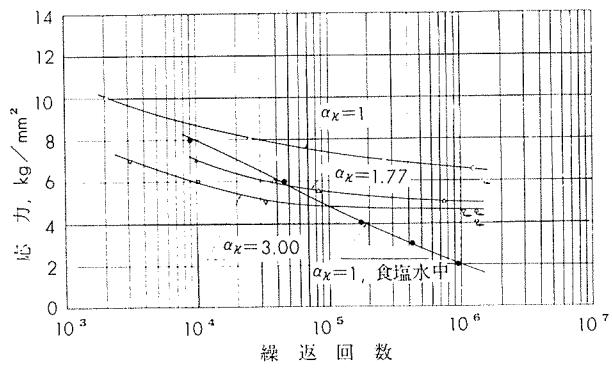
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.2)

アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (2)



第2図 5005(製出のまま)のS-N曲線



第3図 5005(軟質)のS-N曲線

第3表 切欠疲労強度、切欠係数および3%食塩水中的腐食疲労強度

材質	切欠底の丸み半径 r , mm	形状係数 α_k	疲労強度 ¹⁾ , kg/mm²			切欠係数, β_k			3%食塩水中的疲労強度, ^{1, 5)} kg/mm²			
			10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
5005	製出のまま	∞	1 ^{a)}	12.2	9.5	8.1	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ^{b)}	9.0	6.9	5.7	1.36	1.38	1.42	—	—	—
		0.30	3.00 ^{c)}	7.3	5.6	4.8	1.67	1.70	1.69	—	—	—
	軟質	∞	1 ^{d)}	8.7	7.3	6.6	1	1	1	8.0 (8.0)	4.8 (34.2)	2.0 (69.7)
		1.25	1.77 ^{b)}	7.1	5.5	5.0	1.23	1.33	1.32	—	—	—
		0.30	3.00 ^{c)}	6.0	4.8	4.6	1.45	1.52	1.43	—	—	—
5205	製出のまま	∞	1 ^{e)}	11.4	8.8	7.9	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ^{b)}	8.4	6.8	6.1	1.36	1.28	1.30	—	—	—
		0.30	3.00 ^{c)}	7.2	5.9	5.1	1.58	1.49	1.55	—	—	—
	軟質	∞	1 ^{d)}	9.6	7.7	6.8	1	1	1	8.2 (14.6)	5.1 (33.8)	2.2 (67.6)
		1.25	1.77 ^{b)}	7.6	6.1	5.2	1.26	1.26	1.31	—	—	—
		0.30	3.00 ^{c)}	6.0	5.0	4.0	1.60	1.54	1.70	—	—	—
X5405	製出のまま	∞	1 ^{e)}	(7.5)	5.7	5.1	1	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ^{b)}	6.5	5.1	4.6	1.15	1.12	1.11	—	—	—
		0.30	3.00 ^{c)}	5.5	4.1	3.6	1.36	1.39	1.42	—	—	—
	軟質	∞	1 ^{d)}	7.5	6.0	5.2	1	1	1	6.9 (8.0)	3.9 (35.0)	1.5 (71.2)
		1.25	1.77 ^{b)}	6.6	5.2	4.7	1.14	1.15	1.11	—	—	—
		0.30	3.00 ^{c)}	5.5	4.3	4.1	1.36	1.40	1.27	—	—	—

1) 小野式回転曲げ疲労試験機 (1,700 rpm) による。

2) 10mmφ標準試験片。

3) 半円型環状切欠試験片 ($D=12.5$ mm ϕ , $d=10$ mm ϕ , $t=1.25$ 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(±150~250cc/min, 水温は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。

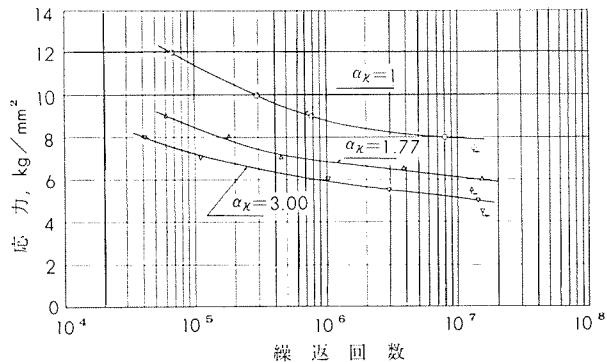
(昭和38年10月)

 住友軽金属工業株式会社

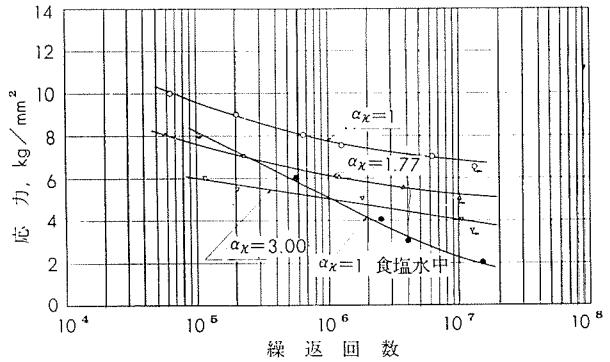
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4. 3)

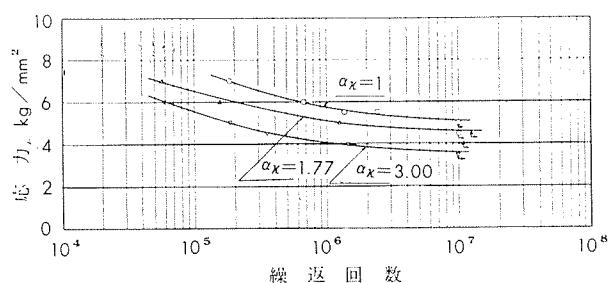
アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (3)



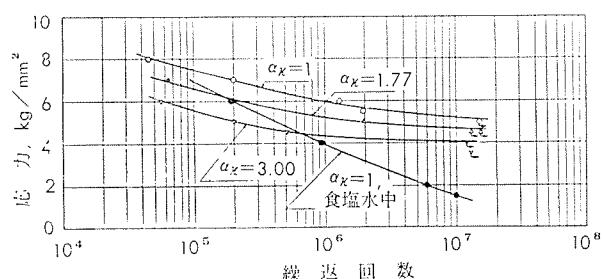
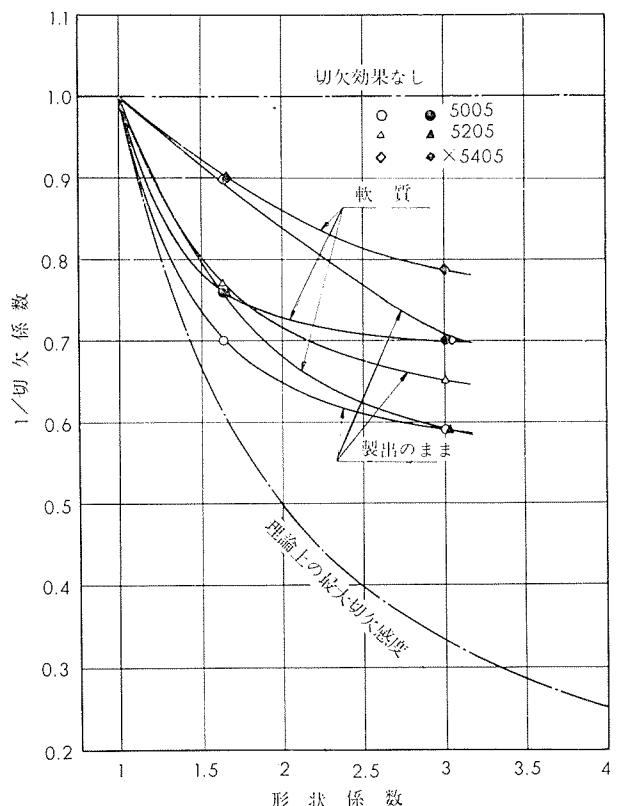
第4図 5205(製出のまま)のS-N曲線



第5図 5205(軟質)のS-N曲線



第6図 X 5405(製出のまま)のS-N曲線



第7図 X 5405(軟質)のS-N曲線

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.4)

アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (4)

2. 板 (軟質板、冷間圧延板、安定化処理板、厚さ各 1 mm)

第 4 表 化 学 成 分

材 質	(JISH4104)	化 学 成 分, %								
		Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
5005	(JISH4104)	0.50~1.1	<0.20	<0.20	<0.40	<0.70	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	0.84	0.02	0.02	0.27	0.57	0.002	0.003	0.03	残
5205	成 分 範 囲 ¹⁾	0.50~1.1	<0.20	<0.10	<0.15	<0.70	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	0.73	0.10	0.004	0.07	0.47	0.002	0.006	0.11	残
X5405	成 分 範 囲 ¹⁾	0.50~1.1			<0.03					残
	試 材 ²⁾	0.75	<0.001	0.001	0.018	0.007	<0.001	<0.001	<0.001	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。

2) Al 地金は純度 99.99% のものを使用した。

第 5 表 軟質および冷間圧延板の機械的性質

材 質	圧延度 %	引 張 性 質 ¹⁾			カ タ ダ サ						180°曲げ試験	エリクセン値 ⁴⁾
		耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース 5kg	ロックウェル ²⁾	スパーヒシャルロックウェル	内側半径 ³⁾	15T	30T ²⁾		
5005	軟 質 (焼純) 5.1	(JIS H4104)	—	9~14	>20	—	—	—	—	—	—	—
			5.1	13.0	24	36	16	—	66	41	—	密着 9.2
	軟 質 (焼純) 15.4	(JIS H4104)	—	>14	> 1	—	—	—	—	—	—	—
			15.4	15.5	5	54	55	35	89	54	12	厚さの 1 倍 7.6
	圧 延 30	(JIS H4104) 硬質	—	>18	> 1	—	—	—	—	—	—	—
			18.8	18.8	3	60	63	45	93	68	21	厚さの 2.5 倍 7.1
		50	19.8	20.3	3	64	67	51	95	70	27	厚さの 3.5 倍 6.7
		70	20.8	21.0	3	68	69	55	97	72	30	厚さの 4.5 倍 5.6
		80	22.8	23.7	3	73	75	63	100	75	37	厚さの 6.0 倍 4.9
	圧 延 60	軟 質 (焼純)	4.0	12.1	28	32	—	—	63	36	—	密着 10.3
			20	14.8	14.9	6	53	50	30	86	62	—
			40	17.1	17.1	4	57	57	41	91	66	17
			60	18.0	18.0	3	61	63	48	94	68	23
			70	20.2	20.7	3	66	68	55	96	71	30
			80	21.2	21.4	3	68	71	59	97	72	32
5205	圧 延 70	軟 質 (焼純)	3.9	9.6	25	26	—	—	40	18	—	密着 10.3
			20	12.7	12.7	3	45	31	13	79	54	—
			40	14.5	14.5	2	50	46	31	86	61	—
			60	15.7	15.8	2	55	55	38	89	65	14
	圧 延 80		70	16.1	16.4	2	56	58	43	91	66	16
			80	17.3	17.6	2	58	63	48	92	67	21
X5405	圧 延 60	軟 質 (焼純)	3.9	9.6	25	26	—	—	40	18	—	密着 10.3
			20	12.7	12.7	3	45	31	13	79	54	—
			40	14.5	14.5	2	50	46	31	86	61	—
			60	15.7	15.8	2	55	55	38	89	65	14
	圧 延 70		70	16.1	16.4	2	56	58	43	91	66	16
			80	17.3	17.6	2	58	63	48	92	67	21

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

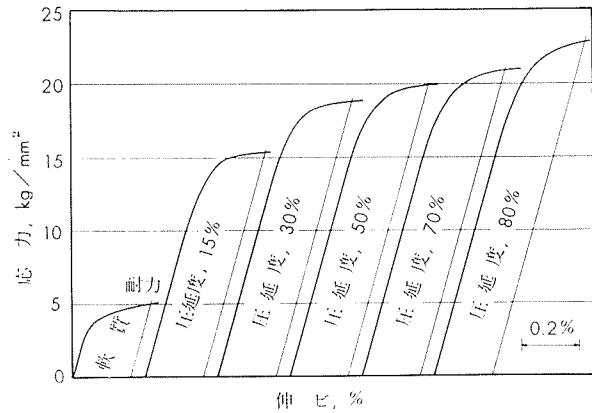
2) 参考値。

3) JIS Z2204, 4号試験片。

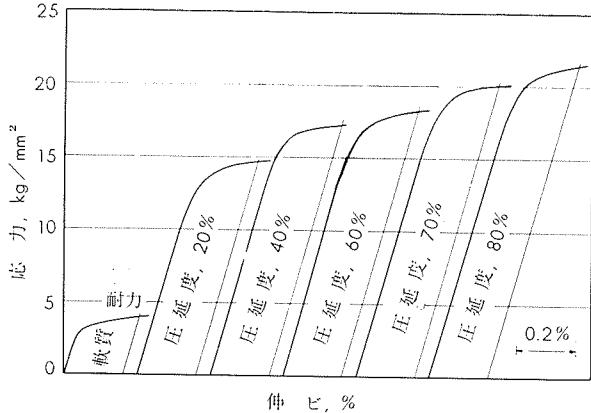
4) JIS B 7777, 2号試験片。

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.5)

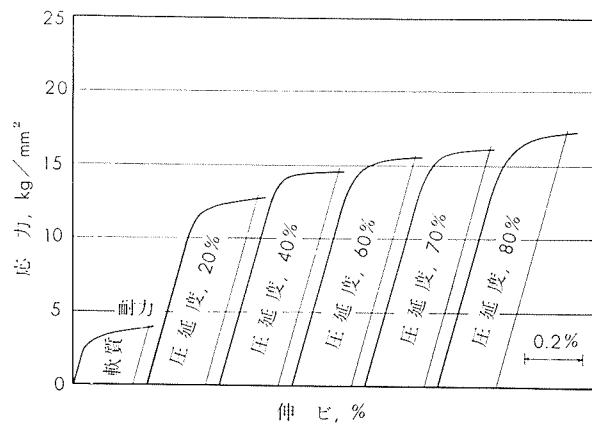
アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (5)



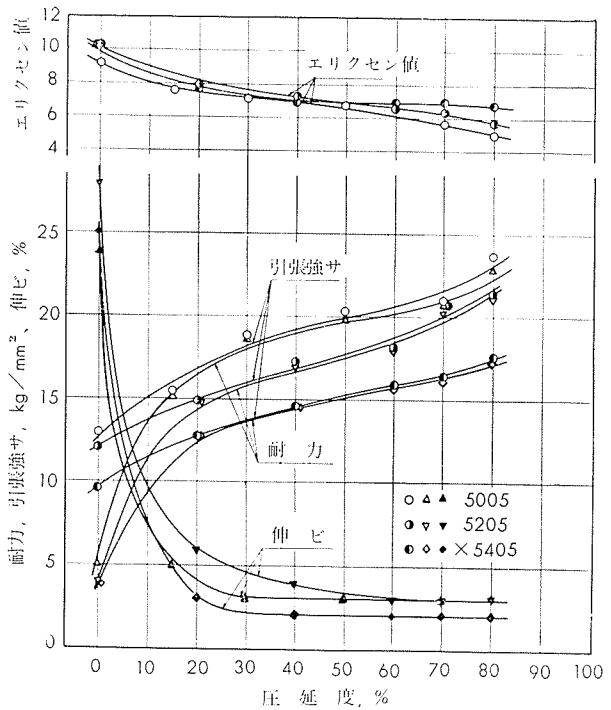
第9図 5005軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第10図 5205軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第11図 X 5405軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第12図 圧延度と機械的性質の関係

(昭和38年10月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.6)

アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (6)

第 6 表 安定化処理板の機械的性質

材質	処理温度, °C×3h	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ					180°曲げ試験 内側半径 ³⁾	エリク セン値 ⁴⁾		
				耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ビッ カース, 5kg	ロックウェル ²⁾			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	30T ²⁾						
(焼鉄)	5005	(一)	(軟質)	(5.1)	(13.0)	(24)	(33)	(16)	(一)	(63)	(41)	(一)	(密着)	(9.2)	
		15	(H32)	13.4	15.2	9	52	53	37	88	63	—	厚サの 1倍	8.0	
		30	(H34)	16.3	17.9	6	53	60	43	92	67	20	厚サの 2倍	7.1	
		50	H36	18.9	18.6	5	62	63	47	93	68	23	厚サの 2.5倍	6.9	
		70	H38	18.5	20.2	5	65	68	51	93	71	29	厚サの 3倍	6.3	
	5205	80	H38	21.2	23.4	5	73	75	64	99	74	38	厚サの 4倍	6.0	
		15	(H32)	12.7	15.0	10	53	54	37	88	63	—	厚サの 1倍	8.1	
		30	(H34)	15.5	17.6	7	58	60	43	91	67	20	厚サの 1.5倍	7.2	
		50	H36	16.4	18.6	6	62	64	48	93	68	23	厚サの 2倍	6.8	
		70	H38	17.8	19.9	5	65	68	54	95	71	28	厚サの 2.5倍	6.6	
(焼鉄)	X 5405	80	H38	19.2	21.5	5	68	71	58	97	72	33	厚サの 3.5倍	6.2	
		15	(H32)	11.9	14.8	10	53	52	35	87	62	—	厚サの 1倍	8.1	
		30	(H34)	14.3	17.1	8	55	58	41	90	65	17	厚サの 1.5倍	7.4	
		50	H36	15.9	18.1	7	60	61	46	92	67	21	厚サの 2倍	7.1	
		70	H38	16.7	19.3	6	64	66	52	94	70	26	厚サの 2.5倍	6.8	
		80	H38	18.2	20.4	5	64	68	51	95	71	29	厚サの 3倍	6.4	
	5205	20	(一)	(軟質)	(4.0)	(12.1)	(28)	(32)	(一)	(一)	(63)	(63)	(一)	(密着)	(10.3)
		20	—	—	12.8	14.5	11	52	48	30	85	60	—	厚サの 1.5倍	8.3
		40	—	—	14.7	16.0	6	55	51	39	88	64	14	厚サの 2倍	7.7
		60	—	—	15.6	17.1	5	59	59	44	91	67	19	厚サの 3.5倍	7.1
		70	—	—	17.9	19.4	5	63	64	52	94	70	26	厚サの 3.5倍	6.8
	175	80	—	—	18.7	20.1	5	65	68	57	96	71	29	厚サの 4倍	6.4
		20	—	—	11.7	14.2	12	51	45	29	83	59	—	厚サの 1.5倍	8.4
		40	—	—	13.9	15.7	7	54	52	37	88	63	12	厚サの 2倍	7.7
		60	—	—	15.1	16.7	6	57	58	43	91	66	17	厚サの 2.5倍	7.2
		70	—	—	16.8	18.6	5	62	64	52	94	69	24	厚サの 2.5倍	7.0
	X 5405	80	—	—	17.4	19.2	5	64	67	55	95	70	26	厚サの 3倍	6.5
		20	—	—	11.5	14.2	14	50	44	28	83	59	—	厚サの 1倍	8.5
		40	—	—	13.1	15.3	8	53	52	35	87	62	12	厚サの 2倍	7.9
		60	—	—	14.5	16.5	7	53	53	41	90	66	17	厚サの 2.5倍	7.4
		70	—	—	15.7	17.8	6	60	61	48	92	67	20	厚サの 2.5倍	7.2
	175	80	—	—	16.4	18.5	6	62	64	52	93	69	23	厚サの 2.5倍	6.6
		20	(焼鉄)	(軟質)	(3.9)	(9.6)	(25)	(23)	(一)	(一)	(40)	(18)	(一)	(密着)	(10.3)
		20	—	—	10.0	11.5	7	42	27	—	75	49	—	厚サの 0.5倍	7.7
		40	—	—	12.5	13.6	5	48	40	23	82	57	—	厚サの 2倍	7.2
		60	—	—	13.4	14.7	5	52	49	34	83	62	—	厚サの 3倍	7.2
	150	70	—	—	13.8	15.1	5	53	52	37	87	62	—	厚サの 4.5倍	7.0
		80	—	—	14.7	16.4	5	54	56	40	89	64	—	厚サの 4.5倍	6.7
		20	—	—	9.3	11.6	9	40	25	—	72	47	—	厚サの 0.5倍	7.9
		40	—	—	11.8	13.4	6	46	35	16	80	55	—	厚サの 1倍	7.4
		60	—	—	12.2	14.2	6	50	45	23	84	59	—	厚サの 2.5倍	7.2
	175	70	—	—	12.7	14.7	6	50	49	32	85	60	—	厚サの 3倍	7.1
		80	—	—	13.5	15.8	6	52	52	36	87	62	—	厚サの 3倍	6.9
		20	—	—	8.6	11.1	10	40	21	—	72	48	—	厚サの 1倍	8.1
		40	—	—	11.3	13.1	6	45	35	14	80	54	—	厚サの 1倍	7.4
		60	—	—	12.0	14.1	6	49	44	25	83	59	—	厚サの 2.5倍	7.3
	X 5405	70	—	—	12.5	14.7	6	50	48	31	85	59	—	厚サの 3倍	7.2
		80	—	—	13.3	15.3	6	51	51	35	86	60	—	厚サの 3倍	7.0

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

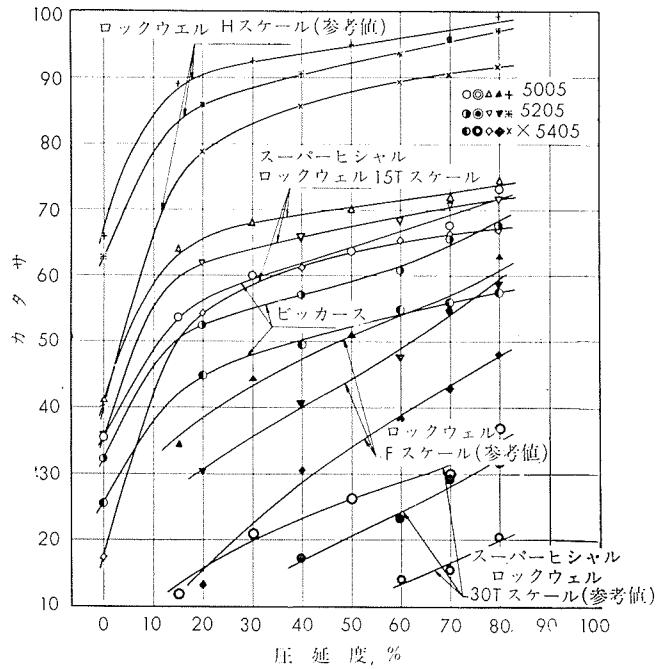
2) 参考値。

3) JIS Z2204, 4号試験片。

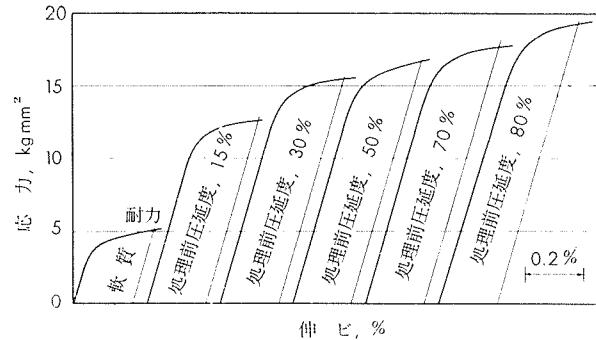
4) JIS B7777, 2号試験片。

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.7)

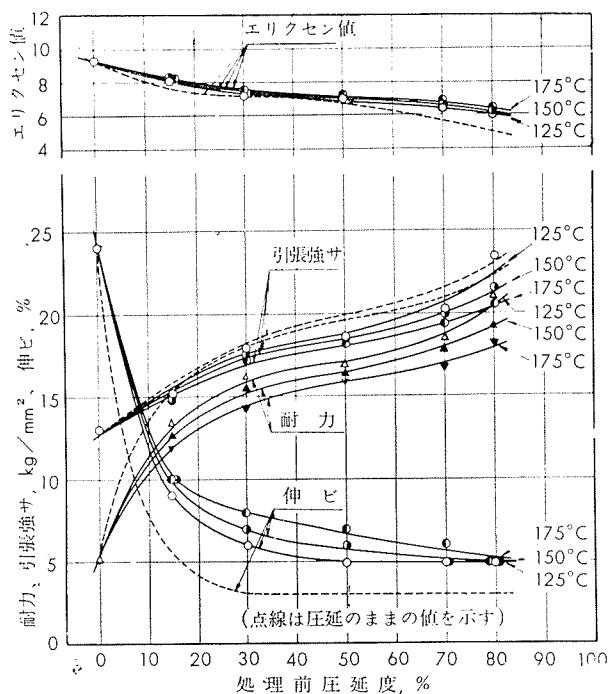
アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (7)



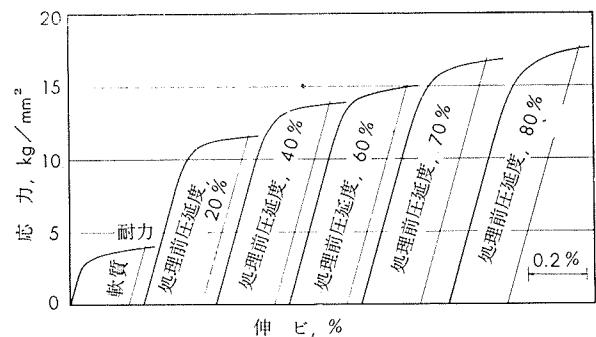
第13図 壓延度とカタサの関係



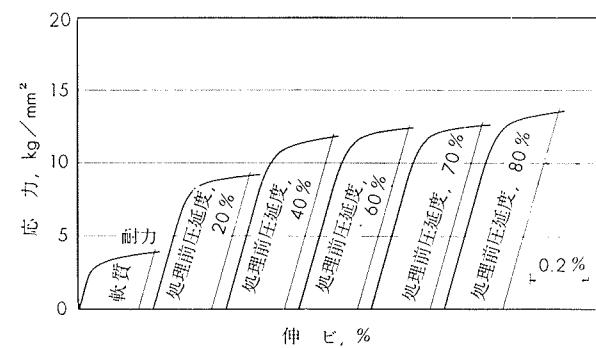
第14図 5005安定化処理板 (150°C×3h)
の応力一伸び線図



第17図 5005安定化処理板の処理前圧延度と
機械的性質の関係



第15図 5205安定化処理板 (150°C×3h)
の応力一伸び線図



第16図 X 5405安定化処理板 (150°C×3h)
の応力一伸び線図

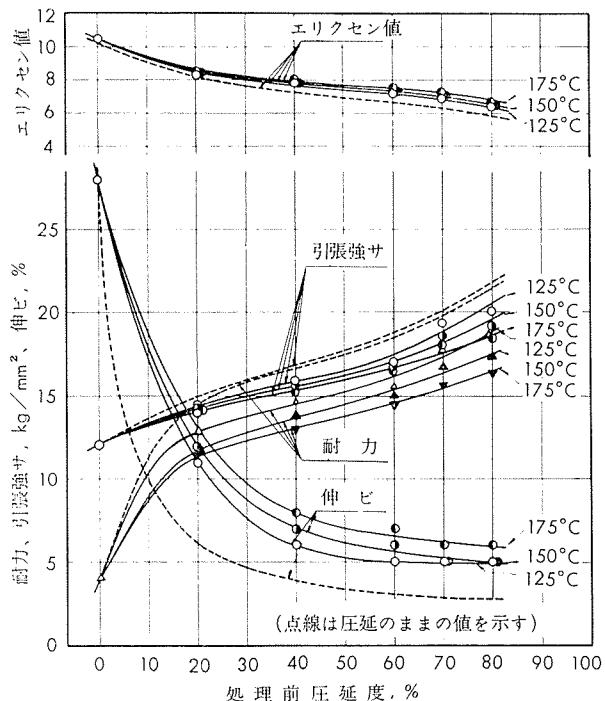
(昭和38年10月)

住友軽金属工業株式会社

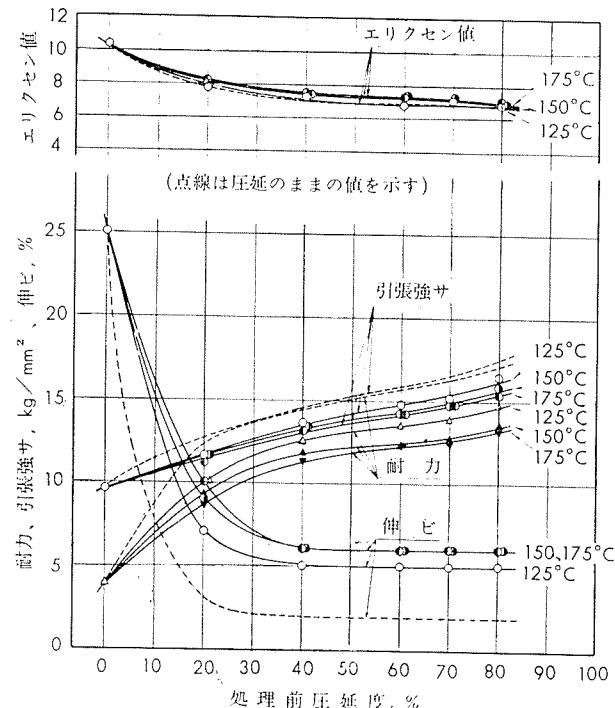
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (4-4.8)

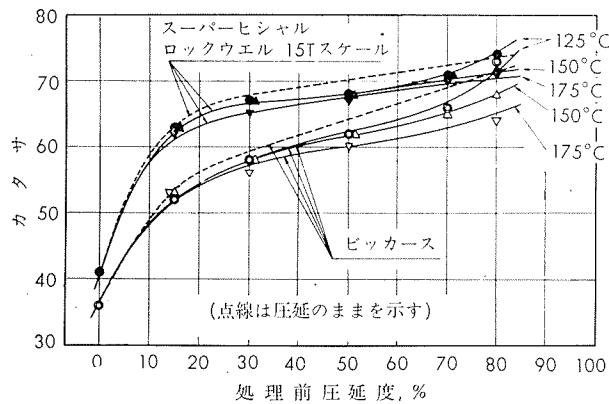
アルミニウム合金 5005, 5205 および X 5405 の機械的性質 (8)



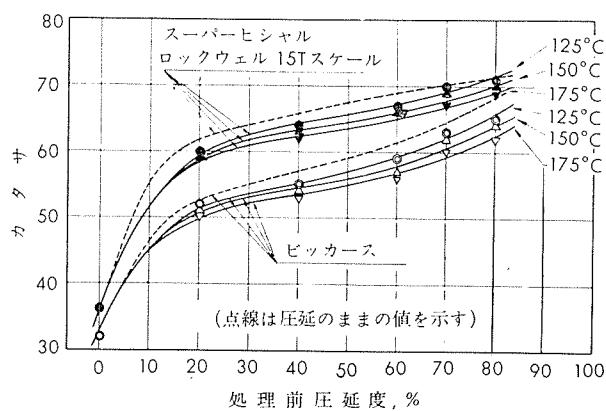
第18図 5205安定化処理板の処理前圧延度と機械的性質の関係



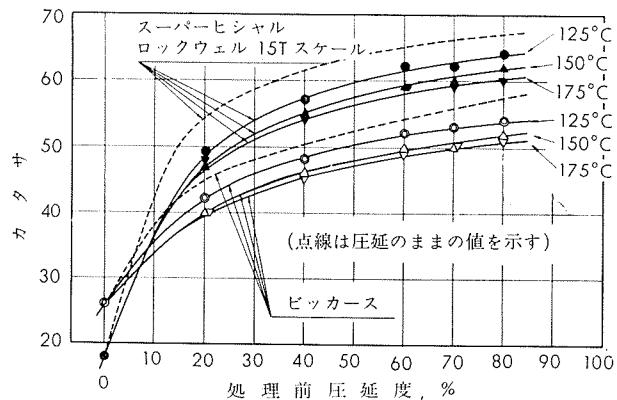
第19図 X 5405安定化処理板の処理前圧延度と機械的性質の関係



第20図 5005安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係



第21図 5205安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係



第22図 X 5405安定化処理板の処理前圧延度とカタサの関係

(昭和38年10月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司