

P

103

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 3, Jul. 1964

螢光X線による定量分析の研究（第3報）

銅—ニッケル合金中の亜鉛の定量とマトリックス効果について

沢 田 敏 男
一 柳 昭 成

住友軽金属工業株式会社

論 文

螢光X線による定量分析の研究 (第3報)

銅-ニッケル合金中の亜鉛の定量とマトリックス効果について*

沢田敏男** 一柳昭成**

Investigation of Quantitative Analytical Method with X-ray Fluorescence (Rep. 3)

Determination of Zinc in the Copper-Nickel Alloys and Some
Discussions about the Matrix Effect

by Toshio Sawada and Akinari Ichiryu

On the X-ray fluorescence analysis about zinc in the copper-nickel alloys, zinc $K\alpha$ line of the 1st order, the strongest fluorescence intensity line in the zinc, is not much different in the degree of 2θ with LiF as analyzing crystal, from the CuK_{β} line and the $WL\alpha$ line, if tungsten is used as target of X-ray tube. ZnK_{β} line of the 1st order is not also separated from WL_{β} under the above condition. For these reasons, $ZnK\alpha$ line of the 2nd order was used as a measuring line. The intensity of $ZnK\alpha$ line is attenuated with increasing of nickel concentration, because nickel takes the absorption effect for $ZnK\alpha$. To correct theoretically this matrix effect, the calculation formula (4) was obtained, including one constant value k which is experimentally determined and the mass absorption coefficients of the sample composition for $ZnK\alpha$. On the quality control of the copper-nickel alloys, e.g. 10% cupronickel, 30% cupronickel or 70% nickel-copper alloy, the simple equation (5) with only a constant coefficient was derived from equation (4).

On the determination of zinc in the copper-nickel alloys, satisfactory results were obtained in comparison with chemical analysis. And this method was modified to apply the determination of zinc in aluminium alloy and good agreement was obtained. This proposed theoretical calculation method was seemed, therefore, to have a capability of much more fruitful application.

The matrix effect in copper-nickel alloys was quantitatively explained by using the relationship between wavelengths of characteristic lines and absorption edges. Absorption and enhancement effects in the general use, being not clear in the explanation about matrix effect, some new definitions were presented as follows.

1st absorption effect: the absorption effect of the primary X-ray spectrum.

2nd absorption effect: the absorption effect of fluorescent X-ray spectrum radiated in the specimen.

Excitation effect: the effect by which, after the 2nd absorption, the other X-ray spectrum with much longer wavelength are radiated.

If primary X-ray spectrum is continuous, it is difficult to measure how much effect the 1st absorption takes on the intensity. For example, an amount of absorption depends on the concentration of nickel at the energy range from CuK to NiK absorption edges, though the amount of that scarcely depends on the concentration of nickel at the higher energy range than the absorption edge of CuK . Therefore, with one effective wavelength for continuous X-ray spectrum, the 1st absorption effect could be considered in a calculation formula like equation (4) or (4'), for the element of the highest atomic number in the sample.

* 分析化学誌に一部投稿中

** 研究部

1. 緒 言

銅-ニッケル合金試料中の亜鉛を蛍光X線によって定量分析するとき、 $ZnK\alpha$ 線は NiK 吸収端より波長が短くて接近しているためニッケルの吸収効果を受け、そのため¹⁾ニッケル含有量に応じた検量線を作成する必要がある。主成分の定量について報告したときに記したように、励起効果(enhancement effect)を考慮しなくてもよい場合は²⁾Beattieらの導いた式を使用することができ、X線に対する質量吸収係数を用いて比較的単純な計算式によって含有率を求めることができる。銅-ニッケル合金には主成分のほか、マンガン、鉄、コバルトなどが少量含まれているが、いずれも亜鉛より原子番号が低い。また、鉛など亜鉛より原子番号の高い元素も含まれてはいるが、その含有量は微量で、蛍光X線に対する効果は無視できる。従って亜鉛に対して励起効果をもたらす元素は存在せず、吸収効果のみ考慮すればよいことになる。このような条件下にある亜鉛の定量について、そのマトリックスを補正した計算式の導入およびその定量結果について報告する。

また、本報で銅-ニッケル合金試料を対象にした蛍光X線分析法の検討を終るので、そのマトリックス効果について考察を加えた。

2. 測定条件および検量線

装置、試料仕上、照射面積は前報と同じである。²⁾蛍光X線強度の測定線として、 $ZnK\alpha$ の2次線を使用した。これは1次線が $WL\alpha$ 線および $CuK\beta$ 線と接近しているためにバックグランドの測定が困難であり、 $ZnK\beta$ 線は $WL\beta$ 線と重なって測定が不可能なためである。これらの関係をFig. 1に示した。

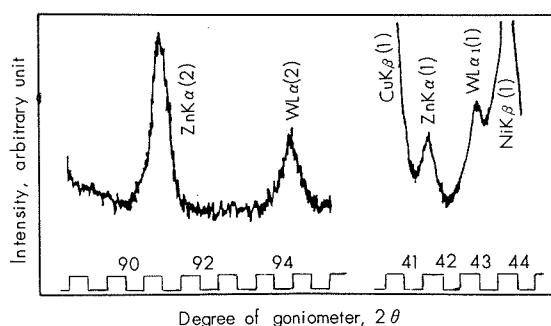


Fig. 1 Sepctra of fluorescent X-ray of zinc.

バックグランドの強度を下げるためにDifferential方式で測定した。その条件は電圧30KV、電流20mA、Gain 32、Channel width 4、Base line 3 voltで60秒の定時法を採用した。分光結晶にフッ化リチウムを用いたので、 $ZnK\alpha$ の2次線は 2θ で 90.99° になる。この $ZnK\alpha$ (2)線のpeakをゴニオメーターで 91.00° に調節し、 92.50° と 89.50° の2点をバックグランド測定点とし、その平均値を $ZnK\alpha$ (2)線のバックグランド強度とした。

以上により白銅1種、白銅3種、ニッケル-銅合金の3

種の試料について検量線を作成するとFig. 2になる。

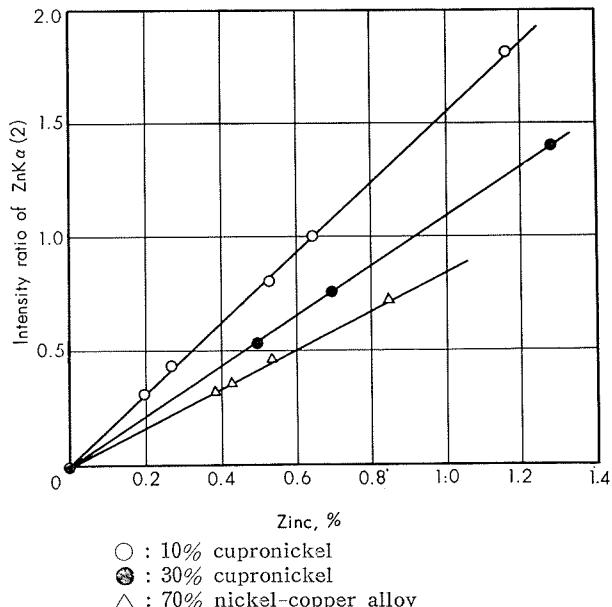


Fig. 2 Calibration curves for zinc in the copper-nickel alloys.

ニッケルの含有量が増すにつれて、 $ZnK\alpha$ (2)の強度は低下する。すなわち、ニッケルによる吸収効果が現われている。従って、銅-ニッケル合金中の亜鉛の定量にはニッケル含有率に応じて検量線を作図するか、またはマトリックス効果に対して補正式を導入するかのいずれかが必要となった。後者の方法をとれば、蛍光X線に対して応用範囲が広く、また蛍光X線の挙動も把握できるので、次のように検討した。

3. マトリックスの補正

²⁾ 前報に示したように蛍光X線強度Iと含有率Wとの関係は、励起効果のない場合

$$I = \frac{\gamma \cdot W}{\alpha \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_e + \beta \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_f} \quad (1)$$

が成立立つ。ただし、 $(\mu/\rho)_e$ および $(\mu/\rho)_f$ は1次X線および蛍光X線に対する試料の質量吸収係数で、 α 、 β 、 γ は定数を意味する。同一元素について標準試料Sとの強度比をとれば、次式になる。

$$\frac{I}{I_s} = \frac{\alpha \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{e,s} + \beta \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{f,s}}{\alpha \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_e + \beta \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_f} \cdot \frac{W}{W_s} \quad (2)$$

1次X線はタングステン対陰極から発生する連続X線であり、これを考慮すると理論式は複雑で簡単な計算式が得られない。⁴⁾そこでこの連続X線を1つの有効波長によって代表させることにする。試料の質量吸収係数は各成分との間に次式の関係がある。

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i W_i \quad (3)$$

銅-ニッケル合金中の亜鉛の場合は、 i として主成分の銅とニッケルのみを考えればよい。

銅とニッケルは原子番号が隣り合っているために、亜鉛のK吸収端より短波長においては、同一波長に対する銅とニッケルの質量吸収係数の差を無視することができる。すなわち $(\mu/\rho)_{Cu} = (\mu/\rho)_{Ni}$ とすれば銅とニッケルの含有率が変わっていても (μ/ρ) は一定とみなされる。従って(4)式が誘導できる。

$$W = \frac{k + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_f}{k + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{f,s}} \cdot \frac{I_s}{I_f} \cdot W_s \quad (4)$$

$$\text{ただし, } k = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_e$$

(4)式において、あらかじめ含有率の判明している既知試料で k を求めておけば、強度比を求ることにより、容易に含有率が決定できるはずである。なお $(\mu/\rho)_f$ の数値は主成分のみを考慮して求めてよいし、品質管理の場合は、成分の含有率規格の中央値で算出しておけば、単に螢光X線の強度比に係数を掛けることにより含有率を求めることができる。

4. 測定経過

4・1 準正定数 k 値の選定

各材質ごとに1個の試料を選び、同一測定条件で数回の強度測定を行い、その平均値を基にして、(4)式から k を求める。この k の計算には材質間の組合せにより数個の値が求まるが、これらを平均して k 値を決定した。

Table 1 に用いた試料の化学成分と質量吸収係数を示し Table 2 には銅-亜鉛合金を基準とした測定強度を示す。更にこれから求めた k 値を Table 3 に示した。Table 3 の6個の k 値の平均をとれば 99.43 となる。

Table 1 Samples for calculating k -value.

Sample	Composition, %						$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_f^*$
	Cu	Ni	Fe	Mn	Co	Zn	
10-S	87.19	9.75	1.39	0.24	0.10	1.17	73.48
30-S	65.56	32.25	0.77	0.56	0.13	0.70	136.63
70-S	31.02	65.67	1.38	0.93	0.04	0.85	232.88
S	99.00	—	—	—	—	1.00	42.00

* Mass absorption coefficient of sample for ZnK α .

Table 2 Intensity ratio for the copper-nickel alloys.

	10-S		30-S		70-S		
	Intensity	ratio	Intensity	ratio	Intensity	ratio	
for S sample	0.970	0.924	0.441	0.448	0.334	0.362	
	0.921	0.989	0.378	0.408	0.347	0.359	
	0.929	0.961	0.421	0.433	0.378	0.373	
	0.949	0.980	0.404	0.399	0.383		
	0.977	0.965	0.425		0.361		
Mean	0.957		0.417		0.362		
Standard deviation	0.025		0.022		0.017		

Table 3 k -value.

Sample	10-S	30-S	70-S	Sample	S	10-S	30-S
	99.4	97.4	99.6			95.8	104.7
						99.7	
							104.7

k 値として 99.0 の場合と 100.0 の場合について含有率を算出すると、 k 値によって最も変動し易いニッケル-銅合金（ニッケル70%）の場合でさえ、0.4%の相対誤差にしかならない。従って k 値としては 100 を採用することにした。 k の値に多少の変動があっても測定値に大きく影響しないということは $(\mu/\rho)_e$ および $(\mu/\rho)_f$ の計算において少量成分や質量吸収係数の小さい成分を省略してもさしつかえないことを意味するものである。

4・2 螢光X線に対する吸収係数の算出法

上記のように $(\mu/\rho)_f$ の計算を厳密に行う必要がないので、白銅、ニッケル-銅合金の場合には、ニッケル、銅、鉄、マンガンについて計算すれば正確さに欠けることはない。しかし、螢光X線分析では少量成分の定量ができる限り簡単に行わないと、主成分の定量ができなくなる。それは、マトリックスの影響を補正する場合、共存元素の含有率が既知でなければならないが、すべての元素についてこのような補正を行うのは不可能である。一般に少量成分の要求される桁数は主成分の桁数より少いので前者の定量を簡単に行うことが賢明である。従って材質ごとにあらかじめ質量吸収係数の和を求めておけば、品質管理の場合充分である。

いま各材質ごとにその規格の中心組成について質量吸収係数の和を求めると Table 4 となり、規格の上限または下限の組成にあるときの相対誤差は Table 5 になる。すなわち規格内にあるときの最大誤差を示した。

Table 4 Mean standard composition of the copper-nickel alloys.

Material	Composition, %						$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_f^*$
	Cu	Ni	Fe	Mn	Co	Zn	
10% cupronickel	87.72	10.00	1.25	0.50	0.03	0.50	74.23
30% cupronickel	67.36	31.00	0.55	0.50	0.09	0.50	132.21
70% nickel-copper	31.42	66.50	1.25	0.63	0.20	—	234.75

* Mass absorption coefficient of material for ZnK α .

Table 5 Maximum error when the composition of specimen admits in the standard.

Material	10% cupronickel	30% cupronickel	70% nickel-copper
Error for 1% of Zn	±0.03%	±0.03%	±0.04%

ニッケル-銅合金は、ニッケルと鉄の規格範囲が広いために4%程度の相対誤差となる。各成分が規格内に入っていれば、当然この相対誤差よりも小さくなる。

上記の方法をとれば、(4)式は(5)式となり得る。

$$W = A \cdot W_s \cdot I/I_s \quad (5)$$

ただし $A = \frac{k + (\mu/\rho)_f}{k + (\mu/\rho)_{fs}}$ で材質による関数。

基準試料として銅-亜鉛合金をとれば、Table 4 と $k=100$ の値から A 値が求まり、これを Table 6 に示した。従って亜鉛1%の銅-亜鉛合金試料に対する強度比を測定すれば、これに A 値を掛けることによって亜鉛の含有率を求めることができる。

Table 6 Calculation coefficient A-value.

Material	10% cupronickel	30% cupronickel	70% nickel-copper
A-value	1.23	1.64	2.36

4・3 定量結果

分析結果の1例を Table 7 に示し、化学分析値と比較した結果をまとめると Table 8 になる。Table 7 の含有率と考え合わせると、ニッケル-銅合金の精度が悪く、また正誤差に偏するきらいがある。これは本報の計算上の問題とともに、含有成分が低いために化学分析にも問題があるのではないかと考える。

Table 8 Accuracy of X-ray determination.

Material	10% cupronickel	30% cupronickel	70% nickel-copper
Number of specimen	20	15	25
Average of positive difference*	+0.017% (10)	+0.023% (3)	+0.024% (22)
Average of negative difference*	-0.010% (5)	-0.016% (7)	-0.010% (1)
Standard deviation for difference*	±0.015%	±0.017%	±0.023%

* Difference from the result with chemical analysis.
Figures in parentheses mean number of specimen.

5. 考察

銅-ニッケル合金試料中の亜鉛に対し、(4)の理論式を導

入し、定量した結果は4・3に示したように好結果が得られた。この(4)式は1次X線が連続X線であっても、一つの有効波長を考え、あたかも単色X線を使用したかのような仮定にたって式を導き、物理的に決め難い定数や係数を一つの unknown factor として実験的に決定することにより解を得る考え方である。螢光X線に対する質量吸収係数は物理定数として決められており、計算が容易にできるが、1次X線に対する質量吸収係数は、その有効波長が不明であること、また、たとえ有効波長がわかつてもその算出が繁雑である。このように含有量と螢光X線強度の関係式が導かれても、1次X線に対する吸収効果の計算が困難のため、理論的に取り扱うことができないのが現状である。たとえば Beattie と Brissey³⁾ による多元連立方程式や Lucas-Tooth と Price⁵⁾ および廣川と後藤⁶⁾ による数式化にしても、(1)式の分母の1次と螢光X線に対する吸収効果の和を1つの吸収の関数と考えている。従ってこれらの考え方では分析試料に適当な標準試料を選び、その適用範囲にも充分注意する必要がある。

本報に述べた解法は、上記の考えと異なり、できる限り物理的に解法を得ようとするもので、吸収効果には物理定数を使用するように努めた。この結果は良好であったから、更に適用範囲を拡大し、他の材質についても検討してみる必要がある。そこでアルミ合金の7075系について実験した。

7075についての $ZnK\alpha$ (2) の強度を銅合金の場合と同一条件で測定して、その強度の関係を Fig. 3 に示す。

7075中にはアルミニウム、銅、亜鉛、マグネシウムが含まれているが、いずれも $ZnK\alpha$ に対する質量吸収係数は小さく、従って銅-亜鉛合金の検量線と一致してよいはずである。しかるに7075の亜鉛は銅合金よりも強度が高いので、銅-ニッケル合金の場合とは異った解法が必要である。いま、銅、ニッケル、アルミニウムと $ZnK\alpha$ の波長関係をみると Fig. 4 のようになる。 ZnK 系列の励起に銅とアルミニウムのマトリックスでは異った挙動を示すと思われ

Table 7 Determination of zinc in the copper-nickel alloys.

10% cupronickel				30% cupronickel				70% nickel-copper			
Sample	Chemical analysis, %	X-ray analysis, %	Difference, %	Sample	Chemical analysis, %	X-ray analysis, %	Difference, %	Sample	Chemical analysis, %	X-ray analysis, %	Difference, %
10- 1	0.03	0.02	-0.01	30- 1	0.01	0.01	0	70- 1	0.06	0.06	0
10- 2	0.04	0.04	0	30- 2	0.45	0.45	0	70- 2	0.06	0.08	+0.02
10- 3	0.29	0.29	0	30- 3	0.50	0.51	+0.01	70- 3	0.07	0.08	+0.01
10- 4	0.51	0.52	+0.01	30- 4	0.51	0.50	-0.01	70- 4	0.08	0.10	+0.02
10- 5	0.53	0.54	+0.01	30- 5	0.53	0.53	0	70- 5	0.09	0.10	+0.01
10- 6	0.57	0.57	0	30- 6	0.55	0.53	-0.02	70- 6	0.11	0.12	+0.01
10- 7	0.61	0.60	-0.01	30- 7	0.59	0.61	+0.02	70- 7	0.11	0.13	+0.02
10- 8	0.63	0.63	0	30- 8	0.60	0.57	-0.03	70- 8	0.12	0.12	0
10- 9	0.66	0.66	0	30- 9	0.62	0.61	-0.01	70- 9	0.13	0.12	-0.01
10-10	0.70	0.71	+0.01	30-10	0.69	0.68	-0.01	70-10	0.19	0.20	+0.01

る。すなわち、アルミニウムは銅より1次X線の吸収効果が少く、従って $(\mu/\rho)_e$ に差が生じるものと考える。

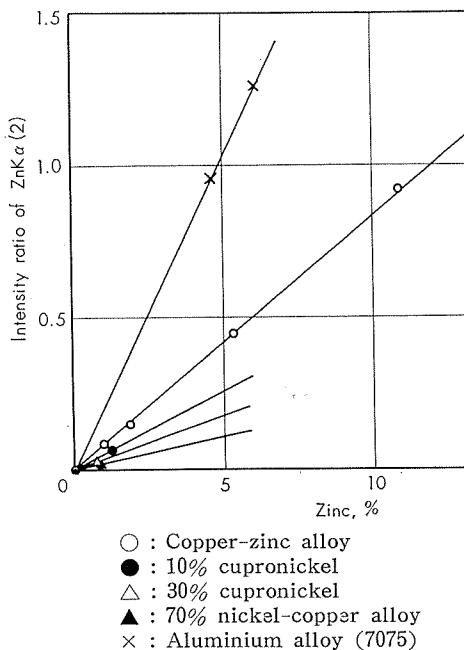


Fig. 3 Calibration curves for zinc in the copper, nickel and aluminium alloys.

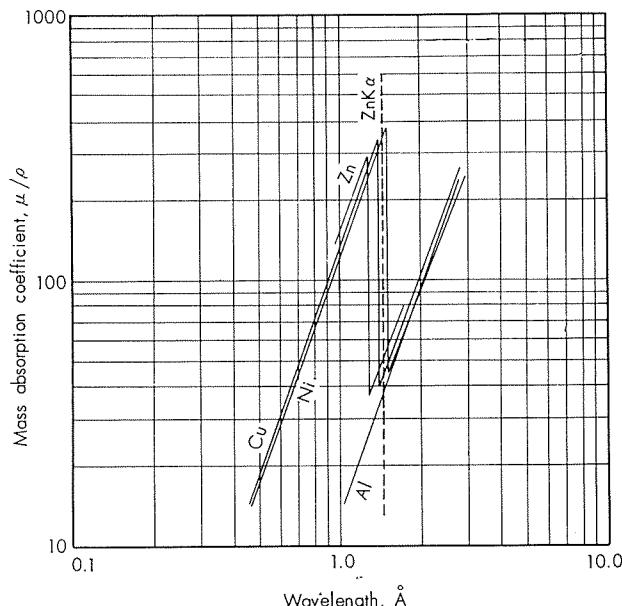


Fig. 4 Absorption coefficient and wavelength for copper, nickel and aluminium.

Table 9 Mass absorption coefficient ratio at a constant wavelength.

X-ray	Mg		Al		Ni		Cu		Zn	
	(μ/ρ)	R*	(μ/ρ)	R*	(μ/ρ)	R*	(μ/ρ)	R*	(μ/ρ)	R*
MoK α (0.71Å)	48.3	0.088	5.30	0.107	47.4	0.954	49.7	1	54.8	1.109
RhK α (0.61Å)	2.93	0.086	3.60	0.106	32.3	0.950	34.0	1	37.7	1.109
AgK α (0.56Å)	2.27	0.086	2.74	0.104	25.0	0.947	26.4	1	28.2	1.068

* Mass absorption coefficient ratio for copper.

いま特定の波長に対する質量吸収係数を比較すると Table 9 になる。波長が変わっても元素間の質量吸収係数の比は一定とみなすことができる。この関係は1次X線の有効波長においても同様の関係が成立すると考えられるから、銅合金の試料と同一にアルミ合金中の亜鉛が定量できるはずである。この場合の含有率と強度との関係式は次のようになる。(2)式から(4)式を導くときの仮定として、銅とニッケルの1次X線に対する吸収は同じと考えて $(\mu/\rho)_{e,Cu} = (\mu/\rho)_{e,Ni}$ とした。アルミ合金の場合はこの関係が成立せず、 $(\mu/\rho)_{e,Al} = (\mu/\rho)_{e,Cu} \cdot (\mu/\rho)_{e,Al}/(\mu/\rho)_{e,Cu}$ の関係にあり、 $(\mu/\rho)_{e,Al}/(\mu/\rho)_{e,Cu}$ は上記のように計算が可能である。標準試料として銅-亜鉛合金試料を用いるとして(4)式を書き改めれば

$$W_{Al} = \frac{k \{ (\mu/\rho)_{e,Al}/(\mu/\rho)_{e,Cu} \} + (\mu/\rho)_{f,Al}}{k + (\mu/\rho)_{f,Cu}} \cdot \frac{I_{Al}}{I_{Cu}} \cdot W_{Cu} \quad (4')$$

ただし W_{Al} , I_{Al} , $(\mu/\rho)_{Al}$ はアルミ合金試料中の亜鉛についての含有率、強度、質量吸収係数を示す。 W_{Cu} などもこれに準じる。k は $\alpha \cdot (\mu/\rho)_{e,Cu}/\beta$ を意味する。

アルミ合金として Table 10 に示す組成の試料を Cu-11.9%Zn を標準にして強度比を測定し (Sample A は 1.248, Sample B は 0.956) 4・1で求めた k 値を 100 として計算すれば化学分析値に近い値が得られた。

Table 10 Determination of zinc in aluminium alloy.

Sample	Chemical composition, %								X-ray analysis, %	Difference, %	
	Zn	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Ti	Al		
A	6.12	1.60	0.25	0.15	0.10	2.60	0.25	0.05	88.88	6.21	+0.09
B	4.53	1.42	0.34	0.14	0.05	1.45	0.23	0.01	91.83	4.62	+0.09

以上の結果から、計算式(4)を導くにあたって種々の仮定を設けたが、実用上有効な計算が得られることがわかり、この理論式の適用を更に拡大し得る可能性のあることが確認できた。

(4')式のように、1次X線に対する吸収が計算できることがわかったので、近似的に $(\mu/\rho)_{e,Cu} = (\mu/\rho)_{e,Ni}$ とした仮定による誤差を計算してみると、白銅1種で0.3%，白銅3種で0.6%，ニッケル-銅合金で1.0%の相対誤差となり無視し得る程度であった。

6. 銅-ニッケル合金におけるマトリックス効果

銅-ニッケル合金中の銅、ニッケル、鉄、マンガン、コバルト、亜鉛について検討し、それぞれ日常分析に応用できる方法を確立した。これらをまとめて、マトリックスの効果について記すこととする。

マトリックスの効果として、一般に absorption effect (吸収効果) と enhancement effect (強調効果、励起効果) があり、前者は他の元素が存在することにより、螢

光X線強度が弱まることを意味し、後者は強度が強まることを意味する。しかし、このような定義では現象を適確に説明するのに不充分であるので、新たに次の言葉を提案したい。

1次吸収効果 (1st absorption effect) : 1次X線が試料によって吸収される効果で、理論式における $(\mu/\rho)_e$ に相当するもの。

2次吸収効果 (2nd absorption effect) : 融光X線が試料によって吸収される効果で、理論式における $(\mu/\rho)_f$ に相当するもの。

励起効果 (Excitation effect) : 試料中に発生した融光X線を吸収して励起され、より長波長の融光X線を発生する効果をいう。

上記の定義に従えば、従来の enhancement effect は励起効果を受けて融光X線強度のあがる場合にも、また1次吸収効果が少くて見掛け強度があがる場合にも使われていたことになる。溶融法とか溶液法によってマトリックス効果をなくするという言葉は、溶融剤または溶媒の稀釈剤によって目的元素の含有率を下げる同時に、2次吸収効果と、励起効果が少くなつて、共存元素の影響が少くなる。更に稀釈剤が一般に軽元素であるから、1次吸収効果が低下して、強度が増すと説明することができる。

1次吸収効果について注意を払う人が少ないので、特に注目したい。この効果は $(\mu/\rho)_e$ で各々の成分の和、すなわち(3)式で求められる。融光X線分析に使用する1次X線は連続X線であるから次のこと注意しなければならない。波長と質量吸収係数の関係は、Fig. 4 に示した通りで、銅の吸収端とニッケルの吸収端との間の1次X線が問題となる。銅-ニッケルの二元合金の場合、銅の吸収端より短波長側では、銅もニッケルも同一波長に対し、質量吸収係数が等しいと仮定すると、一定波長（銅の吸収端より短波長の）に対し、

$$(\mu/\rho)_e = (\mu/\rho)c_u(W_{Cu} + W_{Ni}) = (\mu/\rho)c_u \quad (3')$$

となり、銅とニッケルの含有率に関係がなくなる。これが銅についての1次吸収である。ニッケルの場合は、銅の吸収端より短波長側では(3')式が成立するが、銅とニッケルの吸収端間では、ニッケルの含有率に応じて $(\mu/\rho)_e$ が増大する結果となる。この効果を数式化することは現在困難であり、またこの効果の大きさについても予測できない段階にあるが、注目すべきことがらである。従ってこの意味において、成分中最高峰子番号の元素の取り扱いが容易であることがわかる。

銅-ニッケル合金の白銅1種（ニッケル10%）、白銅3種（ニッケル30%）、ニッケル-銅合金（ニッケル70%）の材質について得られた各元素の検量線は、マンガン、鉄は1本、コバルトは2本、亜鉛は3本となった。銅、ニッケルの主成分は、少量成分による2次吸収効果を補正して求めたため検量線の数についてはうんぬんできない。コバル

トの2本の検量線については、白銅1種と3種の間に差が少く、判別できなかったものと考える。上記元素の特性X線 $K\alpha$ と、K系列の吸収端との関係を Fig. 5 に示す。なお、 $K\beta$ 線は測定に使用しなかつたし、また $K\beta$ 線による励起効果は少いものとして省いた。

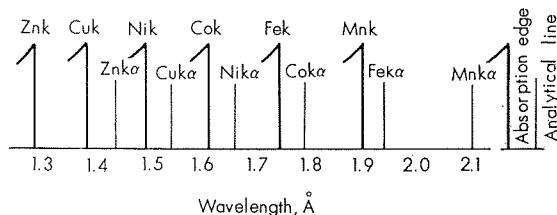


Fig. 5 Absorption edges and analytical lines of the elements in the copper-nickel alloys.

銅とニッケルが主成分で、他の元素は数%以下であることを念頭において Fig. 5 をみると次のような解釈ができる。

亜鉛は上述の説明通り、1次吸収効果は材質による変動ではなく、また励起効果は受けない。 $ZnK\alpha$ はニッケルの吸収端より短波長側で、銅の吸収端より長波長側であるから、ニッケルによる2次吸収効果を受ける。従って材質に応じた検量線が必要である。

コバルトの1次吸収は、銅の吸収端より短波長では材質による変化はないが、銅とニッケルの吸収端間が問題であり、ニッケルの多いほど1次吸収は大きくなり、強度を低下させる。2次吸収はマンガンによって左右されるが、含有量が少ないので無視する。励起効果は $CuK\alpha$ によって受け、 $NiK\alpha$ は励起作用がない。従ってこの効果は銅が多いほど、すなわち1次吸収効果と励起効果は、ニッケルの多いほど、 $CoK\alpha$ の強度を低下させる方向に影響し、材質によって検量線を異にする結果となる。

鉄とマンガンの1次吸収効果はコバルトの場合と全く同じである。しかし、ニッケルの吸収端と目的元素の吸収端のエネルギー差が大きいほど、ニッケル含有率による1次吸収効果の変動は小さくなるであろう。2次吸収効果は存在しない。励起効果は $CuK\alpha$ と $NiK\alpha$ によって受け、鉄、マンガンの吸収端に近い $NiK\alpha$ の方がより効果が大きいと考えられる。（質量吸収係数を比較すれば、 $NiK\alpha$ に対する鉄は397、 $CuK\alpha$ では324である。）従ってニッケルの含有率が高いほど、1次吸収効果は鉄、マンガンの $K\alpha$ 線強度を弱め、励起効果は逆に強める作用をする。実測して検量線が材質によって変動しないということは、①この両効果が相半ばする、または② $CuK\alpha$ と $NiK\alpha$ による励起効果にはほとんど差がなく、また1次吸収効果の材質による変化が無視できる、のいずれの考えもできるが、現段階では効果の大きさが明らかでないのでどちらの考え方方が正しいのか判断できない。

銅については、1次吸収効果の材質による変動はなく、また励起効果を受けないので2次吸収効果を考慮すればよ

い。ニッケルについては1次吸収効果は前述のように問題となるが、銅とニッケルの2元合金を標準試料にして、この効果による誤差を避けることができる。励起効果は無視することができ、2次吸収のみ補正をすればよいことになる。

以上のように、螢光X線の波長と吸収端の関係から定性的にマトリックス効果の影響を考察することができた。定量的な説明は特殊な場合を除き、1次X線が連続X線であることにより困難である。この点については、近似計算のできるよう検討する必要が残っているわけである。

7. 結 語

銅-ニッケル合金中の亜鉛を、螢光X線で定量分析した。ZnK α はニッケルによって吸収されるために、ニッケルの含有量によって検量線を異にしなければならない。この問題を解決するために、質量吸収係数によってニッケルなどの吸収効果を考慮した理論式を導き、強度を測定して、亜鉛の含有率を算出する方法を案出した。この方式に従えば、材質ごとにある係数が決定でき、強度比に係数を掛けることにより、簡単に定量することができ、化学分析値ともよく一致した。

この理論式の適用をアルミニウム合金中の亜鉛にも応用したが、満足する結果が得られ、理論式導入の考え方に対する誤りがないことを確認した。

銅-ニッケル合金についてのマトリックス効果についてまとめてみた。従来の吸収効果、強調効果では説明が判然としないので、新たに、1次吸収効果、2次吸収効果、励起効果の名称と定義を提案し、これによって定性的に説明を行った。螢光X線の波長と吸収端の関係からマトリックスの強度へおよぼす影響を解釈することができた。1次X線が連続X線の場合、1次吸収効果が複雑となり、定量的な説明は困難であった。

文 献

- 1) 深沢力、武内次夫、一柳昭成：分析化学、10(1961), 1195.
- 2) 沢田敏男、一柳昭成：住友軽金属技報、5(1964), 22.
- 3) H. J. Beattie, R. M. Brissey : Anal. Chem., 26(1954), 980.
- 4) 沢田敏男、一柳昭成：住友軽金属技報、3 (1962), 90.
- 5) H. J. Lucas-Tooth, B. J. Price : Metallurgia, 64(1961), 149.
- 6) K. Hirokawa, H. Goto : Z. anal. Chem., 185 (1962), 124.

汚染水による復水器管の腐食について（第4報） 関西地区河海水の水質

田 中 礼 次

住友軽金属工業株式会社

論 文

汚染水による復水器管の腐食について (第4報)

関 西 地 区 河 海 水 の 水 質*

田 中 礼 次**

Corrosion of Condenser Tubes with Polluted Water (Rep. 4)

The Regional Characteristics of Sea and River
Water on the Kansai Area

by Reizi Tanaka

As a part of investigation concerned with the corrosion of condenser tubes using polluted water, characteristics of sea and river water on the Kansai area have been examined. The Osaka power station constructed at the estuary of the Kitsu River has been afflicted with the corrosion of condenser tubes since the start of operation. The corrosion has been found to be caused by the pollution of cooling water, while unknown the change and the seasonal variation of cooling water from the upper to the lower stream of the Kitsu River, therefore these problems were also examined on the power stations which were under construction and possible to be polluted. The experiments have led to the following conclusion.

(1) The Kitsu and the Aji River have been suffered heavy pollution from the middle to the estuary, and affected to all over the Osaka harbor.

(2) Sponge ball cleaning is indispensable at Kasugade power station as the high flow rate of the Aji River causes the river involving the mud on the river bed.

(3) The water in the lockgate has been suffered severe pollution at Amagasaki. So it is necessary at Amahigashi 2nd power station that suitable materials should be chosen to resist for the pollution.

(4) At Sakai the pollution of river is severe, however the cooling water near the Sakaiko power station is fairly clear excepting it has tendency to pollute slightly and increase sulfate reducing bacteria. So it is desirable at Sakaiko power station to care the future pollution of cooling water.

(5) Pollution index are proposed for simplified expression on polluted water, and it is indicated that the pollution of Osaka and Kitsugawa power station is equal to that of Shintokyo power station at Tokyo and Nagoya power station at Nagoya, while the pollution of Amahigashi 2nd power station is almost equal to that and the pollution of Kasugade power station is sometimes equal to that.

1. 緒 言

名古屋港近辺および東京港近辺など大都市の河海水はか

*本調査は関西電力(株)と住友軽金属工業(株)の共同研究として行われたもので、大阪近辺冷却用水水質調査報告書一冷却水の汚染と復水器管の腐食に関する(昭和38年10月)を基としてまとめた。原報告は関西電力(株)火力試験所:東・川辺・岡田・阿部・奥田、住友軽金属(株)研究部:畠・大津・田中などの関係者の検討を経て作成されたものである。

**研究部

なり激しい汚染を受けており、これらの河海水を冷却水とする火力発電所においては復水器管が激しく腐食されることを報告した。^{22),23)} 本報告はその後関西電力(株)火力試験所と共同で大阪港近辺、尼崎および堺港近辺などの河海水を調査した結果である。

大阪市内を流下する木津川の河口に建設された大阪発電所においては、運転開始当初から異常な腐食に悩まされた。これらの腐食はいわゆる汚染水腐食によるものであることが明らかになってきたが、木津川上流から下流にかけての水質の変化やその季節的変化が知られていないので、

今回これを調査するとともに現在関西電力㈱において建設中の発電所のうち冷却用水が汚染される恐れのあるものについて調査した。

水質は気象条件その他によってかなりの変動があるため年間の傾向ははっきりしないが、イオウイオンの検出状況、アンモニウムイオン、塩素要求量の増加などからみて、年

2. 大阪発電所におけるこれまでの

成果と腐食進行状況

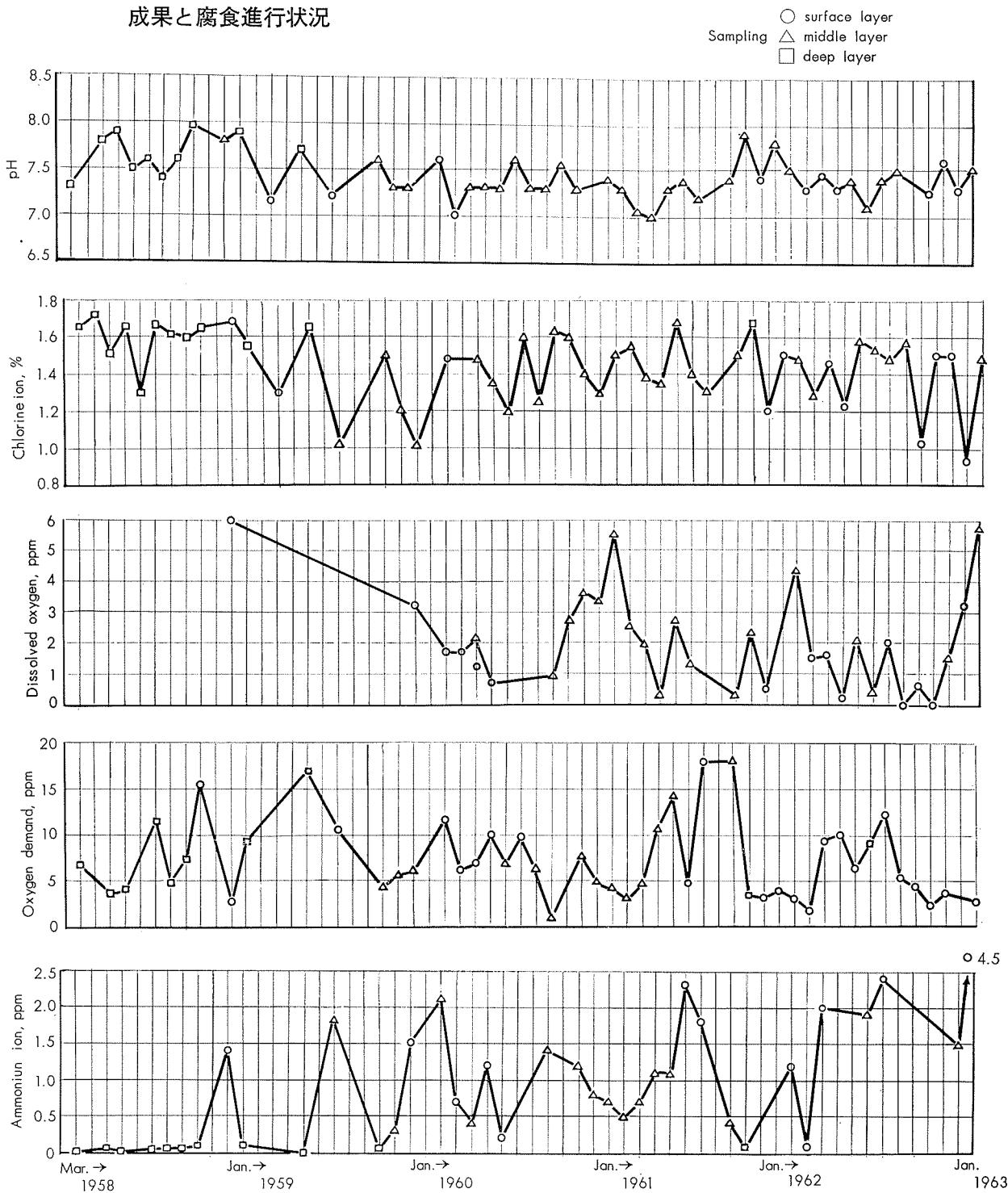


Fig. 1 Cooling water of Ōsaka power station.

大阪発電所においてはその建設に先立ちモデルコンデンサーを設置して復水器管の腐食試験が行なわれたが、これ³⁵⁾と並行して昭和33年3月から冷却水の調査が行なわれた。Fig. 1 はこれらの代表的な調査結果を示す。この冷却水の

汚染度が激化する傾向にある。このことはモデルコンデンサーに挿入された試験管の腐食増加としても認められ、回を重ねるに従って標準管の腐食深さが大きくなっている。³⁶⁾

Fig. 2 は当発電所における復水器管の腐食進行状況を示す。その腐食度は年間0.2~0.4mmに達し、汚染水域にある東京電力新東京火力発電所や中部電力名古屋火力発電所に匹敵する激しさを示している。また腐食が痘痕状に生じること、断面をみると粒界侵食型であることなどにおいても上記2つの火力発電所と同様である。

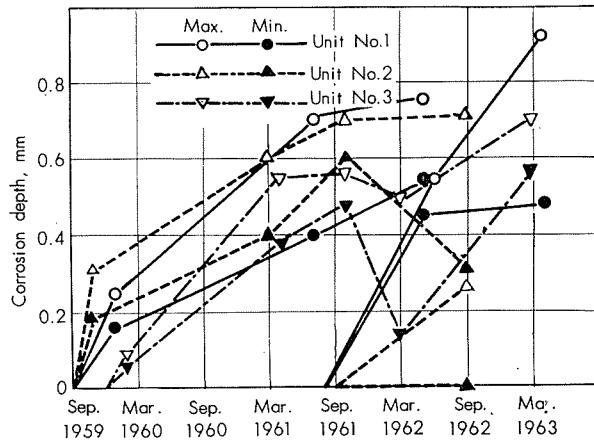


Fig. 2 Corrosion of Ōsaka power station condenser tube situated at the estuary of river Kitsu.

3. 河海水の実態調査

昭和37年夏から昭和38年夏にいたるまで各季節ごとに尼崎地区・安治川水系・木津川水系・堺地区などを調査した。これらの調査は既設の火力発電所については取水口を中心としてその上・下流、将来建設予定の火力発電所については取水によって流入すると思われる水域を対象に行なった。

3.1 調査時期

Table 1 に調査を行なった年月日・干満潮時刻・天候などを示した。採水時間は原則として1日のうちで汚染度が高いとみなされる干潮前後2時間目標とした。また昭和37年夏は台風の通過直後に調査したので、更に9月に尼崎

を除く水域の中間的な調査を行なった。

3.2 採水位置

採水位置はFig.3 の略図に示すとく、主として尼崎地区6ヶ所、木津川・安治川水系8ヶ所、堺地区7ヶ所であるが、昭和38年8月には更に調査範囲を拡げ、10ヶ所を加えた。これらの位置から表層水（表面から約0.5m）および底層水（河海底から約1m、ただし水深11mを超えるものは10m）の2ヶの試料を採取して試験に供した。

3.3 試験方法

試験方法はこれまでと同様主としてJIS-K0101 工業用水試験方法に準じて行なった。Table 2 は試験方法で、JIS 法を改良して用いたものやその他の試験法はつきのようである。

3.3.1 JISの改良法

a) アンモニウムイオン

JIS 法ではカルシウム・マグネシウムなどの沈殿操作において、水酸化ナトリウム溶液(30%) 0.5ml、炭酸ナトリウム溶液(25%) 1mlを用いているが、海水の場合アルカリ分が不足して沈殿速度が遅いので、前者は20%溶液2.5ml、後者は25%溶液2.5mlに改めた。

b) 溶存酸素

JIS 法ではヨウ素一アルカリ性ヨウ化カリウム溶液を調製するとき、検水中の還元性物質の量に対応するに足るN/10 ヨウ素溶液を加えているが、汚染水ではきわめて還元性物質の多い試料があるため適当ではないので、それぞれヨウ素アルカリ性ヨウ化カリウム溶液250mlにつきヨウ素0.1,2,3,4および5gを直接加えて溶解したものを作り、検水によって使い分けた。

c) イオウイオン

試薬添加量を種々検討し、最も感度が高くかつ安定性のよい条件を求めた。この結果JIS法の5N塩酸0.5mlを0.25mlに、P-フェニレンジアミン溶液1mlを2mlに、また硫酸第2鉄アンモニウム溶液1mlを3mlに改めた。

Table 1 Date of sampling

Time	Date	Sampling area	High tide	Ebb tide	Weather
1 st	Jul. 31, 1962	Amagasaki	19 - 52	12 - 54	Fine sometimes cloudy
	Aug. 1, 1962	Ōsaka	20 - 12	13 - 28	〃
	Aud. 2, 1962	Sakai	20 - 38	14 - 05	Fine
2 nd	Sep. 25, 1962	Ōsaka and Sakai	18 - 37	11 - 00	〃
	Nov. 12, 1962	Sakai	18 - 54	13 - 02	〃
3 rd	Nov. 13, 1962	Ōsaka	19 - 26	13 - 40	〃
	Nov. 14, 1962	Amagasaki	19 - 58	14 - 16	Fine after cloudy
	Feb. 22, 1963	Sakai	17 - 37	12 - 15	Fine
4 th	Feb. 23, 1963	Amagasaki	18 - 24	12 - 51	〃
	Feb. 24, 1963	Ōsaka	19 - 08	13 - 35	Fine sometimes cloudy
	May. 8, 1963	Sakai	19 - 24	13 - 04	Rainy after cloudy
5 th	May. 9, 1963	Amagasaki	20 - 02	13 - 31	Rainy
	May. 10, 1963	Ōsaka	20 - 36	14 - 02	〃
6 th	Aug. 5, 1963	Sakai	19 - 51	13 - 01	Cloudy sometimes fine
	Aug. 6, 1963	Amagasaki	20 - 21	13 - 41	Rainy after cloudy
	Aug. 7, 1963	Ōsaka	20 - 58	14 - 19	Fine

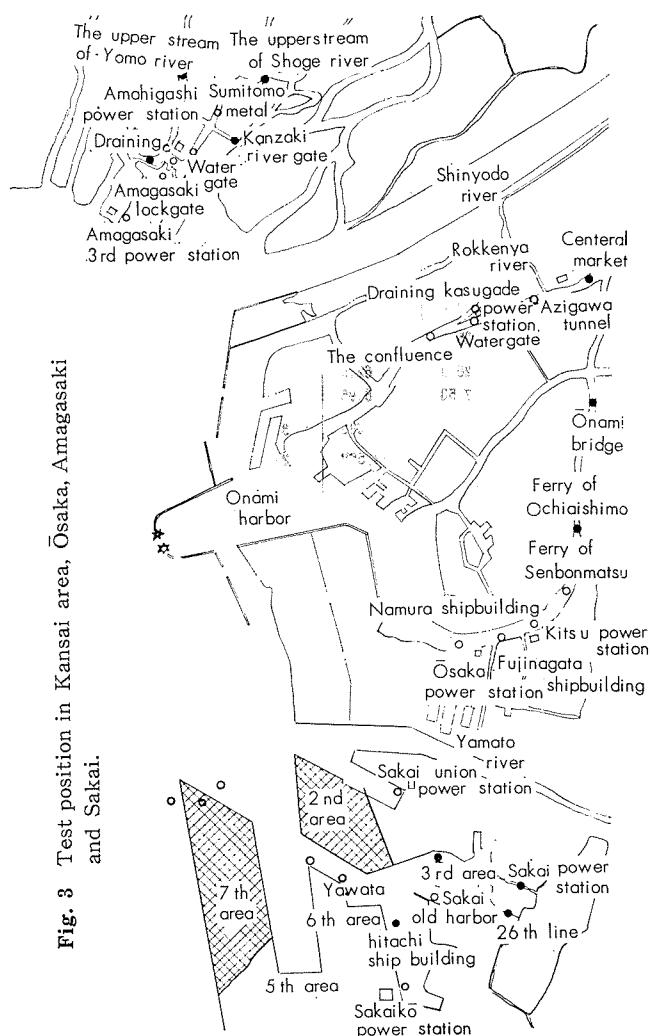


Table 2 Test method of water

Subject	Method		Note
Turbidity	JISK 0101 (1960)	photometry	Wave length 660m μ
pH	"	glass electrode	
Relative conductivity	"	-	At 25°C
Total solid	"	gravimetry	
Ignition remnants	"	"	
Ignition loss	"	"	
M-alkalinity	"	titration	
Total hardness	"	"	With EDTA
Oxygen demand	"	"	With KMnO ₄ in alkaline solution
Dissolved oxygen	"	"	
Sulfite ion	JISK 0101 (1957)	"	
Chlorine ion	JISK 0101 (1960)	"	
Ammonium ion	"	photometry	With 0.14N AgNO ₃ Wave length 425m μ
Nitrous ion	"	"	" 535m μ
Nitric ion	"	"	" "
Sulfide ion	"	"	Wave length 595m μ
Ferric ion	"	"	With o-phenanthlchlorine
Sulfuric ion	"	gravimetry	
Calcium ion	"	titration	With EDTA
Magnesium ion	"	"	"
Total silica	"	gravimetry	

3・3・2 強熱減量と強熱残分

蒸発残留物を求めた白金ザラ中の試料を用い、500°Cに1 hr 加熱して残留した物質の重量から強熱残分、減少した重量から強熱減量を求めた。

3・3・3 塩素要求量

試料100mlに塩素溶液0.3ppmおきに種々量を加え、その添加のあと5分後にO-トリジン塩酸溶液5mlを加えて比色計で分析し、1ppm残留するときの塩素添加量を求め、これから1ppm差引いた値で示した。

3・3・4 硫酸塩還元バクテリヤ

容量約10mlの培養瓶に検液とその1/10, 1/100, 1/1000に薄めたもの0.1mlを5ヶづつとり、培養液Cfを満して密栓をし、30°Cに2週間保持してから、溶液の黒濁あるいは黑色沈殿物の有無によって菌の繁殖の有無を確め、最確数表から菌数を求めた。

Cf：培養液は1l中に第2磷酸カリウム0.5g、塩化アンモニウム1g、硫酸マグネシウム2.5g、モール塩0.2g、塩化カルシウム2.5g、ペプトン10g、乳酸ナトリウム6gを溶かし、加熱滅菌して用いた。

3・4 調査結果

調査の結果はTable 3~8に示す。これらの試験のうち溶存酸素は採水後船上で直ちに分析し、また濁度・pH・亜硫酸イオン・亜硝酸イオン・アンモニウムイオン・塩素要求量・酸素消費量およびイオウイオンは現地（関西電力火力試験所）において、その他の項目は名古屋（住友軽金属研究所）において試験した。

Table 3 Water analysis on Jul.~Aug. 1962. (1)

Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sampling condition	Position	Water gate of Amagasaki 3rd power station		Outside of Amagasaki gate		Water gate of Amahigashi power station		South side of Amahigashi power station		Estuarg. of Yomo river	
	Sampling time	11 ³⁰ ~11 ⁴⁷		12 ⁰³ ~12 ²¹		12 ²⁸ ~12 ⁵⁵		13 ⁰⁰ ~13 ¹²		13 ¹⁶ ~13 ³¹	
	Depth, m	0.5	4.0	0.5	5.0	0.5	5.5	0.5	4.0	0.5	3.0
	Temperature, °C	27.5	23.5	29.6	24.3	30.0	25.2	30.0	28.0	30.0	28.0
Subject for examination	Turbidity	27.0	17.0	54.5	24.5	79.2	26.3	62.5	72.0	79.4	74.4
	pH	7.75	7.80	6.95	7.55	7.00	7.50	6.95	7.10	6.95	6.95
	Relative conductivity, $\mu\text{V}/\text{cm}$	25,030	43,540	25,730	44,970	17,480	41,670	20,090	31,190	24,950	25,850
	Total solid, ppm	18,500	35,950	19,230	35,720	12,550	33,810	14,550	23,470	18,310	19,410
	Ignition remnants, ppm	15,200	28,620	15,550	29,140	10,000	27,380	11,510	19,470	14,830	15,310
	Ignition loss, ppm	3,300	7,330	3,680	6,580	2,550	6,430	3,040	4,000	3,480	4,100
	M-alkalinity, ppm	71	111	96	116	98	115	96	96	93	93
	Total hardness, ppm	2,830	5,470	2,950	5,520	1,910	5,200	2,250	3,700	2,860	2,970
	Oxygen demand, ppm	5.2	3.6	8.5	4.8	11.1	5.2	9.7	7.7	8.1	6.7
	Dissolved oxygen, ppm	7.25	2.37	Tr	1.87	Tr	0.40	0.20	Tr	0.35	0.73
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	9,060	17,520	9,270	17,450	5,940	16,200	6,820	11,540	8,880	9,400
	Ammonium ion, ppm	Tr	Tr	8.4	Tr	15.8	Tr	14.0	8.2	10.6	9.8
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	1.1	0.7	1.0	1.3	1.0	0.9	0.7	1.3	0.9	0.5
	Sulfide ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.04	0.03	0.04	0.06
	Chlorine demand, ppm	2.4	2.5	3.2	1.8	4.7	1.8	4.3	3.0	4.4	3.6
	Ferric ion, ppm	0.3	0.1	4.6	0.3	4.0	0.6	5.0	2.5	2.8	1.4
	Sulfuric ion, ppm	1.179	2,331	1,182	2,261	825	2,229	957	1,570	1,213	1,246
	Calcium ion, ppm	245.9	440.3	278.7	447.4	198.6	423.1	215.8	333.1	264.4	278.7
	Magnesium ion, ppm	598.5	1,120.0	598.3	1,142.8	385.0	1,068.5	454.5	757.8	580.3	606.1
	Silica, ppm	10	8	16	12	20	14	20	10	12	14
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	23	11	—	—	5,400	250	—	—	—	—
Sample No.		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Sampling condition	Position	Ferry of Senbonmatsu		Namura ship building		Fujinagata ship building		Draining of Ōsaka power station		Confluence of Aji and Rokkenya river	
	Sampling time	10 ¹⁶ ~10 ³⁵		10 ⁴¹ ~10 ⁵⁸		11 ⁰³ ~11 ²⁰		11 ²⁰ ~11 ⁴⁴		12 ²⁰ ~12 ⁴¹	
	Depth, m	0.5	5.5	0.5	7.5	0.5	4.4	0.5	9.0	0.5	5.0
	Temperature, °C	28.4	23.8	28.4	22.7	27.9	24.0	28.0	22.6	28.2	23.7
Subject for examination	Turbidity	48.0	19.6	42.0	11.5	41.0	11.2	41.5	20.0	33.5	18.2
	pH	7.20	7.40	7.30	7.60	7.20	7.70	7.30	7.55	7.05	7.50
	Relative conductivity, $\mu\text{V}/\text{cm}$	17,220	38,660	17,370	39,180	19,530	38,610	22,860	40,510	10,150	40,440
	Total solid, ppm	11,760	30,330	13,090	30,860	14,610	30,630	16,900	32,160	7,260	29,650
	Ignition remnants, ppm	9,250	24,130	9,730	29,020	11,450	24,920	12,910	27,560	6,410	24,280
	Ignition loss, ppm	2,510	6,200	3,360	1,840	3,160	5,710	3,990	5,700	850	5,370
	M-alkalinity, ppm	93	108	87	111	81	101	96	110	46	95
	Total hardness, ppm	1,820	4,710	1,890	4,780	2,350	4,720	2,480	4,990	1,100	4,470
	Oxygen demand, ppm	5.3	3.8	5.5	2.4	5.6	4.5	7.9	4.7	6.8	5.8
	Dissolved oxygen, ppm	Tr	0.05	Tr	Tr	Tr	1.45	0.15	Tr	2.34	0.93
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	5,700	15,000	6,200	15,100	6,820	14,820	7,660	15,730	3,390	14,530
	Ammonium ion, ppm	4.9	2.2	4.1	0.4	3.4	0.1	3.2	0.3	0.3	0.2
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	1.2	0.5	1.1	0.4	0.2	0.9	1.2	1.1	0.7	0.7
	Sulfide ion, ppm	0.01	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.6	3.0	3.0	2.8	2.5	2.5	2.6	2.5	2.3	2.2
	Ferric ion, ppm	1.9	0.6	1.2	0.2	0.7	0.2	0.9	0.3	0.8	0.7
	Sulfuric ion, ppm	797	2,178	822	2,078	926	2,048	1,074	2,195	447	1,930
	Calcium ion, ppm	204.4	400.2	234.4	427.4	237.3	424.5	235.9	428.8	178.7	444.5
	Magnesium ion, ppm	374.5	978.0	384.1	994.6	442.2	985.4	503.4	1,031.8	221.1	926.9
	Silica, ppm	14	14	16	10	16	12	18	12	14	14
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	9,200	2,400	—	—	—	—

Table 3 Water analysis on Jul.~Aug. 1962. (2)

Sample No.		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sampling condition	Position	Draining of Kasugade power station		Water gate of Kasugade power station		Ajigawa tunnel		Water gate of Sakai union power station		Between the 2nd area and Yawata	
	Sampling time	12 ⁵⁰ ~13 ⁰⁰		13 ¹⁵ ~13 ²⁸		13 ³³ ~13 ⁴⁶		11 ³⁵ ~11 ⁵⁰		12 ⁰⁷ ~12 ²⁸	
	Depth, m	0.5	4.5	0.5	2.5	0.5	3.5	0.5	3.5	0.5	10.0
	Temperature, °C	28.0	24.3	29.3	29.3	29.4	29.4	28.3	24.8	26.8	24.0
Subject for examination	Turbidity	60.5	47.3	43.7	42.1	49.6	55.2	18.0	12.0	14.2	14.5
	pH	7.10	7.30	7.30	7.25	7.20	7.10	8.10	8.20	8.20	8.10
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	12,470	34,470	1,150	1,500	350	420	43,800	40,150	40,540	43,510
	Total solid, ppm	9,320	26,230	760	990	240	342	35,170	31,300	33,120	35,100
	Ignition remnants, ppm	7,380	21,010	440	310	60	174	27,420	24,590	27,600	28,290
	Ignition loss, ppm	1,940	5,220	320	680	180	198	7,750	6,710	5,520	6,810
	M-alkalinity, ppm	77	99	43	47	39	47	112	101	108	111
	Total hardness, ppm	1,340	4,130	130	150	51	56	5,170	5,450	5,120	5,580
	Oxygen demand, ppm	8.7	5.6	4.9	6.2	6.4	6.4	5.6	3.6	4.5	4.0
	Dissolved oxygen, ppm	0.02	0.08	1.26	1.27	0.09	0.61	9.21	4.11	6.74	3.24
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	4,270	13,070	310	410	83	98	14,900	15,050	15,460	16,940
	Ammonium ion, ppm	5.4	1.7	1.0	0.9	1.0	1.1	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1	0.1	Tr
	Nitric ion, ppm	1.5	1.3	1.0	0.9	0.6	0.6	0.4	0.8	0.4	0.5
	Sulfide ion, ppm	0.01	0.01	Tr	Tr	0.01	0.01	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.8	2.5	1.5	1.3	1.2	1.3	3.9	3.0	3.4	2.9
	Ferric ion, ppm	1.2	0.5	1.2	1.9	1.7	0.3	0.3	0.7	0.2	0.2
	Sulfuric ion, ppm	556	1,778	44	62	13	21	2,216	2,029	2,124	2,262
	Calcium ion, ppm	184.4	373.1	28.9	34.7	19.3	20.7	394.5	365.9	378.8	414.5
	Magnesium ion, ppm	264.8	850.4	21.5	28.3	5.6	7.9	1,132.7	1,021.3	1,073.3	1,154.1
	Silica, ppm	14	12	20	29	15	31	10	30	12	10
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	2,400	3,500	—	—	2	2	—	—
Sample No.		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Sampling condition	Position	Hitachi Ship building		Water gate of Sakaikō power station			Entrance of Sakai old harbor		The end of 6th area		
	Sampling time	12 ⁵¹ ~13 ¹²		13 ³⁰ ~13 ⁵⁴			14 ⁰⁹ ~14 ²⁷		15 ¹⁷ ~15 ²⁷		
	Depth, m	0.5	10.0	0.5	4.0	7.0	10.0	0.5	5.5	0.5	4.0
	Temperature, °C	27.9	22.2	—	24.8	23.7	22.5	28.7	24.5	28.0	25.4
Subject for examination	Turbidity	13.6	6.5	22.0	10.5	8.7	3.6	13.2	13.6	20.5	15.5
	pH	8.10	8.00	8.40	8.10	8.00	7.90	8.00	8.00	8.40	8.20
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	40,400	43,730	39,400	42,450	43,400	44,120	39,530	42,840	39,610	42,250
	Total solid, ppm	32,870	36,560	32,500	35,590	33,320	36,780	32,170	35,280	31,810	34,340
	Ignition remnants, ppm	26,540	28,720	25,020	28,400	28,130	28,860	26,910	29,500	25,470	21,460
	Ignition loss, ppm	6,330	7,840	7,480	7,190	8,190	7,920	5,260	5,780	6,340	12,880
	M-alkalinity, ppm	108	116	109	112	114	116	102	114	106	107
	Total hardness, ppm	5,120	5,620	4,990	5,380	5,540	5,550	4,980	5,470	5,020	5,440
	Oxygen demand, ppm	4.6	5.2	4.5	3.8	3.9	3.0	5.6	4.2	6.6	3.8
	Dissolved oxygen, ppm	5.32	0.74	8.98	3.83	2.04	0.72	7.10	2.67	8.29	3.12
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	15,660	17,040	14,970	16,330	16,910	18,700	15,050	16,740	15,360	16,510
	Ammonium ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	Tr	Tr	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.7	0.2	1.2	0.4	0.1	0.1	0.4	0.8	0.7	0.3
	Sulfide ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	4.0	3.4	4.0	3.0	3.3	2.9	3.6	3.7	3.7	3.7
	Ferric ion, ppm	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.7	0.2	0.1	0.2
	Sulfuric ion, ppm	2,050	2,368	1,975	2,239	2,220	2,265	2,070	2,267	2,074	2,222
	Calcium ion, ppm	377.4	410.2	371.6	413.1	411.7	404.5	391.7	394.5	370.2	391.7
	Magnesium ion, ppm	1,058.4	1,155.0	1,011.2	1,113.0	1,131.4	1,127.5	1,015.6	1,120.3	1,024.3	1,114.4
	Silica, ppm	8	4	12	12	10	12	12	6	10	14
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Table 4 Water analysis on Sep. 1962.

Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	Confluence of Aji and Rokkenya river		Draining of Kasugade power station		Water gate of Kasugade power station		Ajigawa tunnel		Ferry of Senbonmatsu		Namura ship building		Fujinagata ship building
	Sampling time	9 ²⁵ ~9 ³⁰		9 ⁵⁰ ~10 ⁰⁰		10 ³⁰ ~10 ⁴⁰		10 ⁵⁰ ~10 ⁵⁰		11 ⁴⁵ ~11 ⁵⁵		12 ⁰⁰ ~12 ¹⁰		12 ¹⁵
	Depth, m	0.5	5.5	0.5	4.5	0.5	3.0	0.5	3.5	0.5	7.0	0.5	7.5	0.5
	Temperature, °C	23.8	24.0	23.8	23.8	24.3	24.5	24.7	24.7	24.3	24.0	25.0	24.5	25.0
Subject for examination	Turbidity	21.0	35.5	30.5	9.6	61.5	49.5	83.0	142.0	61.0	15.0	39.0	13.5	28.0
	pH	7.1	7.2	7.1	7.1	7.1	7.1	7.0	7.1	7.0	7.1	6.9	7.3	6.9
	Relative conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	16,020	39,110	8,190	38,230	1,320	1,510	337	337	16,370	40,930	25,090	41,410	20,800
	Oxygen demand, ppm	5.0	8.7	8.7	3.9	6.2	3.1	8.9	11.4	9.2	4.6	6.2	4.2	6.0
	Dissolved oxygen, ppm	0.87	0.04	Tr	Tr	1.93	1.08	2.13	3.41	0.38	Tr	Tr	Tr	0.01
	Chlorine ion, ppm	5,220	14,560	2,520	14,140	326	385	66.7	64.2	5,360	15,270	8,670	15,530	7,010
	Ammonium ion, ppm	Tr	0.1	4.4	0.2	Tr	0.4	Tr	Tr	3.6	0.6	0.8	Tr	8.6
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Sulfide ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.01	Tr	0.01	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.3	2.6	2.7	2.7	2.3	2.0	2.0	1.7	2.6	2.7	3.0	2.7	2.4
Subject for examination	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	3,500	5,400	—	—	—	—	—	—	5,400
Sample No.		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Sampling condition	Position	Fujinagata ship building	Draining of Osaka power station		West side of 7th area		The end of 6th area		Between 2nd area and Yawata		Entrance of Sakai old harbor		Water gate of Sakaijo power station	
	Sampling time	12 ¹⁵ ~12 ²⁵	12 ³⁵ ~12 ⁴⁴		14 ⁰⁰ ~14 ¹⁴		14 ³⁰ ~14 ⁴⁰		14 ⁵⁰ ~15 ⁰⁰		16 ¹⁰ ~16 ²⁰		16 ³⁰ ~16 ⁴⁰	
	Depth, m	5.5	0.5	9.5	0.5	10.0	0.5	7.0	0.5	5.5	0.5	9.0	0.5	10.0
	Temperature, °C	24.5	25.6	24.5	23.8	23.8	24.0	24.0	23.8	24.0	24.2	24.0	24.0	23.8
Subject for examination	Turbidity	6.5	26.0	9.6	8.0	50.0	16.0	17.0	60.0	149.0	23.5	474.0	18.0	25.5
	pH	7.3	6.9	7.2	7.8	7.7	7.8	7.7	8.1	8.1	7.8	7.8	8.5	8.1
	Relative conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	43,890	23,270	42,510	45,790	46,240	44,160	45,790	44,640	44,690	44,510	45,260	44,330	45,000
	Oxygen demand, ppm	2.4	6.6	3.2	2.0	2.2	2.2	2.2	3.2	4.2	4.0	6.6	5.6	5.2
	Dissolved oxygen, ppm	0.73	0.02	Tr	3.74	2.26	3.21	2.28	4.81	4.13	5.44	0.98	6.22	0.54
	Chlorine ion, ppm	16,680	7,930	16,070	17,910	18,170	17,090	17,810	17,220	17,300	17,040	17,400	16,940	17,430
	Ammonium ion, ppm	Tr	0.7	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Sulfide ion, ppm	Tr	0.02	Tr	Tr	Tr	0.01	Tr	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.3	2.7	2.7	2.6	2.3	2.6	2.3	2.7	2.3	3.0	3.0	3.0	3.0
Subject for examination	Sulfatereducing bacteria, MPN/ml	2,400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73	56

Table 5 Water analysis on Nov. 1962. (1)

Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sampling condition	Position	West side of 7th area		The end of 6th area		Between the 2nd area and Yawata		Water gate of Sakai union power station		Water gate of Sakaikō power station	
	Sampling time	14 ⁰³ ~14 ¹²		13 ³⁵ ~13 ⁵⁰		13 ⁰⁵ ~13 ²⁵		14 ³⁴ ~14 ⁴⁰		13 ¹⁰ ~13 ²⁰	
	Depth, m	0.5	7.0	0.5	100.	0.5	10.0	0.5	3.5	0.5	10.0
Subject for examination	Temperature, °C	18.6	18.7	18.3	18.6	18.1	18.3	18.5	18.4	19.1	17.5
	Turbidity	12.2	12.2	17.9	21.1	15.1	143.0	21.6	48.9	12.3	9.1
	pH	8.0	8.0	7.7	7.9	7.7	8.0	7.8	7.9	7.9	7.9
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	45,130	45,930	44,800	45,550	44,890	45,930	42,010	45,410	45,030	47,300
	Total solid, ppm	36,290	36,970	36,980	36,870	36,670	38,080	33,820	36,880	36,810	38,020
	Ignition remnants, ppm	31,110	31,710	30,590	31,200	30,600	31,330	28,590	31,060	30,840	31,060
	Ignition loss, ppm	5,180	5,260	6,390	5,670	6,070	6,750	5,230	5,820	5,970	6960
	M-alkalinity, ppm	110	111	111	112	110	118	112	115	113	112
	Total hardness, ppm	5,850	6,000	5,820	5,930	5,930	6,030	5,440	6,060	5,850	5,930
	Oxygen demand, ppm	2.3	2.4	2.2	2.3	1.9	4.8	2.8	1.8	3.2	2.1
	Dissolved oxygen, ppm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chloine ion, ppm	17,530	18,050	18,270	17,890	17,580	18,100	16,390	17,890	17,580	17,680
	Ammonium ion, ppm	1.1	0.1	2.1	0.7	1.0	1.6	1.3	1.6	0.3	0.7
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.3	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	0.6	0.4	0.3	0.4
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chloine demand, ppm	3.3	1.4	2.8	3.0	2.2	4.0	2.7	2.8	2.5	2.8
	Ferric ion, ppm	0.1	0.4	0.3	0.3	0.4	0.9	0.3	0.8	0.2	0.2
	Sulfuric ion, ppm	2,546	2,6.6	2,565	2,597	2,521	2,592	2,322	2,541	2,500	2,580
	Calcium ion, ppm	373.0	410.0	383.2	383.2	381.2	387.3	348.4	387.3	377.1	379.1
	Magnesium ion, ppm	1,196.0	1,208.3	1,182	1,207.0	1,208.2	1,229.0	1,109.8	1,236.6	1,193.5	1,209.5
	Silica, ppm	1	3	3	6	4	25	6	27	2	3
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	0.4
Sample No.		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Sampling condition	Position	Entrance of Sakai old harbor		Ajigawa tunnel		Water gate of Kasugade power station		Draining of Kasugade power station		Confluence of Aji and Rokkenya river	
	Sampling time	~12 ⁴⁰		13 ¹⁰ ~13 ¹⁸		13 ²⁵ ~13 ³⁴		13 ⁴⁸ ~13 ⁵⁰		13 ⁵⁸ ~14 ¹⁰	
	Depth, m	0.5	6.0	0.5	4.0	0.5	3.5	0.5	4.5	0.5	5.5
	Temperature, °C	19.5	18.7	17.0	16.5	17.0	17.0	18.5	18.5	18.5	16.5
	Turbidity	9.7	8.5	39.9	44.4	33.4	47.3	31.2	15.8	22.1	42.6
Subject for examination	pH	7.9	7.9	7.2	7.1	7.2	7.2	7.1	7.4	7.5	7.8
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	46,370	46,210	3,920	6,350	5,200	6,050	14,080	35,160	8,790	41,300
	Total solid, ppm	37,400	37,350	2,500	4,170	3,340	4,120	9,840	26,970	5,900	32,690
	Ignition remnants, ppm	30,300	30,390	1,920	3,300	2,630	3330	7,750	22,270	4,800	27,430
	Ignition loss, ppm	7,100	6,990	580	870	710	790	2,090	4,700	1,100	5,260
	M-alkalinity, ppm	112	116	38	46	44	42	72	98	48	102
	Total hardness, ppm	5,820	6,050	550	770	700	770	1,570	4,350	1,260	5,140
	Oxygen demand, ppm	2.3	5.8	3.9	5.4	3.4	4.5	6.7	3.4	3.6	5.3
	Dissolved oxygen, ppm	—	—	4.95	3.86	4.57	4.13	Tr	1.88	4.48	2.81
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chloine ion, ppm	17,630	17,790	1,220	2,090	1,580	1,940	4,630	13,260	2,850	15,960
	Ammonium ion, ppm	0.8	1.0	1.6	1.3	1.5	1.3	5.6	1.9	1.2	1.2
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	1.0	0.4	0.5	Tr
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chloine demand, ppm	2.8	3.0	2.9	2.7	2.4	2.7	3.0	3.0	2.7	3.0
	Ferric ion, ppm	Tr	0.2	1.9	1.6	1.4	1.4	0.9	0.5	0.8	0.4
	Sulfuric ion, ppm	2,532	2,546	171	281	215	256	650	1,796	397	2,268
	Calcium ion, ppm	379.1	379.1	35.4	52.7	42.8	48.8	114.0	283.4	67.8	341.2
	Magnesium ion, ppm	1,184.7	1,238.9	113.3	154.4	143.1	157.0	434.7	884.7	265.2	1,040.7
	Silica, ppm	3	3	14	19	11	23	6	1	14	6
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	49	21	—	—	—	—

Table 5 Water analysis on Nov. 1962. (2)

Sample No.		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sampling condition	Position	Draining of Ōsaka power station		Fujinagata ship building		Namura ship building		Ferry of Senbonmatsu		Water gate of Amagasaki 3rd power station	
	Sampling time	14 ⁴⁸ ~15 ⁰⁰		15 ⁰⁸ ~15 ²⁰		15 ²⁸ ~15 ³⁸		15 ⁴⁴ ~15 ⁵⁶		13 ⁰⁰ ~13 ¹⁰	
	Depth, m	0.5	10.0	0.5	6.5	0.5	6.5	0.5	6.5	1.0	4.5
	Temperature, °C	20.8	17.0	19.6	19.2	18.5	19.2	18.5	19.2	20.5	19.5
Subject for examination	Turbidity	19.8	9.7	54.5	8.6	51.3	6.1	65.8	9.7	15.2	15.8
	pH	7.4	7.8	7.3	7.8	7.0	7.6	7.0	7.7	7.3	7.8
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	35,540	44,610	27,740	44,180	24,010	43,850	22,350	44,560	43,950	44,990
	Total solid, ppm	28,140	35,150	20,980	34,800	17,110	33,400	15,940	35,160	35,800	36,250
	Ignition remnants, ppm	23,130	30,560	17,600	29,780	14,740	28,800	13,320	29,740	29,450	31,200
	Ignition loss, ppm	5,010	4,590	3,380	5,020	2,370	4,600	2,620	5,420	6,350	5,050
	M-alkalinity, ppm	104	110	101	110	95	110	94	116	98	106
	Total hardness, ppm	4,530	5,770	3,440	5,640	3,150	5,570	3,330	5,730	5,590	5,890
	Oxygen demand, ppm	3.7	2.5	7.8	2.4	7.0	2.2	7.7	2.2	2.9	2.2
	Dissolved oxygen, ppm	0.24	2.95	0.07	2.85	Tr	1.64	0.09	1.43	3.02	3.83
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.25	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	13,700	17,820	10,340	17,470	8,560	17,210	7,790	17,470	17,290	17,950
	Ammonium ion, ppm	2.9	2.3	4.6	1.9	5.4	2.8	5.6	2.3	1.1	0.6
	Nitrous ion, ppm	Tr	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.3	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.6	0.3	0.3	0.1
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	3.0	3.3	3.3	3.0	4.2	3.0	5.4	3.3	2.1	2.1
	Ferric ion, ppm	1.2	0.6	1.5	0.2	1.9	0.3	1.8	5.2	0.4	0.3
	Sulfuric ion, ppm	1,908	2,485	1,481	2,458	1,983	2,448	1,100	2,484	2,462	2,576
	Calcium ion, ppm	293.7	384.4	220.3	369.3	192.2	362.8	177.2	365.0	362.8	384.4
	Magnesium ion, ppm	922.3	1,168.8	702.1	1,146.2	648.2	1,133.1	701.6	1,170.8	1,138.0	1,199.4
	Silica, ppm	10	5	6	6	8	1	9	1	5	1
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	1,600	540	—	—	—	—	13	6.8
Sample No.		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Sampling condition	Position	Outside of Amagasaki gate		Water gate of Amahigashi power station		South side of Amahigashi power station		Estuary of Yomo river		Sumitomo metal	
	Sampling time	13 ²⁰ ~13 ³⁰		13 ⁴⁰ ~13 ⁴⁷		13 ⁵⁰ ~14 ⁰⁰		14 ⁰⁵ ~14 ¹⁵		14 ²⁵ ~14 ³⁵	
	Depth, m	1.0	5.5	1.0	4.5	1.0	5.5	1.0	3.0	1.0	4.0
	Temperature, °C	21.5	19.5	22.0	21.0	23.1	21.5	26.8	26.5	21.5	21.5
Subject for examination	Turbidity	26.5	20.3	70.0	40.2	53.6	33.9	48.2	41.2	89.0	41.5
	pH	7.3	7.8	6.8	7.2	6.9	7.3	7.1	7.0	6.8	7.1
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	41,160	45,850	30,050	39,760	33,360	39,990	37,570	37,280	28,540	38,040
	Total solid, ppm	33,450	38,080	22,960	32,320	27,100	33,460	30,680	28,630	21,310	29,040
	Ignition remnants, ppm	27,770	30,690	19,170	26,480	21,930	28,200	24,520	24,960	18,180	24,450
	Ignition loss, ppm	5,680	7,390	3,790	5,840	5,170	5,260	6,160	3,670	3,130	4,590
	M-alkalinity, ppm	101	106	92	105	95	106	97	98	93	100
	Total hardness, ppm	5,450	5,830	3,460	5,030	4,140	5,240	4,650	4,700	3,430	4,720
	Oxygen demand, ppm	2.6	2.0	6.7	4.5	4.3	4.0	4.9	4.6	7.3	4.5
	Dissolved oxygen, ppm	2.14	3.47	0.07	0.99	0.11	2.05	1.01	0.62	Tr	0.48
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	16,240	18,050	11,050	15,280	12,730	16,240	14,310	14,260	10,390	14,160
	Ammonium ion, ppm	1.8	0.4	2.3	1.7	1.7	1.7	1.6	1.7	1.9	1.5
	Nitrous ion, ppm	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.7
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.8	2.7	4.4	2.5	2.6	2.6	2.7	2.7	7.3	3.6
	Ferric ion, ppm	1.3	0.5	3.1	1.9	3.2	1.6	2.7	2.7	3.4	2.1
	Sulfuric ion, ppm	2,212	2,484	1,587	2,177	1,825	2,318	2,048	2,035	1,521	2,025
	Calcium ion, ppm	332.6	385.2	262.3	338.1	286.9	359.4	309.4	309.4	237.7	311.5
	Magnesium ion, ppm	1,121.9	1,183.1	681.9	1,015.7	831.5	1,059.2	941.0	953.4	688.8	957.0
	Silica, ppm	7	5	10	4	6	5	5	6	8	5
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	14	32	—	—	—	—	—	—

Table 6 Water analysis on Feb. 1963. (1)

Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sampling condition	Position	Entrance of Sakai old harbor	Water gate of sakaikō power station	Between the 2nd area and Yawata		The end of 6th area		West side of 7th area			
	Sampling time	11 ²⁵ ~11 ⁴⁵		12 ⁰² ~12 ¹⁵		12 ⁵¹ ~13 ⁰⁴		13 ¹¹ ~13 ²²		13 ³⁷ ~13 ⁵⁰	
	Depth, m	0.5	6.5	0.5	10.0	0.5	10.0	0.5	9.0	0.5	8.0
	Temperature, °C	7.6	7.4	7.0	7.0	7.5	6.9	7.4	7.2	6.9	6.6
Subject for examination	Turbidity	15.3	13.0	5.7	30.6	13.0	25.7	23.1	50.1	7.0	14.3
	pH	7.9	8.0	8.0	8.2	8.0	8.1	8.2	8.2	8.1	8.4
	Relative conductivity, $\mu\text{m}/\text{cm}$	43,730	40,050	41,370	40,520	43,390	43,490	43,490	43,730	43,540	43,970
	Total solid, ppm	35,110	36,520	35,780	36,980	37,830	38,530	36,480	37,350	36,500	37,490
	Ignition remnants, ppm	28,910	30,070	29,750	31,300	30,640	30,600	30,230	30,010	29,890	31,110
	Ignition loss, ppm	6,200	6,450	6,030	5,680	7,190	7,930	6,250	7,340	6,610	6,380
	M-alkalinity, ppm	114	117	116	116	112	112	118	114	112	110
	Total hardness, ppm	5,570	5,730	5,650	5,800	5,660	5,810	5,730	5,790	5,740	5,860
	Oxygen demand, ppm	4.0	3.5	3.7	3.7	3.9	2.8	2.8	2.9	3.5	2.3
	Dissolved oxygen, ppm	3.99	4.81	7.05	3.79	3.73	4.99	4.98	4.99	7.23	5.25
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	17,300	17,400	17,400	17,700	17,420	17,600	17,450	17,810	17,370	17,860
	Ammonium ion, ppm	1.0	0.3	0.4	0.1	0.7	0.5	0.2	0.3	0.2	Tr
	Nitrous ion, ppm	0.1	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.2	0.4	0.4	0.2	0.6	0.2	0.4	0.5	0.4	0.6
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	1.6	1.3	1.3	1.3	2.0	2.0	1.4	1.6	1.6	1.1
	Ferric ion, ppm	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.04
	Sulfuric ion, ppm	2,512	2,562	2,523	—	—	2,582	2,550	2,571	2,558	2,598
	Calcium ion, ppm	368.9	377.1	373.0	381.2	364.8	389.3	373.0	377.1	373.0	373.0
	Magnesium ion, ppm	1,129.4	1,165.8	1,146.4	1,177.9	1,156.2	1,175.3	1,165.8	1,177.9	1,168.3	1,197.4
	Silica, ppm	2	8	1	16	3	10	5	20	6	3
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	2	4	—	—	—	—	—	—
Sample No.		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Sampling condition	Position	Water gate of Sakai union power station		Water gate of Amagasaki 3rd power station		Outside of Amagasaki gate		Water gate of Amahigashi power station		Sumitomo metal	
	Sampling time	14 ²⁰ ~14 ³⁵		11 ²⁵ ~11 ³⁸		11 ⁴⁵ ~11 ⁵⁵		12 ⁰² ~12 ¹⁵		12 ²⁵ ~12 ⁴⁰	
	Depth, m	0.5	4.0	0.5	4.0	0.5	4.5	0.5	5.5	0.5	3.5
	Temperature, °C	7.1	7.1	9.5	7.5	—	8.0	12.5	10.5	12.5	11.5
Subject for examination	Turbidity	9.3	10.9	16.3	12.7	42.6	65.0	27.6	43.1	60.0	25.0
	pH	8.0	8.0	(10°C) 7.6	8.0	(10°C) 7.2	7.9	6.8	7.1	6.8	6.9
	Relative conductivity, $\mu\text{m}/\text{cm}$	41,340	43,250	42,050	44,250	38,610	42,530	30,490	38,040	27,720	34,840
	Total solid, ppm	33,890	36,340	33,930	37,950	32,470	35,640	24,510	31,070	21,690	28,430
	Ignition remnants, ppm	27,860	29,670	27,560	29,810	25,810	29,300	19,810	25,600	17,970	23,410
	Ignition loss, ppm	6,030	6,670	6,370	8,140	6,660	6,340	4,700	5,470	3,720	5,020
	M-alkalinity, ppm	115	115	106	101	102	112	92	106	96	102
	Total hardness, ppm	5,320	5,710	5,310	5,940	5,140	5,710	4,170	5,000	3,610	4,540
	Oxygen demand, ppm	2.3	2.1	4.6	4.1	4.5	5.8	8.9	7.2	7.8	6.1
	Dissolved oxygen, ppm	638	636	5.25	6.65	3.76	4.78	0.15	2.61	Tr	0.68
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	16,480	17,470	16,480	17,650	14,870	17,400	11,710	15,360	10,710	13,850
	Ammonium ion, ppm	0.9	0.6	0.7	0.1	0.4	0.3	1.5	0.5	1.8	0.9
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.5	0.4	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.4	0.3	0.5
	Sulfide, ppm	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.3	1.6	3.1	3.3	2.3	3.3	3.2	2.7	4.9	2.8
	Ferric ion, ppm	0.1	0.1	0.7	0.2	2.4	0.7	3.1	1.8	2.9	2.7
	Sulfuric ion, ppm	2,412	2,550	2,388	2,579	2,220	2,402	1,709	2,211	1,570	2,019
	Calcium ion, ppm	393.4	377.1	385.2	377.1	327.9	352.5	274.6	336.1	307.4	254.1
	Magnesium ion, ppm	1,053.7	1,158.5	1,056.3	1,214.4	1,049.8	1,173.4	846.5	1,010.8	690.5	948.9
	Silica, ppm	3	13	3	6	7	9	10	4	10	10
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	7.8	6.8	—	—	49	31	—	—

Table 6 Water analysis on Feb. 1963. (2)

Sample No.		21	22	23	21	25	26	27	28	29	30
Sampling condition	Position	South side of Amahigashishi power station		Estuary of Yomo river		Ajigawa tunnel		Water gate of Kasugade power station		Draining of Kasugade power station	
	Sampling time	12 ⁵⁰ ~13 ⁰⁴		13 ¹² ~13 ²⁰		11 ¹⁵ ~11 ²³		11 ³⁵ ~11 ⁴⁵		11 ⁵⁵ ~12 ⁰³	
	Depth, m	0.5	4.0	0.5	2.5	0.5	4.0	0.5	4.5	0.5	5.0
	Temperature, °C	13.5	11.5	16.0	16.0	6.5	7.0	6.7	6.8	7.0	6.8
Subject for examination	Turbidity	48.8	47.1	21.1	24.4	42.3	57.2	47.6	34.1	81.3	43.4
	pH	6.8	7.1	(10°C) 6.9	6.9	7.2	7.0	7.0	7.1	6.9	7.0
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	33,170	37,990	35,410	35,840	6,790	8,690	8,630	27,350	5,950	30,990
	Total solid, ppm	25,440	29,950	27,910	28,650	4,480	5,700	5,910	21,060	3,980	24,460
	Ignition remnants, ppm	20,590	24,390	22,550	23,280	3,610	4,620	4,750	16,960	3,140	19,600
	Ignition loss, ppm	4,850	5,560	5,360	5,370	870	1,080	1,160	4,100	840	4,860
	M-alkalinity, ppm	92	100	97	99	55	58	60	87	116	71
	Total hardness, ppm	4,060	4,820	4,450	4,550	770	9'0	980	3,320	400	1,930
	Oxygen demand, ppm	6.1	5.5	6.5	6.0	8.2	7.7	7.8	6.0	6.9	12.2
	Dissolved oxygen, ppm	0.36	3.72	1.84	1.99	5.07	4.26	3.18	4.38	5.43	3.67
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	12,420	14,440	13,670	14,030	2,250	2,860	3,010	10,230	1,860	11,630
	Ammonium ion, ppm	0.9	0.9	1.0	0.7	1.1	1.3	1.1	0.8	6.3	2.3
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr
	Niric ion, ppm	0.4	0.3	0.2	0.3	0.5	0.3	0.3	0.6	0.4	0.2
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.8	2.6	2.5	2.5	2.8	2.6	3.0	2.5	3.2	3.0
	Ferric ion, ppm	3.6	2.5	3.7	3.8	1.1	1.1	1.0	1.1	1.6	0.9
	Sulfuric ion, ppm	1,809	2,132	1,958	2,062	326	411	398	1,454	295	1,700
	Calcium ion, ppm	286.9	340.2	303.3	291.0	63.5	73.8	82.0	229.5	59.4	266.4
	Magnesium ion, ppm	812.3	964.6	897.1	931.1	148.5	188.5	188.3	667.3	61.1	307.1
	Silica, ppm	7	6	8	8	8	12	9	12	13	6
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	31	33	—	—
Sample No.		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Sampling condition	Position	Confluence of Aji and Rokkenya river		Ferry of Senbonmatsu		Namura ship building		Fujinagata ship building		Draining of Ōsaka power station	
	Sampling time	12 ¹⁰ ~12 ²³		13 ¹⁰ ~13 ²⁰		13 ³⁰ ~13 ⁴²		13 ⁵⁰ ~14 ⁰²		14 ¹⁵ ~14 ²⁶	
	Depth, m	0.5	5.0	0.5	5.0	0.5	7.0	0.5	9.0	0.5	10.0
	Temperature, °C	6.7	6.7	8.3	8.5	8.3	7.8	9.5	7.5	14.0	9.4
Subject for examination	Turbidity	49.6	48.8	64.2	40.9	47.9	24.4	40.0	21.6	22.8	15.1
	pH	6.9	7.2	6.7	7.0	6.9	7.3	7.0	7.2	7.3	7.6
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	10,610	32,250	16,880	31,640	22,950	38,870	30,580	40,840	37,650	42,250
	Total solid, ppm	7,320	26,370	12,570	26,030	17,410	31,750	23,710	33,340	30,380	34,230
	Ignition remnants, ppm	5,760	21,220	10,150	20,650	14,290	26,270	19,600	27,520	25,060	28,060
	Ignition loss, ppm	1,560	5,150	2,420	5,380	3,120	5,480	4,110	5,820	5,320	6,160
	M-alkalinity, ppm	65	97	97	104	101	112	101	112	105	112
	Total hardness, ppm	1,140	4,110	1,950	4,040	2,780	4,960	3,820	5,890	4,860	5,490
	Oxygen demand, ppm	9.2	8.3	11.4	7.6	9.7	5.7	6.2	5.1	7.02	5.0
	Dissolved oxygen, ppm	4.81	3.70	0.8	1.61	0.18	2.48	0.81	3.17	3.12	3.06
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	3,390	12,650	6,000	12,320	8,520	15,790	11,860	16,450	14,920	16,740
	Ammonium ion, ppm	2.3	1.1	6.1	3.3	5.1	1.5	3.3	0.9	1.8	1.0
	Nitrous ion, ppm	0.1	Tr	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.5	0.2	0.1	0.5	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	3.5	3.0	5.9	5.8	6.8	4.4	6.5	3.2	3.8	3.5
	Ferric ion, ppm	1.2	1.4	2.1	1.6	2.3	0.8	2.2	0.6	0.9	0.5
	Sulfuric ion, ppm	504	1,820	872	1,802	1,241	2,202	1,701	2,393	2,160	2,440
	Calcium ion, ppm	102.5	278.7	147.5	303.3	192.6	327.9	254.1	344.3	311.6	356.6
	Magnesium ion, ppm	214.8	829.4	384.2	797.5	558.5	1,006.1	773.9	1,100.6	991.7	1,117.5
	Silica, ppm	13	26	10	5	6	2	6	1	7	5
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	17	17	—	—

Table 7 Water analysis on May. 1963 (1)

Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sampling condition	Position	Water gate of Sakaiko power station		Entrance of Sakai old harbor		Between the 2nd area and Yawata		The end of 6th area		West side of 7th area	
	Sampling time	11 ³⁵ ~11 ⁴⁵		12 ³⁶ ~12 ⁴³		12 ³⁰ ~12 ⁴⁰		12 ⁵⁰ ~13 ⁰⁰		13 ¹⁵ ~13 ²³	
	Depth, m	0.5	10.0	0.5	6.0	0.5	7.0	0.5	6.0	0.5	7.0
	Temperature, °C	17.0	13.5	17.0	14.2	16.0	14.2	17.0	14.5	15.5	14.5
Subject for examination	Turbidity	10.1	23.6	28.9	45.0	12.5	68.4	17.1	44.4	19.0	23.6
	pH	8.2	8.1	7.9	8.0	8.2	8.2	8.1	8.2	8.2	8.2
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	49,620	50,180	46,970	49,990	48,100	50,090	46,020	49,990	47,730	49,990
	Total solid, ppm	37,420	41,250	38,480	39,500	39,250	38,820	36,620	40,250	38,120	41,080
	Ignition remnants, ppm	28,180	29,730	27,620	29,230	28,250	29,730	26,090	29,490	28,150	29,650
	Ignition loss, ppm	9,240	11,520	10,850	10,270	11,000	9,090	10,530	10,760	9,970	11,430
	M-alkalinity, ppm	112	118	118	118	112	120	112	118	112	116
	Total hardness, ppm	5,560	5,900	5,490	5,880	5,590	5,760	5,310	5,870	5,560	5,920
	Oxygen demand, ppm	3.9	3.0	4.5	2.4	2.9	2.5	4.3	2.1	4.7	2.4
	Dissolved oxygen, ppm	3.77	6.28	2.55	2.77	5.12	4.65	4.60	3.61	5.63	4.64
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	17,670	17,550	16,310	17,500	16,760	17,550	16,040	17,600	16,830	17,600
	Ammonium ion, ppm	0.2	0.1	1.1	1.0	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	Tr
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.2	0.5	0.3	0.4	0.4	0.7	0.2	0.7	0.4
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	1.0	1.7	1.7	2.6	2.0	1.7	2.6	2.0	2.3	1.4
	Ferric ion, ppm	0.4	0.2	1.2	0.8	0.4	0.5	0.6	0.8	0.6	0.4
	Sulfuric ion, ppm	2,392	2,529	2,400	2,556	2,420	2,580	2,288	2,527	2,287	2,518
	Calcium ion, ppm	356.6	368.9	348.4	364.8	344.3	356.6	335.1	368.9	352.5	368.9
	Magnesium ion, ppm	1,133.3	1,210.2	1,122.5	1,207.4	1,148.7	1,230.8	1,085.1	1,202.3	1,135.8	1,215.5
	Silica, ppm	1	2	1	13	6	26	5	19	2	7
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	24	17	--	--	--	--	--	--	--	--
Sample No.		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Sampling condition	Position	Water gate of Sakai union power station		Water gate of Amagasaki 3rd power station		Outside of Amagasaki gate		Sumitomo metal		Water gate of Amahigashii power station	
	Sampling time	13 ¹³ ~13 ⁵⁵		13 ³⁵ ~13 ⁴⁵		13 ⁵⁵ ~14 ⁰²		14 ¹⁷ ~14 ²⁶		14 ³⁵ ~14 ⁴⁷	
	Depth, m	0.5	5.0	0.5	2.5	0.5	5.0	0.5	4.0	0.5	4.5
	Temperature, °C	18.0	14.5	17.5	15.0	17.5	14.0	18.5	14.5	18.5	14.4
Subject for examination	Turbidity	20.3	11.7	23.1	34.6	100.8	18.4	88.7	63.4	91.0	39.8
	pH	8.2	8.1	7.1	7.6	6.8	7.6	7.1	7.0	6.8	7.1
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	44,890	49,760	31,190	44,180	30,710	47,820	17,230	38,840	22,110	44,470
	Total solid, ppm	35,600	39,350	23,490	34,880	23,170	36,590	12,340	31,180	16,290	33,770
	Ignition remnants, ppm	23,600	30,670	16,770	25,170	16,550	27,570	8,780	22,140	12,910	25,830
	Ignition loss, ppm	9,000	8,680	6,720	9,710	6,620	9,020	3,560	9,040	3,383	7,910
	M-alkalinity, ppm	116	116	82	86	112	114	112	114	104	112
	Total hardness, ppm	5,190	5,840	3,410	5,010	3,360	5,500	1,850	4,320	2,320	5,030
	Oxygen demand, ppm	4.5	1.3	8.4	3.8	6.8	2.8	5.6	4.6	8.1	4.6
	Dissolved oxygen, ppm	7.70	4.24	2.81	3.34	Tr	3.81	Tr	Tr	Tr	1.87
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	15,520	17,450	10,410	15,710	10,820	17,170	5,200	14,570	6,970	15,820
	Ammonium ion, ppm	0.1	Tr	1.1	1.1	2.0	0.3	5.3	1.8	3.8	1.6
	Nitrous ion, ppm	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr
	Nitric ion, ppm	0.4	0.2	0.3	0.6	0.4	0.1	1.1	0.2	0.9	0.3
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	1.8	2.0	2.0	3.0	4.7	3.0	5.0	2.7	5.3	2.3
	Ferric ion, ppm	0.3	0.3	3.5	3.1	8.3	1.5	4.7	5.5	5.7	0.5
	Sulfuric ion, ppm	2,221	2,506	1,470	2,151	1,445	2,343	797	1,828	1,004	2,176
	Calcium ion, ppm	323.8	348.4	229.5	327.9	233.6	348.4	139.3	278.7	172.1	332.0
	Magnesium ion, ppm	1,063.6	1,206.8	688.5	1,018.9	675.4	1,125.1	436.5	880.0	459.7	1,021.7
	Silica, ppm	1	5	8	7	5	4	11	6	15	5
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	140	110	—	—	—	—	180	220

Table 7 Water analysis on May. 1963 (2)

Sample No.		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sampling condition	Position	South side of Amahigashi power station		Estuary of Yomo river		Draining of Kasugade power station		Confluence of Aji and Rokkenya river		Water gate of Kasugade power station	
	Sampling time	14 ⁵⁶ ~15 ⁰²		15 ¹⁰ ~15 ¹⁸		12 ⁴⁰ ~12 ⁴⁷		12 ⁵⁷ ~13 ⁰⁷		13 ¹³ ~13 ³⁰	
	Depth, m	0.5	4.5	0.5	3.0	0.5	4.0	0.5	5.0	0.5	4.0
	Temperature, °C	17.0	15.0	19.0	17.0	17.3	14.0	17.3	13.4	17.7	17.5
Subject for examination	Turbidity	74.8	59.3	100.8	98.3	47.6	20.0	143.0	422.5	224.3	544.5
	pH	6.7	6.8	6.9	7.2	7.1	7.4	7.0	7.5	7.1	7.0
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	25,230	42,950	24,860	34,400	10,920	48,570	4,740	45,220	260	460
	Total solid, ppm	18,130	33,250	19,650	28,220	8,340	35,660	4,510	35,970	620	2,690
	Ignition remnants, ppm	13,840	25,400	13,840	20,980	6,170	25,190	3,190	26,320	430	2,170
	Ignition loss, ppm	4,290	7,850	5,810	7,740	2,170	10,470	1,320	9,650	190	520
	M-alkalinity, ppm	114	100	110	100	96	114	106	136	62	118
	Total hardness, ppm	2,640	4,750	2,570	3,740	1,070	4,850	490	5,140	70	90
	Oxygen demand, ppm	7.8	3.4	6.0	5.5	4.2	3.9	12.0	15.6	12.0	20.6
	Dissolved oxygen, ppm	Tr	2.10	Tr	Tr	2.74	1.38	3.52	3.10	2.85	1.37
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	8,120	15,190	8,010	11,550	3,430	15,400	1,660	16,230	3,750	7,490
	Ammonium ion, ppm	2.7	1.2	2.6	1.9	1.7	0.5	1.8	0.2	2.0	1.5
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	0.1	0.1	Tr	0.3	Tr
	Nitric ion, ppm	0.2	0.2	Tr	0.5	0.7	0.1	0.1	0.4	0.6	0.6
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1
	Chlorine demand, ppm	4.3	2.4	3.0	2.0	2.4	2.0	4.7	4.0	2.7	5.0
	Ferric ion, ppm	7.4	4.5	8.9	8.5	1.7	0.7	10.4	1.2	6.9	4.8
	Sulfuric ion, ppm	1,218	2,223	1,206	1,684	472	1,981	208	2,318	24	67
	Calcium ion, ppm	196.7	311.5	188.5	254.1	94.3	315.6	41.0	307.4	8.2	16.4
	Magnesium ion, ppm	521.2	965.2	510.3	755.2	203.7	986.8	93.7	1,063.0	10.8	11.1
	Silica, ppm	18	11	21	8	17	4	200	336	117	1,426
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	—	—	920	4,800
Sample No.		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Sampling condition	Position	Ajigawa tunnel		Ferry of Senbonmatsu		Namura ship building		Fujinagata ship building		Draining of Ōsaka power station	
	Sampling time	13 ⁴² ~13 ⁵⁰		14 ⁴² ~14 ⁵⁰		14 ⁵⁷ ~15 ⁰⁹		15 ¹¹ ~15 ²⁰		15 ²⁸ ~15 ³⁷	
	Depth	0.5	4.0	0.5	5.0	0.5	7.0	0.5	8.5	0.5	9.5
	Temperature	17.9	17.7	16.5	12.4	16.3	12.3	15.9	12.3	18.5	12.3
Subject for examination	Turbidity	128.4	186.9	97.5	27.1	103.2	30.2	25.7	60.5	9.4	59.2
	pH	7.1	7.0	6.5	6.9	6.5	7.0	6.8	7.0	6.7	7.2
	Relative conductivity, $\mu\text{mho}/\text{cm}$	350	330	19,840	47,440	19,940	48,200	28,730	48,200	33,030	50,660
	Total solid, ppm	710	1,090	14,150	36,510	14,030	37,510	21,140	34,440	21,350	36,070
	Ignition remnants, ppm	460	840	10,040	26,910	10,100	27,280	15,680	27,700	16,720	28,860
	Ignition loss, ppm	250	250	4,110	9,600	3,930	10,230	5,460	6,740	4,630	7,210
	M-alkalinity, ppm	62	80	114	138	124	126	108	122	112	118
	Total hardness, ppm	50	70	2,260	5,380	2,010	5,450	3,000	5,520	3,490	5,760
	Oxygen demand, ppm	10.4	16.3	10.3	4.6	9.2	4.0	6.5	4.0	6.5	2.3
	Dissolved oxygen, ppm	2.50	1.73	Tr	1.47	Tr	0.61	Tr	0.36	0.31	1.41
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	3,330	3,330	6,140	16,750	6,350	17,070	9,370	17,380	10,510	18,420
	Ammonium ion, ppm	1.7	1.8	6.9	1.9	5.4	3.8	4.1	4.3	3.4	2.6
	Nitrous ion, ppm	0.4	0.1	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.6	0.4	1.4	0.4	0.2	Tr	0.6	0.4	0.8	0.6
	Sulfide, ppm	0.1	0.5	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine demand, ppm	4.3	5.7	6.5	3.7	10.5	3.7	10.5	3.4	4.3	3.4
	Ferric ion, ppm	7.8	1.8	4.1	0.2	4.0	0.1	4.7	0.1	0.2	1.0
	Sulfuric ion, ppm	26	27	919	2,464	920	2,387	1,348	2406	1,587	2,570
	Calcium ion, ppm	12.3	12.3	151.6	348.4	147.5	348.4	204.9	352.5	237.7	356.6
	Magnesium ion, ppm	5.7	8.3	456.3	1,096.1	398.1	1,111.9	603.2	1,127.9	704.2	1,183.4
	Silica, ppm	24	517	31	12	15	8	15	2	12	10
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	280	110	—	—

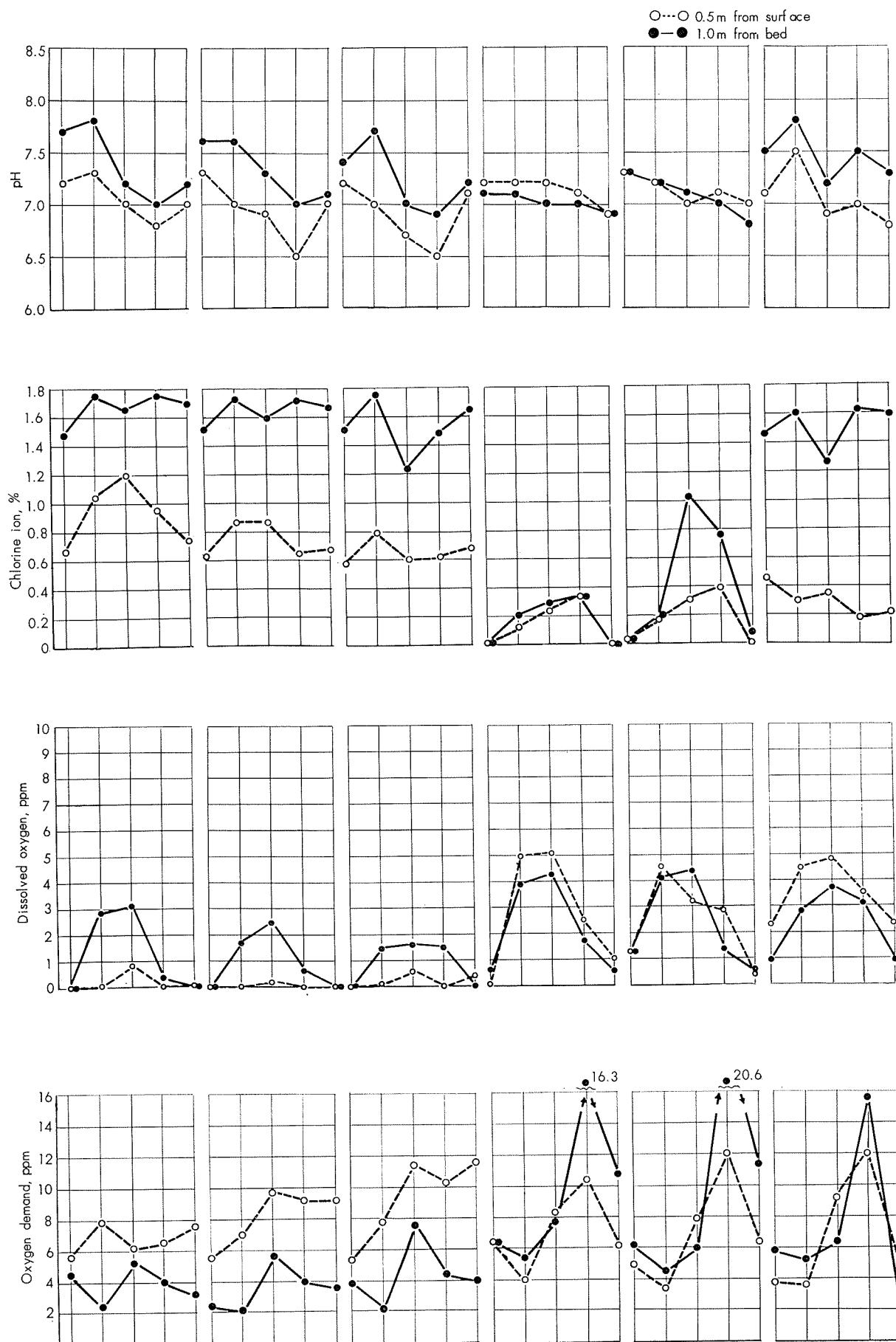
Table 8 Water analysis on Aug. 1963. (1)

Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sampling condition	Position	Bridge of 26th line	Entrance of Sakai old harbor	North west of 3rd area		North side of Sakai power station	West side of 7th area		The end of 6th area		Between the 2nd area and Yawata		Water gate of Sakai kō power station	
	Sampling time	11 ⁴⁰	11 ⁵⁵ ~12 ⁰⁵		12 ²⁰ ~12 ³⁰		12 ⁵⁰	13 ²⁸ ~13 ³⁰		13 ⁴⁰ ~13 ⁵⁰		14 ⁰⁰ ~14 ¹⁰		14 ³⁰
	Depth, m	0.5	0.5	10.0	0.5	5.5	0.5	0.5	6.5	0.5	8.0	0.5	9.0	0.5
	Temperature, °C	30.7	29.5	24.5	28.9	25.5	32.5	29.0	25.6	29.5	25.5	29.0	25.4	29.5
Subject for examination	Turbidity	196.3	10.3	4.9	18.5	7.0	194.7	17.2	15.9	13.1	12.8	9.3	10.6	9.8
	pH	7.2	8.1	7.9	7.9	8.1	3.5	8.4	8.0	8.4	8.0	8.2	8.3	8.5
	Relative conductivity, $\mu\text{m}/\text{cm}$	19,090	36,870	44,130	41,500	44,570	6,592	42,950	44,340	41,110	44,640	41,760	44,130	41,720
	Total solid, ppm	14,620	34,470	37,150	34,770	36,530	5,290	33,070	36,290	32,890	36,620	34,070	36,340	33,800
	Ignition remnants, ppm	11,320	25,150	28,590	26,610	28,410	4,930	26,770	28,790	25,890	29,250	27,750	29,560	26,790
	Ignition loss, ppm	3,300	9,320	8,560	8,160	8,120	1,200	6,300	7,500	7,000	7,320	6,320	6,780	7,010
	M-alkalinity, ppm	120	102	115	95	110	(158.0)	99	109	103	111	104	112	102
	Total hardness, ppm	2,220	5,150	5,620	5,230	5,620	740	5,110	5,580	5,140	5,720	5,250	5,650	5,200
	Oxygen demand, ppm	18.5	4.7	3.4	7.2	3.2	29.0	4.4	3.7	3.6	3.2	4.0	3.6	3.2
	Dissolved oxygen, ppm	/	6.64	Tr	7.51	0.77	/	9.30	1.12	9.23	1.06	7.35	0.92	7.69
	Sulfite ion, ppm	5.25	Tr	Tr	Tr	Tr	11.25	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	6,670	15,850	17,110	15,800	17,140	1,820	15,560	16,960	15,610	17,430	16,110	17,330	16,090
	Ammonium ion, ppm	5.8	Tr	Tr	Tr	Tr	13.4	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2
	Nitrous ion, ppm	Tr	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1	Tr
	Nitric ion, ppm	0.3	0.1	0.3	0.2	0.6	0.5	0.2	0.2	0.2	1.1	0.2	0.4	0.3
	Sulfide, ppm	1.5	Tr	Tr	Tr	Tr	1.7	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1
	Chlorine demand, ppm	18.0	3.7	4.0	2.5	2.0	>100	2.0	2.6	1.4	1.7	2.0	2.0	1.4
	Ferric ion, ppm	3.1	0.1	0.4	0.9	0.3	129.0	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
	Sulfuric ion, ppm	949	2,243	2,425	2,277	2,494	898	2,240	2,422	2,218	2,495	2,274	2,457	2,263
	Calcium ion, ppm	164.5	329.0	359.3	337.7	359.3	77.9	333.3	359.3	333.3	368.0	333.3	368.0	333.3
	Magnesium ion, ppm	439.0	1,052.6	1,146.4	1,064.8	1,146.4	132.3	1,039.9	1,136.4	1,047.4	1,166.1	1,072.4	1,148.6	1,059.9
	Silica, ppm	22	2	4	8	4	40	6	10	4	12	2	12	2
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	180
Sample No.		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Sampling condition	Position	Water gate of Sakai kō power station	Water gate of Sakai union power station		Water gate of Amagasaki 3rd power station	Outside of Amagasaki gate		South side of Amagasaki power station		Estuag of Yomo river		Water gate of Amahigashi power station		
	Sampling time	14 ⁴⁰	15 ²⁸ ~15 ³⁵		12 ¹⁰ ~12 ¹⁹		12 ²⁵ ~12 ³⁸		12 ⁴⁰ ~12 ⁵⁵		13 ⁰⁰ ~13 ⁰⁹		13 ¹⁵ ~13 ²⁶	
	Depth, m	10.0	0.5	2.0	0.5	3.5	0.5	4.8	0.5	4.0	0.5	2.5	0.5	4.5
	Temperature, °C	25.4	30.0	30.5	30.0	28.0	31.0	27.0	32.0	32.0	34.0	34.0	32.0	31.0
Subject for examination	Turbidity	4.6	17.7	17.7	27.0	13.1	61.2	15.4	63.0	72.0	74.4	73.9	65.4	66.7
	pH	8.1	7.9	7.9	8.4	8.1	6.9	7.4	6.7	6.6	6.5	6.5	6.6	6.6
	Relative conductivity, $\mu\text{m}/\text{cm}$	44,490	40,110	40,260	38,460	41,220	30,680	42,180	21,820	26,830	27,950	28,390	21,550	33,510
	Total solid, ppm	36,970	31,360	32,170	28,820	32,910	24,110	34,820	18,160	21,170	21,620	24,720	17,800	25,970
	Ignition remnants, ppm	29,430	26,060	25,950	22,730	25,970	18,840	27,650	14,300	16,990	16,920	17,140	12,650	14,270
	Ignition loss, ppm	7,540	5,300	6,220	6,090	6,940	5,270	7,170	3,860	4,180	4,700	7,580	5,150	11,700
	M-alkalinity, ppm	110	101	101	108	96	93	110	93	89	85	85	93	97
	Total hardness, ppm	5,630	4,940	4,910	4,350	5,200	3,720	5,340	2,810	3,250	3,290	3,410	2,480	3,640
	Oxygen demand, ppm	2.4	6.0	5.6	5.1	3.3	4.7	2.3	2.9	6.1	6.5	5.0	5.9	5.2
	Dissolved oxygen, ppm	0.79	10.22	8.91	4.19	3.80	Tr	2.21	Tr	Tr	Tr	0.06	Tr	Tr
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
	Chlorine ion, ppm	17,060	15,030	15,080	13,210	15,770	11,370	16,380	8,280	9,810	9,810	10,500	7,330	11,600
	Ammonium ion, ppm	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	2.2	0.2	3.4	2.4	2.6	2.5	3.1	2.4
	Nitrous ion, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	0.1	Tr	0.1	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	1.0	0.2	0.1	0.3	0.1	0.6	0.3	0.4	0.4	1.1	0.7	0.3	1.2
	Sulfide, ppm	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	0.1
	Chlorine demand, ppm	1.4	2.3	2.6	3.9	2.9	2.6	2.9	2.4	3.0	2.7	2.7	3.1	2.5
	Ferric ion, ppm	Tr	0.2	0.1	1.3	0.3	5.2	0.9	6.3	6.0	7.8	8.0	5.8	5.1
	Sulfuric ion, ppm	2,397	2,162	2,113	1,912	2,226	1,613	2,333	1,175	1,366	1,434	1,501	1,038	1,576
	Calcium ion, ppm	363.6	316.0	316.0	281.4	333.3	248.3	342.0	199.1	225.1	220.8	233.8	173.2	246.8
	Magnesium ion, ppm	1,146.3	1,008.0	1,000.6	886.9	1,059.9	750.6	1,089.6	562.6	654.1	664.2	686.3	498.6	735.8
	Silica, ppm	12	4	4	6	4	2	10	10	6	16	2	12	8
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	280	—	—	2,800	3,500	—	—	—	—	—	—	14,000	3,900

() : Acidity

Table 8 Water analysis on Aug. 1963. (2)

Sample No.		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Sampling condition	Position	Sumitomo metal	Upper stream of Shōge river	Kanzaki gate	Upper stream of Yomo river	South side of Amagasaki plate manufacture	Draining of Ōsaka power station	Fujinagata ship building	Namura ship building					
	Sampling time	13 ³⁵ ~13 ⁵⁴	14 ¹¹	14 ³⁰	14 ⁵⁰	15 ⁰⁵ ~15 ¹⁷	11 ⁵⁶ ~12 ¹⁰	12 ²⁰ ~12 ³²	12 ⁴⁰ ~12 ⁵⁰					
	Depth, m	0.5	4.7	0.5	0.5	0.5	0.5	7.0	0.5	9.0	0.5	7.0		
	Temperature, °C	31.0	31.0	—	—	32.5	30.0	29.6	24.8	28.8	23.6	29.2	24.0	
Subject for examination	Turbidity	72.0	60.9	58.9	85.4	67.1	142.3	121.1	24.5	8.0	43.5	8.0	58.5	8.0
	pH	7.0	6.8	6.5	6.7	6.5	6.3	6.5	7.0	7.6	7.0	7.2	7.0	7.1
	Relative conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	14,980	29,740	7,889	13,680	13,570	25,510	32,580	31,730	42,310	21,280	42,340	20,060	42,310
	Total solid, ppm	12,440	25,000	6,250	11,870	11,940	21,310	28,260	26,130	34,930	17,680	33,640	14,380	34,030
	Ignition remnants, ppm	9,140	18,260	4,470	8,040	8,060	15,750	20,420	19,030	28,660	12,800	28,040	11,710	27,900
	Ignition loss, ppm	3,300	6,740	1,780	3,880	3,880	5,560	7,840	7,100	6,270	4,880	5,600	2,670	6,130
	M-alkalinity, ppm	107	101	84	111	61	76	91	105	113	94	124	99	117
	Total hardness, ppm	1,780	3,570	870	1,600	1,580	2,960	4,030	3,820	5,540	2,420	5,610	2,280	5,440
	Oxygen demand, ppm	7.2	5.0	5.9	8.9	5.4	6.0	4.6	13.7	2.3	7.6	3.2	9.2	3.6
	Dissolved oxygen, ppm	Tr	0.01	/	Tr	Tr	Tr	0.54	0.15	Tr	0.01	Tr	Tr	Tr
	Sulfite ion, ppm	Tr	Tr	1.25	0.25	Tr	Tr	Tr	0.25	Tr	0.25	Tr	0.50	Tr
	Chlorine ion, ppm	5,170	10,680	2,640	4,670	4,640	8,890	12,180	11,680	16,800	7,360	16,900	6,720	16,590
	Ammonium ion, ppm	3.6	2.9	4.1	5.1	2.6	2.7	2.3	2.5	0.7	4.2	3.9	6.6	2.5
	Nitrous ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	0.1	0.1	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.4	0.7	1.8	0.6	1.5	0.7	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
	Sulfide, ppm	0.1	0.1	0.3	0.1	Tr	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr
	Chlorine demand, ppm	3.5	2.2	6.3	5.7	2.2	1.8	1.5	3.8	3.1	4.0	2.3	5.6	3.7
	Ferric ion, ppm	3.9	5.6	4.9	2.9	8.7	15.9	13.7	0.7	0.2	1.4	0.2	1.7	0.3
	Sulfuric ion, ppm	748	1,507	389	681	699	1,302	1,734	1,639	2,416	1,040	2,383	969	2,339
	Calcium ion, ppm	134.2	246.8	77.9	129.9	121.2	203.5	268.4	255.4	350.7	168.8	359.3	155.8	342.0
	Magnesium ion, ppm	350.1	688.7	158.0	297.5	297.8	570.4	783.8	741.1	1,096.8	440.3	1,096.8	440.3	1,068.7
	Silica, ppm	22	10	18	20	24	20	22	10	8	2	2	4	6
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,200	4,400	—	—
Sample No.		40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Sampling condition	Position	Ferry of Senbonmatsu	Ferry of Ochiai Shimo	Ōnami bridge	Central market	Ajigawa tunnel		Water gate of Kasugade power station	Confluence of Aji and Rokkenya river	Draining of Kasugade power station				
	Sampling time	12 ⁵⁶ ~13 ⁰⁶	13 ¹⁸	13 ⁴⁰	14 ⁰⁰	14 ¹⁶ ~14 ²⁶		14 ³⁰ ~14 ⁴²	14 ⁵⁰ ~14 ⁵⁸	15 ¹⁰ ~15 ¹⁸				
	Depth, m	0.5	6.0	0.5	0.5	0.5	0.5	3.0	0.5	3.0	0.5	4.5	0.5	4.0
	Temperature, °C	28.4	24.8	29.2	29.7	29.4	29.6	29.4	29.4	29.4	29.0	24.7	29.2	29.4
Subject for examination	Turbidity	80.0	21.0	47.0	75.0	41.0	52.0	71.5	75.0	340.0	57.0	63.0	295.0	32.5
	pH	7.1	7.2	6.9	6.7	6.9	6.9	6.9	7.0	6.8	6.8	7.3	6.9	7.1
	Relative conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	19,590	41,950	10,530	2,300	448	208	210	246	1,163	6,347	41,890	4,551	40,210
	Total solid, ppm	13,940	34,250	6,926	862	152	201	232	273	2,876	2,888	32,390	3,294	29,820
	Ignition remnants, ppm	11,400	27,420	5,522	724	124	158	201	209	2,326	2,422	26,950	2,704	25,470
	Ignition loss, ppm	2,540	6,830	1,404	138	28	43	31	64	550	466	5,440	590	4,350
	M-alkalinity, ppm	98	121	65	48	36	40	40	41	43	47	111	52	105
	Total hardness, ppm	2,230	5,370	1,150	175	73	46	44	47	154	724	5,230	565	4,880
	Oxygen demand, ppm	11.6	4.0	7.0	8.4	9.0	6.2	10.8	6.4	11.4	4.6	2.2	6.4	3.7
	Dissolved oxygen, ppm	0.40	Tr	Tr	0.65	0.28	1.03	0.56	0.42	0.59	0.20	0.25	0.17	0.22
	Sulfite ion, ppm	1.00	Tr	Tr	0.50	Tr	0.50	0.25	0.25	1.25	0.25	Tr	0.25	Tr
	Chlorine ion, ppm	6,650	16,400	3,720	396	103	30	30	37	659	2,110	15,820	1,530	14,710
	Ammonium ion, ppm	6.0	2.2	2.5	3.0	1.4	1.6	1.6	1.7	1.9	2.5	1.2	2.7	1.6
	Nitrous ion, ppm	0.1	Tr	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	Tr	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
	Nitric ion, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.6	0.4	0.7	0.3	0.6	0.2	0.4	0.1
	Sulfide, ppm	0.4	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr
	Chlorine demand, ppm	2.7	5.0	3.6	4.0	1.1	1.2	1.2	1.1	2.0	1.7	2.9	1.7	2.9
	Ferric ion, ppm	0.9	0.6	1.7	2.3	1.7	1.3	1.8	2.0	6.2	1.9	0.4	1.9	0.5
	Sulfuric ion, ppm	948	2,376	475	69	21	13	15	20	63	316	2,242	236	2,112
	Calcium ion, ppm	160.2	350.7	125.6	26.0	11.7	7.4	13.0	11.2	17.3	56.3	324.7	47.6	333.4
	Magnesium ion, ppm	425.8	1,046.8	194.8	25.5	10.2	6.5	2.7	4.5	25.8	141.7	1,028.5	108.8	921.1
	Silica, ppm	16	6	2	8	16	38	56	70	288	34	16	70	8
	Sulfate reducing bacteria, MPN/ml	—	—	—	—	—	—	15,000	3,800	—	—	—	—	—



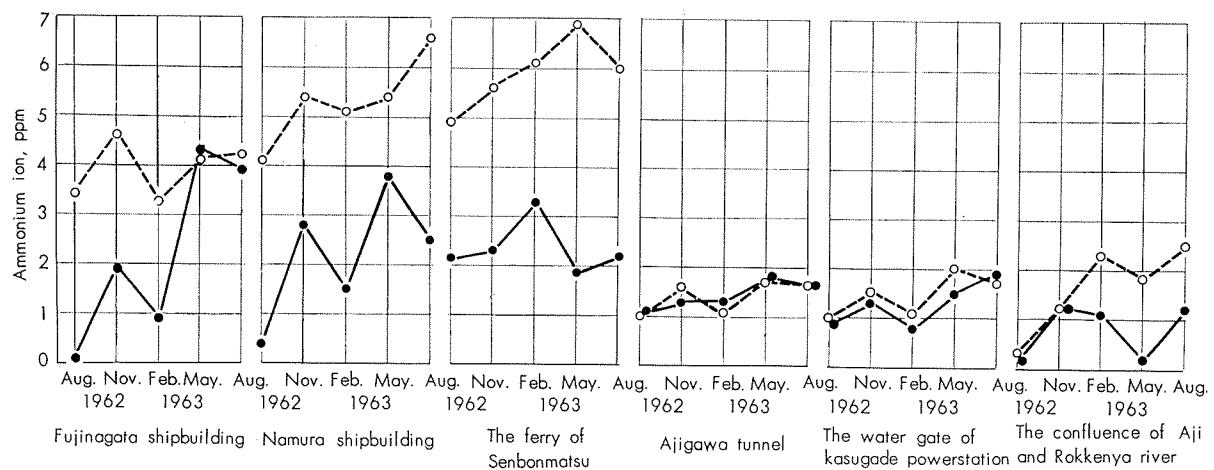
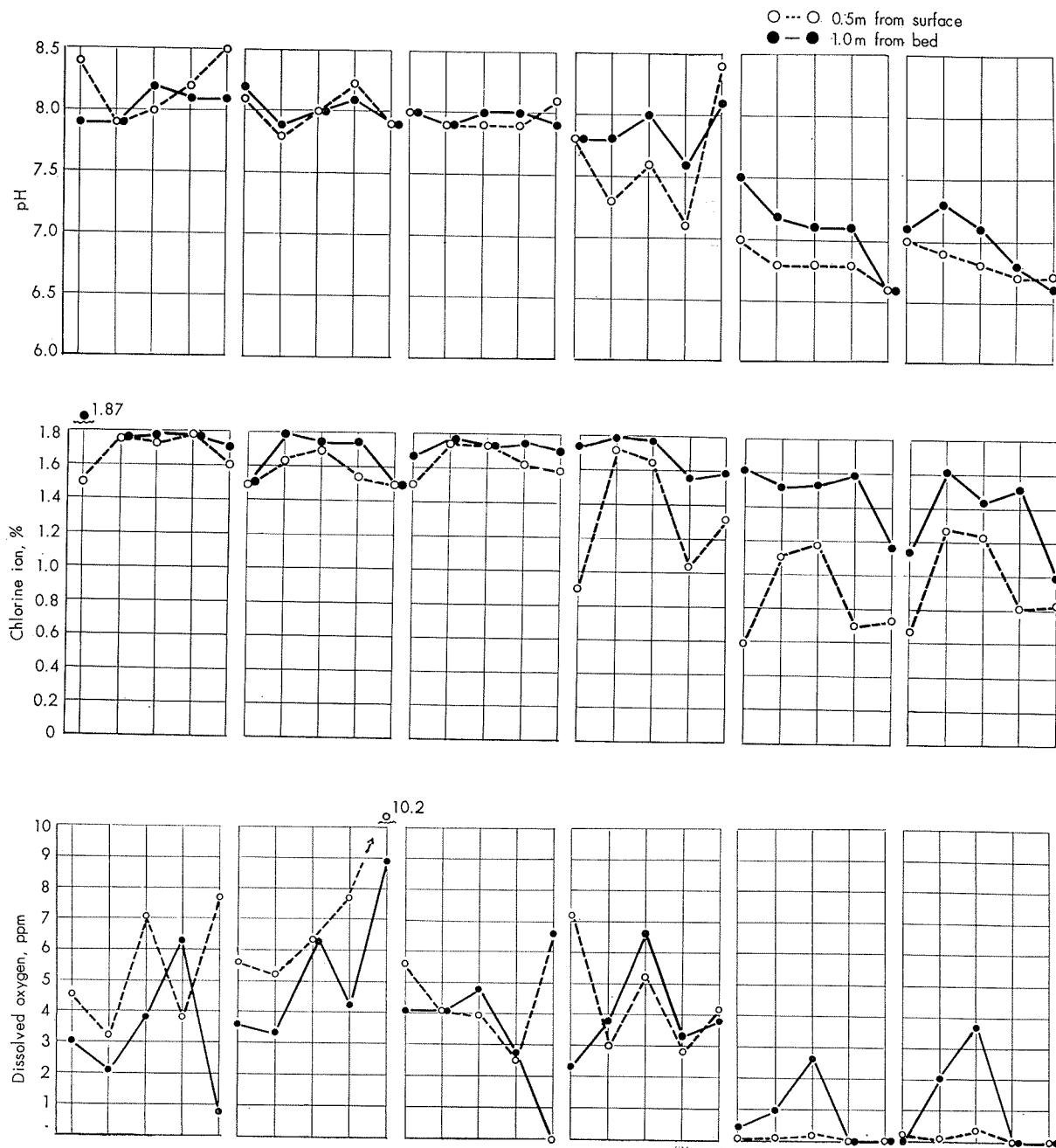


Fig. 4 Cooling water of Kitsu and Aji river.



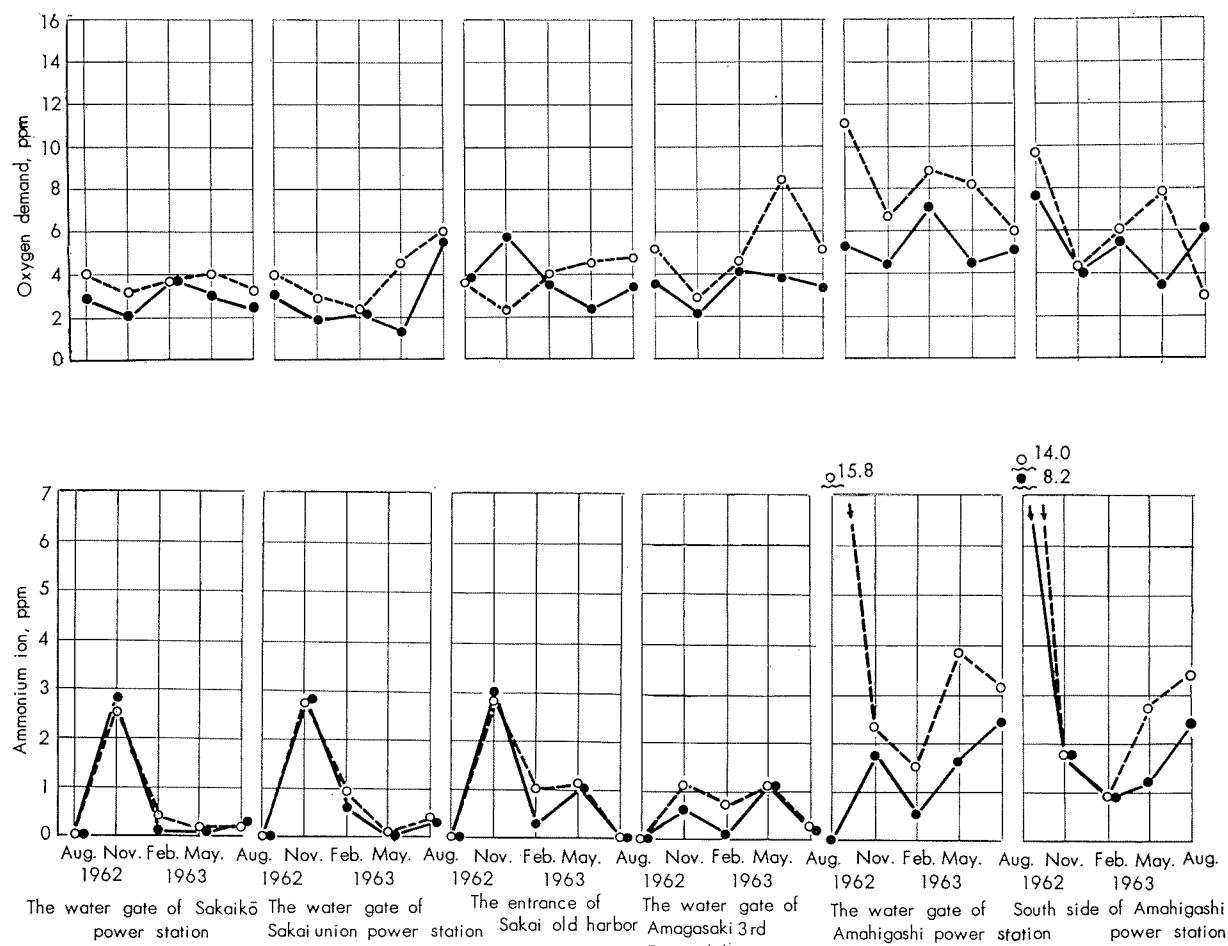


Fig. 5 Cooling water in Amagasaki and Sakai area.

3・5 結果の考察

調査の結果は気象条件などの影響が大きいため水質を判断することが難しいが、以下項目別および地区別に考察を加えることにした。

3・5・1 項目別考察

a) 海水混合度

塩分の濃度からみた海水混合度は底層水に高い傾向にあるが、木津川および安治川下流においては上層と底層との差がきわめて大きい。年間を通じて海水混合度80%以上を示すのは堺地区・尼崎閘門外の底層水および木津川下流の底層水であって、河川においては下流ほど混合度が増加する。

なお安治川では干潮時に春日出発電所と六軒家川合流点の間で底層水の塩分が急激に変るが、この変換点はほかの潮時にはかなり上流へ移動する。

b) 水温

夏に高く冬に低いが、尼崎閘門内ではその他の水域よりも高い水温を示している。水温は概して春～夏には表層水が底層水より高くなる傾向にあるが、尼3発電所取水口のごとく年間を通じて底層水の温度が低い水域や、安治

川の春日出発電所から上流のごとく、年間を通じて水深による差のほとんどない水域もある。

c) pH

堺地区および尼3発電所取水口底層水は7.7～8.5であって、清浄海水のpHである。その他の水域においてはしばしば低いpHを得ているが、木津川・安治川・尼崎閘門内のごとき汚染水域においては常に低いpHを示している。

d) 全鉄

堺地区・尼3発電所取水口底層水・木津川底層水などは微量かほとんどないことが多いが、その他の水域においては検出され、特に表層水にしばしば高い値を得ている。最も高いのは尼崎閘門内であり、表層水は3ppmを超えている。

e) アンモニウムイオン

堺地区は微量の場合が多く、安治川はやや高いが2ppm以下の場合が多い。特に高い水域は木津川上流および尼崎閘門内であって、前者は表層水で4～7ppmを示し、後者は春～夏において10ppmを超えることがある。

f) 酸素消費量

堺地区においてはやや高い値を得たこともあるが、概し

て低く、特に秋～冬は低い。尼3発電所取水口においても5 ppm以下である。高い水域としては尼崎閘門内の4～10 ppm、安治川の2～12 ppm、木津川表層水の5～12 ppmなどがあり、安治川は降雨後において特に高い値を示している。

g) 溶存酸素

尼崎閘門内および木津川は微量かほとんど検出されないことが多く、1 ppmを超えるのは秋～冬の一部の水域か底層水に限られている。また安治川も低く、夏には1 ppm程度に低下することがある。堺地区では春秋の底層水を除けば少くとも3 ppm以上、尼3発電所取水口では少くとも2 ppm以上を得ており、これらの水域では4 ppm以上のことが多い。

h) イオウイオン

木津川・安治川および尼崎閘門内においては春～夏にしばしば検出される。その他の水域については堺共同火力において38年2月に、堺地区の一部において37年9月に微量検出されているが、これらの水域はその他の成分からみて通常年間を通じてほとんど存在しないものとみられる。

i) 硫酸塩還元バクテリヤ

冬季には少いが夏季にはかなり菌数の高い水域がある。汚染水域とみられる木津川・安治川・尼東発電所取水口では冬季において数十であるが、夏季には数千～数万になる。

なお堺港発電所取水口において37年秋はほとんど検出されていないが、38年夏には100を超え、また尼3発電所取水口においても38年夏には前年の夏より著しく増加しているので、今後の推移に注意が必要と思われる。

3・5・2 地区別考察

a) 尼崎地区

尼3発電所においては年間を通じて表層水の海水混合度がかなり変化するが、底層水は90%以上であり、ほとんど変わらない。また水質は清浄であるがアンモニウムイオンと全鉄が少量検出され、かつ38年春以降硫酸塩還元バクテリヤも多くなっており、汚染の兆候がある。

閘門の近くは汚染されているが、閘門内側の表層水は激しく汚染され、水温も高い。尼東第2発電所は閘門内の水を冷却水とする予定のため、復水器管は汚染河海水に耐える材料を選ぶことが望ましい。本水域は閘門内の汚染が激しく、また既述のごとく水温の高いこと、全鉄の多いことを特徴とする。

b) 安治川水系

上流はほとんど海水を含まないが、下流においても表層水の海水混合度が低い。底層水は春日出発電所近辺において急激に海水混合度が変る。すなわち当発電所における冷却水は塩分の濃度が低いので脱亜鉛腐食に注意する必要がある。水温は底層水も低くなく、また水質も底層水が良好とは限らない。夏季には水質が悪化するが、更に雨後には

著しく汚染される。本水系の下流は時には木津川下流に匹敵する汚染度を示し、また水温・水質が表層と底層で差の少いこと、海水混合度からみた変換点が下流寄りにあることなどを特徴とする。

なお春日出発電所近辺においては底土を多く含む関係から、復水器管のスponジボール洗浄を欠かしてはならない。

c) 木津川水系

千本松渡から下流においては表層水と底層水で著しく水質に差があり、海水混合度・汚染度を異にする。表層水は海水混合度が低く、汚染度が高く、調査水域のうちでは最悪の状況にある。水温は春から夏にかけて高くなり、また夏季にはイオウイオンが生じて水質は一層悪くなる。本水系は汚染の激しいことのほか、表層と底層の差の大きいこと、底層の海水混合度が減少する変換点がかなり上流（大浪橋近辺）にあることなどを特徴とする。

d) 堀共同火力近辺

汚染度としては低く清浄な海水に近いが、濁度・全鉄・塩素要求量などが多く、また酸素消費量・アンモニウムイオンもやや高いことがある。当発電所近辺は現在の処汚染度が低いが、入江のため水の移動の少いことを特徴とし、いったん汚染されると容易に元に復し難いことが懸念される。

e) 堀港発電所近辺

当発電所取水口を含む最初からの調査地点は清浄な海水に近いが、堺旧港上流・古川上流は激しく汚染されているので、本水域の汚染はこれらの上流水の混入程度に支配されるものとみられる。本水域は清浄とはいえ、濁度・全鉄・酸素消費量のやや高いことがあり、38年夏は硫酸塩還元バクテリヤも多くなっているので今後の推移に注意を怠ってはならない。日立造船所より取水口に至るまでの泊地・八幡間より外海に至る間は水質として大きな差は認められないが、今後取水に伴い、または経年変化により悪化しないとも限らない。またこの取水口も入江の部分になるので水の移動の少いことを特徴とし、いったん汚染されると元に復し難いようと思われる。

4. 東京および名古屋における汚染度との比較

4・1 汚染の概況

Fig.6～9に関西地区および東京・名古屋地区の汚染の概況を示す。大都市を貫流する河川は中流から下流にかけて、激しく汚染されており、大阪においても港内一帯の広範囲にわたって影響を与えていた。尼崎・堺においても河川・閘門内の汚染は激しいものであるが、汚染の規模はやや小さく、その影響を受ける水域も少くなっている。

4・2 汚染度の表示

冷却水が汚染されると酸素消費量・アンモニウムイオンの増加、溶存酸素の減少が顕著であり、更に硫酸塩還元バ

クテリヤの増加、pH の低下がみられ、激しく汚染されたものではしばしばイオウイオンも検出される。これらの調査結果から汚染の程度が一見してわかるように汚染度を数値にすることを試みた。すなわち上記の水質成分のうち酸素消費量・アンモニウムイオン・溶存酸素およびイオウイオンを取り上げ、それぞれ次の基準で数値化してその和を汚染度とした。

酸素消費量：2 ppm を差引き、残り 1 ppm につき 1.5 とする。

アンモニウムイオン：1 ppm につき 2 とする。
溶存酸素：4 ppm 以下のものに対し、1 ppm 減ずるごとに 2 とする。

イオウイオン：0.1 ppm につき 5 とする。

もちろんこの汚染度の表示法は一般用水あるいは環境衛生的な観点に立てば種々異論のある所と思われるが、ここに示す汚染度は河海水による銅合金材料の腐食、ならびにその基となる硫酸塩還元バクテリヤの繁殖に重点を置いたものである。

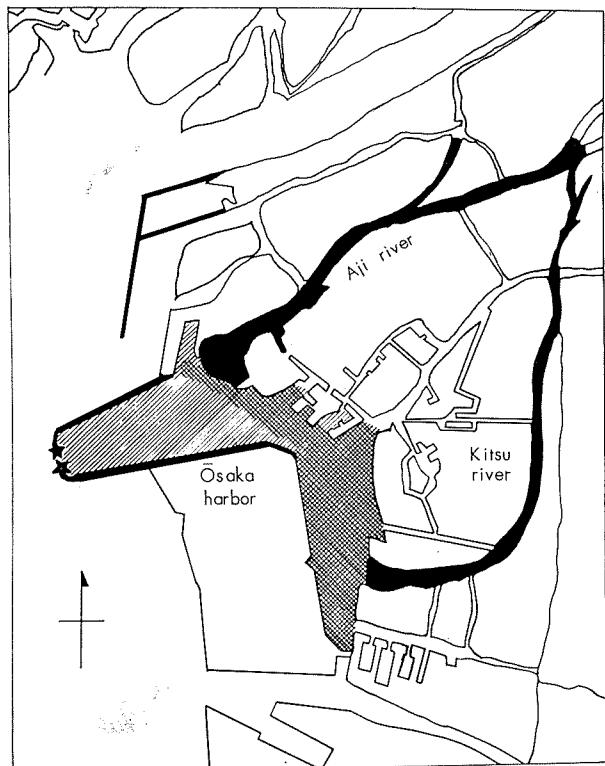
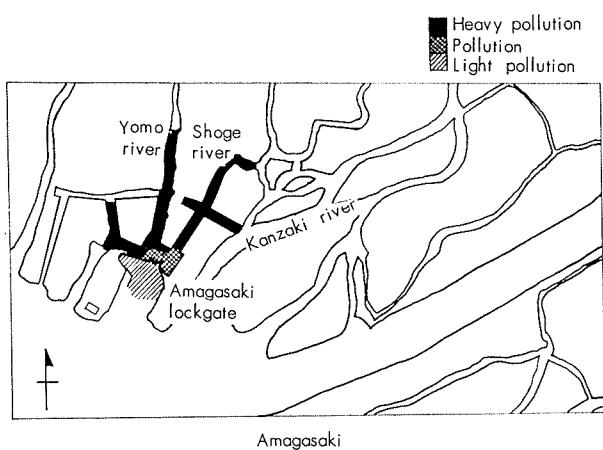
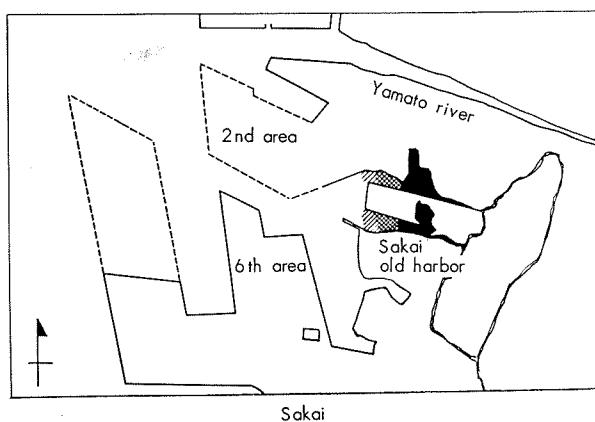


Fig. 7 Distribution of pollution in Ōsaka.



Amagasaki



Sakai

Fig. 6 Distribution of pollution in Amagasaki and Sakai.

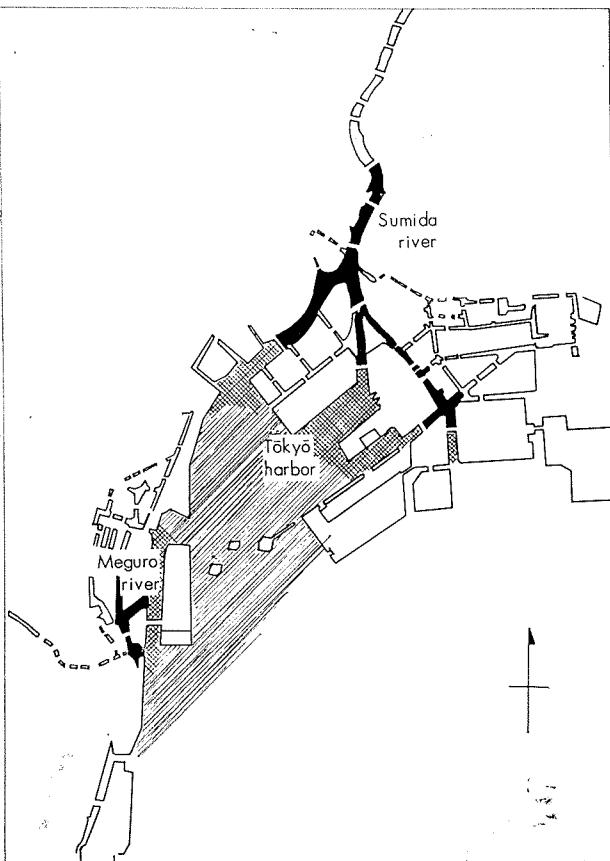


Fig. 8 Distribution of pollution in Tōkyō.

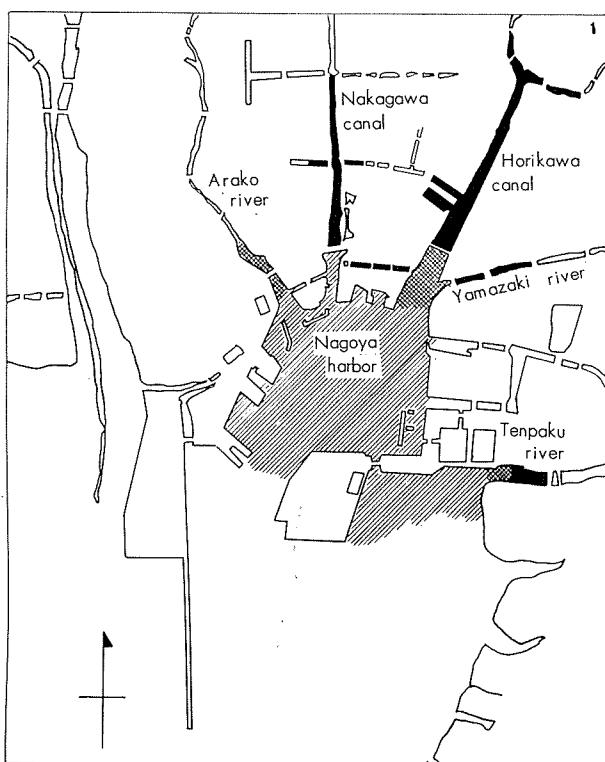


Fig. 9 Distribution of pollution in Nagoya.

4・3 汚染度の比較

Fig.10~11は関西地区、Fig.12~13は東京および名古屋地区火力発電所冷却水の水質を汚染度で示したものである。これによると大阪近辺では大阪発電所および木津川発電所の汚染度が高く、東京における新東京火力発電所や名古屋における名古屋火力発電所に匹敵する汚染度を示している。また尼東第2発電所もこれらの汚染度に近く、春日出発電所も時には同程度の汚染度を示しているが、後者は

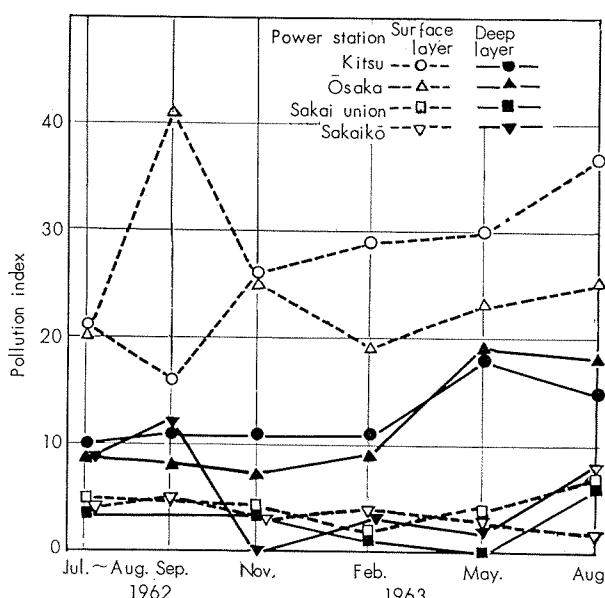


Fig. 10 Pollution index of cooling water in Ōsaka and Sakai.

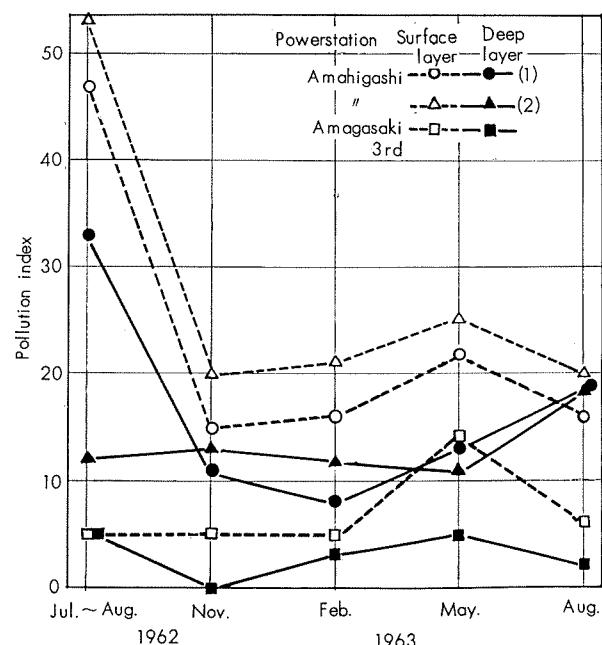


Fig. 11 Pollution index of cooling water in Amagasaki.
(1) indicates the south side of Amahigashi power station which corresponds to the water gate of 2nd power station.

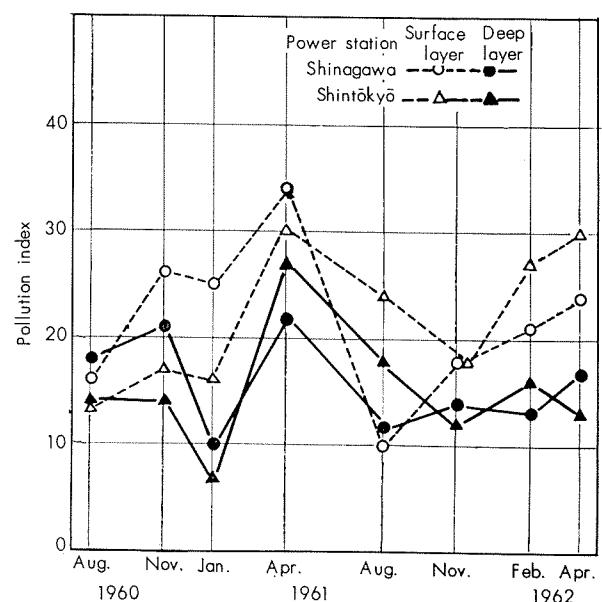


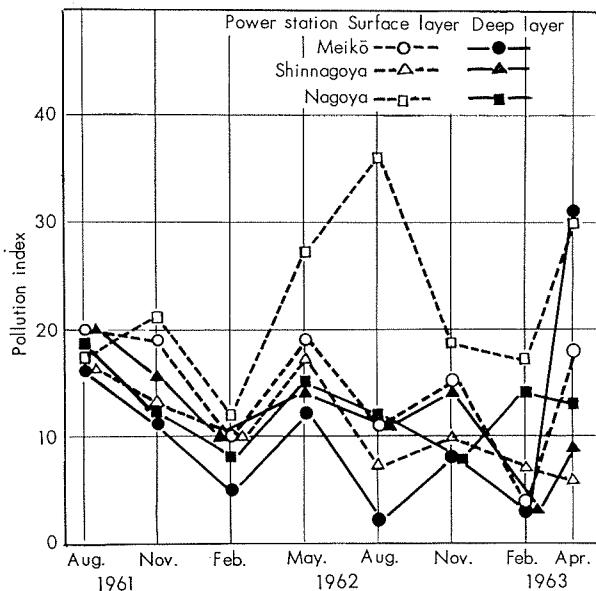
Fig. 12 Pollution index of cooling water in Tōkyō.

底層水の汚染度が著しく高いことを特徴とする。

その他尼3発電所・堺港発電所・堺共同発電所などは汚染度が低く、清浄な海水に近いが、既述のごとく汚染の兆候もあり、今後の成行によっては名古屋の新名古屋火力発電所程度に悪化する恐れがある。

5. 結び

近年水質汚濁防止法が制定され、工場経営者の水質汚濁に対する認識を深め、また世人も環境衛生的な見地から大きな関心を持つようになった。しかし都市を貫流する河川

**Fig. 13** Pollution index of cooling water in Nagoya.

は都市下水や工場排水によって著しく汚染される傾向にあり、関西地区においても汚染水域に建設された春日出発電所、あるいは現在建設中の尼東第2発電所においては注意が必要である。また尼崎第3発電所や堺港発電所においては現在汚染の程度は低いが汚染の兆候がみられるので、今後の推移に注意が必要と思われる。

文 献

- 35) 関西電力総火力試験所：モデルコンデンサー冷却水の分析試験結果, Mar. 1958~Sep. 1962.
- 36) 大津武通, 佐藤史郎: 本誌, 2(1961), 127.
- 37) 田中礼次: 用水と廃水, 6(1964), 239.

P

105

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 3, Jul. 1964

Al-Mg-Si 系合金の研究（第 6 報）

Mg/Si 量比を異にする Al-Mg-Si 系合金の溶接後の機械的性質と電気伝導度について

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 6 報)

Mg/Si量比を異にする Al-Mg-Si 系合金の溶接後の機械的性質と電気伝導度について

寺 井 士 郎* 馬 場 義 雄**

Study on the Aluminium-Magnesium-Silicon Alloy (Rep.6)

On the Mechanical Properties and Electrical Conductivity of the Welded Products of Al-Mg-Si Alloy with Different Mg/Si Ratio

by Shiro Terai and Yoshio Baba

This is the report on the study of the cracking in the heat-affected zone and the mechanical properties and electrical conductivity of the welded products of Al-Mg-Si alloy with different Mg/Si weight ratio.

The findings are as follows:

(1) Weldability of Al-Mg-Si alloy is affected by the content of magnesium and silicon. Al-Mg-Si alloys containing Mg₂Si of 0.5% to 1.0%, in the region of excess-Si, show the maximum tendency of weld heat-affected zone cracking.

(2) Among the various kinds of filler metals, for example between the same alloys Al-0.8%Mg and 4043 alloy, the products welded by the filler metal of 4043 alloy show the minimum tendency of weld heat-affected zone cracking.

(3) As to the joint efficiency of welded products, annealed material has the joint efficiency of 100% in tensile strength, 120% to 150% in proof stress and 100% in electrical conductivity after being welded and such efficiency is regardless of the kinds of filler metals used in this experiment. Therefore, it is practically possible without any trouble to use annealed materials for welding. T6-heat-treated material has the joint efficiency of 50% to 60% in strength after being welded and affected by the Mg/Si ratio, the filler metals and the speed of welding. Its efficiency can also be increased a little by the precipitation-heat-treatment after being welded. However, it is more desirable to narrow the weld heat-affected zone by using the high speed welding method.

1. 緒 言

著者らはAl-Mg-Si系合金について、前報までに Mg/Si 量比が機械的性質、電気伝導度におよぼす影響¹⁾、予備加熱²⁾処理およびホウ素処理の効果、更に第3元素添加の影響³⁾として16元素の機械的性質および電気伝導度におよぼす影響^{4),5)}について報告した。

本報では、この系合金の接合を溶融溶接法によって行なう場合の溶接性、更に溶接後の機械的性質および電気伝導度に対する母材のMg₂Si量、Mg/Si量比ならびに溶接材の種類の影響について実験した結果を報告する。

Al-Mg-Si 系合金の溶接に関する研究は、古くから行なわれている。たとえば、1954年に British Welding Research Association (B.W.R.A.)⁶⁾ でアルミニウム合金の溶接についての報告が H.E.Dixon によってなされ、中

强度の合金として、主として Al-Mg-Si 系合金 (6061-T4, 6061-T6 など) の溶接についての研究報告がある。引張強さに対する接合効率は、T4 または T6 状態のものを 4043 合金を溶接材として argon arc 溶接した場合 51%~64% 程度であり、溶接後溶体化処理をすると 94~100% 前後であると述べている。また、Al-Mg-Si 合金の溶接のさいのワレの傾向については、Aluminium Development Association: Research Report No.1⁷⁾ や V.G.Hull, D.Adams⁸⁾ によるリング铸造試験と拘束溶接試験の解説 (上記 British Welding Research Association) など、かなり詳細な研究がなされている。これらの研究は、含有するMg₂Si量およびMg/Si量比によってワレの入り易さが著しく変化することを示している。また 1961 年 S.R.Banks, R.E.Smith⁶⁾ の溶接したアルミニウムの設計上の考察が述べられ、その中に Al-Mg-Si 合金についても簡単な解説が述べられているが、溶接後の強度は弱いので强度的要求の少

*研究部 工学博士

**研究部

ないものには使用できると述べられている。電導材に Al-Mg-Si 系の合金を用いた場合の溶接には、機械的強度はもちろん、電導度に対する接合効率も大きな因子となることは当然であるが、両者をかね合せた実験は著者らの調査した範囲では Kaiser¹⁰⁾ など電導材ハンドブックに示されたデータ以外には認められないので本報では特にこの点に重点をおいて実験を行ない、Al-Mg-Si 系合金を電導バス材として使用する場合の溶融溶接による接合設計の参考としたい。

2. 実験材料

実験に用いた地金は純度 99.75% のアルミニウムおよび 99.8% のマグネシウムで、ケイ素の添加は、4043 合金溶接棒用として Al-12%Si 母合金を、母材用には Al-5%Si 母合金を用いた。

3. 実験方法および装置

2 項に示した地金および中間合金を用いて Table 1 に示す

Table 1 Chemical composition of test specimens

Composition, % Mark	Mg	Si	Mg ₂ Si	Excess Si Mg	Total
A	0.29	0.39	0.46	0.22 —	0.68
B	0.50	0.19	0.50	— 0.19	0.60
C	0.63	0.75	1.01	0.37 —	1.38
D	0.97	0.37	0.96	— 0.38	1.34
E	0.97	0.91	1.55	0.33 —	1.88
F	1.38	0.54	1.44	— 0.48	1.92
G	1.29	1.26	2.06	0.49 —	2.55
H	1.76	0.72	1.92	— 0.53	2.48

ミニウムに微量のマグネシウムを添加したもの、および共金を用意した。Table 2 に溶加材の分析結果を示した。

上述のごとく用意した母材ならびに溶加材を用いて、母材は 2mm × 190mm × 100mm に切断、圧延方向に直角な面を TIG 溶接機を用いて Table 3 に示した条件でつき合せ溶接を行ない、溶接ビード付きおよび溶接ビードを切削加工した試料について溶接のまま、および溶体化処理後析出処理を行ない、引張強さおよび電気伝導度を測定して母材のそれと比較した。

また、これら材料の溶接のさいのワレ・ピンホールなどを調査する目的で、溶接後ワレの状態の肉眼的調査、X線透過による内部欠陥調査、顕微鏡組織試験を行なった。また溶接ビードに対して直角方向の断面についてピッカースカタサを測定して熱影響部の調査を行ない特定の試料については溶接部の化学分析を行なった。

4. 実験結果

4.1 溶接のさいのワレ

Table 3 に示した溶接条件で各試料を溶接した場合に発生したワレを Table 4 にまとめた。Table 4 によると Mg₂Si 量が 0.5% でケイ素過剰側の試料がワレの傾向が最も強く、ついで Mg₂Si が 1% でケイ素過剰側の試料がワレの傾向が強い。更に Mg₂Si の量が増加した試料では、ワレに対する傾向が次第に減少することが認められた。また今回の実験の結果では過剰マグネシウム側の試料は過剰ケイ素側の試料よりもワレの傾向が少ないことが認められた。F 材、O 材および T6 材など熱処理による溶接部のワレに対する影響は F 材を溶接した場合最もワレの傾向が少なく、O 材

Table 2 Chemical composition of filler metals

(except for same alloy filler)

Mark	Chemical composition, %								Reference
	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Cu	Zn	Ti	
1	0.34	0.09	0.05	Tr	0.01	Tr	0.02	0.01	Al-0.3%Mg
2	0.81	0.09	0.04	Tr	0.01	Tr	0.02	0.01	Al-0.8%Mg
3	1.84	0.09	0.04	Tr	0.01	Tr	0.02	0.01	Al-1.8%Mg
4	Tr	5.14	0.23	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	4043 alloy

すように、Mg₂Si の添加量が 0.5~2% の範囲で過剰ケイ素側および過剰マグネシウム側のものを黒鉛るつぼで 760°C にて溶解し、730°C で塩素処理を行ない、100°C に予備加熱した内寸 30mm *t* × 200mm *w* × 200mm *l* の金型に 720°C で鋳造した。鋳塊を 520°C × 20hr の均質化処理を行ない、6mm まで 500°C で熱間圧延を行ない、更に冷間加工を加えて 2mm *t* の板に仕上げた。この板について、圧延のまま (F 材と称す)、450°C から徐冷して焼鈍したもの (O 材と称す)、焼入レ焼モドシ材 (T6 と称す) を母材とした。溶加材として 4043 合金 (Al-5%Si 合金)、更にアル

Table 3 Welding condition of test specimens

Process	Tungsten inert gas arc welding
Filler metal	Same alloy and the alloys showed in Table 2
Filler diameter	2mm [□] or 2.29mm ^φ
Joint type	Square butt
No. of passes	1
Argon gas flow rate	8 l/min
Current	65~80A
Rate of welding	200mm/min
Diameter of the used tungsten electrode	2.3mm

Table 4 Effect of filler alloys on the crackings appeared in Al-Mg-Si alloy welds

Welding Filler Condition of parent alloys	Same alloy	Al-0.34%Mg alloy	Al-0.81%Mg alloy	Al-1.84%Mg alloy	4043 alloy
F	A E	A / E	A / E	A E	A E
	B F	B F	B F	B F	B F
	C G	C G	C G	C G	C G
	D H	D H	D H	D H	D H
O	A / E	A / E /	A × E	A E	A E
	B / F	B / F	B / F	B F	B / F
	C / G	C × G	C / G	C G	C G
	D / H	D / H	D H	D H	D H
T6	A / E	A E	A × E /	A / E /	A E
	B / F /	B F	B F	B F	B F
	C G /	C × G	C / G	C / G	C G
	D / H	D H	D H	D H	D H

および T6 材に比較的ワレの傾向の強いことが認められた。

次に、X線透過による非破壊検査の代表的な結果を Photo. 1~4 に示した。Photo. 1 は Al-0.5%Mg₂Si 試料の O 材を共金で溶接した場合の X 線透過写真である。写真の A は過剰ケイ素側の試料で部分的なワレは大きいが、B に示した過剰マグネシウム側の試料は、ピンホールがやや多いが、部分的ワレは少ないことが認められた。Photo. 2 は同じく Al-0.5%Mg₂Si の O 材を 4043 合金で溶接した場合の X 線透過写真である。4043 合金にて溶接した場合溶接部のワレの発生傾向はかなり減少しており、この系合金の熱間ワレ傾向の緩和に役立つことが認められた。しかし、若干ピンホールが増加している。Photo. 3 は Al-0.5%Mg₂Si

A: 0.22% excess silicon

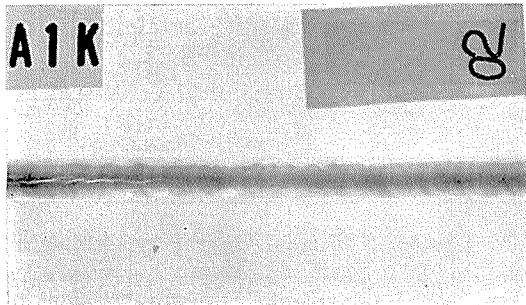


Photo. 1 X ray photographs of welds in the 2mm thick Al-0.5%Mg₂Si alloy sheet welded by the same alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks. The base material was annealed at 420°C for 1 hr and then slowly cooled to 250°C.

A: 0.22% excess silicon

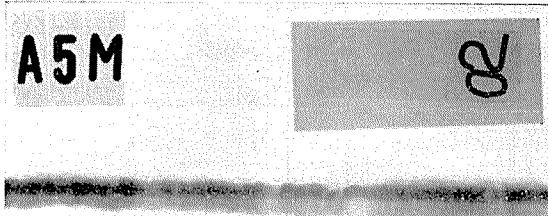


Photo. 2 X ray photographs of welds in the 2mm thick Al-0.5%Mg₂Si alloy sheets welded by 4043 alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks. The base material was annealed at 420°C for 1 hr and then slowly cooled to 250°C.

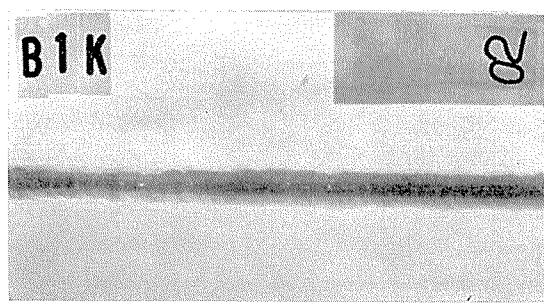
Blank : No cracking is appeared.

/ : Partial cracking is appeared.

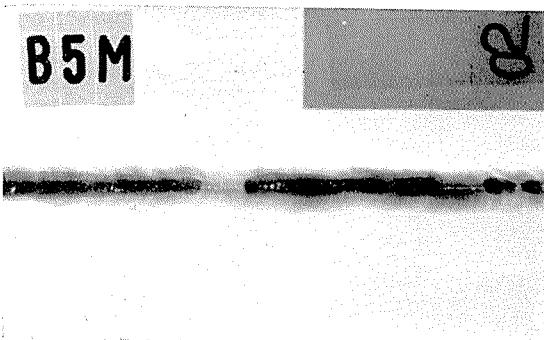
× : Cracking is appeared through total lengths.

の T6 処理材を共金で溶接した場合の X 線透過写真である。共金で溶接した場合にはワレは溶接開始点の溶接部中央に入っている。Photo. 4 は同じく Al-0.5% Mg₂Si の T6 処理材を 4043 合金で溶接した試料の X 線透過写真で、共金溶接の場合のようなワレ傾向は認められず、むしろピンホールが点々としていることがわかる。この場合には、A 試料（過剰ケイ素側）に比較して B 試料（過剰マグネシウム側）に溶接部ワレが認められた。

B: 0.19% excess magnesium



B: 0.19% excess magnesium



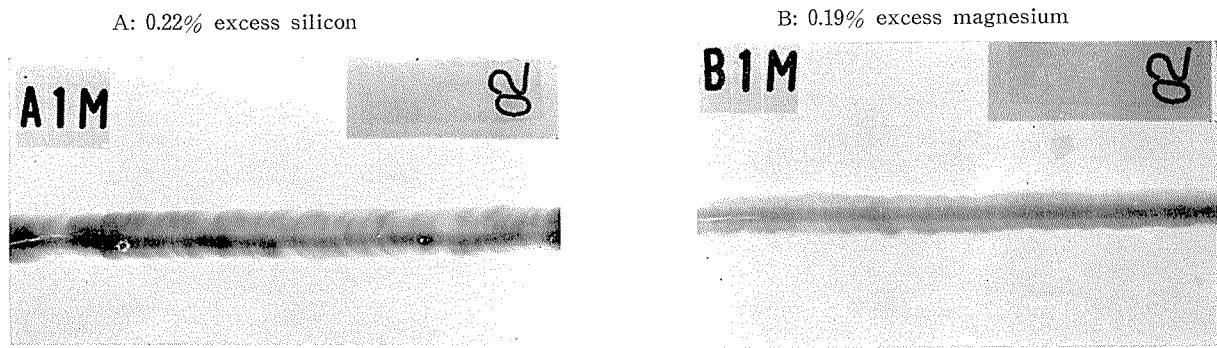


Photo. 3 X ray photographs of welds in the 2mm thick Al-0.5% Mg_2Si alloy sheets welded by the same alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks. The base material was solution-heat-treated at 520°C for 1 hr and precipitation-heat-treated at 200°C for 2 hr.

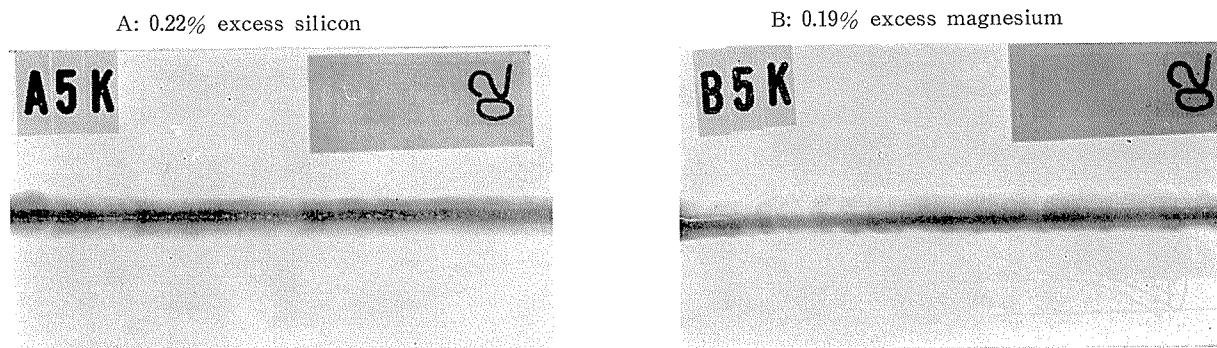


Photo. 4 X ray photographs of welds in the 2mm thick Al-0.5% Mg_2Si alloy sheets welded by 4043 alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks. The base material was solution- and precipitation-heat-treated.

4・2 溶接熱影響部について

Al-1% Mg_2Si 合金試料のO材を共金および4043合金溶加材で溶接し、2週間室温で時効させた場合の結果をFig.1およびFig.2に示した。Fig.1は共金で溶接した場合の結果であって、若干はあるが過剰マグネシウム側の試料の硬度が高い。溶接した場合溶接部中心より約10mm程度が硬化している。Fig.2は4043合金で溶接した場合である。溶接後の時効に基く硬化範囲は、共金溶接の場合と変わらない。

Photo.5は、共金で溶接した場合の溶接部断面の肉眼組織および顕微鏡組織を示したものである。

Photo.6は、4043合金で溶接した場合の溶接部断面の肉眼組織および顕微鏡組織であり、溶接部断面における顕微鏡組織は均一かつ微細である。

Al-1% Mg_2Si 合金試料のT6処理状態の母材を共金および4043合金溶加材で溶接し、2週間室温で時効させた場合の結果の一例をFig.3およびFig.4に示した。Fig.3は共金で溶接した場合の結果で左の図は過剰ケイ素0.37%、右の図は過剰マグネシウム0.38%の材料である。Fig.4は4043合金を溶加材として行なった結果である。

共金溶接の場合と4043合金を溶加材に用いた場合との熱影響部の差はほとんど認められず、本来のT6処理母材硬度に等しい部分は溶接中心より約30mm程度離れたところである。同様実験のうち共金で溶接した場合の溶接部の断面の肉眼組織および顕微鏡組織をPhoto.7に、4043合金で溶接した場合についてPhoto.8に示した。T6処理材を溶

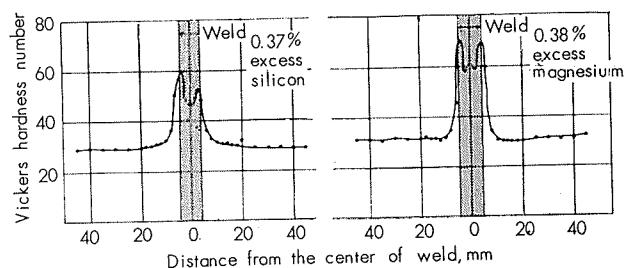


Fig. 1 Hardness survey taken across the weld and heat-affected zone of 2mm thick Al-1% Mg_2Si alloy sheet welded by the same alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks after being welded. The base materials were annealed at 420°C for 1 hr and slowly cooled to 250°C before being welded.

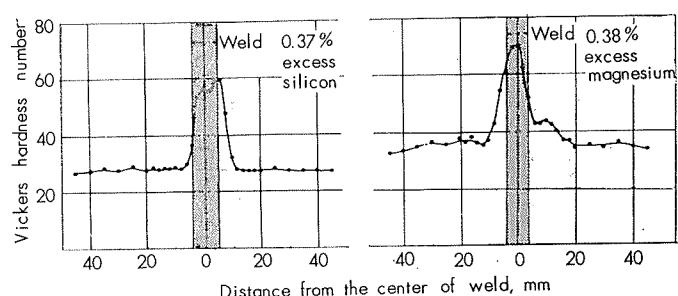


Fig. 2 Same as Fig. 1, but welded by 4043 alloy filler.

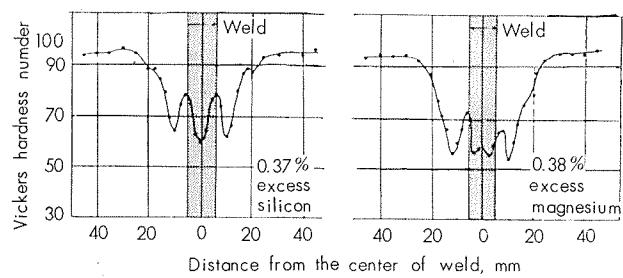


Fig. 3 Hardness survey taken across the weld and heat-affected zone of 2mm thick Al-1% Mg_2Si alloy sheet welded by the same alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks after being welded. The base materials were solution-heat-treated at 520°C for 1 hr and precipitated at 200°C for 2hr before being welded.

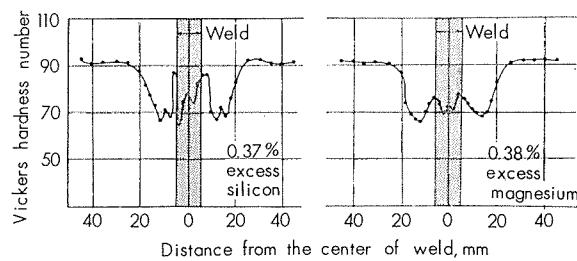


Fig. 5 Hardness survey taken across the weld and heat-affected zone of 2mm thick Al-1% Mg_2Si alloy sheet welded by the same alloy filler and aged at 200°C for 2hr after being welded. The base materials were solution-heat-treated at 520°C for 1 hr and precipitated at 200°C for 2hr before being welded.

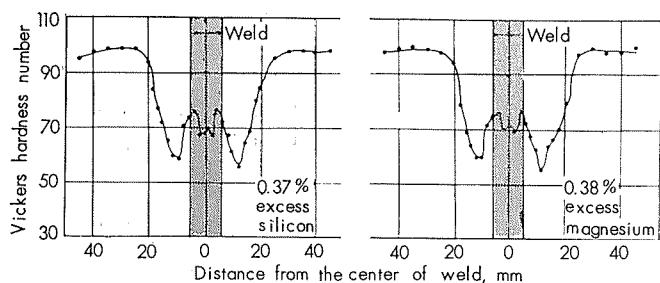


Fig. 4 Same as Fig. 3, but welded by 4043 alloy filler.

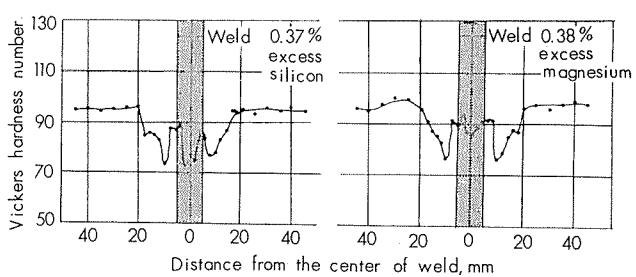
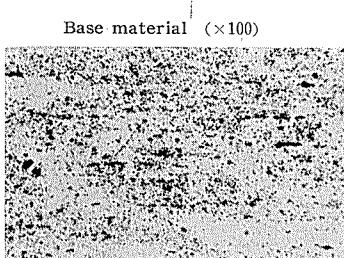
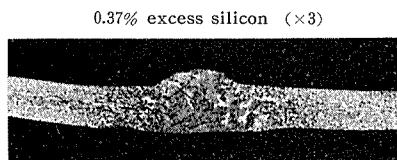
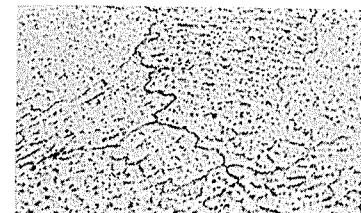


Fig. 6 Same as Fig. 5, but welded by 4043 alloy filler.

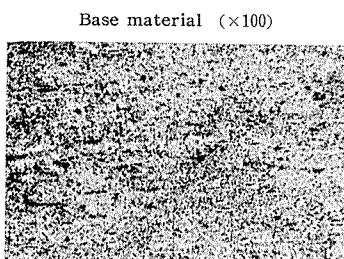
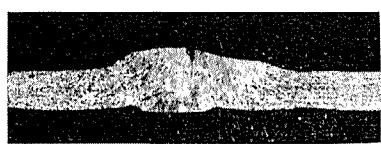


Center of weld (x100)

Boundary layer of weld (x100)



0.38% excess magnesium (x3)



Center of weld (x100)

Boundary layer of weld (x100)

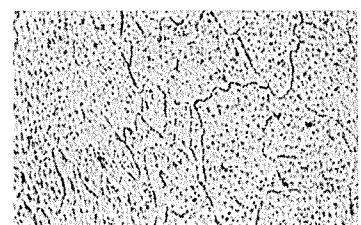


Photo. 5 Macro and micro structures of Al-1% Mg_2Si alloy welded by the same alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks after being welded. The base material was in fully annealed state.

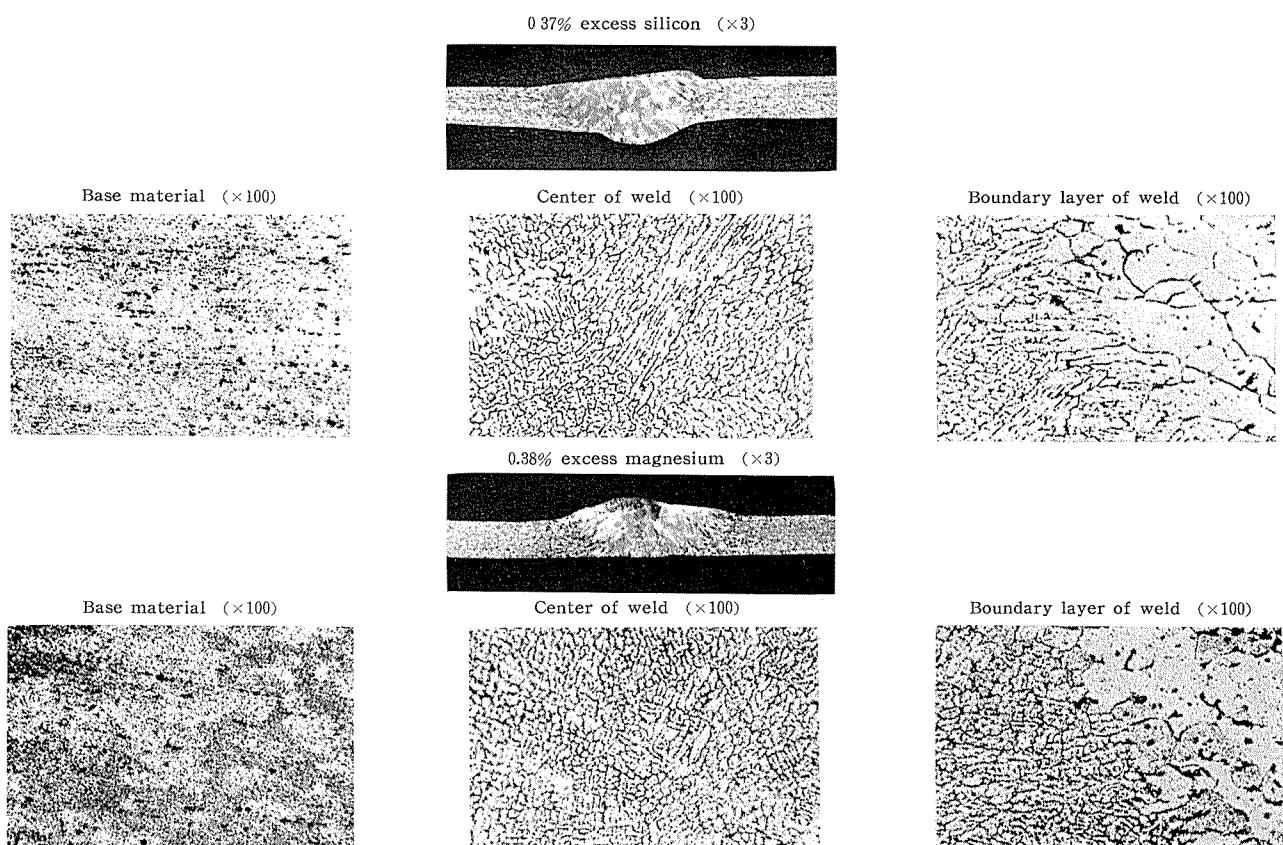
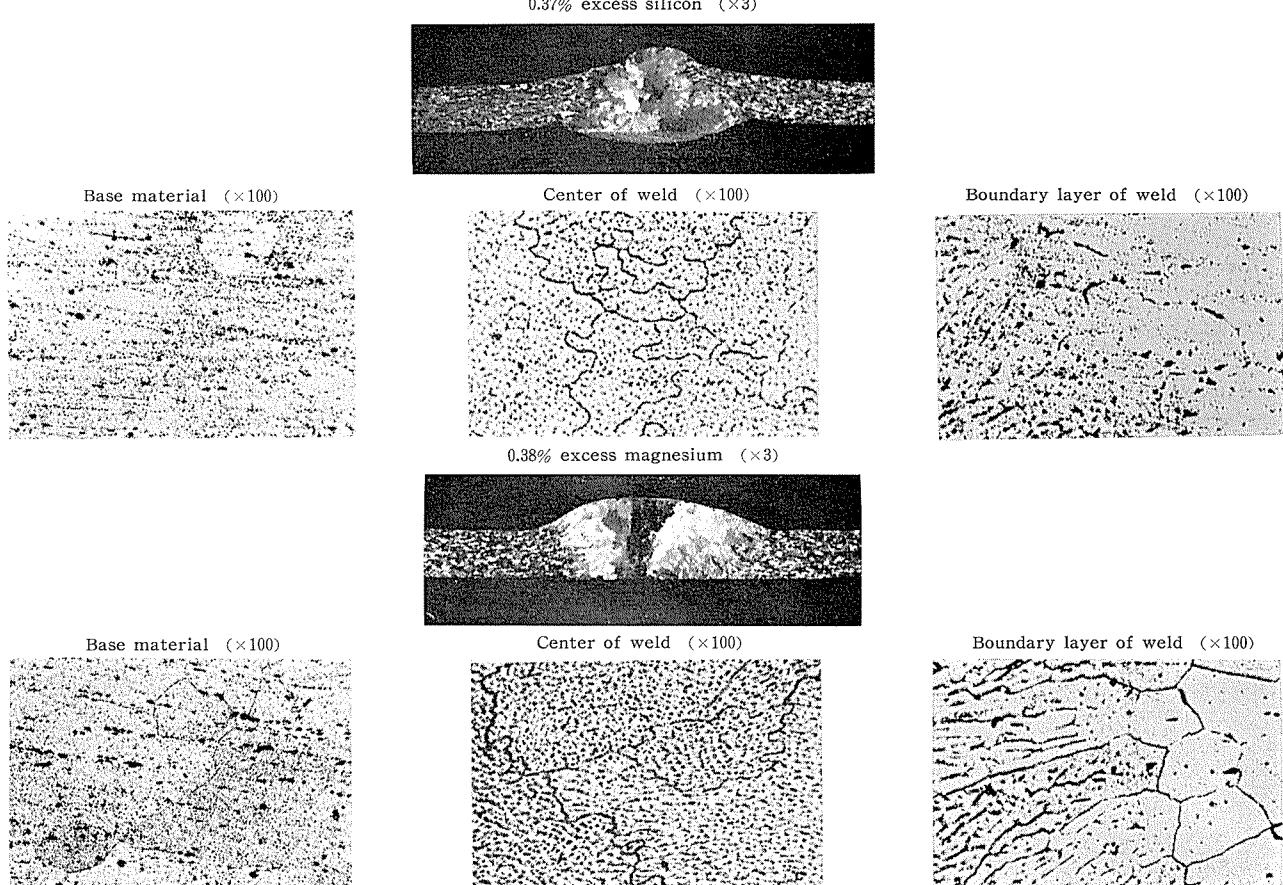


Photo. 6 Same as Photo. 5, but welded by 4043 alloy filler.

Photo. 7 Macro and micro structures of Al-1% Mg_2Si alloy welded by the same alloy filler and aged at room temperature for 2 weeks after being welded. The base material was solution-heat-treated at 520°C for 1 hr and precipitated at 200°C for 2hr.

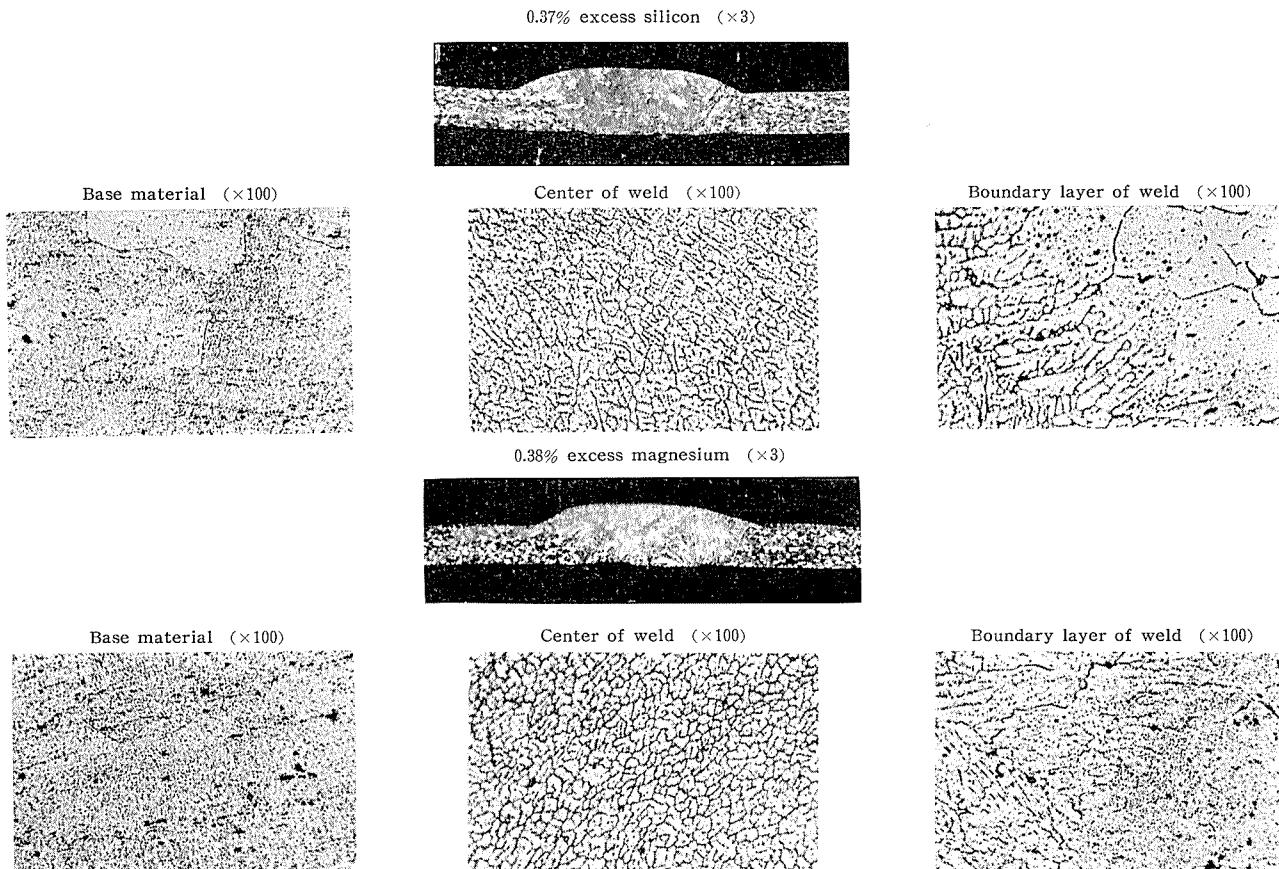


Photo. 8 Same as Photo. 7, but welded by 4043 alloy filler.

接後さらに析出処理を行ない、溶接のさい溶体化処理を受ける程度になったと考えられる部分の硬度が析出処理により更に向上し、結果的に接手効率の増加が期待できうるかどうかか知る目的でFig.3およびFig.4に示した状態のT6処理材溶接のままのものを更に200°Cで2時間程度焼もどした。Fig.5に示すごとく共金で溶接した場合、過剰ケイ素0.37%の試料においてはかなりの硬度の増加を認めたが、母材自体はやや過時効状態となり全面的な硬度の低下が認められた。Fig.6は4043合金を溶加材として溶接した場合の結果で、共金で溶接した結果より熱影響部の硬度上昇の傾向は強い。従ってAl-Mg-Si系合金の溶接に関して溶接部のワレ、あるいは熱影響部の両者をあわせ考慮した場合、本実験に用いた溶加材の中では4043合金を溶加材に用いることは良好な結果を示すことが認められた。

4・3 溶接部の強さと電気伝導度について

各種の仕様の母材を数種の溶接棒で同一条件で溶接した場合の溶接のままおよび溶接後熱処理した場合の引張強さならびに電気伝導度を、溶接ビード有りおよび無しの状態で測定した。電気伝導度については溶接ビードを切削した試料についてのみ行なった。

4・3・1 F材を溶接した場合

F材については、溶接したままの状態での測定は行なっ

ていない。すなわち、溶接後、溶体化処理および析出処理したのち、引張強さ、電気伝導度を測定した。その結果はFig.7-1に示した。Fig.7-1は溶接ビードをつけたままの状態での引張試験の結果でaは母材の引張試験結果で、bは共金で、cはAl-0.8% Mg合金で、dは4043合金で溶接した試料の引張試験の結果である。図中実線で示したものは過剰ケイ素側の試料で、点線で示したものは過剰マグネシウム側の試料である。(この表示は以下の図に共通であるので以後の図には個々の表示の説明は省略することとした)

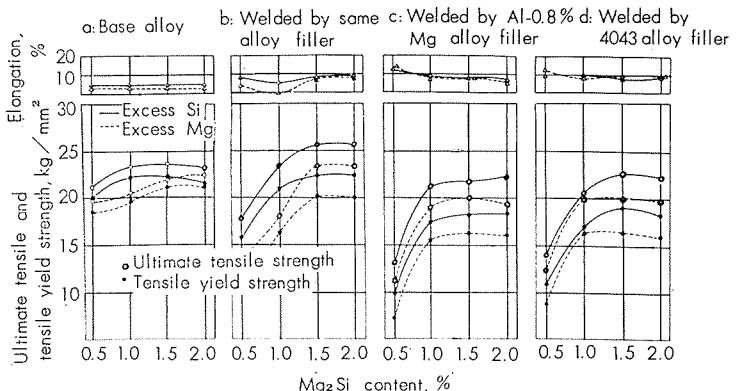


Fig. 7-1 Mechanical properties of welded and unwelded 2mm thick Al-Mg₂Si alloy sheet. Welding beads were not removed before the test, and welds were solution- and precipitation-heat-treated after being welded. The base material was as cold-rolled.

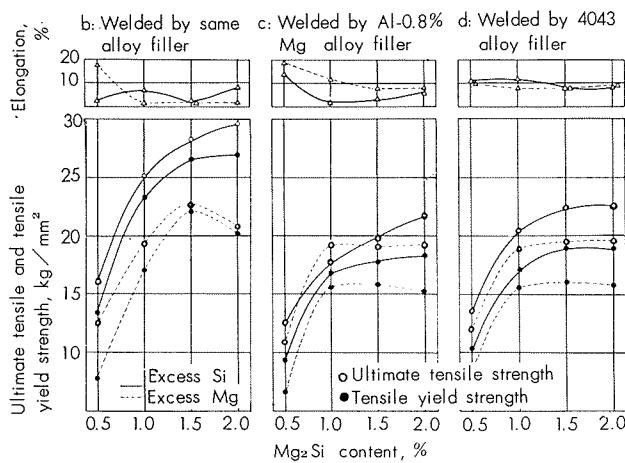


Fig. 7-2 Same as Fig. 7-1, but welding beads were removed before the test.

溶接後溶体化処理および析出処理を実施したのちの結果であるからF材との強度比較は意味がないので、のちに述べるT6処理をした母材Fig.13-1-aと比較した。溶接後溶体化処理および析出処理を実施した試料はしばしば母材の熱処理材に等しい値を示している。溶加材の種類による差はあまり明確には認められないが、Al-0.8% Mg合金、あるいは4043合金で溶接した場合に比較して、共金による溶接が比較的良好な値を示すことが認められた。Fig.7-2は、

溶接後ビードを除去したあとで溶体化処理および析出処理を行なったのちの引張試験の結果でbは共金、cはAl-0.8% Mg、dは4043合金で溶接した試料である。溶接ビードの除去前後の引張強さの差はほとんど現われない。各試料について過剰ケイ素側の試料と過剰マグネシウム側の試料との引張強さを比較した場合、過剰ケイ素側の試料の方が大きい。Fig.8は電気伝導度について同様の実験を行なった結果を示す。この場合もF材と直接比較することは意味がないのでT6処理をした母材の電気伝導度Fig.16-aと比較してみたが、ほとんど差異のないことが認められた。

4・3・2 O材を溶接した場合

O材については、溶接のまま、および溶接後溶体化処理および析出処理を行なった材料について実験を行なった。その結果を引張強さについてはFig.9-1, 2および10-1, 2に、電気伝導度についてはFig.11および12に示した。Fig.9-1およびFig.9-2は溶接したままの引張試験結果で、前者は溶接ビードを除去したのち引張試験を行なったものである。O材を溶接した場合ほとんどが引張強さにおいては母材との差異が認められておらず、また、溶接ビード有り、無しの引張強さにおよぼす影響についてもあまり大きな差は認められなかった。Fig.10-1およびFig.10-2は溶接した

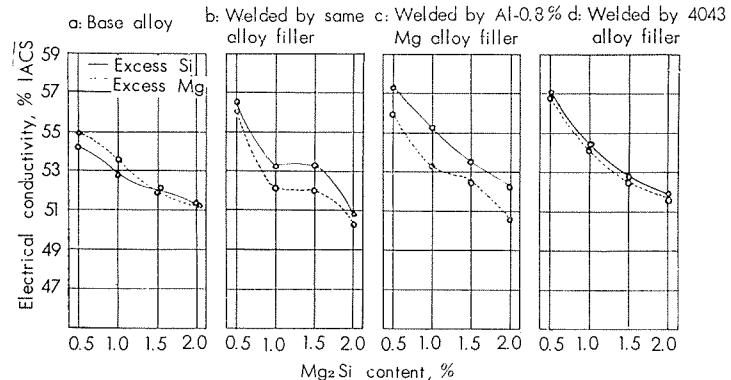


Fig. 8 Electrical conductivity of welded and unwelded 2mm thick Al-Mg₂Si alloy sheet. Welding beads were removed before the test and welds were solution- and precipitation-heat-treated after being welded. The base alloy was as cold-rolled.

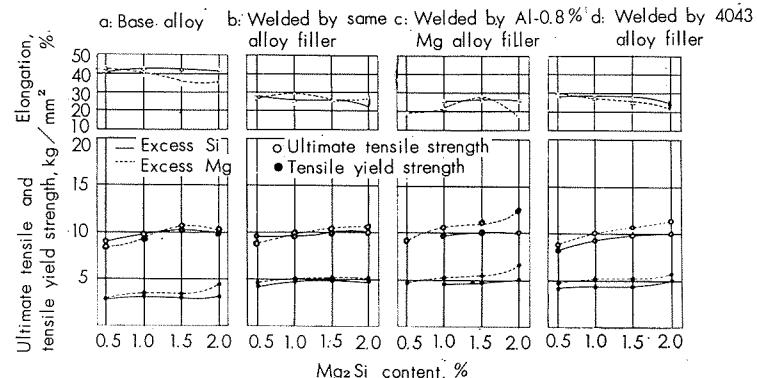


Fig. 9-1 Mechanical properties of welded and unwelded 2mm thick Al-Mg₂Si alloy sheet. Welding beads were not removed before the test and welds were not heat-treated after being welded. The base alloy was as annealed.

のち溶体化処理および析出処理をした場合の結果で、O材との比較は意味がないので、T6処理をした母材(Fig.13-1-a)と比較した。その結果、O材を溶接後T6処理した試料とT6処理した母材との間に大差は認められていない。また溶加材の種類における差もあまり明確に認められない。Fig.11およびFig.12は、同様の材料について電気伝導度を測定した結果であって、O材溶接の場合には、強度的な問

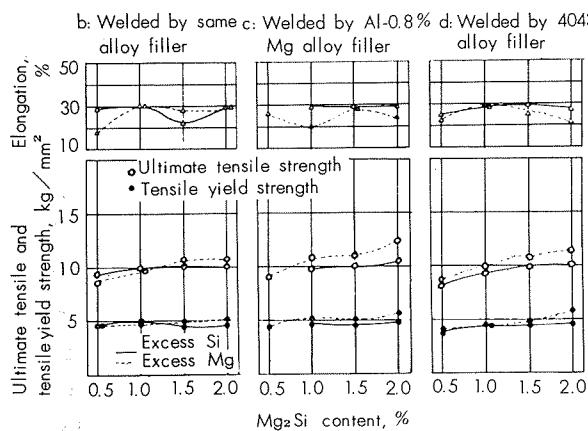


Fig. 9-2 Same as Fig. 9-1, but welding beads were removed before the test.

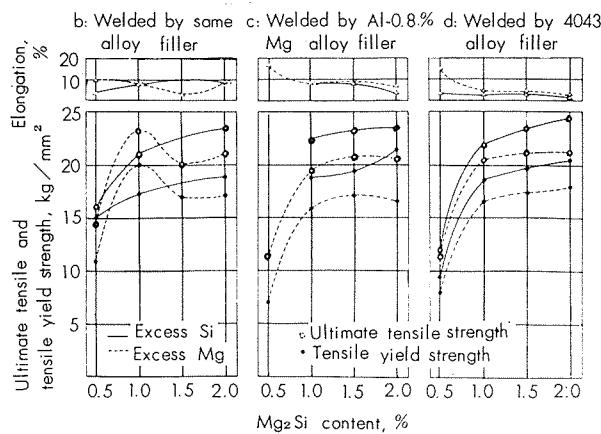


Fig. 10-1 Mechanical properties of welded 2mm thick Al- Mg_2Si alloy sheet. Welding beads were not removed before the test and welds were solution- and precipitation-heat-treated after being welded. The base alloy was as annealed.

題よりもむしろ溶接後の電気伝導度が問題となろう。Fig. 11はO材を溶接したままの状態で電気伝導度を測定した結果であり、溶接後の結果は過剰マグネシウム側の試料の低下が過剰ケイ素側の試料に比較してやや大きい。3種の溶加材のうち4043合金で溶接したさいの低下が比較的少ない。溶接後T6処理を行なった場合の結果は、Fig.12に認められるように過剰ケイ素側の試料の電気伝導度が溶接後も比較的良好である。溶加材の種類による差はあまり認められなかった。

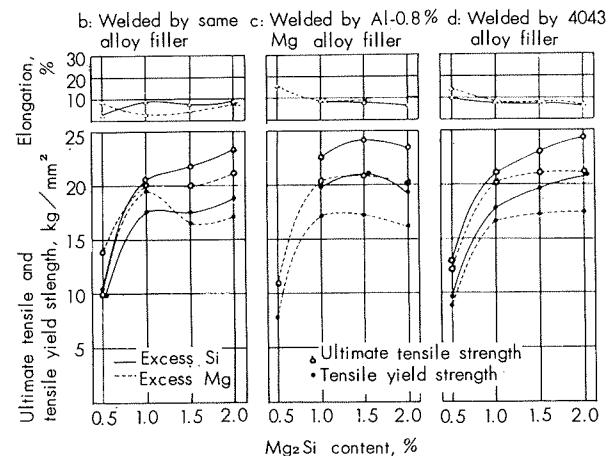


Fig. 10-2 Same as Fig. 10-1, but welding beads were removed before the test.

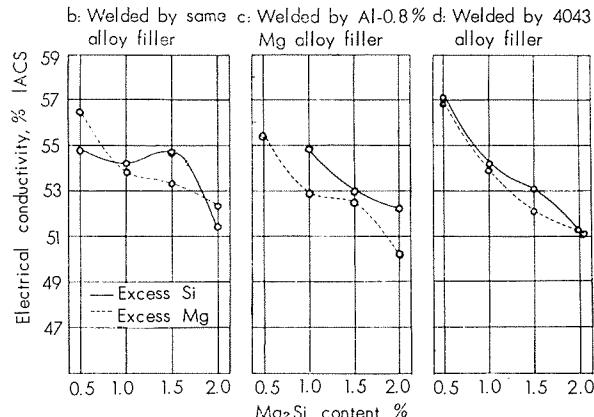


Fig. 12 Same as Fig. 11, but welds were solution- and precipitation-heat-treated after being welded.

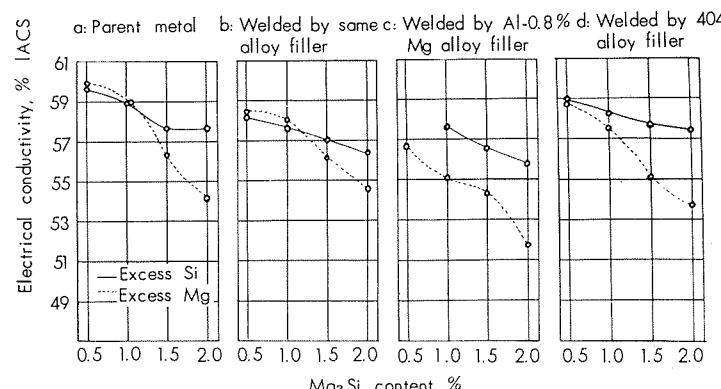


Fig. 11 Electrical conductivity of welded and unwelded 2mm thick Al- Mg_2Si alloy sheet. Welding beads were removed before the test and welds were not heat-treated after being welded. The base alloy was as annealed.

4・3・3 T6 材を溶接した場合

Al-Mg-Si 系合金の電気伝導材は、一般には T6 处理をして使用することになっている。T6 处理をした母材を溶接して使用する場合、溶接後再び T6 处理をすることは主として寸法的な問題によって実際作業上困難を伴う場合が多く、溶接のまま使用することが望ましい。そこで T6 处理した母材の溶接のままの状態では引張強さの変化について実験した結果を Fig.13-1 および Fig.13-2 に示した。前者は溶接ビードあり、後者は溶接ビードを除去した場合の結果で母材の引張強さの変化は、 Mg_2Si 含有量が 1% 程度ではほぼ飽和している。過剰ケイ素側の試料の方が、過剰マグネシウム側の試料よりも引張強さはすぐれており、溶加材の種類、溶接ビードの有無による引張強さへの影響は少ないことが認められる。Fig.14-1 および Fig.14-2 は溶接部自身の強度の回復を目的として溶接後析出処理のみを行ない引張試験を行なった結果である。溶接後析出処理を行なうと、明らかに強度の向上が認められると同時にバラツキの程度も少なくなっていることが認められる。また溶加材の種類および溶接ビードの有無による強度の相異はほとんど認められていない。この場合も過剰ケイ素側の試料の方が、過剰マグネシウム側の試料より強度的にすぐれたもの

が得られるようである。Fig.15-1 および Fig.15-2 は T6 处理した母材 → 溶接 → T6 处理を行なった結果を示した。この場合に、母材の中で過剰ケイ素側の試料は、耐力の上昇がきわめてすぐれているが、溶加材の種類および溶接ビードの有無による差はほとんど現われていない。

以上の実験の結果は、引張強さについて行なった結果であるが、電気伝導度については、溶接したままの状態を Fig.16 に、溶接後析出処理を行なった場合の結果を Fig.17 に、溶接後 T6 处理を行なった場合の結果を Fig.18 に示した。各図によって明らかなごとく過剰ケイ素側の試料は、過剰マグネシウム側の試料より電気伝導度がすぐれていることおよび溶接後析出処理をすることによってあまり明確な電気伝導度の回復が認められないことがわかる。溶加材の種類による差は過剰マグネシウム側の母材を、Al-0.1% Mg 合金で溶接した場合にやや電気伝導度がその他の溶加材で溶接した場合に比較して低いことが認められる程度であった。

以上の結果について O 材を溶接後 2 週間室温時効したもの、T6 材を溶接後 2 週間室温時効したものについて接手効率を算出した。O 材について Fig.19-1 および Fig.19-2

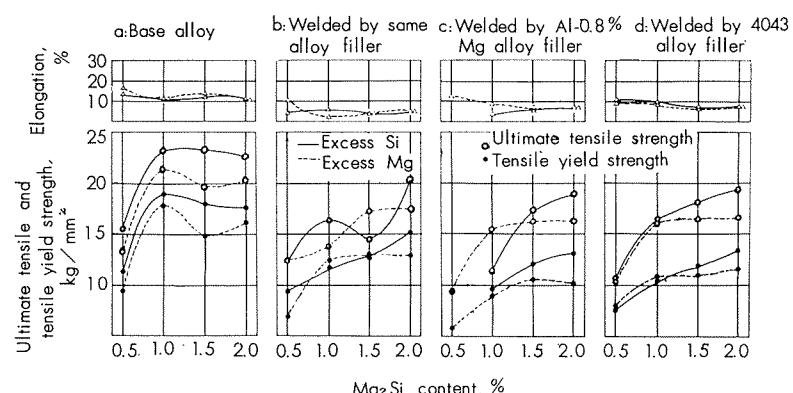


Fig. 13-1 Mechanical properties of welded and unwelded 2mm thick Al-Mg₂Si alloy sheet. Welding beads were not removed before the test and welds were not heat-treated after being welded. The base metal was solution- and precipitation-heat-treated.

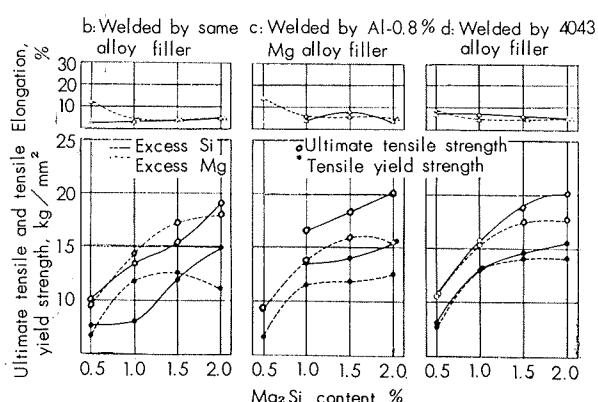


Fig. 13-2 Same as Fig. 13-1, but welding beads were removed before the test.

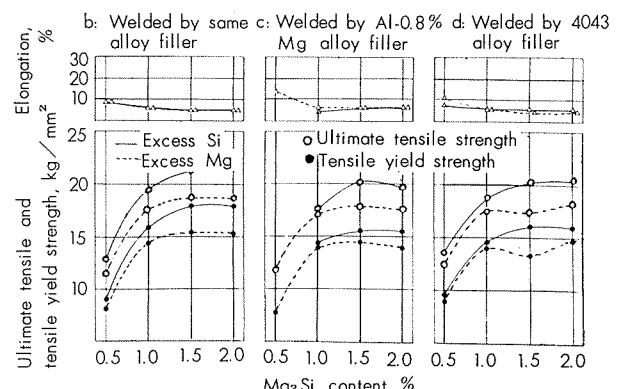


Fig. 14-1 Mechanical properties of welded 2mm thick Al-Mg₂Si alloy sheet. Welding beads were not removed before the test and welds were solution- and precipitation-heat-treated after being welded. The base metal was solution- and precipitation-heat-treated.

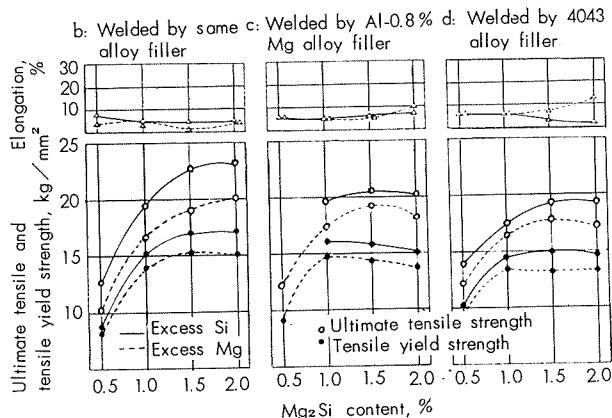


Fig. 14-2 Same as Fig. 14-1, but welding beads were removed.

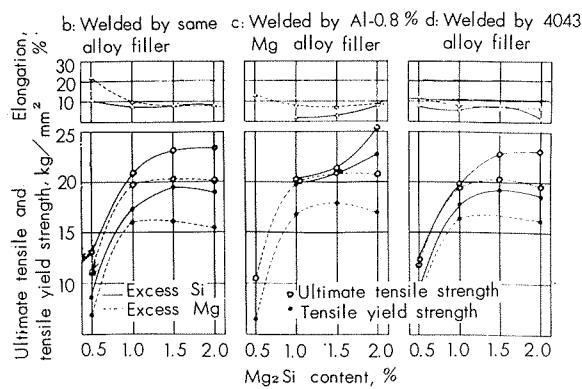


Fig. 15-1 Mechanical properties of welded 2mm thick Al-Mg₂Si alloy sheet. Welding beads were not removed before the test and welds were solution- and precipitation-heat-treated after being welded. The base metal was solution- and precipitation-heat-treated.

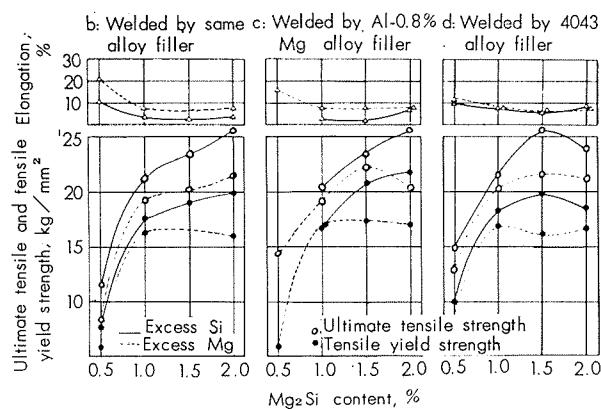


Fig. 15-2 Same as Fig. 15-1, but welding beads were removed before the test.

に、T6材についてFig.20-1およびFig.20-2に示した。Fig. 19-1は過剰ケイ素試料、Fig.19-2は過剰マグネシウム試料で、いずれもビードの有無が接手効率に対する影響はあまり認められない。ビード無しに対する結果のみを示したが、引張強さを約100%，耐力については120~150%，電気伝導度については約95~100%となっている。ここで注意すべきは、引張強さ自体に関する接手効率は過剰マグネ

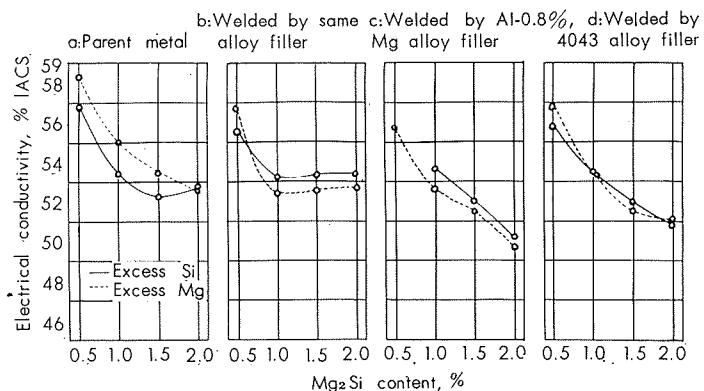


Fig. 16 Electrical conductivity of welded and unwelded 2mm thick Al-Mg₂Si alloy sheet. Welding beads were removed before the test and welds were not heat-treated after being welded. The base metal was solution- and precipitation-heat-treated.

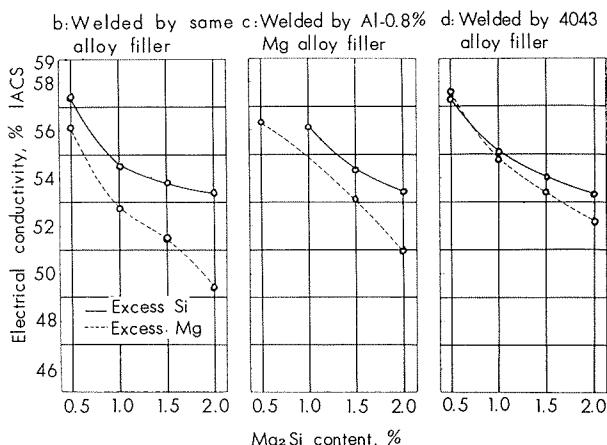


Fig. 17 Same as Fig. 16, but welds were precipitation-heat-treated after being welded.

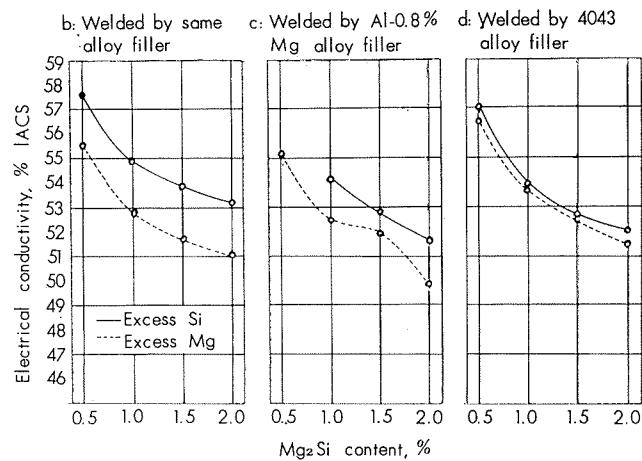


Fig. 18 Same as Fig. 16, but welds were solution- and precipitation-heat-treated after being welded.

シウム側で大きく、耐力に関する接手効率は過剰ケイ素側で大きいことである。なお電気伝導度の接手効率においては過剰ケイ素側の試料が過剰マグネシウム側の試料に比較してややすぐれていることが認められた。なお接手効率はいずれの溶加材によってもほとんど変らず100%近い値を示していた。従って、Al-Mg-Si系電気材料の焼純シ材の溶接に関しては、接手効率はほとんど問題ないとみてよ

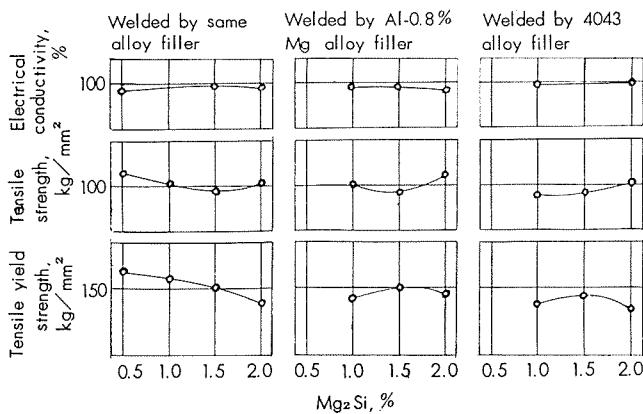


Fig. 19-1 Joint efficiency of the annealed Al-Mg-Si alloy sheets in the excess-Si region after being welded. Without bead.

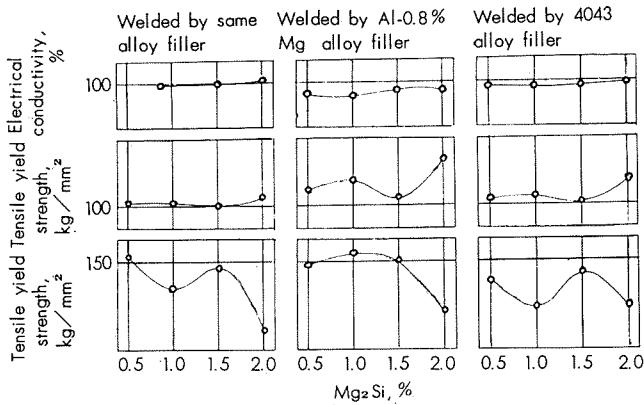


Fig. 19-2 Joint efficiency of the annealed Al-Mg-Si alloy sheets in the excess-Mg region after being welded. Without bead.

いだらう。

Fig. 20-1 には過剰ケイ素側試料の溶接のまま、溶接後析出処理、溶接後 T6 处理の 3 条件について溶接後の引張強さおよび電気伝導度についての接合効率を示した。溶接接合効率は、含有する Mg₂Si 量の増加に従って向上する傾向のあること、溶接のままでの接合効率は約 60% 程度、焼モドシのみで約 80% に、焼入れ焼もどしたものは約 100% に近い接合効率を得る。溶加材の種類による相異は比較的小ないが、Mg₂Si 含有量の少ない範囲で共金で溶接した場合の強度の接合効率が若干低い。電気伝導度については、条件による差はあまり認められず、いずれも 100% 近い値を示している。

Fig. 20-2 は過剰マグネシウム側試料について、上記と同様の実験を行なった結果を示した図である。4043 合金を溶加材に用いた場合、Fig. 20 に示した過剰ケイ素側の試料と比較すると、その接合効率はやや過剰ケイ素側の試料よりすぐれていることが認められた。

電気伝導度については溶接のまま、溶接後の析出処理および溶接後 T6 处理のいずれの試験の結果もあまり相異は認められなかった。

5. 結果に対する検討

以上得られた結果について、若干の検討を加えてみよう。

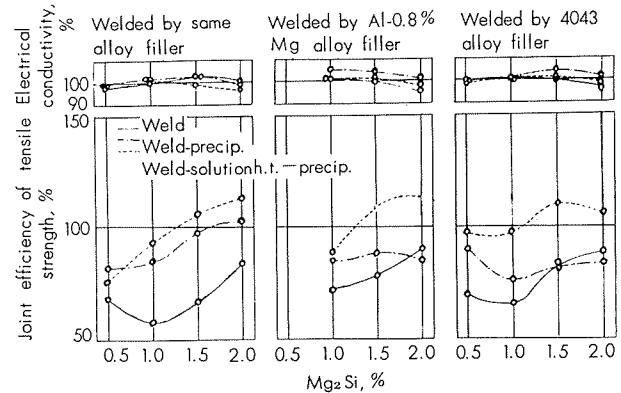


Fig. 20-1 Joint efficiency of the T6-heat-treated materials of Al-Mg-Si alloy in the excess-Si region after being welded. Without bead.

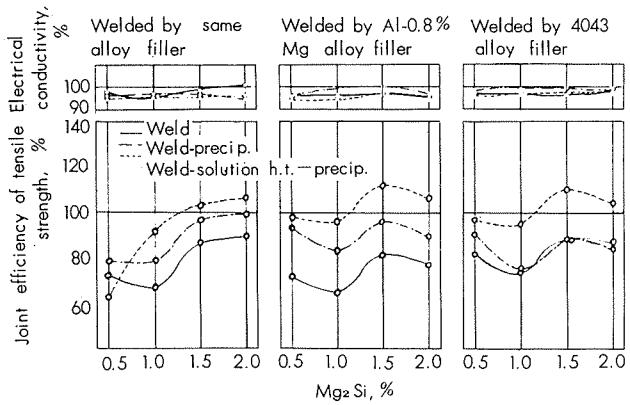


Fig. 20-2 Joint efficiency of the T6-heat-treated materials of Al-Mg-Si alloy in the excess-Mg region after being welded. Without bead.

この系合金溶接のさいのワレの傾向は、ほぼ、溶接部の中心溶接部本体で発生し、溶接部から母材への境界で割れているものは比較的少ないよう見受けられる。また材質的には、過剰ケイ素側の試料で Mg₂Si 量が 0.5% 程度のものを、マグネシウムを 0.8% 程度を含有する溶加材で溶接した場合に最もワレが入り易い傾向を示している。そこで溶接部におけるワレの傾向の多い材料の溶接部組成を、カウントメーターによって分析してみた。その結果は、Table 5 に示すように、たとえば、0.5% Mg₂Si 含有の過剰ケイ素

Table 5 Chemical analysis of Al-Mg-Si alloy containing 0.5% Mg₂Si welded by Al-0.8% Mg filler metal.

Position of analysis	Composition, %	Mg	Si	Excess		Total
				Mg ₂ Si	Si	
Base alloy	0.29	0.39	0.46	0.22	—	0.68
Center of weld	0.41	0.32	0.6	0.09	—	0.73

側母材を Mg0.8% 溶加材で溶接したビード部は、母材において過剰ケイ素量 0.22% が溶接部では 0.07% 程度に減少している。また、P.H.Jenning および W.I.Pumphrey ら¹¹⁾の研究によると、マグネシウムとケイ素の合金成分量比が、Mg₂Si に相当する比率の場合に最もワレの発生が大きく、その中でもマグネシウムとケイ素の合計が 1% 近傍

でワレが著しいことが報告されており、今回の著者らの実験の結果もよく一致している。また、過剰ケイ素側の成分と、過剰マグネシウム側の試料とでは、今回の実験の結果では、過剰ケイ素側の試料の方がワレ易いことが認められている。過剰ケイ素側でワレが入り易い原因として、溶融→凝固のさいには平衡状態で凝固するとは限らず、溶接の場合にはかなり急速に凝固し残液成分にはかなりケイ素に富んだ相が残留することが考えられる。過剰マグネシウムの場合には、マグネシウムのアルミニウムに対する固溶度は、ケイ素に比較してかなり大きいから、残液成分にマグネシウムが残るより初晶成分にかなり固溶することが考えられる。残液成分に濃度の濃い相ができ、その部分が凝固するさいには、凝固温度の関係で最終に凝固し、しかも新らしい溶湯の補給が閉ざされた場合の体積変化に伴なう応力の発生、ワレの誘発となるのではなかろうか。

Photo.9 に過剰ケイ素側試料のビード部分のワレの一例を

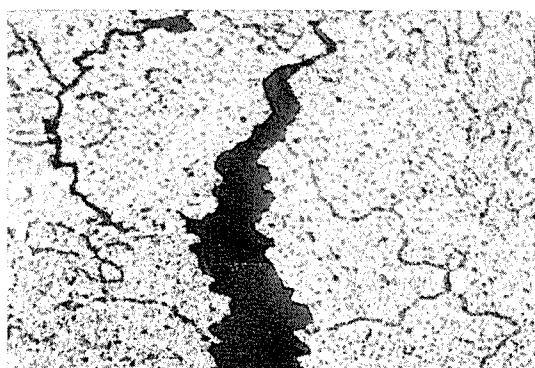


Photo. 9 Microstructure of cracking in the heat affected zone of weld for annealed Al-0.29%Mg-0.39% Si alloy.

示したが、明らかに凝固時の残液における偏析相が認められる。Mg₂Si量の増加に従ってワレの発生が少なくなるのは、たとえ体積変化に伴なう応力の発生でワレの誘発を受けても、マトリックス自体が強くなり、その応力に打ち勝つためであろう。溶接棒に4043合金を使用した場合には最もワレの傾向は少なくなっている。この場合には、溶接部は3~4%ケイ素合金となっており、Mg₂Si合金の過剰ケイ素側として論ずることはできず、むしろAl-4~5%Si合金に微量のマグネシウムが存在したような形となり、凝固時の局所的な偏析もあまり認められず、比較的ミクロ的なsubstructureのそろった共晶組織となっている。従って、ワレの傾向も減少するものと考えられる。

溶接後の強さの問題については、O材を溶接した場合には、実用上の問題はないがT6処理材を溶接した場合には、T6溶接のままでの強度の低下はかなり大きく現われている。これは溶接部近傍の、熱影響部の問題であって、今回のわれわれの実験ではかなり遅い溶接速度であるためか、割合熱影響部は大きいためであろう。この点に関しては、実用上の問題にも関係があるので別途検討をする必要があろう。¹²⁾ W.L.Burch氏の行なった6061-T4アルミニウ

ム合金の接合のさいの溶接速度の影響に関するデータでは、母材の強さ45,000psiの材料を4043合金を使用して、溶接速度4IPMで溶接した場合、接頭の強さは28,000psi(接頭効率63%)、20IPMでは40,900psi(91%)、50IPMでは42,600psi(94%)という結果をえている。従って、自動溶接方法を採用するなりして、どの程度まで接頭効率を上げうるか、検討の余地があろう。

6. 結 言

Al-Mg-Si系の電導材の溶接による接合について若干の研究を行ない以下に述べる結果を得た。

1. 本系合金の溶接性は含有するマグネシウムおよびケイ素の量に左右される。すなわちMg₂Si量0.5~1%程度のところで過剰ケイ素合金が溶接のさいにワレ発生の傾向が強い。
2. 溶接棒の種類は、共金、Al-0.8%Mg合金、4043合金の中では、4043合金が溶接のさいのワレの傾向も少なく、本実験の範囲では本系合金の溶接に適していることが認められた。
3. 溶接後の接頭効率の点では、焼純材を溶接した場合本実験に用いた溶接材の種類に関係なく引張強さにおいて100%，耐力において150~120%，電気伝導度において100%の効率を示し、実用上問題となることはほとんど認められないが、焼入レ焼モドシ(T6処理)材は溶接後の強さの接頭効率は約60%~50%でMg/Si量比および溶接材によって異なり、また溶接速度などによるバラツキも当然考えられる。溶接後更に焼モドシのみを行なうことによつても多少の接頭効率の上昇は認められるが、いずれにしろかなり高速溶接法により熱影響部を小範囲に止どめることができることを望ましい。

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) 寺井、馬場：軽金属、57(1963), 3
- 4) 寺井、馬場：軽金属、59(1963), 143
- 5) 寺井、馬場：軽金属、61(1963), 336
- 6) H.E. Dixon : British Welding Journal, (1954), 455
- 7) Aluminium Development Association : Research Report No. 1, (1947)
- 8) W.G.Hull, D.Adams : British Welding Journal (1954), 455
- 9) S.R.Banks, R.E.Smith : British Welding Journal, (1961), 199
- 10) KAISER ALUMINUM ELECTRICAL BUS CONDUCTORS. Technical Manual.
- 11) P.H.Jennings, A.R.E. Singer, W.I.Pumphrey : British Welding Journal, (1948), 227
- 12) W.L.Burch : Weld. J., (1958), 361

高ケイ素アルミニウム合金鍛造材に関する研究

寺士郎
馬場義雄

住友軽金属工業株式会社

論 文

高ケイ素アルミニウム合金鍛造材に関する研究

寺 井 士 郎* 馬 場 義 雄**

Study on the Forged Material of Hyper Eutectic Aluminium-Silicon Alloy

by Shiro Terai and Yoshio Baba

On manufacturing the forged piston of hyper eutectic aluminium-silicon alloy, the relation between grain size of primary silicon of Al-18%Si alloy ingot and its extrudability, machinability, forgeability and heat treatment of extruded product was investigated.

The results obtained are as follows:

- (1) The finer the primary silicon of ingot, the better is the exrudability.
- (2) The finer the primary silicon, the better is the machinability of extruded bar.
- (3) At the forging temperature of 400 to 500°C, a forging less than 40 per cent in the deforming ratio ($h_0 - h_1 / h_0 \times 100\%$) at a time does not generate surface cracks of the product, and maximum deforming ratio is a little higher in existence of coarse primary silicon.
- (4) A forging more than 45 per cent in the deforming ratio at a time generates the surface cracks, and the more the cracks, the coarser is the primary silicon.
- (5) The maximum deforming ratio of Al-18%Si-Cu alloy system is about 3 per cent higher than that of Al-18%Si-Cu, Mg, Ni alloy system at the forging temperature of 450°C.
- (6) Considering the permanent expansion, heating at 220°C for 4 to 6 hours is recommended for temper-treatment after solution-heat-treatment. Hardness of forged products after that temper-treatment is about H_RB 45 for Al-18%Si-Cu alloy and H_RB 65 for Al-18%Si-Cu,Mg,Ni alloy.
- (7) Referring to the above mentioned results, the forged piston of Al-18%Si-1%Cu-1%Mg-1%Ni alloy with 48 mm diameter was manufactured in practice.

1. 緒 言

高ケイ素アルミニウム合金は熱膨脹係数が低く、耐摩耗性がすぐれており、しかもかなりの強度と耐熱性を有する利点から、我国において鋳物ピストン材料として使用されている。この種合金は過共晶にケイ素を含み、凝固のさいに初晶として晶出するケイ素が、角板状あるいは樹枝状的に大きく成長し、機械的性質の低下、切削加工性の劣下をきたすので、初晶ケイ素の微細化は製造技術上のかなめである。^{1)~10)} 従ってこの微細化法については旧くから多くの研究がなされ、リン添加（赤リンと他の塩化物の混合物あるいはリン銅合金による）または比較的高温で安定な金属間化合物を形成する元素、例えばチタニウム、ジルコニウム、ホウ素およびバナジウムなどの添加が初晶ケイ素の微細化に有効であることが知られている。

一方合金鋳物はその製法上鍛錬材に比して多く、性能の均一性および強靭性といった面では劣るようである。そこで、ドイツではこの種合金の性能の向上を目的として鍛造ピストンを製造し、国鉄ジーゼルカーあるいは競争用自動車などに使用しているとのことである。

著者達は本研究において Al-18%Si 系合金の鍛造ピストンを製造するに先立ち、合金素材の押出性および鍛造性などに鋳塊の成分、組織、主として初晶ケイ素粒度が如何なる影響を与えるかを調査し、更に鍛造材の機械的性質と熱処理の関係を検討し、この結果、実際に鍛造ピストンを試作した。

2. 実 験 方 法

2・1 鋳 塊 作 成

純度 99.75% の Al 地金と Al-30%Si 母合金を使用して 2 種類の Al-18%Si 系合金を作成した。初晶ケイ素微細化材として Cu-8%P 合金を用いることにより、1 種類は Al-

*研究部工学博士

**研究部

18%Si-1%Cu合金、他の1種類はAl-18%Si-2%Cu-1%Mg-1%Ni合金とし、各種合金の分析結果をTable 1に示した。初晶ケイ素粒度を小、中、大に分類するために鋳型は黒鉛製および鋳鉄製の両者を使用し、鋳型温度の50~100, 100, 300°Cに調整した。なお鋳塊は67φ×200mmで鋳造は塩素処理後すべて830°Cで行なった。

Table 1 Chemical compositions of test specimen.

Alloy	Mark	Chemical composition, %				
		Si	Cu	Mg	Ni	Fe
Al-18%Si-Cu	a	18.54	0.85	0.16	Tr.	0.32
	b	18.54	0.85	0.16	Tr.	0.32
	c	19.01	0.95	0.20	Tr.	0.40
Al-18%Si-Cu,Mg,Ni	x	18.90	2.00	1.02	1.16	0.30
	y	18.86	1.92	1.15	1.15	0.32
	z	18.75	2.03	1.07	1.33	0.39

2・2 押出

鋳塊は480°Cで8hr予備加熱後、実験用300t押出機を使用して20mmφ×1孔で押出した。ビレット温度は480°C、コンテナー温度は440°C、押出速度は2.7, 1.8および0.9m/minの3段階にわけ、押出棒の表面状況を調査した。

2・3 切削加工

押出棒をイグタロイG2で2200r.p.m送り0.025mmの条件で切削加工後、17φ×25mmの鋳造試験片に成形し、浸透液試験法（株式会社島津製作所製ダイマーク液）によりワレその他の欠陥の有無を調査した。なお切削性は切削のさいのチップの発生具合ならびに切削面の平均表面粗さ（触針式表面粗さ計使用）により判定した。

2・4 錫造

鋳造用試験片を高温衝撃圧縮試験機のすぐ隣りに設置した電気抵抗炉で350~500°Cの各温度で試験片4ヶずつ30分間保持した後炉から取出し5秒以内に50kgの重錘を2mおよび1mの高さから落下せしめて衝撃圧縮を行ない表面のワレ状況を観察するとともに変形量を求めた。変形量は試験片の圧縮前の高さをh₀、圧縮後の高さをh₁とした場合変形率(%)=h₀-h₁/h₀×100で表わした。

2・5 熱処理

鋳造材の適正な熱処理条件を知るために、押出棒より、求久膨脹測定用試験片(10mmφ×100mm)とカタサ測定用試験片(20mmφ×7mm)を成形加工し、495°C×3hr溶体化処理水冷後150~350°Cで適当な時間焼モドシ処理を行ない、諸性能を調査した。

3. 実験結果および考察

3・1 鋳塊の初晶ケイ素粒度

Table 2に各鋳塊の初晶ケイ素粒度を示した。Al-18%Si-Cu系合金およびAl-18%Si-Cu,Mg,Ni系合金とともに予定通り粒度は小、中、大に分類されている。Photo. 1にAl-18%Si-Cu系合金の顕微鏡組織を示した。

Table 2 Effect of casting condition

on the grain size of primary Si.

Alloy mark	Casting temperature, °C	Mould	Mould temperature, °C	Grain size of primary Si, mm
a	830	Graphite	50	0.015~0.025
b	〃	Cast iron	100	0.03~0.04
c	〃	〃	300	0.04~0.05
x	〃	Graphite	50	0.018~0.025
y	〃	Cast iron	100	0.03~0.04
z	〃	〃	300	0.04~0.06

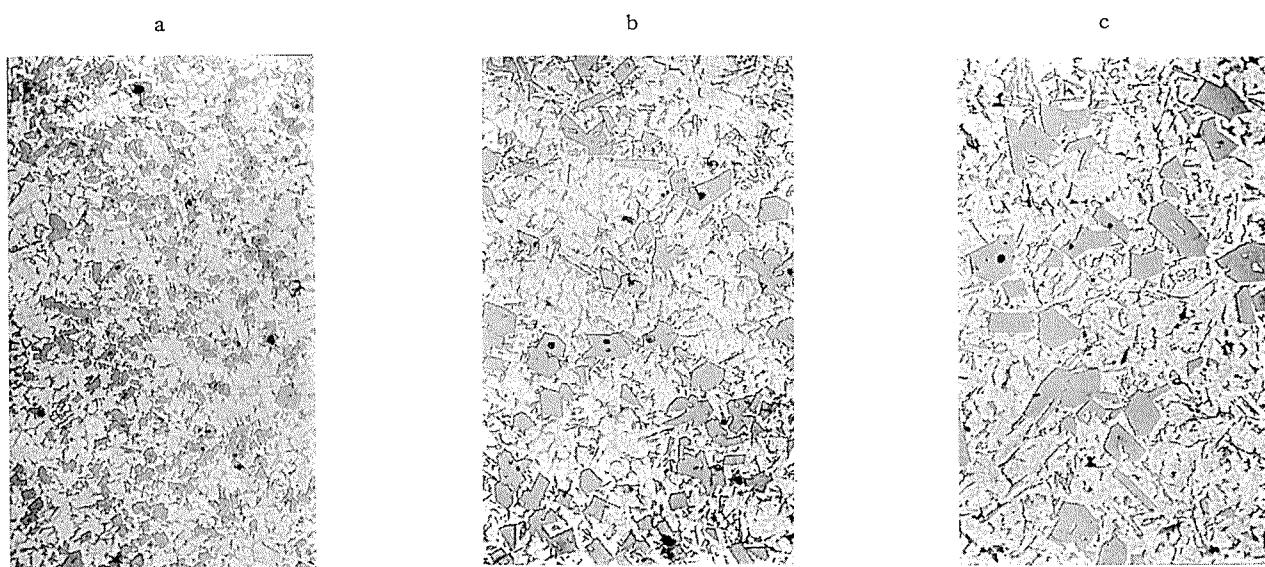


Photo. 1 Micro-structures of ingot a, b and c. (x100)

3・2 押出性

Photo. 2 に示したごとく、押出棒の表面状況により A, B, C, D の 4 段階に分類し、Table 3 に各鋳塊の押出性を総括した。これによると Al-18%Si-Cu 系合金と Al-18%Si-Cu, Mg, Ni 系合金間に押出性の差はほとんど認められないが、初晶ケイ素粒度が小さいものは特に押出性が良い。ま

Table 3 Effect of grain size and extrusion speed on the surface cracks of extruded bar.

Alloy mark	Extrusion speed, m/min			Si grain size, $\times 10^{-2}$ mm	
	0.9	1.8	2.7	Head	Tail
a	A	A	B	15~25	15~25
b	A	B	C	25~40	25~35
c	B	B	C	35~50	35~55
x	A	A	B	15~25	15~25
y	A	B	C	25~40	25~40
z	B	B	D	35~50	40~55

微細化されることはない、ただ鋳塊に比して押出棒の共晶ケイ素が若干丸みをおびて均一化しているようである。

3・3 押出棒の切削性

押出棒の切削性については Fig. 1 に示した。切削のさいのチップの発生具合による切削性の判定では初晶ケイ素



Photo. 2 General appearance of extruded bars.

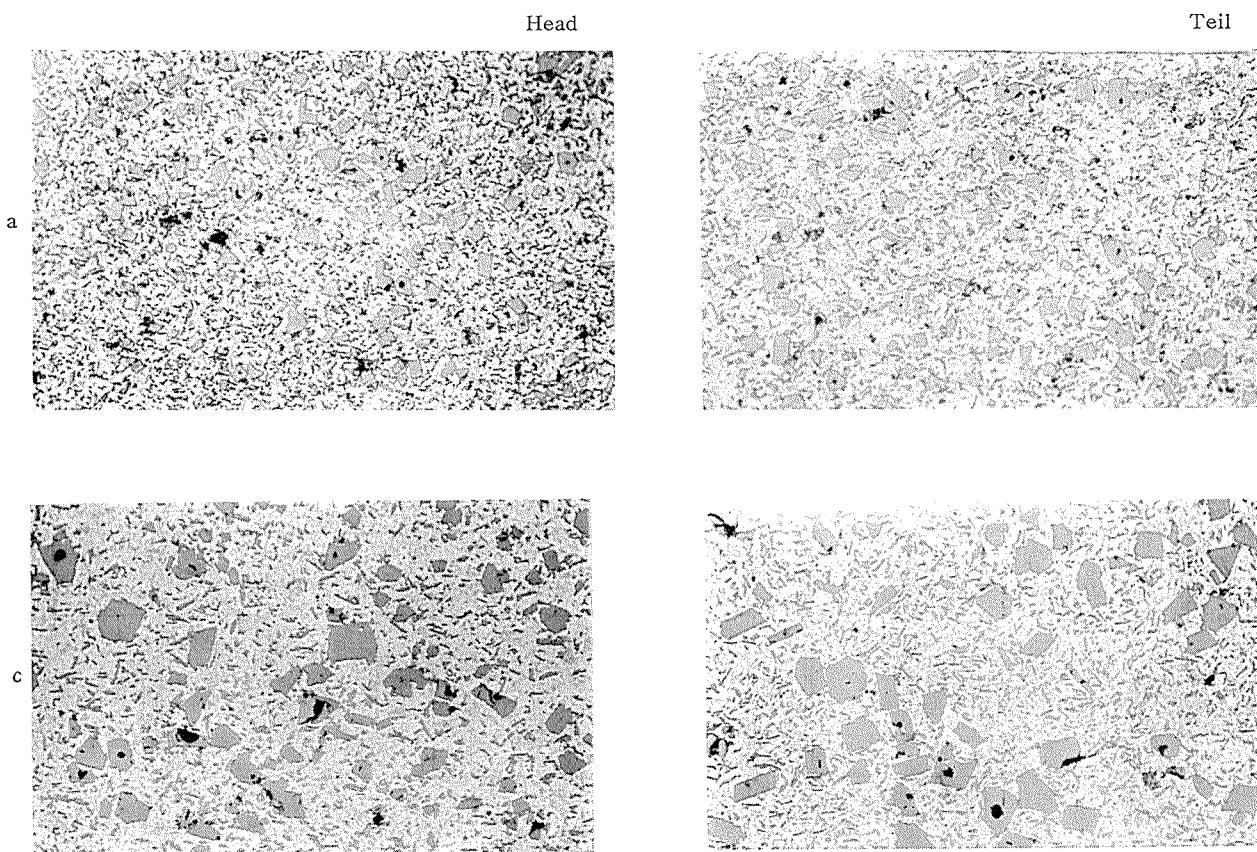


Photo. 3 Micro-structures of extruded bar a and c. ($\times 100$)

た押出速度が速くなると表面ワレが顕著になる。押出棒の初晶ケイ素粒度と関連して Photo. 3 に押出棒先端、後端の顕微鏡組織を示したが、押出中に鋳塊の初晶ケイ素が特に

粒度小なるほど良好であり、また切削後の平均表面粗さも初晶ケイ素粒度小なるほど細いことがわかる。

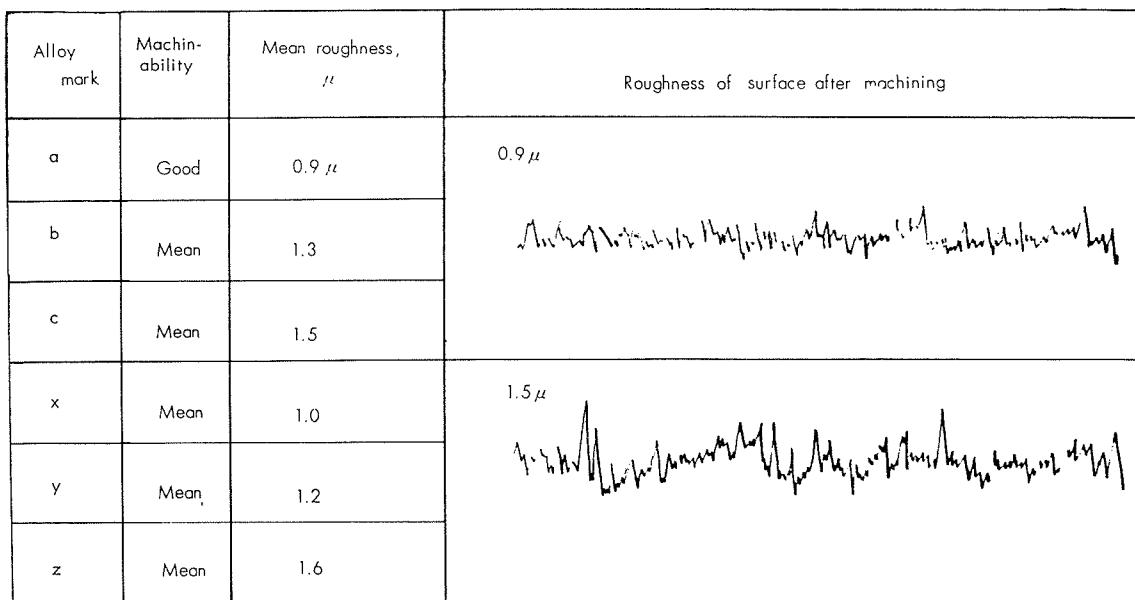


Fig. 1 Effect of grain size on the machinability of extruded bar and roughness of machined surface.

3・4 押出棒の鍛造性

Fig. 2 に Al-18% Si-Cu 系合金について 50kg-1m 試験の鍛造温度と変形率の関係を示した。これによると、この種合金の 1 回の鍛造変形率は 40% 前後まで可能であり、初晶ケイ素粒度との関係については、粒度大なるほどわずかに変形率が増している。

Fig. 3 は Al-18% Si-Cu, Mg, Ni 系合金についての結果がある。Al-18% Si-Cu 系合金と同様な傾向を示しているが、全般に約 3 % 变形率の低下が認められる。Fig. 4 および

Fig. 5 に Al-18% Si-Cu 系合金および Al-18% Si-Cu, Mg, Ni 系合金について 50kg-2m 試験の鍛造温度と変形率の関係を示した。鍛造温度上昇とともに変形率が増大するが、1 回の変形率が 45% を越えると表面ワレが多くなる。この場合初晶ケイ素粒度の大なるものほどワレ発生が顕著である。

Photo. 4 に鍛造したさいの 5 段階の表面ワレ程度区分を示し Photo. 5 には鍛造ワレ部分の顕微鏡組織を示した。

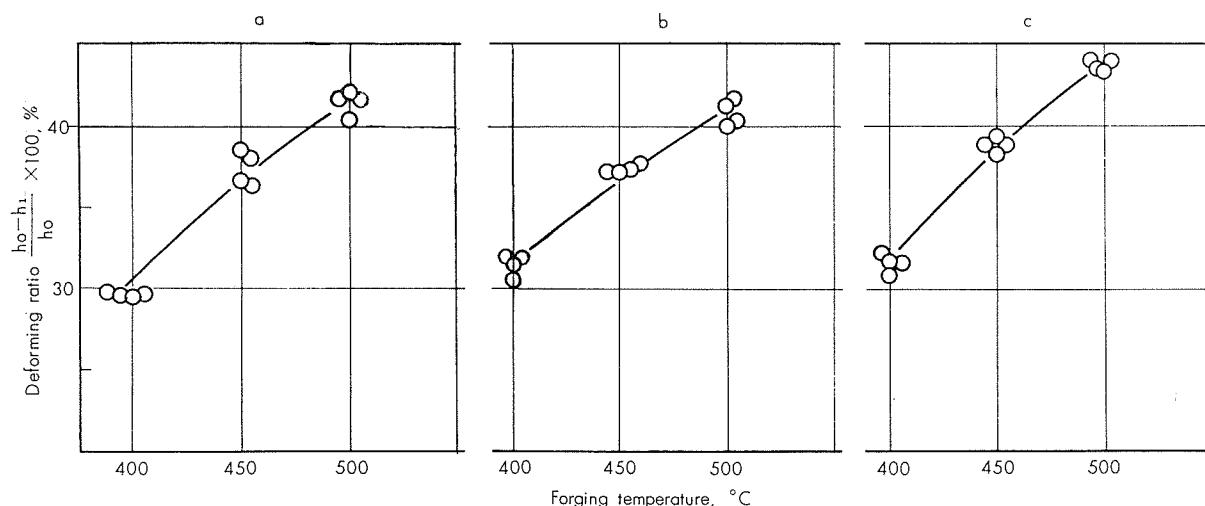


Fig. 2 Relation between the deforming ratio and the forging temperature of Al-18% Si extruded products.
(50kg-1m)

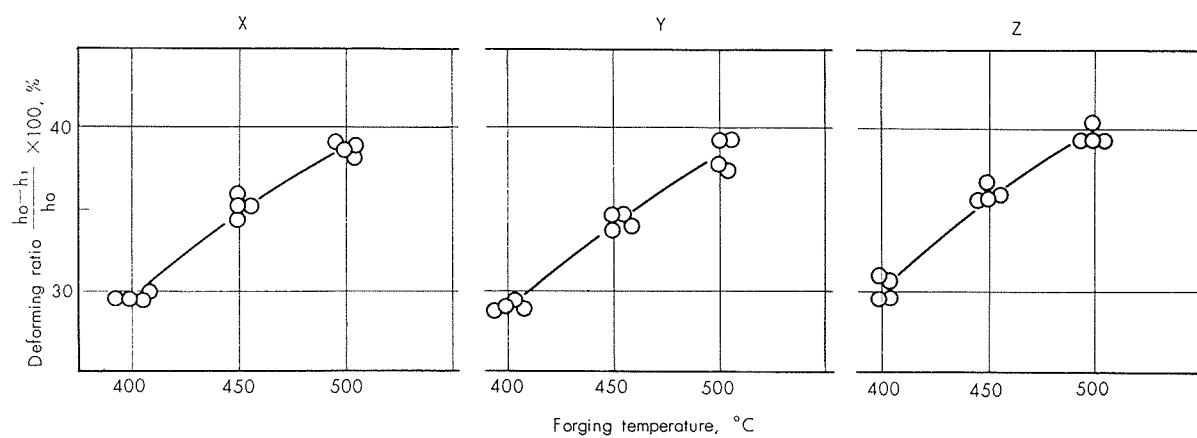


Fig. 3 Relation between the deforming ratio and the forging temperature of Al-18%Si-Cu,Mg,Ni extruded products. (50kg-1m)

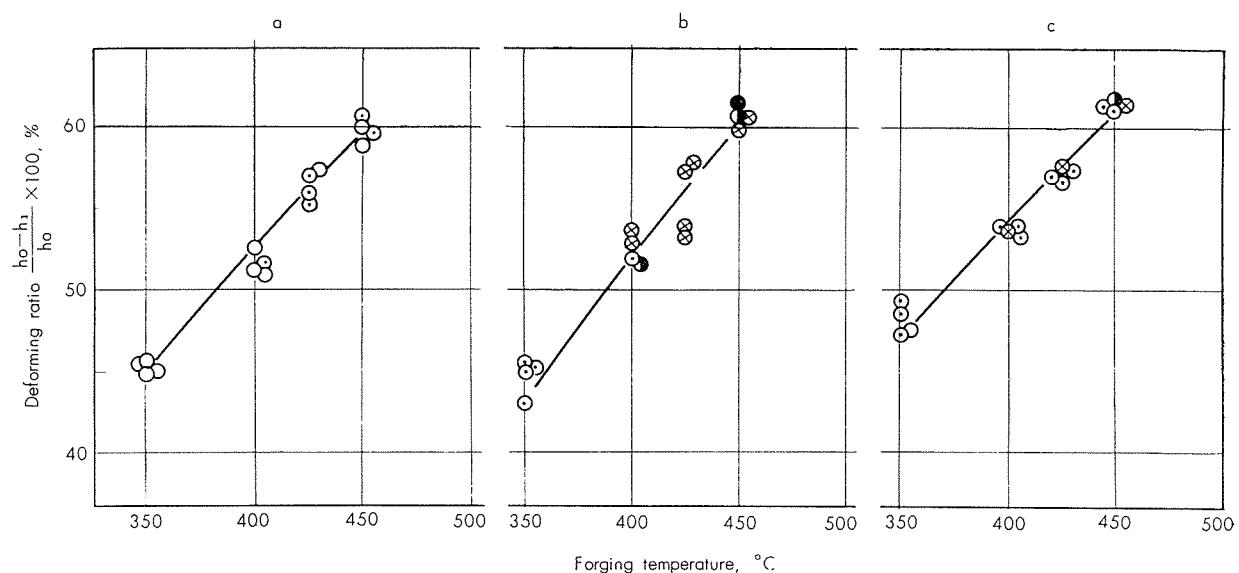


Fig. 4 Relation between the deforming ratio and the forging temperature of Al-18%Si extruded products. (50kg-2m)

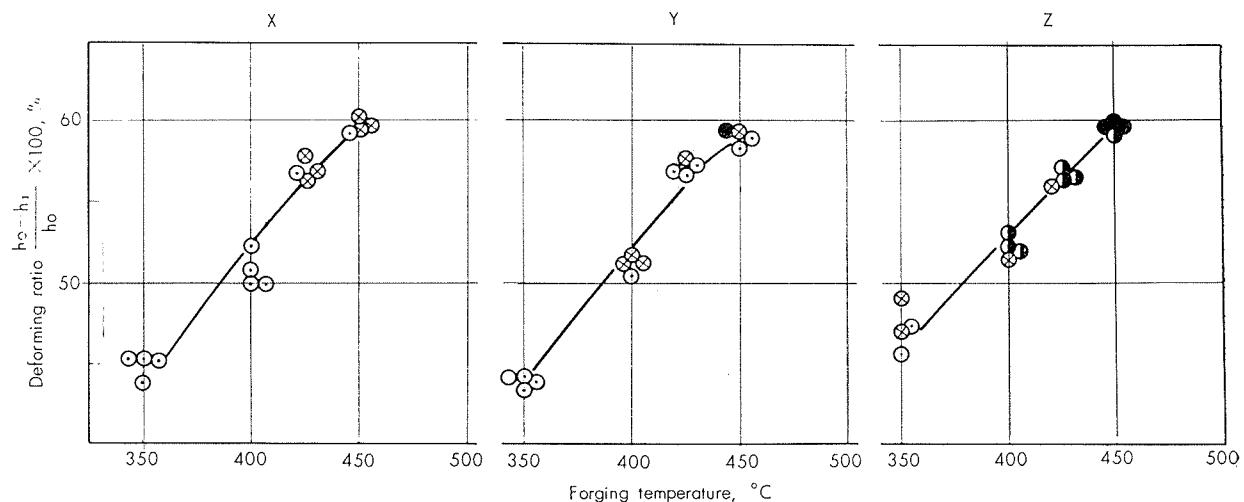


Fig. 5 Relation between the deforming ratio and the forging temperature of Al-18%Si-Cu,Mg,Ni extruded products. (50kg-2m)

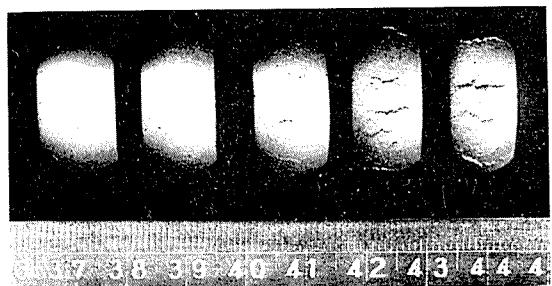
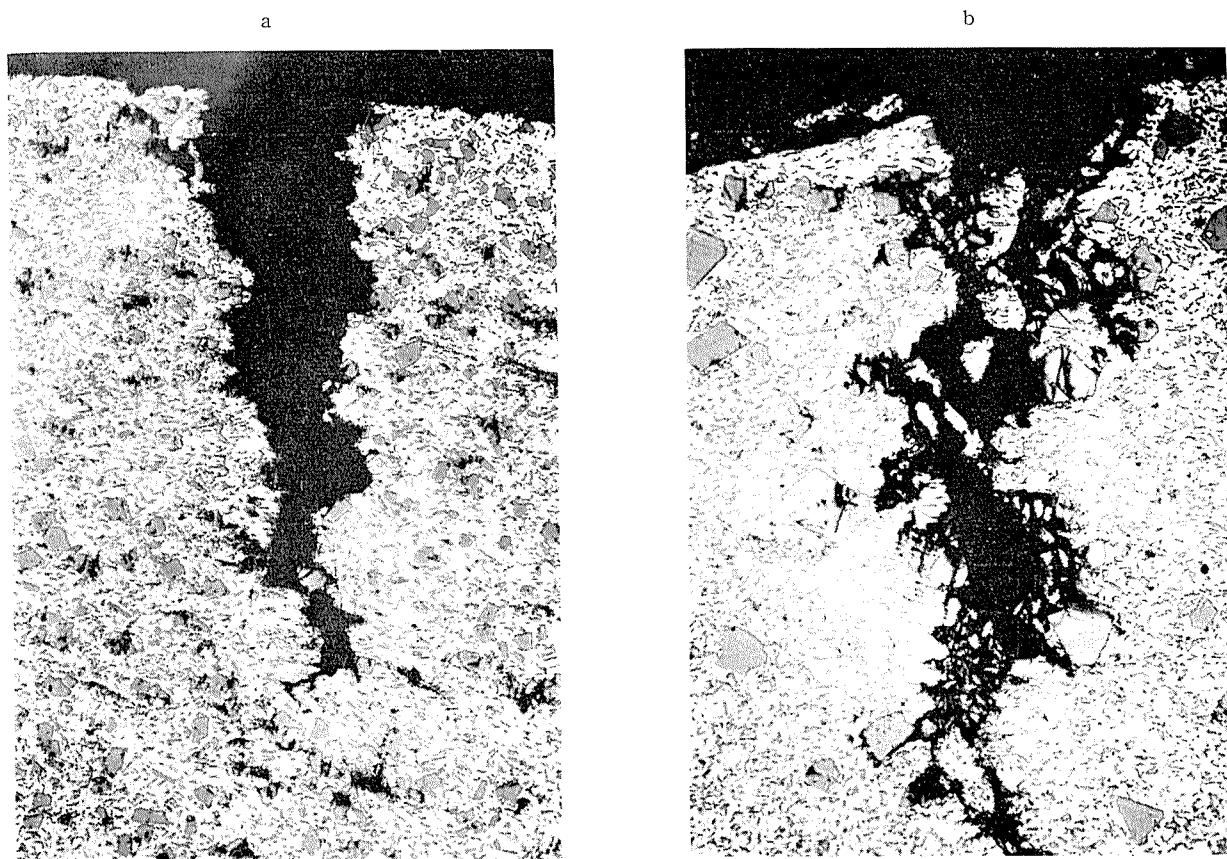


Photo. 4 Classified figure of surface cracks of extruded product after impact compressive test.

Photo. 5 Micro-structures of cracked part ($\times 100$)

3・5 押出棒の諸性能におよぼす熱処理の影響

押出棒の硬度 (H_{RB} : ロックウェルBスケール) と熱処理の関係を Fig. 6 に示した。Al-18% Si-Cu 系合金および Al-18% Si-Cu,Mg,Ni 系合金とともに時効硬化の傾向は変わらないが、後者は前者に比して硬度値が $H_{RB} 10 \sim 20$ 程度すぐれている。焼入後 $170^{\circ}\text{C} \times 16\text{hr}$ の焼モドシで最高の硬度値が得られる。なお初晶ケイ素粒度の大、小によって硬度は変わらない。

Table 4 に押出のままおよび T6 热処理後の引張試験結果を示した。初晶ケイ素粒度により若干のバラッキがあるが、特にこれが押出棒の強度に影響をおよぼしているようには考えられない。

さて、この種合金をピストン材として使用する場合、使用時ピストン天井部は 200°C 以上の温度になることが実験的にも確かめられており、従って 170°C で焼モドシ処理を行なった材料では使用中に生ずる永久膨脹に帰因する“ヤキツキ”の現象が十分に考えられる。すなわち Al よりも原子半径の小さな Si および Cu を固溶状態に含有したこの種合金は高温で使用するさいに安定析出相が生ずるとともに永久膨脹を発生し、特に Al-Cu 系合金では熱処理による体積変化として $\alpha\text{Al} + \theta'(\text{CuAl}_2) > \alpha\text{Al} + \theta(\text{CuAl}_2) >$ 過飽和の $\alpha\text{Al} > \alpha\text{Al} + \text{G.P. zone}$ の関係もあってかなり複雑である。本実験でも Al-18% Si-Cu 系合金および Al-18% Si-Cu,Mg,Ni 系合金とともに $220^{\circ}\text{C} \times 4 \sim 6\text{hr}$ の焼モドシ処理を

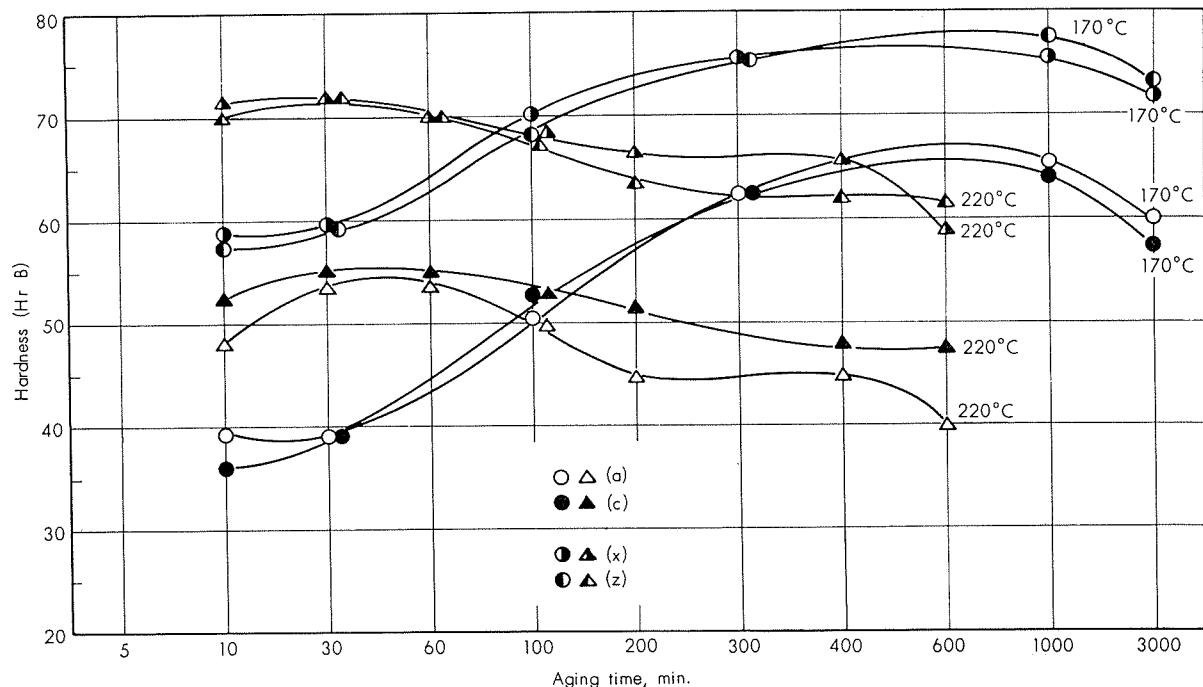


Fig. 6 Aging curves of the extruded bar of Al-18%Si-Cu and Al-18%Si-Cu,Mg,Ni alloys.

Table 4 Mechanical properties of extruded bar of Al-18%Si-Cu and Al-18%Si-Cu,Mg,Ni alloys.

Heat treatment		As extruded			Aged at 170°C for 16hr after solution-heat-treatment at 495°C for 3hr (T6)		
Alloy mark	Tensile strength, kg/mm²	Proof stress, kg/mm²	Elongation, %	Tensile strength, kg/mm²	Proof stress, kg/mm²	Elongation, %	
a	22.5	13.2	7	29.2	27.2	4	
b	29.7	11.6	6	29.3	28.1	3	
c	29.0	11.2	7	28.7	26.1	4	
x	23.0	12.5	5	33.0	32.2	1	
y	19.8	12.3	4	33.1	32.0	1	
z	19.7	12.0	5	32.7	31.8	1	

行なったものは 170°C × 16hr 焼モドシ処理のものに比して 0.02% 永久膨脹が大きく、結局この種合金の焼モドシ処理としては若干強度の低下はまぬがれ得ないが永久膨脹を考慮した場合 220°C × 4~6hr が最適と考える。

3・6 ピストン実体の試作

以上の実験結果を参考にして、200mmφ の鋳塊から 50mmφ の押出棒を作成し 45mmφ に切削後最終直径 48mmφ の Al-18%Si-1%Cu-1% Mg-1%Ni 系合金鍛造ピストンを試作した。Photo. 6 に試作ピストンの外観と断面肉眼組織を示した。

4. 結 言

高ケイ素アルミニウム合金の鍛造ピストンを製造するにさいして、主として Al-18%Si 系合金鋳塊の初晶ケイ素粒造(0.015~0.06mm)を考慮して、押出性、切削性および鍛度性などの諸性能を検討した。得られた結果は次の通り

ある。

- (1) 鋳塊の初晶ケイ素粒度が細かいほど押出性は良好である。
- (2) 押出棒の切削性も切晶ケイ素粒度が細かいほど良好である。
- (3) 鍛造温度 400~500°C では 1 回の変形率 ($h_0 - h_1 / h_0 \times 100\%$) が 40% 以下の場合は表面ワレが発生しない。この場合初晶ケイ素粒度大なるほどわずかに変形率が高い。
- (4) 1 回の鍛造変形率が 45% 以上になると表面ワレが発生する。この場合初晶ケイ素粒度大なるほどワレが発生しやすい。
- (5) 450°C で鍛造した場合、Al-18%Si-Cu 系合金は Al-18%Si-Cu,Mg,Ni 系合金に比して約 3% 変形率が高い。
- (6) 永久膨脹を考慮した場合、焼モドシ処理 220°C × 4~6hr が適当である。この時の硬度値は Al-18%Si-Cu 系合金は HRB 45, Al-18%Si-Cu,Mg,Ni 系合金は HRB 65

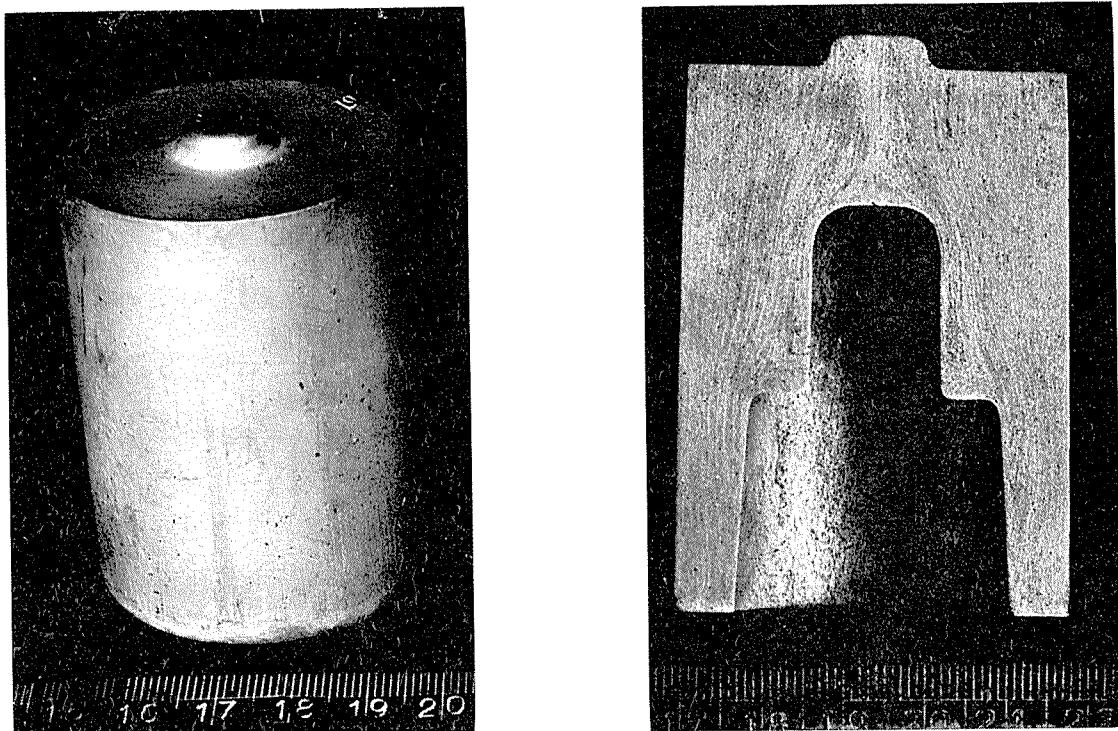


Photo. 6 General appearance and macro-structure of the forged piston of hyper eutectic aluminium-silicon alloy.

前後である。

- (7) 以上の実験結果を参考にして実際に直径 48mm の Al-18%Si-1%Cu-1%Mg-1%Ni 系合金鍛造ピストンを試作した。

文 献

- 1) G.Gürtler, E. Schulz : Giesserei, **26**(1939), 537.
- 2) 大日方：金属, **29**(1959), 649.
- 3) M.G. Neu : Metal Progress, **73**(1956), 112.
- 4) H. Kessler, H. Winterstein : Z. Metallkunde, **47**(1956), 97.
- 5) W. Thury, H. Kessler : Light Metals, **19**(1956), 284.
- 6) S.J.Ashton, J. Muir, W.M. Doyle : Metal Industry, **87**(1961), 123.
- 7) G. Mascré : Foundry Trade Journal, **94**(1953), 725.
- 8) 寺井：住友金属, **10**(1958), 174.
- 9) 大日方, 小松, 林：特許公報 35-15755.
- 10) 大橋：トヨタ技報, **12**(1960), 57.
- 11) 伊藤：日立評論, **43**(1961), 284.
- 12) J.C. Lankes, G. Wassermann : Z. Metallkunde, **41**(1950), 381.

P

107

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 3, Jul. 1964

銅合金の高温高圧水による腐食に関する研究

a 黄銅の腐食におよぼす添加元素の効果について

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社

論文

銅合金の高温高圧水による腐食に関する研究 (第4報)

α 黄銅の腐食におよぼす添加元素の効果について*

佐藤 史郎**

Study on the Corrosion of Copper Alloys in High-Temperature Water and Steam (Rep. 4)

The Effects of Additional Elements on the Corrosion of Alpha Brass

by Shiro Sato

In the previous paper author reported that α brass of high zinc content showed the layer type corrosion when exposed to water and steam at the elevated temperature. This paper reports the effects of additional elements on the corrosion of α brass by water and steam at the elevated temperature.

Cu-30%Zn alloys containing small amounts of As, Sb, P, Sn, Fe, Ni, Ti or Zr as the additional element were used. The specimens were set in an autoclave. After the exposure to the saturated water and steam at 300°C for 250 hours, the determination of weight gain, the tensile test and the measurement of thickness of the corrosion layer were performed to estimate the effects of additional elements on the corrosion.

The results obtained were as follows.

(1) By the addition of As or Sb to the alloy the rate of corrosion is greatly promoted.

For example, the thickness of the corrosion layer of Cu-30% Zn-0.09% As alloy was more than 80 μ , but that of plain Cu-30% Zn alloy was less than 40 μ .

(2) The addition of P or Sn lowers the rate of corrosion. Especially, the addition of P is effective to inhibit corrosion. For example, the thickness of corrosion layer on Cu-30% Zn-0.05% P alloy was less than 7 μ .

(3) The addition of Fe, Ni, Ti or Zr has no appreciable effect on corrosion.

A field corrosion test also has been made in the heat exchanger of the salt refinery by exposure to steam at 220°C for six months on some copper base alloys including special 70-30 brass modified by 0.05% phosphorous addition. The result of the field test showed that the corrosion resistance of modified 70-30 brass was superior to that of plain brass.

1. 緒言

¹⁾ 第2報で高温高圧の水または蒸気による Cu-Zn 合金の腐食の基本反応について報告し、高温の水または蒸気によって Cu-Zn 合金の Zn 原子が選択的に酸化を受け、金属銅と ZnO の混合物を生ずること、およびその腐食形態は Zn 量の増大につれて選択的なヒゲ状のものから層状のものに変化して行くことなどを明らかにした。

しかし、Cu-Zn 合金の高温高圧の水および蒸気による腐食におよぼす添加元素の効果についてはまだ知られていないので、層状の腐食を受ける Cu-30% Zn 合金の腐食におよぼす添加元素の効果について検討し、添加元素の中には腐食に対してきわめて顕著な影響を与えるものがあることを明らかにした。

なお、特殊 α 黄銅のうち添加元素として主として 2% のアルミニウムを含有する合金、すなわちアルミニウム黄銅

(アルブラック)、は熱交換器管材として今日きわめて重要な合金となっている。そして、アルミニウム黄銅の高温高圧の水および蒸気による腐食事故例が報告されており、この腐食について知ることは特に有意義であるとみなされる。従って、アルミニウムを含む黄銅の高温高圧の水および蒸気による腐食について特に詳細に検討するため、別途実験を行なった。この結果は稿を改めて報告することとし、本稿では触れないこととする。

以下、主題の事項に関し、オートクレーブを用いて行なった実験の結果ならびに本実験の成果として得られた耐食性改良合金の一実地腐食試験例について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料の化学成分

試料合金として、Cu-30wt%Zn 合金（以下 wt は省略する）およびそれに添加元素として、As・Sb・P・Sn・

* 日本国金属学会誌, 26 (1962), 174 に一部発表

** 研究部

Table 1 Result of the corrosion test on Cu-30%Zn alloys containing various additional elements by exposure to water and steam at 300°C for 250 hours under the saturated pressure.

Chemical composition of specimens, wt %			Weight increase, mg/cm ²		Tensile strength, kg/mm ² (): degree of decrease, %		Elongation, % (): degree of decrease, %		Thickness of corrosion layer, μ			
Cu	Additive	Zn	Water	Steam	As prepared	Water	Steam	As prepared	Water	Steam	Water	Steam
69.85	None	R	2.48	1.61	34.1	27.7(19)	29.1(15)	65	45(31)	50(24)	40	30
69.15	As=0.04	R	2.54	2.98	30.9	24.6(24)	23.5(24)	58	48(17)	48(17)	57	60
68.17	As=0.09	R	4.21	4.46	30.7	20.2(34)	20.2(34)	63	33(48)	38(40)	96	85
67.18	As=0.34	R	4.48	4.70	30.4	18.4(40)	19.1(37)	65	33(49)	43(34)	99	95
69.14	Sb=0.18	R	3.39	3.39	33.7	21.0(38)	22.3(34)	60	30(50)	35(42)	75	84
66.45	Sb=0.48	R	16.77	16.83	—	—	—	—	—	—	270	290
66.30	Sb=0.94	R	26.49	37.28	—	—	—	—	—	—	378	368
67.51	P=0.05	R	0.49	0.59	34.0	33.3(2)	32.0(4)	65	60(8)	55(15)	3	6
70.69	P=0.41	R	0.46	0.45	42.2	41.2(2)	40.8(3)	50	40(20)	45(10)	8	13
69.84	Sn=0.27	R	0.84	0.75	33.6	31.9(5)	32.0(5)	50	53	50(0)	16	20
66.56	Sn=0.94	R	0.74	0.94	34.0	30.5(13)	30.1(12)	55	53(4)	63(0)	10	12
67.07	Sn=2.08	R	0.70	0.92	39.2	37.7(4)	36.2(8)	53	35(34)	35(34)	8	17
68.37	Fe=1.49	R	2.47	1.71	46.0	39.4(14)	40.8(11)	40	30(25)	35(13)	47	38
67.44	Ni=1.23	R	2.04	1.39	36.6	32.7(11)	33.2(9)	50	35(30)	45(10)	41	26
68.67	Ti=1.65	R	2.38	1.73	47.5	41.6(12)	43.2(9)	30	25(17)	25(17)	31	30
66.85	Zr=1.56	R	2.65	1.87	46.5	40.6(13)	41.0(12)	28	15(46)	20(29)	44	50

Fe・Ni・Ti および Zr のうちからいずれか 1 種の元素を添加した合金を高周波電気炉で黒鉛るつぼを用いて溶解し、金型に鋳込んだ。この試料合金の成分を Table 1 左欄に示す。

2・2 試験片

Table 1 に示した各合金の鋳塊を 0.50 mm に圧延し、長さ 110mm, 幅 10mm, 平行部の幅 5.0mm の引張試験片状の試験片を採取し、最後に 500°C × 1hr の焼鈍を行なって試験片とした。ただし、Sb を 0.48% または 0.94% 含有する合金は圧延が不可能であったので、鋳塊より直接 50 × 10 × 1.0mm のブロックを切取って試験片とした。

2・3 実験装置

試験片は高アルミナ製の磁製管に通し、ステンレス鋼製の枠の上段と下段に各 1 枚ずつ取付け、容量 5 ℥ の 18-8 ステンレス鋼製のオートクレーブの中に入れた。

2・4 実験条件

オートクレーブ中に蒸溜水 2 ℥を入れ、密閉し、110°C で脱気後オートクレーブ内の温度が 300°C、圧力がその温度の飽和圧力 86kg/cm² になってから 250 hr の間、腐食反応を生ぜしめた。試験時において枠の上段の試験片は蒸気中に下段の試験片は水中に露出された。

3. 実験の結果

オートクレーブより取出した各試験片はいずれも赤褐色のやや剥離性のある腐食生成物に覆われており、試験前の試験片に見られた光沢のある黄金色は完全に消失していた。これらの試験片について、腐食による重量変化量の測定、腐食による引張強さおよび伸びの変化の測定、および顯微

鏡による断面の腐食状況の観察などを行った。実験データを Table 1 に示す。

3・1 重量変化

各試験片は室温で乾燥後、腐食生成物をつけたまま秤量し、重量変化量を測定した。各試験片の重量はいずれも増加していた。重量増加量と添加元素量の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 において As または Sb を添加した試験片の腐食增量は、添加元素を含有しない試験片の腐食增量よりもかなり大きくなっている。たとえば、As を 0.09% 含有する合金の試験片の水中または蒸気中における腐食增量はいずれも添加元素を含有しない合金の腐食增量の約 2 倍に

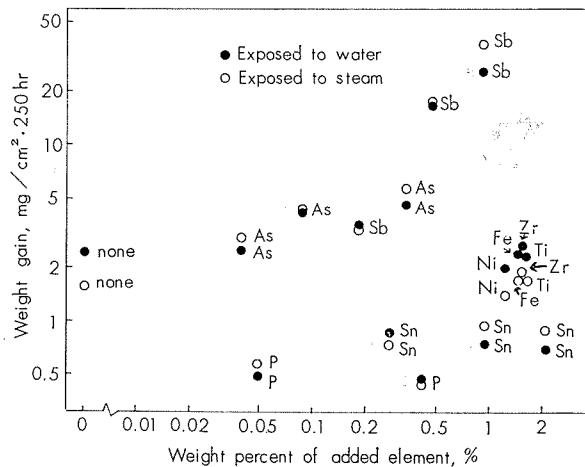


Fig. 1 Effects of added elements on the weight gain of Cu-30%Zn alloys exposed to saturated water and steam at 300°C for 250 hours.

相当する大きさであり、Sbを0.48%含有する合金の試験片の腐食増量は約8倍の大きさである。これに反して、PまたはSnを添加した合金の試験片の水中および蒸気中における腐食増量はいずれも 1 mg/cm^2 以下であり、添加元素を含有しない合金のそれよりも小さく、PまたはSnの添加は腐食を抑制しているように見受けられる。特にPは腐食抑制効果がきわめて大きく、0.05%の添加により腐食増量は添加元素を含有しない合金の腐食増量の1/4に低下している。Fe・Ni・TiまたはZrなどの元素の添加の影響はほとんどないように見受けられる。

3・2 引張試験

試験前後の試験片について引張試験を行ない、引張強さと伸びを求め、腐食による引張強さおよび伸びの減少率を算出した。引張強さの減少率と添加元素の関係をFig. 2に示す。伸びの減少率は腐食の形態が均一な層状のものであることからみて、腐食程度を十分に示し得ないと考えられるので、本報では省略する。

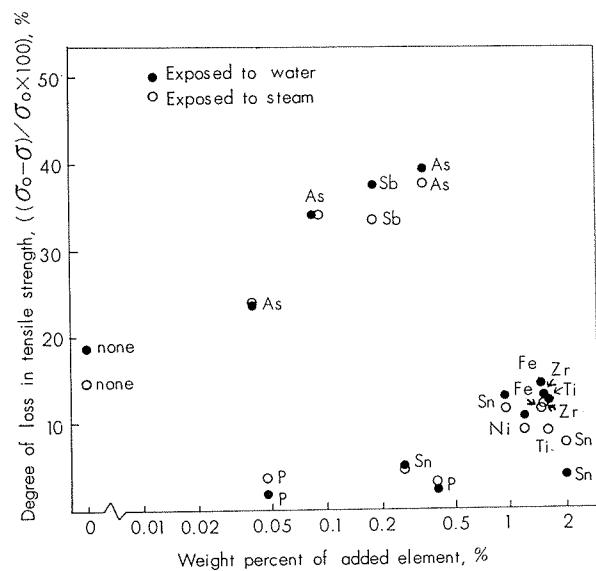


Fig. 2 Effects of additional elements on the degree of loss in tensile strength of Cu-30%Zn alloys exposed to saturated water and steam at 300°C for 250 hours.

Fig. 2において、Asを含有する試験片の引張強さの減少率は、水中および蒸気中に露出したものいずれもAs含有量の増加につれて増大しており、水中に露出したAsを0.34%含有する試験片ではその引張強さの減少率は39.5%に達しており、きわめて大きく、Asの添加が腐食を著しく促進するものであることは明瞭である。Sbを添加した合金のうちSbを0.18%添加した合金以外は、すでに述べたごとく、圧延加工が不能であって所定の試験片が得られなかつたため引張試験が行なえなかつたが、0.18%のSbを含有する試験片は水中および蒸気中に露出したものともに引張強さの減少率はかなり大きく、Sbの添加もAsと同様に腐食を促進する作用があるものと考えられる。これ

に反して、PおよびSnを添加した合金の試験片の引張強さの減少率は、添加元素を含有しない合金のそれよりもかなり小さいようであり、PおよびSnの添加は腐食を抑制する効果があるように見受けられる。また、Fe・Ni・TiまたはZrなどを添加した合金の試験片の引張強さの減少率は添加元素を含有しない合金のそれと大差なく、これらの元素の約1%の添加は腐食に対して大きな影響を持っていないものであるとみられる。

3・3 顕微鏡調査

各試験片の両端部の10mmの長手方向切断面を顕微鏡で観察した。各試験片はいずれも比較的均一な層状の腐食を受けていた(Photo. 1)。腐食層は第2報で詳しく述べたごとく、金属銅に類似した赤色の鈍い光沢を有していて、多孔質であり、脱亜鉛腐食層のようにみえた。腐食層の大略の厚さを顕微鏡によって測定し、腐食層の厚さと添加元素量の関係をFig. 3に示した。

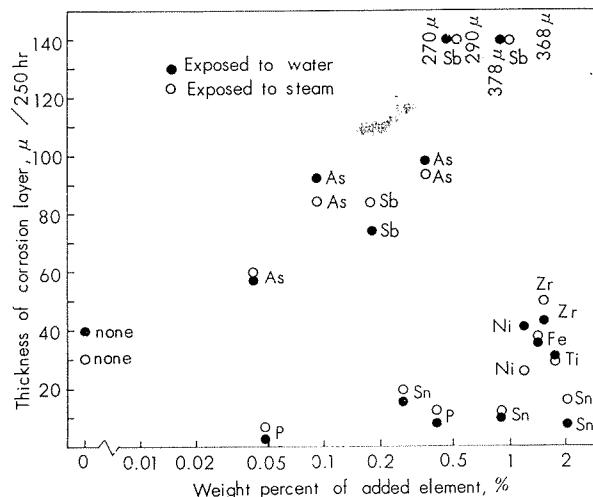


Fig. 3 Effects of additional elements on the thickness of corrosion layer formed on the surface of Cu-30%Zn alloys exposed to saturated water and steam at 300°C for 250 hours.

Fig. 3において、添加元素を含有しない合金の腐食層の厚さは水中に露出したもので、Photo. 1(a)のごとく約40μであるが、AsまたはSbを添加した合金の試験片の腐食層の厚さはそれよりも大きく、添加量の増加とともに増大している。たとえば、Asを0.04%、0.34%またはSbを0.18%含有する試験片のうち、水中に露出したもののがPhoto. 1(b)(d)および(e)のごとく、その腐食層の厚さはそれぞれ57μ、99μおよび75μに達している。そして、Sbを0.48%または0.94%含む合金では腐食層は更に厚くなっている(Photo. 1(f)および(g))。これに反しPまたはSnを添加した合金の試験片の腐食層の厚さはかなり減少しており、特にPを添加した合金の試験片の腐食層の厚さはいずれもきわめて小さい。たとえばPを0.05%またはSnを0.27%、0.94%添加した合金の試験片のうち、水中に露出したもののがPhoto. 1(h)

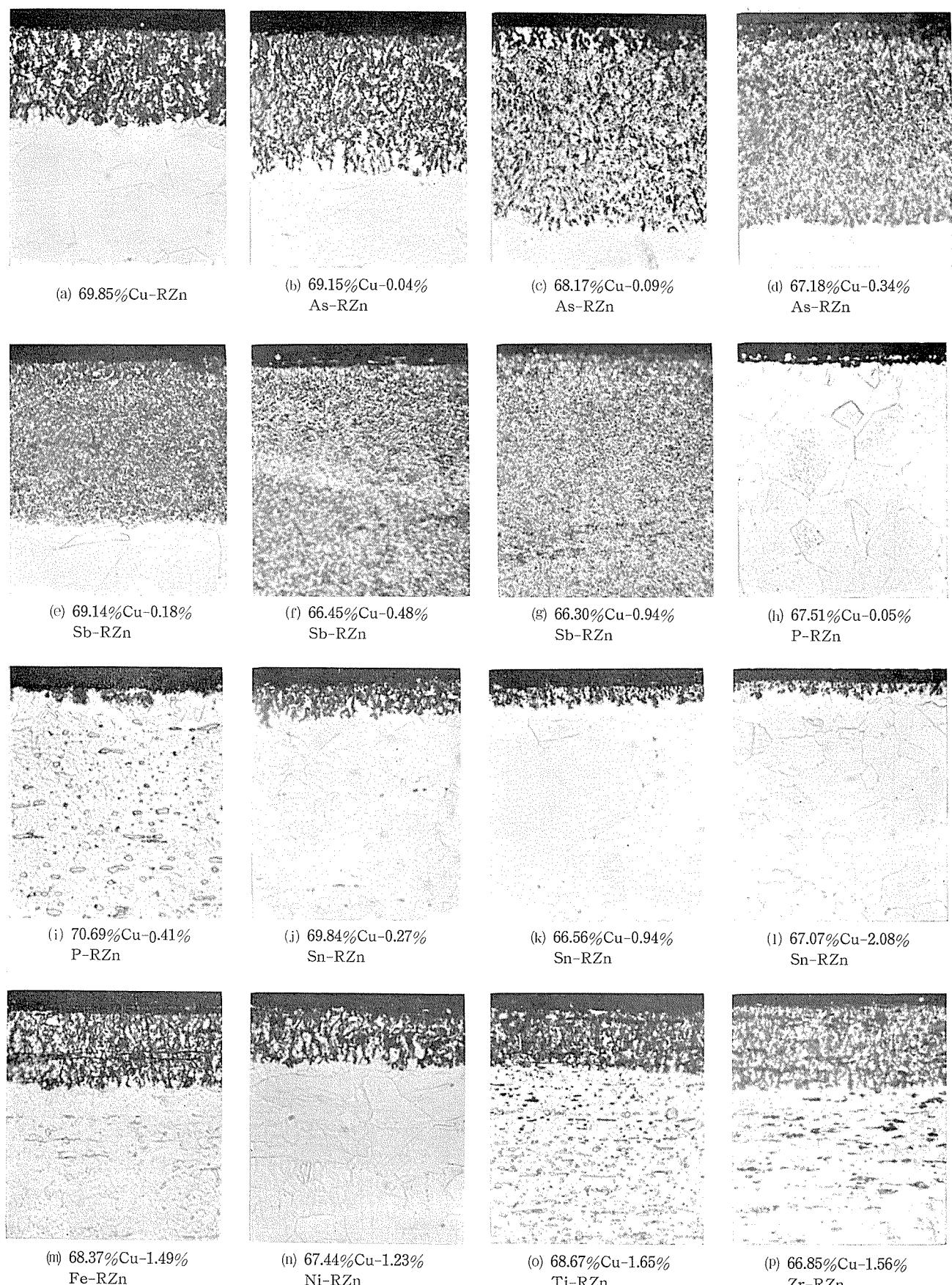


Photo. 1 Cross sections of Cu-30%Zn alloys containing some additional elements exposed to saturated water at 300°C for 250 hours, showing that the corrosion is promoted by addition of As or Sb but inhibited by P or Sn.

(j), および(k)に示すように、添加元素を含有しない黄銅に比して腐食層は浅い。Fe·Ni·Ti または Zr を添加した合金の各試験片の腐食層は水中および蒸気中に露出したもの、いずれも $25\sim50\mu$ であって添加元素を含有しない合金の腐食層の厚さと比較して大差なく、従って、これらの元素の添加は腐食に対し有意と考えられる影響を有していないものと考えられる。

4. 改良70-30黄銅の一実地腐食試験

上記の実験結果から、70-30黄銅の高温高圧の水および蒸気による耐食性は微量のリンの添加によって著しく改良されることがわかった。たまたま、某製塩プラントの濃縮缶において熱交換器に使用されていたアルミニウム黄銅管（アルブラック）が主として加熱蒸気側（ 220°C ）から粒界腐食を受け、一部の管については粒界腐食が引張応力の存在によりワレになり、漏洩に至る事故が生じた。そして

この熱交換器管の材質選定のために実地腐食試験が行なわれる機会があったので、他の供試材とともにリンを添加した70-30黄銅（改良70-30）も試験に供した。以下、本試験について、本報と関連のある事項について簡単に報告する。

4.1 供試材

試験に供した合金は次のものである。

- 1) 70-30黄銅, 2) 改良70-30黄銅 (Cu—32.4% Zn—0.05% P), 3) アルブラック, 4) 10%キュプロニッケル, 5) 20%キュプロニッケル, 6) 30%キュプロニッケル, 7) ニッケル銅合金（モネル合金）, 8) 試作合金2種

各合金の厚さ1.2mmの板より長さ150mm, 幅15mmのものを切出して試験片とした。

4.2 試験条件

試験片にある大きさの応力を附加した状態で腐食試験を行なうため、試験片を曲率半径660mmの円弧に固定して、

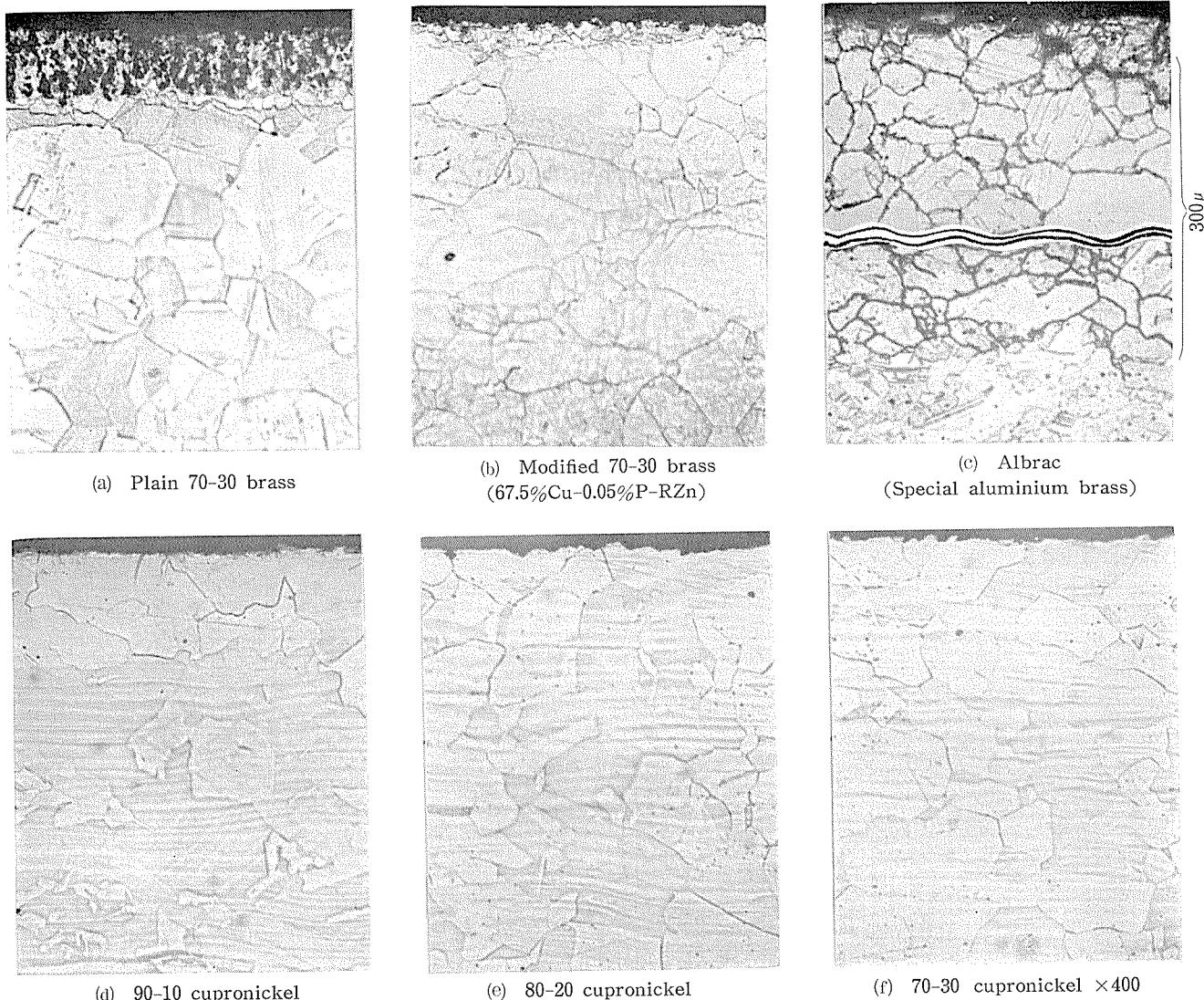


Photo. 2 Result of the field test on some copper alloys by exposure to steam at 220°C for 6 months in the heat exchanger of a salt refinery. (a) and (b) show the very beneficial effect of phosphorous addition to α brass. (c) shows the susceptibility to intergranular corrosion of aluminium brass.

温度 220°C の蒸気中に 6 ヶ月間露出させた。この状態において、最外周部には約 10kg/mm² の引張応力が作用することになる。

4・3 試験結果

220°C の蒸気中に 6 ヶ月間、試験片を曝露後、試験片を取り出しその後調査を行なった。

黄銅系合金の試験片に付加された曲げ応力は腐食試験中に熱影響を受けてほとんど完全に除去されていた。従って本腐食試験がどのような応力条件下においてなされたものとみるのが正しいか、はつきりしない。

各試験片の断面状況を観察したところ、Photo. 2 にみると黄銅には深さ 25μ 程度の層状腐食がみられたが、改良黄銅 (P: 0.05% 添加) の層状腐食の深さはそれに比してかなり浅く 10μ 以下であった。すなわち、このことから本報に述べたオートクレーブによる実験結果が、実地腐食試験において確認されたものとみられる。

なお、アルブラックには深い粒界腐食 (深さ 300μ) がみられた。このことは Cu-Zn 合金は Al の添加により高温高圧の水および蒸気によって粒界腐食を激しく受けようになることを明瞭に示すものであるとみられる。このことの詳細は稿を改めて、追って報告する予定である。

5. 考 察

以上の実験の結果から、As または Sb の添加が著しく腐食を促進する作用があること、および P または Sn、特に P の添加が著しく腐食を抑制する効果があることがわかった。¹⁾ 著者は第 2 報において、Cu-Zn 合金の高温高圧水中における腐食生成物の X 線分析を行ない、Cu と ZnO の混合物の回折像を得たが、その Cu の回折線はいずれも Zn を少量含有する方向にずれていた。このことから、腐食が Zn 原子の拡散を伴う現象であることを推察した。この考えに従えば、腐食速度を支配する有力な因子の一つに Zn 原子の合金内における拡散速度が考えられ、本実験において見受けられた特定の添加元素の腐食に対する顕著な作用はその添加元素が合金内における Zn 原子の拡散速度に大きな影響を与えていることに起因するものではないかという考え方も成立する。しかし、300°C 付近の温度における α 黄銅中の Zn 原子の拡散速度におよぼす微量添加元素の効果については信頼できるデータが見られないで、別に調査する必要がある。

本報における As-Sb および Sn などの添加元素の作用は第 3 報で述べた α アルミニウム青銅の高温高圧水中における粒界腐食におよぼすこれらの元素の作用とそれによく類似しており、何らかの共通性があるように想像されるが、このことについてもいまのところ明らかでない。

6. 総 括

Cu—30% Zn 合金が 300°C の飽和水および飽和蒸気の中で受けける腐食におよぼす添加元素—As-Sb-P-Sn-Fe-

Ni-Ti および Zr—の効果について調査し、次の結果を得た。

- (1) As または Sb の添加は腐食を著しく促進する。
- (2) P または Sn の添加は腐食を抑制する。特に P は 0.05 % の添加できわめてよく腐食を抑制する。
- (3) Fe-Ni-Ti または Zr などの添加は腐食に対して大きな影響を有していない。
- (4) P の添加 (0.05%) により耐食性を改良した黄銅が耐蒸気用の合金としてすぐれた耐食性を有するものであることを一実地腐食試験により確めた。

文 献

- 1) 佐藤：住友軽金属技報，5 (1964), 2
- 2) 大津、佐藤：住友軽金属技報，1 (1960), 22
- 3) 織田、村崎、上原：日本金属学会誌，25 (1961), 301
- 4) 佐藤：住友軽金属技報，5 (1964), 121

P

108

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 3, Jul. 1964

チタニウム合金の研究（第4報）

近 藤 豊
鈴 木 優 二 郎

住友軽金属工業株式会社

論文

チタニウム合金の研究 (第4報) *

近藤 豊** 鈴木脩二郎***

Studies on the Titanium Alloys (Rep.4)

by Yutaka Kondo and Shujiro Suzuki

In the previous papers (Rep. 1 and 2), the results of experiments on the workability, mechanical properties and heat treatment characteristics of several binary and ternary titanium alloy systems making use of comparatively high purity commercial sponge (BHN 110-120) generally used in Japan were described and three useful wrought titanium alloys, Ti-8%Mn, Ti-2%Al-2%Mn and Ti-5%Al-3%Mn were selected.

In this paper, the results of experiments on the following items [(1)-(6)] of Ti-2%Al-2%Mn and Ti-5%Al-3%Mn alloys are described and the mechanisms of heat treatments of these alloys are discussed. The results of experiments and the discussion of Ti-8%Mn alloy were described in the Rep.3.

- (1) Hot working
- (2) Effects of cold rolling and annealing on the hardness, tensile properties, bending properties, deep drawing properties and microstructures
- (3) Tensile properties at high temperature (up to 850°C)
- (4) Effects of solution temperature, cooling rate, aging temperature and time on the hardness, tensile properties and microstructures
- (5) Isothermal heat treatments
- (6) Fluctuation in the chemical composition and the mechanical properties

By the above studies the followings [(a)-(k)] were found and the typical values and specifications of the chemical composition and the mechanical properties of these alloys were determined as listed in Table 19.

- (a) 2Al2Mn is a medium strength alloy, suitable for the manufacturing of sheets, plates, bars and forgings and 5Al3Mn is a high strength alloy, for plates, bars and forgings.
- (b) Both alloys are heat resistant at moderate high temperature (up to approx. 500°C).
- (c) Hot workability is good in both cases.
- (d) Desirable heating temperature for hot forging
2Al2Mn: start 900~950°C, finish 850°C
5Al3Mn: start 950~1000°C, finish 900~950°C
- (e) Desirable heating temperature for hot rolling is 850°C for both alloys.
- (f) Cold rollability
2Al2Mn: good (limiting reduction in cold rolling without crack: >70%), but for the manufacturing of sheets the use of a special rolling mill such as a Sendzimir mill is desirable because of the high yield strength.
5Al3Mn: not good
- (g) Ending temperature of recrystallization
2Al2Mn: approx. 670°C 5Al3Mn: approx. 800°C
- (h) Desirable annealing procedure
2Al2Mn: heating to 700°C → air cooling
5Al3Mn: heating to 850°C → slow cooling (<150°C/hr) to 730°C → air cooling
- (i) Overheating beyond 900°C for 2Al2Mn and 950°C for 5Al3Mn is not permissible because of rapid grain growth.
- (j) Both alloys are at the right side of type ② or at the left side of type ③ in the model diagram Fig. 2 and β transus is approx. 910°C for 2Al2Mn and approx. 960°C for 5Al3Mn.
- (k) The useful state of 2Al2Mn is the annealed condition and in the case of 5Al3Mn is the annealed condition and 900°C × 1hr W.Q. → 600°C × 1hr aged condition. By the heat treatment this alloy is brought to higher strength.

* , ** , *** 次葉

本報では、先の第1報および第2報でそれまでの実験結果に基づいて選定した3種の実用化合金の中の、Ti-2%Al-2%Mn合金およびTi-5%Al-3%Mn合金につき、製造条件と諸特性を知る目的で、加工、焼純、高温性能および種々の熱処理特性についてやや詳しく検討した結果を報告する。他の1種Ti-8%Mn合金についての検討結果は先の第3報に報告したが、本報ではこれを含めた3種の合金についての総括も記した。

なお、本報では熱処理特性に関し論ずるさいに、先の第1報で説明したTi合金の熱処理模型図Fig. 2, 3-A, Bおよび4をしばしば引用するので、これらの図を以下に適宜再掲した。

VII. Ti-2%Al-2%Mn合金の研究

1. 状 態 図

Ti-Al系およびTi-Mn系の平衡状態図を示すことは省略するが、別の研究により³⁰⁾ Ti-2%Al基-Mn系の切断状態図が明らかになったので、それをFig. 72に示しておいた。Ti-2%Al-2%Mn合金は同図の点線のところにあたり、平衡状態の常温の組織は $\alpha+TiMn$ であるが、第1報に記したごとくTi-Mn系の共析反応は非常に遅いから、この合金でも普通の焼純材は $\alpha+\beta$ 組織であろうと推定される。なお、Ti-2%Al-Mn系のマルテンサイト変態阻止濃度ははつきりしていないが、第2報のTi-Al-Mn系のところで示したごとく、Ti-2%Al-7%Mn合金は全 β 領域から水冷すると残留 β 相になるから、Alが入ってもマルテンサイト阻止濃度が急に高Mn側にずれることはないようである。

2. 試 料 の 製 作

試料の製作に用いた鋳塊は、ボタンのブリネルカタサ116のスポンジで高純度Al(99.99%)と電解Mnを加え、消耗電極式2回溶解法により溶製した直径約200mm、長さ約320mm、約45kgのものである。合金元素および不純物の分析結果はTable 17のごとく偏析は認められず、また、超音波で内部探傷した結果、頭部近くの中央に1個の収縮孔がみられたほか内部欠陥は全く認められず、均一健全なものであった。なおこの鋳塊のブリネルカタサ測定結果は233で焼純しても大差なく、第3報に示したTi-8%Mn合金のような硬化はみられなかった。

* 本報は、現在当社で実用合金として製造している3種のTi合金を探求する過程で行なったTi合金に関する一連の研究（一部を1957年4月、1958年4月および1959年4月の日本金属学会大会ならびに1957年11月の軽金属研究会に発表）の第4報であり、第1報は本誌のVol. 2(1961), No. 2, P. 139~160に、第2報は同No. 3, P. 205~215に、第3報は同No. 4, P. 273~287にそれぞれ掲載した。なお、本報の内容中、Ti-2%Al-2%Mn合金については主として1957年4月の日本金属学会大会に、Ti-5%Al-3%Mn合金については主として1958年4月の同学会大会にそれぞれ発表した。

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所

*** 研究部

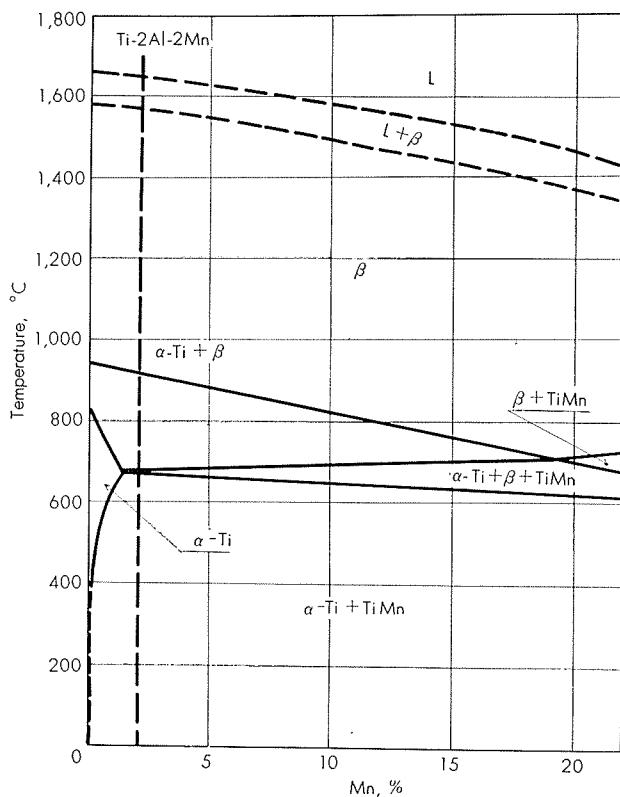


Fig. 72 Sectional diagram at 2%Al in the system Ti-Al-Mn.

Table 17 Chemical composition of ingot.
(Ti-2%Al-2%Mn alloy)

(1) Alloy elements

Part of ingot for analysis	Al, %	Mn, %
Upper surface	Center	2.02
	Circumference	2.03
Side surface	Upper	2.07
	Middle	1.94
	Lower	2.00
Lower surface	Center	2.02
	Circumference	1.97
Mean	2.00	2.12
Deviation	(+0.07 -0.06)	(+0.09 -0.04)

(2) Impurities

Impurity	Content, %
N	0.007
O	0.05
H	0.003
C	0.01
Fe	0.02
Si	0.02

以上の鋳塊から、Ti-8%Mn合金の場合に準ずる工程で、同様の注意を払い、熱間加工の加熱温度は初期の鍛造900~950°C、後期の鍛造850°C、圧延850°Cとして後記の各実験用の板と棒を製作したが、いずれの場合も加工ワレを全然生ぜず微細な組織の試料を得ることができた。

3. 冷間圧延

仕上り冷間圧延率を10, 30, 50および70%と変え、厚さ0.8mmにした板の冷間圧延のままおよび700°C×15分焼鈍後のビッカースカタサ、抗張性、屈曲性($R=t$, $2t$, $3t$ および $5t$ で試験)、エリクセン値および前に用いた深絞り性試験装置により限界絞り率を測定した結果をFig. 73に示した。

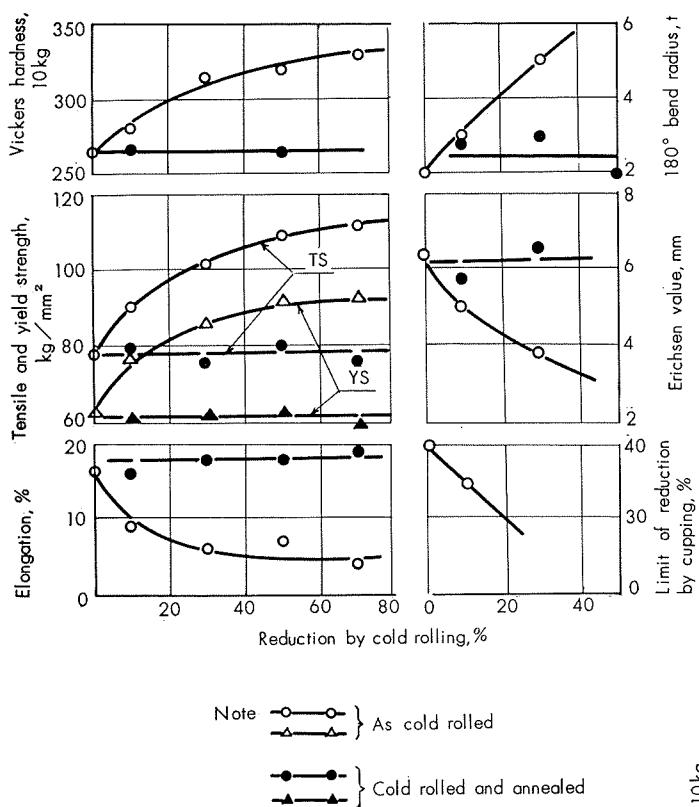


Fig. 73 Effect of cold rolling. (Ti-2%Al-2%Mn alloy sheets)

この結果より、本合金は相当強度の冷間圧延が可能で板用の合金として考え得ること、焼鈍前の冷間圧延率は焼鈍材の機械的性質にほとんど影響せぬこと、冷間圧延により成形加工性は比較的急に低下するが、強度の圧延を施しても伸びは数%あるから、成形加工を要さぬ用途に対しては冷間加工で強化したものの使用も考え得ることがなどわかる。

なお、以上の実験と別に、厚さ2mmまで熱間圧延後700°Cで焼鈍した板について冷間圧延の限界を求めたところ、80%以上圧延しても大きなワレを生じないことがわかり、すぐれた圧延変形能を再確認し得た。しかし、この合金もTi-8%Mn合金ほどではないにしろ降伏点が相当高いから、工業的な薄板の製造には

やはり多段圧延機の使用が望ましいであろう。

4. 焼 鈍

30%冷間圧延した厚さ1mm板につき機械的性質と焼鈍温度(加熱温度750°Cまでは空冷、それ以上は徐冷[約200°C/hr])の関係を求めた結果をFig. 74に示し、圧延のままと再結晶後(700°C焼鈍)の顕微鏡組織をPhoto. 22に示した。Fig. 74より、約200~500°Cの間では回復過程と考えられる比較的ゆるやかな軟化がみられ(この範囲では顕微鏡組織の変化はみられなかった)、500~670°Cの間で再結晶と思われるやや急な変化がみられる(非常に微細な $\alpha+\beta$ 組織なので再結晶に伴う明確な変化は認められ

なかつたが、この温度範囲でPhoto. 22の左右にみる程度の多少の変化がみられた)。これより上の温度では温度の上昇に伴う変化はわずかで、この試料の再結晶完了温度は約670°Cと推定され、標準焼鈍温度はこれよりやや上の700°Cにすればよいと考えられる。なお、焼鈍前の加工度の影響を知るために、10および70%冷間圧延した試料についてもビッカースカタサと焼鈍温度との関係を求めてみたが、いずれの場合にも再結晶完了温度は650°C~700°Cの間と思われる結果が得られ、焼鈍温度はやはり700°Cを標準にすればよいことが確かめられた。

5. 高温抗張性

標準焼鈍(700°C×15min、空冷)した厚さ1mmの板について高温における抗張性を測定した結果をFig. 75に示した。なお加熱雰囲気はすべて大気中で各温度に10分保持後引張した。この図から、各温度における抗張性を知ることができ強度は温度の上昇とともに低下するが400~500°Cまではかなりの強度を保持すること、伸びは他の合金の場合と同じ

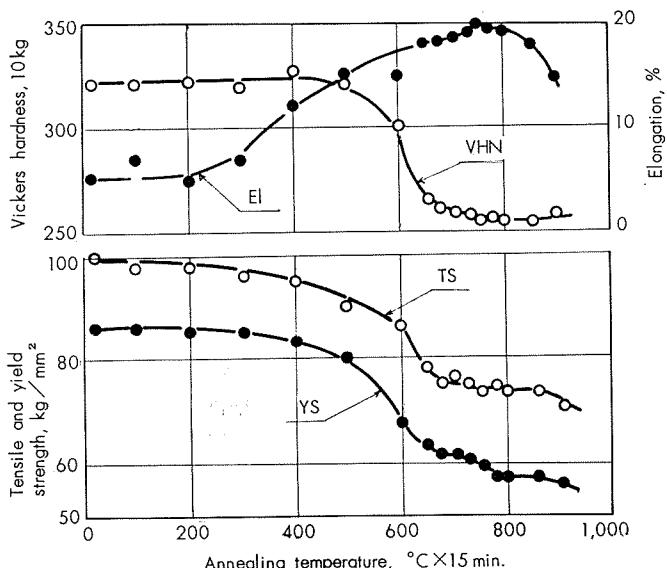


Fig. 74 Effect of annealing temperature. (30% cold rolled Ti-2%Al-2%Mn alloy sheets)

く400°Cまでは常温とほとんど変わらず500°C以上で急激に増大すること、700°C以上では伸びが100%を越えて熱間加工温度ではすぐれた変形能を有することなどがわかる。

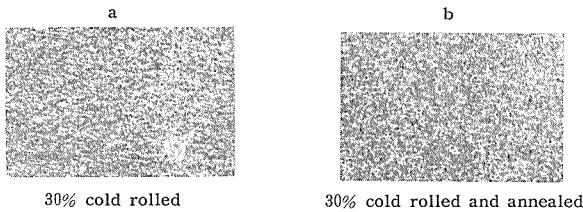


Photo. 22 Microstructure of cold rolled and annealed sheets. (Ti-2%Al-2%Mn alloy), ($\times 100 \times 1/2$)

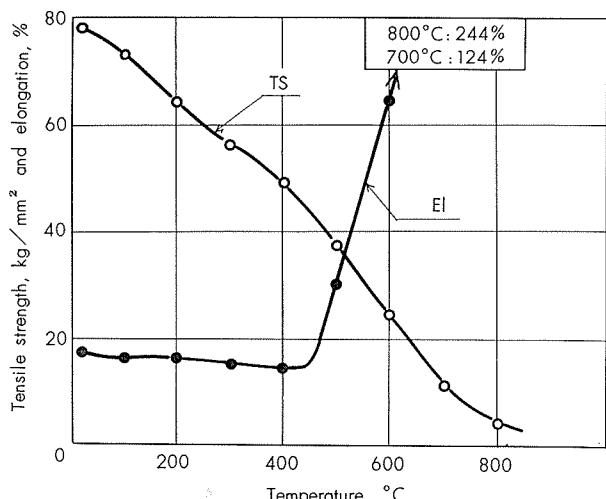


Fig. 75 High temperature tensile properties of annealed sheets. (Ti-2%Al-2%Mn alloy)

6. 加熱温度および冷却速度と性能および組織との関係

以上に標準焼鈍材の機械的性質、顕微鏡組織、冷間圧延性、焼鈍特性および高温抗張性に関する実験の結果を記したが、次にはこの合金の熱処理特性を調べる第一として掲題に関する以下のような実験を行なった。

6・1 試 料

熱間圧延後標準焼鈍した厚さ1mmの板および熱間鍛造後標準焼鈍した直径15mmの棒を試料とした。

6・2 実 験

板について：600, 700, 730, 750, 780, 800, 900, 950および1000°Cにそれぞれ15分保持後、水冷、空冷および徐冷(約200°C/hr)し、各試料についてカタサおよび抗張性を測定、また、板の圧延方向に平行な断面の顕微鏡組織を調査した。なお、徐冷については以上のほか830, 850, 880および930°Cの処理も行なった。

棒について：900および1000°Cにそれぞれ30分保持後、水冷、油冷、沸騰水中に投入(10分間保持後空冷)、空冷および徐冷(約200°C/hr)し、各試料について長さ方向に直角な断面のカタサ分布を測定、また同断面の顕微鏡組

織を調査した。

6・3 実験結果と考察

板の熱処理に伴う機械的性質の変化をFig. 76に、顕微鏡組織をPhoto. 23および24に、各熱処理を施した棒のカタサをFig. 77に(この図のカタサは断面5ヶ所で測定した値の平均)、900および1000°Cから水冷した棒の断面のカタサ分布をFig. 78にそれぞれ示した。棒の顕微鏡組織を示すことは省略したが、同一熱処理の板とほとんど同じで、また、断面の場所による違いも認められなかった。

これらの結果より次のようなことを知りかつ考察し得る。

(a) 約730°Cまでは加熱温度および冷却速度による性能および組織の変化がみられない。Fig. 72に示した平衡状態図によると、共析点は約700°Cで、これ以上では温度により $\alpha+\beta$ の量比が変る訳であるが、730°Cでは β の量がわずかなので、急冷しても性能に影響をおよぼさないのであろう。

(b) 730~800°Cの間でわずかではあるが加熱温度および冷却速度による性能の差が現われ始め、800~900°C間は水冷と空冷の実験値がないのではっきりせぬが、900°C以上では明らかに大きな相違が認められる。実験の結果を詳しく観察し、前に第1報で説明した熱処理模型図(以下に適宜再掲)を参照して考察した結果を記せば以下のとくである。

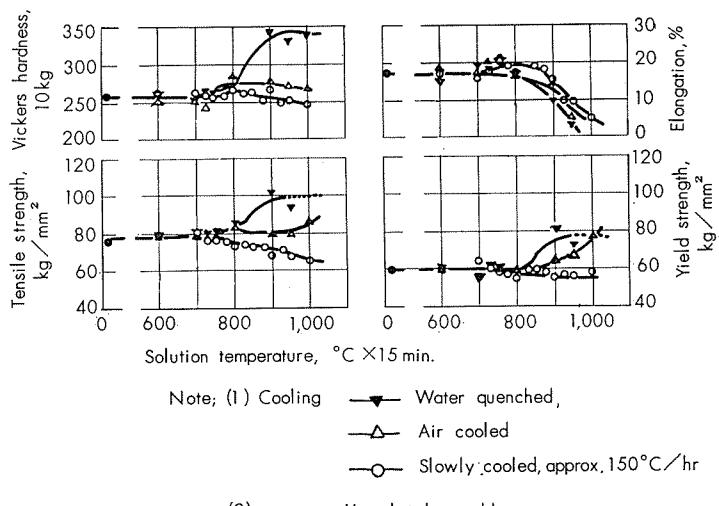


Fig. 76 Effects of solution temperature and cooling rate. (Ti-2%Al-2%Mn alloy sheets)

(c) 900°Cまでは水冷試料のカタサおよび強度が温度の上昇について高くなっているが、これより上では温度が上がってもそれ以上硬化せず、900°C近くで全 β になるのであろうと推定される。また、顕微鏡組織は850°Cまでは冷却速度に関係なく非常に細かい $\alpha+\beta$ 組織であるが、900°Cで処理の試料は結晶粒度が相当大きくなってしまい、水冷のものはマルテンサイト状の生地の中に少量の前からある α が点在する組織、徐冷のものは層状の $\alpha+\beta$ 組織になって

いる。930~1000°Cで処理の試料は結晶粒が非常に粗大で急冷のものはマルテンサイト組織。徐冷のものは粗大な層状の $\alpha+\beta$ (Widdmanstätten組織) になっており、加熱時に全 β 域に入ったものと考えられる。以上の結果より、

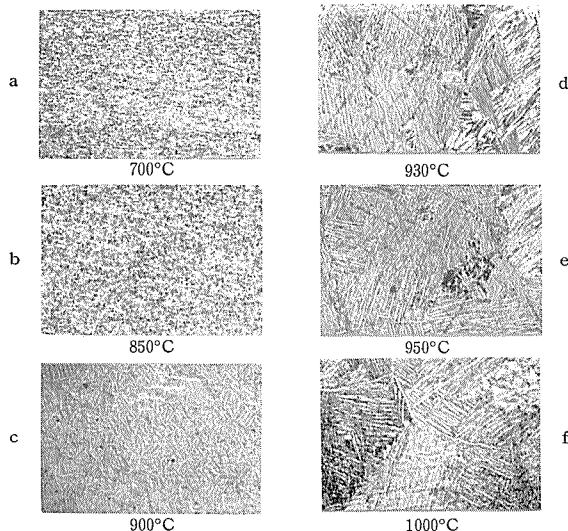


Photo. 23 Microstructure of sheets slowly cooled from each temperature,
(Ti-2%Al-2%Mn alloy), ($\times 100 \times 1/2$)

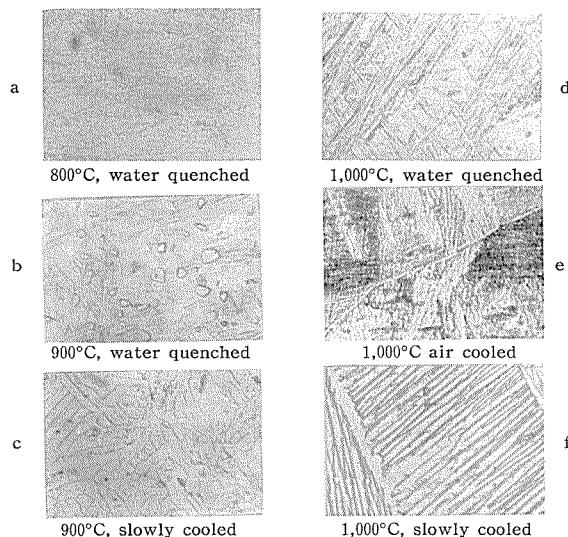


Photo. 24 Microstructure of sheets cooled from 800, 900 and 1000°C.
(Ti-2%Al-2%Mn alloy), ($\times 500 \times 1/2$)

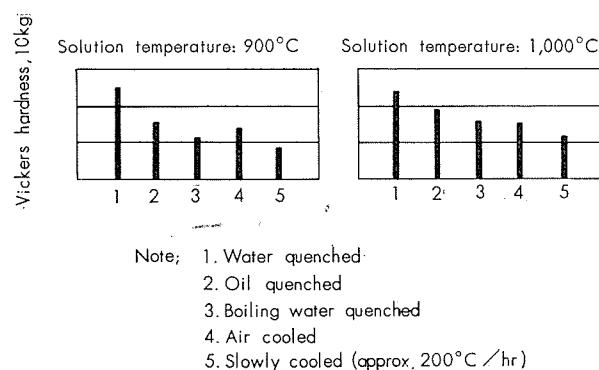


Fig. 77 Effect of cooling rate.
(Ti-2%Al-2%Mn alloy 15mmφ bars)

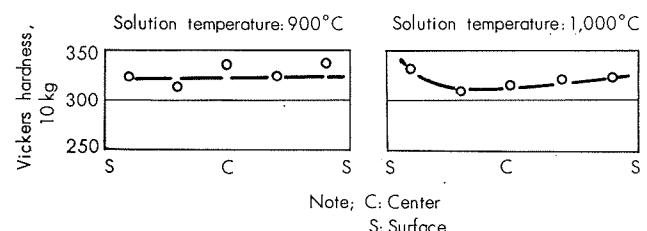
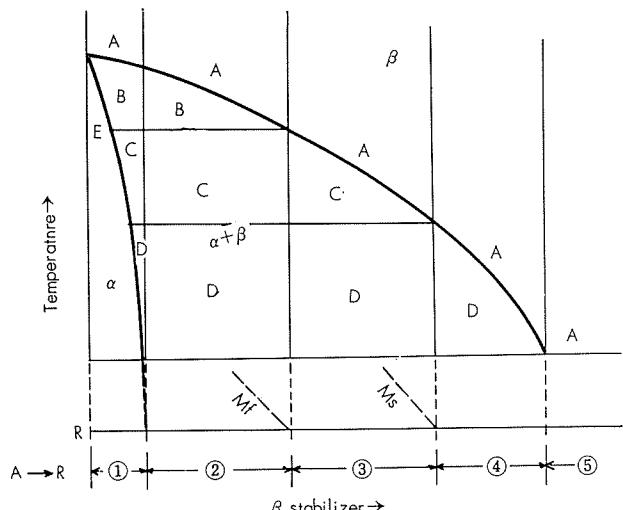


Fig. 78 Hardness distribution of water-quenched 15mmφ bars. (Ti-2%Al-2%Mn alloy)

この合金の β Transusは900°Cよりわずか上にあると推定され、Fig. 72の平衡状態図とおおむね一致している。

(d) 上記のごとく全 β 領域および β Transusに近い $\alpha+\beta$ 域より水冷したものにマルテンサイト組織がみられる事と、あとに焼モドシの項で示すごとく全 β 域から水冷したものは焼モドシ過程でほとんど硬化せず、多量の残留 β があるとは考えられぬこと、しかし β Transusより少し下の900°Cから水冷したものは400°C近くで ω の形成によると考えられる硬脆化がみられ、急冷材に残留 β の存在が考えられることなどより、本合金は熱処理模型図 Fig. 2



Composition	Heating temperature	Phase	
		Slowly cooled to temperature R	Rapidly cooled to temperature R
①	A	α	α' $\alpha+d'$
	B	α	$\alpha+\alpha'+\beta r$
	C	α	$\alpha+\beta r$
	D	α	α
	E	α	
②	A	$\alpha+\beta$	α'
	B	$\alpha+\beta$	$\alpha+\alpha'$
	C	$\alpha+\beta$	$\alpha+\alpha'+\beta r$
	D	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta r$
③	A		
	C	$\alpha+\beta$	$\alpha'+\beta r$
	D	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta r$
④	A	$\alpha+\beta$	βr
	D	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta r$
⑤	A	β	β

Fig. 2 Effects of composition, heating temperature and cooling rate on the structure of Ti alloys.
(Reillustration of Fig. 2 in Rep. 1)

の②の右寄りまたは③の左寄りの型と考えられ、冷却に伴う挙動が前記8%Mn合金の場合より複雑になってくる。

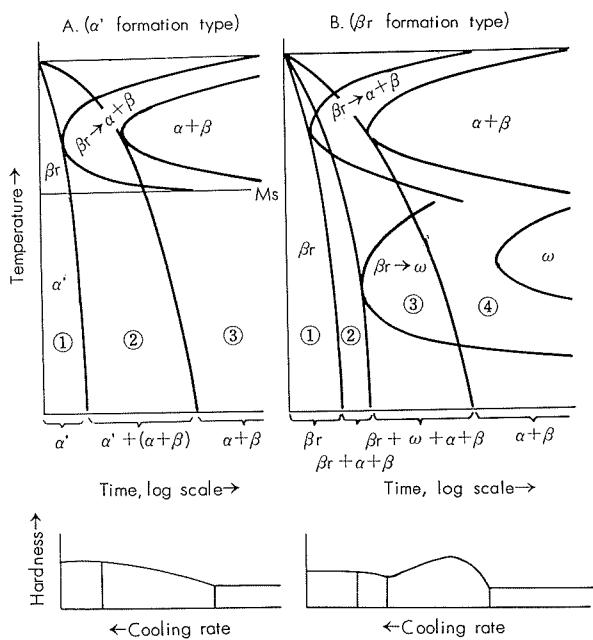


Fig. 3 Model diagrams for heat treatments of Ti alloys.
(Reillustration of Fig. 3-A, B in Rep. 1)

(e) Fig. 76 および 77 にみると、全 β 域の 1000°C からの冷却では冷却速度が速いほど硬化している。前記のごとく 1000°C からの急冷では残留 β の生成がほとんど考えられぬから、冷却に伴う挙動を考察する TTT 図の模型としては熱処理模型図 Fig. 3-A を適用してよいと思われ、冷却速度が速いと硬化するのは、同図において冷却曲線が左へ寄り α' の量が増すからであろう。なお、空冷試料は冷却速度が相当速い。板 : $350^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 前後、棒 : $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 前後) にもかかわらず、硬化量で顕微鏡組織も徐冷材に近いから、本合金の $\beta\text{r} \rightarrow \alpha + \beta$ の終了線は相当短時間側へ出張っており、凸部は空冷の冷却曲線の比較的近くまでできているものと推定される。

(f) 次に β Transus より少し下の 900°C からの冷却では、Fig. 76 および 77 にみると、板の場合には 1000°C の時とおおむね同じ傾向が示されているが、棒の場合には空冷試料が沸騰水へ投入したものよりかえって硬く 1000°C

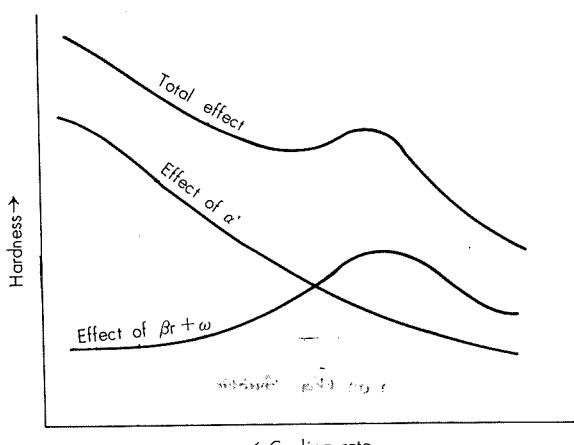


Fig. 79 Model diagram for the effect of cooling rate on hardening of Ti alloys.

の時と若干異なった傾向が示されている。 900°C から冷却の場合にはこの温度で安定な β (この合金の組織より若干高濃度側へずれている) が反応する訳で、この β は前記のごとく急冷により多くの部分が α' に一部が残留 β になると思われるから、TTT図の模型として α' になる分については Fig. 3-A を、残留 β になる分については Fig. 3-B を適用し、両者を合わせて考えてみよう。 α' の分については前記 1000°C の場合と同じく冷却速度がおそいほど軟かくなると考えられる。残留 β になる分は、冷却速度がおそくなり曲線が右方へずれると、残留 β の量は減るが残留 β 中の ω の量が増し、第 3 報で Ti-8%Mn 合金の場合にも記したようにある冷却速度まではかえって硬度が高くなることが考えられる。この二つの効果が Fig. 79 のように合成された結果以上のような異常が現われたものであろう。

(g) 次に β Transus よりずっと下の 800°C からの冷却を考えてみよう。この場合は Fig. 76 にみると水冷してもあまり硬化しておらず、また、冷却速度による差もわずかである。これは 800°C では反応にあずかる β の量が 900 および 1000°C の場合よりも少ないと、この β は相当高濃度で、顕微鏡組織 (Photo. 24) でははつきりわからないが急冷により生ずる相は残留 β が主で α' は少量かまたは全然ないであろうこと (熱処理模型図 Fig. 2において、C の温度範囲であれば α' と残留 β を生ずるが、D であればすべて残留 β になる)、 β が高濃度なので TTT 図の ω の開始および終了線が比較的長時間側にずれ、従って冷却過程で $\beta\text{r} \rightarrow \omega$ の反応があまり進行していないのであろうことなどによるものと考えられる。

(h) Fig. 78 に示したごとく、棒の断面のカタサ分布は急冷した試料でもおおむね均一で、第 3 報に示した Ti-8%Mn 合金の場合のように内部が著しく硬くなる現象は認められなかったが、本合金の場合には以上に考察したごとく冷却過程で残留 β の ω 化があまり起らぬからであろう。 1000°C から水冷のものでは、わずかではあるが内部の方がかえって軟くなっている傾向さえみられ、これは内部の方が冷却が遅れて α' の生成が少なかったためであろうと考えられる。

(i) 水冷する試料の韌性は 900°C 以上の加熱により急激に低下し、空冷および徐冷の試料も水冷ほどではないが 900°C 以上の加熱で徐々に低下している。前者は α' 化と結晶粒の粗大化によるもの、後者は主に結晶粒の粗大化に基づくものであろう。

7. 焼モドシの影響

$700, 800, 900$ および 1000°C から水冷および徐冷 ($200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$) した試料について機械的性質と焼モドシ温度との関係を求めた結果を Fig. 80 に示した。なお、各試料はいずれも前記 6 の実験に使用したものと同じ熱間圧延後標準焼純した厚さ 1.0mm の板から採取し、焼モドシ後の冷却はすべて空冷とした。

以上の実験結果から、焼モドシの影響について次のようなことがわかる。

(a) 各温度から冷却のもの共徐冷材は焼モドシによって性質が変化しない。この実験の場合、徐冷の冷却速度は前記のごとくすべて約 $200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ としたが、前の Fig. 76 にみるごとく冷却に際しても全然硬化せず、焼モドシしても硬化しないのであるから、本合金の場合にはこの冷却速度で充分安定な状態が得られるようである。水冷と徐冷との間の速度で冷却したものの焼モドシについては検討しなかったが、前記のごとくこの合金では TTT 図の $\beta\text{r} \rightarrow \alpha + \beta$ の終了線が比較的短時間側にあるようなので、上記より速い冷却速度でも安定状態が得られるであろうと推測される。

(b) 700°C から冷却のものは水冷材でも焼モドシ硬化がみられない。水冷のままで硬化がみられることは前記したが、それを焼モドシしても硬化せぬのであるから、 700°C

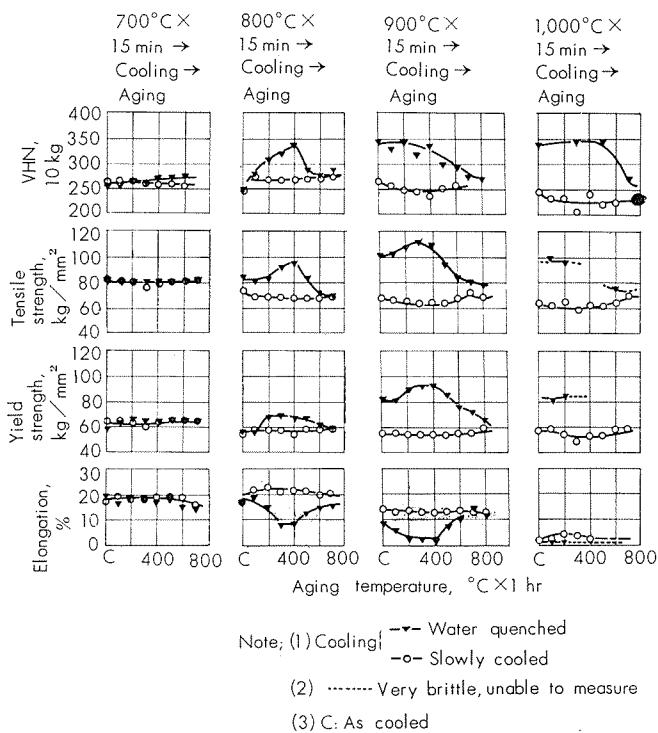


Fig. 80 Effect of aging temperature.
(Ti-2%Al-2%Mn alloy sheets)

からの冷却では不平衡相を生じないものと考えられる。 700°C は前記のごとくこの合金の標準焼鈍温度であり、焼鈍後急冷しても良い訳であるから実用上好ましい特性といえる。

(c) 第3報に示した Ti-8%Mn 合金の場合ほど著しくはないが、 800 および 900°C より水冷のものでは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ から始まり 400°C で最高になる硬脆化がみられ、これは前記 (6.(f)(g)) のごとく急冷で生じた残留 β が再加熱により ω 化したことによるものと思われる。 800°C から急冷したものの方が反応にあずかる β の量は少ないはずなのに、 900°C と同等またはかえって大きい硬化が示されてい

るのは、冷却にさいし 900°C のものは β の大部分が α' になって残留 β は比較的少なくなるのに対し、 800°C のものは β の多くが残留 β になり、残留 β の量は 800°C のものの方がかえって多いからであろう。

700°C と 800°C の間および 800°C と 900°C の間については実験していないが、このような合金では残留 β の量が最高になる溶体化処理温度がある訳で、焼モドシ硬化量はその温度で最大になるであろうと考えられる。しかし、この合金は前にも記したように熱処理模型図 Fig. 2 の②の右方または③の左方に該当する合金であるから多量の残留 β を生ずることは考えられず、Ti-8%Mn 合金 (同図の④に該当、 β 域からの急冷で全部残留 β になる) のような著しい焼モドシ硬化は期待し得ないであろう。

(d) 800°C から急冷のものは冷却のままでは大した硬化が示されなかつたが (6.(g) 参照)、上記のごとく焼モドシ過程では硬化している。このようなケースは後述の Ti-5%Al-3%Mn 合金の場合にもみられ、多少でも残留 β を含むおそれのある合金は、冷却のままで硬化しておらぬから安定状態になっていると考えることは適當でなく、必ず焼モドシ過程について検討してみる必要がある。

(e) 1000°C から水冷のものでは以上のような焼モドシ硬化がほとんどみられない。これは 6.(d) (e) でも記したように急冷状態で大部分が α' になっており、残留 β をほとんど含んでいないためであろうと思われる。

(f) 各温度から急冷のものとも、 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 以上の焼モドシではカタサおよび強度が低下して靭性が増し、 700°C では標準焼鈍材に近くなる。このような高温では、残留 β が ω になる過程を経ずに分解して安定な $\alpha + \beta$ になるからであろう。しかし、 900 および 1000°C から急冷したものの靭性は焼鈍材並にはならず、殊に 1000°C から急冷のものはほとんど靭性が回復していないが、これは結晶粒の著しい粗大化によるものであろう。(Photo. 24 参照) 以上の 6. および 7. の実験で熱処理に伴う性能および組織の変化を知り得、また、その機構を考察したが、実験の範囲ではカタサおよび強度を高くしたものは熱的に不安定でかつ靭性に乏しく、安定した高い強度とすぐれた靭性をあわせ持つ熱処理法は得られなかった。総合的にみて、この合金では結局焼鈍状態が最も実用的であるといえよう。

8. 恒温変態

この合金の熱処理には α' , βr および ω が関与してその機構はなかなか複雑であるが、恒温変態処理により焼入焼モドシ処理と違った特殊な挙動や性能が得られぬかを探究すべく、次のような実験を行なった。

8・1 試 料

熱間鍛造後標準焼鈍した直径 15mm の棒を試料とした。

8・2 実 験

900 および 1000°C に 30 分保持後、すみやかに沸騰水 (100°C)、 200°C から 900°C まで 100°C おきのオイルバスま

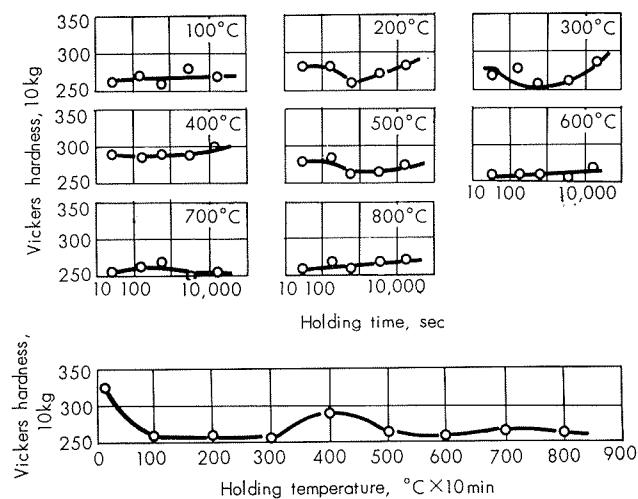


Fig. 81 Results of isothermal heat treatment
[Ti-2%Al-2%Mn alloy 15mmφ bars, 900°C × 30min → each temperature × time → (slow cooling → 700°C) → air cooling]

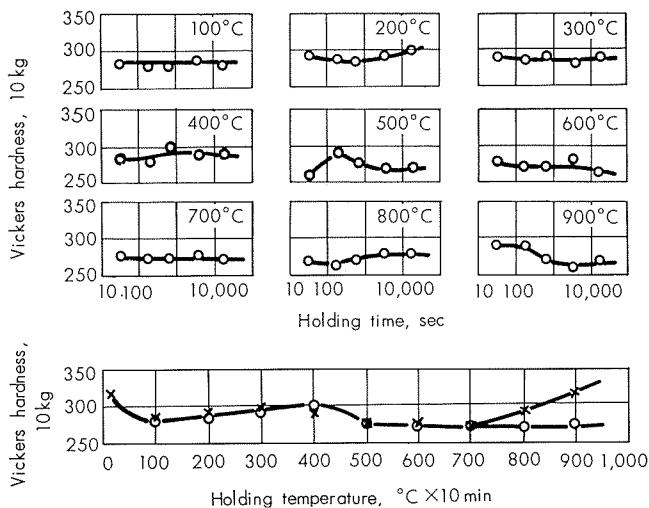


Fig. 82 Results of isothermal heat treatment.
[Ti-2%Al-2%Mn alloy 15mmφ bars, 1000°C × 30min → each temperature × time
→ ○ : (slow cooling → 700°C) → air cooling,
→ × : WQ]

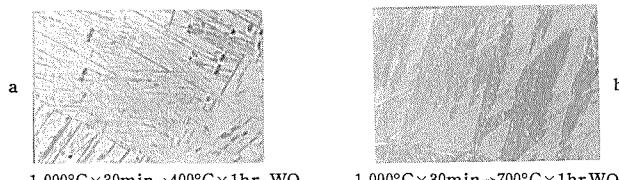


Photo. 25 Microstructure of isothermally heat-treated 15mmφ bars.
(Ti-2%Al-2%Mn alloy), ($\times 500 \times 1/2$)

たはソルトバス中に投入、それぞれ30秒、3分、10分、1時間および5時間保持してから空冷（一部のものについては水冷の処理も行なった）し、各試料について長サ方向に直角な断面のビッカースカタサ分布を測定、また、同断面の顕微鏡組織を調査した。

8・3 実験結果と考察

カタサ（断面5ヶ所の平均）と保持時間および温度との関係を Fig. 81 および 82 に示し、一部の試料の顕微鏡組織

を Photo. 25 に示した。なお、試料の断面のカタサ分布は示さなかったがいずれもおおむね均一であった。

これらの結果から次のようなことを知りかつ考察し得る。

(a) 各試料とも一般にカタサが低く、保持温度および時間の顕著な影響は認められないが、これは試料が棒で保持温度までの冷却速度が比較的遅く、冷却途中で相当量の安定な $\alpha + \beta$ を生じ、硬化に寄与する α' や残留 β が少なくなってしまったためと思われる。

(b) 900°C から処理の場合にはやや明確に、1000°C から処理の場合にはわずかに、300~400°C の保持による硬化がみられる。この硬化は α' の生成にも関係はあるが、400°C 近くで最高になっていることより、おもにその温度で存在している残留 β の ω 化によるものではなかろうと考えられる。1000°C および 900°C から常温まで急冷した場合には前記 6. のごとく α' による硬化が主になるが、保持温度が高くなるにつれ Ms および Mf 点が低濃度側へずれて（熱処理模型図 Fig. 2 参照） β_r/α' の比が大きくなり、かつ、400°C までは TTT 図の ω 開始線が短時間側へ出張つてくるであろうから 400°C までは残留 β の ω 化による硬化が順次大となり、これより上の温度では β_r が比較的速く分解して焼鈍状態に近づくのである。以上のような挙動を顕微鏡で確認することはできなかつたし、また、試料が保持温度から常温まで冷却されるときに、保持温度で ω 化しつつあったまたは ω になってしまった残留 β がマルテンサイト化するものか否かなどもはっきりしていないので、以上のような説明の当否は更に検討を要する。しかし、他に適当な説明もつかず、上記の硬化は何らかの意味で ω に関係したものであろうと思われる。なお、Fig. 82 で 800 および 900°C に保持後水冷した試料は相当硬化しているが、これはその温度からの焼入効果によるものであろう。

以上のごとく、恒温変態処理で特にすぐれた性能を期待することはできず、また、この合金の変態には α' 、残留 β および ω が複雑に関与するのでこの結果のみから TTT 図を描くことはできなかつたが、恒温変態に伴う挙動の一端を知ることはできた。

VII Ti-5%Al-3%Mn 合金の研究

1. 状 態 図

23)

最近別の研究により Ti-5%Al 基-Mn 系の切断状態図が明らかになったので、それを Fig. 83 に示しておいた。Ti-5%Al-3%Mn 合金は同図の点線のところにあたり、平衡状態の常温の組織は $\alpha + \alpha_2 + \text{TiMn}$ であるが、第 1 報に記したごとく Ti-Mn 系の共析反応は非常に遅いから、この合金でも普通の焼鈍材では共析相は現われないと推定される。

2. 試 料 の 製 作

試料の製作に用いた鉄塊は、ボタンのブリネルカタサ 116 のスパンチに高純度 Al (99.99%) と電解マンガンを

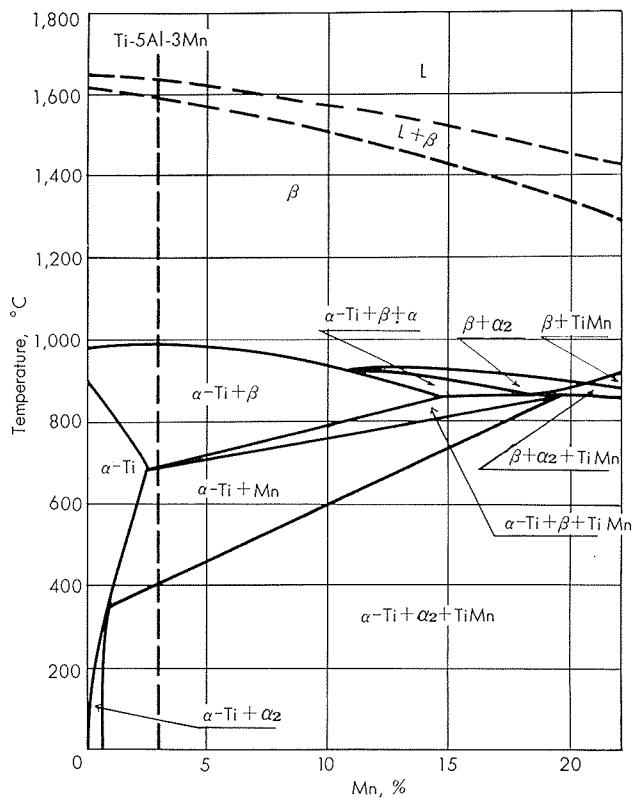


Fig. 83 Sectional diagram at 5% Al in the system Ti-Al-Mn.

Table 18 Chemical composition of ingot.
(Ti-5%Al-3%Mn alloy)

(1) Alloy elements

Part of ingot for analysis		Al, %	Mn, %
Upper surface	Center	5.13	2.98
	Circumference	5.13	2.90
Side surface	Upper	5.11	2.91
	Middle	5.00	2.91
	Lower	5.20	2.94
Lower surface	Center	5.08	2.88
	Circumference	5.16	2.87
Mean		5.12	2.91
Deviation		(+0.08 -0.12)	(+0.07 -0.04)

(2) Impurities

Impurity	Content, %
N	0.010
O	0.06
H	0.003
C	0.01
Fe	0.05
Si	0.02

加え、消耗電極式2回溶解法により溶製した直径約300mm、長さ約530mm、約170kgのものである。合金元素および不純物の分析結果はTable 18のごとく偏析はほとんどなく、また、超音波で内部探傷した結果、頭部近くの中央に1個の収縮孔がみられたほか内部欠陥は全く認められず、均一健全なものであった。なお、この鋳塊のブリネルカタサ測定結果は309で、焼鈍してもほとんど下らず、この合金の場合にも第3報に示したTi-8%Mn合金のような硬化はみられなかった。

以上の鋳塊から、Ti-8%Mn合金の場合に準ずる工程で、同様の注意を払い、熱間加工の加熱温度は初期の鍛造950~1000°C、後期の鍛造900~950°C、圧延850°Cとして後記各実験の棒と板を製作したが、いずれの場合も加工ワレを全然生ぜず微細な組織の試料を得ることができた。

3. 冷間圧延

熱間圧延後850°Cで30分焼鈍（徐冷）した厚さ1.5mmの板を冷間圧延し、圧延のままおよび圧延後焼鈍した板の機械的性質と加工度の関係および圧延の限界を求めた。結果はFig. 84のごとく、30%の圧延では特に問題なく試片を採取し得、焼鈍によりおおむね圧延前の機械的性質に復帰したが、40%以上圧延のものは非常に硬脆で機械的性質を測定し得ず、また、約55%以上は大きなワレを生じて圧延不能であった。第3報のTi-8%Mn合金あるいは前述のTi-2%Al-2%Mn合金が70%以上冷間圧延可能であったのに比べ、本合金は以上のとく冷間圧延性不良であるから、薄板としての実用は望み難く、厚板、棒および鍛造品としての使用を考えるべきであろう。

4. 焼 鈍

30%冷間圧延した厚さ約1mmの板について焼鈍温度（焼鈍後はいずれも徐冷）と機械的性質との関係を求めた結果をFig. 85に示した。顕微鏡組織をあわせ調査した結果、600°Cまでは回復の過程、600~800°Cで再結晶が起り、800°Cでおおむね終了しているように思われた。なお、顕微鏡組織の写真は示さなかつたが、前に示した2%Al-2%Mn合金の組織の変化とおおむね同様であった。

以上の結果より、この合金の標準焼鈍温度は再結晶完了よりやや上の850°Cにするのがよいと考えられる。なお、焼鈍前の加工度の影響を確かめるため、10%冷間圧延した板数枚を850°Cで焼鈍しその抗張性を検討したが、いずれも完全焼鈍状態になっており、低加工度の場合でも850°Cを標準にすればよいことが確かめられた。

焼鈍後の冷却については、後記7.(c)の検討で、730°Cまでは徐冷（約150°C/hr）を要し、その後は急冷してもよいことがわかったのでこれを標準の要領とした。

5. 高温抗張性

標準焼鈍した厚さ1.5mmの板について高温における抗張性を測定した結果をFig. 86に示した。なお、加熱雰囲

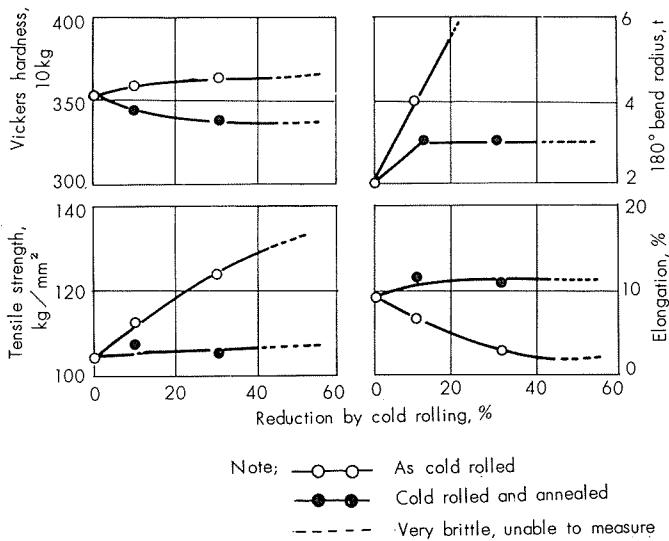
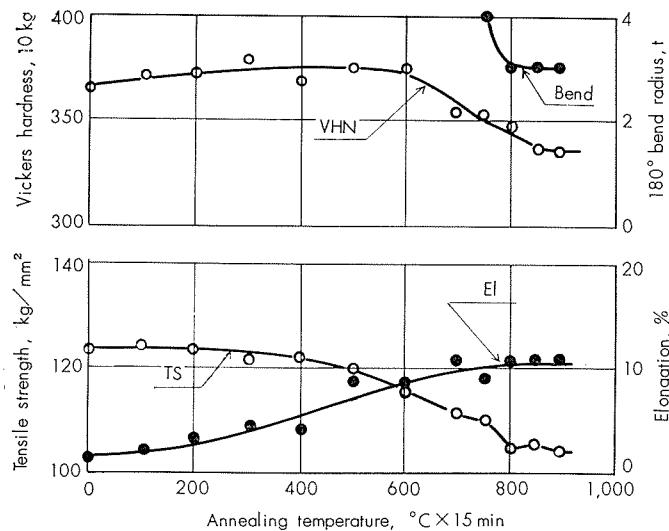


Fig. 84 Effect of cold rolling. (Ti-5%Al-3%Mn alloy sheets)

Fig. 85 Effect of annealing temperature.
(30% cold rolled Ti-5%Al-3%Mn alloy sheets)

気はすべて大気中とし、各温度に10分保持後引張した。この図から各温度における抗張性を知ることができ、強度は温度の上昇とともに低下するが200~400°Cではその低下がややゆるやかになり、約500°Cまでは相当高い強度を保持すること、伸びは500°Cまでは常温とほとんど変わらないがそれ以上では急激に増大すること、800°Cでは200%以上にもなり熱間変形能はすぐれていることがわかる。

6. 加焼温度および冷却速度と性能および組織との関係

以上に標準焼鈍材の機械的性質、冷間延性、焼鈍特性および高温抗張性に関する実験の結果を記したが、次にはこの合金の熱処理特性を調べる第一として掲題に関する以下の実験を行なった。なお、第3報のTi-8%Mn合金および前述のTi-2%Al-2%Mn合金の場合には、薄板としての実用が考えられたので熱処理実験も主に板の試料について行なったが、本合金は前記したように薄板としての実用は望み難く、厚板、棒および鍛造品として使用す

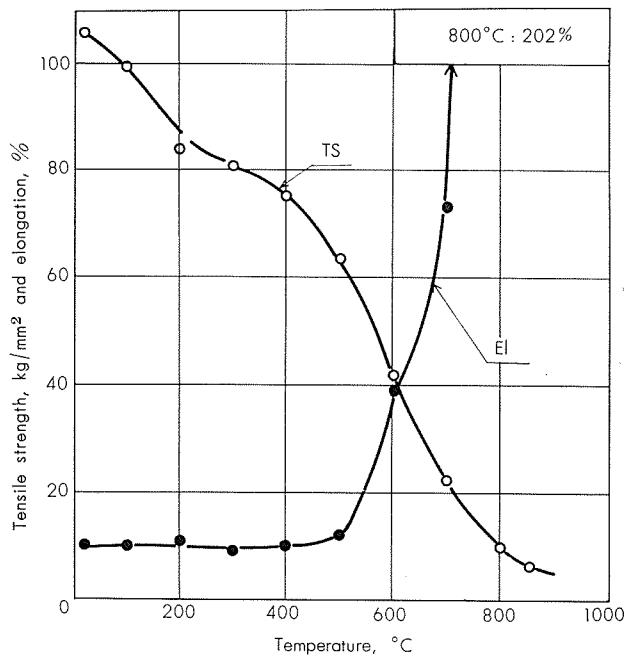


Fig. 86 High temperature tensile properties of annealed sheets. (Ti-5%Al-3%Mn alloy)

ることになると考へられたので以下の実験はすべて棒状試料で行なった。

6・1 試料

熱間鍛造後標準焼鈍した直径15mmの棒を試料とした。

6・2 実験

600, 700, 800, 850, 900 および 1000°C にそれぞれ30分保持後、水冷、空冷および徐冷(約150°C/hr)し、各試料について抗張性、長サ方向に直角な断面のブリネルカタサ(荷重3T、断面の中央で1ヶ所測定)およびビッカースカタサ(荷重10kg、断面5ヶ所で測定)を測定、また同断面の顕微鏡組織を調査した。この場合、900および1000°Cについては、冷却速度の影響を更に詳しくみるために油中および沸騰水中へ投入の処理も行なった。

なお、以上のほか、第2報のTi-Al-Mn系の研究でみられ、また後記のごとく本実験でも認められた900°C附近の熱処理による異常性を更に詳しく知るため、別に作った試料により830, 850, 870, 890, 900, 920, 940, 960および1000°C水冷の処理を行ない、上記と同じ要領でカタサ、抗張性および顕微鏡組織を調査した。この追加実験に用いた試料は、ボタンのブリネルカタサで約10低い別の地金から作った別の鋳塊を加工したものなので、カタサおよび強度が一般に低めであったが、後掲の図にみると熱処理の影響の傾向には相違がなかった。

6・3 実験結果と考察

熱処理に伴う機械的性質の変化をFig. 87および88に(各図のビッカースカタサは断面5ヶ所で測定した値の平均)、代表的な試料の顕微鏡組織をPhoto. 26に示した。

これらの結果から次のことを知りかつ考察し得る。

(a) Fig. 87より、約850°Cまでの加熱では、温度および冷却速度による機械的性質の変化はほとんどないことが

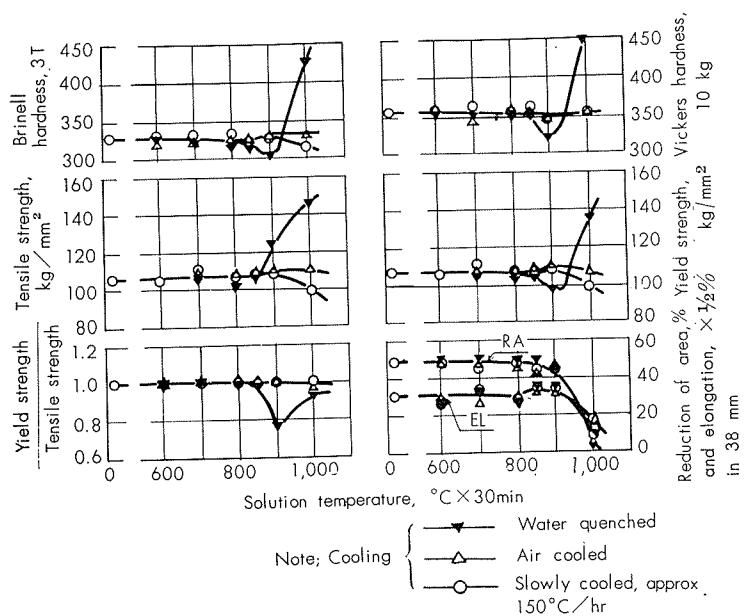


Fig. 87 Effects of solution temperature and cooling rate.
(Ti-5%Al-3%Mn alloy 15mmφ bars)

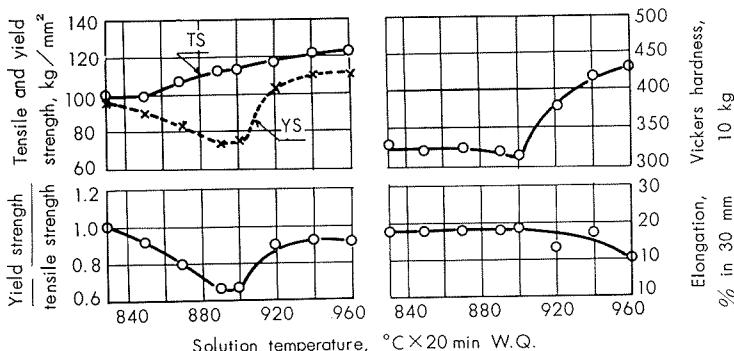


Fig. 88 Effect of solution temperature.
(Ti-5%Al-3%Mn alloy 15mmφ bars)

わかる。ただし、後述の焼モドシ試験の結果にみると、850°Cより水冷および空冷のものは焼モドシ過程で残留βのωによると思われる硬化を示すから注意を要する。

(b) Fig. 87 および 88 より、800°Cまでの加熱ではいかなる冷却速度の試料においても、900°Cの加熱では空冷および徐冷の試料において、降伏点が抗張力に非常に接近し、降伏点と抗張力の比がほとんど1になって降伏点が100kg/mm²を越え、しかも伸びは約15%程度あるという注目すべき性能を認め得る。この特性は、第2報の Ti-Al-Mn系の実験の時にもみられたもので、同実験の項で記したごく板の場合には降伏点と抗張力が同じにはならなかったが（一般に板状試験片の方が降伏点が低めに出る）この比が他の合金より大きいといいう結果が得られており、強力合金として注目すべきものである。本合金において特にその傾向が顕著なのはなぜであろうか。本実験の結果だけからその機構を解明することは難しいが、Fig. 88にみると、850°C以上から水冷して残留βまたはα'などの不平衡相を多くしたものではこの特性が現れないから、安定なα相とβ相の分布とそれとの変形特性に関係があるものと考えられる。

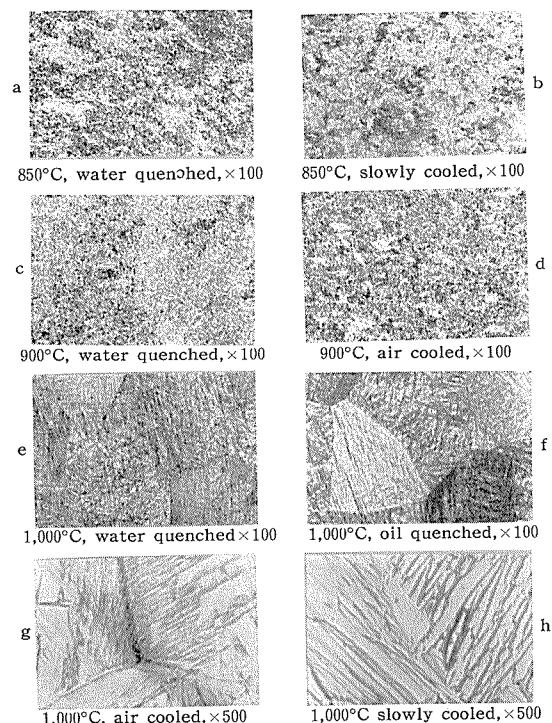


Photo. 26 Microstructure of heat treated 15mmφ bars.
(Ti-5%Al-3%Mn alloy), (x100 or 500×1/2)

(c) Fig. 88 より、900°Cから940°Cまでは温度の上昇につれカタサおよび強度が比較的急に上昇するが、940～960°Cでは増加がゆるやかになり、960°C以上ではほとんど増加せぬことがみられ、また、顕微鏡組織調査の結果では、920°Cまでは微細な $\alpha+\beta$ 組織、940～960°Cでは結晶粒が次第に大きくなり、マルテンサイト状の地肌の中に前からある α が島状に点在（960°Cではごくわずか）している組織、1000°Cでは結晶粒が粗大化し、全面マルテンサイト状の組織であった。この結果より、本合金の β Transus は 960°Cよりわずか上と考えられ、Fig. 83 とおおむね一致している。

(d) Fig. 87, 88, Photo. 26 および後述の焼モドシ試験の結果より次のことが認められる。

(i) 1000°Cより水冷のものは水冷のままで相当硬脆化しているが、焼モドシ過程では硬化しない。組織は粗大で全面マルテンサイト状である。

(ii) この場合焼入レ硬化は冷却速度の非常に速い範囲でのみみられ、空冷程度ではわずかな硬化しかみられない。組織は冷却速度が遅くなるに従い針状の鋭さが失われ徐冷材に近付く。

(iii) 900°Cおよび850°Cより水冷および空冷のものは、組織は微細な $\alpha+\beta$ 状で冷却のままで大して硬化していないが、焼モドシ過程では400～500°Cで最高になる硬化がみられる。

以上の結果を、前掲熱処理模型図 Fig. 2 および 3に基づき、前述の Ti-2%Al-2%Mn 合金の場合と同様に考察すると次のようなことがいえるであろう。

(iv) 本合金は Fig. 2 の成分範囲②の右寄りまたは③の左寄りの型の合金である。

(v) 1000°C (全 β 域) からの水冷による硬化はおもに α' の生成によるものである。

(vi) この合金のTTT図の $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ の開始および終了線は相当短時間側に出張っており、終了線の凸部は空冷 (100°C/min前後) の冷却曲線に比較的近い。

(vii) 850 および 900°C から急冷のものは残留 β を含んでいる。

(viii) 1000°C からの急冷による韌性の低下は α' 化と結晶粒の粗大化によるもの、1000°C からの徐冷材が強度も韌性も低下しているのは組織の粗大化によるものである。

(e) Fig. 87 および 88 より、900°C 近くの熱処理に伴う異常変化を認め得る。すなわち、830°Cまでの加熱の各試料および 900°C 加熱の空冷および徐冷試料は、カタサおよび抗張性とも熱処理前と変らず、かつ降伏点と抗張力が非常に接近しているが、850°C 以上から水冷の試料では、処理温度の上昇とともにカタサ、抗張力および降伏点がそれぞれ次のように変化する。

カタサ：900°Cまではわずかに低下の傾向をたどって 900°Cで最低、その後 940°Cまでは急激に上昇、それ以上は上昇がゆるやかになり 960°Cではカーブがほとんど寝てしまう。

抗張力：940°Cまでは次第に上昇し、それ以上ではあまり変わらない。

降伏点：890～900°Cまでは比較的急に低下してここで最低となり、その後 940°Cまでは急激に上昇、それ以上はあまり変わらない。従って、降伏点と抗張力との比は 890～900°Cまでは急激に減少してここで最低となり、その後 920°Cまでは急激に増加し、それ以上ではあまり変わらない。また、830°Cまでは試料はいずれもこの比が約 1 であったが、最低の所では 0.6～0.8 となり、それ以上では増しても 0.9 程度で 1 にはならない。

伸ビ：900°Cまではあまり変らず、その後 960°C 位までは次第に低下し、それ以上では比較的急激に低下する。

以上のごとく熱処理によって抗張力と降伏点を離したり接近させたりできるのは使用上好ましい特性である。すなわち、降伏点と抗張力が離れた加工し易い状態で成形加工し、接近させ強力化した状態で使用し得るからである。このような特性は必ずしも本合金においてのみられるのではなく、第 2 報の Ti-Al-Mn 系の実験でも一部の成分のものについて認められ、⁷⁾ Ti-6%Al-4%V 合金、¹²⁾ Ti-6%Al-3.5%V-1.5%Mo 合金、¹¹⁾ Ti-2.5%Al-16%V 合金および²⁸⁾ Ti-2%Al-6%Mn 合金などについても報告されている。

以上のような特性と組織との関係を模型化して考えてみよう。前に (d) で Ti-5%Al-3%Mn 合金は熱

処理模型図 Fig. 2 の成分範囲②の右寄りまたは③の左寄りの型であろうことを示した。このような合金を充分急冷した時に生ずる α' および β_r の量を考えてみると、 α' は溶体化処理温度の低下とともに減少する一方であるが、 β_r はある温度まで増加してその後減少する、すなわち、 β_r が最も多くなる温度があるはずである。Fig. 2 を更に模型化してこの関係を図示してみると Fig. 89 のごとくなり、 α Transus および β Transus の傾きが同図のごとくであれば β_r が最高になるのは温度 D になる。Fig. 89 にみると、本合金の温度に伴う相変化で最高点が現われるには残留 β 以外には考えられないから、前記の機械的性質の異常変化は残留 β の挙動に關係があり、降伏点が最低になる焼入レ温度 890～900°C は残留 β が最も多くなる温度にあたるのである。そして、焼入レ温度がこれより下だと降伏点は増し抗張力が低下するのは β_r が減少し安定な α が増加するため、上だと降伏点、抗張力ともに増すのは β_r が減少し、 α' が増すためであろう。

第 2 報の Ti-Al-Mn 系の実験で、Al および Mn の量がこの合金に近いものは 900°C 水冷の処理で降伏点と抗張力の比が小さくなることがわかっていたので、Al を 4%，Mn を 4%とした合金について同様の実験を行なってみたところ、Fig. 88 によく似た結果が得られ降伏点が最低になる溶体化処理温度は約 880°C、そのさいの抗張力は約 120 kg/mm²、降伏点と抗張力の比は約 0.5 であった。Al および Mn 量の変化から考え、この合金ではこの温度から急冷したもののが最高量の β_r を含むのであろうと考えられる。

しかば β_r を多く含むものは皆このような特性を示すのであろうか。前報に示した各系統の合金の実験結果、あるいは R.I. Jaffee などの Ti-Mn 系に関する詳細な研究の結果などをみても、多くの場合 β の残留はある程度そ

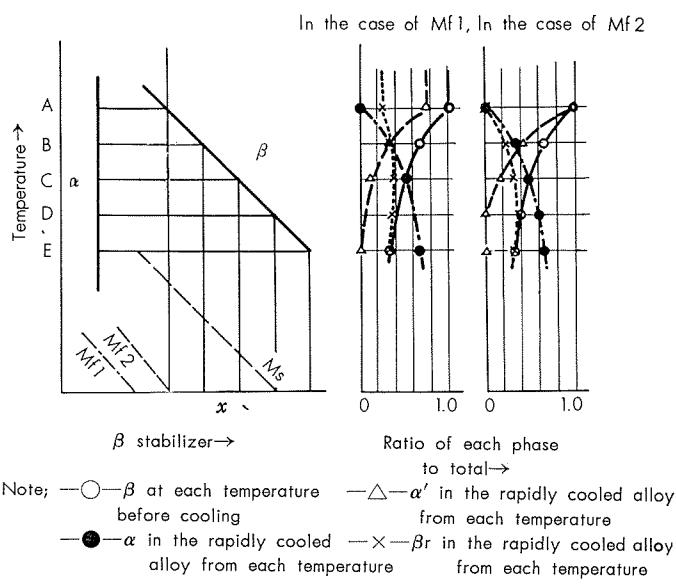


Fig. 89 Model diagrams for rapid cooling of Ti alloy composition x. from temperature A~E.

ω 化を伴うからであろう、以上のような特性は期待し得ないようである。R. I. Jaffee²⁸⁾などは別の研究、Ti-Mn 系に Al のごとき置換型の α 安定化元素を加えると残留 β の ω 化を抑制する傾向があることを示しており、また、前記のごとくこの特性を有すると報告されている合金はいずれも Al と β 安定化元素の両方を含むものである。しかし、たとえば第2報の Ti-Al-Mn 系の実験結果中の Fig. 43 Ti-4%Al-Mn 系にみるごとく、 β 安定化元素である Mn が多過ぎると、焼入レにより β を残留させて焼鈍材より相当低い降伏点を得ても、抗張力も下ってしまって降伏点と抗張力の差は小さくなり、また、Mn が多くなるとやはり残留 β の ω 化が起り易くなるからであろう韌性が低下してくる。R. I. Jaffee²⁸⁾などは β 域から急冷した 2.5%Al-6%Mn 合金にみられる降伏点と抗張力の大きな差について、降伏点が低いのは残留 β の存在に基因し、抗張力が高いのはこの残留 β は不安定で降伏点を越えてスペリが起り始めると引張中に α' に変化してゆくからであると説明している。すなわち、降伏点と抗張力を離すのには α' 化し易い β r の存在が必要なのである。なお、結晶粒の粗大化を防いで韌性を保持するためには β Transus より下の温度で溶体化する必要があり、結局 α' 化し易い微細な β r が最も多くなる成分と溶体化処理温度とを選択すれば、降伏点と抗張力が最も離れかつ韌性に富むものを得ることができるのである。

(f) Fig. 87 および 88 にみるごとく、抗張性の異常が示される範囲ではカタサの変化は抗張力の変化と一致せず、また、降伏点の変化とも必ずしも一致しないが、どちらかといえばむしろ後者に似ている。従って、この範囲ではカタサ測定結果から普通の考え方で抗張性を予測することは適当でない。カタサ測定のさいには鋼球あるいはダイヤモンド堆の圧入により β r がある程度 α' 化するものと考えられ、そのため上記のような異常傾向が示されるのである。

7. 焼モドシ温度および時間の影響

700, 850, 900 および 1,000°C から水冷した試料について機械的性質と焼モドシ温度との関係を求めた結果を Fig. 90 に示した。この合金の標準焼鈍温度である 850°C および以上の実験で溶体化処理に伴う興味ある特性が示された 900°C については、空冷した試料についても実験してその結果を同図の中に示し、又、900°C については水冷した試料を焼モドシ時間の影響も求め、その結果を Fig. 91 に示した。

以上の実験のうち、温度を変えた実験の試料はいずれも前記 6 と同じ熱間鍛造後標準焼鈍した直径 1.5mm の棒から採取し、焼モドシ後の冷却はすべて空冷、カタサ測定の要領なども前記 6 の実験に準じた。焼モドシ時間の影響を確

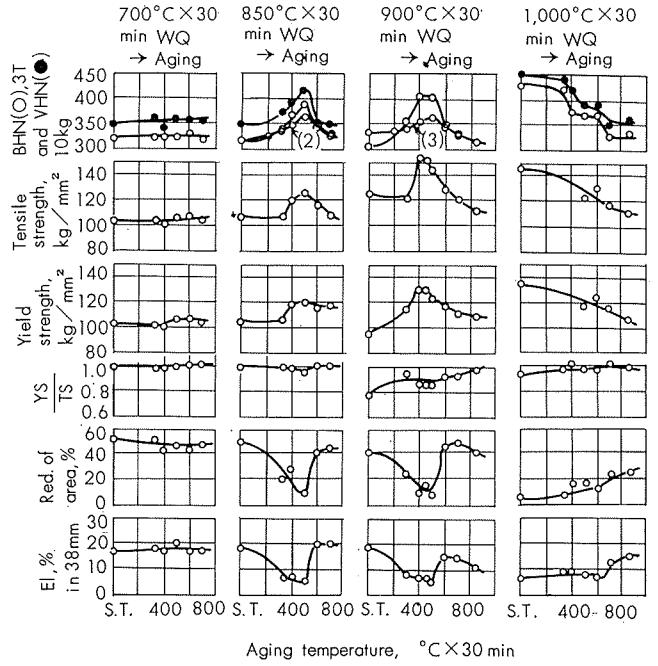


Fig. 90 Effect of aging temperature.
(Ti-5%Al-3%Mn alloy 15mmφ bars)

める実験では、保持時間を正確にするため、厚さ約 1.5mm の焼鈍板を試料とし、加熱はオイルバスまたはソルトバスを用い、焼モドシ後の冷却はすべて水冷とした。

これらの結果から次のようなことがわかる。

(a) 700°C から水冷のものでは焼モドシに伴う機械的性質の大きな変化はみられない。すなわち、700°C からの急冷では不平衡相がほとんど生じないと考えられる。

(b) 第3報の Ti-8% Mn 合金の場合ほどではないが、

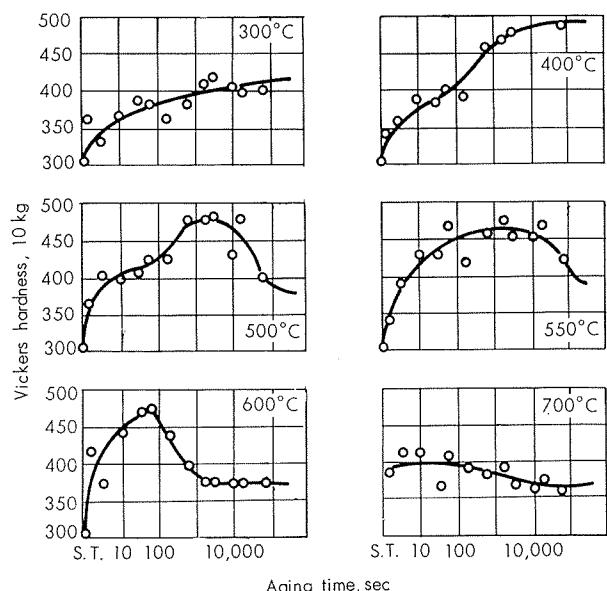


Fig. 91 Effect of aging time.
(900°C × 30min WQ Ti-5%Al-3%Mn alloy sheets)

850°C および 900°C から水冷した試料では 400~500°C の焼モドシで最高になる硬脆化がみられ、その程度は 900°C から水冷のものの方が大である。この硬脆化は主に残留 β の ω 化によるもの、すなわち、熱処理模型図 Fig. 4 の②線に沿った変化と思われ、900°C から水冷のものの方が硬化率大なのは残留 β の量が多いためと考えられる。

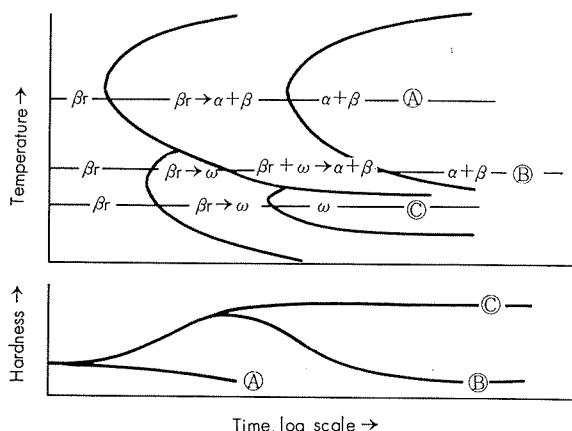


Fig. 4 Model diagrams of isothermal transformation of Ti alloys.

(Reillustration of Fig. 4 in Rep. 1)

(c) 850°C および 900°C から空冷した試料でも 400~500°C で最高になる硬脆化がみられるが、硬化率は水冷のものより小さい。

前にこの合金の標準焼鈍温度は 850°C にすべきことを示したが、850°C から水冷および空冷したものは上記のごとく不安定な状態になっている訳であるから、焼鈍を目的とする場合には急冷を避けねばならない。その後、いかに急冷しても焼モドシ硬化が示されない上限の温度を詳しく求めたところ、それは 730°C であることがわかったので標準焼鈍後の冷却は「730°C まで徐冷、その後空冷」を基準にしている。

(d) 前記のごとく、900°C から水冷のものは抗張力と降伏点の差が大であったが、この差は焼モドシによって小さくなり、焼モドシ温度を 850°C まで上げると差がほとんどなくなつて熱処理前と同様の性状になる。このように抗張力と降伏点の差が減つてくるのは、前記 (6.(e)) の特異性質を持った残留 β が焼モドシに伴い次第に ω 化あるいは $\alpha+\beta$ 化して少なくなるからであろう。なお、600°C あるいは 700°C の焼モドシでも $\alpha+\beta$ 組織になっていると思われるが、降伏点と抗張力の比が熱処理前と多少違うのは、粒度その他二相の分布状況のわずかな相違によるものであろう。

(e) 1000°C (全 β 域) から水冷のものでは、焼モドシ硬化はほとんどみられず軟化する一方であるが、この軟化は α' の分解によるものであろう。 α' が分解しても韌性が充分回復せぬのは結晶粒が粗大化しているからであろう。

(f) 900°C から水冷したものの焼モドシ時間とカタサの関係を示した Fig. 91 を、第 3 報の Ti-8% Mn 合金の場

合の Fig. 64 と比べると、

(i) 本合金の方が ω の生成が遅い。すなわち、TTT 図 (熱処理模型図 Fig. 3-B 参照) の $\beta r \rightarrow \omega$ の終了線が長時間側へずれている。

(ii) ω 生成反応がより高温までみられる。すなわち、TTT 図の $\beta r \rightarrow \omega$ の範囲が高温側へ拡がっている。などのことがわかり、残留 β の性状の相違を知ることができる。

(g) Fig. 90 より、900°C より水冷後 600°C × 30 min 烧モドシの処理によって、抗張力約 128kg/mm²、降伏点約 117kg/mm²、断面収縮率 47%、伸び 15% という非常に高い強度とかなりの韌性とをあわせ有する状態が得られることがわかり、また、Fig. 91 の 600°C の曲線から、この状態は $\beta r \rightarrow \beta r + \omega \rightarrow \omega + (\alpha + \beta) \rightarrow \alpha + \beta$ の反応が終った直後なので非常に細かい α が折出している状態であろうこと、600°C 以下なら長時間保持してもこの α がほとんど成長しない安定な状態であろうことなどを推測し得る。その後多数の試料について焼入レおよび焼モドシ時間の検討を行なった結果、

900°C × 1 hr 水冷 → 600°C × 1 hr 烧モドシで最も安定な状態が得られ、この熱処理を施したもののは 600°C 以下なら 100 時間保持してもほとんど性能が変わらぬことがわかったので、これを標準の熱処理法とした。焼入レのままで抗張力と降伏点が離れた成形加工に適した状態が得られ（前記 6.(e) 参照）、また、焼モドシ後は上記のごとく強靭でしかも、熱的に安定な状態にし得るから、この熱処理法は実用化が有望である。

なお、その後この熱処理を施した試料の高温における抗張力を測定した結果、200°C で 108.7kg/mm²、400°C で 99.1kg/mm² の結果が得られ、高温においても他の合金より格段にすぐれた強度を示すことが認められた。

8. 恒温変態

この合金の熱処理に α' 、 βr および ω が関与してその機構はなかなか複雑であるが、恒温変態処理により焼入レ焼モドシ処理と違った特殊な挙動や性能が得られぬかを探求すべく、次のような実験を行なった。

8・1 試 料

熱間鍛造後標準焼鈍した直径 15mm の棒を試料とした。

8・2 実 験

900°C および 1000°C に 30 分保持後、すみやかに沸騰水 (100°C)、200°C から 850°C まで 100°C または 150°C おきのソルトバスまたはオイルバス中に投入、それぞれ 10 秒、30 秒、3 分、10 分、1 時間および 5 時間保持してから水冷し、各試料について長さ方向に直角な断面のカタサ分布 (ビッカースカタサ) を測定、また、同断面の顕微鏡組織を調査した。

8・3 実験結果と考察

カタサ (断面 5ヶ所の平均) と保持時間および温度との

関係を Fig. 92 および 93 に示し、一部の試料の顕微鏡組織を Photo. 27 に示した。なお、試料のカタサ分布は示さなかつたが、いずれもおおむね均一であった。

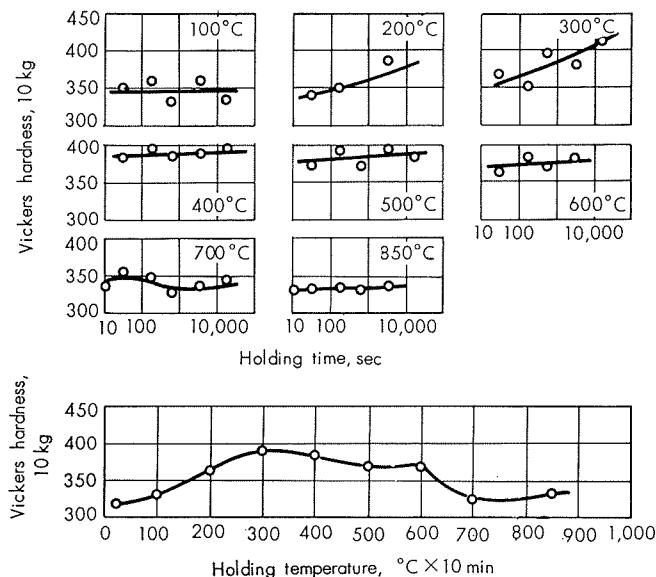


Fig. 92 Results of isothermal heat treatment.
[Ti-5%Al-3%Mn alloy 15mmφ bars, 900°C×30min→each temperature×time WQ]

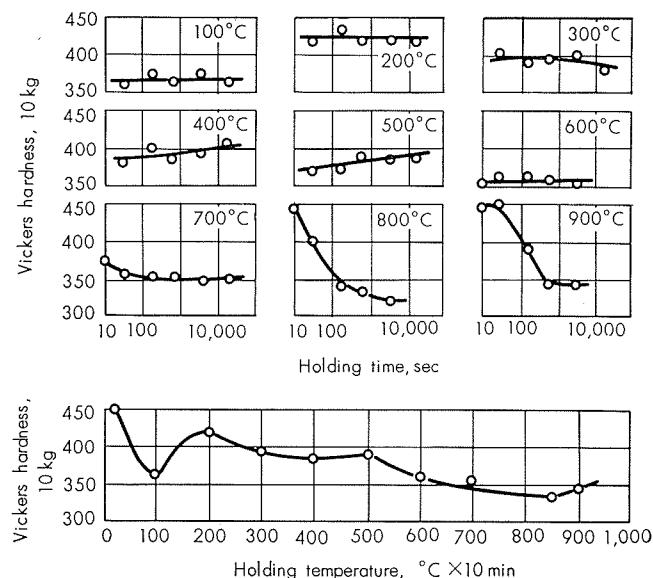
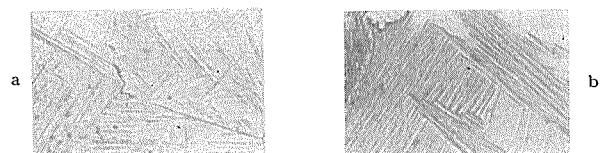


Fig. 93 Results of isothermal heat treatment.
[Ti-5%Al-3%Mn alloy 15mmφ bars, 1000°C×30min→each temperature×time→WQ]

本合金の熱処理に伴う相の変化は前記 6, 7 のごとく非常に複雑で、また、この実験の場合棒の試料を用いたので保持温度までの冷却速度が比較的遅く、冷却途中で相当量の安定な $\alpha+\beta$ が生じて硬化に寄与する α' や β_r が減っていることも考慮されるので、ますます複雑な相変化が予想される。しかし、本合金の合金型は前述の Ti-2%Al-2%Mn 合金と同様であるから、同合金の 8.(b) 項に記した考察を適用してよいと考えられ、Fig. 92 および 93 のカタサ変化は、(i) 冷却途次の $\beta_r \rightarrow \alpha+\beta$ 反応、(ii) 保持温度における



1,000°C×30min→300°C×10min WQ 1,000°C×30min→850°C×10min WQ

Photo. 27 Microstructure of isothermally heat treated 15mmφ bars.
(Ti-5%Al-3%Mn alloy), ($\times 500 \times 1/2$)

る β_r の ω 化 (400~500°C で最大)、(iii) 保持温度までの急冷による高温の β の α' 化 (低温保温のものほど大) の単独または複合効果によるものと考えられる。 β_r の ω 化反応を顕微鏡組織で確認することはできなかったが、1000°C → 850°C × 10min の試料では β_r がほとんど $\alpha+\beta$ 化していることが認められ (Photo. 27 参照)、また、1000°C → 850°C × 10sec および 1000°C より 700°C, 600°C などに急冷の試料でも $\alpha+\beta$ 化がある程度認められて、TTT 図の $\beta_r \rightarrow \alpha+\beta$ 線は相当短時間側にあることが推測された。

なお、前記 6.(f) のごとく、この合金の熱処理においてはカタサの変化と抗張性の変化とが一致しないから、Fig. 92 および 93 から抗張性の変化を推測することは難しく、恒温変態処理と強度特性との関係については更に検討を要する。

VIII 3種の実用化合金についての総括

(第3報の Ti-8% Mn 合金を含めての総括)

1. 研究結果の総括

第1報および第2報の研究で選定した3種の実用化合金 Ti-8%Mn 合金 (以下 8Mn と略記)、Ti-2%Al-2%Mn 合金 (同じく 2Al2Mn と略記) および Ti-5%Al-3%Mn 合金 (同じく 5Al3Mn と略記) につき、製造条件と諸特性を知る目的で、加工、焼鈍、高温性能および種々の熱処理特性についてやや詳しく検討した。得られた結果を要約すれば次のごとくである。(以下の [] 内はそれぞれの項目の関連実験結果の図表番号)

(1) 热間加工

加熱温度はそれぞれ次のようにするのが良く、熱間加工性はいずれも比較的良好である。

合 金	粗 簡 造, °C	仕上 簡 造, °C	圧 延, °C
8Mn	850~900	730	700
2Al2Mn	900~950	850	850
5Al3Mn	950~1,000	900~950	850

(2) 冷間圧延

各合金の冷間圧延に伴うカタサ、抗張性、屈曲性、深絞り性、顕微鏡組織などの変化を確めた。[8Mn : Table 15, Fig. 51, Photo. 5, 2Al2Mn : Fig. 73, Photo. 22, 5Al3Mn : Fig. 84] なお結果の一部を総括して Fig. 94 に示しておいた。

8Mn, 2Al2Mn はかなり強度の冷間圧延が可能で薄板の製作も可能であるが、降伏点が高く圧下が難しいから多段圧延機の使用が望ましい。5Al3Mn は冷間圧延性不良で薄板用には適さず、厚板、棒、鍛造品などとしての使用を考えるべきである。

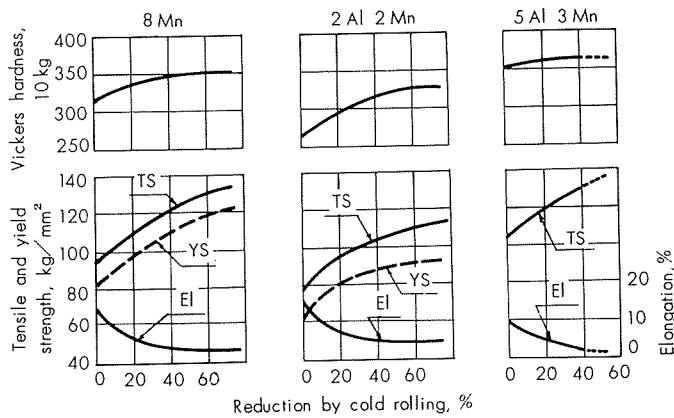


Fig. 94 Workhardening characteristics of three alloys.

(3) 焼 鈍

各合金の冷間加工材の焼鈍に伴うカタサ、抗張性、屈曲性、顕微鏡組織などの変化を確めた。[8Mn : Fig. 52, 53, Photo. 6, 2Al2Mn : Fig. 74, Photo. 22, 5Al3Mn : Fig. 85]なお、結果の一部を総括して Fig. 95 に示しておいた。

各合金の場合とも、焼鈍前の加工度は焼鈍特性に大きな影響を与える、再結晶終了温度は 8Mn および 2Al2Mn : 約 670°C, 5Al3Mn : 約 800°C と考えられた。標準焼鈍要領はおのおの次のようにするのが良い。

合 金	焼鈍温度, °C	冷 却 要 領
8Mn	700	550°C までは 150°C/hr より遅く徐冷、その後空冷
2Al2Mn	700	空 冷
5Al3Mn	850	730°C までは 150°C/hr より遅く徐冷、その後空冷

8Mn は約 750°C, 2Al2Mn は約 900°C, 5Al3Mn は約 950°C 以上に過熱すると、粗粒化し諸性質が劣化するから注意を要する。

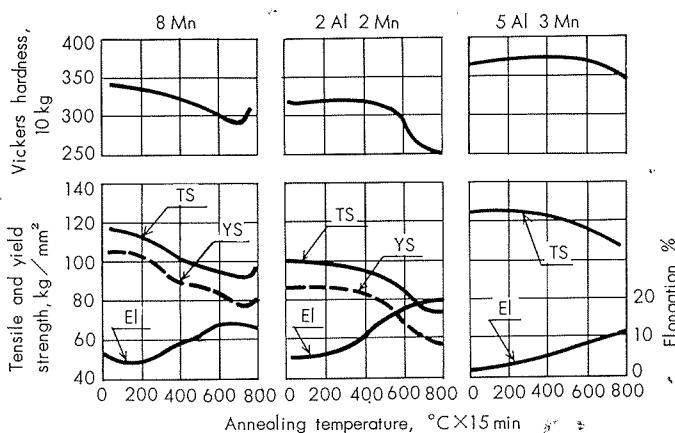


Fig. 95 Annealing characteristics of three alloys.

(4) 高温における抗張性

各合金の焼鈍材および一部の熱処理材の 800~850°C までの高温における抗張性を確めた。[8Mn : Fig. 57, 65, 66, 2Al2Mn : Fig. 75, 5Al3Mn : Fig. 86] 各合金とも 500°C 程度までは相当の強度が保持されて中程度の高温に

おける耐熱性に富み、700°C 以上では非常に大きな伸びが示され熱間の変形能は良好である。

なお、3 合金の焼鈍材の 800~850°C までの抗張性の比較を Fig. 96 に示し、また、一部の熱処理材を含め、他の Ti 合金および実用材料との約 500°C までの高温における比強度の比較を Fig. 97 に示しておいた。Fig. 97 より 5Al3Mn の標準熱処理材は特にすぐれた高温強度を有することがわかる。

(5) 热 处 理 特 性

各合金の焼入温度、冷却速度、焼モドシ温度、時間および恒温変態処理条件と機械的性質および組織との関係を確めて [8Mn : Fig. 58~70, Photo. 8~21, 2Al2Mn : Fig. 76~78, 80~82, Photo. 23~25, 5Al3Mn : Fig. 87, 88, 90~93, Photo. 26, 27] それぞれの熱処理特性を知り、熱処理模型図 Fig. 2~4, 79, 89 によってその機構を考察した。

以上の検討により、各合金についてそれぞれ次のことがわかり、また、8Mn 合金については TTT 図を推定した [Fig. 71]。

合 金	熱 处 理 模 型 図 Fig. 2 における所属	β Transus	実 用 的 な 状 態
8Mn	④	約 760°C	標準焼鈍材
2Al2Mn	②の右方または ③の左方	約 910°C	同 上
5Al3Mn	同 上	約 960°C	標準焼鈍材および特に強力化を 要するときは下記の熱処理材 900°C × 1 hr, 水冷 →300°C × 1 hr 焼モドシ、空冷

2. 規格値および標準値

以上の検討より、8Mn 合金は高力薄板用に、5Al3Mn 合金は高力厚板、棒、鍛造品用に、2Al2Mn 合金は中程度の強度を要求される各用途に適するといえる。

その後更に数多くの試料について、成分および機械的性質のばらつきを調べ、3 合金の規格値および標準値を Table 19 のごとく決定した。3 合金はこの規格に基づいてすでに工場生産に移されており、その特性に応じた用途に活用されている。

Table 19 Typical and specified chemical compositions and mechanical properties of three alloys.

Alloy	Chemical composition, %							Ti	Mechanical properties of annealed sheet			Remark	
	Alloy elements		Impurities						Tensile strength, kg/mm ²	Yield strength, kg/mm ²	Elongation, %		
	A1	Mn	N	O	C	H	Others		Test piece ASTM	Test piece JIS No.5			
Ti-8%Mn	—	8 (7.0~9.0)	0.01 (<0.05)	0.06 (—)	0.02 (<0.10)	0.005 (<0.015)	— (<0.60)	R	90 (>84 [$\frac{1}{2}120 \times 10^3$ psi])	78 (>70)	14 (—)	18 (>12)	4.73
Ti-2%Al-2%Mn	2 (1.5~2.5)	2 (1.5~2.5)	0.01 (<0.05)	0.06 (—)	0.01 (<0.05)	0.005 (<0.015)	— (<0.60)	R	73 (>63 [$\frac{1}{2}90 \times 10^3$ psi])	60 (>49)	17 (—)	22 (>15)	4.52
Ti-5%Al-3%Mn	5 (4.5~5.5)	3 (2.5~3.5)	0.01 (<0.05)	0.06 (—)	0.01 (<0.05)	0.005 (<0.015)	— (<0.60)	R	100 (>91 [$\frac{1}{2}130 \times 10^3$ psi])	90 (>77)	11 (—)	15 (>10)	4.49

Note: () : Specified

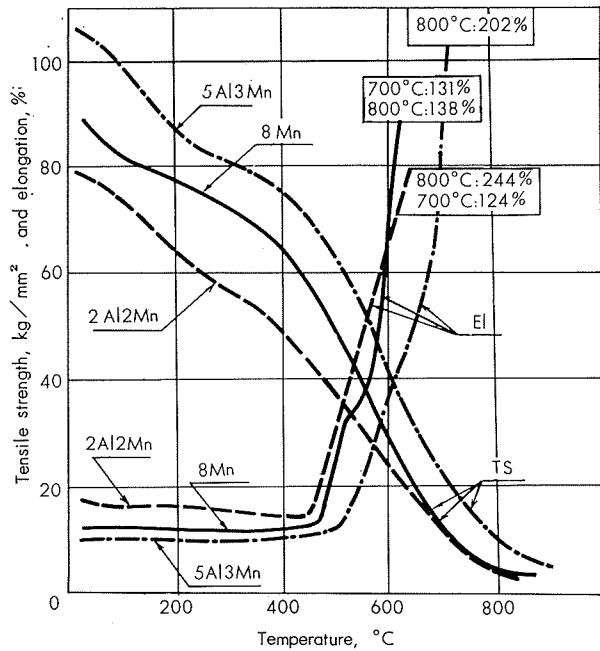
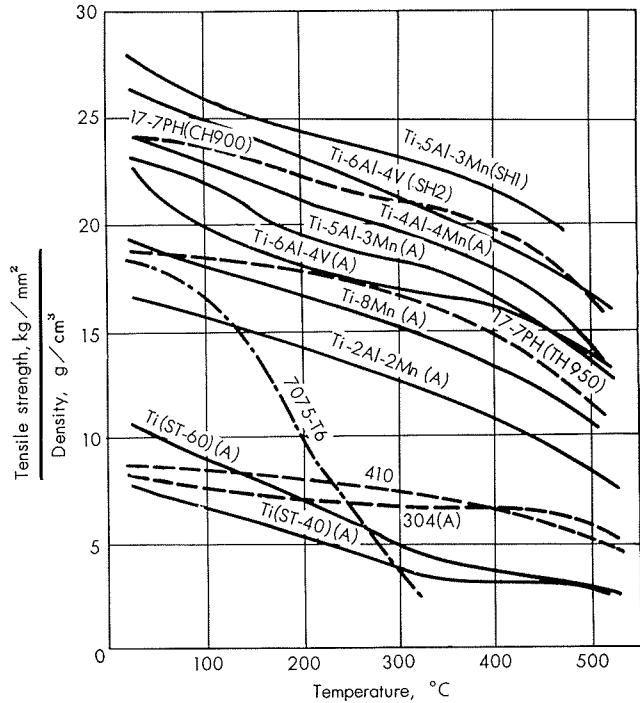


Fig. 96 High temperature tensile properties of annealed three alloys.



Note:
(1) A; Annealed
(2) SH1; 900°C × 1 hr WQ → 600°C × 1 hr aged
(3) SH2; 954°C × 30 min WQ → 538°C × 2 hr aged
(4) 17-7PH, 304, 410; Stainless steel
(5) 7075-T6; Al alloy

Fig. 97 Comparison of strength-weight ratio at moderate high temperature.

- 文 献
- (第3報までに引用し、本報で再び引用のもの)
- F. C. Holden, H. R. Ogden and R. I. Jaffee: J. Metals, 6 (1954), 169
 - R. G. Sherman and H.D.Kessler: Titanium Metals Cooperation of America, Titanium Engineering Bulletin No.2
 - L. Everhart: Mater. Design Eng. 46 (1957), 149
 - W. Knorr: Z. Mekallk., 47 (1956), 548
 - 佐藤知雄, 黄燕清, 近藤豊: 日本金属学会昭和34年(1959)春季大会講演
 - H. R. Ogden, F. C. Molden and R. I. Jaffee: J. Metals, 7 (1955), 105
(本報で新たに引用のもの)
 - 佐藤知雄, 黄燕清, 近藤豊: 本誌, 1 (1960), 36
 - 近藤豊, 鈴木脩二郎: 住友金属, 8 (1956), 201

R-44

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 3, Jul. 1964

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252
および 5257 の機械的性質（データ・シート）

竹内勝治
田中英司

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の機械的性質 (1)

本資料はアルミニウム合金X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の 6 材質について機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲げ試験内側半径およびエリクセン値などを測定した結果をまとめたものである。

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

は主としてJIS規格によるものであり、疲労強度は小野式回転曲げ疲労試験機を用いて測定した。各表における疲労強度以外の機械的性質は試験片各 4 本の平均値であり、各応力一伸び線図は 1 例を示した。なお、板材についてカタサを測定すると、試験の種別によっては厚さが充分でないため試験片の裏面に圧痕の影響が認められたものもある。それらは参考値として示した。

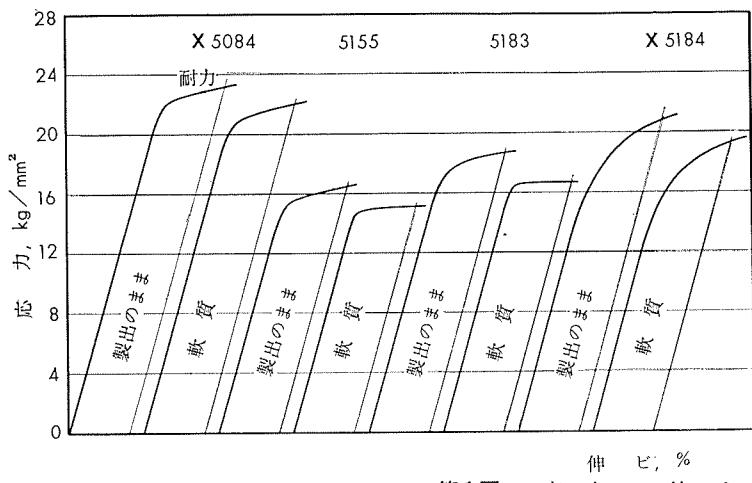
1. 棒

第 1 表 化 学 成 分

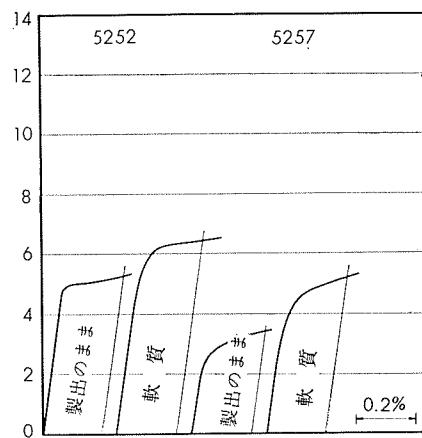
材 質		化 学 成 分, %								
		Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
X5084	成 分 範 囲 ¹⁾	5.0 ^{a)}	—	<0.40	<0.40	<0.9	0.10 ^{a)}	2.0 ^{a)}	—	残
	試 材 ⁴⁾	5.17	<0.01	0.08	0.29	0.61	0.12	2.09	0.01	残
5155	成 分 範 囲 ¹⁾	3.5~5.0	<0.25	<0.30	<0.7	0.20~0.6	0.05~0.25	<0.25	<0.15	残
	試 材 ⁵⁾	4.20	0.03	0.14	0.53	0.46	0.16	0.02	0.01	残
5183	成 分 範 囲 ¹⁾	4.3~5.2	<0.10	<0.40	<0.40	0.50~1.0	0.05~0.25	<0.25	<0.15	残
	試 材 ⁴⁾	4.79	0.01	0.18	0.29	0.74	0.09	0.05	0.01	残
X5184	成 分 範 囲 ¹⁾	5.4 ^{a)}	—	<0.40	<0.40	<0.9	<0.10	2.6 ^{a)}	<0.15	残
	試 材 ⁴⁾	5.68	<0.01	0.08	0.28	0.58	0.01	2.69	0.01	残
5252	成 分 範 囲 ²⁾	2.2~2.8	<0.10	<0.08	<0.10	<0.10	—	—	—	残
	試 材 ⁶⁾	2.54	<0.01	0.05	0.03	<0.01	<0.01	0.02	—	残
5257	成 分 範 囲 ²⁾	0.20~0.6	<0.10	<0.08	<0.10	<0.03	—	<0.03	—	残
	試 材 ⁶⁾	0.34	<0.01	0.06	0.05	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	残

1) 成分範囲は Reynolds社の Al Data Book (1961) に記されている値を示す。 2) 成分範囲は SAE Handbook (1963), SAE J455a に記されている値を示す。

3) 中央値 4) Al 地金は純度99.5%のものを使用した。 5) Al地金は純度99.3%のものを使用した。 6) Al 地金は純度99.95%のものを使用した。



第1図 応 力 一 伸 ピ 線 図



TECHNICAL DATA SHEET

(5-3.2) (255)

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の機械的性質 (2)

第 2 表 機械的性質

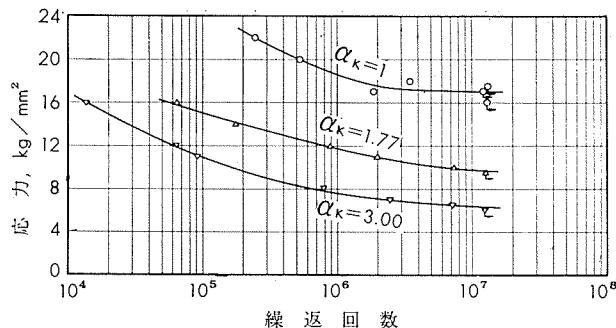
材 質	寸 法, mm ϕ	処 理	引張性質 ¹⁾			カタサ ²⁾		シャルビ ³⁾ 衝擊値 (JIS 3号), kg-m/cm ²	セン断力 ⁴⁾ (13mm ϕ), kg/mm ²	
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸 び, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル Fスケール,			
X5084	製出のまま	20	押出のまま	23.0	42.9	17	81	84	4.4	21.1
	軟質	20	415°C 焼鈍	21.8	42.0	17	81	84	4.3	20.8
5155	製出のまま	20	押出のまま	16.5	31.8	17	66	71	6.5	16.4
	軟質	17	28% 抽伸後 360°C 焼鈍	14.6	28.2	25	63	70	5.4	16.8
5183	製出のまま	20	押出のまま	18.3	37.9	19	74	77	7.4	19.5
	軟質	17	28% 抽伸後 350°C 焼鈍	16.0	34.3	27	74	76	6.5	19.1
X5184	製出のまま	20	押出のまま	20.7	42.6	24	89	88	2.8	21.3
	軟質	20	415°C 焼鈍	18.8	40.3	23	86	86	2.9	21.6
5252	製出のまま	20	押出のまま	5.3	17.6	39	42	32	13.7 ³⁾	12.5
	軟質	17	28% 抽伸後 360°C 焼鈍	6.4	19.0	37	40	33	14.2 ³⁾	12.0
5257	製出のまま	20	押出のまま	3.1	7.9	43	21	—	7.8 ³⁾	6.5
	軟質	17	28% 抽伸後 360°C 焼鈍	6.4	8.5	42	21	—	7.8 ³⁾	6.5

1) JIS Z2201, 4号試験片。

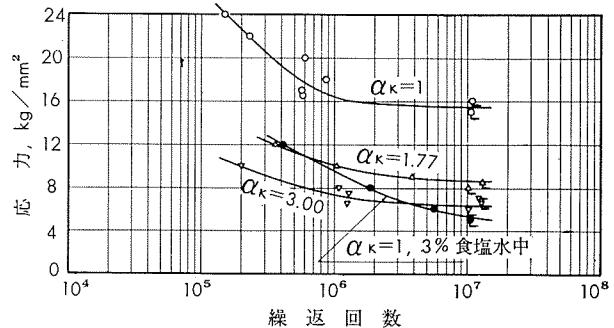
2) 断面のカタサを示す。

3) 試験片は破断せず。

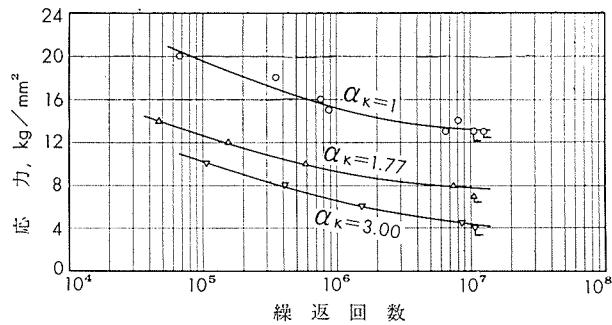
4) セン断ジグは JIS H4167, 2面セン断ジグに準じるもの用いた。



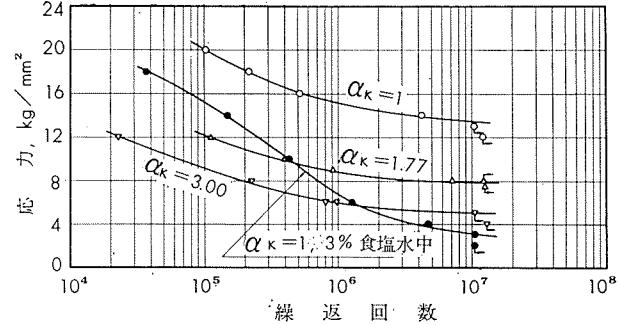
第2図 X5084 (製出のまま) の S-N 曲線



第3図 X5084 (軟質) の S-N 曲線



第4図 5155 (製出のまま) の S-N 曲線



第5図 5155 (軟質) の S-N 曲線

(昭和39年7月)

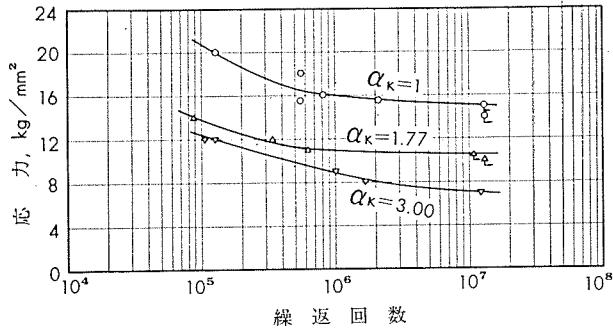
 住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

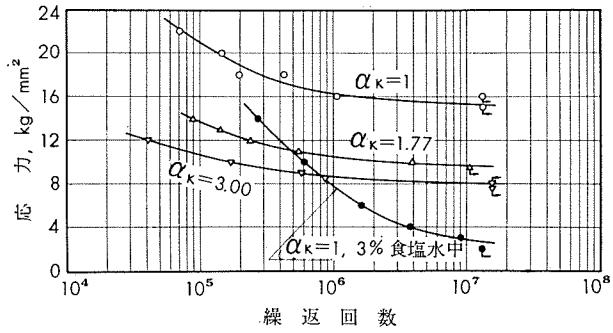
TECHNICAL DATA SHEET

(5-3.3)

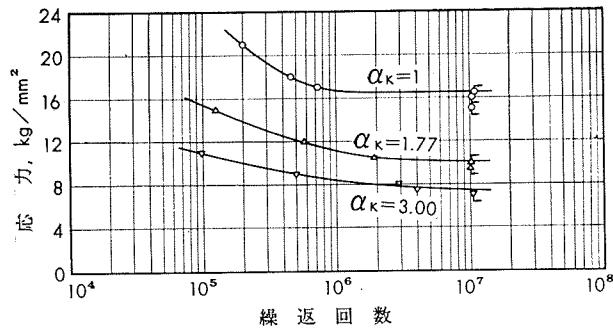
アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184,
5252 および 5257 の機械的性質 (3)



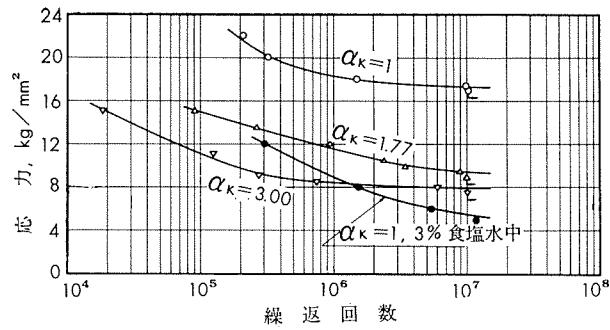
第6図 5183(製出のまま) S-Nの曲線



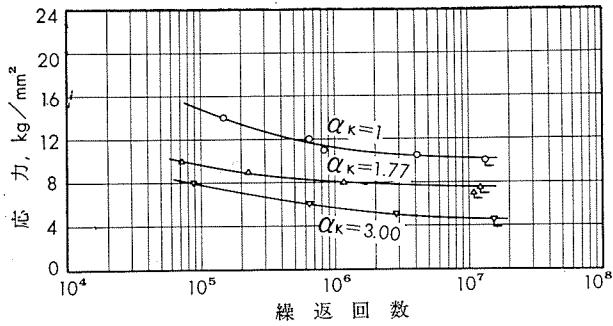
第7図 5183(軟質)のS-N曲線



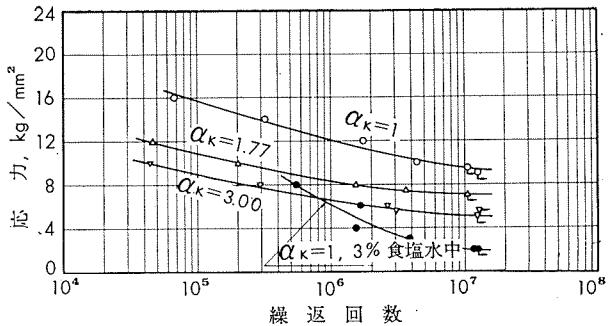
第8図 X5184(製出のまま)のS-N曲線



第9図 X5184(軟質)のS-N曲線



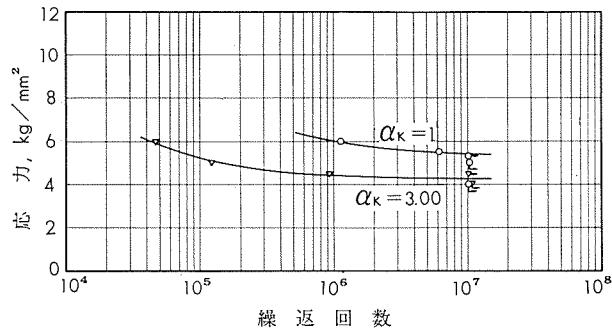
第10図 5252(製出のまま)のS-N曲線



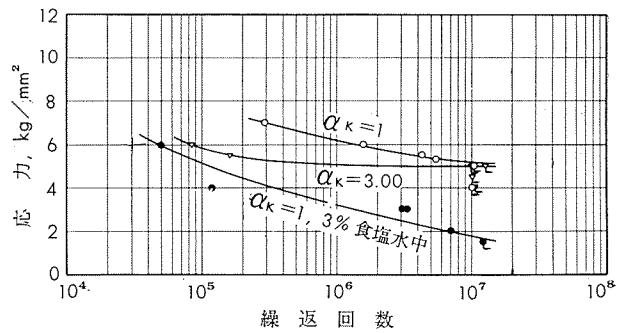
第11図 5252(軟質)のS-N曲線



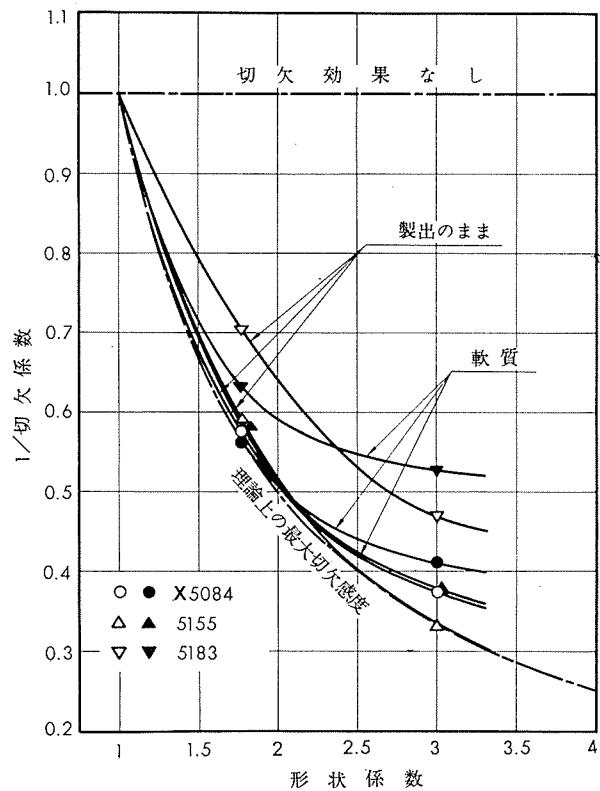
アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の機械的性質 (4)



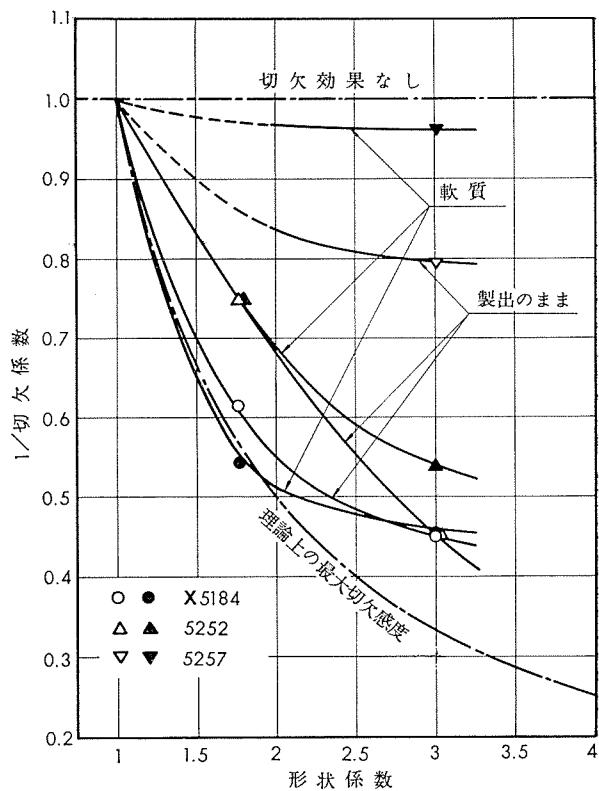
第12図 5257 (製出のまま) の S-N 曲線



第13図 5257 (軟質) の S-N 曲線



第14図 切欠感度の比較 (線返回数10⁷)



第15図 切欠感度の比較 (線返回数10⁷)

TECHNICAL DATA SHEET

(5-3.5)

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184,
5252 および 5257 の機械的性質 (5)

第3表 切欠疲労強度、切欠係数および3%食塩水中の腐蝕疲労強度

材 質	切欠底の 丸 み, ρ , mm	形狀係数, α_k	疲労強度 ¹⁾ , kg/mm ²			切欠係数, β_k			3%食塩水中の疲労強度, ¹⁾⁵⁾ kg/mm ²		
			10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
X5084	製出のまま	∞	1 ²⁾	—	18.6	17.1	—	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	15.0	11.8	9.8	—	1.58	1.74	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.9	7.6	6.4	—	2.45	2.67	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	—	16.6	15.5	—	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	—	10.1	8.7	—	1.64	1.78	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	—	7.4	6.4	—	2.24	2.42	—	—
5155	製出のまま	∞	1 ²⁾	19.6	15.2	13.2	1	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	12.6	9.3	7.8	1.56	1.63	1.69	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.2	6.6	4.4	1.91	2.30	3.00	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	20.1	15.2	13.5	1	1	1	15.2 (24.4)	6.7 (55.9)
		1.25	1.77 ³⁾	12.2	8.8	7.9	1.65	1.73	1.71	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	9.2	5.9	5.1	2.18	2.58	2.65	—	—
5183	製出のまま	∞	1 ²⁾	20.7	16.0	15.1	1	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	13.8	11.0	10.6	1.50	1.45	1.42	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	12.4	8.9	7.1	1.67	1.80	2.13	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	21.0	16.3	15.3	1	1	1	7.8 (52.1)	2.8 (81.7)
		1.25	1.77 ³⁾	13.7	10.5	9.7	1.53	1.55	1.58	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.6	8.6	8.1	1.98	1.90	1.89	—	—
X5184	製出のまま	∞	1 ²⁾	—	16.7	16.5	—	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	15.4	11.1	10.1	—	1.50	1.63	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	10.9	8.4	7.4	—	1.99	2.23	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	—	18.3	17.4	—	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	14.9	11.6	9.4	—	1.58	1.85	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	11.1	8.4	7.9	—	2.18	2.20	—	—
5252	製出のまま	∞	1 ²⁾	14.8	11.2	10.2	1	1	1	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	9.7	8.1	7.6	1.53	1.38	1.34	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	7.8	5.6	4.6	1.90	2.00	2.22	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	15.7	12.1	9.5	1	1	1	6.1 (49.6)	2.0 (78.9)
		1.25	1.77 ³⁾	10.9	8.3	7.1	1.44	1.46	1.34	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	9.0	6.6	5.1	1.74	1.83	1.86	—	—
5257	製出のまま	∞	1 ²⁾	—	6.0	5.4	—	1	1	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	5.2	4.4	4.3	—	1.36	1.26	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	—	6.2	5.2	—	1	1	5.1 (—)	3.2 (48.4)
		0.30	3.00 ⁴⁾	5.8	5.1	5.0	—	1.22	1.04	—	1.8 (65.4)

1) 小野式回転曲げ疲労試験機(1,700rpm)による。 2) 10mmφ標準試験片。 3) 半円型環状切欠試験片(D=12.5mmφ, d=10mmφ, t=1.25mm)。

4) 60°-V型環状切欠試験片(D=12.5mmφ, d=10mmφ, t=1.25mm)。 5) 3%人造食塩水(比重1.02~1.03), 流量は150~250cc/min. 液温は20±3°C, ()内の数値は大気中疲労強度と比較した場合の減少率を示す。

TECHNICAL DATA SHEET

(5-3.6) (259)

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の機械的性質 (6)

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		化成分, %								
		Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
5155	成分範囲 ¹⁾ 試材 ³⁾	3.5~5.0 3.86	<0.25 0.02	<0.30 0.18	<0.7 0.57	0.20~0.6 0.39	0.05~0.25 0.11	<0.25 0.03	<0.15 0.01	残 残
5183	成分範囲 ¹⁾ 試材 ⁴⁾	4.3~5.2 4.77	<0.10 0.02	<0.40 0.18	<0.40 0.29	0.50~1.0 0.69	0.05~0.25 0.09	<0.25 —	<0.15 0.02	残 残
5252	成分範囲 ²⁾ 試材 ⁵⁾	2.2~2.8 2.54	<0.10 <0.01	<0.08 0.04	<0.10 0.05	<0.10 <0.01	— <0.01	— 0.01	— 0.01	残 残
5257	成分範囲 ²⁾ 試材 ⁵⁾	0.20~0.6 0.38	<0.10 <0.01	<0.08 0.04	<0.10 0.06	<0.08 <0.01	— <0.01	<0.03 0.01	— 0.01	残 残

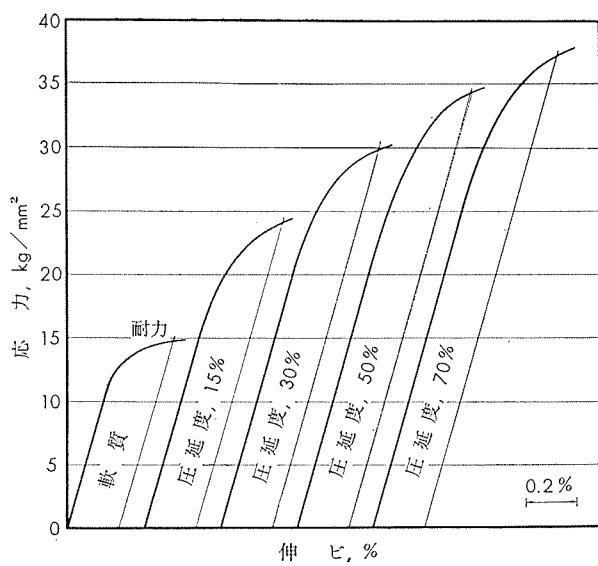
1) 成分範囲は Reynolds社の Data Book (1961) に記されている値を示す。

3) Al 地金は純度 99.3% のものを用いた。

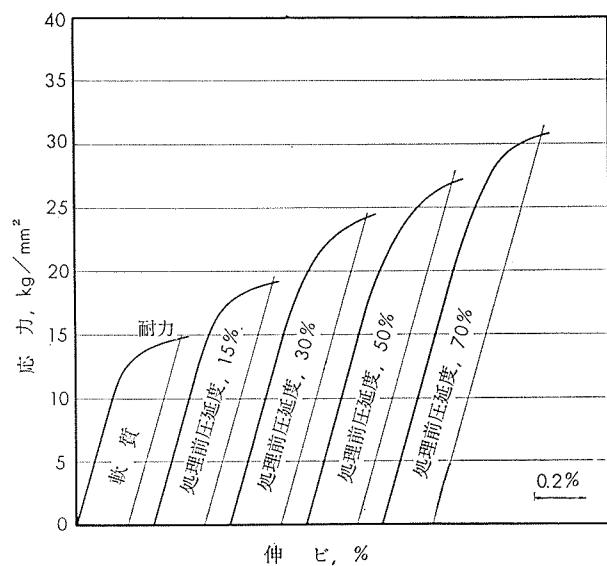
5) Al 地金は純度 99.95% のものを用いた。

2) 成分範囲は SAE Handbook (1963), SAE J455a に記されている値を示す。

4) Al 地金は純度 99.5% のものを用いた。



第16図 5155 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第17図 5155安定化処理板 (150°C × 3hr) の応力一伸び線図

(昭和39年7月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET

(5-3.7)

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184,
5252 および 5257 の機械的性質 (7)

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	引張性質, kg/mm ²	伸ビ, %	ピッカース, 5kg	ロックウェル E スケール ²⁾	ロックウェル F スケール ²⁾	ロックウェル H スケール ²⁾	スーパーヒシャル ロックウェル	15T	30T		
5155	軟質 (焼鈍)	14.8	28.4	21	75	71	67	96	70	32	—	厚さの 1 倍	8.1
	圧延	15	24.1	31.0	11	99	86	82	—	79	51	厚さの 2 倍	6.0
		30	30.0	34.8	5	108	91	88	—	82	58	厚さの 3 倍	5.7
		50	34.2	37.9	6	118	95	92	—	84	63	厚さの 6 倍	3.4
		70	37.3	40.1	4	124	97	94	—	85	65	厚さの 6 倍	2.7
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5183	軟質 (焼鈍)	18.7	32.3	21	88	81	77	101	75	—	—	厚さの 1 倍	8.0
	圧延	15	30.3	37.2	10	117	93	90	109	82	—	厚さの 2 倍	6.1
		30	35.0	40.4	7	124	96	93	111	84	—	厚さの 3.5 倍	5.3
		40	35.9	41.6	5	129	97	95	112	85	—	厚さの 4.5 倍	3.5
		60	40.4	44.2	5	138	100	98	114	86	—	厚さの 6.5 倍	2.9
		80	44.4	48.2	4	146	102	100	115	86	—	厚さの 9 倍	2.3
5252	軟質 (焼鈍)	(→) 7.2	(16.2~20.4) 18.7	(>20) 24	(→) 49	(→) 40	(→) 31	(→) 78	(→) 54	(→) —	(→) 密着	(→) 9.6	
	圧延	10	17.9	21.7	9	71	68	61	95	72	—	厚さの 1 倍	7.8
		20	20.3	22.4	7	77	75	68	99	75	—	厚さの 4 倍	7.3
		40	24.0	25.4	5	86	80	74	102	77	—	厚さの 5 倍	6.8
		60	26.5	27.3	4	92	85	79	105	80	—	厚さの 6 倍	6.4
		70	27.3	28.3	4	94	86	80	105	80	—	厚さの 7.5 倍	5.9
5257	軟質 (焼鈍)	(→) 2.9	(7.0~11.2) 8.7	(>22) 30	(→) 23 ²⁾	(→) —	(→) —	(→) 30	(→) 10 ²⁾	(→) —	(→) 密着	(→) 9.6	
	圧延	10	8.8	9.4	19	36	—	—	63	39	—	厚さの 1 倍	8.7
		20	11.0	11.1	6	41	—	—	73	48	—	厚さの 1 倍	8.5
		40	12.5	12.6	4	44	—	—	78	53	—	厚さの 2.5 倍	7.6
		60	14.6	14.6	3	51	—	—	86	61	—	厚さの 3 倍	7.4
		70	15.8	16.0	3	54	—	—	88	64	—	厚さの 6 倍	6.8
		80	16.3	16.8	3	55	—	—	89	65	—	厚さの 6 倍	6.5

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

2) 参考値。

3) JIS Z2204, 4号試験片。

4) JIS B7777, 2号試験片。



TECHNICAL DATA SHEET

(5-3.8) (261)

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の機械的性質 (8)

第 6 表 5155 および 5183 安定化処理版の機械的性質

材質	処理温度, °C×3hr	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ					180°曲げ試験 内側半径 ³⁾	エリク セン値 ⁴⁾		
				耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース	ロックウェル ²⁾	スーパーヒューリックウェル	Eスケール	Fスケール	Hスケール	15T	30T	
5155	(焼鉄)	(一)	(軟質)	(14.8)	(28.4)	(21)	(75)	(71)	(67)	(96)	(70)	(32)	(厚さの 1 倍)	(8.1)	
		15	—	20.1	30.1	15	88	82	77	102	77	46	厚さの 1.8 倍	6.9	
		30	—	24.3	32.5	10	98	88	84	106	80	54	厚さの 2.2 倍	6.2	
		50	—	28.4	35.3	9	106	92	88	108	82	59	厚さの 3.5 倍	4.8	
		70	—	34.1	38.8	8	116	95	91	110	84	62	厚さの 3.5 倍	3.3	
		15	—	19.3	29.9	16	87	82	77	102	77	45	—	6.9	
		30	—	23.4	32.4	10	97	87	83	106	80	53	—	6.2	
		50	—	27.7	34.8	10	106	91	88	108	82	59	—	5.2	
		70	—	30.9	36.7	8	113	94	91	110	84	61	—	3.5	
		15	—	19.1	30.0	16	87	80	76	102	77	44	厚さの 1.8 倍	7.1	
		30	—	23.0	32.0	11	93	83	83	105	79	52	厚さの 2.2 倍	6.3	
		50	—	28.1	34.4	9	104	90	87	108	82	57	厚さの 2.5 倍	5.0	
		70	—	29.1	35.9	9	109	92	89	109	83	60	厚さの 3.5 倍	3.8	
		(焼鉄)	(一)	(軟質)	(18.7)	(32.3)	(21)	(88)	(81)	(77)	(101)	(75)	(一)	(厚さの 1 倍)	(8.0)
		15	—	25.1	36.0	13	109	90	87	107	80	—	厚さの 1.5 倍	6.8	
		30	—	30.1	38.7	10	116	93	90	109	82	—	厚さの 2.5 倍	5.9	
		40	—	31.0	39.7	10	120	94	91	109	83	—	厚さの 2.5 倍	4.3	
		60	—	34.3	41.7	9	123	97	95	111	84	—	厚さの 3.0 倍	3.3	
		80	—	38.2	44.4	7	133	99	98	113	85	—	厚さの 3.5 倍	3.3	
		15	—	24.0	35.7	14	105	89	85	106	80	—	厚さの 1.5 倍	7.0	
		30	—	27.8	37.8	11	111	92	89	108	81	—	厚さの 2.5 倍	5.9	
		40	—	29.2	38.9	11	117	93	90	109	82	—	厚さの 2.5 倍	4.7	
		60	—	32.5	41.0	9	123	96	93	111	84	—	厚さの 2.5 倍	3.5	
		80	—	36.3	43.9	8	131	98	97	112	85	—	厚さの 3.0 倍	3.3	
		15	—	22.6	34.9	14	104	89	85	106	80	—	厚さの 1 倍	7.2	
		30	—	26.8	37.4	12	109	91	88	108	81	—	厚さの 1.8 倍	6.0	
		40	—	28.0	38.5	11	113	92	89	108	81	—	厚さの 2.5 倍	5.3	
		60	—	30.7	40.3	10	119	95	92	110	83	—	厚さの 2.5 倍	3.6	
		80	—	35.1	41.6	8	129	98	95	112	85	—	厚さの 2.5 倍	3.4	

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

2) 参考値。

3) JIS Z 2204, 4号試験片。

4) JIS B 7777, 2号試験片。

(昭和39年7月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET

(5-3.9)

アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184,

5252 および 5257 の機械的性質 (9)

第 7 表 5252 および 5257 安定化処理板の機械的性質

材質	処理温度, °C×3hr	処理前 圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタログ						180°曲げ試験 内側半径 ³⁾	エリク セン値 ⁴⁾	
				耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース 5kg	ロックウェル ²⁾			スパーヒシャル ロックウェル				
				(軟質)	(7.2)	(18.7)	(24)	(49)	(40)	(31)	(78)	(54)	(一)	(密着)	(9.6)
5252	125	10 20 40 60 70 80	(焼鈍)	—	13.7	20.4	14	66	60	54	91	67	—	厚サの 1.5 倍	8.4
				—	16.1	21.5	10	70	64	59	94	70	—	厚サの 1.5 倍	7.8
				—	19.6	23.6	7	77	73	67	98	73	—	厚サの 2.5 倍	7.1
				—	22.5	26.1	6	85	79	73	—	77	—	厚サの 3 倍	6.7
				—	23.3	26.5	7	83	81	76	—	77	—	厚サの 4 倍	6.4
				—	25.6	27.9	5	91	83	78	—	78	—	厚サの 4 倍	5.9
	150	10 20 40 60 70 80	(焼鈍)	—	13.7	19.6	18	62	54	50	99	66	—	厚サの 1.5 倍	8.6
				—	14.7	21.4	13	68	62	59	94	69	—	厚サの 1.5 倍	8.1
				—	18.2	23.2	10	73	71	64	97	72	—	厚サの 2.5 倍	7.4
				—	20.7	25.4	9	81	77	71	100	74	—	厚サの 3 倍	6.9
				—	21.9	25.5	8	83	79	72	—	75	—	厚サの 3.5 倍	6.6
				—	22.8	26.5	6	85	81	75	—	77	—	厚サの 3.5 倍	6.0
	175	10 20 40 60 70 80	(焼鈍)	—	11.7	20.5	15	59	54	46	87	63	—	厚サの 1.5 倍	8.8
				—	13.4	20.6	14	65	62	54	92	67	—	厚サの 1.5 倍	8.3
				—	16.5	22.4	10	72	69	62	96	71	—	厚サの 2.5 倍	7.4
				—	19.2	24.2	9	79	70	68	99	75	—	厚サの 3 倍	7.3
				—	19.8	24.6	10	80	76	69	99	75	—	厚サの 3 倍	7.0
				—	20.0	25.8	8	83	79	72	—	77	—	厚サの 3.5 倍	6.3
5257	125	10 20 40 60 70 80	(焼鈍)	—	8.3	9.5	20	35	—	—	60	37	—	厚サの 1 倍	9.3
				—	9.7	10.6	9	40	—	—	71	46	—	厚サの 1 倍	8.7
				—	11.6	12.4	5	44	—	—	77	52	—	厚サの 2 倍	7.9
				—	14.2	15.1	5	51	—	—	85	61	—	厚サの 3 倍	7.5
				—	15.4	16.5	4	53	—	—	89	64	—	厚サの 4 倍	6.9
				—	15.4	16.6	5	51	—	—	89	63	—	厚サの 4 倍	7.1
	150	10 20 40 60 70 80	(焼鈍)	—	8.0	9.6	22	31	—	—	59	35	—	厚サの 1 倍	9.3
				—	9.7	11.1	9	39	—	—	70	44	—	厚サの 1 倍	8.7
				—	11.3	12.4	6	42	—	—	76	50	—	厚サの 2 倍	8.2
				—	14.0	15.1	5	53	—	—	85	61	—	厚サの 3 倍	7.6
				—	15.5	16.7	5	53	—	—	89	65	—	厚サの 4 倍	7.0
				—	15.0	16.3	5	53	—	—	88	63	—	厚サの 4 倍	7.1
	175	10 20 40 60 70 80	(焼鈍)	—	7.1	9.1	24	33	—	—	57	34	—	厚サの 1 倍	9.6
				—	8.4	10.6	15	37	—	—	67	43	—	厚サの 1 倍	8.8
				—	10.2	11.6	9	40	—	—	73	48	—	厚サの 1 倍	8.6
				—	13.2	14.8	7	50	—	—	84	60	—	厚サの 2.5 倍	7.5
				—	14.6	16.2	6	55	—	—	89	64	—	厚サの 4 倍	7.0
				—	13.6	15.7	7	50	—	—	86	63	—	厚サの 3.5 倍	7.2

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

2) 参考値。

3) JIS Z2204, 4号試験片。

4) JIS B7777, 2号試験片。

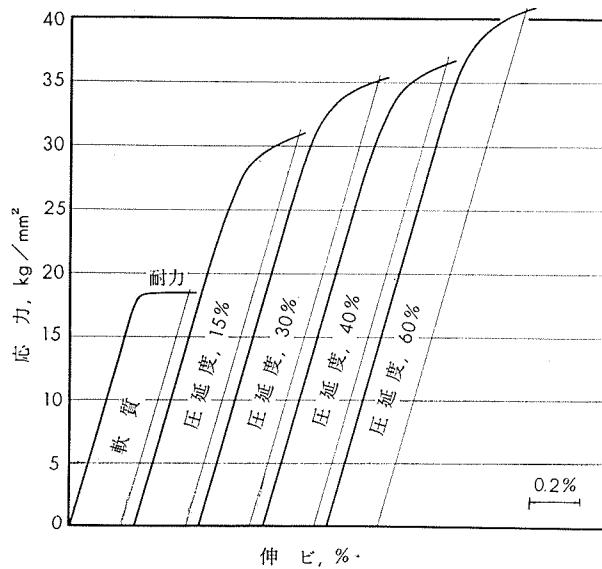
(昭和39年7月)

住友軽金属工業株式会社

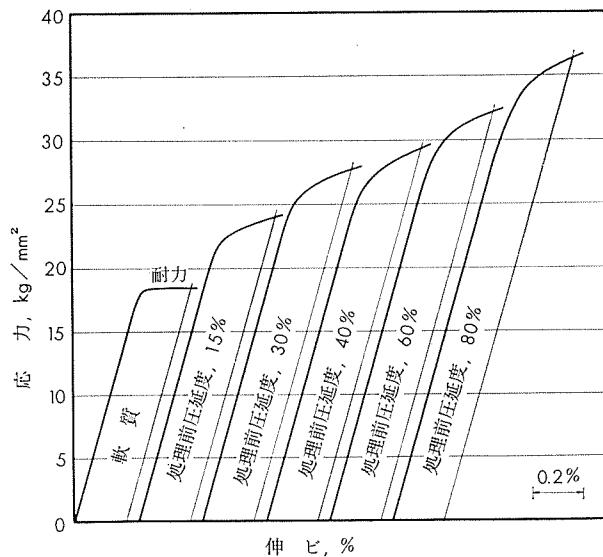
研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (5-3.10) (263)

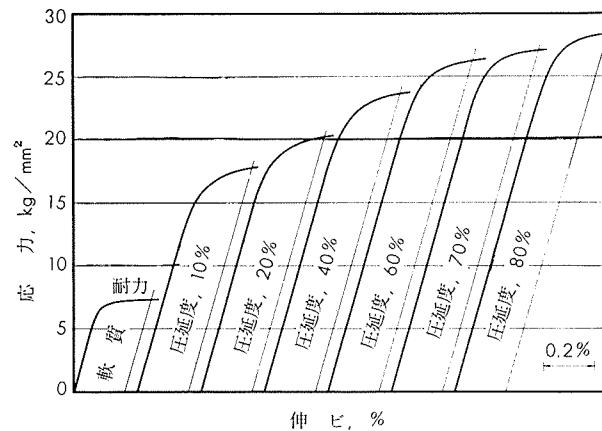
アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の機械的性質 (10)



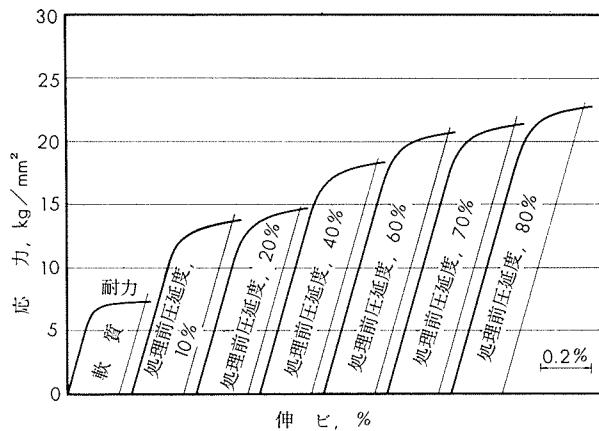
第18図 5183 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



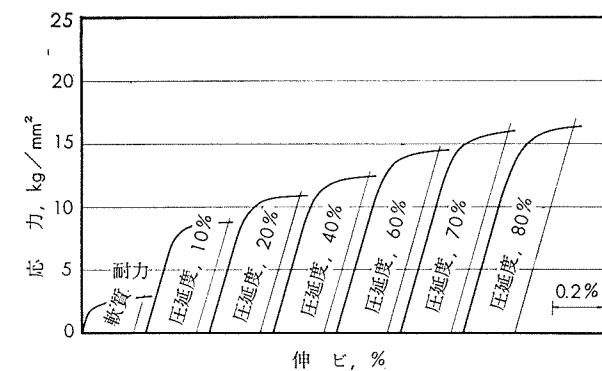
第19図 5183 安定化処理板(150°C×3hr)の応力一伸び線図



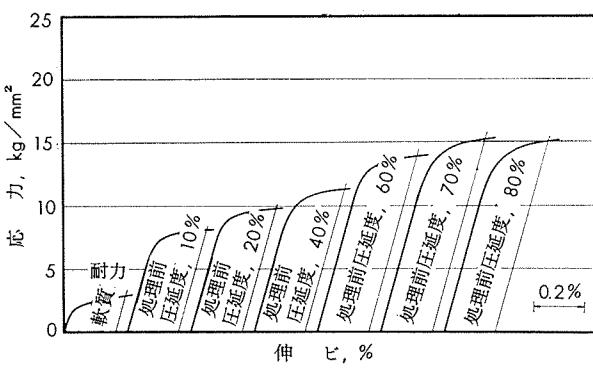
第20図 5252 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



第21図 5252 安定化処理板(150°C×3hr)の応力一伸び線図



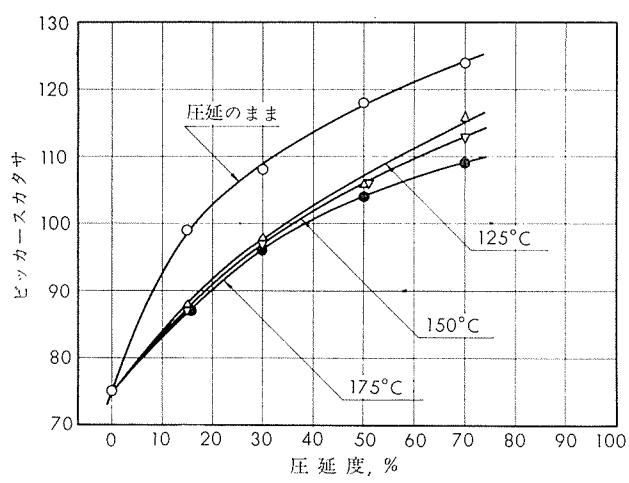
第22図 5257 軟質および冷間圧延板の応力一伸び線図



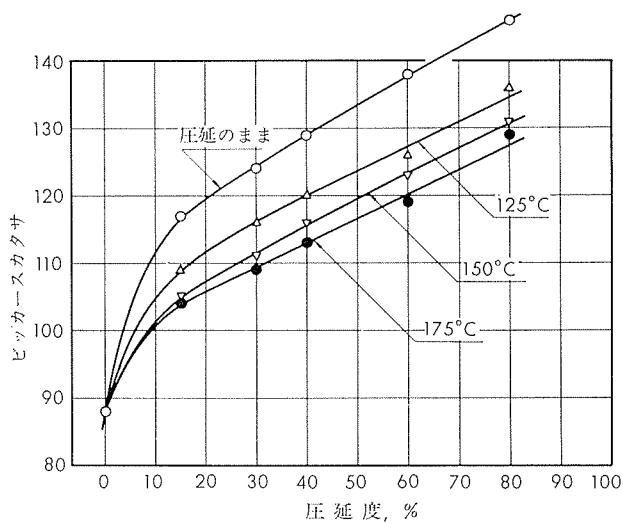
第23図 5257 安定化処理板(150°C×3hr)の応力一伸び線図



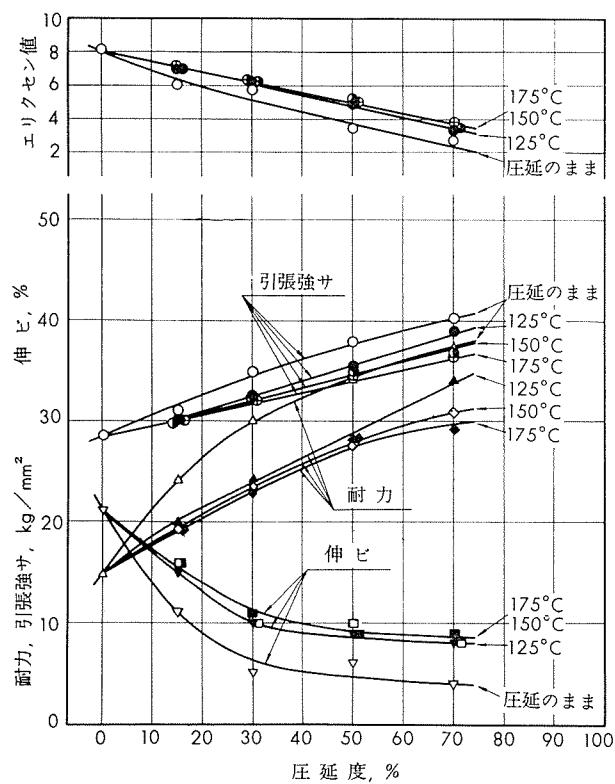
アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184,
5252 および 5257 の機械的性質 (11)



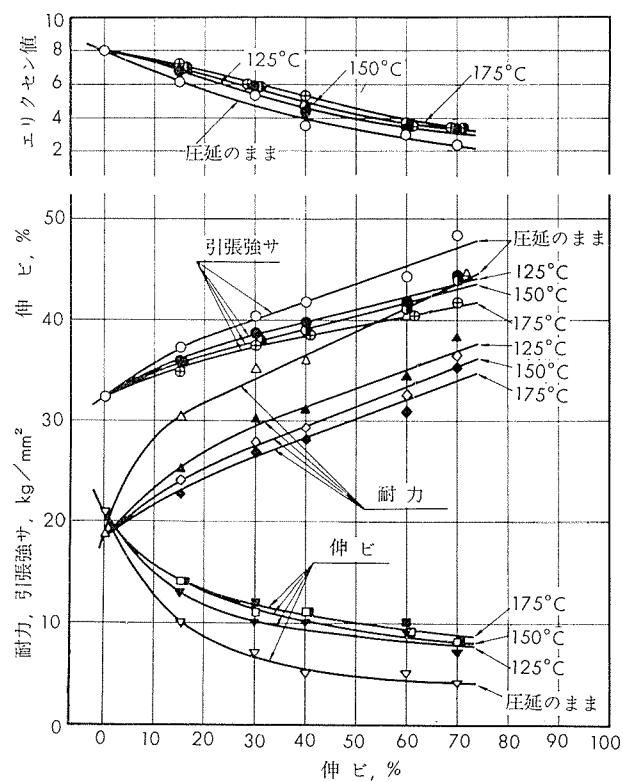
第24図 5155 板の压延度とカタサの関係



第26図 5183 板の压延度とカタサの関係



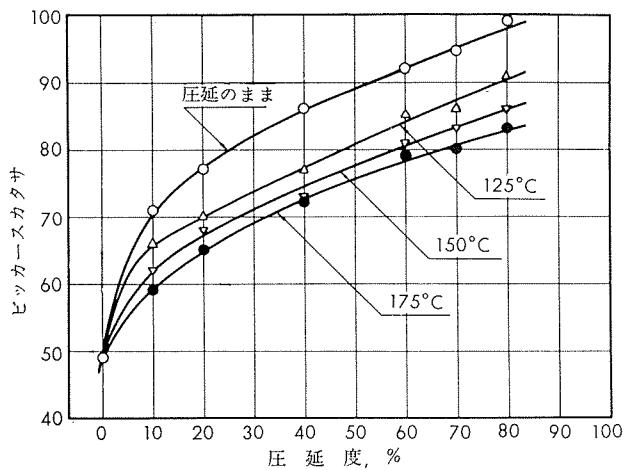
第25図 5155 板の压延度と機械的性質の関係



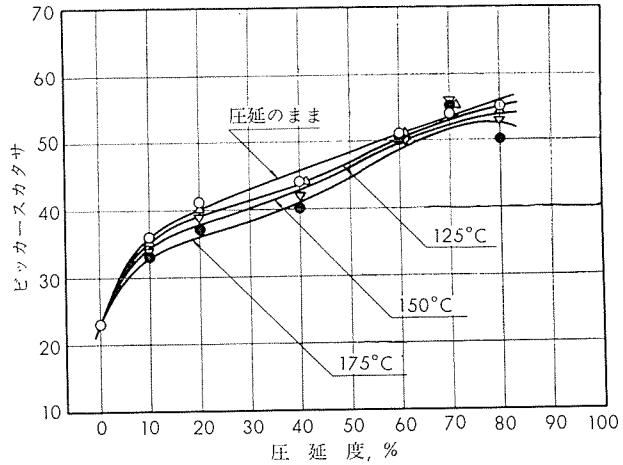
第27図 5183 板の压延度と機械的性質の関係

TECHNICAL DATA SHEET (5-3.12) (265)

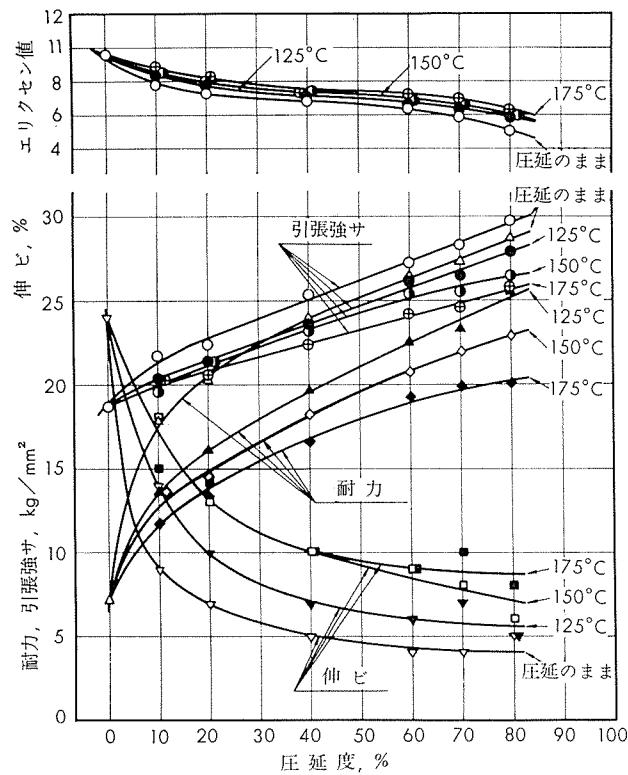
アルミニウム合金 X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 の機械的性質 (12)



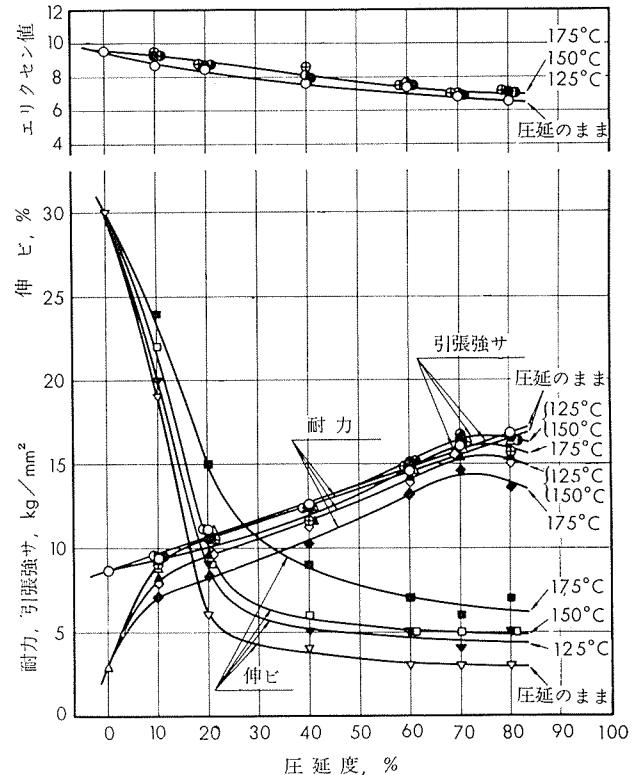
第28図 5252板の圧延度とカタサの関係



第30図 5257板の圧延度とカタサの関係



第29図 5252板の圧延度と機械的性質の関係



第31図 5257板の圧延度とカタサの関係

(昭和39年7月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司